

## شبیه‌سازی حرکت فلوراید در یک خاک آهکی با استفاده از مدل HYDRUS-1D

الهام چاوشی<sup>۱\*</sup>، مجید افیونی<sup>۲</sup> و محمدعلی حاج عباسی<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۵/۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۲)

### چکیده

حرکت فلوراید به سمت آب‌های زیرزمینی و مصرف آب‌های زیرزمینی با مقادیر زیاد فلوراید، سلامت میلیون‌ها نفر از مردم در نقاط مختلف دنیا را به مخاطره انداخته است. لذا این مطالعه با هدف بررسی حرکت فلوراید و شبیه‌سازی آن با استفاده از مدل HYDRUS-1D در یک خاک آهکی در اصفهان انجام شد. این پژوهش در لایسیمترهایی در مزرعه تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. تیمارهای اعمال شده شامل دو غلظت ۳۱۸ و  $635 \text{ mg kg}^{-1}$  فلوراید بود. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و غلظت فلوراید محلول و کل خاک در طول دوره آزمایش، اندازه‌گیری شد. نتایج این پژوهش نشان‌دهنده حرکت فلوراید در نیم‌رخ خاک آهکی منطقه بود که علت آن را می‌توان به pH زیاد خاک و نیروی دافعه حاصل از بارهای منفی رس‌ها نسبت داد. حداکثر عمق انتقال فلوراید ۴۰ سانتی‌متری بود ولی بیشترین غلظت آن، در ۱۰ سانتی‌متر اول خاک مشاهده شد. مقادیر ضرایب همبستگی بین غلظت فلوراید محلول اندازه‌گیری و شبیه‌سازی شده در سطح یک درصد معنی‌دار بود و تفاوت میزان t-value در مقایسه با t جدول معنی‌دار نبود که نشان‌دهنده پیش‌بینی قابل قبول غلظت فلوراید محلول به‌وسیله مدل می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فلوراید، مدل، HYDRUS-1D، خاک آهکی

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)

۲. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: chavoshie@yahoo.com

## مقدمه

با توسعه صنعت و کشاورزی، آلاینده‌های مختلف باعث آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی شده و سلامت انسان را به مخاطره انداخته‌اند. در بین انواع آلاینده‌ها، آلودگی فلوراید به‌عنوان یکی از مشکلات مهم زیست محیطی مورد توجه قرار گرفته است. فلوراید سیزدهمین عنصر فراوان در پوسته زمین و یک عنصر ضروری برای سلامت انسان است. منبع مهم ورود فلوراید به خاک، هوادیدگی شیمیایی برخی کانی‌های حاوی F از جمله فلوریت، آپاتیت، بیوتیت و توپاز و سنگ‌های حاوی آنها نظیر گرانیت، بازالت و شیل است (۵). فعالیت برخی صنایع نظیر کارخانه‌های ذوب آلومینیوم، تولید فولاد و آب فلز کاری و استفاده از کودهای فسفاته در زمین‌های کشاورزی از دیگر منابع مهم ورود فلوراید به خاک هستند (۵).

توزیع فلوراید در پروفیل خاک تابعی از پروسه‌های تشکیل خاک، درجه هوادیدگی و مقدار رس است (۵). علاوه بر این عوامل، فاکتورهای زیادی نظیر pH خاک، قدرت یونی، ماده آلی و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم در حلالیت فلوراید و حرکت آن به آب‌های زیرزمینی مؤثرند (۵). فاروگی و همکاران (۸) بیان داشتند که افزایش pH خاک نقش مهمی در حرکت فلوراید در خاک و افزایش غلظت آن در آب‌های زیرزمینی دارد (حد مجاز غلظت فلوراید در آب ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر است). و استفاده از این آب برای آشامیدن باعث ایجاد فلوروسیس دندان و استخوان می‌شود.

با توجه به خصوصیات شیمیایی ویژه فلوراید بیشتر مطالعات انجام شده در زمینه جذب و واجذب آن می‌باشد (۹)، ۱۰ و ۱۵) درحالی‌که گزارشات نشان می‌دهد که فلوراید به‌ویژه در نواحی خشک دنیا از خاک زهکشی شده و به سمت آب‌های زیرزمینی حرکت می‌کند و بیشترین غلظت آن در مناطق خشک دنیا مشاهده می‌شود (۲۱). با این وجود مطالعات بسیار محدودی در زمینه حرکت آن در خاک صورت گرفته است.

از طرفی ردیابی یک عنصر یا ترکیب در خاک بسیار دشوار،

وقت‌گیر و پرهزینه است زیرا بخشی از این مواد ممکن است رسوب کند، بخشی جذب کانی‌ها و مواد آلی خاک شده و قسمتی از آن تحت تأثیر فرآیندهای شیمیایی یا زیستی قرار گرفته و تجزیه شود و یا از شکلی به شکل دیگر تبدیل شود. از این رو پژوهشگران مدل‌هایی را برای بررسی حرکت املاح در خاک طراحی نموده و توسعه داده‌اند. از جمله این مدل‌ها نرم‌افزار HYDRUS-1D است که به‌منظور شبیه‌سازی حرکت آب، املاح و حرارت در محیط‌های متخلخل در شرایط اشباع و غیراشباع ارائه شده است. نرم‌افزار HYDRUS-1D با استفاده از حل عددی معادلات ریچاردز و انتقال-پخشیدگی املاح (CDE) به روش اجزا محدود جریان آب و املاح را پیش‌بینی می‌کند. در این مدل شرایط مختلف اولیه و مرز ورودی و خروجی آب و املاح در نظر گرفته می‌شود. نرم‌افزار HYDRUS-1D با استفاده از فن‌آوری تخمین پارامتر مارکوارت-لونبرگ و به‌صورت معکوس می‌تواند پارامترهای هیدرولیکی خاک و ویژگی‌های جذب، نگهداری و انتقال نمک را تخمین زده و بهینه‌سازی کند (۱۸).

به‌طورکلی پژوهش‌های زیادی در زمینه شبیه‌سازی حرکت عناصر با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-1D انجام شده است. برای نمونه قادرمزی از نرم‌افزار HYDRUS-1D و از مدل تعادلی برای شبیه‌سازی حرکت سرب، روی و نیترات در یک مزرعه تیمار شده با لجن فاضلاب، استفاده کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که مدل برازش خوبی برای پیش‌بینی حرکت روی در شرایط مزرعه دارد. ضریب تبیین بین داده‌های مشاهده‌ای و محاسبه شده توسط مدل در این مطالعه ۰/۸۵ و در سطح یک درصد معنی‌دار بود. اما برازش مناسبی توسط مدل برای پیش‌بینی حرکت سرب و نیترات در شرایط مزرعه به‌دست نیامد (۱). مرادی با شبیه‌سازی حرکت کادمیم در یک خاک آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-1D به این نتیجه رسید که این مدل برازش مناسبی برای پیش‌بینی حرکت کادمیم در خاک دارد (۳). مرادی حرکت برمید را نیز در موقعیت‌های مختلف شیب با استفاده از

### پیاده کردن طرح

به منظور بررسی حرکت فلوراید در خاک از هفت لایسیمتر با ابعاد  $1 \times 1 \times 1$  مترمکعب استفاده گردید. آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با تکرارهای نامساوی انجام شد. در برخی موارد به دلیل در اختیار نبودن مواد آزمایشی کافی، امکان داشتن تعداد تکرار برابر برای همه تیمارها وجود ندارد. پس طرح به صورت نامتعادل اجرا می‌شود. در این پژوهش نیز به دلیل محدودیت در تعداد لایسیمترها برای تیمار شاهد از یک تکرار و برای دو تیمار دیگر از سه تکرار استفاده شد. این لایسیمترها در مزرعه نصب شدند. برای ساخت لایسیمترها ابتدا لایه‌هایی از خاک مزرعه با ضخامت ۱۰ سانتی‌متر از اعماق صفر تا ۱۰، ۱۰-۲۰، ۲۰-۳۰، ۳۰-۴۰، ۴۰-۵۰، ۵۰-۶۰، ۶۰-۷۰، ۷۰-۸۰، ۸۰-۹۰ و ۹۰ تا ۱۰۰ سانتی‌متری خاک برداشته شد. پس از نصب لایسیمترها ابتدا لایه‌ای از شن برای سهولت زهکشی در کف لایسیمترها ریخته شد و سپس لایه‌های خاک به همان ترتیب اولیه در لایسیمترها ریخته و متراکم شد. بعد از نصب در طول سه ماه آبیاری انجام شد تا خاک در اثر فرایندهای تر و خشک شدن به حالت اول برگردد. سه ماه پس از نصب لایسیمترها تیمارها اعمال گردید. تیمارهای اعمال شده شامل دو غلظت  $318 \text{ kg}^{-1}$  و  $635 \text{ mg kg}^{-1}$  فلوراید بود. انتخاب این دو عدد بر مبنای ۵٪ و یک برابر حد مجاز ارائه شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) می‌باشد (۲۲). برای اعمال این تیمارها فلوراید سدیم (NaF) به صورت محلول روی سطح خاک پاشیده شد. میزان فلوراید افزوده شده در تیمار اول و دوم به ترتیب ۱ و  $2/2$  میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بود. مدت زمان انجام آزمایش ۱۲۵ روز در نظر گرفته شد. تعیین میزان آب آبیاری با استفاده از روش بیلان آبی انجام شد. بدین صورت که با محاسبه میزان تبخیر و تعرق روزانه با استفاده از معادله فائو-پنمن-ماتیس، حجم آب مورد نیاز برای تبخیر و تعرق به دست آمد. سپس این حجم بر راندمان آبیاری که در این مطالعه ۸۵٪ در نظر گرفته شد، تقسیم گردید تا مقدار آب آبیاری به دست آید. زمان آبیاری براساس دور ثابت سه روزه

نرم‌افزار HYDRUS-1D شبیه‌سازی کرده و گزارش نمود که مدل در موقعیت پایه شیب پیش‌بینی خوبی از غلظت برمید دارد. برآورد مدل از حرکت برمید در موقعیت پایه شیب نسبت به سایر موقعیت‌های شیب، بیشتر بود و ضریب تبیین  $0/9$  بین مقادیر مشاهده‌ای و مقادیر شبیه‌سازی شده توسط مدل در این موقعیت شیب مشاهده شد (۳). صیاد (۲) حرکت سرب، کادمیم، مس و روی را در یک خاک آهکی با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-1D شبیه‌سازی و مشاهده کرد که این مدل برآورد خوبی از حرکت این فلزات در خاک دارد. ژاکس و همکاران (۱۱) حرکت فلزات سنگین نظیر کادمیم، روی و سرب را در ستون‌های خاک با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-1D شبیه‌سازی کردند و برآورد قابل قبولی از حرکت فلزات توسط مدل به دست آوردند. بیشتر پژوهش‌های انجام شده در زمینه کارایی نرم‌افزار HYDRUS-1D در زمینه حرکت فلزات سنگین می‌باشد. اما تاکنون پژوهشی در زمینه حرکت فلوراید در یک خاک آهکی و شبیه‌سازی حرکت این عنصر با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-1D یا سایر مدل‌ها انجام نشده است. از این رو این پژوهش با هدف بررسی حرکت فلوراید در یک خاک آهکی و شبیه‌سازی این حرکت با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-1D انجام شد.

### مواد و روش‌ها

#### ویژگی‌های منطقه مورد بررسی

این پژوهش در مزرعه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان (لورک) انجام شد. این منطقه در ۴۰ کیلومتری جنوب غربی اصفهان در عرض جغرافیایی ۳۲ درجه و ۳۲ دقیقه شمالی و طول جغرافیایی ۵۱ درجه و ۲۳ دقیقه شرقی واقع شده است. میانگین بارندگی و میانگین دمای سالانه منطقه به ترتیب ۱۴۰ میلی‌متر و  $14/5$  درجه سلسیوس است. خاک مورد آزمایش جزء تحت گروه تیپیک هاپل آرچید (Typic Haplargid) و در سری خاک خمینی شهر قرار می‌گیرد (۱).

در نظر گرفته شد. آبیاری سطحی با استفاده از یک لوله پلی اتیلنی به قطر ۴۰ میلی متر از طریق یک تانکر آب مستقر در محل انجام شد.

### نمونه برداری

پیش از اعمال تیمارها نمونه‌هایی از لایه‌های صفر تا ۱۰، ۱۰-۲۰، ۲۰-۳۰، ۳۰-۴۰، ۴۰-۵۰، ۵۰-۶۰، ۶۰-۷۰، ۷۰-۸۰، ۸۰-۹۰ و ۹۰ تا ۱۰۰ سانتی متری خاک از مکان نصب لایسیمترها برداشته شد. نمونه‌ها جهت تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی به آزمایشگاه منتقل شد. در پایان دوره آزمایش نیز نمونه‌هایی از همان اعماق خاک برداشته شد و به آزمایشگاه منتقل شد. حجم زه آب خروجی از لایسیمترها نیز دوبار در هفته (حدود سه روز بعد از هر آبیاری) اندازه‌گیری شده و سپس نمونه‌هایی از زه آب برای تعیین غلظت فلوراید موجود در آن به آزمایشگاه منتقل شد. همچنین در طول دوره آزمایش، مقدار رطوبت خاک با استفاده از دستگاه TDR در اعماق ۲۵، ۵۰ و ۷۵ سانتی متری یک بار در هفته اندازه‌گیری گردید.

### تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی

نمونه‌های خاک ابتدا خشک گردیده و از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. سپس بافت خاک به روش هیدرومتر (۶)، pH و EC به ترتیب توسط pH متر مدل ۶۲۰ مترام و هدایت‌سنج مدل ۶۴۴ مترام در عصاره با نسبت ۱:۵، کربنات و بیکربنات توسط تیتراسیون با اسید کلریدریک (۱۴) و کربن آلی به روش سوزاندن تر (۲۰) اندازه‌گیری شدند. همچنین فلوراید محلول در آب به روش پتانسیومتری (۷) و فلوراید کل به روش هضم هیدروکسید سدیم (۱۳) اندازه‌گیری شدند.

### اندازه‌گیری، تخمین و بهینه‌سازی پارامترهای لازم برای مدل‌سازی

در این مرحله پارامترهای لازم برای مدل‌سازی حرکت فلوراید در خاک با استفاده نرم‌افزار HYDRUS-ID اندازه‌گیری شدند.

این پارامترها شامل اندازه‌گیری هدایت هیدرولیکی اشباع با روش بار ثابت آبی بر روی نمونه‌های دست نخورده، چگالی ظاهری با استفاده از روش کلوخه و پارافین، جذب و واجذب فلوراید و هم‌دماهای جذب و واجذب فلوراید با استفاده از نرم‌افزار Curve expert 1.3 (۵ و ۱۳) و منحنی مشخصه رطوبتی خاک با استفاده از دستگاه صفحه فشار (Pressure plate) تحت فشارهای ۰/۱۵، ۰/۳، ۱، ۲، ۴، ۷، ۱۰ و ۱۵ بار می باشند. مقادیر برخی از پارامترهای مورد نیاز نظیر ضریب پراکنش هیدرودینامیک و انتشارپذیری (Dispersivity) از سایر منابع به دست آمد (۱۲).

همچنین برای محاسبه تبخیر و تعرق از برنامه REF-ET (Reference Evapotranspiration Calculator) (۴) استفاده شد. داده‌های ورودی این نرم‌افزار شامل سرعت باد، ساعات آفتابی، دمای کمینه و بیشینه هوا و خاک، رطوبت نسبی و بارش است. در این مطالعه از آمار داده‌های ایستگاه هواشناسی نجف‌آباد استفاده شد. این داده‌ها وارد مدل REF-ET شده و مقدار تبخیر با استفاده از نشریه ۵۶ فائو- پنمن- ماننیس تعیین گردید. برای تخمین اولیه پارامترهای ون گنوختن  $r, s, n$  و در معادلات توابع هیدرولیکی خاک و منحنی‌های  $K(h)$  و  $D(h)$  نیز از برنامه‌های RETC و ROSETTA استفاده شد. به این صورت که از معادله ون گنوختن (۱۹۸۰) به منظور برآورد رابطه بین رطوبت و مکش خاک و از معادله معلم (۱۹۷۶) به منظور برآورد رابطه بین مکش و هدایت هیدرولیکی خاک استفاده شد. ابتدا با توجه به درصد شن، درصد سیلت، درصد رس، چگالی ظاهری و رطوبت خاک در مکش‌های ۳۳ و ۱۵۰۰ کیلوپاسکال برای تمام عمق‌ها تخمین اولیه‌ای از پارامترهای معادله ون گنوختن ( $r, s, n$ ) در نظر گرفته شد. برای این منظور از نرم‌افزار ROSETTA که به نرم‌افزار RETC لینک شده است، استفاده گردید. سپس با استفاده از برنامه RETC مدل ون گنوختن را بر منحنی رطوبتی به دست آمده از عمق‌های مختلف نیم‌رخ خاک برآزش داده و مقادیر بهینه‌سازی شده پارامترهای ون گنوختن به دست آمد. در مرحله بعد مقادیر دقیق

جدول ۱. برخی از ویژگی‌های خاک مطالعاتی واقع در مزرعه لورک

HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq l <sup>-1</sup> )	EC (1/5) (dSm <sup>-1</sup> )	pH (1/5)	درصد آهک	درصد ماده آلی	درصد رس	درصد سیلت	بافت خاک	عمق خاک (سانتی‌متر)
۳/۶	۰/۲۱	۸/۲	۳۸/۳	۰/۷	۳۶/۷	۴۸/۳	SiCL	۰-۳۰
۳/۶	۰/۱۶	۸/۳	۳۷	۰/۶	۳۹	۴۳	SiCL	۳۰-۶۰

SiCL: Silty Clay Loam

### آنالیز حساسیت

آنالیز حساسیت به دو روش ساده و مونت کارلو انجام می‌شود (۱۶) که در این تحقیق از روش ساده برای تعیین حساسیت پارامترهای ورودی نرم‌افزار HYDRUS-1D در پیش‌بینی حرکت فلوراید در خاک استفاده گردید. به این ترتیب که پارامترهای ورودی مدل شامل درصد رطوبت باقیمانده، درصد رطوبت اشباع، پارامتر  $n$ ، هدایت هیدرولیکی اشباع به ترتیب ۱۰، ۲۵ و ۵۰ درصد کاهش و افزایش یافتند و درصد تغییرات غلظت فلوراید کل و فلوراید محلول خاک پیش‌بینی شده توسط مدل، در لایه‌های ۱۰-۰، ۲۰-۱۰، ۳۰-۲۰، ۴۰-۳۰، ۵۰-۴۰، ۶۰-۵۰، ۷۰-۶۰، ۸۰-۷۰، ۹۰-۸۰ و ۱۰۰-۹۰ سانتی‌متری خاک تعیین گردید.

### نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه گردیده است.

برآورد پارامترهای هیدرولیکی خاک با استفاده از نرم‌افزار RETC مقادیر بهینه‌سازی شده پارامترهای ون‌گنوختن در جدول ۲ ارائه شده است.

### حرکت فلوراید در خاک

شکل‌های ۱ و ۲ غلظت فلوراید محلول و فلوراید کل خاک را ۱۲۵ روز بعد از افزودن دو غلظت ۳۱۸ (تیمار اول) و

این پارامترها با استفاده از مدل HYDRUS-1D و با استفاده از مدل‌سازی معکوس تعیین گردیدند. برای انجام محاسبات آماری و رسم منحنی‌ها از نرم‌افزارهای SPSS 16، Excel 2007 و SAS 9.1 استفاده گردید.

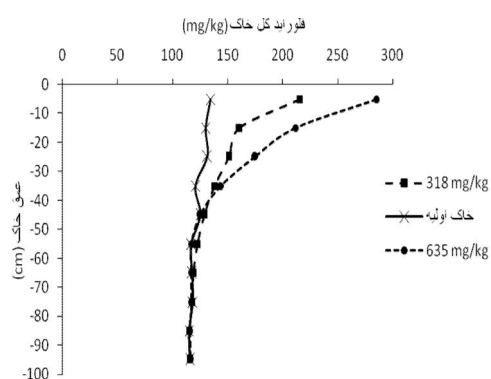
### برآزش نرم‌افزار

برای شبیه‌سازی حرکت فلوراید در خاک از نرم‌افزار HYDRUS-1D نسخه ۴ استفاده گردید. از این مدل برای شبیه‌سازی روند تغییرات غلظت فلوراید محلول و فلوراید کل خاک در لایسیمترهایی به عمق یک متر و تیمار شده با غلظت‌های ۳۱۸ و  $635 \text{ mg kg}^{-1}$  فلوراید استفاده شد. در این پژوهش از مدل تخلخل ساده و معادله ون‌گنوختن - معلم برای برآورد ویژگی‌های هیدرولیکی خاک استفاده شد. همچنین شرایط اولیه خاک شامل غلظت  $1 \text{ mg L}^{-1}$  برای فلوراید محلول، غلظت  $134 \text{ mg kg}^{-1}$  برای لایه اول و  $115 \text{ mg kg}^{-1}$  برای لایه آخر برای فلوراید کل و رطوبت اولیه خاک ۰/۱۵ در نظر گرفته شد. ۱۰ لایه خاک تعریف شد. شرایط مرزی بالایی و پائینی برای جریان آب به ترتیب، شرایط مرزی اتمسفری با لایه سطحی (Atmospheric boundary condition with surface layer) و زهکشی آزاد (Free drainage) در نظر گرفته شد. شرایط مرزی بالایی و پائینی برای انتقال نمک concentration flux boundary condition و zero concentration gradient در نظر گرفته شد. شرایط مرزی بالایی و پائینی برای انتقال املاح به ترتیب concentration boundary condition و zero concentration gradient در نظر گرفته شد.

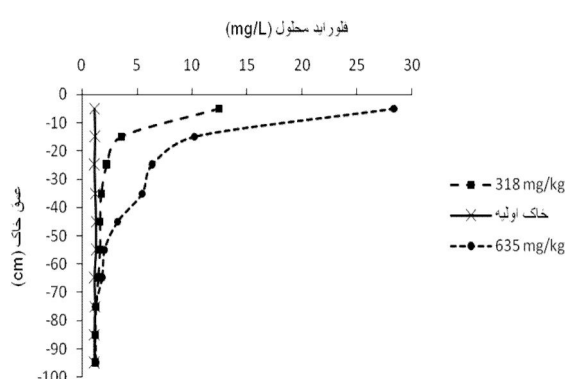
جدول ۲. پارامترهای هیدرولیکی خاک و نتایج آماری به دست آمده از برازش نرم افزار RETC بر اطلاعات منحنی

رطوبتی نیم‌رخ خاک بررسی شده

متغیر	مقدار به دست آمده از برنامه RETC	فاصله اطمینان ۹۵ درصد		مقدار به دست آمده در آزمایشگاه	R <sup>۲</sup>
		حد پائین	حد بالا		
$\theta_r$ (cm <sup>۳</sup> cm <sup>-۳</sup> )	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۱۳	-	۰/۹۸ <sup>xx</sup>
$\theta_s$ (cm <sup>۳</sup> cm <sup>-۳</sup> )	۰/۴۳	۰/۴۲	۰/۴۵	۰/۴۳	
(cm <sup>-۱</sup> )	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۱۲	-	
n	۱/۰۸	۰/۴	۱/۴	-	



شکل ۲. غلظت فلوراید کل ۱۲۵ روز بعد از افزودن ۳۱۸ و ۶۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم فلوراید به خاک



شکل ۱. غلظت فلوراید محلول ۱۲۵ روز بعد از افزودن ۳۱۸ و ۶۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم فلوراید به خاک

جمع گردید. همچنین غلظت فلوراید موجود در زهاب در حجم آن ضرب گردید تا به واحد جرم تبدیل شود (جدول ۳). فلوراید زه‌آب در طول ۱۲۵ روز دوره آزمایش در تیمار ۳۱۸ و  $635 \text{ mg kg}^{-1}$ ، حدود ۰/۲ درصد میزان فلوراید وارد شده به لایسیمترها به صورت نمک و در آب آبیاری بود. این نتایج با نتایج تریسی و همکاران (۱۹۸۴) هماهنگی دارد. این محققان دریافتند که کمتر از ۲ درصد از فلوراید بکار رفته در لایسیمترهای مورد مطالعه آنها، بعد از ۳۳۰ روز آزمایش، از طریق زه‌آب خارج شده است (۱۹).

#### واسنجی مدل

در این مرحله مقادیر پارامترهای ورودی نرم‌افزار HYDRUS-1D با استفاده از غلظت فلوراید و رطوبت حجمی

$635 \text{ mg kg}^{-1}$  (تیمار دوم) فلوراید به خاک را نشان می‌دهد. بیشترین غلظت فلوراید محلول و کل در هر دو غلظت افزوده شده (۳۱۸ و  $635 \text{ mg kg}^{-1}$ ) در پایان دوره آزمایش‌ها در ۱۰ سانتی‌متر اول خاک مشاهده شد. همچنین کاهش غلظت فلوراید با افزایش عمق خاک مشاهده می‌گردد. غلظت اولیه فلوراید محلول در خاک حدود  $1/1 \text{ mg L}^{-1}$  بود و این غلظت در تمام طول نیم‌رخ نسبتاً یکسان بود. با افزودن تیمار اول فلوراید به خاک، غلظت فلوراید محلول تا عمق ۳۵ سانتی‌متری خاک افزایش زیادی داشت. از عمق ۳۵ تا ۱۰۰ سانتی‌متری خاک افزایش کمی وجود داشت و شدت آن نسبتاً ثابت شد.

برای محاسبه بیلان جرمی، غلظت فلوراید در هر لایه از خاک، در جرم آن ضرب شد تا غلظت به واحد جرم تبدیل شود و در نهایت جرم فلوراید در لایه‌های مختلف با همدیگر

جدول ۳. موازنه جرمی یا بیلان فلوراید کل در لایسیمتر

تیمار	غلظت اولیه فلوراید کل خاک در لایسیمتر (mg)	غلظت فلوراید افزوده شده به خاک (mg)	غلظت فلوراید کل خاک در انتهای آزمایش در لایسیمتر (mg)	غلظت کل فلوراید در زهاب (mg)	میزان خطا (mg)
۳۱۸ mg kg <sup>-1</sup>	۱۷۱۶۹۴/۶	۲۲۲۶۰	۱۹۳۹۲۱	۳۰/۶۸	۲/۹۲
۶۳۵ mg kg <sup>-1</sup>	۱۷۰۲۱۴/۵	۴۴۴۵۰	۲۱۳۵۱۹/۶۷	۴۷/۹	۱۰۹۶/۹

جدول ۴. مقایسه آماری مقدار رطوبت اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده در پروفیل خاک به وسیله نرم‌افزار HYDRUS-1D

تیمار	عمق خاک	RMSE (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	R	t-value
فلوراید محلول (تیمار ۳۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)	۲۵ سانتی‌متری	۰/۰۱	*۰/۸۳	-۱/۹۱
	۵۰ سانتی‌متری	۰/۱۵	*۰/۷۲	-۱/۵
	۷۵ سانتی‌متری	۰/۰۰۳	*۰/۷۳	-۱/۵۳
فلوراید محلول (تیمار ۶۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)	۲۵ سانتی‌متری	۰/۰۰۲	*۰/۷۶	۱/۲
	۵۰ سانتی‌متری	۰/۰۰۰۱	*۰/۸۱	۰/۴۴
	۷۵ سانتی‌متری	۰/۰۰۰۰۶	*۰/۷۲	۰/۲۴
فلوراید کل (تیمار ۳۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)	۲۵ سانتی‌متری	۰/۰۰۴	*۰/۸۴	-۰/۵۳
	۵۰ سانتی‌متری	۰/۰۰۵	**۰/۹۴	-۵/۶
	۷۵ سانتی‌متری	۰/۰۰۶	**۰/۸۶	۱/۸۹
فلوراید کل (تیمار ۶۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)	۲۵ سانتی‌متری	۰/۰۰۴	*۰/۸۴	-۰/۴۱
	۵۰ سانتی‌متری	۰/۰۰۵	**۰/۹۴	-۰/۳۷
	۷۵ سانتی‌متری	۰/۰۰۶	**۰/۸۶	۰/۴۳

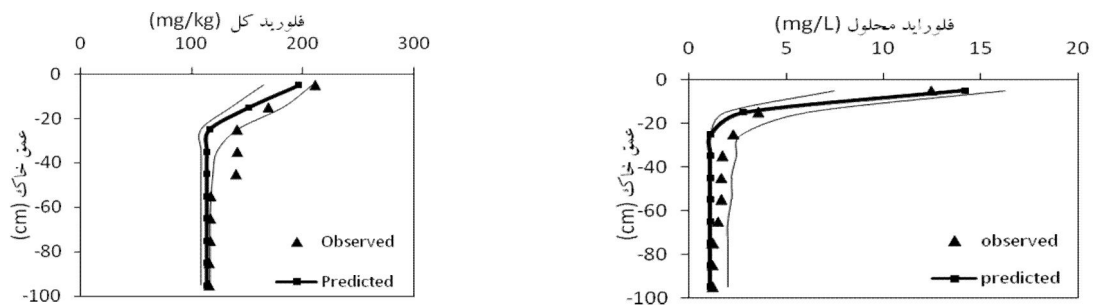
با t جدول معنی‌دار نگردید.

مقادیر پارامترهای ورودی بهینه شده در این مرحله برای تیمارهای ۳۱۸ و ۶۳۵ mg kg<sup>-1</sup> فلوراید در جدول ۵ ارائه گردیده است. مقایسه پارامترهای هیدرولیکی بهینه شده توسط مدل نشان می‌دهد اختلاف معنی‌داری در این پارامترها بین تیمارهای مختلف وجود ندارد. مقایسه پارامترهای انتقال املاح بهینه شده توسط مدل نیز نشان می‌دهد که مقادیر ضریب توزیع (K<sub>f</sub>) به دست آمده توسط مدل برای شبیه‌سازی فلوراید محلول نزدیک به واقعیت بوده در حالی که مقادیر به دست آمده توسط مدل برای فلوراید کل، کوچک‌تر از واقعیت است. ضریب نمایی جذب ( ) در تیمارهای مختلف، فاقد تفاوت معنی‌دار است.

اندازه‌گیری شده بهینه گردید. برای این کار از روش مدل‌سازی معکوس استفاده شد. نرم‌افزار HYDRUS-1D برای مدل‌سازی از روش غیرخطی مارکوارت-لونیبرگ استفاده می‌کند. اساس این روش به حداقل رساندن تابع هدف به وسیله یک الگوریتم حداقل مربعات وزنی است. نتایج شبیه‌سازی میزان رطوبت حجمی خاک نشان داد که مدل توانسته به خوبی روند تغییرات رطوبت خاک را شبیه‌سازی کند. جدول ۴ مقادیر ضرایب همبستگی، RMSE و t-value بین رطوبت‌های پیش‌بینی شده توسط مدل و رطوبت‌های اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد. ضرایب همبستگی بین نقاط مشاهده‌ای و نقاط پیش‌بینی شده در سطح ۵ درصد معنی‌دار است. میزان t-value نیز در مقایسه

جدول ۵. مقادیر بهینه شده پارامترهای ورودی نرم افزار HYDRUS-1D

پارامترهای بهینه شده	فلوراید محلول - ۳۱۷ میلی گرم بر کیلوگرم	فلوراید محلول - ۶۳۵ میلی گرم بر کیلوگرم	فلوراید کل - ۳۱۷ میلی گرم بر کیلوگرم	فلوراید کل - ۶۳۵ میلی گرم بر کیلوگرم
$s \text{ (cm}^3 \text{ cm}^{-3}\text{)}$	۰/۴۸ (۰/۳۷-۰/۵۷)	۰/۴ (۰/۳۵-۰/۶)	۰/۴۲ (۰/۳۷-۰/۵۸)	۰/۴۳ (۰/۳۷-۰/۵۴)
$r \text{ (cm}^3 \text{ cm}^{-3}\text{)}$	۰/۰۸ (۰/۰۵-۰/۱۲)	۰/۰۸ (۰/۰۵-۰/۱)	۰/۰۸ (۰/۰۴-۰/۱۴)	۰/۰۶ (۰/۰۳-۰/۱۱)
$\text{(cm}^1\text{)}$	۰/۰۳۷ (۰/۳-۰/۱)	۰/۰۳۷ (۰/۳-۰/۱)	۰/۰۰۹ (۰/۰۱-۰/۰۰۱)	۰/۰۲ (۰/۰۱-۰/۱۸)
$D \text{ (cm}^2 \text{ day}^{-1}\text{)}$	۲۳/۹ (۱/۸۹-۴۲/۲۱)	۳۲/۷ (۱۲/۵-۶۱)	۲۳/۹ (۱۱/۶۹-۶۹/۱۷)	۳۱/۲۲ (۱۷/۲۱-۴۹/۴)
$K_f \text{ (mg}^{(1-n)} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	۲/۰۶ (۱/۵۵-۲/۴۳)	۲/۱ (۰/۷-۳/۱)	۱/۰۵ (۱/۰۳-۱/۱۶)	۰/۲ (۰/۰۴-۰/۳۳)
Beta	۰/۹۵ (۰/۷۶-۱)	۰/۹۷ (۰/۵-۱)	۰/۹ (۰/۵-۱)	۰/۹ (۰/۵-۱)
n	۱/۲ (۱/۰۵-۱/۳۵)	۱/۲۳ (۱/۱-۱/۳۵)	۱/۲ (۱/۱-۱/۳۵)	۱/۳ (۱/۱-۱/۳۵)



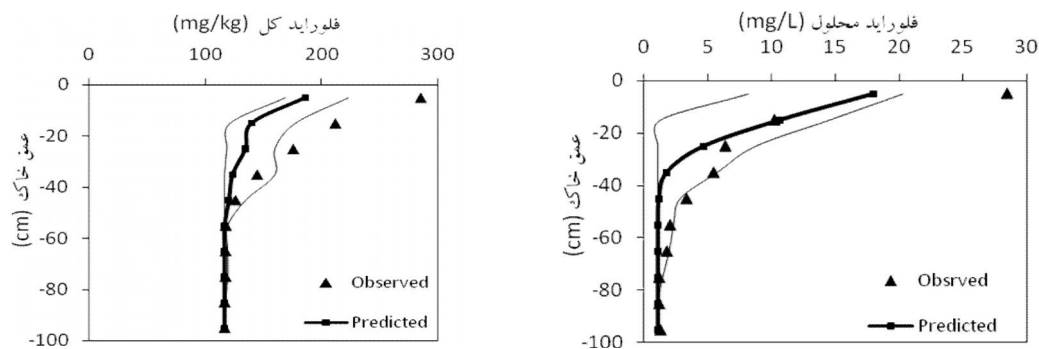
شکل ۳. غلظت فلوراید محلول و فلوراید کل شبیه سازی شده توسط نرم افزار HYDRUS-1D ۱۲۵ روز پس از افزودن نمک فلوراید سدیم در غلظت ۳۱۸ میلی گرم فلوراید در لیتر

#### مدل سازی حرکت فلوراید در خاک

شکل ۳ غلظت فلوراید محلول و کل پیش بینی شده توسط نرم افزار HYDRUS-1D در تیمار اول ۱۲۵ (غلظت ۳۱۸ میلی گرم فلوراید در لیتر) روز بعد از افزودن نمک فلوراید سدیم به خاک را نشان می دهد. در تیمار اول، حداکثر غلظت

فلوراید محلول در لایه صفر تا ۱۰ سانتی متری ۱۴/۱ میلی گرم در لیتر پیش بینی شد. در حالی که مقدار مشاهده شده ۱۲/۴ میلی گرم در لیتر بود. بیشترین غلظت فلوراید کل ۲۱۱ میلی گرم در کیلوگرم و در لایه اول مشاهده شد. این در حالی است که مدل بیشترین غلظت فلوراید کل ۱۸۷/۴ میلی گرم در کیلوگرم





شکل ۴. غلظت فلوراید محلول و فلوراید کل شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار HYDRUS-1D ۱۲۵ روز پس از افزودن نمک فلوراید سدیم در غلظت ۶۳۵ میلی‌گرم فلوراید در لیتر

برآورد نموده است. غلظت‌ها با افزایش عمق کاهش یافت به گونه‌ای که کمترین غلظت فلوراید کل در عمق ۹۰ تا ۱۰۰ سانتی‌متری ۱۱۶ میلی‌گرم در کیلوگرم بود. این مقدار توسط مدل ۱۱۳/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم برآورد شد.

شکل ۴ غلظت فلوراید محلول پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار HYDRUS-1D در تیمار دوم (غلظت ۶۳۵ میلی‌گرم فلوراید در لیتر) را نشان می‌دهد. بیشترین مقادیر فلوراید محلول مربوط به لایه روئین خاک بود و دارای غلظت ۲۸ میلی‌گرم در لیتر بود. این مقدار توسط مدل ۱۸/۵ میلی‌گرم در لیتر برآورد شد. در این تیمار نیز همانند تیمار اول، غلظت فلوراید با افزایش عمق کاهش یافت و کمترین غلظت فلوراید محلول مربوط به عمق‌های ۸۰ تا ۱۰۰ سانتی‌متری خاک بود. این مقدار ۱/۱ میلی‌گرم در لیتر، پیش‌بینی شد. همچنین براساس نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌ها، بیشترین غلظت‌های فلوراید کل در لایه صفر تا ۱۰ سانتی‌متری خاک، ۲۸۵/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم و کمترین غلظت‌های فلوراید در فاصله ۸۰ تا ۱۰۰ سانتی‌متری خاک، ۱۱۶/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم به‌دست آمد. براساس نتایج مدل بیشترین و کمترین غلظت فلوراید کل خاک ۱۸۶/۳ و ۱۱۶ میلی‌گرم در کیلوگرم به‌دست آمد.

#### آنالیز حساسیت

نتایج آنالیز حساسیت نرم‌افزار HYDRUS-1D نسبت به پارامترهای هیدرولیکی مورد نیاز در لایه‌های مختلف خاک

در سطح یک درصد معنی‌دار بود. تفاوت میزان t-value نیز در مقایسه با t جدول معنی‌دار نبود که نشان دهنده پیش‌بینی قابل قبول غلظت فلوراید محلول به‌وسیله مدل می‌باشد. در مورد غلظت فلوراید کل، اگرچه ضرایب همبستگی بین نقاط مشاهده‌ای و نقاط پیش‌بینی شده در تمام تیمارها در سطح یک درصد معنی‌دار بود اما تفاوت میزان t-value معنی‌دار بود. از طرفی ME داده‌های فلوراید کل زیاد بوده و نشان‌دهنده بیش برآوردی زیاد است درحالی‌که ME داده‌های فلوراید محلول بیش برآوردی و کم برآوردی کمتری را نشان می‌دهد. آماره میانگین خطا یا ME نشان‌دهنده وجود اریبی است. مقادیر مثبت آن تخمین بیشتر از مقدار واقعی و مقادیر منفی آن تخمین کمتر از مقدار واقعی را نشان می‌دهد. هر اندازه آماره ME به صفر نزدیک‌تر باشد، پیش‌بینی از اریبی کمتری برخوردار است (۱۷). خطای RMSE نیز برای تیمار فلوراید محلول به صفر نزدیک‌تر است که نشان می‌دهد پیش‌بینی غلظت فلوراید محلول بهتر از فلوراید کل است. مقدار RMSE در حالت بهینه یا حالتی که مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده مساوی باشند، صفر است. هر اندازه مقدار RMSE کوچک‌تر باشد، تخمین از صحت بیشتری برخوردار است.

نرم‌افزار HYDRUS-1D توانست روند انتقال فلوراید محلول در پروفیل خاک را به‌خوبی پیش‌بینی نماید (جدول ۶). ضرایب همبستگی بین نقاط مشاهده‌ای و نقاط شبیه‌سازی شده

جدول ۶. مقایسه آماری غلظت فلوراید اندازه‌گیری شده و شبیه‌سازی شده در پروفیل خاک در تیمارهای

مختلف به وسیله نرم‌افزار HYDRUS-1D

t- value	R	RMSE	ME	تیمار
-۱/۱۱	۰/۹۹	(mg/l)۰/۷۷	(mg/l)-۰/۲۷	فلوراید محلول- تیمار ۱
۱/۹۲	۰/۹۶	(mg/l)۳/۶	(mg/l)۱/۹۵	فلوراید محلول- تیمار ۲
۳/۷۹	۰/۹۳	(mg/kg)۱۶/۵	(mg/kg)۱۲/۹۸	فلوراید کل- تیمار ۱
۲/۱	۰/۹۷	(mg/kg)۵۱/۳	(mg/kg)۳۰/۷۹	فلوراید کل- تیمار ۲

نسبت داد.

بیشترین غلظت فلوراید محلول و فلوراید کل خاک پس از افزودن دو غلظت متفاوت فلوراید به خاک، در ۱۰ سانتی‌متر اول خاک مشاهده شد و با افزایش عمق، غلظت‌ها کاهش یافتند. با افزودن تیمار اول فلوراید به خاک، غلظت فلوراید محلول تا عمق ۳۵ سانتی‌متری خاک افزایش زیادی داشت. از عمق ۳۵ تا ۱۰۰ سانتی‌متری خاک افزایش کمی مشاهده شد و شدت آن نسبتاً ثابت شد. در تیمار دوم غلظت نیز، تا عمق ۵۵ سانتی‌متری خاک افزایش غلظت فلوراید چشمگیر بوده و پس از آن این روند کاهش یافت. غلظت فلوراید زه‌آب در پایان دوره آزمایش حدود ۰/۲ درصد از کل فلوراید وارد شده به خاک بود. مدل‌سازی حرکت فلوراید با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-1D نیز نشان داد که مدل توانسته است به‌خوبی حرکت و تغییرات غلظت فلوراید محلول در نیم‌رخ خاک را شبیه‌سازی نماید.

برای برآورد تغییرات غلظت فلوراید کل نشان داد که مدل در پیش‌بینی تغییرات غلظت فلوراید کل در این تیمار بیشترین حساسیت را به ترتیب به درصد رطوبت اشباع، هدایت هیدرولیکی اشباع، درصد رطوبت باقیمانده، پارامتر  $n$  و پارامتر  $\alpha$  دارد. همچنین مدل در پیش‌بینی حرکت فلوراید محلول در لایه‌های مختلف خاک، بیشترین حساسیت را به ترتیب به درصد رطوبت باقیمانده، هدایت هیدرولیکی اشباع، پارامتر  $n$  و پارامتر  $\alpha$  داشت.

### نتیجه‌گیری

با وجود غلظت زیاد کلسیم خاک مورد آزمایش که تصور می‌شد مانع از حرکت فلوراید در اثر تشکیل رسوب  $\text{CaF}_2$  شود، نتایج این پژوهش نشان‌دهنده حرکت فلوراید در نیم‌رخ خاک آهکی منطقه است. علت این پدیده را می‌توان به pH زیاد خاک و نیروی دافعه حاصل از بارهای منفی رسها در این خاک

### منابع مورد استفاده

۱. قادرمزی، ج. ۱۳۸۱. شبیه‌سازی حرکت سرب و نیترات در خاک تحت شرایط مزرعه با استفاده از مدل HYDRUS-1D. پایان‌نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
۲. صیاد، غ. ع. ۱۳۸۴. شبیه‌سازی حرکت سرب، کادمیم، مس و روی تحت دو سیستم ریشه‌ای در یک خاک آهکی. پایان‌نامه دکترای خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
۳. مرادی، ا. ۱۳۸۲. شبیه‌سازی حرکت کادمیوم و برماید و خصوصیات هیدرولیکی خاک تحت شرایط مزرعه. پایان‌نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
4. Allen, R. G. 2000. Manual REF-ET Version- Windows 2.0. Available online at: [www.kimberly.eidaho.edu](http://www.kimberly.eidaho.edu)

5. Arnesen, A. K. M. and T. Krogstad. 1998. Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Ardal in western Norway. *Water Air Soil Pollut.* 103: 357-373.
6. Bouyoucos, C. J. 1962. Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soils. *Agron. J.* 4: 464-465.
7. Brewer, R. F. 1965. Fluorine. PP. 1135-1148. *In: Black, C.A., D. D. Evans, J. L. White, L. E. Ensminger, F. E. Clark (Eds.), Agronomy. Vol 9, Part B. American Society of Agronomy, Madison, WI.*
8. Farooqi, A., H. Masuda, R. Siddiqui and M. Naseem. 2008. Sources of arsenic and fluoride in highly contaminated soils causing groundwater contamination in Punjab, Pakistan. *Arch Environ Contam Toxicol.* 145: 839-849.
9. Gupta, R. K., R. Chhabra and I. P. Arbol. 1982. Fluorine adsorption behavior in alkali soils: relative roles of pH and sodicity. *Soil Sci.* 133: 364-368.
10. Hingston, F. J., A. M. Posner and J. P. Quirk. 1974. Anion adsorption by goethite and gibbsite: 2. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *Soil Sci.* 25:16-26.
11. Jacques, D., J. Simunek, D. Mallants and M. Th. Van Genuchten. 2002. Multicomponent transport model for variably-saturated porous media: Application to the transport of heavy metals in soils. PP. 53-64. *In: Hassanizadeh, S. M., R. G. Schotting, W. G. Gray, G. F. Pinder (Eds.), Computational Methods in Water Resources, Development of Water Science, Elsevier Press, The Netherlands.*
12. Kau, P. M. H., P. J. Binning, P. W. Hitchcock and D. W. Smith. 1999. Experimental analysis of fluoride diffusion and sorption in clays. *J. Contam. Hydrol.* 36: 131-151.
13. McQuaker, N. R. and M. Gurney. 1977. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion selective ion electrode technique. *Anal Chem.* 49:53-56.
14. Nelson, R. E. 1982. Carbonate and gypsum. PP. 181-197. *In: Page, A. L., D. L. Sparks, P. A. Helmke, C. T. Johnson (Eds.), Methods of Soil Analysis. Part A. American Society of Agronomy, Madison, WI.*
15. Peek, D. C. and V. V. Volk. 1985. Fluoride sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:583-586.
16. Rose, C. W., F. W. Chichester, J. R. Williams and J. T. Ritchie. 1982. A contribution to simplified models of field solute transport. *J. Environ. Qual.* 11: 148-150.
17. Schaap, M. G. 2004. Accuracy and uncertainty in PTF predictions. PP. 33-46. *In: Pachepsky, Y., W. J. Rawls (Eds.), Developments in Soil Science. Volume 30. Development of pedotransfer functions in soil hydrology. Elsevier Science.*
18. Simunek, J., O. Wendroth and M. Th. van Genuchten. 1998. A parameter estimation analysis of the evaporation method for determining soil hydraulic properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 894-905.
19. Tracy, P. W., C. W. Robbins and G. C. Lewis. 1984. Fluoride precipitation in a calcareous soil irrigated with high fluoride water. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1013-1016.
20. Walkey, A. and I. A. Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29-38.
21. Wang, G. X. and G. D. Cheng. 2001. Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. *J. Arid. Environ.* 49: 601-614.
22. WHO (World Health Organization). 2002. Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed water and sewage sludge applications in agriculture.