

شبیه‌سازی آبخوئی یون نیترا ت در یک خاک لوم شنی تیمار شده با زئولیت با استفاده از نرم‌افزار

Hydrus-1D

مصطفی مرادزاده^{1*}، هادی معاضد²، غلامعباس صیاد³

تاریخ دریافت: 90/06/22 تاریخ پذیرش: 91/06/26

¹ - دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی دانشگاه شهید چمران اهواز

² - استاد دانشکده مهندسی علوم آب، گروه آبیاری و زهکشی دانشگاه شهید چمران اهواز

³ - استادیار دانشکده کشاورزی، گروه خاکشناسی دانشگاه شهید چمران اهواز

* مسئول مکاتبه: Email: Moradzadeh.Mostafa@gmail.com

چکیده

مصرف کود نیتروژن در کشاورزی، تجمع و حرکت نمک‌ها در خاک‌ها و مدل‌سازی این حرکت در سال‌های اخیر مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. از طرفی در استفاده از این مواد باید تدابیری اتخاذ نمود که ضمن افزایش تولید و کیفیت محصولات کشاورزی از اثرات نامطلوب آن، مانند آلوده کردن محیط زیست، خاک و آب‌های زیر زمینی کاسته شود. در این پژوهش تاثیر زئولیت پتاسیمی در جذب و نگهداری یون نیترا ت در یک خاک لوم شنی اشباع و در شرایط آزمایشگاهی، با چهار تیمار شاهد و کاربرد 2، 4 و 8 گرم زئولیت در هر کیلوگرم خاک مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در قالب یک طرح بلوک‌های کامل تصادفی انجام شد و نیز آبخوئی یون نیترا ت، به وسیله نرم‌افزار Hydrus-1D در ستون‌های خاک شبیه‌سازی شد. کود نیترا ت آمونیوم با غلظت 10 گرم بر لیتر به ستون‌های خاک اضافه گردید و سپس ستون‌های خاک آبخوئی شدند. نتایج به دست آمده نشان داد، اضافه کردن زئولیت پتاسیمی به خاک باعث کاهش شستشوی نیترا ت و افزایش نگهداشت آن در خاک می‌شود. در نرم‌افزار هایدروس، از معادلات جابجایی - انتشار (CDE) و رطوبت روان - ساکن (MIM) در برآورد حرکت یون نیترا ت در خاک استفاده شد. ایزوترم‌های جذب و ضرایب پخشیدگی و انتشار یون نیترا ت با استفاده از مدل‌سازی معکوس تعیین گردیدند. به دلیل دست‌خورده بودن نمونه‌های خاک، برآورد مدل CDE به مقادیر اندازه‌گیری شده در هر چهار تیمار، نزدیک‌تر بود. همچنین هر دو مدل CDE و MIM نشان دادند که افزایش کاربرد زئولیت باعث کاهش ضریب پخشیدگی و افزایش ضریب انتشار آبی یون نیترا ت در خاک می‌شود.

واژه‌های کلیدی: زئولیت، شبیه‌سازی، منحنی رخنه، نیترا ت، Hydrus-1D

Simulation of Nitrate Ion Leaching in a Sandy Loam Soil Treated with Zeolite Using Hydrus-1D Model

M Moradzadeh^{1*}, H Moazed², Gh Sayyad³

Received: 13 September 2011 Accepted: 16 September 2012

^{1,2} PhD Student (Irrigation and Drainage Engin.), Prof., Respectively, Faculty of Water Sci. Engin., Shahid Chamran Univ. of Ahvaz, Ahvaz, Khuzestan, Iran.

³ Assist. Prof., Dept. of Soil Sci., College of Agric., Shahid Chamran Univ. of Ahvaz. Iran.

*Corresponding Author, Email : Moradzadeh.Mostafa@gmail.com

Abstract

In recent years, nitrogen fertilizer consumption in agriculture, accumulation and movement of salts in soils and modeling their movement have received extensive attention, But in using these substances, there should be a balance between the production increase and the quality of agricultural products, otherwise, undesirable effects, such as environmental pollution and soil and ground water contamination will occur. The objectives of this study were to investigate the effect of potassium zeolite on nitrate ion sorption and retention in a saturated sandy loam soil under laboratory condition with four treatments of 0, 2, 4 and 8 g zeolite per kg soil and to simulate nitrate ion leaching using Hydrus-1D model. The study was conducted as a completely randomized block design. Ammonium nitrate fertilizer with concentration of 10g per liter was added to soil columns and then leaching was performed. Results of the study showed that by increasing the amount of potassium zeolite to soil, the mobility of nitrate ion reduced and the nitrate retention in soil increased. Also, the Convection- Dispersion (CDE) and Mobile- Immobile (MIM) models were used to simulate the nitrate ion mobility in soil. Absorption isotherms and diffusion and dispersion coefficients were determined through the inverse modeling. Because the soil was disturbed, CDE model estimation was closer to observed values in all four treatments. Both the CDE and MIM models showed that as the amount of zeolite applied to the soil increases, the diffusion coefficient and dispersion coefficient of nitrate ion in the soil decreases and increases, respectively.

Keywords: BTC curves, Hydrus-1D, Nitrate, Simulation, Zeolite.

مقدمه

گیاه باشد، آبشویی و وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود. علیرغم پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه مصرف بهینه کود جهت جلوگیری از آلودگی نیترات در رودخانه‌ها، مزارع و آب‌های زیرزمینی، هنوز اطلاعات کمی در این زمینه وجود دارد. بنابراین باید روش‌هایی

نیترات منبع اولیه نیتروژن است که برای ادامه حیات گیاهان ضروری می‌باشد. به همین دلیل کودهای شیمیایی نیتروژن دار برای بهبود رشد گیاهان مصرف می‌شوند. زمانی که مقدار نیترات در خاک مازاد بر نیاز

مورد بررسی قرار دادند. آنها نشان دادند که ظرفیت تبادل کاتیونی در رس کلینوپتیلولایت، مقدار زیادی از یون‌های آمونیوم را جذب کرد. کاترر و همکاران (2001) با استفاده از دو مدل یک ناحیه‌ای Hydrus و دو ناحیه‌ای Macro، تاثیر رطوبت اولیه و نحوه کاربرد ردياب‌های برماید و کلراید را در سطح خاک بر حرکت نمک‌ها در دو ستون مرطوب و خشک بررسی کردند و نتیجه گرفتند که مدل دو ناحیه‌ای برآورد بهتری از حرکت ردياب‌ها در ستون خاک خشک دارد. سانجنز و همکاران (2001a) و (2001b) از نرم‌افزار Hydrus-1D برای مطالعه حرکت کادمیوم در ستون خاک و نیز در مزرعه استفاده کردند. سرنیک و همکاران (1994) انتقال کادمیوم را در مکان‌های صنعتی آلوده با استفاده از حل عددی مدل‌های انتقال نمک‌ها، و مرادی و همکاران (2005) پروفیل کادمیوم را در یک خاک آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب با استفاده از نرم‌افزارهای Hydrus و Macro شبیه‌سازی کردند. آنان نتیجه گرفتند که با وجود کارایی هر دو نرم‌افزار در شبیه‌سازی، نتایج به دست آمده با نرم‌افزار Macro، به مشاهدات آزمایشگاهی نزدیکتر است. سیمونک و همکاران (2008) شبیه‌سازی حرکت غیر-متعادل آب و نمک‌ها را با استفاده از نرم‌افزار Hydrus-ID انجام دادند. نتایج نشان داد که کلروتلوران در محیط‌های درشت دانه کاملاً پیوسته از محل ورود به توده خاک به صورت منظم توزیع شد. فونتز و همکاران (2008) کاربرد نرم‌افزار Hydrus-ID را بر حرکت نیترات در خاک آتشفشانی متأثر از پسماند فاضلاب و خاکستر آن، بررسی کردند. نتایج نشان داد که خاک‌های آتشفشانی می‌توانند نیترات را در خود نگه دارند یا به صورت تدریجی آزاد کنند. مرادزاده و همکاران (1391) با استفاده از نرم‌افزار Hydrus-ID توانایی معادلات جابجایی - انتشار (CDE) و دو ناحیه‌ای یا مدل روان - ساکن (MIM) را در برآورد حرکت یون آمونیوم در ستون‌های یک خاک لوم شنی تیمار شده با زئولیت

که قابلیت اجرا و انعطاف مدیریتی دارند شناخته شوند (میرزا و همکاران 1385). از جمله راهکارهای جدیدی که برای افزایش تاثیرگذاری و جلوگیری از هدر روی کودهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است، به کارگیری ترکیبات طبیعی چون کانی‌های زئولیت در مزارع کشاورزی می‌باشد (پولات و همکاران 2004). زئولیت‌ها با ساختمان بلوری، مواد متخلخل هستند که به دلیل داشتن ظرفیت جذب کاتیونی بالا و قراردادن بعضی کاتیون‌ها در ساختار خود علاوه بر نقش اصلاح کنندگی در خاک، می‌توانند نقش تغذیه ای نیز داشته باشند و باعث بهبود رشد گیاه شوند.

زوبینگمن و همکاران (2009) با افزودن مزولیت که نوعی زئولیت اصلاح شده می‌باشد، به خاک‌های شنی، سعی کردند قابلیت نگهداری آب و مواد غذایی را در آنها افزایش دهند. آنان نتیجه گرفتند که مزولیت در به تاخیر انداختن حرکت کود، ماده بسیار خوبی است. لی (2002) مقدار جذب و رهاسازی نیترات را با کاربرد زئولیت‌های ساخته شده از زئولیت‌های اصلاح شده مورد بررسی قرار داد. آزمایش‌های ستونی نشان دادند که مقدار جذب یون نیترات در حالت اصلاح شده با سورفاکتانت¹ حدود 40 درصد بیشتر از زئولیت طبیعی است. لی و همکاران (2003) نشان دادند که برای جذب آنیون‌ها نیاز است تا بار سطح زئولیت‌ها به بار مثبت تغییر یابد و برای این عمل از سورفاکتانت‌های آلی مانند HDTMA-BA یا تترامتیل آمونیوم² و یا ستیل پریدیم³ استفاده کردند. وانگ و همکاران (2007) میزان جذب یون آمونیوم را از محلول 10 میلی گرم در لیتر این یون برابر با 1/21 میلی مول به ازای هر گرم رس موردنایت سدیمی گزارش کردند. سلیک و همکاران (2001) مقدار جذب و تبادل کاتیونی یون آمونیوم را به وسیله کانی‌های زئولیت از گروه کلینوپتیلولایت⁴ و سپیولایت⁵ در روش ستونی

¹ Surfactant

² Tetra Methyl Ammonium(TMA⁺)

³ Cethyl Pridium(CP⁺)

⁴ Clinoptilolite

⁵ Sepiolite

معروف است که در آن D_e ، ضریب انتشار هیدرودینامیکی می‌باشد. این رابطه، برای بررسی حرکت نمک‌ها در محیط‌های همگن مناسب است. برای جریان همگام آب که لزوماً به معنای جریان همگام نمک‌ها نیست، مقادیر n ، q و D_e ثابت بوده و رابطه بالا به شکل زیر در می‌آید:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -n \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad [2]$$

که در آن، $D = \frac{D_e}{q}$ است.

مدل روان - ساکن یا MIM²

نتایج خیلی از پژوهش‌ها به ویژه در خاک‌های غیرهمگن نشان می‌دهد فقط بخشی از آب موجود در خاک در انتقال نمک‌ها دخالت دارد. بر این اساس می‌توان آب موجود در خاک را به دو بخش متحرک و غیر متحرک تقسیم کرد. بخشی از آب موجود در خاک را که در انتقال توده ای نمک‌ها نقش دارد، در اصطلاح بخش متحرک و بخش دیگر آب موجود در خاک را که غیر متحرک است، در اصطلاح بخش ساکن می‌نامند. بر این اساس مدل فیزیکی غیر تعادلی یا دو ناحیه‌ای یا مدل روان - ساکن (MIM) اولین بار توسط کوتس و اسمیت (1956)، در مسائل مهندسی نفت پیشنهاد شد. این مدل که بعدها توسط محققان دیگر برای بررسی حرکت نمک‌ها در خاک نیز مورد استفاده قرار گرفت، به صورت زیر است (ون گنوختن و وگنت 1989):

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_e \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial (q_m C_m)}{\partial z} \quad [3]$$

$$q_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = a(C_m - C_{im}) \quad [4]$$

که در آن، q_m و q_{im} به ترتیب رطوبت حجمی در ناحیه روان و ساکن، C_m و C_{im} غلظت نمک‌ها در ناحیه روان و ساکن (ML^{-3})، q_m شدت جریان در ناحیه

بررسی کردند، و نتیجه گرفتند که مدل CDE در خاک-های دست‌خورده نسبت به مدل MIM آبشویی یون آمونیوم را بهتر برآورد می‌کند. جلالی و همکاران (2010) برای ارزیابی خطر استفاده از فاضلاب در تغذیه آب‌های زیرزمینی، جذب آمونیوم را در نمونه‌های خاک با استفاده از آزمایشات ستون خاک مورد مطالعه قرار دادند. پس از آن از نرم‌افزار Hydrus-1D برای حل معکوس و شبیه‌سازی حرکت آمونیوم در خاک استفاده شد. آنان به این نتیجه رسیدند که استفاده از نرم‌افزار Hydrus-1D ابزار بسیار خوبی برای شبیه‌سازی حرکت آمونیوم در ستون‌های خاک آزمایشی است.

در این پژوهش سعی گردید با اندازه‌گیری غلظت یون نیترات خروجی از ستون‌های خاک حاوی مقادیر مختلف زئولیت و رسم منحنی‌های رخنه (BTC) مربوط به نیترات به بررسی تاثیر زئولیت بر نگهداشت این یون در خاک اشباع پرداخته شود. همچنین نحوه حرکت یون نیترات با استفاده از نرم‌افزار Hydrus-1D مورد مطالعه قرار گرفت.

معادلات مهم حاکم بر انتقال نمک‌ها در خاک

معادله جابجایی - انتشار نمک‌ها یا CDE¹

به طور کلی جابجایی و انتشار نمک‌ها در خاک با سه مکانسیم انتقال توده‌ای، پخشیدگی مولکولی و انتشار مکانیکی انجام می‌گیرد. با در نظر گرفتن تأثیر همزمان این سه فرآیند بر حرکت نمک‌ها در خاک و در شرایط غیر همگام معادله زیر به دست می‌آید:

$$\frac{\partial (qC)}{\partial t} = - \frac{\partial (nqC)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_e \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad [1]$$

که در آن، C غلظت نمک‌ها در محلول آب خاک (M/L^3) و z فاصله (L)، v ، سرعت جریان و q رطوبت حجمی خاک است. رابطه بالا به رابطه جابجایی - انتشار (CDE) در خاک برای نمک‌ها و یون‌های غیر واکنش‌گر

² Mobile-immobile model

¹ Convection-dispersion equation

است و ويژگي‌هاي خاک را به روش معكوس تخمين مي-زند (عباسي 1386).

مواد و روش‌ها

اين پژوهش با هدف بررسي تاثير کاربرد زئوليت پتاسيمي در جذب و نگهداري يون نيترات در شرايط آزمايشگاهي و خاک اشباع با چهار تيمار مختلف کاربرد زئوليت و شبيه‌سازي حرکت آنها با استفاده از نرم‌افزار Hydrus-1D انجام شد. يكي از اين چهار تيمار به عنوان شاهد و فاقد زئوليت و سه تيمار ديگر به ترتيب شامل 2، 4 و 8 گرم زئوليت پودري در هر كيلوگرم خاک مي‌باشد. اين پژوهش در قالب يك طرح بلوك‌هاي كامل تصادفي و در سه تکرار انجام گرفت. ويژگي‌هاي خاک مورد استفاده به صورت جدول 1 مي‌باشد.

جدول 1- مشخصات خاک مورد استفاده در پژوهش

عمق (cm)	شن (%)	سيلت (%)	رس (%)	بافت	چگالي ظاهري (g/cm ³)	چگالي واقعي (g/cm ³)	تخلخل (%)	هدايت الكتريكي (dS/m)	pH
0-25	71	22	7	لوم شنى	1/42	2/65	46	2/29	7/77

آن براي هر تيمار، مقدار زئوليت لازم اضافه شد. سپس ستون‌هاي خاک تهيه شده، در داخل سطل آب قرار داده شدند تا از پايين به بالا اشباع شوند. سپس ستون‌ها براي كلييه تيمارها و تکرارها به صورت عمودي با مقتول سيمي به جسمى پايدار محکم شدند. به اين ترتيب که ابتدا ستون‌ها روی قيْف‌هايي قرار گرفتند. اين قيْف‌ها نیز خود روی سه پايه‌هايي فلزي قرار داشتند. براي جمع آوري زهاب خروجي از ستون‌ها نیز در پايين قيْف‌ها استوانه مدرج قرار داده شد. سپس کود نيترات آمونيم با غلظت 10 گرم بر ليتر روی ستون خاک اشباع ريخته شد. پس از نفوذ كامل محلول نيترات آمونيم، شير آب باز شد، و بار آبي به اندازه 1 سانتيمتر روی سطح خاک اعمال گرديد. مقدار نيترات آمونيم خالص با توجه به مقدار حداکثر کودی که به اراضي شاليزاری داده می-

روان (LT^{-1})، a ضريب تبديل جرمي نمکها (T^{-1}) بين دو ناحيه روان و ساکن و (D_e) ضريب انتشار است.

نرم‌افزار Hydrus-1D

نرم‌افزار Hydrus-1D يكي از مدل‌هاي پيشرفته در ارتباط با حرکت يك بعدی آب، نمکها و گرما در خاک می‌باشد. اين مدل توسط سيمونک و همکاران (1998) در آزمايشگاه شوری خاک آمريکا بسط داده شده است، و شامل حل عددي معادله ريچادرز براي بررسي حرکت آب در خاک و معادلات جابجايي- انتشار براي بررسي حرکت نمکها و گرما در خاک است. معادلات مربوط، به روش عناصر محدود حل گرديده‌اند. اين مدل قادر به شبيه‌سازي حرکت نمکها در شرايط اشباع و غيراشباع

نيترات آمونيم خالص حاوی 35 درصد نيتروژن، به عنوان کود، مورد استفاده قرار گرفت. ستون‌هاي خاک مورد استفاده در اين پژوهش، لوله‌هاي پلی اتيلن به قطر داخلي 10/5 سانتيمتر و ارتفاع 50 سانتيمتر بودند. در آنها تا ارتفاع 30 سانتيمتری از خاک مورد نظر به همراه مقدار مشخص زئوليت (با توجه به تيمار آزمايش) ريخته شد. در ارتفاع 31 سانتيمتری از کف، دو سوراخ تعبیه شد که يکی ورودی و ديگری خروجی آب بود. هدف از اين کار ايجاد يك ارتفاع ثابت آب روی نمونه‌هاي خاک بود. انتهاي ستون‌ها نیز با استفاده از کاغذ صافي و توری پلاستيکی و مقتول سيمي كاملاً بسته شد. نمونه‌هاي خاک مورد نظر ابتدا در هوای آزاد، پهن و خشک گرديدند و پس از کوبیده شدن، از الک شماره 10 (2 ميلييمتری) عبور داده شدند. پس از

در رابطه بالا Xi_{obs} و Xi_{sim} به ترتیب مقادیر مشاهده شده آزمایشگاهی غلظت یون نیترات و مقادیر شبیه‌سازی شده به وسیله نرم‌افزار می‌باشند. در مرحله واسنجی، پس از وارد کردن مقادیر اولیه هر کدام از متغیرها در مدل، نرم‌افزار به پردازش داده‌ها می‌پردازد و مقادیر نهایی را برآورد می‌کند. در هر تکرار همزمان با برآورد متغیرها، SSQ نیز محاسبه می‌شود. پس از هر بار اجرای نرم‌افزار، دوباره مقادیر جدید محاسبه شده (بهینه شده) در مدل قرار می‌گیرد و دوباره این عمل تکرار می‌گردد. پایان محاسبات زمانی است که مقادیر برآورد شده به یک مقدار ثابت و SSQ به یک مقدار ثابت و حداقل میل کنند. از آنجایی که این نرم‌افزار از سرعت همگرایی زیادی برخوردار است، پس از چند تکرار به سرعت جواب نهایی را برآورد می‌کند.

شرایط مرزی و اولیه برای جریان آب

مرز بالایی ستون برای جریان آب، شرایط فشار ثابت² در نظر گرفته شد. به لحاظ اینکه در شرایط آزمایشگاهی نیز در کل زمان آزمایش همواره فشار یک سانتی‌متری به ستون‌های خاک اعمال شد. برای مرز پایینی، شرط نشت³ در نظر گرفته شد، زیرا این نوع شرط مرزی اغلب برای ستون‌های خاک در شرایط آزمایشگاهی و برای حالتی که از پایین با هوا و فشار صفر در تماس می‌باشند استفاده می‌شود. برای شرط اولیه نیز شرط ارتفاع فشار انتخاب شد، زیرا فشار در بالا و پایین ستون‌های مورد آزمایش همواره در طول آزمایش ثابت بود.

شرایط اولیه و مرزی برای انتقال نمک‌ها

از آنجایی که مقدار کود اضافه شده به ستون‌های خاک به صورت یک جریان از بالا به خاک اضافه شد، شرط مرزی بالادست برای انتقال نمک‌ها در مدل، شرط شدت جریان نمک‌ها⁴ (J_c) انتخاب گردید.

$$J_c = qC \quad [7]$$

² Constant pressure head

³ Seepage face

⁴ Concentration flux BC

شود، 1000 کیلوگرم در هکتار بود که معادل 350 کیلوگرم در هکتار نیتروژن خالص می‌باشد که پس از تقسیم به سطح ستون خاک ($86/6\text{cm}^2$) به $0/866$ گرم تبدیل می‌شود. بدین ترتیب که مقدار $0/866$ گرم نیترات آمونیوم در $86/6$ سانتی‌متر مکعب آب حل و روی ستون خاک ریخته شد. نمونه گیری‌ها در حجم تخلخل‌های $0/1$ ، $0/3$ ، $0/5$ ، $0/7$ ، 1 ، $1/3$ ، $1/7$ ، $1/9$ و $2/5$ از زه آب خروجی به میزان 150 سانتی‌متر مکعب، جهت تعیین غلظت یون نیترات انجام شد.

روش مدل‌سازی

با توجه به مطالعات قبلی ایزوترم جذب فروندلیچ که به صورت زیر تعریف می‌شود، برای جذب نیترات در نظر گرفته شد (مرادزاده و همکاران 1391، معاضد 2008).

$$C^* = \frac{x}{m} = K_f C_e^b \quad [5]$$

که در رابطه فوق C_e : غلظت تعادلی ماده در محلول (mg/cm^3)، x : مقدار ماده محلول جذب شده (mg/l)، b و K_f : ضرایب تجربی و m : جرم جاذب (g) می‌باشد.

از میان پارامترهای مختلف هیدرولیکی و انتقال نمک‌ها، با استفاده از تحلیل حساسیت، پارامترهای اصلی که با تغییر مقدار آن‌ها نتایج نرم‌افزار دستخوش تغییر قابل ملاحظه می‌شوند، شناسایی گردیدند. در نرم‌افزار Hydrus-1D، مقادیر پارامترهای انتقال نمک‌ها b و K_f (ضرایب مربوط به ایزوترم جذب فروندلیچ) و ضریب پخشیدگی (Dif) و انتشار (Dis) با استفاده از روش حل معکوس، با هر دو مدل CDE و MIM تعیین گردیدند. ملاک عمل برای به پایان رساندن اجرای برنامه و قبول پارامترهای تعیین شده توسط نرم‌افزار، نمایه SSQ^1 می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$SSQ = \sum_{i=1}^N (Xi_{obs} - Xi_{sim})^2 \quad [6]$$

¹ Sum of squares

رخ داده است. رفتار مشاهده شده با نظرات جورى و همكاران (1991) مطابقت دارد. با محاسبه سطح زير منحنى رخنه برآى يون نيترات در تيمارهاى بدون زئوليت، درصد نيترات خروجى (93/88)، تقريبا برابر مقدار ماده اضافه شده به سطح خاک مى باشد. اين موضوع نشان دهنده شسته شدن تقريبا تمامى يون نيترات در طى آزمائش است (جدول 2). ولى در تيمارهاى داراى زئوليت سطح زير منحنى رخنه کمتر از مقدار ماده اضافه شده به خاک مى باشد كه اين موضوع نشان دهنده اثر زئوليت بر نگهداشت يون نيترات در خاک مى باشد. اين امر در مقدار حداكثر نمكهاى خروجى در منحنى رخنه نيز به خوبى قابل مشاهده است. در تيمار شاهد و کاربرد زئوليت به ميزان 2، 4 و 8 گرم در كيلوگرم خاک، مقدار نيترات خارج شده به طور ميانگين به ترتيب برابر 93/88، 73/91، 59/62 و 53/61 درصد مقدار اضافه شده به سطح خاک مى باشد. همچنين برآى درصد نيترات خروجى و ميزان حداكثر Fآزمون غلظت نيترات خروجى از انتهاي ستون خاک و اختلاف بين تيمارها در سه تكرار در سطح معنى دارى 5 درصد انجام شد. برآى هر دو مورد اين اختلاف معنى دار گرديد. برآى مقايسه دو به دوى بين تيمارها نيز از دو استفاده شد. بر اين اساس هر دو LSDآزمون توكى و نشان دادند كه اختلاف درصد LSDآزمون توكى و نيترات خروجى در تمامى تيمارها به صورت دو به دو در سطح معنى دارى 5 درصد معنى دار بوده است. همچنين آزمون توكى نشان داد كه اختلاف حداكثر ميزان نيترات خروجى در تيمار بدون کاربرد زئوليت با تيمار 2 گرم زئوليت در كيلوگرم خاک معنى دار نيست. همچنين بر اساس اين آزمون معلوم شد كه بين تيمارهاى 4 و 8 گرم زئوليت در كيلوگرم خاک، اختلاف حداكثر ميزان نيترات خروجى معنى دار نمى باشد. بين ساير تيمارها، LSD دو به دو اختلافها معنى دار بوده است. اما آزمون نشان داد كه فقط بين تيمار بدون کاربرد زئوليت با تيمار 2 گرم زئوليت در كيلوگرم خاک اختلاف معنى دار نيست.

كه در معادله فوق C غلظت يون ورودى در ستون خاک (M/L^3) و q سرعت جريان آب در خاک (L/T) مى باشد كه در اينجا با توجه به غلظت كود نيترات آمونىوم ورودى كه 10 گرم در ليتر مى باشد، برآى يون آمونىوم محاسبه و وارد نرم افزار شد. شرط مرزى پايين دست نيز در نرم افزار برآى انتقال نمكها شرط گراديان صفر¹ در نظر گرفته شد. زيرا از پايين، ستونهاى خاک با هوا در تماس بودند. برآى تعيين ميزان غلظت اوليه يون نيترات در ستونهاى خاک قبل از اعمال كود، مقدار مناسبى عصاره اشباع از خاک تهيه شد. به عنوان شرط اوليه در مدل، مقدار غلظت يون نيترات در ستون خاک، 0/0405 ميلي گرم بر سانتى متر مكعب در آزمائشگاه تعيين گرديد.

نتايج و بحث

تاثير اضافه كردن زئوليت به خاک در نگهدارى يون نيترات

نتايج نشان داد كه افزايش استفاده از زئوليت در خاک باعث نگهداشت بيشتر يون نيترات در خاک مى شود. علت را مى توان در خصوصيات عنوان شده برآى زئوليت، مانند ساختار قفس مانند آن و در نتيجه به دام افتادن يون نيترات در شبكههاى آن جستجو كرد. همچنين عامل ديگر را مى توان به توانايى زئوليت در جذب و نگهداشت آب تا 70 درصد وزنى خود نسبت داد. با توجه به شكلهاى 1 و 2، منحنىهاى رخنه مربوط به يون نيترات، متقارن و زنگوله اى نيستند. علاوه بر اينكه يون نيترات با تركيب خاک و زئوليت جذب شد دوباره پرشدن ستونهاى خاک و فشردگى خاک ستونها نيز موجب اين اتفاق گشته است. از طرفى آزاد شدن تدريجى يون نيترات به علت پديده پخشيدگى بعد از جريان توده- اى نيز سبب اين تاخير و كشيديگى منحنى رخنه در حجم تخلخلهاى بالا بوده است. اين تاخير بيشتر به اين علت بوده است كه پس از اينكه جريان توده اى حجم زيادى از نيترات را خارج كرد پخشيدگى عرضى در منافذ ريزتر

¹ Zero gradient

البته از گفتن این نکته نیز نباید گذشت که معنی‌دار بودن اختلاف در کاربرد زئولیت در تیمار 4 و 8 گرم زئولیت در کیلوگرم خاک، در این آزمون با سطح معنی داری 0/045 که به عدد 0/05 خیلی نزدیک می‌باشد، تایید شد.

جدول 2- درصد نیترات خروجی از ستون‌های خاک در تیمارها و تکرارهای مختلف

تیمار تکرار	مقدار کاربرد زئولیت (g/kg)			
	8	4	2	0
1	52/75	60/26	74/48	94/29
2	54/97	58/22	75/61	95/48
3	53/09	60/37	71/62	91/86
میانگین	53/61	59/62	73/91	93/88

Hydrus-1D که برای هر تیمار کاربرد زئولیت و یون نیترات واسنجی شد، استفاده گردید.

شبیه‌سازی و واسنجی با نرم‌افزار Hydrus-1D

برای واسنجی نرم‌افزار، یکی از تکرارهای هر تیمار آزمایشی برای یون نیترات مورد اسنفاده قرار گرفت و از دو تکرار دیگر هر تیمار برای آزمون نرم‌افزار

جدول 3- ضرایب مربوط به ایزوترم جذب فروندلیچ و ضریب پخشیدگی و ضریب انتشار طولی یون نیترات

با دو مدل CDE و MIM.

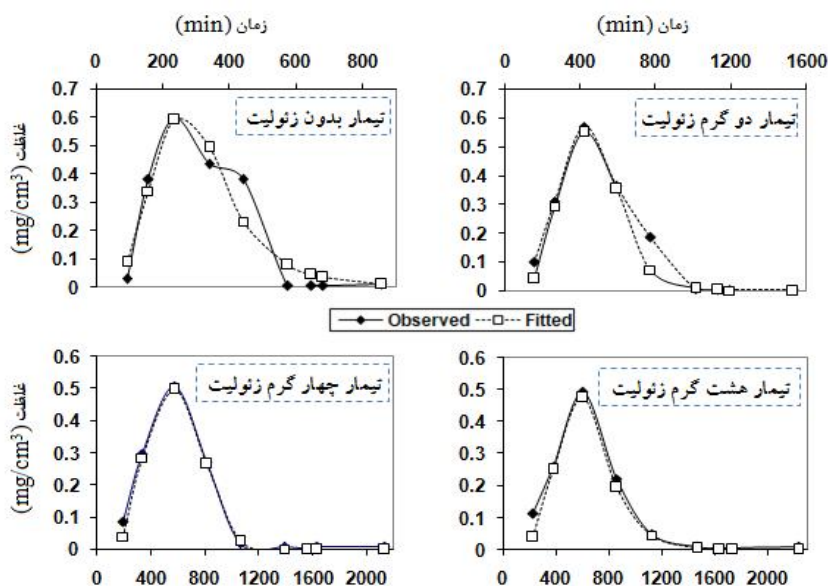
تیمار	مدل	<i>b</i>	<i>K_d</i>	<i>Dif</i> (cm ² /min)	<i>Dis</i> (cm ² /min)	<i>SSQ</i>
صفر گرم زئولیت	CDE	1/278	0/009746	0/5532	6/010	0/03874
	MIM	1/357	0/01727	0/6723	7/451	0/03877
دو گرم زئولیت	CDE	4/971	0/6842	0/4945	11/88	0/01699
	MIM	5/060	0/6995	0/5605	12/98	0/01707
چهار گرم زئولیت	CDE	2/87	0/9032	0/4771	18/44	0/002525
	MIM	2/848	0/9303	0/1884	23/77	0/002629
هشت گرم زئولیت	CDE	1/160	1/171	0/4307	60/88	0/006671
	MIM	1/161	1/159	0/1580	62/72	0/006672

همکاران (1992) مطابقت دارد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که مقادیر ضریب انتشار طولی برای یون نیترات به طور کلی با افزایش کاربرد زئولیت افزایش می‌یابد. با توجه به شکل‌های 1 و 2 نیز مشخص است که با افزایش مقدار کاربرد زئولیت و در نتیجه افزایش ضریب انتشار طولی، پالس نمک‌ها بیشتر پراکنده می‌شود و ارتفاع منحنی رخنه کاهش می‌یابد. که این مورد به علت جذب بیشتر یون نیترات با افزایش مقدار زئولیت در ستون‌های

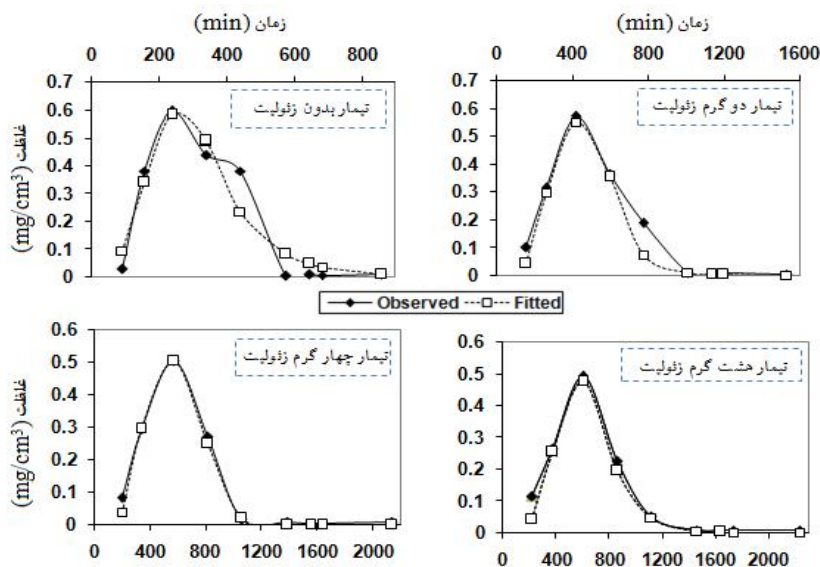
همان‌طور که در جدول 3 مشاهده می‌شود برای یون نیترات، در هر تیمار کاربرد زئولیت با توجه به کمتر بودن نمایه آماری SSQ، مدل CDE برآورد بهتری از ضرایب، نسبت به مدل MIM دارد. مطالعات قبلی نیز نشان داد که در خاک‌های دست‌خورده مدل CDE دقت بیشتری دارد. از آنجایی که خاک مورد آزمایش نیز دست‌خورده بوده‌است، صحت نتایج، با مطالعات مرادی و همکاران (2005) و همچنین تحقیقات بوخولد و

نسبی ساختمان در ستون خاک می باشد. هرچند که خاک ستون ها دست خورده بوده است. همان طور که مشاهده می شود با به کار بردن هر دو مدل CDE و MIM تحت نرم افزار Hydrus-1D، برازش خوبی نسبت به مقادیر اندازه گیری شده مشاهده می شود.

خاک بوده است. ضرایب پخشیدگی نیترات نیز با افزایش کاربرد زئولیت روندی کاهشی دارد. با توجه به شکل های 1 و 2 می توان شبیه سازی آبشویی یون ها را با مقادیر اندازه گیری شده مقایسه نمود. مشاهده می شود، قسمت بالارونده منحنی با قسمت پایین رونده آن دارای شیب یکسانی نمی باشد که این مساله به خاطر تشکیل



شکل 1- شبیه سازی آبشویی یون نیترات با مدل CDE.



شکل 2- شبیه سازی آبشویی یون نیترات با استفاده از مدل MIM.

آزمون نرم افزار Hydrus-1D

پس از انجام واسنجی، برای هر تیمار خاک و زئولیت، از دو تکرار دیگر هر تیمار برای آزمون نرم افزار استفاده شد. به این ترتیب که این بار فقط اطلاعات مربوط به منحنی رخنه شامل زمان و غلظت وارد نرم-افزار شد و مدل اجرا گردید. سپس ضرایب مربوط به ایزوترم جذب فروندلیچ و ضرایب پخشیدگی و انتشار با دو مدل CDE و MIM محاسبه شد. نتایج نشان داد که SSQ تکرارهای آزمون هر تیمار کاربرد زئولیت، نظیر به نظیر، نزدیکی قابل قبولی با مقادیر واسنجی داشته‌اند.

مقایسه آماری برای ارزیابی دقت نرم افزار

با استفاده از برخی روش‌های آماری، دقت نرم-افزار Hydrus-1D در برازش مشاهدات آزمایشگاهی منحنی رخنه، برای هر دو حالت واسنجی و آزمون هر دو مدل CDE و MIM بررسی گردید. بدین منظور از بعضی از شاخص‌های آماری استفاده شد. نخست به معرفی شاخص‌های آماری به کار رفته و شرح مختصری از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

معرفی شاخص‌های آماری

اختلاف نسبت به خط 45 درجه

$$Xi_{sim} = aXi_{obs} \rightarrow a = \frac{Xi_{sim}}{Xi_{obs}} \quad [8]$$

که در رابطه بالا Xi_{sim} مقادیر شبیه‌سازی شده، Xi_{obs} مقادیر مشاهده شده و a شیب خط برازش می‌باشد. در این معادله مقادیر $a < 1$ نشان‌دهنده پیش‌بینی کمتر از مقدار واقعی و مقادیر $a > 1$ نشان‌دهنده پیش‌بینی بیشتر از مقدار واقعی است. بهینه‌ترین مقدار a برابر یک و این شاخص نشان‌دهنده روند کلی مقدار خطا می‌باشد.

شاخص ضریب تبیین (R^2)

این شاخص مشخص کننده مناسب بودن برازش معادله رگرسیونی بین داده‌های شبیه‌سازی شده و مقادیر مشاهده شده می‌باشد و بهینه‌ترین مقدار R^2 برابر یک است (ابراهیمیان و لیاقت 2011).

درصد متوسط خطای پیش‌بینی (E_r)

مقدار درصد متوسط خطای پیش‌بینی نیز به صورت زیر است (بهرامی و همکاران 1388):

$$E_r = |(1-a)| \times 100 \quad [9]$$

به طور کلی شاخص E_r نشان‌دهنده روند کلی مقدار خطا می‌باشد. با توجه به نتایج، برای حالت واسنجی نرم افزار Hydrus-1D برای یون نیترات، مقدار a کمتر از یک است. یعنی برآورد نرم افزار Hydrus-1D به طور کلی از مقدار مقادیر مشاهداتی کمتر بوده است. ولی مقادیر a برای هر دو مدل CDE و MIM تقریباً به یک نزدیک می‌باشد. به طوری که از 0/92 تا 0/98 در نوسان بوده است. همچنین برای حالت آزمون نرم افزار در پیش‌بینی مقدار غلظت یون نیترات، مشاهده می‌شود که نرم افزار Hydrus-1D توانایی خوبی در شبیه‌سازی و پیش‌بینی غلظت یون نیترات داشته است. به طوری که در هر دو تکرار آزمون و برای هر دو مدل CDE و MIM، در اینجا نیز مقدار a به عدد یک نزدیک بوده است و بین مقادیر 0/92 تا 0/99 در نوسان می‌باشد. مقادیر بالا و نزدیک به یک a ، برای حالت آزمون نرم-افزار نشان از این دارد که نرم افزار برای هر تیمار کاربرد زئولیت به خوبی واسنجی شده است. برای حالت آزمون نیز به تبعیت از حالت واسنجی، نرم افزار مقادیر غلظت یون نیترات منحنی رخنه را کمتر از میزان اندازه-گیری شده نشان می‌دهد. مقدار R^2 برای حالت واسنجی نرم افزار برای یون نیترات بین 0/9 تا 0/99 در تغییر بوده است. برای حالت آزمون نیز مقادیر R^2 از روند حالت واسنجی خود برای یون نیترات تبعیت می‌کنند. به طوری که مقادیر R^2 برای یون نیترات بین 0/9 تا 0/99 نوسان کرده است. شاخص E_r برای حالت واسنجی یون نیترات بین مقادیر 2/3 و 8/1 در تغییر بوده است. دامنه تغییرات این مقادیر برای آزمون هر دو تکرار یون نیترات بین 0/9 و 8/5 قرار دارد. به طور کلی با مقایسه تمامی شاخص‌های آماری، شبیه‌سازی حرکت یون نیترات، توسط نرم افزار به خوبی انجام شده است و نتایج نشان

نیز در مدل مذکور منظور شود، دو چندان خواهد شد. زیرا برای هر کدام از نواحی روان و ساکن، بسته به اینکه چه ایزوترمی برای جذب در نظر گرفته شود، یک تا چند پارامتر دیگر باید تعیین شود. همین طور، در شرایط اشباع، نسبت رطوبت روان به رطوبت کل تقریباً برابر یک است و استفاده از مدل MIM برای توصیف انتقال نمکها در خاک به دلیل دقت کم پارامترهای تخمینی به ویژه ضریب تبادل نمکها بین فاز روان و ساکن توصیه نمی‌شود. مدل MIM در محیطهای غیراشباع کارایی بیشتری نسبت به مدل CDE دارد. نتایج نیز نشان داد که مدل CDE در شرایط پایدار رطوبتی و به ویژه در حالت اشباع کارایی بهتری دارد. با وجود مزایا و ضعف مدل‌های به کار رفته، به طور کلی نتایج پژوهش حاضر و سایر پژوهش‌ها نشان می‌دهد که در بسیاری از موارد نتایج مدل‌های CDE و MIM مشابه است (عباسی و همکاران 2003، 2004).

سپاسگزاری

نویسنده اول مقاله حاضر، مصطفی مرادزاده، با اجازه سایر نویسندگان، این پژوهش را به روان پاک مادر خود، (زرین) کبری رجبی فومنی، تقدیم می‌کند و از او به خاطر تمام فداکاری‌هایش چه به عنوان مادری مهربان و چه آموزگاری وظیفه شناس که سی سال به تربیت و آموزش علم و اخلاق به فرزندان این مرز و بوم همت گماشت، سپاسگزاری می‌کند.

می‌دهد که مقادیر محاسبه شده مربوط به ضرایب ایزوترم جذب فروندلیچ و ضرایب پخشیدگی و انتشار با دو مدل CDE و MIM برای حالت آزمون به حالت واسنجی نزدیک بوده‌است.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان می‌دهد که افزایش مقدار زئولیت پتاسیمی در خاک باعث کاهش شستشوی نیترات و افزایش نگهداشت آنها در خاک شده است و از انتقال آنها به آب‌های زیر زمینی و در نتیجه آلودگی آن جلوگیری می‌نماید. به ترتیب کاربرد 2، 4 و 8 گرم زئولیت در کیلوگرم خاک باعث کاهش شستشوی نیترات در خاک، به میزان 21/27، 36/49 و 42/89 درصد نسبت به تیمار شاهد گردید. اما در تیمارهای حاوی 2، 4 و 8 گرم زئولیت در کیلوگرم خاک مقدار کل نیترات خروجی از ستون خاک به ترتیب 73/91، 59/62 و 53/61 درصد اضافه شده به سطح خاک می‌باشد. هر دو مدل CDE و MIM نشان دادند که افزایش زئولیت باعث کاهش ضریب پخشیدگی و افزایش ضریب انتشار نیترات در خاک می‌شود. نتایج نشان داد که نرم‌افزار Hydrus-1D با دقت قابل قبولی توانست ضرایب هیدرودینامیک خاک را برآورد کند. همچنین با توجه به دست‌خورده بودن نمونه‌های خاک، مدل CDE نسبت به مدل MIM کارایی بهتری داشت. مدل MIM به دلیل داشتن پارامترهای بیشتر و دشواری تخمین آنها، نسبت به مدل CDE کارایی کمتری دارد. این مشکلات موقعی که فرایند جذب

منابع مورد استفاده

- بهرامی م، برومندنسب س و ناصری ع، 1388. مقایسه مدل هیدرولوژیک ماسکینگام-کونژ با مدل‌های هیدرولیک آبیاری در برآورد مرحله پیشروی آبیاری جویچه‌ای. مجله آبیاری و زهکشی ایران. جلد3، شماره 2، صفحه‌های 49-40.
- عباسی ف، 1386. فیزیک خاک پیشرفته. انتشارات دانشگاه تهران
- مرادزاده م، معاضد ه و صیادغ، 1391. جذب دینامیک آمونیوم به وسیله یک خاک لوم شنی تیمار شده با زئولیت و ارزیابی معادلات جابجایی - انتشار و رطوبت متحرک - غیر متحرک. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، سال 16، شماره 62، صفحه‌های 175-163

میرزا م، میر سید حسینی ح، معزاردلان م و شیردست م، 1385. بررسی روند حرکت نیتروژن در ستون خاک و میزان آبشویی آن از منابع مختلف کود ازته. همایش خاک محیط زیست و توسعه پایدار. 17 و 18 آبان. کرج - پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران.

- Abbasi F, 2003. Field-scale analyses of water flow and solute transport in furrows. PhD Thesis, No. 555, K.U. Leuven, Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen, Leuven, Belgium.
- Abbasi F, Feyen J and van Genuchten M. Th, 2004. Two dimensional simulation of water flow and solute transport below furrows: Model calibration and validation. *Journal of Hydrology* 290 (1-2): 63-79.
- Boekhold A E and van der Zee SEATM, 1992. A scale sorption model validation at the column scale to predict cadmium content in a spatially variable field soil. *Soil Sci* 154(2): 105-112.
- Celik M. S, Ozdemir B and Turan M, 2001. Removal of ammonia by natural clay mineral using fixed and fluidized bed column reactors. *Water Science and Water Technology: Water Supply* 1(1): 81-88.
- Cernik M, Federer P Borkovec M and Sticher H, 1994. Modeling of heavy metal transport in contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 23:1239-1248
- Coats K and Smith B D, 1956. Dead end pore volume and dispersion in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal* 4: 73-84.
- Ebrahimian H, Liaghat A, 2011. Field evaluation of various mathematical models for furrow and border irrigation systems. *Soil and Water Research* 6 (2): 91-101.
- Fuentes R., Caceres L, Molina M, Iravena S, Cazanga M, Calder R and Escudey M, 2008. Use of Hydrus-1D to describe the transport of nitrate in a volcanic soil affected by sewage sludge, sewage sludge ash, and pinus radiata ash amendments. 5th International Symposium ISMOM. November 24 – 28, Chile.
- Jellali S, Diamantopoulos E, Kallali H, Bennaceur S, Anane M and Jedidi N, 2010. Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport processes. *Journal of Environmental Management* 91: 897-905.
- Jury WA, Gardner WR, Gardner WH, 1991. *Soil Physics*. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Katterer T, Schmied B, Abbaspour K.C and Schulin R, 2001. Single-and dual-porosity modeling of multiple tracer transport through soil columns: effect of initial moisture and mode of application. *European Journal of Soil Science* 52: 25-36.
- Li Z, 2002. Use of surfactant –modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Microporous and Mesoporous Material* 61: 181-188.
- Li Z, Willms C and Roy S, 2003. Desorption of hexadecyl trimethyl ammonium from charged surface. *Environmental Geoscience* 10(1): 37-45.
- Moazed H, 2008. Ammonium Ion removal from wastewater by a natural resin. *Journal of Environmental Science and Technology* 1(1): 11-18.
- Moradi A, Abbaspour K. C and Afyuni M, 2005. Modeling field-scale cadmium transport below the root zone of a sewage sludge amended soil in arid region of central Iran. *Journal of Contaminant Hydrology* 42:99-111.
- Polat E, Karaca M, Demir H and Naci Onus A, 2004. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research* 12:183-189.
- Seuntjens P, Mallants D, Cornelis C and Geuzens P, 2001b. Nonequilibrium cadmium leaching in layered sandy soils. *Soil Science* 166: 507-519.
- Seuntjens P, Tirez K, Simunek J, van Genuchten M. Th, Cornelis C and Geuzens P, 2001a. Aging effect on cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil column. *Journal of Environmental Quality* 30:1040-1050.

- Simunek J, Kohne M, Kodesova R and Sejna M, 2008. Simulating nonequilibrium movement of water, solutes and particle using HYDRUS-A review of recent applications. *Soil & Water Research* 3 (1): 42 - 51.
- Simunek J, Sejna M and van Genuchten M. Th, 1998. The Hydrus-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solute in variably saturated media, Version 2.0, IGWMC-TPS-70, Int. Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Co.
- van Genuchten M. Th and Wagenet R J, 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal* 53(5): 1303-1310.
- Wang Y, Kmiyaa Y and Okuharaa T, 2007. Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite. *Water Research* 41: 269-276.
- Zwingmann N, Singh B, Mackinnon I and Gilkes R, 2009. Zeolite from alkali modified kaolin increases NH_4^+ retention by sandy soil: Column experiments. *Applied Clay Science* 46: 7-12.