تأثیر کاربرد زئولیت پتاسیمی بر نگهداشت نیترات و آمونیوم در یک خاک لوم شنی در شرایط اشباع

مصطفی مرادزاده[۱]*، هادی معاضد، غلامعباس صیاد، حسین محمدزاده حاجی خانلو و عدنان صادقی لاری

دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی، دانشگاه شهید چمران اهواز؛ **Moradzadeh.Mostafa@gmail.com**

دانشیار دانشکده مهندسی علوم آب، گروه آبیاری و زهکشی دانشگاه شهید چمران اهواز؛ **hmoazed955@yahoo.com**

استادیار دانشکده کشاورزی، گروه خاکشناسی دانشگاه شهید چمران اهواز؛ **gsayyad@gmail.com**

دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی آبیاری و زهکشی دانشگاه شهید چمران اهواز؛ **mohammadzadeh0@gmail.com**

دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی دانشگاه شهید چمران اهواز؛ **adnansadeghi@yahoo.com**

چکیده

نیترات منبع اولیه نیتروژن است که برای ادامه حیات گیاهان ضروری می‌باشد. به همین دلیل کود های شیمیایی نیتروژن‌دار برای بهبود رشد گیاهان مصرف می‌شوند. از طرفی افزایش استفاده از کودهای نیتروژنه باعث آبشویی و ورود آن به آب‌های سطحی و زیرزمینی و در نتیجه آلودگی آنها می‌شود. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر زئولیت پتاسیمی در جذب و نگهداری یون‌های نیترات و 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 می‌باشد. آزمایش‌ها در قالب یک طرح بلوک‌های کامل تصادفی و در سه تکرار انجام شد. کود نیترات آمونیوم با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر به ستون‌های 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 نیترات و آمونیوم و افزایش نگهداشت آن در خاک می‌شود. برای تیمار شاهد و کاربرد ۲، ۴، و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک، مقدار نیترات خارج شده از ستون های خاک، به ترتیب ۹۳/۸۸، ۷۳/۹۱، ۵۹/۶۲ و ۵۳/۶۱ درصد مقدار اضافه شده به خاک به دست آمد. برای آمونیوم نیز این مقادیر به ترتیب برابر ۴/۷۴، ۴/۱۲، ۳/۳۷ و ۳/۲۴ درصد، اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که به ترتیب کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم زئولیت در هر کیلوگرم خاک باعث کاهش میانگین سرعت حرکت آب در منافذ خاک، به میزان ۴۳/۷۹، ۵۸/۴۳ و ۶۰/۵۲ درصد نسبت به تیمار شاهد گردید. همچنین با افزایش مقدار زئولیت در خاک مقدار ضریب انتشار هیدرودینامیکی یون نیترات به طور کلی روندی کاهشی داشت.

واژه‌های کلیدی: آبشویی نیتروژن، ضریب انتشار هیدرودینامیکی

مقدمه

نیتروژن عنصر غذایی مهمی برای گیاه است و در خاک به مقدار نسبتاً زیادی برای رشد گیاهان ضروری می‌باشد (ملکوتی و ریاضی همدانی، ۱۳۷۰). از طرفی مصرف کود شیمیایی بیشتر، منجربه افزایش هدر روی

---

[۱] نویسنده مسئول، آدرس: رشت، خیابان سعدی، خیابان شهید سهیل دبیری، ساختمان سهیل، شماره ۴، صندوق پستی،۱۵۵۵۹-۴۱۵۳۶

* دریافت: تیر۱۳۹۰ و پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۱

آن و سرانجام آلودگی منابع زیست محیطی می‌شود. بنابراین ارائه روش هایی به منظور کنترل مصرف کودهای شیمیایی نیتروژن دار و افزایش تأثیرگذاری آنها در کنار حصول به عملکرد مناسب، مهم می‌باشد. از جمله راه کارهای جدیدی که برای افزایش تأثیرگذاری و جلوگیری از هدر روی کودهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است، به کارگیری ترکیبات طبیعی چون کانی‌های زئولیت در مزارع کشاورزی می‌باشد (پولات و همکاران،۲۰۰۴). زئولیت‌ها مواد متخلخلی هستند که با ساختمان کریستالی خود مانند غربال مولکولی عمل کرده و به دلیل داشتن کانال‌های باز در شبکه خود، اجازه عبور بعضی از یون‌ها را داده و مسیر عبور بعضی از یون‌های دیگر را مسدود می‌کنند (مامپتون ،۱۹۹۹). به کارگیری این ترکیبات همراه با کودهای شیمیایی می‌تواند تأثیر کودهای شیمیایی را بیشتر کند و باعث مصرف بهینه این دسته از نهاده‌ها شود. البته بخشی از نیتروژن به صورت گاز نیتروژن و اکسید نیتروژن پس از دی نیتریفیکاسیون وارد هوا می‌شود (بای بوردی، ۱۳۷۲). به عبارت دیگر پدیده دی نیتریفیکاسیون[1] توسط نوعی باکتری به نام دنیتری فایینگ[2] صورت می‌گیرد. این باکتری نیتروژن یونیزه (یعنی نیتریت و نیترات) را که بهترین شکل قابل جذب برای گیاه است، تبدیل به گاز نیتروژن (N_2) می‌کند که به سرعت خاک را ترک می‌نماید و از دست می‌رود. بخشی از یون‌های آماده جذب گیاه نیز تحت شرایط مناسب به علت پدیده اکسیداسیون و احیاء از محیط خارج می‌شوند. همچنین در خاک‌هایی با pH بالا و آب و هوای گرم، آمونیوم به آمونیاک گازی تبدیل و از محیط خارج می‌شود (اخلاقی، ۱۳۸۷). البته در این پژوهش به علت طولانی نبودن انجام آزمایشات مربوط به انتقال نیتروژن، مقادیر تصعید شده نیتروژن ناچیز فرض شد.

پیشینه موضوع در ایران و جهان

معاضد (۲۰۰۸)، برای خارج کردن یون آمونیوم از پساب ساختگی از رزین کلینوپتی لولایت به صورت پودری استفاده نمود. بر اساس آزمایشات ناپیوسته[3]، زمان تعادل برای غلظت های مختلف آمونیوم یک و دو ساعت به دست آمد. راندمان نهایی جذب در محدوده تغییرات ۶۸ تا ۹۲ درصد بود که بستگی به مقدار کلینوپتی لولایت مصرفی داشت. همچنین جذب آمونیوم از پساب ساختگی با غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر از مدل جذب فروندلیچ پیروی کرد. پارک و همکاران(۲۰۰۵)، به بررسی نحوه انتشار نیترات آمونیوم تحت شرایط آبشویی در شرایط بار ثابت و پیوسته در یک خاک تیمار شده با زئولیت پرداختند. آنها به طورکلی نتیجه گرفتند که زئولیت در تأخیر حرکت کود در خاک و جلوگیری از هدر رفت عناصر مغذی برای گیاه موثر می‌باشد.کاظمیان و همکاران (۱۳۸۷)، با روش های نیتریفیکاسیون و تبادل یونی با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتی لولایت به حذف ترکیبات نیتروژنه موجود در فاضلاب و پساب‌ها پرداختند و احیای بیولوژیکی زئولیت اشباع از آمونیوم را مورد بررسی قرار دادند. وانگ و همکاران(۲۰۰۷)، میزان جذب یون آمونیوم از محلول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر این یون را ۱/۲۱ میلی مول به ازای هر گرم رس از نوع موردنایت سدیمی گزارش کردند. زوینگمن و همکاران (۲۰۰۹)، با افزودن مزولیت که نوعی زئولیت اصلاح شده می‌باشد، به خاک‌های شنی، سعی کردند قابلیت نگهداری آب و مواد غذایی را در آنها افزایش دهند. آنها به این نتیجه رسیدند که مزولیت در به تأخیر انداختن حرکت کود، ماده بسیار خوبی است. مطالعات پرز و همکاران (۲۰۰۸)، روی گیاه زیتون، تأثیر مثبت زئولیت را در کاهش آبشویی نیترات، افزایش قدرت نگهداری آب در خاک، راندمان بالای مصرف آب و کاهش نیاز به کوددهی، نشان داد. این مطالعات در اسپانیا و در کرت‌های ۱۲در ۱۲ متری و با افزایش زئولیت حاوی کلسیت منیزیم در سطوح مختلف صفر، ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ کیلوگرم در متر مربع صورت گرفت. افزایش مصرف زئولیت، اثر قابل توجهی بر وزن زیتون و میزان روغن آن داشت. همچنین دوزیر و همکاران (۲۰۰۸)، تحقیقاتی درباره نقش زئولیت بر بهترین اقدامات مدیریتی برای کاهش آبشویی نیترات و بررسی کاهش آلودگی آرسنیک و آترایزین در آب های زیرزمینی انجام دادند. اهداف تحقیق حاضر بررسی تأثیر مقادیر مختلف کاربرد زئولیت پتاسیمی بر سرعت حرکت آب در خاک، ضریب انتشارهیدرودینامیک نیترات و آبشویی یون آمونیوم و نیترات با به‌کار بردن کود نیترات آمونیوم در یک خاک لوم‌شنی تحت شرایط اشباع می‌باشد.

مبانی نظری

با اضافه کردن یک ماده آلاینده محلول در آب روی سطح خاک، این ماده به وسیله آب در داخل خاک جریان می‌یابد. به این نوع جابه‌جایی ماده در خاک، انتقال یا موج ماده[4] گفته می‌شود. در عمل از این مکانیسم برای انتقال و جابه‌جایی کودهای به کار رفته در زمین‌های کشاورزی استفاده می‌شود. در این حالت، یک ماده

1. Denitrification
2. Denitrifying
3. Batch experiments
4. Slug

غلیظ با غلظت c_0 (مانند نیترات و آمونیوم به‌کار برده شده در این پژوهش) به ستون خاک اضافه می‌شود و سپس با استفاده از آب، این ماده در ستون خاک جابه-جا می‌گردد (جوری و اسپوسیتو، ۱۹۸۵).

آبشویی نیترات بر اساس رابطه دیفرانسیلی (۱) صورت می‌گیرد (جوری و اسپوسیتو، ۱۹۸۵).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) - \bar{v}\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right) \qquad (۱)$$

که در رابطه بالا، D: ضریب انتشار هیدرودینامیک املاح در خاک، c: غلظت نیترات خارج شده از ته ستون‌های خاک، z: فاصله عمودی بین دو نقطه در خاک، $\bar{v}$: میانگین سرعت حرکت آب در منافذ خاک و t: زمان می‌باشد. با در نظر گرفتن شرایط اولیه (c=0) و شرایط مرزی (غلظت دلخواه $c=c_0$) رابطه (۲) از حل تحلیلی رابطه (۱) حاصل می‌شود (جوری و اسپوسیتو، ۱۹۸۵).

$$\frac{c}{c_0} = \frac{l.\exp\left(-(l-\bar{v}t)^2/4Dt\right)}{2\sqrt{\pi D t^3}} \qquad (۲)$$

که در آن: c: غلظت املاح خروجی از ستون خاک (ppm)، c_0: غلظت اولیه املاح ورودی به ستون خاک (ppm)، t: زمان خروج املاح، D: ضریب انتشار هیدرودینامیکی املاح($cm^2\ s^{-1}$) و l: طول ستون خاک (cm) می‌باشد.

با مشتق‌گیری از معادله (۲)، مقدار D از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_{Max} = \frac{(\bar{v})^{0.5}}{2(\pi D/l)^{0.5}} \qquad (۳)$$

که درآن: $\left(\frac{C}{c_0}\right)_{Max}$: ماکزیمم مقدار $\left(\frac{c}{c_0}\right)$ در منحنی رخنه (BTC) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این پژوهش با هدف بررسی تأثیر کاربرد زئولیت پتاسیمی در جذب و نگهداری یون نیترات در شرایط آزمایشگاهی و خاک اشباع با چهار تیمار مختلف کاربرد زئولیت انجام شد. یکی از این چهار تیمار به عنوان شاهد و فاقد زئولیت و سه تیمار دیگر به ترتیب شامل ۲، ۴ و ۸ گرم زئولیت پودری در هر کیلوگرم خاک می‌باشد. این تحقیق در قالب یک طرح بلوک‌های کامل تصادفی و در سه تکرار انجام گرفت. خصوصیات خاک و زئولیت مورد استفاده به ترتیب در جداول ۱ و ۲ ارائه می‌شود.

نیترات آمونیوم خالص، حاوی ۳۵ درصد نیتروژن، به عنوان کود مورد استفاده قرار گرفت. ستون‌های خاک مورد استفاده در این پژوهش، لوله‌های پلی اتیلن به قطر داخلی ۱۰/۵ سانتی متر و ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر بودند. در آنها تا ارتفاع ۳۰ سانتی‌متری از خاک مورد نظر به همراه مقدار مشخص زئولیت (با توجه به تیمار آزمایش) ریخته شد. در ارتفاع ۳۱ سانتی متری از کف، دو سوراخ تعبیه شد که یکی ورودی و دیگری خروجی آب بود. هدف از 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 کاملا 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 زئولیت لازم اضافه شد. سپس ستون‌های خاک تهیه شده، در داخل سطل آب قرار داده شدند تا از پایین به بالا اشباع شوند. سپس ستون ها برای کلیه تیمار ها و تکرارها به صورت 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 جمع آوری زهاب خروجی از ستون‌ها نیز در پایین قیف‌ها استوانه مدرج قرار داده شد. سپس کود نیترات آمونیوم با غلظت ۱۰۰۰۰میلی‌گرم بر لیتر روی ستون خاک اشباع ریخته شد. این غلظت برای نیترات برابر با ۷۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و برای آمونیوم برابر با ۲۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. 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 نیتروژن خالص می‌باشد که پس از تقسیم به سطح ستون خاک ($۸۶/۶cm^2$) به ۰/۸۶۶ گرم تبدیل می‌شود. بدین ترتیب که مقدار ۰/۸۶۶ گرم نیترات آمونیوم در ۸۶/۶ سانتی متر مکعب آب حل و روی ستون خاک ریخته شد. نمونه‌گیری‌ها در حجم تخلخل های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۱، ۱/۳، ۱/۷، ۱/۹، ۲و ۲/۵ از زه آب خروجی به میزان ۱۵۰سانتی متر مکعب، جهت تعیین غلظت یون های نیترات و آمونیوم انجام شد. حجم زه‌آب تجمعی خارج‌شده از ته ستون‌های خاک در مقابل زمان رسم گردید و خطوطی به نقاط به‌دست آمده برازش داده شد. سپس از تقسیم شیب خط به‌دست آمده (Q)،که بیانگر دبی خروجی از ستون‌های خاک می‌باشد، بر سطح مقطع ستون خاک (A) و تخلخل خاک (n)، سرعت واقعی آب در منافذ خاک بدست آمد. با توجه به تخلخل خاک درون لوله‌ها (n=۰/۴۶) میزان یک حجم منفذی برابر با ۱۱۹۵ سانتیمتر مکعب به‌دست آمد. سپس مقادیر مختلف حجم منفذی و مقادیر غلظت یون نیترات و آمونیوم به ترتیب

روی محورهای افقی و عمودی دستگاه مختصات قرار داده شد و منحنی رخنه رسم گردید. نتایج حاصل از بررسی تأثیر زئولیت بر نگهداشت نیترات و آمونیوم، ابتدا وارد محیط نرم‌افزاری EXCEL گردید و سپس با استفاده از آزمون F و طرح بلوک کامل تصادفی و در سطح احتمال ۵ درصد در محیط نرم‌افزاری SPSS نسخه ۱۶، تحلیل آماری شد.

نتایج و بحث

سرعت حرکت آب در خاک

به طوری که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار کاربرد زئولیت در هر کیلوگرم خاک تا ۸ گرم بر کیلوگرم در خاک، سرعت حرکت آب در منافذ خاک کاهش پیدا کرد. توانایی زئولیت در جذب و نگهداری آب تا ۷۰ درصد وزنی خود می‌تواند یکی از دلایل این اتفاق باشد. تغییرات سرعت حرکت آب در منافذ خاک را به - صورت تابعی از میزان کاربرد زئولیت پتاسیمی در خاک می‌توان با رابطه (۴) نشان داد:

$$\overline{V} = -0.0052Z + 0.0634 \qquad (۴)$$

که در آن: $\overline{V}$: میانگین سرعت حرکت آب در منافذ خاک بر حسب cm/min و Z میزان کاربرد زئولیت بر حسب g/kg می‌باشد. نتایج حاصل از آزمون آماری سرعت حرکت آب در منافذ خاک در جدول ۳ ارائه شده است. همچنین میانگین سرعت حرکت آب در خلل و فرج خاک در مقادیر مختلف کاربرد زئولیت در جدول۴ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون آماری F در سطح معنی‌داری ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری را بین تیمارهای مختلف نشان داد. همچنین نتایج حاصل از هر دو آزمون آماری LSD و توکی برای مقایسه دو به دوی بین تیمارهای مختلف کاربرد زئولیت، در سطح معنی داری ۵ درصد نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین تیمارهای ۴ و ۸ گرم زئولیت وجود ندارد. با توجه به جدول ۴ کاربرد۲، ۴ و ۸ گرم زئولیت در هر کیلوگرم خاک باعث کاهش میانگین سرعت حرکت آب در منافذ خاک، به میزان ۴۳/۸، ۵۸/۴ و ۶۰/۵ درصد نسبت به تیمار شاهد گردید.

یون نیترات

نتایج نشان می‌دهد که افزایش استفاده از زئولیت در خاک باعث نگهداشت بیشتر یون نیترات در خاک می‌شود. علت را می‌توان در خصوصیات عنوان شده برای زئولیت، مانند ساختار قفس مانند آن و در نتیجه به دام افتادن یون نیترات در شبکه های آن جستجو کرد. همچنین عامل دیگر را می‌توان به توانایی زئولیت در جذب و نگهداشت آب تا ۷۰ درصد وزنی خود نسبت داد. بررسی منحنی‌های رخنه در شکل‌های ۲ تا ۴ نشان می‌دهد که مقدار حداکثر در همه تکرارها در حجم تخلخل ۰/۷ رخ می‌دهد. ولی از نظر نظری این اتفاق برای جریان‌های پیستونی در حجم تخلخل یک اتفاق می‌افتد. یون نیترات یک یون غیر جذبی است ولی در این مورد خاص، و با کاربرد زئولیت، جذب فیزیکی نیترات موجب به هم خوردن تقارن منحنی رخنه شده است. همچنین در حجم تخلخل ۰/۱ نیز یک قله کوچک در منحنی‌های رخنه مشاهده می‌شود. که علت آن را می‌توان آبشویی سریع نیترات اولیه موجود در خاک دانست که قبل از رسیدن موج ثانویه نیترات مربوط به کود اضافه شده به خاک سبب ایجاد قله درمنحنی رخنه شده است. همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود منحنی‌های رخنه پس از قله ۰/۱ حجم تخلخل با شیب زیادی افزایش، و سپس با شیب نسبتاً ملایمی کاهش می‌یابند. در انتهای آزمایش، یعنی از حجم تخلخل ۱/۷ به بعد غلظت نیترات خروجی تقریباً به مقدار ثابتی می‌رسد.

بررسی بیشتر این شکل ها نشان می‌دهد که منحنی‌های رخنه مربوط به یون نیترات، متقارن و زنگوله‌ای نیستند. علاوه بر اینکه یون نیترات با ترکیب خاک و زئولیت جذب شد دوباره پرشدن ستون‌های خاک و فشردگی خاک ستون‌ها نیز موجب این اتفاق گشته است. از طرفی آزاد شدن تدریجی یون نیترات به علت پدیده پخشیدگی بعد از جریان توده‌ای نیز سبب این تأخیر و کشیدگی منحنی رخنه در حجم تخلخل‌های بالا بوده است. این تأخیر بیشتر به این علت بوده است که پس از اینکه جریان توده‌ای حجم زیادی از نیترات را خارج کرد پخشیدگی عرضی در منافذ ریز و غیر متحرک رخ داده است. رفتار مشاهده شده با نظرات جوری و همکاران(۱۹۹۱)، مطابقت دارد.

با محاسبه سطح زیر منحنی رخنه برای یون نیترات در تیمارهای بدون زئولیت، مقدار نیترات خروجی تقریباً برابر مقدار ماده اضافه شده به سطح خاک می‌باشد(۹۳/۸۸)، که این موضوع نشان دهنده شسته شدن تقریباً تمامی یون نیترات در طی آزمایش است (جدول۵). ولی در تیمار های دارای زئولیت سطح زیر منحنی رخنه کمتر از مقدار ماده اضافه شده به خاک می‌باشد که این موضوع نشان دهنده اثر زئولیت بر نگهداشت یون نیترات در خاک می‌باشد. این امر در مقدار حداکثر املاح خروجی در منحنی رخنه نیز به خوبی قابل مشاهده است. در تیمار شاهد و کاربرد زئولیت به میزان ۲، ۴ و ۸ گرم در کیلوگرم خاک، مقدار نیترات خارج شده به طور میانگین به ترتیب برابر ۹۳/۸۸، ۷۳/۹۱، ۵۹/۶۲ و ۵۳/۶۱ درصد مقدار اضافه شده به سطح خاک می‌باشد. با توجه به شکل ۵ دیده می‌شود که با افزایش مقدار زئولیت کاربردی، درصد نیترات خارج شده از ستون

خاک حاوی زئولیت کاهش می‌یابد. در این شکل رابطه بین مقدار زئولیت کاربردی و درصد نیترات خارج شده از ستون خاک حاوی زئولیت نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این رابطه با افزایش کاربرد زئولیت، درصد نیترات خارج شده از ستون خاک به صورت خطی با معادله $NL = -4.8113Z + 87.091$ کاهش می‌یابد. که در این معادله Z، مقدار زئولیت کاربردی بر حسب گرم بر کیلوگرم خاک وNL[1]، درصد نیترات شسته شده از ستون خاک می‌باشد.

آزمون F برای درصد نیترات خروجی و میزان حداکثر غلظت نیترات خروجی از انتهای ستون خاک و اختلاف بین تیمارها در سه تکرار در سطح معنی‌داری ۵ درصد انجام شد. برای هر دو مورد این اختلاف معنی‌دار گردید. برای مقایسه دو به دوی 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 نیترات خروجی در تمامی تیمارها به صورت دو به دو در سطح معنی‌داری ۵ درصد، معنی‌دار بوده است. همچنین آزمون توکی نشان داد که که اختلاف حداکثر میزان نیترات خروجی در تیمار بدون کاربرد زئولیت با تیمار ۲ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک معنی‌دار نیست. همچنین بر اساس این آزمون معلوم شد که بین تیمار های ۴ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک، اختلاف حداکثر میزان نیترات خروجی معنی‌دار نمی‌باشد. بین سایر تیمارها، دو به دو اختلاف‌ها معنی‌دار بوده است. اما آزمون LSD نشان داد که فقط بین تیمار بدون کاربرد زئولیت با تیمار ۲ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک اختلاف معنی‌دار نیست.

یون آمونیم

آزمون F برای درصد آمونیوم خروجی و میزان حداکثر غلظت آمونیوم خروجی از انتهای ستون خاک و اختلاف بین تیمارها در سه تکرار و در سطح معنی داری ۵ درصد انجام شد. با توجه به جدول ۶ مشاهده می‌شود که میزان آمونیوم خروجی از تمامی تیمارها و تکرارها بسیار کم بوده است. از آنجایی که برای تیمار شاهد نیز میزان آمونیوم خروجی ناچیز می‌باشد، بنابراین دلیل اصلی کم بودن میزان آمونیوم خروجی در تمامی تیمارها را می توان مثبت بودن بار یون آمونیوم و جذب آن توسط کلوئیدهای خاک دانست. اما پایین بودن میزان 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. با توجه به شکل ۹، درصد آمونیوم خروجی با افزایش کاربرد زئولیت به صورت خطی با معادله $AL = -0.1861Z + 4.5159$ کاهش می‌یابد. در این معادله Z مقدار زئولیت کاربردی بر حسب‌گرم بر کیلوگرم خاک و AL[2]، درصد آمونیوم شسته شده از ستون خاک می‌باشد. نتیجه آزمون F برای درصد آمونیوم خروجی و میزان حداکثر غلظت آمونیوم خروجی از انتهای ستون خاک نشان دهنده اختلاف بین تیمارها در سه تکرار در سطح معنی‌داری ۵ درصد می‌باشد. برای مقایسه دو به دوی 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 حداکثر میزان آمونیوم خروجی در تیمار بدون کاربرد زئولیت با تیمار ۲ و ۴ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک معنی‌دار نیست. همچنین بر اساس این آزمون معلوم شد که بین تیمار های ۴ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک، و بین تیمارهای ۲ و ۴ و نیز ۲ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک اختلاف حداکثر میزان آمونیوم خروجی معنی‌دار نمی‌باشد. بین سایر تیمارها، دو به دو اختلاف‌ها معنی‌دار بوده است. اما آزمون LSD نشان دادکه 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 معنی‌دار نیست. البته ناگفته نماند که معنی‌دار 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-داری۰/۰۱۴ و ۰/۰۲۸که تقریباً به عدد ۰/۰۵ نزدیک می-باشند، تأیید شد.

با بررسی منحنی‌های رخنه در شکل های ۶ تا ۸، دیده می‌شود که مقدار حداکثر منحنی برای یون آمونیوم در حجم تخلخل ۰/۱ اتفاق افتاده است و حداکثر آنها نیز مقدار ۹/۳۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد.

ضریب انتشار هیدرودینامیکی یون نیترات در خاک

برای محاسبه ضریب انتشار هیدرودینامیکی یون نیترات، (D) در خاک، از رابطه شماره ۳ استفاده گردید که نتایج در جدول شماره ۷ ارائه شده است. آزمون F برای مقادیر ضریب انتشار هیدرودینامیکی و اختلاف بین تیمارها در سه تکرار انجام گردید و مشاهده شد که اختلاف در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار می‌باشد. هر دو آزمون LSD و توکی برای مقایسه دو به دوی بین تیمارها نشان دادند که اختلاف تیمارها، بین تیمار ۲ و ۴، ۲ و ۸ و

1. Nitrate Leaching

2. Ammonium Leaching

همچنین تیمار ۴ و ۸ گرم زئولیت بر کیلوگرم خاک معنی‌دار نیست. مقدار D بستگی به مقدار حداکثر (c/c_0) و میانگین سرعت حرکت آب در منافذ خاک ($\overline{V}$) دارد. به‌طوری‌که با افزایش مقدار زئولیت کاربردی مقدار D، تقریباً روندی کاهشی داشت. به‌طورکلی افزایش مقدار زئولیت کاربردی باعث کاهش ضریب انتشار هیدرودینامیکی نیترات در خاک شد. با توجه به جدول ۷، کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک باعث کاهش ضریب انتشار هیدرودینامیک نیترات در خاک، به میزان ۳۹/۷۷، ۴۵/۹۲ و ۴۳/۴۹ درصد نسبت به تیمار شاهد گردید.

نتیجه‌گیری

کاربرد ۲، ۴و ۸ گرم زئولیت در هر کیلوگرم خاک باعث کاهش میانگین سرعت حرکت آب در منافذ خاک، به میزان ۴۳/۷۹، ۵۸/۴۳ و ۶۰/۵۲ درصد نسبت به تیمار شاهد گردید. نتایج نشان داد که افزایش مقدار زئولیت پتاسیمی در خاک، باعث کاهش شستشوی نیترات و آمونیوم و افزایش نگهداشت آنها در خاک شد و از انتقال آنها به آب‌های زیر زمینی و در نتیجه آلودگی آن جلوگیری نمود. همچنین به ترتیب کاربرد ۲، ۴ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک باعث کاهش شستشوی نیترات در خاک، به میزان ۲۱/۲۷، ۳۶/۴۹ و ۴۲/۸۹ درصد نسبت به تیمار شاهد گردید. همچنین مقدار کل یون نیترات خارج شده از ستون خاک در تیمارهای فاقد زئولیت تقریباً برابر مقدار اضافه شده به سطح خاک (۹۳/۸۸ درصد) بود که نشان دهنده شسته شدن تقریباً تمامی یون نیترات در طی آزمایش است. اما در تیمارهای حاوی ۲، ۴ و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک، مقدار کل نیترات خروجی از ستون خاک به ترتیب ۷۳/۹۱، ۵۹/۶۲ و ۵۳/۶۱ درصد اضافه شده به سطح خاک بود. همچنین افزایش کاربرد زئولیت، به‌طورکلی باعث کاهش ضریب انتشار هیدرودینامیکی یون نیترات در خاک شد.

یون آمونیوم به علت بار مثبت به ذرات کلوئیدی خاک چسبید و به مقدار کمی شسته شد. همچنین مقدار کل آمونیوم خارج شده از ستون خاک در تیمارهای شاهد و کاربرد ۲، ۴و ۸ گرم زئولیت در کیلوگرم خاک به ترتیب برابر ۴/۷۴، ۴/۱۲، ۳/۳۷ و ۳/۲۴ درصد مقدار اضافه شده به سطح خاک بود.

تشکر و قدردانی

نویسنده اول مقاله حاضر، مصطفی مرادزاده، با اجازه سایر نویسندگان، این پژوهش را به روان پاک مادر خود، کبری رجبی فومنی، تقدیم می‌کند و از او به خاطر تمام فداکاری هایش چه به عنوان مادر و چه آموزگاری وظیفه‌شناس که سی سال به تربیت و آموزش علم و اخلاق به فرزندان این مرز و بوم همت گماشت، سپاسگزاری می کند.

جدول۱- مشخصات 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

جدول۲- مشخصات شیمیایی زئولیت مورد استفاده در پژوهش

مشخصات شیمیایی	
جز ترکیبی	درصد
SiO2	۶۶/۵
Al2O3	۱۱/۸۱
Fe2O3	۱/۳
CaO	۳/۱۱
MgO	۰/۷۲
Na2O	۲/۰۱
K2O	۳/۱۲
P2O5	۰/۰۱
MnO	۰/۰۴
TiO2	۰/۲۱
L.o.L	۱۲/۰۵

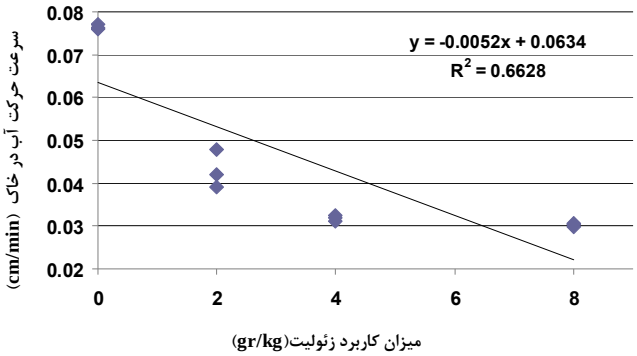
جدول ۳-آنالیز آماری سرعت حرکت آب در منافذ خاک

منابع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	معنی‌داری
مدل اصلاح شده[1]	۰/۰۰۴	۵	۰/۰۰۱	۱۷۸/۷۱۷	۰
تفسیر[2]	۰/۰۲۵	۱	۰/۰۲۵	۰/۰۰۵۲۷۸	۰
تیمار	۰/۰۰۴	۳	۰/۰۰۱	۲۹۶/۷۳۵	۰
تکرار	۰/۰۰۰۰۱۵۸۱	۲	۰/۰۰۰۰۷۹۰۷	۱/۳۸۹	۰/۲۶۲
خطا	۰/۰۰۰۰۲۸۰۹	۶	۰/۰۰۰۰۴۶۸۱		
مجموع	۰/۰۲۹	۱۲			
مجموع اصلاح شده[3]	۰/۰۰۴	۱۱			

جدول ۴- میانگین سرعت حرکت آب در خاک در تیمار های مختلف کاربرد زئولیت

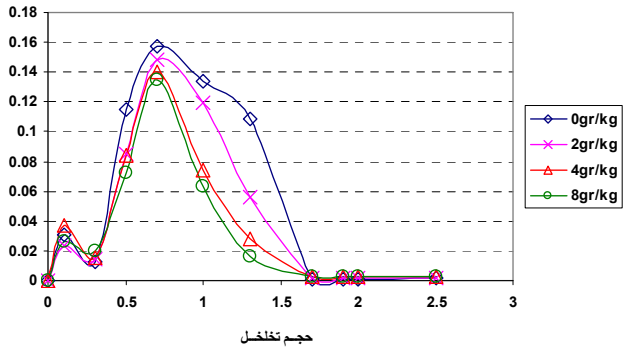
مقدار زئولیت (g/Kg)	۰	۲	۴	۸
میانگین سرعت(cm/min)	۰/۰۷۶۵	۰/۰۴۳	۰/۰۳۱۸	۰/۰۳۰۲
آزمونLSD	a	b	cd	c
آزمون توکی	a	b	cd	c

*میانگین‌های دارای حروف مشابه در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند.



شکل ۱- تغییرات سرعت حرکت آب در منافذ خاک در تیمارها و تکرارهای مختلف کاربرد زئولیت

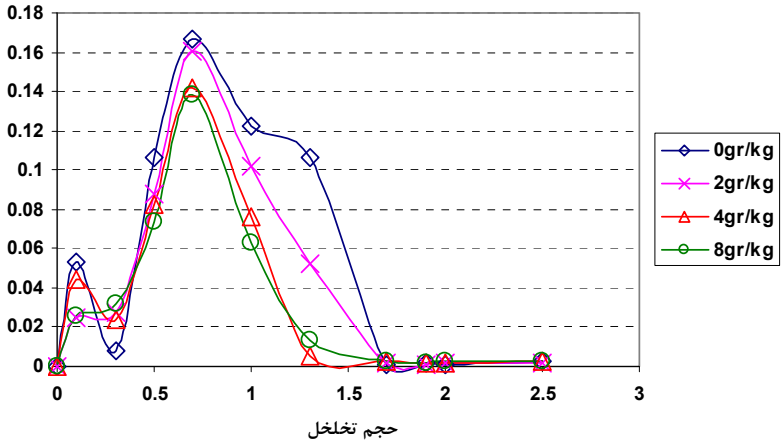
$(\frac{C}{C_0})$



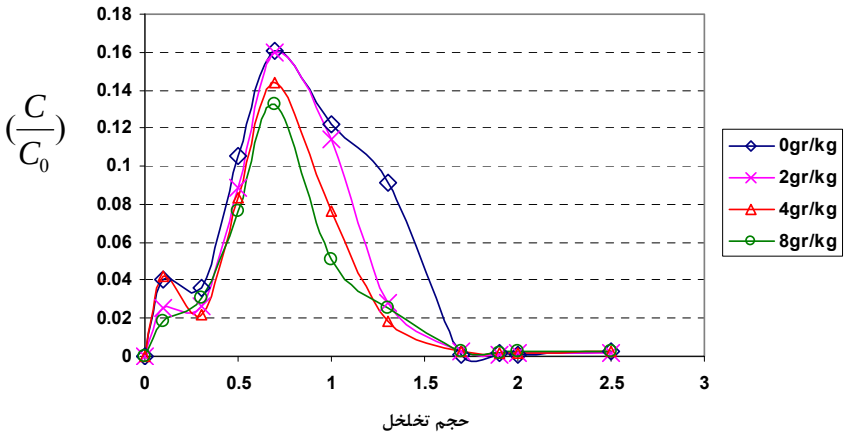
Z

شکل ۲- منحنی رخنه یون نیترات در تیمارهای مختلف کاربرد زئولیت (تکرار اول)

1. Corrected Model
2. Intercept
3. Corrected Total



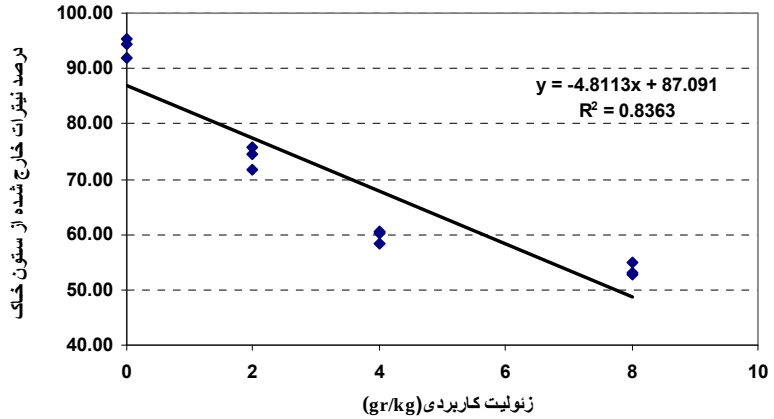
شکل ۳- منحنی رخنه یون نیترات در تیمارهای مختلف کاربرد زئولیت (تکرار دوم)



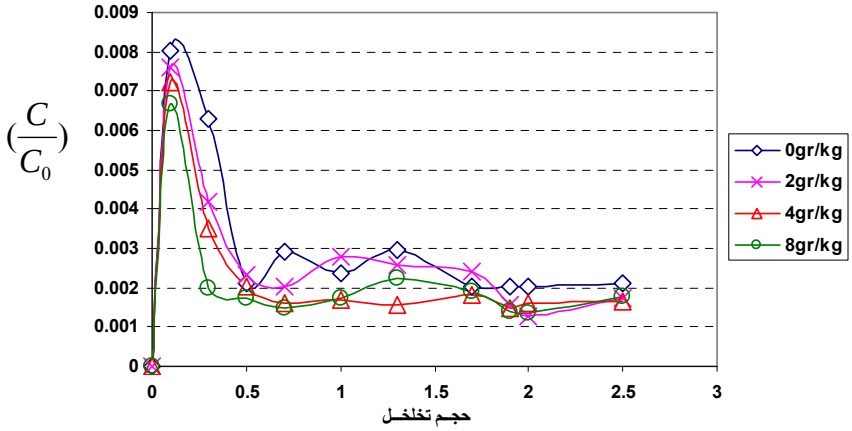
شکل ۴- منحنی رخنه یون نیترات در تیمارهای مختلف کاربرد زئولیت (تکرار سوم)

جدول ۵- درصد نیترات خروجی از ستون‌های خاک در تیمارها وتکرار های مختلف (ppm)

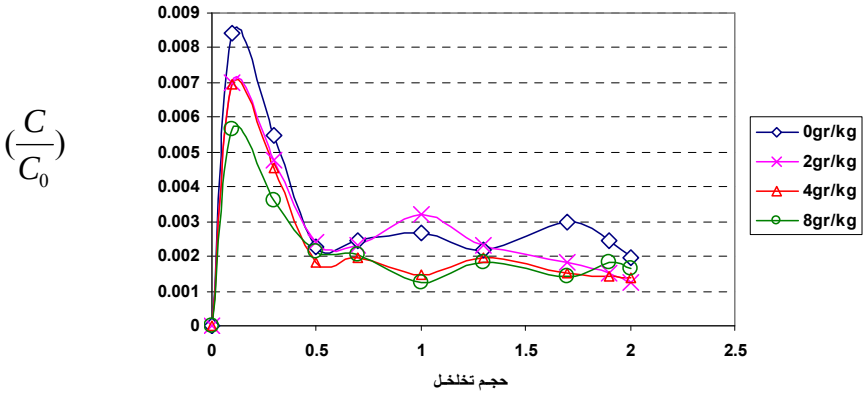
	مقدار کاربرد زئولیت(g/Kg)			
تکرار	۰	۲	۴	۸
۱	۹۴/۲۹	۷۴/۴۸	۶۰/۲۶	۵۲/۷۵
۲	۹۵/۴۸	۷۵/۶۱	۵۸/۲۲	۵۴/۹۷
۳	۹۱/۸۶	۷۱/۶۲	۶۰/۳۷	۵۳/۰۹
میانگین	۹۳/۸۸	۷۳/۹۱	۵۹/۶۲	۵۳/۶۱



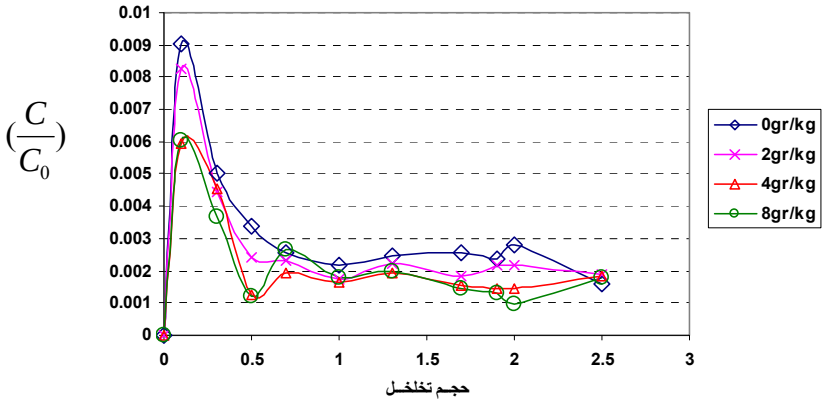
شکل ۵- رابطه درصد نیترات خروجی و میزان زئولیت کاربردی



شکل ۶- منحنی رخنه یون آمونیوم در تیمارهای مختلف کاربرد زئولیت (تکرار اول)



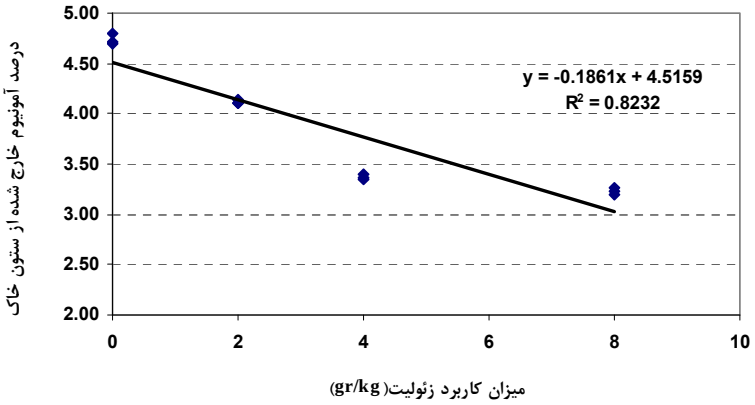
شکل ۷- منحنی رخنه یون آمونیوم در تیمارهای مختلف کاربرد زئولیت (تکرار دوم)



شکل ۸- منحنی رخنه یون آمونیوم در تیمارهای مختلف کاربرد زئولیت (تکرارسوم)

جدول ۶- درصد آمونیوم خروجی از ستون های خاک در تیمارها وتکرارهای مختلف (ppm)

	مقدار کاربرد زئولیت (g/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



شکل ۹- رابطه درصد آمونیوم خروجی و میزان زئولیت کاربردی

جدول ۷- ضریب انتشار هیدرودینامیکی نیترات در مقادیر مختلف کاربرد زئولیت (cm^2/min)

	مقدار کاربرد زئولیت(g/kg)			
تکرار	۰	۲	۴	۸
1	۷/۳۲	۴/۲۱	۳/۸۰	۳/۹۲
2	۶/۵۱	۳/۹۱	۳/۸۴	۳/۸۱
3	۷/۱۳	۴/۵۱	۳/۶۹	۴/۱۱
میانگین	۶/۹۹	۴/۲۱	۳/۷۸	۳/۹۵
آزمونLSD	a*	bc	cd	db
آزمون توکی	a	bc	cd	db

*میانگین‌های دارای حروف مشابه در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند

فهرست منابع:

۱. اخلاقی، ا. ۱۳۸۷. فرمولاسیون و ساخت سیلنت مناسب جهت استفاده در فرآیند تولید کوره با پوشش گوگردی. اولین کنفرانس پتروشیمی ایران.

۲. بای بوردی، م. ۱۳۷۲. فیزیک خاک. موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران.

۳. کاظمیان، ح. قاسمی، ح. منهاج، ر و پاکزاد، س. م. ر. ۱۳۸۷. استفاده از فرایند تبادل یون در حذف آمونیوم: احیای بیولوژیکی زئولیت. همایش بین المللی ژئولیت ایران.

۴. ملکوتی، م .ج و ریاضی همدانی س .ع. ۱۳۷۰. کود ها و حاصلخیزی خاک. مرکز نشر دانشگاهی، تهران. چاپ اول.

5. Dozier, M. C., G. Morgan., and J. Sij. 2008. BMPs to reduce nitrate impacts in groundwater and to Assess atrazine and arsenic occurrences in private water wells. Texas State Soil and Water Conservation Board, USA.
6. Jury, W. A., and G. Sposito. 1985. Field calibration validation of solute transport models for the unsaturated zone. Soil Sci. Soc. Am. J. 49: 1331-1341.
7. Jury, W.A., W.R. Gardner., and W.H. Gardner. 1991. Soil physics. (John Wiley & Sons, Inc.: New York), p.228
8. Moazed, H. 2008. Ammonium Ion Removal from Wastwater by a Natural Resin.Journal of Environmental Science and Technology 1(1): 11-18
9. Mumpton, F. 1999. La roca magica: Uses of natural zeolite in agriculture and industry. National Acad. Sci. 96: 3467-3470.
10. 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. Journal of controlled release. 106: 44– 50
11. Perez, R., J. Caballero., C. Gil., J. Benitez., and L. Gonazalez. 2008. The effect of adding zeolite to soils in order to improve the N-K nutrition of olive trees: Preliminary results. Am. J. Agricultural and Biological Sci., 2(1), 321-324.
12. 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
13. Wang, Y., Y. Kmiyaa., and T. Okuharaa. 2007. Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite. Water Research, 41, 269-276.
14. Zwingmann, N., B. Singh., I. Mackinnon., and R. Gilkes. 2009. Zeolite from alkali modified kaolin increases NH4+ retention by sandy soil: Column experiments. Applied Clay Science 46: 7–12