

شبیه‌سازی حرکت کادمیم در خاک با استفاده از معادله توده‌ای - پراکنشی

محمد علی محمودی*^۱، مهدی شرف‌آ و غلامرضا ثواقبی^۲

۱، ۲، ۳، دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، استادیار و دانشیار پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران
(تاریخ دریافت: ۸۴/۴/۵ - تاریخ تصویب: ۸۶/۷/۱۸)

چکیده

به منظور حفاظت از آبهای زیرزمینی و همچنین برای پاکسازی مکان‌های آلوده به فلزات سنگین باید بتوان حرکت آنها را در خاک پیش‌بینی کرد. در این تحقیق برای پیش‌بینی حرکت کادمیم در خاک یک مدل دو مکانی سینتیکی - تعادلی جذب به معادله توده‌ای - پراکنشی برای املاح واکنش‌پذیر تحت شرایط جریان ماندگار آب در خاک و برای خاک‌های یکنواخت ملحق شد. همچنین جذب برگشت‌ناپذیر کادمیم در خاک بعنوان یک فرایند سینتیکی مرتبه اول توصیف شد. معادلات دیفرانسیلی حاصله با استفاده از شرایط اولیه و حدی به روش‌های عددی حل شدند. برای بررسی حرکت کادمیم در خاک، پنج نمونه خاک با ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و تاکسونومیکی متفاوت به آزمایشگاه آورده شد. آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر با استفاده از ستون‌های خاک دست خورده در آزمایشگاه انجام گرفت. پارامترهای مدل با برازش آن به داده‌های آزمایشی که خود از آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر حاصل می‌شدند، بدست آمد. این مدل به خوبی توانست منحنی‌های رخنه‌ی کادمیم را برای خاک‌های مختلف که دارای ویژگی‌های متنوعی بودند پیش‌بینی کند. با قرار دادن این پارامترها در مدل، غلظت و جذب کادمیم با زمان و عمق برای خاک‌های مختلف محاسبه شدند.

واژه‌های کلیدی: مدل دو مکانی سینتیکی - تعادلی، معادله توده‌ای - پراکنشی، آزمایش‌های

جابجایی اختلاط‌پذیر، منحنی‌های رخنه

مقدمه

رادیواکتیو و سایر ترکیبات شیمیایی که از مخازن انبار آنها به بیرون تراوش می‌کنند، هم صادق است. استخراج فلزات سنگین از معادن نیز ممکن است باعث آلوده شدن خاک‌های اطراف شود.

یکی از فلزات سنگین کادمیم (Cd) است، که در صنایع رنگ‌سازی و پلاستیک‌سازی مصرف داشته و در سموم قارچ‌کش، باتری‌سازی و عکاسی نیز بکار می‌رود. زیان و آسیب ناشی از مصرف فراوان کادمیم در انسان بالا رفتن فشار خون و امراض قلبی می‌باشد. این عنصر به سهولت جذب گیاه می‌شود و لذا غلظت‌های غیرمجاز آن عوارض

در کشاورزی نوین مقادیر قابل توجهی از کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و سایر ترکیبات شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند که تنها در قسمت‌های بالایی نیم‌رخ خاک سودمند می‌باشند. انتقال این مواد شیمیایی به اعماق خاک نه تنها آنها را برای گیاه غیر قابل استفاده می‌سازد، بلکه تهدیدی برای کیفیت آبهای زیرزمینی نیز محسوب می‌شوند. ترکیبات شیمیایی که به مکان‌های دفن زباله ریخته می‌شوند نیز به سمت منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی انتقال می‌یابند. همچنین این مسأله در مورد مواد

نظیر فسفات‌ها، کروم، کادمیم و جیوه را برای چندین غلظت اولیه و چندین خاک توصیف کنند (۲، ۳، ۱۳). یکی از مدل‌هایی که برای توصیف جذب کادمیم در خاک پیشنهاد شده است یک مدل دومکانی سینتیکی - تعادلی است که توسط سلیم و همکاران (۱۳) ارائه شده است. هدف اصلی از این مدل توصیف جذب سریع و رهاسازی کند برخی از املاح است که در مطالعات جابجایی اختلاط‌پذیر مشاهده شده است. این مدل به خوبی توانسته است نتایج آزمایش‌های پیمانهای^۲ مربوط به جذب کادمیم در خاک را توصیف کند (۳، ۱۲). در این تحقیق این مدل به معادله توده‌ای - پراکنشی ملحق می‌شود و کارایی آن در توصیف نتایج آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر سنجیده می‌شود. هدف از این مطالعه توصیف و پیش‌بینی حرکت کادمیم در خاک است.

مدل انتقال

به منظور توصیف حرکت کادمیم در پروفیل خاک از معادله معمول توده‌ای - پراکنشی استفاده گردید. برای حالت یک بعدی و جریان آب یکنواخت و املاح واکنش‌پذیر این معادله به صورت زیر بیان می‌شود (۱۲).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - Q \quad (1)$$

که در آن C غلظت املاح در محلول خاک (mg L^{-1})، θ مقدار آب خاک ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)، ρ جرم مخصوص ظاهری خاک (gr cm^{-3})، D ضریب پخشیدگی - پراکنشی ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)^۱، v سرعت جریان آب در منافذ خاک (cm h^{-1})، z عمق خاک (cm)، t زمان (h)، S غلظت املاح در فاز جامد خاک (mg kg^{-1}) و Q شدت برداشت (یا انباشت املاح از (به) محلول خاک ($\text{mg cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$) است. سرعت جریان آب در منافذ خاک از رابطه زیر تخمین زده می‌شود:

$$v = \frac{J_w}{\theta} \quad (2)$$

که در آن J_w شدت جریان آب در خاک (cm h^{-1}) می‌باشد. برای توصیف جذب کادمیم در خاک از مدل دو مکانی سینتیکی - تعادلی که توسط سلیم و همکاران (۱۳) ارائه شده است، استفاده شد. در این مدل مکان‌های جذب

نامطلوبی پیش می‌آورد. در خاک‌های غیرآلوده غلظت کادمیم کمتر از یک میلی‌گرم بر کیلوگرم است ولی در خاک‌های اطراف کارخانه‌ها تا ۱۷۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نیز گزارش شده است (۷).

در سال‌های اخیر مسأله آلوده شدن آب‌های زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پیش‌بینی آلودگی بالقوه آب‌های زیرزمینی از نظر بهداشتی بسیار مورد توجه است. به منظور حفاظت از آب-های زیرزمینی باید بتوان حرکت فلزات سنگین را در خاک پیش‌بینی کرد. همچنین پیش‌بینی حرکت فلزات سنگین در خاک برای پاکسازی مکان‌های آلوده به این فلزات ضروری است.

مدل‌های زیادی برای توصیف حرکت فلزات سنگین در خاک ارائه شده‌اند. اکثر این مدل‌ها از معادله توده‌ای - پراکنشی^۱ استفاده می‌کنند (۱، ۱۰، ۱۱، ۱۴). از طرفی واکنش‌های جذب در خاک‌ها فرایندهای مهمی هستند که سرنوشت آلاینده‌های شیمیایی مانند فلزات سنگین را در خاک کنترل می‌نمایند. مدل‌های ریاضی که حرکت بالقوه فلزات سنگین را در خاک پیش‌بینی می‌کنند باید توصیفی از واکنش‌های جذب در ماتریکس خاک را در خود داشته باشند. آموزگار فرد و همکاران (۴) و متشابهاً وان گنوختن و ویرنگا (۱۷) برای توصیف حرکت Cr (VI) در خاک یک مدل تعادلی خطی جذب را به معادله انتقال املاح (معادله توده‌ای - پراکنشی) ملحق کرده‌اند. مدل‌های تعادلی واکنش نمک با ماتریکس خاک را سریع (آنی) فرض می‌کنند (۱۵)، در حالیکه برای چندین فلز سنگین (مانند Cu ، Hg ، Cr ، Cd و Zn) مشاهده شده است که جذب و رهاسازی آنها در محلول خاک به شدت وابسته به زمان است (۲). مدل - های سینتیکی جذب و رهاسازی املاح را به صورت تابعی از زمان توصیف می‌کنند (۱۵). آموزگار فرد و همکاران (۵) برای توصیف حرکت فلزات سنگین و از جمله کادمیم در خاک یک مدل سینتیکی غیرخطی یک مکانی را به معادله انتقال املاح ملحق کردند. هر چند مدل‌های یک مکانی در توصیف واکنش‌های جذب و رهاسازی برخی از املاح با سطح خاک نسبتاً موفق بوده‌اند، با این حال این مدل‌ها نمی‌توانند جذب و رهاسازی وابسته به زمان برخی از املاح

خاک افزوده می‌شود، که در اینجا آن را C_0 می‌نامیم. شرایط اولیه و حدی متناسب با چنین آزمایشی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$C = 0 \quad t = 0, \quad 0 < z < L \quad (7)$$

$$S_e = S_k = 0 \quad t = 0, \quad 0 < z < L \quad (8)$$

$$-\theta D \frac{\partial C}{\partial z} + vC = vC_0 \quad z = 0, \quad t > 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z = L, \quad t > 0 \quad (10)$$

معادلات (۷) و (۸) بیانگر شرایط اولیه برای یک پروفیل خاک با طول L می‌باشند که در ابتدا از Cd تهی می‌باشد، عبارت دیگر، غلظت اولیه در فاز محلول و جذبی صفر است. معادلات (۹) و (۱۰) به ترتیب بیانگر شرایط حد بالا و پایین می‌باشند (۱۶).

معادلات (۱) تا (۱۰) به صورت عددی با استفاده از روش تفاضل محدود متناسب با شرایط اولیه و حدی بالا به کمک رایانه حل شدند. حل این معادلات به روش تفاضل محدود معمولاً دارای مشکل خطای پخشیدگی عددی^۲ است. به منظور از بین بردن پخشیدگی عددی روش هولی - پریسمن اتخاذ گردید (۸، ۹). این روش بر مبنای حل مستقل مولفه‌های جریان توده‌ای، پخشیدگی / پراکندگی و تولید / مصرف معادله پخشیدگی - پراکندگی استوار است و به سه مرحله تقسیم می‌شود. در مرحله اول تنها جریان توده‌ای در نظر گرفته می‌شود و با استفاده از روش هولی - پریسمن حل می‌گردد. سپس در مرحله دوم، غلظت‌های بدست آمده از محاسبه جریان توده‌ای برای محاسبه پخشیدگی (که معادله دیفرانسیلی آن از مرتبه دوم است) و جذب تعادلی بکار گرفته می‌شوند. سرانجام، در مرحله سوم جذب سینتیکی برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر محاسبه می‌شوند. در مراحل دوم و سوم از روش ضمنی تفاضل محدود (تقریب کرنک - نیکلسون) برای حل معادلات دیفرانسیلی جزئی استفاده شد (۸، ۹).

کادمیم به دو بخش تقسیم می‌شوند، بطوریکه می‌توان نوشت:

$$S = S_e + S_k \quad (3)$$

که در آن S_e مقدار املاحی است ($mg \ kg^{-1}$) که به صورت تعادلی و برگشت‌پذیر جذب می‌شود. این دسته از مکان‌های جذب به سرعت با نمک موجود در محلول خاک واکنش می‌دهند، بطوریکه ممکن است در چند دقیقه یا چند ساعت به تعادل برسند. این نوع واکنش به وسیله یک معادله خطی یا غیر خطی فرندلیچ توصیف می‌شود:

$$S_e = k_d C^b \quad (4)$$

که در آن k_d ضریب توزیع ($m^3 \ kg^{-1}$) و b پارامتر بدون بعد فرندلیچ است.

واکنش جذب / رهاسازی مرتبط با S_k از نوع سینتیکی است که به وسیله یک معادله سینتیکی برگشت‌پذیر خطی یا غیر خطی توصیف می‌شود (۱۳):

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = k_1 \left(\frac{\theta}{\rho} \right) C^n - k_2 S_k \quad (5)$$

که در آن k_1 و k_2 به ترتیب ضرائب سرعت رفت و برگشت (h^{-1}) و n مرتبه واکنش می‌باشد.

عبارت تولید یا مصرف (Q) در معادله (۱) برای واکنش - های برگشت‌ناپذیر مانند رسوب / انحلال، معدنی شدن و ساکن شدن^۱ بکار می‌رود. تولید یا مصرف به صورت یک فرایند سینتیکی مرتبه اول بیان می‌شود (۳):

$$Q = \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \theta k_{irr} C \quad (6)$$

که در آن k_{irr} ضریب سرعت (h^{-1}) مربوط به واکنش - های برگشت‌ناپذیر است.

برای حل معادلات انتقال و جذب یعنی معادلات (۱) تا (۶) شرایط اولیه و حدی مناسب باید تعریف شوند. در اینجا ما مطالعات خود را بر روی شرایط جریان آب یکنواخت در یک خاک همگن که دارای توزیع رطوبت یکنواختی است متمرکز می‌کنیم. بنابراین سرعت جریان آب v و مقدار رطوبت خاک θ با زمان ثابت می‌باشند. همچنین در این آزمایش‌ها محلول نمکی با غلظت معینی از Cd به سطح

مواد و روش‌ها

برای بررسی حرکت و برهم‌کنش‌های کادمیم در خاک، پنج خاک با ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و تاکسونومیکی متفاوت به آزمایشگاه آورده شدند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این خاک‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند (۶). نمونه برداری از خاک‌های جنگلی منطقه خیرود کنار نوشهر، جنوب تهران، ایستگاه تحقیقات حفاظت خاک و آب کوهین و باغ تحقیقاتی دانشکده کشاورزی کرج انجام پذیرفت. نمونه‌ها از زیر عمق ۱۰ سانتیمتری (واقع در افق A) این خاک‌ها و به صورت دست‌خورده برداشته شدند.

برای تعیین پارامترهای موجود در معادلات انتقال و جذب و نیز کارایی مدل ارائه شده برای پیش بینی حرکت کادمیم در خاک آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر^۱ انجام گرفت. ابتدا خاک‌ها هوا خشک و قبل از استفاده از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند. آزمایش‌های جابجایی اختلاط-پذیر به روش سلیم و همکاران (۱۴) انجام گرفت. در این آزمایش‌ها ستون‌هایی از جنس پلکسی گلاس^۲ (با قطر ۵/۴ و طول ۱۰ سانتی‌متر) با هر یک از خاک‌ها بطور یکنواخت طوری پر شدند که جرم مخصوص خاک در داخل ستون با جرم مخصوص ظاهری خاک برابر شود. برای این کار با دست داشتن جرم مخصوص ظاهری خاک و حجم ستون خاک، مقدار خاک مورد نیاز برای پر کردن هر ستون محاسبه شد. ستون‌های خاک از پایین بوسیله محلول ۰/۰۰۵ مولار $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ اشباع گردیدند. سپس ستون‌های خاک با بیش از ۲۰ حجم منافذ^۳ از همین محلول با شدت

جریان ثابت آبشویی شدند تا خاک‌ها با این محلول زمینه به تعادل برسند. برای وارد کردن محلول ورودی با شدت جریان ثابت از بالن ژوژه واژگون، مشابه آنچه که در آزمایش‌های بار ثابت برای تعیین هدایت هیدرولیکی اشباع بکار می‌رود، استفاده شد، و برای آنکه محلول‌های ورودی هنگام تعویض کمترین اختلاط را با هم داشته باشند تلاش گردید که حداقل بار آبی ثابت ایجاد شود. از آنجایی که این آزمایش‌ها در جریان اشباع انجام می‌گرفت، لزومی به ایجاد مکش در پایین ستون خاک نبود. پس از پایان آبشویی با محلول زمینه، بلافاصله ستون‌های خاک با محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات کادمیم موجود در محلول ۰/۰۰۵ مولار نیترات کلسیم با شدت جریان ثابت آبشویی شدند. محلول خروجی به طور جزء به جزء در زمان‌های مختلف جمع‌آوری گردید. غلظت کادمیم در هر جزء از محلول خروجی توسط دستگاه جذب اتمی (مدل Shimadzu AA-670) تعیین شد. غلظت نسبی، C/C_0 ، که در آن C_0 و C به ترتیب غلظت محلول خروجی و ورودی هستند در برابر حجم منافذ ترسیم گردید. و بدین ترتیب منحنی‌های رخنه برای هر خاک تعیین شد. تعیین این منحنی‌ها حداقل در دو تکرار انجام پذیرفت.

در مدل انتقال پارامترهایی مانند Z ، t و v مستقیماً اندازه‌گیری می‌شوند، در حالیکه پارامترهای k_1 ، k_2 ، k_{IT} ، k_d ، n و b باید با استفاده از داده‌های آزمایشی تعیین شوند. این پارامترها با برازش مدل به داده‌های آزمایشی که خود از آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر حاصل می‌شوند، بدست آمدند. این کار با به حداقل رساندن مجموع مربعات باقیمانده و با استفاده از نرم‌افزار اکسل انجام گرفت.

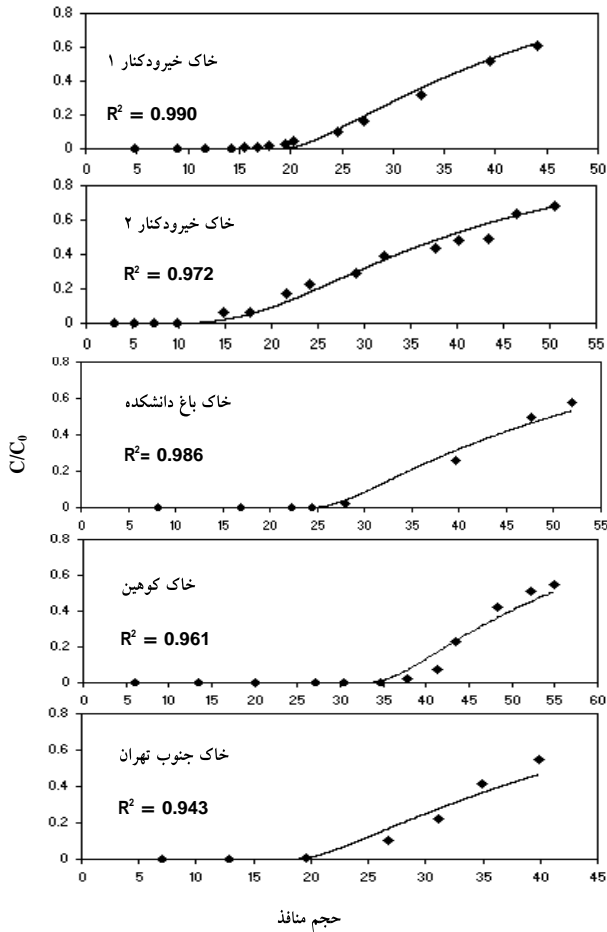
1. Miscible displacement experiments

2. Plexiglass

3. Pore volume

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

محل نمونه برداری	رده‌بندی تاکسونومیکی	رس (%)	سیلت (%)	شن (%)	جرم مخصوص ظاهری (Mg m^{-3})	جرم مخصوص حقیقی (Mg m^{-3})	تخلخل (%)	عصاره اشباع		Fe_2O_3 (%)
								pH	EC (dS m^{-1})	
خیرود کنار ۱	Typic Hapludalfs	۶۶/۶	۳۲/۱	۱/۲	۱/۰۲	۲/۹۳	۶۵	۷/۶	۰/۱	۴/۱
خیرود کنار ۲	Fluventic Eutrudepts	۳۰/۳	۵۹/۱	۱۰/۶	۱/۱۲	۲/۷۲	۵۹	۸/۳	۰/۴	۱/۳
باغ تحقیقاتی کرج	Xerofluventic Haplocalcids	۲۷/۰	۵۱/۱	۲۱/۹	۱/۳۷	۲/۷۱	۵۰	۷/۹	۲/۰	۱/۰
کوهین	Typic Calcixerepts	۴۰/۸	۴۰/۶	۱۸/۶	۱/۱۱	۲/۷۵	۶۰	۸/۲	۰/۶	۱/۴
جنوب تهران	Fluventic Haplocambids	۳۰/۰	۵۲/۷	۱۷/۳	۱/۳۰	۲/۷۲	۵۲	۸/۲	۱/۴	۰/۸



شکل ۱- منحنی‌های رخنه‌ای اندازه‌گیری شده (نقاط) و پیش‌بینی شده (خط)

جدول ۲- پارامترهای ورودی مدل برای شبیه‌سازی حرکت کادمیم در خاک و مقدار هر کدام از آنها برای خاک جنوب تهران

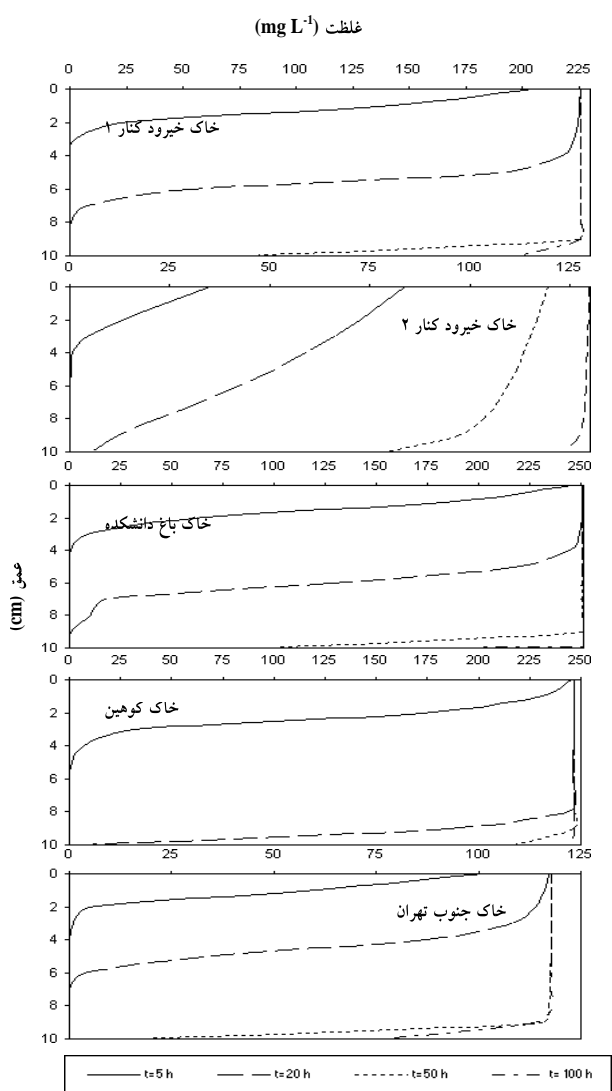
پارامترهای ورودی	علامت	مقدار
مقدار رطوبت ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	θ	۰/۵۵۳
جرم مخصوص ظاهری (gr cm^{-3})	ρ_b	۱/۲۱۷
عمق خاک (cm)	z	۱۰/۰۰۰
شدت جریان آب (cm h^{-1})	J_w	۲/۸۶۳
غلظت اولیه کادمیم در خاک (mg L^{-1})	C_0	۰/۰۰۰
غلظت کادمیم در محلول ورودی (mg L^{-1})	C_{in}	۱۱۷/۸۰۰
ضریب پخشیدگی-پراکنشی ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)	D	۲/۰۸۰
ضریب سرعت واکنش رفت جذب برگشت پذیر (h^{-1})	k_1	۰/۱۰۰
ضریب سرعت واکنش جذب برگشت پذیر (h^{-1})	k_2	۰/۰۰۱
مرتب و واکنش جذب سینتیکی برگشت پذیر	n	۰/۷۹۹
ضریب سرعت واکنش جذب برگشت ناپذیر (h^{-1})	k_{irr}	۰/۲۰۰
ضریب توزیع برای جذب تعادلی ($\text{cm}^3 \text{gr}^{-1}$)	k_d	۱۲/۶۲۶
مرتب و واکنش جذب تعادلی	b	۰/۹۳۲
بازه عمقی (cm)	Δz	۱/۰۰۰
بازه زمانی (h)	Δt	۰/۱۰۰

نتایج و بحث

در شکل ۱ منحنی‌های رخنه‌ای اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده توسط مدل برای چند خاک مختلف نشان داده شده است. آماره‌ای که برای تخمین خوبی برازش مدل به داده‌های آزمایش بکار برده شده است، R^2 می‌باشد. R^2 بالا (بین ۰/۹۴۳ تا ۰/۹۹۰) و پراکنندگی تصادفی داده‌های آزمایش حول منحنی پیش‌بینی شده نشان می‌دهند که مدل ارائه شده به خوبی به داده‌های آزمایش برازش می‌شود. این موضوع مبین آن است که مدل ارائه شده به خوبی می‌تواند حرکت کادمیم در خاک را شبیه‌سازی کند.

در جدول ۲ پارامترهای ورودی مدل برای شبیه‌سازی حرکت کادمیم در خاک و مقدار هر کدام از آنها برای خاک جنوب تهران آورده شده‌اند. این پارامترها با برازش مدل به داده‌های آزمایش بدست آمده‌اند. هر چند که تعیین پارامتر-های یک مدل به صورت مستقل بر اعتبار آن مدل می‌افزاید اما تحقیقات اندکی که در این زمینه انجام گرفته نیز بی-نتیجه مانده است. از جمله می‌توان به کار سلیم و همکاران (۱۴) اشاره کرد. این محققین پارامترهای جذب را با استفاده از آزمایش‌های پیمان‌های بدست آوردند و سپس آن را در مدل انتقال قرار دادند. اما آنها مشاهده کردند که در چنین حالتی مدل قادر نیست که منحنی‌های رخنه را به خوبی پیش‌بینی کند.

در این مدل برای حرکت کادمیم از معادله توده‌ای - پراکنشی استفاده شد. این معادله یک معادله نظری است و بر مبنای مفاهیم اساسی فیزیکی و ترمودینامیکی مانند جریان توده‌ای، پخشیدگی، جریان پراکنشی و قانون بقای جرم پایه‌گذاری شده است. استفاده از این معادله برای توصیف حرکت املاح در فیزیک خاک سابقه‌ای نسبتاً طولانی دارد و توسط محققین زیادی بکار گرفته شده است، از جمله می‌توان به لاپیدوس و آموندسن (۱۰)، آموزگار فرد و همکاران (۵)، سلیم و همکاران (۱۴)، لیژ و همکاران (۱۱)، ابدو و فلوری (۱) اشاره کرد. در این تحقیق نیز ملاحظه می‌شود که استفاده از این معادله به خوبی می‌تواند حرکت کادمیم در خاک را توصیف کند. همچنین در این تحقیق



شکل ۲- نیمرخ شبیه سازی شده‌ی غلظت کادمیم در زمان‌های مختلف در خاک‌های مورد مطالعه

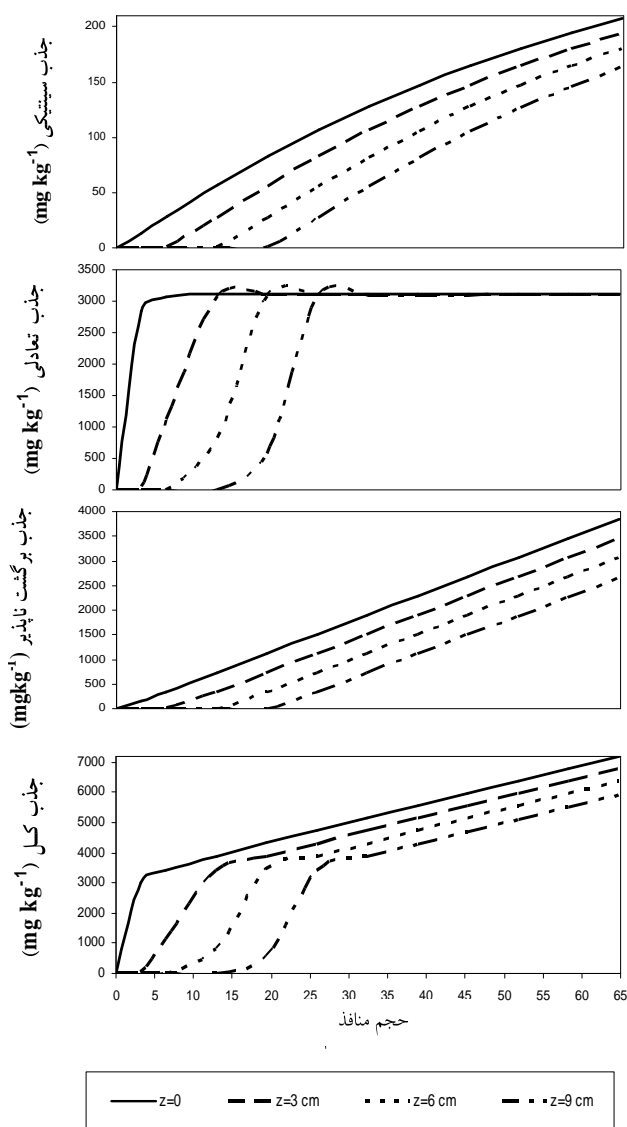
ملاحظه می‌شود که مدل دو مکانی سینتیکی - تعادلی جذب سلیم و همکاران (۱۳) پس از الحاق به معادله توده‌ای - پراکنشی نتایج آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر را به خوبی توصیف می‌کند. بنابراین کارایی این مدل در توصیف جذب کادمیم در خاک در اینجا نیز توسط آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر تایید می‌شود.

در شکل ۲ نیمرخ غلظت کادمیم در زمان‌های مختلف برای خاک‌های مورد مطالعه که توسط مدل شبیه‌سازی شده‌اند، نشان داده شده است. بطوریکه ملاحظه می‌شود تغییرات غلظت کادمیم تدریجی بوده تا اینکه در عمقی از خاک تغییرات غلظت کادمیم ناگهانی می‌شود. این کاهش ناگهانی غلظت مبین جبهه‌ی حرکت املاح است.

در جدول ۳ نیز تغییرات غلظت کادمیم در زمان‌های مختلف پس از شروع آبیاری در فواصل عمقی یک سانتیمتری برای خاک کوهین که به وسیله مدل شبیه‌سازی شده آورده شده‌اند. در این جدول اعداد پررنگ شرایط (غلظت‌های) اولیه و حدی را نشان می‌دهند. غلظت‌های نوشته شده با رنگ معمولی در متن این جدول با توجه به شرایط اولیه و حدی با کاربرد مدل محاسبه شده‌اند. در این شبیه‌سازی‌ها از گام زمانی ۰/۱ h و گام مکانی ۱ cm استفاده شده است. غلظت کادمیم در محلول ورودی در این آزمایش‌ها بین حدود ۱۰۰ تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر بوده است.

جدول ۳- تغییرات غلظت کادمیم (mg L⁻¹) در خاک کوهین در زمان‌های مختلف و فواصل عمقی ۱ سانتیمتری، شبیه‌سازی شده بوسیله‌ی مدل. اعداد پررنگ در سطر اول شرایط حدی بالا و در سطر آخر شرایط حدی پایین را نشان می‌دهند.

عمق (cm)	زمان (h)											
	۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰	۱۰۰
۰	۰	۲۴۵/۴۳	۲۴۶/۴۲	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۱	۰	۲۳۰/۷۲	۲۴۶/۱۰	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۲	۰	۱۷۳/۰۲	۲۴۵/۱۳	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۳	۰	۳۱/۶۰	۲۴۰/۹۰	۲۴۶/۴۴	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۴	۰	۷/۱۲	۲۰۷/۰۵	۲۴۶/۴۳	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۵	۰	۱/۰۷	۸۱/۷۰	۲۴۶/۳۹	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۶	۰	۰/۱۴	۹/۲۵	۲۴۶/۳۷	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۷	۰	۰/۰۲	۰/۰۵	۲۴۷/۳۰	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۸	۰	۰/۰۰	۰/۱۵	۲۴۳/۸۵	۲۴۶/۴۴	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۹	۰	۰/۰۰	۰/۰۳	۱۸۶/۱۲	۲۴۵/۹۹	۲۴۶/۲۳	۲۴۶/۳۴	۲۴۶/۴۰	۲۴۶/۴۳	۲۴۶/۴۴	۲۴۶/۴۵	۲۴۶/۴۵
۱۰	۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۵/۷۷	۱۱۷/۸۴	۱۸۴/۷۴	۲۱۷/۵۷	۲۳۳/۰۷	۲۴۰/۲۸	۲۴۳/۶۱	۲۴۵/۱۴	۲۴۵/۸۵



شکل ۳- تغییرات مولفه‌های مختلف جذب کادمیم در خاک خیرودکنارا در طول مدت شستشو با محلول حاوی کادمیم در چند عمق مختلف

در شکل ۳ تغییرات مولفه‌های مختلف جذب کادمیم در خاک خیرودکنارا در طول مدت شستشو با محلول حاوی کادمیم در چند عمق مختلف آورده شده‌اند. بطوریکه از این شکل و منحنی‌های رخنه شکل ۱ نیز بر می‌آید، جذب کادمیم در خاک بسیار زیاد است. بعنوان مثال در خاک مذکور پس از عبور حدود ۲۰ حجم منافذ از محلول ۲۲۶/۱ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم، غلظت نسبی کادمیم در محلول خروجی (C/C_0) هنوز صفر می‌باشد. آن دسته از مکان‌های جذب که جذب آنها به صورت تعادلی فرض شده

در اکثر تحقیقات و آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر که به منظور شبیه‌سازی حرکت فلزات سنگین در خاک، در آزمایشگاه صورت می‌گیرد از محلول‌های با غلظت‌های بالای ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده می‌شود. بعنوان مثال آموزگار فرد و همکاران (۵) در شبیه‌سازی حرکت فلزات کادمیم، نیکل و روی در خاک و یا سلیم و همکاران (۱۴) در شبیه‌سازی حرکت کروم در خاک از غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر این فلزات استفاده کرده‌اند. همانطور که آموزگار فرد و همکاران (۵) اظهار می‌دارند هر چند که اینگونه غلظت‌ها نسبت به غلظت این فلزات در شیرابه‌های زباله یا لجن فاضلاب بالاست، با این وجود در مواردی که زباله‌های صنعتی به مکان‌های دفن زباله ریخته می‌شوند اینگونه غلظت‌های بالا غیرمعمول نیست. فلزات با غلظت-های پایین‌تر احتمالاً با سرعت کمتری در پروفیل خاک حرکت می‌کنند، بنابراین استفاده از غلظت‌های بالا در آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر منجر به حرکت سریعتر این فلزات می‌شود و لذا استفاده از این نتایج در کارهای عملی و اجرایی ایمنی بیشتری دارد (۵).

اگرچه ستون‌های خاک با نمونه‌های دست‌خورده بیانگر شرایط واقعی مزرعه نیستند، با این حال استفاده از ستون‌های خاک تکنیک مناسبی برای آزمودن و بدست آوردن پارامترهای مدل‌های حرکت آب و املاح در خاک می‌باشد که به طور گسترده‌ای توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته و می‌گیرد. بعنوان مثال آموزگار فرد و همکاران (۵) در شبیه‌سازی حرکت فلزات کادمیم، نیکل و روی در خاک و یا سلیم و همکاران (۱۴) در شبیه‌سازی حرکت کروم در خاک از ستون‌های خاک دست‌خورده استفاده کرده‌اند. این تکنیک‌ها ساده می‌باشند، اما با این وجود تعمیم نتایج آزمایشگاهی به شرایط مزرعه‌ای باید با احتیاط صورت پذیرد. معمولاً پارامترهایی که با دقت زیادی نیز در آزمایشگاه اندازه‌گیری و کنترل می‌شوند، مانند مقدار رطوبت، شدت جریان آب و ضریب پخشیدگی، معمولاً در مزرعه در معرض دامنه گسترده‌ای از تغییرات مکانی و زمانی قرار دارند. چنانچه بخواهیم در صورت مناسب بودن این مدل‌ها آنها را به شرایط مزرعه تعمیم دهیم، در این حالت بهتر است پارامترهای این مدل‌ها مجدداً برای شرایط مزرعه تعیین مقدار شوند.

دارد. در این مطالعه بین پارامترهای جذب مدل و درصد

رس خاک روابط زیر برقرار گردید:

$$k_1 = 0.7333 \exp(-0.0523 Cl.) \quad (R^2 = 0.88) \quad (12)$$

$$k_2 = 0.0002 \exp(0.0596 Cl.) \quad (R^2 = 0.89) \quad (13)$$

$$k_{irr} = 0.0015(Cl.) + 0.1502 \quad (R^2 = 0.92) \quad (14)$$

$$k_d = 0.426(Cl.) - 1.6326 \quad (R^2 = 0.95) \quad (15)$$

$$n = 1.0077 \ln(Cl.) - 2.6735 \quad (R^2 = 0.68) \quad (16)$$

$$b = -0.0028(Cl.) + 1.0584 \quad (R^2 = 0.72) \quad (17)$$

در معادلات بالا $Cl.$ مقدار رس خاک $(\%)$ ، k_1 ، k_2 ، k_{irr} ضرایب سینتیکی سرعت (h^{-1}) ، k_d ضریب توزیع $(cm^3 gr^{-1})$ و n و b به ترتیب مرتبه‌ی واکنش‌های جذب سینتیکی و تعادلی (بدون واحد) می‌باشند. در مواردی که اندازه‌گیری مستقیم پارامترهای مدل با استفاده از آزمایش‌های جابجایی اختلاط‌پذیر امکان‌پذیر نباشد، می‌توان با در دست داشتن سرعت جریان آب در منافذ و درصد رس خاک با استفاده از روابط فوق پارامترهای مدل را تعیین کرد. با قرار دادن این پارامترها در مدل می‌توان غلظت و جذب کادمیم را در هر عمق و هر زمان محاسبه کرد.

نتیجه‌گیری کلی

معادله توده‌ای - پراکنشی یک معادله نظری است که از نظریه جابجایی اختلاط‌پذیر مشتق می‌شود و بر مبنای مفاهیم اساسی فیزیکی و ترمودینامیکی مانند جریان توده-ای، پخشیدگی، جریان پراکنشی و قانون بقای جرم پایه-گذاری شده است. چنانچه این معادله با مدل دو مکانی سینتیکی - تعادلی جذب ترکیب شود و تولید/ مصرف برگشت ناپذیر به صورت یک فرایند سینتیکی مرتبه اول توصیف شود، ابزار مناسبی برای پیش بینی حرکت کادمیم در خاک ایجاد می‌شود. معادلات دیفرانسیلی حاصله را می‌توان با استفاده از شرایط اولیه و حدی مناسب به روش‌های عددی حل کرد. پارامترهای این مدل را می‌توان با برازش مدل به منحنی‌های رخنه بدست آورد. همچنین با در دست داشتن سرعت جریان آب در منافذ و درصد رس خاک با

است، به سرعت با محلول خاک به تعادل می‌رسند، از این‌رو جذب تعادلی پس از مدتی که غلظت کادمیم در خاک به حد ثابت رسید متوقف می‌شود، اما همانطور که ملاحظه می‌شود جذب سینتیکی (برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر) همچنان با زمان افزایش می‌یابد. برآیند تمام مولفه‌های جذب نشان می‌دهد که جذب کادمیم ابتدا سریع بوده و سپس کند می‌شود. این روند در سایر مطالعات جابجایی اختلاط‌پذیر نیز مشاهده شده است (۳، ۱۲، ۱۳). یکی از نکات مهم که این مدل برای جذب و حرکت کادمیم در خاک در نظر می‌گیرد آن است که همواره مقداری از کادمیم به صورت برگشت‌ناپذیر جذب خاک می‌شود. این بدان معناست که اگر پس از اتمام شستشوی خاک با محلول کادمیم، خاک با محلولی عاری از کادمیم شسته شود، کادمیم از مکان‌هایی که جذب آنها به صورت تعادلی (S_e) یا سینتیکی (S_k) است رهاسازی می‌شود، در حالیکه یون‌های کادمیمی که به صورت برگشت‌ناپذیر در خاک جذب شده‌اند (Q) مجدداً رهاسازی نمی‌گردند. نکته مهمی که باید در مورد مدل‌های جذب به خاطر داشت آن است که این مدل‌ها فرایندهای جذب را به صورت کمی توصیف می‌کنند و برای کاربرد آنها لازم نیست که دانش دقیقی از مکانیزم‌های جذب داشته باشیم (۱۴).

مدلی که در اینجا برای شبیه‌سازی حرکت کادمیم در خاک استفاده شد دارای تعدادی پارامتر است. تعیین این پارامترها معمولاً پرهزینه و وقت‌گیر است، از این‌رو در این مطالعه سعی شد که روابطی نیز برای برآورد پارامترهای مدل ارائه گردد. یکی از این پارامترها ضریب پخشیدگی - پراکنشی است. عموماً فرض بر آن است که این ضریب تابعی خطی از سرعت جریان آب در منافذ خاک (v) است (۱۷). نتایج حاصله نشان داد که بین ضریب پخشیدگی - پراکنشی $(cm^2 h^{-1})$ و سرعت جریان آب $(cm h^{-1})$ رابطه زیر برقرار است:

$$D = 0.1233v + 1.4379 \quad (R^2 = 0.92) \quad (11)$$

مقدار رس خاک نیز تأثیر قابل توجهی بر روی میزان بارهای الکتریکی خاک و در نتیجه ویژگی‌های جذبی خاک

استفاده از روابطی که در این تحقیق ارائه شده است نیز نهایتاً با قرار دادن این پارامترها در مدل می‌توان غلظت و جذب کادمیم را در هر زمان و هر عمق محاسبه کرد.

REFERENCES

1. Abdou, H.M., & M. Flury .2004. Simulation of water flow and solute transport in free-drainage lysimeters and field soils with heterogeneous structures. *European Journal of Soil Science*. 55:229-241.
2. Amacher, M.C., J. Kotuby-Amacher, H. M. Selim, & I. K. Iskandar .1986. Retention and release of metals by soils- evaluations of several models. *Geoderma*, 38;131-154.
3. Amacher, M. C., H. M. Selim, & I. K. Iskandar .1988. Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:398-408.
4. Amozegar-Fard, A., A.W. Warrick, & W.H. Fuller .1983. A simplified model for solute movement through soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:1047-1049.
5. Amozegar-Fard, A., W.H. Fuller, & A.W. Warrick .1984. An approach to predicting the movement of selected polluting metals in soils. *J. Environ. Qual.* 13:290-297.
6. Black , C.A. 1986. *Methods of Soil Analysis*. A. Klute, ed. 2nd ed. Agronomy. Monograph.9. Madison, Wisconsin: Am. Soc. Agron. and Soil Sci. Soc. Am.
7. Bybordi, M. 2003. *Soil Physics*. 7th ed. University of Tehran Press, 671 pages.
8. Holly, F.M., & A. Preissmann .1977. Accurate calculation of transport in two dimensions. *J. of the Hydr. Div., Vol. 103, No. HY11: 1259-1277.*
9. Karvonen, T. 2004. Transport of material in subsurface soil and in groundwater zone. Laboratory of Water Resources. Helsinki University of Technology.
10. Lapidus, L., & N.R. Amundson. 1952. Mathematics of absorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.* 56:984-988.
11. Leij, F.J., J.H. Dane, & M.Th. van Genuchten .1991. Mathematical analysis of one-dimensional solute transport in a layered soil profile. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:944-953.
12. Selim , H.M. 1981. Modeling kinetic behavior of cadmium interaction in soils. Summer Computer Simulation Conf., Washington DC. p. 385-390.
13. Selim , H.M., J.M. Davidson, & R.S. Mansell. 1976. Evaluation of a two-site adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. Summer Computer Simulation Conf., Washington DC. p. 444-448.
14. Selim , H.M., M.C. Amacher, & I.K. Iskandar .1989. Modeling the transport of Chromium .VI. in soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:996-1004.
15. Selim , H.M., M.C. Amacher, & I.K. Iskandar .1990. Modeling the transport of heavy metals in soils. Monogr.90-2. U.S. Army Cold Regions Res. Eng. Lab., Hanover, NH.
16. van Genuchten, M.Th., & J.C. Parker .1984. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40:473-480.
17. van Genuchten, M.Th., & P.J. Wierenga .1986. Solute dispersion coefficient and retardation factors. In *Methods of Soil Analysis. Part 1* . A. Klute, ed. 2nd ed. Agronomy. Monograph.9. Madison, Wisconsin: Am. Soc. Agron. and Soil Sci. Soc. Am. 1025-1054.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.