

آب و خاک

(علم و صنایع کشاورزی)



جلد ۳۸ شماره ۳

سال ۱۴۰۳

شماره پیاپی ۹۵

شماره پیاپی ۹۵

عنوان مقالات

- ۳۰۳ کاربرد مدل SSM-iCrop۲ در شبیه‌سازی عملکرد و ویلان آب برای شرایط مزارع کشاورزان
صفورا جعفرنوده - افشین سلطانی - الیاس سلطانی - امیر دادرسی - سمانه رهبان
- ۳۲۳ ارزیابی دقت روش شبکه عصبی در برآورد سرمای دیررس بهاره در مناطق پسته کاری شهر کرمان
مینا عبدالحی فوزی - بهرام بختیاری - کورش قادری
- ۳۳۹ پتانسیل یابی منابع آب زیرزمینی در واحدهای سازند سخت و کارستی استان آذربایجان غربی
عبدالرضا واعظی هیر - مرضیه خلخالی - مهری تبرمایه
- ۳۵۳ بررسی رفتار جذب سرب در حضور کربن دات: سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک
جلال صادقی - امیر لکریان - اکرم حلاج نیا - مینا علیخانی مقدم
- ۳۶۹ ارزیابی دقت روش فرامکعب لاتین به منظور انتخاب موقعیت نقاط مطالعاتی برای تهیه نقشه
رقومی ویژگی‌های خاک
زهره مصلح قهفرخی - ابوالفضل آزادی
- ۳۸۵ سنتز ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و بررسی تأثیر آن بر فراهمی فسفر در گندم
(*Triticum aestivum* L.)
هاتیه عسگری - مجتبی بارانی مطلق - سید علیرضا موحدی نائینی - امیر بابائی
- ۴۰۱ سرعت رهاسازی فسفر از هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای: اثر pH و نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه
ظرفیتی موجود در ساختار کانی
امیر حسن زاده - محسن حمیدپور
- ۴۱۳ بررسی پراکنش فضایی و روند غلظت سرب و خاک در غرب آسیا و ارتباط آن با متغیرهای اقلیمی
شلیر کاتورتانی - محمود احمدی - عباسعلی داداشی رودباری

آب و خاک

(علوم و صنایع کشاورزی)

با شماره پروانه 21/2015 مورخه 1368/4/11 و درجه علمی-پژوهشی شماره 26524 تاریخ 1373/10/19 از

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

جلد 38 شماره 3 مرداد - شهریور سال 1403

بر اساس مصوبه وزارت عتف از سال 1398، کلیه نشریات دارای درجه "علمی-پژوهشی" به نشریه "علمی" تغییر نام یافتند.

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

مدیر مسئول: رضا ولیزاده

سرمدیر: امیر فتوت

اعضای هیئت تحریریه:

استاد- علوم خاک (دانشگاه تبریز)	اوستان، شاهین
دانشیار- هواشناسی کشاورزی (دانشگاه تهران)	بذرافشان، جواد
استادیار- آبیاری (دانشگاه اوکلاهما، امریکا)	تقواییان، صالح
دانشیار- علوم خاک (دانشگاه فردوسی مشهد)	خراسانی، رضا
استاد- علوم خاک (دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان)	خرمائی، فرهاد
استاد- آبیاری و زهکشی (دانشگاه فردوسی مشهد)	علیزاده، امین
استاد- علوم خاک (دانشگاه فردوسی مشهد)	فتوت، امیر
استاد- خاکشناسی (دانشگاه گریفیت، استرالیا)	قدیری، حسین
استاد- علوم خاک (دانشگاه فردوسی مشهد)	لکزیان، امیر
استاد- آبیاری و زهکشی (دانشگاه تهران)	لیاقت، عبدالمجید
استاد- آبیاری و مهندسی عمران (دانشگاه فردوسی مشهد)	مساعدی، ابوالفضل
استاد- هواشناسی کشاورزی (دانشگاه فردوسی مشهد)	موسوی بایگی، محمد

ناشر: دانشگاه فردوسی مشهد

نشانی: دانشگاه فردوسی مشهد- دانشکده کشاورزی - ص.پ. 91775-1163 - دبیرخانه نشریات علمی- نشریه آب و خاک

پست الکترونیکی: jsa3@um.ac.ir

مقاله‌های این شماره در سایت <https://jsw.um.ac.ir> به صورت کامل نمایه شده است.

این نشریه به صورت دو ماهانه (شی شماره در سال) منتشر می‌شود.



مندرجات

- 303 کاربرد مدل SSM-iCrop2 در شبیه‌سازی عملکرد و ویلان آب برای شرایط مزارع کشاورزان
صفورا جافرنوده - افشین سلطانی - الیاس سلطانی - امیر دادرسی - سمانه رهبان
- 323 ارزیابی دقت روش شبکه عصبی در برآورد سرمای دیررس بهاره در مناطق پسته‌کاری شهر کرمان
مینا عبدالمهی فوزی - بهرام بختیاری - کورش قادری
- 339 پتانسیل‌یابی منابع آب زیرزمینی در واحدهای سازند سخت و کارستی استان آذربایجان غربی
عبدالرضا واعظی هیر - مرضیه خلخالی - مهری تبرمایه
- 353 بررسی رفتار جذب سرب در حضور کربن‌دات: سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک
جلال صادقی - امیر لکزیان - اکرم حلاج‌نیا - مینا علیخانی مقدم
- 369 ارزیابی دقت روش فرامکعب لاتین به‌منظور انتخاب موقعیت نقاط مطالعاتی برای تهیه نقشه‌ی رقومی ویژگی‌های خاک
زهره مصلح قهفرخی - ابوالفضل آزادی
- 385 سنتز ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و بررسی تأثیر آن بر فراهمی فسفر در گندم (*Triticum aestivum* L.)
هانیه عسگری - مجتبی بارانی مطلق - سید علیرضا موحدی نائینی - امیر بابائی
- 401 سرعت رهاسازی فسفر از هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای: اثر pH و نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی موجود در ساختار
کانی
امیر حسن زاده - محسن حمیدپور
- 413 بررسی پراکنش فضایی و روند غلظت گرد و خاک در غرب آسیا و ارتباط آن با متغیرهای اقلیمی
شلیر کاتورانی - محمود احمدی - عباسعلی داداشی رودباری

Application of SSM-iCrop2 Model for Yield and Water Balance Simulation under Farmers' Conditions

S. JafarNodeh¹, A. Soltani^{2*}, E. Soltani³, A. Dadrasi⁴, S. Rahban¹

1 and 2- Graduated Student and Professor, Department of Agronomy, Colleg of Plant Production, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, respectively.

(*- Corresponding Author Email: Afshin.soltani@gmail.com)

3- Associate Professor, Department of Agronomy and Plant Breeding, Aboureyhan Campus, University of Tehran, Pakdasht, Iran

4- Researcher in Environmental Center, Charles University, Prague, Czech Republic

Received: 10-10-2023
Revised: 29-01-2024
Accepted: 27-05-2024
Available Online: 27-05-2024

How to cite this article:

Jafar Nodeh, S., Soltani, A., Soltani, E., Dadrasi, A., & Rahban, S. (2024). Application of SSM-iCrop2 model for yield and water balance simulation under grower field conditions. *Journal of Water and Soil*, 38(3), 301-319. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.84807.1343>

Introduction

Accurate knowledge of water balance components is necessary to optimize water consumption in agriculture. On the other hand, measuring water balance components is expensive and difficult. Therefore, the use of models that can simulate water balance values is important for water management in agriculture and water used by plants. Crop simulation models have been turned into essential tools for studying plant production systems. In the SSM-iCrop2 models, it is presumed that diseases and weeds are optimally managed and will not affect growth and yield. Additionally, except in cases where the model accounts for specific nutrients such as nitrogen, it is generally assumed that nutrient deficiencies are eliminated through fertilization. Therefore, parameterized and evaluated models are designed to fit these conditions. These factors are present in the field and affect crop growth and yield as well as water use. However, in several cases it is required to estimate yield and water balance components and irrigation water volume under grower conditions. Naturally, models parameterized using experiments are unable to simulate these conditions. Therefore, a model must be prepared so that it can simulate the real conditions of farmers. In this study, the SSM-iCrop2 model has been calibrated for the real conditions of farmers, and the purpose of this study is to use the SSM-iCrop2 model in simulating water performance and water balance for farmers.

Materials and Methods

In this study, the SSM-iCrop2 model was calibrated for farmers conditions using variables such as yield and harvest index, which are available for farmers' fields or are cheap to measure. The effect of factors such as pests and diseases, weeds and unsuitable nutrients, density and sowing date entered the model along with the calibration of three parameters of radiation use efficiency, maximum leaf area and maximum harvest index for farmers' fields. Calibration was done by comparing the performance of farmers against the performance simulated by the model and by changing the parameters of radiation use efficiency (IRUE), maximum leaf area (LAIMX) and maximum harvest index (HIMAX). This calibration was done at Hashem Abad station in Gorgan for irrigated rice (paddy) and wheat. The simulated actual yield was calibrated with the actual yield. Due to the acceptable simulation of actual yields after calibration, it was presumed that other estimates made by the model are also reliable.



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.84807.1343>

Results and Discussion

Measurement of water balance and other estimates of the model from growth and yield formation in the grower fields is expensive, but a calibrated model can estimate them at a low cost. In this study, it was shown that with the model calibrated for farmers' conditions, not other easily measured information (such as the irrigation water volume) can be obtained, with the assumption that the model accurately captures this information as well as performance. To evaluate the simulated real performance model, it was compared with the actual performance of farmers (Agricultural Jihad Report) after calibration. In addition to phenology, the SSM model simulates traits related to growth and yield, evapotranspiration values, irrigation water volume, runoff, available soil water during planting and harvesting, cumulative drainage, etc. The output of the model shows the amount of irrigation water is needed for a certain amount of performance in a given place (with specified rainfall and transpiration). The irrigation water volume calculated by the model was compared with the results of field tests from previous studies conducted by researchers at agricultural research centers. It was found that the model's output and the observed values were in good agreement. The root mean square error for rice and wheat was 216.6 and 157.6 kg per hectare, respectively, and the coefficient of variation and correlation coefficient were 4 and 85% for rice and 3 and 94% for wheat, respectively. Then, the irrigation water volume estimated by the model was evaluated and validated with the measured irrigation water volume in different crops (in Golestan province for different years). Based on the results of the evaluation, the coefficient of variation and the correlation coefficient for the simulated irrigation water volume were 8.9 and 98%, respectively, compared with the observed value. This calibration was done for rice (paddy) and irrigated wheat in the fields of Gorgan town, and the simulation and running were done using the meteorological statistics recorded in Hashem Abad weather station, Gorgan. Noting the fact that the actual yield has been simulated with good accuracy after the calibration, it was assumed that the other estimates of the model are also reliable. Thus, the calibrated model estimates them with low cost and appropriate accuracy and can complement field experiments.

Conclusion

This study discovered that the SSM_iCrop2 model, when calibrated for the conditions of farmers' fields, can accurately simulate both growth and yield traits as well as water balance characteristics. Notably, the model provides reliable estimates of irrigation water volume in farming scenarios, a crucial factor for agricultural planning and drought adaptation.

Keywords: Evapotranspiration, Index leaf area, Modeling, Water productivity, Water footprint

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۰۱-۳۱۹

کاربرد مدل SSM-iCrop2 در شبیه‌سازی عملکرد و بیلان آب برای شرایط مزارع کشاورزان

صفورا جعفرنوده^۱  - افشین سلطانی^{۲*}  - الیاس سلطانی^۳  - امیر دادرسی^۴ - سمانه رهبان^۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۰۷

چکیده

اطلاع از اجزای بیلان آب و حجم آب کاربردی برای بهینه‌سازی مصرف آب در کشاورزی ضروری است از طرفی اندازه‌گیری آن‌ها پرهزینه و مشکل است. بنابراین استفاده از مدل‌هایی که بتواند مؤلفه‌های بیلان آب و حجم آب کاربردی را شبیه‌سازی کند برای مدیریت آب در کشاورزی اهمیت دارد. مدل SSM-iCrop2 در سال‌های اخیر در مطالعات متعدد استفاده شده است. در این مدل مشابه آزمایش‌ها، فرض می‌شود آفات، بیماری‌ها و علف‌های هرز و نیز عناصر غذایی در مزرعه به نحو مطلوب مدیریت شده و تأثیری بر رشد و عملکرد ندارند. در حالی که در مزارع کشاورزان این عوامل وجود دارند و بر رشد و عملکرد گیاه و نیز مصرف آب اثر می‌گذارند. از سوی دیگر در موارد متعددی به برآورد عملکرد و مؤلفه‌های بیلان آب و حجم آب آبیاری در شرایط کشاورزان نیاز وجود دارد که طبیعتاً مدل‌های پارامتریایی شده با آزمایش‌ها قادر به شبیه‌سازی آن‌ها نیستند. در این مطالعه با استفاده از متغیرهایی مانند عملکرد و شاخص برداشت که برای مزارع کشاورزان موجود هستند یا با هزینه کم قابل اندازه‌گیری هستند مدل SSM-iCrop2 برای شرایط کشاورزان کالیبره شد. تأثیر عواملی نظیر آفات و بیماری‌ها، علف‌های هرز و تغذیه، تراکم و تاریخ کاشت نامناسب با کالیبراسیون سه پارامتر کارایی استفاده از تشعشع، حداکثر سطح برگ و حداکثر شاخص برداشت برای مزارع کشاورزان در مدل وارد شد. ابتدا خروجی مدل (میانگین ۱۵ ساله، در شهرستان‌های استان گلستان) با استفاده از داده‌های عملکرد واقعی (میانگین چند ساله در شهرستان‌های مختلف استان گلستان) کالیبره و ارزیابی شد. جذر میانگین مربعات خطا برای برنج و گندم آبی به ترتیب ۲۱۶/۶ و ۱۵۷/۶ کیلوگرم در هکتار و ضریب تغییرات و ضریب همبستگی برای برنج به ترتیب ۴ و ۸۵ درصد و برای گندم ۳ و ۹۴ درصد بود. سپس حجم آب آبیاری برآورد شده مدل با حجم آب آبیاری اندازه‌گیری شده در محصولات مختلف (در استان گلستان و در سال‌های مختلف) ارزیابی و صحت‌سنجی شد. بر اساس نتایج ارزیابی ضریب تغییرات و ضریب همبستگی برای حجم آب آبیاری شبیه‌سازی شده در مقایسه با مشاهده شده برابر با ۸/۹ و ۹۸ درصد به دست آمد. بخش دیگر این مطالعه شبیه‌سازی روزانه و کاربرد مدل در این زمینه نشان داده شده است. این کالیبراسیون برای برنج (شلتوک) و گندم آبی در مزارع شهرستان گرگان انجام شد و شبیه‌سازی و اجرای با استفاده از آمار هواشناسی ثبت شده در ایستگاه هواشناسی هاشم‌آباد گرگان صورت پذیرفت. با توجه به این که پس از کالیبراسیون عملکردهای واقعی با دقت خوبی شبیه‌سازی شده است فرض شد سایر برآوردهای مدل نیز قابل اعتماد هستند. بدین ترتیب، مدل کالیبره شده با هزینه کم و دقت مناسب آن‌ها را برآورد می‌کند و می‌تواند تکمیل‌کننده آزمایش‌های مزرعه‌ای باشد. یکی از مهم‌ترین برآوردهای مدل حجم آب آبیاری در شرایط کشاورزان است که برای برنامه‌ریزی‌های کشاورزی و سازگاری به کم‌آبی حیاتی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بهره‌وری آب، تبخیر-تعرق، رد پای آب آبی، شاخص سطح برگ، مدل‌سازی

۱ و ۲- به ترتیب دانش‌آموخته و استاد، گروه زراعت، دانشکده تولید گیاهی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
(*) نویسنده مسئول: (Email: Afshin.soltani@gmail.com)

۳- دانشیار، گروه علوم زراعی و اصلاح نباتات، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، پاکدشت، ایران

۴- پژوهشگر مرکز علوم محیطی دانشگاه چالرز، پراگ، جمهوری چک

مقدمه

مدل‌های متعددی مانند WOFOST (Diepen et al., 1989)، EPIC (Williams et al., 1989)، OZCOT (Hearn, 1994)، AquaCrop (Jones et al., 2013)، DSSAT (Stockle et al., 2009)، SSM (Soltani et al., 2013)، CropSyst (Soltani et al., 2013)، DSSAT (al., 2003; Van Evert et al., 1994; IBSNAT, 1993) و APSIM (McCown et al., 1996) برای شبیه‌سازی رشد محصولات زراعی وجود دارد. از مدل‌های شبیه‌سازی گیاهان زراعی جهت بررسی وضعیت مدیریت، اثرات متقابل شرایط محیطی، بهره‌وری آب، تغییر اقلیم، خلأ عملکرد، تحلیل‌های مرتبط با رشد و عملکرد گیاهان مختلف استفاده می‌شود (Torabi et al., 2020). در این رابطه می‌توان به شبیه‌سازی گندم در خاورمیانه (Schoppach et al., 2017)، ذرت در ایالات متحده (Messina et al., 2015)، سویا در ایالات متحده (Sinclair et al., 2010)، عدس در شمال آفریقا (Ghanem et al., 2015) و جنوب آسیا (Guiguitant et al., 2017) اشاره نمود.

در اغلب مطالعات برآورد مدل‌ها برای شرایطی مشابه آزمایش‌ها انجام می‌شود با این فرض که عواملی مانند آفات و بیماری‌ها، تغذیه، علف‌های هرز وجود نداشته و یا تأثیر قابل توجهی بر عملکرد ندارند. این مدل‌ها قادر به شبیه‌سازی مزارع کشاورزان (شرایط واقعی) نیستند زیرا در مزارع کشاورزان وجود عواملی مانند آفات بیماری‌ها، تغذیه نامناسب، مدیریت زراعی نامطلوب منجر به کاهش عملکرد می‌شود. بنابراین برای تعیین عملکرد واقعی در شرایط کشاورزان لازم است شرایط واقعی مزارع در مدل‌ها لحاظ شود. برای مثال، در یک تلاش گروهی سعی شده است تأثیر بیماری‌ها با مدل‌های شبیه‌سازی بررسی شود. برای این منظور مکانیسم‌های آسیب مرتبط با چهار بیماری اصلی گندم (زنگ قهوه‌ای و زرد، لکه سپتریایی و سفیدک پودری) را با استفاده از پنج مدل شبیه‌سازی (HERMES, DSSAT-Nwheat, SSM-WHEAT, WHEATPEST و WOFOST_GT) مورد بررسی قرار دادند و با توجه به شدت بیماری و تأثیر آن بر شاخص سطح برگ، کاهش نسبی عملکرد گندم را برآورد کردند (Bregaglio et al., 2021). از مدل‌های حاصله می‌توان برای مطالعات بیش‌تر مثلاً تأثیر بیماری‌ها در شرایط تغییر اقلیم آینده استفاده نمود.

مدل‌های SSM قبلاً برای سه سطح تولید پتانسیل، آب محدود و نیتروژن محدود ایجاد و استفاده شده‌اند (Soltani & Sinclair, 2012; Soltani et al., 2018; Soltani et al., 2020a; al., 2019). مدل SSM با وجود نیاز به تعداد کم‌تر پارامترهای ورودی از دقت خوبی برخوردار است (Soltani & Sinclair, 2015). همچنین از مدل شبیه‌سازی SSM-iCrop به

صورت گسترده در مطالعات با موضوعات گوناگون از جمله فیزیولوژی محصول و اندام‌های گیاهی، ارزیابی مدیریتی و انتخاب ژنوتیپ‌ها در بهبود عملکرد محصول (Vadez et al., 2017; Sinclair et al., 2011; Soltani & Sinclair, 2020) شبیه‌سازی رشد و عملکرد عدس (Ghanem et al., 2015) ارزیابی دقت مدل در برآورد عملکرد گندم (Wolfgang Fuchs, 2021)، پارامتریابی و ارزیابی محصولات ذرت، سیب زمینی، چغندرکند (Manschadi et al., 2019) پیش‌بینی پویایی نیتروژن (Manschadi et al., 2022) استفاده شده است.

این مدل در مطالعات داخلی و خارجی برای شبیه‌سازی در شرایط پتانسیل ارزیابی و پارامتریابی شده است. در یک بررسی برای شبیه‌سازی عملکرد پنبه از مدل SSM استفاده شد (Kamari et al., 2019) در مطالعه ایشان مقدار RMSE برای عملکرد پنبه برابر با ۷۷/۶ گرم در متر مربع و حدود ۱۳ درصد میانگین عملکرد بود. در مطالعه ایشان ضریب همبستگی شبیه‌سازی شده و گزارش شده برابر با ۰/۷۲ بود. طی یک مطالعه (Rahban et al., 2021) با استفاده از مدل SSM_iCrop2 فنولوژی، عملکرد و بهره‌وری آب کلزای آبی را پیش‌بینی کردند. ایشان با توجه به مقادیر آماره‌های مربوطه (R^2 , RMSE, CV) کارایی مدل در شبیه‌سازی رشد و عملکرد کلزای آبی را رضایت‌بخش دانستند. در مطالعه ایشان مقادیر ضریب تبیین، ضریب تغییرات و جذر میانگین مربعات خطا برای عملکرد دانه کلزا به ترتیب ۰/۸۷، ۱۸ درصد و ۶۷ گرم در متر مربع گزارش شد.

قائم و همکاران (Ghanem et al., 2015) با استفاده از مدل SSM-Legumes به شبیه‌سازی رشد و عملکرد عدس در خاورمیانه (سوریه و لبنان) با ویژگی آب و هوایی رطوبت کم، درجه حرارت بالا و سرمای زمستانه در ارتفاعات و نوسانات شدید بارندگی، پرداختند. مدل عملکرد عدس را با دقت خوبی برآورد کرد به‌طوری‌که مقادیر R^2 , RMSE و CV شبیه‌سازی عملکرد عدس به ترتیب برابر با ۰/۶۷، درصد، ۳۰/۳۶ کیلوگرم در هکتار و ۱۴/۲۸ درصد، بود.

مدل شبیه‌سازی SSM-iCrop برای پیش‌بینی پویایی و رشد و نیتروژن ارقام زمستانه گندم (*Triticum aestivum*) در بخشی از منطقه اتریش با شرایط آب و هوایی معتدل ارزیابی مورد قرار گرفت. اطلاعات دقیق گیاه و خاک (داده‌های واقعی) از سه آزمایش مزرعه‌ای با ۴ رقم گندم جمع‌آوری شد. دوره زمانی شبیه‌سازی شده ویژگی‌های محصول در طول فصل رشد، مطابقت خوبی با داده‌های مشاهده‌شده نشان داد. مقادیر CV و RMSE برای ماده خشک به ترتیب ۵/۹ درصد و ۱۱۵/۶ گرم در متر مربع و برای عملکرد دانه ۱/۹ درصد و ۶۰/۵ گرم در متر مربع بود. نتایج مطالعه ایشان دقت مدل را در پیش‌بینی رشد، پویایی نیتروژن و عملکرد گندم را در تأیید کرد. ایشان معتقدند ساختار نسبتاً ساده و درجه شفافیت بالا، مدل SSM-iCrop را برای ادغام در

(مانند تبخیر و تعرق گیاه؛ میزان بارندگی، آب آبیاری، رواناب، زه‌کشی) را دارد. مدل شبیه‌سازی را به‌صورت روزانه انجام می‌دهد. نحوه استفاده از مدل در سایت <https://sites.google.com/view/ssm-crop-models> وجود است.

داده‌های ورودی مدل شامل اطلاعات هواشناسی (حداکثر دمای روزانه، حداقل دمای روزانه، تشعشع خورشیدی، بارندگی روزانه؛ مدیریت‌های زراعی؛ اطلاعات خاک (عمق خاک، زه‌کشی، حد ظرفیت زراعی و غیره) و پارامترهای گیاهی می‌باشند (جدول ۱). پارامترهای گیاهان گونه‌ها و ارقام (بیش از ۵۰ گیاه زراعی و باغی دیم و آبی) در سایت www.SSM-crop-models.net موجود است. اگر چه مدل SSM-iCrop2 به ۳۷ پارامتر نیاز دارد اما، تعداد واقعی مربوط به پارامترها تقریباً نیمی از تعداد کل است (بین ۱۵ تا ۲۰ بسته به گونه‌های گیاهی) زیرا بسیاری از پارامترها به هم مرتبط هستند و برخی پارامترها برای برخی از گونه‌ها مهم نیستند پارامترهای گیاهی (برای محصولات برنج و گندم آبی) بر اساس مطالعات قبلی استفاده شده است (Soltani 2021) و گندم آبی (Zand et al., 2019) در شرایط کشور پارامتریابی و ارزیابی شده است (شکل پیوست).

مبنای کار مطالعه حاضر، بر اساس مطالعات قبلی (Soltani et al., 2018; Soltani et al., 2019; Soltani et al., 2020b; Soltani et al., 2020c) انجام شده‌است. در مطالعه ایشان برای پارامتریابی مدل از مقالات متعدد، گزارشات و پایان‌نامه‌های دانشجویی و تحقیقاتی محلی استفاده شده است (در مجموع بیش از ۳۰۰ مطالعه) و سپس پارامتریابی برای ۳۲ گیاه اصلی کشاورزی ایران انجام شد (Soltani et al., 2019; Soltani et al., 2020b). مدل SSM-iCrop2 نسخه ساده شده SSM است که برای شبیه‌سازی تعداد زیادی از گونه‌های گیاهی در سطح وسیع مناسب است (Soltani et al., 2013). این مدل دارای کد باز بوده و از صفحه گسترده اکسل برای ورودی و خروجی داده‌ها استفاده می‌کند، به همین علت کار با آن آسان است. در مطالعه اخیر سلطانی و همکاران (Soltani et al., 2020a) مدل SSM-iCrop2 برای بیش از ۳۰ گونه گیاهی (۱۸ گیاه زراعی، ۵ صیفی‌جات و ۱۳ محصول باغی) پارامتریابی و ارزیابی شده است.

ابزارهای کشاورزی هوشمند برای بهبود تصمیم‌گیری زراعی در تولید محصول مناسب می‌کند (Manschadi et al., 2022).

در مطالعه ی دیگر پارامترهای گیاهی و ارزیابی عملکرد علوفه یونجه با استفاده از مدل SSM-iCrop2 در مناطق عمده تولید آن در ایران بررسی شد. ارزیابی مدل بر اساس داده‌های آزمایشی مستقل از مرحله پارامتریابی انجام شد. مجموع عملکرد علوفه سالانه مشاهده شده بین ۶۴۶ تا ۴۰۴۲ با میانگین ۱۷۱۷ گرم در متر مربع و نیاز آبی یونجه حاصل از برنامه NETWAT بین ۵۱۴۰ تا ۱۲۶۹۰ با میانگین ۸۷۴۶ متر مکعب در هکتار بود. عملکرد شبیه‌سازی شده و نیاز آبی یونجه به‌ترتیب بین ۶۹۳ تا ۳۲۹۶ با میانگین ۱۶۵۴ گرم در متر مربع و ۴۰۹۳ تا ۱۶۸۷۴ با میانگین ۱۰۹۴۰ متر مکعب در هکتار برآورد شد. نتایج ارزیابی مطالعه ایشان نشان داد، ضریب همبستگی (r)، جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) و ضریب تغییرات (CV) برای عملکرد تک چین شبیه‌سازی شده در مقایسه با مشاهده شده به‌ترتیب ۰/۷۹، ۸۸/۳ گرم در متر مربع و ۲۶/۷۸ درصد، برای عملکرد علوفه سالانه به‌ترتیب ۰/۹۰، ۳۴۴/۴ گرم در متر مربع، ۲۰/۰۵ درصد و برای نیاز آبی یونجه به‌ترتیب ۰/۴۳، ۳۵۰۳ متر مکعب در هکتار و ۴۰ درصد به‌دست آمد (Pourshirazi et al., 2023).

در مطالعه حاضر مدل SSM-iCrop2 برای شرایط مزارع کشاورزان با داده‌های واقعی عملکرد (گزارش جهاد کشاورزی) کالیبره می‌شود. این کالیبراسیون برای محصولات برنج تازه (شلتوک) و گندم آبی (گیاهان مهم استان گلستان) انجام می‌گردد. هدف کاربردی این است مدل کالیبره شده برای برآورد عملکرد و دیگر متغیرها مثل مؤلفه های بیلان آب، بهره‌وری و غیره در شرایط مزارع کشاورزان مورد استفاده قرار گیرد. به‌ویژه، برآورد حجم آب آبیاری و بهره‌وری آب آبیاری در شرایط کشاورزان از اهمیت زیادی برخوردار است.

روش‌ها

ساختار مدل SSM-iCrop2 به گونه‌ای است که توانایی شبیه سازی مراحل فنولوژی، گسترش و پیری برگ، توزیع ماده خشک، عملکرد را دارد. واکنش گیاه به عوامل محیطی و مدیریت زراعی در مدل قابل اجرا بوده به‌طوری‌که شبیه‌سازی به‌صورت روزانه و با استفاده از اطلاعات آب و هوا و خاک و پارامترهای گیاهی انجام می‌شود (Soltani & Sinclair; 2011).

تشکیل عملکرد مدل با توجه به کل ماده خشک تولید شده در دوره پر شدن دانه و نیز ماده خشک تخصیص‌یافته به دانه شبیه‌سازی می شود. مدل‌سازی سرعت رشد دانه و تشکیل عملکرد بر مبنای مفهوم افزایش خطی شاخص برداشت انجام می‌شود (Soltani & Sinclair, 2011). مدل توانایی شبیه‌سازی نمو فنولوژیک، گسترش و پیری برگ، تجمع و توزیع ماده خشک، تشکیل عملکرد، مؤلفه‌های موازنه آب خاک

جدول ۱- پارامترهای ورودی مورد نیاز مدل SSM-iCrop2
Table 1- Required parameters inputs for running the SSM-iCrop2 model

واحد	پارامتر	Unit
-	واحد دمایی نرمالیزه شده که در آن رشد عمقی ریشه آغاز می‌گردد Fraction of tuHAR for beginning root growth (frBRG)	-
-	واحد دمایی نرمالیزه شده که در آن رشد عمقی ریشه متوقف می‌شود Fraction of tuHAR for termination root growth (frTRG)	-
میلی‌متر	عمق اولیه ریشه در هنگام نشاء یا شروع رشد Initial depth of roots at transplanting or beginning of growth (iDTPORT)	mm
میلی‌متر	حداکثر عمق موثر استخراج آب از خاک Maximum effective depth of water extraction from soil (MEED)	mm
کیلو پاسکال	ضریب کارایی تعرق Transpiration efficiency coefficient (TEC)	kPa
-	آستانه FTSW برای رشد FTSW threshold when biomass production starts to decline (WSSG)	-
-	آستانه FTSW برای نمو سطح برگ FTSW threshold when leaf area development starts to decline (WSSL)	-
-	مقدار ضریب اصلاح تنش کمبود آب برای سرعت نمو فنولوژیک A coefficient that specifies acceleration or retardation in development in response to water deficit (WSSD)	-
درجه سانتی‌گراد	حداکثر دمای روزانه Maximum temperature (TMAX)	°C
درجه سانتی‌گراد	حداقل دمای روزانه Minimum temperature (TMIN)	°C
مگاژول در متر مربع در روز	تابش خورشیدی روزانه Solar radiation (SRAD)	MJ m ⁻² d ⁻¹
میلی‌متر	بارندگی روزانه Daily precipitation (RAIN)	mm
درجه	عرض جغرافیایی Latitude	degree
میکرومول بر مول	غلظت دی‌اکسیدکربن اتمسفر Atmosphere CO ₂ concentration (CO ₂)	μmol mol ⁻¹
-	ضریب محاسبه کمبود فشار بخار Vapor pressure deficit calculation coefficient (VPDF)	-
درجه سانتی‌گراد	مقدار تغییر دما Temperature change (tchng)	°C
متر در متر	شیب زمین Land slope (SLOPE)	m m ⁻¹
-	ضریب تغییر بارندگی Precipitation coefficient of variation (pchng)	-
میلی‌متر	عمق خاک Soil depth (SOLDEP)	mm
-	آلبدوی خاک Soil albedo (SALB)	-
-	عامل زهکشی خاک Soil drainage factor (DRAINF)	-
-	عامل زهکشی سطحی Surface drainage factor (SDRAINF)	-
میلی‌متر در میلی‌متر	مقدار آب در خاک پس از خروج آب ثقیلی Soil water after release of gravitational water (DUL)	mm mm ⁻¹
میلی‌متر در میلی‌متر	حداقل مقدار آب در خاک Lowest level of soil water (LL)	mm mm ⁻¹

مقدار آب در خاک در زمان اشباع	میلی‌متر در میلی‌متر
Soil water at saturation (SAT)	mm mm ⁻¹
مقدار آب قابل دسترس خاک	میلی‌متر در میلی‌متر
Volumetric soil water content available for extraction by crop roots (EXTR)	mm mm ⁻¹
شماره منحنی خاک	-
Curve number (CN)	-
تاریخ کاشت	روز
Planting date (PDOY)	day
تاریخ شروع شبیه‌سازی آب خاک	روز
Start of soil water simulation date (SimDoy)	day
تاریخ شروع به جستجو برای تاریخ کاشت	روز
Start of searching for planting date (FPDoy)	day
طول مدت جستجو برای کاشت	روز
Duration of searching for planting (SearchDur)	day
اطلاعات مدیریت زراعی management operations data	سطح آستانه آبیاری
Irrigation threshold level (IRGLVL)	-
تاریخی که باید گیاه برداشت شده باشد تا آماده سازی زمین برای کشت بعدی امکان‌پذیر باشد	روز
Termination of plant growth date (StopDoy)	day
حداکثر ارتفاع آب	میلی‌متر
Minimum water height (mnWH)	mm
حداقل ارتفاع آب	میلی‌متر
Maximum water height (mxWH)	mm
اولین آب خاک در شروع شبیه‌سازی	میلی‌متر
Initial soil water at start of simulation (ISW)	mm

۲. IRUE کارایی استفاده از تشعشع فعال فتوسنتزی و تبدیل آن به ماده خشک

۳. HImax حداکثر شاخص برداشت در شرایط مطلوب رشد
فرض شد اعمال تغییرات در این سه پارامتر، برای کالیبراسیون مدل کافی باشد. بنابراین فقط با استفاده از تغییر دادن این سه پارامتر عملکرد واقعی محصولات برنج و گندم آبی شبیه‌سازی شد. این پارامترها تا حدی تغییر داده شد که خروجی مدل به آمار عملکرد واقعی کشاورزان نزدیک شود. در به‌کارگیری مدل کالیبره شده فرض می‌گردد چون عملکرد واقعی کشاورزان (گزارش و مشاهده شده) با عملکرد واقعی شبیه‌سازی توسط مدل به هم نزدیک هستند، سایر خروجی‌های مدل از جمله تخمین آب مصرفی، میزان تبخیر تعرق، ماده خشک و فنولوژی نیز مقادیری نزدیک (شبیه) به واقعیت خواهند بود و می‌توان از برآوردهای آن‌ها با مدل (که با هزینه بسیار کمتر و در زمان فوق العاده کوتاه‌تر صورت می‌گیرد) برای ارزیابی‌های مورد نیاز بعدی استفاده نمود. مبنای این فرض آن است که در مدل SSM-iCrop2 پیش‌بینی تعرق بر اساس پیوستگی بین تعرق و تولید ماده خشک صورت می‌گیرد. بنابراین، کاهش در تولید اثرات خود را بر تعرق و تبخیر تعرق خواهد گذاشت. البته مدل با داده‌های محدود برای حجم آب آبیاری هم ارزیابی گردید.

قابلیت مدل برای شبیه‌سازی عملکرد و حجم آب کاربردی در شرایط کشاورزان ارزیابی شد. عملکرد واقعی کشاورزان از نقاط مختلف استان مربوط به سال‌های ۱۳۹۶ تا ۱۳۹۸ و نیز اندازه‌گیری‌های حجم

نتایج آزمون کارایی مدل برای عملکرد، آب خالص آبیاری، تبخیر تعرق از دقت خوبی برخوردار بود (Soltani et al., 2020b). به‌طوری که میانگین مربع خطا به‌عنوان درصدی از میانگین عملکرد مشاهده شده برای محصولات زراعی دانه‌ای ۱۸ درصد، برای محصولات زراعی غیردانه‌ای ۱۴ درصد، برای سبزیجات ۱۴ درصد و برای درختان میوه ۲۸ درصد بود. از این مدل برای مطالعات خلأ عملکرد و برآورد پتانسیل محصولات مختلف استفاده شده است که از این بین می‌توان به محصول پنبه (Kemari et al., 2020)؛ سیب‌زمینی (Dadrasi et al., 2020)؛ یونجه (Pourshirazi et al., 2023) گندم (Zand et al., 2019) باقلا (Torabi et al., 2020; Bagheri & Torabi, 2015)؛ سویا (Akbari & Soltani, 2017; Rassam & Soltani, 2007; Nehbandani et al., 2015)؛ نخود و عدس دیم (Arabameri et al., 2020) اشاره نمود. این پارامتریابی و ارزیابی برای شرایط آزمایش‌های کشاورزی برای شرایط آبی و دیم با فرض عدم محدودیت عناصر غذایی، آفات، بیماری‌ها و علف‌های هرز صورت گرفته است.

پارامترهای گیاهی متعددی برای شبیه‌سازی در مدل وجود دارد اما با توجه به ماهیت مدل و فیزیولوژی تأثیر این عوامل بر رشد و عملکرد گیاهان، فرض شد این عوامل از طریق کاهش سه پارامتر موجب کاهش رشد و عملکرد گیاهان می‌شوند. این سه پارامتر عبارتند از:

۱. LAIMX حداکثر شاخص سطح برگ قابل دستیابی در شرایط مطلوب رشد

همبستگی (r) ارزیابی و صحت‌سنجی شد. این ارزیابی برای عملکرد دانه برنج و گندم (شکل ۱) و حجم آب آبیاری (شکل ۲) انجام شده است.

برای نشان دادن یک نمونه کاربرد، شبیه‌سازی با مدل کالیبره شده در شرایط مزارع کشاورزان برای ایستگاه هاشم آباد گرگان انجام شد. ایستگاه هاشم‌آباد گرگان دارای اقلیم ۶۱۰۲ (دارای درجه روز رشد یا زمان حرارتی با مقادیر ۵۹۵۰ الی ۷۱۱۱، شاخص خشکی ۰/۲۶۹۶ الی ۰/۳۸۹۳ و نوسانات دمای فصلی ۳/۸۳۳ الی ۸/۳۵۵) برای سال‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۱۴ و به مدت ۱۵ سال اجرا شده است. این منطقه از گرگان دارای کد خاک HC5 است و مشخصات خاک در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- ویژگی خاک غالب شهرستان گرگان محدوده ایستگاه هواشناسی هاشم آباد گرگان

Table 2- The dominant soil characteristics of Gorgan township, Hashemabad meteorological station district, Gorgan

نوع خاک Soil code	عمق خاک (mm) SOLDEP	آلبدوی خاک SALB	شماره منحنی خاک CN	ضریب زهکشی عمقی خاک DRAINF	آب خاک در اشباع SAT	آب خاک در ظرفیت زراعی DUL	آب در نقطه پژمردگی دائم LL
HC5-Clay MF120	1200	0.05	85	0.2	0.458	0.405	0.233

شبیه‌سازی شده با مدل (میانگین ۱۵ ساله شهرستان‌های مختلف استان) را در برابر عملکرد واقعی کشاورزان (میانگین چندساله شهرستان‌های مختلف استان اخذ شده از سازمان جهاد کشاورزی) پس از کالیبراسیون مقایسه می‌کند (شکل ۱). عملکرد واقعی (گزارش جهاد کشاورزی) گندم آبی ۴۴۸۷ و عملکرد واقعی (شبیه‌سازی مدل) برابر با ۴۳۱۸ کیلوگرم در هکتار بود تفاوت مدل با شرایط واقعی ۳/۷۴ درصد معادل ۱۶۸ کیلوگرم در هکتار، و برای شلتوک (رقم دیپرس با عملکرد متوسط) عملکرد واقعی گزارش شده و برآورد مدل به ترتیب ۴۸۹۹/۷ و ۴۸۳۳/۲۴ کیلوگرم در هکتار بود و تفاوت بین آن ۱/۲۶ درصد معادل ۶۶ کیلوگرم در هکتار بود. با توجه به برآوردها و پراکنش نقاط مربوط به عملکرد می‌توان نتیجه گرفت که کالیبراسیون مدل به خوبی انجام شده است.

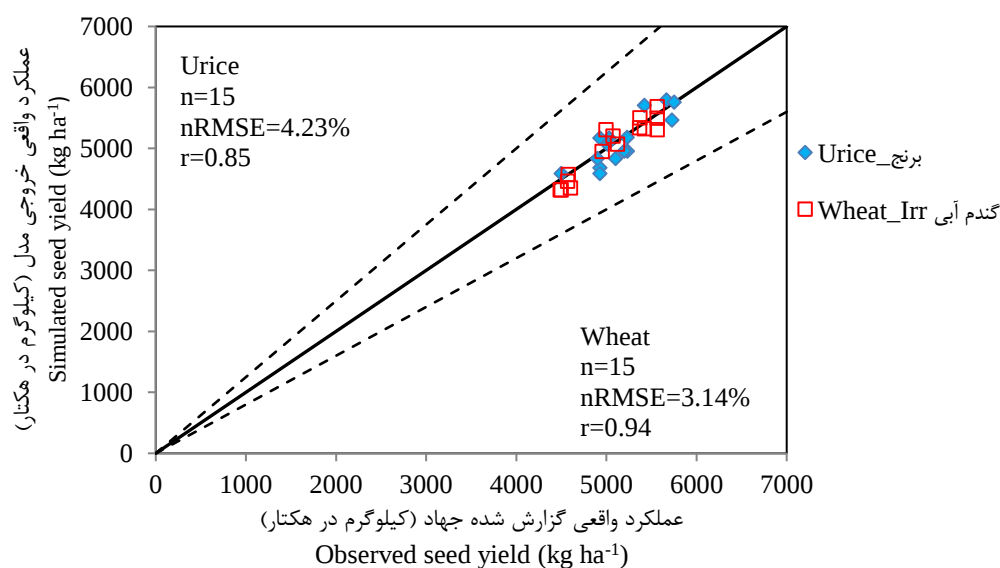
نتایج و بحث

برآورد پارامترهای استفاده شده برای شبیه‌سازی عملکرد گندم آبی و برنج در جدول ۳ ارائه شده است. به‌طور مثال در گیاه زراعی برنج (با عملکرد متوسط و دیررس) مقادیر LAIMX در شرایط پتانسیل ۳/۵ و در شرایط مزارع کشاورزان ۲/۷۷ کالیبره شد. برای گندم آبی در شرایط پتانسیل ۶/۵ و در شرایط مزارع کشاورزان ۳/۷۷ کالیبره شد. شایان ذکر است که برآورد پارامترها برای شرایط پتانسیل از مطالعات قبلی اخذ شده‌اند (Karamat Soltani et al., 2020b; Zahed et al., 2019; et al., 2021). کاهش در برآوردها برای شرایط واقعی کشاورز به دلایل مختلف مثل تاریخ کاشت نامناسب، تراکم و عدم مصرف بهینه کود و سموم شیمیایی، کم‌آبیاری می‌باشند. شکل ۱ عملکرد واقعی

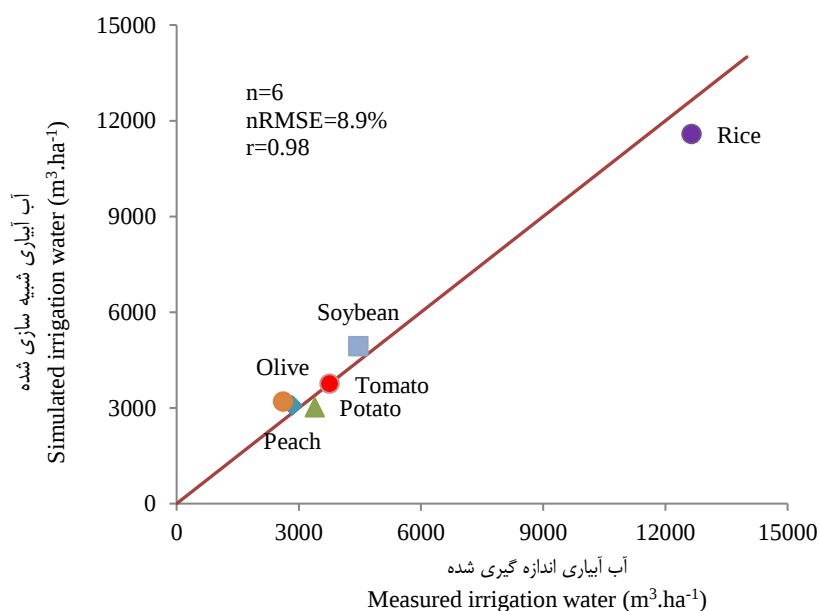
جدول ۳- پارامترهای مورد استفاده برای شبیه‌سازی عملکرد پتانسیل (Yp) و واقعی (Yact) گیاهان برنج و گندم آبی

Table 3- Parameters used to simulate potential (Yp) and actual (Yact) yield of rice and blue wheat plants.

پارامتر Parameter	برنج Urice		گندم آبی Wheat Irr	
	پتانسیل Potential	واقعی Actual	عملکرد پتانسیل Potential	عملکرد واقعی Actual
حداکثر شاخص سطح برگ LAIMX	3.5	2.77	6.5	3.77
حداکثر شاخص برداشت HImax	0.38	0.31	0.5	0.45
کارایی استفاده از تشعشع IRUE	2.2	1.87	2.2	1.83



شکل ۱- میانگین ۱۵ ساله عملکرد واقعی شبیه‌سازی شده با مدل SSM در مقابل عملکرد واقعی گزارش شده (میانگین چندساله براساس داده‌های جهاد کشاورزی) برای برنج (شلتوک) و گندم آبی (کیلوگرم در هکتار) در سطح مزارع شهرستان‌های مختلف استان گلستان
Figure 1- Actual yield simulated by SSM model versus the reported actual yield (long-term data based on the Agricultural Jihad data) for rice (paddy) and irrigated wheat (kg.ha^{-1})

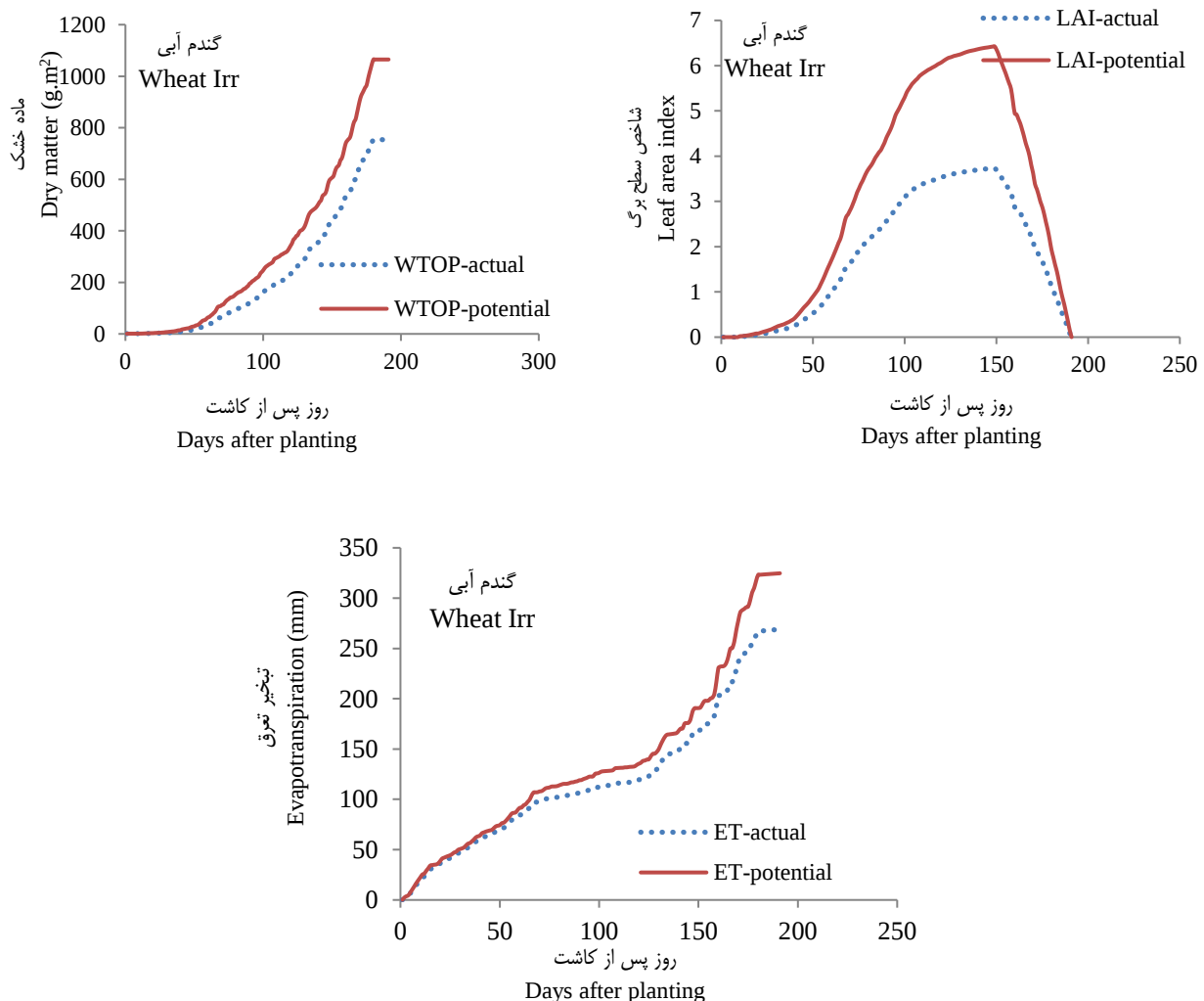


شکل ۲- مقایسه برآوردهای سیستم از حجم آب آبیاری (متر مکعب در هکتار) در شرایط کشاورزان در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده مربوط به گیاهان گوجه‌فرنگی (Abbasi et al., 2021)، سویا (Kiani et al., 2022)، زیتون (Abbasi et al., 2020)، سیب‌زمینی (Baghani et al., 2019)، هلو (Akbari et al., 2021) و برنج (Razzaghi et al., 2019)

Figure 2- Comparison of system estimates of the volume of irrigation water ($\text{m}^3.\text{ha}^{-1}$) in the conditions of farmers against the measured values related to tomato (Abbasi et al., 2021), soybean (Kiani et al., 2022), olive (Abbasi et al., 2020), potato (Baghani et al., 2019), peach (Akbari et al., 2021) and rice (Razzaghi et al., 2019)

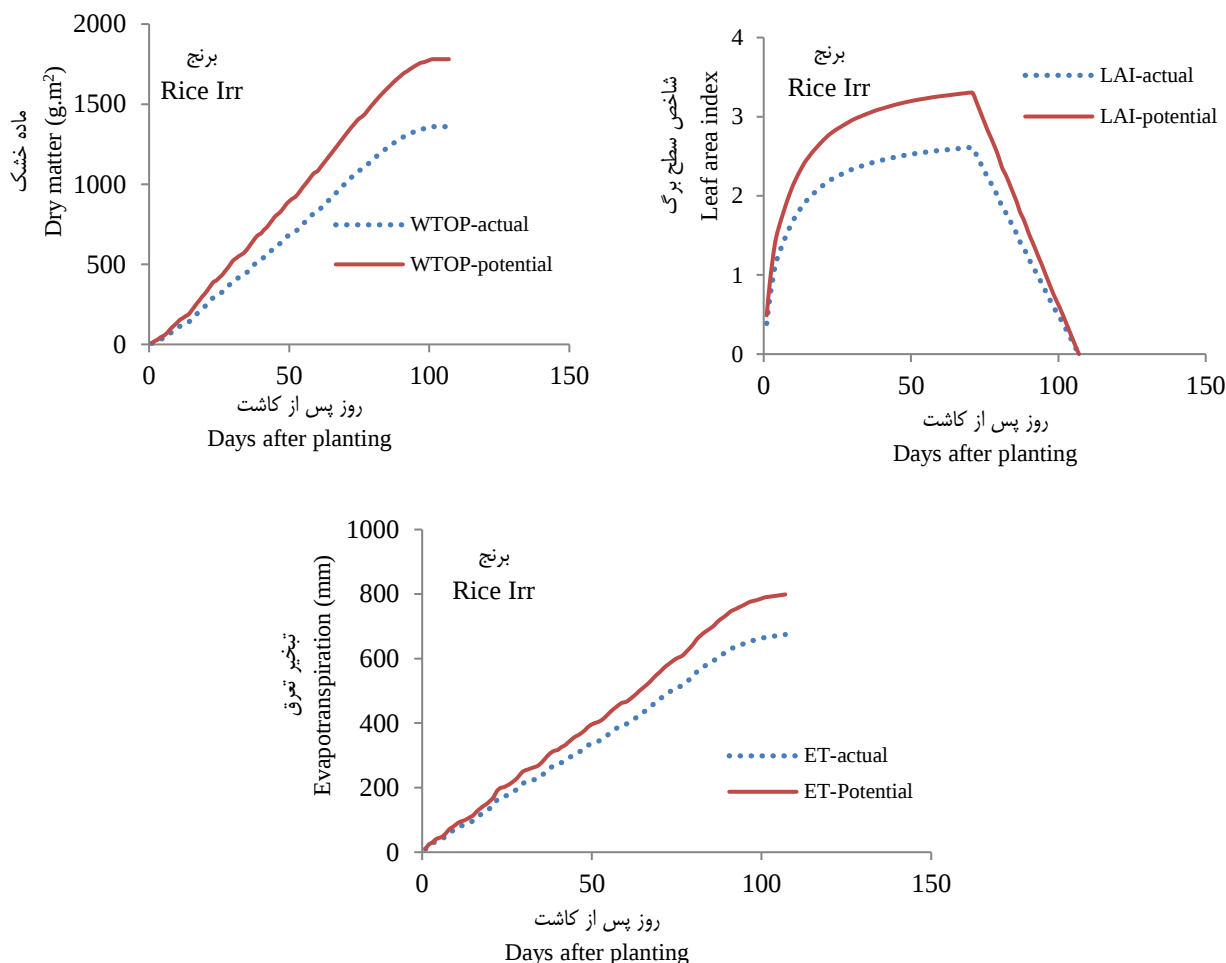
۳ و ۴ مقادیر شبیه‌سازی شده شاخص سطح برگ، ماده خشک و تبخیر تعرق در طی فصل رشد برنج (شلتوک) و گندم آبی در شرایط پتانسیل و مزرعه واقعی کشاورزان (هر دو از خروجی مدل) ارائه شده است. این شکل‌ها (شکل ۳ و ۴) بیان‌گر تغییرات روزانه شاخص سطح برگ، ماده خشک و تبخیر تعرق روزانه محصولات در طول فصل رشد می‌باشند. همان‌طور که مشخص است تغییرات این متغیرها در شرایط مزارع کشاورزان متفاوت از شرایط پتانسیل با فرض عدم تأثیر کمبود عناصر غذایی و آب و محدودیت آفات، بیماری‌ها و علف‌های هرز است.

برای ارزیابی و اطمینان از برآوردهای سیستم، خروجی مدل با داده‌های واقعی اندازه‌گیری شده (گزارش شده از مطالعات مراکز تحقیقات کشاورزی در شرایط مزرعه) مقایسه شد. نتایج این مقایسه بیان‌گر تطابق خوب و مناسب مدل با داده‌های واقعی بود (شکل ۲). بنابراین استفاده از این سیستم و مدل کالیبره شده برای شرایط واقعی، برای مطالعات مرتبط با آب در کشاورزی کاربردی و مفید می‌باشد. تغییر هر یک از پارامترهای ارائه شده در جدول ۳ باعث تغییراتی در آب مصرفی، عملکرد ماده خشک و تبخیر تعرق می‌شوند که همه این عوامل به تغییرات عملکرد منتهی می‌شود. برای نمونه در شکل‌های



شکل ۳- شاخص سطح برگ، ماده خشک و تبخیر تعرق شبیه‌سازی شده با مدل برای شرایط پتانسیل (خط ممتد) و واقعی (خط منقطع) گندم آبی

Figure 3- Index of leaf area, dry matter and Evapotranspiration simulated by the model for potential (continuous line) and actual (dashed line) conditions of water wheat



شکل ۴- شاخص سطح برگ، ماده خشک و تبخیر تعرق شبیه‌سازی شده برای شرایط پتانسیل (خط ممتد) و واقعی (خط منقطع) برنج (شلتوک عملکرد متوسط و دیررس)

Figure 4- Leaf surface index, dry matter and simulated evapotranspiration for potential (continuous line) and actual (dashed line) conditions of rice (medium and late yield paddy)

اقتصادی ناشی از عملکرد مورد استفاده قرار گیرد. در مطالعه‌ای کارایی مدل SSM در شبیه‌سازی رشد و نمو گندم آبی (رقم مهرگان) تحت شرایط تنش آبی، با انجام آزمایشی (۵ تیمار بدون تنش، تنش در مرحله آبستنی، تنش در مرحله گلدهی، تنش در مرحله شیری شدن و تنش در مرحله خمیری) در منطقه ورامین ارزیابی شد (Shiukhy Soqanloo et al., 2023). بین مقادیر مشاهده شده و شبیه‌سازی شده تفاوت قابل توجهی وجود نداشت. مقادیر مشاهده شده برای روز تا پایان پرشدن دانه، در شرایط بدون تنش، تنش در مراحل آبستنی، گلدهی، شیری شدن و خمیری شدن به ترتیب ۲۱۹، ۲۲۱، ۲۲۱، ۲۲۱ روز بود که با مقادیر شبیه‌سازی شده (به ترتیب ۲۲۴، ۲۲۱، ۲۲۰، ۲۲۱) اختلاف ناچیزی داشت.

در این مطالعه مدل با استفاده از سه پارامتر HImax، LAIMX و IRUE و متغیرهای ساده‌ای مانند عملکرد که اندازه‌گیری آن راحت است و اطلاعات واقعی آن در دسترس است، کالیبره شد. پس از کالیبراسیون مدل از آن برای برآورد مؤلفه‌های مهم بیلان آب در مزرعه که اندازه‌گیری آن‌ها به راحتی امکان‌پذیر نیست، استفاده شد (جدول ۴). با استفاده از این برآوردها مدل کالیبره شده می‌تواند به اطلاعات مهمی نظیر بهره‌وری آب نیز دست پیدا کند. به طوری که با برآوردهای مدل می‌توان گزارش کرد برای یک مقدار مشخص از عملکرد چه میزان آب (حجم آبیاری و تعداد آبیاری) صرف می‌شود.

از دیگر خروجی‌های مدل صفات مرتبط با فنولوژی و رشد، وضعیت ماده خشک تجمعی و عملکرد دانه می‌باشد که برخی از این اطلاعات در جدول ۵ ارائه شده است. این اطلاعات می‌تواند در محاسبات مربوط به بهره‌وری آب، برنامه‌ریزی برای انتخاب تاریخ کاشت مناسب، درآمد

جدول ۴- مؤلفه‌های بیلان آب، بهره‌وری و رد پای آب آبی برآورد شده برای شرایط واقعی و پتانسیل برای گیاهان برنج (شلوک) و گندم آبی

Table 4- Water balance components, productivity and water footprint estimated for actual conditions and potential for rice plants and water wheat

مؤلفه‌های بیلان آب Water Balance Components	برنج تازه (شلوک) Rice		گندم آبی Wheat irr	
	پتانسیل Potential	واقعی Actual	پتانسیل Potential	واقعی Actual
آب قابل دسترس خاک در زمان کاشت (mm) IPASW	180	180	223	226
آب قابل دسترس خاک در زمان برداشت (mm) ATSWSL	79	79	113	108
بارندگی تجمعی (mm) CRAIN	92	92	296	296
آب آبیاری تجمعی (mm) CIRGW	942	890	138	85
رواناب تجمعی (mm) CRUNOF	0	0	2.38	2.48
تبخیر تجمعی (mm) CE	195	214	159	159
تعرق تجمعی (mm) CTR	569	434	231	164
زه کشی تجمعی (mm) CDRAIN	195	197	72	74
تبخیر تعرق (mm) ET	764	648	389	323
بهره وری آب* (kg.m ⁻³) WP	0.80	0.54	4.76	5.08

* بهره‌وری آب آبیاری (نسبت عملکرد دانه بر حسب کیلوگرم در هکتار بر حجم آب آبیاری بر حسب متر مکعب در هکتار) محاسبه شده است.

*Irrigation water productivity (defined as the ratio of grain yield in kilograms per hectare to the volume of irrigation water in cubic meters per hectare) has been calculated.

جدول ۵- صفات گیاهی شبیه‌سازی شده در شرایط واقعی و پتانسیل برای گیاهان برنج و گندم آبی

Table 5- Simulated plant traits in actual and potential conditions for rice and blue wheat plants

صفات گیاهی Plant traits	برنج تازه (شلوک) Rice		گندم آبی Wheat	
	پتانسیل Potential	واقعی Actual	پتانسیل Potential	واقعی Actual
روز از کاشت تا آغاز پرشدن دانه Days to beginning seed growth	74	74	143	143
روز از کاشت تا رسیدگی برداشت Days to maturity	113	113	181	181
عملکرد ماده خشک (g. m ⁻²) dry matter yield	1756	1340	1184	839
عملکرد دانه (g. m ⁻²) grain yield	656	416	569	374
شاخص برداشت Harvest index	0.37	0.31	0.5	0.45
حداکثر شاخص سطح برگ Maximum harvest index	3.31	2.77	6.4	3.75
عملکرد (Kg.ha ⁻¹) Yield	7630	4833	6580	4318

مقادیر شبیه‌سازی شده به ترتیب ۵۶۳۰/۴، ۵۲۲۰، ۴۶۸۰ و ۴۸۸۰ کیلوگرم در هکتار برآورد شد، نتایج مطالعه ایشان نشان داد مدل از

همچنین برای عملکرد دانه مشاهده شده در مزرعه به ترتیب برابر با ۵۷۸۳/۶، ۵۴۲۳، ۵۱۶۰ و ۵۰۰۶ کیلوگرم در هکتار و برای

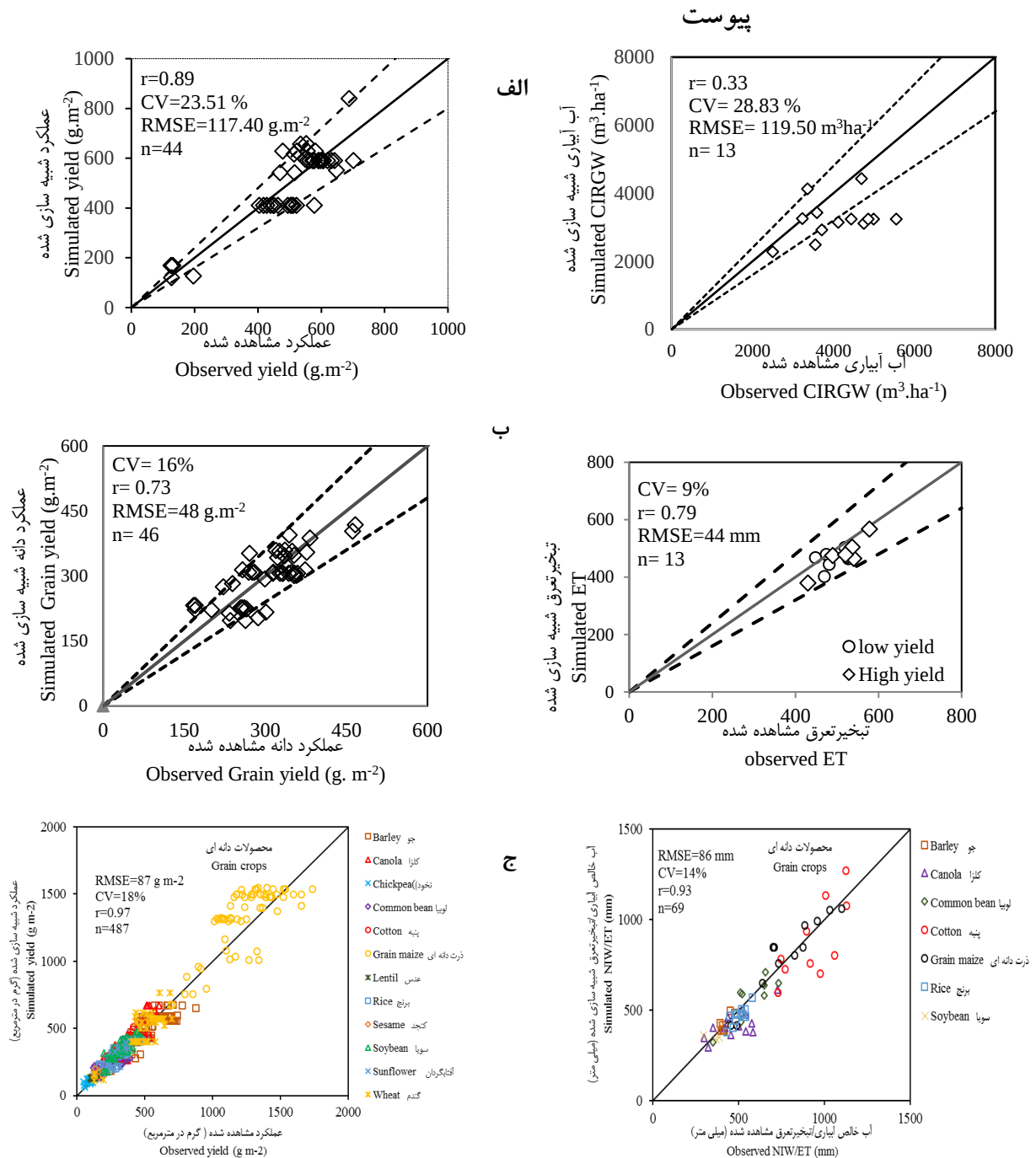
گرفت با توجه به دقت مدل در برآوردها و تأیید نتایج ارزیابی و پارامتریابی مدل، استفاده از این مدل گیاهی محور در مطالعات مشابه (مدیریت آب در کشاورزی، برآورد بیلان آب، بهره‌وری آب، آب مجازی و غیره) قابل استفاده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه مدل SSM-iCrop2 برای شبیه‌سازی در شرایط کشاورزان کالیبره شد. کالیبراسیون با کمک مقایسه عملکرد کشاورزان در برابر عملکرد شبیه‌سازی شده توسط مدل و با تغییر پارامترهای کارایی استفاده از تشعشع (IRUE)، حداکثر سطح برگ (LAIMX) و حداکثر شاخص برداشت (HIMAX) صورت گرفت. نشان داده شد که با مدل کالیبره شده برای شرایط کشاورزان می‌توان به اطلاعات دیگری (مثل حجم آب آبیاری) که به راحتی قابل اندازه‌گیری نیستند، دست یافت و با این فرض که مدل این اطلاعات را هم مثل عملکرد با دقت قابل قبول برآورد می‌کند، از این مدل می‌توان برای تکمیل آزمایش‌های مزرعه‌ای استفاده نمود به این ترتیب که مدل بر اساس متغیرهایی مانند سطح برگ، عملکرد و شاخص برداشت که اندازه‌گیری آن راحت است کالیبره شود و از اطلاعات برآورد شده مربوط به بیلان آب که اندازه‌گیری آن در مزارع به سادگی امکان‌پذیر نیستند و نیازمند وقت، دقت، امکانات و هزینه بالایی هستند، استفاده نمود. این کاربرد مدل در شرایطی اهمیت پیدا می‌کند که اندازه‌گیری این اطلاعات در شرایط کشاورزان هم پرهزینه و هم زمان‌بر است. در این شرایط برآوردها با مدل کالیبره شده بهتر از دست روی دست گذاشتن است.

کارایی خوبی برای شبیه‌سازی در شرایط تنش آبی را دارد به‌طوری‌که ضریب تغییرات برای شبیه‌سازی عملکرد ۳/۵، ماده خشک ۱/۷، شاخص سطح برگ ۳/۳، وزن هزار دانه ۱/۸، شاخص برداشت ۴/۱ می‌باشد و در مطالعات مشابه قابل استفاده است (Shiukhy, Soqanloo et al., 2023).

در مطالعات قبلی نیز بیلان آب با استفاده از مدل‌ها برآورد شده است. به‌دلیل این که اندازه‌گیری بیلان آب در مزارع وقت‌گیر و پرهزینه است محققان معتقدند استفاده از مدل‌هایی که بتواند بیلان آب را شبیه‌سازی کند مفید است. اندازه‌گیری بیلان آب و آب استفاده شده توسط گیاه برای مدیریت آب در کشاورزی ضروری است (Dehghan et al., 2011). در مطالعاتی با استفاده از مدل‌های مختلف بیلان آب مزارع بررسی شد. بیلان آب و خاک با استفاده از مدل شبیه‌سازی AquaCrop برای عملکرد گندم (Akbari, 2011) و ذرت (Saeidi et al., 2021) تخمین اجزای بیلان آب با استفاده از مدل شبیه‌سازی SWAP (اگروهیدرولوژیک) برای گندم در منطقه نیشابور استفاده شده است و نشان داد مدل به خوبی می‌تواند جریان آب خاک را شبیه‌سازی کند. بنابراین استفاده از مدل‌ها به‌عنوان ابزاری مفید بدون هزینه و صرف وقت زیاد برای برآورد اجزای بیلان آب در سطح مزرعه قابل استفاده است (Dehghan et al., 2011). مدل‌های یاد شده بیشتر توسط متخصصین مهندسی آب و برای شرایط مطلوب استفاده شده است در حالی که در این مطالعه با رویکردی جدید و متفاوت و از دیدگاه متخصصین زراعت، کاربرد و توانایی مدل SSM در برآورد اجزای بیلان آب و عملکرد در شرایط واقعی و پتانسیل (برآوردهای شرایط واقعی و پتانسیل با استفاده از مدل SSM انجام شده است) مورد بررسی قرار



شکل پیوست- آب آبیاری شبیه‌سازی شده در مقابل آب آبیاری مشاهده شده و عملکرد گندم شبیه‌سازی شده با مدل SSM در مقابل عملکرد گندم اندازه‌گیری شده (الف: Zahed et al., 2019); تبخیر تعرق شبیه‌سازی شده با مدل SSM در مقابل تبخیر تعرق مشاهده شده و عملکرد برنج (شلتوک) شبیه‌سازی شده با مدل SSM در مقابل عملکرد برنج (شلتوک) اندازه‌گیری شده (ب: Keramat et al., 2020); آب خالص آبیاری/تبخیر تعرق شبیه‌سازی شده با مدل در مقابل آب خالص آبیاری/تبخیر تعرق مشاهده شده و عملکرد محصولات دانه‌ای شبیه‌سازی شده با مدل SSM در مقابل عملکرد محصولات اندازه‌گیری شده (ج: Soltani et al., 2020b).

Supplementary figure- Simulated versus observed cumulative irrigation water (CIRGW) and simulated versus observed grain yield of wheat (a: Zahed et al., 2019). Simulated versus observed evapotranspiration (ET) and simulated versus observed grain yield of rice (paddy) (b: Keramat et al., 2020). Simulated versus observed net irrigation water (NIW) or evapotranspiration (ET) and grain yield of grain crops (c: Soltani et al., 2020b).

جدول ۱- پارامترهای استفاده شده برای این مطالعه در مدل SSM-iCrop2 برای گندم آبی (رقمی مشابه تجن) و شلتوک (رقم دیررس با عملکرد متوسط)

Table 1- The parameters used for this study in the SSM-iCrop2 model for irrigated wheat a cultivar similar to Tajen) and rice (a late-maturing cultivar with medium yield).

پارامتر Parameter (Unit)	مخفف Abv	گندم آبی irrigated wheat	برنج (شلتوک) Rice
<u>مراحل فنولوژی</u> <u>Phenology</u>			
دمای پایه برای نمو Base temperature for development (°C)	TBD	0	8
دمای مطلوب تحتانی برای نمو Lower optimum temperature for development (°C)	TP1D	25	30
دمای مطلوب فوقانی برای نمو Upper optimum temperature for development (°C)	TP2D	28	37
دمای سقف برای نمو Ceiling temperature for development (°C)	TCD	40	45
واحد دمایی که جوانه‌زنی اتفاق می‌افتد (درجه سانتی‌گراد روز) Temperature unit for emergence (°C day)	tuEMR	132	2.2
واحد دمایی که در آن شروع مؤثر پر شدن دانه اتفاق می‌افتد (درجه سانتی‌گراد روز) Temperature unit for beginning seed growth occurs (°C day)	tuBSG	1620	1435
واحد دمایی که در آن پایان مؤثر پر شدن دانه اتفاق می‌افتد (درجه سانتی‌گراد روز) Temperature unit for termination seed growth occurs (°C day)	tuTSG	2172	2095
واحد دمایی برای بلوغ فیزیولوژیکی (پایان تجمع ماده خشک) (درجه سانتی‌گراد) Temperature unit for physiological maturity (end of dry mass accumulation) (°C)	tuPM	2170	-
واحد دمایی در زمان رسیدگی برداشت (درجه سانتی‌گراد روز) Temperature unit for harvest or leaf fall (°C day)	tuHAR	2400	2200
<u>سطح برگ</u> <u>Leaf area</u>			
نقطه ۱ شاخص سطح برگ نسبی در مقابل مرحله نمو نسبی یا نرمالیزه شده** Point #1 Relative leaf area index versus relative or normalized development stage**	(X1, Y1)	(0.2, 0.06)	(0.01, 0.15)
نقطه ۲ شاخص سطح برگ نسبی در مقابل مرحله نمو نسبی یا نرمالیزه شده** Point #2 Relative leaf area index versus relative or normalized development stage**	(X2, Y2)	(0.5, 0.88)	(0.7, 0.95)
شاخص سطح برگ حداکثر Maximum leaf area index	LAIMX	6.5	3.5
واحد دمایی تا رسیدگی که پیر شدن برگ اتفاق می‌افتد (درجه سانتی‌گراد روز) Thermal unit from planting to the beginning of leaf aging (°C)	tuBLS	1620	1435
ضریب سرعت پیر شدن برگ Leaf senescence rate coefficient	SRATE	1	1
آستانه انجماد برای مرگ برگ / دمای پایین (درجه سانتی‌گراد) FrzTh	FrzTh	-5	8
مرگ نسبی برگ به ازای هر درجه کاهش دما زیر دمای پایین / آستانه انجماد Relative leaf death per each degree below low temperature / freezing threshold	FrzLDR	0.01	0.01
دمای آستانه گرما برای پیر شدن برگ‌ها (درجه سانتی‌گراد) Heat threshold temperature for leaf senescence (°C)	HeatTH	30	37
افزایش نسبی سرعت پیری برگ به ازای هر درجه افزایش دما از دمای آستانه گرما Relative increase in leaf senescence rate per each degree above heat threshold	HtLDR	0.1	0.1
<u>ماده خشک</u> <u>Dry matter</u>			

دمای پایه برای تولید ماده خشک (درجه سانتی‌گراد)	TBRUE	0	5
Base temperature for dry matter production (°C)			
دمای مطلوب تحتانی برای تولید ماده خشک (درجه سانتی‌گراد)	TP1RUE	15	15
Lower optimum temperature for dry matter production (°C)			
دمای مطلوب فوقانی برای تولید ماده خشک (درجه سانتی‌گراد)	TP2RUE	22	35
Upper optimum temperature for dry matter production (°C)			
دمای سقف برای تولید ماده خشک (درجه سانتی‌گراد)	TCRUE	35	50
Ceiling temperature for dry matter production (°C)			
ضریب خاموشی برای تشعشع فعال فتوسنتزی	KPAR	0.65	0.60
Extinction coefficient for photosynthetically active radiation			
کارایی استفاده از تشعشع در شرایط مطلوب رشد (گرم بر مگاژول)	RUE	2.2	2.2
Radiation use efficiency under optimal growth conditions (g MJ ⁻¹)			
ضریب پاسخ RUE به غلظت CO ₂	C3C4	0.8	0.8
Coefficient for response of RUE to CO ₂ concentration			
<u>تشکیل عملکرد</u>			
<u>Yield formation</u>			
حداکثر شاخص برداشت	HI _{max}	0.5	0.38
Maximum harvest index			
کسری از توده خشک قابل جابجایی از بافت رویشی به بذر / میوه در حال رشد (گرم بر گرم)	FRTRL	0.2	0.25
Fraction of dry mass remobilizable from the vegetative tissue to the developing seeds/fruits (g g ⁻¹)			
ضریب تبدیل دانه (گرم بر گرم)	GCC	1	1
Grain conversion coefficient (g g ⁻¹)			
<u>روابط آب</u>			
<u>Water relations</u>			
واحد دمایی برای شروع رشد ریشه (درجه سانتی‌گراد)	tuBRG	132	0.001
Temperature unit for beginning root growth (°C)			
واحد دمایی برای پایان رشد ریشه (درجه سانتی‌گراد)	tuTRG	1620	0.65
Temperature unit for termination root growth (°C)			
عمق ریشه در زمان سبز شدن (میلی‌متر)	iDEPORT	200	200
Initial depth of roots at emergence or beginning leaf growth (mm)			
حداکثر عمق مؤثر استخراج آب از خاک توسط ریشه (میلی‌متر)	MEED	1000	250
Maximum effective depth of water extraction from soil (mm)			
ضریب کارایی تعرق	TEC	5.8	5.8
Transpiration efficiency coefficient			
کسر آب قابل دسترس خاک که در کم‌تر از آن تولید ماده خشک کم می‌شود	WSSG	0.3	0.6
FTSW threshold when dry matter production starts to decline			
کسر آب قابل دسترس خاک که در کم‌تر از آن گسترش سطح برگ کم می‌شود	WSSL	0.4	0.6
FTSW threshold when leaf area development starts to decline			
ضریب حساسیت نمو و پیر شدن به تنش خشکی	WSSD	0.4	0
Developmental susceptibility coefficient and aging to drought stress			
** به‌عنوان حداکثر سطح برگ گندم در شرایط مطلوب (PLAMX: ۱۸۶ سانتی‌متر مربع در هر بوته) با تراکم گیاه (۳۵۰ گیاه در متر مربع برای شرایط آبیاری) استفاده می‌شود.			
** used as maximum wheat leaf area under optimal condition (PLAMX: 186 cm ² per plant) product by plant density (350 plant per m ² for irrigated conditions)			
** به‌عنوان حداکثر سطح برگ برنج در شرایط مطلوب (PLAMX: ۵۰۰ سانتی‌متر مربع در هر بوته) با تراکم گیاه ۷۰ گیاه در متر مربع برای شرایط آبیاری) استفاده می‌شود.			
** used as maximum Rice leaf area under optimal condition (PLAMX: 500 cm ² per plant) product by plant density (70 plant per m ² for irrigated conditions)			

References

1. Akbari, Sh., & Soltani, A. (2017). Parameterization and evaluation of simple model for simulation of growth and yield of soybean in Tehran climatic condition. *Journal of Crops Improvement*, 19(3), 751-765. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22059/jci.2017.60477>
2. Akbari, M. (2011). Soil water balance and crop yield of winter wheat using AquaCrop simulation model. *Food Engineering Research*, 12(4), 19-34. <https://doi.org/10.22092/jaer.2012.100329>
3. Akbari, M., Naseri, A., Noorjo, A., Parchami Iraqi, F., Nakhjavani Moghadam, M., Sepehri Sadeghian, S., Alimohammadi Nafchi, R., Eslami, A., Ghasemi, M., Gomrakchi, A., Kamali Pashai, M.A., Kia, A., Guderzi, M., & Behramlu, R. (2021). Determining the usable water of peaches and nectarines in the country. Final report of the research project. *Agricultural Engineering and Technical Research Institute, Agricultural Research Organization of the country*, registration number 59624.
4. Abbasi, N., Taheri, M., Kiani, A., Yusuf Gomrakchi, A., Dehghanian, S.A., & Shahin Rakhsar, P. (2020). Determining the consumption of olive water in the country. Final report of the research project. *Technical Research Institute and . Agricultural Engineering, Agricultural Research Organization of the country*, registration number 57724. <https://doi.org/10.4236/jacen.2017.64015>
5. Abbasi, F., Jalini, M., Khormian, M., Dehghanian, S.A., Moqbli Doman, A., Nowrozi, M., Yusuf Gomrakchi, A., Taheri, M., Zare Mehrani, A., Kayani, A., Salah, N., Mousavi Fazl, H., Qadoumi Firouzabadi, A., Bayat, P., & Naseri, A. (2021). The role of modern irrigation systems in the management of tomato juice consumption in country. *Engineering Research of Irrigation and Drainage Structures*, 22(82), 43-64.
6. Arabameri, R., Soltani, A., Zeinali, E., & Torabi, B. (2020). The amount and How to distribute of chickpea and lentil yield gap in Iran. *Journal of Crops Improvement*, 23(2), 221-234. <https://doi.org/10.22059/jci.2021.294686.2323>
7. Baghani, J., Kayani, A., Firouzabadi, A., Shahrakhnia, M., Jalini, M., Khosravi, H., Alimohammadi Nafchi, R., Meiri, M., Behramlu, R., Akhwan, K., Salemi, H., Moqbli, A., Nikanfar, R., & Abbasi, M. (2019). Determination of water consumption of potatoes in the country. Final report of the research project. *Technical and Engineering Research Institute. Agriculture, Agricultural Research Organization of the country*, registration number 57967.
8. Bregaglio, S., Willocquet, L., Kersebaum, K.Gh., Ferrise, R., Stella, T., Ferreira, T.B., Pavan, W., Asseng, S., & Savary, S. (2021). Comparing process-based wheat growth models in their simulation of yield losses caused by plant diseases. *Field Crops Research*, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2021.108108>
9. Bagheri, V., & Torabi, B. (2015). A simple model for simulation of growth, development and yield of faba bean in Golestan province. *Journal of Agricultural Crops Production*, 8(2), 133-152. (In Persian with English abstract)
10. Dadrasi, A., Torabi, B., Rahimi, A., Soltani, A., & Zeinali, E. (2020). Parameterization and evaluation of a simple simulation model (SSM-iCrop2) for potato (*Solanum tuberosum* L.) growth and yield in Iran. *Potato Research*, 63, 545-563. <https://doi.org/10.1007/s11540-020-09456-y>
11. Dehghan, H., Alizadeh, A., & Haghayeghi, S.A. (2011). Water balance components estimating in farm scale using simulation model SWAP (Case study: Neyshabur region). *Water and Soil*, 24(6), 1265-1275. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/JSW.VOIO.7513>
12. Diepen, C.V., Wolf, J., Keulen, H.V., & Rappoldt, C. (1989). WOFOST: A simulation model of crop production. *Soil Use and Management*, 5(1), 16-24. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1989.tb00755.x>
13. Ghanem, M.E., Marrou, H., Biradar, C., & Sinclair, T.R. (2015). Production potential of lentil (*Lens culinaris* Medik.) in East Africa. *Agricultural Systems*, 137, 24-38. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2015.03005>
14. Guiguitant, J., Marrou, H., Vadez, V., Gupta, P., Kumar, S., Soltani, A., Sinclair, T.R., & Ghanem, M.E. (2017). Relevance of limited-transpiration trait for lentil (*Lens culinaris* Medik.) in South Asia. *Field Crops Research*, 209, 96-107. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2017.04.013>
15. Hearn, A.B. (1994). OZCOT: A simulation model for cotton crop management. *Agricultural Systems*, 44, 257-299. [https://doi.org/10.1016/0308.521x\(94\)90223-3](https://doi.org/10.1016/0308.521x(94)90223-3)
16. International Benchmark Sites Network for Agrotechnology Transfer. (1993). The IBSNAT Decade. Department of Agronomy and Soil Science, College of Tropical Agriculture and Human Resources, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii.
17. Jones, J.W., Hoogenboom, G., Porter, C.H., Boote, K.J., Batchelor, W.D., Hunt, L.A., Wilkens, P.W., Singh, U., Gijsman, A.J., & Ritchie, J.T. (2003). The DSSAT cropping system model. *European Journal of Agronomy*, 18, 235-265. [https://doi.org/10.1016/s1161-0301\(02\)00107-7](https://doi.org/10.1016/s1161-0301(02)00107-7)
18. Kiani, A., Kamali, M.A., & Abbasi, F. (2022). Investigating the efficiency of soybean irrigation water in fields of Golestan province. *Irrigation and drainage of Iran*, 16(1), 69-82. (In Persian)
19. Karamat, S., Torabi, B., Soltani, A., & Zeinli, A. (2020). Evaluation of production potential and rice yield gap in Iran using SSM-iCrop2 model. *Cereal Research*, 11(3), 191-175. (In Persian). <https://doi.org/10.22124/CR.2022.20959.1696>
20. Kamari, H., Zeinli, A., Soltani, A., & Qadrifar, F. (2019). Parameterization and evaluation of SSM-iCrop2 model for predicting cotton growth and yield in Iran. Simulation of cotton growth and yield using SSM-iCrop2 model.

- Iranian Cotton Researches*, 8(2), 72-49. (In Persian). <https://doi.org/10.22092/IJCR.2021.127700.1137>
21. Messina, C.D., Sinclair, T.R., Hammer, G.L., Curan, D., Thompson, J., Oler, Z., Gho, C., & Cooper, M. (2015). Limited-transpiration trait may increase maize drought tolerance in the US Corn Belt. *Agronomy Journal*, 107(6), 1978-1986. <https://doi.org/10.2134/agronj15.0016>
 22. McCown, R.L., Hammer, G.L., Hargreaves, J.N.G., Holzworth, D.P., & Freebairn, D.M. (1996). APSIM: a novel software system for model development, model testing, and simulation in agricultural system research. *Agricultural Systems*, 50, 255-271. [https://doi.org/10.1016/0308-521X\(94\)00055-V](https://doi.org/10.1016/0308-521X(94)00055-V)
 23. Manschadi, A.M., Kaul, H.-P., Eitzinger, J., Friedel, J., Pötsch, E., Bodner, G., & Neubauer, T. (2019). Farm/IT – innovative digital technologies for strengthening the resilience of Austrian farming systems to climate risks. Presented at the 20. Österreichischer Klimatag, Climate Change Centre Austria (CCCA), 20. KLIMATAG - Facetten der österreichischen Klimaforschung, Vienna, Austria, p. 139.
 24. Manschadi, A.M., Palka, M., Fuchs, W., Neubauer, T., Eitzinger, J., & Oberforster, M. (2022). Performance of the SSM-iCrop model for predicting growth and nitrogen dynamics in winter wheat. *European Journal of Agronomy*, 135, 126-487. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2022.126487>
 25. Nehbandani, A.R., Soltani, A., Zeinali, E., Raeisi, S., & Rajabi, R. (2015). Parameterization and evaluation of SSM soybean model for prediction of growth and yield of soybean in Gorgan. *Journal of Plant Production Research*, 22(2), 1–26. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/20.1001.1.23222050.1394.22.3.1.2>
 26. Pourshirazi, S., Soltani, A., Zainli, A., & Torabi, B. (2023). Parameterization and evaluation of a simple simulation model (SSM-iCrop2) for alfalfa growth and yield in Iran. *Agroecology Journal*, 15, 169-189. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/agry.2021.70433.1044>
 27. Rassam, G., & Soltani, A. (2007). Optimizing chickpea production management under rainfed conditions using the Computer simulation. In: Proceeding of 2nd National Symposium of Organic Farming, Oct 17–18. University of agriculture Sciences and Natural Resources, Gorgan. Iran. (In Persian). <https://doi.org/10.22059/jci.2021.294686.2323>
 28. Razzaghi, M., Kiani, A., & Abiyar, N. (2019). Cultivation and drying of rice, a technical and economic solution for rice production in the conditions of Golestan province. *Agricultural Water Management*, 7(1), 33-44. (In Persian)
 29. Raes, D., Steduto, P., Hsiao, T.C., & Fereres, E. (2009). *AquaCrop Reference Manual*. FAO. Land and Water Division, Rome, Italy.
 30. Rahban, S., Torabi, B., Soltani, A., & Zeinali, E. (2021). Using SSM-iCrop model to predict phenology, yield, and water productivity of canola (*Brassica napus* L.) in Iran condition. *Agroecology Journal*, 13(1), 157-177. <https://doi.org/10.22067/JAG.V13I2.84057>
 31. Schoppach, R., Soltani, A., Sinclair, T.R., & Sadok, W. (2017). Yield comparison of simulated rainfed wheat and barley across Middle-East. *Agricultural Systems*, 153, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2016.12017>
 32. Sinclair, T.R., Messina, C.D., Beatty, A., & Samples, M. (2010). Assessment across the United States of the benefits of altered soybean drought traits. *Agronomy Journal*, 102(2), 475-482. <https://doi.org/10.2134/agronj2009.0195>
 33. Sinclair, T.R., Soltani, A., Marrou, H., Ghanem, M., & Vadez, V. (2020). Geospatial assessment for crop genetic and management improvements. *Crop Science*. <https://doi.org/10.1002/csc2.20106>
 34. Soltani, A., & Sinclair, T.R. (2011). A simple model for chickpea development, growth and yield. *Field Crop Research*, 124(2), 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2011.06.021>
 35. Soltani, A., & Sinclair, T.R. (2012). *Modeling physiology of crop development, growth and yield*, CABI, Wallingford, UK.
 36. Soltani, A., Maddah, V., & Sinclair, T.R. (2013). SSM-Wheat: a simulation model for wheat development, growth and yield. *International Journal of Plant Production*, 7(4), 711-740. <https://doi.org/10.22069/IJPP.2013.1266>
 37. Soltani, A., & Sinclair, T.R. (2015). A comparison of four wheat models with respect to robustness and transparency: simulation in a temperate, sub-humid environment. *Field Crop Research*, 175, 37-46.
 38. Soltani, A., Nehbandani, A., Zeinali, A., Torabi, B., Zand, A., Ghasemi, S., Alasti, A., Dadrasi, A., Hossain, R., Alimagham, S.M., Zahed, M., Mohammad Zadeh, Z., Kamari, H., Arabameri, R., Fayazi, H., Rahban, S., Mohamadi, S., & Keramat, S. (2018). *Providing a gap Atlas for the performance and potential of important crops in the country in present and future climates*. Gorgan. Sirang Press.
 39. Soltani, A., Nehbandani, A., Aalimaqham, S.A., Dadarsi, A., Torabi, B., Zeinli, A., Zand, A., Ghasemi, S., Barani, H., Alasti, A., Hosseini, R., Zahed, M., Fayazi, H., Kamri, H., Arab Ameri, R., Mohammadzadeh, Z., Rahban, S., Pourshirazi, S., Mohammadi, S., Keramat, S., Sosraei, N., Ashnavar, M., & Ahmadi, M. (2019). Modeling the growth and production of vegetation on a large scale with SSM-iCrop2: crops, vegetables, orchards and pastures. Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, research project report
 40. Soltani, A., Alimagham, S.M., Nehbandani, A., Torabi, B., Zeinali, E., Dadrasi, A., Zand, E., Ghassemi, S., Pourshirazi, S., Alasti, O., Hosseini, R.S., Zahed, M., Arabameri, Mohammadzadeh, Z., Rahban, S., Kamari, H., Fayazi, H., Mohammadia, S., Keramat, V., Vadez, van Ittersum, M.K., & Sinclair, T.R. (2020a). SSMiCrop2: A simple model for diverse crop species over large areas. *Agricultural Systems*, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2020.102855>

41. Soltani, A., Alimagham, S.M., Nehbandani, A., Torabi, B., Zeinali, E., Dadrasi, A., Zand, E., Ghassemi, S., Pourshirazi, S., Alasti, O., Hosseini, R.S., Zahed, M., Arabameri, R., Mohammadzadeh, Z., Rahban, S., Kamari, H., Fayazi, H., Mohammadi, S., Keramat, S., Vadez, V., van Ittersum, M.K., & Sinclair, T.R. (2020b). SSM-iCrop2: A simple model for diverse crop species over large areas. *Agricultural Systems*, 182, 102855.
42. Soltani, A., Alimagham, S.M., Nehbandani, A., Torabi, B., Zeinali, E., Zand, E., Ghassemi, S., Vadez, V., Sinclair, T.R., & van Ittersum, M.K. (2020c). Modeling plant production at country level as affected by availability and productivity of land and water. *Agricultural Systems*, 183, 102859. <https://doi.org/10.1016/j.agasy.2020.102859>
43. Stockle, C.O., Donatelli, M., & Nelson, R. (2003). CropSyst, a cropping system simulation model. *European Journal of Agronomy*, 18, 289-307. [https://doi.org/10.1016/S1161-0301\(02\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S1161-0301(02)00109-0)
44. Shiukhy Soqanloo, S., Mousavi Baygi, M., Torabi, B., & Raeini Sarjaz, M. (2023). Evaluating the SSM model efficiency in simulating the wheat growth under water stress conditions. *Journal of Water and Soil*, 37(3), 353-366. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2023.80355.1237>
45. Saeidi, R., Ramezani Etedali, H., Sotoodehnia, A., Nazari, B., & Kaviani, A. (2021). Evaluation of AquaCrop model for estimating of changes process of soil moisture, evapotranspiration and yield of maize under salinity and fertility stresses. *Environment Stresses In Crop Sciences*, 14(1), 195-210. <https://doi.org/10.22077/escs.2020.2473.1652>
46. Torabi, B., Ebrahimi, N., Soltani, A., & Zeinali, E. (2020). Parameterization and evaluation of SSM_iCrop model for prediction of growth and development of Faba bean in climatic conditions of Gorgan. *Journal of Crops Improvement*, 22, 531-542. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22059/jci.2020.273742.2148>
47. Vadez, V., Halilou, O., Hissene, H.M., Sibiry-Traore, P., Sinclair, T.R., & Soltani, A. (2017). Mapping water stress incidence and intensity, optimal plant populations, and cultivar duration for African groundnut productivity enhancement. *Front. Plant Science*, 8, 432.
48. Van Evert, F.K., & Campbell, G.S. (1994). CropSyst: A collection of object-oriented simulation models of agricultural system. *Agronomy Journal*, 86, 325-331. <https://doi.org/10.2134/agronj1994.00021962008600020022x>
49. Williams, J.R., Jones, C.A., Kiniry, J.R., & Spaul, D.A. (1989). The EPIC crop growth model. *Trans. ASAE*, 32(2), 497-511.
50. Wolfgang Fuchs, D. (2021). Parameterisation and evaluation of the crop growth model SSM-iCrop for winter wheat grown in Eastern Austria. Doctor rerum naturalium technicarum Universität für Bodenkultur Wien. *Department of Crop Sciences. Institute of Agronomy*. 127p.
51. Zahed, Mm, Soltani, A., Zeinali, E., Totabi, B., Zand, S., & Alimagham, S.M. (2019). Modeling of irrigated wheat yield potential and gap in Iran. *Journal of Crop Production*, 12(3), 35-52. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22069/EJCP.2019.15436.2150>

Evaluation of Accuracy of Neural Network Method for Late Spring Frost Estimating in Pistachio Growing Areas of Kerman

M. Abdollahi Fuzi¹, B. Bakhtiari^{2*}, K. Qaderi²

1 and 2- Ph.D. Student in Water Structural Engineering and Associate Professor, Water Engineering Department, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran, respectively.

(* - Corresponding Author Email: drbakhtiari@uk.ac.ir)

Received: 27-02-2024
Revised: 24-04-2024
Accepted: 08-05-2024
Available Online: 08-05-2024

How to cite this article:

Abdollahi Fuzi, M., Bakhtiari, B., & Qaderi, K. (2024). Evaluation of accuracy of neural network method for late spring frost estimating in pistachio growing areas of Kerman. *Journal of Water and Soil*, 38(3), 321-336. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87064.1392>

Introduction

Spring frost is considered an important threat to agricultural products in high and middle latitudes. The damage caused by Late Spring Frosts (LSFs) significantly impacts vulnerable plant organs. This event has caused more economic losses to agriculture than any other climatic hazard in Asia, North America, and Europe. Also, these phenomena have contributed to low crop yields in Iran. The latest statistics released by the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) show that Iran is one of the largest producers of agricultural products and the world's second-biggest producer of pistachios. Kerman province is one of the significant areas of pistachio production. This province has a large share of the pistachio word area plantation. Spring frost damage to pistachio crops has led to low yields in recent years. A key aspect of studying frost is the ability to accurately estimate its occurrence. In this study, artificial neural network methods have been used to estimate late spring frost in the pistachio crop of Kerman city.

Materials and Methods

In this study, the efficiency of this method was investigated in the estimation of minimum temperature. For this purpose, the daily data of the synoptic station of Kerman city were obtained from Iran Meteorological Organization from 2000 to 2020. Meteorological data including mean, maximum, and minimum temperatures, relative humidity, wind speed, saturated vapor pressure, and sunshine hours were used. Five different combinations of these variables was considered as input variables in artificial neural network method for minimum temperatures modeling. After entering data into network and modeling with each combination, RMSE and R^2 values were calculated. Finally, the combination of 8 variables including average and maximum temperature, the minimum temperature the previous day and two days prior, relative humidity, wind speed, saturated vapor pressure, and sunny hours were selected as the most suitable combination of variables. Subsequently, a simulation of minimum temperature values was conducted using 10% of the data. The performance of the methods was evaluated using statistical indices of coefficient of determination (R^2), mean square of error (RMSE), Mean Bias Error (MBE), and Coefficient of Nash–Sutcliffe (NSE).

Results and Discussion



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87064.1392>

The accuracy of an analytical method is the degree of agreement between the test results generated by the method and the true value. Upon examining the models, the M1 model was identified as the best due to its lowest RMSE and higher R^2 . ANN model results were evaluated using various performance measure indicators. The simulated outcome of the model indicated a strong association with actual data, where the correlation coefficient was above 0.95, and the MBE index was zero. Also, the RMSE value was positive and close to zero, and the N_{SE} value was above 0.75. Therefore artificial neural network method had high accuracy. In this study, mean annual minimum temperature was estimated using artificial neural network models (from March 10 to May 20). Comparison between the observed and calculated data showed that these data were in good agreement. Also, the results showed that temperature fluctuations were high between March 10 and March 31. From 2011 to 2017, an almost uniform temperature trend has been observed between March 10 and March 31. However, the years 2000, 2006, and 2020 showed a noticeable decrease in temperature. From 2018 to 2020, this trend of temperature reduction continued. In April, the temperature values were between 7 and 10 degrees Celsius. The years 2001, 2005, 2006, 2009, 2016, and 2019 had a noticeable decrease in temperature. In May, the mean minimum temperature was between 10 and 14 degrees Celsius. Therefore, the probability of frost occurrence in early-flowering cultivars was higher in late March than in April and May. The years 2000, 2004, 2005, 2012, 2015, 2019 and 2020 had the highest number of frost days in the last two decades.

Conclusion

The results showed that the artificial neural network method had a high performance in estimating the minimum temperature. The values of the statistical indicators were $R^2=0.963$, $RMSE=0.027^{\circ}C$, $MBE=0$ and $NSE=0.966$ respectively. In addition, the ANN method performed well in estimating the number of critical frost days for pistachio crops. The results showed that, although reducing the amount of input data in models decreases their output precision, data-driven methods can still be useful tools for minimum temperature estimation.

Keywords: Abundance of frost, ANN, Critical temperature, Pistachio, Spring frost

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۳۶-۳۲۱

ارزیابی دقت روش شبکه عصبی در برآورد سرمای دیررس بهاره در مناطق پسته کاری شهر کرمان

مبینا عبدالهی فوزی^۱ - بهرام بختیاری^{۲*} - کورش قادری^۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۹

چکیده

سرمای دیررس بهاره تأثیر قابل توجهی بر اندام‌های آسیب‌پذیر گیاهان می‌گذارد. این رویداد در آسیا، آمریکای شمالی و اروپا بیش از سایر مخاطرات مرتبط با آب‌وهوا باعث زیان اقتصادی به کشاورزی شده است. همچنین این پدیده باعث کاهش عملکرد محصول در ایران شده است. آخرین آمار منتشر شده از سوی سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد (فائو) نشان می‌دهد که ایران یکی از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان محصول پسته در جهان می‌باشد. استان کرمان سهم زیادی از سطح زیر کشت محصول پسته را به خود اختصاص داده است. خسارت سرمازدگی بهاره در پسته باعث کاهش عملکرد محصول در چند سال اخیر شده است. یک اصل مهم در مطالعه سرمازدگی، برآورد این پدیده است. در این تحقیق از روش شبکه عصبی مصنوعی مدل FFBP برای برآورد سرمای دیررس بهاره در محصول پسته شهرستان کرمان استفاده شد. بدین منظور داده‌های روزانه ایستگاه سینوپتیک شهر کرمان از سازمان هواشناسی کشور در بازه زمانی ۲۰۰۰-۲۰۲۰ اخذ شد. این داده‌ها شامل میانگین، بیشینه و کمینه دما، رطوبت نسبی، سرعت باد، فشار بخار اشباع و ساعات آفتابی می‌باشد. پنج ترکیب مختلف از این متغیرها به‌عنوان ورودی در روش شبکه عصبی برای مدل‌سازی دماهای کمینه در نظر گرفته شد. در نهایت ترکیب ۸ متغیره‌ای از بین مدل‌ها انتخاب گردید و شبیه‌سازی مقادیر دمای کمینه و محاسبه ویژگی‌های سرمای دیررس بهاره با آن انجام شد. عملکرد این روش با استفاده از شاخص‌های آماری ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا، میانگین خطای انحراف و ضریب نش-ساتکلیف ارزیابی شد. بررسی نتایج مدل‌سازی نشان داد با کاهش تعداد متغیرها دقت مدل‌ها کاهش می‌یابد. مدل M_1 با کمترین مقدار RMSE و بیشترین مقدار R^2 در بین سایر مدل‌ها عملکرد بهتری داشت. پس از شبیه‌سازی با روش شبکه عصبی مقادیر شاخص‌های $R^2=0.963$ و $MBE=0$ حاصل شد که نشان‌دهنده ارتباط قوی با داده‌های واقعی بود. علاوه بر آن، مقدار شاخص‌های $RMSE=0.027$ و $NSE=0.966$ کارایی بالای مدل را در برآورد نشان داد. بررسی میانگین دمای سالانه نشان داد نوسانات دما در بازه زمانی ۱۰-۳۱ مارس در مقایسه با ماه‌های آوریل و می زیاد می‌باشد. کاهش محسوس میانگین دمای سالانه در سال‌های ۲۰۰۰، ۲۰۰۶ و ۲۰۲۰ در این بازه نسبت به دیگر سال‌ها بیشتر بود. در ماه آوریل نیز سال‌های ۲۰۰۱، ۲۰۰۵، ۲۰۰۶، ۲۰۰۹، ۲۰۱۶ و ۲۰۱۹ کاهش دمای محسوسی داشتند. در ماه می باتوجه به میانگین دمای کمینه بین ۱۰ تا ۱۴ درجه سلسیوس احتمال سرمازدگی کمتری نسبت به ماه مارس و آوریل وجود داشت. نتایج نشان داد تعداد روزهای یخبندان بهاره مشاهداتی و برآوردی حاصل از روش شبکه عصبی انطباق خوبی با یکدیگر داشتند. این روش در برآورد تعداد روزهای بحرانی (دماهای کمینه کمتر و مساوی ۲ درجه سلسیوس) نیز دقت قابل قبولی داشت. همچنین سال‌های ۲۰۰۰، ۲۰۰۴، ۲۰۰۵، ۲۰۱۲، ۲۰۱۵، ۲۰۱۹ و ۲۰۲۰ بیشترین تعداد روزهای یخبندان بهاره و سال‌های ۲۰۰۶، ۲۰۱۶ و ۲۰۱۹ بیشترین تعداد روزهای بحرانی را در دو دهه‌ی اخیر دارا بودند. با بررسی نتایج می‌توان گفت روش شبکه عصبی مصنوعی در برآورد دمای کمینه و ویژگی‌های مرتبط با سرمای دیررس بهاره از دقت بالایی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: پسته، دمای بحرانی، سرمازدگی بهاره، شبکه عصبی مصنوعی، فراوانی یخبندان

۱ و ۲- به‌ترتیب دانشجوی دکتری مهندسی سازه‌های آبی و دانشیار بخش علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
(^{*} نویسنده مسئول: Email: drbakhtiari@uk.ac.ir)

مقدمه

سرمازدگی بهاره معمولاً در دمای نزدیک به صفر اتفاق می‌افتد و اگر با گلدهی و مراحل ابتدایی تشکیل میوه همزمان شود خسارات جبران‌ناپذیری ایجاد می‌کند. کاهش دمای ناگهانی در این مراحل باعث از بین رفتن جوانه‌های در حال رشد (گل‌ها و میوه‌ها) و در نهایت موجب کاهش عملکرد یا نابودی محصول می‌شود. سرمای دیررس بهاره روی اندام‌های زایشی گل اثر می‌گذارد و موجب کاهش دانه‌گرده و عدم تشکیل میوه می‌شود (Graczyk & Szwed, 2020). دماهای پایین به‌ویژه سرمازدگی، بسته به عوامل مختلف مانند گونه، رقم، وضعیت فنولوژیک، شدت و مدت زمان سرما خسارات متعددی به محصولات باغی و زراعی وارد می‌کند (Larcher, 1981; Larcher & Bauer, 1981; Woodward, 1987). کاهش دمای ناگهانی و خارج از فصل سرما می‌تواند خسارات فراوانی به تولیدات بخش کشاورزی وارد کند و کمیت و کیفیت محصولات را تحت تأثیر قرار دهد (Abdollahi Fuzi et al., 2023). اشنایدر و دی‌ملو-آبرو (Snyder & de Melo-Abreu, 2005) نشان دادند که در اروپا خسارات ناشی از سرما و یخبندان بیشتر از سایر پدیده‌های اقلیمی است. همچنین سرمازدگی بهاره در چند سال اخیر خسارات فراوانی به بخش کشاورزی وارد کرده است. بسیاری از محققین خسارات ناشی از سرمازدگی را در قاره‌های مختلف گزارش کردند به‌عنوان مثال Gu et al., 2008; Hufkens et al., 2009; Augspurger, 2009; Ningre & Colin, 2007; Kreyling et al., 2012). در قاره‌های آمریکا و اروپا، همچنین کاهش دمای شبانه در آوریل ۲۰۱۷ در اروپا موجب خسارت و کاهش عملکرد محصول سیب (۷۸ درصد) در مقایسه با هفت سال گذشته شده است (Drepper, 2022). در ایران نیز در سال‌های ۱۳۷۶، ۱۳۸۳ و ۱۳۸۴ بیش از ۶۰ درصد محصول پسته در مناطق پسته‌کاری استان کرمان در اثر سرمازدگی نابود شد (Tajabadipour et al., 2018). در بیشتر موارد، این سرمازدگی‌ها پس از طی یک دوره گرم که گیاه چرخه فنولوژیک خود را آغاز کرده رخ می‌دهد و موضوع باعث خسارات غیر قابل جبران می‌شود (Vitasse et al., 2018). بر اساس آمار سازمان غذا و کشاورزی ملل متحد (فائو) سالانه ۵ الی ۱۵ درصد از تولیدات کشاورزی در اثر سرمازدگی و یخبندان از بین می‌روند. پسته یکی از مهم‌ترین اقلام صادراتی ایران است که سهم زیادی از ارزش کل صادرات غیرنفتی ایران را به خود اختصاص داده است. کشور ایران بعد از ایالات متحده دومین تولیدکننده پسته جهان می‌باشد (Khatami et al., 2016). استان کرمان بزرگ‌ترین استان پسته‌خیز ایران محسوب می‌شود. بر اساس تحقیقات صورت‌گرفته، تحمل دمایی اندام‌های هوایی درخت پسته در هر یک از مراحل رشد خود متفاوت

است. دمای بحرانی جوانه باز شده ۲- درجه سلسیوس، جوانه باز نشده ۴- درجه سلسیوس، گل‌های باز شده ۲+ درجه سلسیوس و میوه‌ها ۲- درجه سلسیوس می‌باشد. این دماها نشانگر میزان حساسیت و مقاومت درخت در هر یک از مراحل رشد خود است. باتوجه به دماهای ذکر شده جوانه‌های باز نشده به دمای ۴- درجه سلسیوس مقاوم‌ترین و گل‌های باز شده با دمای ۲+ درجه سلسیوس حساس‌ترین اندام در مقابل کاهش دما می‌باشد (Gholipour, 2007). در ادامه به بررسی پیشینه تحقیق در ایران و سایر نقاط دنیا پرداخته شده است.

انتظاری و همکاران (Entezari et al., 2011) به بررسی شبکه عصبی MLP در برآورد یخبندان‌های دیررس و زودرس در کرمانشاه پرداختند. نتایج نشان داد شبکه عصبی MLP دقت بالایی در برآورد یخبندان‌ها دارد. ذوالفقاری و همکاران (Zolfghari et al., 2012) برآورد تاریخ آخرین یخبندان‌های بهاری در غرب و شمال غرب ایران را با استفاده از روش شبکه‌ی عصبی مصنوعی انجام دادند. نتایج آنها نشان داد شبکه عصبی پس‌انتشار در برآورد آخرین روز یخبندان بهاری دقت بالایی دارد. آشکار شدن تأثیر عامل ارتفاع و توپوگرافی با وضوح بالا در طول فصل یخبندان از دیگر نتایج این پژوهش بود. تقوی و امیدزاده (Taghavi & Omidzade, 2015) برآورد سرمای دیررس بهاره را با استفاده از شبکه عصبی MLP در خرم‌آباد انجام داده و نتایج آنها نشان داد که استفاده از برخی توابع موجود در نرم‌افزار MATLAB جهت برآورد سرمای دیررس بهاره و دمای کمینه کارایی بالایی دارند. مسگری و همکاران (Mesgari et al., 2020) به ارزیابی برخی توابع انتقال در شبکه‌های عصبی مصنوعی جهت برآورد دمای کوتاه‌مدت کمینه در سنجند پرداختند. نتایج نشان داد توابع انتقال عملکرد بالایی در برآورد دمای کمینه و سرما دارند.

آناندهی و همکاران (Anandhi et al., 2013) برآورد دمای ۱۲ ساعت آینده را با روش‌های شبکه عصبی، جهت حفاظت از محصولات کشاورزی ضروری دانستند. فوئنتس و همکاران (Fuentes et al., 2018) به تعیین دمای کمینه با مدل شبکه عصبی از نوع پس‌انتشار در شیلی پرداختند. نتایج آنها نشانگر عملکرد خوب شبکه عصبی در تعیین دمای کمینه جهت تشخیص یخبندان بود. هرناندز و همکاران (Hernandez et al., 2019) از مدل‌های هوشمند جهت تخمین دمای کمینه در آرژانتین استفاده کردند. نتایج نشان داد این مدل‌ها توانایی بالایی در تخمین دماهای کمینه دارند. نوه و همکاران (Noh et al., 2021) با بررسی دقت مدل طبقه‌بندی سرما به این نتیجه رسیدند که استفاده از الگوریتم‌های یادگیری ماشین (ML) (روش‌های جنگل تصادفی، ماشین‌بردار پشتیبان و

شده در زمینه سرمای دیررس بهاره به این نتیجه رسیدند که در برآورد سرمای دیررس بهاره روش‌های داده‌محور کمتر موردتوجه قرار گرفته است. این روش‌ها به دلیل سرعت و دقت بالا می‌توانند نتایج قابل‌قبولی را ارائه دهند. بنابراین هدف از انجام این مطالعه، مدل‌سازی مقادیر دمای کمینه مؤثر در وقوع سرمای دیررس بهاره با استفاده از روش شبکه عصبی است تا بتوان با ارائه مدل‌هایی، گامی در راستای بهبود برنامه ریزی‌های مدیریتی در مواجهه با کاهش دما برداشت.

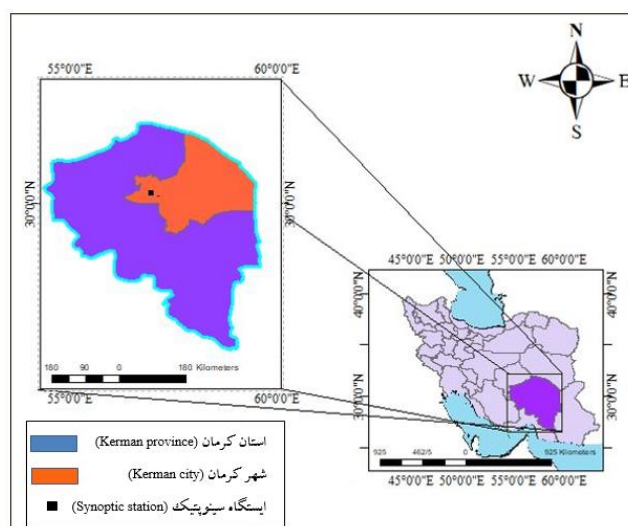
مواد و روش‌ها

منطقه مطالعاتی

شهرستان کرمان با مساحت ۲۴۰ کیلومتر مربع با طول و عرض جغرافیایی ۵۷/۰۷۲ درجه شرقی و ۳۰/۲۸ درجه شمالی واقع شده است (شکل ۱). ایستگاه مورد مطالعه در محدوده طول و عرض جغرافیایی ۵۶/۹۶ درجه شرقی و ۳۰/۲۶ درجه شمالی واقع شده است. ارتفاع ایستگاه از سطح دریاهای آزاد ۱۷۵۴ متر می‌باشد. اقلیم استان کرمان بر اساس طبقه‌بندی دمارتن خشک می‌باشد (Khalili et al., 2022). پسته یکی از محصولات عمده این شهرستان می‌باشد. این محصول جایگاه ویژه‌ای در صادرات کشور ایفا می‌کند. شرایط اقلیمی ایجاد شده در چند سال اخیر شامل کاهش بارندگی، افزایش دما، تبخیر و کاهش رطوبت نسبی باعث تأثیر مستقیم و غیرمستقیم بر عملکرد این محصول شده است.

درخت تصمیم) در تعیین یخبندان‌ها در باغداری در کره‌جنوبی می‌تواند به کاهش آسیب ناشی از آن کمک کند. تران و همکاران (Tran et al., 2021) به برآورد دما با استفاده از شبکه‌های عصبی و ماشین بردار در کره پرداختند که نتایج گویای عملکرد خوب این روش‌ها در برآورد دما بود.

با توجه به اینکه سرمازدگی تأثیر اکولوژیکی و اقتصادی فراوانی بر کشاورزی و جنگل‌داری دارد و آسیب ناشی از آن بر رشد، توانایی رقابتی و توزیع گیاهان زیاد است (Zohner et al., 2020)، انجام تحقیقات مرتبط با این مسئله ضرورت دارد. علاوه بر خسارت وارده به کشاورزان در زمینه سرمازدگی محصولات کشاورزی، می‌توان گفت ارزیابی خسارت ناشی از این پدیده توسط صندوق بیمه کشاورزی نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. تحلیل غرامت‌های پرداخت شده توسط صندوق بیمه کشاورزی نشان می‌دهد در بین ۱۲ محصول استراتژیکی که تحت پوشش بیمه بوده‌اند، بیشترین خسارت در بین حوادث طبیعی مربوط به سرمازدگی بوده است؛ بنابراین هر اقدامی در بعد پژوهشی، حمایتی و حفاظتی در این مورد می‌تواند کمکی بزرگی به اقتصاد زراعی کشور و معیشت کشاورزان باشد (Khalili, 2014). همچنین آسیب گسترده ناشی از این پدیده علاوه بر پیامدهای منفی در کشاورزی و جنگل‌داری به افزایش سطح CO₂ موجود در جو و کاهش فتوسنتز کمک می‌کند (Bascietto et al., 2018). بنابراین بررسی مقدار و شدت سرمای دیررس بهاره و مدل‌سازی و برآورد آن امری ضروری است (Vitasse et al., Hufkens et al., 2012;). همچنین در مطالعه‌ای عبدالهی فوزی و همکاران (2018) (Abdollahi Fuzi et al., 2023) با تحلیل سیستماتیک آثار منتشر



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه (ترسیم توسط پژوهشگر)

Figure 1- The geographical location of the study area (Source: own elaboration)

جدول ۱- آمار توصیفی داده‌های هواشناسی شهر کرمان طی سال‌های ۲۰۲۰-۲۰۰۰

Table 1- Descriptive statistics of meteorological data of Kerman during the years 2000-2020

متغیرها Variables	u_2 ($m s^{-1}$)	RH (%)	T_{max} (°C)	T_{min} (°C)	T_m (°C)	n (h)	e_s (hpa)
میانگین Mean	2.93	29.62	25.78	7.98	17.39	9.29	23.76
انحراف معیار SD	1.93	17.74	8.86	8.21	8.79	3	23.76
کمینه MIN	0	4.25	-2.8	-20.8	-8.4	0	23.76
بیشینه MAX	11.63	97.38	41.6	26.6	32.9	13.5	23.76

داده‌های مورد استفاده

در این مطالعه از داده‌های روزانه ۲۱ ساله ایستگاه سینوپتیک کرمان (از سال ۲۰۰۰ تا ۲۰۲۰) استفاده شد. داده‌های خام اولیه مشتمل بر ۶۹۰۳۹ داده از تاریخ ۲۰۰۰/۱/۱ الی ۲۰۲۰/۱۲/۳۰ بوده است. این داده‌ها از سایت سازمان هواشناسی اخذ شد. ارتفاع استاندارد برای اندازه‌گیری سرعت باد، ارتفاع ۲ متری است. باتوجه به اینکه داده‌های اولیه سرعت باد در ارتفاع ۱۰ متری اندازه‌گیری شده است جهت استفاده در پژوهش حاضر به ارتفاع ۲ متری تبدیل شده است (Allen et al., 1998). داده‌های مورد استفاده شامل: مقادیر میانگین سرعت باد در ارتفاع ۲ متری (u_2)، میانگین رطوبت نسبی (RH)، بیشینه دما (T_{max})، کمینه دما (T_{min})، میانگین دما (T_m)، ساعات آفتابی (n) و میانگین فشار بخار اشباع (e_s) بوده است. این داده‌ها جهت برآورد دمای کمینه استفاده شد. ابتدا متغیرهای T_{max} ، T_m ، T_{min} ، u_2 ، n، RH و e_s و دماهای کمینه یک روز قبل و دو روز قبل به عنوان ورودی و دمای کمینه به عنوان خروجی به مدل شبکه عصبی وارد شد. پس از برآورد دمای کمینه دیگر ویژگی‌های مرتبط با سرمای دیررس بهاره شامل میانگین سالانه دما، تعداد روزهای یخبندان بهاره و روزهای بحرانی نیز محاسبه شد.

ارزیابی کیفی متغیرهای هواشناسی از مهم‌ترین شروط انجام تحلیل‌های آماری در پژوهش‌های هواشناسی و سایر علوم می‌باشد (Shonwiese, 1977). در این پژوهش بازسازی داده‌های مفقود با استفاده از روش محاسبه میانگین داده‌های قبل و بعد در نرم‌افزار IBM SPSS Statistics 26 انجام شده است. پس از بازسازی داده‌های گمشته به اعتبارسنجی داده‌ها پرداخته شد. به این منظور از آزمون همگنی استفاده شد. تحلیل همگنی از جمله چالش‌های مهم تشخیص روند در سری داده‌های اقلیمی است. اگر علل اصلی ناهمگنی داده‌های مورد بررسی نامعلوم باشد نتایج حاصل از تحلیل‌ها انحراف زیادی از واقعیت خواهد داشت؛ بنابراین بررسی همگنی داده‌ها

در مطالعات اقلیمی امری ضروری است. آزمون همگنی بیشاند در یافتن ناهمگنی‌های نقاط میانی سری زمانی توانایی بیشتری داشته و از جمله آزمون‌هایی است که زمان بروز ناهمگنی را نیز گزارش می‌کند (Buishand, 1982).

شبکه عصبی مصنوعی

شبکه‌های عصبی مصنوعی یک سیستم پردازشگر اطلاعات است که به صورت موازی قرار گرفته و عملکردی شبیه به مغز انسان دارد. شبکه‌های عصبی ابزارهای جدیدی هستند که در سیستم‌های غیرخطی تحلیل و شبیه‌سازی انجام می‌دهند (Hopfield, 1982). یک شبکه عصبی مصنوعی از نورون‌های مصنوعی تشکیل شده است. نورون یا گره کوچک‌ترین واحد پردازش اطلاعات می‌باشد که اساس کار شبکه عصبی است (Chen et al., 2017). هریک از این نورون‌ها، ورودی‌ها را دریافت می‌کند و پس از پردازش روی آنها یک خروجی تولید می‌کند (Sadorsky, 2006). شبکه‌های عصبی مصنوعی از نظر نوع شبکه به دو گروه شبکه عصبی پیش‌خور (Feedforward Neural Network) و شبکه عصبی پس‌خور (Feedback Neural Network) تقسیم می‌شوند. شبکه عصبی پیش‌خور نوعی شبکه‌ی عصبی است که به آن پرسپترون چندلایه هم گفته می‌شود؛ درواقع چندین لایه پرسپترون که به هم متصل هستند یک شبکه‌ی عصبی پیش‌خور را تشکیل می‌دهند (Cybenko, 1989). یک شبکه‌ی عصبی پیش‌خور لایه‌ی ورودی، لایه‌های میانی یا نهان و لایه‌ی خروجی دارد که به هم متصل هستند. این لایه‌ها از چندین پرسپترون یا نورون تشکیل شده‌اند. خروجی این شبکه به صورت معادله (۱) مدل می‌شود.

$$Y_i = \sum_{j=1}^n W_{ij} X_{ij} + \theta_i \quad (1)$$

که در آن، X_{ij} سیگنال ورودی از j امین نورون (در لایه ورودی) متغیر ورودی، W_{ij} وزن اتصال نورون j به نورون i (در لایه مخفی)

$$MBE = \frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)}{n} \quad (5)$$

MBE به مقایسه انحراف واقعی بین مقادیر مشاهده‌ای و مدل سازی شده می‌پردازد. واحد MBE همان واحد متغیر مشاهده‌ای است که توسط مدل مدل سازی می‌شود. مقدار ایده‌آل این شاخص صفر می‌باشد.

ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) باتوجه به معادله (۶) محاسبه می‌شود (Moustris et al., 2010).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{n}} \quad (6)$$

تفاوت بین مقادیر مشاهده‌ای و مدل سازی شده در یک مدل با RMSE تعیین می‌شود. دلیل استفاده از RMSE یکسان بودن بعد و مقیاس آن با متغیر مشاهده‌ای است که توسط مدل مدل سازی می‌شود. مقدار RMSE همواره مثبت است و در حالت ایده‌آل صفر است و هر چه به صفر نزدیک‌تر باشد نشان‌دهنده قدرت بالای مدل در برآوردها می‌باشد (Gunhan et al., 2005).

ضریب نش ساتکلیف (NSE) از معادله (۷) محاسبه می‌شود (Nash & Sutcliffe, 1970).

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^n (P_i - P_{ave})^2} \quad (7)$$

ضریب نش ساتکلیف از $-\infty$ تا $+1$ متغیر است. اگر مقدار آن برابر یک باشد تناسب کامل بین داده‌های مشاهده‌شده و مدل سازی شده وجود دارد (Moriasi et al., 2007). اگر این مقدار بیشتر از 0.75 باشد نشان‌دهنده مدل سازی خیلی خوب، بین 0.65 تا 0.75 مدل سازی خوب، بین 0.5 تا 0.65 مدل سازی رضایت‌بخش، بین 0.4 تا 0.5 مدل سازی قابل قبول و کمتر از 0.4 مدل سازی نامطلوب است (Motovilov et al., 1999). هر چه این ضریب به 1 نزدیک‌تر باشد کارایی مدل بالاتر است (Littlewood et al., 2007).

پس از مقایسه شاخص‌های عملکرد شبکه، به بررسی یخبندان و وقوع سرمازدگی پرداخته شد. با توجه به اینکه درختان پسته بسته به ارقام مختلف (زودگل، متوسط گل و دیرگل) مراحل رشد و جوانه‌زنی متفاوتی دارند، جهت اطمینان بازه 20 اسفند تا 20 اردیبهشت به عنوان مرحله حساس فنولوژیکی در شهر کرمان در نظر گرفته شده است. در این بازه زمانی اگر درخت پسته در هر کدام از مراحل توسعه گل باشد با کاهش دما دچار آسیب سرمازدگی بهاره خواهد شد. برای این منظور دمای مشاهداتی و برآوردی حاصل از روش شبکه عصبی مصنوعی جداسازی شد. پس از آن تغییرات دمای میانگین سالانه، تعداد روزهای یخبندان (دمای صفر و زیر صفر درجه سلسیوس)، روزهای بحرانی (دمای زیر 2 درجه سلسیوس که در مراحل توسعه گل به

است، θ_i نیز آرببی (bias) نوروں i خواهد بود.

در این مطالعه از شبکه عصبی مدل پیش‌رونده با آموزش پس-انتشار (FFBP) به دلیل کاربرد بیشتر در مسائل هوا و اقلیم‌شناسی و برآورد متغیرهای اقلیمی استفاده شده است. همچنین در این شبکه از الگوریتم آموزشی لونبرگ مارکوارت و توابع فعال سازی سیگموئید شامل تابع لجستیک معادله (۲) و تانژانت سیگموئید معادله (۳) استفاده شده است.

$$\sigma(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \quad (2)$$

$$\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (3)$$

معیارهای ارزیابی عملکرد شبکه

ارزیابی یک مدل با قیاس بین مقادیر مشاهده‌ای و مدل سازی شده انجام می‌گیرد. شاخص‌های مختلفی برای ارزیابی و اعتبارسنجی مدل‌ها وجود دارد (Shcherbakov et al., 2013). در این پژوهش جهت ارزیابی عملکرد و اعتبارسنجی مدل‌ها از ضریب تعیین (R^2)، میانگین انحراف خطا (MBE)، جذر میانگین مربعات خطا ($RMSE$)، و ضریب نش-ساتکلیف (NSE) استفاده شده است. در ادامه معادلات مربوط به شاخص‌های عملکرد شبکه تشریح شده است. در این روابط، P_i مقدار شبیه سازی شده، O_i مقدار اندازه گیری شده، $\bar{P}$ میانگین مقادیر شبیه سازی شده، $\bar{O}$ میانگین مقادیر اندازه گیری شده و n برابر تعداد داده‌ها می‌باشد.

ضریب تعیین باتوجه به معادله (۴) تعیین می‌شود (Krause et al., 2005).

$$R^2 = \frac{\left(\sum (P_i - \bar{P})(O_i - \bar{O})\right)^2}{\sum (P_i - \bar{P})^2 \sum (O_i - \bar{O})^2} \quad (4)$$

کمیت R^2 نسبتی از واریانس بر حسب متغیر وابسته است که از متغیرهای مستقل قابل پیش‌بینی است. ضریب تعیین بین 0 و 1 است و اگر بیشتر از 0.6 باشد نشان می‌دهد متغیرهای مستقل تا حد زیادی توانسته‌اند تغییرات متغیر وابسته را تبیین کنند.

میانگین انحراف خطا (MBE) باتوجه به معادله (۵) محاسبه می‌شود

- 1- Feed –Forward Backpropagation
- 2- Coefficient of Determination
- 3- Mean Bias Error
- 4- Root Mean Square Error
- 5- Coefficient of Nash - Sutcliffe

نتایج و بحث

پسته آسیب جدی وارد می‌کند) محاسبه شد.

برآورد دمای کمینه با روش شبکه عصبی

روش مورد استفاده در این پژوهش، روش شبکه عصبی پیش‌رونده با آموزش پس‌انتشار (FFBP) می‌باشد. در این روش ۸ متغیر هواشناسی شامل T_m ، $T_{\max}$ ، $T_{\min(t-1)}$ ، $T_{\min(t-2)}$ ، RH، u_2 ، u_1 و e_s به عنوان ورودی مدل‌ها و متغیر دمای کمینه به عنوان خروجی مدل در نظر گرفته شده است. برای مقایسه بهتر چند مدل از ترکیبات مختلف با متغیرهای ورودی متفاوت در نظر گرفته شده است. در جدول ۲ نام-گذاری مدل‌های مختلف (ترکیب متغیرها) نشان داده شده است. در همه مدل‌های مورد بررسی دمای کمینه به عنوان خروجی مدل در نظر گرفته شده است. تقسیم‌بندی داده‌ها جهت استفاده در مراحل آموزش، واسنجی و آزمایش به صورت تصادفی توسط شبکه انجام شد. ۷۰ درصد داده‌ها جهت استفاده در مرحله آموزش، ۱۰ درصد داده‌ها جهت استفاده در مرحله صحت‌سنجی، ۱۰ درصد جهت استفاده در مرحله آزمایش و ۱۰ درصد جهت شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است.

نتایج حاصل از مدل‌سازی شبکه عصبی مصنوعی

برای مقایسه و انتخاب بهترین حالت مدل‌سازی در شبکه عصبی مصنوعی با مدل FFBP، توابع محرک تانزانت سیگموئید (tan-sig) و لوگ سیگموئید (log-sig) و الگوریتم آموزشی لونیگ مارکوارت (LM) انتخاب شدند. سپس تعداد لایه‌ها و نورون‌های هر حالت متغیر در نظر گرفته شد. مقادیر R^2 و RMSE در هر حالت، در دو مرحله آموزش و آزمون محاسبه گردید. در نهایت مدلی که کمترین مقدار RMSE و بیشترین مقدار R^2 را دارا بود به عنوان بهترین حالت انتخاب شد و به عنوان روش برتر جهت شبیه‌سازی دمای کمینه استفاده شد. در جدول ۳ مدل‌های تعیین شده در دو مرحله آموزش و آزمون با روش شبکه عصبی مدل FFBP مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس نتایج به دست آمده از جدول ۳ و بررسی مدل‌های تعیین شده در روش شبکه عصبی مدل FFBP، مقادیر R^2 با کاهش تعداد متغیرها کاهش و مقدار RMSE، تعداد نورون‌ها و لایه‌های پنهان افزایش یافته است.

جدول ۲- نام‌گذاری مدل‌های مورد استفاده در شبکه عصبی مصنوعی

Table 2- Nomenclature of the models used in the neural network method

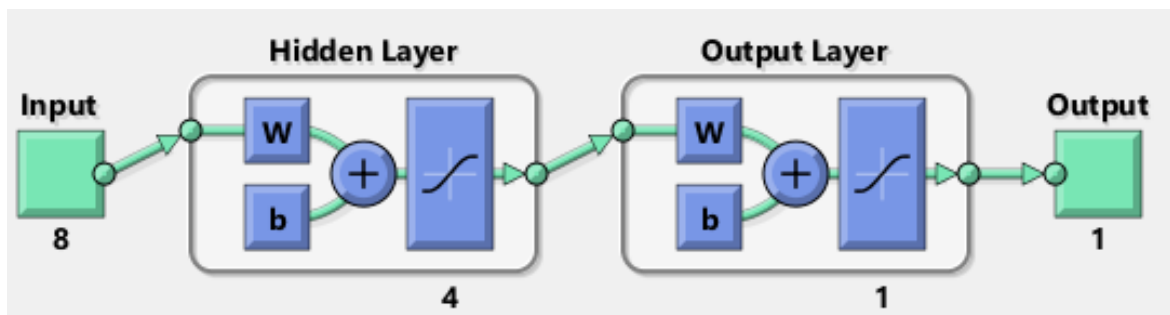
ترکیب مدل‌ها Combining models	نام اختصاری مدل Name of the model
$e_s, u_2, u_1, RH, T_{\min(t-2)}, T_{\min(t-1)}, T_{\max}, T_m$	M ₁
$RH, T_{\min(t-2)}, T_{\min(t-1)}, T_{\max}, T_m$	M ₂
e_s, u_2, u_1, RH	M ₃
$T_{\max}, T_m$	M ₄
$T_{\min(t-2)}, T_{\min(t-1)}$	M ₅

جدول ۳- مقایسه مقادیر R^2 و RMSE در مراحل آموزش و آزمون با استفاده از روش FFBPTable 3- Comparison of R^2 and RMSE values in the training and testing phases using the FFBP method

مدل Model	الگوریتم آموزشی Training algorithm	تابع فعال‌سازی Activation function	تعداد لایه‌ها Number of layers	تعداد نورون‌ها Number of neurons	آموزش Training		آزمون Testing	
					R^2	RMSE (°C)	R^2	RMSE (°C)
M1	LM	tan-sig	2	4	0.985	0.029	0.985	0.029
M1	LM	log-sig	2	4	0.982	0.032	0.985	0.029
M2	LM	tan-sig	2	4	0.982	0.032	0.982	0.029
M2	LM	log-sig	3	10	0.973	0.030	0.972	0.032
M3	LM	tan-sig	2	4	0.963	0.048	0.962	0.047
M3	LM	log-sig	5	10	0.957	0.050	0.957	0.050
M4	LM	tan-sig	5	10	0.952	0.053	0.953	0.053
M4	LM	log-sig	6	10	0.932	0.057	0.932	0.057
M5	LM	tan-sig	4	10	0.947	0.065	0.947	0.065
M5	LM	log-sig	5	10	0.920	0.083	0.920	0.083

*تعداد لایه‌ها و نورون‌های هر مدل با سعی و خطا انتخاب شد.

*The number of layers and neurons of each model is selected by trial and error



شکل ۲- ساختار شبکه FFBP مورد استفاده برای مدل سازی با مدل M1 (توسط پژوهشگر)

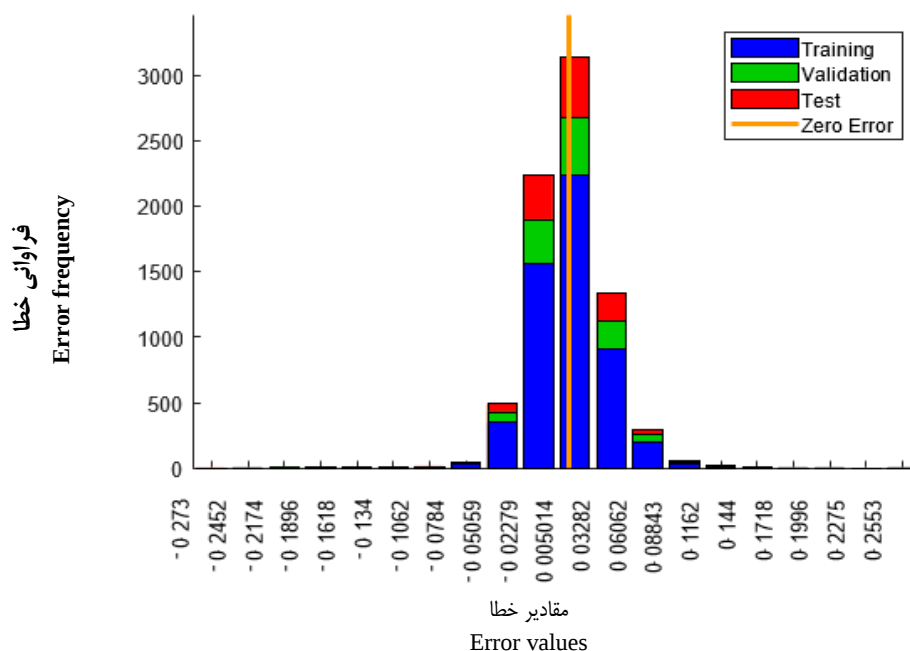
Figure 2- FFBP network structure used for modeling with M1 model (Source: own elaboration)

مقادیر خطایی که به صفر نزدیک شده است، بیشترین مقدار فراوانی را دارا بوده و این مطلب نشان دهنده عملکرد خوب شبکه عصبی با مدل FFBP است (شکل ۳).

مقادیر R^2 در مرحله آموزش، آزمون و مرحله کل برابر 0.985 و در مرحله صحت سنجی 0.982 است. مقادیر خطای بین مقادیر برآوردی و مشاهداتی نیز بین 0.017 تا 0.02 است (شکل ۴). با توجه به اینکه مقادیر R^2 بسیار نزدیک به ۱ و مقادیر خطا نیز نزدیک به صفر است می توان نتیجه گرفت که روش ارائه شده از عملکرد بالایی جهت برآورد دمای کمینه برخوردار است.

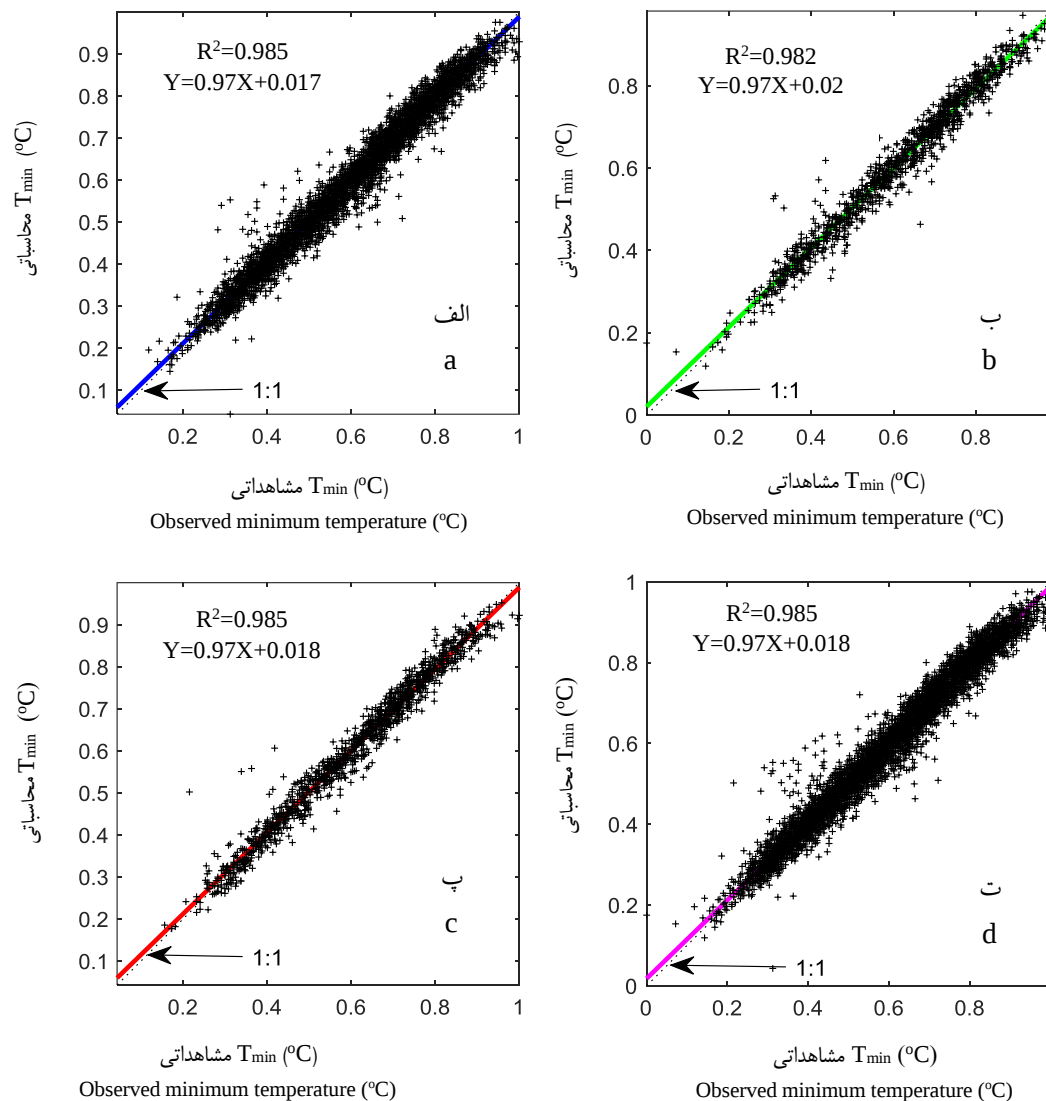
همچنین تابع محرک tan-sig مقادیر R^2 و RMSE بهتری را نسبت به تابع محرک log-sig ارائه داده است. مدل M_1 با ترکیب ۸ متغیر، با تابع محرک tan-sig، تعداد ۲ نورون و چهار لایه پنهان بالاترین مقدار R^2 و کمترین مقدار RMSE را دارد؛ بنابراین مدل M_1 به عنوان بهترین مدل انتخاب و مبنای مدل سازی در شبکه عصبی قرار گرفت. در شکل ۲ ساختار شبکه FFBP برای مدل سازی با مدل M_1 نشان داده شده است.

نمودار مربوط به مقادیر و فراوانی خطا در سه مرحله آموزش، صحت سنجی و آزمون پس از مدل سازی شبکه با مدل M_1 نشان داد،



شکل ۳- نمایش مقادیر فراوانی خطای شبکه FFBP در مراحل آموزش، صحت سنجی و آزمون (ترسیم توسط پژوهشگر)

Figure 3- Error display of FFBP network in the phases of training, validation and testing (Source: own elaboration)



شکل ۴- نمودار: دمای کمینه برآوردی و دمای کمینه مشاهداتی، (الف) در مرحله آموزش، (ب) مرحله صحت‌سنجی، (پ) مرحله آزمون، (ت) مرحله کل (ترسیم توسط پژوهشگر)

Figure 4- Graph: Estimated and observed minimum temperatures, (a):Training, (b):Validation, (c):Test, (d): All (Source: own elaboration)

بررسی شاخص‌های عملکرد شبکه

حالت مدل‌سازی و شبیه‌سازی نزدیک به صفر بوده است. همچنین در هر دو مرحله، در روش شبکه عصبی مصنوعی مقدار ضریب نش-ساتکلیف بین ۰/۹۶۶ تا ۰/۹۶۸ است. باتوجه به اینکه مقدار این ضریب بالاتر از ۰/۷۵ است؛ بنابراین مدل‌سازی و شبیه‌سازی توسط روش شبکه عصبی مصنوعی خیلی خوب ارزیابی می‌شود. بنابراین تناسب بسیار خوبی بین داده‌های مشاهداتی و مدل‌سازی شده وجود دارد.

مقادیر R^2 در جدول ۴ در مراحل مدل‌سازی و شبیه‌سازی بالای ۰/۹۵ است بنابراین دقت این روش در برآورد دمای کمینه بسیار خوب ارزیابی شد. مقدار شاخص MBE در حالت ایده‌آل صفر است. این مقدار نیز بر اساس جدول ۴ در مراحل مدل‌سازی و شبیه‌سازی صفر می‌باشد؛ بنابراین می‌توان عملکرد این روش را بالا ارزیابی کرد. مقدار RMSE نیز مثبت و در حالت ایده‌آل صفر است. مقدار این شاخص در

جدول ۴- شاخص‌های عملکرد شبکه در مرحله مدل‌سازی و شبیه‌سازی
Table 4- Network performance indicators in the modeling and simulation phases

شاخص عملکرد Performance index	مقادیر Values	
	مدل‌سازی Modeling	شبیه‌سازی Simulation
R^2	0.985	0.963
MBE (OC)	0.000	0.000
RMSE (OC)	0.029	0.027
NSE	0.968	0.966

(شکل ۶). این روش در برآورد تعداد روزهای یخبندان بهاره طی ۲۱ سال گذشته عملکرد خوبی داشت و تعداد روزهای یخبندان بهاره برآورد شده حاصل از این روش با تعداد روزهای یخبندان بهاره حاصل از داده‌های مشاهده‌ای اختلاف چندانی ندارد. تعداد روزهای یخبندان بهاره در سال‌های ۲۰۰۲، ۲۰۰۳، ۲۰۰۵، ۲۰۰۶، ۲۰۰۷، ۲۰۱۲، ۲۰۱۳، ۲۰۱۵، ۲۰۱۷، ۲۰۱۸، ۲۰۱۹ و ۲۰۲۰ دقیقاً با تعداد روزهای یخبندان بهاره در داده‌های مشاهداتی برابر بود. در دیگر سال‌ها اختلاف یک روزه مشاهده شد. جهت تعیین تعداد روزهای یخبندان بهاره دماهای صفر و زیر صفر درجه سلسیوس لحاظ شده است. این دماها در مرحله توسعه گل در پسته باعث تغییر رنگ یا قهوه‌ای شدن و تنش یخ‌زدگی می‌شود. در این شرایط شیره درون آوندی درخت یخ می‌زند و باعث کاهش یا عدم رسیدن مواد غذایی و درنهایت از بین رفتن محصول می‌شود. این دماها در ارقام زودگل مثل کله‌قوچی می‌تواند باعث خسارات جبران‌ناپذیری شود.

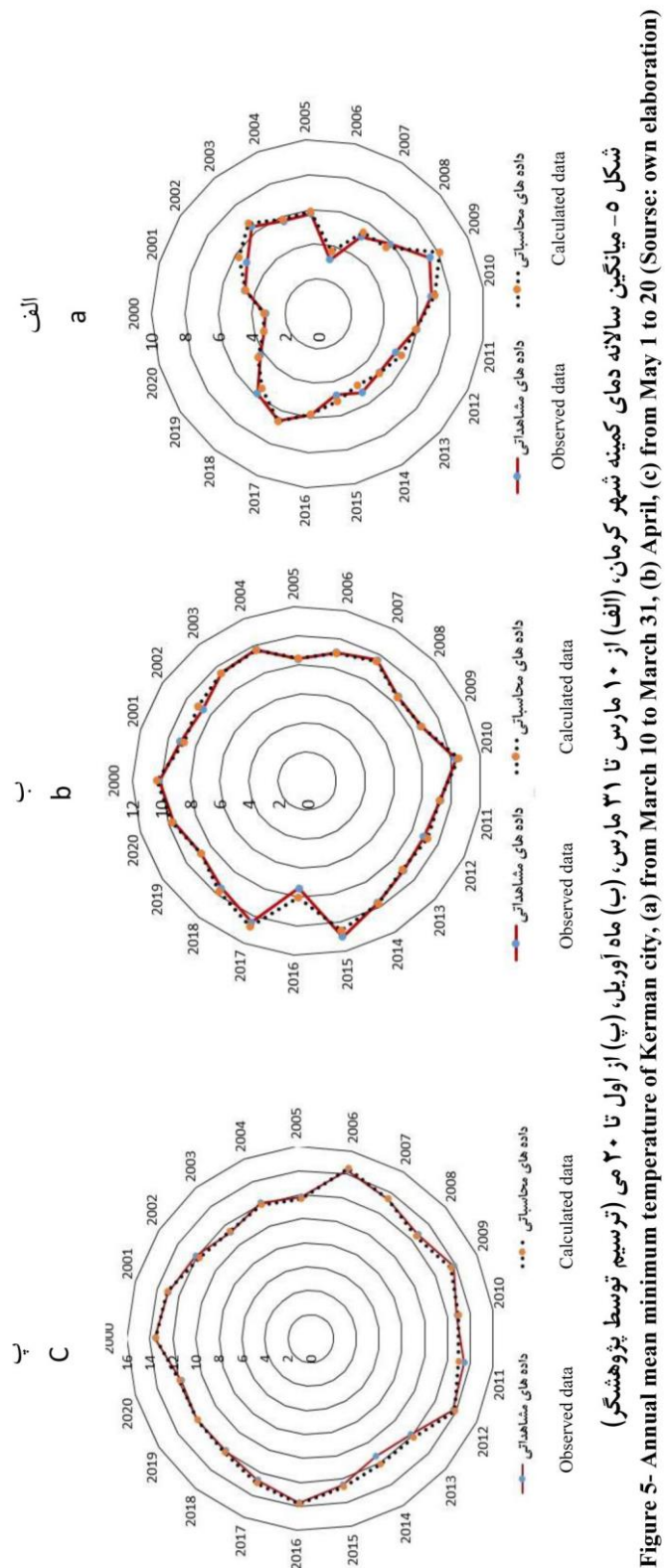
بررسی تعداد روزهای بحرانی

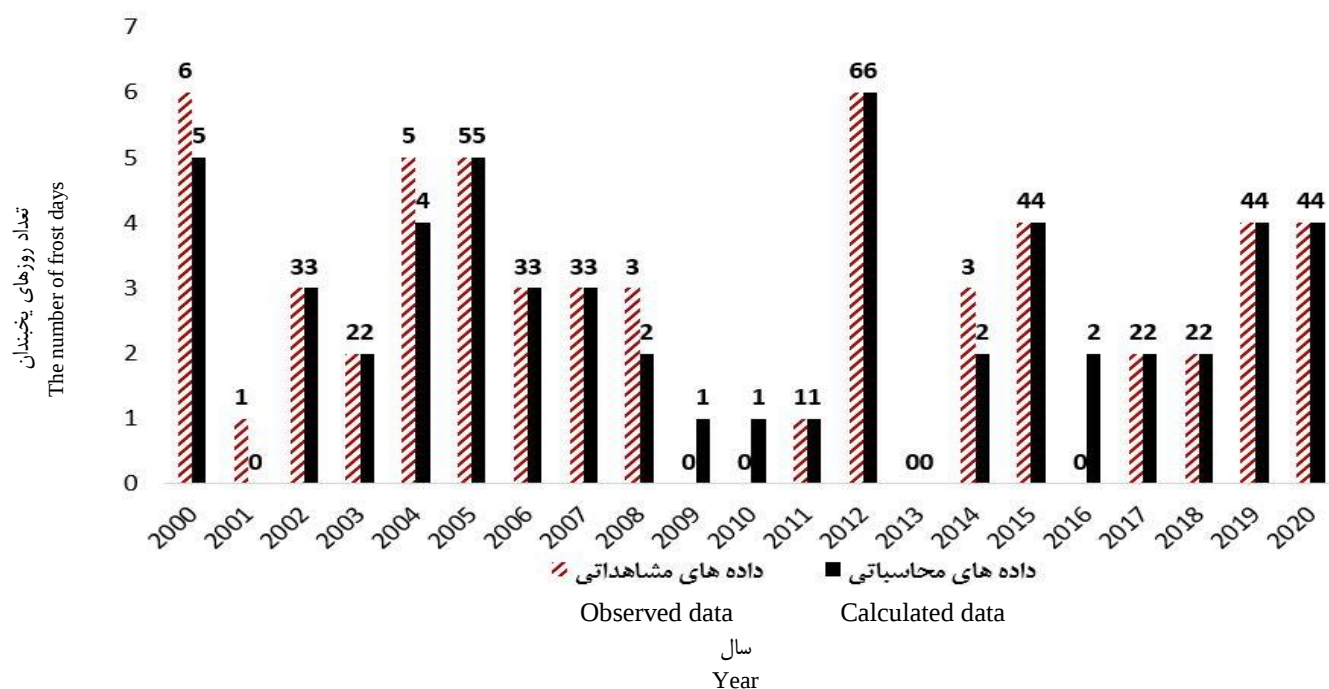
تعداد روزهای بحرانی (دماهای کمینه کمتر و مساوی ۲ درجه سلسیوس) بر اساس داده‌های مشاهده‌ای و محاسباتی حاصل از روش شبکه عصبی نشان داد که این روش در برآورد تعداد روزهای بحرانی دقت قابل قبولی داشته است (شکل ۷). تعداد روزهای بحرانی بر اساس داده‌های مشاهداتی و محاسباتی در سال‌های ۲۰۰۵، ۲۰۰۶، ۲۰۰۷، ۲۰۱۰، ۲۰۱۱، ۲۰۱۴، ۲۰۱۵، ۲۰۱۷ و ۲۰۲۰ یکسان بود. در دیگر سال‌ها اختلاف یک یا دو روزه مشاهده شد.

مقادیر میانگین دمای کمینه سالانه داده‌های مشاهداتی و محاسباتی حاصل از روش شبکه عصبی مصنوعی که منجر به بروز سرمازدگی بهاره در محصول پسته می‌شود، نشان داد که این داده‌ها تا حد زیادی بر هم منطبق‌اند (شکل ۵). اما در ماه‌های آوریل و می این انطباق بیشتر است. نوسانات دمایی در بازه زمانی ۱۰ مارس تا ۳۱ مارس نسبت به ماه‌های آوریل و می بیشتر است. سال ۲۰۱۱ تا ۲۰۱۷ روند تقریباً یکنواختی در بازه زمانی ۱۰ تا ۳۱ مارس مشاهده شد. اما سال‌های ۲۰۰۰، ۲۰۰۶ و ۲۰۲۰ روند کاهش میانگین دمای کمینه بسیار زیاد بود. از سال ۲۰۱۸ تا ۲۰۲۰ این روند کاهش دمایی همچنان ادامه داشت. باتوجه به اینکه دمای بحرانی محصول پسته در مراحل مختلف توسعه گل از ۶- تا ۲ درجه سلسیوس است؛ بنابراین در این بازه زمانی احتمال وقوع سرمازدگی‌های بهاره برای ارقامی که در مراحل مختلف توسعه گل بوده‌اند، بیشتر بوده است. در ماه آوریل (ب) مقادیر دمایی بین ۷ تا ۱۰ درجه سلسیوس بود و سال‌های ۲۰۰۱، ۲۰۰۵، ۲۰۰۶، ۲۰۰۹، ۲۰۱۶ و ۲۰۱۹ کاهش دمای محسوسی داشت. در ماه می (پ) مقادیر میانگین دمای کمینه بین ۱۰ تا ۱۴ درجه سلسیوس بود که احتمال سرمازدگی کمتر در ماه آوریل نسبت به مارس است.

بررسی تعداد روزهای یخبندان بهاره

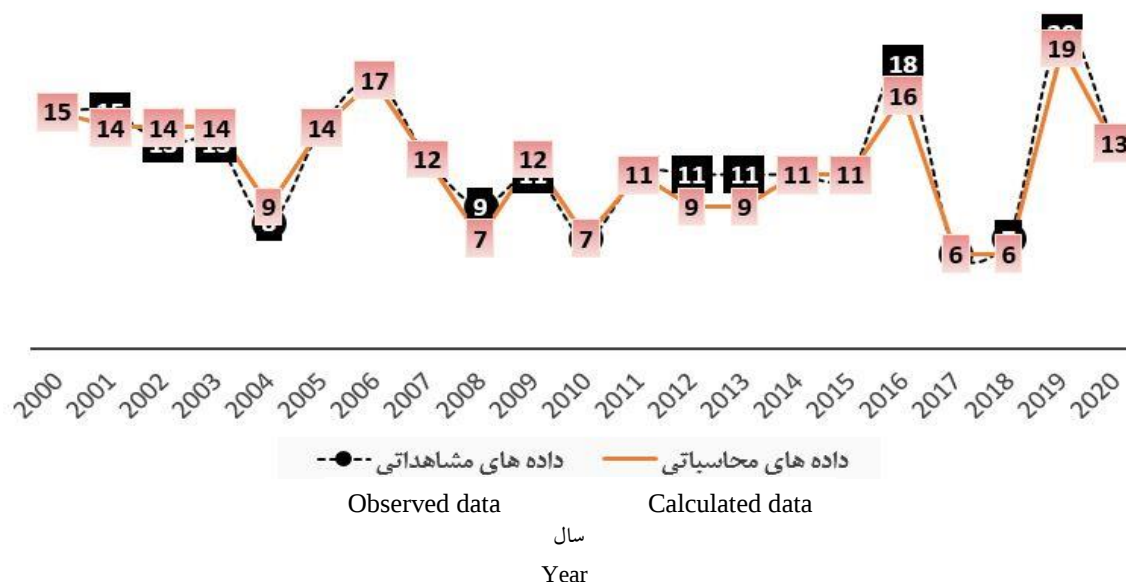
بررسی تعداد روزهای یخبندان بهاره در بازه زمانی ۱۰ مارس تا ۲۰ می (از ۷۰ امین تا ۱۴۱ امین روز ژولیوسی) با داده‌های مشاهده‌ای و داده‌های محاسباتی حاصل از روش شبکه عصبی مصنوعی نشان داد سال‌های ۲۰۰۰، ۲۰۰۴، ۲۰۰۵، ۲۰۱۲، ۲۰۱۵، ۲۰۱۹ و ۲۰۲۰ بیشترین تعداد روزهای یخبندان بهاره در دو دهه‌ی اخیر را داشتند





شکل ۶- تعداد روزهای یخبندان بهاره در طی سال‌های ۲۰۲۰-۲۰۰۰ (ترسیم توسط پژوهشگر)

Figure 6- Calculation of the number of frost days during the years 2000 to 2020 (Source: own elaboration)



شکل ۷- تعداد روزهای بحرانی در طی سال‌های ۲۰۲۰-۲۰۰۰ (ترسیم توسط پژوهشگر)

Figure 7- Calculation the number of critical days during the years 2000-2020 (Created by the author)

نتیجه‌گیری

روش شبکه عصبی مصنوعی و محاسبه مقادیر شاخص‌های عملکرد شبکه می‌توان نتیجه گرفت که این روش در برآورد دمای کمینه

با بررسی مقادیر دمای کمینه مشاهداتی و محاسباتی حاصل از

زمانی ۲۰ اسفند تا ۱۰ فروردین و احتمال خسارت به ارقام زودگل که در مراحل ابتدایی توسعه گل (جوانه زنی و باز شدن جوانه درخت پسته) زیاد است. همچنین با برآورد تعداد روزهای یخبندان و روزهای بحرانی مشخص شد که تعداد روزهای یخبندان و روزهای بحرانی در چند سال اخیر در بازه زمانی ۱۰ مارس تا ۲۰ می افزایش داشته است. بنابراین پیشنهاد می شود از دیگر روش های داده محور مانند نروفازی، روش های عصبی بازگشتی و یا الگوریتم های فراابتکاری جهت پیش آگاهی رخدادهای سرمازدگی بهاره استفاده شود و نتایج آن با نتایج دیگر تحقیقات مرتبط مقایسه شود.

عملکرد خوبی داشته است. مقادیر شاخص های R^2 ، MBE، RMSE و NSE در مرحله مدل سازی به ترتیب ۰/۹۸۵، ۰، درجه سلسیوس، ۰/۰۲۹ درجه سلسیوس و ۰/۹۶۸ و در مرحله شبیه سازی ۰/۹۶۳، ۰، درجه سلسیوس، ۰/۰۲۷ درجه سلسیوس و ۰/۹۶۶ بود. همچنین نتایج نشان داد این روش دقت قابل قبولی در برآورد تعداد روزهای یخبندان و بحرانی داشته است. مقادیر دمای کمینه طی سال های ۲۰۰۰ تا ۲۰۲۰ در بازه زمانی ۱۰ مارس تا ۲۰ می (مراحل مختلف توسعه گل در درخت پسته) که در سرمازدگی بهاره محصول پسته مؤثر است بررسی نتایج نشان داد که نوسان دمایی و تغییرات ناگهانی در بازه

References

1. Abdollahi Fuzi, M., Bakhtiari, B., & Qaderi, K. (2023). A systematic review of research on late spring frost and its estimation methods. *Nivar*, 47(120-121), 105-126. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.30467/nivar.2023.379316.1235>
2. Abdollahi Fuzi, M., Bakhtiari, B., & Qaderi, K. (2023). A review of research on frost and chilling from 1954 to 2020 (Bibliometric Analysis). *Water Management in Agriculture*, 10(1), 131-146. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/20.1001.1.24764531.1402.10.1.9.7>
3. Allen, R.G., Pereira, L.S., & Raes, D. (1998). Crop evapotranspiration-guidelines for computing crop water requirements-FAO *Irrigation and Drainage Paper* 56. FAO, Rome, 300(9), D05109.
4. Anandhi, A., Zion, M.S., Gowda, P.H., Pierson, D.C., Lounsbury, D., & Frei, A. (2013). Past and future changes in frost day indices in Catskill Mountain region of New York. *Hydrological Processes*, 27(21), 3094-3104. <https://doi.org/10.1002/hyp.9937>
5. Augspurger, C.K. (2009). Spring 2007 warmth and frost: Phenology, damage and refoliation in a temperate deciduous forest. *Functional Ecology*, 23, 1031-1039. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2435.2009.01587.x>
6. Bascietto, M., Bajocco, S., Mazzenga, F., & Matteucci, G. (2018). Assessing spring frost effects on beech forests in Central Apennines from remotely-sensed data. *Agricultural and Forest Meteorology*, 250, 240-248. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.10.007>
7. Buishand, T.A. (1982). Some methods for testing the homogeneity of rainfall records. *Journal of Hydrology*, 58, 11-27. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(82\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0022-1694(82)90066-X)
8. Chen, W., Liu, W., Huang, W., & Liu, H. (2017). Prediction of salinity variations in a Tidal Estuary using artificial neural network and three-dimensional hydrodynamic models. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, 6, 107-128. <https://doi.org/10.4236/cweee.2017.61009>
9. Cybenko, G. (1989). Approximation by superpositions of a sigmoidal function. *Mathematics of Control, Signals, and Systems*, 2(4), 303-314. <https://doi.org/10.1007/BF02551274>
10. Drepper, B., Bamps, B., & Gobin, A. (2022). Strategies for managing spring frost risks in orchards: effectiveness and conditionality-a systematic review. *Environmental Evidence*, 11(1), 29. doi.org/10.1186/s13750-022-00281-z.
11. Entezari, A., Haddad Niya, J., Jafar Zade, M., & Korvandi, E. (2011). A MLP neural network which predict frosts in kermanshah province. *Journal of Arid Regions Geographic Studies*, 2(3), 59-71.
12. Fuentes, M., Campos, C., & García-Loyola, S. (2018). Application of artificial neural networks to frost detection in central Chile using the next day minimum air temperature forecast. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 77, 327-338. <https://doi.org/10.4067/S0718-58392018000300327>
13. Gholipour, Y. (2007). Low temperature threshold and growth degree day (GDD) for two pistachio cultivars. *Journal of Applied Horticulture*, 9(2), 150-152. <https://doi.org/10.37855/jah.2007.v09i02.33>
14. Gu, L., Hanson, P.J., Post, W.M., Kaiser, D.P., Yang, B., Nemani, R., Pallardy, S.G., & Meyers, T. (2008). The 2007 Eastern US spring freeze: Increased cold damage in a warming world? *BioScience*, 58, 253-262. <https://doi.org/10.1641/b580311>
15. Graczyk, D., & Szwed, M., (2020). Changes in the occurrence of late spring frost in Poland. *Agronomy*, 10(11), 1835. <https://doi.org/10.3390/agronomy10111835>
16. Gunhan, T., Demir, V., Hancioglu, E., & Hepbasli, A. (2005). Mathematical modeling of drying of bay leaves. *Energy Conversion and Management*, 46, 1667-1679.
17. Hopfield, J.J. (1982). Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 79(8), 2554-2558. <https://doi.org/10.1073/pnas.79.8.2554>
18. Hernandez, G., Müller, G., Villacampa, Y., Navarro-Gonzalez, F., & Luis, A. (2019). Predictive models of minimum temperatures for the south of Buenos Aires province. *Science of The Total Environment*, 699, 134280.

- <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134280>
19. Khalili, A. (2014). Quantitative evaluation of spring frost risk to agricultural crops in Iran and modeling. *Journal of Agricultural Meteorology*, 2(1), 17-31.
 20. Khalili, A., Bazrafshan, J., & Cheraghalizadeh, M. (2022). A Comparative study on climate maps of Iran in extended de Martonne classification and application of the method for world climate zoning. *Journal of Agricultural Meteorology*, 10(1), 3-16. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22125/agmj.2022.156309>
 21. Khatami Firouzabadi, S.M.A., Dehdashti Shahrokh, Z., Roshani, A., & Akhgari, A. (2016). A hybrid fuzzy approach using AHP and Topsis methods to prioritize the export target markets of pistachio in Iran, Yazd. *Iranian Journal of Trade Studies*, 20(79), 121-154.
 22. Hufkens, K., Friedl, M.A., Keenan, T.F., Sonnentag, O., Bailey, A., O'Keefe, J., & Richardson, A.D. (2012). Ecological impacts of a widespread frost event following early spring leaf-out. *Global Change Biology*, 18, 2365-2377. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2012.02712.x>
 23. Kreyling, J., Thiel, D., Nagy, L., Jentsch, A., Huber, G., Konner, M., Beierkuhnlein, C. (2012). Late frost sensitivity of juvenile *Fagus sylvatica* L. differs between Southern Germany and Bulgaria and depends on preceding air temperature. *European Journal of Forest Research*, 131, 717-725. <https://doi.org/10.1007/s10342-011-0544-y>
 24. Krause, P., Boyle, D.P., & Basel, F. (2005). Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. *Advances in Geosciences*, 5, 89-97. <https://doi.org/10.5194/adgeo-5-89-2005>
 25. Larcher, W., & Bauer, H. (1981). *Ecological significance of resistance to low temperature*. In Physiological Plant Ecology I: Responses to the Physical Environment; Lange, O.L., Nobel, P.S., Osmond, C.B., Ziegler, H., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, pp. 403-437.
 26. Larcher, W. (1981). *Effects of low temperature stress and frost injury on plant productivity*. In Physiological Processes Limiting Plant Productivity; Johnson, C.B., Ed.; Butterworth: London, UK, pp. 253-269.
 27. Littlewood, L.G., Clarke, R.T., Collischonn, W., Croke, B.F.W. (2007). Predicting daily streamflow using rainfall forecasts, a simple loss module and unit hydrographs: Two Brazilian catchments. *Environmental Modelling and Software*, 22, 1229-1239. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2006.07.004>
 28. Mesgari, E., Tavousi, T., Mahmoudi, P., & Jahanshahi, S.M.A. (2020). Evaluation of selected transfer functions of artificial neural network model for prediction of minimum temperature (Case Study: Sanandaj Station). *Journal of Agricultural Meteorology*, 8(1), 40-50. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22125/agmj.2020.191817.1066>
 29. Moustiris, K.P., Ziomas, I.C., & Paliatos, A.G. (2010). 3-day-ahead forecasting of regional pollution index for the pollutants NO₂, CO, SO₂ and O₃ using artificial neural networks in Athens, Greece. *Water Air Soil Pollut*, 209, 29-43. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0179-5>
 30. Moriasi, D.N., Arnold, J.G., Van Liew, M.W., Bingner, R.L., Harmel R.D., & Veith, T.L. (2007). Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *Transactions of the ASABE*, 50, 885-900. <https://doi.org/10.13031/2013.23153>
 31. Motovilov, Y.G., Gottschalk, L., England, K., & Rodhe, A. (1999). Validation of distributed hydrological model against observations. *Agricultural and Forest Meteorology*, 99, 257-277. <https://doi.org/10.1016/S0168-1923%2899%2900102-1>
 32. Nash, J.E., & Sutcliffe, J.V. (1970). River flow forecasting through conceptual models; Part I – a discussion of principles. *Journal of Hydrology*, 10, 282-290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)
 33. Ningre, F., & Colin, F. (2007). Frost damage on the terminal shoot as a risk factor of fork incidence on common beech (*Fagus sylvatica* L.). *Annals of Forest Science*, 64, 79-86. <https://doi.org/10.1051/forest:2006091>
 34. Noh, I., Doh, H.W., Kim, S.O.S.H., Kim, S., & Shin, Lee, S.J. (2021). Machine learning-based hourly frost-prediction system optimized for orchards using automatic weather station and digital camera image data. *Atmosphere*, 12(7), 846. <https://doi.org/10.3390/atmos12070846>
 35. Sadorsky, P. (2006). Modeling and forecasting petroleum futures volatility. *Energy Economics*, 28, 467-488. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2006.04.005>
 36. Shcherbakov, M.V., Brebels, A., Shcherbakov, N.L., Tuukov, A.P., Janovsky, T.A., & Kamaev, V.A. (2013). A survey of forecast error measures. *World Applied Sciences Journal*, 24, 171-176. <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.24.itmies.80032>
 37. Shonwiese, C.D. (1997). *Statistical analysis of observed climate trends and statistical signal detection analysis*, WMO Publ., No. 834, Geneva.
 38. Snyder, R.L., & de Melo-Abreu, J.P. (2005). Frost Protection: Fundamentals, Practice and Economics.
 39. Taghavi, S., & Omidzade, H. (2015). Spring frost prediction using neural network multilayer prediction (MLP) and its impact on the public transporation in Khorramabad City. *Environmental Based Territorial Planning (Amayesh)*, 8(28), 111-124. (In Persian)
 40. Tajabadipour, A., Fattahi Moghadam, M.R., Zamani, Z., Nasibi, F., & Hokmabadi, H. (2018). Evaluation of physiological and biochemical changes of pistachio (*Pistacia vera* L. cv. Ahmad-Aghaii) on cold tolerant and sensitive rootstocks under freezing stress conditions. *Journal of Horticultural Science*, 32(3), 471-484. (In Persian)

41. Tran, T., Bateni, M., Jin Ki, S., & Vosoughifar, H. (2021). A review of neural networks for air temperature forecasting. *Water*, 13(9), 1294. <https://doi.org/10.3390/w13091294>
42. Vitasse, Y., Schneider, L., Rixen, C., Christen, D., & Rebetez, M. (2018). Increase in the risk of exposure of forest and fruit trees to spring frosts at higher elevations in Switzerland over the last four decades. *Agricultural and Forest Meteorology*, 248, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.09.005>
43. Woodward, F.I., & Williams, B.G. (1987). Climate and plant distribution at global and local scales. *Vegetatio*, 69, 189–197. <https://doi.org/10.1007/BF00038700>
44. Zohner, C.M., Mo, L., Renner, S.S., Svenning, J.C., Vitasse, Y., Benito, B.M., Ordonez, A., Baumgarten, F., Bastin, J.F., Sebal, V., Reich, P.B., Liang, J., Nabuurs, G.J., De-Miguel, S., Alberti, G., Antón-Fernández, C., Balazy, R., Brändli, U.B., Chen, H.Y.H., & Crowther, T.W. (2020). Late-spring frost risk between 1959 and 2017 decreased in North America but increased in Europe and Asia. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(22). <https://doi.org/10.1111/geb.13088>
45. Zolfaghari, H., Zahedi, G.H., & Sajjadifar, T. (2012). Predicting last spring freezing day in West Northwest of Iran. *Geography and Environmental Sustainability*, 2(4), 59-74. (In Persian with English abstract)

Determination of Groundwater Resources Potential in Fractured and Karstic Formations of West Azerbaijan Province

A. Vaezihir^{1*}, M. Khalkhali², M. Tabarmayeh³

1, 2 and 3- Professor, M.Sc. Graduated and Post-doctoral Researcher in Hydrogeology, Faculty of Natural Science, Department of Earth Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran, respectively.

(* - Corresponding Author Email: rvaezi@tabrizu.ac.ir)

Received: 13-04-2024
Revised: 14-05-2024
Accepted: 21-05-2024
Available Online: 21-05-2024

How to cite this article:

Vaezihir, A., Khalkhali, M., & Tabarmayeh, M. (2024). Determination of groundwater resources potential in fractured and karstic formations of West Azerbaijan province. *Journal of Water and Soil*, 38(3), 337-350. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87603.1402>

Introduction

Groundwater is an important resource for domestic, agricultural, and industrial purposes (Andualem and Demeke, 2019). However, the growing population and advanced irrigation technologies have significantly led to increased groundwater exploitation resulting in aquifer depletion. Exploitation of groundwater from fractured rock aquifers using wells to supply drinking water is more sustainable than the utilization of springs with low and variable discharge. In the case of drought and periods of critical condition of water usage, springs of fractured rock aquifers may dry up or decrease making them unreliable water resources to supply drinking water. Over recent decades, the use of fractured rock and karstic units as a remarkable water resource is known as a valuable source of freshwater worldwide. However, these aquifers are extremely vulnerable to contamination due to their unique hydrogeological characteristics and require more protection (Zarvash & Vaezi, 2014). These resources contribute to providing more than 70% of the rural population and around 50% of the urban population with drinking and household demand needs. Since the degree of development of karst landforms varies substantially from region to region, exploring groundwater potential zones in karstic or fractured rock domains across the world is important, which is mostly achieved using evaluating affecting factors in creating the groundwater occurrence. This evaluation is done by incorporating weighted factors such as Weighted Overlay, Weighted Sum, and Fuzzy Overlay and utilizing geographic information systems (GIS) or other remote sensing techniques, which is addressed frequently in literature summarized by Vaezihir and Tabarmayeh (2016); Seif and Kargar (2011); and Amiri *et al.* (2021). Considering the importance of such issue, this research aims to investigate the potential of karstic or fractured rock resources in West Azerbaijan to gain more insight into this valuable resource of groundwater.

Materials and Methods

West Azerbaijan province, with an area of 43,660 km² including Lake Urmia, is equivalent to 2.65% of the total area of Iran and located in the Alborz-Azerbaijan structural zone with a mean annual precipitation of about 370 mm. The maximum temperature of this province, dominated by a semi-arid and Mediterranean climate, is recorded in Shahin Dezh and Miandoab, and the minimum is measured in Chaldoran, and Tekab Metrological Stations, respectively. About 78% of the total area of West Azerbaijan province is formed by karstic units with more spatial distribution in the southern area. This karstic area encompasses 71% of the total province springs with 59% of the total discharge. In the current research, lithology unit types, fracture density, elevation, slope, aspect, drainage density, and vegetation coverage, along with the precipitation, area, and humidity index as the main factors were regarded as governing factors in the development of karst aquifers, have been considered to evaluate the potential groundwater resources. After the preparation of all affected layers using various data resources including available geological maps digital elevation map of West Azerbaijan Province obtained from the Geological Survey and Mineral Exploration of Iran, Landsat satellite data, the Fuzzy logistic and SUM and Weighted overlay technique has been used to prepared



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87603.1402>

groundwater potential zone.

Results and Discussion

The groundwater potential zone were determined through combining 9 affected layers in developing the groundwater resource. The results obtained based on employing both weighted overlay and SUM were classified into 5 classes including low, very low, medium, high and very high potential zones. The index value in SUM methods estimated to be 16.24, 26.24, 24.24, 20.95, 12.13%, while it changes to 22.82, 24.13, 22.14, 16.23, and 14.67 respectively. Overlaying the location of springs as an indicators of groundwater resource on hardrock and karstic domain on generated maps showed that 30.9 and 33.08 percentage of springs fall in area with the high and very high potential zone, respectively. A significant differences on maps generated based on two mentioned technique, particularly in area classified as low potential zone with 24.13 and 16.24 percent in weighted overlay and SUM.

Conclusion

Investigation of the groundwater potential zone by integrating the layer provided by Fuzzy logic technique through two SUM and weighted overlay methods indicated the province of Azerbaijan Arabi has a moderate level of classification. However, in some areas, there were significantly higher or lower potentials.

Keywords: Fuzzy, Groundwater potential, Karstic and fractured rock aquifer, SUM, Weighted Overlay Method

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۳۷-۳۵۰

پتانسیل یابی منابع آب زیرزمینی در واحدهای سازند سخت و کارستی استان آذربایجان غربی

عبدالرضا واعظی هیر^۱ - مرضیه خلخالی^۲ - مهری تبرمایه^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۰۱

چکیده

سفره‌های کارستی منابع بسیار با ارزشی هستند که دستیابی به آن‌ها در مدیریت منابع آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. استان آذربایجان غربی با مساحت ۴۳۶۶۰ کیلومتر مربع، بر اساس تقسیم‌بندی واحدهای زمین‌شناسی و ساختمانی ایران در زون البرز غربی و آذربایجان قرار گرفته است که حدود ۷۸ درصد از سطح این استان را سازندهای کارستی و سازندهای سخت پوشش می‌دهد. وجود چنین سازندهایی باعث به وجود آمدن چشمه‌های متعدد در این استان شده است که در مجموع ۷۱ درصد از چشمه‌های موجود در این استان را شکل می‌دهند. این مطالعه به منظور پتانسیل‌یابی منابع آبی موجود در سازندهای سخت و کارستی این استان انجام گردید. بدین منظور ۹ پارامتر لیتولوژی، تراکم شکستگی، آبراهه، پوشش گیاهی، شیب، جهت شیب، ارتفاع با فاکتور بارش، ارتفاع با فاکتور سطح گستردگی بارش و شاخص رطوبت به عنوان عوامل تأثیرگذار در نفوذ آب و تشکیل آبخوان در نظر گرفته شد و با به کارگیری روش‌های منطق فازی، UM و Weighted Overlay نقشه‌هایی که نمایانگر نسبی پتانسیل منابع آبی بودند تهیه، صحت‌سنجی و سپس مقایسه گردید. نتایج حاصل نشان داد که مناطق مشخص شده با پتانسیل بالا به ترتیب در روش SUM و Weighted Overlay ۳۳/۰۸ و ۳۳/۰۹ درصد از کل چشمه‌ها را پوشش می‌دهد. بنابراین بر اساس درصد تطابق موقعیت قرارگیری چشمه‌ها که شاخصی برای گسترش کارست هستند، می‌توان نتیجه گرفت که روش SUM در پتانسیل‌یابی آبخوان‌های کارستی استان آذربایجان غربی قابلیت بهتری دارد. بر اساس این روش ۲۵ درصد از این استان دارای پتانسیل خیلی زیاد و زیاد برای تشکیل آبخوان‌های کارستی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آبخوان سازند سخت و کارستی، پتانسیل‌یابی منابع آبی، منطق فازی، Weighted Overlay، SUM

مقدمه

کارست به سازندهایی گفته می‌شود که با نفوذ آب جوی به آن‌ها پدیده انحلال حفره‌ها صورت می‌گیرد (مانند سنگ‌های آهکی و دولومیت). این سازندها دارای ویژگی ژئومورفولوژی پیچیده و ویژگی‌های هیدرولوژیکی بسیار خاص می‌باشند (Zarvash et al., 2014). این ویژگی‌های منحصر به فرد و ماهیت سه‌بعدی پدیده‌های کارستی نتیجه تعامل پیچیده بین محیط‌های زمین‌شناسی، شرایط آب و هوایی و عوامل بیولوژیکی در مقیاس‌های زمانی طولانی می‌باشد (Moradi et al., 2016). سفره‌های کارستی منابع آب شیرین ارزشمندی هستند که به دلیل کم آبی در بسیاری از نقاط ایران، نیاز به این منابع بیش از پیش محسوس می‌شود. از آنجا که توزیع مکانی و گسترش سازندهای

منابع آب زیرزمینی یک منبع طبیعی مهم برای استفاده در مصارف خانگی، کشاورزی و صنایع می‌باشد که به دلیل افزایش جمعیت، شیوه‌های پیشرفته آبیاری و تقاضا برای این منابع با ارزش افزایش چشمگیری داشته است (Andualem & Demeke, 2019). پتانسیل یابی این منابع با ارزش در مدیریت منابع آب به‌خصوص در سازندهای سخت که به‌صورت پراکنده در سطح زمین گسترده هستند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. سازندهای سخت از نظر هیدروژئولوژیکی به دو دسته تشکیلات کارستی و غیر کارستی تقسیم می‌شوند. سازندهای

۱، ۲ و ۳- به ترتیب استاد، دانش‌آموخته و پژوهشگر پسادکتری هیدروژئولوژی، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(Email: rvaezi@tabrizu.ac.ir)

(*) نویسنده مسئول:

استراتژیک سازند سخت و کارستی شهرستان میانه پرداختند. در این مطالعه مشخص گردید، ۸۰/۰۱ درصد از چشمه‌ها با مناطق دارای پتانسیل زیاد و بسیار زیاد تطابق دارند و ۶۷/۰۶ درصد از آبدی چشمه‌ها به مناطق با پتانسیل بالا تعلق دارند.

با توجه به اهمیت موضوع، این مطالعه با هدف شناسایی مناطق دارای پتانسیل آب زیرزمینی بر روی واحد سازند سخت و کارستی در استان آذربایجان غربی، که تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است، انجام شده است. با تلفیق لایه‌های اطلاعاتی مؤثر تهیه شده به روش فازی شامل لیتولوژی، تراکم گسل، پوشش گیاهی، چگالی آبراهه‌ها، لایه شیب، لایه جهت شیب و شاخص رطوبت و همچنین دو پارامتر جدید ارتفاع با فاکتور بارش و ارتفاع با فاکتور واحد سطح (گسترده‌گی) بارش و با به کارگیری روش‌های هم‌پوشانی، مناطق از نظر شدت پتانسیل کارستی و سازند سخت که در برگرفته منابع با ارزش آب زیرزمینی می‌باشند، شناسایی خواهد شد. در این مطالعه نقشه پتانسیل آب زیرزمینی با دو روش SUM و Weighted Overlay تهیه و مورد مقایسه قرار می‌گیرد. این مطالعه با شناسایی مناطق دارای پتانسیل آب زیرزمینی در یک مقیاس استانی و وسیع با کمترین هزینه و زمان ممکن، در شرایط استراتژیک نیاز آبی به مدیریت منابع آب کمک خواهد کرد.

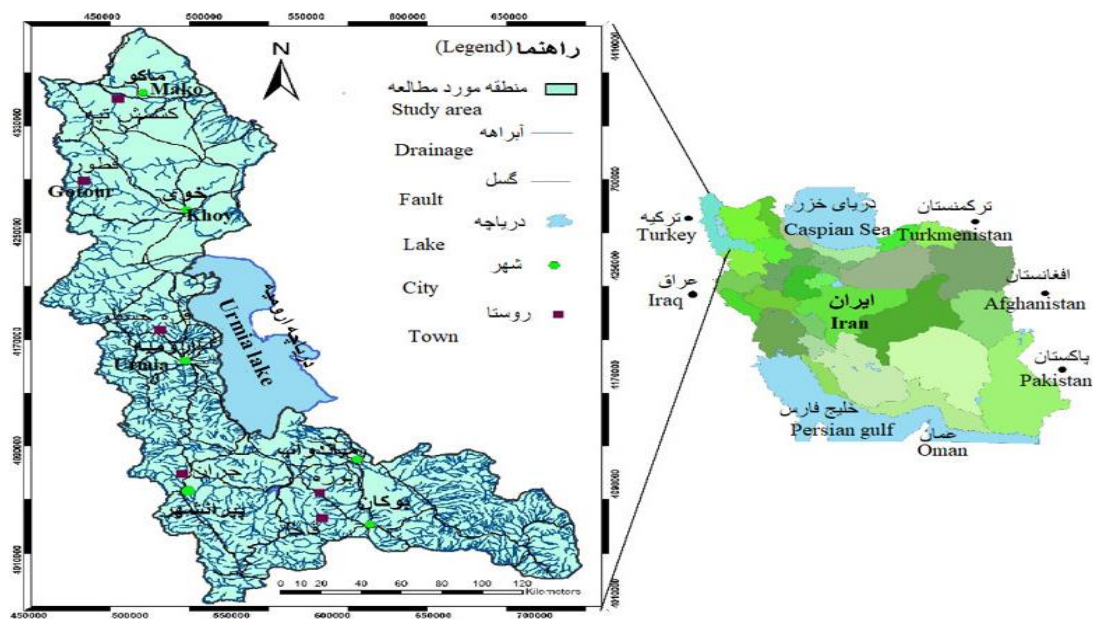
مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

آذربایجان غربی (با احتساب دریاچه ارومیه) با مساحت (با احتساب دریاچه ارومیه) ۴۳۶۶۰ کیلومتر مربع در شمال غربی ایران قرار دارد (شکل ۱). متوسط بارندگی این استان حدود ۳۷۴ میلی‌لیتر می‌باشد و بارش مناسب باعث جریان رودهای دائمی زیادی در این استان شده است. از لحاظ میزان بارش، سه حوضه جغرافیایی در استان می‌توان تشخیص داد: حوضه غرب دریاچه ارومیه، حوضه شمالی دریاچه ارومیه به رودخانه ارس و حوضه جنوب دریاچه ارومیه. استان آذربایجان غربی عمده‌تاً تحت تأثیر جریان‌های مرطوب اقیانوس اطلس و مدیترانه‌ای قرار دارد و وجود رشته کوه‌ها که به صورت دیواری در جهت شمال و جنوب غربی امتداد یافته‌اند، باعث شده است که استان آذربایجان غربی از مناطق سردسیر محسوب شود. با توجه به داده‌های هواشناسی، ایستگاه‌های چالداران و تکاب با کمترین دما و ایستگاه‌های شاهین‌دژ و میاندوآب با بیشترین دما اندازه‌گیری شده‌اند. نتایج حاصل از میانگین بارندگی سالانه و میانگین دمای ایستگاه‌ها نشان داد که این استان براساس طبقه‌بندی دومارتن، در منطقه نیمه خشک و مدیترانه‌ای واقع شده است. استان آذربایجان غربی بر اساس تقسیم‌بندی انجام شده بر روی واحدهای زمین‌شناسی و ساختمانی ایران در زون البرز غربی و آذربایجان قرار می‌گیرد.

کارستی و سازندهای سخت در سطح زمین به‌طور یکسان نیست، جهت بهره‌برداری درست از این منابع، شناسایی و پتانسیل‌یابی آن‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد. کمبود اطلاعات و محدودیت‌های هزینه و دسترسی به اطلاعات شناسایی منابع آب زیرزمینی در سازندهای کارستی را با مشکل روبرو می‌کند. با این حال تکنیک‌های وجود دارند که این امکان را میسر می‌سازد. بررسی عوامل مرتبط با تشکیل منابع آب و استفاده از روش‌های مختلف وزن‌دهی با استفاده از سنجش از دور و سیستم اطلاعات جغرافیایی (GIS)، داده‌ها و ابزارهای مهمی را برای اکتشاف آب‌های زیرزمینی فراهم می‌کنند. روش‌های وزن‌دهی با اختصاص وزن و امتیاز مناسب بر اساس نقش هر پارامتر بر روی خروجی، پتانسیل تشکیل پدیده‌های مختلف را مورد ارزیابی قرار می‌دهد. ترکیب این روش‌ها با روش منطق فازی که باعث افزایش دقت در نتایج می‌گردد در دهه‌های اخیر در مطالعات مختلفی به‌ویژه در بررسی منابع آبی مورد توجه قرار گرفته است (Hassani Pak, 2011; Kazemi et al., 2015). از جمله این موارد می‌توان به مطالعات سیف و کارگر (Seif & Kargar, 2011) اشاره کرد که با روش‌های سلسله مراتبی و Weighted Overlay و Weighted sum پتانسیل منابع آب زیرزمینی را در حوضه آبریز سیرجان مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که پهنه پتانسیل بالا بیشتر منطبق بر رسوبات آبرفتی درشت دانه دوران چهارم و مخروطه افکنه‌ها در این منطقه می‌باشد. واعظی هیر و تبرمایه (Vaezihir & Tabarmayeh, 2016) پتانسیل آب زیرزمینی در سازندهای سخت را با بکارگیری روش‌های تصمیم‌گیری چند معیاره بررسی کردند و نشان دادند که روش AHP نسبت به روش SAW که یک روش هم‌پوشانی وزنی می‌باشد، قابلیت بهتری در پتانسیل‌یابی دارد. بر اساس این مطالعه که در حوضه آلمانه انجام یافته است، بیش از ۵۰ درصد منطقه دارای پتانسیل منابع آبی متوسط به بالا می‌باشد، که بیشتر مناطق غربی و مرکزی محدوده را شامل می‌شود.

اکبری جونوش و همکاران (Akbari Jonosh et al., 2018) تأثیر ساختارهای تکتونیکی در اکتشاف منابع آب کارستی را به کمک روش AHP-Fuzzy مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که بیشترین پتانسیل کارست‌شدگی در زون ساختاری البرز مرکزی و البرز شرقی می‌باشد. مزیدی و همکاران (Mazidi et al., 2016) در مطالعه‌ای توسعه کارست با استفاده از منطق فازی را در حوضه دشت سوسن و دشت ایزه پتانسیل‌یابی و قسمت‌های مختلف دشت را از نظر کارست‌زایی شناسایی کرده‌اند. امیری و همکاران (Amiri et al., 2021) مطالعه‌ای با عنوان پتانسیل‌یابی منابع آب زیرزمینی با استفاده از روش منطق فازی انجام داده‌اند و به این نتیجه رسیده‌اند که حدود ۳۱ درصد از حوزه آبخیز داراب در دو طبقه با پتانسیل خوب و خیلی خوب قرار دارند. سپهری پور و واعظی هیر (Sepehripour & Vaezihir, 2011) در مطالعه‌ای به پی‌جویی و اکتشاف منابع آب



شکل ۱- موقعیت استان آذربایجان غربی
Figure 1- Location of West Azerbaijan province

می‌گردند. از جمله روش‌های هم‌پوشانی مورد استفاده در این مطالعات، تکنیک‌های SUM و Weighted Overlay می‌باشد که در روش اول با توجه به اهمیت هر یک از لایه‌ها، وزن مناسب بر اساس درصد از ۱۰۰ و در روش دوم از ۰ تا ۱۰ اختصاص داده می‌شود. علاوه بر روش‌های نامبرده، تهیه و تلفیق لایه‌ها با به کارگیری روش منطق فازی از جمله دیگر روش‌هایی هست که برای افزایش دقت نتایج به‌طور قابل ملاحظه مورد استفاده قرار می‌گیرد. به کارگیری تکنیک فازی نه تنها احتمال وقوع یک پدیده مربوط به مجموعه‌های متعدد را تعیین می‌کند، بلکه روابط بین عضویت در مجموعه‌های متعدد را نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار داده و نتایج دقیق‌تر و بهتری را ارائه می‌کند. در این مطالعه برای پتانسیل‌یابی منابع آب زیرزمینی در استان آذربایجان غربی، لایه‌های مختلفی در نظر گرفته شده است که هر یک در ادامه به‌صورت مفصل مورد بحث قرار گرفته است.

منطق فازی و روش‌های هم‌پوشانی

مناسب‌ترین روش برای مدل‌سازی سیستم‌هایی که بسیار پیچیده هستند و اطلاعات کافی ندارند یا اطلاعاتی در مورد آن‌ها مبهم و ضمنی است، روش فازی است. در این روش نقشه معیارها در محیط نرم‌افزار Arc GIS تهیه می‌گردد و سپس همه نقشه‌ها با استفاده از Fuzzy Membership (تابع عضویت فازی) در محیط نرم‌افزار به فازی تبدیل می‌شوند. لازم به ذکر است که در مطالعه حاضر، از تابع لجستیک معادله ۳ برای فازی کردن نقشه‌ها استفاده شده است. تابع لجستیک تمام داده

این استان عمدتاً از واحدهای گچی، گرانیت، ماسه سنگ، کنگلومرا، ساختارهای بالشی و بازالتی تشکیل شده است. همچنین سازندهای دورود، روته، بهرام، کهر، باروت، مبارک، روته، لالون، میلا، مراغه، و شمشک به همراه سنگ‌های آهکی، گرانیت دگرگونی، دولومیت ماسه سنگ و شیل از دیگر تشکیلات زمین‌شناسی این استان می‌باشند.

تهیه نقشه پتانسیل آب زیرزمینی

فن‌آوری‌های جدید سنجش از دور و GIS امکان دسترسی به طیف زیادی از داده‌ها را فراهم کرده است و به‌عنوان ابزارهای مفیدی برای ارزیابی، بازدید و محافظت از منابع آب شناخته شده‌اند (Sener et al., 2005). تکنیک‌های سنجش از دور با ترکیب طیف گسترده‌ای از اطلاعات، در توسعه و مدیریت منابع آب و همچنین ارزیابی سریعتر پدیده‌ها نقش مؤثری داشته است (Preeja et al., 2011). در دهه‌های اخیر، استفاده از RS و GIS به همراه سایر روش‌هایی که مبتنی بر وزن دهی عوامل مؤثر در ایجاد یک پدیده می‌باشد، با ایجاد نتایج بسیار مفید نقش بسیار چشمگیری در مطالعات مختلف به‌ویژه مطالعات منابع آب و زیست‌محیطی داشته است. در روش‌های متکی بر وزن‌دهی که از تلفیق فاکتورهای در نظر گرفته شده توسط کاربر، یک لایه نهایی حاصل می‌شود، به هر فاکتور و معیارهای آن با توجه به اهمیت هر یک در ایجاد و رخداد پدیده وزن و رتبه‌ای اختصاص داده می‌شود و سپس با تلفیق آن‌ها لایه‌های خروجی تهیه می‌گردد. سپس لایه‌های خروجی به مناطقی به‌صورت نسبی از نظر شدت پدیده مورد نظر طبقه‌بندی

ها را به محدوده (۰،۱) منتقل می‌کند (معادله ۱).

$$F_x = \frac{1}{1 + \exp[-s(Ev - i)]} \quad (1)$$

در این رابطه، F_x نقطه فازی اختصاص یافته به Ev در محدوده صفر و یک است، Ev مقدار عددی لایه‌ها در محدوده نامحدود است، s و i به ترتیب شیب و نقطه عطف تابع لجستیک هستند، که با آزمون و خطا بدست می‌آیند. بنابراین، این پارامترها شکل تابع و در نتیجه مقدار تابع عضویت فازی را تعیین می‌کنند و وزن‌ها در محدوده صفر و یک قرار دارند (Yousefi & Carranza, 2015).

در روش‌های هم‌پوشانی، معیارهای مؤثر در ایجاد یک پدیده شناسایی شده و بر اساس اهمیت هر یک از این معیارها و زیر معیارهای آن‌ها در ایجاد پدیده مورد نظر به ترتیب وزن‌دهی و رتبه‌بندی می‌شوند. این وزن و رتبه‌ها بر اساس قضاوت‌های کارشناسی هر تصمیم‌گیری در نظر گرفته می‌شوند. سپس ارزش نهایی هر گزینه از مجموع وزن‌های آن گزینه در معیارهای مختلف به دست می‌آید. در روش‌های مختلف مقیاس و رنج وزن و رتبه‌های اختصاص داده شده متفاوت می‌باشد.

تهیه لایه‌های اطلاعاتی

به‌طور کلی، از دو روش سنجش از دور (RS) و سیستم اطلاعات جغرافیایی (GIS) در روند بدست آوردن لایه‌های اطلاعاتی مورد نیاز در این تحقیق استفاده شد. در قسمت اول تصاویر ماهواره‌ای لندست ۸ (با نوع سنجنده OLI-TIRS ۱۱ باند و تاریخ تصویربرداری ۲۰/۰۷/۱۹۲۰) وارد محیط Arc GIS 10.7.1 شد. به این ترتیب از داده‌های این ماهواره برای تهیه لایه‌های اطلاعاتی شاخص پوشش گیاهی (NDVI) ^۱ و شاخص رطوبت طبیعی (NDMI) ^۲ استفاده گردید. سرانجام با فراخوانی این دو لایه و تکمیل لایه‌های دیگر، و تعیین وزن‌های استاندارد به روش منطق فازی، نقشه پتانسیل منابع آب زیرزمینی بر پایه وزن‌های بدست آمده استخراج گردید. هر یک از این لایه‌ها در ادامه به تفصیل شرح داده شده است.

لایه لیتولوژی: واحدهای زمین‌شناسی منطقه با توجه به خواص هیدرولیکی مورد ارزیابی و طبقه‌بندی قرار گرفتند. برای تهیه این لایه، به سنگ آهک ضخیم لایه و آهک‌های دولومیتی بیشترین وزن و به کنگلومرای رودخانه‌ای، کنگلومرای مخروط افکنه، ماسه‌سنگ و رسوبات آبرفتی که جزء سازند سخت نمی‌باشند، کمترین وزن اختصاص داده شد. سازندهای که از ترکیب چند مواد زمین‌شناسی بودند با توجه به درصدشان، متوسط‌گیری وزنی شده و امتیاز آن‌ها محاسبه گردید (شکل ۲). بدیهی است سنگ‌های سخت زمانی نفوذپذیری لازم را دارا خواهند بود که همراه شکستگی باشند.

تراکم شکستگی: برای تهیه این لایه از نرم‌افزار GIS استفاده گردید. در ابتدا نقشه‌های زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ منطقه ژئورفرنس

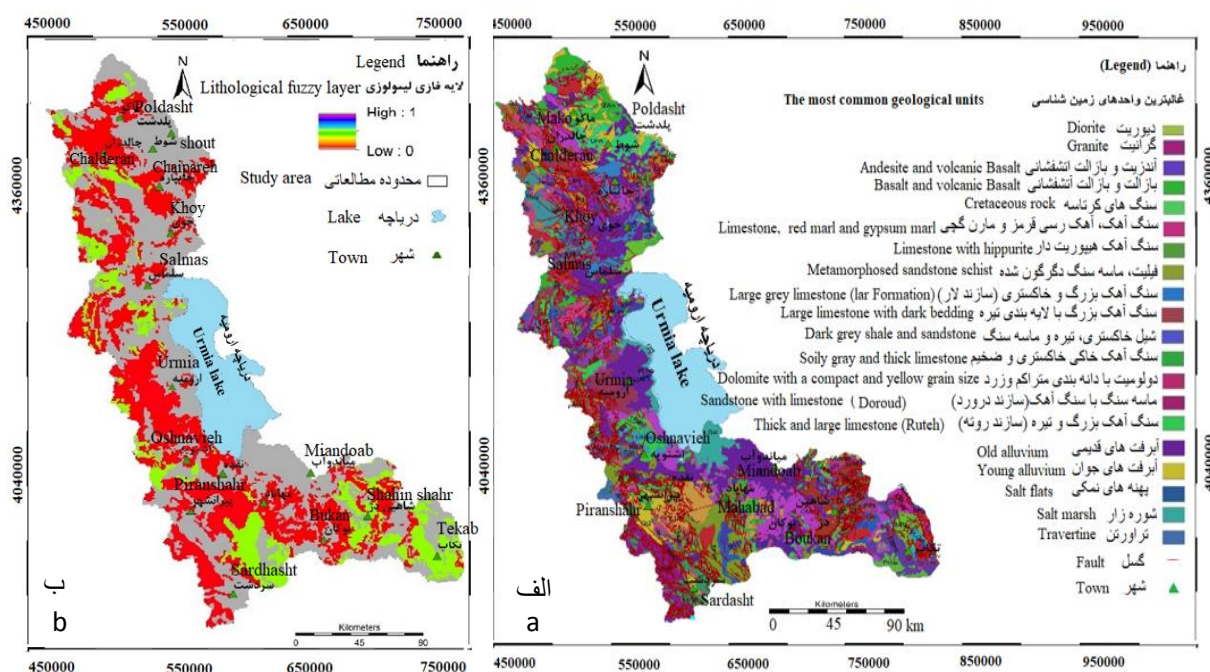
گردید و در محیط نرم‌افزار GIS، شکستگی‌های موجود جدا شد. سپس با استفاده از تراکم خط (تابع چگالی)، نقشه تراکم شکستگی تهیه گردید (شکل ۳) و پس از طبقه‌بندی، مناطق با بیشترین تراکم شکستگی بالاترین امتیاز را کسب کردند.

لایه تراکم پوشش گیاهی (NDVI): بازتاب طیفی گیاهان سالم (یا کلروفیل) بیشتر از طول موج‌های دیگر در طول موج الکترومغناطیسی نزدیک مادون قرمز (NIR) و سبز اتفاق می‌افتد. از آنجایی که گیاهان سالم حاوی کلروفیل نور آبی و بیشتر طول موج‌های قرمز را جذب می‌کنند، گیاهان به رنگ سبز دیده می‌شوند. بنابراین این مسئله می‌تواند در شناسایی مناطق دارای پوشش گیاهی کمک کند. برای تهیه این لایه، از دو باند ۵ و ۴ تصویر Landsat 8 در نرم‌افزار Arc GIS 10.7.1 استفاده شد (شکل ۴) و شاخص گیاهی نرمال NDVI بر اساس معادله ۲ محاسبه گردید. مقادیر عددی محاسبه شده بین ۱ و -۱ متغیر می‌باشد. به‌طوری که مقدار صفر و کمتر برای مناطق خیلی کم پوشش گیاهی یا عدم پوشش گیاهی و مقدار بیش از صفر برای مناطق دارای پوشش گیاهی می‌باشد.

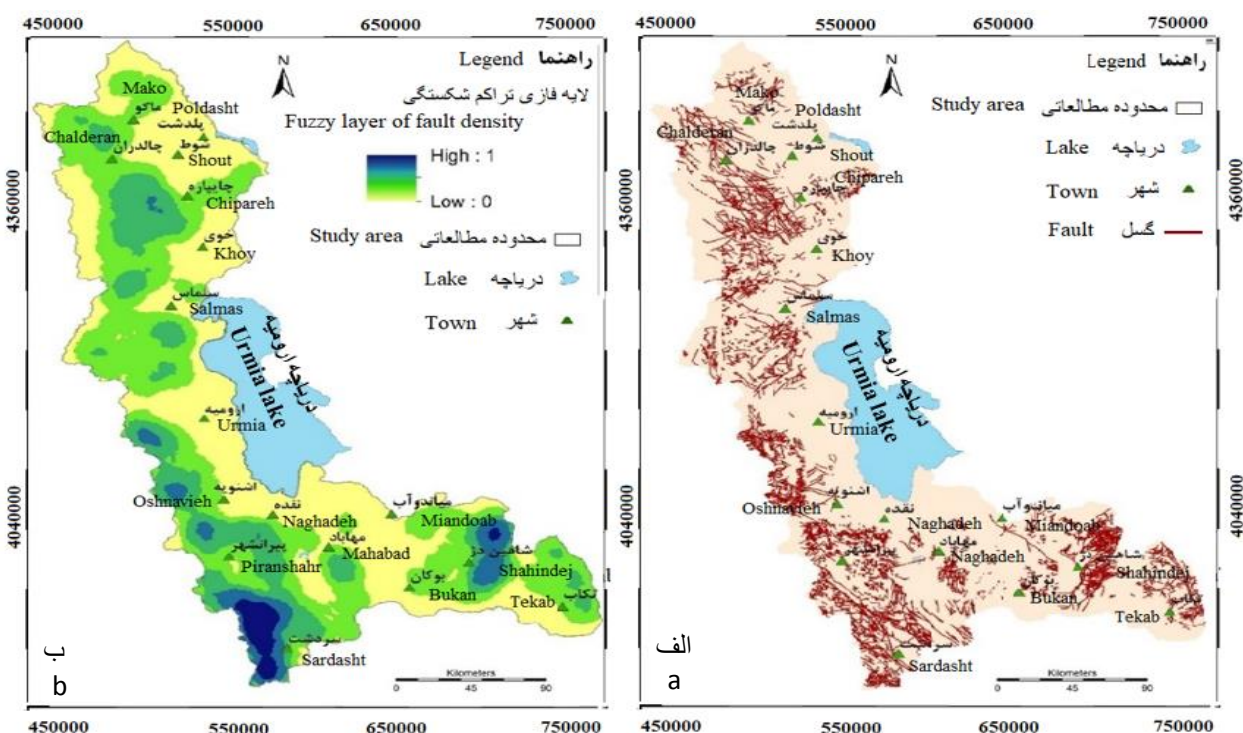
$$NDVI = \left(\frac{NIR - RED}{NIR + RED} \right) \quad (2)$$

لایه تراکم آبراهه: آبراهه‌ها در نقش انتقال رواناب رابطه معکوسی با نفوذپذیری زمین دارند. یعنی با افزایش تراکم آبراهه‌ها امکان نفوذ آب کاهش می‌یابد. برای تهیه مسیرهای آب، ابتدا نقشه‌های DEM منطقه و نقشه‌های رقومی تهیه و با استفاده از تراکم خط (تابع چگالی)، نقشه تراکم آبراهه مطابق شکل ۵ تهیه گردید. در پتانسیل منابع آب زیرزمینی، مناطقی با کم‌ترین تراکم بیش‌ترین پتانسیل را خواهند داشت.

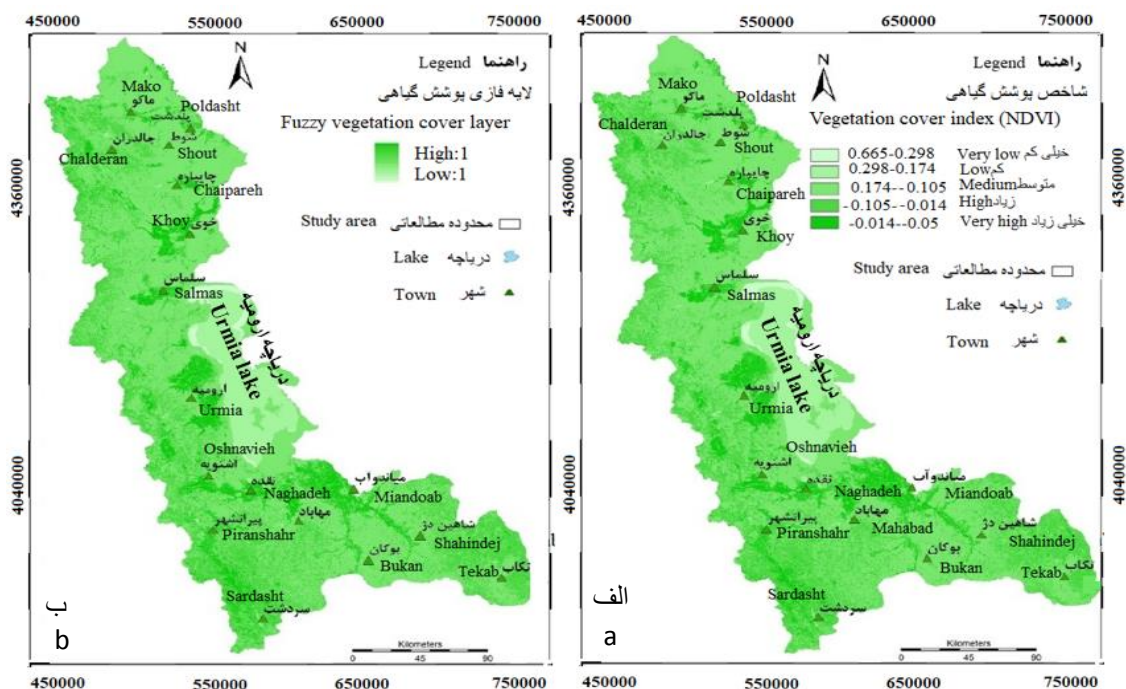
لایه شیب: رواناب‌های سطحی در مناطقی که شیب کمتر و ملایم باشد، بهترین شرایط را جهت نفوذ پیدا می‌کنند. در نتیجه شیب‌های کمتر، تغذیه آب زیرزمینی را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، در مناطقی با شیب زیاد، رواناب سطحی فرصت نفوذ و تغذیه سفره‌های آب زیرزمینی را ندارد. اگرچه عوامل دیگری مانند پوشش گیاهی و نوع سازندها تأثیر قابل توجهی در این روند دارند، اما شیب سطح زمین نیز در نفوذ آب بسیار نقش چشمگیری دارد. پس از تهیه نقشه DEM منطقه، لایه رستری شیب تهیه شد و در مرحله طبقه‌بندی مجدد در محیط نرم‌افزار GIS، بیشترین امتیاز به مناطقی با کمترین شیب داده شد. لازم به ذکر است که شیب دامنه‌ها در استان آذربایجان غربی از ۰ تا ۶۲/۵ درجه متغیر می‌باشد (شکل ۶).



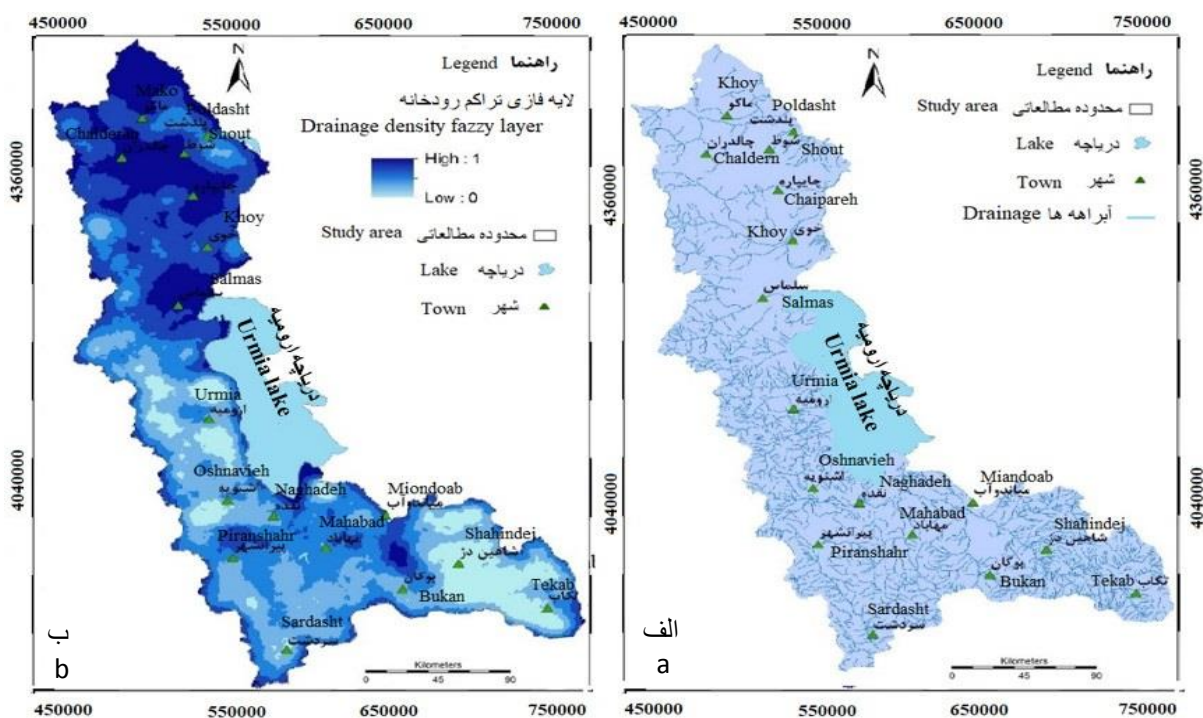
شکل ۲- الف) نقشه زمین شناسی و ب) نقشه فازی واحدهای زمین شناسی
Figure 2- a) Geological map b) Fuzzy map of geological units



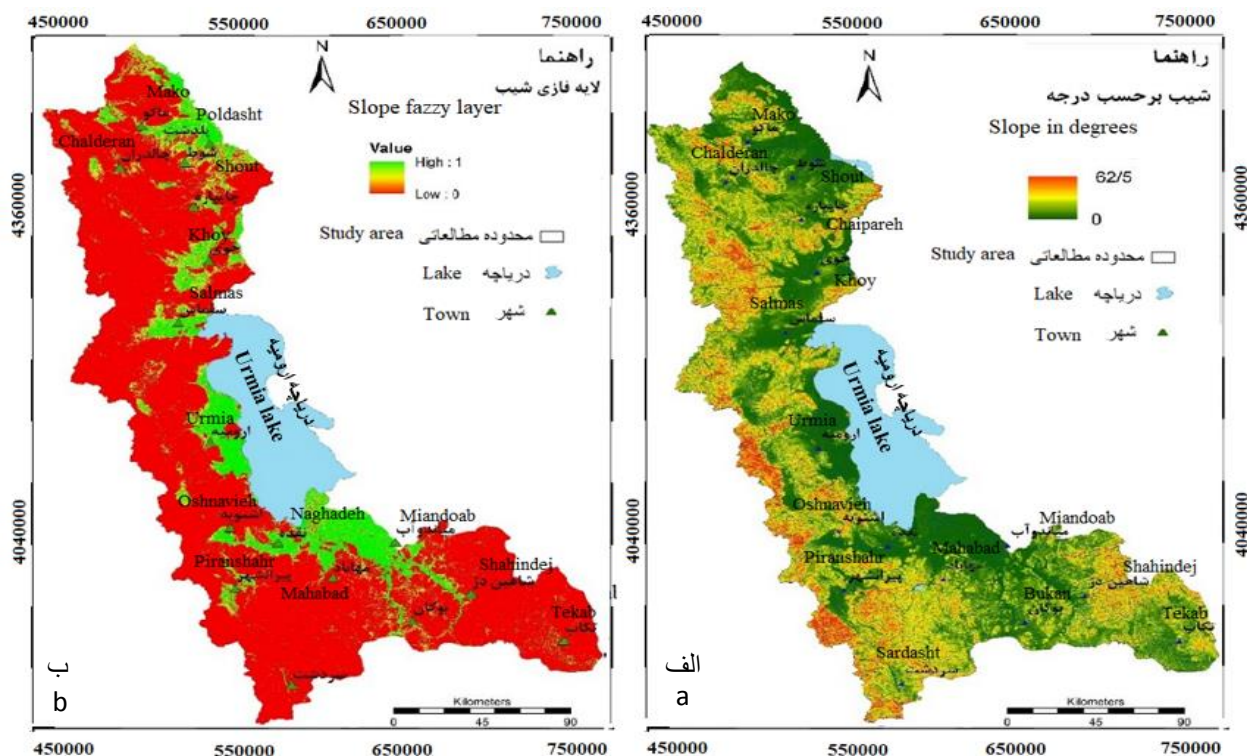
شکل ۳- الف) موقعیت شکستگی ها و ب) نقشه فازی تراکم شکستگی ها
Figure 3- a) Fault location and b) Fuzzy map of fault density



شکل ۴- الف) پراکندگی شاخص پوشش گیاهی و ب) نقشه فازی پوشش گیاهی (NDVI)
Figure 4- a) Distribution of vegetation coverage index and b) Fuzzy vegetation cover map (NDVI)



شکل ۵- الف) پراکندگی آبراهه و ب) نقشه فازی تراکم آبراهه
Figure 5- a) Drainage distribution and b) Fuzzy drainage density map



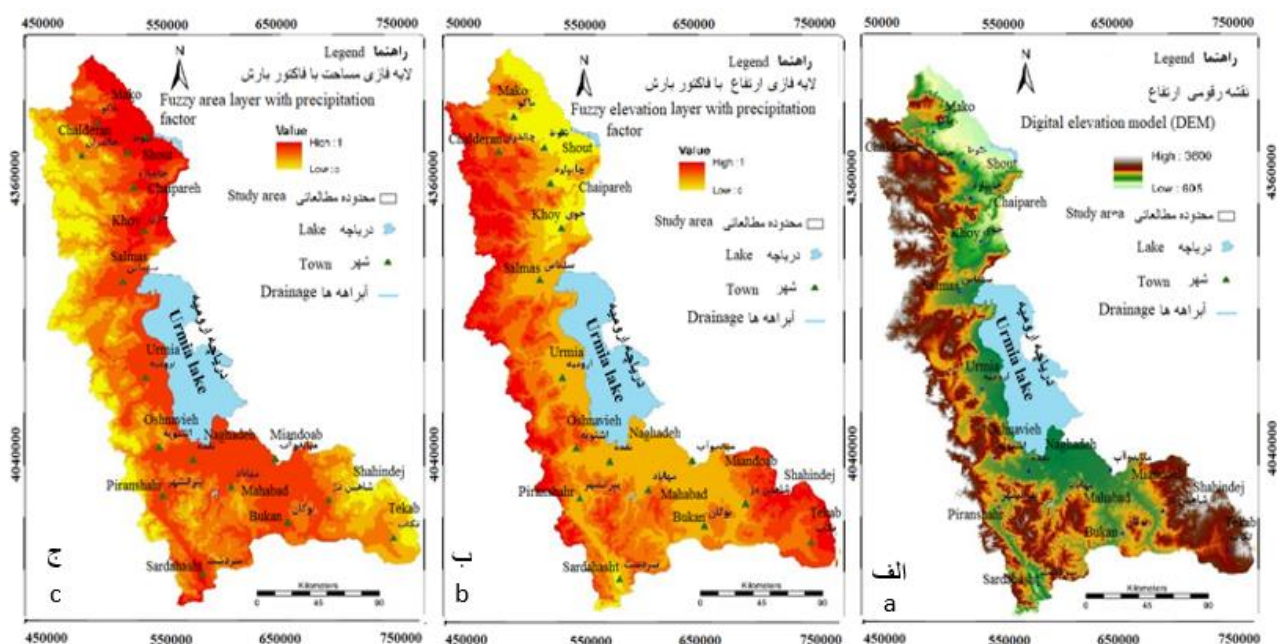
شکل ۶- الف) تغییرات شیب و ب) نقشه فازی شیب
Figure 6- a) Slope variations and b) Fuzzy slope map

ارتفاعی رقومی (DEM) اعمال گردید و نقشه شیب منطقه تهیه شد (شکل ۸). از آنجا که رطوبت و بارش دریافتی استان آذربایجان غربی از سمت غرب (مدیترانه) و شمال (سیبری) می‌باشد و دامنه‌های شرقی و جنوبی تبخیر بیشتری را متحمل می‌شوند، بنابراین در تهیه این لایه بیشترین امتیاز به طبقات شمالی و شمال غربی اختصاص داده شد. لایه شاخص رطوبت اختلاف نرمال (NDMI): برای تهیه این لایه، ابتدا باندهای ۶ (SWIR) و ۷ (NIR) لندست ۸ به محیط نرم افزار Arc GIS فراخوانی گردید و سپس اصلاحات هندسی و رادیومتری بر روی آن‌ها اعمال شد (معادله ۳). سپس یک لایه رستری و نقشه فازی تهیه گردید (شکل ۹). این شاخص عامل بسیار خوبی برای تعیین مناطق مرطوب و خشک می‌باشد که می‌تواند به‌عنوان نشانه‌ای از وجود منابع آب زیرزمینی مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین مقادیر بالای ۰/۱ نشانگر رطوبت زیاد و مقادیر زیر یا نزدیک به ۰-۱ میزان رطوبت کم است.

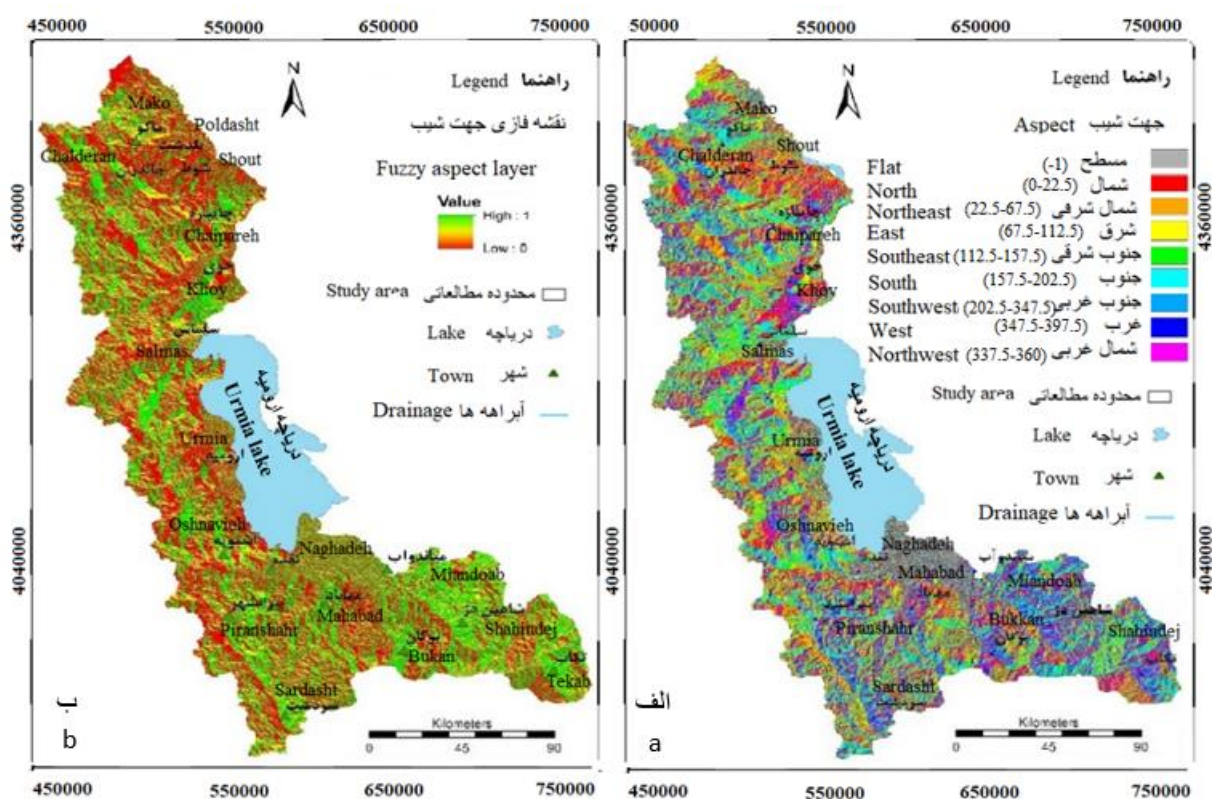
$$NDMI = \frac{NIR - SWIR}{NIR + SWIR} \quad (3)$$

لایه ارتفاع: در این لایه از پارامتر ارتفاع تحت عنوان دو تأثیر متضاد بر منابع آب زیرزمینی استفاده شده است. با افزایش ارتفاع، میزان بارش افزایش و دما کاهش می‌یابد، که باعث باران بیشتر و تبخیر و تعرق پایین می‌شود و به برف موجود اجازه می‌دهد تا در فصول گرم به تدریج ذوب شده و آب‌های زیرزمینی را تغذیه کند. اما پارامتر دیگری که مورد توجه قرار گرفته است، سطح مؤثر بارش است. از طرف دیگر سطح مؤثر بارش و مساحت حوزه آبرگیر با افزایش ارتفاع کاهش می‌یابد. زیرا ارتفاعات کم به دلیل شیب کمتر گسترده‌ترند. بنابراین در این حالت مناطق مرتفع امتیاز کمتری می‌گیرند. برای تهیه لایه ارتفاع از نقشه DEM منطقه استفاده شد؛ سپس، در مرحله طبقه بندی مجدد، بالاترین امتیاز یک بار به ارتفاعات و بار دیگر به مناطق پست داده شد (شکل ۷).

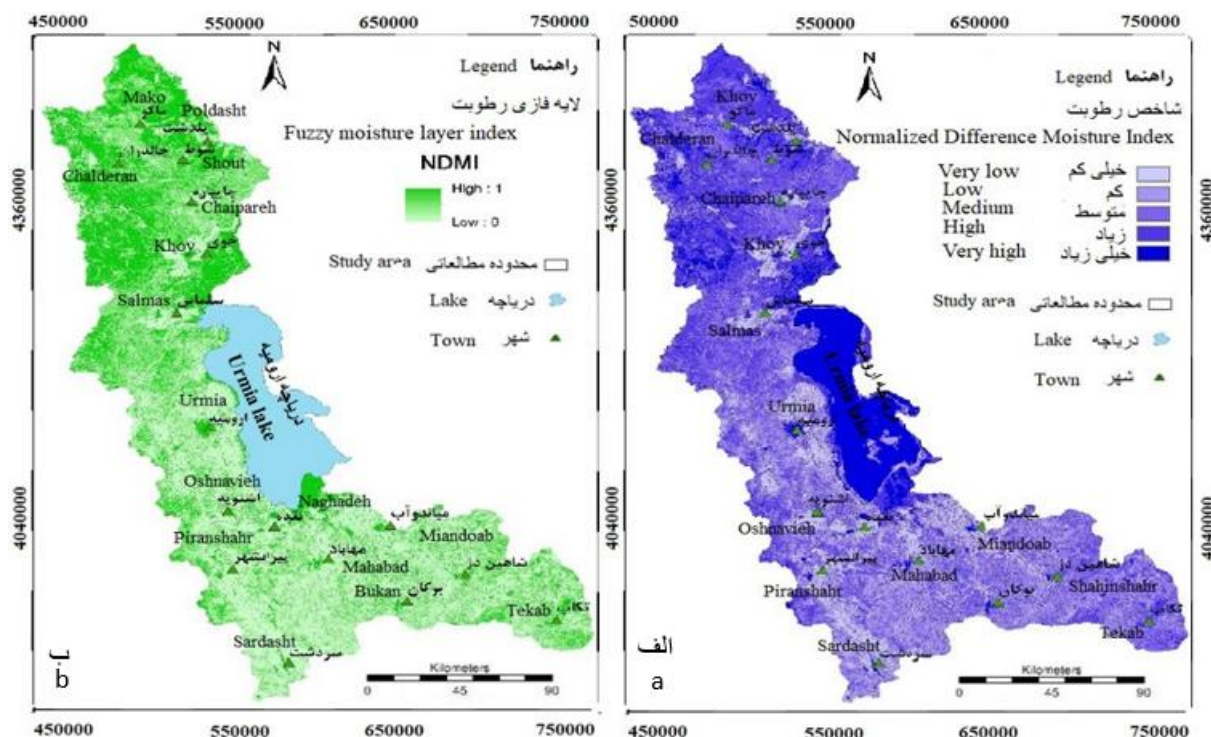
جهت شیب: این عامل در برخی فرایندهای هیدرولوژیکی از جمله تأثیر ذوب شدن برف به دلیل قرار گرفتن در زاویه تابش نور خورشید، تنوع و پوشش گیاهی و قرار گرفتن در جهت توده‌های بارشی، تأثیر قابل توجهی دارد. برای تهیه این لایه، الگوریتم Aspect بر روی مدل



شکل ۷- الف) نقشه رقومی ارتفاعی ب) نقشه فازی ارتفاع با فاکتور بارش ج) نقشه فازی ارتفاع با فاکتور سطح بارش
Figure 7- a) Digital Elevation Map b) Fuzzy Elevation Map with Precipitation Factor c) Fuzzy Elevation Map with precipitation area Factor



شکل ۸- الف) نقشه تغییرات جهت شیب و ب) نقشه فازی جهت شیب
Figure 8- a) Aspect variation map and b) Fuzzy aspect map



شکل ۹- الف) نقشه تغییرات رطوبت و ب) نقشه فازی شاخص رطوبت
Figure 9- a) Moisture variation map and b) Fuzzy moisture index map

نتایج و بحث

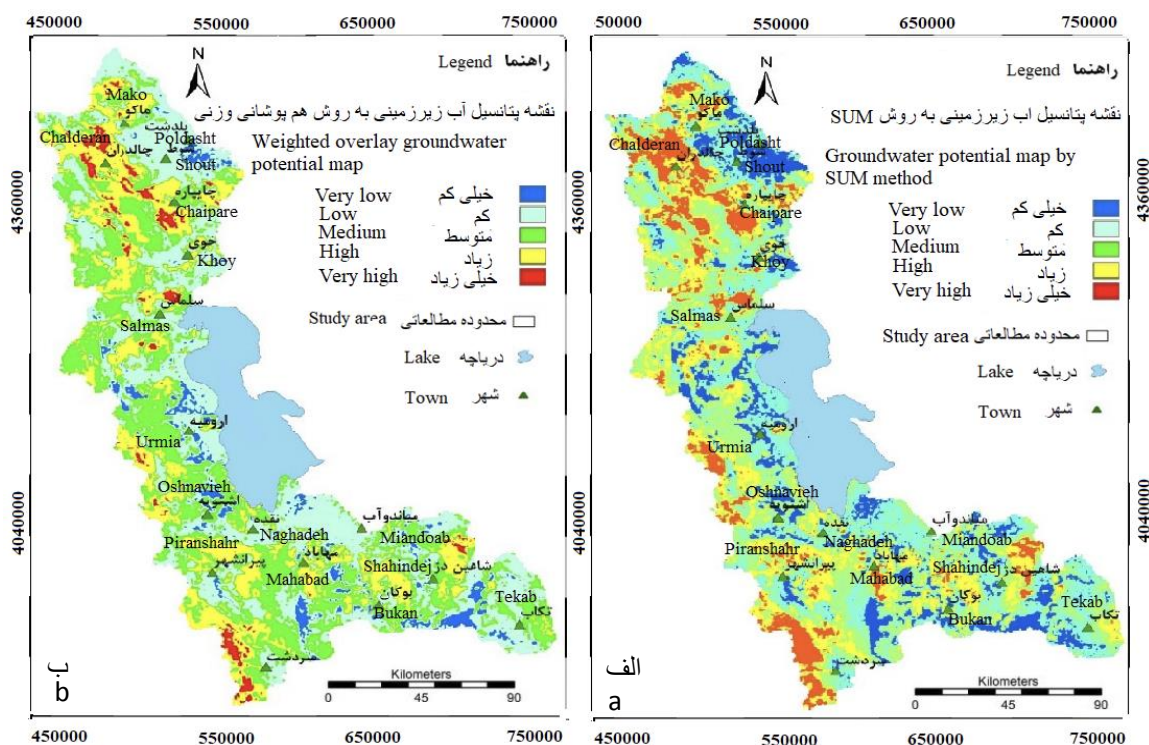
بعد از تهیه لایه‌های اطلاعاتی مورد نظر و دارای اهمیت در پتانسیل یابی آب زیرزمینی در سازند سخت، از روش پتانسیل یابی به روش Weighted Overlay و SUM استفاده شد. در این روش ۹ لایه اطلاعاتی که از قبل تهیه شده بودند، بعد از فازی سازی جهت ارائه نقشه پتانسیل آب زیرزمینی بر اساس وزن‌های ارائه شده در جدول ۱ تلفیق شدند. لازم به ذکر هست که برای ارائه وزن تأثیر هر یک از پارامترها، پرسش‌نامه‌هایی برای اخذ نظر کارشناسی ۱۵ نفر متخصص در حوزه منابع آبی گرفته شد و سپس این وزن‌ها با میانگین‌گیری به هر پارامتر اختصاص داده شد.

در روش همپوشانی وزنی Weighted Overlay بعد از تهیه ۹

لایه فازی، به هر یک از این لایه‌ها بر اساس تأثیری که بر نتایج خواهند داشت، وزن مناسب به صورت درصدی از ۱۰۰ اختصاص داده شد. سپس با تلفیق لایه‌های تهیه شده نقشه نهایی پتانسیل آب زیرزمینی بدست آمد. سپس نقشه حاصل به گروه‌هایی با پتانسیل خیلی کم تا خیلی زیاد تقسیم‌بندی شد که هر گروه به صورت نسبی مناطق را از نظر پتانسیل آب زیرزمینی نشان می‌دهد (شکل ۱۰-الف). در روش SUM بر خلاف روش قبلی، همپوشانی شاخص مقادیر اختصاص یافته به لایه‌های ورودی می‌تواند هر مقداری باشد و نیازی به افزودن به یک مقدار خاص نیست. بنابراین در این روش پس از آماده‌سازی لایه‌های فازی، با توجه به وزن تأثیر هر یک از پارامترها، که در جدول زیر آورده شده است، لایه‌ها تلفیق گردیدند و بر اساس پتانسیل آن‌ها طبقه‌بندی گردید (شکل ۱۰-ب).

جدول ۱- وزن‌دهی معیارها بر اساس روش SUM
Table 1- Weighted parameters based on the SUM method

شیب Slop	تراکم آبراهه Drainage density	پوشش گیاهی Vegetation coverage	تراکم خطواره‌ها Fracture density	لیتولوژی Lithology
4	5	6	7	9
	رطوبت خاک Soil moisture	جهت شیب Aspect	ارتفاع با بارش Elevation with precipitation	ارتفاع با مساحت Elevation with area
	2	2	3	4



شکل ۱۰- نقشه پتانسیل آب زیرزمینی به روش الف (SUM) و ب (Weighted Overlay)
Figure 10- Groundwater potential map using a) SUM method and b) Weighted Overlay

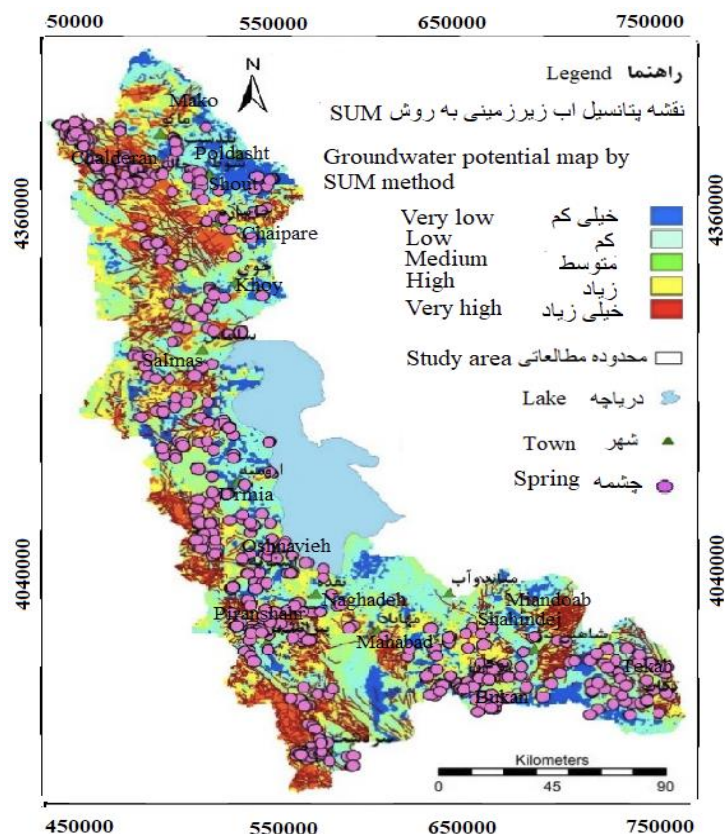
می‌باشد که در شکل ۱۱ و ۱۲ کاملاً مشهود هستند. با بررسی این دو روش، مشخص گردید که روش SUM با بیشترین میزان تطابق، دقت نسبی بیشتری در پتانسیل‌یابی منابع آب زیرزمینی دارد.

نتیجه‌گیری

مطالعات انجام شده نشان داد که مناطق دارای لیتولوژی قابل نفوذ و تخلخل بالا و همچنین دارای تراکم شکستگی بالا از پتانسیل بالایی جهت پیدایش منابع آب زیرزمینی برخوردار هستند. نتیجه این پتانسیل‌یابی در منطقه نشان داد که ۷۵ درصد چشمه‌ها با مناطق دارای پتانسیل زیاد و بسیار زیاد به خوبی تطابق دارند. در این مطالعه نتایج حاصل از تلفیق لایه‌های مؤثر که به روش منطق فازی تهیه شده بودند با دو روش SUM و Weighted Overlay با هم جهت تهیه لایه نهایی پتانسیل کارست تلفیق شدند. نتایج حاصل نشان داد که استان آذربایجان غربی از نظر پتانسیل کارست‌زایی در سطح متوسط قرار دارد. با این حال در برخی مناطق پتانسیل خیلی بیشتر و خیلی کمتر هم قابل مشاهده می‌باشد که مساحت این مناطق در روش SUM بیشتر از روش Weighted Overlay می‌باشد.

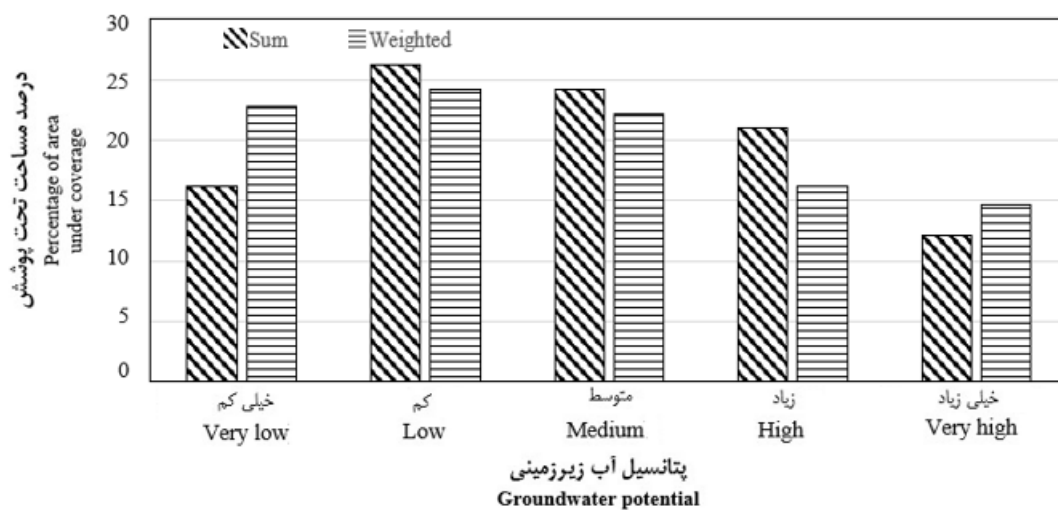
همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، در نقشه تهیه شده با هر دو روش بیشترین مساحت از استان دارای پتانسیل کارست‌زایی متوسط هستند. مناطقی با پتانسیل بالا و خیلی بالا بیشتر نواحی شمالی و جنوبی دشت قابل مشاهده هست. همچنین با مقایسه نقشه‌های حاصل از دو روش ملاحظه می‌شود که مساحت اختصاص یافته به مناطق با پتانسیل خیلی زیاد و خیلی کم در روش SUM بیشتر از روش Weighted Overlay می‌باشد.

در ادامه برای صحت‌سنجی روش‌ها و برای تعیین کارایی هر یک از مدل‌های به کار گرفته شده در پتانسیل‌یابی آب زیرزمینی، موقعیت چشمه‌های موجود در منطقه که می‌تواند شاخص مناسبی برای صحت‌سنجی نتایج بدست آمده باشد، استفاده شد و میزان انطباق موقعیت آن‌ها با مناطق با پتانسیل بالا ارزیابی شد. نتایج نشان داد که در روش SUM، ۳۳/۰۸ درصد و در روش Weighted Overlay ۳۰/۹ درصد پوشش‌دهی چشمه‌ها در منطقه‌بندی بسیار زیاد و زیاد قرار دارند. مناطق با پتانسیل متوسط به ترتیب ۲۴/۲۴ و ۲۲/۱۴ درصد از چشمه‌های منطقه را در بر گرفته است. تفاوت‌ها قابل توجهی که در نقشه‌های حاصل از به کارگیری دو روش متفاوت قابل مشاهده می‌باشد، بیشتر در مناطق بسیار کم به ترتیب با مقادیر ۱۶/۲۴ و ۲۴/۱۳ درصد



شکل ۱۱- همپوشانی چشمه‌های موجود در منطقه با نقشه پتانسیل آب زیرزمینی به روش SUM

Figure 11- Overlay of existing springs in the area with the groundwater potential map using the SUM method



شکل ۱۲- صحت‌سنجی نقشه نهایی به روش SUM

Figure 12- Validation of the final map using the SUM method

روش SUM نتایج قابل قبول تری نسبت به روش دیگر در پتانسیل یابی کارست‌زایی مناطق دارند. پیشنهاد می‌شود برای دقیق تر نمودن نقاط بهره‌برداری مطالعه ژئوفیزیک در مناطق پر پتانسیل صورت گیرد و همچنین پیشنهاد می‌شود مطالعات تکمیلی برای بررسی احتمال فرار آب زیرزمینی از مرزها به سمت کشورهای همسایه صورت گیرد و در صورت اثبات موضوع، تدابیر لازم برای بهره‌برداری از این منابع قبل از خروج از کشور انجام گیرد.

جهت صحت‌سنجی و تعیین قابلیت هر یک از روش‌ها در پتانسیل کارست‌زایی از موقعیت چشمه‌های منطقه استفاده شد. نتایج نشان داد که بر اساس روش اول به ترتیب ۱۶/۲۴، ۲۶/۲۴، ۲۴/۲۴، ۲۰/۹۵ و ۱۲/۱۳ درصد از چشمه‌ها در منطقه با پتانسیل خیلی کم، کم، متوسط، زیاد و خیلی زیاد قرار گرفته‌اند که این درصد مساحت در روش Weighted Overlay به ترتیب به ۲۲/۸۲، ۲۴/۱۳، ۲۲/۱۴، ۱۶/۲۳ و ۱۴/۶۷ تغییر یافته است. با انطباق چشمه‌ها مشخص گردید

References

1. Akbari Jonosh, R., Ghorashi, M., Babaei, H., Nakhaei, M., & Pourkermani, M. (2018). Effect of tectonic structures on karstic water resources exploration Using Fuzzy-AHP Logic, case study of Semnan province renege Bastam. *Scientific Quarterly Journal of Geosciences*, 28(109), 109-120. (In Persian with English abstract) <https://doi.org/10.22071/gsj.2018.80038>
2. Amiri, H., Shafiei, Y., Fakhraei Rad, A., & Kashavarz, H. (2021). Potential identification of groundwater resources using fuzzy logic method (Case study: Darab Fars watershed), *Journal of Geographic Information System and Remote Sensing in Planning*, 12(3), 45-62. (In Persian with English abstract)
3. Andualem, T.G., & Demeke, G.G. (2019). Groundwater potential assessment using GIS and remote sensing: A case study of Guna tana landscape, upper blue Nile Basin, Ethiopia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 24, 100610. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100610>
4. Hassani Pak, A.A. (2011). *Geostatistics*. University of Tehran press. (In Persian with English abstract)
5. Kazemi, R., Shadfar, S., & Bayat, R. (2015). Investigation of the effective elements in water resource exploration of the hard formations, case study: Lar catchment. *Watershed Engineering and Management*, 7(4), 389-401. (In Persian with English abstract) <https://doi.org/10.22092/ijwmse.2015.103085>
6. Mazidi, A., Karam, A., & Koravand Bardpareh, M. (2016). Karst development potential assessment using fuzzy logic (Case study: Sosan and Izeh Plains Watershed). *Quantitative Geomorphological Research*, 18(5), 130-141. (In Persian with English abstract)
7. Moradi, S., Kalantari, N., & Charchi, A. (2016). Karstification potential mapping in northeast of Khuzestan Province, Iran, using fuzzy logic and analytical hierarchy process (AHP) techniques. *Geopersia*, 6(2), 265-282. (In Persian with English abstract)
8. Preeja, K. R., Joseph, S., Thomas, J., & Vijith, H. (2011). Identification of groundwater potential zones of a tropical river basin (Kerala, India) using remote sensing and GIS techniques. *Journal of the Indian Society of Remote Sensing*, 39, 83-94. <https://doi.org/10.1007/s12524-011-0075-5>
9. Seif, A.A., & Kargar, A. (2011). Assessment of groundwater resources potential using analytic hierarchy process and geographic information system, case study: Sirjan Watershed. *Journal of Physical Geography*, 4(12), 75-90. (In Persian with English abstract)
10. Sener, E., Davraz, A., & Ozelik, M. (2005). An integration of GIS and remote sensing in groundwater investigations: a case study in Burdur, Turkey. *Hydrogeology Journal*, 13, 826-834. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0378-5>
11. Sepehripour, A., & Vaezihiir, A. (2021). Exploration of strategic karstic and hard rock groundwater in order to supply drinking water for Miyaneh City in critical water shortage conditions. *Advanced Applied Geology*, 11(2), 332-348. (In Persian with English abstract) <https://doi.org/10.22055/aag.2020.33531.2121>
12. Vaezihiir, A., & Tabarmayeh, M. (2016). Evaluation of potential groundwater resources in fractured rocks using AHP and SAW methods (case study: Almaneh Basin, Marivan, Iran). *Water and Soil*, 30(5), 1461-1477. (In Persian with English abstract) <https://doi.org/10.22067/jsw.v0i0.46758>
13. Yousefi, M., & Carranza, E.J.M. (2015). Fuzzification of continuous-value spatial evidence for mineral prospectivity mapping. *Computers & Geosciences*, 74, 97-109. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2014.10.014>
14. Zarvash, N., Vaezihiir, A., & Karimi, H. (2014). Assessment of karst development potential in the Kabirkuh valley in Ilam province. Second National Water Crisis Conference (Climate Change, Water, and Environment), Shahrekord. (In Persian with English abstract)

Investigating Lead Adsorption Behavior in the Presence of Carbon Dot (Kinetic, Isotherm and Thermodynamics)

J. Sadeghi¹, A. Lakzian^{2*}, A. Halajnia³, M. Alikhani Moghaddam⁴

1, 2 and 3- Ph.D. Student, Professor and Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, respectively.

(* - Corresponding Author Email: lakzian@um.ac.ir)

4- Graduated with a Ph.D. in Chemistry, Payam Noor University

Received: 11-11-2023
Revised: 04-02-2024
Accepted: 18-02-2024
Available Online: 21-05-2024

How to cite this article:

Sadeghi, J., Lakzian, A., Halajnia, A., & Alikhani Moghaddam, M. (2024). Investigating lead adsorption behavior in presence of carbon dot (kinetic, isotherm and thermodynamics). *Journal of Water and Soil*, 38(3), 351-365. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.85220.1357>

Introduction

The rapid growth of technology, industry, and development of cities has led to an increase in heavy metal pollution in freshwater sources and greywater across the world. The use of different adsorbents in order to remove some heavy metals from aquatic environments is a topic that has been addressed many times in different studies. However, the use of inexpensive absorbents with high adsorption capacity and high efficiency is the priority of many researchers especially when they are discussing the removal of heavy metals from the aquatic environment. Nanomaterials by having exceptional properties such as high efficiency of adsorption, high specific surface area, and fast adsorption can be used to remove metal pollutants from aquatic environments. Carbon dot (CD), among various nanomaterials (carbon-based nanomaterials (CNM), including carbon nanotubes (CNTs), graphene) are suitable adsorbents for heavy metals removal due to their specific surface area and many binding sites. Carbon dots are nanoparticles that lack a specific dimension and fall under the category of carbon nanomaterials, measuring over 10 nm in size. They possess various qualities, including being environmentally friendly, simple to create, highly compatible with living organisms, stable, and capable of switching emission on and off based on the excitation wavelength. Additionally, they can be customized for specific uses due to their high carbon content, which can reach up to 99.9%. These characteristics have generated significant interest among researchers in various fields. In this study, the influence of the fungal carbon dots on the adsorption capacity and kinetics, isotherms, and thermodynamics of lead was investigated.

Materials and Methods

Alternaria alternata provided by the Department of Plant Protection at Ferdowsi university of Mashhad. It was recultured and fungal exopolysaccharide was extracted and then was converted into carbon dot using the hydrothermal method. Fungal exopolysaccharide autoclaved in a Teflon container at a temperature of 200 °C. Lead adsorption of synthesized fungal carbon dots was investigated. Lead adsorption tests by fungal carbon dots were performed in laboratory conditions. Lead concentrations (100, 200, 300, 400, 500, 750 and 1000 mg L⁻¹), contact time (5, 10, 15, 20, 25, 30 and 60 minutes), pH (2, 4, 6, 7, 8, 9, 10 and 11), amount of carbon dots (nanosorbent) (50, 100, 200, 300, 400, 500, 750 and 1000 mg), ionic strength of the solution (0.1, 0.01 and 0.001 M potassium chloride) and solution temperature (25, 30, 35, 40 and 45 °C) was considered for kinetic tests. The data obtained from the kinetic tests were fitted using non-linear regression analysis using Statistica 7.0 software with the kinetic models of intraparticle diffusion, Lagergren (pseudo-first order) and pseudo-second-order. Thermodynamic results were calculated from the data of lead adsorption isotherms at temperatures of 25, 35 and 45 °C. Thermodynamic parameters to analyze the



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.85220.1357>

effect of temperature on metal adsorption, such as free energy change, enthalpy change and entropy change, were estimated using thermodynamic equations.

Results and Discussion

The initial lead concentration had a great effect on the adsorption rate it by carbon dot, and the highest and lowest percentage of lead adsorption with values of 90.65 and 44.2% were observed in two concentrations of 300 and 1000 mg L⁻¹ of lead, respectively. With the increase of pH up to 8, the amount of lead adsorption by fungal carbon dot increased significantly. However, with further increase in pH, this trend was reversed and the amount of adsorption decreased. The results showed that lead adsorption by carbon dot increased with the decrease of potassium chloride molarity. By increasing the amount of carbon dot in the solution, the amount of lead adsorption increased, and the highest adsorption was observed at the concentration of 300 mg L⁻¹ of carbon dot. The results of the experiment also showed that with increase in temperature, the adsorption rate increased at first and then decreased. Based on these results, as the contact time between the absorbent and lead increased, the amount of adsorption by the carbon dots also increased. The maximum adsorption was observed at 25 minutes, which was considered the equilibrium time. As shown in the results, the pseudo-second-order model shows the kinetics of Pb adsorption better than the two pseudo-first-order models and intraparticle diffusion. In this model, R² values are between 0.9989 and 0.9994, and Q_e is almost equal to the equilibrium value. According to these results, the decrease of values ΔG° with the increase in temperature means that the adsorption of lead increases with the increase in temperature, which shows that the adsorption process is more favorable with the increase in temperature, or in other words, it is a spontaneous reaction. Also, the positivity of the reaction enthalpy value (ΔH°) shows the endothermic nature of the adsorption process. The positivity of the entropy value (ΔS°) indicates the increase of disorder of the system between the adsorbent material and the solution during the process of lead adsorption by the carbon dot.

Conclusion

In total, the results showed that the carbon dot is a very good absorbent for removing lead from the water environment. In the experimental condition when the initial concentration of lead was 300 mg L⁻¹, temperature was 25 °C, adsorbent concentration was 0.3 g L⁻¹, reaction time was 25 minutes, and pH 8, the amount of lead adsorption increased significantly. It seems that fungal carbon dot is a safe and relatively cheap adsorbent and suitable for removing lead metal from the solution environment.

Keywords: Exopolysaccharide, Heavy metal, Nano-absorbent, Surface adsorption

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۵۱-۳۶۵

بررسی رفتار جذب سرب در حضور کربن دات: سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک

جلال صادقی^۱ - امیر لکزیان^{۲*} - اکرم حلاج نیا^۳ - مینا علیخانی مقدم^۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۹

چکیده

استفاده از جاذب‌های مختلف به منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی موضوعی است که به فراوانی در مطالعات مختلف به آن پرداخته شده است. با این وجود همچنان استفاده از جاذب‌های ارزان با قابلیت جذب بالا؛ از جمله موضوعاتی است که در بحث حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مطرح می‌باشد. در این مطالعه به بررسی تأثیر کربن دات قارچی بر سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک جذب سرب پرداخته شد. بدین صورت که پس از کشت قارچ *Alternaria alternata*، اگزوپلی ساکارید این قارچ استخراج و با استفاده از روش هیدروترمال و به کمک اتوکلاو با پوشش تفلون در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت به کربن دات تبدیل شد. در ادامه جذب سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک جذب سرب توسط این نانو جاذب بررسی شد. در این آزمایش ۷ سطح غلظت سرب (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر)، ۷ زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه)، ۸ سطح pH (۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱)، ۸ غلظت نانوجاذب (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر)، ۳ قدرت یونی محلول (۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم) و ۵ نوع دمای محلول (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سلسیوس) بررسی شد. نتایج نشان داد که حداکثر میزان جذب سرب توسط این جاذب ۱۳/۵۹ میلی گرم بر گرم بود. از میان مدل‌های سینتیک جذب انتخاب شده (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای)، داده‌ها به خوبی توسط مدل شبه مرتبه دوم با $R^2 = ۰/۹۹$ و $RMSE = ۰/۰۶۴$ توصیف شد. معادله لنگمویر بهترین برازش را برای هم‌دما جذب سرب در این مطالعه نشان داد که بیانگر جذب تک لایه‌ای و همگن سرب توسط جاذب مورد مطالعه بود. مقادیر مثبت ΔH° (۱۳/۳ kJ mol⁻¹) و ΔS (۷۰/۳۴ J mol⁻¹ K⁻¹) نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش و افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طول جذب سرب توسط کربن دات قارچی بود. مقادیر منفی ΔG نیز نشان‌دهنده خود به خودی بودن واکنش جذب بود.

واژه‌های کلیدی: اگزوپلی ساکارید، جذب، فلز سنگین، نانو جاذب

مقدمه

(*al.*, 2020; Vesali-Naseh et al., 2016). از میان روش‌های حذف این فلزات از محیط، امیدوارکننده‌ترین تکنیک‌ها مبتنی بر رسوب شیمیایی، استخراج با حلال، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، حذف الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، جذب سطحی و غیره می‌باشند (*Bassyouni et al.*, 2020; *Burakov et al.*, 2018; *Sadegh et al.*, 2016). هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و معایب خاصی شامل هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیات، تولید زباله‌های ثانویه سمی، سهولت اجرا، انتخاب‌پذیری، عملکرد متفاوت در طیف وسیعی از

فلزات سنگین، با چگالی بیشتر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، به دلیل سمیت و سرطان‌زا بودن، خطرات زیادی را برای اکوسیستم دارند (*Li et al.*, 2017). تجزیه زیستی فلزات سنگینی غیرممکن بوده و بنابراین زمان ماندگاری طولانی‌تری در محیط‌زیست دارند. این فلزات در زنجیره غذایی تجمع یافته و متعاقباً مشکلات جدی برای سلامت انسان، رشد گیاهان و زیستگاه حیوانات ایجاد می‌کنند (*Dehghani et*

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی دکتری، استاد و دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(Email: lakzian@um.ac.ir)

(*)- نویسنده مسئول:

۴- فارغ‌التحصیل دکتری شیمی، دانشگاه پیام نور

عنوان مثال گزارش شده که حضور N-CD ها می‌توانند ۳۷٪ از کادمیم و ۷۵٪ از یون سرب را از محلول آبی جذب کنند (Sabet & Mahdavi, 2019). در مطالعه دیگری از کامپوزیت CQDs/ZnAl-LDH به منظور حذف کادمیم استفاده و گزارش شده که بیشترین میزان جذب، ۲۰ دقیقه پس از جذب به مقدار ۱۲/۶ میلی گرم بر گرم بوده است (Rahmanian et al., 2018). همچنین این پژوهشگران بیان داشتند که معادله شبه مرتبه دوم بهترین برازش را برای داده‌های سینتیکی و دو مدل لنگمویر و نفوذ دورن دره‌ای نیز بهترین مدل‌ها در بحث هم‌دماهای جذب بوده است.

با توجه به نقش نوع و قیمت جاذب در فرآیند جذب و حذف فلزات سنگین و از طرف دیگر کمبود مطالعات در زمینه نقش کربن‌دات به عنوان جاذب فلزات سنگین، این مطالعه با هدف تولید و شناسایی کربن‌دات به‌عنوان یک نانو کربن ارزان قیمت بر پایه اگزوپلی‌ساکارید قارچ آلترناریا بررسی تأثیر این کربن‌دات بر سینتیک، هم‌دمای و مطالعات ترمودینامیکی جذب سرب در محیط آبی طراحی و اجرا شد.

مواد و روش‌ها

تولید و استخراج اگزوپلی‌ساکارید قارچ

قارچ *Alternaria alternata* از گروه گیاه‌پزشکی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه و روی محیط کشت PDA کشت و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس گرماگذاری شد. زیست‌توده قارچی در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری، هر کدام با ۱۰۰ میلی‌لیتر محیط کشت (گلوکز، ۴۰، عصاره مخمر، ۱/۰، پپتون، ۵/۰، KH_2PO_4 و $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، ۵/۰ گرم در لیتر) قرار داده شد و نمونه‌ها برای مدت زمان ۱۰ روز در ۲۸ درجه سلسیوس و ۱۲۰ دور در دقیقه گرماگذاری شدند. در نهایت، اگزوپلی‌ساکارید تولید شده توسط اتانول استخراج شد (Dubois et al., 1956).

تهیه کربن‌دات

کربن‌دات از اگزوپلی‌ساکارید استخراج شده با استفاده از روش کربنیزاسیون هیدروترمال یک مرحله‌ای سنتز شد (Lin et al., 2018). بدین منظور اگزوپلی‌ساکارید قارچی در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه (غلظت نهایی ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) حل شد. این محلول به اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلون منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس نگهداری شد. محلول قهوه‌ای تیره به‌دست‌آمده را تا دمای اتاق سرد کرده و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. مایع رویی از فیلتر ۰/۲۲ میکرونی عبور داده

پارامترهای خاص (مانند pH)، مدت زمان، کارایی و توانایی حذف غلظت‌های پایین آلاینده‌های هدف می‌باشند. با این حال روش جذب سطحی به دلیل کارایی و اثربخشی بالا در حذف یون‌های فلزات سنگین از آب حتی در غلظت‌های کم، در دسترس بودن جاذب‌ها و سهولت در اجرا باعث شده که این روش نسبت به سایر روش‌های مرسوم برتری داشته باشد (Mobasherpour et al., 2012).

جاذب‌های معمولی مختلفی مانند کربن فعال و همچنین ترکیبات دیگری مانند هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی، بنتونیت و ژئولیت برای حذف یون‌های فلزی مانند سرب استفاده شده‌اند (Bhattacharyya & Gupta, 2006; Pacheco et al., 2006). اخیراً، نانوتکنولوژی به یک فناوری نوظهور برای کاربردهای مختلف و همچنین تصفیه آب تبدیل شده است. دارا بودن خواصی استثنایی مانند راندمان بالای جذب، سطح ویژه بالا، سرعت جذب سریع باعث شده که همواره کاربرد این ترکیبات در فرآیندهای تصفیه آب افزایش یابد (Abd Rani et al., 2020). در میان نانو مواد مختلف، نانو مواد مبتنی بر کربن^۱ (CNM)، از جمله نانولوله‌های کربنی^۲ (CNTs)، گرافن^۳، کربن‌دات^۴ (CD) و غیره به دلیل سطح خاص و مکان‌های اتصال زیاد، جاذب‌های مناسبی برای حذف فلزات سنگین هستند (Cao & Li, 2014; Yusuf et al., 2015). کربن‌دات‌ها (CD) نانو ذرات بدون بعد هستند که با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر به‌عنوان جدیدترین دسته نانو ذرات فلورسانس در نظر گرفته می‌شوند. این نانو کربن‌ها به‌طور مشخص از کربن، اکسیژن و نیتروژن تشکیل شده‌اند و عمدتاً آمورف تا نانوبلور با مخلوطی از شبکه‌های کربنی sp^2/sp^3 هستند (Yahaya Pudza et al., 2020). به‌طور کلی، سطح و قطبیت مواد جاذب دو عامل اصلی در فرآیند جذب هستند. با توجه به این اصل، کربن‌دات‌ها به دلیل مساحت سطح بزرگشان که می‌تواند تا ۱۶۹۰ متر مربع در گرم باشد، تاکنون به‌طور گسترده در مطالعه جذب استفاده شده‌اند (Ren et al., 2019). دلیل دیگر استفاده از این ترکیبات به‌عنوان جاذب را می‌توان به وجود مقادیر زیاد گروه‌های عاملی و بخش‌های قطبی مختلف بر روی سطوح کربن‌دات، مرتبط دانست که می‌تواند آن‌ها را به‌عنوان یک جاذب کارآمد در حذف مواد سمی از فاضلاب تبدیل نماید. گروه‌های عاملی مختلف مانند گروه‌های آمین و کربوکسیل، می‌توانند به‌عنوان مکان‌های فعال برای اتصال یون‌های فلزی از طریق جاذبه الکترواستاتیکی و برهم‌کنش‌های انباشتگی $\pi-\pi$ عمل کنند (Huang et al., 2017; Zhang et al., 2017).

با این وجود تعداد گزارشات در زمینه بررسی تأثیر کربن‌دات‌ها در جذب فلزات سنگین به فراوانی مطالعه در مورد نانو لوله‌های کربنی نبوده و محدود می‌باشد. در این بین مطالعاتی نیز صورت گرفته که به

($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$) می‌باشند.

در بررسی هم‌دمای جذب، غلظت نانوجاذب (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، pH اولیه ۸، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد.

مدل‌های هم‌دما جذب لنگمویر، فروندلیچ و تمکین

مدل هم‌دما لنگمویر با استفاده از رابطه ۴ به‌دست آمد.

$$q_e = \frac{q_{\max} C_e K_L}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

مقدار $q_{\max}$ و K_L که به‌ترتیب به‌عنوان ظرفیت جذب تعادلی و ثابت تعادل واکنش جذب شناخته می‌شوند؛ از شیب و عرض از مبدا نمودار C_e/q_e با تابع C_e به‌دست آمدند (Langmuir, 1916).

مدل هم‌دما فروندلیچ نیز از رابطه ۵ به‌دست می‌آید.

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (5)$$

K_F و n ثابت‌های تجربی این مدل هستند. n و K_F به‌ترتیب از شیب و عرض از مبدا رابطه $\ln q_e$ و $\ln C_e$ به‌دست آمد (Freundlich, 1906).

مدل هم‌دما تمکین نیز از رابطه ۶ به‌دست آمد.

$$q_e = B (\ln K_T C_e) \quad (6)$$

که در این معادله B گرمای جذب (بدون بعد) و K_T ثابت پیوند (g^{-1}) می‌باشند.

در بررسی تأثیر غلظت آلاینده (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، زمان تماس ۲۵ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. در بررسی تأثیر pH (۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱)، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از منبع کلرید سرب و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. در بخش بررسی قدرت یونی محلول (۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۵ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. و در نهایت در بررسی تأثیر دمای محلول (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سلسیوس)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، زمان تماس ۲۵ دقیقه و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. تنظیم pH توسط هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار انجام شد. تمامی نمونه‌ها پس از آماده‌سازی بر روی شیکر با ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفته و سپس با سانتریفوژ (به‌مدت ۱۵ دقیقه با

شد و برای آزمایش‌های بعدی توسط فریزدرای خشک شده و به رنگ قهوه‌ای و پودری تبدیل و در سایر آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. طیف مادون قرمز با تهیه قرص KBr توسط دستگاه FT-IR 8400 SHIMADZU در ناحیه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت گردید. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) ساخت شرکت ZEISS برای بررسی مورفولوژی کربن دات استفاده شد. پتانسیل زتا با استفاده از آنالایزر زتا (شرکت زتاسایزر مالورن) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری درصد عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن از دستگاه آنالیز عنصری (CHN) مدل Thermo Finnigan Flash 1112EA استفاده شد.

آزمایشات جذب سرب

آزمایش‌های جذب سرب توسط کربن دات قارچی در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. در بررسی سینتیک جذب هفت زمان شامل (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه) بررسی شد. در این آزمایش غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH اولیه ۸، دما ۲۵ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک کلرید سرب و حجم نهایی محلول ۱۰ میلی‌لیتر بود.

داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون‌های سینتیکی با استفاده از تحلیل رگرسیون غیرخطی با استفاده از نرم‌افزار Statistica 7.0 با مدل‌های سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش شدند. این مدل‌های سینتیکی به‌دلیل کاربرد گسترده و پذیرش در مطالعات حذف فلزات سنگین در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. محاسبات شبه مرتبه اول که به‌عنوان مدل لاگ‌گرن نیز شناخته می‌شود، از رابطه ۱ به‌دست آمد (Lagergren, 1898).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

که در آن، k_1 ثابت سرعت لاگ‌گرن (min^{-1})، q_t مقدار یون‌های جذب شده در زمان (t)، به ازای وزن جاذب (mg g^{-1}) و q_e مقدار یون‌های جذب شده در زمان تعادل (mg g^{-1}) است.

مدل شبه مرتبه دوم بر این فرض استوار است که مرحله محدودکننده سرعت ممکن است جذب شیمیایی باشد (Ho et al., 2000). از طرف دیگر، مدل شبه مرتبه دوم به‌صورت رابطه ۲ بیان شد.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

که در آن، q_t ، q_e و k_2 به‌ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان t (mg g^{-1})، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg g^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) و زمان (min) می‌باشد.

مدل نفوذ درون ذره‌ای نیز از رابطه ۳ به‌دست آمد.

$$q_t = k_D t^{1/2} + C \quad (3)$$

که در آن، C عرض از مبدا و k_D ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای

در نهایت رسم نمودارها توسط نرم افزار Excel انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری کربن‌دات تهیه شده

طیف FT-IR کربن‌دات تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های ثبت شده در نواحی 3410 cm^{-1} ، 2950 cm^{-1} و 1690 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل ($\nu\text{ OH}$)، ارتعاشات کششی آمین ($\nu\text{ NH}_2$) و ارتعاشات کششی متیلن ($\nu\text{ CH}_2$) است (Yahaya Pudza et al., 2020). علاوه بر این پیک‌های 1690 cm^{-1} و 1590 cm^{-1} به ترتیب وجود گروه‌های عاملی $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$ را تأیید می‌کنند (Atchudan et al., 2020). پیک‌های مشاهده شده در نواحی 1080 cm^{-1} و 1040 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های اپوکسی ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) مربوط است (Liu et al., 2014). محتوای کربن، هیدروژن و نیتروژن در کربن‌دات آماده شده به ترتیب ۱۶/۹۹، ۲/۴۹ و ۸/۷۹ درصد با استفاده از آنالیز عنصری (CHN) به دست آمد.

تصویر FESEM (شکل ۲ا) نشان‌دهنده ساختار متخلخل کربنی است (Pal et al., 2019). تصویر TEM به دست آمده از کربن‌دات (شکل ۲ب) به خوبی تشکیل نانو ذرات کربن‌داتی با اندازه ذرات تقریباً ۴ نانومتر و بدون تجمع را تأیید می‌کند (He et al., 2022).

سرعت 13000 دور در دقیقه) محلول رویی از بخش جامد جدا شده و غلظت سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شدند. مقدار جذب تعادلی (q_e) در هر نمونه با استفاده از رابطه ۷ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (7)$$

که در آن، q_e ، C_0 ، C_e ، V و M به ترتیب نشان‌دهنده مقدار جذب تعادلی (mg g^{-1})، غلظت اولیه (mg L^{-1})، غلظت تعادلی (mg L^{-1})، حجم نمونه (L) و وزن نمونه (g) می‌باشند.

کارایی جذب (SE) سرب در نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۸ محاسبه شد.

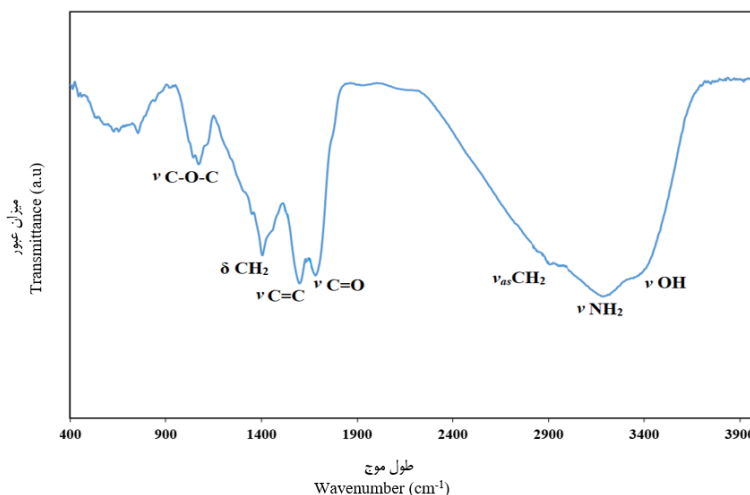
$$SE(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

مطالعات ترمودینامیک جذب سرب

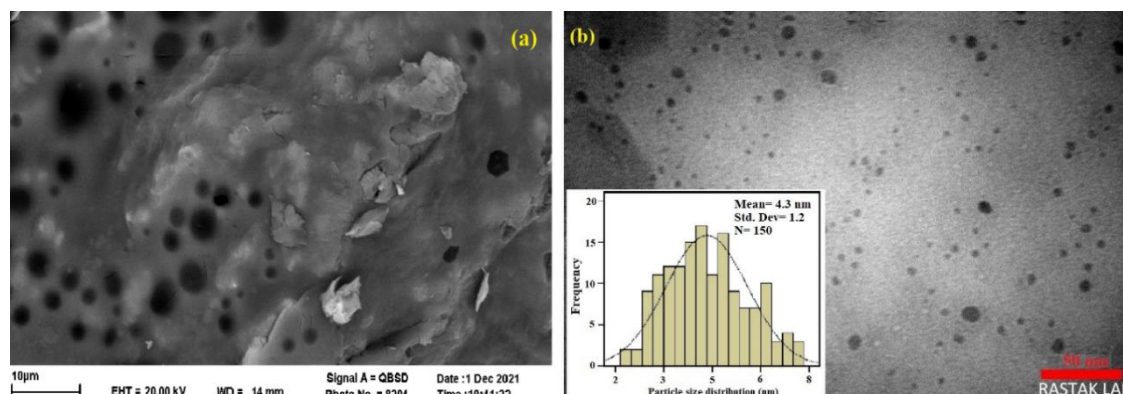
پارامترهای ترمودینامیکی از داده‌های هم‌دمای جذب سرب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس محاسبه شدند. این پارامترها شامل تغییر انرژی آزاد (ΔG°) (kJ mol^{-1})، تغییر آنتالپی (ΔH) (kJ/mol) و تغییر آنتروپی (ΔS) ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) با استفاده از معادله ۹ برآورد شدند (Acemioğlu, 2004; Sharma et al., 2017).

$$K_d = q_e / C_e \quad (9)$$

که در آن، K_d (L g^{-1}) ثابت تعادل است.



شکل ۱- طیف FT-IR کربن‌دات
Figure 1- FTIR spectrum of fungal carbon dot

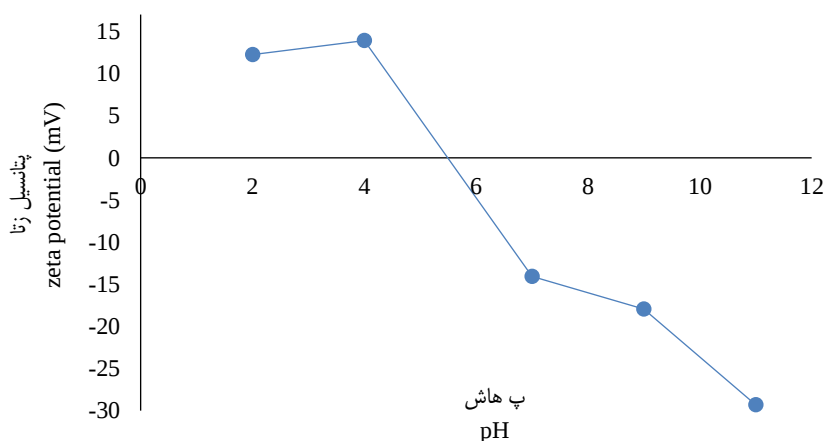


شکل ۲- تصاویر FESEM (a) و TEM و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات (b) کربن دات
Figure 2- FESEM (a) and TEM and particle size distribution histogram (b) images of fungi carbon dot

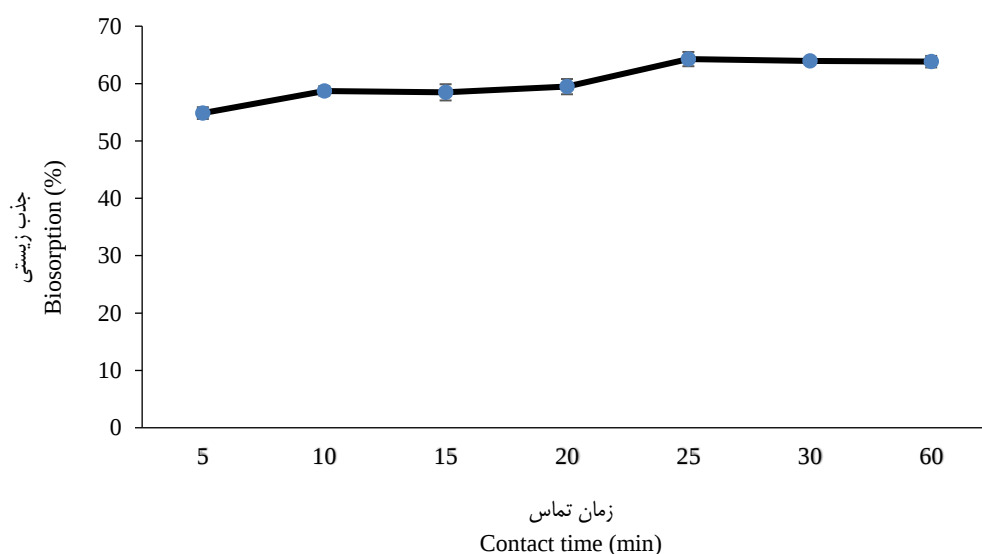
تأثیر زمان

نتایج تأثیر زمان‌های مورد مطالعه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بر جذب سرب در شکل ۴ را نشان داده شده است. بر اساس این نتایج با افزایش زمان تماس جاذب با سرب میزان جذب توسط کربن دات افزایش داشته که در زمان ۲۵ دقیقه بیشترین میزان جذب بوده و این زمان به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده و در سایر بخش‌های آزمایشی از این زمان به عنوان زمان تماس نمونه‌ها استفاده شد. در زمان‌های پس از ۲۵ دقیقه، میزان جذب تغییرات قابل توجهی نداشته است. علاوه بر این، سرعت جذب بالاتر یون‌های سرب در زمان‌های اولیه آزمایش به بیشتر بودن مکان‌های فعال جذب و ثبات آن در ادامه به حداکثر رسیدن توان جاذب نسبت داده شده است (Chandraiah, 2016).

بار سطحی کربن دات در pHهای مختلف (۲-۱۱) اندازه‌گیری شد (شکل ۳). کربن دات تهیه شده به دلیل وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلات یا هیدروکسیل در سطح خود دارای بار منفی در ۱۱- pH=۷ بود. در pH قلیایی (بالاتر از ۷)، پتانسیل زتا بسیار منفی باقی ماند که نشان‌دهنده وجود آنیون‌های پایدار است. با این حال، با کاهش pH به کمتر از ۷ (ناحیه اسیدی)، پتانسیل زتا به تدریج کاهش یافت تا زمانی که در pH ۵/۷ رسید که به عنوان بار نقطه صفر نیز شناخته می‌شود. این پدیده زمانی رخ می‌دهد که پتانسیل از منفی به مثبت (یا برعکس) تغییر کند (Yahaya Pudza et al., 2020). مثبت بودن پتانسیل زتا در pH=۲-۴ نشان‌دهنده وجود بار مثبت در ساختار کربن دات است.



شکل ۳- تغییرات بار سطحی کربن دات در pHهای مختلف
Figure 3- Changes in the surface charge of carbon dot at different pH



شکل ۴- تأثیر زمان واکنش بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)

Figure 4- The effect of contact time on lead absorption (25°C, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

جدول ۱- مقادیر پارامترهای سه معادله سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای

Table 1- The parameter values of the three pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion equations

شبه مرتبه اول Pseudo-first-order	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (L min ⁻¹)	R^2	RMSE
	25	0.81	0.0047	0.699	0.820
شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	RMSE
	25	1.73	0.71	0.9989	0.064
پخشیدگی درون ذره‌ای Intraparticle diffusion	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	C	K_D (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2	RMSE
	25	-0.4297	3.115	0.615	0.051

تأثیر غلظت اولیه

غلظت اولیه سرب در محلول بر میزان جذب این عنصر توسط کربن‌دات تأثیر قابل توجهی داشت و با افزایش غلظت اولیه تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان جذب افزایش و سپس تا غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت (شکل ۵). بیشترین و کمترین درصد جذب سرب به ترتیب با مقادیر ۹۰/۶۵ و ۴۴/۲ درصد در دو غلظت ۳۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر این عنصر مشاهده شد. در مطالعات دیگر انجام شده توسط فروغی دهر و همکاران (Foroughi-Dahr et al., 2015) و مانه و بابو (Mane & Babu, 2013) گزارش شده که در اثر افزایش غلظت اولیه سرب در محلول، نیرو محرکه لازم برای انتقال جرم تأمین می‌شود که خود دلیلی بر میزان افزایش جذب می‌باشد. اشغال سطوح جذب در جاذب مورد مطالعه احتمالاً دلیل کاهش میزان جذب با افزایش غلظت آلاینده بوده است. در این زمینه احمد و همکاران

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، مدل شبه درجه دوم در مقایسه با مدل‌های شبه درجه اول و پخشیدگی درون ذره‌ای برازش بهتری برای داده‌های سینتیک جذب سرب نشان داد که دلیل این امر بزرگ‌تر بودن مقادیر R^2 (۰/۹۹۸۹)، کوچک‌تر بودن مقادیر RMSE (۰/۰۶۴) و نزدیک بودن مقادیر Q_e با مقدار تعادل است. در اکثر مطالعات انجام شده بر بررسی سینتیک جذب فلزات سنگین توسط سطوح مختلف CNMها گزارش شده است که مدل شبه درجه دوم برازش بهتری در مقایسه با سایر مدل‌های مورد مطالعه داشته است (Guo et al., 2018; Zhao et al., 2018; Zhou et al., 2017). در مطالعه‌ای دیگری فرآیند جذب کروم سه ظرفیتی توسط نانوکامپوزیت مورد مطالعه به خوبی با مدل شبه درجه دوم مطابقت داشت که نشان دهنده وقوع مکانیسم جذب شیمیایی است (Song et al., 2020).

و یا چند لایه است و همچنین بررسی این که جذب در سطح جاذب یکنواخت و یا ناهمگن است (Duan et al., 2020). لنگمویر جذب را به صورت تک لایه و همگن به صورت دائمی فرض کرده و در این مدل هر جذب شونده به یک مکان جذب خاص جاذب جذب می‌شود (Hadi et al., 2015). در مطالعات دیگری که به بررسی ضایعات کربنی نانو شده (Mahajan & Sud, 2014)، نانو لوله کربنی (Hayati et al., 2016) و زیروژل‌های کربنی دوپ شده با نیتروژن (Yang et al., 2015) بر جذب سرب از محلول پرداخته شده بود؛ مدل لنگمویر بهترین برازش را نشان داده است که با نتایج به دست آمده در این مطالعه همخوانی داشت.

تأثیر pH اولیه محلول

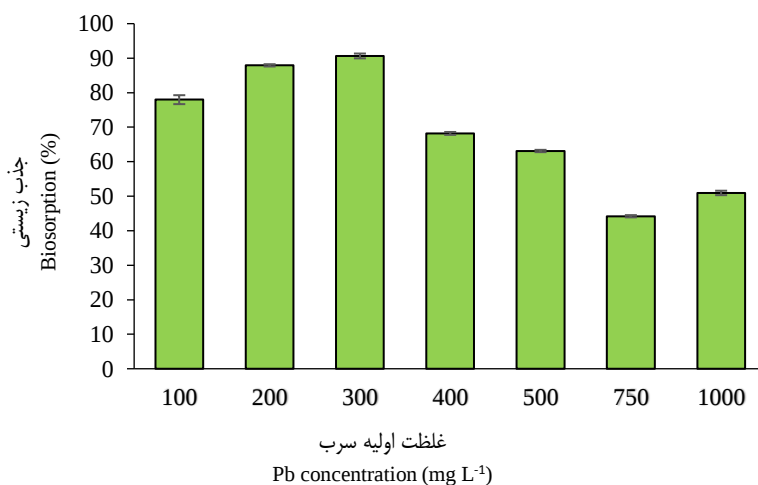
نتایج بررسی pH اولیه محلول در بازه بین ۲ تا ۱۱ بر جذب سرب نشان داد که با افزایش pH تا مقدار ۸، میزان جذب توسط کربن دات قارچی افزایش قابل ملاحظه‌ای داشت اما در pHهای بزرگ‌تر از ۸ این روند معکوس و میزان جذب کاهش یافت (شکل ۶). pH محلول با تأثیر بر اشکال یون‌های فلزات سنگین و توزیع بار سطحی جاذب بر جذب فلزات سنگین تأثیرگذار می‌باشد.

(Ahmed et al., 2019) گزارش کردند هنگامی که یک کاتیون توسط یک سایت تبادل پذیرفته می‌شود، یک سایت تبادل کاتیونی حذف می‌شود و ظرفیت تبادل کاتیونی مؤثر کاهش می‌یابد، بنابراین در ادامه درصد جذب کاهش می‌یابد. کاهش میزان جذب سرب با افزایش غلظت اولیه در مطالعه احمد و همکاران (Ahmed et al., 2019) بر روی سرب و هلال (Ahmed et al., 2019; Helal, 2006) بر روی جیوه نیز گزارش شد.

هم‌دماهای جذب سرب

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۲، بیش‌ترین میزان ضریب همبستگی (R^2) و RMSE جذب سرب توسط کربن دات قارچی با استفاده از مدل هم‌دمای لنگمویر با حداکثر جذب ۱۳/۵۸۸ میلی گرم بر گرم به دست آمد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که جذب سرب توسط این جاذب، از نوع فرآیند جذب تک لایه‌ای (monolayer) و همگن می‌باشد.

در بین فرمول‌های تجربی، مدل‌های هم‌دما ریاضی لنگمویر و فروندلیچ عمدتاً برای توصیف دقیق فرآیند جذب فلزات سنگین به نانو مواد کربنی استفاده می‌شوند که نشان می‌دهند جذب شیمیایی تک لایه



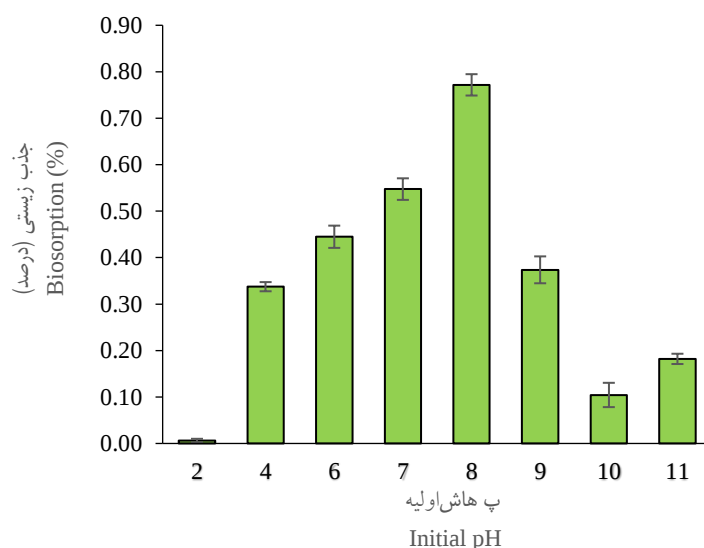
شکل ۵- تأثیر غلظت بر کارایی جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)

Figure 5- The effect of pollutant concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

جدول ۲- پارامترهای هم‌دماهای تمکین، فروندلیچ و لنگمویر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

Table 2- Parameters of Temkin, Freundlich and Langmuir isotherms at 25°C

فروندلیچ Freundlich				لنگمویر Langmuir				تمکین Temkin			
$1/n$	K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	R^2	RMSE	$q_{\max}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	RMSE	B_T	K_T (L g^{-1})	R^2	RMSE
0.39	1.289	0.676	0.268	13.588	0.474	0.874	0.124	2.93	0.22	0.76	0.345



شکل ۶- تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر)

Figure 6- The effect of pollutant concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

که بر اساس سری هافمایستر^۱، پتاسیم توانایی آگلومره کردن و تغییر پایداری ذرات را دارند. در این آزمایش نیز با توجه به افزایش غلظت پتاسیم در دو محلول ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم، احتمالاً جذب این عنصر توسط کربن‌دات افزایش یافته و بدین ترتیب پتاسیم احتمالاً تأثیر قابل توجهی در انعقاد و کاهش پایداری کربن‌دات ایفا کرده است (Mateos et al., 2020; Wang et al., 2017). همچنین باتاس و همکاران (Battas et al., 2019) بیان کردند که وقوع افزایش شعاع هیدرودینامیکی پس از جذب پتاسیم می‌تواند سبب کاهش سطح ویژه مؤثر ذرات و در نتیجه کاهش جذب گردد.

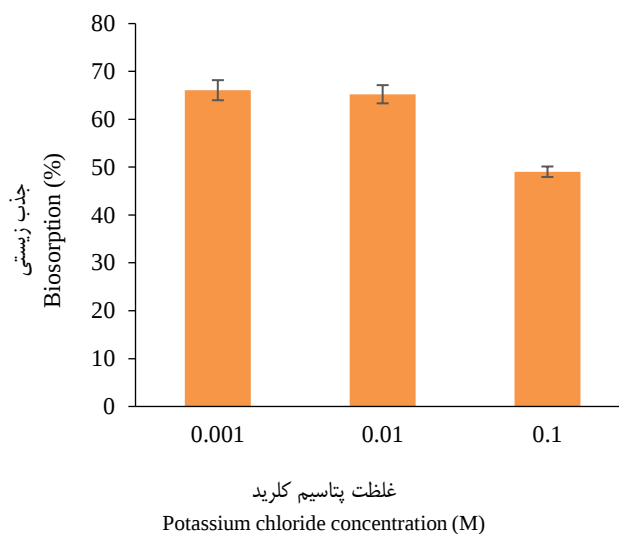
تأثیر مقدار جاذب

با افزایش میزان کربن‌دات در محلول میزان جذب سرب افزایش یافت به نحوی که بیشترین میزان جذب در غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر کربن‌دات به مقدار ۶۹/۸۶ درصد مشاهده شد (شکل ۸). از غلظت ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر این ترکیب به‌طور کلی اختلاف زیادی بین میزان جذب سرب مشاهده نشد. در مجموع بیشترین و کمترین میزان جذب سرب به ترتیب در دو غلظت ۳۰۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر کربن‌دات مشاهده شد.

رقابت بین یون‌های هیدروژن و سرب و همچنین تأثیر یون هیدروژن بر بار سطحی جاذب را می‌توان به‌عنوان عوامل مؤثر در میزان جذب کم در pHهای اسیدی بیان کرد (Senthilkumar & Prasad, 2020). لازم به ذکر است که از pH ۶ به بالا در حین آزمایش رسوب سرب مشاهده شد. در مورد علت این امر، کایرتی و همکاران (Kireeti et al., 2016) گزارش کردند که سرب عمدتاً به سه شکل $Pb(OH)_2$ ، $Pb(OH)^+$ و $Pb(II)$ به ترتیب در pHهای ۵-۳، ۷-۵ و بزرگ‌تر از ۷ در محلول آبی وجود داشته که گونه $Pb(OH)_2$ رسوب می‌کند. به‌طور کلی افزایش میزان جذب با افزایش pH می‌تواند به دلیل افزایش بار منفی سطح باشد (Giraldo & Moreno-Piraján, 2008). در pHهای پایین نیز به دلیل مثبت بودن بار سطحی و دافعه بین یون سرب و بارهای مثبت، میزان جذب به حداقل خود می‌رسد (Giraldo & Moreno-Piraján, 2008).

تأثیر قدرت یونی

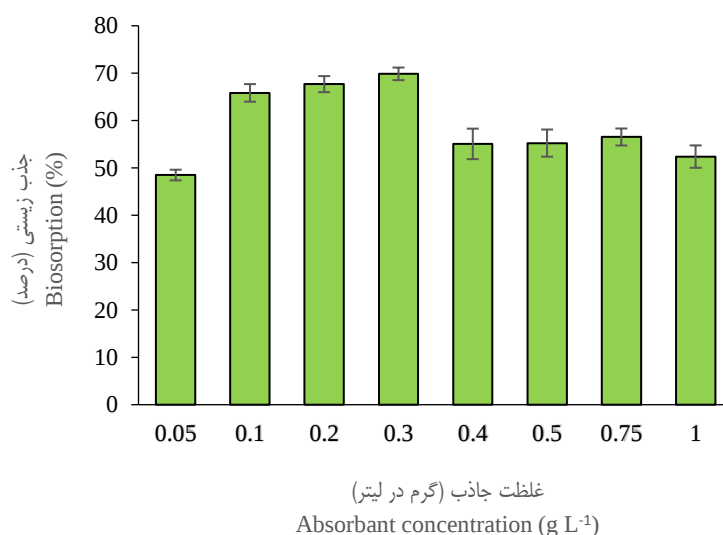
نتایج تأثیر ۳ قدرت یونی ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم بر میزان جذب سرب توسط کربن‌دات نشان داد که با کاهش غلظت کلرید پتاسیم میزان جذب سرب افزایش می‌یابد (شکل ۷). به نظر می‌رسد که با افزایش میزان غلظت پتاسیم محلول، رقابت به وجود آمده بین این کاتیون و سرب سبب کاهش میزان جذب سرب توسط جاذب شده است. آنسیک و همکاران (Oncsik et al., 2015) گزارش کردند



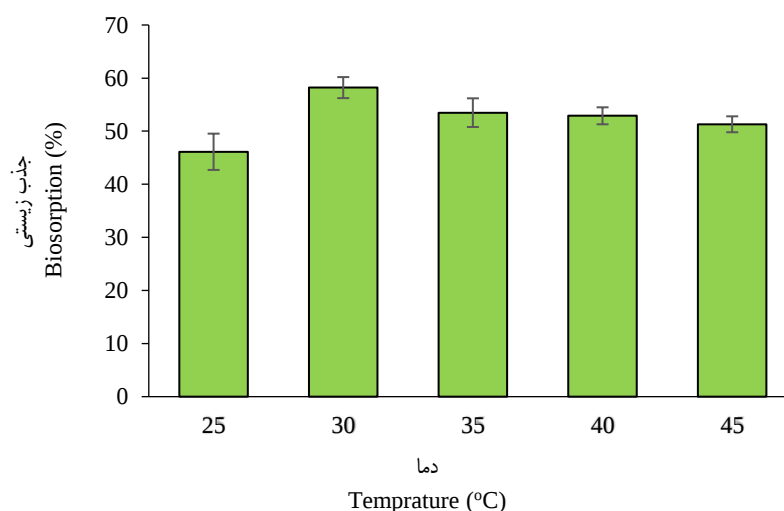
شکل ۷- تأثیر قدرت یونی محلول بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)
 Figure 7- The effect of ionic strength of the solution on lead absorption (25 °C, contact time 25 minutes, concentration of adsorbent 0.3 g/liter, initial pH=8)

کاهش میزان جذب سرب با افزایش غلظت جاذب احتمالاً به دلیل وجود مکان‌های جذب غیر اشباع نانو ذره در طی فرآیند جذب می‌باشد به‌طوری‌که با افزایش میزان جاذب؛ باز هم میزان بیشتری جاذب برای حذف یون سرب نیاز است (Neupane et al., 2015; Wanyonyi et al., 2014).

در مطالعات دیگری نیز دلیل کاهش ظرفیت جذب با افزایش میزان جاذب تراکم جاذب و در نتیجه کاهش مکان‌های فعال جذب و افزایش طول مسیر انتشار برای جذب عناصر سنگین بیان شده است (Özsin et al., 2019; Temnuch et al., 2021).



شکل ۸- تأثیر وزن جاذب بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، pH=8)
 Figure 8- Effect of adsorbent concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, initial pH=8)



شکل ۹- تأثیر دمای محلول بر میزان جذب سرب (زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)

Figure 9- The effect of solution temperature on lead absorption (contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 molar potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/liter, initial pH=8)

تأثیر دما

نتایج این بررسی اثر دما نشان داد که با افزایش دما میزان جذب در ابتدا افزایش و در ادامه کاهش داشت ولی با این وجود در مقایسه با دمای ۲۵ درجه سلسیوس، سایر دماهای مورد مطالعه سبب افزایش جذب سرب توسط کربن دات شدند (شکل ۹). افزایش دما باعث افزایش تعداد مکان‌های فعال و تخلخل به دلیل شکستگی پیوند در لبه‌ها می‌شود بنابراین، سطح بیشتری برای جذب سرب در دسترس قرار خواهد گرفت (Wang et al., 2022). تغییرات کم و تقریباً ثابت شدن میزان جذب با افزایش دما نیز احتمالاً به دلیل عدم توانایی مکان‌های جذب فعال در دماهای بالا بوده که در ادامه توسط مدل لنگمویر بررسی خواهد شد. در مطالعه (Din et al., 2021)، افزایش میزان جذب سرب با افزایش دما توسط کامپوزیت بیوجار-مس صفر ظرفیتی از محیط محلول گزارش شده است.

نتایج متغیرهای ترمودینامیکی جذب سرب در جدول ۳ نمایش داده شده است. طبق رابطه وانت هوف مقادیر ΔH و ΔS به ترتیب از شیب و عرض از مبدا رابطه $\ln K_d$ و $\frac{1}{T}$ به دست آمد (Acemioğlu, 2004).

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

که در آن، $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ثابت گاز جهانی است.

بر طبق این نتایج مقادیر منفی ΔG° به بیان دیگر خودبه‌خودی واکنش جذب است. همچنین، مثبت بودن مقدار آنتالپی واکنش (ΔH°) گرماگیر بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد. گرماگیر بودن واکنش بدان معنی است که در هنگام تبدیل واکنش دهنده‌ها به محصولات

به انرژی بیشتری نیاز است که این امر به دلیل جابجایی بیش از یک مولکول آب توسط یون‌های سرب در جذب خود است. مثبت بودن مقدار آنتروپی (ΔS°) نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی سیستم در حد فاصل ماده جاذب و محلول در طی فرآیند جذب سرب توسط کربن دات مورد مطالعه است. نتایج ترمودینامیکی مشابهی مانند آنچه در مطالعه حاضر حاصل شد توسط صالح (Saleh, 2016) و علیزاده و همکاران (Alizadeh et al., 2016) در جذب سرب به ترتیب توسط نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی/نانو ذرات سیلیس و نانوکامپوزیت MWCNTs/polyrhodanine بر جذب سرب انجام شده، گزارش شده است.

نتیجه‌گیری

در این آزمایش به بررسی امکان حذف سرب در محیط آبی توسط کربن دات حاصل از اگزوپلی‌ساکارید قارچ *Alternaria alternata* پرداخته شد. به‌طور کلی نتایج نشان داد که اگرچه افزایش سطوح در پارامترهای مورد مطالعه (دما، زمان، و ...) موجب کاهش روند جذب سرب توسط کربن دات شد، با این حال مقدار جذب با افزایش این پارامترها در مقایسه با جذب اولیه بیشتر بود. بهترین شرایط جذب در غلظت اولیه سرب معادل با ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت جاذب برابر با ۰/۳ گرم در لیتر، زمان واکنش ۲۵ دقیقه و pH برابر با ۸ حاصل شد. بنابراین، به نظر می‌رسد که استفاده از این جاذب نسبتاً ارزان قیمت ممکن است بتواند راه‌کار مناسبی در جهت حذف فلز سرب در محیط‌های آبی در نظر گرفته شود.

جدول ۳- نتایج ترمودینامیک جاذب کربن دات قارچی

Table 3- Thermodynamic results of fungal carbon dot adsorbent

پارامترهای ترمودینامیک			دما
Thermodynamic parameters			Temperature (K)
ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	
		-8.30	298
		-9.37	303
		-9.82	308
		-10.29	313
		-9.64	318
70.34	13.32		

References

1. Abd Rani, U., Ng, L.Y., Ng, C.Y., & Mahmoudi, E. (2020). A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 278, 102124.
2. Acemioğlu, B. (2004). Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technology*, 93(1), 99–102.
3. Ahmed, I.M., Helal, A.A., El Aziz, N.A., Gamal, R., Shaker, N.O., & Helal, A.A. (2019). Influence of some organic ligands on the adsorption of lead by agricultural soil. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2540–2547.
4. Alizadeh, B., Ghorbani, M., & Salehi, M.A. (2016). Application of polyrhodanine modified multi-walled carbon nanotubes for high efficiency removal of Pb (II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 142–149.
5. Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Mani, S., Perumal, S., Vinodh, R., Thirunavukkarasu, S., & Lee, Y.R. (2020). Facile synthesis of a novel nitrogen-doped carbon dot adorned zinc oxide composite for photodegradation of methylene blue. *Dalton Transactions*, 49(48), 17725–17736.
6. Bassyouni, M., Mansi, A.E., Elgabry, A., Ibrahim, B.A., Kassem, O.A., & Alhebeshy, R. (2020). Utilization of carbon nanotubes in removal of heavy metals from wastewater: A review of the CNTs' potential and current challenges. *Applied Physics A*, 126, 1–33.
7. Battas, A., El Gaidoumi, A., Ksakas, A., & Kherbeche, A. (2019). Adsorption study for the removal of nitrate from water using local clay. *Scientific World Journal*. <https://doi.org/10.1155/2019/9529618>
8. Bhattacharyya, K.G., & Gupta, S.S. (2006). Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277(1–3), 191–200.
9. Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucheroval, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., & Gupta, V.K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712.
10. Cao, Y., & Li, X. (2014). Adsorption of graphene for the removal of inorganic pollutants in water purification: A review. *Adsorption*, 20(5–6), 713–727. <https://doi.org/10.1007/S10450-014-9615-Y>
11. Chandraiah, M.R. (2016). Facile synthesis of zero valent iron magnetic biochar composites for Pb (II) removal from the aqueous medium. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 619–625.
12. Dehghani, M.H., Yetilmezsoy, K., Salari, M., Heidarinejad, Z., Yousefi, M., & Sillanpää, M. (2020). Adsorptive removal of cobalt (II) from aqueous solutions using multi-walled carbon nanotubes and γ -alumina as novel adsorbents: Modelling and optimization based on response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112154.
13. Din, S.U., Awan, J.M., Imran, M., Haq, S., Hafeez, M., Hussain, S., & Khan, M.S. (2021). Novel nanocomposite of biochar-zerovalent copper for lead adsorption. *Microscopy Research and Technique*, 84(11), 2598–2606.
14. Duan, C., Ma, T., Wang, J., & Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101339.
15. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., & Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28(3), 350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>

16. Foroughi-Dahr, M., Abolghasemi, H., Esmaili, M., Shojamoradi, A., & Fatoorehchi, H. (2015). Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto tea waste. *Chemical Engineering Communications*, 202(2), 181–193.
17. Freundlich, H. (1906). Adsorption in solution, *Phys. Chemical Society*, 40, 1361–1368.
18. Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J.C. (2008). Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 143–151.
19. Guo, T., Bulin, C., Li, B., Zhao, Z., Yu, H., Sun, H., Ge, X., Xing, R., & Zhang, B. (2018). Efficient removal of aqueous Pb (II) using partially reduced graphene oxide-Fe₃O₄. *Adsorption Science & Technology*, 36(3–4), 1031–1048.
20. Hadi, P., To, M.-H., Hui, C.-W., Lin, C. S. K., & McKay, G. (2015). Aqueous mercury adsorption by activated carbons. *Water Research*, 73, 37–55.
21. Hayati, B., Maleki, A., Najafi, F., Daraei, H., Gharibi, F., & McKay, G. (2016). Synthesis and characterization of PAMAM/CNT nanocomposite as a super-capacity adsorbent for heavy metal (Ni²⁺, Zn²⁺, As³⁺, Co²⁺) removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 1032–1040.
22. He, Q., Ren, J., & Liu, Y. (2022). Dispersion-assisted tunable fluorescence from carbon dots. *Nanotechnology*, 33(17), 175705.
23. Helal, A.-A.A. (2006). Removal of mercury from water using pottery. *Radiochimica Acta*, 94(1), 53–57.
24. Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J., & Forster, C.F. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science and Technology*, 18(7), 639–650. <https://doi.org/10.1260/0263617001493693>
25. Huang, Q., Liu, M., Chen, J., Wan, Q., Tian, J., Huang, L., Jiang, R., Wen, Y., Zhang, X., & Wei, Y. (2017). Facile preparation of MoS₂ based polymer composites via mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes. *Applied Surface Science*, 419, 35–44.
26. Kireeti, K.V.M.K., Chandrakanth, G., Kadam, M.M., & Jha, N. (2016). A sodium modified reduced graphene oxide–Fe₃O₄ nanocomposite for efficient lead (II) adsorption. *RSC Advances*, 6(88), 84825–84836.
27. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1–39.
28. Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295.
29. Li, Z., Chen, J., & Ge, Y. (2017). Removal of lead ion and oil droplet from aqueous solution by lignin-grafted carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 308, 809–817.
30. Lin, F., Li, C., & Chen, Z. (2018). Exopolysaccharide-derived carbon dots for microbial viability assessment. *Frontiers in Microbiology*, 9(NOV), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02697>
31. Liu, Y., Xiao, N., Gong, N., Wang, H., Shi, X., Gu, W., & Ye, L. (2014). One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobe. *Carbon*, 68, 258–264.
32. Mahajan, G., & Sud, D. (2014). Nano sized carbonized waste biomass for heavy metal ion remediation. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16(4), 6–13.
33. Mane, V.S., & Babu, P.V.V. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 81–88.
34. Mateos, H., Picca, R.A., Mallardi, A., Dell’Aglia, M., Giacomo, A., De, Cioffi, N., & Palazzo, G. (2020). Effect of the surface chemical composition and of added metal cation concentration on the stability of metal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(12), 1–12. <https://doi.org/10.3390/AP10124169>
35. Mobasherpour, I., Salahi, E., & Ebrahimi, M. (2012). Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes. *Research on Chemical Intermediates*, 38, 2205–2222.
36. Neupane, S., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., & Nidheesh, P.V. (2015). Pineapple leaf (*Ananas comosus*) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 54(7), 2041–2054.
37. Oncsik, T., Trefalt, G., Borkovec, M., & Szilagyi, I. (2015). Specific ion effects on particle aggregation induced by monovalent salts within the Hofmeister series. *Langmuir*, 31(13), 3799–3807. https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.5B00225/SUPPL_FILE/LA5B00225_SI_001.PDF
38. Özsın, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & Pütün, A.E. (2019). Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 9, 1–14.

39. Pacheco, S., Tapia, J., Medina, M., & Rodriguez, R. (2006). Cadmium ions adsorption in simulated wastewater using structured alumina–silica nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(52–54), 5475–5481.
40. Pal, A., Bhakat, A., & Chattopadhyay, A. (2019). Zinc ion-induced assembly of crystalline carbon dots with excellent supercapacitor performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(32), 19421–19428.
41. Rahmanian, O., Dinari, M., & Abdolmaleki, M.K. (2018). Carbon quantum dots/layered double hydroxide hybrid for fast and efficient decontamination of Cd (II): The adsorption kinetics and isotherms. *Applied Surface Science*, 428, 272–279.
42. Ren, X., Zhang, F., Guo, B., Gao, N., & Zhang, X. (2019). Synthesis of N-doped micropore carbon quantum dots with high quantum yield and dual-wavelength photoluminescence emission from biomass for cellular imaging. *Nanomaterials*, 9(4), 495.
43. Sabet, M., & Mahdavi, K. (2019). Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions. *Applied Surface Science*, 463, 283–291.
44. Sadegh, H., SHahryari, G.R., Masjedi, A., Mahmoodi, Z., & Kazemi, M. (2016). A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions.
45. Saleh, T.A. (2016). Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb (II): from surface properties to sorption mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 57(23), 10730–10744.
46. Senthilkumar, R., & Prasad, D.M.R. (2020). Sorption of heavy metals onto biochar. *Applications of Biochar for Environmental Safety*, 207.
47. Sharma, R., Sarswat, A., Pittman, C.U., & Mohan, D. (2017). Cadmium and lead remediation using magnetic and non-magnetic sustainable biosorbents derived from *Bauhinia purpurea* pods. *RSC Advances*, 7(14), 8606–8624.
48. Song, Z., Chen, X., Gong, X., Gao, X., Dai, Q., Nguyen, T.T., & Guo, M. (2020). Luminescent carbon quantum dots/nanofibrillated cellulose composite aerogel for monitoring adsorption of heavy metal ions in water. *Optical Materials*, 100, 109642.
49. Temnuch, N., Suwattanamala, A., Inpaeng, S., & Tedsree, K. (2021). Magnetite nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotubes for removal of Cu_2^+ from aqueous solution. *Environmental Technology*, 42(23), 3572–3580.
50. Vesali-Naseh, M., Khodadadi, A.A., Mortazavi, Y., Moosavi-Movahedi, A.A., & Ostrikov, K. (2016). $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ plasma-functionalized carbon nanotubes decorated with MnO_2 for glucose sensing. *RSC Advances*, 6(38), 31807–31815.
51. Wang, C., Wang, X., Li, N., Tao, J., Yan, B., Cui, X., & Chen, G. (2022). Adsorption of lead from aqueous solution by biochar: A review. *Clean Technologies*, 4(3), 629–652.
52. Wang, H., Zhao, X., Han, X., Tang, Z., Liu, S., Guo, W., Deng, C., Guo, Q., Wang, H., Wu, F., Meng, X., & Giesy, J. P. (2017). Effects of monovalent and divalent metal cations on the aggregation and suspension of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 586, 817–826. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.060>
53. Wanyonyi, W.C., Onyari, J.M., & Shiundu, P.M. (2014). Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: kinetic and equilibrium studies. *Energy Procedia*, 50, 862–869.
54. Yahaya Pudza, M., Zainal Abidin, Z., Abdul Rashid, S., Md Yasin, F., Noor, A.S.M., & Issa, M.A. (2020). Eco-friendly sustainable fluorescent carbon dots for the adsorption of heavy metal ions in aqueous environment. *Nanomaterials*, 10(2), 315.
55. Yang, B., Yu, C., Yu, Q., Zhang, X., Li, Z., & Lei, L. (2015). N-doped carbon xerogels as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *RSC Advances*, 5(10), 7182–7191.
56. Yusuf, M., Elfghi, F.M., Zaidi, S.A., Abdullah, E.C., & Khan, M.A. (2015). Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview. *RSC Advances*, 5(62), 50392–50420. <https://doi.org/10.1039/C5RA07223A>
57. Zhang, X., Huang, Q., Deng, F., Huang, H., Wan, Q., Liu, M., & Wei, Y. (2017). Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: progress and prospects. *Applied Materials Today*, 7, 222–238.
58. Zhao, T., Yao, Y., Li, D., Wu, F., Zhang, C., & Gao, B. (2018). Facile low-temperature one-step synthesis of pomelo peel biochar under air atmosphere and its adsorption behaviors for Ag (I) and Pb (II). *Science of the Total Environment*, 640, 73–79.
59. Zhou, N., Chen, H., Xi, J., Yao, D., Zhou, Z., Tian, Y., & Lu, X. (2017). Biochars with excellent Pb (II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 232, 204–210.

Evaluating the Precision of the Conditioned Latin Hypercube Sampling Method for Selecting Soil Samples to Generate Digital Maps of Soil Properties

Z. Mosleh Ghahfarokhi^{1*}, A. Azadi²

1- Assistant Professor of Soil and Water Research Department, Chaharmahal and Bakhtiari Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Shahrekord, Iran

(* - Corresponding Author Email: Z.mosleh@areeo.ac.ir)

2- Assistant Professor of Soil and Water Research Department, Khuzestan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Ahvaz, Iran

Received: 19-02-2024
Revised: 03-04-2024
Accepted: 07-05-2024
Available Online: 07-05-2024

How to cite this article:

Mosleh Ghahfarokhi, Z., & Azadi, A. (2024). Evaluating the precision of the conditioned latin hypercube sampling method for selecting soil samples to generate digital maps of soil properties. *Journal of Water and Soil*, 38(3), 367-382. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86936.1388>

Introduction

Soil properties play a crucial role as they determine the soil's suitability for different types of plant growth, ecosystems, and biota functioning. They have a significant impact on nutrient cycling, carbon sequestration, and soil management. Digital Soil Mapping (DSM) is a process aimed at delineating soil properties. Soil sampling for DSM serves as a fundamental step in improving prediction accuracy and is crucial for incorporating variability in terms of environmental covariates. Conditioned Latin Hypercube (CLH) sampling is a technique utilized to generate a sample of points from a multivariate distribution conditioned on one or more covariates. Numerous researchers (Ramirez-Lopez *et al.*, 2014; Adhikari *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2022) have endorsed this approach in their studies, following its inception by Minasny and McBratney in 2006. However, there has been limited research to date on the impact of the Latin hypercube method's random sample selection process on the accuracy of resulting maps. Hence, the central question remains: Is the Latin hypercube sampling method, which is currently widely adopted, always a dependable approach in this field?

Materials and Methods

The study area covers longitudes 50°35'47" to 51°29" east and latitudes 31°36'31" to 32°15'48" north in Borujen city, Chaharmahal, and Bakhtiari Province. The region, with an average elevation of 2338 meters above sea level, receives an annual rainfall of 250 millimeters and maintains an average temperature of 11.5 degrees centigrade. In this investigation, inherited data from soil studies were utilized, consisting of 250 samples distributed across the study area. In this research, the studied characteristics included percentage of equivalent calcium carbonate, clay, and soil organic carbon at a depth of 0 to 30 cm. Land component variables were extracted using the Alus Palsar digital elevation model with a spatial resolution of 12.5 meters. In the initial stage, digital maps of equivalent calcium carbonate, clay, and soil organic carbon were generated using the support vector machine method. The modeling process proceeded until a highly accurate model was achieved, with the root mean square error percentage (RMSE%) being less than 40. The Latin hypercube approach was utilized for sample design, with 500 repetitions in this study. After selecting sampling points for each run using the Latin hypercube method, these points were mapped onto a detailed map, and the corresponding feature values were retrieved. The final map was created based on the extracted points. Subsequently, the latin hypercube approach was employed to generate soil property maps for each selected



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86936.1388>

dataset. Validation was conducted using criteria such as the coefficient of explanation, root mean square error, and root mean square error in multiple iterations to ensure the accuracy of the generated maps.

Results and Discussion

The results distinctly illustrates the varied selection of sampling positions with each implementation of the Latin hypercube method. It is important to note that there may be some overlaps in different implementations. Consequently, the primary question arises: Is a one-time execution of the Latin hypercube sufficient for selecting study points? The findings indicate that the support vector machine model achieves satisfactory accuracy for all the examined characteristics. In the studied area, the environmental factors such as slope and elevation were identified as a significant predictors for estimating percentage of equivalent calcium carbonate.

Conclusion

In the present study, the accuracy of the latin hypercube method was assessed for selecting sampling location for digital soil mapping endeavors in Chaharmahal and Bakhtiari Province. Given the impracticality of collecting numerous field samples to evaluate the soil sampling method, this research aimed to employ simulation methods based on highly accurate maps for this purpose. The results indicate that the different outputs of the Latin hypercube method influence the accuracy of modeling, although this effect is also influenced by the specific feature under investigation and the extent of its variability within the study area. Considering that the Latin hypercube method is based on the principle that samples are randomly selected in each class of environmental parameters, it is suggested that future studies using this method should account for this principle. Adequate consideration should be given, and the selection of sampling locations should rely on multiple implementations of the Bhattacharya distance method to ensure robustness and reliability.

Keywords: Bhattacharyya distance, Digital soil mapping, Sampling position, Support vector machine

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۸۲-۳۶۷

ارزیابی دقت روش فرامکعب لاتین به منظور انتخاب موقعیت نقاط مطالعاتی برای تهیه نقشه‌ی رقومی ویژگی‌های خاک

زهره مصلح قهفرخی^{۱*} ID - ابوالفضل آزادی^۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۸

چکیده

با توجه به اینکه دقت و صحت تمام اطلاعات خاک‌شناسی وابسته به بهترین گمانه‌زنی در مورد مکان تغییرات خاک‌ها در قالب تعیین الگوی نمونه‌برداری می‌باشد، انتخاب روشی کارآمد که بتواند به بهترین شکل این تغییرات را رصد نماید بسیار حائز اهمیت است. تاکنون مطالعات اندکی در رابطه با بررسی تأثیر تصادفی بودن انتخاب نمونه‌ها در روش فرامکعب لاتین بر صحت نقشه‌ها انجام شده است. این مطالعه با هدف ارزیابی دقت روش فرامکعب لاتین در انتخاب موقعیت نمونه‌برداری به منظور انجام مطالعات نقشه‌برداری رقومی خاک در منطقه‌ای از شهرستان بروجن در استان چهارمحال و بختیاری انجام شد. با توجه به اینکه، چندین مرتبه نمونه‌برداری میدانی برای ارزیابی روش نمونه‌برداری خاک امری غیرمنطقی است در این پژوهش تلاش گردید تا از روش‌های شبیه‌سازی بر اساس نقشه‌هایی با صحت بسیار بالا برای این منظور استفاده شود. فاصله باهاتاچاریا برای کمی‌سازی فاصله بین توزیع احتمال جامعه اصلی و اجراهای مختلف روش فرامکعب لاتین استفاده گردید. نقشه ویژگی‌های خاک (درصد کربنات کلسیم معادل، رس و کربن آلی) عمق سطحی (صفر تا ۳۰ سانتی‌متر) با استفاده از روش ماشین‌بردار پشتیبان تهیه گردید و اعتبارسنجی شد. علاوه بر آن، انتخاب موقعیت نقاط نمونه‌برداری با استفاده از روش فرامکعب لاتین با تراکم ۲۰۰ نقطه با ۵۰۰ مرتبه اجرا انجام گردید. در هر مرحله، اعتبارسنجی برای پیش‌بینی ویژگی‌های خاک با استفاده از R^2 ، RMSE و %RMSE انجام شد. نتایج نشان داد که برای تمامی ویژگی‌های مورد بررسی، مدل ماشین‌بردار پشتیبان از صحت قابل قبولی (%RMSE کمتر از ۴۰) برخوردار می‌باشد. از سوی دیگر، نتایج گویای آن است که خروجی‌های مختلف روش فرامکعب لاتین در اجراهای مختلف آن بر صحت مدل‌سازی تأثیرگذار است و مقادیر RMSE مدل در حالت‌های مختلف برای درصد کربنات کلسیم معادل، رس و کربن آلی به ترتیب از ۱/۱، ۱/۱ و ۰/۰۲ تا ۳/۲، ۲ و ۰/۱۲ متغیر است. اگرچه این موضوع متأثر از ویژگی مورد بررسی و میزان تغییرات آن در منطقه مورد مطالعه نیز می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فاصله باهاتاچاریا، ماشین‌بردار پشتیبان، موقعیت نمونه، نقشه‌برداری رقومی

۱- استادیار پژوهش بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان چهارمحال و بختیاری، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، شهرکرد، ایران

(*)- نویسنده مسئول: Email: Z.mosleh@areeo.ac.ir

۲- استادیار پژوهش، بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان خوزستان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، اهواز، ایران
<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86936.1388>

مقدمه

تعیین دقیق ویژگی‌های خاک به دلیل تأثیرگذاری آن‌ها بر بسیاری از کارکردهای مهم خاک از جمله چرخه‌ی عناصر غذایی و همچنین به منظور مدیریت صحیح خاک بسیار حائز اهمیت است. داده‌های جمع آوری شده از خصوصیات خاک و اراضی طی مطالعات میدانی، منبع مهمی برای تهیه نقشه‌های خاک می‌باشند. اگرچه نمونه‌های برداشت شده به تعداد استاندارد یک مطالعه خاک‌شناسی در هر سطح دقت نمی‌توانند به طور کامل تمامی تغییرات خاک‌ها در منطقه را نشان دهند اما تنها منبع اطلاعاتی برای انجام هر پژوهشی هستند. از سوی دیگر، انتخاب مکان نمونه‌برداری یکی از مهم‌ترین مراحل مطالعات خاک شناسی است که با توجه به تغییرات مکانی خاک‌ها می‌تواند نقش مهمی در بیان ویژگی‌های خاک به همراه داشته باشد. نظر به محدودیت‌های مالی و زمانی، اتخاذ روش نمونه‌برداری مؤثر یکی از مهم‌ترین مسائل در هر پژوهش به‌ویژه مطالعات مربوط به کشاورزی و منابع طبیعی است. بنابراین، با توجه به اینکه صحت تمام داده‌ها و اطلاعات مطالعات خاک‌شناسی وابسته به بهترین گمانه‌زنی در مورد مکان تغییرات خاک‌ها در قالب تعیین الگوی نمونه‌برداری می‌باشد؛ انتخاب یک روش کارآمد که بتواند به بهترین شکل این تغییرات را رصد نماید بسیار حائز اهمیت است.

طراحی الگوی نمونه‌برداری از مراحل اصلی نقشه‌برداری خاک به شمار می‌رود و این طراحی به‌ویژه در مناطقی که توزیع مکانی خاک‌ها پیچیده است اهمیت بسیار زیادی در مطالعات خاک‌شناسی دارد (Yang 2001; Kimble et al., 2020; Brus, 2019). کیمل و همکاران (Kimble et al., 2001) اظهار داشتند که تخمین صحیح ویژگی‌های خاک تا حد زیادی متأثر از روش نمونه‌برداری، تراکم نمونه‌برداری و تغییرپذیری ویژگی مورد نظر می‌باشد. به‌طور کلی میزان خطای موجود در مطالعات می‌تواند به دو گروه کلی شامل خطای نمونه‌برداری و خطای آزمایشی تفکیک گردند که میزان آن به ترتیب ۹۰ و ۱۰ درصد است (Lame & Defize, 1993). بنابراین، در بسیاری از موارد خطای ایجاد شده به دلیل طراحی نامناسب نمونه‌برداری به مراتب بسیار بیشتر از خطای ایجاد شده در هنگام آماده‌سازی نمونه، خطای دستگاه‌های اندازه‌گیری و آنالیز داده‌ها می‌باشد (Markert, 2007). از این رو، لزوم انتخاب یک طرح نمونه برداری مناسب بیش از پیش احساس می‌گردد. اگرچه باور عمومی بر این است که نمونه‌برداری خوب زمانی اتفاق می‌افتد که پراکنش جغرافیایی خوبی از نقاط نمونه‌برداری وجود داشته باشد اما در بعضی مواقع ممکن است علی‌رغم توزیع جغرافیایی مناسبی تغییرات موجود در منطقه به خوبی آشکار نشوند. تاکنون مطالعات مختلفی برای دستیابی

به نمونه‌برداری بهتر، تکنیک‌های نمونه‌برداری را بر اساس داده‌های کمکی طراحی نموده‌اند. هنگل و همکاران (Hengl et al., 2003) بر اساس متغیرهای محیطی روشی را پیشنهاد کردند که واریانس کل در آن حداکثر باشد یعنی تغییرپذیری متغیر مورد مطالعه در نمونه برداشت شده حداکثر باشد.

روش فرامکعب لاتین^۱ به‌عنوان روشی کارآمد برای تعیین موقعیت نمونه‌برداری شناخته شده است و به‌طور گسترده‌ای در مطالعات استفاده می‌شود. در این روش، نمونه‌ها به‌طور تصادفی در هر طبقه از پارامترهای محیطی انتخاب می‌گردند. بنابراین، در هر مرحله از اجرای این روش، مجموعه نقاط انتخاب‌شده می‌تواند بسیار متفاوت باشد. از این رو، مجموعه نقاط مختلف می‌تواند بر صحت نقشه‌های تولیدی تأثیرگذار باشند. از سال ۲۰۰۶ که این روش توسط میناسنی و مک براتنی (Minasny & McBratney, 2006) پایه‌گذاری شد پژوهشگران مختلفی (Ramirez-Lopez et al., 2014; Adhikari et al., 2017; Zhang et al., 2022) این روش را طی مطالعات خود پیشنهاد داده‌اند. ژانگ و همکاران (Zhang et al., 2022) چهار روش نمونه‌برداری شامل شبکه‌ای، تصادفی شبکه‌ای و فرامکعب لاتین را مقایسه نمودند. آن‌ها اظهار داشتند که روش نمونه‌برداری شبکه‌ای و فرامکعب لاتین نتایج بهتری داشتند. روش شبکه‌ای پوشش بهتر و کامل‌تری از توزیع نمونه‌ها ارائه می‌دهد در حالی که روش فرامکعب لاتین فضای ویژگی بهتری را ارائه می‌دهد. از سوی دیگر، وادوکس و براس (Wadoux & Brus, 2021) اذعان داشتند که روش فرامکعب لاتین نسبت به سایر روش‌ها از خطای بیشتری برخوردار است و این موضوع زمانی قابل توجه می‌باشد که تراکم نمونه‌ها بیشتر است. ما و همکاران (Ma et al., 2020) روش فرامکعب لاتین را با روش نمونه برداری پوشش فضا^۲ مقایسه نمودند و اظهار کردند که روش فرامکعب لاتین در بین چند تراکم مختلف ضعیف‌ترین صحت را ارائه داده است. خان و همکاران (Khan et al., 2023) بیان کردند که کارایی روش فرامکعب لاتین تا حدی زیادی به ویژگی مورد بررسی و روش مدلسازی وابسته است.

با این وجود تاکنون مطالعات اندکی در رابطه با بررسی تأثیر تصادفی بودن انتخاب نمونه‌ها در روش فرامکعب لاتین بر صحت نقشه‌ها انجام شده است. در روش فرامکعب لاتین، نمونه‌ها در هر طبقه از پارامترهای محیطی به‌صورت تصادفی انتخاب می‌گردند. بنابراین در هر مرتبه اجرای الگوریتم، نمونه‌های انتخاب‌شده می‌توانند متفاوت باشند. از این رو، صحت نقشه‌های تهیه‌شده در هر مرتبه می‌تواند کاملاً متفاوت باشد. با این وجود، این که تا چه اندازه تصادفی بودن روش می

1- conditioned Latin Hypercube Sampling (cLHS)

2- Feature Space Coverage Sampling (FSCS)

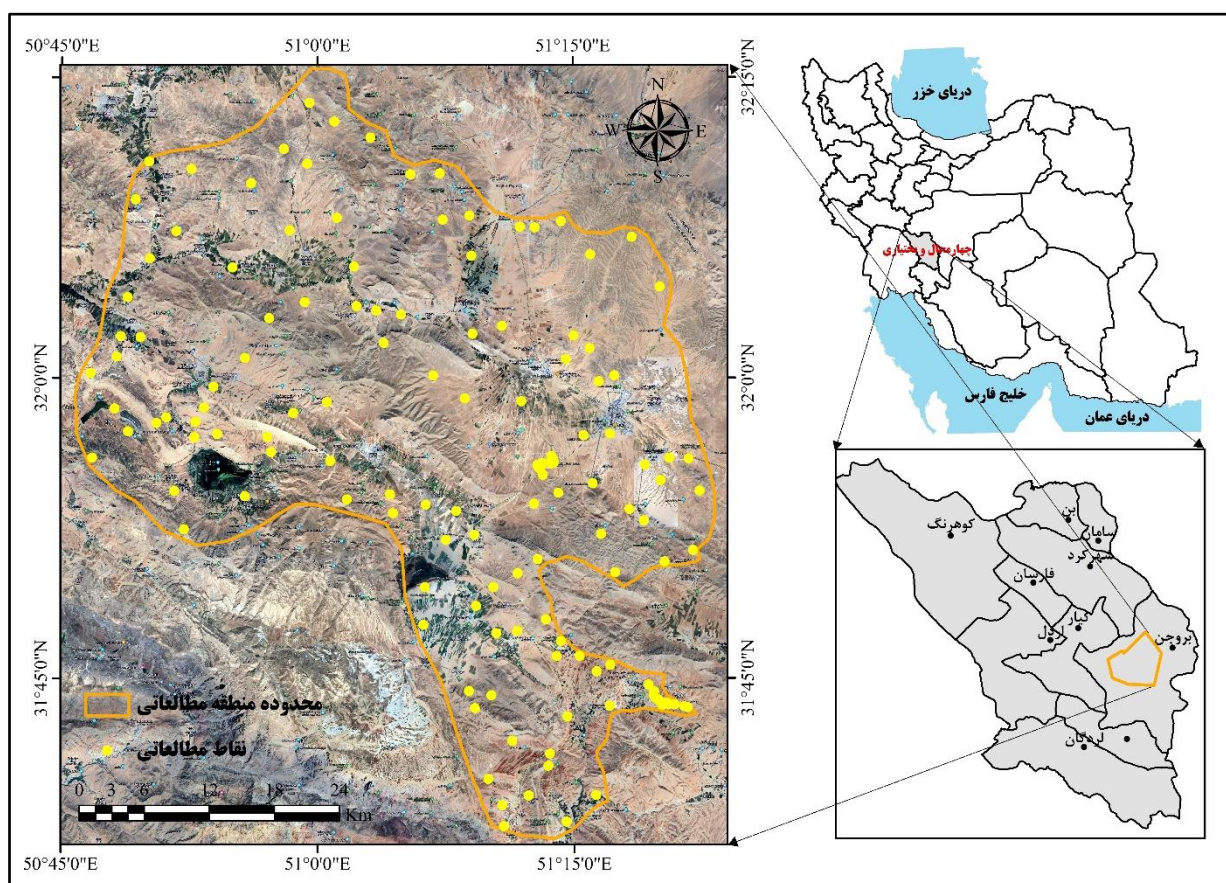
حاضر، ارزیابی دقت روش فرامکعب لاتین در تکرارهای مختلف به- منظور تهیه نقشه ویژگی‌های خاک سطحی (درصد کربن آلی، رس و کربنات کلسیم معادل) در منطقه‌ای از شهرستان بروجن استان چهارمحال و بختیاری می‌باشد.

مواد و روش‌ها

توصیف منطقه‌ی مطالعاتی

منطقه‌ی مورد مطالعه با مساحت ۱۲ هزار هکتار بین طول‌های جغرافیایی $35^{\circ} 47' 50''$ تا $33^{\circ} 29' 51''$ شرقی و عرض‌های جغرافیایی $37^{\circ} 36' 31''$ تا $48^{\circ} 15' 33''$ شمالی و در شهرستان بروجن استان چهارمحال و بختیاری قرار گرفته است (شکل ۱). متوسط ارتفاع از سطح دریا و دمای سالیانه‌ی منطقه به ترتیب، ۲۳۳۸ متر و ۱۱/۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و میزان بارندگی سالیانه آن ۲۵۰ میلی‌متر می‌باشد. منطقه عمدتاً شامل تراس‌های آبرفتی جوان و قدیمی و سازند بختیاری می‌باشد.

تواند بر صحت نقشه‌های خروجی تأثیرگذار باشد به‌ندرت بررسی شده است. بنابراین، سوال اصلی این است که آیا روش نمونه‌برداری فرامکعب لاتین که در حال حاضر به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود آیا همواره یک روش قابل اعتماد در این زمینه می‌باشد یا خیر؟ برتری روش فرامکعب لاتین نسبت به سایر روش‌های نمونه‌برداری به دلیل شباهت توزیع فراوانی این روش نمونه‌برداری به متغیرهای جامعه توسط پژوهشگران مختلفی از جمله (Brungard & Boettinger, 2010; Roudier et al., 2012; Thomas et al., 2012) بیان گردیده است. متأسفانه در هیچ یک از این مطالعات به واقعیت تغییرات خاک توجهی نشده است و پاسخ به این سوال هنوز در حاله‌ای از ابهام است که به چه دلیل روشی مانند فرامکعب لاتین به‌عنوان بهترین روش انتخاب گردیده است؟ معیار برتر بودن روش چیست و برترین روش نمونه برداری تا چه اندازه در بیان واقعیت خاک منطقه موفق می‌باشد؟ با توجه به اینکه چندین مرتبه نمونه‌برداری میدانی برای ارزیابی روش نمونه- برداری خاک امری غیرمنطقی است در این پژوهش تلاش می‌شود تا از روش‌های شبیه‌سازی برای این منظور استفاده شود. هدف از پژوهش



شکل ۱- موقعیت محدوده و نقاط مطالعاتی

Figure 1- Location of the study area and sampling points

جمع‌آوری داده

تعیین مرز و انتخاب خط بهینه (در حالت کلی، ابرصفحه مرزی) به راحتی با انجام محاسبات ریاضی نه چندان پیچیده، قابل پیاده‌سازی است. لازم به ذکر است که در فرآیند مدل‌سازی، ابتدا تمامی پارامترهای محیطی به مدل داده شد و اهمیت نسبی این متغیرها در پیش‌بینی ویژگی‌های خاک با دستور varImp در نرم‌افزار R تعیین گردید. سپس، مؤثرترین متغیرها انتخاب شدند و مجدداً مدل‌سازی برای هر یک از ویژگی‌ها با توجه به اثرگذارترین متغیرها اجرا شد. در این مرحله، مدل‌سازی تا جایی انجام گردید که مدلی با صحت بالا (RMSE کمتر از ۴۰٪) به دست آید (Hengl et al., 2004).

طراحی الگوی نمونه‌برداری

همان گونه که قبلاً بیان گردید هدف اصلی این پژوهش بررسی میزان وابستگی صحت نقشه‌های تولیدی به مجموعه نمونه‌های انتخابی از روش فرامکعب لاتین می‌باشد. با توجه به اینکه بررسی تأثیر تصادفی بودن موقعیت نمونه بر صحت نقشه‌ها مستلزم انجام نمونه برداری در هر مرحله می‌باشد و این موضوع امری هزینه‌بر می‌باشد در این پژوهش از روش شبیه‌سازی استفاده گردید و نقشه ویژگی‌های خاک تهیه‌شده با استفاده از مدل ماشین‌بردار پشتیبان که دارای دقت قابل قبول بود به عنوان مجموعه داده قابل اطمینان در نظر گرفته شد (Yang et al., 2020). در این پژوهش، طراحی نمونه‌برداری با روش فرامکعب لاتین با ۵۰۰ تکرار انجام گردید. پس از انتخاب موقعیت نقاط نمونه‌برداری توسط روش فرامکعب لاتین در هر بار اجرا، این نقاط بر روی نقشه ویژگی‌های خاک که در مرحله قبل تهیه گردید و دارای صحت قابل قبول می‌باشد (RMSE% کمتر از ۴۰٪) منتقل و مقادیر هر ویژگی استخراج شدند. سپس نقاط استخراج شده به عنوان مجموعه نقاط برای ایجاد نقشه‌ی مورد نظر مورد استفاده قرار گرفتند. در نهایت بر اساس هر یک از مجموعه داده‌های انتخاب‌شده توسط روش فرامکعب لاتین نقشه ویژگی‌های خاک تهیه گردید. به بیان دیگر، در هر مرتبه تکرار فرامکعب لاتین، مجموعه انتخاب شده به عنوان مجموعه داده منحصر به فرد برای فرآیند مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفت و با استفاده از روش ماشین‌بردار پشتیبان مدل‌سازی برای ویژگی‌های مختلف انجام شد. سپس، اعتبارسنجی در تکرارهای مختلف بر اساس معیارهای اعتبارسنجی از قبیل ضریب تبیین (رابطه ۱)، جذر میانگین مربع خطا^{۱۴} (رابطه ۲) و جذر میانگین مربع خطای نسبی^{۱۵} (رابطه ۳)

برای انجام این پژوهش از داده‌های موروثی مطالعات خاک‌شناسی موجود در منطقه مورد مطالعه (Yekom Consulting Engineers, 1988) استفاده شد. برای این منظور مجموعه داده‌ای با تراکم ۲۵۰ نمونه در نظر گرفته شد. موقعیت مکانی نقاط نمونه‌برداری در شکل ۱ نشان داده شده است. ویژگی‌های مورد بررسی در این پژوهش، درصد کربنات کلسیم معادل، رس و کربن آلی خاک در عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری می‌باشد.

تهیه پارامترهای محیطی

مدل رقومی ارتفاع آلوس پالسار^۱ با قدرت تفکیک مکانی ۱۲/۵ متر برای استخراج متغیرهای اجزای سرزمین به عنوان متغیرهای کمکی استفاده گردید. استخراج ویژگی‌های اولیه و ثانویه شامل درصد شیب^۲، جهت شیب^۳، انحنای خالص^۴، انحنای نیم‌رخ^۵، انحنای سطحی^۶، عمق دره^۷، شاخص زبری پستی و بلندی^۸، موقعیت نسبی شیب^۹، شاخص خیزی^{۱۰} و شاخص همواری دره با درجه‌ی تفکیک بالا^{۱۱} با استفاده از نرم‌افزار SAGA-GIS انجام گردید.

مدلسازی با استفاده از ماشین‌بردار پشتیبان

در این مرحله، نقشه‌ی رقومی ویژگی‌های خاک شامل درصد کربنات کلسیم معادل، رس و کربن آلی خاک با اندازه پیکسل ۵۰ متر تهیه گردید. برای این منظور از داده‌های به دست آمده در مرحله جمع‌آوری داده و پارامترهای محیطی استفاده گردید و به منظور اجرای فرآیند مدل‌سازی از مدل ماشین‌بردار پشتیبان استفاده شد. این مدل، نخستین بار توسط ولادیمیر وپنیک^{۱۲} در سال ۱۹۶۵ ابداع شد و سپس توسط وپنیک و کورینا کورتز^{۱۳} در سال ۱۹۹۵ برای جنبه غیرخطی پدیده‌ها ارایه گردید (We & Ai, 2008). هدف این مدل، یافتن بهترین مرز در بین داده‌ها می‌باشد؛ به گونه‌ای که بیشترین فاصله ممکن را از تمام دسته‌ها (بردارهای پشتیبان آن‌ها) داشته باشد. یک راه ساده برای انجام این کار و ساخت یک طبقه بهینه، محاسبه فاصله مرزهای به دست آمده با بردارهای پشتیبان هر طبقه و در نهایت انتخاب مرزی است که از طبقه‌های موجود، مجموعاً بیشترین فاصله را داشته باشد. این عمل

- 9- Relative slope position
- 10- Wetness index
- 11- Multi-resolution valley bottom flatness index
- 12- Vladimir Vapnik
- 13- Corinna Cortes
- 14- Root Mean Squared Error (RMSE)
- 15- Normalized Root Mean Squared Error (RMSE %)

- 1- Alos Palsar
- 2- Slope
- 3- Aspect
- 4- Curvature
- 5- Plan curvature
- 6- Profile curvature
- 7- Valley depth
- 8- Terrain roughness index

نتایج و بحث

نمودار توزیع احتمال برخی از پارامترهای محیطی برای جامعه اصلی و مقادیر آن‌ها در تکرارهای مختلف روش فرامکعب لاتین در شکل ۲ ارائه شده است. نمودارها حاکی از آن است که توزیع احتمال ورودی‌ها دارای چولگی می‌باشد. همچنین، مقایسه‌ی مقادیر پارامترهای محیطی در هر یک از حالت‌های اجرای روش فرامکعب لاتین، اختلافاتی را با جامعه اصلی نشان می‌دهد. در رابطه با برخی از پارامترها مانند ارتفاع، انحنا، سطحی و انحنا، نیم‌رخ این اختلافات بسیار اندک است اما در مورد برخی از پارامترهای محیطی از جمله شاخص همواری دره با درجه‌ی تفکیک بالا و موقعیت نسبی شیب تفاوت‌ها چشمگیرتر می‌باشد. بنابراین، با توجه به اینکه توزیع احتمال پارامترهای محیطی در منطقه مورد بررسی بسیار متفاوت است و یکی از ویژگی‌های اساسی روش فرامکعب لاتین انتخاب تصادفی نمونه‌ها از هر گروه می‌باشد می‌توان انتظار داشت که این موضوع بر روی خروجی مدل‌سازی تأثیرگذار باشد و در هر مرتبه اجرای الگوریتم، نمونه‌های مختلفی انتخاب گردند. پراکنش نقاط انتخابی توسط روش فرامکعب لاتین در تکرارهای مختلف در شکل ۳ ارائه شده است. در این شکل، پراکنش نقاط برای ۱۰ تکرار از ۵۰۰ مرتبه تکرار نشان داده شده است. همانگونه که این شکل به وضوح نشان می‌دهد در هر مرتبه اجرای روش فرامکعب لاتین موقعیت‌های مختلف نمونه‌برداری انتخاب می‌گردند. اگرچه ذکر این نکته ضروری می‌باشد که ممکن است در بعضی از نقاط در اجراهای مختلف هم‌پوشانی نیز وجود داشته باشد.

نتایج اعتبارسنجی پیش‌بینی ویژگی‌های خاک با استفاده از مدل ماشین‌بردار پشتیبان در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که برای تمامی ویژگی‌های مورد بررسی، مدل ماشین‌بردار پشتیبان از صحت قابل قبولی برخوردار بوده است. در منطقه مورد مطالعه، بر اساس مقادیر اهمیت نسبی، پارامترهای محیطی شیب و ارتفاع برای پیش‌بینی درصد کربنات کلسیم معادل به‌عنوان مهم‌ترین پارامترها انتخاب شدند. همچنین، شاخص همواری دره با درجه تفکیک بالا، عمق دره و شاخص موقعیت نسبی شیب توسط مدل به‌عنوان مهم‌ترین پارامترها برای پیش‌بینی درصد رس خاک انتخاب شدند. پارامترهای عمق دره و شاخص خیزی مهم‌ترین تأثیر را در پیش‌بینی کربن آلی خاک داشته‌اند (جدول ۱).

و بر اساس روابط زیر انجام گردید. لازم به ذکر است که مدل با استفاده از ۸۰ درصد داده‌ها آموزش داده شد و اعتبارسنجی آن با استفاده از ۲۰ درصد داده‌ها انجام گرفت. انتخاب داده‌های آموزشی و اعتبارسنجی به‌صورت تصادفی انجام شد. مدل‌سازی با استفاده از روش ماشین‌بردار پشتیبان با استفاده از بسته‌های caret و kernlab و الگوریتم فرامکعب لاتین با استفاده از بسته clhs در نرم‌افزار R 4.2.1 اجرا شد.

$$R^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (O_i - O_{ave})(P_i - P_{ave})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (O_i - O_{ave})^2 \sum_{i=1}^n (P_i - P_{ave})^2}} \right]^2 \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (O_i - P_i)^2} \quad (2)$$

$$\%RMSE = \frac{RMSE}{O_{ave}} \times 100 \quad (3)$$

در این روابط، O_i و P_i به ترتیب، مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی، P_{ave} و O_{ave} میانگین مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی، n تعداد مشاهدات می‌باشند. به‌طور کلی، مقادیر کوچکتر ضریب تبیین و مقادیر بزرگ‌تر جذر میانگین مربع خطا، نشان‌دهنده‌ی خطای بیش‌تر در تخمین می‌باشند.

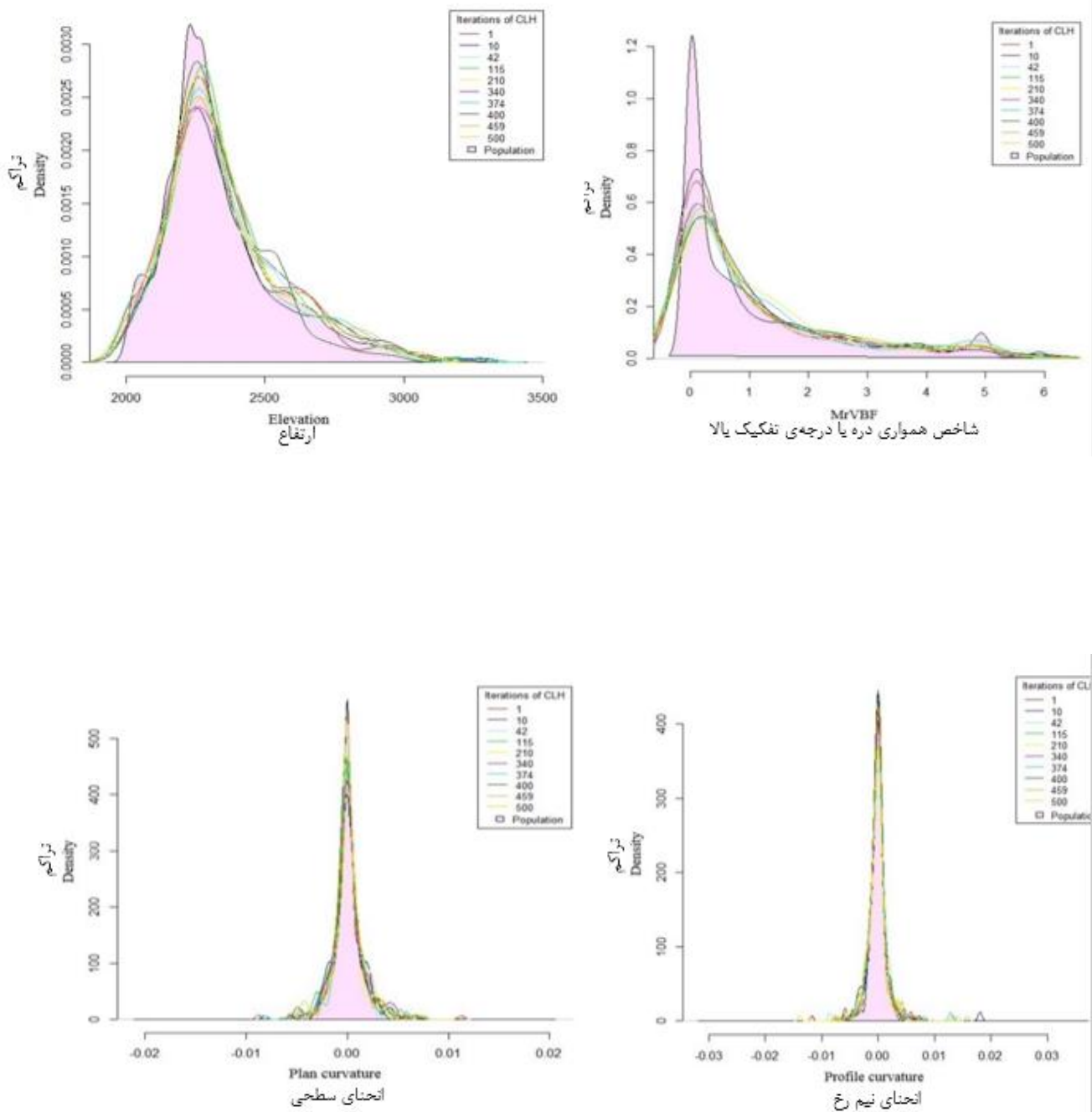
فاصله‌ی باهاتاچاریا^۱

فاصله‌ی باهاتاچاریا، یک اندازه‌گیری آماری برای کمی‌سازی فاصله‌ی میان دو توزیع احتمال می‌باشد (Khan et al., 2023). با توجه به اینکه، این روش نمونه‌برداری از توزیع پارامترهای محیطی پیروی می‌کند و دنباله‌های توزیع از شانس یکسانی نسبت به قسمت‌های مرکزی آن برخوردار می‌باشند؛ پس از آنکه مدل‌سازی در تکرارهای مختلف روش فرامکعب لاتین انجام شد، فاصله باهاتاچاریا برای تکرارهای مختلف و به ازای پارامترهای محیطی مختلف محاسبه گردید (Khan et al., 2023). منظور از این فاصله، میزان مشابهت بین دو توزیع احتمال می‌باشد. این فاصله مطابق با روابط زیر تعیین گردید (Khan et al., 2023):

$$\omega_{B(a,b)} = -\ln(\theta_C(a,b)) \quad (4)$$

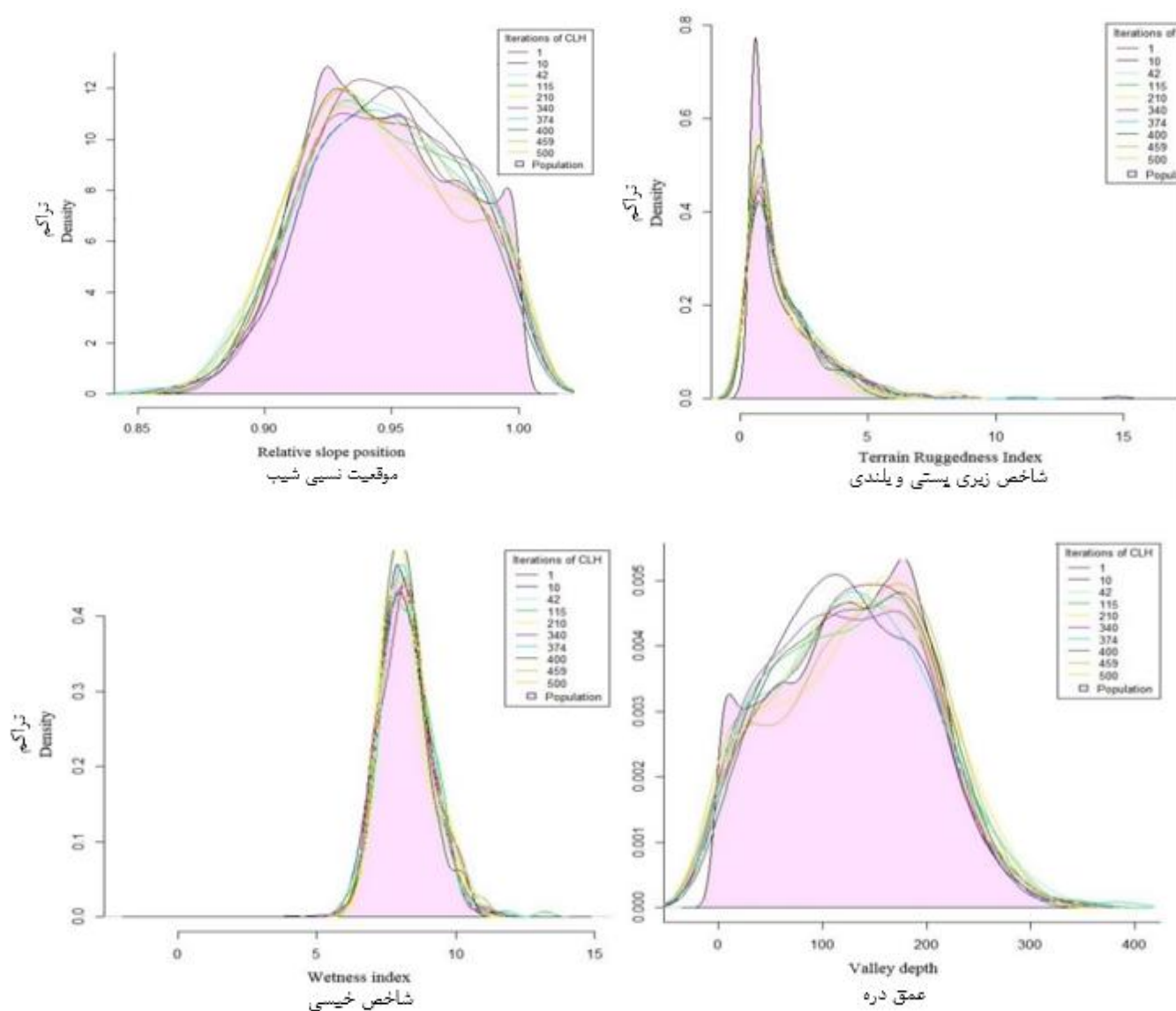
$$\theta_C(a,b) = \int \sqrt{a(x)b(x)} \cdot dx \quad (5)$$

در این رابطه، ω_B فاصله باهاتاچاریا بین دو توزیع احتمال a و b و θ_D ضریب باهاتاچاریا می‌باشد (روابط ۴ و ۵). توزیع احتمال‌های a و b مربوط به جامعه‌های مورد هدف می‌باشد. در این پژوهش، توزیع احتمال a مربوط به پارامترهای محیطی کل منطقه و توزیع احتمال b مربوط به پارامترهای محیطی نقاط نمونه‌برداری حاصل از روش فرامکعب لاتین در هر تکرار می‌باشد.



شکل ۲- نمودار توزیع احتمال برخی از پارامترهای محیطی برای جامعه اصلی و اجراهای مختلف روش فرامکعب لاتین

Figure 2- Probability density functions for some auxiliary information for main population and different runs of conditioned latin



ادامه شکل ۲- نمودار توزیع احتمال برخی از پارامترهای محیطی برای جامعه اصلی و اجراهای مختلف روش فرامکعب لاتین

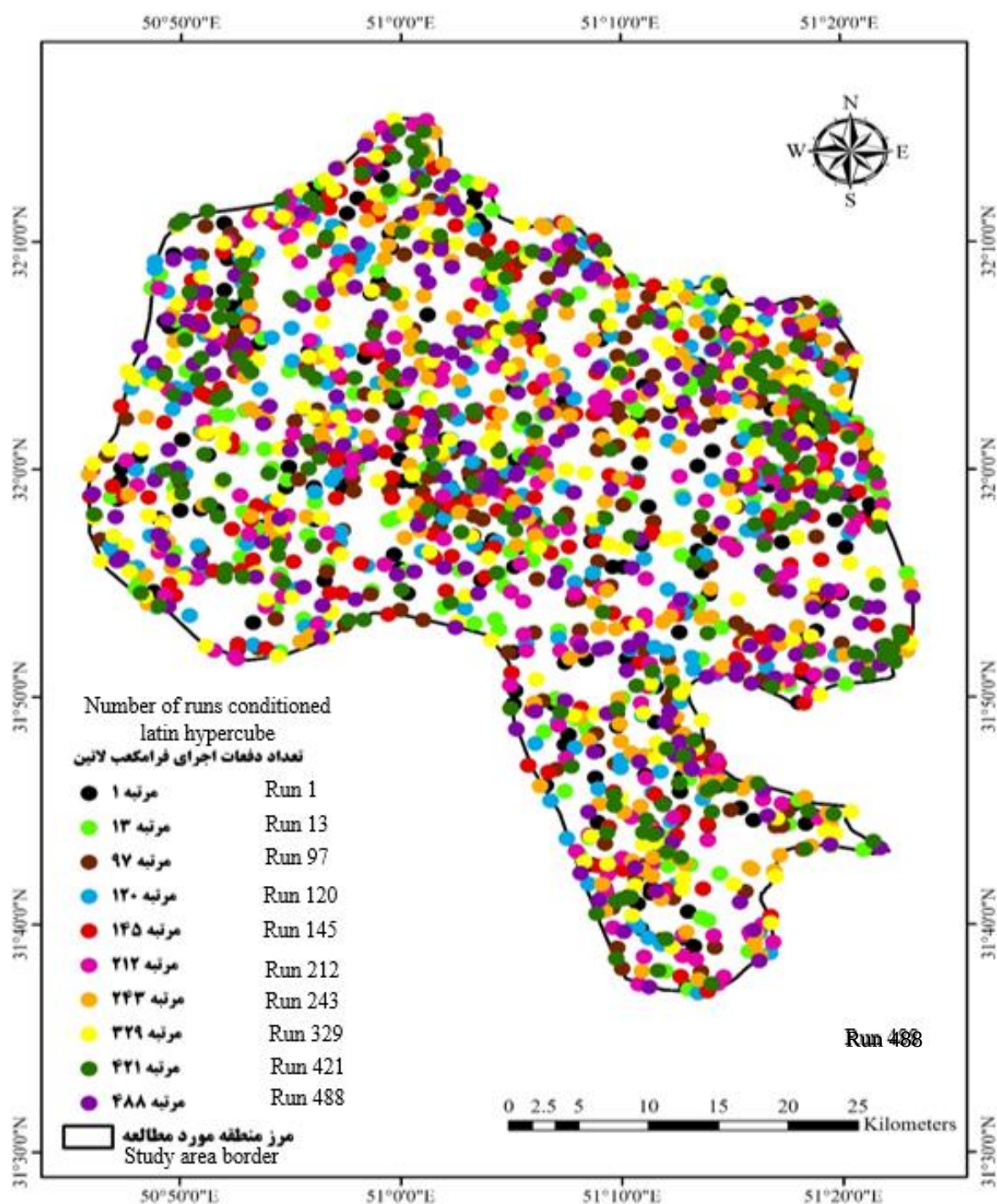
Continued Figure 2- Probability density functions for some auxiliary information for main population and different runs of conditioned latin hypercube

جدول ۱- نتایج مدل سازی ویژگی های خاک با استفاده از مدل ماشین بردار پشتیبان
Table 1- Results of modelling soil properties using support vector machine

ویژگی خاک Soil properties	پارامترهای محیطی انتخاب شده Selected auxiliary data	نوع داده Data	R ²	ME	RMSE	%RMSE
درصد کربنات کلسیم معادل Calcium carbonate equivalent	شیب، ارتفاع Slope, Elevation	آموزش Training	0.84	1.43	6.23	21.45
		آزمون Testing	0.82	1.80	10.50	35.12
رس Clay	شاخص همواری دره با درجه ی تفکیک بالا، عمق دره، شاخص موقعیت نسبی شیب Multi-resolution valley bottom flatness index, Relative slope position	آموزش Training	0.87	2.00	9.97	32.52
		آزمون Testing	0.80	1.00	10.72	37.14
کربن آلی Organic Carbon	عمق دره، شاخص خیس Valley depth, Wetness index	آموزش Training	0.86	0.05	0.28	26.30
		آزمون Testing	0.78	0.01	0.37	36.23

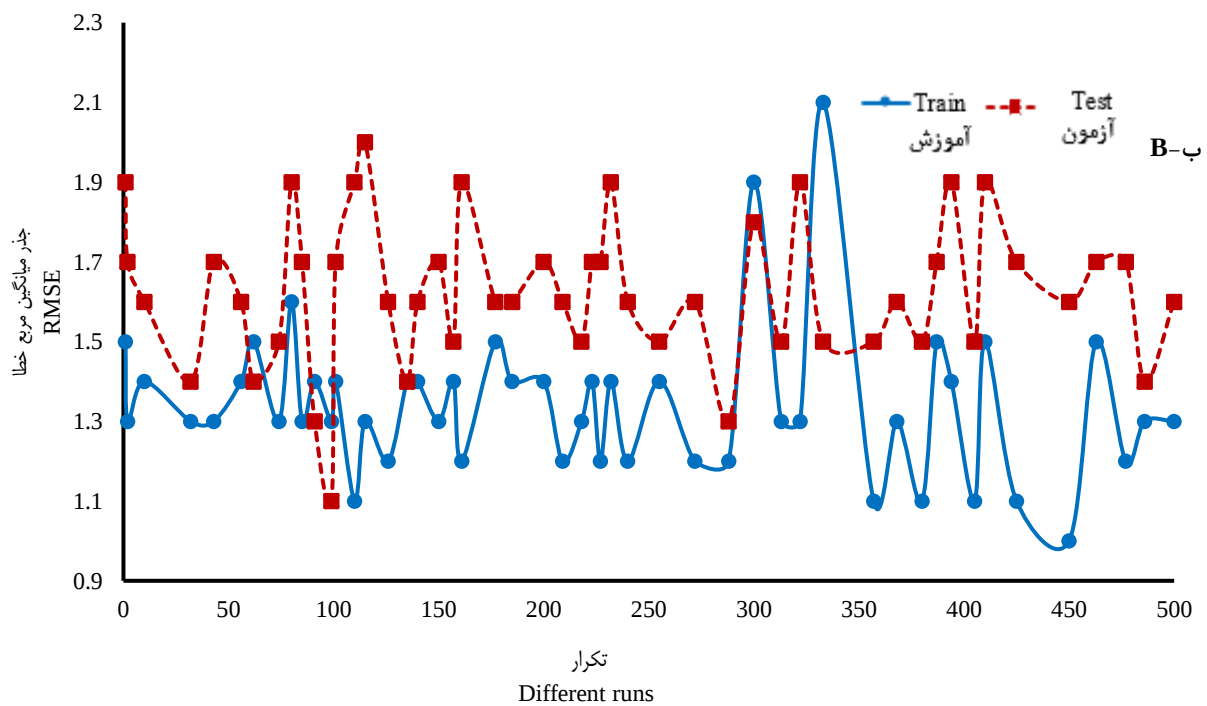
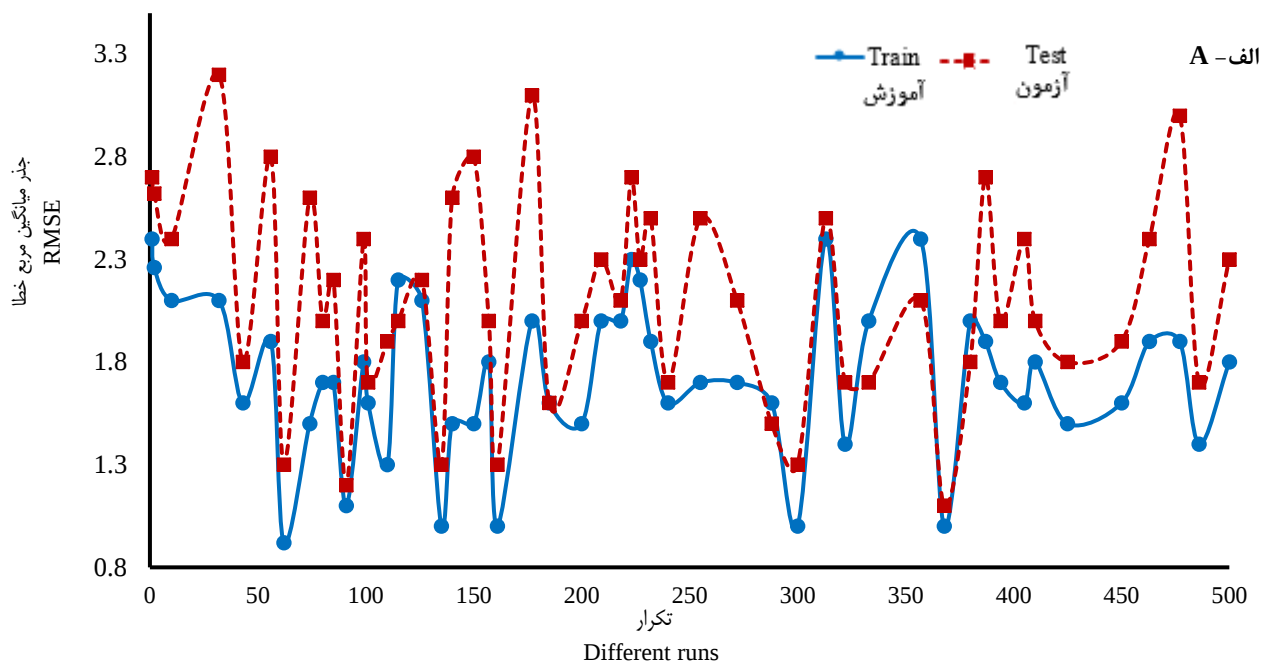
کلسیم معادل مقادیر RMSE از ۱/۱ تا ۳/۲ در نوسان است و ضریب تغییرات برای تکرارهای مختلف ۲۴/۱ درصد می باشد. در مورد درصد رس خاک، مقادیر حداقل و حداکثر RMSE به ترتیب ۱/۱ و ۲ می باشد و ضریب تغییرات ۱۱/۴ درصد است. پیش بینی مقادیر کربن آلی خاک در تکرارهای مختلف حاکی از آن است که مقادیر RMSE از ۰/۰۲ تا ۰/۱۲ در نوسان است و ضریب تغییرات برای تکرارهای مختلف ۳۴/۱ درصد می باشد.

شکل ۴ مقادیر RMSE مدل را در تکرارهای مختلف روش فرامکعب لاتین برای پیش بینی ویژگی های خاک مورد بررسی نشان می دهد. لازم به ذکر است با توجه به اینکه امکان نمایش نتایج ۵۰۰ تکرار در مقاله وجود نداشت تنها نتایج مربوط به ۵۰ تکرار ارائه شده است. نتایج گویای آن است که خروجی های مختلف روش فرامکعب لاتین بر صحت مدل سازی تأثیرگذار است اگرچه این موضوع متأثر از ویژگی مورد بررسی و میزان تغییرات آن در منطقه مورد مطالعه نیز می باشد. نتایج نشان می دهد که در رابطه با ویژگی درصد کربنات



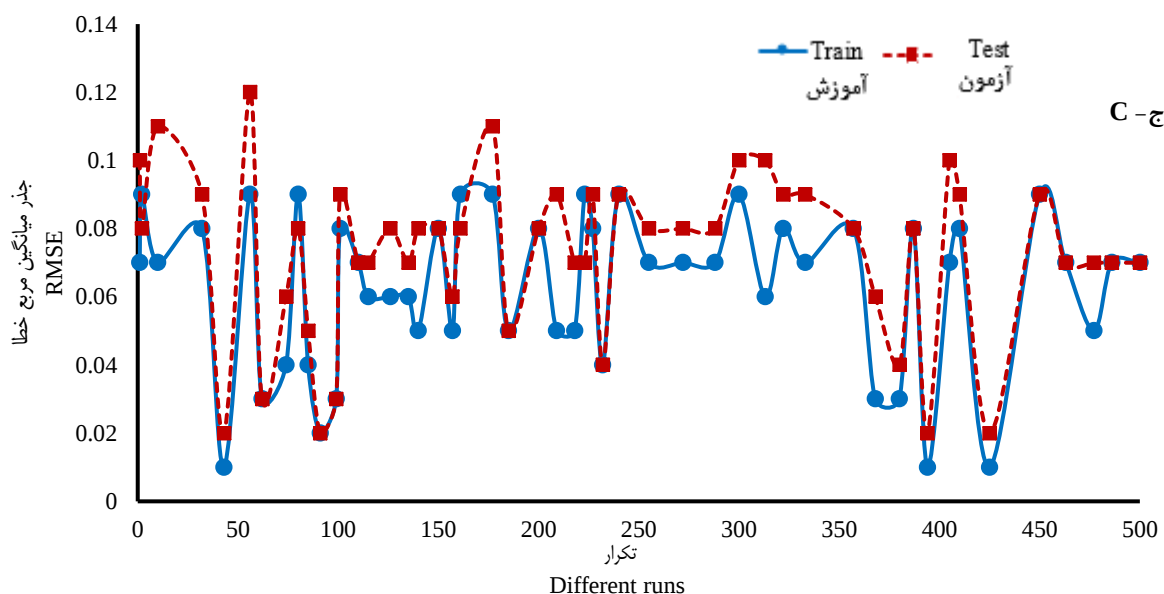
شکل ۳- پراکنش نقاط انتخابی توسط روش فرامکعب لاتین در اجراهای مختلف (۱۰ مرتبه تکرار از ۵۰۰ مرتبه به عنوان نمونه)

Figure 3- Spatial variations of selected sampling points using conditioned latin hypercube at different runs (10 times from 500 as an example)



شکل ۴- تغییرات مقادیر RMSE در تکرارهای مختلف روش فرامکعب لاتین برای پیش‌بینی (الف): درصد کربنات کلسیم معادل (ب) رس و (ج) کربن آلی خاک

Figure 4- Variation of RMSE at different runs for predicting calcium carbonate equivalent (A), clay (B) and organic carbon (C)



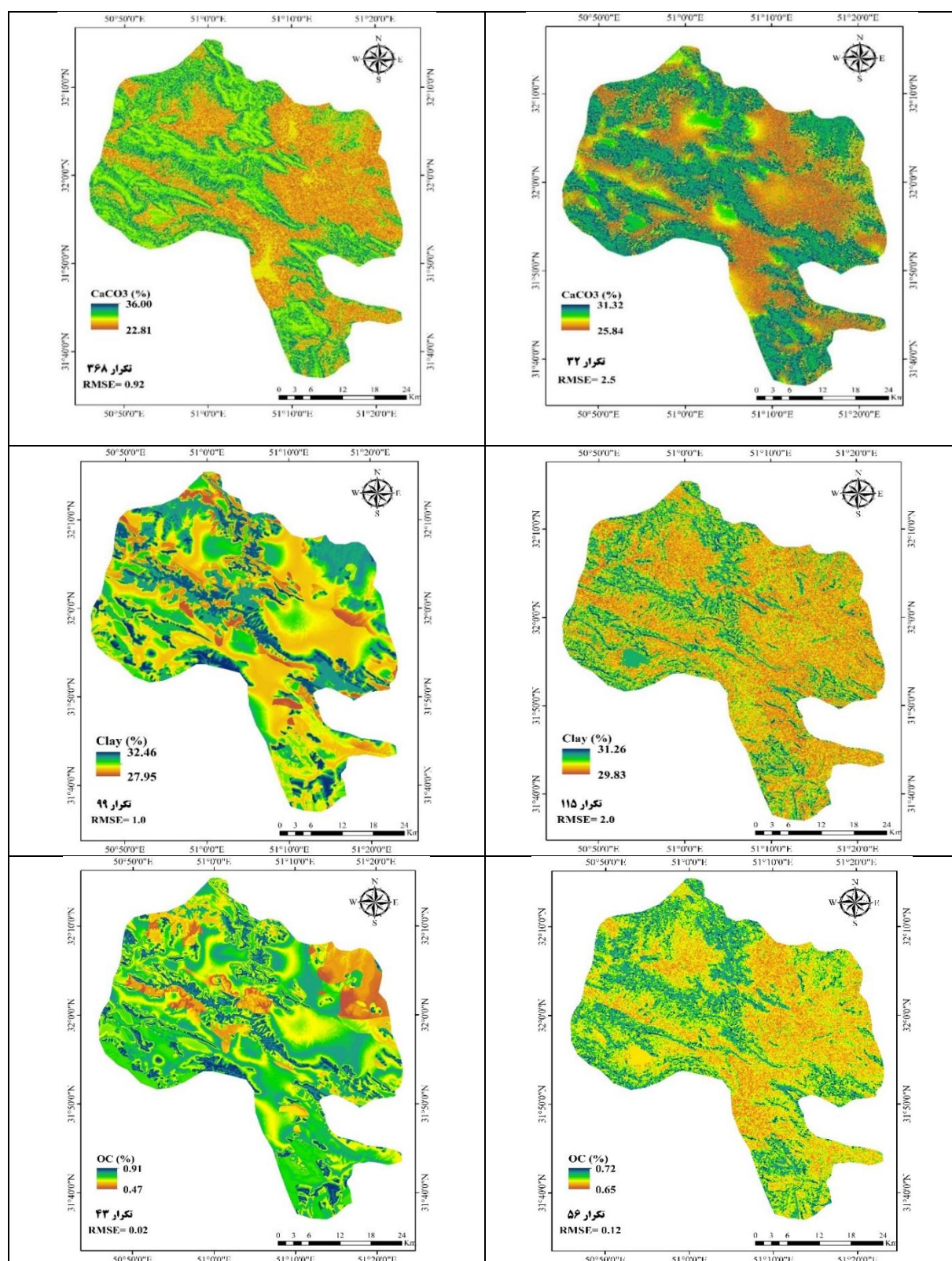
ادامه شکل ۴- تغییرات مقادیر RMSE در تکرارهای مختلف روش فرامکعب لاتین برای پیش‌بینی (الف): درصد کربنات کلسیم معادل (ب) رس و (ج) کربن آلی خاک

Continued Figure 4- Variation of RMSE at different runs for predicting calcium carbonate equivalent (A), clay (B) and organic carbon (C)

کوچکتر از ۰/۰۵ باشد حاکی از آن است که احتمال آنکه فاصله میان دو توزیع اتفاقی باشد بسیار اندک است و می‌توان نتیجه گرفت که دو توزیع متفاوت از یکدیگر هستند (Bhattacharyya, 1943). خان و همکاران (Khan et al., 2023) اظهار داشتند که با افزایش تراکم نمونه‌برداری، میانگین نمونه‌ها به میانگین جامعه اصلی نزدیک می‌شود و از این رو مقادیر فاصله باهاتاچاریا کاهش می‌یابد. در جدول ۲ تکرارهایی که مقادیر p-value آن‌ها کوچکتر از ۰/۰۵ می‌باشد با رنگ آبی نشان داده شده است. بر اساس نتایج این جدول می‌توان بیان نمود که در برخی از اجراهای الگوریتم فرامکعب لاتین، اختلاف پارامترهای محیطی بین جامعه اصلی و نقاط انتخابی اندک و در برخی موارد این فاصله بیشتر است. علاوه بر آن، مشاهده می‌گردد که در یک اجرای به خصوص می‌تواند پارامترهای محیطی مختلفی برای ایجاد تفاوت در دو جامعه وجود داشته باشد. برای مثال، در تکرار ۱۰ مشاهده می‌گردد که از بین پارامترهای انتخابی تنها شاخص زبری پستی و بلندی اختلاف آن چشمگیر است در حالی که در تکرار ۲۰۰ این اختلاف برای ارتفاع و عمق دره مشاهده می‌شود و در نهایت در برخی از تکرارها برای اکثر پارامترهای محیطی این اختلاف مشاهده می‌گردد برای نمونه در تکرار ۵۰۰، سه پارامتر محیطی ارتفاع، شاخص زبری پستی و بلندی و عمق دره در ایجاد اختلاف تأثیرگذار می‌باشند (جدول ۲).

نقشه‌های رقومی ویژگی‌های خاک شامل درصد کربنات کلسیم معادل، درصد رس و کربن آلی با استفاده از مدل ماشین‌بردار پشتیبان برای نمونه‌های حاصل از اجراهای مختلف روش فرامکعب لاتین در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به محدودیت ارایه تمامی نقشه‌ها، تلاش گردید تا برای هر ویژگی نقشه بهترین حالت (کمترین خطا) و بدترین حالت (بیشترین خطا) آورده شود. نقشه‌های به‌دست آمده به خوبی گویای آن هستند که خروجی نهایی مدل‌سازی که نقشه‌ها می‌باشد متأثر از روش اجرای الگوریتم فرامکعب لاتین می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌گردد نقشه‌های تهیه‌شده بر اساس اجراهای مختلف الگوریتم فرامکعب لاتین از نظر مقادیر هر یک از ویژگی‌ها و روند تغییرات آن ویژگی در منطقه تفاوت‌های قابل توجهی دارند. بنابراین، می‌توان به این سوال پاسخ داد که روش فرامکعب لاتین همیشه روش ایده آل برای انتخاب مکان نمونه‌برداری نیست و نمی‌توان به صرف یک مرتبه انجام آن اطمینان حاصل نمود که بهترین پراکنش نمونه-برداری وجود دارد و تغییرات منطقه به‌طور کامل قابل شناسایی است. از این رو، به نظر می‌رسد که اگر این روش به‌عنوان مبنایی برای نمونه‌برداری قرار می‌گیرد حتماً باید به‌طور کامل بررسی گردد و بهترین حالت برای اجرای این روش را انتخاب نمود.

جدول ۲ مقادیر فاصله باهاتاچاریا را به ازای تکرارهای مختلف و برای پارامترهای محیطی که تغییرات آن‌ها چشمگیر بود را به همراه مقادیر p-value آن‌ها نشان می‌دهد. زمانی که مقادیر p-value



شکل ۵- نقشه ویژگی‌های خاک با صحت‌های مختلف حاصل از اجراهای مختلف روش فرامکعب لاتین با استفاده از مدل ماشین بردار پشتیبان
Figure 5- Soil properties maps with different accuracy from different runs of conditioned latin hypercube sampling using support vector machine

جدول ۲- مقادیر فاصله باهاتاچاریا (d) و p-value برای تکرارهای مختلف اجرای الگوریتم فرامکعب لاتین به ازای پارامترهای محیطی مختلف
Table 2- The Bhattacharyya distance and p-value for different runs of Conditioned Latin Hypercube for different auxiliary information

شماره تکرار Number of run	پارامترهای محیطی Auxiliary information						شماره تکرار N. run	پارامترهای محیطی Auxiliary information					
	شاخص زبری پستی و بلندی Terrain roughness index							شاخص زبری پستی و بلندی Terrain roughness index					
	ارتفاع Elevation		عمق دره Valley depth					ارتفاع Elevation		عمق دره Valley depth			
	d	value-p	d	value-p	d	value-p		d	value-p	d	value-p	d	value-p
1	0.07	0.62	0.07	0.71	0.08	0.54	218	0.09	0.32	0.11	0.14	0.06	0.79
2	0.08	0.54	0.08	0.46	0.08	0.46	223	0.06	0.86	0.07	0.71	0.09	0.39
10	0.06	0.79	0.14	0.03	0.09	0.39	227	0.06	0.86	0.06	0.86	0.07	0.7
32	0.16	0.011	0.07	0.71	0.08	0.46	232	0.05	0.92	0.08	0.46	0.1	0.27
43	0.19	0.001	0.08	0.54	0.05	0.96	240	0.06	0.79	0.06	0.86	0.04	0.99
56	0.14	0.03	0.08	0.54	0.15	0.01	255	0.12	0.11	0.06	0.86	0.15	0.02
62	0.1	0.22	0.11	0.14	0.08	0.46	272	0.08	0.46	0.07	0.62	0.1	0.22
74	0.08	0.46	0.21	0.0002	0.09	0.39	288	0.06	0.79	0.07	0.62	0.07	0.7
80	0.11	0.14	0.09	0.39	0.09	0.32	300	0.11	0.17	0.12	0.11	0.11	0.17
85	0.08	0.46	0.15	0.01	0.07	0.71	313	0.07	0.62	0.11	0.17	0.1	0.22
91	0.09	0.32	0.21	0.0002	0.1	0.27	322	0.07	0.62	0.07	0.72	0.05	0.96
99	0.06	0.86	0.11	0.14	0.08	0.46	333	0.09	0.32	0.08	0.54	0.08	0.46
101	0.07	0.71	0.08	0.46	0.07	0.7	357	0.12	0.08	0.06	0.79	0.06	0.79
110	0.08	0.54	0.09	0.39	0.08	0.46	368	0.1	0.22	0.19	0.001	0.04	0.99
115	0.08	0.54	0.11	0.17	0.11	0.17	380	0.13	0.05	0.06	0.86	0.05	0.96
126	0.06	0.86	0.11	0.14	0.1	0.27	387	0.08	0.46	0.05	0.96	0.1	0.27
135	0.08	0.46	0.11	0.17	0.11	0.17	394	0.13	0.06	0.13	0.06	0.08	0.46
140	0.08	0.54	0.12	0.08	0.06	0.86	405	0.09	0.39	0.11	0.17	0.1	0.27
150	0.13	0.05	0.08	0.46	0.06	0.86	410	0.1	0.27	0.1	0.27	0.09	0.32
157	0.1	0.27	0.11	0.17	0.1	0.27	425	0.11	0.17	0.1	0.22	0.08	0.46
161	0.08	0.54	0.08	0.46	0.12	0.08	450	0.16	0.008	0.1	0.27	0.08	0.46
177	0.14	0.02	0.11	0.17	0.05	0.92	463	0.09	0.39	0.1	0.27	0.07	0.62
185	0.06	0.79	0.07	0.62	0.05	0.92	477	0.07	0.72	0.16	0.008	0.1	0.22
200	0.17	0.006	0.1	0.27	0.14	0.03	486	0.06	0.79	0.07	0.62	0.06	0.79
209	0.08	0.54	0.09	0.32	0.07	0.7	500	0.15	0.02	0.13	0.05	0.13	0.05

نتیجه‌گیری

خروجی‌های مختلف روش فرامکعب لاتین بر صحت مدل‌سازی تأثیرگذار است اگرچه این موضوع متأثر از ویژگی مورد بررسی و میزان تغییرات آن در منطقه مورد مطالعه نیز می‌باشد. با توجه به اینکه روش فرامکعب لاتین بر این اصل استوار است که نمونه‌ها به‌طور تصادفی در هر طبقه از پارامترهای محیطی انتخاب می‌گردند پیشنهاد می‌گردد که در مطالعات آتی که قرار است روش فرامکعب لاتین استفاده گردد حتماً به این موضوع توجه کافی شود و بعد از چندین اجرای روش فاصله باهاتاچاریا محاسبه و بر آن اساس تصمیم به انتخاب مکان نمونه‌برداری شود.

در پژوهش حاضر، دقت روش فرامکعب لاتین در انتخاب موقعیت نمونه‌برداری به‌منظور انجام مطالعات نقشه‌برداری رقومی خاک در منطقه‌ای از شهرستان بروجن استان چهارمحال و بختیاری مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به اینکه، چندین مرتبه نمونه‌برداری میدانی برای ارزیابی روش نمونه‌برداری خاک امری غیرمنطقی است در این پژوهش تلاش گردید تا از روش‌های شبیه‌سازی بر اساس نقشه‌هایی با دقت بسیار بالا برای این منظور استفاده شود. نتایج گویای آن است که

References

- Adhikari, K., & Hartemink, A.E. (2017). Soil organic carbon increases under intensive agriculture in the Central Sands, Wisconsin, USA. *Geoderma Regional*, 10(1), 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2017.07.003>
- Bhattacharyya, A. (1943). On a measure of divergence between two statistical populations defined by their probability distributions. *Bulletin of the Calcutta Mathematical Society*, 35, 99–109.
- Brungard, C.W., & Boettinger, J.L. (2010). *Conditioned latin hypercube sampling: optimal sample size for digital soil mapping of arid rangelands in Utah, USA*. p. 67-75. In: Digital Soil Mapping. Springer, Netherlands.
- Brus, D.J. (2019). Sampling for digital soil mapping: A tutorial supported by R scripts. *Geoderma*, 338(1), 464–480.

- <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.036>
5. Hengl, T., Huvelink, G.B.M., & Stein, A. (2004). A generic framework for spatial prediction of soil variables based on regression-kriging. *Geoderma*, 120, 75–93. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.08.018>
6. Hengl, T., Rossiter, D.G., & Stein, A. (2003). Soil sampling strategies for spatial prediction by correlation with auxiliary maps. *Australian Journal of Soil Research*, 41(8), 1403–1422. <https://doi.org/10.1071/SR03005>
7. Khan, A., Aitkenhead, M., Stark, C.R., & Ehsan Jorat, M. (2023). Optimal sampling using Conditioned Latin Hypercube for digital soil mapping: An approach using Bhattacharyya distance. *Geoderma*, 439(1), 116660. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2023.116660>
8. Kimble, J.M., Grossman, R.B., & Samson-Liebig, S.E. (2001). *Methodology for sampling and preparation for soil carbon determination*. p. 15–30. In: Lal, R., J.M. Kimble, R.F. Follett, and B.A. Stewart (eds.) *Assessment methods for soil carbon*, Lewis Publishers, Boca Raton.
9. Lame, F.P.J., & Defize, P.R. (1993). Sampling of contaminated soil: Sampling error in relation to sample size and segregation. *Environmental Science and Technology*, 27(10), 2035–2044.
10. Ma, T., Brus, D.J., Zhu, A.-X., Zhang, L., & Scholten, T. (2020). Comparison of conditioned Latin hypercube and feature space coverage sampling for predicting soil classes using simulation from soil maps. *Geoderma*, 370(1), 114366. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114366>
11. Markert, B. (2007). *Quality assurance of plant sampling and storage*. p. 215–254. In: Quevauviller P (ed.) *Quality Assurance in Environmental Monitoring: Sampling and Sample Pretreatment*. Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim.
12. Minasny, B., & McBratney, A.B. (2006). A Conditioned Latin Hypercube method for sampling in the presence of ancillary information. *Computers & Geosciences*, 32(9), 1378–1388. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2005.12.009>
13. Ramirez-Lopez, L., Schmidt, K., Behrens, T., van Wesemael, B., Dematte, J.A., & Scholten, T. (2014). Sampling optimal calibration sets in soil infrared spectroscopy. *Geoderma*, 226(1), 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.02.002>
14. Roudier, P., Beaudette, D.E., & Hewitt, A. (2012). *A conditioned Latin hypercube sampling algorithm incorporating operational constraints*. p. 227–231. In Minasny B, Malone B P, McBratney A B (eds.) *Digital Soil Assessments and Beyond*. CRC Press, London.
15. Thomas, M., Odgers, N.P., Ringrose-Voase, A., Grealish, G., Glover, M., & Dowling, T. (2012). *Soil survey design for management-scale digital soil mapping in a mountainous southern Philippine catchment*. p. 233–238. In Minasny B, Malone B P, McBratney A B (eds.) *Digital Soil Assessments and Beyond*. CRC Press, London.
16. Wadoux, A.M.J.C., & Brus, D.J. (2021). How to compare sampling designs for mapping? *European Journal of Soil Science*, 72(1), 35–46. <https://doi.org/10.1111/ejss.12962>
17. We, X., & Ai, E. (2008). Top 10 algorithm in data mining. *Knowledge Information System*, 14, 1–37.
18. Zhang, Y., Saurette, D.D., Easher, T.H., Ji, W., Adamchuk, V.I., & Biswas, A. (2022). Comparison of sampling designs for calibrating digital soil maps at multiple depths. *Pedosphere*, 32(4), 588–601. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(21\)60055-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(21)60055-3)
19. Yang, L., Li, X., Shi, J., Shen, F., Qi, F., Gao, B., Chen, Z., Chen, A.X., & Zhou, C. (2020). Evaluation of conditioned Latin hypercube sampling for soil mapping based on a machine learning method. *Geoderma*, 369, 114337. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114337>
20. Yekom Consulting Engineers. (1988). *Comprehensive studies on the revival and development of agriculture of the natural resources of the northern watershed of the Karun River*.

Synthesis of Phosphorus Compound Based on Graphene Oxide (GO-P) and Investigating Its Effect on Phosphorus Availability in Wheat (*Triticum aestivum* L.)

H. Asgari¹, M. Barani Motlagh^{2*}, S.A. Movahedi Naeini², A. Babaei³

1 and 2- Ph.D. Student and Associate Professor, Department of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, respectively.

(* - Corresponding Author Email: mbarani@gau.ac.ir)

3- Associate Professor, Department of Polymer Engineering, Golestan University, Gorgan, Iran

Received: 09-03-2024
Revised: 27-05-2024
Accepted: 02-06-2024
Available Online: 02-06-2024

How to cite this article:

Asgari, H., Barani Motlagh, M., Movahedi Naeini, S.A., & Babaei, A. (2024). Synthesis of phosphorus compound based on graphene oxide (GO-P) and investigating its effect on phosphorus availability in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Water and Soil*, 38(3), 383-397. (In Persian with English abstract).
<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87114.1394>

Introduction

Wheat is considered the most important grain and one of the vital food products in Iran. After nitrogen, phosphorus is the most important nutrient required by plants and holds a high priority for the growth, yield and quality of plants. However, due to the introduction of phosphorus in various reactions in the soil, a small amount of consumed phosphorus fertilizer is removed by the plant and the rest of it is left in a non-absorbable form in the soil. The efficiency of using phosphorus fertilizers and the availability of this nutrient is considered as a limiting factor for the production of agricultural products in calcareous soils with alkaline reaction of Iran. Since graphene and its oxidized form, with large amounts of active oxygen groups and high specific surface area, have been proposed by many studies as non-toxic and biocompatible materials in the production of compounds with improved efficiency of using nutrient, therefore to increase the efficiency of phosphorus consumption in soil, in this study, phosphorus was loaded on graphene oxide (GO-P). The present study aims to assess the influence of this compound as a source of phosphorus and its mixing with triple superphosphate fertilizer (GO-P-TSP) compared to triple superphosphate soluble fertilizer (TSP) on the amount of water retention of fertilizers in soil and phosphorus concentration in aerial parts of wheat plant.

Methods and Materials

Graphene oxide was prepared based on the modified Hamers method. Then graphene oxide was adjusted to certain pH and iron sulfate as a source of iron ions was added to the graphene oxide suspension with vigorous stirring. The mixture was stirred for one hour and then centrifuged for 30 minutes. Then the supernatant was removed and the residue of the compound was dry frozen. In the next step, pH was adjusted with sodium hydroxide (NaOH) solution. Then a certain weight of potassium dihydrogen phosphate salt (KH_2PO_4) was added to the above suspension. The mixture was stirred for one hour and centrifuged for 30 minutes. After centrifugation, the supernatant was removed and the remains of the phosphorus composition based on graphene oxide were dry frozen. Loading tests were performed in three replicates. pH, EC, bulk density, total concentration of phosphorus and iron and X-ray diffraction spectroscopy (EDS) analysis were measured in the sample of phosphorus composition based on graphene oxide. Then three fertilizer formulations were selected, which included (1) triple superphosphate fertilizer, (2) synthesized phosphorus fertilizer based on graphene oxide, and (3) mixing graphene oxide-phosphorus compound with triple superphosphate fertilizer in a ratio of 50:50% phosphorus.

To investigate the water retention behavior of fertilizers in the soil, dried samples of the three studied fertilizer formulations was added into a sandy soil completely and weighed. At the same time, dried sandy soil without fertilizer



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87114.1394>

was placed in another beaker as a control. Then each beaker was added distilled water and weighed. The beakers were weighed once every three days at room temperature until they reached constant mass. The water-retention behavior of the soil was calculated.

In order to investigate the effect of three fertilizer formulations on phosphorus availability, soil with low amount of phosphorus was selected and physical and chemical properties of the soil sample were measured at a depth of 0-30 cm. A greenhouse experiment on wheat planting was conducted using a randomized complete design with 3 replications. The treatments included three fertilizer formulations at three fertilization levels (10, 15, and 20 mg kg⁻¹) with 3 replications. The control treatment was performed without phosphorus fertilizer. Plants were harvested 72 days after planting, washed with distilled water and dry with tissue paper. The samples were air-dried and then oven dried at 70°C to a constant weight in a forced air-driven oven. After harvesting, the weight of fresh and dry matter and phosphorus concentration in the soil and aerial parts of the plant were measured. Statistical data were analysed using SAS software (9.4) and the mean values were compared using LSD tests (at 1 and 5% level).

Results and Discussion

The composition of phosphorus based on graphene oxide (GO-P) in powder form had 35.5% of total P₂O₅, 31.1% of soluble in water P₂O₅, 19.6 of total iron and 15.28% of total potassium. The result of EDS analysis confirmed the loading of phosphorus on graphene oxide. The pH of the phosphorus composition based on graphene oxide was 5.8, approximately 2.5 units higher than triple superphosphate fertilizer. The bulk density of the compound (GO-P) was significantly lower than triple superphosphate fertilizer. The EC of the compound (GO-P) was similar to the EC of the triple superphosphate fertilizer. Soil water retention with synthesized phosphorus fertilizer based on graphene oxide (GO-P) was higher than soil (control) and other compounds added to soil. Experimental results showed that the addition of prepared fertilizer formulas (GO-P and GO-P-TSP) increased water retention in the soil for a longer period of time, while in the soil without adding fertilizer and triple superphosphate treatment, respectively, from 10 and 11 days, the absorbed water completely evaporated. Therefore, the combination of soil with GO-P and GO-P-TSP compared to the soil without fertilizer and the combination of soil with triple super phosphate (TSP) fertilizer had better water retention behavior. The greenhouse experiment results of wheat planting showed that all treatments were significant (P<0.01). Among all the treatments and measured levels, the control treatment showed the lowest value. The highest concentration of phosphorus in aerial parts of wheat (0.31%) and in soil after harvesting (9.5 mg kg⁻¹), fresh (10.6 g per pot) and dry weight (2.03 g per pot) of aerial wheat plants were related to the treatment of phosphorus compounds based on graphene oxide at the level of 20 mg kg⁻¹.

Conclusion

The highest concentration of phosphorus in aerial parts of wheat was related to the treatment of phosphorus compound based on graphene oxide at the level of 20 mg kg⁻¹. Therefore, with more research in the future to produce "nutritious plants" in sustainable, efficient and flexible agricultural systems, we can benefit from technologies based on carbon materials.

Keywords: Graphene oxide, Phosphorus concentration, Water retention behavior of fertilizers in soil, Wheat

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۸۳-۳۹۷

سنتر ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و بررسی تأثیر آن بر فراهمی فسفر در گندم (*Triticum aestivum* L.)

هانیه عسگری^۱ - مجتبی بارانی مطلق^{۲*} - سید علیرضا موحدی نائینی^۲ - امیر بابائی^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۳

چکیده

اکسید گرافن به دلیل سطح بسیار زیاد و ساختار دو بعدی منحصر به فرد، بستر ایده‌آلی را برای بارگیری مواد مغذی و بررسی پتانسیل این ماده جدید در رهاسازی عناصر غذایی فراهم می‌کند. در این مطالعه سنتر ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به عنوان منبع تأمین فسفر انجام شد. بدین منظور سنتر اکسید گرافن به روش هامرز و بارگذاری آهن بر روی اکسید گرافن صورت گرفت و سپس بارگذاری فسفات بر روی ترکیب اکسید گرافن-آهن انجام شد که یون آهن در این ترکیب، به عنوان پل عمل می‌کند. غلظت فسفر و آهن کل، pH، EC، آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS)، وزن مخصوص ظاهری و ظرفیت نگهداشت آب کود در خاک ترکیب سنتر شده فسفر اندازه‌گیری شد. نتیجه آنالیز EDS، بارگذاری فسفر بر روی اکسید گرافن را تأیید نمود. ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به صورت پودری شکلسیاه رنگ، دارای ۳۵/۵ درصد P_2O_5 ، ۳۱/۸ درصد P_2O_5 محلول در آب، ۱۹/۶ درصد آهن و ۱۵/۲۸ درصد پتاسیم کل بود. هدف از این مطالعه بررسی برخی از خصوصیات ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و اختلاط آن با کود سوپر فسفات تریپل به نسبت ۵۰:۵۰ درصد فسفر (GO-P-TSP) در مقایسه با کود محلول سوپر فسفات تریپل (TSP) و تأثیر آنها بر غلظت عناصر غذایی در اندام هوایی گیاه گندم بود. آزمایش گلخانه‌ای از طریق آنالیز واریانس یکطرفه (ANOVA) با ۱۰ تیمار شامل سه سطح کودی (۱- ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن، ۲- سوپر فسفات تریپل و ۳- اختلاط ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن و سوپر فسفات تریپل با نسبت ۵۰:۵۰ درصد فسفر) و سه سطح کوددهی (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم) و یک شاهد بدون کوددهی فسفر در سه تکرار انجام و با استفاده از نرم‌افزار SAS تجزیه آماری شدند. مقایسه میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۹ درصد با استفاده از آزمون LSD انجام شد. طبق نتایج بدست آمده pH ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن ۵/۸ که تقریباً ۲/۵ واحد بالاتر از کود سوپر فسفات تریپل، وزن مخصوص ظاهری آن ۰/۳۲ که به طور قابل توجهی از کود سوپر فسفات تریپل کمتر و EC آن مشابه EC کود سوپر فسفات تریپل بود. ظرفیت نگهداشت آب کود در خاک با تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) در مقایسه با خاک (شاهد) و سایر ترکیبات اضافه شده به خاک، بالاترین مقدار بود. بیشترین وزن تازه اندام هوایی (۱۰/۶ گرم در گلدان)، وزن خشک اندام هوایی (۲/۰۳ گرم در گلدان)، غلظت فسفر در اندام هوایی (۰/۳۱ درصد) و غلظت فسفر خاک بعد از برداشت گیاه (۹/۵ میلی گرم بر کیلوگرم) مربوط به تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن در سطح ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم بود. این پژوهش نشان داد ترکیب مبتنی بر اکسید گرافن در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل کارایی بالاتری در رشد رویشی و افزایش فراهمی فسفر داشت.

واژه‌های کلیدی: اکسید گرافن، رفتار نگهداشت آب کودها در خاک، غلظت فسفر، گندم

۱ و ۲- به ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

(*)- نویسنده مسئول: (Email: mbarani@gau.ac.ir)

۳- دانشیار گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

مقدمه

غلات دانه‌ای نقش ویژه و مهمی در الگوی مصرف هر کشور دارند و یکی از مهمترین تولیدات غذایی برای انسان به حساب می‌آیند. از این جهت گندم (*Triticum aestivum* L.) مهمترین غله دانه‌ای و همچنین مهمترین گیاه زراعی به شمار می‌آید. از طرفی افزایش روز افزون جمعیت جهان و تقاضا برای تولید محصولات کشاورزی، موجب توجه زیادی به مصرف بهینه و صحیح مواد کودی به‌عنوان مهمترین عامل حاصلخیزی خاک گردیده است (Di'az-Pine's et al., 2017). در حال حاضر تلاش‌های قابل توجهی برای بهبود کارایی کود در حال انجام است، با این حال مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی مرتبط با تولید و استفاده از کودها همچنان مورد بحث و تحقیق است (Kabiri et al; 2020). فسفر بعد از نیتروژن مهمترین عنصر غذایی پرمصرف مورد نیاز گیاه است و به دلیل نقش مهمی که در فرآیندهای حیاتی گیاه دارد تأمین آن در طول دوره رشد گندم ضروری بوده و برای دستیابی به تولید مطلوب محصولات با کیفیت بالا، بسیار مهم می‌باشد. مهمترین وظیفه فسفر در گیاهان ذخیره و انتقال انرژی است. آشکارترین نقش فسفر، به‌عنوان عنصر ساختاری مهم در اسیدهای نوکلئیک (DNA و RNA) حاوی کدهای ژنتیکی بوده و با انتقال و برگرداندن اطلاعات وراثتی، در تولید پروتئین‌ها و سایر ترکیبات لازم برای ساختار گیاهی و عملکرد دانه نقش دارند (Barker et al., 2015)، ولی به دلیل وارد شدن فسفر در واکنش‌های مختلف از جمله واکنش‌های تبادل، جذب سطحی، تشکیل کمپلکس، رسوب و انحلال با اجزای خاک (مانند اکسیدهای آهن، رس خاک و یون‌های اصلی مانند کلسیم)، کمتر از ۲۰ تا ۳۰ درصد کود فسفره مصرفی، توسط گیاه برداشت می‌شود و بقیه آن در خاک به شکل غیرقابل جذب در می‌آید (Oita et al., 2020; McLaughlin et al., 2011) و کارایی مصرف کودهای فسفره و فراهمی این عنصر، به‌عنوان یک فاکتور محدودکننده برای تولید فرآورده‌های کشاورزی در خاک‌های آهکی ایران با واکنش قلیایی مطرح می‌باشد. علاوه بر این منابع معدنی کودهای فسفری (سنگ فسفات) منابعی تجدیدنپذیر بوده و در جهان رو به اتمام است. این نگرانی وجود دارد که در کشورهایی که ذخایر سنگ فسفات ندارند یا کم دارند، افزایش قیمت کودهای فسفری یا محدودیت آنها امنیت غذایی بشر را در آینده تهدید نماید (Elser et al., 2014; Withers et al., 2020).

محققین اعلام نمودند انتشار سریع فسفر از گرانول کودهای تجاری با انحلال سریع، منجر به غلظت بالای اولیه فسفر در محلول خاک

می‌شود و متعاقباً غلظت بالای فسفر در محلول خاک به دلیل رهاسازی سریع از کود، باعث رسوب احتمالی فسفر محلول در آب با یون‌هایی مانند کلسیم و منیزیم موجود در محلول خاک شده و می‌تواند بر کارایی فسفر به کار رفته تأثیر منفی بگذارد (McLaughlin & Hedley, 2005). لومبی و همکاران (Lombi et al., 2005) دریافتند که با استفاده از گرانول‌های مونو آمونیوم فسفات در خاک آهکی-قلیایی، بیش از ۸۰ درصد فسفر مورد استفاده در منطقه‌ای با شعاع ۷/۵ میلی متر از گرانول قرار می‌گیرد که از این مقدار تنها ۱۵ درصد را قابل تبادل و در دسترس گیاهان دانست. لذا یکی از روش‌ها برای بهبود فراهمی فسفر و افزایش کارایی مصرف کودهای فسفر که اخیراً با استقبال زیاد محققان مواجه شده، این است که فسفات روی ماده‌ای بارگذاری شود و سپس آنیون با ترکیبی از مکانیسم‌های شیمیایی مانند جابجایی و انحلال لیگاند به محلول خاک انتقال می‌یابد، که تحت تأثیر فعل و انفعالات بین فسفر و مواد نگهدارنده، نوع گیاه و شرایط محیطی می‌باشد (Weeks & Hettiarachchi, 2019; Fertahi et al., 2021).

گرافن و شکل اکسید شده آن، با مقادیر زیادی از گروه‌های اکسیژن فعال و سطح ویژه بالا، توسط بسیاری از مطالعات به‌عنوان مواد غیر سمی، ارزان و زیست‌سازگار در گروه چنین ترکیباتی مطرح شده است (Liu et al., 2013; Novoselov et al., 2021; Weeks & Hettiarachchi, 2019). زیست‌سازگاری بسیار عالی، حلالیت در آب و سمیت کم اکسید گرافن، آن را ایده آل جهت بارگذاری دارو و دارورسانی هدفمند می‌کند (Cornell & Schwertmann, 2003). محصولات برپایه گرافن به دلیل سطح بسیار زیاد (۲۶۰۰ متر مربع در گرم) و ساختار دو بعدی منحصر به فرد، بستر ایده آلی برای بارگیری مواد مغذی و بررسی پتانسیل این ماده جدید در تولید کودهای کندرها فراهم می‌کند (Li et al., 2015; Santhosh et al., 2016). گرافن عمدتاً از اتم‌های کربن تشکیل و سطح آن از گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، مانند گروه‌های کربوکسیل (COOH) و هیدروکسیل (OH) غنی شده است. این گروه‌های عاملی و برهمکنش‌های کاتیون- π (Zhao & Zhu, 2020) در گرافن در غلظت‌های پایین می‌توانند کاتیون‌هایی مانند آمونیوم و پتاسیم را در خاک جذب کنند و آنها را برای گیاهان فراهم کنند.

تحقیقات مختلف نشان دادند تغذیه گیاهان با غلظت‌های پایین نانوذرات گرافن باعث بهبود رشد و نمو ریشه آنها می‌شود. محققین بیان کرده‌اند که ۲ تا ۵ میلی گرم در لیتر گرافن می‌تواند رشد ریشه بوته‌های گیاه شاه توت^۲ (Hu et al., 2019; Xue et al., 2019)، کینوا^۳ (Guo

1- Cation- π interactions2- *Rubus corchorifolius*3- *Chenopodium quinoa*

بود.

مواد و روش‌ها

تهیه اکسید گرافن

اکسید گرافن بر اساس روش اصلاح شده هامرز تهیه شد (Hummert & Offeman, 1958). بدین منظور، ۷۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به ۱ گرم گرافیت و ۰/۵ گرم نیترات سدیم تحت هم‌زدن مداوم اضافه شد. پس از گذشت ۱ ساعت پرمیختگی، پتاسیم به‌طور تدریجی اضافه شد و به‌منظور اطمینان از اکسیداسیون کامل گرافیت، در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. آنگاه آب اکسیژنه ۲۵ درصد افزوده تا زمانی که آزادسازی اکسیژن متوقف شود. سپس مخلوط با استفاده از حمام یخ خنک شد. مخلوط به دست آمده سانتریفیوژ و ۳ بار با اسیدکلریدریک ۵ درصد و آب مقطر شسته شد. محلول حاصل تحت فراصوت قرار گرفت و سانتریفیوژ شد تا محلول پایدار اکسید گرافن بدست آید.

تهیه ترکیب اکسید گرافن-آهن

سولفات آهن به‌عنوان منبع یون‌های آهن به ۱ گرم از اکسید گرافن با غلظت ۳ گرم بر لیتر ضمن تنظیم pH، تحت هم‌زدن مداوم اضافه شد. پس از آن، آب اکسیژنه به مخلوط در فواصل زمانی ۱ دقیقه اضافه و مخلوط به مدت یک ساعت هم‌زده شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. پس از سانتریفیوژ، مایع رویی برداشته و خشک انجمادی شد (Kabiri et al., 2020). خشک انجمادی نمونه با دستگاه مدل Christ Beta 2-8 LDPLUS در دمای ۸۰- درجه سانتی‌گراد و فشار ۰/۰۰۱ میلی‌بار به مدت زمان ۴۸ ساعت انجام شد.

آماده‌سازی ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن

به‌منظور بارگذاری فسفر بر روی ترکیب اکسید گرافن-آهن، نمک فسفات دی‌هیدروژن پتاسیم (KH_2PO_4) به‌عنوان منبع فسفر محلول به سوسپانسیون اکسید گرافن-آهن پس از تنظیم pH با محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) اضافه شد. مخلوط به مدت یک ساعت هم‌زده شد و به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. پس از سانتریفیوژ، مایع رویی برداشته شده و بقایای ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن خشک انجمادی شد. ترکیب حاصل به شکل پودر سیاه رنگ و نرم بدست آمد که از الک ۲۵۰ میکرون (۶۰ مش) عبور داده شد تا ترکیب سنتز شده همگن شود. آزمایشات بارگیری در سه تکرار انجام شد. (Andelkovic et al., 2019; Kabiri et al., 2020).

(et al., 2019) و گیاه برنج (Liu et al., 2015) را تقویت کند. در تحقیقی کاربرد گرافن به‌طور قابل توجهی طول کل ریشه و حجم ریشه گیاه ذرت را افزایش داد (Chen et al., 2021) و ویژگی‌های مورفولوژیکی ریشه‌ها را در آلوئه ورا (Zhang et al., 2021) بهبود بخشید و به‌طور قابل توجهی ریشه‌های موئین گیاه گوجه‌فرنگی را افزایش داد (Guo et al., 2021). مطالعات دیگر همچنین نشان داد که تیمار گرافن باعث افزایش فتوسنتز در گیاهان باقلا (Liu et al., 2020) و کاهو (Gao et al., 2020) شد. بهبود قابل توجه بازده فتوسنتزی در گیاهان به کاهش تنش‌های محیطی کمک می‌کند. ژاو و همکاران (Zhao et al., 2020) اظهار داشتند تحت تنش خشکی، تیمار گرافن فتوسنتز و تعداد سلول‌ها و اندامک‌های مزوفیل دست‌نخورده را افزایش داد، همچنین روزه‌های باز شده و فعالیت آنزیم آنتی‌اکسیدانت را در گیاه گل صدتومانی^۱ افزایش داد.

برخی مطالعات نشان داده‌اند که کودهای فسفر کندها دارای اثر زراعی مشابه با کود مونو آمونیوم فسفات محلول هستند (Antonini et al., 2017; Degryse et al., 2012). یک مطالعه گیاهی با استفاده از گندم و ترکیب اکسید گرافن-فسفر (با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر اکسید گرافن پایه) با خاصیت رهاسازی آهسته و کود تجاری مونو آمونیوم فسفات محلول در دو نوع خاک از مناطق کشاورزی در جنوب استرالیا منجر به عملکرد گندم مشابه شد (Andelkovic et al., 2019). اخیراً دا سیلوا و همکاران (da Silva et al., 2018) دریافته‌اند که ترکیب کودهای بور سریع و کندها (دوگانه رهش) در کودهای با عناصر غذایی پرمصرف (موریات پتاس) می‌تواند کارایی کودهای بور را افزایش دهد. ترکیب بور سریع و کندها منجر به آزادسازی سریع اولیه بور و به دنبال آن انتشار پایدار بور برای مدت طولانی‌تری شد. بر این اساس، کبیری و همکاران (Kabiri et al., 2020) همین مفهوم را برای کودهای فسفر به‌کار بردند و منابع فسفر سریع و کندها را ترکیب نمودند تا محصولی با خواص دوگانه رهش بدست آید، که تلفات فسفر را کاهش دهد و در عین حال کارایی زراعی را افزایش دهد.

دیمیو و همکاران (Dimiev et al., 2013) گزارش کرده‌اند که قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آب، به تدریج اکسید گرافن را به ساختارهای شبه اسید هیومیک تخریب می‌کند. بنابراین، ما می‌توانیم فرض کنیم که پس از قرار دادن دانه‌های اکسید گرافن-فسفر در خاک، تخریب تدریجی ترکیب اکسید گرافن-فسفر توسط آب باعث انتشار پیوسته و آهسته فسفر باقیمانده در دانه‌های کود را فراهم کند.

هدف از این مطالعه تأثیر ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به‌عنوان منبع فسفر و اختلاط آن با کود سوپر فسفات تربیل (GO-P-TSP) در مقایسه با کود سوپر فسفات تربیل (TSP) بر غلظت عنصر غذایی فسفر در اندام هوایی گیاه گندم و نیز فسفر خاک

تعیین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن

pH و EC نمونه ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن در عصاره جامد/ مایع ۱:۵ تعیین شد (Gwenzi et al., 2014). غلظت کل عناصر غذایی (فسفر، آهن و پتاسیم) ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن و کود سوپر فسفات تریپل با استفاده از روش هضم تر (Zarcinas et al., 1996) اندازه‌گیری گردید. به‌منظور تشخیص درصد عناصر در نمونه سنتز شده از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)^۱ نیز استفاده شد.

برای تعیین وزن مخصوص ظاهری کود، ظرف استوانه ای با حجم مشخص با ترکیب تهیه شده پر و سپس تراز گردید. ۵۰ بار با دست به ظرف ضربه زده شد. این روش آنقدر تکرار شد تا هیچ تغییری در حجم مشاهده نشد. سپس کل حجم کود اضافه شده توزین گردید. وزن مخصوص ظاهری با معادله (۱) محاسبه شد (Gwenzi et al., 2017; Kakade et al., 2010). در این معادله، (BD) وزن مخصوص ظاهری، (M) وزن کود مورد مطالعه و (Vt) حجم کود مورد مطالعه می‌باشد.

$$BD = \frac{M}{Vt} \quad (1)$$

آماده‌سازی فرمولاسیون کودها

تعداد سه فرمولاسیون کود برای این مطالعه انتخاب شد که شامل ۱- کود تجاری معدنی سوپر فسفات تریپل (TSP)، ۲- ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و ۳- اختلاط ترکیب اکسید گرافن-فسفر با کود سوپر فسفات تریپل به نسبت ۵۰:۵۰ درصد فسفر (GO-TSP-P) می‌باشد.

رفتار نگهداشت آب کودها در خاک^۲

برای بررسی رفتار نگهداشت آب کودها در خاک، یک گرم از سه فرمولاسیون کودی مورد مطالعه با مقدار مشخصی از خاک درون لیوان مخلوط و وزن شدند. سپس حجم مشخصی آب مقطر به آرامی به لیوان اضافه و وزن گردید. همزمان همان مقدار خاک بدون افزودن کودها به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. لیوان‌ها هر ۳ روز یک بار در دمای اتاق وزن شدند تا به جرم ثابت رسیدند. رفتار نگهداشت آب کودها در خاک یا نسبت ذخیره آب از معادله (۲) محاسبه گردید (Wei et al., 2019; Olad et al., 2018):

$$Wr = \frac{Wt-W}{W0-W} * 100 \quad (2)$$

که (Wr) رفتار نگهداشت آب کودها در خاک، (W) وزن کل خاک

و ظرف، (W0) وزن کل خاک، ظرف و ترکیب بعد از افزودن آب مقطر، (Wt) وزن کل خاک، ظرف و ترکیب بعد از افزودن آب مقطر در زمان‌های اندازه‌گیری می‌باشد.

نمونه‌برداری خاک

به‌منظور بررسی اثر سه فرمولاسیون کودی بر فراهمی فسفر در خاک و گیاه گندم، یک خاک با مقدار فسفر قابل استفاده کم انتخاب گردید. بدین‌منظور، تعدادی نمونه خاک از مناطق مختلف استان گلستان از عمق ۳۰-۵۰ سانتی‌متر گردآوری و پس از تعیین مقدار فسفر قابل استفاده خاک‌ها با روش اولسن، یک خاک آهکی سیلتی-کلی-لوم با کمترین مقدار فسفر قابل استفاده در منطقه گرگان با مشخصات جغرافیایی UTM (x:۲۶۵۱۱۱ و y:۴۰۷۸۰۱۰) گزینش شد. نمونه خاک پس از خشک و کوبیده شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک اندازه‌گیری گردید. بافت خاک به روش هیدرومتری، pH در گل اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع، کربن آلی به‌وسیله اکسایش با پتاسیم دی کرومات، نیتروژن کل به روش کج‌لدال، فسفر قابل استفاده به روش اولسن، پتاسیم قابل استفاده خاک با استات آمونیوم، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراژ با سود و مقادیر آهن، روی، منگنز و مس بعد از عصاره‌گیری خاک با DTPA به روش لیندزی و نورول (Lindsay and Norvell, 1978) به‌وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین گردید (جدول ۱).

آزمایش گلخانه‌ای

مقدار ۳ کیلوگرم از خاک منتخب با سه فرمولاسیون کودی در سه سطح کوددهی (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم) مخلوط و به داخل گلدان‌های پلاستیکی با ۳ تکرار ریخته شد. یک تیمار شاهد بدون کود فسفره در نظر گرفته شد. عناصر غذایی نیتروژن، پتاسیم، منگنز و روی بر اساس آزمون خاک و وزن خاک گلدان‌ها، با احتساب مقدار موجود در فرمولاسیون کودهای مورد آزمایش به‌ترتیب از منابع اوره (CO(NH₂)₂)، سولفات پتاسیم (K₂SO₄)، سولفات منگنز (MnSO₄) و سولفات روی (ZnSO₄) در تیمارهای کودی و تیمار شاهد اعمال شدند.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه قبل از کاشت

Table 1- Some physico-chemical properties of soil tested before planting

بافت خاک Soil texture	شن Sand	سیلت Silt	رس Clay	مس قابل استفاده Cu (mg kg ⁻¹)	منگنز قابل استفاده Mn (mg kg ⁻¹)	روی قابل استفاده Zn (mg kg ⁻¹)	آهن قابل استفاده Fe (mg kg ⁻¹)	کربنات کلسیم معادل CaCO ₃ (%)	پتاسیم قابل استفاده K(mg kg ⁻¹)	فسفر قابل استفاده P(mg kg ⁻¹)	نیتروژن کل N (%)	کربن آلی OC(%)	هدایت الکتریکی EC(dS m ⁻¹)	پهاش pH
Si-C-L	20	40	40	1.82	4.08	0.76	12.36	36	200	1.5	0.11	0.1	0.7	7.7

که ۸۷/۶ درصد از P₂O₅ کل، بصورت محلول در آب است. درحالی که در کود سوپر فسفات تریپل ۸۰/۸۷ درصد از P₂O₅ کل، بصورت محلول در آب می‌باشد. مقدار آهن کل ترکیب (GO-P)، ۱۹/۶ درصد است که دلیل بارگذاری نسبتاً بالای فسفر بر روی اکسید گرافن، درصد زیاد آهن در ترکیب سنتز شده و تمایل زیاد فسفات به یون‌های آهن است (Kabiri et al., 2020). محققین بیان کردند حضور یون‌های آهن مسئول اتصال یون‌های فسفات به کامپوزیت اکسید گرافن-آهن بوده و ظرفیت بارگیری فسفر را فراهم می‌کند. این مطالعه نشان داد که نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن-آهن حاوی فسفات به افزایش تغذیه در گیاهان کمک می‌کند (Andelkovic et al., 2018).

افزودن نمک فسفات دی هیدروژن پتاسیم (KH₂PO₄) به عنوان منبع فسفر در طی سنتز ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن منجر به جذب یون‌های پتاسیم به مقدار ۱۸/۳ درصد پتاسیم (K₂O) شد. وجود پتاسیم در ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) ممکن است نتیجه جذب الکترواستاتیکی یون‌های پتاسیم با گروه‌های اکسیژن با بار منفی و گروه‌های فسفات در سطح ترکیب باشد (Andelkovic et al., 2018).

pH ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن ۵/۸ است که تقریباً ۲/۵ واحد بالاتر از کود سوپر فسفات تریپل می‌باشد. وزن مخصوص ظاهری ترکیب (GO-P)، ۰/۳۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب بود که به‌طور قابل توجهی از کود سوپر فسفات تریپل (۱/۳۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب) کمتر است. EC ترکیب سنتز شده فسفر مشابه EC کود سوپر فسفات تریپل بود.

نتایج طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS)

آنالیز حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS) نشان داد که نمونه سنتز شده از عناصر کربن و اکسیژن، آهن و فسفر تشکیل شده است (جدول ۳) که حضور عناصر کربن و اکسیژن می‌تواند به دلیل اکسید گرافن در نمونه باشد که پایه کربنی دارد و دارای گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل می‌باشد.

پس از آماده‌سازی خاک گلدان‌ها، بذرهای جوانه‌دار شده گندم رقم آراز در هر گلدان در شرایط گلخانه‌ای کشت و بعد از ۱۰ روز به ۵ گیاه تنک شد. جهت حذف اثرات محیطی در طول دوره رشد، جای گلدان‌ها دو بار در هفته به صورت تصادفی تغییر داده شد. عملیات آبیاری و وجین علف‌های هرز با دست انجام شد. رطوبت خاک گلدان‌ها در طول دوره رشد گیاه در حدود ظرفیت مزرعه بطور وزنی تأمین شد.

نمونه‌برداری از خاک‌ها و گیاهان از محل طوقه قطع و شاخساره گیاهان تا مدت ۷۲ روز پس از کاشت (ساقه‌دهی) انجام شد. گیاهان برداشت شده با استفاده از آب مقطر شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت در آون تهویه‌دار خشک شدند. سپس خرد و الک شده و غلظت فسفر آن‌ها به روش خشک سوزانی و حل کردن خاکستر در اسید تعیین گردید. وزن تر و خشک اندام‌های هوایی گندم اندازه‌گیری گردید. در نمونه‌های خاک تهیه شده پس از برداشت گیاه میزان فسفر قابل استفاده خاک به روش اولسن اندازه‌گیری شد.

آنالیز آماری

داده‌های به‌دست آمده در قالب طرح کاملاً تصادفی به شکل آنالیز واریانس (ANOVA) با ۱۰ تیمار شامل سه منبع کودی (سوپر فسفات تریپل (TSP)، ترکیب سنتز شده فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و اختلاط ترکیب اکسید گرافن-فسفر با کود سوپر فسفات تریپل به نسبت ۵۰:۵۰ درصد فسفر (GO-P-TSP) و سه سطح کوددهی (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و یک تیمار شاهد در سه تکرار با استفاده از نرم‌افزار SAS تجزیه شدند. مقایسه میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۹ درصد با استفاده از آزمون LSD انجام شد.

نتایج و بحث

بررسی خصوصیات شیمیایی ترکیب سنتز شده فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) در مقایسه با سوپر فسفات تریپل (TSP) برخی از ویژگی‌های مهم ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به‌صورت پودری شکل در جدول ۲ ارائه شده است. ترکیب سنتز شده دارای ۳۵/۵ درصد P₂O₅ و ۳۱/۱ درصد P₂O₅ محلول در آب بوده

جدول ۲- میانگین pH، EC، وزن مخصوص ظاهری و درصد عناصر موجود در ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و سوپر فسفات تریپل (TSP)

Table 1- Average pH, EC, bulk density and percentage of elements in the composition of phosphorus based on graphene oxide (GO-P) and triple superphosphate (TSP)

پودری شکل Powder form	pH	قابلیت هدایت الکتریکی EC (dS m ⁻¹)	وزن مخصوص ظاهری Bulk density (g cm ⁻³)	فسفر کل Total (%) P ₂ O ₅	فسفر محلول (%) Soluble P ₂ O ₅	پتاسیم کل Total K ₂ O (%)	آهن کل Total Fe (%)
ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P)	5.8	6.23	0.32	35.5	31.1	18.3	19.6
سوپر فسفات تریپل (TSP)	3.2	6.47	1.32	46	37.2	----	----

را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که عملکرد حفظ آب خاک با کود سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) بالاتر از خاک (شاهد) و سایر ترکیبات اضافه شده به خاک است. نتایج تجربی نشان می‌دهد که افزودن فرمول‌های کودی آماده شده (GO-P و GO-P-TSP) باعث افزایش نگهداری آب در خاک برای مدت طولانی‌تر می‌شود در حالی که خاک بدون افزودن کود و تیمار سوپر فسفات تریپل به ترتیب پس از ۱۰ و ۱۱ روز به‌طور کامل آب جذب شده را تبخیر می‌کند. لذا ترکیب خاک با GO-P و GO-P-TSP در مقایسه با خاک بدون کود و ترکیب خاک با کود سوپر فسفات تریپل (TSP) رفتار حفظ آب بهتری دارند. این مطالعه نشان می‌دهد ترکیب اکسید گرافن در فرمولاسیون کودی، رفتار نگهداشت آب در خاک را بهبود بخشیده است. گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در اکسید گرافن آب‌دوستی بسیار خوبی ایجاد می‌کنند و بنابراین ممکن است با جمع‌آوری و حفظ رطوبت در خاک، تأمین آب را بهبود بخشد (He et al., 2018). ژا او و همکاران (Zhao et al., 2020) در تحقیقی اظهار داشتند گرافن می‌تواند از تبخیر آب خاک به دلیل گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن هیدروفیلیک جلوگیری کند. بطوری که گرافن تنش خشکی در گیاه گل صدتومانی را به‌عنوان یک عامل مؤثر در حفظ آب خاک به‌دلیل گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن آبدوست کاهش داد. همچنین گرافن می‌تواند با افزایش رطوبت دانه‌ها، جوانه‌زنی بذر را افزایش دهد (Chen et al., 2022). بنابراین، ترکیبات مبتنی بر گرافن ظرفیت حفاظت از خاک و آب گیاهان را افزایش داده و کارایی مصرف آب را بهبود می‌بخشند.

در نمونه سنتز شده مقدار آهن نسبتاً زیاد بود که دلیل آن می‌تواند بار مثبت آهن باشد و سطح اکسید گرافن که از گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل تشکیل شده، دارای بار سطحی منفی بوده و جذب عنصر آهن افزایش یافته است. همچنین به‌دلیل ساختار ویژه و شبکه کریستالی دو بعدی اکسید گرافن، سطح ویژه بالایی دارد و این مشخصه جذب آهن روی سطح را افزایش داده است (Ali et al., 2020). تشخیص مقدار کمی گوگرد (حدود ۰/۵ درصد) در آنالیز (EDS) را می‌توان با جذب یون‌های سولفات از نمک سولفات آهن، که به‌عنوان منبع آهن استفاده شد، بر روی ترکیب سنتز شده (GO-P) توضیح داد. درصد کمی از گوگرد موجود در ترکیب را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که یون‌های سولفات برای سایت‌های آهن در ترکیب اکسیدگرافن- آهن، مشابه یون‌های فسفات رقابت می‌کنند ولی میل ترکیبی کمتری برای سطح نسبت به فسفات دارد (Ryden et al., 1987; Khalil et al., 2017).

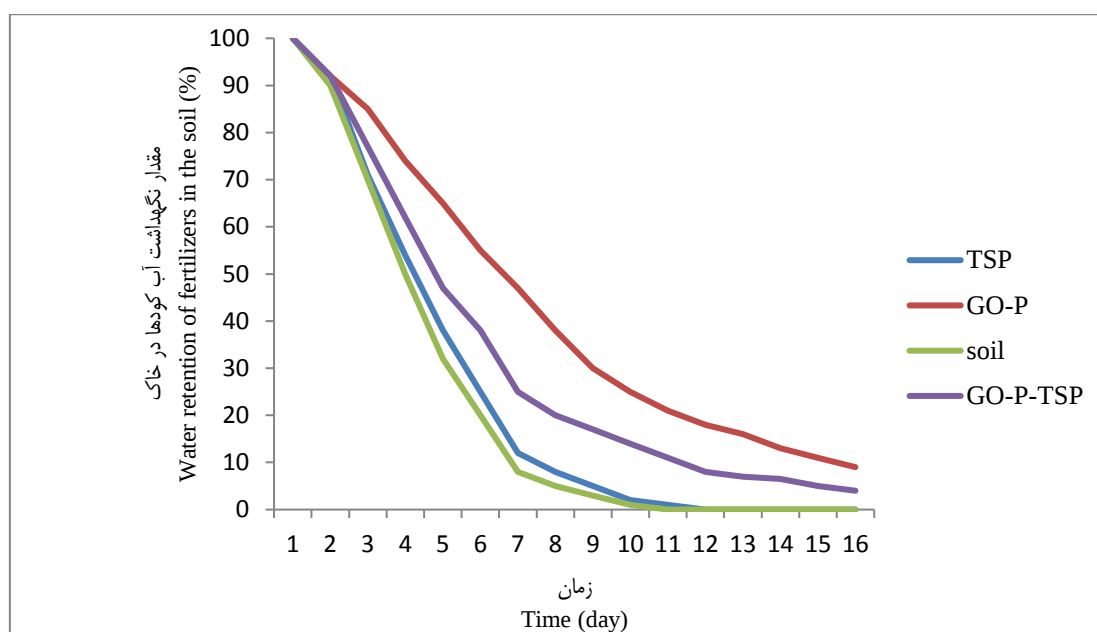
جدول ۳- آنالیز حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS) ترکیب کود فسفره بر پایه اکسیدگرافن

Table 3- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis

عنصر Element	وزن Weight	جذب اتمی Atomic absorption
کربن	9.77	24.39
اکسیژن	17.11	32.08
فسفر	15.56	15.5
پتاسیم	17.28	13.25
آهن	27.84	14.95
گوگرد	0.46	0.46

رفتار نگهداشت آب کودها در خاک

شکل ۱ رفتار نگهداری آب کودهای سوپر فسفات تریپل (TSP)، ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و ترکیب اکسید گرافن-فسفر با کود سوپر فسفات تریپل (GO-P-TSP) در خاک شنی



شکل ۱- رفتار نگهداری آب ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و ترکیب اکسید گرافن-فسفر با کود سوپر فسفات تریپل (GO-P-TSP) در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل (TSP) و خاک در طول زمان

Figure 2- Water retention behavior of synthesized phosphorus compound based on graphene oxide (GO-P) and graphene oxide-phosphorus compound with triple superphosphate fertilizer (GO-P-TSP) compared to triple superphosphate fertilizer (TSP) and Soil over time

کشت گلخانه‌ای

بدست آمد که نسبت به تیمار سوپر فسفات تریپل در سطح کوددهی ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم فسفر با میانگین ۱/۷۸ گرم در گلدان، افزایشی معادل با ۱۲/۳۱ درصد داشت. ترکیبات مبتنی بر گرافن با بهره‌مندی کارآمد از آب و کود در خاک، می‌توانند رشد و توسعه قسمت‌های هوایی گیاه را تقویت کنند. همچنین گرافن رشد ریشه، ساقه، برگ، گل و میوه گیاهان گشنیز و سیر را تا حد زیادی افزایش داد و در نهایت باعث افزایش بازده آنها شد (Chakravarty et al., 2015). محققین در بررسی تأثیر گرافن بر رشد گیاهان گزارش کردند گرافن می‌تواند محتوای آب دانه‌های لوبیا را افزایش دهد و وضعیت رشد گیاهان لوبیا را بهبود بخشد (Anjum et al., 2013). گرافن همچنین وزن تر ساقه و برگ برنج را به‌طور قابل توجهی افزایش داد (Liu et al., 2015) و با تنظیم سنتز اسید جیبرلیک باعث رشد نهال‌های گوجه فرنگی شد (Zhang et al., 2015).

کبیری و همکاران (Kabiri et al., 2017) یک حامل مبتنی بر گرافن را تولید کردند که ریزمغذی‌های روی و مس مورد نیاز گیاه با آزادسازی آهسته، در مراحل مختلف رشد گیاه قابل کنترل بودند. آنها همچنین نشان دادند که جذب روی و مس توسط گندم هنگام استفاده از حامل‌های مبتنی بر گرافن نسبت به گروه شاهد بیشتر بود.

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثر تیمارها بر وزن تازه اندام هوایی گیاه گندم در سطح احتمال یک درصد ($p < 0.01$) معنی‌دار شد (جدول ۴). همچنین نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴) نشان داد تیمارها اثر معنی‌داری ($p < 0.01$) بر وزن خشک اندام هوایی داشتند. مقایسه میانگین‌های اثر تیمارهای مختلف نشان داد با کاربرد کودهای فسفردر هر سه سطوح کودی، وزن تازه اندام هوایی گندم نسبت به شاهد افزایش یافت به‌نحوی که بیشترین مقدار وزن تازه اندام هوایی با میانگین ۱۰/۶۰ گرم در گلدان از تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در سطح کوددهی فسفر با مقدار ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم بدست آمد که نسبت به تیمار اختلاط ترکیب فسفر بر پایه گرافن با سوپرفسفات تریپل (GO-P-TSP) با میانگین ۱۰/۳۰ گرم در گلدان در سطح کوددهی فسفر با مقدار ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم از لحاظ آماری اختلاف معنی‌داری نداشت (جدول ۵). کمترین مقدار وزن تازه اندام هوایی با میانگین ۵/۵۵ گرم در گلدان در تیمار مشاهده شد (جدول ۵). همچنین بیشترین وزن خشک اندام هوایی گندم با میانگین ۲/۰۳ گرم در گلدان از تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در سطح کوددهی فسفر با مقدار ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای کودی بر غلظت فسفر در گیاه و خاک و وزن تازه و خشک در اندام‌های هوایی گندم
Table 4- Analysis of variance of the effect of fertilizer treatments on P concentration in plant and soil and fresh and dry weight of shoots wheat

منابع تغییرات Source of variance	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean square			
		غلظت فسفر در اندام هوایی Shoot P concentration	فسفر خاک پس از برداشت گیاه Soil P	وزن تازه اندام هوایی Shoot fresh weight	وزن خشک اندام هوایی Shoot dry weight
تیمار treatment	9	0.0098**	17.61**	5.782**	0.191**
خطا Error	20	0.0002	0.35	0.168	0.009
ضریب تغییرات C.V (%)		6.71	8.9	4.609	5.544

** معناداری در سطح احتمال یک درصد می‌باشد.

** Significant in $P \leq 0.01$

نشان داده‌اند که قرار گرفتن گیاهان در معرض این ترکیبات می‌تواند جوانه‌زنی بذر را که اولین مرحله رشد گیاه است، تسریع کند، زیرا جذب آب توسط بذر را افزایش می‌دهد (He et al., 2018).

مطابق با جدول تجزیه واریانس داده‌ها (جدول ۴) تأثیر تیمارها بر مقدار غلظت فسفر در اندام هوایی گیاه گندم در سطح یک درصد ($P < 0.01$) معنی‌دار شد. مقایسه میانگین‌های اثر تیمارهای مختلف منبع کودی و سطوح مختلف فسفر نشان داد با کاربرد کودهای فسفره در هر سه سطوح کودی، غلظت فسفر در اندام‌های هوایی گیاه گندم نسبت به شاهد افزایش یافت به نحوی که بیشترین غلظت فسفر اندام هوایی گندم با میانگین 0.31 درصد از تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در سطح کوددهی فسفر با مقدار 20 میلی گرم بر کیلوگرم بدست آمد و با سایر تیمارهای کودی و سطوح مختلف فسفر اختلاف معنی‌دار داشت. کمترین مقدار آن با میانگین 0.11 درصد در تیمار شاهد بدون مصرف کود فسفره بدست آمد (جدول ۵). با توجه به این که خاک مورد استفاده در پژوهش از لحاظ کربن آلی (0.1 درصد) و فسفر اولسن خاک ($1/5$ میلی گرم بر کیلوگرم) فقیر بود (جدول ۱)، لذا هر سه سطح کودی با غلظت 10 ، 15 و 20 میلی گرم بر کیلوگرم فسفر، باعث افزایش مقدار غلظت فسفر در اندام‌های هوایی گیاه گندم شد و کمترین مقدار در بین تیمارهای کودی با میانگین 0.19 درصد از تیمارهای ترکیب فسفره برپایه گرافن و اختلاط ترکیب فسفره برپایه گرافن با سوپرفسفات تریپل در سطح کوددهی فسفر با مقدار 10 میلی گرم بر کیلوگرم بدست آمد (جدول ۵). قابل ذکر است کاربرد سه منبع کودی مختلف در سطح کوددهی فسفر به میزان 10 میلی گرم بر کیلوگرم، بر غلظت فسفر در اندام‌های هوایی گیاه گندم اختلاف معنی‌داری نداشت.

داده‌های تجربی بیشتر نشان داد که گرافن، محتویات یون‌های آمونیوم و پتاسیم را در خاک اطراف ریشه در گیاهان ذرت و باقلا را افزایش داد (Liu et al., 2020; Chen et al., 2021). همچنین مطالعات بیان کردند که گرافن اثر ماندگار آشکاری بر نیتروژن کل، فسفر و پتاسیم در خاک دارد و عملکرد گیاه افزایش می‌یابد (Qiao et al., 2017; Sui et al., 2019). این نتایج تأیید کرد که گرافن پس از آبیاری در خاک، اثر ماندگاری قابل توجهی بر مواد مغذی داشت و حاصلخیزی خاک را برای توسعه و رشد ریشه‌های گیاه بهبود بخشید (Chen et al., 2022).

در مطالعه دیگری، اکسید گرافن به گیاه رشادی گوش موشی^۱ و هندوانه اعمال شد و باعث افزایش طول ریشه، سطح برگ، تعداد برگ و تعداد تشکیل جوانه گل شد. این نتیجه، اثرات مثبت اکسید گرافن بر رشد گیاه را تأیید کرد. بنابراین، می‌توان از آن به عنوان یک ابزار تنظیمی برای ارتقای رشد و ثبات گیاه استفاده کرد (Park et al., 2020). گیاهان گوجه فرنگی تیمار شده با اکسید گرافن در مراحل مختلف رشد، رشد مورفولوژیکی و تجمع زیست‌توده در سیستم ریشه را نشان دادند. این اثرات به ژن‌های تنظیم کننده مربوط به رشد ریشه و محتوای اکسین نسبت داده می‌شود (Guo et al., 2020).

اثرات ترکیبات بر پایه گرافن بر رشد گیاه بین گونه‌ها و اندام‌های مختلف متفاوت است. بر اساس تحقیقات مختلف، رشد ریشه و اندام های هوایی که در نهایت زیست‌توده گیاه را تعیین می‌کند، در آلوئه ورا (Zhang et al., 2021)، نارون (Zhang et al., 2020)، ذرت (Chen et al., 2021)، گوجه‌فرنگی (Guo et al., 2021; Zhang et al., 2021)، پنبه (Pandey et al., 2019)، تنباکو (Lahiani et al., 2016) و گندم (Yildiztugay et al., 2022; Hu et al., 2014) در غلظت‌های مناسب ترکیبات بر پایه گرافن تحریک شده است. بیشتر مطالعات

جدول ۵- مقایسه میانگین اثرات تیمارهای کودی بر غلظت فسفر در گیاه و خاک و وزن تازه و خشک در اندام‌های هوایی گندم
Table 5- Comparison of the average effects offertilizer treatments on P concentration in plant and soil and fresh and dry weight of shoots wheat

تیمارها Treatments	فسفر در اندام هوایی P concentration of plant aerial (%)	فسفر خاک پس از برداشت گیاه Soil P (mg kg ⁻¹)	وزن تازه اندام هوایی Shoot fresh weight (g pot ⁻¹)	وزن خشک اندام هوایی Shoot dry weight (g pot ⁻¹)
عدم کوددهی فسفر (شاهد) Blank	0.11f	1.33e	5.55d	1.12e
سوپرفسفات تریپل TSP	0.20e	5.13d	8.61c	1.65d
ترکیب فسفره برپایه گرافن GO-P	0.19e	6.07dc	8.52c	1.64d
اختلاط ترکیب فسفره برپایه گرافن با سوپرفسفات تریپل GO-P-TSP	0.19e	5.3d	8.58c	1.65d
سوپرفسفات تریپل TSP	0.23d	6.93bc	8.78c	1.65d
ترکیب فسفره برپایه گرافن GO-P	0.27bc	7.43b	9.83b	1.87abc
اختلاط ترکیب فسفره برپایه گرافن با سوپرفسفات تریپل GO-P-TSP	0.25dc	6.97bc	9.11c	1.83bc
سوپرفسفات تریپل TSP	0.25dc	8.97a	9.10c	1.78dc
ترکیب فسفره برپایه گرافن GO-P	0.31a	9.50a	10.60a	2.03a
اختلاط ترکیب فسفره برپایه گرافن با سوپرفسفات تریپل GO-P-TSP	0.28b	9.07a	10.30ab	1.96ab

ستون‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، به روش آزمون LSD تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد ندارند.
Means followed with the same letters in each column are not significant at $p < 0.01$ by LSD Test.

مونوآمونیوم فسفات مقایسه و بیان شد کودهای مبتنی بر نانوکامپوزیت‌های حاوی فسفات، آزادسازی کندتر فسفات را نشان دادند. بنابراین، شانس تثبیت و شسته شدن فسفات محلول در آب‌های زیرزمینی کاهش می‌یابد و عرضه فسفر با تقاضای فسفر گیاه هماهنگ‌تر می‌شود. همچنین در بررسی سینتیک انحلال فسفر از کامپوزیت اکسید گرافن-آهن-فسفات، کاهش تدریجی pH را تا ۸ ساعت مشاهده کردند بطوری‌که pH تا پایان آزمایش به مقدار ۴/۹ ثابت ماند. این واقعیت نشان‌دهنده وجود منبع مستمر یون‌های H₂ در انحلال کامپوزیت اکسید گرافن-آهن-فسفر بود و محققین بیان نمودند این منبع پروتون مسئول انحلال یون‌های آهن (III) از کامپوزیت اکسید گرافن-آهن-فسفر و آزادسازی فسفر است. این انتشار مداوم پروتون‌ها می‌تواند به‌ویژه در خاک‌های قلیایی برای به حداقل رساندن رسوب فسفر در نزدیکی گرانول مفید باشد. علاوه بر این، مقدار کمی از آهن آزاد شده می‌تواند برای گیاهانی که در خاک‌های آهکی که دچار کمبود آهن می‌شوند مفید باشد (Andelkovic et al., 2018).

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر تیمارها بر مقدار

همچنین می‌توان این‌گونه بیان کرد در دو سطح کودی دیگر با غلظت ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر، کاربرد تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل، باعث افزایش غلظت فسفر در اندام‌های هوایی گیاه گندم به ترتیب معادل با ۱۴/۸ و ۱۹/۳۵ درصد شد (جدول ۵). در کودهای فسفر تجاری با خلالت بالا مانند سوپر فسفات تریپل، یون‌های فسفات که توسط محصولات جذب نمی‌شوند، به سرعت توسط خاک از طریق ترکیب با آهن و کلسیم به‌صورت فسفات‌های نامحلول تثبیت می‌شوند، بنابراین قابلیت دسترسی برای گیاهان کاهش می‌یابد (Christiansen et al., 2020). همچنین انتشار سریع فسفر از گرانول کودهای با انحلال سریع، منجر به غلظت بالای P اولیه در محلول خاک می‌شود و متعاقباً غلظت بالای فسفر در محلول خاک در نتیجه رهاسازی سریع از کود می‌تواند بر کارایی فسفر به کار رفته به‌دلیل رسوب احتمالی فسفر محلول در آب با یون‌هایی مانند کلسیم و منیزیم موجود در محلول خاک تأثیر منفی بگذارد (Hedley et al., 2005). در تحقیقی کود مبتنی بر نانوکامپوزیت اکسیدگرافن-آهن-فسفات با کود تجاری

فتوستتزی، عملکرد، تغذیه و خصوصیات مورفولوژیکی برگ یا ریشه را بهبود بخشید. بنابراین، نظریه پیشنهادی به این نتیجه می‌رسد که اکسید گرافن با تحریک ریشه و افزایش فتوستتزی، نقش حیاتی در افزایش رشد گیاهان ایفا می‌کند.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد ترکیب سنتز شده فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به‌صورت پودری شکل، دارای ۳۵/۵ درصد P_2O_5 ، ۳۱/۱ درصد P_2O_5 محلول در آب، ۱۹/۶ درصد آهن کل و ۱۵/۲۸ درصد پتاسیم کل بود. pH ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن ۵/۸ بوده که تقریباً ۲/۵ واحد بالاتر از کود سوپر فسفات تریپل، وزن مخصوص ظاهری آن به‌طور قابل توجهی از کود سوپر فسفات تریپل کمتر و EC آن مشابه EC کود سوپر فسفات تریپل بود. ظرفیت نگهداشت آب کود در خاک با تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) در مقایسه با خاک (شاهد) و سایر ترکیبات اضافه شده به خاک، بالاترین مقدار بود.

بیشترین وزن تازه اندام هوایی (۱۰/۶ گرم در گلدان)، وزن خشک اندام هوایی (۲/۰۳ گرم در گلدان) غلظت فسفر در اندام هوایی (۰/۳۱ درصد) مربوط به تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن در سطح ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. همچنین بیشترین غلظت فسفر خاک بعد از برداشت گیاه از تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن با میانگین ۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در سطح کوددهی فسفر با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد که نسبت به تیمار سوپر فسفات تریپل در سطوح کودی با غلظت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر با میانگین ۶/۰۷، ۷/۴۳ و ۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب افزایشی معادل با ۱۵/۴۹، ۵/۵۸ و ۵/۵۸ درصد داشت. این پژوهش نشان داد ترکیب مبتنی بر اکسید گرافن در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل کارایی بالاتری در رشد رویشی و افزایش فراهمی فسفر داشت و با تحقیقات بیشتر در آینده برای تولید «گیاهان مغذی» در سیستم‌های کشاورزی پایدار، کارآمد و انعطاف‌پذیر، می‌توان از فناوری‌های مبتنی بر مواد کربنی بهره‌مند شویم.

فسفر خاک به روش اولسن در سطح احتمال یک درصد ($p < 0.01$) معنی‌دار شد (جدول ۴). مقایسه میانگین‌های اثر تیمارهای مورد بررسی نشان داد با کاربرد تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در مقایسه با دو تیمار کود سوپر فسفات تریپل (TSP) و اختلاط ترکیب فسفره بر پایه گرافن با سوپرفسفات تریپل (GO-P-TSP) در هر سه سطوح کودی، مقدار فسفر اولسن خاک افزایش یافت به‌نحوی که بیشترین مقدار فسفر خاک بعد از برداشت گیاه با میانگین ۹/۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در سطح کودی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر بدست آمد. تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) نسبت به تیمار سوپر فسفات تریپل در سطوح کودی با غلظت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر با میانگین ۶/۰۷، ۷/۴۳ و ۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب افزایشی معادل با ۱۵/۴۹، ۵/۵۸ و ۵/۵۸ درصد داشت (جدول ۵). با عنایت به اینکه خاک محیطی پیچیده و پویا است، تعدادی از مطالعات اخیر نشان دادند که گرافن بر غلظت یون‌های اصلی خاک (سولفات < فسفات < آمونیاک < نترات) تأثیر می‌گذارد (Baysal et al., 2020). ترکیبات مبتنی بر گرافن در افزایش تجمع عناصر در خاک و کاهش از دست دادن مواد مغذی نقش مؤثری دارند (Guo et al., 2021). علاوه بر این، ممکن است با تغییر فعالیت آنزیم خاک و جامعه میکروبی بر رشد گیاه تأثیر بگذارند (Li et al., 2019). محققان تأیید کرده‌اند که ساختار چند حلقه‌ای گرافن شبیه لیگنین و هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای است، بنابراین گرافن می‌تواند توسط آنزیم‌های لیگنین ترشح شده توسط برخی قارچ‌ها تجزیه شود (Lalwani et al., 2014) بطوری‌که کیو و همکاران (Qu et al., 2018) یک باکتری را که قادر به استفاده از گرافن بود، در خاک شناسایی نمودند. بنابراین ترکیبات مبتنی بر گرافن برخلاف کودهای تجاری محلول، عناصر غذایی را در مدت زمان طولانی‌تر و به تدریج در اختیار گیاه قرار می‌دهند.

همچنین محققین نشان دادند گرافن برای رشد کلی گونه‌های خاص گیاهان نیز مفید است. بطوری‌که کاربرد اکسید گرافن در محدوده غلظت ۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به‌مدت ۴ ماه بر روی گیاه آلوئه ورا، پاسخ بیوشیمیایی، مورفولوژیکی و فیزیولوژیکی را در برداشت (Zhang et al., 2021). در این مطالعه، اکسید گرافن با موفقیت ظرفیت

References

- Ali, A.A., Madkour, M., Sagheer, F.A., Zaki, M.I., & Abdel Nazeer, A. (2020). Low-temperature catalytic CO oxidation over non-noble, efficient chromia in reduced graphene oxide and graphene oxide nanocomposites. *Catalysts*, 10(1), 105. <https://doi.org/10.3390/catal10010105>
- Andelkovic, I.B., Kabiri, S., Silva, R.C., Tavakkoli, E., Kirby, J.K., Losic, D., & McLaughlin, M.J. (2019). Optimisation of phosphate loading on graphene Oxide-Fe (III) composites—possibilities for engineering slow release fertilisers. *Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique*, 43(22), 8580-8589. <https://doi.org/10.1039/c9nj01641d>
- Andelkovic, I.B., Kabiri, S., Tavakkoli, E., Kirby, J.K., McLaughlin, M.J., & Losic, D. (2018). Graphene Oxide-Fe

- (III) composite containing phosphate: A novel slow release fertilizer for improved agriculture management. *Cleaner Production*, 185, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.050>
4. Anjum, N.A., Singh, N., Singh, M.K., Shah, Z.A., Duarte, A.C., & Pereira, E. (2013). Singlebilayer graphene oxide sheet tolerance and glutathione redox system significance assessment in faba bean (*Vicia faba* L.). *Journal of Nanoparticle Research*, 15(7), 1770. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1770-7>
5. Antonini, S., Arias, M. A., Eichert, T., & Clemens, J. (2012). Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urinederived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants. *Chemosphere*, 89(10), 1202–1210. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.026>
6. Barker, A.V., & Pilbeam, D.J. (2015). *Handbook of plant nutrition*. 2nd ed., Press, C., Ed., CRC Press: Boca Raton, FL, USA.
7. Baysal, A., Saygin, H., & Ustabaşı, G. (2020). Risks of graphene nanomaterial contamination in the soil: evaluation of major ions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(622).
8. Chakravarty, D., Erande, M.B., & Late, D.J. (2015). Graphene quantum dots as enhanced plant growth regulators: effects on coriander and garlic plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(13), 2772–2778. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7106>
9. Chen, Z., Zhao, J., Cao, J., Zhao, Y., Huang, J., Zheng, Z., Li, W., Jiang, Sh., Qiao, J., Xing, B., & Zhang, J. (2022). Opportunities for graphene, single-walled and multi-walled carbon nanotube applications in agriculture: A review. *Crop Design*, 1-100006. <https://doi.org/10.1016/j.crope.2022.100006>
10. Chen, Z., Zhao, J., Song, J., Han, S., Du, Y., & Qiao, Y. (2021). Influence of graphene on the multiple metabolic pathways of *Zea mays* roots based on transcriptome analysis. *Plos One*, 16(1), e0244856, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0244856>
11. Christiansen, N.H., Sørensen, P., Labouriau, R., Christensen, B.T., & Rubaek, G.H. (2020). Characterizing phosphorus availability in waste products by chemical extractions and plant uptake. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 183(4), 416–428. <https://doi.org/10.1002/jpln.202000015>
12. Cornell, R.M., & Schwertmann, U. (2003). Introduction to the iron oxides, in the iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses, Wiley-VCH, Weinheim.
13. da Silva, R.C., Baird, R., Degryse, F., & McLaughlin, M.J. (2018). Slow and fast-release boron sources in potash fertilizers: Spatial variability, nutrient dissolution and plant uptake. *Soil Science Society of America Journal*, 82, 1437–1448. <https://doi.org/10.2136/sssaj2018.02.0065>
14. Degryse, F., Baird, R., da Silva, R.C., & McLaughlin, M.J. (2017). Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers-effect of soil pH, granulation and base excess. *Plant and Soil*, 410, 139–152. <https://doi.org/10.1007/s11104-06-2990-2>
15. Di'az-Pine's, E., Molina-Herrera, S., Dannenmann, M., Braun, J., Haas, E., Willibald, G., & Aust, C. (2017). Nitrate leaching and soil nitrous oxide emissions diminish with time in a hybrid poplar short-rotation coppice in southern Germany. *GCB Bioenergy*, 9(3), 613–626. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12367>
16. Dimiev, A.M., Alemany, L.B., & Tour, J.M. (2013). Graphene oxide origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, 7(1), 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>
17. Elser, J.J., Elser, T.J., Carpenter, S.R., & Brock, W.A. (2014). Regime shift in fertiliser commodities indicates more turbulence ahead for food security. *Plos One*, 9(5), e93998.
18. Fertahi, S., Ilsouk, M., Zeroual, Y., Oukarroum, A., & Barakat, A. (2021). Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers. *Journal of Controlled Release*, 330, 341–361. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.026>
19. Gao, M., Chang, X., Yang, Y., & Song, Z. (2020). Foliar graphene oxide treatment increases photosynthetic capacity and reduces oxidative stress in cadmium-stressed lettuce. *Plant Physiology and Biochemistry*, 154, 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2020.06.021>
20. Guo, X., Zhao, J., Wang, R., Zhang, H., Xing, B., & Naeem, M. (2021). Effects of graphene oxide on tomato growth in different stages. *Plant Physiology and Biochemistry*, 162, 447–455. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.03.013>
21. Guo, X., Zhao, J., Wen, R., Liu, J., Qiao, L., & Pang, X. (2019). Effects of graphene on root morphology and biomass of Quinoa seedlings. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 47(8), 1395–1398. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-2481.2019.08.22>
22. Gwenzi, W., Musarurwa, T., Nyamugafata, P., Chaukura, N., Chaparadza, A., & Mbera, S. (2014). Adsorption of Zn²⁺ and Ni²⁺ in a binary aqueous solution by biosorbents derived from sawdust and water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Water Science and Technology*, 70(8), 1419–1427. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.391>
23. Gwenzi, W., Nyambishi, T. J., Chaukura, N., & Mapope, N. (2017). Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N–P–K slow-release fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Technology*, <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1399-7>
24. He, Y., Hu, R., Zhong, Y., Zhao, X., Chen, Q., & Zhu, H. (2018). Graphene oxide as a water transporter promoting germination of plants in soil. *Nano Research*, 11, 1928–1937.
25. Hedley, M., & McLaughlin, M. (2005). Reactions of phosphate fertilizers and byproducts in soils. In: Sims, J.T.,

- Sharpley, A.N. (Eds.), Phosphorus: Agriculture and the Environment. *American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, Madison, WI*. 46, 181-252.
26. Hu, X., Zhao, J., Gao, L., Wang, H., Xing, B., & Yao, J. (2019). Effect of graphene on the growth and development of Raspberry tissue culture seedlings. *New Carbon Materials*, 34(5), 447-454.
27. Hu, X., & Zhou, Q. (2014). Novel hydrated graphene ribbon unexpectedly promotes aged seed germination and root differentiation. *Scientific Reports*, 4, 3782.
28. Hummers, W.S., & Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.
29. Kabiri, S., Degryse, F., Tran, D.N.H., da Silva, R.C., McLaughlin, M.J., & Losic, D. (2017). Graphene oxide: a new carrier for slow release of plant micronutrients. *Materials Interfaces*, 9(49), 43325-43335. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07890>
30. Kabiri, Sh., Andelkovic, I.B., da Silva, R.C., Degryse, F., Baird, R., Tavakkoli, E., Losic, D., & McLaughlin, M.J. (2020). Engineered phosphate fertilizers with dual-release properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59, 5512-5524. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00403>
31. Kakade, S.M., Mannur, V.S., Kardi, R.V., Ramani, K.B., & Dhada, A.A. (2010). Evaluation of orally disintegrating tablets of sertraline. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 1(12), 1-7.
32. Khalil, A.M.E., Eljamal, O., Amen, T.W.M., Sugihara, Y., & Matsunaga, N. (2017). Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 309, 349-365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.080>
33. Lahiani, M., Dervishi, E., Ivanov, I., Chen, J., & Khodakovskaya, M. (2016). Comparative study of plant responses to carbon-based nanomaterials with different morphologies. *Nanotechnology*, 27, 265102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/26/265102>
34. Lalwani, G., Xing, W., & Sitharaman, B. (2014). Enzymatic degradation of oxidized and reduced graphene nanoribbons by lignin peroxidase. *Journal of Materials Chemistry*, 2(37), 6354-6362. <https://doi.org/10.1039/C4TB00976B>
35. Li, F., Jiang, X., Zhao, J.J., & Zhang, S.B. (2015). Graphene oxide: a promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy*, 16, 488-515. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.014>
36. Li, T., Gao, B., Tong, Z., Yang, Y., & Li, Y. (2019). Chitosan and graphene oxide nanocomposites as coatings for controlled-release fertilizer. *Water, Air and Soil Pollution*, 230(7).
37. Lindsay, W.L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3), 421-428.
38. Liu, J., Cui, L., & Losic, D. (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta Biomaterialia*, 9(12), 9243-9257. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.016>
39. Liu, S., Wei, H., Li, Z., Li, S., Yan, H., & He, Y. (2015). Effects of graphene on germination and seedling morphology in rice. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(4), 2695-2701. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9254>
40. Liu, Z., Chen, Z., Zhao, J., Gu, L., Qiao, J., & Wang, H. (2020). Effects of graphene on the growth and development of *Vicia faba* L. *Journal Capital Normal University*, 41(5), 33-39.
41. Lombi, E., McLaughlin, M.J., Johnston, C., Armstrong, R.D., & Holloway, R.E. (2005). Mobility, solubility and lability of fluid and granular forms of P fertiliser in calcareous and non-calcareous soils under laboratory conditions. *Plant and Soil*, 269(1-2), 25-34. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-0558-z>
42. McLaughlin, M.J., McBeath, T.M., Smernik, R., Stacey, S.P., Ajiboye, B., & Guppy, C. (2011). The chemical nature of P accumulation in agricultural soils: implications for fertiliser management and design: An Australian perspective. *Plant and Soil*, 349(1), 69-87.
43. Novoselov, K.S., Falko, V.I., Colombo, L., Gellert, P.R., Schwab, M.G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192-200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
44. Oita, A., Wirasenjaya, F., Liu, J., Webeck, E., & Matsubae, K. (2020). Trends in the food nitrogen and phosphorus footprints for Asia's giants: China, India, and Japan. *Resources, Conservation and Recycling*, 157(20), 104752. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104752>
45. Olad, A., Zebhi, H., Salari, D., Mirmohseni, A., & Reyhani, A. (2018). Slow -release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose -based nanocomposite with the function of water retention in soil. *Materials Science and Engineering*, 90, 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.083>
46. Pandey, K., Anas, M., Hicks, V., Green, M., & Khodakovskaya, M. (2019). Improvement of commercially valuable traits of industrial crops by application of carbon-based nanomaterials. *Scientific Reports*, 9, 19358.
47. Park, S., Choi, K.S., Kim, S., Gwon, Y., & Kim, J. (2020). Graphene oxide-assisted promotion of plant growth and stability. *Nanomaterials*, 10, 758. <https://doi.org/10.3390/nano10040758>
48. Qiao, J., Zhao, J., Xie, Q., Xing, B., Du, Y., & Qu, W. (2017). Review of effects of carbon nano-materials on crop growth. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 33(2), 170-178. <https://doi.org/10.11975/j.issn.1002-6819.2017.02.022>

49. Qu, Y., Wang, J., Ma, Q., Shen, W., Pei, X., & You, S. (2018). A novel environmental fate of graphene oxide: biodegradation by a bacterium *Labrys* sp. WJW to support growth. *Water Research*, 143, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.070>
50. Ryden, J.C., Syers, J.K., & Tillman, R.W. (1987). Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel. *Journal of Soil Science*, 38(2), 211–217. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1987.tb02138.x>
51. Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S.K., Grace, A.N., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>
52. Sui, Q., Jiao, C., Qiao, J., Zhao, J., Wang, H., & Li, J. (2019). Effect of combined application of graphene solution and fertilizer on soil nutrient loss. *Journal of Soil and Water Conservation*, 33(1), 41–46.
53. Weeks Jr., J.J., & Hettiarachchi, G.M. (2019). A review of the latest in phosphorus fertilizer technology: possibilities and pragmatism. *Environmental Quality*, 1300–1313. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0067>
54. Wei, H., Wang, H., Chu, H., & Li, J. (2019). Preparation and characterization of slow-release and water-retention fertilizer based on starch and halloysite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 1210–1218. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.183>
55. Withers, P.J.A., Forber, K.G., Lyon, C., Rothwell, S., Doody, D.G., Jarvie, H.P., Martin-Ortega, J., Jacobs, B., Cordell, D., Patton, M., Camargo-Valero, M.A., & Cassidy, R. (2020). Towards resolving the phosphorus chaos created by food systems. *AMBIO: Journal of the Human Environment*. <https://doi.org/10.1007/s13280-019-01255-1>
56. Xue, B., Hu, X., Yao, J., Wang, H., & Zhao, J. (2019). Effects of graphene oxide on growth and physiological characteristics of tissue culture seedlings of *Rubus corchorifolius* under salt stress shandong forestry. *Science Technology*, 4, 23–28.
57. Yildiztugay, E., Ozfidan-Konakci, C., Çavuşoğlu, H., Arıkan, B., Alp, F.N., Elbasan, F., Kucukoduk, M., & Turkan, I. (2022). Nanomaterial sulfonated graphene oxide advances the tolerance against nitrate and ammonium toxicity by regulating chloroplastic redox balance, photochemistry of photosystems and antioxidant capacity in *Triticum aestivum*. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127310. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127310>
58. Zarcinas, B.A., McLaughlin, M.J., & Smart, M.K. (1996). The effect of acid digestion technique on the performance of nebulization systems used in inductively coupled plasma spectrometry. *Commun. Soil Science and Plant Analysis*, 27, 1331–1354. <https://doi.org/10.1080/00103629609369636>
59. Zhang, M., Gao, B., Chen, J., & Li, Y. (2015). Effects of graphene on seed germination and seedling growth. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(2), 78. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2885-9>
60. Zhang, X., Cao, H., Zhao, J., Wang, H., Xing, B., & Chen, Z. (2021). Graphene oxide exhibited positive effects on the growth of *Aloe vera* L. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 27(4), 815–824. <https://doi.org/10.1007/s12298-021-00979-3>
61. Zhang, X., Cao, H., Zhao, J., Wang, H., Yao, J., Wang, L., Zhang, Q., & Ma, L. (2020). Effects of graphene on the physiological, biochemical characteristics and growth of elm (*Ulmus pumila* L.) cutting seedlings. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*, 40, 97–103. (In Chinese with English abstract)
62. Zhao, D., Fang, Z., Tang, Y., & Tao, J. (2020). Graphene oxide as an effective soil water retention agent can confer drought stress tolerance to *Paeonia ostii* without toxicity. *Environmental Science and Technology*, 54(13), 8269–8279. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02040>
63. Zhao, G., & Zhu, H. (2020). Cation- π interactions in graphene-containing systems for water treatment and beyond. *Advanced Materials*, e1905756. <https://doi.org/10.1002/adma.201905756>
64. Zhou, Q., Li, D., Wang, T., & Hu, X. (2021). Leaching of graphene oxide nanosheets in simulated soil and their influences on microbial communities. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124046. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124046>

Phosphorus Release Kinetics of Layer Double Hydroxides: Effect of pH and Divalent to Trivalent Cation Ratios in the Mineral Structure

A. Hassanzadeh¹, M. Hamidpour^{2*}

1 and 2- Ph.D. Student of Soil Science and Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran, respectively.

(* - Corresponding Author Email: m.hamidpour@vru.ac.ir)

Received: 20-04-2024
Revised: 01-06-2024
Accepted: 09-06-2024
Available Online: 09-06-2024

How to cite this article:

Hassanzadeh, A., & Hamidpour, M. (2024). Phosphorus release kinetics of layer double hydroxides: effect of pH and divalent to trivalent cation ratios in mineral structure. *Journal of Water and Soil*, 38(3), 399-409. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87711.1404>

Introduction

Layered double hydroxides (LDH) have gained considerable attention for their potential application in agriculture, serving as a slow release sources of essential nutrients for plants. The appraising of LDH as a favorable fertilizer is in the early development, and more studies on the nutrient release mechanism of LDH are needed to answer the question of how LDH could replace commercial fertilizers for providing the stable nutrients for plants. Although several studies on the release of P from LDH exist in the literature, no information regarding ratios of divalent cation (M^{2+}) to trivalent cation (M^{3+}) in LDHs on phosphate release from LDHs is available. So, it is important to raise our knowledge about various parameters like pH and time on the solubility of LDHs. This study aimed to investigate the effects of pH and the ratios of M^{2+}/M^{3+} on the kinetics release of P from Mg-Al-LDH.

Materials and Methods

All the chemicals in this research, such as magnesium nitrate hexahydrate ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) and aluminum nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) were of analytical grade and obtained from Merk (USA). The solutions were made with decarbonated pure water without impurities (electrical resistivity = 18 MΩcm). Two nitrate forms of Mg-Al-LDH were synthesized using the co-precipitation method at constant pH by varying the Mg/Al ratios (2:1 and 3:1) in the precursor solution. Briefly, 50 mL of 1M solution containing nitrate salt of divalent cations ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) and trivalent cations ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) in the appropriate ratios (2:1 and 3:1) were added simultaneously for 2h to 400 mL of 0.01M solution of sodium hydroxide while being stirred vigorously in a nitrogen atmosphere. The pH was kept at 9.5 by adding volumes of 3 M NaOH. Afterward, the material was ripened in the synthesis mixture for 2 h and centrifuged at 3000 rpm for 20 min. The precipitates were washed by three washing-centrifugation cycles with Milli-Q water and subsequently dried at 70 °C. In this study, LDH-P was made by ion exchange. The LDH-N were treated with 0.05 M KH_2PO_4 solutions at pH 7.2. The suspensions were shaken end-over-end for 24h, followed by centrifugation, washing, and drying as described above. After digesting the dried LDHs in *aqua regia* (3:1 HCl/ HNO_3), the total P concentration of the LDHs was determined. The chemical composition of the synthesized LDHs was determined by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (SavantAA, GBC) after acid digestion (3:1 HCl/ HNO_3). Crystallization and morphology of the LDHs were characterized via scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns were prepared using an x-ray diffractometer (Panalytical x Pert Pro, Netherlands), at scan step time of 1s from $2\theta=5^\circ$ to $2\theta=70^\circ$ (40KV and 30 mA), and with a step size of 0.0260, which were used to identify the mineral phases. The phase purity was surveyed by comparing these XRD diagrams with those found in the literature. The SEM photographs were gained on a scanning electron microscope (Sigma VP, Germany). Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum was done on a Nicolet iS10 FT-IR spectrometer by utilizing KBr pressed disk technique.



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87711.1404>

A batch study was done to determine the effect of different ratios of M^{2+}/M^{3+} in LDHs at different pH 6.0 and 8.0 on the release of P from LDHs. Briefly, 0.01 g of synthesized LDH were put in a centrifuge tube mixed with 10 ml of 0.03M KNO_3 at initial pH=6 and 8. Suspensions were shaken at a constant temperature (25 ± 0.5 °C) and agitation (180 rpm) by using an incubator shaker for 8h. Phosphorus concentration in supernatant solutions was measured by vanadate yellow method at 470 nm wavelength.

In order to investigate the kinetics of phosphorus release, LDH-P1 (2:1) and LDH-P2 (3:1) were used at two initial pHs of 6 and 8. First, 0.012 g of LDH sample was placed in 120 ml of KNO_3 electrolyte solution (with ionic strength of 0.03 M) in an Erlenmeyer flask. The flasks were shaken for 5 to 1175 min by an incubator shaker at 100 rpm. Then the suspensions were centrifuged at a speed of 4000 rpm for 20 minutes and the phosphorus concentration was determined by the method described previously. All experiments were performed with three repetitions. Two equations (pseudo-second-order and parabolic diffusion) were used to fit the kinetics data.

Results and Discussion

According to the XRD patterns, the sharpness and reflection of diffraction planes (003) and (006) pertained to layer structures. The basal spacing as calculated by Bragg's law ($n\lambda = 2d \sin \theta$) were 7.94 and 8.0 Å for Mg-Al- NO_3 with M^{2+}/M^{3+} 2:1, 3:1 respectively. The XRD patterns of the LDHs exhibited a distinct characteristic reflection (003), which indicated that the basal spacing decreased as the Mg/Al ratio decreased (higher AEC). In addition, the decreased basal spacing is linked with a decrease in the interlayer spacing. The different basal spacing of LDH were related to the layer charge density, the content of water, and the reorientation of anions in the interlayer of LDH. The intercalation of phosphate anions into Mg/Al LDH is in adaptation with the change toward lower 2θ angles of the (001) reflections corresponding to the expansion of the basal distance d_{003} compared to the host Mg/Al- NO_3 .

Two bands of FT-IR spectrums around 3470 and 1655 cm^{-1} for all synthesized LDH materials designate stretching vibrations of the O-H group of hydroxide layers and the interlayer water molecules. The band vibration of phosphate was perceived at 1051 cm^{-1} and 1064 cm^{-1} , reflecting the formation of inner-sphere surface complex (M-O-P) between dihydrogen phosphate ions and MgAl-LDH materials. It indicated that the phosphate exchange process may be resulted in the formation of bidentate and monodentate surface complexes. According to the SEM images, the well-crystallized and plate-like morphology were typical for layer double hydroxides. The results of the X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis showed, the only elements that existed in the LDH-N were Mg, Al, N, and O, whereas Mg, Al, P, and O were detected in the LDH-P. The results showed that increasing the pH from 6 to 8 in the presence of 0.03 M potassium nitrate background electrolyte led to an increase in phosphorus released from both types of LDH. For example, by increasing the initial pH of suspensions from 6 to 8, the amount of cumulative phosphorus released from LDH-P1 increased from 38.59 $mg\ kg^{-1}$ to 41.91 $mg\ kg^{-1}$ at equilibrium. In all studied pHs, phosphorus release from LDH-P1 in background electrolyte was lower than LDH-P2. For example, at pH 6 and 8, the amount of cumulative phosphorus released from LDH-P2 was 1.46 and 1.33 times higher than LDH-P1 at equilibrium, respectively. The cumulative phosphorus release kinetics from the studied LDHs showed that the amount of phosphorus release accelerated with increasing time. Phosphorus release from LDH continued at a higher rate from 0 to 400 minutes in the first stage and at a slower rate during 400-1175 minutes. Also, based on the results, among the studied kinetic equations, pseudo-second-order and parabolic diffusion equations had the best fit on phosphorus release data.

Conclusion

The results of this research showed that the release of phosphorus from LDH is dependent on time, pH and the type of LDH. Based on the results of fitting the kinetics models to the experimental data, the release rate of phosphorus from LDH-P2 (3:1) was higher than that of LDH-P1 (2:1). Cumulative phosphorus release from LDH-P2 compared to LDH-P1 was 46.54, 33.61% higher at pH 6 and 8, respectively.

Keywords: Available phosphorus, Kinetics models, Layered double hydroxide, Slow release fertilizer

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۹۹-۴۰۹

سرعت رهاسازی فسفر از هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای: اثر pH و نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی موجود در ساختار کانی

امیر حسن زاده^۱ - محسن حمیدپور^{۲*}

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۰

چکیده

در خاک‌های آهکی که بخش عمده‌ای از اراضی زراعی و باغی کشورمان را شامل می‌گردد، مقادیر زیادی از فسفر موجود در کودهای شیمیایی، بعد از ورود به خاک نامحلول و به‌صورت فسفات‌های کلسیم یا آپاتیت تبدیل شده و به‌همین منظور امروزه برای افزایش کارایی آن‌ها و همچنین کاهش آلودگی زیست‌محیطی ناشی از کاربرد این کودها به ترکیبات جدید کاندیدا توجه ویژه‌ای شده است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر pH و نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی بر سرعت رهاسازی فسفر از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) بود. در این پژوهش ابتدا دو نوع Mg-Al-LDH با آنیون بین لایه‌ای نیترات و با نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی دو به یک و سه به یک (به‌ترتیب LDH-N1 و LDH-N2) ساخته شدند و سپس با استفاده از روش تبادل یونی، آنیون بین لایه‌ای با آنیون فسفات جایگزین شد و در نهایت دو Mg-Al-LDH با آنیون بین لایه‌ای فسفات تهیه گردید. آزمایشات پیمانه‌ای در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم جهت بررسی اثر pH و زمان بر سرعت رهاسازی فسفر از LDH-P1 و LDH-P2 انجام شد. نتایج آزمایش نشان داد که افزایش pH از ۶ به ۸ در حضور محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، منجر به افزایش فسفر رهاسازی از هر دو نوع LDH شد. به‌عنوان مثال با افزایش pH اولیه سوسپانسیون‌ها از ۶ به ۸ مقدار فسفر رهاسازی از LDH-P1 از ۳۸/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۴۱/۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. در هر دو pH مورد مطالعه (۶ و ۸)، مقدار فسفر رهاسازی از LDH-P2 به‌ترتیب ۱/۴۶، ۱/۳۳ برابر بیشتر از LDH-P1 بود. سرعت رهاسازی فسفر از LDH در مرحله اول از ۰ تا ۴۰۰ دقیقه، دارای سرعت بیشتر و در طی ۴۰۰-۱۱۷۵ دقیقه با سرعت کمتری ادامه یافت. همچنین بر اساس نتایج، در بین معادلات سینتیکی مطالعه شده، معادلات شبه مرتبه دوم و پخشیدگی پارابولیکی بهترین برازش را بر داده‌های رهاسازی فسفر داشتند.

واژه‌های کلیدی: فسفر قابل دسترس، کود کندرها، مدل‌های سینتیکی، هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای

مقدمه

(Ebrahimi et al., 2015). با وجود زیاد بودن مقدار فسفر کل در خاک های آهکی ایران مثلاً ۸۰۵/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک، اما به‌دلیل واکنش‌های جذب سطحی و رسوب فسفر به‌صورت کانی‌های مختلف آپاتیت در خاک، مقدار فسفر قابل جذب به روش اولسن ۲۱/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Jalali et al., 2023). خاک‌های آهکی که بخش عمده‌ای از اراضی زراعی و باغی کشورمان را شامل می‌شود، باعث شده است که کودهای شیمیایی فسفردار از کارایی کمتری

فسفر بعد از نیتروژن مهم‌ترین عنصر غذایی مورد نیاز گیاه است و به دو شکل ارتوفسفات اولیه و ثانویه ($H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-}) توسط گیاه جذب می‌گردد (Sharma et al., 2011). این عنصر نقش مهمی در بسیاری از فعالیت‌های فیزیولوژیکی از قبیل تقسیم سلولی، فتوسنتز، توسعه سیستم ریشه‌ای و مصرف کربوهیدرات در گیاهان ایفا می‌کند

۱ و ۲- به‌ترتیب دانشجوی دکتری و استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ولی‌عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

(Email: m.hamidpour@vru.ac.ir)

(*)- نویسنده مسئول:

مواد و روش‌ها

در این پژوهش ابتدا دو نوع Mg-Al-LDH با نسبت کاتیون دو ظرفیتی (Mg) به سه ظرفیتی (Al) دو به یک و سه به یک با آنیون بین‌لایه‌ای نیترات که به ترتیب LDH-N1 و LDH-N2 نامگذاری شدند، به روش هم‌رسوبی^۴ (Everaert et al., 2016) تهیه گردید. ساخته شدن LDH-N1 و LDH-N2 به ترتیب پس از حل شدن نمک‌های نیترات منیزیم (۰/۸، ۰/۷۵ مولار) و نیترات آلومینیوم (۰/۴، ۰/۲۵ مولار) در pH ثابت 9 ± 0.5 و اتمسفر نیتروژن انجام شد. سپس رسوبات سانتریفیوژ شده و چندین بار توسط آب مقطر شستشو داده شدند و در نهایت در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

برای تهیه LDH با آنیون بین‌لایه‌ای فسفات (LDH-P)، ۰/۱۶ گرم LDH نیترا ته در ۴۰ میلی‌لیتر محلول دارای $KH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ و HPO_4^{2-} ۰/۰۵ مولار (pH=۷/۲)، به دلیل وجود غلظت برابر قرار گرفت تا فرآیند تبادل آنیونی صورت گیرد. مراحل سانتریفیوژ، شستشو و خشک کردن مشابه با آماده‌سازی LDH نیترا ته بود. پس از سنتز LDH-P1 و LDH-P2 مقدار عناصر تشکیل‌دهنده آن (منیزیم و آلومینیوم) پس از انحلال ۵۰ میلی‌گرم از آن در محلول تیزاب سلطانی (3HCl:1HNO₃)، توسط دستگاه جذب اتمی (SavantAA, GBC) اندازه‌گیری شد. همچنین مقدار کل فسفر موجود در LDH-P پس از هضم شدن در تیزاب سلطانی توسط روش زرد وانادات (Estefan et al., 2013) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری گردید (Chuang et al., 2008). در LDH-P سنتز شده از طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FT-IR) برای شناسایی نوع پیوند، پرتونگار پراش اشعه ایکس (XRD) برای بررسی ساختار بلوری ساختار، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نشان دادن ساختار نمونه و طیف‌سنجی جذب اشعه ماوراء بنفش (UV-vis) برای شناسایی ترکیبات و آنالیز طیف تفکیک انرژی (EDX) جهت تشخیص درصد عناصر در نمونه جامد استفاده شد.

پس از حصول اطمینان از سنتز موفقیت آمیز این ترکیبات، به منظور بررسی سرعت رهاسازی فسفر، LDH-P1 و LDH-P2 در دو pH اولیه ۶ و ۸ مورد استفاده قرار گرفت. به این صورت که ابتدا ۰/۱۲ گرم از هر دو نمونه در ۱۲۰ میلی‌لیتر محلول زمینه KNO₃ (با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار) در یک ارلن قرار داده شد. ارلن‌ها به مدت ۵ تا ۱۱۷۵ دقیقه توسط شیکر انکوباتور با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. سپس سوسپانسیون‌ها با سرعت ۳۰۰۰ ×g به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند و غلظت فسفر به روشی که قبلاً توضیح داده شد تعیین شد. تمام آزمایش‌ها با سه تکرار انجام شد. معادلات مرتبه اول، مرتبه

برخوردار باشند و به همین دلیل کشاورزان سالانه مقادیر زیادی از این کودهای شیمیایی را به اراضی زیر کشت می‌افزایند (Malakouti et al., 2000). مقادیر زیادی از فسفر موجود در این کودها بعد از ورود به خاک، نامحلول شده و در خاک‌های آهکی به آپاتیت و در خاک‌های اسیدی به فسفات‌های آهن و آلومینیوم تبدیل و از دسترس گیاه خارج می‌شود (Mikanova & Novakova, 2002). جذب ضعیف فسفر از خاک یک عامل محدود کننده مهم برای رسیدن به عملکرد بهینه گیاهان در کشاورزی است (Smit et al., 2009).

امروزه برای افزایش کارایی کودهای فسفره به ترکیبات جدید کندها^۱ توجه ویژه‌ای شده است (Schipper et al., 2011). یکی از این ترکیبات جدید، هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای یا به اختصار LDHs دسته‌ای از مواد تبادلگر آنیونی هستند، که متشکل از لایه‌های شبه بروسایت با بار مثبت و یک آنیون بین لایه‌ای با بار منفی هستند. ساختمان LDHs مشابه ساختمان کانی هیدروکسید^۲ بوده و دارای فرمول عمومی $M_1^{2+}M_2^{+3}X(OH)_2(A^{M-})_x \cdot nH_2O$ است که در آن، M^{2+} و M^{3+} به ترتیب کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی، A^{n-} آنیون n ظرفیتی و x برابر نسبت مولی کاتیون سه ظرفیتی به دو ظرفیتی $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ است (Forano et al., 2006). کاتیون‌هایی مانند کلسیم، منیزیم، آهن (II)، کبالت، نیکل، مس و روی از جمله کاتیون‌های دو ظرفیتی و کاتیون‌هایی مانند آلومینیوم و آهن (III) از جمله کاتیون‌های سه ظرفیتی می‌باشند. در چند سال اخیر توجه بیشتری به استفاده از این ترکیبات در برطرف نمودن آلودگی‌های زیست‌محیطی (به عنوان مثال فسفر) شده است (Das et al., 2006). اما با این وجود به کاربرد خاص تر آن در رهاسازی این عناصر در محیط‌های مختلف، مطالعات محدودی انجام شده است. حاتمی و همکاران (Hatami et al., 2018) امکان استفاده از LDH با آنیون بین لایه‌ای فسفر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که استفاده از این ساختار، منجر به رهاسازی ۲۳/۲ تا ۳۶/۳ درصدی فسفر شد.

یکی از عوامل مؤثر بر رهاسازی عناصر بین لایه‌ای این ترکیبات، نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در ساختار آن‌هاست (Everaert et al., 2016). اگرچه تاکنون پژوهش‌هایی در مورد رهاسازی فسفر (Everaert et al., 2016)، نیترات (Berber et al., 2014) و روی (Shafagh et al., 2019) از این ترکیبات وجود دارد، ولی اطلاعات کمی مبنی بر رهاسازی فسفر از LDHs حاوی فسفات بین لایه‌ای، با نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی متفاوت، در محیط‌های مختلف وجود دارد. بنابراین، هدف از تحقیق حاضر، مقایسه سرعت رهاسازی فسفر از دو نوع LDHs با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی مختلف در محیط‌هایی با pH مختلف بود.

3- Hydrotalcite
4- Co-precipitation

1- Slow release
2- Layered double hydroxides

لایه‌ای می‌باشد. شفیق و همکاران (Shafigh et al., 2019) پیک مربوط به عدد موج 1044 cm^{-1} را به ارتعاشات کششی P-O دانستند. همچنین وجود باند و ارتعاش در 1021 cm^{-1} که مربوط به وجود فسفر در ساختار LDH می‌باشد، توسط روی و همکاران (Roy et al., 2023) نیز گزارش شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM و پراش نگار پرتو ایکس (EDS) مربوط به LDH-P در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر، تمام ترکیبات ساخته شده دارای ذرات به خوبی متبلور و صفحه‌مانند بشقابی شکل بودند. این شکل از مورفولوژی برای LDH توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Roy et al., 2023). نتایج حاصل از آنالیز طیف تفکیک انرژی (EDS)، شامل پیک‌های مربوط به حضور فسفر در هر دو ساختار LDH-P1 و LDH-P2 می‌باشد که این بیانگر سنتز موفقیت‌آمیز هر دو نوع LDH-P می‌باشد. سرعت رهاسازی تجمعی فسفر از LDH‌های مورد مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که مقدار رهاسازی فسفر با افزایش زمان تسریع می‌شود. رهاسازی فسفر از LDH در مرحله اول از ۰ تا ۴۰۰ دقیقه، دارای سرعت بیشتر و در طی ۱۱۷۵-۴۰۰ دقیقه با سرعت کمتری ادامه یافت. در زمان ۱۰۰۰ دقیقه، رهاسازی فسفر از دو ساختار به حالت تعادل رسید که این زمان برای آزمایش مرحله بعدی (غلظت فسفر در pH مختلف) به عنوان زمان شیک در نظر گرفته شد. چنین الگویی در مورد رهاسازی روی از جاذب‌های طبیعی و خاک‌ها نیز دیده شده است (Khaokaew et al., 2012). این موضوع ممکن است نشان‌دهنده تفاوت در انرژی مکان‌های رهاسازی فسفر باشد. سنگخوم و همکاران (Songkhum et al., 2018) نیز وجود دو مرحله رهاسازی سریع و کند را پس از قرارگیری Zn-Al-LDH در محلول آبی گزارش کردند. معمولاً رهاسازی با سرعت بالاتر در مرحله اول (شکل ۴) ممکن است به علت رهاسازی بیشتر فسفر از سطوح خارجی و مکان‌های لیه ای با انرژی جذب کم باشد. در مرحله بعد، با توجه به بالاتر رفتن انرژی فسفر در این لایه‌ها و از طرفی بیشتر شدن فاصله فسفر از لیه کانی، فاصله پخشیدگی بیشتر و سرعت رهاسازی فسفر کاهش می‌یابد. عواملی که بر رهاسازی عناصر از کانی‌ها در طی مراحل مؤثر می‌باشد، شامل: یکسان نبودن مکان‌های رهاسازی از نظر انرژی، تغییرات در بار سطحی در اثر رهاسازی، تغییر در شرایط محلول از نظر pH و قدرت یونی هستند (Elkhatib et al., 1988).

دوم و پخشیدگی پارابولیکی برای برازش داده‌های سینتیکی استفاده شد، که شکل ریاضی آنها در جدول ۱ نمایش داده شده است. برای پردازش داده‌ها و رسم نمودارها از نرم‌افزار Originpro 2020 استفاده شد. به منظور بررسی اثر pH بر رهاسازی فسفر از LDH-P، از تکنیک آزمایش پیمانه‌ای^۱ استفاده شد. به طور خلاصه، ۰/۰۱ گرم از هر نمونه LDH در لوله‌های سانتریفیوژ حاوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول زمینه KNO_3 با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار (نسبت جاذب به محلول ۱ گرم بر لیتر) قرار داده شد. pH اولیه سوسپانسیون‌ها با استفاده از مقادیر معینی اسید و باز تنظیم شد. این بخش از آزمایش در دو pH اولیه ۶ و ۸ انجام شد. سوسپانسیون‌ها در دمای ثابت 25 ± 0.5 درجه سلسیوس و با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه با استفاده از شیکر انکوباتور به مدت ۲۰ ساعت (زمان تعادل بر اساس آزمایش سنتیک) تکان داده شدند. سپس سوسپانسیون‌ها با سرعت $3000 \times g$ به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. غلظت فسفر در محلول‌های زلال رویی به روش زرد وانادات در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (Estefan et al., 2013).

نتایج و بحث

الگوی پراش نگار پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های LDH نشان دهنده پیک‌های قوی در دوتاهای پایین (مربوط به صفحات ۰۰۳ و ۰۰۶) و پیک‌های ضعیف و پهن در دوتاهای بالا می‌باشد (شکل ۱). که این پراش‌ها نشان دهنده سنتز موفقیت‌آمیز LDH می‌باشد. همچنین با در نظر گرفتن ضخامت ثابت برای لایه‌ها، تأثیر قرارگیری فسفات در فضای بین لایه‌ای را می‌توان با مقایسه فاصله پایه‌ای ارزیابی کرد. فاصله پایه که توسط قانون براگ ($n\lambda = 2d \sin \theta$) محاسبه شده است، برای LDH-N1 و LDH-N2 به ترتیب برابر با ۷/۹۴ و ۸ آنگستروم بود. این فاصله به نتایج حاتمی و همکاران (Hatami et al., 2018) و اوررت و همکاران (Everaert et al., 2022) بسیار نزدیک بود. پس از جایگزینی فسفات در ساختار بین لایه‌ای، این فاصله به ۸/۲۰ و ۸/۱۶ آنگستروم افزایش و موقعیت صفحه ۰۰۳ به دوتای پایین تر تغییر مکان نمود.

طیف مادون قرمز فوریه مربوط به LDHs مورد مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است. در LDH سنتز شده حضور باند جذبی در محدوده 3470 cm^{-1} و 1655 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل ساختمانی و مولکول‌های آب بین لایه‌ای می‌باشد (Cheng et al., 2010; Hosni & Srasra, 2010). همچنین بررسی طیف مادون قرمز فوریه نشان از وجود باند جذبی در 1051 cm^{-1} و 1064 cm^{-1} به ترتیب در LDH-P1 و LDH-P2 بود. حضور این باندها در طیف، مربوط به ارتعاشات کششی آنیون فسفات در فضای بین

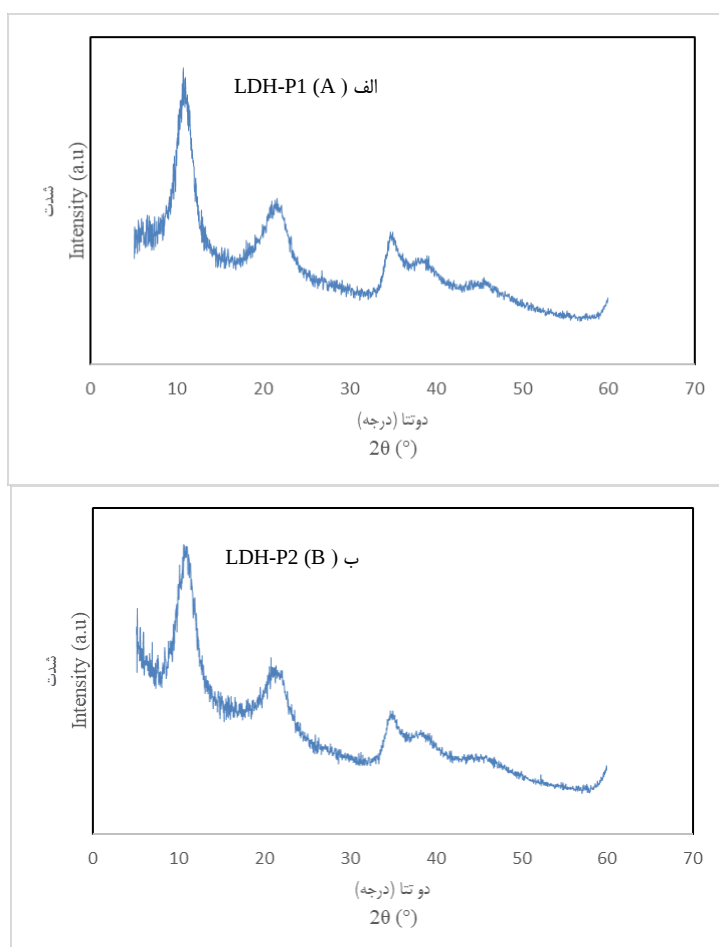
جدول ۱- مدل‌های سینتیکی

Table 1- Kinetics models

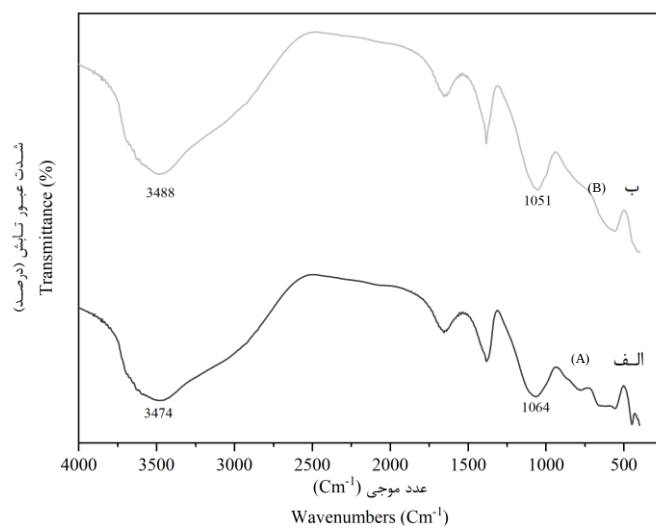
مدل‌های سینتیکی Kinetics models	معادله Equation	پارامترها Parameters
شبه مرتبه اول Pseudo-first-order	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	زمان تعادل (دقیقه) $t = \text{Equilibrium time (min)}$ مقدار فسفر ره‌اشده (میلی گرم بر گرم) در زمان تعادل $q_e = \text{the amount of released P (mg g}^{-1}\text{) at equilibrium time}$ ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه اول $K_1 = \text{rate constant of pseudo-first order kinetic equation}$
شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	زمان تعادل (دقیقه) $t = \text{Equilibrium time (min)}$ مقدار فسفر ره‌اشده (میلی گرم بر گرم) در زمان $q_t = \text{the amount of released phosphorus (mg g}^{-1}\text{) at time}$ مقدار فسفر ره‌اشده (میلی گرم بر گرم) در زمان تعادل $q_e = \text{the amount of released phosphorus (mg g}^{-1}\text{) at equilibrium time}$ ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم (گرم بر میلی گرم در دقیقه) $k_2 = \text{rate constant of pseudo-second order kinetic equation (g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$ $h = (k_2 q_e^2)$ $h = \text{the initial release rate value (mg g}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$
پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion	$q_t = Rt^{1/2} + C$	ثابت سرعت معادله سینتیکی پخشیدگی پارابولیک (میلی گرم بر گرم در دقیقه) $R = \text{the rate constant of the parabolic diffusion kinetic equation (mg g}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$ عرض از مبدا معادله پخشیدگی پارابولیک $C = \text{Parabolic diffusion equation y-intercept}$

ره‌اشدن فسفر با بی‌کربنات سدیم ۰/۵ مولار و pH=۸/۵ از فاز جامد خاک توسط معادله پخشیدگی پارابولیک قابل توصیف بود. معادله پخشیدگی پارابولیک، فرضیه ره‌اسازی فسفر توسط تبادل آنیونی را تقویت می‌کند، زیرا پخشیدگی یک مرحله محدودکننده از فرآیند است (Sparks, 2003). پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم و پارابولیک هر دو نوع LDH در جدول ۲ نشان داد که مقدار ره‌اسازی اولیه فسفر (h) در LDH-P2 نسبت به LDH-P1 بیشتر بود که این نشان‌دهنده ره‌اسازی اولیه بیشتر از LDH-P2 می‌باشد. همچنین مقدار فسفر ره‌اشده در حالت تعادل (q_e) در LDH-P2 بیشتر از LDH-P1 می‌باشد. برای مثال در pH=۸، q_e از ۴۹/۸۲ میلی گرم بر کیلوگرم در حضور LDH-P1 به ۷۰/۵۵ میلی گرم بر کیلوگرم در حضور LDH-P2 افزایش یافت. در واقع تفاوت بین توانایی ره‌اسازی فسفر در دو ساختار، ممکن است به علت نسبت مولی متفاوت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی موجود در ساختار ترکیبات، مقدار فسفر موجود در ساختار، سطح ویژه و همچنین حضور برخی واکنش‌های جانبی در فرآیند ره‌اسازی فسفر باشد.

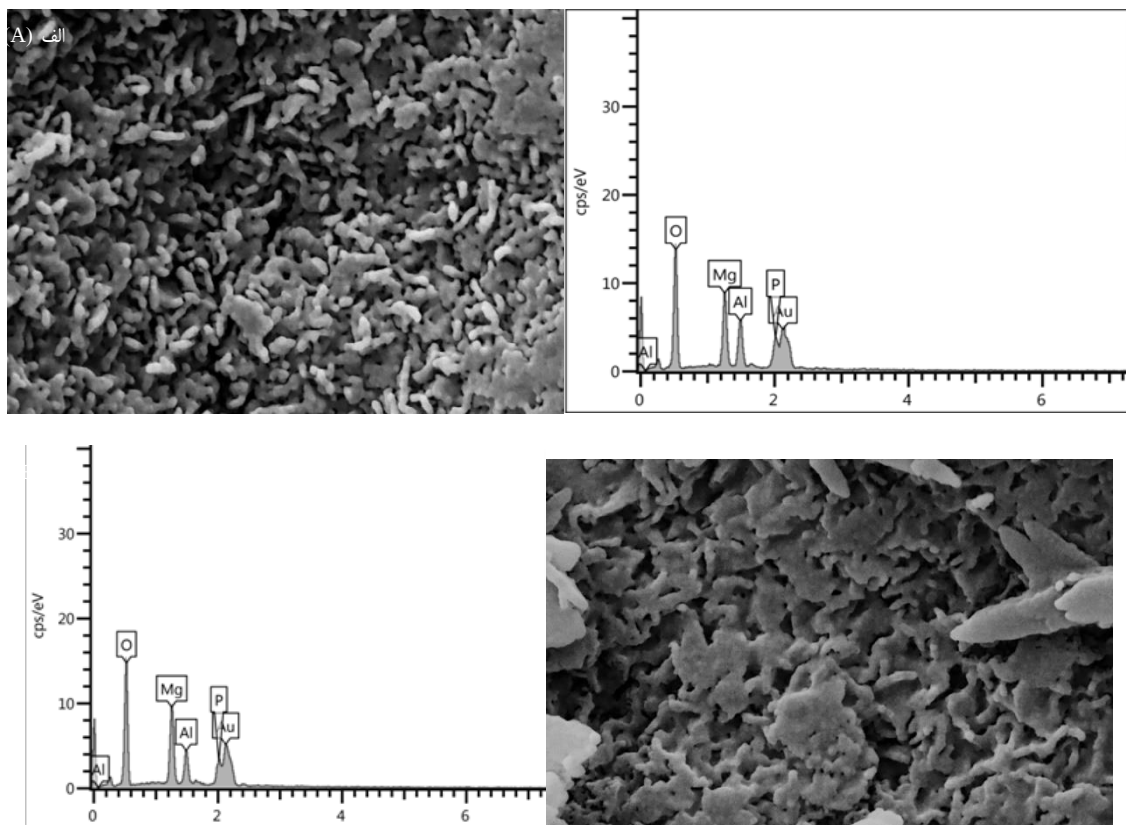
مقایسه تأثیر pH بر سرعت ره‌اسازی تجمعی فسفر نشان داد که در هر دو سیستم LDH-P1 و LDH-P2 در pH=۸ در هر زمان، مقادیر فسفر بیشتری در مقایسه با pH=۶ آزاد شد (شکل ۴). تأثیر pH بر نرخ حالیت کانی‌ها معمولاً بر اساس یک مدل واکنش سطحی توصیف می‌شود. در این مدل نرخ حالیت متناسب با غلظت گونه‌های سطحی (مکان‌های پروتونه شده، مکان‌های دپروتونه شده موجود در سطح کانی) است که بستری جهت ایجاد کمپلکس‌های فعال می‌باشد (Drever & Stillings, 1997). نوویلو و همکاران (Novillo et al., 2014) گزارش کردند که میزان فسفر ره‌اشده از هیدروکسید دو گانه لایه‌ای در pH قلیایی به دلیل رقابت بین یون‌های فسفات و هیدروکسید، بیشتر از pH خنثی می‌باشد. در پژوهش حاضر برای تجزیه و تحلیل آزمایشات سرعت ره‌اسازی فسفر، از روش رگرسیون غیرخطی به منظور برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های ره‌اسازی وابسته به زمان فسفر استفاده شد و به منظور انتخاب بهترین مدل، از ضرایب R^2 و RMSE استفاده شد. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، معادله شبه مرتبه دوم و پخشیدگی پارابولیک بهترین برازش (بالاترین R^2 ۰/۹۶-۰/۹۹) و کمترین RMSE (۳/۲۵-۱/۸۱) را بر داده‌های ره‌اسازی فسفر داشتند. جلالی و همکاران (Jalali et al., 2011) برای پیش‌بینی سرعت ره‌اسازی فسفر در خاک‌های مختلف در استان همدان، معادله پخشیدگی را مناسب دانستند. بیابانکی و حسین پور (Biyabanaki & Hosseini, 2008) نیز گزارش کردند که



شکل ۱- الگوی پراش نگار پرتو ایکس LDH-P (الف LDH-P1 ب LDH-P2)
Figure 1- XRD pattern of LDH- P A) LDH-P1 B) LDH-P2



شکل ۲- طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیل فوری LDH-P (الف LDH-P1 ب LDH-P2)
Figure 2- FT-IR spectra of LDH- P A) LDH-P1 B) LDH-P2



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) در (الف) LDH-P1، (ب) LDH-P2
Figure 3- SEM images and EDS spectra of (A) LDH-P1, and (B) LDH-P2

گروه‌های هیدروکسیل در سطح LDH در pH قلیایی نسبت داد (Li *et al.*, 2016; Lalley *et al.*, 2016; Das *et al.*, 2006; Novillo *et al.*, 2014). گوان و همکاران (Guan *et al.*, 2020) نیز نشان دادند که غلظت بالای NaOH (pH بازی) و غلظت پایین فسفات، باعث رهاسازی فسفات با تبادل لیگاند بین گونه‌های فسفات جذب‌شده و گروه‌های هیدروکسید شد.

بین رهاسازی فسفر از LDH با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی متفاوت، در pH یکسان نیز تفاوت وجود داشت. در همه pH مورد مطالعه، رهاسازی فسفر از LDH-P1 کمتر از LDH-P2 بود. به ترتیب نحوی که در pH ۶ و ۸ مقدار فسفر رهاسازده از LDH-P2 به ترتیب ۱/۴۶ و ۱/۳۳ برابر بیشتر از LDH-P1 بود. به عبارتی پایداری LDHها در خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله نسبت فلز دو ظرفیتی (Mg^{+2}) به سه ظرفیتی (Al^{+3}) در ساختار کانی، فلزات ساختاری کانی و pH محیط است. نتایج اوررت و همکاران (Everaert *et al.*, 2016) نشان داد که پایداری LDH با کاهش نسبت فلز دو ظرفیتی به سه ظرفیتی افزایش می‌یابد، زیرا افزایش بار مثبت منجر به پیوند قوی‌تر بین لایه‌های هیدروکسید و آنیون‌های بین لایه‌ای می‌شود.

بر اساس آنالیز شیمیایی، نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در LDH-P1 و LDH-P2 به ترتیب ۲ به ۱ و ۲/۷ به ۱ بود. بر این اساس LDH-P2 می‌تواند به دلیل دارا بودن میزان بار مثبت و پایداری کمتر در مقایسه با LDH-P1، رهاسازی فسفر بیشتری داشته باشد. به طور کلی عوامل و واکنش‌های متعددی از جمله پایداری LDH ممکن است در فرآیند رهاسازی یک عنصر نقش داشته باشند. بنابراین به دلیل پیچیدگی‌های موجود در این فرآیند، معادلات مختلفی ممکن است تعریف مناسبی از رهاسازی یک عنصر ارائه نمایند (Elkhatib *et al.*, 1988).

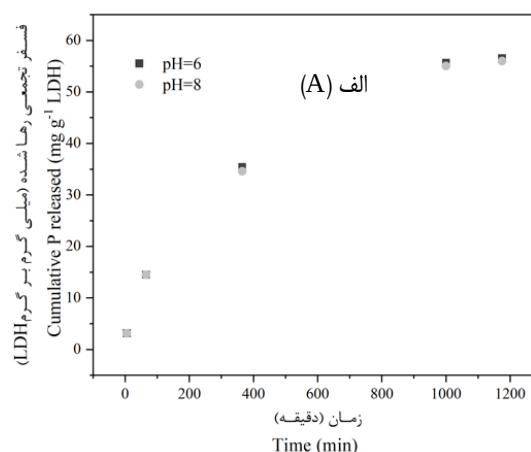
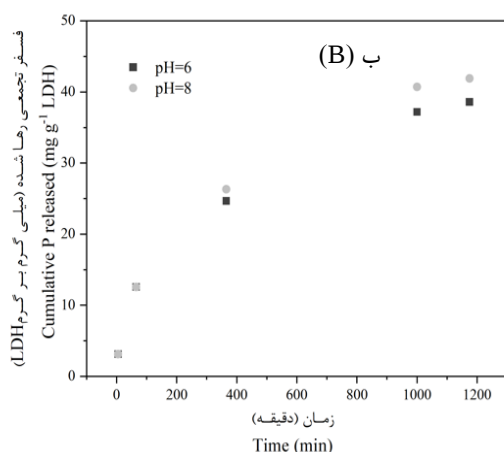
روند رهاسازی فسفر از هر دو نوع LDHs در pH مختلف (۶، ۸) در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج آزمایش نشان داد که افزایش pH از ۶ به ۸ در حضور محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، منجر به افزایش فسفر رهاسازده از هر دو نوع LDH در زمان تعادل (۱۷ ساعت) شد. به عنوان مثال با افزایش pH اولیه سوسپانسیون‌ها از ۶ به ۸ مقدار فسفر رهاسازده از LDH-P1 از ۳۸/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۴۱/۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. کوزاوا و همکاران (Kuzawa *et al.*, 2006) نشان دادند که رهاسازی فسفر از Mg-Al-LDH (2:1) توسط محلول کلرید سدیم قلیایی بیشتر بود. نتایج این مشاهدات را می‌توان به رقابت بین یون‌های هیدروکسید و فسفات یا پروتون‌زدایی

جدول ۲- مقادیر ضریب تبیین (R^2) و پارامترهای مدل‌های برازش داده شده بر داده‌های رهاسازی P در LDH-P1 و LDH-P2 pH اولیه: ۶ و ۸
Table 2- The kinetics parameters and coefficients of determination (r^2), for the models fitted to the P released data in LDH-P1 and P2, initial pH = 6 and 8

نمونه		شبه مرتبه اول			
Sample		Pseudo-first-order			
pH		q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	RMSE
6	LDH-P2	57.82	2×10^{-3}	0.98	4
	LDH-P1	38.28	3×10^{-3}	0.94	4.39
8	LDH-P2	57.39	2×10^{-3}	0.97	4.19
	LDH-P1	42.14	3×10^{-3}	0.95	4.22

شبه مرتبه دوم		Pseudo-second-order			
		q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
6	LDH-P2	70.98	4.35×10^{-5}	0.21	0.98
	LDH-P1	44.16	1.02×10^{-4}	0.19	0.96
8	LDH-P2	70.55	4.28×10^{-5}	0.21	0.98
	LDH-P1	49.82	7.64×10^{-5}	0.18	0.97

پخشیدگی پارابولیکی		Parabolic diffusion			
		R ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C	R^2	RMSE
6	LDH-P2	1.66	0.86	0.99	2.41
	LDH-P1	1.08	2.51	0.98	2.02
8	LDH-P2	1.64	0.86	0.99	2.12
	LDH-P1	1.19	1.99	0.99	1.81



شکل ۴- سینتیک رهاسازی فسفر از الف) LDH-P1 و ب) LDH-P2 (نسبت بخش جامد به محلول روئی: ۱ گرم بر لیتر، محلول الکترولیت: ۰.۰۳ مولار نیترات پتاسیم، pH اولیه: ۶ و ۸ دما: $25 \pm 2^\circ \text{C}$).

Figure 4- The kinetics of P released A) LDH-P1 and B) LDH-P2 (solid to solution ratio = 1 g L^{-1} ; electrolyte 0.03 M KNO_3 ; initial pH = 6; 8; temperature = $25 \pm 2^\circ \text{C}$).

قرار دادند و گزارش کردند که $\text{Mg}_2\text{Al LDH}$ و $\text{Mg}_3\text{Al LDH}$ به ترتیب ۴۲٪ و ۵۲٪ از فسفر را زمانی که با PO_4 بارگذاری شده بود، رهاسازی کرده بود.

بنابراین میزان رهاسازی آنیون کاهش می‌یابد. اوررت و همکاران (Everaert et al., 2022) نیز نقش نسبت‌های مختلف کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در LDH را در رهاسازی فسفر مورد بررسی

نتیجه گیری

(با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی ۲ به ۱) در دو pH ۶ و ۸ به ترتیب ۴۶ و ۳۳ درصد بیشتر بود. بنابراین، به نظر می‌رسد که با توجه به اثر نسبت‌های مختلف کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی بر رهاسازی فسفر، می‌توان در مقدار و چگونگی رهاسازی فسفر تأثیر گذاشت و از این رو احتمالاً بتوان از این ترکیبات به‌عنوان کودهای کندرهای فسفر در خاک استفاده کرد. البته برای تأیید نتایج این مطالعه، آزمایشات گلخانه‌ای نیاز می‌باشد.

نتایج این پژوهش نشان داد که رهاسازی فسفر از LDH-P وابسته به زمان، pH و نوع LDH (نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی) است. به‌عنوان مثال، بر اساس نتایج برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های آزمایش پیمانه‌ای، میزان رهاسازی فسفر (در زمان تعادل ۱۷ ساعت) در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، از LDH-P2 (با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی ۳ به ۱) نسبت به LDH-P1

References

1. Biabanaki, F., & Hosseinpour, A. (2008). Phosphorus release kinetics and the correlation between kinetics models constants and soil properties and plant indices in some Hamadan soils. *Journal of Water and Soil Science*, 11(42), 491-503. (In Persian)
2. Berber, M.R., Hafez, I.H., Minagawa, K., & Mori, T. (2014). A sustained controlled release formulation of soil nitrogen based on nitrate-layered double hydroxide nanoparticle material. *Journal of Soils and Sediments*, 14, 60-66. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0766-3>
3. Chuang, Y.H., Tzou, Y.M., Wang, M.K., Liu, C.H., & Chiang, P.N. (2008). Removal of 2 chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified LDH. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(11), 3813-3819. <https://doi.org/10.1021/ie071508e>
4. Cheng, X., Huang, X., Wang, X., & Sun, D. (2010). Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 516-523. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.063>
5. Drever, J.I., & Stillings, L.L. (1997). The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1-3), 167-181. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03720-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03720-X)
6. Das, J., Patra, B.S., Baliarsingh, N., & Parida, K.M. (2006). Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 32(3-4), 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.005>
7. Estefan, G., Sommer, R., & Ryan, J. (2013). Methods of soil, plant, and water analysis. *A Manual for the West Asia and North Africa Region*, 3(2).
8. Everaert, M., Degryse, F., McLaughlin, M.J., Smolders, S., Andelkovic, I., Baird, R., & Smolders, E. (2022). Enhancing the phosphorus content of layered double hydroxide fertilizers by intercalating polymeric phosphate instead of orthophosphate: A feasibility study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 628, 519-529. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.149>
9. Everaert, M., Warrinnier, R., Baken, S., Gustafsson, J.P., De Vos, D., & Smolders, E. (2016). Phosphate-exchanged Mg-Al layered double hydroxides: a new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(8), 4280-4287. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00778>
10. Elkhatib, E.A., & Hern, J.L. (1988). Kinetics of phosphorus desorption from appalachian soils1. *Soil Science*, 145(3), 222-229. <https://doi.org/10.1097/00010694-198803000-00010>
11. Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., & Taviot-Guého, C. (2006). Layered double hydroxides. *Developments in Clay Science*, 1, 1021-1095. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01039-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01039-1)
12. Guan, T., Kuang, Y., Li, X., Fang, J., Fang, W., & Wu, D. (2020). The recovery of phosphorus from source-separated urine by repeatedly usable magnetic Fe₃O₄@ ZrO₂ nanoparticles under acidic conditions. *Environment International*, 134, 105322. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105322>
13. Hatami, H., Fotovat, A., & Halajnia, A. (2018). Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. *Applied Clay Science*, 152, 333-341. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.032>
14. Hosni, K., & Srasra, E. (2010). Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. *Colloid Journal*, 72, 423-431. <https://doi.org/10.1134/S1061933X10030178>
15. Jalali, M., & Ahmadi Mohammad Zinli, N. (2011). Kinetics of phosphorus release from calcareous soils under different land use in Iran. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 174(1), 38-46. <https://doi.org/10.1002/jpln.200900108>
16. Jalali, M., Buss, W., Parviznia, F., & Jalali, M. (2023). The status of phosphorus levels in Iranian agricultural soils—a systematic review and meta-analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(7), 842. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11412-5>
17. Kuzawa, K., Jung, Y.J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., & Lee, T.G. (2006). Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere*, 62(1), 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere>

2005.04.015

18. Khaokaew, S., Landrot, G., Chaney, R.L., Pandya, K., & Sparks, D.L. (2012). Speciation and release kinetics of zinc in contaminated paddy soils. *Environmental Science and Technology*, 46, 3957–3963. <https://doi.org/10.1021/es204007t>
19. Liang, X., Hou, W., Xu, Y., Sun, G., Wang, L., Sun, Y., & Qin, X. (2010). Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1-3), 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.05.012>
20. Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Awasthi, M.K., Ali, A., Zhang, Z., & Mahar, A. (2016). Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of the Total Environment*, 559, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.151>
21. Lalley, J., Han, C., Li, X., Dionysiou, D.D., & Nadagouda, M.N. (2016). Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1386-1396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.114>
22. Malakouti, M.J., & Gheibi, M.N. (2000). Determining the critical limit for nutrients effective upon the soil, plants and fruits. *Education and Human Resources Equipment Deputy, Karaj, Iran*. (In Persian)
23. Mikanova, O., & Novakova, J. (2002). Evaluation of the P-solubilizing activity of soil microorganisms and its sensitivity to soluble phosphate. *Rostlinna Vyroba*, 48(9), 397-400. <https://doi.org/10.17221/4386-PSE>
24. Novillo, C., Guaya, D., Avendaño, A.A.P., Armijos, C., Cortina, J.L., & Cota, I. (2014). Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*, 138, 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.010>
25. Roy, A.S., de Beer, M., Pillai, S.K., & Ray, S.S. (2023). Application of layered double hydroxides as a slow-release phosphate source: A comparison of hydroponic and soil systems. *ACS Omega*, 8(17), 15017-15030. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07862>
26. Shafigh, M., Hamidpour, M., & Furrer, G. (2019). Zinc release from Zn-Mg-Fe (III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids. *Applied Clay Science*, 170, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.016>
27. Songkhum, P., Wuttikhun, T., Chanlek, N., Khemthong, P., & Laohasurayotin, K. (2018). Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient hosts for agricultural application. *Applied Clay Science*, 152, 311–322. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.028>
28. Sharma, S., Kumar, V., & Tripathi, R.B. (2011). Isolation of phosphate solubilizing microorganism (PSMs) from soil. *Journal of Microbiology and Biotechnology Research*, 1(2), 90-95.
29. Schipper, L.A., Sparling, G.P., Fisk, L.M., Dodd, M.B., Power, I.L., & Littler, R.A. (2011). Rates of accumulation of cadmium and uranium in a New Zealand hill farm soil as a result of long-term use of phosphate fertilizer. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144(1), 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.002>
30. Smit, A.L., Bindraban, P.S., Schröder, J.J., Conijn, J.G., & Van der Meer, H.G. (2009). *Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments: report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministry of Agriculture, Nature and Food Quality, The Netherlands, and in collaboration with the Nutrient Flow Task Group (NFTG), supported by DPRN (Development Policy review Network) (No. 282)*. Plant Research International.
31. Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry*, Elsevier Science, USA.

Investigating the Spatial Distribution and Trend of Dust Mass Density in West Asia and Its Relationship with Climate Variables

Sh. Katorani¹, M. Ahmadi^{2*}, A. Dadashi-Roudbari³

1 and 2- Ph.D. Student and Associate Professor of Climatology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, respectively.

(*- Corresponding Author Email: Ma_ahmadi@sbu.ac.ir)

3- Postdoctoral Research Associate of Climatology, Department of Geography, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Received: 08-01-2024
Revised: 24-05-2024
Accepted: 28-05-2024
Available Online: 28-05-2024

How to cite this article:

Katorani, Sh., Ahmadi, M., & Dadashi-Roudbari, A. (2024). Investigating the spatial distribution and trend of dust mass density in West Asia and its relationship with climate variables. *Journal of Water and Soil*, 38(3), 411-427. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86233.1367>

Introduction

Dust emission is considered as one of the environmental hazards in arid and semi-arid regions. Understanding the effective variables in increasing dust mass density is very important for early warning and reducing its imposing damages. One of the main and effective variables in the occurrence of dust is the geographical and climate characteristics of the origin areas and areas affected by this phenomenon. Feeding the great rivers of Mesopotamia, it has reduced soil moisture. Also, the wind component is one of the reasons for the increase in dust in these areas. This study examines the relative importance of climatic variables to investigate seasonal and monthly changes in dust emission in West Asia and parts of South and Central Asia.

Materials and Methods

This study has examined West Asian dust from three perspectives spatial distribution, trends, and their relationship with climate variables. For this purpose, the Dust Column Mass Density (DUCMASS) variable output of the MERRA-2 dataset was used to investigate the spatial distribution of the dust mass density trend, and the AgERA5 dataset was used to investigate the seasonal and monthly changes of precipitation, wind speed, and temperature variables from 1981 to 2020. In this study, the modified Mann-Kendall (MMK) trend test method was used to investigate the trend of dust occurrence in the study area, and the Sen's slope estimator (SSE) test was used to investigate the slope of the trend and to better display the changes in dust mass density in the western region. the results of the SSE test have been examined on a decade scale.

Results and Discussion

Investigating the possible climate drivers in the changes of dust mass density for different regions by calculating the correlation between the time series of dust mass density and the variables of temperature, precipitation, and wind speed has been investigated. The results showed that there is an inverse correlation between dust mass density and precipitation and a direct relationship between dust mass density and temperature and wind speed. The highest correlations between dust mass density and temperature have been calculated, and this value has reached 0.9 in the warm months of the year. On the other hand, the highest negative correlations have been calculated in the cold period of the year (winter and autumn seasons) between dust concentration and precipitation with a value of -0.7. The correlation coefficient between dust mass density and wind speed in the months of January to May and November to December was mostly above 0.6. This value shows a lower correlation in the summer season.

In most months of the year, dust mass density shows an increasing trend in most regions, from March to July, an



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86233.1367>

increasing trend in active dust springs in Mesopotamia, the deserts of Iraq and Syria, the desert of Rub' Al Khali, Ad-Dahna and Al Nufud Al Kabir were observed in Arabia and Thar desert in Pakistan. This increasing trend started cyclically from the beginning of spring and reaches its peak in June and July, and the intensity of the trend decreases from September and reaches its minimum value in December. The important point is that the cycle of changes in the monthly trend of dust mass density coincides with the cycle of changes in dust mass density. The northern parts of Iran and Turkey have the highest frequency among different months of the year with a decreasing trend of dust mass density. The increasing trend of dust mass density in the spring and summer seasons in Mesopotamia, the deserts of Iraq, Syria, and Yemen, the Sistan Plain, and the Thar desert in Pakistan and the southeast of Iran was significant at the level of 0.05.

Conclusion

The results revealed that the seasonal changes in dust mass density show well the active sources of dust in the studied area. In the spring and summer seasons, the activity of the dust centers located in the west of the study area, including the Rub' al Khali, Ad-Dahna and Al Nufud Al Kabir deserts, Mesopotamia, the deserts of Iraq and Syria, increases and on the arrival of dust to the west and southwest Iran affects. The investigation showed that climate variables play a key role in the variability of dust mass density in the study area so the areas corresponding to the summer north wind and the 120-day wind of Sistan have shown the highest dust mass density in annual variability. The correlation coefficient between dust mass density with temperature and direct wind speed and its correlation with negative precipitation have been obtained. The results showed that dust mass density has an increasing trend in most of the regions, so from March to August (spring and summer), the increasing trend of dust mass density is significant at the level of 0.05. The highest intensity of the increasing trend was observed in the spring and summer seasons in Mesopotamia, the deserts of Iraq, Syria, and Yemen, the Sistan Plain, and the Thar desert in Pakistan and southeast Iran.

Keywords: Dust mass density, Dust trend, MERRA-2 dataset, West Asia

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۴۲۷-۴۱۱

بررسی پراکنش فضایی و روند غلظت گرد و خاک در غرب آسیا و ارتباط آن با متغیرهای اقلیمی

شلیر کاتورانی^۱ - محمود احمدی^{۲*} - عباسعلی داداشی رودباری^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۰۸

چکیده

گردوخاک یکی از شاخص‌های مهم تغییر اقلیم است. با این حال، پیوند بین گرد و خاک و اقلیم به دلیل بازخوردهای مستقیم و غیرمستقیم در سامانه زمین بسیار پیچیده است. این مطالعه پراکنش فضایی و روند گردوخاک‌های غرب آسیا و ارتباط آن‌ها را با متغیرهای اقلیمی دما، بارش و تندی باد مورد بررسی قرار داده است. بدین منظور برای بررسی پراکنش فضایی روند غلظت گردوخاک از برونداد متغیر غلظت گردوخاک مجموعه داده MERRA-2 و برای بررسی متغیرهای اقلیمی، مجموعه داده AgERA5 استفاده شد. تغییرات فصلی غلظت گرد و خاک به خوبی چشمه‌های فعال گرد و خاک در منطقه مورد مطالعه را مشخص کرد. بررسی کارایی متغیرهای اقلیمی دما، بارش و تندی باد نشان داده است مجموعه داده AgERA5 دما را با کارایی بالاتری نسبت به بارش و تندی باد در ایستگاه‌های نماینده پهنه‌های اقلیمی در غرب آسیا برآورد می‌کند. از بین سه متغیر مورد بررسی، تندی باد کارایی به نسبت کمتری را نسبت به دما و بارش نشان داده است. به طور کلی مجموعه داده AgERA5 دارای کارایی قابل قبولی در برآورد متغیرهای اقلیمی است و در مناطق فاقد داده از این مجموعه داده می‌توان به عنوان یک داده جایگزین استفاده کرد. نتایج نشان داد که متغیرهای اقلیمی نقش کلیدی را در تغییرپذیری غلظت گردوخاک در منطقه مورد مطالعه دارند، بطوریکه مناطق منطبق بر باد شمال تابستانه و باد ۱۲۰ روزه سیستان بالاترین غلظت گردوخاک سالانه را دارند. بالاترین ضریب همبستگی بین غلظت گردوخاک با دما در ماه‌های گرم سال به بیش از ۰/۸ و با تندی باد در ماه‌های ژانویه تا می و نوامبر تا دسامبر بیشتر از ۰/۶ و همبستگی آن با بارش در ماه‌های سرد سال ۰/۷- محاسبه شده است. غلظت گردوخاک روند افزایشی را در مناطق بیابانی ربع‌الخالی، النفود، الدنها، بین‌النهرین، بیابان‌های عراق و سوریه داشته به‌طوری‌که از ماه‌های مارس تا اوت (بهار و تابستان) روند افزایشی غلظت گردوخاک در سطح ۰/۵- معنی‌دار است. بالاترین شدت روند افزایشی در فصول بهار و تابستان در مناطق بین‌النهرین، بیابان‌های عراق، سوریه و یمن، دشت سیستان و بیابان تار در پاکستان و جنوب شرق ایران مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: روند گردوخاک، غلظت گردوخاک، غرب آسیا، مجموعه داده MERRA-2

مقدمه

(Soltani et al., 2021). هر سال حدود ۲۰۰۰ تن گردوخاک وارد جو می‌شود که ۷۵ درصد آن در خشکی و ۲۵ درصد آن در اقیانوس‌ها نهشت می‌کند (Shao et al., 2011). اگر چه گرد و خاک پدیده اقلیمی رایج در مناطق خشک و بیابانی است اما شواهد نشان می‌دهد که این پدیده در تمامی مناطق اقلیمی اتفاق می‌افتد (Fallah Zazuli et al., 2014). این پدیده به یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی در سال

یکی از مخاطرات طبیعی و رایج در سال‌های اخیر که به‌طور ویژه محیط‌های شهری و انسانی را آسیب‌پذیر کرده است، پدیده گردوخاک می‌باشد که کنترل و مدیریت آن بسیار دشوار و هزینه‌بردار خواهد بود. یکی از عوامل اصلی و مؤثر در رخداد این پدیده، موقعیت جغرافیایی و ویژگی‌های اقلیمی مناطق مبدأ و مناطق متأثر از این پدیده است

۱ و ۲- به ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیار اقلیم‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

(Email: Ma_ahmadi@sbu.ac.ir)

*- نویسنده مسئول:

۳- پژوهشگر پسادکتری اقلیم‌شناسی، گروه جغرافیا، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

های اخیر در منطقه خاورمیانه و به‌ویژه ایران تبدیل شده است (Jafari et al., 2021).

گردوخاک موجود در جو، می‌تواند دی‌اکسید کربن جوی (Mukherjee et al., 2020)، ازن جوی (Rushingabigwi et al., 2020)، بودجه تابشی جو (Alam et al., 2010)، بهداشت و سلامت (Goudie & Middleton, 2006) و اقتصاد منطقه (Alonso et al., 2020) را تحت تاثیر قرار دهد و با تغییر مشخصات خرد فیزیک ابرها بر مقدار بارش اثرگذار باشد (Li et al., 2016).

متغیرهای اقلیمی نقش بسزایی در مطالعات گردوخاک دارند به طوری که کاهش بارش در دهه‌های گذشته به‌ویژه در خاورمیانه که منطقه‌ای تغذیه رودهای بزرگ بین‌النهرین می‌باشد، رطوبت خاک را کاهش داده است. همچنین افزایش فراوانی عبور امواج کوتاه و سریع با مؤلفه‌ی باد مداری قوی از دلایل افزایش گردوخاک در این مناطق شده است. پدیده گردوخاک با تندی باد و فرسایش‌پذیری (یعنی شرایط سطح زمین) ارتباط مستقیم دارد (Wu et al., 2020). همچنین توپوگرافی متنوع و توزیع دما و بارش به شکل‌گیری شرایط برای ایجاد گرد و خاک کمک می‌کند (Dar et al., 2022). لذا بررسی توانان رخداد گردوخاک با متغیرهای اقلیمی می‌تواند نقش مهمی را در شناسایی این پدیده بخصوص در مناطق مستعد رخداد گردوخاک داشته باشد. مسئله اصلی این تحقیق بررسی غلظت گردوخاک و روند تغییرات آن طی چهار دهه گذشته است. همچنین نقش متغیرهای اقلیمی به‌عنوان یکی از محرک‌های کلیدی گردوخاک در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است.

تحقیقات زیادی به بررسی نقش متغیرهای اقلیمی در رخداد گردوخاک پرداخته‌اند که این مطالعات در سطح جهانی بر اساس منطقه مورد مطالعه و نوع داده‌های مورد استفاده بسیار متنوع می‌باشند. در یک طبقه‌بندی اولیه مطالعات انجام شده را می‌توان به مطالعاتی که به بررسی ارتباط متغیرهای اقلیمی شامل بارش، دما و تندی باد در ایجاد و نقش آن‌ها در افزایش گردوخاک پرداخته‌اند تقسیم کردند. از این دست مطالعات می‌توان به پژوهش‌های انجام شده در چین (Chen et al., 2019; Wu et al., 2020; Middleton, 2019; Dadashi-Roudbari & Ahmadi 2021; Boroghani et al., 2019)، هند (Jin et al., 2021; Shi et al., 2021) و پاکستان (Dar, 2022; Tariq et al., 2021) اشاره کرد. بیشتر این مطالعات روند افزایشی را برای گردوخاک گزارش کرده‌اند، همچنین نتایج این مطالعات نشان داده است که کاهش بارش، افزایش تندی باد، افزایش دما، افزایش تبخیر-تعرق با افزایش گردوخاک رابطه معنی‌داری داشته است.

در گروه دیگر از مطالعات انجام شده که بر مبنای داده می‌توان آن‌ها را تقسیم بندی کرد می‌توان به پژوهش‌های انجام شده با استفاده از داده‌های بازتحلیل (Middleton et al., 2021; Hersbach et

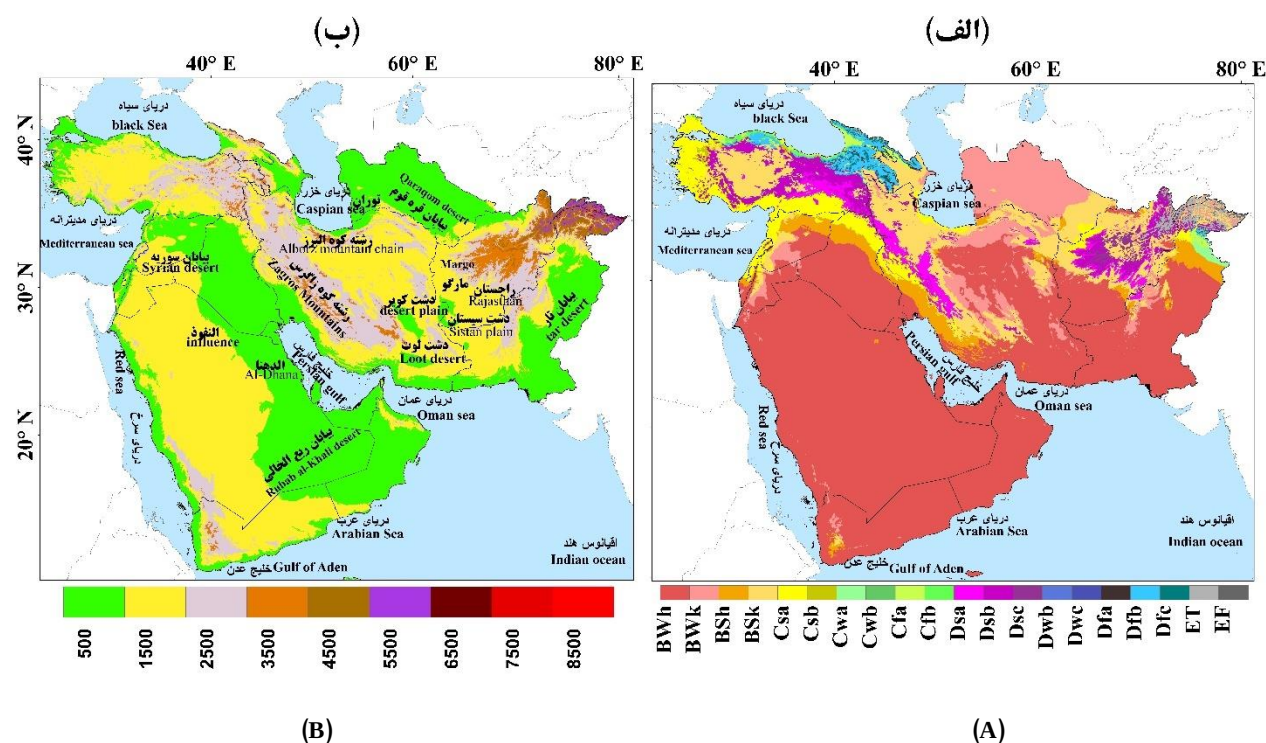
al., 2020)، محصولات سنجش از دور (Sujitha et al., 2022; Sun et al., 2022; Caido et al., 2022) و داده‌های ایستگاهی (Middleton et al., 2021; Sarkar et al., 2019) اشاره کرد. این مطالعات کارایی محصولات سنجش از دور و بازتحلیل را در برابر داده‌های مشاهداتی برای مطالعه گردوخاک مورد تأیید قرار داد و نشان دادند که کاربست داده‌های نام‌برده می‌تواند در شناخت بهتر این پدیده در سطح جهانی کمک کند.

آسیا و بخصوص غرب آسیا به‌دلیل وجود بیابان‌های بزرگ، پس از آفریقا دومین منبع بزرگ گردوخاک در جهان است (Jin et al., 2021) با توجه به اینکه عوامل زیادی بر الگوهای زمانی-مکانی گرد و خاک تأثیر می‌گذارند، اهمیت نسبی این عوامل برای انتشار گردوخاک در سراسر خاورمیانه تا آسیای جنوبی به خوبی مستند نشده است. لذا این مطالعه اهمیت نسبی این عوامل را برای بررسی تغییرات فصلی و ماهانه انتشار گردوخاک در غرب آسیا و بخش‌هایی از آسیای جنوبی و مرکزی مورد بررسی قرار می‌دهد. نتایج این تحقیق دستاوردهای زیادی را زمینه مطالعات گردوخاک در غرب آسیا خواهد داشت. همچنین این مطالعه با بررسی متغیرهای اقلیمی و ارتباط آن با غلظت گردوخاک می‌تواند سهم نسبی متغیرهای اقلیمی را در رخداد و انتشار این پدیده نشان دهد.

داده‌ها و روش تحقیق

منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در این پژوهش کشورهای واقع در غرب آسیا و همچنین پاکستان و افغانستان از آسیای جنوبی و ترکمنستان از آسیای مرکزی است (شکل ۱). با انتخاب این مناطق بهتر می‌توان به بررسی چشمه‌های گردوخاک مؤثر بر ایران بحث کرد. این منطقه دارای بیابان‌های وسیعی شامل بیابان تار، دشت مارگو، دشت لوت، دشت کویر، بیابان قره قوم، دشت سیستان، بیابان قزل قوم، ربع‌الخالی، بیابان سوریه و النفوذ است. منطقه مورد مطالعه از نظر توپوگرافی بسیار پیچیده است این امر باعث شده تا از نظر پهنه‌های اقلیمی نیز غرب آسیا دارای تنوع زیادی باشد. با این حال در بخش‌های وسیعی از غرب آسیا اقلیم بیابانی گرم (Bwh) حکم فرماست (شرح کامل هر یک از پهنه‌های اقلیمی در جدول ۱ ارائه شده است). افزایش چشمگیر رخداد گردوخاک در سال‌های اخیر در این منطقه به‌دلیل اقلیم خشک و نیمه‌خشک، وجود بیابان‌های وسیع، سدسازی‌های گسترده در بالادست و خشک شدن مسیر رودها در پایین دست و تغییرات گسترده کاربری اراضی است.



شکل ۱- موقعیت منطقه مورد مطالعه؛ الف) پهنه‌های اقلیمی کوپن-گایگر و ب) مدل رقومی ارتفاعی (DEM)
Figure 1- Location of the study; A) Köppen-Geiger climate classification and B) digital elevation model (DEM)

داده‌های مورد استفاده

منطقه غرب آسیا دارای بیابان‌های وسیع و همچنین رشته‌کوه‌های بزرگ و پیچیده‌ای است این دو مشخصه جغرافیایی به همراه سال‌ها جنگ در کشورهای همانند عراق، سوریه و یمن باعث شده است تا این منطقه از جهان داده‌های مشاهداتی مناسبی در اختیار نداشته باشد. وجود داده‌های اقلیمی بلند مدت و عدم قطعیت پایین نقش کلیدی را در پژوهش‌های علوم جوی دارد. در این تحقیق از دو گروه داده‌های MERRA-2 و AgERA5 برای بررسی غلظت گردو خاک و همچنین بررسی نقش متغیرهای اقلیمی بر رخداد گردو خاک استفاده شده است.

داده‌های مشاهداتی (ایستگاه‌های هواشناسی همدیدی ایران)

داده‌های مشاهداتی کنترل کیفی شده در پژوهش‌های مرتبط با علوم جوی از اهمیت بالایی برخوردار هستند. در این تحقیق به دلیل عدم دسترسی به داده‌های ایستگاهی کشورهای مورد بررسی در غرب آسیا برای درستی سنجی متغیرهای اقلیمی دما، بارش و تندی باد از هفت ایستگاه هواشناسی همدیدی ایران (یزد، مشهد، شیراز، تبریز، بابلسر، رشت و شهرکرد) به ترتیب عنوان نماینده اقلیمی پهنه‌های BWk, BSh, BSk, Csa, Cfa, Cfb, Dsa و Dsb استفاده شده است. از داده‌های این هفت ایستگاه در مقیاس سالانه برای سه متغیر دما، بارش و تندی باد طی دوره آماری ۱۹۸۱ تا ۲۰۲۰ استفاده شده است.

مجموعه داده بازتحلیل AgERA5

مجموعه داده‌های بازتحلیل ECMWF یکی از مهمترین داده‌های در دسترس در سطح جهانی می‌باشد که مورد توجه بسیاری از محققین قرار دارد. مطابق تحقیقات انجام شده، مقدار خطای این مجموعه داده در مقایسه با داده‌های مشاهداتی در بسیاری از نقاط جهان بسیار پایین است (Bell et al., 2021). کارایی این مجموعه داده برای متغیرهای مختلف اقلیمی همانند بارش (Asadi Rahim-Begi et al., 2022) و دما (Heydari et al., 2023) در ایران نیز مورد تأیید قرار گرفته است. نتایج تحقیقات پیشین نشان داده است که از این داده می‌توان به عنوان جایگزین در مناطق فاقد داده به عنوان داده مشاهداتی استفاده کرد. مجموعه داده ERA5 پنجمین محصول بازتحلیل جوی جهانی مرکز ECMWF است که به دنبال نسخه‌های قبلی شامل ERA۱۵، ERA۴۰ و ERA-Interim ارائه شده است (Hersbach et al., 2020). این مجموعه داده برآوردهای ساعتی متغیرهای جوی را با تفکیک افقی ۳۱ کیلومتر ارائه می‌دهد. سامانه داده‌گذاری ERA5 بر اساس داده‌های مختلف ماهواره‌ای، ایستگاهی، برون داد مدل، داده‌های جو بالا و بویه‌هایی دریای است ترکیب این داده‌ها به همراه مدل سازی های پیشرفته باعث شده است تا عدم قطعیت این مجموعه داده بسیار پایین باشد (Jiao et al., 2021).

جدول ۱- طبقه‌بندی اقلیمی کوپن-گایگر برای منطقه مورد مطالعه

Table 1- Köppen-Geiger climate classification for the study area

طبقه‌بندی کوپن گایگر	توضیحات طبقه‌بندی کوپن گایگر
Köppen-Geiger classes	Köppen-Geiger classes Description
BWh	اقلیم بیابانی گرم Arid, desert, hot
BSk	اقلیم استپ یا نیمه‌خشک با بیابان‌های سرد Arid, steppe, cold
BWk	اقلیم بیابانی سرد Arid, desert, cold
Csa	اقلیم گرم معتدل با تابستان خشک و بسیار گرم Temperate, dry summer, cold summer
BSh	اقلیم استپ یا نیمه‌خشک با بیابان‌های گرم Arid, steppe, hot
Dsb	اقلیم برفی با تابستان‌های خشک و گرم Cold, dry summer, warm summer
Dsa	اقلیم برفی با تابستان‌های خشک و بسیار گرم Cold, dry summer, hot summer
Dfb	اقلیم برفی بسیار مرطوب با تابستان گرم Cold, no dry season, warm summer
Dsc	اقلیم برفی با تابستان‌های تابستان‌های خشک و خنک و زمستان سرد Cold, dry summer, cold summer
ET	اقلیم تندرا Polar, tundra
Cfa	اقلیم گرم معتدل بسیار مرطوب با تابستان بسیار گرم Cold, no dry season, hot summer
Dfc	اقلیم برفی بسیار مرطوب با تابستان خنک و زمستان سرد Cold, no dry season, cold summer
Csb	اقلیم گرم معتدل با تابستان خشک و گرم Temperate, dry summer, warm summer
Cfb	اقلیم گرم معتدل بسیار مرطوب با تابستان گرم Temperate, no dry season, warm summer
Cwa	اقلیم گرم معتدل با زمستان خشک و تابستان بسیار گرم Temperate, dry winter, hot summer
Dfa	اقلیم برفی بسیار مرطوب با تابستان بسیار گرم Cold, no dry season, hot summer
EF	اقلیم یخبندان Polar, frost
Dwb	اقلیم برفی با زمستان‌های خشک و تابستان گرم Cold, dry winter, warm summer
Dwc	اقلیم برفی با زمستان‌های خشک و سرد و تابستان خنک Cold, dry winter, cold summer
Cwb	اقلیم گرم معتدل با زمستان خشک و تابستان گرم Cold, dry winter, warm summer

که مجموعه داده‌های AgERA5 نسبت به داده‌های اولیه ERA5 تفکیک افقی بالاتری (حدوداً ۱۰ کیلومتر) برخوردار است (Yu et al., 2021). در این مجموعه داده تصحیحات مختلفی از جمله برهمکنش دریا-خشکی، تصحیحات توپوگرافی و کاربری اراضی انجام شده است

در این مطالعه از مجموعه داده AgERA5 برای بررسی تغییرات فصلی و ماهانه متغیرهای بارش، تندی باد و دما از سال ۱۹۸۱ تا ۲۰۲۰ استفاده شد. مزیت به کارگیری مجموعه داده‌های AgERA5 نسبت به داده‌های ERA5-LAND و نسخه معمولی ERA5 در این است

روند در یک سری زمانی است که بزرگی روند را نشان می‌دهد. در این تحقیق برای نمایش بهتر تغییرات غلظت گردو خاک در منطقه غرب آسیا نتایج آزمون سنس در مقیاس دهه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن در (شکل ۴) به همراه سطح معنی‌داری در سطح ۰/۰۵ ارائه شده است.

درستی‌سنجی متغیرهای اقلیمی در ایستگاه‌های نماینده پهنه‌های اقلیمی

درستی‌سنجی متغیرهای اقلیمی برای درک وضعیت اقلیم گذشته و همچنین آینده بسیار مهم است. در این تحقیق برای بررسی نقش متغیرهای اقلیمی در رخداد گردو خاک در منطقه غرب آسیا از سه متغیر دما، تندی باد و بارش استفاده شده است. منطقه مورد مطالعه همانطور که پیش‌تر توضیح داده شد از نظر جغرافیایی یک منطقه وسیع است و داده‌های مشاهداتی برای سایر کشورها به‌دلیل بسیاری زیادی همانند فقدان داده اندازه‌گیری، طول دوره آماری ناکافی و در نهایت مسائل سیاسی و ... در دسترس نمی‌باشد. برای این منظور، جهت درستی‌سنجی سه متغیر نامبرده از مجموعه داده AgERA5 هفت پهنه اقلیمی غالب در منطقه غرب آسیا شناسایی و سپس از هر پهنه اقلیمی یک ایستگاه به‌عنوان نماینده از داده‌های ایستگاه‌های هواشناسی همدیدی ایران انتخاب و درستی‌سنجی با استفاده از سه سنج کارایی کلینگ-گوپتا (KGE)، ضریب توافقی (d) و ضریب همبستگی (r) انجام شد. روابط آماری این سه سنج در جدول ۲ ارائه شده است. همبستگی، مقدار ارتباط خطی بین دو متغیر را اندازه‌گیری می‌کند. این روش یک مقدار واحد بین -۱ و ۱ ارائه می‌دهد، که در آن -۱ نشان‌دهنده همبستگی منفی کامل، ۱+ نشان‌دهنده همبستگی مثبت کامل و ۰ بیانگر نبود ارتباط خطی است. در ارزیابی کارایی مدل یا مجموعه داده‌های بازتحلیل و یا حتی داده‌های ماهواره‌ای برای متغیرهای اقلیمی، شاخص توافقی ویلموت (d) ابزاری ارزشمند ارائه می‌کند. این سنج مقدار توافقی بین داده‌های شبیه‌سازی شده و داده‌های مشاهداتی را ارزیابی می‌کند و دامنه آن از ۰ (عدم توافقی) تا ۱ (تطابق کامل) است. شاخص d هم تفاوت در میانگین و هم تغییرات را در نظر می‌گیرد و در مقایسه با روش‌هایی که فقط بر همبستگی تمرکز می‌کنند، ارزیابی جامع‌تری ارائه می‌دهد (Willmott, 1984). سنج کارایی کلینگ-گوپتا (KGE) با تجزیه کارایی مدل به سه جنبه کلیدی: همبستگی، تغییرات و اریبی، محدودیت‌های سنج‌های همانند نش-ساتکلیف (NSE) را برطرف می‌کند. سنج KGE از منفی بی‌نهایت تا ۱ متغیر است و هر چه مقدار آن به ۱ نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده توافقی بهتر بین داده‌های شبیه‌سازی و مشاهداتی است (Knoben et al., 2019).

در نتیجه عدم قطعیت به‌دلیل تصحیحات انجام شده در فیزیک مدل و تفکیک افقی تا حد زیادی کاهش یافته است (Brown et al., 2023).

مجموعه داده MERRA-2

در این پژوهش جهت بررسی تغییرات غلظت گردو خاک و همچنین آشکارسازی چشمه‌های فعال گردو خاک در منطقه مورد مطالعه از محصول^۱ (DUCMASS) در مقیاس ماهانه استفاده شد. این محصول یکی از محصولات مجموعه داده بازتحلیل MERRA-2 با تفکیک افقی ۰/۵×۰/۶۲۵ درجه قوسی است. مجموعه داده MERRA-2 یک داده باز تحلیل بلندمدت جوی است که از سال ۱۹۸۰ ناسا با ترکیب نسخه ۵ مدل (GEOS) برای ایجاد مجموعه داده‌های جوی در مقیاس بزرگ تولید نموده است (Liu et al., 2022). این مجموعه داده اولین بانک داده بازتحلیل جهانی بلندمدت مبتنی بر مشاهدات ماهواره و برونداد مدل است. مجموعه داده فعلی دومین بازنگری ناسا از MERRA است که بر اساس داده‌های ماهواره‌ای (MODIS، MISR) و (AVHRR) و AERONET تولید شده است (Koster et al., 2016). همانطور که گفته شد در این تحقیق از متغیر غلظت گردو خاک استفاده شده است. از آنجایی که متغیر اندازه‌گیری شده ایی در کشور برای این غلظت گردو خاک وجود ندارد، لذا امکان درستی‌سنجی محصول DUCMASS وجود ندارد. با این حال، از آنجایی که این محصول از داده‌های ماهواره‌های (MODIS، MISR) و AVHRR و داده‌های اندازه‌گیری شده AERONET در ایستگاه‌های زمینی استفاده می‌کند، دارای عدم قطعیت پایینی خواهد بود. از طرف دیگر درستی سنجی متغیر PM2.5 از مجموعه داده MERRA-2 در ایران نشان داده است که این مجموعه داده در برآورد ذرات معلق دارای کارایی قابل قبولی است (Dadashi-Roudbari et al., 2020).

بررسی روند رخداد گردو خاک با استفاده از روش من کندال تصحیح شده

در پژوهش حاضر برای بررسی روند رخداد گردو خاک در منطقه مورد مطالعه از روش من کندال تصحیح شده (MMK) و جهت بررسی شیب روند از آزمون سنس (SSE) استفاده شده است. آزمون من کندال (MK) یک آزمون ناپارامتریک جهت بررسی روند است. آزمون من-کندال تصحیح شده برای جلوگیری از تأثیر خودهمبستگی سری زمانی داده‌ها یک ضریب تصحیح بر اساس اندازه نمونه مؤثر (ESS) به محاسبات واریانس اضافه می‌کند (Hamed et al., 1998). برای محاسبه روند داده‌های اقلیمی آزمون من کندال تصحیح شده نسبت به آزمون من کندال کلاسیک قابل اعتمادتر است (Daufresne et al., 2009). روش ناپارامتریک سنس جهت برآورد نمودن شیب واقعی یک

جدول ۲- سنجه‌های آماری مورد استفاده شده در پژوهش برای درستی‌سنجی

Table 2- Statistical metrics used in the research for evaluation

سنجه آماری Statistical measure	روش محاسبه Calculation method
کارایی کلینگ-گوپتا Kling-Gupta efficiency	$KGE = 1 - \sqrt{(r-1)^2 + \left(\frac{\sigma_{sim}}{\sigma_{obs}} - 1\right)^2 + \left(\frac{\mu_{sim}}{\mu_{obs}} - 1\right)^2}$
ضریب توافق Coefficient of agreement	$d = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^n (sim_i - obs_i)^2}{\sum_{i=1}^n (sim_i + obs_i)^2} \right]$
ضریب همبستگی The correlation coefficient	$r = \frac{(sim_i - \bar{sim})(obs_i - \bar{obs})}{\sqrt{\sum (sim_i - \bar{sim})^2 \sum (obs_i - \bar{obs})^2}}$

(جدول ۳). بطور کلی مجموعه داده AgERA5 در برآورد متغیرهای اقلیمی دارای کارایی قابل قبولی است و می‌توان از نتایج آن در مناطق فاقد داده همانند بخش‌های بزرگی از غرب آسیا، آسیای جنوبی و آسیای مرکزی به‌عنوان مکمل یا جایگزین داده‌های مشاهداتی استفاده کرد. بررسی تغییرات ماهانه غلظت گردوخاک حاصل از برون داد MERRA-2 طی دوره زمانی ۱۹۸۱ تا ۲۰۲۰ نشان داد که رخداد گردوخاک تابع فصل بوده و مقادیر آن بسته به فصل، طول و عرض جغرافیایی و اقلیم حاکم در منطقه مورد مطالعه تغییرات زیادی را از خود نشان می‌دهد (شکل ۲). در غرب آسیا هسته‌های بیشینه گردوخاک از ماه مارس پدیدار می‌شوند و در ماه‌های ژوئیه (۱/۱۰ گرم بر متر مربع) و اوت (۱/۲۵ گرم بر متر مربع) با میانگین بلند مدت به بیشینه مقدار خود در طول سال می‌رسند. در ماه‌های گرم سال بیشینه غلظت گردوخاک در منطقه بین‌النهرین و بیابان ربع‌الخالی و الدهنا و النفود در عربستان و مناطق بیابانی سوریه و عمان به‌دلیل کاهش بارش، افزایش دما و تندی باد و فعال شدن چشمه‌های گردوخاک مشاهده می‌شود. این نتیجه در توافق با یافته‌های پیشین (Dadashi-Roudbari, 2020) از اقلیم‌شناسی رخداد گردوخاک در منطقه است. غلظت گردوخاک در منطقه رابطه معکوسی را به عرض جغرافیایی نشان می‌دهد بطوری‌که در بالاتر از مدار ۳۵ درجه شمالی از غلظت گردوخاک به مقدار قابل توجهی کاسته خواهد شد. البته باید توجه داشت که استثنایی در این زمینه در آسیای مرکزی واقع در بیابان قزل‌قوم، قره قوم، بستر خشکیده آرال قوم و قره‌بغاز در ترکمنستان دیده می‌شود. این مقدار از غلظت بالای گردوخاک در حوالی مدار ۴۰ درجه شمالی شاید دور از انتظار باشد اما به‌دلیل دست‌کاری بشر در بستر رودها و تغییر کاربری اراضی این مناطق به چشمه‌های فعال گردوخاک تبدیل شده‌اند و سالانه مقادیر بالایی از گردوخاک را به سمت شمال شرق ایران و کلانشهر مشهد ترابرد می‌کنند (Zarrin et al., 2021).

در روابط بالا sim_i مقدار برآورد شده، obs_i مقدار مشاهداتی (ایستگاه‌های همدیدی) و n تعداد کل داده‌ها را نشان می‌دهد. sim_i' تفاضل داده برآورد شده و میانگین کل داده‌های sim_i در جامعه آماری است و obs_i' تفاضل داده مشاهداتی و میانگین کل داده‌های obs_i در جامعه آماری است.

بحث

متغیرهای اقلیمی تغییرپذیری زیادی را در پهنه‌های اقلیمی مختلف دارند. در این تحقیق با توجه به در دسترس بودن داده‌های اقلیمی مشاهداتی ایران یک درستی‌سنجی از برون داد مجموعه داده AgERA5 برای سه متغیر بارش، تندی باد و دما برای هفت پهنه اقلیمی غالب و اصلی در منطقه غرب آسیا انجام شده است. نتایج درستی‌سنجی برای هفت پهنه اقلیمی نماینده در غرب آسیا نشان داده است از بین سه متغیر مورد بررسی مجموعه داده AgERA5 دما را بهتر از بارش و تندی باد برآورد می‌کند. بطوری‌که ضریب همبستگی و ضریب توافق به‌دست آمده برای دما در سطح پهنه‌های اقلیمی نماینده به‌ترتیب بین ۰/۸۷ تا ۰/۹۷ و ۰/۷۳ تا ۰/۹۳ محاسبه شده است (جدول ۳). مقدار سنجه KGE نیز در ایستگاه‌های مورد بررسی بیش‌تر از ۰/۶۲ بوده است و برای بیشتر ایستگاه‌ها این مقدار بالاتر از ۰/۸ است که نشان دهنده کارایی بالای مجموعه داده AgERA5 در برآورد دما در این پهنه‌های اقلیمی است. متغیر بارش نیز کارایی خوبی را در پهنه‌های اقلیمی نماینده داشته است. بطوری‌که مقدار همبستگی این متغیر بین ۰/۶۸ تا ۰/۹۱ محاسبه شده است. نتیجه ضریب توافق نیز نتایج به‌دست آمده توسط همبستگی را تأیید می‌نماید. از بین سه متغیر مورد بررسی مجموعه داده AgERA5 تندی باد را نسبت به دو متغیر بارش و دمای هوا با دقت کمتری برآورد کرده است. بطوری‌که مقدار ضریب همبستگی بین ۰/۴۸ تا ۰/۷۲ به‌دست آمده است. مقدار سنجه KGE نیز در تمامی ایستگاه‌های نماینده مورد بررسی ۰/۴ محاسبه شده است

جدول ۳- درستی سنجی مجموعه داده AgERA5 در برآورد متغیرهای اقلیمی بارش، دما و تندی باد در پهنه‌های اقلیمی

Table 3- Evaluation of AgERA5 dataset in estimating climate variables of precipitation, temperature and wind speed in climate zones

بارش Precipitation				
ایستگاه Station	نماینده پهنه اقلیمی Representative of the climatic zone	همبستگی Correlation	ضریب توافق Coefficient of agreement	کارایی کلینگ-گوپتا KGE
یزد Yazd	BWh	0.75	0.78	0.69
مشهد Mashhad	BWk	0.71	0.76	0.68
شیراز Shiraz	BSh	0.91	0.93	0.82
تبریز Tabriz	BSk	0.68	0.54	0.44
بابلسر Babolsar	Csa	0.75	0.77	0.59
رشت Rasht	Cfa	0.75	0.84	0.65
شهرکرد Shahr e Kord	Dsa	0.71	0.64	0.57
دما Temperature				
ایستگاه Station	نماینده پهنه اقلیمی Representative of the climatic zone	همبستگی Correlation	ضریب توافق Coefficient of agreement	کارایی کلینگ-گوپتا KGE
یزد Yazd	BWh	0.97	0.81	0.85
مشهد Mashhad	BWk	0.95	0.93	0.94
شیراز Shiraz	BSh	0.92	0.87	0.81
تبریز Tabriz	BSk	0.93	0.93	0.76
بابلسر Babolsar	Csa	0.92	0.76	0.83
رشت Rasht	Cfa	0.92	0.73	0.62
شهرکرد Shahr e Kord	Dsa	0.87	0.69	0.65
تندی باد Wind				
ایستگاه Station	نماینده پهنه اقلیمی Representative of the climatic zone	همبستگی Correlation	ضریب توافق Coefficient of agreement	کارایی کلینگ-گوپتا KGE
یزد Yazd	BWh	0.48	0.48	0.44
مشهد Mashhad	BWk	0.59	0.43	0.42
شیراز Shiraz	BSh	0.58	0.49	0.48
تبریز Tabriz	BSk	0.72	0.52	0.49
بابلسر Babolsar	Csa	0.52	0.49	0.48
رشت Rasht	Cfa	0.51	0.42	0.43
شهرکرد Shahr e Kord	Dsa	0.62	0.54	0.49

بخصوص در بین‌النهرین، دشت لوت، بیابان ربع‌الخالی، الدھنا، دشت سیستان به‌شکل مناطق قابل توجهی نمایان شده است. در مقابل کمینه دما مناطق کوهستانی و مناطق دارای پوشش گیاهی انبوه همانند شمال ایران و شمال ترکیه به شکل چشم‌گیری کمتر از سایر مناطق است که این امر نقش مهم تأثیر توپوگرافی و پوشش گیاهی را در تعدیل دما به خوبی نشان می‌دهد.

مقایسه هسته‌های بیشینه (شکل ۲-ب) با بیشینه غلظت گردوخاک نشان می‌دهد که مناطقی با دمای هوای بالا مقدار غلظت گردوخاک بالایی نیز دارند. این نتیجه در وهله نخست می‌تواند ناشی از کاهش قابل توجه رطوبت خاک در مناطق نامبرده باشد که جریانات هوا به راحتی باعث جابجایی آن می‌شود. از سوی دیگر افزایش دما در فصول گرم سال، اقلیم بیابانی خشک و نیمه‌خشک در عراق و عربستان، بخش‌هایی از سوریه و اردن و مناطق جنوب شرقی ایران و جنوب غربی کشور پاکستان گرادیان فشار بین مناطق با دمای کمتر و مناطقی با دمای بیشتر، شرایط را برای صعود هوا در سطح زمین فراهم می‌کند که شرایط را برای ترابرد ذرات گردوخاک فراهم می‌کند.

بارش در منطقه غرب آسیا دارای وردایی بسیار زیادی در طول جغرافیایی است. بطوری که بیشینه هسته‌های بارشی بر فراز کشور ترکیه، کشورهای حوضه قفقاز، سواحل جنوبی دریای خزر و رشته‌کوه زاگرس با مقادیر ماهانه بیش از ۳۵۰ میلی‌متر بر اساس پرونداد مجموعه داده AgERA5 دیده می‌شود (شکل ۲-ج). بیشینه بارش مطابق با انتظار در ماه‌های سرد سال و در غرب و شمال غرب منطقه مورد مطالعه اتفاق افتاده است و مقادیر بالای بارش‌های ثبت شده در ماه‌های ژوئیه و اوت در مناطق شرقی پاکستان مربوط به بارش‌های موسمی تابستانه است. سواحل جنوبی دریای خزر نیز در ماه‌های مختلف سال مقادیر بالایی از بارش را نشان می‌دهند که این مقدار در فصل پاییز بیش از سایر فصول است. از ماه دسامبر تا مارس غرب و شمال غرب ایران به دلیل توپوگرافی و وجود رشته‌کوه‌های زاگرس مقادیر بالای بارش را نشان می‌دهند. مقایسه پهنه‌های بارشی با غلظت گردوخاک به روشنی نشان‌دهنده رابطه معکوس بین این دو متغیر در منطقه مورد مطالعه است که نتایج آن در نقشه همبستگی ارائه شده در شکل ۳ مشاهده می‌شود.

مناطق وسیعی در غرب و جنوب غرب و جنوب منطقه مورد مطالعه در کشورهای عربستان، عراق، یمن و عمان مقادیر پایینی از بارش را در طول سال دارند به‌طوری که مقدار متوسط سالانه بارش در عربستان (۸۴/۰۱ میلی‌متر)، عراق (۲۲۴/۸۹ میلی‌متر)، یمن (۱۷۱/۴۶ میلی‌متر) و عمان (۵۰/۰۱ میلی‌متر) می‌باشد که یکی از دلایل اصلی افزایش غلظت گردوخاک در این مناطق می‌باشد چرا که کاهش بارش باعث کاهش رطوبت خاک و آسیب‌پذیری آن در مقابل فرسایش بادی می‌شود و ذرات بیشتری را جهت ترابرد در دسترس باد قرار می‌دهد.

در فصول گرم سال در عرض‌های پایین به‌دلیل وجود مناطق وسیع بیابانی شامل بیابان ربع‌الخالی، النفود و الدھنا در عربستان و بین‌النهرین و مناطق بیابانی عراق و سوریه مقادیر قابل توجهی از گردوخاک را شاهد هستیم که هسته‌های بیشینه آن در بهار در جنوب و غرب منطقه مورد مطالعه شکل گرفته و استان‌های غربی و جنوب غرب ایران شامل ایلام، کردستان و خوزستان را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند. وجود رشته‌کوه‌های زاگرس به‌عنوان سدی مانع از ترابرد گرد و خاک به فلات مرکزی ایران شده است و این مسئله نقش توپوگرافی را در کاهش گردوخاک در منطقه مورد مطالعه به خوبی نشان می‌دهد و در مقابل دست‌کاری بشر در تغییر بستر رودها و خشک شدن دریاچه‌ها و تغییر کاربری اراضی در منطقه مورد مطالعه به‌دلیل اقلیم خشک و نیمه خشک حاکم بر آن، جریانات غربی و وجود بیابان‌های عظیم از عوامل تشدید گردوخاک در منطقه مورد مطالعه می‌باشد.

غلظت گردوخاک در راستای طول جغرافیایی نیز تغییرات زیادی را نشان می‌دهد بطوری که هرچه از مدار ۲۰ درجه شرقی به مدار ۸۰ درجه شرقی پیش برویم از غلظت گردوخاک کاسته می‌شود اما وجود دو کانون فعال گردوخاک شامل بیابان تار در پاکستان و دشت مارگو در افغانستان این نظم کاهش را بر هم می‌زند و در این مناطق مقادیر قابل توجهی از گرد و خاک مشاهده می‌شود که استان‌های شرقی و جنوب شرق ایران را تحت تأثیر قرار می‌دهند و در دوره گرم سال مقادیر قابل توجهی از گردوخاک را به شرق و جنوب شرق ایران ترابرد می‌کنند. همانطور که در پهنه‌بندی اقلیمی کوپن گایگر نشان داده شد (شکل ۱) غرب و جنوب غرب منطقه مورد مطالعه و مناطق مرکزی، جنوب و جنوب شرق ایران اقلیم بیابانی گرم (BWh) دارد این مناطق از اوایل بهار با افزایش دما و تندی باد و کاهش بارش مواجه می‌شوند که با کاهش رطوبت خاک از ماه‌های مارس چشمه‌های فعال گردوخاک شروع به فعالیت کرده و در ماه‌های ژوئن و ژوئیه شدت پیدا می‌کنند و گردوخاک قابل توجهی را به سمت غرب ایران ترابرد می‌کنند و به سمت عرض‌های پایین مناطق شرقی گسترش می‌یابد. در مقابل در دوره سرد سال در ماه‌های دسامبر و ژانویه با کاهش دما و افزایش بارش و رطوبت خاک فعالیت چشمه‌های گردوخاک کاهش می‌یابد (مقادیر همبستگی نزدیک ۰/۷- (شکل ۳)).

بررسی تغییرات ماهانه متغیرهای اقلیمی دما، بارش و تندی باد حاصل از داده‌های AgERA5 در منطقه مورد مطالعه (شکل ۲) نشان می‌دهد که این سه متغیر اقلیمی دارای تغییرپذیری بسیاری زیادی در منطقه مورد مطالعه هستند. در کشورهای عراق، عربستان، سوریه، عمان و یمن و مناطق مرکزی، جنوب و جنوب شرق ایران که دارای اقلیم بیابانی گرم است از اواخر بهار هسته‌های بیشینه در منطقه آشکار شده و دما در ماه‌های ژانویه تا اوت نزدیک به ۴۰ درجه سلسیوس می‌رسد (۳۹/۹۳ درجه سلسیوس). بیشینه مقادیر دما در دوره گرم سال

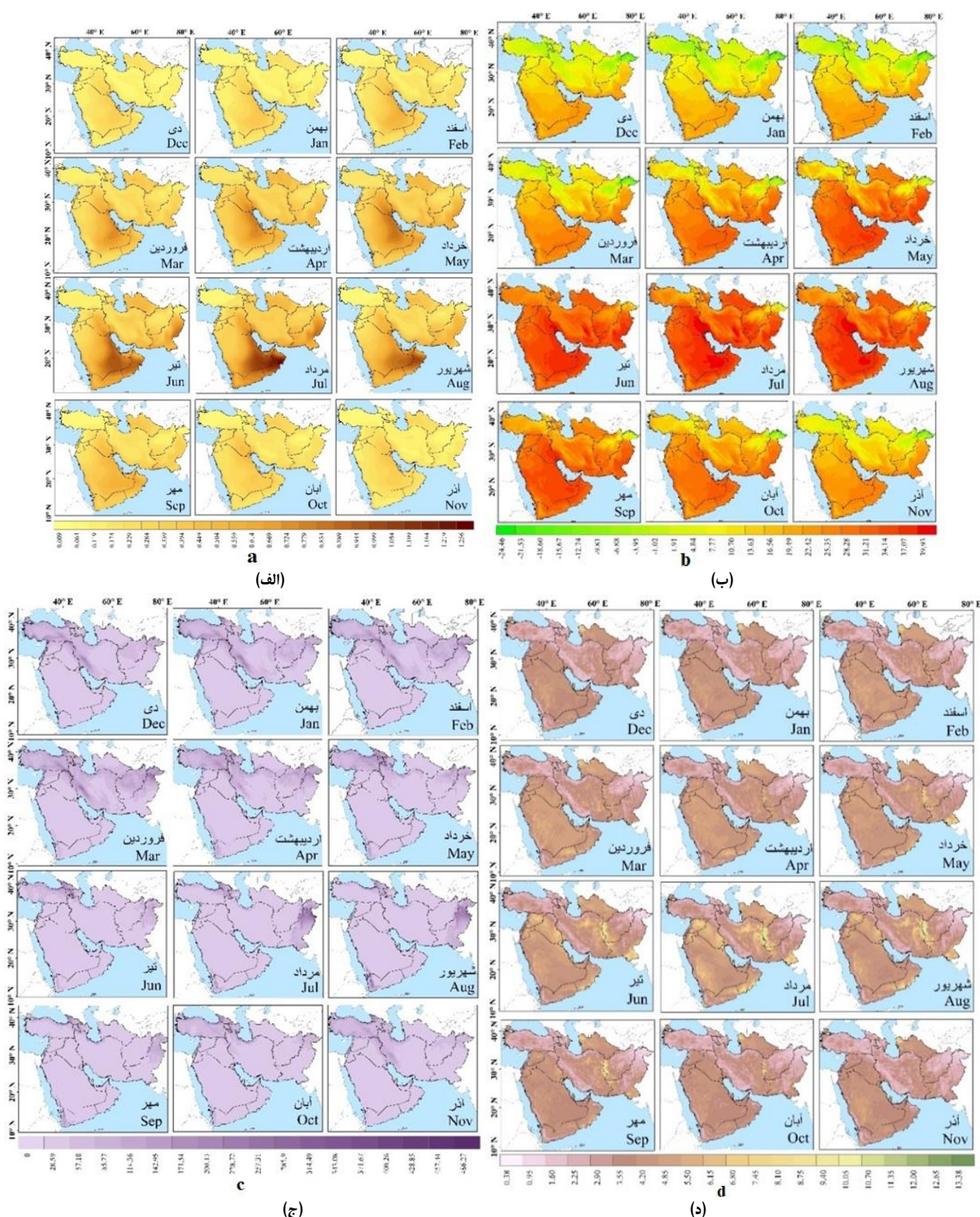
ماه‌های ژوئن و ژوئیه به اوج می‌رسد و از ماه سپتامبر شدت روند کاهش می‌یابد و در ماه دسامبر به حداقل مقدار خود می‌رسد.

بررسی تغییرات ماهانه تندی باد نشان داد که این متغیر تابع فصل بوده و در ماه‌های ژوئن تا اوت در فصل بهار مقادیر بیشینه میانگین بلند مدت را با مقادیر $11/3$ متر بر ثانیه و $13/3$ متر بر ثانیه نشان می‌دهند. به دلیل تفکیک افقی بالای داده‌های AgERA5 دو باد منطقه‌ای بسیار مهم در غرب آسیا توسط این داده‌ها آشکار شده است. همانطور که در شکل (۲-د) دیده می‌شود هسته‌های بیشینه تندی باد در ماه‌های می تا نوامبر در شرق ایران در مرز کشور افغانستان دیده می‌شود. این مقادیر از تندی باد در منطقه به دلیل باد 120 روزه سیستم است که باعث افزایش غلظت گردو خاک در دشت سیستان و بخصوص منطقه زابل می‌شود.

منطقه بیشینه بعدی با تندی باد در فصل تابستان بر فراز منطقه بین‌النهرین تا کشور کویت و بخش‌های شمال شرقی کشور عربستان دیده می‌شود، به طوری که میانگین تندی باد برای این منطقه در فصل تابستان $5/30$ متر بر ثانیه می‌باشد این کانون بیشینه از تندی باد به دلیل باد شمال تابستانه است که غلظت گردو خاک را در طول فصل تابستان بر فراز بین‌النهرین، کشور کویت و بخش‌هایی از جنوب غرب به شکل قابل توجهی افزایش می‌دهد. بطور کلی تندی باد با افزایش عرض جغرافیایی کاهش می‌یابد. در بخش‌های شمالی کشور ترکیه و ایران و بخش‌های بزرگی از شمال شرق کشورهای افغانستان و پاکستان که تندی باد کمینه دارند مقدار غلظت گردو خاک نیز به شکل قابل توجهی کاهش یافته است که نشان‌دهنده رابطه مستقیم این دو متغیر است (شکل ۳).

بررسی محرک‌های احتمالی اقلیمی در تغییرات غلظت گردو خاک برای مناطق مختلف با محاسبه همبستگی بین سری‌های زمانی غلظت گردو خاک و متغیرهای دما، بارش و تندی باد مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد بین غلظت گردو خاک و بارش همبستگی معکوس و بین غلظت گردو خاک با دما و تندی باد رابطه مستقیم وجود دارد. بالاترین همبستگی‌ها بین غلظت گردو خاک و دما محاسبه شده است که این مقدار در ماه‌های گرم سال به $0/8$ نیز رسیده است. در مقابل بالاترین همبستگی‌های منفی نیز در دوره سرد سال (فصول زمستان و پاییز) بین غلظت گردو خاک و بارش با مقدار $-0/7$ محاسبه شده است. ضریب همبستگی بین غلظت گردو خاک و تندی باد در ماه‌های ژانویه تا می و نوامبر تا دسامبر عمدتاً بالای $0/6$ است این مقدار در فصل تابستان همبستگی کمتری را نشان می‌دهد (شکل ۳).

روند غلظت گرد و خاک در چهار دهه گذشته (۱۹۸۱ تا ۲۰۲۰) برای مقادیر ماهانه مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۴). در بیش‌تر ماه‌های سال غلظت گردو خاک روند افزایشی را در غالب مناطق نشان می‌دهد، از ماه‌های مارس تا ژوئیه روند افزایشی در چشمه‌های فعال گردو خاک در بین‌النهرین، بیابان‌های عراق و سوریه، بیابان ربع‌الخالی، الدنه و النفود در عربستان و بیابان تار در پاکستان مشاهده می‌شود. این روند افزایشی به صورت چرخه‌ای از اوایل بهار شروع می‌شود و در



شکل ۲- پراکنش فضایی ماهانه: الف) غلظت گردو خاک (واحد: گرم بر متر مربع)، ب) دما (واحد: درجه سلسیوس)، ج) بارش (واحد: میلی متر)، د) تندی باد (واحد: متر بر ثانیه)، طی دوره آماری ۱۹۸۱-۲۰۲۰

Figure 2- Monthly spatial distribution; a) Dust column mass density (unit: g/m^2), b) temperature (unit: $^{\circ}C$), c) precipitation (unit: mm), d) wind speed (unit: m/s), during the 1981-2020

	Dust.jan	Dust.feb	Dust.mar	Dust.apr	Dust.may	Dust.jun	Dust.jul	Dust.aug	Dust.sep	Dust.oct	Dust.nov	Dust.dec
pr-jan	-0.50	-0.50	-0.49	-0.47	-0.55	-0.60	-0.56	-0.59	-0.62	-0.51	-0.47	-0.49
pr-feb	-0.55	-0.54	-0.53	-0.53	-0.60	-0.60	-0.55	-0.59	-0.65	-0.57	-0.53	-0.55
pr-mar	-0.56	-0.55	-0.54	-0.54	-0.60	-0.59	-0.54	-0.58	-0.64	-0.58	-0.53	-0.55
pr-apr	-0.56	-0.57	-0.57	-0.59	-0.63	-0.59	-0.56	-0.58	-0.64	-0.60	-0.54	-0.55
pr-may	-0.53	-0.54	-0.55	-0.58	-0.61	-0.54	-0.50	-0.53	-0.60	-0.60	-0.53	-0.52
pr-jun	-0.44	-0.44	-0.44	-0.47	-0.48	-0.38	-0.34	-0.38	-0.46	-0.50	-0.45	-0.44
pr-jul	-0.30	-0.28	-0.27	-0.27	-0.23	-0.11	-0.09	-0.14	-0.22	-0.29	-0.32	-0.32
pr-aug	-0.28	-0.26	-0.26	-0.26	-0.21	-0.08	-0.05	-0.11	-0.18	-0.27	-0.30	-0.30
pr-sep	-0.34	-0.33	-0.34	-0.35	-0.33	-0.23	-0.20	-0.24	-0.30	-0.35	-0.34	-0.34
pr-oct	-0.45	-0.47	-0.48	-0.49	-0.53	-0.49	-0.45	-0.48	-0.52	-0.49	-0.43	-0.44
pr-nov	-0.44	-0.45	-0.45	-0.43	-0.51	-0.56	-0.53	-0.55	-0.57	-0.44	-0.38	-0.41
pr-dec	-0.46	-0.47	-0.46	-0.45	-0.53	-0.58	-0.54	-0.57	-0.60	-0.48	-0.43	-0.45
Wind-jan	0.56	0.54	0.53	0.53	0.54	0.46	0.37	0.44	0.55	0.58	0.60	0.59
Wind-feb	0.58	0.56	0.55	0.56	0.56	0.48	0.41	0.46	0.57	0.60	0.61	0.60
Wind-mar	0.58	0.57	0.55	0.56	0.57	0.50	0.42	0.48	0.58	0.60	0.61	0.60
Wind-apr	0.56	0.54	0.54	0.57	0.58	0.49	0.41	0.47	0.57	0.61	0.60	0.58
Wind-may	0.48	0.48	0.48	0.53	0.54	0.45	0.39	0.43	0.51	0.55	0.52	0.50
Wind-jun	0.44	0.43	0.44	0.51	0.51	0.39	0.33	0.35	0.44	0.53	0.50	0.46
Wind-jul	0.38	0.37	0.36	0.41	0.43	0.35	0.29	0.31	0.39	0.45	0.42	0.40
Wind-aug	0.36	0.35	0.35	0.39	0.41	0.33	0.28	0.30	0.37	0.43	0.41	0.38
Wind-sep	0.39	0.38	0.38	0.43	0.43	0.35	0.30	0.33	0.41	0.47	0.44	0.42
Wind-oct	0.45	0.44	0.43	0.46	0.46	0.38	0.31	0.36	0.48	0.52	0.52	0.49
Wind-nov	0.55	0.53	0.51	0.52	0.53	0.44	0.35	0.42	0.55	0.58	0.61	0.59
Wind-dec	0.56	0.54	0.52	0.52	0.53	0.45	0.37	0.43	0.55	0.58	0.60	0.60
Tas-jan	0.65	0.65	0.63	0.59	0.69	0.77	0.75	0.78	0.79	0.64	0.55	0.61
Tas-feb	0.66	0.66	0.65	0.61	0.71	0.78	0.76	0.79	0.80	0.65	0.57	0.62
Tas-mar	0.68	0.69	0.68	0.65	0.75	0.80	0.78	0.80	0.81	0.68	0.60	0.65
Tas-apr	0.70	0.71	0.72	0.70	0.78	0.80	0.78	0.80	0.82	0.72	0.63	0.67
Tas-may	0.73	0.74	0.75	0.75	0.81	0.79	0.76	0.78	0.82	0.76	0.68	0.70
Tas-jun	0.71	0.73	0.74	0.76	0.80	0.74	0.70	0.73	0.79	0.78	0.70	0.70
Tas-jul	0.73	0.74	0.75	0.77	0.79	0.69	0.65	0.68	0.76	0.80	0.74	0.73
Tas-aug	0.75	0.75	0.76	0.78	0.79	0.69	0.64	0.68	0.77	0.81	0.75	0.75
Tas-sep	0.73	0.73	0.74	0.75	0.79	0.72	0.68	0.71	0.79	0.78	0.71	0.72
Tas-oct	0.70	0.70	0.70	0.71	0.77	0.74	0.72	0.74	0.79	0.73	0.65	0.68
Tas-nov	0.67	0.67	0.67	0.64	0.73	0.77	0.76	0.78	0.79	0.67	0.58	0.64
Tas-dec	0.65	0.64	0.63	0.59	0.69	0.76	0.75	0.78	0.78	0.63	0.55	0.61

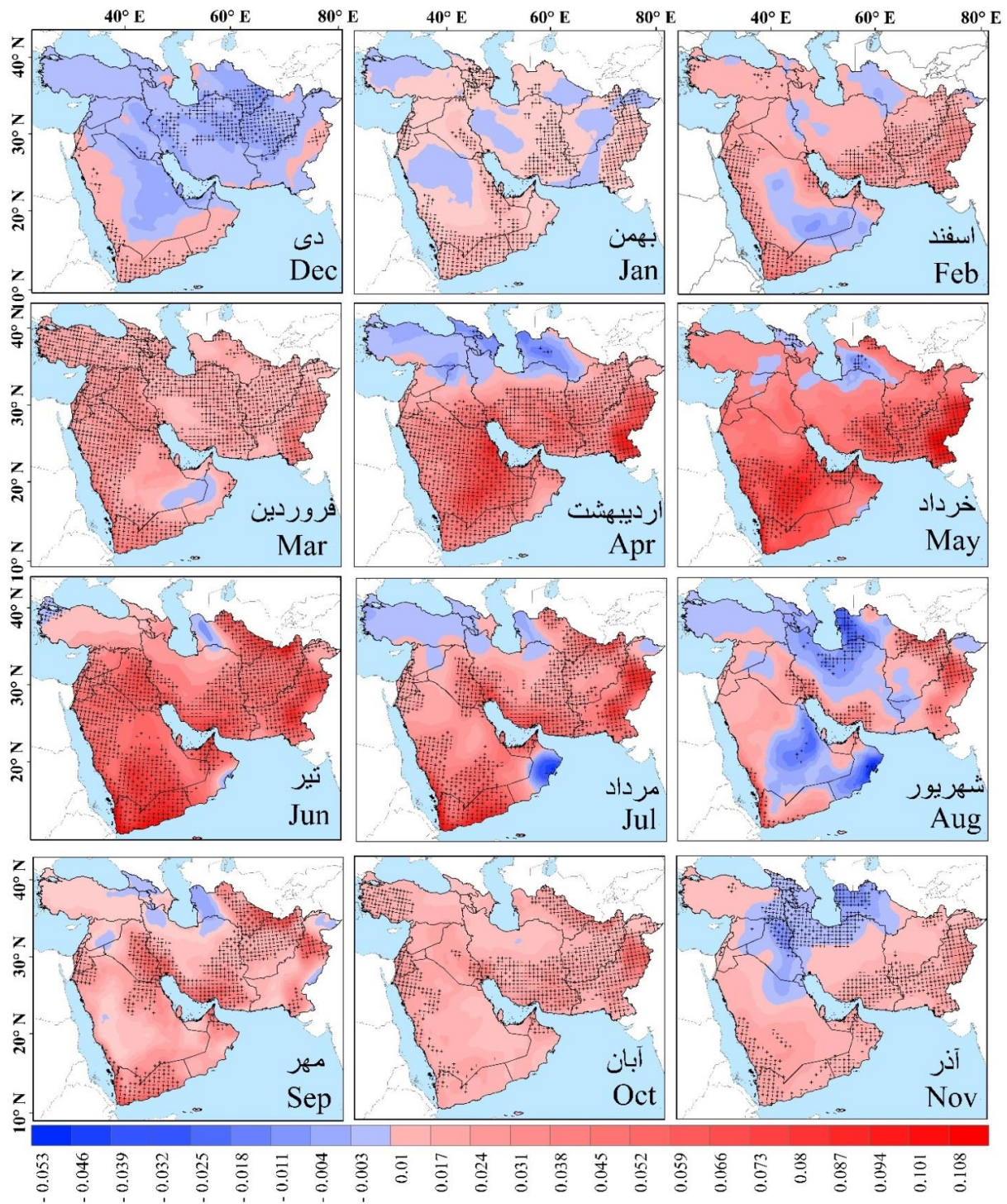
شکل ۳- ضریب همبستگی بدون تاخیر و تاخیرهای ۱ ماهه تا ۱۲ ماهه بین غلظت گردو خاک (DUCMASS) ماهانه با متغیرهای اقلیمی بارش (Pr)، تندی باد (Wind) و دما (Tas)

Figure 3- Correlation coefficient between monthly dust mass density with climate variables of precipitation (Pr), wind speed (Wind) and temperature (Tas).

سال همانند اکتبر، ژانویه و فوریه دارای روند افزایشی است. این روند در ماه ژانویه در منطقه شمال شرقی ایران دارای روند افزایشی معنی‌دار در سطح ۰/۰۵ است. این روند افزایشی می‌تواند در تغییرات مقدار بار ورودی ذرات گردو خاک به شهرهای شمال شرقی ایران از جمله کلانشهر مشهد نقش داشته باشد. یکی از کانون‌های بارش با روند افزایشی بیشینه معنی‌دار در منطقه غرب آسیا، در جنوب شرقی ایران و بخش‌های غربی کشورهای افغانستان و پاکستان است، بطوری‌که دما در این منطقه روند افزایشی معنی‌دار را در سطح ۰/۰۵ برای غلظت گردو خاک نشان داده است (شکل ۴). پس از این منطقه سواحل خلیج فارس و بخصوص جنوب غربی ایران با هفت ماه از سال با روند افزایشی معنی‌دار در غلظت گردو خاک بیشینه روند افزایشی این متغیر را نشان داده‌اند.

نکته حائز اهمیت این است که چرخه تغییرات روند ماهانه غلظت گردو خاک با چرخه تغییرات غلظت گردو خاک منطبق می‌باشد. بخش‌های شمالی ایران و کشور ترکیه بالاترین فراوانی را در بین ماه‌های مختلف سال با روند کاهشی غلظت گردو خاک دارند. روند افزایشی غلظت گردو خاک در فصول بهار و تابستان در مناطق بین‌النهرین، بیابان‌های عراق، سوریه و یمن، دشت سیستان و بیابان تار در پاکستان و جنوب شرق ایران در سطح ۰/۰۵ معنی‌دار است (شکل ۴).

بررسی روند غلظت گردو خاک نشان داده است که روند افزایشی در هشت ماه از سال در منطقه بین‌النهرین دارای روند افزایشی معنی‌دار در سطح ۰/۰۵ است. این روند افزایشی در منطقه یاد شده برای غرب و جنوب غرب ایران یک تهدید جدی است. در نقطه مقابل غلظت گردو خاک در شمال شرقی ایران بر فراز ترکمنستان دارای روند کاهشی در هشت ماه از سال است. با این حال روند این متغیر در ماه‌های سرد



شکل ۴- روند غلظت گردوخاک ماهانه در بازه زمانی ۱۹۸۱-۲۰۲۰ بر اساس برونداد مجموعه داده MERRA-2

مناطق همراه با هاشور در نقشه معنی‌داری روند را در سطح ۰/۰۵ بر اساس روش من-کندال تصحیح شده نشان می‌دهند (واحد: گرم/متر مربع/دهه).

Figure 4- Monthly dust mass density trends in the 1981-2020 based on the MERRA-2 dataset

Areas with hatches in the map show significant trends at the 0.05 level based on the modified Mann-Kendall test (unit: $\text{g/m}^2/\text{decade}$).

رابطه معکوس دارد. البته این رابطه معکوس برای چشمه‌های گردوخاک صادق است و در مناطقی مانند غرب و جنوب غرب ایران با وجود بارش‌های مناسب شاهد افزایش غلظت گردوخاک می‌باشیم که این نکته تأثیر چشمه‌های برون مرزی را در ترابرد گردوخاک به این مناطق نشان می‌دهد همین نکته در شرق پاکستان هم مشاهده می‌شود که با وجود مقادیر بالای بارش شاهد مقادیر بالایی از غلظت گردوخاک نیز هستیم که علت آن وجود چشمه فعال گردوخاک مربوط به بیابان تار و وجود شهرهای پرجمعیت پیشاور، راولپندی، ژوب، لاهور، مولتان، خان، روهری و کراچی می‌باشد (Alam et al., 2010).

تغییرات میانگین بلندمدت متغیر دما نشان می‌دهد غلظت گردوخاک با دما رابطه مستقیم دارد و چشمه‌های فعال گردوخاک در عراق (منطقه میانرود یا بین‌النهرین)، مناطق بیابانی کشور عربستان (بیابان ربع‌الخالی، الدهنا، النفود)، پاکستان (بیابان تار)، ترکمنستان (بیابان قزل قوم، قره قوم، بستر خشکیده آرال قوم و قره بغاز) دارای بیشینه دما می‌باشند. البته موارد استثنا همچون دشت لوت در ایران با وجود دمای بالا، گردوخاک پایینی دارد. چرا که رشته کوه‌های زاگرس همانند سدی مانع از ترابرد گردوخاک به این منطقه شده است.

در فصل تابستان تندی باد در منطقه مورد مطالعه افزایش چشمگیری دارد که باعث افزایش غلظت گردوخاک از چشمه‌های بین النهرین، بیابان‌های عراق و سوریه به سمت استان‌های غربی ایران می‌باشد. از سوی دیگر در ارتفاعات و عرض‌های جغرافیایی بالا تندی باد به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که این امر به همراه مقدار پوشش گیاهی بالای این مناطق و دوری از چشمه‌های گردوخاک فعال در غرب آسیا باعث شده است تا این مناطق مقدار غلظت گردوخاک پایینی را داشته باشند.

بررسی ضرایب همبستگی بدون تأخیر و با تأخیر نشان داده است که بین متغیرهای اقلیمی تندی باد و دما با غلظت گردوخاک در غرب آسیا رابطه مستقیم وجود دارد در مقابل بین غلظت گردوخاک و بارش همبستگی منفی دیده می‌شود. بالاترین ضرایب همبستگی مستقیم بین غلظت گردوخاک و دما به‌دست آمده است و بالاترین ضریب همبستگی معکوس نیز بین غلظت گردوخاک و بارش بخصوص در ماه‌های سرد سال محاسبه شده است.

بررسی روند غلظت گردوخاک ماهانه نشان داده است که مقدار این متغیر در اکثر ماه‌های سال در مناطقی با گردوخاک بالا همانند بین النهرین، جنوب غربی ایران، جنوب و جنوب شرقی ایران دارای روند افزایشی معنی‌دار در سطح ۰/۰۵ است.

بیشینه روند افزایشی غلظت گردوخاک ۰/۱ گرم/متر مربع/دهه در ماه‌های آوریل تا اوت به‌دست آمده است و کمینه شدت روند نیز با مقدار ۰/۰۵ گرم/متر مربع/دهه عمدتاً در ماه‌های سرد سال دیده می‌شود. روند کاهشی معنی‌دار در سطح ۰/۰۵ همچنین در دوره گرم سال نیز در ماه‌های آوریل، ژوئیه و اوت نیز قابل مشاهده است. بیشینه گستره روند کاهشی در منطقه غرب آسیا در ماه دسامبر و بیشینه گستره روند افزایشی در ماه اکتبر دیده می‌شود. به رغم اینکه این دو به‌ترتیب بیشینه گسترده روند کاهشی و افزایشی را نشان داده‌اند اما بیشینه شدت روند را در اختیار ندارند. بطوری‌که بیشینه شدت روند افزایشی هم از نظر گستره جغرافیایی و هم شدت در ماه می دیده می‌شود. برای روند کاهشی نیز بیشینه گستره و شدت روند کاهشی در ماه اوت به‌دست آمده است (شکل ۴).

نتیجه‌گیری

انتشار گردوخاک به‌عنوان یکی از مخاطرات محیطی در مناطق خشک و نیمه‌خشک به شمار می‌رود. درک عوامل مؤثر در افزایش غلظت گردوخاک برای هشدار اولیه و کاهش آسیب‌های ناشی از آن بسیار مهم است. عوامل زیادی بر الگوهای فضایی و زمانی غلظت گردوخاک تأثیر می‌گذارند این تحقیق به بررسی نقش متغیرهای اصلی اقلیمی همانند دما، بارش و تندی باد در تغییرات غلظت گردوخاک در منطقه غرب آسیا پرداخته است. مهم‌ترین یافته‌های این تحقیق به شرح زیر است:

نتایج نشان داد در ماه‌های سرد سال و بخصوص فصل زمستان، غلظت گردوخاک به‌دلیل اینکه خاک هنوز مرطوب است و به‌عنوان عامل بازدارنده مانع از ترابرد گردوخاک می‌شود تغییرات چندانی ندارد. این در حالی است که در تابستان غلظت گردوخاک به‌دلیل افزایش دما، افزایش تندی باد، کاهش بارش و به تبع آن کاهش رطوبت خاک افزایش می‌یابد.

تغییرات ماهانه غلظت گردوخاک بر اساس برون‌داد MERRA-2 نشان داد در ماه ژوئیه مساحت زیادی از منطقه مورد مطالعه در پهنه اقلیمی بیابانی گرم و خشک (BWh) مقادیر بالای گردوخاک را در منطقه مورد مطالعه دارند.

بیشینه غلظت گردوخاک در فصول بهار و تابستان به‌دلیل کاهش بارش، افزایش دما و تندی باد و کمبود پوشش گیاهی و اقلیم بیابانی خشک آن شرایط را برای افزایش غلظت گردوخاک مهیا نموده است. تغییرات ماهانه متغیر بارش نشان داد غلظت گردوخاک با بارش

References

1. Alam, K., Iqbal, M.J., Blaschke, T., Qureshi, S., & Khan, G. (2010). Monitoring spatio-temporal variations in aerosols and aerosol-cloud interactions over Pakistan using MODIS data. *Advances in Space Research*, 46(9), 1162-1176. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2010.06.025>
2. Alonso-Montesinos, J., Martínez, F.R., Polo, J., Martín-Chivelet, N., & Batlles, F.J. (2020). Economic effect of dust particles on photovoltaic plant production. *Energies*, 13(23), 6376. <https://doi.org/10.3390/en13236376>
3. Asadi Rahim-Begi, N., Zarrin, A., Modfidi, A., & Dadashi-Roudbari, A. (2022). Seasonal distribution analysis of extreme precipitation in Iran using AgERA5 dataset. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 52(11), 2723-2737. (In Persian). <https://doi.org/10.22059/ijswr.2021.333263.669118>
4. Bell, B., Hersbach, H., Simmons, A., Berrisford, P., Dahlgren, P., Horányi, A., & Thépaut, J.N. (2021). The ERA5 global reanalysis: Preliminary extension to 1950. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 147(741), 4186-4227. <https://doi.org/10.1002/qj.4174>
5. Moradi, H., Zangane, A.M., & Pourhashemi, S. (2019). Evaluation of the role of drought in frequency of dust in Khorasan Razavi province. (In Persian). <https://doi.org/10.22034/jest.2019.10464>
6. Brown, D., de Sousa, K., & van Etten, J. (2023). ag5Tools: An R package for downloading and extracting agrometeorological data from the AgERA5 database. *SoftwareX*, 21, 101267. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2022.101267>
7. Caido, N.G., Ong, P.M., Rempillo, O., Galvez, M.C., & Vallar, E. (2022). Spatiotemporal analysis of MODIS aerosol optical depth data in the Philippines from 2010 to 2020. *Atmosphere*, 13(6), 939. <https://doi.org/10.3390/atmos13060939>
8. Chen, S., Liu, J., Wang, X., Zhao, S., Chen, J., Qiang, M., & Chen, F. (2021). Holocene dust storm variations over northern China: transition from a natural forcing to an anthropogenic forcing. *Science Bulletin*, 66(24), 2516-2527. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.08.008>
9. Dadashi-Roudbari, A. (2020). Analysis of spatiotemporal variations of vertical and horizontal patterns of aerosols and evaluation of its Climate feedback in Iran, Ph.D. Thesis Urban Climatology, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran. (In Persian)
10. Dadashi-Roudbari, A., Ahmadi, M., & Shakiba, A. (2020). Seasonal Study of dust deposition and fine particles (PM 2.5) in Iran Using MERRA-2 data. *Iranian Journal of Geophysics (IJG)*, 13(4), 43-59.
11. Dadashi-Roudbari, A., & Ahmadi, M. (2021). An assessment of change point and trend of diurnal variation of dust storms in Iran: a multi-instrumental approach from in situ, multi-satellite, and reanalysis dust product. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 133, 1523-1544. <https://doi.org/10.1007/s00703-021-00825-x>
12. Dar, M.A., Ahmed, R., Latif, M., & Azam, M. (2022). Climatology of dust storm frequency and its association with temperature and precipitation patterns over Pakistan. *Natural Hazards*, 110(1), 655-677. <https://doi.org/10.1002/joc.5019>
13. Daufresne, M., Lengfellner, K., & Sommer, U. (2009). Global warming benefits the small in aquatic ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(31), 12788-12793. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902080106>
14. Fallah Zazuli, M., Vafaeinezhad, A., Kheirkhah Zarkesh, M.M., & Ahmadi Dehka, F. (2014). Source routing of dust haze phenomenon in the west and southwest of Iran and its synoptic analysis by using remote sensing and GIS. *Journal of RS and GIS for Natural Resources*, 5(4), 61-78. (In Persian)
15. Goudie, A.S., & Middleton, N.J. (2006). Desert dust in the global system. *Springer Science & Business Media*.
16. Hamed, K.H., & Rao, A.R. (1998). A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data. *Journal of Hydrology*, 204(1-4), 182-196. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(97\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(97)00125-X)
17. Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., & Thépaut, J.N. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146(730), 1999-2049. <https://doi.org/10.1002/qj.3803>
18. Heydari, A., Zarrin, A., & Dadashi-Roudbari, A. (2023). Investigating the performance of the deterministic and probabilistic versions (multi-member ensemble) of the ERA5 dataset in estimating Iran's temperature. *Researches in Earth Sciences*, 14(4), 1-20. (In Persian)
19. Jafari, M., Mesbahzadeh, T., Masoudi, R., Zehtabian, G., & Amouei Torkmahalleh, M. (2021). Dust storm surveying and detection using remote sensing data, wind tracing, and atmospheric thermodynamic conditions (case study: Isfahan Province, Iran). *Air Quality, Atmosphere & Health*, 14, 1301-1311. <https://doi.org/10.1007/s11869-021-01021-x>
20. Jiao, D., Xu, N., Yang, F., & Xu, K. (2021). Evaluation of spatial-temporal variation performance of ERA5 precipitation data in China. *Scientific Reports*, 11(1), 17956. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97432-y>
21. Jin, Q., Wei, J., Lau, W.K., Pu, B., & Wang, C. (2021). Interactions of Asian mineral dust with Indian summer monsoon: Recent advances and challenges. *Earth-Science Reviews*, 215, 103562. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103562>
22. Knoben, W.J., Freer, J.E., & Woods, R.A. (2019). Inherent benchmark or not? Comparing Nash-Sutcliffe and Kling-Gupta efficiency scores. *Hydrology and Earth System Sciences*, 23(10), 4323-4331. <https://doi.org/10.5194/>

- hess-23-4323-2019
23. Koster, R.D., McCarty, W., Coy, L., Gelaro, R., Huang, A., Merkova, D., & Wargan, K. (2016). MERRA-2 input observations: Summary and assessment.
24. Li, Z., Lau, W.M., Ramanathan, V., Wu, G., Ding, Y., Manoj, M.G., & Brasseur, G.P. (2016). Aerosol and monsoon climate interactions over Asia. *Reviews of Geophysics*, 54(4), 866-929. <https://doi.org/10.1002/2015RG000500>
25. Liu, C., Yin, Z., He, Y., & Wang, L. (2022). Climatology of dust aerosols over the Jiangnan Plain revealed with space-borne instruments and MERRA-2 reanalysis data during 2006–2021. *Remote Sensing*, 14(17), 4414. <https://doi.org/10.3390/rs14174414>
26. Middleton, N. (2019). Variability and trends in dust storm frequency on decadal timescales: Climatic drivers and human impacts. *Geosciences*, 9(6), 261. <https://doi.org/10.3390/geosciences9060261>
27. Middleton, N., Kashani, S.S., Attarchi, S., Rahnama, M., & Mosalman, S.T. (2021). Synoptic causes and socio-economic consequences of a severe dust storm in the Middle East. *Atmosphere*, 12(11), 1435. <https://doi.org/10.3390/atmos12111435>
28. Mukherjee, T., Vinoj, V., Midya, S.K., & Adhikary, B. (2020). Aerosol radiative impact on surface ozone during a heavy dust and biomass burning event over South Asia. *Atmospheric Environment*, 223, 117201. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117201>
29. Rushingabigwi, G., Nsengiyumva, P., Sibomana, L., Twizere, C., & Kalisa, W. (2020). Analysis of the atmospheric dust in Africa: The breathable dust's fine particulate matter PM_{2.5} in correlation with carbon monoxide. *Atmospheric Environment*, 224, 117319. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117319>
30. Sarkar, S., Chauhan, A., Kumar, R., & Singh, R.P. (2019). Impact of deadly dust storms (May 2018) on air quality, meteorological, and atmospheric parameters over the northern parts of India. *GeoHealth*, 3(3), 67-80. <https://doi.org/10.1029/2018GH000170>
31. Shao, Y., Wyrwoll, K.H., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., McTainsh, G.H., & Yoon, S. (2011). Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Research*, 2(4), 181-204. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2011.02.001>
32. Shi, L., Zhang, J., Yao, F., Zhang, D., & Guo, H. (2021). Drivers to dust emissions over dust belt from 1980 to 2018 and their variation in two global warming phases. *Science of The Total Environment*, 767, 144860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144860>
33. Soltani, M.J., Motamedvaziri, B., Noroozi, A.A., Ahmadi, H., & Mosaffaei, J. (2021). Identifying and prioritizing the factors affecting the creation of dust in Hendijan City and providing management solutions by DPSIR framework. *Watershed Engineering and Management*, 13(2), 269-282. <https://doi.org/10.22092/ijwmse.2021.352406.1848>
34. Sujitha, P.R., Santra, P., Bera, A.K., Verma, M.K., & Rao, S.S. (2022). Detecting dust loads in the atmosphere over Thar desert by using MODIS and INSAT-3D data. *Aeolian Research*, 57, 100814. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2022.100814>
35. Sun, J., Ding, K., Lai, Z., & Huang, H. (2022). Global and regional variations and main drivers of aerosol loadings over land during 1980–2018. *Remote Sensing*, 14(4), 859. <https://doi.org/10.3390/rs14040859>
36. Tariq, S., Nawaz, H., Ul-Haq, Z., & Mehmood, U. (2021). Investigating the relationship of aerosols with enhanced vegetation index and meteorological parameters over Pakistan. *Atmospheric Pollution Research*, 12(6), 101080. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101080>
37. Willmott, C.J. (1984). On the evaluation of model performance in physical geography. *Spatial Statistics and Models*, 443-460. https://doi.org/10.1007/978-94-017-3048-8_23
38. Wu, J., Kurosaki, Y., & Du, C. (2020). Evaluation of climatic and anthropogenic impacts on dust erodibility: A case study in Xilingol Grassland, China. *Sustainability*, 12(2), 629. <https://doi.org/10.3390/su12020629>
39. Yu, C., Li, Z., & Blewitt, G. (2021). Global comparisons of ERA5 and the operational HRES tropospheric delay and water vapor products with GPS and MODIS. *Earth and Space Science*, 8(5), e2020EA001417. <https://doi.org/10.1029/2020EA001417>
40. Zarrin, A., Salehabadi, N., Mofidi, A., & Dadashi-Roudbari, A.A. (2022). Investigation of Seasonal dust in northeastern Iran and numerical simulation of extreme dust events using WRF-CHEM model. *Journal of the Earth and Space Physics*, 48(2), 421-440. (In Persian). <https://doi.org/10.22059/jesphys.2022.330319.1007361>

Contents

Application of SSM-iCrop2 Model for Yield and Water Balance Simulation under Farmers' Conditions	301
S. JafarNodeh, A. Soltani, E. Soltani, A. Dadrasi, S. Rahban	
Evaluation of Accuracy of Neural Network Method for Late Spring Frost Estimating in Pistachio Growing Areas of Kerman	321
M. Abdollahi Fuzi, B. Bakhtiari, K. Qaderi	
Determination of Groundwater Resources Potential in Fractured and Karstic Formations of West Azerbaijan Province	337
A. Vaezihir, M. Khalkhali, M. Tabarmayeh	
Investigating Lead Adsorption Behavior in the Presence of Carbon Dot (Kinetic, Isotherm and Thermodynamics)	351
J. Sadeghi, A. Lakzian, A. Halajnia, M. Alikhani Moghaddam	
Evaluating the Precision of the Conditioned Latin Hypercube Sampling Method for Selecting Soil Samples to Generate Digital Maps of Soil Properties	367
Z. Mosleh Ghahfarokhi, A. Azadi	
Synthesis of Phosphorus Compound Based on Graphene Oxide (GO-P) and Investigating Its Effect on Phosphorus Availability in Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.)	383
H. Asgari, M. Barani Motlagh, S.A. Movahedi Naeini, A. Babaei	
Phosphorus Release Kinetics of Layer Double Hydroxides: Effect of pH and Divalent to Trivalent Cation Ratios in the Mineral Structure	399
A. Hassanzadeh, M. Hamidpour	
Investigating the Spatial Distribution and Trend of Dust Mass Density in West Asia and Its Relationship with Climate Variables	411
Sh. Katorani, M. Ahmadi, A. Dadashi-Roudbari	

WATER AND SOIL

(AGRICULTURAL SCIENCES AND TECHNOLOGY)

Vol . 38

No. 3

2024

Published by: Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

Manager in Charge: Valizadeh, R. (Ruminant Nutrition) Prof., Ferdowsi University of Mashhad

Editor in Chief: Fotovat, A. (Soil Science) Prof., Ferdowsi University of Mashhad

Editorial Board:

Alizadeh, A.	Irrigation and Drainage	Prof., Ferdowsi University of Mashhad
Bazrafshan, J.	Agricultural Meteorology	Assoc. Prof., Faculty of Agricultural Engineering and Technology
Fotovat, A.	Soil Science	Prof., Ferdowsi University of Mashhad
Ghadiri, H.	Soil Science	Prof. Griffith University
Khorassani, R.	Soil Science	Assoc. Prof., Ferdowsi University of Mashhad
Khormali, F.	Soil Science	Prof., Agricultural Sciences & Natural Resources University of Gorgan
Lakzian, A.	Soil Science	Prof., Ferdowsi University of Mashhad
Liaghat, A.	Irrigation and Drainage	Prof., University of Tehran
Mosaedi, A.	Irrigation and Civil Eng.	Prof., Ferdowsi University of Mashhad
Mousavi Baygi, M	Agricultural Meteorology	Prof., Ferdowsi University of Mashhad
Oustan, Sh.	Soil Science	Prof., Tabriz University
Taghvaeian, S.	Irrigation	Assoc. Prof., Oklahoma University

Publisher: Ferdowsi University of Mashhad

Address: Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

P.O. Box: 91775- 1163

Fax: +98 51 8787430

E-Mail: jswa3@um.ac.ir

Web Site: <https://jsw.um.ac.ir/>

Journal of Water and Soil is published bimonthly (six issues per year).

Contents

Application of SSM-iCrop2 Model for Yield and Water Balance Simulation under Farmers' Conditions	301
S. JafarNodeh, A. Soltani, E. Soltani, A. Dadrasi, S. Rahban	
Evaluation of Accuracy of Neural Network Method for Late Spring Frost Estimating in Pistachio Growing Areas of Kerman.....	321
M. Abdollahi Fuzi, B. Bakhtiari, K. Qaderi	
Determination of Groundwater Resources Potential in Fractured and Karstic Formations of West Azerbaijan Province.....	337
A. Vaezihir, M. Khalkhali, M. Tabarmayeh	
Investigating Lead Adsorption Behavior in the Presence of Carbon Dot (Kinetic, Isotherm and Thermodynamics)	351
J. Sadeghi, A. Lakzian, A. Halajnia, M. Alikhani Moghaddam	
Evaluating the Precision of the Conditioned Latin Hypercube Sampling Method for Selecting Soil Samples to Generate Digital Maps of Soil Properties	367
Z. Mosleh Ghahfarokhi, A. Azadi	
Synthesis of Phosphorus Compound Based on Graphene Oxide (GO-P) and Investigating Its Effect on Phosphorus Availability in Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.).....	383
H. Asgari, M. Barani Motlagh, S.A. Movahedi Naeini, A. Babaei	
Phosphorus Release Kinetics of Layer Double Hydroxides: Effect of pH and Divalent to Trivalent Cation Ratios in the Mineral Structure.....	399
A. Hassanzadeh, M. Hamidpour	
Investigating the Spatial Distribution and Trend of Dust Mass Density in West Asia and Its Relationship with Climate Variables	411
Sh. Katorani, M. Ahmadi, A. Dadashi-Roudbari	