

جذب دینامیک آمونیوم به وسیله یک خاک لوم شنی تیمار شده با زئولیت و ارزیابی معادلات جابه جایی - انتشار و رطوبت متحرک - غیرمتحرک

مصطفی مرادزاده^{۱*}، هادی معاضد^۱ و غلامعباس صیاد^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۲/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۸/۲۳)

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی تأثیر زئولیت پتاسیمی در جذب و نگهداری یون آمونیوم در یک خاک لوم شنی اشباع و در شرایط آزمایشگاهی، با چهار تیمار شاهد و کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم زئولیت در هر کیلوگرم خاک در قالب یک طرح بلوک کامل تصادفی و نیز شبیه سازی آبشویی یون آمونیوم، به وسیله مدل Hydrus-1D در ستون های خاک است. کود نترات آمونیوم با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر به ستون های خاک اضافه گردید و سپس ستون های خاک آبشویی شدند. نتایج به دست آمده نشان داد، اضافه کردن زئولیت پتاسیمی به خاک باعث کاهش شستشوی آمونیوم و افزایش نگهداشت آن در خاک می شود. هم چنین نتایج به دست آمده از بررسی معادلات جابه جایی - انتشار (CDE) و رطوبت متحرک - غیرمتحرک (MIM) در برآورد حرکت یون آمونیوم در خاک حاکی از آن بود که جذب یون آمونیوم به وسیله خاک از مدل فروندلیچ پیروی می کند. هم چنین ایزوترم های جذب و ضرایب پخشیدگی و انتشار یون آمونیوم با استفاده از مدل سازی معکوس تعیین گردیدند. مقادیر پارامترهای جذبی بهینه شده ایزوترم فروندلیچ توسط مدل، از میزان تعیین شده در آزمایشگاه بسیار کمتر بود. این امر بیان کننده این است که مدل Hydrus-1D توانایی پیش بینی حرکت یون آمونیوم را در خلل و فرج درشت خاک ندارد و برای جبران در نظر نگرفتن جریان در خلل و فرج درشت خاک، مقدار پارامترهای جذب را به شدت کاهش می دهد. روی هم رفته با وجود دست خورده بودن نمونه های خاک، برآورد مدل CDE به مقادیر اندازه گیری شده در هر چهار تیمار، نزدیک تر بود.

واژه های کلیدی: آمونیوم، زئولیت، منحنی رخنه، شبیه سازی، Hydrus-1D

۱. گروه آبیاری و زه کشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز

۲. گروه خاک شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: moradzadeh.mostafa@gmail.com

مقدمه

در خاک برای املاح و یون‌های غیر واکنش‌گر معروف است که در آن D_e ، ضریب انتشار هیدرودینامیکی (L^2/T) می‌باشد. این رابطه، برای بررسی حرکت املاح در محیط‌های همگن مناسب است. کاربرد رابطه بالا در خاک‌های غیرهمگن وقتی که تغییرات سرعت جریان در نیمرخ خاک زیاد باشد، چندان رضایت بخش نیست. برای جریان همگام آب که لزوماً به معنای جریان همگام املاح نیست، مقادیر v ، θ و D_e ثابت بوده و رابطه بالا به شکل زیر در می‌آید:

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

که در آن، $D = \frac{D_e}{\theta}$ است.

۲. مدل متحرک - غیرمتحرک یا MIM (Mobile-immobile model)

نتایج بسیاری از پژوهش‌ها به‌ویژه در خاک‌های غیرهمگن نشان می‌دهد فقط بخشی از آب موجود در خاک در انتقال املاح دخالت دارد. بر این اساس می‌توان آب موجود در خاک را به دو بخش متحرک و غیرمتحرک تقسیم کرد. بخشی از آب موجود در خاک را که در انتقال توده‌ای املاح نقش دارد، در اصطلاح بخش متحرک و بخش دیگر آب موجود در خاک را که غیرمتحرک است، در اصطلاح بخش ساکن می‌نامند. بر این اساس مدل فیزیکی غیرتعدالی یا دو ناحیه‌ای یا مدل روان-ساکن (MIM) اولین بار توسط کوتس و اسمیت (۸)، در مسائل مهندسی نفت پیشنهاد شد. این مدل بعدها توسط محققین دیگر برای بررسی حرکت املاح در خاک نیز مورد استفاده قرار گرفت (۲۲)، که معادلات حاکم به‌صورت زیر هستند:

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

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

که در آن، θ_m و θ_{im} به ترتیب رطوبت حجمی در ناحیه روان و ساکن، C_m و C_{im} غلظت املاح در ناحیه روان و ساکن (ML^{-3}) ، q_m شدت جریان در ناحیه روان (LT^{-1}) ، α ضریب تبادل جرمی املاح (T^{-1}) بین دو ناحیه روان و ساکن و (D_e) ضریب انتشار هیدرودینامیکی است.

آمونیم یکی از منابع آلوده‌کننده آب‌های زیر زمینی می‌باشد که از منابع مختلفی ناشی می‌گردد. این منابع می‌تواند ناشی از دفن زباله، مواد آلاینده صنعتی، یا نشت فاضلاب به آب‌های زیرزمینی و هم‌چنین استفاده از کودهای کشاورزی باشد. به‌طورکلی، آمونیم یکی از شاخص‌های اصلی ارزیابی آلودگی آب‌های زیرزمینی محسوب می‌شود (۱۱). هم‌چنین مصرف کود شیمیایی بیشتر، منجر به افزایش هدر روی آن و سرانجام آلودگی محیط زیست می‌شود. بنابراین ارائه روش‌هایی به منظور کنترل مصرف کودهای شیمیایی نیتروژن‌دار و افزایش تأثیرگذاری آنها در کنار حصول به عملکرد مناسب به‌ویژه در زمین‌های زراعی دارای بافت سبک (به‌دلیل پتانسیل ذاتی این خاک‌ها در هدرروی عناصر غذایی) مهم می‌باشد. از جمله راه‌کارهای جدیدی که برای افزایش تأثیرگذاری و جلوگیری از هدرروی کودهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است، به‌کارگیری ترکیبات طبیعی چون کانی‌های ژئولیت در مزارع کشاورزی می‌باشد (۱۸). این مواد به‌دلیل داشتن ظرفیت جذب کاتیونی بالا و قراردادن بعضی کاتیون‌ها در شبکه خود علاوه بر نقش اصلاح‌کنندگی در خاک، می‌توانند نقش تغذیه‌ای نیز داشته باشند و باعث بهبود رشد گیاه شوند.

معادلات مهم حاکم بر انتقال املاح در خاک

۱. معادله جابه‌جایی - انتشار املاح یا (Convection-dispersion equation) CDE

به‌طورکلی جابه‌جایی و انتشار املاح 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 املاح در خاک و در شرایط غیر همگام معادله زیر به‌دست می‌آید:

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

که در آن، C غلظت املاح در محلول آب خاک (M/L^3) و z فاصله (L) است. رابطه بالا به رابطه جابه‌جایی - انتشار (CDE)

مدل Hydrus-1D

مدل Hydrus-1D یکی از مدل‌های پیشرفته در ارتباط با حرکت یک بعدی آب، املاح و گرما در خاک می‌باشد. این مدل توسط سیمپونک و همکاران (۲۱)، در آزمایشگاه شوری خاک آمریکا بسط داده شده است، و شامل حل عددی معادله ریچاردز برای بررسی حرکت آب در خاک و معادلات جابه‌جایی-انتشار برای بررسی حرکت املاح و گرما در خاک است. معادلات مربوط، به روش عناصر محدود حل گردیده‌اند. این مدل قادر به شبیه‌سازی حرکت املاح در شرایط اشباع و غیراشباع است و خصوصیات خاک را به روش معکوس تخمین می‌زند. (۳).

پیشینه موضوع در ایران و جهان

صیاد و همکاران (۲)، از مدل Hydrus-1D برای شبیه‌سازی حرکت کادمیوم، مس، سرب و روی در یک خاک آهکی استفاده نمودند و نتایج شبیه‌سازی انتقال فلزات به وسیله مدل Hydrus-1D نشان داد که گرچه این مدل توانست برآورد خوبی از روند حرکت فلزات در خاک انجام دهد ولی مقادیر پارامترهای جذبی بهینه شده توسط مدل بسیار کمتر از مقادیر تعیین شده در آزمایشگاه بود. این مسأله نشان می‌دهد که مدل برای جبران در نظر نگرفتن جریان در خلل و فرج درشت خاک، مقدار پارامترهای جذب را به شدت کاهش می‌دهد تا بتواند حرکت بیشتر فلزات را در خاک شبیه‌سازی کند. شیرانی و همکاران (۱)، با استفاده از مدل Hydrus-1D توانایی معادلات جابه‌جایی - انتشار (CDE) و دو ناحیه ای یا مدل روان - ساکن (MIM) را در برآورد حرکت برومید در ستون‌های یک خاک لوم شنی بررسی کردند، و نتیجه گرفتند که مدل MIM در خاک‌های ساختمان‌دار برآورد بهتری نسبت به مدل CDE دارد. پارک و همکاران (۱۷)، به بررسی نحوه انتشار نیترات آمونیوم تحت شرایط آبشویی در شرایط بار ثابت و پیوسته در یک خاک تیمار شده با زئولیت پرداختند. آنها دریافتند که زئولیت به طرز معنی‌داری انتشار نیترات و به‌ویژه آمونیوم را به تأخیر می‌اندازد که این امر بیشتر به علت شکل کریستال‌های زئولیت

می‌باشد. وانگ و همکاران (۲۳)، میزان جذب یون آمونیوم از محلول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر این یون را ۱/۲۱ میلی‌مول به‌ازای هر گرم رس موردنایت سدیمی گزارش کردند. سلیک و همکاران (۶)، مقدار جذب و تبادل کاتیونی یون آمونیوم را به وسیله کانی‌های زئولیت از گروه کلینوپتیولایت و سیپولایت در روش ستونی مورد بررسی قرار دادند. آنها نشان دادند که ظرفیت تبادل کاتیونی در رس کلینوپتیولایت، مقدار زیادی از یون‌های آمونیوم را جذب کرد. کاترر و همکاران (۱۲)، با استفاده از دو مدل تک تخلخلی Hydrus و دو تخلخلی Macro، تأثیر رطوبت اولیه و نحوه کاربرد ردیاب‌های برماید و کلراید را در سطح خاک بر حرکت املاح در دو ستون مرطوب و خشک بررسی کردند و نتیجه گرفتند که مدل دو منطقه‌ای برآورد بهتری از حرکت ردیاب‌ها در ستون خاک خشک دارد. ژاکس و همکاران (۱۰)، مدل‌های Hydrus-1D و Phreeqc را با هم ارتباط دادند و از آنها برای شبیه‌سازی حرکت فلزات سنگین و دیگر مواد فعال در خاک استفاده نمودند. آنها نتایج آبشویی طولانی مدت فلزات سنگین (کادمیوم، روی و سرب)، کاتیون‌های غالب خاک (آلومینیوم، کلسیم، سدیم، پتاسیم و منیزیم) و آنیون کلرید را در یک ستون خاک اشباع آلوده شده و نیز در یک پروفیل خاک غیراشباع غیرهمگن شبیه‌سازی نمودند. نتایج نشان داد مدل تلفیقی قابلیت استفاده در شرایط اشباع و غیراشباع را دارد.

سرنیک و همکاران (۷)، انتقال کادمیوم را در مکان‌های صنعتی آلوده با استفاده از حل عددی مدل‌های انتقال املاح، و مرادی و همکاران (۱۶)، پروفیل کادمیوم را در یک خاک آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب با استفاده از مدل‌های Hydrus و Macro شبیه‌سازی کردند. آنها نتیجه گرفتند که با وجود کارایی هر دو مدل در شبیه‌سازی، نتایج به‌دست آمده با مدل Macro، به مشاهدات آزمایشگاهی نزدیک‌تر است. معاضد (۱۵)، برای حذف یون آمونیوم از پساب ساختگی از رزین کلینوپتی لولایت به‌صورت پودری استفاده نمود. غلظت یون آمونیوم در پساب ساختگی از ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر متفاوت بود. نتایج

آزمایش‌های ناپیوسته نشان داد که جذب آمونیوم از پساب ساختگی با غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر از مدل جذب فروند لیچ پیروی می‌نماید. زوینگمن و همکاران (۲۴)، با افزودن مزولیت که نوعی ژئولیت اصلاح شده می‌باشد، به خاک‌های شنی، سعی کردند قابلیت نگهداری آب و مواد غذایی را در آنها افزایش دهند. مطالعات آزمایشگاهی ستون خاک نشان داد که افزایش ۴ درصد مزولیت به خاک تا ۹۰ درصد میزان آبشویی NH_4^+ را در مقایسه با خاک معمولی کاهش داد. آنها نتیجه گرفتند که مزولیت در به تأخیر انداختن حرکت کود، ماده بسیار خوبی است.

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

مواد و روش‌ها

این پژوهش با هدف بررسی تأثیر کاربرد ژئولیت پتاسیمی در جذب و نگهداری یون آمونیوم در شرایط آزمایشگاهی و خاک اشباع با چهار تیمار مختلف کاربرد ژئولیت و شبیه‌سازی حرکت آنها با استفاده از مدل Hydrus-1D انجام شد. یکی از این چهار تیمار به‌عنوان شاهد و فاقد ژئولیت و سه تیمار دیگر به ترتیب شامل ۲، ۴ و ۸ گرم ژئولیت پودری در هر کیلوگرم خاک می‌باشد. این تحقیق در قالب یک طرح بلوک کامل تصادفی و در سه تکرار انجام گرفت. خصوصیات خاک مورد استفاده به‌صورت جدول ۱ می‌باشد.

نیترات آمونیوم خالص حاوی ۳۵ درصد ازت، به‌عنوان کود، مورد استفاده قرار گرفت. ستون‌های خاک مورد استفاده در این پژوهش، لوله‌های پلی اتیلن به قطر داخلی ۱۰/۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر بودند. در آنها تا ارتفاع ۳۰ سانتی‌متری از خاک مورد نظر به همراه مقدار مشخص ژئولیت (با توجه به

تیمار آزمایش) ریخته شد. در ارتفاع ۳۱ سانتی‌متری از کف، دو سوراخ تعبیه شد که یکی ورودی و دیگری خروجی آب بود. هدف از انجام این کار ایجاد یک ارتفاع ثابت آب 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 در هوای آزاد، پهن و خشک گردیدند و پس از کوبیده شدن، از الک شماره ۱۰ (۲ میلی‌متری) عبور داده شدند. پس از آن برای هر تیمار، مقدار ژئولیت لازم اضافه شد. سپس ستون‌های خاک تهیه شده، در داخل سطل آب قرار داده شدند تا از پایین به بالا اشباع شوند. پس از آن، ستون‌ها برای کلیه تیمارها و تکرارها به‌صورت عمودی با مفتول سیمی به جسمی پایدار محکم شدند. به این ترتیب که ابتدا ستون‌ها روی قیف‌هایی قرار گرفتند. این قیف‌ها نیز خود روی سه پایه‌هایی فلزی قرار داشتند. 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 بود که معادل ۳۵۰ کیلوگرم در هکتار ازت 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. نمونه‌گیری‌ها در حجم تخلخل‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۱، $1/3$ ، $1/7$ ، $1/9$ و $2/5$ از زه آب خروجی به میزان ۱۵۰ سانتی‌متر مکعب، جهت تعیین مقدار یون آمونیوم انجام شد.

آزمایش‌های ناپیوسته (Batch experiments)

از آنجایی که یکی از پارامترهای تأثیرگذار و ضروری برای شبیه‌سازی آبشویی آمونیوم در پژوهش حاضر، ضرایب

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در پژوهش

عمق (cm)	شن (%)	سیلت (%)	رس (%)	بافت	چگالی ظاهری (g/cm ³)	چگالی واقعی (g/cm ³)	تخلخل (%)	هدایت الکتریکی (ds/m)	PH
۰-۲۵	۷۱	۲۲	۷	لوم شنی	۱/۴۲	۲/۶۵	۴۶	۲/۲۹	۷/۷۷

ترکیب خاک و زئولیت) شامل ۰/۴، ۰/۸، ۱/۲، ۱/۶ و ۲ گرم انجام شد. در این مرحله نیز غلظت کود نترات آمونیوم همچنان ۱۰۰۰۰ ppm در نظر گرفته شد. برای رسیدن به این منظور مقدار ۲ گرم از کود به همراه مقدار جاذب مورد نظر در ارلن ریخته شد و حجم آن به ۲۰۰ سانتی متر مکعب رسانده شد.

راه کار مدل سازی

از میان پارامترهای مختلف هیدرولیکی و انتقال املاح، با استفاده از تحلیل حساسیت، پارامترهای مؤثر بر مدل شناسایی شدند. در مدل Hydrus-1D، مقادیر پارامترهای انتقال املاح K_f, β (ضرایب مربوط به ایزوترم جذب فروند لیچ)، ضریب پخشیدگی و انتشار با استفاده از روش حل معکوس تعیین گردیدند. ملاک عمل برای به پایان رساندن اجرای برنامه و قبول پارامترهای تعیین شده توسط مدل، نمایه SSQ می باشد که به صورت زیر معرفی می شود:

$$SSQ = \sum_{i=1}^N (X_{i_{obs}} - X_{i_{sim}})^2 \quad [5]$$

در رابطه بالا $X_{i_{obs}}$ و $X_{i_{sim}}$ به ترتیب مقادیر مشاهده شده آزمایشگاهی غلظت یونها و مقادیر شبیه سازی شده به وسیله مدل می باشند. به این ترتیب که پس از وارد کردن مقادیر اولیه هر کدام از متغیرها در مدل، نرم افزار به پردازش داده ها می پردازد و با آزمون و خطا مقادیر نهایی را برآورد می کند. در هر تکرار همزمان با برآورد متغیرها، SSQ نیز محاسبه می شود. پس از هر بار اجرای مدل، دوباره مقادیر جدید محاسبه شده (بهینه شده) در مدل قرار می گیرد و دوباره این عمل تکرار می گردد. 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 مدل از سرعت همگرایی

ایزوترم های جذب می باشد، این ضرایب در آزمایشگاه کیفیت آب دانشکده مهندسی علوم آب دانشگاه شهید چمران اهواز تعیین شدند. هر چند که در نهایت، این ضرایب توسط نرم افزار Hydrus-1D نیز به روش حل معکوس محاسبه شدند.

تعیین زمان تعادل

برای تعیین ایزوترم های جذب ابتدا بایستی تعیین نمود که از چه زمانی به بعد آهنگ جذب صفر می شود. برای این منظور برای تمام تیمارهای خاک مورد استفاده، اعم از تیمار صفر، دو، چهار و هشت گرم زئولیت در کیلوگرم خاک، ۲ گرم کود نترات آمونیوم با مقدار ۲ گرم از هر تیمار خاک در ارلن ۲۵۰ cc مخلوط و با استفاده از آب مقطر به حجم ۲۰۰ سانتی متر مکعب رسانده شد. غلظت کود (۱۰۰۰۰ ppm)، دقیقاً همان غلظت انتخابی آزمایشات تعیین منحنی های رخنه بود. سپس از هر تیمار ۸ نمونه به ترتیبی که گفته شد، تهیه گردید. سپس نمونه ها به مدت ۵، ۱۰، ۲۰ دقیقه و ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت، به روی دستگاه شیکر قرار گرفتند و با سرعت ۱۲۵ دور بر دقیقه تکان داده شدند. مقدار جذب آمونیوم نیز در یک نمونه بدون تکان دادن اندازه گیری شد. برای صاف و شفاف شدن، نمونه ها پس از خارج شدن از شیکر به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۸۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند. هم چنین برای رسیدن به شفافیت بیشتر، نمونه ها پس از قرار گرفتن در دستگاه سانتریفیوژ از کاغذ صافی نیز عبور داده شدند.

تعیین ایزوترم های جذب

پس از تعیین زمان تعادل، آزمایشات مربوط به ایزوترم های جذب، با به کار بردن مقادیر مختلف جاذب (تیمارهای مختلف

زیادی برخوردار است، پس از چند تکرار به سرعت جواب نهایی را برآورد می‌کند.

مقدار غلظت یون آمونیوم در ستون خاک، ۰/۰۰۱۷۵ میلی‌گرم بر سانتی‌مترمکعب در آزمایشگاه تعیین گردید.

شرایط مرزی و اولیه برای جریان آب

مرز بالایی ستون برای جریان آب، شرایط فشار ثابت (Constant Pressure Head) 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 نشت (Seepage face) 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 املاح

از آنجایی که مقدار کود اضافه شده به ستون‌های خاک به صورت یک جریان از بالا به خاک اضافه شد، شرط مرزی بالا دست برای انتقال املاح در مدل، شرط شدت جریان املاح (Jc)، (Concentration Flux BC) انتخاب گردید.

$$J_c = qC \quad [6]$$

که در آن، C غلظت املاح در محلول آب خاک (M/L^3)، q شدت آب در خاک (L/T) و Jc جرم املاح عبوری در واحد سطح و زمان ($M/L^2/T$) است. که در معادله فوق C غلظت یون ورودی در ستون خاک می‌باشد که در اینجا با توجه به غلظت کود نیترات آمونیوم ورودی که ۱۰ گرم در لیتر می‌باشد، برای یون آمونیوم محاسبه و وارد مدل شد. شرط مرزی پایین دست نیز در مدل برای انتقال املاح شرط گرادیان صفر (Zero Gradient) در نظر گرفته شد. زیرا از پایین، ستون‌های خاک با هوا در تماس بودند. برای تعیین میزان غلظت اولیه یون آمونیوم در ستون‌های خاک قبل از اعمال کود، مقدار مناسبی عصاره اشباع از خاک تهیه شد. به‌عنوان شرط اولیه در مدل،

نتایج و بحث

نتایج مربوط به تأثیر اضافه کردن زئولیت به خاک در نگاه‌داری یون آمونیوم

آزمون F برای درصد یون آمونیوم خروجی و میزان حداکثر غلظت آمونیوم خروجی از انتهای ستون خاک و اختلاف بین تیمارها در سه تکرار و در سطح معنی‌داری ۵ درصد انجام شد. با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌شود که برای تیمار شاهد نیز میزان یون آمونیوم خروجی ناچیز می‌باشد. بنابراین، دلیل اصلی کم بودن مقدار یون آمونیوم خروجی در تمامی تیمارها را می‌توان مثبت بودن بار یون آمونیوم و جذب آن توسط کلئوئیدهای خاک دانست. پایین بودن مقدار یون آمونیوم خروجی در تیمارهای دارای زئولیت و معنی‌دار بودن اختلاف آنها با تیمار شاهد را می‌توان به ساختار قفس مانند زئولیت و در نتیجه به دام افتادن یون آمونیوم در شبکه‌های آن ربط داد. نتیجه آزمون F برای درصد یون آمونیوم خروجی و میزان حداکثر غلظت آمونیوم خروجی از انتهای ستون‌های خاک نشان‌دهنده اختلاف بین تیمارها در سه تکرار در سطح معنی‌داری ۵ درصد می‌باشد. برای مقایسه دو به دو بین تیمارها نیز از دو آزمون توکی و LSD استفاده شد. بر این اساس، هر دو آزمون توکی و LSD نشان دادند که اختلاف درصد آمونیوم خروجی در تمامی تیمارها به صورت دو به دو در سطح معنی‌داری ۵ درصد معنی‌دار بوده است. هم‌چنین آزمون توکی نشان داد که اختلاف بین حداکثر میزان آمونیوم خروجی در تیمار بدون کاربرد زئولیت با تیمار ۲ و ۴ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک معنی‌دار نیست. هم‌چنین براساس این آزمون معلوم شد که بین تیمارهای ۲ و ۴ و نیز ۲ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک، و بین تیمارهای ۲ و ۴ و نیز ۲ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک اختلاف بین حداکثر میزان آمونیوم خروجی معنی‌دار نمی‌باشد. بین سایر تیمارها، دو به دو اختلاف‌ها

جدول ۲. درصد آمونیوم خروجی از ستون‌های خاک در تیمارها و تکرارهای مختلف

مقدار کاربرد زئولیت (gr/kg)				
تکرار	۰	۲	۴	۸
۱	۴/۷۱	۴/۱۰	۳/۳۶	۳/۲۰
۲	۴/۷۲	۴/۱۱	۳/۴۰	۳/۲۴
۳	۴/۷۹	۴/۱۴	۳/۳۵	۳/۲۷
میانگین	۴/۷۴	۴/۱۲	۳/۳۷	۳/۲۴

جدول ۳. آنالیز آماری درصد آمونیوم خارج شده از ستون‌های خاک در تیمارها و تکرارهای مختلف

منابع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	معنی داری
مدل اصلاح شده	۴/۴۱	۵	۰/۸۸	۱۱۸۵	۰
تفسیر	۱۷۹/۳۴	۱	۱۷۹/۳۴	۲۴۰۹۰۰	۰
تیمار	۴/۴	۳	۱/۴۷	۱۹۷۳	۰
تکرار	۰/۰۰۴	۲	۰/۰۰۲	۲/۷۳	۰/۱۴
خطا	۷۷۸/۷۶	۶	۱۲۹/۷۹		
مجموع	۱۸۳/۷۵	۱۲			
مجموع اصلاح شده	۴/۴۱	۱۱			

جدول ۴. ضرایب ایزوترم جذب فروندلیچ

تیمار	Kf	β	R2
صفر گرم زئولیت	۴۹/۶۴	۴/۷۷	۰/۹۸
دو گرم زئولیت	۴۳/۴۸	۵/۷۳	۰/۹۸۷
چهار گرم زئولیت	۵۸/۸۵	۵/۳۱	۰/۹۹۴
هشت گرم زئولیت	۵۸/۹	۵/۸۲	۰/۹۸۳

زمان تعادل برای تمامی نمونه‌ها سه ساعت به دست آمد. با توجه به شکل ۱، مشاهده می‌شود که غلظت یون آمونیوم در ابتدای کار به شدت کاهش یافته است. و هر چه زمان اختلاط نمونه‌ها افزایش می‌یابد آهنگ جذب نیز کم می‌شود که این مورد با یافته‌های بوکر و همکاران (۵)، مطابقت دارد.

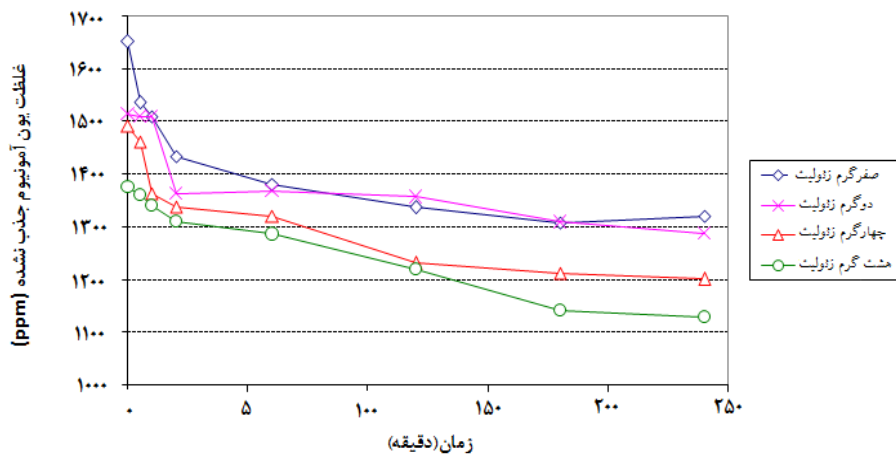
ایزوترم‌های جذب

نتایج آزمایشات ناپیوسته نشان داد که هرچه مقدار زئولیت به کار رفته در خاک افزایش یابد مقدار بیشتری از یون آمونیوم جذب می‌شود. این مورد با نتایج سانکس (۲۰)، لاهو و گرین (۱۳) و (۱۴) و سلیک و همکاران (۶) مطابقت دارد. نتایج نشان

معنی دار بوده است. اما آزمون LSD نشان داد که فقط بین تیمار بدون کاربرد زئولیت با تیمار ۲ گرم، تیمار ۲ و ۴ و نیز ۴ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک اختلاف معنی دار نیست. شایان ذکر است که معنی دار بودن اختلاف در کاربرد زئولیت در تیمار صفر و ۴ و نیز ۲ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک، در این آزمون به ترتیب با سطح معنی داری ۰/۰۱۴ و ۰/۰۲۸ که تقریباً به عدد ۰/۰۵ نزدیک می‌باشند، تأیید شد. جدول ۳ نیز آنالیز آماری درصد آمونیوم خارج شده از ستون‌های خاک در تیمارها و تکرارهای مختلف را نشان می‌دهد.

نتایج زمان تعادل

بر طبق آزمایش‌هایی که برای تعیین زمان تعادل انجام شد،



شکل ۱. غلظت یون آمونیوم جذب نشده (تعادلی) در مقابل زمان اختلاط نمونه‌ها

همکاران (۱۶) و تحقیقات بوخولد و همکاران (۴) مطابقت دارد. هم چنین نتایج به دست آمده نشان داد که مقادیر ضریب انتشار طولی به طور کلی با افزایش کاربرد زئولیت افزایش می‌یابد. با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ نیز مشخص است که با افزایش مقدار کاربرد زئولیت و در نتیجه افزایش ضریب انتشار طولی، ارتفاع منحنی رخنه کاهش می‌یابد. که این امر به علت جذب بیشتر یون آمونیوم با افزایش مقدار کاربرد زئولیت در ستون‌های خاک بوده است. ضریب پخشیدگی آمونیوم نیز با افزایش کاربرد زئولیت روندی کاهشی دارد. با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ می‌توان شبیه‌سازی آبشویی یون آمونیوم را با مقادیر اندازه‌گیری شده مقایسه نمود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قسمت بالا رونده منحنی با قسمت پایین رونده آن دارای شیب یکسانی نمی‌باشد که این امر احتمالاً به علت تشکیل نسبی ساختمان در ستون خاک می‌باشد. هر چند که خاک ستون‌ها دست خورده بوده است. هم چنین با توجه به شکل‌های ۲ و ۳، با به کار بردن هر دو مدل CDE و MIM تحت مدل Hydrus-1D، برازش خوبی نسبت به مقادیر اندازه‌گیری شده مشاهده می‌شود. که این برازش به خصوص برای غلظت‌های کم، عموماً کمتر از مقادیر اندازه‌گیری شده می‌باشد. با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ نیز مشخص است که استفاده از زئولیت تأثیر معنی‌داری در

داد که جذب آمونیوم به وسیله تیمارهای مختلف زئولیت از مدل جذب فروندلیچ (معادله ۷) پیروی کرده است. زیرا مقدار R^2 آن بیشتر از ایزوترم جذب خطی و لانگمویر بوده است. که این مورد با نتایج مطالعات معاضد (۱۵)، رنگاراز و مون (۱۹) و صیاد و همکاران (۲) مطابقت دارد.

[V] مدل فروندلیچ $C^* = \frac{X}{m} = K_f C_e^\beta$
 که در رابطه فوق، C_e : غلظت تعادلی ماده در محلول (mg/cm^3),
 X : مقدار ماده محلول جذب شده (mg/l), β : ضریب نمایی
 ایزوترم فروندلیچ و m : جرم جاذب (gr) هستند.

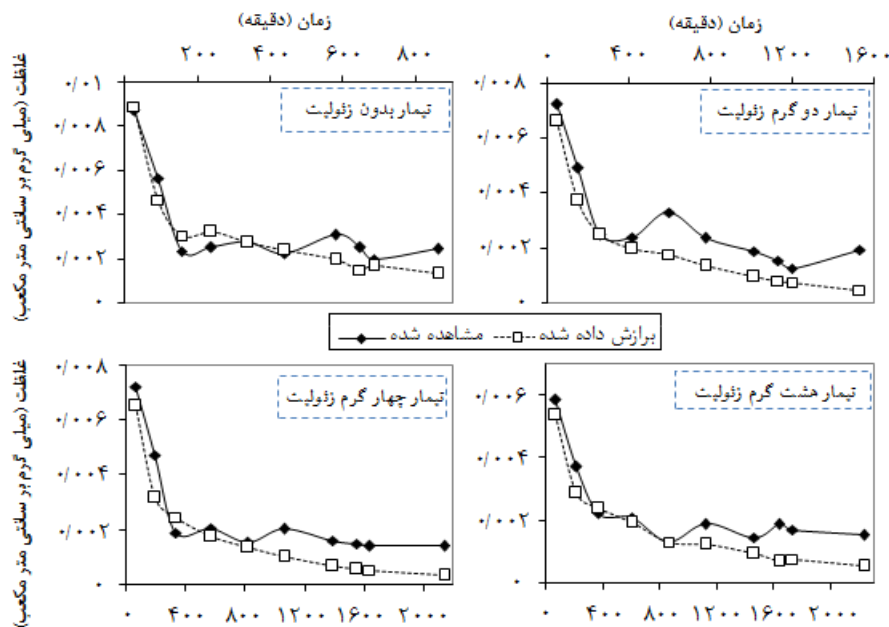
شبیه‌سازی و واسنجی با مدل Hydrus-1D

برای واسنجی مدل، یکی از تکرارهای هر تیمار آزمایشی برای یون آمونیوم مورد استفاده قرار گرفت و از دو تکرار دیگر هر تیمار برای آزمون مدل Hydrus-1D که برای هر تیمار کاربرد زئولیت و یون آمونیوم واسنجی شد، استفاده گردید.

همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، در هر تیمار با توجه به کمتر بودن نمایه آماری SSQ، مدل CDE برآورد بهتری از ضرایب، نسبت به مدل MIM دارد. مطالعات قبلی نیز نشان از دقت بیشتر مدل CDE در خاک‌های دست خورده دارد. از آنجایی که خاک مورد آزمایش نیز دست خورده بوده است، صحت نتایج، با مطالعات مرادی و

جدول ۵. ضرایب مربوط به ایزوترم جذب فروندلیچ و ضرایب پخشیدگی و انتشار با دو مدل CDE و MIM

تیمار	نوع مدل	β	Kd	Dif(cm ² /min)	Dis(cm ² /min)	SSQ
صفر گرم ژئولیت	CDE	۰/۸۵۴	۰/۳۱۸	۱۷/۸۳	۵/۴۷	۱۱
	MIM	۰/۸۵۱	۰/۴۰۲	۱۸/۶۳	۸/۵۲	۰/۱۵۱
دو گرم ژئولیت	CDE	۰/۹۰۵	۰/۳۲۱	۸/۱۵	۱۳/۴۲	۰/۳۰۴
	MIM	۰/۹۰۴	۰/۳۲۲	۸/۳۷	۱۳/۹۷	۰/۳۵۱
چهار گرم ژئولیت	CDE	۰/۸۳۱	۰/۳	۵/۲۸	۱۴/۹۲	۰/۲۴۵
	MIM	۰/۸۲۲	۰/۳۰۲	۵/۴۰	۱۵/۲۸	۰/۲۵
هشت گرم ژئولیت	CDE	۰/۷۵۱	۰/۳۱۱	۵/۲۳	۱۵/۸۲	۰/۲۸۹
	MIM	۰/۷۶	۰/۳۳۱	۴/۲۹	۱۵/۸۲	۰/۳۱۷



شکل ۲. شبیه سازی آبشویی یون آمونیوم با مدل CDE

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 ژئولیت، نظیر به نظیر، نزدیکی قابل قبولی با مقادیر واسنجی داشته‌اند.

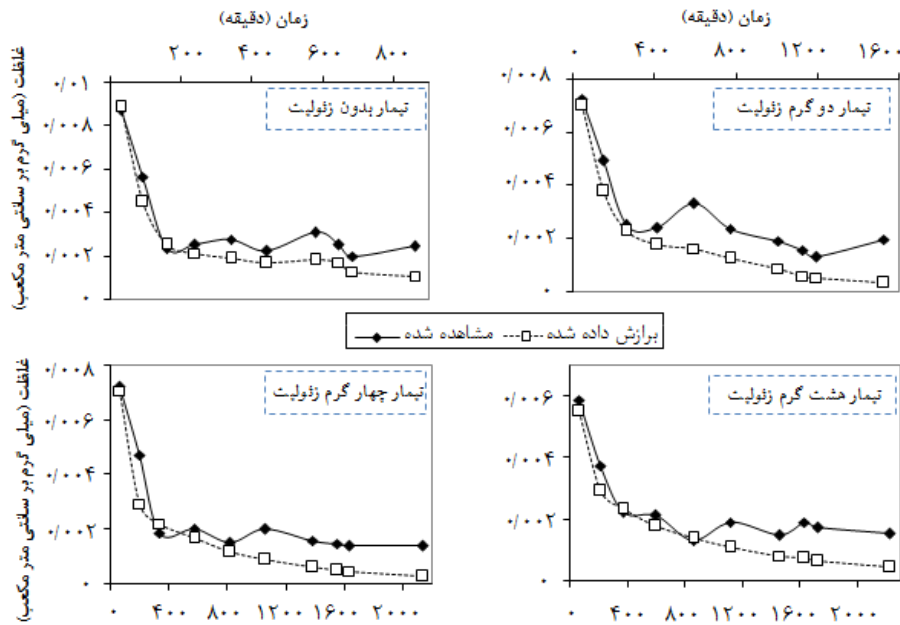
مقایسه آماری برای ارزیابی دقت مدل

با استفاده از برخی روش‌های آماری، دقت مدل Hydrus-1D در برآزش مشاهدات آزمایشگاهی منحنی رخنه، برای هر دو

نگهداشت یون آمونیوم داشته است. به طوری که افزایش کاربرد ژئولیت، افزایش نگهداشت را به دنبال دارد.

آزمون مدل Hydrus-1D

پس از انجام واسنجی مدل برای هر تیمار خاک و ژئولیت، از دو تکرار دیگر هر تیمار برای آزمون مدل استفاده شد. به این ترتیب که این بار فقط اطلاعات مربوط به منحنی رخنه شامل زمان و غلظت وارد مدل شد و مدل اجرا گردید. سپس ضرایب



شکل ۳. شبیه سازی آبشویی یون آمونیوم با مدل MIM

رگرسیون بین داده‌های شبیه‌سازی شده و مقادیر مشاهده شده می‌باشد و بهینه‌ترین مقدار R^2 برابر یک است و به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$R^2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^N (X_{i_{sim}} - \bar{X}_{i_{sim}})(X_{i_{obs}} - \bar{X}_{i_{obs}}) \right)^2}{\sum_{i=1}^N (X_{i_{sim}} - \bar{X}_{i_{sim}})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (X_{i_{obs}} - \bar{X}_{i_{obs}})^2} \quad [9]$$

در رابطه فوق $\bar{X}_{i_{obs}}$ و $\bar{X}_{i_{sim}}$ به ترتیب مقادیر متوسط داده‌های شبیه‌سازی شده و مشاهده‌ای می‌باشند.

درصد متوسط خطای پیش‌بینی (E_f)

مقدار درصد متوسط خطای پیش‌بینی نیز به صورت زیر است:

$$E_f = |(1-a)| \times 100 \quad [10]$$

به‌طورکلی شاخص E_f نشان‌دهنده روند کلی مقدار خطا می‌باشد. با توجه به نتایج، مقدار a برای حالت واسنجی مدل Hydrus-1D برای یون آمونیوم، بین ۰/۷۸ تا ۰/۹۴ می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که برآورد مدل Hydrus-1D به‌طورکلی از مقدار مقادیر مشاهداتی کمتر بوده است. هم‌چنین آزمون مدل در پیش‌بینی مقدار غلظت یون آمونیوم نشان می‌دهد که مقادیر

حالت واسنجی و آزمون هر دو مدل CDE و MIM بررسی گردید. بدین منظور از شاخص‌های آماری به‌کار برده شده توسط اسفندیاری و مهشوری، (معادلات ۸، ۹ و ۱۰) استفاده شد (۹). نخست به معرفی شاخص‌های آماری به‌کار رفته و شرح مختصری از این روش پرداخته می‌شود.

معرفی شاخص‌های آماری

اختلاف نسبت به خط ۴۵ درجه

$$X_{i_{sim}} = aX_{i_{obs}} \rightarrow a = \frac{X_{i_{sim}}}{X_{i_{obs}}} \quad [8]$$

که در رابطه بالا $X_{i_{sim}}$ مقادیر شبیه‌سازی شده، $X_{i_{obs}}$ 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 خطاست.

شاخص ضریب هم‌بستگی (R^2)

این شاخص مشخص‌کننده مناسب بودن برازش معادله

ژئولیت باعث افزایش ضریب انتشار آبی آمونیوم در خاک شده است. با توجه به مدل CDE، کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم ژئولیت در کیلوگرم خاک به ترتیب باعث افزایش ۳۸/۱۴۵/۱۷۲/۴ و ۳۲۲/۴ درصد نسبت به تیمار شاهد گردید. مدل MIM نیز این افزایش را برای کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم ژئولیت به ترتیب ۶۳/۸۷، ۷۹/۲۴ و ۸۵/۵۷ درصد برآورد نمود. نتایج هم‌چنین نشان داد که مدل Hydrus-1D با دقت قابل قبولی می‌تواند 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 فرآیند جذب 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. همین‌طور، در شرایط اشباع، نسبت رطوبت روان به رطوبت کل تقریباً برابر یک است و استفاده از مدل MIM برای توصیف انتقال املاح در خاک به علت ناپایداری و دقت کم پارامترهای تخمینی به‌ویژه ضریب تبادل املاح بین فاز روان و ساکن توصیه نمی‌شود.

مدل MIM در محیط‌های غیراشباع کارایی بیشتری نسبت به مدل CDE دارد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که مدل CDE در شرایط پایدار رطوبتی و به‌ویژه در حالت اشباع، کارایی بهتری در مقایسه با مدل MIM دارد. با مقایسه جداول ۴ و ۵، نتایج شبیه‌سازی حرکت یون آمونیوم با مدل Hydrus-1D در خاک نشان داد که اگر چه این مدل توانست برآورد خوبی از روند حرکت آمونیوم در خاک انجام دهد ولی مقادیر پارامترهای جذبی بهینه شده ایزوترم فروندلیچ توسط مدل، از میزان تعیین شده در آزمایشگاه بسیار کمتر بوده است. این امر نشان می‌دهد که مدل Hydrus-1D توانایی پیش‌بینی حرکت یون آمونیوم را در خلل و فرج درشت خاک ندارد و برای جبران در نظر گرفته نشدن جریان در خلل و فرج درشت خاک، مقدار پارامترهای جذب را به شدت کاهش می‌دهد. در نتیجه غلظت یون آمونیوم

a در اینجا نیز به مقادیر a حالت واسنجی برای یون آمونیوم نزدیک است. به‌طوری‌که این مقادیر بین ۰/۶۲ تا ۰/۹۴ در نوسان هستند. مقادیر R^2 برای حالت واسنجی مدل بین ۰/۸۵ تا ۰/۹ می‌باشد. این مقادیر برای حالت آزمون مدل نیز از روند حالت واسنجی خود تبعیت می‌کنند، به‌طوری‌که این مقادیر بین ۰/۶۳ تا ۰/۹۶ تغییر کرده‌اند. هم‌چنین مقایسه مقادیر درصد متوسط خطای پیش‌بینی، (E_r) برای حالت‌های واسنجی و آزمون مدل نشان می‌دهد که این مقدار برای حالت واسنجی مدل بین ۶/۲ و ۲۲ و حالت‌های آزمون مدل بین ۶/۳ و ۳۸/۵ در تغییر بوده است. به‌طورکلی با مقایسه تمامی شاخص‌های آماری، شبیه‌سازی حرکت یون آمونیوم، توسط مدل به‌خوبی انجام شده است و نتایج نشان 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 بوده است.

نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که اضافه کردن ژئولیت پتاسیمی به خاک باعث کاهش شستشوی یون آمونیوم در خاک شده است و از انتقال آنها به آب‌های زیرزمینی و در نتیجه آلودگی آن جلوگیری می‌نماید. یون آمونیوم به‌علت دارا بودن بار مثبت به ذرات کلوئیدی خاک می‌چسبند و به مقدار کمی شسته می‌شود. هم‌چنین، مقدار کل آمونیوم خارج شده از ستون خاک در تیمارهای شاهد و کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم ژئولیت در کیلوگرم خاک به ترتیب برابر ۴/۷۴، ۴/۱۲، ۳/۳۷ و ۳/۲۴ درصد مقدار اضافه شده به سطح خاک می‌باشد. اضافه کردن ژئولیت باعث کاهش ضریب پخشیدگی آمونیوم در خاک می‌شود. با توجه به مدل CDE، کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم ژئولیت در کیلوگرم خاک به ترتیب باعث کاهش ۵۴/۲۶، ۷۰/۳۶ و ۷۰/۶۶ درصد نسبت به تیمار شاهد گردید. مدل MIM نیز این کاهش را برای کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم ژئولیت به ترتیب ۵۵/۰۸، ۷۱ و ۷۶/۹۷ درصد برآورد نمود. هم‌چنین افزایش کاربرد

سپاسگزاری

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

در محلول خاک افزایش می‌یابد. بدین روش حرکت بیشتر یون آمونیوم در خاک شبیه‌سازی می‌شود. که این مورد با نتایج صیاد و همکاران (۲)، مطابقت دارد. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود که اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی از اهمیت بالایی برخوردار هستند و در تعیین پارامترهای خاک، نبایستی صرفاً به نتایج مدل‌سازی معکوس تکیه کرد. به عبارت دیگر، کاربر در هنگام استفاده از روش مدل‌سازی معکوس باید دید مناسبی از مقدار تقریبی پارامترهای مهم در موضوع مورد مطالعه خود در خاک داشته باشد.

منابع مورد استفاده

۱. شیرانی، ح.، غ. ع. صیاد و م. کرد. ۱۳۸۷. شبیه‌سازی حرکت برومید در یک خاک لومی شنی با استفاده از مدل Hydrus-1D. دومین همایش ملی مدیریت شبکه‌های آبیاری و زه‌کشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز ۸ الی ۱۰ بهمن.
۲. صیاد، غ. ع.، س. ف. موسوی، ک. عباسپور و م. افیونی. ۱۳۸۷. شبیه‌سازی حرکت کادمیوم، مس، سرب و روی در یک خاک دست نخورده آهکی تحت کشت گندم و گلرنگ با استفاده از مدل انتقال اصلاح Hydrus-1D. مجله علوم کشاورزی ایران، ۳۹(۱): ۱۸۷-۲۰۰.
۳. عباسی، ف. ۱۳۸۶. فیزیک خاک پیشرفته. مؤسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران.
4. Boekhold, A. E and S. E. A. T. M. van der Zee. 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.
5. Booker, N.A., E.L. Cooney and A. J. Priestly. 1996. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Sci. Technol.* 34: 17-24.
6. Celik, M. S., B. Ozdemir and M. Turan. 2001. Removal of ammonia by natural clay mineral using fixed and fluidized bed column reactors. *Water Sci. and Water Technol. Water Supply* 1(1): 81-88.
7. Cernik, M., P. Federer, M. Borkovec and H. Sticher. 1994. Modeling of heavy metal transport in contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 23:1239-1248.
8. Coats, K and B. D. Smith. 1956. Dead end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.* 4: 73-84.
9. Esfandiari, M. and B. L. Maheshwari. 2001. Field evaluation of furrow irrigation models. *J. Agric. Res.* 79: 459-479.
10. Jacques, D., J. Simunek, D. Mallants and M. Th. Van Genuchten. 2002. Multicomponent transport model for variable- saturated porous media: Application to the transport of heavy metals in soils. PP. 555-652.
11. Jellali, S., E. Diamantopoulos, H. Kallali, S. Bennaceur, M. Anane and N. Jedidi. 2010. Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport processes. *J. Environ. Manage.* 91: 897-905.
12. Katterer, T., B. Schmede, K.C. Abbaspour and R. Schulin. 2001. Single- and dual-porosity modeling of multiple tracer transport through soil columns: effect of initial moisture and mode of application. *Europ. J. Soil Sci.* 52:25-36.
13. Lahav, O. and M. Green. 1998. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration *Water Res.* 32:2019-2028.
14. Lahav, O. and M. Green. 2000. Ammonium removal from primary and secondary effluents using a bioregenerated ion-exchange process. *Water Sci. Technol.* 42: 179-185.
15. Moazed, H. 2008. Ammonium Ion Removal from Wastewater by a Natural Resin. *J. Environ. Sci. and Technol.* 1(1): 11-18.
16. Moradi, A., K. C. Abbaspour and M. Afyuni. 2005. Modeling field-scale cadmium transport below the root zone of a sewage sludge amended soil in arid region of Central Iran. *J. Contamin. Hydrol.* 42:99-111.
17. Park, M., J. S. Kim, C. L. Choi, J. E. Kim and N.H. Heo. 2005. Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-P1 occluding NH₄NO₃. *J. Controlled Release* 106 : 44- 50.

18. Polat, E., M. Karaca, H. Demir and A. Naci Onus. 2004. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agric ulture. *J. Fruit Ornam. Plant Res.* 12:183-189.
19. Renagaraj, S. and S. Moon. 2002. Kinetics of adsorption of Co(2) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Res.* 36: 1783-1793.
20. Sanks, R.L. 1978. *Water Treatment Plant Design for the Practicing Engineer*. Ann Arbor Science Pub. Ann Arbor, Michigan, USA
21. Simunek, J., M. Sejna and M. Th. van Genuchten. 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.
22. van Genuchten, M. Th. and R. J. Wagenet. 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 53(5): 1303-1310.
23. Wang, Y., Y. Kmiyaa and T. Okuharaa. 2007. Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite. *Water Res.* 41: 269-276.
24. Zwingmann, N. B Singh, I. Mackinnon and R. Gilkes. 2009. Zeolite from alkali modified kaolin increases NH₄⁺ retention by sandy soil: Column experiments. *Appl. Clay Sci.* 46: 7–12.