



دانشگاه گورگان
فصلنامه علمی-پژوهشی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و پنجم، شماره سوم، ۱۳۹۷

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2018.12435.2706

کاربرد روش‌های تحلیلی و عددی در شبیه‌سازی آبشویی یون‌های نیترات و آمونیوم در یک خاک شنی

*محبوبه کفیل^۱، هادی معاضد^۲ و مصطفی مرادزاده^۳

^۱دانشجوی دکتری گروه آبیاری و زهکشی، دانشگاه شهید چمران اهواز، آستاند گروه آبیاری و زهکشی، دانشگاه شهید چمران اهواز،

^۲دکتری گروه آبیاری و زهکشی، دانشگاه شهید چمران اهواز

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۷؛ تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۱۹

چکیده

سابقه و هدف: آبخوان‌ها در معرض آلودگی ناشی از فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی می‌باشند که سهم بخش کشاورزی از بقیه بیش‌تر است. کودهای ازته بیش‌ترین مصرف را در بخش کشاورزی دارند. نیترات به دلیل داشتن بار منفی و عدم جذب توسط خاک، آبشویی و وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود که این روند در خاک‌های شنی سرعت بیش‌تری دارد. برای بررسی حرکت نیترات در خاک و تأثیر آن بر آلودگی آب‌های زیرزمینی، از مدل‌های تحلیلی و عددی استفاده می‌شود. کاربرد این مدل‌ها، منوط به تعیین ضرایب انتشار و تأخیر می‌باشد. بنابراین تخمین کمی این ضرائب برای حل مسائل مرتبط با حرکت آلاینده‌ها ضروری است. مقادیر پارامترها به وسیله مقایسه داده‌های آزمایشگاهی یا صحرایی در مقابل نتایج تئوری به دست می‌آید. هدف، تخمین هرچه دقیق‌تر این پارامترها و کاربرد پارامترهای تخمین زده شده در پیش‌بینی رفتار سیستم در شرایطی غیر از شرایط آزمایش می‌باشد. هدف از انجام این پژوهش کاربرد سه مدل منحنی رخنه، حداقل مربعات و مدل عددی هایدروس برای تعیین ضرایب انتشار (D) و تأخیر (R) یون‌های نیترات و آمونیوم در یک خاک لوم شنی اشیاع است.

مواد و روش‌ها: جهت انجام این آزمایش از ستون خاک به ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱۰/۵ سانتی‌متر استفاده شد. کود نیترات آمونیوم با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر به ستون‌های خاک در قالب ۳ تکرار اضافه گردید و سپس ستون‌های خاک آبشویی شدند. با استفاده از غلظت نیترات و آمونیوم در پساب خروجی منحنی رخنه ترسیم شد و با کاربرد این منحنی که به شکل سیگموئیدی است ضرائب انتشار و تأخیر محاسبه شد. در روش حداقل مربعات خطا، یک تابع خطا با دو پارامتر مجهول ضریب انتشار و خطا بر منحنی رخنه برازش داده می‌شود که با کاربرد داده‌های آزمایشگاهی و با یک روش حداقل‌سازی ضرائب مجهول محاسبه می‌شود. در نرم‌افزار HYDRUS-1D از دو مدل تعادلی جابجائی-انتشار و غیرتعادلی روان-ساکن با کاربرد مدل‌سازی معکوس، در برآورد پارامترهای انتقال استفاده شد. **یافته‌ها:** ضرائب انتشار و تأخیر برای یون نیترات در روش‌های مختلف به ترتیب در رنج ۰/۱۵-۰/۰۹ و ۰/۴۸-۰/۴۴ و برای یون آمونیوم در رنج ۰/۰۵۳-۰/۰۴۲ و ۰/۳۷-۰/۲۴ به دست آمده است.

* مسئول مکاتبه: m-kafil@phdstu.scu.ac.ir

نتیجه‌گیری: در این پژوهش برای تخمین سریع و دقیق ضرائب انتشار و تأخیر با استفاده از داده‌های ستون خاک، از سه مدل استفاده شد. مدل‌های به‌کار برده شده در این پژوهش، نتایج تقریباً یکسانی در برآورد ضرائب انتشار و تأخیر داشته‌اند. یون نیترات نسبت به یون آمونیوم به ذرات خاک بیش‌تر جذب شده و در نتیجه ضریب انتشار و تأخیر بیش‌تر و آبشویی کم‌تری نسبت به یون آمونیوم داشته است.

واژه‌های کلیدی: ضریب انتشار، ضریب تأخیر، منحنی رخنه، نیترات آمونیوم

مقدمه

فعالیت‌هایی مانند دفن زباله و کاربرد حشره‌کش‌ها و کودهای شیمیایی، مواد آلاینده صنعتی و یا نشت فاضلاب باعث انتشار آلودگی به آب‌های زیرزمینی می‌شود. جهت مدیریت صحیح این‌گونه فعالیت‌ها، دانستن حرکت عناصر در خاک ضروری است. به‌منظور تعیین چگونگی حرکت این‌گونه عناصر، از مشخصه ضریب انتشارپذیری استفاده می‌شود (۸، ۲۲ و ۲۷). با توجه به نیاز روزافزون جمعیت در حال رشد جهان به مواد غذایی و محدودیت‌های بهره‌برداری از اراضی، به ناچار افزایش تولید در واحد سطح امری اجتناب‌ناپذیر است. استفاده روزافزون و گاه بی‌رویه از منابع رایج کودی نیتروژن دار (مانند اوره) نه تنها نتیجه مطلوب را در پی نداشته است (به‌علت عدم دسترسی به موقع گیاه به کود و هدررفت نیتروژن) بلکه باعث آلودگی وسیع و گسترده آب‌های زیرزمینی و محیط زیست (مانند تخریب لایه ازن) در اثر فرآیندهایی مانند تصعید و آبشویی و نیترات‌زدایی گردیده است (۱۹). نیترات به‌دلیل داشتن حلالیت بالا به راحتی همراه آب به لایه‌های زیرین خاک و منابع آب زیرزمینی انتقال می‌یابد و باعث آلودگی شدید زیست‌محیطی می‌شود که جبران آن به راحتی امکان‌پذیر نیست (۱۴ و ۱۷). حرکت یون‌ها در خاک پدیده پیچیده‌ای می‌باشد و از مدل‌های تحلیلی و عددی به‌منظور پیش‌بینی و تخمین حرکت آن‌ها در خاک، استفاده می‌شود (۲۳ و ۲۶). در این مدل‌ها

پارامترهای ناشناخته‌ای وجود دارد که به‌منظور تعیین مقادیر آن‌ها، داده‌های آزمایشگاهی یا صحرایی با نتایج تحلیلی مقایسه می‌شود و سپس از مقادیر تخمین زده شده برای پیش‌بینی حرکت آلاینده‌ها در شرایط غیر از شرایط آزمایش استفاده می‌شود (۳ و ۲۱).

آنیون‌ها به‌دلیل داشتن بار منفی توسط مواد معدنی رسی که آن‌ها نیز دارای بار منفی هستند دفع می‌شوند و به همین دلیل برخی از آن‌ها دارای ضریب تأخیر کم‌تر از یک می‌باشند (۶ و ۱۳). ضریب انتشار کم‌تر، نشان‌دهنده باقی ماندن و وجود عناصر در بخش محلول و انتقال آن به آب‌های زیرزمینی است (۱۲). انتقال آلاینده‌ها به آب‌های زیرزمینی تحت‌تأثیر پدیده جذب ماده آلاینده به ذرات خاک می‌باشد، بنابراین دقت در پیش‌بینی میزان جذب و مدل‌کردن حرکت آلاینده در خاک، بسته به دقت در تخمین ضریب ثابت جذب، فاکتور تأخیر و ضریب انتشار در خاک دارد (۸ و ۲۷).

زی‌مینگ و همکاران برای شبیه‌سازی حرکت کادمیوم در خاک و تعیین پارامترهای مدل انتشار-جابجایی از برنامه CXTFIT استفاده کردند (۲۷). پارامترهای حاصل از مدل به‌منظور تخمین تجمع و انتقال کادمیوم در خاک ناشی از رهاسازی فاضلاب در محیط زیست استفاده شده است. لیو و همکاران حرکت نیکل، کادمیوم و روی را در خاک با کاربرد معادله انتشار-جابجایی مدل کردند. نتیجه بیانگر این

حرکت آلاینده در خاک به کار می‌رود. با فرض جریان تعادلی، معادله جابجایی- انتشار به صورت زیر بیان می‌شود (۱۲ و ۲۲):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \bar{V} \frac{\partial C}{\partial X} \quad (1)$$

که در آن، C غلظت املاح در محلول آب خاک (ML^{-3}) ، X فاصله (L) ، R ضریب تأخیر و $D = \frac{D_e}{\theta}$ که D_e ضریب انتشار هیدرودینامیکی (L^2T^{-1}) ، θ رطوبت حجمی خاک و \bar{V} سرعت منفذی (LT^{-1}) است. در رابطه بالا D_e ، θ و \bar{V} ثابت فرض می‌شوند. شرایط مرزی و اولیه شامل:

$$C(o, t) = C_o, t \geq o, C(x, o) = C_i, x \geq o, C(\infty, t) = o, t \geq o$$

بنابراین راه‌حل تحلیلی معادله با در نظر گرفتن فرضیات بالا چنین است.

$$\frac{C(x,t)}{C_o} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx - \bar{V}t}{2\sqrt{DRt}}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\bar{V}x}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx + \bar{V}t}{2\sqrt{DRt}}\right) \quad (2)$$

که در آن، erfc تابع خطای تکمیلی است و به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$\operatorname{erfc}(x) = \left(\frac{2}{\pi^{0.5}}\right) \int_x^\infty \exp(-\beta^2) d\beta \quad (3)$$

مدل روان- ساکن یا MIM، شامل معادلات حاکم بر جریان غیرتعادلی یا دو ناحیه‌ای یا روان- ساکن است که رژیم جریان را با تخلخل دوگانه در نظر می‌گیرد. بدین معنی که بخشی از فاز مایع متحرک (با حرکت نسبتاً سریع) و بخشی دیگر ساکن (با حرکت نسبتاً کند و یا بدون حرکت) فرض می‌شود (۲۰). هدف این پژوهش تعیین ضرائب انتشار و تأخیر یون نیترات و آمونیوم در شرایط آزمایشگاهی در یک خاک

بوده است که کادمیوم نسبت به نیکل و روی توانائی بیشتری برای جذب به ذرات خاک دارد (۱۲). عباسی و همکاران با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-2D و روش مسأله معکوس پارامترهای انتقال املاح و هدایت هیدرولیکی خاک اشباع را به دست آوردند (۲). توابع هدف در پژوهش ایشان، تابع نفوذ و غلظت املاح بوده است که مدل عددی هایدروس به خوبی توانسته است این توابع هدف را بهینه کند. فونسکا و همکاران حرکت عناصر روی، کادمیوم، سرب، مس و کروم را در یک خاک شنی با یکدیگر مقایسه کردند (۵). کروم و مس با داشتن ضریب تأخیر بالاتر، کم‌ترین تحرک و روی بیش‌ترین انتقال و جابجایی را در خاک داشته است (۵). موجاج حرکت و انتقال نیترات را در دو خاک جنگلی و کشاورزی با کاربرد منحنی رخنه، بررسی کرده است. در پژوهش ایشان ضریب انتشار به بافت خاک بستگی داشته و خاک جنگلی به دلیل داشتن تراکم بهتر نسبت به خاک شخم‌خورده ضریب انتشار بالاتری داشته است (۱۵). میزرا و میسرا برای پیش بینی میزان آبخوبی کودهای نیترا ته در خاک، از معادله جابجایی- انتشار استفاده نموده و با استفاده از منحنی رخنه یون‌های نیترات و آمونیوم و روش مسأله معکوس، ضریب انتشار یون‌های نیترات و کلر را تعیین کرده‌اند (۱۴).

معادلات حاکم بر انتقال املاح در خاک شامل معادله جابجایی- انتشار نمک‌ها یا CDE^1 و مدل روان- ساکن یا MIM^2 می‌باشد. با توجه به متخلخل بودن و پیچیدگی محیط خاک، تعیین سرنوشت آلاینده در آن مشکل می‌باشد. به دلیل مشکل بودن مشاهده و اندازه‌گیری آلاینده در زمین‌های کشاورزی، کاربرد مدل‌های ریاضی توصیه شده است (۷ و ۱۰). معادله یک‌بعدی جابجایی- انتشار (CDE) برای توصیف

1- Convection-dispersion equation

2- Mobile-immobile model

منحنی رخنه آن‌ها، چگونگی حرکت و نگاه‌داشت این یون‌ها در خاک بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها

ویژگی‌های خاک مورد استفاده در این پژوهش که توسط مرادزاده و همکاران (۲۰۱۲) اندازه‌گیری شده به صورت جدول ۱ می‌باشد.

اشباع شنی است. روش‌های تحلیلی منحنی رخنه، حداقل مربعات و مدل عددی هایدروس در برآورد ضرائب انتشار و تأخیر یون‌های نیترات و آمونیوم با کاربرد مدل‌های CDE و MIM، مورد مطالعه و ارزیابی قرار می‌گیرد و نتایج آن‌ها با یکدیگر مقایسه می‌شود. در روش منحنی رخنه، با اندازه‌گیری یون نیترات و آمونیوم خروجی از ستون خاک و رسم

جدول ۱- مشخصات فیزیکی خاک.

Table 1. Physical characteristic of soil.

pH	هدایت الکتریکی EC (ds/m)	تخلخل Porosity (%)	چگالی واقعی Real density (g/cm ³)	چگالی ظاهری Bulk density (g/cm ³)	رس Clay (%)	سیلت Silt (%)	شن Sand (%)	عمق Depth (cm)	بافت Soil texture
7.77	2.29	46	2.65	1.42	7	22	71	0-25	لوم شنی

داده شد و سپس این قیف‌ها نیز روی سه پایه‌هایی فلزی قرار گرفت. برای جمع‌آوری زهاب خروجی از ستون‌ها نیز در پایین قیف‌ها استوانه مدرج قرار داده شد. سپس کود نیترات آمونیوم با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر روی ستون خاک اشباع ریخته شد. پس از نفوذ کامل محلول نیترات آمونیوم، شیر آب باز شد و بار آبی به اندازه ۱ سانتی‌متر روی سطح خاک اعمال گردید. مقدار نیترات آمونیوم خالص با توجه به مقدار حداکثر کودی که به اراضی شالیزاری داده می‌شود، ۱۰۰۰ کیلوگرم در هکتار معادل ۳۵۰ کیلوگرم در هکتار ازت خالص می‌باشد که پس از تقسیم به سطح ستون خاک (۸۶/۶ cm²) به ۰/۸۶۶ گرم تبدیل می‌شود که محاسبات آن در ذیل آمده است. مقدار به‌دست آمده (۰/۸۶۶ گرم نیترات آمونیوم) در آب حل و روی ستون خاک ریخته شد.

ستون‌های خاک مورد استفاده در این پژوهش، لوله‌های پلی‌اتیلن به قطر داخلی ۱۰/۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر بودند که در آن‌ها تا ارتفاع ۳۰ سانتی‌متری از خاک مورد نظر ریخته شد. در ارتفاع ۳۱ سانتی‌متری از کف، دو سوراخ تعبیه شد که یکی ورودی و دیگری خروجی آب بود. هدف از این کار ایجاد یک ارتفاع ثابت آب بر روی نمونه‌های خاک بود. انتهای ستون‌ها نیز با استفاده از کاغذ صافی و توری پلاستیکی و مفتول سیمی کاملاً بسته شد. نمونه‌های خاک مورد نظر ابتدا هوا خشک گردید و پس از کوبیده شدن، از الک شماره ۱۰ (۲ میلی‌متری) عبور داده شد. سپس ستون‌های خاک تهیه شده در داخل سطل آب قرار داده شد تا از پایین به بالا اشباع شود. پس از آن ستون‌ها برای همه تکرارها به صورت عمودی با مفتول سیمی به جسمی پایدار محکم شد. به این ترتیب که ابتدا ستون‌ها روی قیف‌هایی قرار

10⁸ Cm² 10⁶ g —————> میزان کود نیترات آمونیوم مصرفی در ۱ هکتار

86.6 Cm² X=0.866 g —————> میزان کود نیترات آمونیوم مصرفی در سطح ۸۶/۶ سانتی‌متر مربع

است که عدد پکلت ($\frac{\sqrt{L}}{D}$) بزرگتر از ۱۰۰ شود که این مهم در خاک‌های شنی برقرار است. برای استفاده از آن در ستون‌های خاک ریزدانه، یا طول ستون خاک باید بزرگ گرفته شود که در عمل ممکن نیست و یا هم‌زمان با تغییرات سرعت و طول ستون، تا حدودی این معادله را قابل استفاده نمود (۲۲). ون‌گنوختن و ویرنگا (۲۴)، حجم منفذی را با ضریب تأخیر در $C=0.5 C_0$ برابر دانسته و ضریب انتشار هیدرودینامیکی را از رابطه زیر به دست آوردند (۱۳):

$$\frac{vL}{D} = 4\pi R^2 S_R^2 \quad (5)$$

که در آن، S_R شیب منحنی رخنه در $C=0.5 C_0$ می‌باشد.

روش حداقل مربعات: آموزگار فرد با حداقل کردن اختلاف بین غلظت‌های نسبی پس‌اب آزمایشگاهی و محاسبه شده، روابطی بین R و D ارائه داده است. با در نظر گرفتن زمان به صورت تابعی از حجم منفذی طبق رابطه ۶ و جایگزینی آن در رابطه ۲، رابطه ۷ به دست می‌آید (۳):

$$t = \frac{PL}{v} \quad (6)$$

که در آن، P حجم منفذی، v سرعت منفذی می‌باشد.

$$\left(\frac{RLv}{4DP}\right)^{0.5} - \left(\frac{LVP}{4DR}\right)^{0.5} = \operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{2c}{c_0}\right) \quad (7)$$

که در آن، $\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{2c}{c_0}\right)$ معکوس تابع خطای تکمیلی می‌باشد. با فرض این‌که $\frac{c_i}{c_0}$ و P_i مقادیر اندازه‌گیری شده غلظت نسبی و حجم منفذی در نقطه i ام و n کل نقاط آزمایشگاهی باشد با حداقل سازی مجموع مربعات اختلاف بین مقادیر مشاهده‌ای و آزمایشگاهی $\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{2c}{c_0}\right)$ مقادیر R و D به صورت زیر به دست می‌آید:

نمونه‌گیری‌ها در حجم تخلخل‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۱، ۱/۳، ۱/۷، ۱/۹، ۲ و ۲/۵ از زه‌آب خروجی به میزان ۱۵۰ سانتی‌مترمکعب، جهت تعیین مقدار یون‌های نیترات و آمونیوم انجام شد. به منظور اندازه‌گیری یون نیترات خروجی از دستگاه اسپکتروفتومتری و جهت اندازه‌گیری یون آمونیوم از روش نسلر (نسلیریزاسیون) استفاده شد که در این روش ابتدا آمونیاک موجود در نمونه اندازه‌گیری می‌شود سپس با استفاده از ضرائب و فرمول‌های خاصی (روش استاندارد آب و فاضلاب) به آمونیوم تبدیل می‌شود (۱۶ و ۱۸).

بررسی مدل‌های مختلف برای تعیین ضرائب انتشار و تأخیر

روش منحنی رخنه: منحنی رخنه از ترسیم غلظت نسبی ($\frac{C}{C_0}$) در برابر حجم منفذی ($\frac{V}{V_0}$) به دست می‌آید که V حجم زهاب جمع‌آوری شده و V_0 حجم ستون خاک است.

در مطالعات مختلف، روش‌های تجربی، عددی و تحلیلی برای حل رابطه ۱ ارائه شده است ولی راه‌حل تحلیلی که توسط ون‌گنوختن و ویرنگا (۲۴) ذکر شده است به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{R - \frac{V}{V_0}}{2\sqrt{\frac{D}{vL} \frac{R}{V_0}}}\right) \quad (8)$$

رابطه ۸ به طور گسترده در جابجایی اختلاط ناپذیر به کار برده می‌شود. که در آن، C_0 و C غلظت املاح در ورودی و خروجی (ML^{-3})، V حجم زهاب خروجی (L^3)، V_0 حجم منافذ خاک (L^3)، D ضریب انتشار هیدرودینامیکی (L^2T^{-1})، \bar{V} سرعت منفذی (LT^{-1})، L طول ستون خاک، R ضریب تأخیر و erfc تابع خطای تکمیلی است. این معادله زمانی صحیح

است. از مزایای این نرم‌افزار قابلیت کاربرد آن در زمینه‌های مختلف محیط‌زیست، صنعت و کشاورزی و تخمین خصوصیات خاک به روش معکوس می‌باشد. در روش حل معکوس، با استفاده از حداقل سازی تفاوت بین غلظت‌های اندازه‌گیری شده و تخمین زده شده توسط مدل، پارامترهای بهینه تعیین می‌گردد، علاوه بر آن مدل هر دو جریان تعادلی و غیرتعادلی را در نظر می‌گیرد. در این مطالعه، برای تعیین مشخصات هیدرولیکی خاک، از نرم‌افزار ROSETTA استفاده شد. ROSETTA با استفاده از شبکه عصبی و با کاربرد داده‌هایی شامل چگالی ظاهری، درصد رس، سیلت و شن، خصوصیات هیدرولیکی خاک را برآورد می‌کند (۲۵). در جدول ۲ مشخصات به دست آمده از مدل، نشان داده شده است. که در آن، θ_r رطوبت باقی‌مانده، θ_s رطوبت اشباع، α و n پارامترهای شکل، l شاخص پیوستگی منافذ می‌باشد.

$$R = \frac{a}{b} \quad \text{و} \quad D = \frac{Lv}{4ab} \quad (۸)$$

$$a = \frac{n \sum [P_i^{0.5} \operatorname{erfc}^{-1}(\frac{2c_i}{c_0})] - \sum [P_i \sum \operatorname{erfc}^{-1}(\frac{2c_i}{c_0}) / P_i^{0.5}]}{n^2 - \sum P_i \sum \frac{1}{P_i}}$$

$$b = \frac{a}{n} \sum (\frac{1}{P_i}) - \frac{1}{n} [\operatorname{erfc}^{-1}(\frac{2c_i}{c_0}) P_i^{0.5}] \quad (۹)$$

که در آن، مجموع روی n نقطه گرفته می‌شود.

نرم‌افزار HYDRUS-1D: نرم‌افزار HYDRUS-1D در سال ۱۹۹۸ توسط سیمونک و همکاران ارائه شد و برای شبیه‌سازی حرکت آب، املاح و گاهی گرما در محیط‌های اشباع و غیراشباع به کار می‌رود (۱). این نرم‌افزار شامل حل عددی معادله ریچاردز برای بررسی حرکت آب در خاک و معادلات جابجایی-انتشار برای بررسی حرکت املاح و گرما در خاک

جدول ۲- مشخصات هیدرولیکی خاک.

Table 2. Hydraulic characteristics of soil.

شاخص پیوستگی منافذ	هدایت هیدرولیکی اشباع خاک	پارامتر شکل	پارامتر شکل	رطوبت اشباع	رطوبت باقی‌مانده
l	$k_s (ms^{-1})$	n	$\alpha (m^{-1})$	$\theta_s (cm^3 cm^{-3})$	$\theta_r (cm^3 cm^{-3})$
0.5	1.42	2.65	46	2.29	7.77

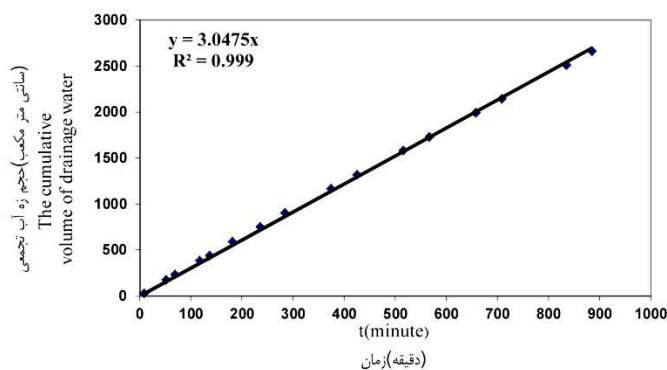
غلظت اولیه یون نیترات در ستون‌های خاک قبل از اعمال کود با استفاده از عصاره اشباع خاک، $0/0405$ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مکعب تعیین گردید. برای تعیین ضرائب انتشار و تأخیر به روش منحنی رخنه، همان‌گونه که منحنی رخنه نیترات (شکل ۲) نشان می‌دهد در $\frac{C}{C_0} = 0.5$ حجم منفذی و شیب رابطه ۵، به ترتیب برابر $0/47$ و $2/56$ می‌باشد. بنابراین مقادیر ضرائب انتشار و تأخیر، طبق روش منحنی رخنه به ترتیب $0/152$ و $0/481$ به دست می‌آید. مطابق شکل ۳، ضریب انتشار، شیب و ضریب تأخیر برای یون آمونیوم به ترتیب برابر $0/053$ ، $0/77$ و $0/24$ بوده است.

نتایج و بحث

تعیین سرعت حرکت آب در منافذ خاک: به‌هنگام نمونه‌گیری در حجم تخلخل‌های مختلف، زمان ثبت شده و سپس مقدار حجم زه‌آب تجمعی در مقابل زمان ترسیم گردید. از تقسیم شیب خط به دست آمده (دبی) بر سطح مقطع ستون خاک و تخلخل، سرعت آب در منافذ خاک به دست آمد (شکل ۱).

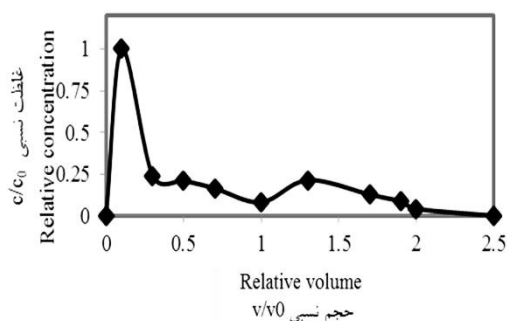
$$v = \frac{q}{\theta} \quad (۱۰)$$

تعیین ضرائب انتشار و تأخیر یون‌های نیترات و آمونیوم به روش منحنی رخنه: به‌عنوان شرط اولیه،



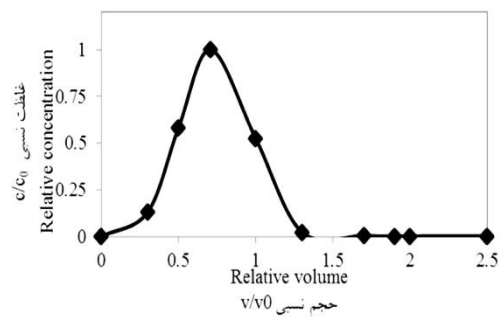
شکل ۱- رابطه حجم تجمعی با زمان.

Figure 1. The cumulative volume of derainage water.



شکل ۳- منحنی رخنه یون آمونیوم.

Figure 3. Breakthrough curve of ammonium ion.



شکل ۲- منحنی رخنه یون نترات.

Figure 2. Breakthrough curve of nitrate ion.

تکمیلی غلظت نسبی است که در جدول ۳ موارد مورد نیاز آورده شده است. مقادیر ضریب انتشار و ضریب تأخیر یون نترات به روش حداقل مربعات به ترتیب برابر ۰/۰۹۶ و ۰/۴۴ بوده است.

تعیین ضرائب انتشار و تأخیر یون نترات و آمونیوم به روش حداقل مربعات: برای تعیین ضرائب انتشار و تأخیر به روش حداقل مربعات نیاز به تعیین پارامترهای غلظت نسبی و معکوس تابع خطای

جدول ۳- مقادیر غلظت نسبی یون نترات در مقابل معکوس دو برابر خطای تکمیلی آن.

Figure 3. Relative concentration c/c_0 of nitrate ion and corresponding values of inverse complementary error function of $2c/c_0$.

حجم منفذی Pore Water Velocity	c/c_0	$\text{erfc}^{-1}(2c/c_0)$
0	0	1.5509
0.1	0.149416	0.7347
0.3	0.137978	0.7699
0.5	0.553569	-0.1047
0.708	1	-1.5238
1	0.610179	-0.0824
1.3	0.247763	0.4819
1.7	0.002394	1.5283
1.9	0	1.5509
2	0.002958	1.5227
2.5	0.001023	1.5414

CDE کارائی کم‌تری دارد. در واقع کارائی این مدل در محیط‌های غیراشباع بیش‌تر از مدل CDE می‌باشد در حالی‌که در محیط‌های اشباع و شرایط پایدار رطوبتی، کارائی مدل CDE بیش‌تر می‌باشد (۱۸). با توجه به اشباع بودن محیط خاک در این پژوهش، نتایج این دو مدل در تخمین ضرائب انتشار و تأخیر، مشابه با یکدیگر بوده است.

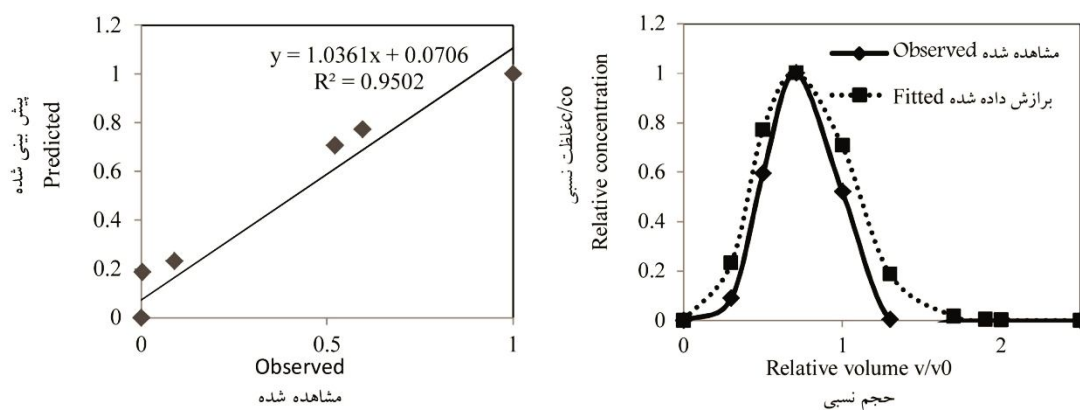
شرایط مرزی و اولیه برای جریان آب و انتقال املاح در نرم‌افزار هایدروس: به لحاظ این‌که در شرایط آزمایشگاهی در کل زمان آزمایش همواره فشار یک سانتی‌متری به ستون‌های خاک اعمال شد، مرز بالایی ستون برای جریان آب، شرایط فشار ثابت^۱ در نظر گرفته شد و برای مرز پایینی، شرط نشت^۲ در نظر گرفته شد زیرا این نوع شرط مرزی برای اغلب ستون‌های خاک در شرایط آزمایشگاهی و برای حالتی‌که از پایین با هوا و فشار صفر در تماس می‌باشند استفاده می‌شود. برای شرایط اولیه نیز شرط ارتفاع فشار در نظر گرفته شد زیرا فشار در بالا و پایین ستون‌های مورد آزمایش همواره در طول آزمایش ثابت بود.

شرط اولیه و مرزی برای انتقال املاح: از آنجایی‌که مقدار کود اضافه شده به ستون‌های خاک به صورت یک جریان از بالا به خاک اضافه شد، شرط مرزی بالادست برای انتقال املاح در مدل، شرط شدت جریان املاح انتخاب گردید. شرط مرزی پایین‌دست نیز در نرم‌افزار برای انتقال املاح شرط گرادیان صفر انتخاب شد زیرا از پایین ستون‌های خاک با هوا در تماس بودند.

تعیین ضرائب انتشار و تأخیر یون نترات و آمونیوم با استفاده از نرم‌افزار هایدروس: ضریب تأخیر و انتشار با استفاده از نرم‌افزار هایدروس از طریق حل معکوس تعیین می‌شود. برای مینیمم کردن تابع هدف که تفاوت مجذور مربعات نتایج مشاهده‌ای حاصل از داده‌های آزمایشگاهی با نتایج حاصل از مدل است، از روش آزمون و خطا استفاده می‌شود. تخمین اولیه پارامترها بسیار مهم می‌باشد و باید با سعی و خطا، مقادیری را انتخاب نمود که تابع هدف را مینیمم کند. پایان محاسبات زمانی است که مقادیر برآوردشده ثابت و تابع هدف به یک مقدار ثابت و حداقل میل کند. همان‌گونه که در شکل‌های ۴ تا ۷ دیده می‌شود در منحنی رخنه یون‌های نترات و آمونیوم با توجه به نزدیک بودن ضریب همبستگی بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل، نتایج دو مدل CDE و مدل MIM اختلاف کمی دارد. در مطالعات عباسی و همکاران (۲۰۰۳) و مرادزاده و همکاران (۲۰۱۴) که برای پیش‌بینی حرکت املاح در خاک و تخمین ضرائب انتشار و پخشیدگی به روش حل معکوس در خاک همگن انجام شده نیز، نتایج دو مدل MIM و CDE تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای با یکدیگر نداشته‌اند و هر دو مدل، توانائی مناسبی در پیش‌بینی حرکت املاح در خاک داشته‌اند (۲ و ۱۸). جاکوس و همکاران (۲۰۰۲)، کاربرد مدل MIM را در پیش‌بینی حرکت کلر در خاک‌های ناهمگن در مطالعات صحرائی و برآورد ضرائب انتشار و تأخیر، مناسب‌تر از مدل CDE ارزیابی کرده‌اند. در حالی‌که نتایج مدل CDE در پیش‌بینی انتقال املاح در خاک‌های ناهمگن، مطابقت خوبی با داده‌های اندازه‌گیری شده نداشته است (۹). مدل MIM به دلیل داشتن پارامترهای بیش‌تر و دشواری در تخمین آن‌ها، نسبت به مدل

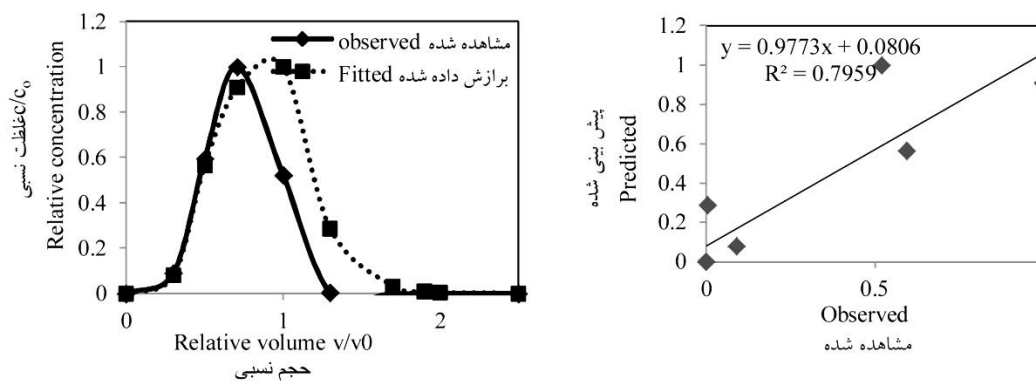
1- Constant pressure head

2- Seepage face



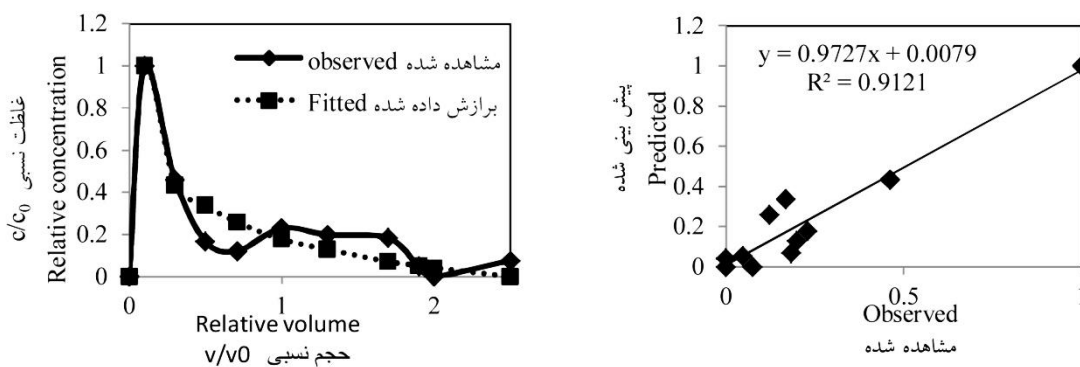
شکل ۴- شبیه سازی آبتوی یون نترات با مدل CDE.

Figure 4. Leaching simulation of nitrate ion with CDE model.



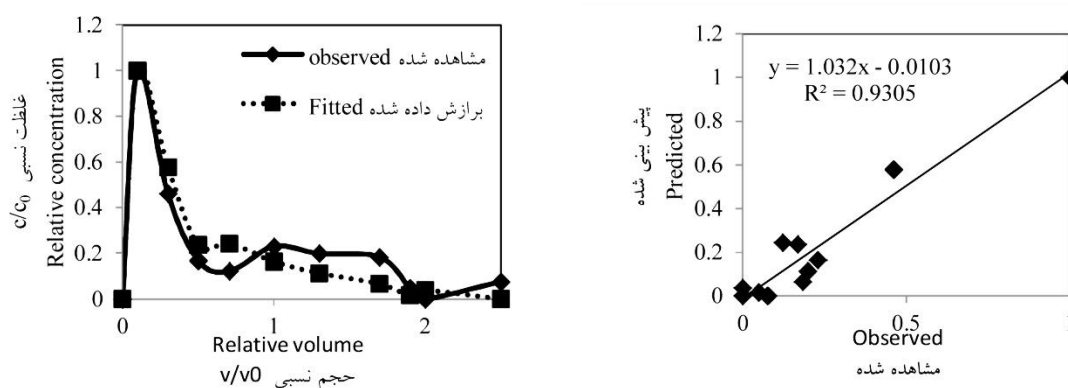
شکل ۵- شبیه سازی آبتوی یون نترات با مدل MIM.

Figure 5. Leaching simulation of nitrate ion with MIM model.



شکل ۶- شبیه سازی آبتوی یون آمونیوم با مدل CDE.

Figure 6. Leaching simulation of ammonium ion with CDE model.



شکل ۷- شبیه‌سازی آبشویی یون آمونیوم با مدل MIM.

Figure 7. Leaching simulation of ammonium ion with MIM mode.

شده است. دلیل این امر، لایه‌لایه بودن کلوئیدهای رس موجود در خاک است که در لایه‌های درونی آن‌ها، بار مثبت وجود دارد و به دلیل وجود همین بارهای مثبت، یون‌های با بار منفی می‌توانند جذب آن‌ها شوند که البته این میزان جذب نسبت به پدیده‌هایی مانند تبادل یونی و جذب خارجی، بسیار ناچیز می‌باشد. هر چه میزان اکسیدهای آهن، منگنز و مواد آلی خاک بالاتر و بافت خاک ریزتر باشد، مقدار یون بیش‌تری می‌تواند جذب اکسیدها و مواد آلی خاک شود که در این‌صورت زمان بیش‌تری برای آبشویی مورد نیاز است و ضرائب انتشار و تأخیر در خاک بالاتر می‌رود (۱۵). مقایسه این ضرائب در یون‌های نیترات و آمونیوم نشان داد که تمایل یون نیترات برای جذب داخلی به کلوئیدهای خاک بیش‌تر بوده است که در نتیجه ضریب انتشار و تأخیر بیش‌تری نسبت به یون آمونیوم داشته است.

در جدول ۴ مشخصات یون‌های نیترات و آمونیوم شامل ضرائب انتشار و تأخیر به‌دست آمده از سه روش منحنی رخنه، حداقل مربعات و هایدروس، نشان داده شده است. بین روش‌های منحنی رخنه و هایدروس با روش حداقل مربعات در تخمین ضریب انتشار یون نیترات، در سطح احتمال ۵ درصد ($P < 0.05$) اختلاف معنی‌داری وجود داشت ولی بین دو روش منحنی رخنه و حداقل مربعات در تخمین ضریب تأخیر یون نیترات، اختلاف معنی‌داری وجود نداشت. بین روش‌های مختلف در به‌دست آوردن ضرائب انتشار و تأخیر یون آمونیوم نیز اختلاف معنی‌داری در سطح احتمال ۵ درصد ($P < 0.05$) وجود نداشت. عباسی (۲۰۰۷) ضرائب انتشار آنیون‌ها را بیش از کاتیون‌های با ظرفیت مشابه عنوان کرده است (۱). در این پژوهش نیز ضرائب انتشار نیترات که یک آنیون است نسبت به ضرائب انتشار آمونیوم که یک کاتیون است با هر دو مدل CDE و MIM بیش‌تر برآورد

جدول ۴- میانگین سرعت منفذی، ضریب انتشار و ضریب تأخیر یونهای نیترات و آمونیوم حاصل از سه تکرار (اعداد داخل پرانتز انحراف معیار می باشند).

Table 4. Pore water velocity, dispersion and retardation factor of nitrate and ammonium ions values are mean of three replication with \pm SE in parentheses.

ضریب تأخیر Retardation factor		ضریب انتشار Dispersion factor			سرعت منفذی آب (ms^{-1}) Pore water velocity	یون ion
حداقل مربعات Least square	منحنی رخنه Breakthrough curve	هایدروس HYDRUS	حداقل مربعات Least square	منحنی رخنه Breakthrough curve		
4.4×10^{-1} (0.075)	4.81×10^{-1} (0.082)	1.5×10^{-1} (0.019)	9.69×10^{-2} (0.014)	1.52×10^{-1} (0.022)	0.0765 (0.025)	نیترات NO_3^-
3.74×10^{-1} (0.065)	2.4×10^{-1} (0.056)	4×10^{-2} (0.007)	4.21×10^{-2} (0.005)	5.35×10^{-2} (0.011)		آمونیوم NH_4^+

نتیجه گیری

انتشار و جذب، بررسی شد که با استفاده از داده‌های ستون خاک و با مقایسه روش‌های مختلف برای تعیین ضرائب انتشار و تأخیر یونهای نیترات و آمونیوم، نتایج این روش‌ها نزدیک به یکدیگر بود. ضرائب انتشار و تأخیر یون نیترات بیش‌تر از یون آمونیوم بوده است که نشان‌دهنده تمایل بیش‌تر یون نیترات برای جذب داخلی به کلئیدهای رس موجود در خاک می‌باشد.

برای بررسی حرکت نیترات در خاک و پیش‌بینی میزان آلودگی آب‌های زیرزمینی توسط آن، از مدل‌های تحلیلی و عددی استفاده می‌شود که کاربرد این مدل‌ها، منوط به تعیین ضرائب انتشار و تأخیر می‌باشد. روش‌های منحنی رخنه و حداقل مربعات به‌عنوان مدل تحلیلی و مدل عددی هایدروس به‌خوبی قادر به تخمین ضرائب انتشار و تأخیر می‌باشند. در این پژوهش کاربرد این مدل برای بررسی پدیده‌های

منابع

1. Abbasi, F. 2007. Advanced soil physics. Tehran University Press, 320p. (In Persian)
2. Abbasi, F., Simunek, J., Feyen, J., Van Genuchten, M.T., and Shouse, P. 2003b. Simultaneous inverse estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient field experiments: Homogeneous soil. Transactions of the ASAE. 46: 4. 1085-1095.
3. Amoozegar-Fard, A., Warrick, A.W., and Fuller, A.H. 1983. A simplified model for solute movement through soils. J. Soil Sci. 47: 1047-1049.
4. Anderson, P., and Christensen, T.H. 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. J. Soil Sci. 39: 1. 15-22.
5. Fonseca, B., Figueiredo, H., Rodrigues, J., Queiroz, A., and Tavares, T. 2011. Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study. J. Geoderma. 164: 232-237.
6. Gaganis, P., Skouras, E., Theodoropoulou, M., Tsakiroglou, C., and Burganos, V. 2005. On the evaluation of dispersion coefficients from visualization experiments in artificial porous media. J. Hydrol. 307: 1. 79-91.
7. Gove, L., Cook, C.M., Nicholson, F.A., and Beck, A.J. 2001. Movement of water and heavy metals (Zn, Cu, Pb and Ni) through sand and sandy loam amended with biosolids under steady-state hydrological conditions. J. Bioresour. Technol. 78: 171-179.

8. Inoue, M., Simunek, J., Shiozawa, S., and Hopmans, J.W. 2000. Simultaneous estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient infiltration experiments. *J. Adv. Water Resour.* 23: 677-688.
9. Jacques, D., Kim, D.J., Diels, J., Vanderborght, J., Vereecken, H., and Feyen, J. 1998. Analysis of steady-state chloride transport through two heterogeneous field soils. *Water Resources Research.* 34: 10. 2539-2550.
10. Jacques, D., Simunek, J., Timmerman, A., and Feyen, J. 2002. Calibration of Richards' and convection-dispersion equations to field-scale water flow and solute transport under rainfall conditions. *J. Hydrol.* 259: 15-31.
11. Kool, J., Parker, J., and Van Genuchten, M.T. 1987. Parameter estimation for unsaturated flow and transport models-a review. *J. Hydrol.* 91: 3. 255-293.
12. Liu, C.L., Chang, T.W., Wang, M.K., and Huang, C.H. 2006. Transport of cadmium, nickel, and zinc in Taoyuan red soil using one-dimensional convective-dispersive model. *J. Geoderma.* 131: 181-189.
13. Minasny, B., and Perfect, E. 2004. Solute adsorption and transport parameters. *J. Dev. Soil Sci.* 30: 195-224.
14. Misra, C., and Mishra, B.K. 1977. Miscible displacement of nitrate and chloride under field conditions. *J. Soil Sci. Soc. Amer.* 4: 496-499.
15. Mochoge, B. 1984. Simulation of nitrate movement in undisturbed soil columns. *J. Agriculture, ecosystems & environment.* 11: 2. 105-115.
16. Moradzadeh, M., Moazed, H., and Sayyad, Gh. 2012. Dynamic sorption of ammonium in a sandy loam soil treated with zeolite and assessing equation of convection-dispersion and mobile-immobile models. *J. Agric. Technol. Sci.* 16: 62. 163-175. (In Persian)
17. Moradzadeh, M., Moazed, H., and Sayyad, Gh. 2013. Simulation of nitrate ion leaching in a sandy loam soil treated with zeolite. *J. Water Soil Sci.* 23: 1. 95-107. (In Persian)
18. Moradzadeh, M., Moazed, H., Sayyad, G., and Khaledian, M. 2014. Transport of nitrate and ammonium ions in a sandy loam soil treated with potassium zeolite-Evaluating equilibrium and non-equilibrium equations. *Acta Ecologica Sinica.* 34: 6. 342-350.
19. Mirza, M., Hosseini, M., and Shirdast, M. 2006. Assessing the trend of nitrogen movement and its leaching rate in a soil column from different source of nitrate. National symposium on soil. Environment & sustainable development. 16-17 Nov. Tehran University. (In Persian)
20. Nakhaei, M., and Šimunek, J. 2014. Parameter estimation of soil hydraulic and thermal property functions for unsaturated porous media using the HYDRUS-2D code. *J. Hydrol. Hydromech.* 62: 1. 7-15.
21. Šimunek, J., Van Genuchten, M.T., and Šejna, M. 2012. HYDRUS: model use, calibration, and validation. *Tansac Asabe,* 55: 4. 1261-1274.
22. Singh, S. 2002. Estimating dispersion coefficient and porosity from soil-column tests. *J. Environ. Engin.* 128: 1095-1099.
23. Tafteh, A., and Sepaskhah, A.R. 2012. Application of HYDRUS-1D model for simulating water and nitrate leaching from continuous and alternate furrow irrigated rapeseed and maize fields. *J. Agric. Water Manage.* 113: 19-29.
24. Van Genuchten, M.Th., and Wierenga, P.J. 1986. Solute dispersion coefficients and retardation factors. No. 9, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.
25. Van Genuchten, M.Th. 1980. Determining transport parameters from solute displacement experiments. Research Report No. 118, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.
26. White, R. 1985. A model for nitrate leaching in undisturbed structured clay soil during unsteady flow. *J. Hydrol.* 79: 1. 37-51.
27. Zhi-Ming, Q., Shao-Yuan, F., and Helmers, M.J. 2012. Modeling Cadmium Transport in Neutral and Alkaline Soil Columns at Various Depths. *J. Pedosphere.* 22: 3. 273-282.



Simulation of nitrate and ammonium ions leaching in a sandy loam soil using analytical and numerical models

*M. Kafil¹, H. Moazed² and M. Moradzadeh³

¹Ph.D. Student, Dept. of Irrigation and Drainage, Shahid Chamran University of Ahvaz,

²Professor, Dept. of Irrigation and Drainage, Shahid Chamran University of Ahvaz,

³Ph.D., Dept. of Irrigation and Drainage, Shahid Chamran University of Ahvaz

Received: 12.27.2016; Accepted: 05.09.2018

Abstract

Background and Objectives: Aquifers are vulnerable to pollution from industrial and agricultural activities, the share of the agricultural sector is higher than the rest. Nitrogen fertilizers have the highest consumption in agriculture. Nitrate ion with negative charge is not absorbed by soil particles; therefore, it is subjected to surface and ground water leaching which is more intensive in sandy loam. Analytical and numerical models are used to investigate nitrate transport between soil and groundwater and its effect on groundwater contamination. The application of these models depends on the determination of dispersion and retardation factors. Therefore, quantitative estimation of these factors is necessary to solve the problems related to solute and metal transport in the soil. The parameters were estimated by comparing laboratory and field data versus theoretical ones. The objective of this study is to determine dispersion and retardation factors of nitrate and ammonium ions with three different methods including breakthrough curve (BTC), least square and HYDRUS models in a saturated sandy loam soil.

Materials and Methods: The study was conducted in the soil columns of 50 centimeter and 10.5 diameter with three replications. Before leaching, ammonium nitrate fertilizer was added to soil columns with concentration of 10 g per liter. Concentration of nitrate and ammonium in leached water at the end of soil column with time, commonly known as the breakthrough curve (BTC), is determined. BTC as the first method, resulting from a step input of solute is often of sigmoidal shape and the dispersion and retardation factors are determined with this curve. The second method was least square one. In this method an error function model that fits to a breakthrough curve is presented with two unknown parameters. The parameters can be estimated by using laboratory data and a least square method. The last method is HYDRUS model. In HYDRUS model, the convection-dispersion and mobile-immobile models through inverse modeling were used to estimate the parameters.

Results: Dispersion and retardation factors for nitrate ion were in the range of 0.09-0.15 and 0.44-0.48 and for ammonium ion were in the range of 0.042-0.053 and 0.24-0.37, respectively.

Conclusion: For quick and accurate estimation of dispersion and retardation factors from a soil column data, three methods were used in this study. The models applied in this study have almost identical results in estimating dispersion and retardation factors. The nitrate ion has been absorbed into the soil particles more than ammonium ion and consequently has a lower dispersion and retardation factors and less leaching than ammonium ion.

Keywords: Ammonium nitrate, BTC, Dispersion factor, Retardation factor

* Corresponding Author; Email: m-kafil@phdstu.scu.ac.ir

Arci