

ارزیابی روش‌های گوناگون درونیابی به منظور برآورد آلودگی مس و نیکل در خاک سطحی

روح‌الله میرزایی^{۱*}، کامران رحیمی^۱، هادی قربانی^۲ و ناصر حافظی مقدس^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۰۹)

چکیده

تعیین توزیع مکانی آلاینده‌های مختلف در خاک، شالوده ارزیابی آلودگی و کنترل خطر است. روش‌های درونیابی گوناگونی به‌طور گسترده به منظور برآورد غلظت فلزات سنگین در مناطق نمونه‌برداری نشده استفاده شده‌اند. در این مطالعه، کارایی روش‌های درونیابی (وزن‌دهی معکوس فاصله، چندجمله‌ای محلی، کریجینگ معمولی و توابع پایه شعاعی) برای برآورد آلودگی خاک سطحی به مس و نیکل در استان گلستان ارزیابی شدند. به این منظور، ۲۱۶ نمونه خاک سطحی از استان گلستان جمع‌آوری شد و غلظت نیکل و مس در نمونه‌ها تعیین گردید. سپس با استفاده از روش‌های درونیابی گوناگون، میزان آلودگی خاک مشخص شد. ارزیابی متقابل به‌منظور مقایسه روش‌ها با یکدیگر و برآورد میزان صحت آنها استفاده شد. نتایج نشان داد که تمام روش‌های درونیابی صحت قابل قبولی در پیش‌بینی غلظت میانگین عناصر مذکور داشتند. روش‌های RBF-IMQ و IDW1 کمترین RMSE را برای هر دو عنصر داشتند؛ درحالی که روش RBF-TPS بیشترین RMSE را داشت و مساحت بیشتری از مناطق آلوده را برای هر دو عنصر برآورد کرد. با افزایش توان وزن‌دهی در روش‌های IDW مناطق آلوده وسیع‌تری برآورد شد. روش‌های درونیابی در قیاس با روش نسبت نمونه‌ها، مناطق آلوده به مس و نیکل را به ترتیب ۸/۳۸ و ۶/۹۳ درصد کمتر برآورد کردند.

واژه‌های کلیدی: زمین آمار، درونیابی مکانی، آلودگی خاک، ارزیابی متقابل، توابع پایه شعاعی، چندجمله‌ای محلی

۱. گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین، دانشگاه کاشان

۲. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود

۳. گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: rmirzaei@kashanu.ac.ir

مقدمه

داده‌های مکانی پیوسته نقش مهمی در مدیریت و علوم محیط‌زیست ایفا می‌کنند (۱۱). چنین داده‌هایی معمولاً به راحتی در دسترس نیست و اغلب جمع‌آوری آنها نیز سخت و پرهزینه است. داده‌های محیطی جمع‌آوری شده از مطالعات میدانی اغلب به صورت نقطه‌ای هستند. بنابراین نیاز به برآورد مقدار یک ویژگی در نقاط نمونه‌برداری نشده به منظور تولید داده‌های مکانی پیوسته است. در چنین مواردی، روش‌های درون‌یابی مکانی، ابزاری برای برآورد مقادیر یک متغیر زیست محیطی در مناطق نمونه‌برداری نشده با استفاده از داده‌های نقاط نمونه‌برداری شده می‌باشند (۱۱).

عوامل زیادی کارایی روش‌های درون‌یابی مکانی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. از مهم‌ترین این عوامل می‌توان به تراکم نمونه‌برداری، توزیع مکانی نمونه‌ها، خوشه‌بندی نمونه‌ها، نوع سطح، تغییرپذیری داده‌ها، نرمال بودن داده‌ها، کیفیت داده‌های جنبی و توان تفکیک‌پذیری نقشه اشاره نمود (۷، ۱۱ و ۱۷). اگر چه عوامل زیادی بر کارایی روش‌ها اثرگذار می‌باشد اما هنوز اجماعی قطعی درباره چگونگی تأثیر این عوامل بر کارایی روش‌های درون‌یابی وجود ندارد (۷، ۱۱ و ۲۰).

استفاده از یک حد‌آستانه مشخص به‌عنوان غلظت تعیین کننده آلودگی، روشی کلاسیک و سنتی برای مشخص کردن میزان آلودگی خاک است (۳). محدودیت‌های زیادی در روش ارزیابی کلاسیک وجود دارد و این روش‌ها ممکن است منجر به خطا یا عدم قطعیت در ارزیابی آلودگی شوند. معمولاً نیاز است تا فرض‌های استقلال مشاهدات از یکدیگر، نرمال بودن مشاهدات، نمونه‌برداری کافی و تکرار نمونه‌ها در مورد روش آماری کلاسیک وجود داشته باشد. اما در مطالعات آلودگی خاک، غلظت فلزات سنگین در خاک معمولاً دارای توزیع چوله هستند و دارای همبستگی مکانی می‌باشند (۸). با توجه به هزینه نمونه‌برداری خاک و آنالیز آن، معمولاً نمونه‌برداری متراکم و با تکرار امکان‌پذیر نیست. مطالعات متعددی درباره کارایی روش‌های درون‌یابی مکانی ذکر شده در بالا وجود دارد، اما

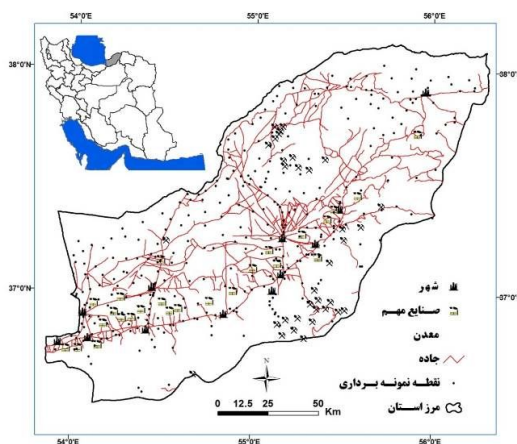
نتایج به‌خوبی واضح و مشخص نیست (۱۸). برخی از آنها بیان داشته‌اند که روش کریجینگ بهتر از روش وزن‌دهی معکوس فاصله عمل می‌کند (۲۵ و ۲۷)، درحالی‌که برخی دیگر نشان می‌دهند که کریجینگ در مقایسه با سایر روش‌ها ارجحیت ندارد (۶).

مطالعات آلودگی خاک به فلزات سنگین بر شناسایی مناطق پرخطر آلودگی تمرکز می‌کند. نمونه‌های مناطق پرخطر آلودگی معمولاً داده‌های پرت مکانی محلی هستند. تمام روش‌های درون‌یابی دارای اثر نرم‌سازی (smoothing effect) می‌باشند که مقادیر زیاد محلی را کمتر از حد و مقادیر کم محلی را بیش از حد برآورد می‌کند (۹). این اثر نرم‌سازی منجر به اریبی در ارزیابی آلودگی خاک می‌شود و بر تصمیم‌گیری محیط‌زیستی مرتبط، اثر دارد (۵). بنابراین لازم است از یک سو، سعی شود تا خطایی که از روش‌های درون‌یابی ناشی می‌شود و بر نتیجه ارزیابی آلودگی اثرگذار است حداقل شود و از سوی دیگر سهم عدم قطعیت ناشی از خطای روش‌های مختلف درون‌یابی در ارزیابی آلودگی مشخص شود. بنابراین هدف از این پژوهش، ارزیابی عدم قطعیت در برآورد مساحت منطقه آلوده با استفاده از روش‌های مختلف درون‌یابی و بررسی ارتباط میان صحت پیش‌بینی و تغییرپذیری محلی در محتوای فلزات سنگین خاک است.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

استان گلستان با مساحتی بالغ بر ۲۰۳۸۷ کیلومتر مربع در جنوب شرقی دریای خزر واقع شده و در حدود ۱/۳ درصد از مساحت کل کشور را شامل می‌شود (شکل ۱). این استان بین ۳۶ درجه و ۲۵ دقیقه تا ۳۸ درجه و ۸ دقیقه عرض شمالی و ۵۳ درجه و ۵۰ دقیقه تا ۵۶ درجه و ۱۸ دقیقه طول شرقی واقع شده است. میانگین بارندگی سالانه استان ۴۵۰ میلی‌متر است که این میزان در نواحی شمالی آن، به کمتر از ۲۰۰ میلی‌متر هم می‌رسد. میانگین تبخیر سالانه در نواحی جنوبی و ارتفاعات ۸۰۰



شکل ۱. موقعیت نقاط نمونه برداری خاک در سطح استان گلستان

روش‌های درونیابی

در این مطالعه، روش‌های درونیابی رایج وزن‌دهی معکوس فاصله (Inverse distance weighting)، کریجینگ معمولی (Ordinary kriging)، چندجمله‌ای محلی (Local polynomial) و توابع شعاعی پایه (Radial basis function) شامل اسپلاین کاملاً منظم (CRS)، تابع مالتی کوادراتیک معکوس (IMQ)، تابع مولتی کوادراتیک (MQ)، اسپلاین با کشش (ST) و اسپلاین صفحه نازک (TPS) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

مقایسه روش‌های درونیابی

در این مطالعه به منظور صحت‌سنجی روش‌های مختلف درونیابی، از روش ارزیابی متقابل (Leave-one-out cross validation) استفاده شد. ارزیابی متقابل شامل حذف پی‌درپی یک نقطه و درونیابی مقدار آن از مشاهدات باقی‌مانده و مقایسه مقدار برآورده شده با مقدار اندازه‌گیری شده است. خطای نسبی میانگین (MRE) و خطای ریشه مربع میانگین (RMSE) از مقادیر اندازه‌گیری و برآورد شده در هر نقطه نمونه برداری محاسبه شد و برای مقایسه صحت پیش‌بینی‌ها استفاده شد. ارزیابی متقابل تنها صحت پیش‌بینی در منطقه نمونه برداری را بررسی می‌کند و نمی‌تواند تفاوت مکانی روش‌های درونیابی را منعکس کند. بنابراین، در این مطالعه از تابع تحلیل رستری نرم‌افزار ArcGIS برای مقایسه مساحت و تفاوت‌های مکانی

میلی متر و در نواحی شمالی تا ۲۰۰۰ میلی متر نیز می‌رسد (۱ و ۲).

نمونه برداری و آنالیز آزمایشگاهی

جهت نمونه برداری از سطح استان ابتدا محدوده مورد مطالعه به شبکه‌های منظم مربع شکل با ابعاد ۲/۵ کیلومتر و جمعاً ۱۷۰۰ شبکه تقسیم گردید. سپس با توجه به نقشه‌های خاک‌شناسی، زمین‌شناسی، کاربری اراضی، و نیز توزیع منابع آلاینده شامل موقعیت معادن، صنایع، شبکه جاده‌های اصلی، محل‌های دفن زباله، زمین‌های کشاورزی آبی و دیم و غیره شبکه‌های با شرایط یکسان در هم ادغام گردید و نهایتاً از ۲۳۰ شبکه باقی‌مانده، ۲۱۶ نمونه خاک سطحی از عمق صفر تا ۳۰ سانتی متر تهیه گردید؛ به شکلی که نمونه کمتری از مناطق با شرایط مشابه برداشت شد. در شکل ۱ موقعیت و تعداد نقاط نمونه‌گیری در منطقه مورد مطالعه آورده شده است. نمونه‌ها پس از خشک شدن در هوای آزاد (هوا خشک)، کوبیده شده و از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند. سپس هضم اسیدی توسط ترکیبی از ۳ اسید HClO_4 - HNO_3 - HF انجام شد (۱۳) و نمونه‌ها به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شدند و سپس غلظت کل مس و نیکل موجود در نمونه‌های خاک با دستگاه پلاسما جفت شده القایی (ICP) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. برای کنترل دقت اندازه‌گیری نیز از نمونه شاهد و نمونه‌های استاندارد استفاده شد.

جدول ۱. خلاصه آماری غلظت مس و نیکل در خاک سطحی استان گلستان

| متغیر | Max | Min | Median | Mean | SD | CV (%) | چولگی | کشیدگی | BC* |
|------------|------|-----|--------|------|------|--------|-------|--------|------|
| Cu (mg/kg) | ۹۳/۷ | ۹/۳ | ۲۱/۸ | ۲۴/۰ | ۹/۰ | ۳۷/۸ | ۲/۶ | ۱۵/۷ | ۱۸/۶ |
| Ni (mg/kg) | ۸۵/۳ | ۹/۵ | ۳۳/۸ | ۳۴/۹ | ۱۱/۵ | ۳۳/۴ | ۰/۷ | ۳/۹ | ۳۰/۳ |

*غلظت پایه: این غلظت از میانگین گیری غلظت فلزات نقاط نمونه برداری خاک در مناطق غیرآلوده به دست آمده است

درون یابی فلزات سنگین خاک و برای مقایسه تفاوت ارزیابی آلودگی میان روش های درون یابی استفاده شد.

مناطق آلوده برآورد شده با استفاده از روش های درون یابی مختلف استفاده شد.

تحلیل داده ها

توزیع یک نمونه و همسایه های آن با تغییرپذیری محلی توصیف شد. از معیارهای اندازه گیری تغییرپذیری محلی، پارامترهایی مانند انحراف معیار و ضریب کواریانس به طور گسترده استفاده شده اند. در این مطالعه ضریب تغییرات محلی یک نمونه از نمونه ها و همسایه های آن محاسبه شد. همسایه ها از طریق پلی گون های ورونی (Voronoi polygons) تعریف شدند. پلی گون های ورونی در هر نقطه درون یک پلی گون ایجاد می شود و به نقطه نمونه در آن پلی گون نسبت به هر نقطه نمونه دیگر نزدیک تر است. بعد از اینکه پلی گون ها ایجاد شدند، همسایه های یک نقطه نمونه به صورت هر نقطه نمونه دیگری که دارای مرز مشترک با نقطه انتخابی بودند تعریف شدند (۲۱). این پلی گون ها توسط نرم افزار ArcGIS ایجاد شدند.

نتایج

غلظت مس و نیکل در خاک سطحی

در جدول ۱، خلاصه آماری غلظت عناصر مورد نظر در خاک سطحی استان گلستان آورده شده است. میانگین غلظت کل مس و نیکل در منطقه مورد مطالعه، به ترتیب: ۲۳/۹ و ۳۴/۸ میلی گرم در کیلوگرم است و دامنه تغییرات آنها هم به ترتیب عبارت از ۸۴/۴ و ۷۵/۸ است. ضریب تغییرات غلظت مس و نیکل در منطقه به ترتیب ۳۷/۹٪ و ۳۳/۲٪ است که نشان از تغییرپذیری متوسط غلظت کل فلزات مذکور در منطقه دارد. ضریب تغییرات کمتر از ۱۰٪ نشان از تغییرپذیری کم و ضریب تغییرات بیشتر از ۹۰٪ نشان از تغییرپذیری زیاد دارد (۲۸).

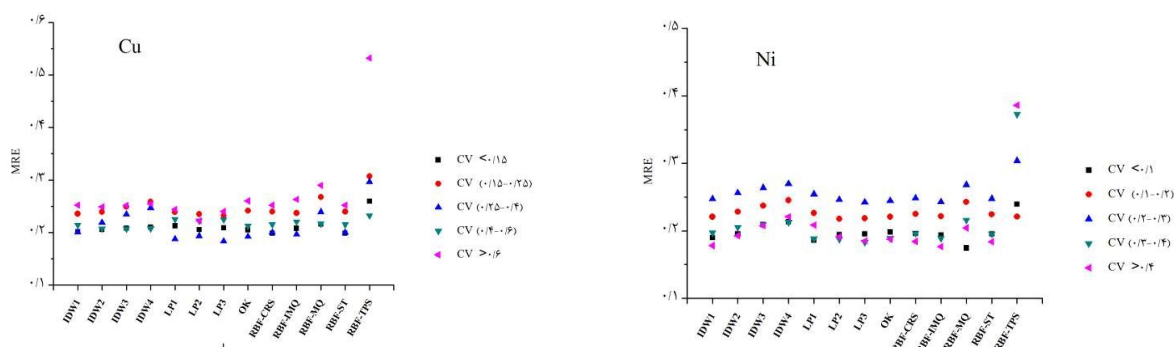
صحت روش های درون یابی

مقادیر ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) حاصل از تخمین روش های مختلف درون یابی در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که روش های LP1، LP2، IDW1 و RBF-IMQ برای فلز مس و روش های IDW1 و RBF-IMQ برای عنصر نیکل دارای کم ترین RMSE می باشند؛ همچنین روش های IDW4 و RBF-MQ برای فلز مس و روش های RBF-MQ، OK، IDW4 و RBF-MQ برای فلز نیکل دارای بیش ترین خطا هستند. وزن پارامترها اثر معنی داری بر صحت درون یابی دارد. وزن بیش تر IDW باعث افزایش RMSE شده است. با افزایش درجه LP نیز RMSE ارزیابی متقابل افزایش یافته است. نتایج

وزن دهی معکوس فاصله (IDW)، کریجینگ معمولی (OK)، چندجمله ای محلی (LP) و ۵ تابع پایه شعاعی (TPS، ST، MQ، JM، CRS) برای ارزیابی اثر روش درون یابی بر ارزیابی آلودگی (اندازه منطقه آلوده و میزان آلودگی) استفاده شد. به منظور تحلیل اثر پارامترهای مدل بر ارزیابی آلودگی، توان وزنی ۱-۴ برای وزن دهی معکوس فاصله و ضرایب رگرسیونی ۱-۳ برای چندجمله ای محلی استفاده شد. آزمون کولموگروف اسمیرنوف برای بررسی نرمالیتیه داده ها در کریجینگ معمولی استفاده شد. ساختار فضایی و مدل تغییرنا با استفاده از GS+ برآزش داده شد. نرم افزار ArcGIS برای

جدول ۲. نتایج مقایسه صحت روش‌های مختلف درون‌یابی در پیش‌بینی غلظت مس و نیکل در خاک سطحی

| روش | RMSE | | MRE | |
|---------|-------|-------|------|------|
| | Ni | Cu | Ni | Cu |
| IDW1 | ۹/۵۷ | ۸/۰۸ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ |
| IDW2 | ۹/۹۹ | ۸/۳۲ | ۰/۲۴ | ۰/۲۲ |
| IDW3 | ۱۰/۴۷ | ۸/۶۴ | ۰/۲۵ | ۰/۲۴ |
| IDW4 | ۱۰/۹۱ | ۸/۹۲ | ۰/۲۵ | ۰/۲۵ |
| LP1 | ۹/۶۲ | ۸/۰۵ | ۰/۲۴ | ۰/۲۳ |
| LP2 | ۹/۶۲ | ۸/۰۶ | ۰/۲۲ | ۰/۲۳ |
| LP3 | ۹/۶۸ | ۸/۰۸ | ۰/۲۳ | ۰/۲۲ |
| OK | ۱۰/۷۸ | ۸/۱۱ | ۰/۲۲ | ۰/۲۳ |
| RBF-CRS | ۹/۶۵ | ۸/۱۳ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ |
| RBF-IMQ | ۹/۴۵ | ۸/۰۶ | ۰/۲۳ | ۰/۲۲ |
| RBF-MQ | ۱۰/۷۸ | ۹/۰۴ | ۰/۲۵ | ۰/۲۶ |
| RBF-ST | ۹/۶۱ | ۸/۱۳ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ |
| RBF-TPS | ۱۱/۴۱ | ۱۱/۴۱ | ۰/۲۵ | ۰/۳۰ |



شکل ۲. ارتباط بین ضریب تغییرات و میانگین خطای نسبی ارزیابی متقابل

MRE دارای ارتباط ضعیفی با ضریب تغییرات محلی است. با افزایش ضریب تغییرات محلی، تغییر محسوسی در MRE برای هر دو عنصر ایجاد نمی‌شود. اگرچه این تغییرات برای عنصر مس محسوس‌تر است و با افزایش ضریب تغییرات، MRE افزایش می‌یابد. نکته مهم در این دو نمودار این است که به‌طور قطع می‌توان گفت بیشترین اثر ضریب تغییرات محلی بر افزایش MRE در روش RBF-TPS مشهود است؛ وقتی که ضریب تغییرات برای عنصر مس در این روش بیش از ۰/۴ و

میانگین خطای نسبی (MRE) درون‌یابی تقریباً شبیه نتایج RMSE است. به‌طور کلی مقدار RMSE و MRE برای عنصر مس کم‌تر از عنصر نیکل به‌دست آمده است.

صحت درون‌یابی و ضریب تغییرات محلی

طبق ضریب تغییرات محلی، نمونه‌ها در ۵ طبقه قرار گرفتند و میانگین MRE هر طبقه محاسبه شد (۲۶). از نمودار اسکاتر پلات ضریب تغییرات و MRE (شکل ۲) مشخص است که

جدول ۳. میانگین و ضریب تغییرات پیش‌بینی شده غلظت مس و نیکل در خاک سطحی با استفاده از روش‌های مختلف درون‌یابی

| ضریب تغییرات پیش‌بینی شده (%) | | میانگین پیش‌بینی شده (mg/kg) | | روش |
|----------------------------------|-------|---------------------------------|-------|-------------|
| Ni | Cu | Ni | Cu | |
| ۲۱/۵۴ | ۱۹/۲۱ | ۳۴/۹۵ | ۲۳/۹۶ | IDW1 |
| ۲۴/۱۱ | ۲۲/۱۳ | ۳۵/۱۷ | ۲۳/۹۰ | IDW2 |
| ۲۶/۲۱ | ۲۴/۷۷ | ۳۵/۳۴ | ۲۳/۹۱ | IDW3 |
| ۲۷/۸۰ | ۲۶/۷۲ | ۳۵/۴۵ | ۲۳/۹۱ | IDW4 |
| ۱۹/۴۱ | ۱۸/۴۱ | ۳۵/۲۷ | ۲۴/۲۰ | LP1 |
| ۲۰/۵۲ | ۲۰/۴۹ | ۳۴/۹۲ | ۲۳/۹۸ | LP2 |
| ۲۱/۶۷ | ۱۹/۴۹ | ۳۴/۸۰ | ۲۳/۹۳ | LP3 |
| ۲۱/۰۸ | ۱۹/۰۸ | ۳۴/۹۴ | ۲۳/۸۶ | OK |
| ۲۱/۸۸ | ۲۰/۰۲ | ۳۴/۹۸ | ۲۴/۰۱ | RBF-CRS |
| ۲۰/۳۲ | ۱۸/۴۱ | ۳۴/۷۸ | ۲۴/۰۵ | RBF-IMQ |
| ۲۶/۹۵ | ۲۶/۹۲ | ۳۵/۲۱ | ۲۳/۹۲ | RBF-MQ |
| ۲۱/۶۳ | ۲۰/۰۲ | ۳۴/۹۶ | ۲۴/۰۱ | RBF-ST |
| ۳۶/۷۱ | ۳۸/۹۸ | ۳۵/۱۱ | ۲۳/۷۷ | RBF-TPS |
| ۳۳/۴۳ | ۳۷/۸۶ | ۳۴/۹۸ | ۲۴/۰۲ | مقدار واقعی |

برای هر دو عنصر مس (۱۸/۴۱) و نیکل (۱۹/۴۱) می‌باشد. به استثنای روش RBF-TPS، ضریب تغییرات پیش‌بینی شده توسط تمام روش‌ها کم‌تر از مقدار واقعی است. همان‌طور که از جدول نیز مشخص است پس از درون‌یابی، ضریب تغییرات برای دو عنصر کاهش یافته است و این تغییرات به ترتیب برای دو عنصر مس و نیکل تا ۱۹/۴۵٪ و ۱۴/۰۲٪ نیز رسیده است. با افزایش توان وزن‌دهی روش IDW، مقدار ضریب تغییرات افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش ضریب رگرسیون روش LP نیز ضریب تغییرات پیش‌بینی شده توسط روش‌های LP افزایش می‌یابد.

برآورد مناطق آلوده

در این مطالعه با توجه به غلظت‌های پایه، ۴ طبقه سطح آلودگی برای دو عنصر مشخص شد (جدول ۴). طبق طبقه‌بندی مذکور، برای عنصر مس و نیکل، نسبت نمونه‌های در گروه ۴ (حد

برای عنصر نیکل بیش از ۰/۶ است، روش RBF-TPS دارای خطای درون‌یابی بیشتری نسبت به سایر روش‌ها است.

صحت پیش‌بینی میانگین و ضریب تغییرات

مقادیر میانگین پیش‌بینی شده مس و نیکل توسط روش‌های مختلف به ترتیب در محدوده ۲۳/۷۷ - ۲۴/۲۰ و ۳۴/۷۸ - ۳۵/۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار گرفته است (جدول ۳). برای عنصر مس، تمام روش‌ها بجز روش‌های LP1 و RBF-IMQ دارای پیش‌بینی کمتری نسبت به میانگین واقعی عنصر می‌باشند. برای عنصر نیکل، تعداد روش‌هایی که دارای مقدار پیش‌بینی بیش از مقدار واقعی میانگین می‌باشند افزایش یافته است و روش IDW4 دارای بیشترین اختلاف با مقدار واقعی می‌باشد. بیشترین مقدار ضریب تغییرات برای دو عنصر مس و نیکل به ترتیب با مقادیر ۳۸/۹۸ و ۳۶/۷۱ متعلق به روش RBF-TPS است. کم‌ترین مقدار ضریب تغییرات هم متعلق به روش LP1

جدول ۴. طبقه‌بندی استانداردهای آلودگی مس و نیکل در خاک سطحی و تعداد نمونه‌های هر سطح آلودگی

| تعداد نمونه‌ها | | طبقه‌بندی استانداردها* | | آلودگی |
|----------------|-----|------------------------|-------|-------------------------|
| Ni | Cu | Ni | Cu | |
| ۷۳ | ۱۲۰ | ۲۴> | ۲۰> | سطح ۱ پاک |
| ۷۳ | ۱۲۷ | ۳۲-۲۴ | ۲۶-۲۰ | سطح ۲ (هشدار آلودگی) |
| ۱۱۵ | ۵۵ | ۴۲-۳۲ | ۳۲-۲۶ | سطح ۳ (آلودگی اندک) |
| ۸۵ | ۴۴ | ۴۲ | ۳۲ | سطح ۴ (حد متوسط آلودگی) |

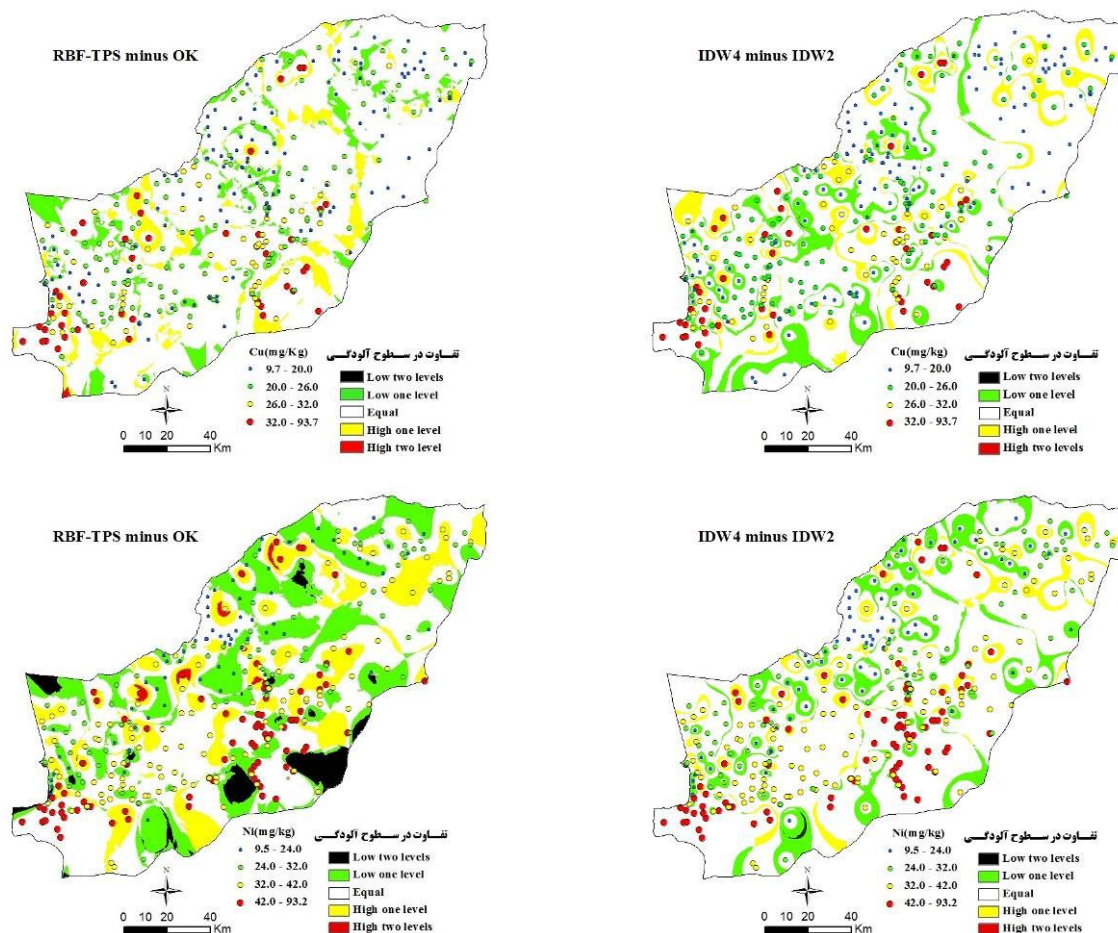
*: این مقادیر، قراردادی انتخاب شده است.

جدول ۵. نتایج محاسبه مناطق آلوده‌شده به مس و نیکل با استفاده از روش‌های متفاوت درون‌یابی

| روش | نسبت مناطق آلوده‌شده به فلزات سنگین (%) | |
|------------|---|------------|
| | Ni (سطح ۴) | Cu (سطح ۴) |
| IDW1 | ۱۸/۲۰ | ۶/۳۵ |
| IDW2 | ۲۱/۹۶ | ۷/۵۱ |
| IDW3 | ۲۲/۵۴ | ۹/۲۴ |
| IDW4 | ۲۱/۹۶ | ۱۰/۱۱ |
| LP1 | ۱۷/۶۳ | ۴/۳۳ |
| LP2 | ۱۸/۴۹ | ۵/۲۰ |
| LP3 | ۱۸/۷۸ | ۵/۷۸ |
| OK | ۱۸/۷۸ | ۵/۷۸ |
| RBF-CRS | ۱۹/۰۷ | ۷/۸۰ |
| RBF-IMQ | ۱۸/۴۹ | ۵/۷۸ |
| RBF-MQ | ۲۳/۱۲ | ۹/۸۲ |
| RBF-ST | ۱۸/۷۸ | ۷/۸۰ |
| RBF-TPS | ۲۳/۹۸ | ۱۳/۸۷ |
| نسبت نمونه | ۲۴/۵۶ | ۱۲/۷۱ |

متوسط آلودگی) به ترتیب ۱۲/۷۱ و ۲۴/۵۶ درصد بوده است. مناطق آلوده به‌دست آمده با روش نسبت نمونه‌ها به‌طور معنی‌داری بیشتر از مناطق آلوده برآوردشده توسط روش‌های درون‌یابی است (جدول ۵). مناطق آلوده برآوردشده توسط روش‌های مختلف درون‌یابی متفاوت می‌باشند. مناطق آلوده به مس (طبقه ۴) توسط روش‌های گوناگون از ۵/۲۰ تا ۱۳/۸۷ درصد متغیر است. این محدوده برای فلز نیکل از ۱۷/۶۳ تا ۲۳/۹۸ درصد می‌باشد. در قیاس با روش نسبت نمونه‌ها، مناطق آلوده به مس و نیکل به‌ترتیب ۸/۳۸ و ۶/۹۳ درصد کاهش داشته است. در میان روش‌های درون‌یابی، RBF-TPS دارای بیشترین برآورد از سطح مناطق آلوده می‌باشد. همچنین برای مس، روش‌های LP، OK و RBF-IMQ دارای کم‌ترین برآورد و برای نیکل روش LP1 دارای کم‌ترین برآورد از سطح مناطق آلوده می‌باشد. توان وزن‌دهی روش IDW بر برآورد سطح

متوسط آلودگی) به ترتیب ۱۲/۷۱ و ۲۴/۵۶ درصد بوده است. مناطق آلوده به‌دست آمده با روش نسبت نمونه‌ها به‌طور معنی‌داری بیشتر از مناطق آلوده برآوردشده توسط روش‌های درون‌یابی است (جدول ۵). مناطق آلوده برآوردشده توسط روش‌های مختلف درون‌یابی متفاوت می‌باشند. مناطق آلوده به مس (طبقه ۴) توسط روش‌های گوناگون از ۵/۲۰ تا ۱۳/۸۷ درصد متغیر است. این محدوده برای فلز نیکل از ۱۷/۶۳ تا ۲۳/۹۸ درصد می‌باشد. در قیاس با روش نسبت نمونه‌ها، مناطق آلوده به مس و نیکل به‌ترتیب ۸/۳۸ و ۶/۹۳ درصد کاهش داشته است. در میان روش‌های درون‌یابی، RBF-TPS دارای بیشترین برآورد از سطح مناطق آلوده می‌باشد. همچنین برای مس، روش‌های LP، OK و RBF-IMQ دارای کم‌ترین برآورد و برای نیکل روش LP1 دارای کم‌ترین برآورد از سطح مناطق آلوده می‌باشد. توان وزن‌دهی روش IDW بر برآورد سطح



شکل ۳. نتایج تفاوت در برآورد سطح منطقه آلوده به مس و نیکل پیش‌بینی‌شده با روش‌های درون‌یابی گوناگون

طبقه‌های پاک، سطح هشدار، اندکی آلوده و آلودگی متوسط به ترتیب با اعداد ۱-۴ جایگزین گردید. سپس تفریقی روی دو نقشه رستری انتخابی پیکسل به پیکسل صورت گرفت تا مشخص شود میزان تغییر برآوردهای سطح آلوده توسط روش‌های گوناگون چگونه است. چون میزان تفریقی‌های ممکن زیاد بود تنها تفریق بین RBF-TPS به‌عنوان روشی با بیشترین برآورد و روش OK به‌عنوان روش معمول درون‌یابی انتخاب شد. IDW2 و IDW4 برای مشخص شدن اثر پارامترهای وزن دهی برای محاسبه مناطق آلوده انتخاب شدند. نتایج نشان داد که تفاوت‌های مکانی در نتایج ارزیابی آلودگی، وجود دارد (شکل ۳). در ارتباط با تغییر مکانی سطح آلودگی برای مس، تغییر یک سطحی چه افزایش چه کاهش اتفاق افتاده است.

مناطق آلوده اثر داشته و با افزایش توان سطح بیشتری از منطقه آلوده برآورد شده است. همچنین با افزایش مرتبه روش LP، سطح برآوردی از مناطق آلوده افزایش یافته است. مناطق آلوده برآورده شده با روش‌های RBF نیز براساس توابع کرنل تغییر کرده است. RBF-TPS بیشترین سطح آلودگی و روش RBF-IMQ کمترین سطح را برآورد کرده است. رتبه سایر توابع کرنل با توجه به سطح آلودگی برآوردی عبارت از $RBF-MQ < RBF-ST < RBF-CRS$ می‌باشند.

توزیع مکانی مناطق آلوده

با استفاده از ArcGIS، سطوح درون‌یابی شده فلزات به فرمت رستری تبدیل شد و پیکسل‌های با مقادیر قرار گرفته در

متقابل برای صحت‌سنجی روش‌ها استفاده کرده‌اند و نتایج بسیار متفاوت نیز به‌دست آوردند (۱۲، ۱۵، ۲۱ و ۲۳)؛ به‌عنوان نمونه زای و همکاران (۲۶) طی بررسی عدم قطعیت روش‌های درون‌یابی در برآورد آلودگی خاک در چین دریافتند که روش‌های RBF-IMQ و OK دارای کمترین خطا و روش‌های IDW4 RBF-TBS دارای بیشترین خطا بودند (۲۶) که تا حدودی با نتایج این پژوهش تطبیق دارد. چنین نتایج متفاوتی در منابع مختلف به عوامل گوناگونی مانند تعداد نمونه‌ها و چگونگی چیدمان آنها در منطقه، تغییرپذیری فراوانی آنها در مکان‌های مختلف در یک منطقه و توزیع آماری داده‌ها نسبت داده می‌شود (۱۲، ۱۵، ۲۱ و ۲۳). علاوه بر مورد قبلی، یک روش درون‌یابی ایده‌آل باید دارای کمترین اثر نرم‌سازی باشد تا تغییرات محلی بیشتری را حفظ کند.

به‌طور کلی تمام روش‌های درون‌یابی به‌منظور حداقل کردن خطای برآوردکننده از میانگین کلی، داده‌های اصلی را نرم می‌کنند؛ بنابراین مناطق بیشینه محلی کمتر تخمین زده شده و مناطق کمینه محلی بیشتر تخمین زده می‌شوند که این موضوع منجر به این می‌شود که مناطق دارای خطر بیشتر آلودگی کمتر برآورد گردند و مناطق دارای خطر آلودگی کمتر، بیشتر برآورد گردند (۲۶). از این رو، مناطق آلوده برآوردشده با فنون درون‌یابی کمتر از مناطق برآوردشده با روش‌های آماری است که این موضوع توسط محققین مختلفی تا کنون اشاره شده است (۱۲ و ۲۶). به هر حال نتایج محاسبه‌شده مناطق آلوده (جدول ۵) نشان می‌دهد که برآورد مناطق آلوده با RBF-TBS بیشترین تشابه را با برآوردهای آماری دارند. برآورد مناطق آلوده با RBF-IMQ به‌طور معنی‌داری کمتر از نتایج روش‌های آماری است؛ از این رو RMSE به‌عنوان مقیاسی از صحت پیش‌بینی کلی، نمی‌تواند خطای برآوردشده مقدار بیشینه‌های محلی را مشخص کند. به‌دلیل اثر نرم‌سازی، RMSE کمتر، به معنی میزان برآورد کمتر مناطق آلوده توسط روش‌های درون‌یابی است.

نتایج بررسی عدم قطعیت (شکل ۳) نشان داد که بیشترین عدم قطعیت در برآورد منطقه آلوده در مناطقی وجود دارد که

برای تفریق OK از RBF-TPS، افزایش یک سطحی به‌صورت پراکنده در تمام منطقه دیده می‌شود و کاهش یک سطحی نیز در تمام منطقه البته با مقدار وسعت بیشتری به‌ویژه در شمال غربی و جنوب غربی استان مشاهده می‌شود. کاهش یک سطحی به این معنی است که پیکسل‌های نقشه به‌دست آمده در روش RBF-TPS در نقشه معادل OK، دارای یک درجه افزایش سطح آلودگی بوده‌اند و در گروه بالاتری از سطح آلودگی قرار گرفتند. تغییر توان روش‌های IDW نیز بر برآورد مناطق آلوده مؤثر بوده است و بخش‌هایی از سطح منطقه مطالعاتی با کاهش یا افزایش یک سطح آلودگی مواجه بوده‌اند البته سهم کاهش یک سطح بیش از افزایش یک سطح بوده است. تغییر در سطوح آلودگی برای نیکل ملموس‌تر است و تغییر دوسطحی نیز مشاهده می‌شود. تفریق OK از RBF-TPS برای نیکل دارای بیشترین تغییر سطح آلودگی است و بخش‌های ملموسی از جنوب استان دارای کاهش دو طبقه‌ای از آلودگی بوده‌اند به عبارت دیگر این مناطق در نقشه درون‌یابی شده با روش کریجینگ معمولی دارای غلظت‌های بیشتری از عنصر نیکل بوده‌اند.

بحث

فرآیند درون‌یابی همواره با عدم قطعیت همراه است. در میان عواملی که بر این عدم قطعیت مؤثر هستند، عواملی مانند تعداد نمونه‌ها، فاصله بین نمونه‌ها و روش درون‌یابی مهم‌ترین عوامل محسوب می‌شوند (۱۰، ۱۴ و ۲۶). یک روش درون‌یابی ایده‌آل باید دارای کمترین خطای ارزیابی متقابل باشد. اگر چه طبق RMSE حاصل از ارزیابی متقابل (جدول ۲)، RBF-IMQ و IDW1 برای هر دو عنصر، دقیق‌تر از سایر روش‌ها بوده و RBF-MQ و IDW4 در مجموع برای هر دو عنصر دارای بیشترین خطای برآورد می‌باشند؛ اما این تغییرات به اندازه کافی ملموس نیست تا بتوان روش‌های درون‌یابی را به‌خوبی اولویت‌بندی کرد. مطالعات گوناگونی که به بررسی و مقایسه روش‌های درون‌یابی پرداخته‌اند از شاخص‌های مختلف ارزیابی

تراکم نقاط نمونه برداری بیشتر است. این موضوع توسط برخی از محققین دیگر نیز گزارش شده است (۱۲ و ۲۳). در مناطقی مانند مرز منطقه که تراکم نقاط نمونه برداری کمتر است، چون تعداد نقاطی که در درون یابی استفاده می‌شوند کمتر است بنابراین تمام روش‌های درون‌یابی نتایج مشابهی به همراه دارند. برخی از محققین همچنین اشاره کردند که تغییرات محلی عامل دیگری است که این عدم قطعیت را افزایش می‌دهد (۲۶) و هرچه این تغییرپذیری بیشتر باشد میزان خطای درون‌یابی در این مناطق افزایش می‌یابد. در این پژوهش، این موضوع بررسی شد (شکل ۲) اما بجز برای روش RBF-TBS نتایج معنی‌داری به دست نیامد. به نظر می‌رسد در کنار نوع روش درون‌یابی اثر همزمان عوامل مختلف است که نهایتاً تعیین کننده میزان عدم قطعیت در برآوردها می‌باشد.

صحت درون‌یابی مفهومی نسبی است، معیارها با اهداف درون‌یابی تغییر می‌کنند. دو هدف اصلی برای نقشه‌سازی آلودگی خاک تحلیل الگوی مکانی آلودگی خاک و شناسایی مناطق آلوده است. در هدف تحلیل الگوی مکانی آلودگی، نتایج پیش‌بینی روند مکانی کلی آلودگی خاک تا حد امکان باید دقیق باشد. شکی نیست که کریجینگ عادی دارای بیشترین توانایی به منظور پیش‌بینی روند کلی آلودگی خاک است. کریجینگ خود همبستگی میان نقاط اندازه‌گیری شده را مشخص کرده و ساختار مکانی نقاط نمونه‌برداری شده پیرامون منطقه را مشخص می‌کند. از این رو روش کریجینگ به صورت تئوری بهترین برآورد خطی نارایب را فراهم می‌کند. کریجینگ معمولی یک فیلتری است که جزئیات اطلاعات محلی را تعدیل می‌کند. در ناحیه‌ای با تغییرپذیری بالا که ارتباط مکانی ضعیف دارد، اثرات نرم‌سازی کریجینگ عادی خیلی نیرومندتر است (۴). در نتیجه، نقاط پیشینه محلی کمتر برآورد شده و احتمالاً مناطق آلوده کمتر برآورد می‌گردند. در عمل، به دست آوردن نیم تغییرنمای ایده‌آل با تعداد نمونه کم بسیار سخت است (۲۲، ۲۴ و ۲۵)؛ از این رو، همین عوامل باعث شده است تا در این پژوهش، این روش دارای دقتی شبیه برخی از روش‌های دیگر

باشد. این موضوع به شکل‌های مختلفی در پژوهش‌های قبلی به آن اشاره شده است (۱۲، ۱۵، ۲۱ و ۲۳)، حتی برخی اشاره کرده‌اند هنگامی که هدف تعیین منطقه آلوده باشد مجموعه روش‌های درون‌یابی کریجینگ کارایی چندانی ندارند (۲۶).

روش چندجمله‌ای معمولاً به عنوان درون‌یاب استفاده نمی‌شود، اما برای نشان دادن الگوها و روندها در داده‌ها به کار می‌رود. IDW و RBF درون‌یاب‌های قطعی هستند که مقداری را پیش‌بینی می‌کنند که با مقدار اندازه‌گیری شده در مکان‌های نمونه‌گیری شده برابر است (۱۹). RBF می‌تواند مقدار کمتر از حداقل و بالای حداکثر اندازه‌گیری شده را پیش‌بینی کند. به هر حال مقدار حداقل و حداکثر در سطح درون‌یابی شده با IDW فقط می‌تواند در نقاط نمونه‌برداری اتفاق افتد. IDW به توان وزن‌دهی بسیار حساس است. با افزایش توان وزن‌دهی، نمونه‌های دورتر از موقعیت پیش‌بینی اثر کمتری را دارند و مقدار پیش‌بینی از نزدیک‌ترین نمونه متاثر می‌شود. بنابراین مناطق آلوده در IDW4 نسبت به IDW2 بیشتر برآورد می‌شوند. به طور کلی IDW و LP و RBFs به آسانی قابل استفاده هستند زیرا تنظیمات کمتری نیاز دارند. در مقابل، کریجینگ عادی برای استفاده سخت‌تر است (۲۶). به هر حال، تمام نتایج درون‌یابی دارای خطا هستند. شناسایی ناحیه‌ای به عنوان منطقه آلوده شده نباید فقط متکی به نتایج درون‌یابی باشد. پیشنهاد می‌شود که زمینه طبیعی و فعالیت‌های انسانی قبل از تصمیم‌گیری در نظر گرفته شود. برآورد کمتر مناطق آلوده هزینه‌های پاک‌سازی را کاهش می‌دهد، اما مقدار آلودگی را افزایش خواهد داد. به منظور به دست آوردن ارزیابی معتبری از آلودگی می‌توان نمونه‌های بیشتری از مناطق مشکوک به آلودگی را به کار برد (۲۶).

نتیجه‌گیری

تمام روش‌های درون‌یابی آزمون شده دارای صحت پیش‌بینی قابل قبولی از میانگین برای عناصر مس و نیکل بودند؛ اما ضریب تغییرات را کمتر از حد برآورد کردند. مناطق آلوده

تراکم نقاط نمونه‌برداری بیشتر بوده است. نتایج این پژوهش نشان داد که برای تعیین توزیع مکانی متغیرهای محیط زیستی، تأمل در انتخاب روش درون‌یابی بسیار ضروری است و نتایج مورد انتظار، به راحتی قابل پیش‌بینی نیست.

سپاسگزاری

این مطالعه بخشی از طرح مطالعاتی تهیه اطلس آلودگی خاک استان گلستان هست که با حمایت مالی دفتر بررسی آلودگی آب و خاک سازمان حفاظت محیط زیست کشور به انجام رسیده است.

برآورد شده با استفاده از روش‌های درون‌یابی از روش نسبت نمونه‌ها کمتر بودند. روش روش RBF-TPS وسعت بیشتری از مناطق آلوده را برای هر دو عنصر مس و نیکل برآورد کرد؛ اما کمترین برآورد منطقه آلوده برای هر عنصر متفاوت بود؛ به این صورت که برای مس، روش‌های LP، OK و RBF-IMQ دارای کمترین برآورد و برای نیکل روش LP1 دارای کمترین برآورد از سطح مناطق آلوده بود. با افزایش توان وزن‌دهی در روش‌های IDW مناطق آلوده وسیع‌تری برآورد شد. در میان تمام حالت‌های IDW، توان یک نسبت به توان‌های ۲، ۳ و ۴ بهتر عمل کرده است که احتمالاً به دلیل چولگی نسبتاً کم موجود در نمونه‌های خاک است (۱۶). نتایج بررسی عدم قطعیت نشان داد که بیشترین عدم قطعیت معمولاً در مناطقی وجود دارد که

منابع مورد استفاده

۱. حافظی مقدس، ن. ه. حاجی‌زاده، ه. قربانی و ب. دهرآزما. ۱۳۸۹. بررسی نقش واحدهای سنگی عمده جنوب استان گلستان در آلودگی و غنی‌سازی خاک سطحی به فلزات سنگین و کمیاب. چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران و بیست و هشتمین گردهمایی علوم زمین. دانشگاه ارومیه. ۲۵ تا ۲۷ شهریور ۱۳۸۹.
۲. میرزایی، ر. ع. اسماعیلی ساری، ه. قربانی، ن. حافظی مقدس، م. همای و ح. رضایی. ۱۳۹۲. پیش‌بینی توزیع مکانی کادمیوم، آرسنیک، کروم و مس در خاک سطحی استان گلستان، مجله پژوهش‌های محیط زیست ۷: ۳۵-۴۵.
3. Cheng, J. L., Z. Shi and Y. W. Zhu. 2007. Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province, China. *J. Environ. Sci. China* 19: 50-54.
4. Goovaerts, P. 2000. Estimation or simulation of soil properties? An optimization problem with conflicting criteria, *Geoderma* 97: 165-186.
5. Goovaerts, P. 1999. Geostatistics in soil science. State-of-the-art and perspectives, *Geoderma* 89: 1- 45.
6. Gotway, C. A., R. B. Ferguson, G. W. Hergert and T. A. Peterson. 1996. Comparison of kriging and inverse-distance methods for mapping soil parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 1237-1247.
7. Hengl, T. 2007. A Practical Guide to Geostatistical Mapping of Environmental Variables. JRC Scientific and Technical Reports. Office for Official Publication of the European Communities, Luxembourg
8. Hu, K. L., F. R. Zhang, H. Li, F. Huang and B. G. Li. 2006. Spatial patterns of soil heavy metals in urban-rural transition zone of Beijing. *Pedosphere* 16: 690-698.
9. Journel, A., P. Kyriakidis and S. Mao. 2000. Correcting the smoothing effect of estimators: a spectral postprocessor. *Math. Geol.* 32:787-813.
10. Kravchenko, A. N. 2003. Influence of spatial structure on accuracy of interpolation methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 1564-1571.
11. Li, J. and A. D. Heap. 2011. A review of comparative studies of spatial interpolation methods in environmental sciences: Performance and impact factors. *Ecol. Inform.* 6: 228-241.
12. Liu, R., Y. Chen, C. Sun, P. Zhang, J. Wang, W. Yu, and Z. Shen. 2014. Uncertainty analysis of total phosphorus spatial-temporal variations in the Yangtze River Estuary using different interpolation methods. *Mar Pollut Bull.* 86: 68-75.
13. Mirzaei, R., H. Ghorbani, N. Hafezi Moghaddas, and J. A. R. Martín. 2014. Ecological risk of heavy metal hotspots in topsoils in the Province of Golestan, Iran. *J. Geochem. Explor.* 147: 268-276.
14. Mueller, T. G., F. J. Pierce, O. Schabenberger and D. D. Warncke. 2001. Map quality for site-specific fertility

- management. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1547-1558.
- 15- Plouffe, C. C. F., C. Robertson and L. Chandrapala. 2015. Comparing interpolation techniques for monthly rainfall mapping using multiple evaluation criteria and auxiliary data sources: A case study of Sri Lanka. *Environ Modell Softw.* 67: 57-71.
 16. Robinson, T. P. and G. Metternicht. 2006. Testing the performance of spatial interpolation techniques for mapping soil properties. *Comput Electron Agr.* 50:97-108.
 17. Schloeder, C. A., N. E. Zimmerman and M. J. Jacobs. 2001. Comparison of methods for interpolating soil properties using limited data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 470- 479.
 18. Shi, W., J. Liu, Z. Du, Y. Song, C. Chen and T. Yue. 2009. Surface modelling of soil pH. *Geoderma* 150: 113-119.
 19. Smith, M. J. D., M. F. Goodchild and P. A. Longley. 2007. *Geospatial Analysis: A Comprehensive Guide to Principles, Techniques and Software Tools*, second ed. Troubador Publishing Ltd. UK.
 20. Stahl, K., R. D. Moore, J. A. Floyer, M. G. Asplin and I. G. McKendry. 2006. Comparison of approaches for spatial interpolation of daily air temperature in a large region with complex topography and highly variable station density. *Agricult Forest Meteorol.* 139: 224-236.
 - 21- Wagner, P. D., P. Fiener, F. Wilken, S. Kumar, and K. Schneider. 2012. Comparison and evaluation of spatial interpolation schemes for daily rainfall in data scarce regions. *J. of Hydrol.* 465: 388-400.
 22. Webster, R. 2000. Is soil variation random?. *Geoderma* 97: 149-163.
 - 23- Wong, D. W., L. Yuan, and S. A. Perlin. 2004. Comparison of spatial interpolation methods for the estimation of air quality data. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 14: 404-415.
 24. Wu, J., W. A. Norvell and R. M. Welch. 2006. Kriging on highly skewed data for DTPAextractable soil Zn with auxiliary information for pH and organic carbon. *Geoderma* 134: 187-199.
 25. Zhq, Q. and H. S. Lin. 2012. Comparing ordinary kriging and regression kriging for soil properties in contrasting landscapes. *Pedospher* 20(5): 594-606.
 26. Xie, Y., T. Chen, M. Lei, J. Yang, Q. Guo, B. Song and X. Zhou. 2011. Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis. *Chemosphere* 82: 468-476.
 27. Yasrebi, J., M. Saffari, H. Fathi, N. Karimian, M. Moazallahi and R. Gazni. 2009. Evaluation and comparison of ordinary kriging and inverse distance weighting methods for prediction of spatial variability of some soil chemical parameters. *Res. J. Biol. Sci.* 4: 93-102.
 28. Zhang, X. Y., Y. Y. Sui, X. D. Zhang and K. S. J. Herbert. 2007. Spatial variability of nutrient properties in black soil of northeast China. *Pedosphere* 17(1): 19-29.