

Aspecte privind modelarea unor procese din sol

Cuprins

Rezumat.....	3
Capitolul I - Introducere și obiective	4
Capitolul al II-lea – Cunoștințe actuale în domeniu	5
2.1. Procesele din sol.....	5
2.1.1. Ciclul carbonului	6
2.1.2 Ciclul azotului	7
2.1.3 Ciclul fosforului.....	11
2.1.4 Degradarea calității apelor	12
2.1.5 Coloizii solului	13
2.2 Modelarea și modelele existente	14
2.2.1 Modelele existente	15
Capitolul al III-lea – Descrierea Modelului.....	23
3.1 Descrierea Mohid Land	23
3.2 Definierea proceselor simulate	27
3.2.1 Modulul PHREEQC – Interacțiunea dintre NH_4^+ , Na^+ și sol.....	30
3.2.2 Modulul pentru creșterea sorgului	31
3.2.3 Modulul SedimentQuality	32
3.3 Implementarea modelului – Simulări cu MOHID Land.....	36
Capitolul al IV-lea - Rezultate și discuții	37
4.1 Concentrațiile azotului (NH_4^+ și NO_3^-).....	37
4.2 Concentrația de săruri	40
Concluzii.....	43
Bibliografie	45
Anexe	47

Rezumat

Solul este partea superioară a litosferei terestre, care a rezultat în urma alterării rocii de bază sub influența factorilor climatici și biologici. Acesta este de o importanță vitală, fără de care nu ar exista viață pe Pământ în forma pe care noi cunoaștem astăzi.

Solul este un mediu și un suport pentru plante și animale, ce furnizează substanțele nutritive necesare și asigură apa necesară. Nutrienții sunt într-o transformare permanentă. Ei sunt utilizați de plante și apoi trimiși înapoi în sol, după procese de descompunere. Intervenția umană în natură prin agricultură, în principal, a condus la pierderea proprietăților inițiale ale solului și o pierdere constantă de substanțe nutritive din sol. Pentru a compensa aceste pierderi și pentru a asigura nutrienții necesari pentru creșterea plantelor, omul a început să utilizeze îngrășămintele.

Ignorarea nevoilor plantelor, ale proprietăților solului, a ciclului nutrienților și a importanței microorganismelor din sol a dus la poluare și dezechilibre ecologice grave.

Scopul acestei lucrări este de a analiza și modela procesele principale ale solului, legate de ciclul carbonului, azotului și fosforului, cum ar fi mineralizarea materiei organice, nitrificarea, denitrificarea, creșterea microorganismelor, schimbul de cationi și anioni.

Lucrarea explică pentru început câteva chestiuni legate de carbon, azot și fosfor și importanța acestora în ciclul de viață al plantelor de cultură. Cunoașterea detaliată a tuturor proceselor din sol are un rol primordial în realizarea simulărilor cu ajutorul modelelor computerizate.

În lucrarea de față am încercat de asemenea să explicăm câteva noțiuni despre modelare, modelele existente și scopul acestora. Se detaliază mai apoi trei dintre aceste modele utilizate frecvent în domeniul cercetării și anume RZWQM, SWAT și MOHID Studio. După alegerea utilizării modelului MOHID pentru realizarea simulărilor, am realizat o descriere a acestui model și a modulelor utilizate pentru obținerea rezultatelor.

În ultimul capitol sunt prezentate rezultatele obținute și comentarii ale acestor rezultate.

Capitolul I - Introducere și obiective

Solul este definit ca stratul superior al scoarței terestre. Acesta este format din particule minerale, materie organică, apă, aer și organisme vii. Acesta este de fapt un mediu de viață extrem de complex și variabil. Interfață între pământ, aer și apă, solul este o resursă neregenerabilă care îndeplinește mai multe funcții vitale: producția de alimente și alte tipuri de biomasă, depozitare, filtrare și transformarea multor substanțe, inclusiv apă, carbon, azot. Solul are rolul de habitat și fond genetic, servește ca platformă pentru activitățile umane, peisaj și patrimoniu și acționează ca furnizor de materii prime. Aceste funcții trebuie protejate datorită importanței lor socio-economice, precum și de mediu.

Ciclul nutrienților reprezintă schimbul de elemente nutritive între partea vie și cea minerală a ecosistemului. Două procese generale sunt implicate: de imobilizare și de mineralizare. Acest ciclu conservă nutrienții necesari plantelor, ceea ce reprezintă utilizarea repetată a acestora. Efectul net este de productivitate mai mare decât în cazul ecosistemelor în care ciclul nutrienților nu apare. (Foth, 1984)

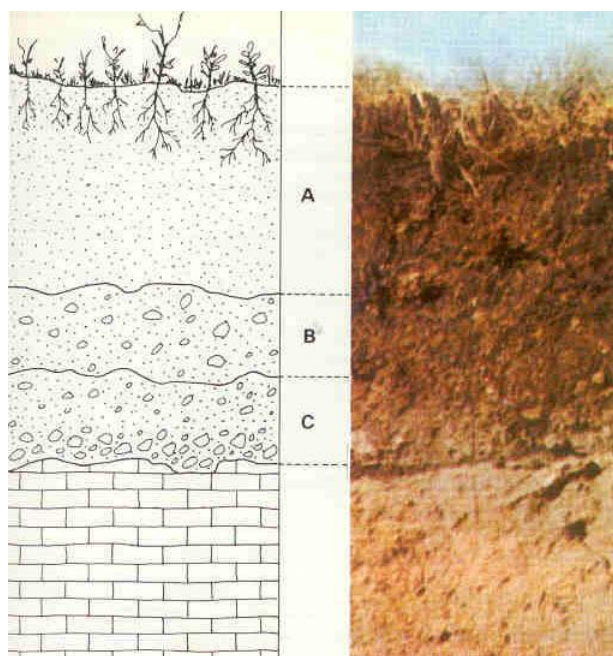


Fig 1 – Profilul solului

Organismele vii și transformările pe care acestea le îndeplinesc au un efect profund asupra capacității solului de a furniza alimente și fibre pentru o populație mondială în expansiune. Organismele din sol au, de asemenea, influențe diverse asupra calității aerului și a

apei. De o importanță capitală este ciclul carbonului (C), azotului (N), fosforului (P), sulfului (S), precum și cationii microelementelor (B, Cu, Fe, Mn, Zn și Mo). O înțelegere a diferitelor cicluri și a interacțiunilor lor este esențială pentru utilizarea inteligentă a solului ca suport pentru creșterea plantelor, pentru utilizarea rațională a îngrășămintelor naturale și sintetice, pentru eliminarea depunerii deșeurilor pe sol, precum și pentru prevenirea poluării solului, a aerului și a apei. Întrucât ciclurile biochimice constituie cheia de salvare a planetei, informațiile referitoare la funcționarea lor în soluri au o aplicare directă și pentru alte ecosisteme.

Nutrienții absorbiți de plante din sol, potrivit lui Wild, își au originea, în condiții naturale din alterarea rocilor și din atmosferă. Sursele atmosferice, din care provine cea mai mare parte a azotului și sulfului, includ precipitațiile, diferite gaze (amoniac, azot, oxizi de sulf etc.) și aerosoli. Alterarea rocilor eliberează calciu, magneziu, fosfor, potasiu, sodiu și microelemente. (A. Wild, 2001)

O trăsătură comună a ciclurilor biochimice este aceea că microorganismele sunt agenți cheie ai transformărilor; unele microorganisme au capacități ce nu sunt întâlnite la alte forme de viață. Pe măsură ce reziduurile plantelor se descompun în sol, N, P, S și cationii micronutrienților pot să apară în forme accesibile plantelor; parțial sunt asimilate în celulele microbiene. Cu timpul N, P și S sunt stabiliți prin transformarea în forme organice recalcitrante și prin interacțiunea cu componentele anorganice ale solului. Pierderile de nutrienți apar datorită eroziunii, scurgerilor și datorită volatilizării în cazul N și S. Deși procese diferite sunt operaționale pentru cicluri specifice, cele mai multe cicluri au și aspecte comune, cum ar fi mineralizarea și imobilizarea N, P și S. (Stevenson și Cole, 1999)

Capitolul al II-lea – Cunoștințe actuale în domeniu

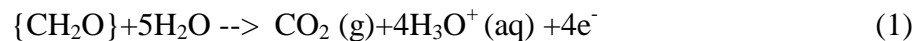
2.1. Procesele din sol

În cele ce urmează vor fi prezentate detaliat cele mai importante cicluri și procese ale solului cum ar fi ciclul carbonului, azotului, fosforului și coloizii solului.

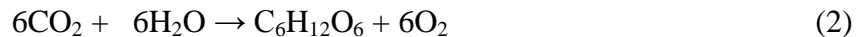
2.1.1. Ciclul carbonului

Ciclul carbonului este unul dintre cele mai importante cicluri din natura deoarece acesta determină formele de viață și interacțiunile între acestea în mediul global. Specii importante de carbon organic și anorganic pot fi găsite în apă, uscat și în aer. Toate componentele organice și toate speciile de carbon anorganic se încadrează în tabloul general prin sinteză, transformare și/ori descompunere. În mediul terestru sunt trei surse majore de carbon. Din punct de vedere al cantității cea mai mare sursă se află în rocile carbonice, calcar și dolomite. A doua sursă majoră este cea a depozitelor îngropate sub forma combustibililor fosili în toate cele trei faze: solidă – cărbune, lichidă – petrol și sub formă de gaze naturale. Al treilea rezervor terestru de carbon este materialul organic în diferite stadii de modificare chimică, pe sau în sol.

Un proces în ciclul carbonului care este controlat aproape exclusiv de activitatea microbiană este descompunerea biomasei. În acest context, termenul de biomasă se referă la plantele moarte și materialul microbial. Biomasa este compusă în mare măsură din carbohidrați, în special, celuloză și compuși aferenți. Descompunerea este un proces de oxidare și este exprimată într-o formă simplă ca:

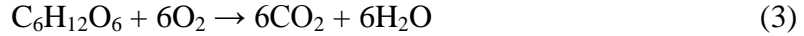


Autotrofele sunt organisme care își produc propriile componente organice utilizând dioxidul de carbon din aerul sau apa în care trăiesc. Pentru a face asta, acestea necesită o sursă exterioară de energie. Aproape toate autotrofele utilizează radiația solară pentru a face asta, iar acest proces de producție este numit fotosinteză. Un număr redus de autotrofe utilizează sursele de energie chimică în procesul numit chemosinteză. Cele mai importante autotrofe pentru ciclul carbonului sunt pădurile, pe uscat și fitoplanctonul în oceanele Pământului. Fotosinteza urmărește reacția:



Carbonul este transferat prin biosferă pe măsură ce heterotrofele se hrănesc cu alte organisme sau părți din acestea (ex. fructele). Aceasta include absorbția materiei organice moarte (detritus) de către fungi și bacterii pentru fermentație sau descompunere.

Cea mai mare parte a carbonului părăsește biosfera prin procesul de respirație. Atunci când oxigenul este prezent, apare respirația aerobă, aceasta eliberează dioxid de carbon în mediul înconjurător, urmând următoarea reacție:



În caz contrar, apare respirația anaerobică și se eliberează metan în mediul înconjurător, ceea ce într-un final, face ca acesta să ajungă în atmosferă sau hidrosferă. (vanLoon Duffz, 2004)

2.1.2 Ciclul azotului

Azotul este un nutrient esențial plantelor. Poate fi găsit în primul rând în forme organice în sol și se deplasează în sol și plante în mare parte în formă anionică. Foarte mulți bani și un efort foarte mare au fost și sunt cheltuiți pe administrarea azotului, mai mult decât pe oricare alt element mineral. Toate acestea pentru un motiv întemeiat: ecosistemele globale sunt influențate mai mult de deficiențele sau excesele azotului decât al oricărui alt element esențial.

Pe măsură ce se deplasează prin ciclul azotului, un atom de azot poate să apară în mai multe forme chimice, fiecare cu proprietățile sale, comportament și consecințe pentru ecosistem. Ciclul explică de ce vegetația poate continua să extragă azot din sol la nesfârșit fără să lase solul sărac în acest element nutritiv. Biosfera nu rămâne fără azot deoarece folosește același azot la nesfârșit.

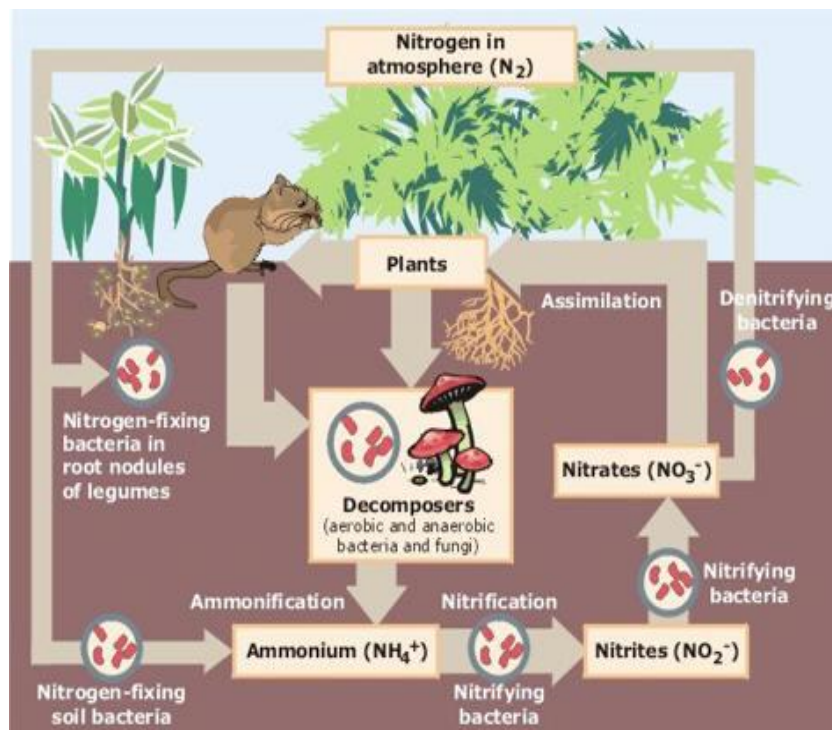
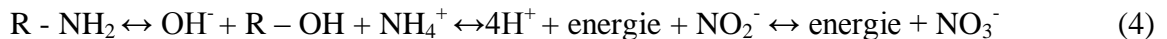


Fig 2 – Ciclul Azotului

2.1.2.1 Imobilizarea și mineralizarea

Cea mai mare parte a azotului din sol se găsește în compuși organici care-l protejează împotriva spălării dar îl face nedisponibil plantelor. O mare parte din acest azot se găsește în grupuri aminice ($R-NH_2$), în mare măsură în proteine sau ca parte a compușilor humici. Când microorganismele solului atacă acești compuși, se formează compuși aminici simpli. Apoi grupările aminice sunt hidrolizate și azotul este eliberat sub formă de ioni de amoniu (NH_4^+), ce pot fi oxidați la forma de nitrat. Acest proces enzimatic numit mineralizare poate fi indicat după cum urmează, utilizând un compus aminic ($R-NH_2$), ca un exemplu de sursă organică de azot.



Potrivit lui Brady, multe studii au arătat ca doar 1,5 – 3,5% din azotul organic din sol este mineralizat anual. Chiar și așa, această rata de mineralizare asigură suficient azot mineral pentru creșterea normală a vegetației naturale în majoritatea solurilor cu excepția celor cu un conținut redus de materie organică, cum ar fi solurile din deșert și zonele nisipoase. Mai mult, studiile izotopilor indicatori în terenurile agricole care au fost amendate cu fertilizatori sintetici de azot arată că mineralizarea azotului din sol constituie o mare parte din azotul absorbit de culturi. Dacă conținutul de materie organică din sol este cunoscut, se poate face o aproximare a cantității de azot ce ar putea fi eliberată prin mineralizare într-un sezon de vegetație normal.

Imobilizarea este opusul mineralizării, prin conversia ionilor anorganici (NO_3^- și NH_4^+) în forme organice. Imobilizarea se poate realiza atât prin procese biologice cât și nonbiologice, acesta din urmă fiind de o importanță considerabilă în solurile forestiere. Totuși procesele biologice, ca descompunerea reziduurilor organice carbonice de către microorganismele din sol, pot solicita azot mai mult decât este conținut în reziduuri în sine. Microorganismele încorporează apoi, ioni de azot mineral azot în componentele lor celulare, ca proteinele, lăsând soluția solului lipsită de ioni de NO_3^- și NH_4^+ . Atunci când organismele mor, o parte din azotul organic din celule poate fi transformat în forme care alcătuiesc complexul de humus, iar restul poate fi eliberat ca ioni de NO_3^- și NH_4^+ .

Mineralizarea și imobilizarea apar simultan în sol, indiferent dacă efectul net este o creștere sau o scădere a azotului mineral disponibil depinzând în primul rând de raportul carbon azot în reziduurile organice în curs de descompunere. (Brady, 1999)

2.1.2.2 Nitrificarea

Transformarea amoniului în nitrat este realizată în primul rând de bacteriile ce trăiesc în sol și alte bacteriile nitrificatoare. Primul stadiu al nitrificării, oxidarea amoniului (NH_4^+), este realizată de bacteria din specia *Nitrosomonas*, acestea transformă amoniul în nitriți (NO_2^-). Alte specii de bacterii, cum ar fi *Nitrobacteriile*, sunt responsabile pentru oxidarea nitriților în nitrați (NO_3^-). Este important ca nitriții să fie transformați în nitrați deoarece acumularea nitriților este toxică pentru plante. (Smil, 2000)

2.1.2.3 Denitrificarea

Denitrificarea este reducerea nitraților înapoi în azot gazos inert (N_2), terminând ciclul azotului. Acest proces este realizat de specii de bacterii ca *Pseudomonas* și *Clostridium* în condiții anaerobice. Acestea utilizează azotul ca acceptor de electroni în locul oxigenului în timpul respirației. Aceste bacterii facultativ anaerobice pot trăi de asemenea în condiții aerobice

2.1.2.4 Reacții nonbiologice care afectează ciclul intern al azotului

Nu toate transformările din sol sunt mediate de microorganisme; unele reacții sunt chimice prin natura lor. Aceste reacții nonbiologice joacă un rol proeminent în ciclul intern al azotului în soluri. Reacțiile chimice ale formelor anorganice ale azotului sunt de trei mari tipuri:

1. Fixarea NH_4^+ pe suprafețele interlamelare ale argilei minerale
2. Fixarea NH_3 de către fracțiunea organică a solului, ceea ce suplimentează imobilizarea biologică prin care azotul fixat nu este disponibil imediat plantelor sau microorganismelor
3. Reacția NO_2^- cu constituenți organici, incluzând aici acizii humici și fulvici. O parte din NO_2^- este convertit în forme organice iar o parte se pierde din sol prin gaze ce conțin azot

Soarta formelor anorganice de azot în sol, inclusiv absorbția de către plante, este influențată de magnitudinea acestor procese, care variază de la un sol la altul și de la o cultură la alta. (Stevenson, Cole, 1999)

2.1.2.5 Pierderi de azot din sol

Dintre toți nutrienții necesari pentru creșterea plantelor, N este de departe cel mai mobil și cel mai probabil a fi pierdut prin procese fizice, chimice și/sau biologice din sistemul sol-

plantă. Chiar și în cele mai bune circumstanțe, nu mai mult de două-treimi a azotului adăugat ca fertilizant poate fi luat în considerare pentru a fi folosit de plante sau recuperat din sol la sfârșitul sezonului de vegetație; pierderi de până la jumătate din cantitatea aplicată nu sunt neobișnuite. Numeroase încercări au fost făcute pentru a înțelege recuperările reduse și este știut că formele disponibile de azot mineral, fie adăugate ca fertilizant sau produse prin descompunerea materiei organice sau a deșeurilor aplicate pe sol, nu vor rămâne prea mult timp în majoritatea solurilor. Ca regulă general, pierderile de azot din orice sol dat apar în mai multe forme, de exemplu o combinație între levigare și denitrificare pentru solurile cu textură grosieră a zonelor umede și semi-umede. (Stevenson, Cole 1999)

Levigarea

În contrast cu ionii de amoniu care poartă o sarcină pozitivă, ionii de nitrat care au o sarcină negativă nu sunt adsorbiți de coloizii încărcăți negativ ce domină majoritatea solurilor. De aceea ionii de nitrat se mișcă liber, descendent, cu apa ce drenează solul și sunt astfel ușor spălați din sol. Pierderile, în această manieră, de azot sunt de interes din două motive de bază: o astfel de pierdere reprezintă o sărăcire a ecosistemului, indiferent dacă recoltele cultivate sunt crescute sau nu și levigarea nitraților cauzează probleme serioase de mediu. (Brady, 1999)

2.1.2.6 Impactul asupra mediului

Problemele de mediu cauzate de azot sunt în general asociate cu mișcarea nitraților prin apele de drenaj până în apele subterane. Pot ajunge până la fântâni sau în apele de suprafață, cum ar fi râuri, lacuri și estuare. Nitratul poate contamina apa potabilă și poate cauza eutrofizarea și problemele asociate cu aceasta ce pot pune în pericol viața peștilor și a altor specii acvatice.

Cantitatea de nitrat ajunsă în apele de drenaj depinde de viteza de percolare a apei prin sol și de concentrația de nitrați în aceste ape de drenaj. Precipitațiile și normele de irigare, împreună cu textura și structura solului, influențează gradul de levigare. Levigarea poate fi accentuată și de utilizarea sistemelor de lucrare pentru conservarea solului, ce duc la creșterea infiltrării apelor și prin aceasta la creșterea levigării și concomitent a pierderilor de nitrați.

Pierderi importante pot să apară din sistemul agricol în care intrările de azot sunt de regulă în exces față de consumul plantelor și recoltelor. Fertilizarea cu azot depășește ceea ce plantele sunt capabile să utilizeze, și poate fi o cauză majoră a percolării excesive de nitrat.

Gestionarea inefficientă a gunoiului de grajd de la facilitățile zootehnice, concentrate de producție este un alt caz comun de contaminare cu nitrați a apelor subterane și de suprafață. Atunci când acesta se adaugă aplicării în exces de fertilizanți de azot, gunoiul de grajd poate asigura acest element în cantități mult mai mari decât necesarul de consum al plantelor ceea ce determină poluarea apei și atmosferei.

2.1.3 Ciclul fosforului

Ciclul fosforului în sol este un sistem dinamic ce implică solul, plantele și microorganismele. Procesele de bază cuprind absorbția fosforului din sol de către plante, reciclarea prin refolosirea reziduurilor de la plante și animale, reacțiile de fixare la suprafața argilei și oxizilor, solubilizarea și formarea de fosfați minerali prin reacții chimice și prin activitatea microorganismelor. În sistemul natural, în esență tot fosforul utilizat de plante se reîntoarce în sol ca reziduu al plantelor și animalelor; în sistem arabil, o parte din fosfor este îndepărtat la recoltare și doar o parte se reîntoarce în sol. Cele mai mari pierderi de fosfor din sol apar prin eroziune; pierderile datorate levigării sunt reduse. (Stevenson, 1999)

În majoritatea sectoarelor agriculturii industrializate, fermierii aplică în mod curent suficient fosfor sub formă de reziduuri, gunoi de grajd și fertilizanți pentru a întâmpina nevoile plantei. Scurgerile de suprafață, levigarea și eroziunea pot transporta o parte din fosfor în cursurile de apă, lacuri, iazuri și rezervoare, declanșând procesul de eutrofizare. Algele și plantele acvatice nedorite blochează căile navigabile,ucid peștii, răsturnând echilibrul ecologic și lăsând apa improprie pentru utilizarea în scop recreațional și potabil. În asemenea zone, remediile utilizate în trecut pentru deficiența de fosfor au cauzat degradarea mediului, care ar putea fi mai grave decât problemele inițiale. Este foarte important pentru societate ca cei care gestionează resursele să învețe cum să se descurce atât cu deficiența cât și cu excesul de fosfor în sol.

2.1.3.1 Rolul fosforului în nutriția plantei

Nici plantele nici animalele nu pot crește fără fosfor. Acesta este o componentă esențială a compusului organic adesea numit moneda energetică a celulei vii: adenzin trifosfat (ATP). Sintetizat atât prin respirație cât și prin fotosinteză, ATP conține un grup fosfatic energetic ridicat care poate conduce cea mai mare parte a energiei ce necesită procese biochimice. Fosforul este o componentă esențială a acidului dezoxiribonucleic (ADN), locul moștenirii genetice, și al

acidului ribonucleic (ARN), care conduce sinteza proteinelor atât la plante cât și la animale. Fosfolipidele, ce joacă un rol esențial în membranele celulare, sunt o altă clasă de compuși ce conțin fosfor de o importanță universală.

2.1.3.2 Efectele fosforului asupra calității mediului

Spre deosebire de unii compuși ce conțin azot, produși în timpul ciclului azotului, fosforul ce este ajuns în sistemul acvatic din sol nu este toxic pentru pești, masa vie și oameni. Oricum, prea mult sau prea puțin fosfor poate avea efecte negative severe și răspândite asupra calității mediului. Principalele probleme de mediu legate de fosforul din sol sunt degradarea terenurilor agricole cauzate de prezența în cantități reduse a fosforului și accelerarea eutrofizării cauzată de prea mult fosfor. Ambele probleme sunt legate de rolul fosforului ca nutrient pentru plante.

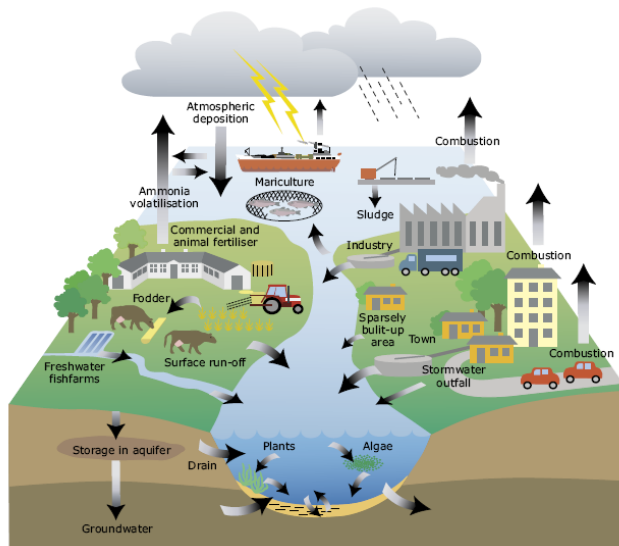


Fig 3 – Surse ale eutrofizării

2.1.4 Degradarea calității apelor

Eutrofizarea accelerată este cauzată de fosforul ce intră în apele curgătoare atât din surse punctuale cât și din surse difuze. Sursele punctuale, cum ar fi scurgerile de la stațiile de tratare a apelor uzate, industrie, sunt relativ ușor de identificat, reglementat și curățat. În ultimii cațiva zeci de ani multe țări industrializate au făcut progrese în reducerea încărcării cu fosfor din surse punctuale. Sursele difuze, în contrast cu celelalte, sunt dificil de identificat și controlat. Aceste surse de fosfor sunt în principal apele de scurgere și sedimentele erodate din solurile aflate pe tot

cuprinsul bazinului. Aceste surse difuze de fosfor sunt acum principala cauză a eutrofizării în multe regiuni. (Brady, 1999)

2.1.5 Coloizii solului

Coloizii solului sunt cele mai mici particule din sol. Aceste particule nu sunt doar fragmente foarte mici de rocă și materie organică. Sunt de asemenea materiale foarte reactive cu suprafață încărcată electric. Coloizii sunt cei care permit solului să slujească ca cel mai mare reactor chimic electrostatic al naturii.

Una din cele mai importante reacții care apare în sol este schimbul de ioni încărcăți pozitiv și negativ (cationi și anioni) dintre soluția solului și suprafața coloizilor solului. Fiecare particulă minusculă de coloid poartă o mulțime de ioni atrași de încărcarea electrostatică de pe suprafața sa. Ionii sunt ținuți suficient de strâns legați de coloizii solului astfel încât aceștia nu se pot pierde în apele de drenaj, dar în același timp, destul de liberi cât să permită rădăcinilor plantei să aibă acces la nutrienți. În alte cazuri, ionii adsorbiți sunt legați mai strâns astfel încât aceștia nu mai sunt disponibili plantelor, reacțiilor cu soluția solului sau pierderea prin spălare în mediul înconjurător. În plus față de ionii nutrienți ai plantelor, coloizii solului formează legături cu moleculele de apă, biomoleculele, virușii, metalele toxice, pesticide și o serie de alte minerale și substanțe organice. Prin urmare, coloizi solului influențează foarte mult aproape toate funcțiile ecosistemului solului. (Brady, 1999)

2.1.5.1 Adsorbția cationilor și anionilor

De o importanță deosebită este atracția ionilor încărcăți pozitiv (cationi) de suprafața coloizilor solului încărcată negativ. Fiecare particulă coloidală atrage sute de ioni de Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , H^+ și Na^+ și un număr mai mic de alți cationi. Cationii există în solurile umede în formă hidratată, acești cationi oscilează în mulțime la suprafața coloidului, ținuți acolo de atracția electrostatică de încărcarea negativă ale coloidului. Adesea, un cation se rupe de mulțime și iese din soluția solului. Când se întâmplă acest lucru, un alt cation, încărcat egal se va muta simultan din soluția solului și îi va lua locul. Mulțimea de cationi aflată în apropierea suprafeței coloidale se spune că este adsorbită pe suprafața coloidului. Deoarece acești cationi își pot schimba locul cu cationii care se mișcă liber în soluția solului, termenul de ioni schimbabili este utilizat de asemenea referitor la ionii aflați în stare de adsorbție.

2.2 Modelarea și modelele existente

Modelarea este o încercare de descriere a aspectelor dinamice a ciclului solului în termeni matematici. Majoritatea modelelor sunt modele de simulare, acestea încercând să prognozeze comportarea sistemului sau performanța acestuia fără a analiza de fapt sistemul fizic sau prototipurile sale. Modelele matematice, pe de altă parte, utilizează date empirice și observaționale pentru a furniza valori cantitative pentru câștiguri, pierderi, transferul nutrienților, precum și cantitatea de nutrienți conținută într-una sau mai multe rezervoare ca funcție de timp. Modelele pot fi locale, regionale sau globale ca sferă de aplicare.

Modelele matematice sunt de trei mari tipuri:

1. Stohastice: bazate pe presupunerea că procesele ce sunt modelate se supun legilor probabilității. În aceste modele variabilele de intrare și parametrii sunt mărimi aleatoare, reprezentate prin funcții de distribuție de probabilități. Rezultatele sunt, de asemenea, caracterizate de o funcție de distribuție. Modelele stohastice non-mecaniciste fac apel la o funcție de transfer care transformă semnalul de intrare într-un semnal de ieșire ținând seama, într-un mod global, de totalitatea proceselor care se desfășoară în sistem. Modelele stohastice mecaniciste iau în considerație variabilitatea spațială a datelor de intrare, luându-se drept funcții de distribuție de probabilități. Aceste date sunt introduse în modelul mecanicist. Introducând un număr mare de astfel de date se obține o lege de distribuție a variabilelor de ieșire.
2. Empirice: bazate pe date observaționale. Procesele de intrare și ieșire sunt exprimate în termeni de ecuație de regresie din datele derivate din sol. Acestea stabilesc o relație între o caracteristică necunoscută a solului și alte proprietăți ale acestuia fără să ia în considerare mecanismele fundamentale. Cele mai comune sunt modelele regresive care reprezintă corelații simple sau multiple între un parametru necunoscut și celelalte caracteristici ale solului (funcții de pedotransfer)

3. Mecanice: bazate pe legi fizice, chimice și biologice foarte bine definite, care descriu diverse procese. Acestea descriu procesele la scară macroscopică prin ecuații cu derivate parțiale. Aceste ecuații sunt deduse din legile fizice ce guvernează procesele de transfer (Darcy, Fick, Fourier, Legea de continuitate). Astfel de modele introduc un număr mare de parametri și se rezolvă în general, prin metode numerice și trebuie să fie verificate prin încercări experimentale. Numărul mare de parametri necesari limitează uneori folosirea modelelor în condițiile de teren.

Scopul principal al modelării este de a furniza o metodă de determinare a evoluției azotului fertilizant în sol sub un anumit set de condiții. Aprecieri asupra adsorbției de către plante sau a pierderilor de NO_3^- prin levigare sau denitrificare implică luarea în considerare a multor surse și ieșiri ale azotului și de asemenea traiectoriile de curgere atât ale NO_3^- cât și ale apei.

Absența datelor de încredere pentru modelare este un obstacol major în cele mai multe studii privind modelarea. Majoritatea proceselor sunt tranzitorii în natură; unele apar simultan. Unele surse și fluxuri pot fi evaluate cu un grad de acuratețe rezonabil, în timp ce altele nu pot.

2.2.1 Modelele existente

Modelul de transport hidrologic este un model matematic utilizat pentru a simula râuri sau torenți și pentru a calcula parametri privind calitatea apei. Aceste modele au început să fie utilizate în anii '60 și '70 când cererea de prognoze numerice pentru calitatea apei a fost antrenată de legislația de mediu și în același timp a fost răspândit accesul la calculatoare suficient de puternice. Multe din modelele originale au fost dezvoltate în Statele Unite și în Marea Britanie, astăzi însă aceste modele sunt îmbunătățite și utilizate în întreaga lume.

Sunt zeci de modele diferite de transport care pot fi grupate în general în funcție de poluantul abordat, complexitatea surselor de poluare, dacă modelul este fix sau dinamic și perioada de timp modelată. Un alt scop important este dacă modelul este distribuit (capabil să prognozeze mai multe puncte pe cursul râului) sau constant. Într-un model de bază de exemplu, doar un singur poluant poate fi abordat de la un simplu punct de descărcare în apele receptoare. În modelele cele mai complexe, pot fi adăugate diferite surse de intrare de la suprafața de scurgere, pot fi tratate o gamă largă de substanțe chimice și sedimente într-un mediu dinamic ce include stratificarea verticală a râului și interacțiunea poluanților cu mediul biotic din apa

curgătoare. În plus, pot fi incluse și apele subterane ale bazinului. Modelul este numit *model bazat fizic* dacă parametrii săi pot fi măsurati în teren.

Adesea, modelele au module separate pentru aborda pași individuali în procesul de simulare. Modulul cel mai des întâlnit este subrutina de calcul a scurgerilor de suprafață, permițând variații în tipul de folosință a terenului, topografie, tipul de sol, tipul de acoperire cu vegetație, precipitații și a practicilor de gestionare a terenurilor. Conceptul de modelare hidrologică poate fi extins și către alte medii cum ar fi oceanele, dar cel mai adesea se referă la bazinul unui râu.

2.2.1.1 Modele fizice

Modelele bazate fizic (cunoscute uneori ca deterministe, comprehensive sau modele bazate pe procese) încearcă să reprezinte procesele fizice observate în lumea reală. De obicei, aceste modele conțin reprezentări ale curgerilor de suprafață, curgerile subterane, evapotranspirația și curgerile pe canal, dar pot fi mult mai complicate. Unul din primele modele care a integrat mai multe submodele pentru hidrologia chimică a bazinului a fost Stanford Watershed Model (SWM). SWMM (Storm Water Management Model), HSPF (Hydrological Simulation Program - FORTRAN) și multe altele sunt succesoarele acestui prim model.

În Europa, modelul comprehensiv preferat este Système Hydrologique Européen (SHE), care a fost urmat de MIKE SHE și SHETRAN. MIKE SHE este un model spațial distribut, bazat fizic utilizat pentru bazine hidrografice ce simulează curgerea apei și transportul sedimentelor. Procesele de curgere și transport sunt reprezentate fie de reprezentări finite ale ecuațiilor diferențiale fie de ecuații derivate empirice. Exemple de ecuații utilizate: formalismul Penman-Monteith, ecuația Saint-Venant, ecuația Richard, Legea lui Darcy, ecuația de conservare a maselor, ecuația de continuitate.

Acest model poate analiza efectele pe care diferitele utilizări ale terenului și schimbările climatice le pot avea asupra calității apelor din cursurile de apă, luând în considerare interacțiunea cu apele subterane.

În lume, au fost dezvoltate numeroase modele de bazin printre care amintim: RORB (Australia), Xinanjiang (China), ARNO (Italia), Tank model (Japonia), TOPMODEL (Europa), UBC (Canada) and HBV (Scandinavia), MOHID Land (Portugalia). Nu toate aceste modele au însă o componentă chimică. În general vorbind, SWM, SHE și Topmodel tratează cel mai

cuprinzător chimia cursului de apă și au evoluat pentru a se acomoda cu noile surse de date cum ar fi datele GIS și cele din teledetecție.

Cele mai populare modele de simulare pentru ciclul solului (Hydrus, MODFLOW, RZWQM, MACRO) au fost apărut majoritatea în anii '90. Cu toate acestea, dezvoltarea a fost inițiată mult mai devreme, în momentul în care capacitatea de calcul era neglijabilă în comparație cu cea actuală. Din acest motiv, aceste modele au fost orientate spre aplicații specifice.

Modelul MODFLOW este cunoscut mai ales în rândul celor interesați de modelarea acviferelor (McDonald, 1988). În acest model partea nesaturată a solului este aproximată printr-un strat poros omogen prin care apa curge superficial înainte de a ajunge în acvifer. Modelul RZWQM (Root Zone Water Quality Model) utilizat în agricultură, are ca principal obiectiv simularea zonei nesaturate, acolo unde sunt și rădăcinile plantelor (DeCoursey et al., 1992). Pentru acest model, nivelul apei subterane este condiția limită inferioară. Cameira (1999) a utilizat acest model de transport al soluțiilor spre suprafața pânzei freatice.

Modelul Hydrus este un model utilizat de asemenea pentru zonele nesaturate. Este mai puțin utilizat în aplicații legate de agricultură decât RZWQM dar este mai răspândit în rândul comunității științifice ce studiază solurile. Aceasta a contribuit la apariția unui număr important de software-uri complementare și un număr important de publicații științifice ce o susțin.

Modelul MACRO se adresează problemei infiltrațiilor prin macropori. Acest model consideră explicit curgerea în mediul poros alcătuit din micropori și macropori în curgere gravitațională (Jarvis et al., 1994). Această abordare, deși este mai realistă, schimbă abordările tradiționale pentru această problemă. Utilizarea acesteia necesită un tip specific de proprietăți hidraulice și de aceea necesită laboratoare specializate implicate în determinarea parametrilor modelului. Aceste modele au în comun faptul că au fost dezvoltate de grupuri cu tradiție în respectivele domenii de aplicație. Modelul MOHID apare astfel ca rezultat al activității unui grup cu tradiție în domeniul modelării simulărilor curgerii apelor de suprafață. (R. Neves, P. Chambel-Leitão, 2000)

2.2.1.2 Modelele stohastice

Aceste modele bazate pe date funcționează ca o cutie neagră, utilizând concepte matematice și statistice pentru a lega o anumită intrare (de exemplu precipitațiile), de rezultatele modelului (de exemplu scurgerile). Tehnicile utilizate cel mai adesea sunt regresia, funcțiile de

transfer, rețelele neurale și identificarea sistemului. Aceste modele sunt cunoscute ca modele hidrologice stohastice. Modelele bazate pe date au fost utilizate în hidrologie pentru a simula relația ploaie-scurgere, reprezentând impactul umidității anterioare și realizând un control în timp real asupra sistemului.

2.2.1.3 RZWQM – Root Zone Water Quality Model

RZWQM este un model de sisteme agricole dezvoltat în ultimii 15 ani de USDA-ARS (Departamentul de agricultură SUA) Great Plains System Research Unit și câțiva cercetători. RZWQM este o unealtă a cercetării agricole, de gestiune a evaluărilor de mediu și de transfer al tehnologiei.

Componentele RZWQM sunt:

- Mișcarea apei
- Transportul pesticidelor
- Evapotranspirația
- Drenaj subteran
- Materie organică/ ciclul azotului
- Creșterea plantei
- Management agricol

Îmbunătățiri:

- Efectul arăturii asupra proprietăților hidraulice
- Gestiunea gunoiului de grajd
- Răspunsul randamentului culturii la stresul cauzat de apă
- Relația dintre rezistența coronamentului și indicele de arie al frunzei

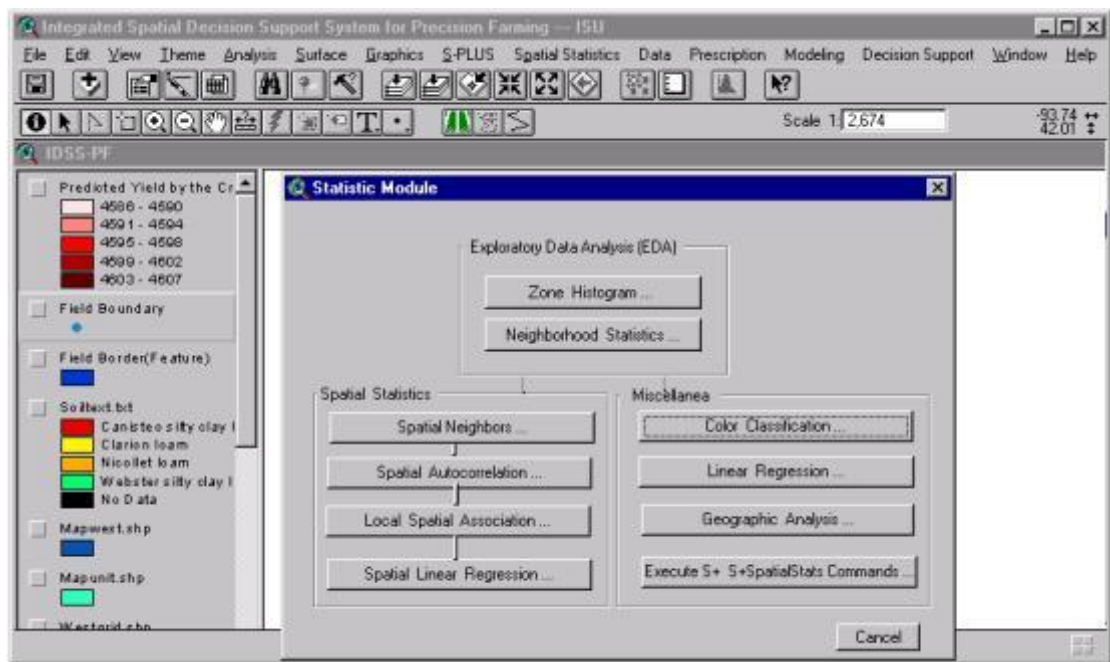


Fig 4 – Interfață RZWQM

RZWQM este alcătuit din 6 subsisteme sau procese care reprezintă un sistem agricol complet.

Acest program este un model ce integrează procese fizice, chimice și biologice ce simulează creșterea plantelor și mișcarea apei, a nutrienților și a pesticidelor pe deasupra și prin zona rădăcinilor plantei ca zonă reprezentativă pentru sistem agricol de producție.

RZWQM este un model unidimensional, proiectat să simuleze condițiile pe o arie unitară. Principala zonă avută în vedere este aceea a rădăcinilor culturii, dar modelul poate fi extins și spre zona apelor subterane. Modelul permite simularea unei game largi de practici de gestiune și scenarii.

Sistemul chimic în cadrul matricei solului dispune de o interacțiune completă între transformările nutrienților și echilibrul chimiei solului. Cele două procese ce caracterizează solul sunt pH-ul și starea chimică a solului. Acest rezervor multiplu al carbonului organic formează nucleul transformărilor de nutrienți al sistemului. Populația de microorganisme răspunde aprovizionării surselor de hrană, condițiilor de mediu și constrângerilor chimice.

Echilibrul concentrațiilor chimice al ionilor în soluția solului și în complexul de schimb, este influențat de schimbările umidității solului, a fluctuațiilor de temperatură, arătură și bioîncorporarea reziduurilor de la culturile agricole sau al gunoierului de grajd.

RZWQM estimează sau obține anumiți parametri din tabele de valori implicite dacă utilizatorii săi nu au date suficiente.

Procesele fizice includ un număr de procese de hidrologice interdependente, apa din precipitații sau de irigații ce se infiltrează prin matricea solului sau prin macropori, transferul chimicelor de pe suprafața solului în sistemul de scurgere, transportul chimic în timpul infiltrației, redistribuția apei din sol și a substanțelor chimice după infiltrare, absorbția apei de către plante și evapotranspirația, transportul căldurii și schimbarea temperaturii solului în timpul infiltrației, redistribuției. Transportul a până la 3 tipuri diferite de pesticide, nitrați și alte substanțe solubile în apă, sunt gestionate simultan.

Procesele chimice din sol

Mediul anorganic chimic din sol simulează procesele nutrienților, transportul chimic și procesele pesticidelor inclusiv tamponarea bicarbonatului; dizolvarea și precipitarea carbonatului de calciu, gipsului, și hidroxidului de aluminiu. Starea chimică este caracterizată de pH-ul solului, concentrația de ioni din soluția solului și ionii adsorbiți din complexul de schimb. Simulările de mai sus utilizează ecuații ale echilibrului chimic foarte bine stabilite, ce sunt rezolvate simultan utilizând aproximarea Newton-Raphson. Asocierea ecuațiilor de echilibru în sistem în funcție de pH.

Procesele nutrienților (PN)

Submodelul PN, OMNI, simulează transformările carbonului și azotului în profilul solului. Stabilind nivele inițiale pentru humusul din sol, gunoiul de grajd, reziduurile culturilor, populația microbiană din sol, nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$), amoniu ($\text{NH}_4\text{-N}$) și concentrațiile de uree, modelul calculează volatilizarea, nitrificarea, imobilizarea și denitrificarea azotului. Materia organică din sol este distribuită în 5 bazine de calcul și este descompusă de trei tipuri de populații microbiene. Cele 5 bazine de materie organică include bazinele rapide și cele lente pentru reziduurile culturilor agricole și amendamentele organice și bazinele rapide, intermediare și lente de descompunere a materiei organice.

Carbonul organic în fiecare bazin poate fi transferat în alte bazine având în vedere că CO_2 sau CH_4 sunt asimilate în masa microbiană. Cele trei populații microbiene sunt heterotrofele aerobe, autotrofele și heterotrofele anaerobe. Ratele ecuațiilor de proces pentru fiecare bazin sunt controlate de mărimea populației microbiene, variabilele de mediu ale temperaturii solului,

conținutul de apă, pH, nutrienți și salinitate. Nivelele de nutrienți solubili sunt utilizate pentru a estima absorbția culturii, scurgerile prin zona rădăcinilor și concentrarea în rețeaua de scurgere.

2.2.1.4 SWAT

SWAT este acronimul de la Soil and Water Assessment Tool (Instrumentul de evaluare a solului și al apei), un model la scară pentru bazinul râului, dezvoltat de Dr. Jeff Arnold pentru Departamentul de Agricultură al Statelor Unite - Serviciul de cercetări agricole. SWAT a fost dezvoltat să prezică impactul practicilor de gestiune a terenurilor asupra apei, sedimentele și randamentul agriculturii chimizate într-un bazin foarte complex cu diferite tipuri de sol, utilizări ale terenului și gestionarea condițiilor pe perioade lungi de timp. Pentru a satisface acest obiectiv, modelul este bazat fizic. În schimbul încorporării ecuației de regresie pentru a descrie relația dintre variabilele de intrare și de ieșire, SWAT necesită informații specifice despre vreme, proprietățile solului, topografie, vegetație și practicile de gestiune a terenului ce se întâlnesc în bazin. Procesele fizice asociate cu mișcarea apei, a sedimentelor, creșterea culturii, ciclul nutrienților etc., sunt modelate de SWAT utilizând aceste date de intrare. SWAT este un model de timp continuu, un model cu randament pe termen lung. Modelul nu a fost realizat să simuleze o inundație singulară.

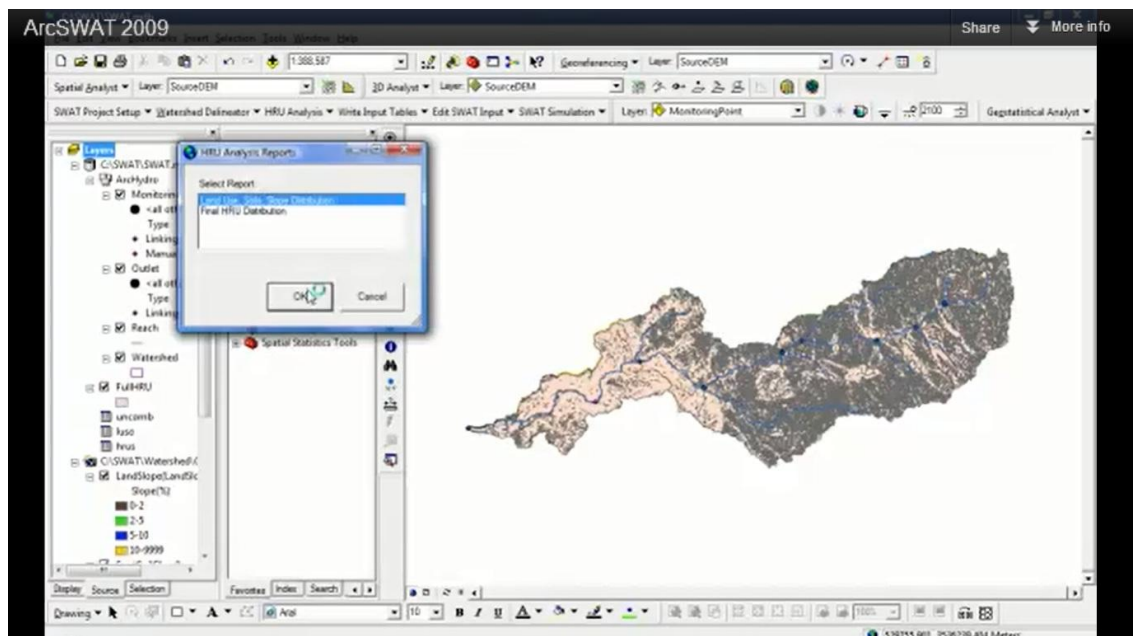


Fig 5 – Interfața ArcSWAT 2009

SWAT permite simularea în bazinul hidrografic a diferite procese fizice. Pentru modelare, bazinul hidrografic poate fi împărțit în subbazine. Utilizarea subbazinelor într-o simulare este benefică atunci când diferite zone ale subbazinului sunt dominate de utilizări ale terenului și soluri suficient de diferite în proprietăți pentru a avea un impact hidrologic. Împărțind bazinul hidrografic în subbazine, utilizatorul este capabil să facă referire la diferite zone ale bazinului hidrografic. Informațiile de intrare pentru fiecare subbazin sunt grupate sau organizate în următoarele categorii: climă, unități hidrologice de răspuns UHR; zone umede, iazuri; ape subterane; canalul principal sau sursa, drenând subbazinele ce sunt cuprinse într-un singur tip de acoperire a terenului, sol și practici de gestiune.

Pentru a anticipa cu acuratețe mișcarea pesticidelor, sedimentelor sau nutrienților, ciclurile hidrologice simulate de model trebuie să fie conform cu ceea ce se întâmplă în bazin. Simularea hidrologiei unui bazin hidrografic poate fi separată în două mari diviziuni. Prima diviziune este faza de teren a ciclului hidrologic ce controlează cantitatea de apă, sedimentele, nutrienții și pesticidele ce sunt încărcări la canalul principal, în fiecare subbazin. A doua diviziune este apa sau faza de dirijare a ciclului hidrologic care poate fi definită ca mișcarea apei, sedimentelor prin rețeaua canalului bazinului hidrografic până la deșeu.

SWAT urmărește mișcarea și transformarea a câtorva forme de azot și fosfor în bazinul hidrografic. În sol, transformarea azotului dintr-o formă în alta este guvernată de ciclul azotului. Transformarea fosforului în sol este controlată de ciclul fosforului. Nutrienții pot fi introduși în canalul principal și transportați în aval prin scurgerile de suprafață și cele de subsuprafață.

Propagarea nutrienților

Transformările nutrienților în cursul de apă sunt controlate de componenta calitativă a apei modelului. Mișcarea în cursul râului bazată pe SWAT a nutrienților este adaptată de la QUAL2E (Brown and Barnwell, 1987). Modelul urmărește nutrienții dizolvați în cursul de apă și nutrienții adsorbiți de sedimente, aceștia din urmă putându-se depune împreună cu sedimentele pe patul canalului de apă.

Complexitatea ciclului azotului și importanța azotului în creșterea plantei au făcut ca acest element să fie subiectul a unui număr mare de cercetări. Ciclul azotului este un sistem dinamic ce include apa, atmosfera și solul. Plantele necesită azot mai mult decât orice alt element esențial cu excepția carbonului, oxigenului și a hidrogenului. Azotul este modelat de SWAT în profilul solului și în acviferul de mică adâncime.

Ciclul azotului în sol

SWAT monitorizează cinci bazine diferite ale azotului în sol. Două bazine reprezintă formele anorganice ale azotului, amoniu și nitrat, în timp ce alte trei bazine sunt forme organice ale azotului. Azotul organic proaspăt este asociat cu reziduurile culturilor agricole și biomasa microbiană în timp ce, azotul organic stabil și activ este asociat cu humusul din sol. Azotul organic asociat cu humusul este împărțit în două bazine pentru a fi luate în vedere variațiile disponibilității substanțelor humice în procesul de mineralizare.

Capitolul a III-lea – Descrierea Modelului

3.1 Descrierea Mohid Land

MOHID este prescurtarea de la *Modelo Hidrodinâmico* ce înseamnă Model Hidrodinamic în portugheză. Acesta a fost creat în 1985. MOHID este un sistem de modelare al apei bazat pe module de volume finite realizate în ANSI FORTRAN 95 utilizând filosofia programării orientate pe obiect, integrând diverse modele numerice și susținând interfața grafică a utilizatorului ce gestionează toată pre și post-procesarea. Este o unealtă integrată de modelare utilă pentru simularea proceselor fizice și biogeochimice atât în coloana de apă cât și în sedimente și este de asemenea utilă pentru simularea racordării dintre aceste două domenii și atmosfera.

MOHID Land este un nucleu executabil al Sistemului de modelare a apei MOHID. Acest program a fost realizat pentru a simula hidrografia bazinului și acviferele. MOHID Land are la bază procese fizice, spațial distribuite, continue, model cu pași de timp variabili pentru apă și ciclurile proprietăților în apele interioare și mediile principale. Ecuațiile sunt prezentate în imaginea de mai jos

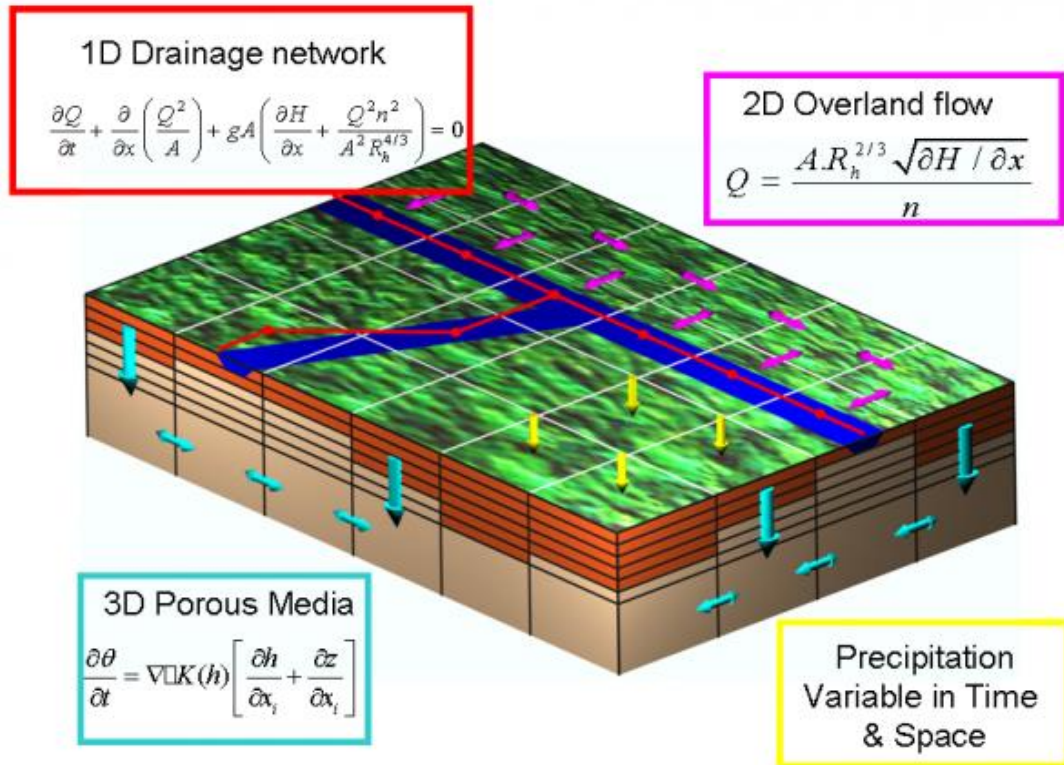


Fig 6 – Ecuatii MOHID Land

Procesele principale rezolvate sunt:

- Mediul poros 3D ce rezolvă ecuația Richard
- Rețeaua de drenaj 1D ce rezolvă unda de mișcare, unda de difuzie sau ecuația completă St. Venant
- Curgere de suprafață 2D (ce rezolvă unda de difuzie)
- Evapotranspirația utilizând Penman Motheith și disponibilitatea apei în sol
- Creșterea plantei și practicile agricole (plantare, recoltare, fertilizare, aplicarea pesticidelor, etc.) inclusiv starea de latență și baza de date a culturilor SWAT
- Interacțiunea mediului poros cu scurgerile prin infiltrare utilizând continuitatea (ecuația Richard)
- Mediul Poros și scurgerile în interacțiune cu rețeaua de drenaj utilizand continuitatea (gradientul de suprafață dintre scurgeri și rețeaua de drenaj. Ecuația lui Richards cu gradient de nivel între Mediul Poros si Rețeaua de Drenaj)

- Transportul proprietăților în toate mediile și transformările în sol și râu (modelele de calitate a apei pot fi adăugate)
- Reacțiile biologice și chimice în sol ca mineralizarea, nitrificarea, denitrificarea, imobilizarea, echilibrul chimic, descompunerea și procesele din râu ca producția primară, asimilarea nutrienților, etc.
- Inundațiile

Adaptarea pasului de timp dinamic

MOHID Land utilizează o metodă de adaptare a pasului de timp în ciclurile hidrodinamice principale. În cadrul unui ciclu iterativ, dacă volumul de apă al cursului de apă, a scurgerilor de suprafață sau din mediul poros, variază mai mult decât în procentul stabilit de utilizator între doi pași de timp consecutivi, atunci modelul micșorează pasul de timp. În consecință, modelul recalculează soluția curentă cu un pas de timp mai mic, pentru procesul afectat (cursul de apă, scurgerea de suprafață sau mediul poros). Acest proces este repetat până variația volumului devine mai mică decât cea stabilită de utilizator. Pasul de timp crește din nou atunci când modelul verifică dacă curgerea este „stabilă”. De exemplu, în cadrul modulului „Drainage Network”, pasul de timp poate fi micșorat la intervale foarte mici de timp în perioada de inundațiilor. Această procedură determină evitarea volumelor negative și optimizează timpul necesar pentru realizarea unei simulări fără a compromite stabilitatea modelului. Pașii de timp ai proceselor, calculați în diferite sub-modele – pot fi diferiți, adăugând mai mult optimizării costului de calcul.

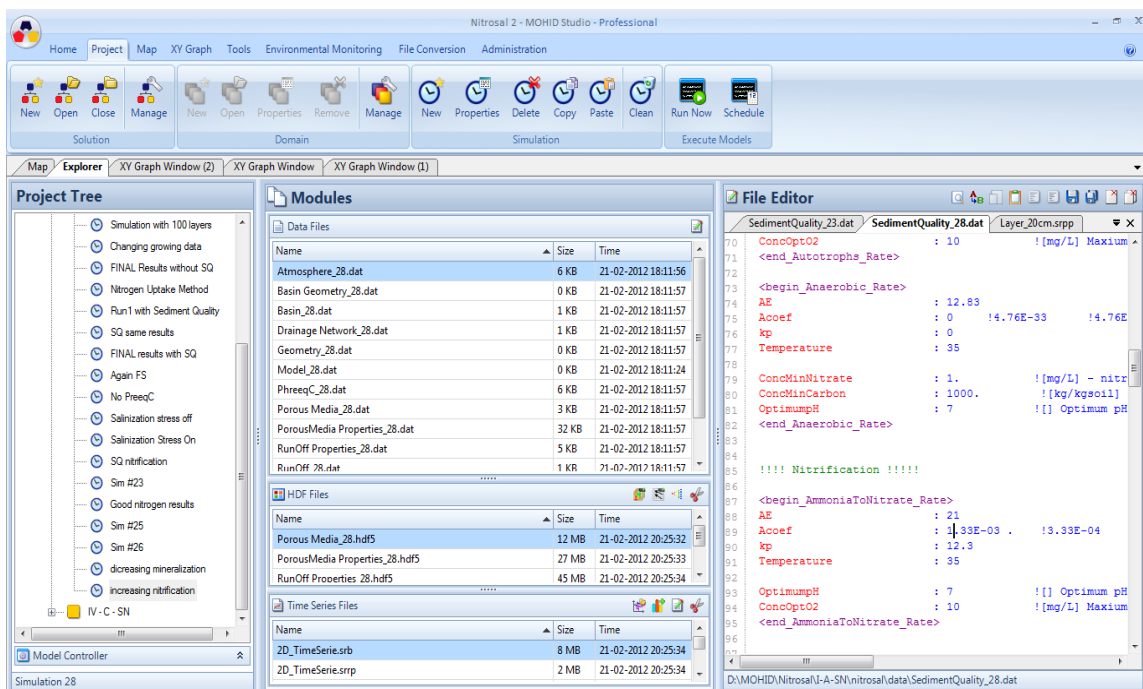


Fig 7 – Interfața MOHID Studio

Modulele MOHID Land

Unele module dezvoltate sunt asociate cu procese specifice ce pot fi întâlnite în bazinul hidrografic și în medii specifice, creând astfel o structură modulară. Pentru utilizatorii începători cât și pentru cei experimentați, procesele rezolvate, ecuațiile, datele de intrare sunt prezentate în cele ce urmează pentru fiecare modul MOHID Land.

- Modulul PorousMedia care calculează infiltrațiile, mișcarea nesaturată și saturată a apei
- Modulul PorousMediaProperties care calculează proprietățile de transport și transformările din sol
- Modulul SedimentQuality ce calculează transformările proprietăților în sol conduse de microorganisme (mineralizarea, nitrificarea, denitrificarea, etc.)
- Modulul PREEQC ce calculează transformarea proprietăților în sol prin echilibru chimic
- Modulul Runoff ce calculează scurgerea de suprafață
- Modulul RunoffProperties ce calculează proprietățile transportului în timpul scurgerilor

- Modulul DrainageNetwork care se ocupă cu apa, răspândirea proprietăților și transformările acestora în râuri
- Modulul Vegetation gestionează creșterea vegetației și practicile agricole
- Modulul Basin gestionează informațiile dintre module și calculează interfața, forțând fluxurile dintre atmosferă și sol (evapotranspirația potențială)

MOHID Land folosește de asemenea toate modulele pentru preprocesarea datelor, calcule și postprocesare ce sunt comune cu MOHID Water (de ex. citirea fișierelor de date, manevrarea geometriei, rezultate scrise în HDF, timeserie, etc.)

Pentru realizarea simulărilor a fost ales MOHID Land. RZWQM este un model unidimensional realizat să simuleze condițiile pe o singură unitate de suprafață iar SWAT permite realizarea simulărilor unui anumit număr de procese fizice într-un bazin hidrografic. MOHID este un model ce poate realiza ambele tipuri de simulări, atât locale cât și generale. SWAT utilizează pentru hidrologie ecuații semi-empirice în timp ce MOHID utilizează ecuații pe bazate fizic.

3.2 Definirea proceselor simulate

După studierea principalelor și a celor mai semnificative procese microbiologice și chimice ce au loc în sol și rolul acestora în agricultură, a fost realizată identificarea fiecărui bazin de intrări și ieșiri.

În tabelele 1,2 și 3 sunt prezentate fluxurile ciclurilor carbonului, azotului și fosforului

Tabel 1 – Intrări și ieșiri în ciclul carbonului

Nivel	Fluxuri	
	Intrare	Ieșire
Carbon Heterotrofic Aerob	Descompunerea MO instabile Descompunerea MO refractare	Excreția aerobă de CO ₂ Moarte
Carbon Autotrofic	Absorbția CO ₂	Moarte
Carbon Heterotrofic Anaerob	Descompunerea MO instabile Descompunerea MO refractare	Excreția aerobă de CO ₂ Moarte
CO ₂	Excreție aerobă și anaerobă	
CH ₄	Excreție anaerobă	
Materie organică carbonică refractară		Descompunere de heterotrofe aerobe Descompunere de heterotrofe anaerobe
Materie organică carbonică instabilă	Moarte heterotrofă aerobă și anaerobă Moarte autotrofică	Descompunere de heterotrofe aerobe Descompunere de heterotrofe anaerobe

Tabelul 2 – Intrări și ieșiri pentru ciclul azotului

Nivel	Fluxuri	
	Intrare	Ieșire
Azot Heterotrofic Aerob	Descompunerea MO instabile Descompunerea MO refractare Imobilizarea NH ₄ Imobilizarea NO ₃	Excreția aerobă de NH ₄ Moarte
Azot Autotrofic	Absorbția NH ₄	Moarte
Azot Heterotrofic Anaerob	Descompunerea MO instabile Descompunerea MO refractare Denitrificarea – consumul de NO ₃	Excreția anaerobă de NH ₄

NO ₃	Nitrificarea – Excreția de NO ₃	Denitrificarea – Consumul anaerob Heterotrof Denitrificarea – excreția de N gazos - Imobilizarea
NH ₄	Excreția heterotrofică aerobă și anaerobă - Hidroliza Ureii	Nitrificarea – excreția NO ₃ Imobilizarea Nitrificarea – Creșterea autotrofă NH ₃ Volatilizarea
Materie organica azotoasă refractară		Descompunere de heterotrofe aerobe Descompunere de heterotrofe anaerobe
Materie organica azotoasă instabilă	Moarte heterotrofă aerobă și anaerobă Moarte autotrofă	Descompunere de heterotrofe aerobe Descompunere de heterotrofe anaerobe
N ₂ (gaz)	Denitrificare – Excreția de N(gaz)	
Urea		Hidroliza ureii
NH ₃	Volatilizarea NH ₃	

Tabel 3 – Intrări și ieșiri pentru ciclul fosforului

Nivel	Fluxuri	
	Intrare	Ieșire
Fosfor Heterotrofic Aerob	Descompunerea MO instabile Descompunerea MO refractare Imobilizarea fosforului solubil	Excreția aerobă de fosfor solubil Moarte
Fosfor Autotrofic	Absorbția fosforului solubil	Moarte
Fosfor Heterotrofic Anaerob	Descompunerea MO instabile Descompunerea MO refractare	Excreția anaerobă de fosfor solubil Moarte
Fosfor mineral solubil	Excreție heterotrofă aerobă Excreție heterotrofă anaerobă Solubilizarea	Absorbția autotrofă Imobilizarea Fixarea/ Adsorbția
Fixarea mineralelor/Adsorbția fosforului	Fixare/Adsorbție	Solubilizarea

Fosfor organic refractar		Descompunere de heterotrofe aerobe Descompunere de heterotrofe anaerobe
Fosfor organic instabil	Moarte heterotrofă aerobă și anaerobă Moarte autotrofică	Descompunere de heterotrofe aerobe Descompunere de heterotrofe anaerobe

Excrețiile aerobice și anaerobice sunt ieșiri din biomasa heterotrofă deoarece acestea nu pot încorpora toți nutrienții în procesul de creștere și de aceea, în consecință, apar unele fluxuri ale bazinelor de CO₂, ortofosfați sau NH₄. Excrețiile depind de eficiența bacteriilor în transformarea elementelor organice în biomasă organică.

O altă chestiune interesantă este legată de conservarea masei: totalul de carbon, azot și fosfor este mereu același. Aceste elemente pot fi distribuite în diferite bazine (organice sau anorganice), în partea terestră sau atmosferică, dar masa totală este conservată. Acest lucru este ușor de observat uitându-ne la diferitele intrări și ieșiri din bazin. De exemplu, descompunerea materiei organice este o sursă pentru creșterea biomasei, dar este o ieșire pentru materia organică refractară și instabilă. (Barão, 2007)

Lucrarea de față are la bază proiectul NITROSAL. Scopul acestui proiect a fost de a simula adsorbția amoniului (NH₄) și impactul în procesul schimbului de cationi dintre sol și soluția solului.

Pentru această lucrare, pe lângă modulele utilizate anterior în proiectul Nitrosal, a fost utilizat și modulul SedimentQuality. Acesta se ocupă de procesele biologice din sol, procese ca mineralizarea, nitrificarea, denitrificarea și imobilizarea.

Principalele module, cele mai importante procese și ecuații, sunt prezentate mai jos.

3.2.1 Modulul PHREEQC – Interacțiunea dintre NH₄⁺, Na⁺ și sol

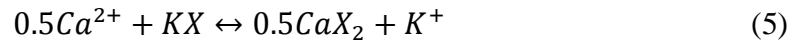
Prima misiune în dezvoltarea proiectului a fost adresarea problemei: simularea adsorbției amoniului (NH₄⁺) și impactul pe care-l are asupra procesului schimbului de cationi dintre sol și soluția solului.

Soluția care a fost adoptată, a fost aceea de a dezvolta două module care să simuleze atât procesul de nitrificare cât și schimbul de cationi ce implică NH₄⁺. Pentru chestiunea schimbului de cationi ce implică amoniul, s-a hotărât adaptarea unui program deja existent, PHREEQC dezvoltat de USGS (Explorări Geologice S.U.A)

Apoi Modulul PhreeqC a fost dezvoltat în FORTRAN și integrat în programul MOHID Land.

Modulul realizează câteva funcții. Prima este aceea de a citi structura simulării, un fel de ramă ce va fi utilizată pentru pregătirea bazei de date și rularea modelului. În timpul execuției programului MOHID Land de fiecare dată când programul apelează acest modul, acesta execută o nouă simulare 0-D PHREEQC utilizând baza de date pentru fiecare celulă din câmp, pe baza acestei rame. A doua funcție este de convertire a unităților proprietăților ce vor fi utilizate la simulare pentru unități ce sunt cerute de modelul PHREEQC și după realizarea calculelor, convertirea rezultatelor înapoi la unitățile utilizate de MOHID Land. În final, modulul conduce o serie de calcule necesare pentru utilizarea bazei de date.

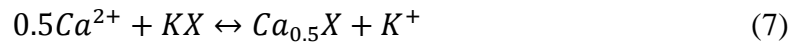
Printre caracteristicile PHREEQC implementate în baza de date cea mai importantă este abilitatea de a realiza echilibrul chimic între o soluție și variabilele solului, și anume de a transporta procesul schimbului de cation. Procesul schimbului de cationi în PHREEQC este implementat cu ajutorul convenției Gaines-Thomas. Luând ca exemplu schimbul între Ca^{2+} și K^+ , reacția de schimb este definită ca:



Un X este ”schimbătorul”, care este încărcat negativ. Legea acțiunii maselor poate fi descrisă astfel:

$$(K_{GT})_{Ca \setminus K} = \frac{[CaX_2]^{0.5} [K^+]}{[KX] [Ca^{2+}]^{0.5}} \quad (6)$$

În orice caz, în proiectul Nitrosal este folosită convenția Gapon. Care poate fi scrisă astfel:



Legea acțiunii maselor pentru convenția Gapon poate fi scrisă astfel:

$$(K_{Gp})_{Ca \setminus K} = \frac{[Ca_{0.5}X] [K^+]}{[KX] [Ca^{2+}]^{0.5}} \quad (8)$$

3.2.2 Modulul pentru creșterea sorgului

Modulul utilizat pentru dezvoltarea sorgului este modulul Vegetation. Acesta este modulul care are un model de creștere a plantei ce simulează interacțiunea cu ciclul apei și nutrienții atât la nivel local cât și la nivelul bazinului hidrografic.

Modelul de creștere este bazat pe modelul utilizat în SWAT și conceptul de eficiența utilizării radiației prin care o fracțiune din radiația fotosintetică activă este captată zilnic de către

plantă și convertită în biomasă a cărei creștere este limitată de disponibilitatea apei, a nutrienților, a salinității și de stresul provocat de temperaturi.

3.2.3 Modulul SedimentQuality

Prin utilizarea acestui modul s-a intenționat apropierea rezultatelor obținute din simulări de cele de pe teren și prin urmare apropierea de realitate.

Acesta este un modul 0D care se ocupă cu procese ale sedimentelor biologice realizate de bacterii, procese ca mineralizarea materiei organice, nitrificare, denitrificare și imobilizare, și permite monitorizarea evoluției nutrienților NO_3^- , NH_4^+ , P și CO_2 în sol.

Procesele simulate de acest model sunt:

- Descompunerea materiei organice
- Moartea microorganismelor
- Nitrificarea
- Imobilizarea amoniului
- Denitrificarea
- Imobilizarea fosforului
- Imobilizarea azotului
- Hidroliza ureii
- Bacterii de solubilizare

3.2.3.1 Principalele procese

Principalele procese în SedimentQuality sunt mineralizarea materiei organice, nitrificarea, denitrificarea și imobilizarea acționate de microorganisme. Aceste procese și moartea microorganismelor sunt simulate utilizând coeficient standard (s.day-1.pop-1) ce este influențat de temperatură, pH, oxigen în cazul proceselor aerobice și concentrațiile substratului dacă există. O formulă mai veche, bazată pe RZWQM a fost adaptată pentru a fi consecventă în unități și în noua formulă există un coeficient maxim și un factor de stres (de la 0 la 1). Acestea sunt calculate în concordanță cu pH-ul, aerobioza și condițiile de aerobioză, oxigen și disponibilitatea substratului. Aerobioza și condițiile de aerobioză sunt calculate ținând cont de conținutul relativ de apă.

Un coeficient maxim este determinat calculând un coeficient standard al temperaturii actuale ($day^{-1} \cdot pop^{-1}$), fie populația bacteriană ce conduce procesele.

Rata de descompunere

$$K_{desc} = RataMax \times \psi(aer / anaer) \times \psi(Oxigen) \times \psi(pH) \times \psi(Descomp_Substrsatului)$$

$$[day^{-1}] = [day^{-1}] \times [0-1] \times [0-1] \times [0-1] \times [0-1]$$

Efectul temperaturii asupra coeficienților este asupra calcului coeficientului maxim

$$RataMax = \left[\left(\frac{K_b \times T_p}{h_p} \times A_{descomp} \right) \times e^{\left(\frac{-Ea}{Rg \times T_p} \right)} \right] \times Pop_{micro} \quad (9)$$

$$[day^{-1}] = \left[\left(\frac{[J \cdot ^\circ K^{-1}] \times [^\circ K]}{[J \cdot s]} \times [s \cdot day^{-1} \cdot pop^{-1}] \right) \times e^{\left(\frac{-[kcal \cdot mole^{-1}]}{[kcal \cdot mole^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}] \times [^\circ K]} \right)} \right] \times Pop_{micro} \quad (10)$$

Rata de deces

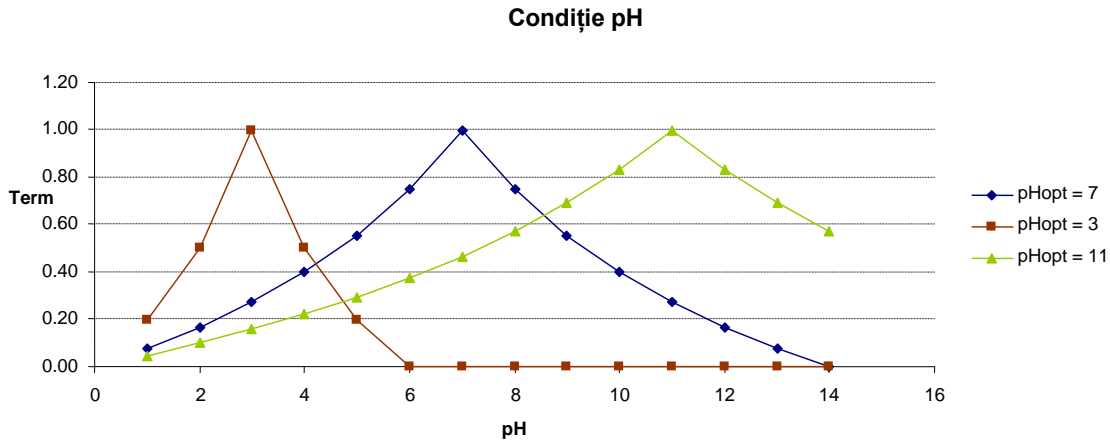
$$K_{desomp} = RataMax \times \frac{1}{\psi(aer / anaer)} \times (1 - \psi(Oxigen)) \times (1 - \psi(pH)) \times \psi(Substrat_deces)$$

$$(11)$$

$$RataMax = \left[\frac{\left(\frac{K_b \times T_p}{h_p} \times A_{descomp} \right)}{e^{\left(\frac{-Ea}{Rg \times T_p} \right)}} \right] \times Pop_{micro} \quad (12)$$

Condiția pH-ului - $\psi(pH)$

Această condiție are valoarea 1 pentru pH optim și comportament descrescător simetric până la pH acid și bazic. În cazul în care este utilizat pentru rata de mortalitate condiția este (1 – condiție pH) din moment ce valoarea 1 (rata maximă de mortalitate) va fi pentru cele mai proaste condiții (pH acid sau bazic) și 0 pentru cele mai bune condiții.



$$\text{if } pH > pH_{opt} \Rightarrow pH_{used} = 2 \times pH_{opt} - pH \quad (13)$$

$$\text{term} = \frac{pH_{used}}{2 \times pH_{opt} - pH_{used}} \quad (14)$$

Această ecuație dă un triunghi simetric în jurul zonei optime. Formula originală tinde să descrească puternic condiția pentru pH-ul bazic, ceea ce înseamnă că în modelul original microorganismele tind să se streseze mai mult cu pH bazic decât acid. Noul model ar putea fi schimbat să se adapteze la comportament.

Condiția oxigenului și substratul în ratele "non death"

Condiția oxigenului și cea a substratului reprezintă abundența de substanță ce nu are un efect negativ în concentrații ridicate. Astfel, pentru concentrații mai ridicate decât cele optime valoarea va fi întotdeauna 1. Pentru concentrații mai reduse decât cele optime avem o descreștere liniară a condiției până la concentrația 0 și condiția 0. În cazul în care condiția oxigenului este utilizată în ratele de deces, va deveni 1 – condiția oxigenului din moment ce valoarea 1 reprezintă rata de deces maximă și 0 reprezintă lipsa acesteia.

$$\text{term} = \min\left(\frac{Conc}{OptConc}; 1\right) \quad (15)$$

Condiția substratului și ratele de deces

În cazul în care condiția substratului este utilizată în cazul ratelor de deces, descompunerea este exponențială odată cu creșterea substratului (mai mare decât minimul) pentru a reprezenta același comportament ca în formula mai veche. Pentru concentrații mai mici decât cele minime, condiția este 1 iar rata de deces este maximă. Pentru concentrații mai mari decât cele minime, condiția ca o descompunere exponențială arată efectul creșterii de material la scăderea ratei de deces.

$$term = \min\left(\frac{MinConc}{Conc}; 1\right) \quad (16)$$

Mineralizarea materiei organice

Materia organică este mineralizată în amoniu cu bacterii heterotrofice și de asemenea imobilizarea poate să apară pentru a menține raportul C:N.

Rata de mineralizare LPOM

$$LPOMRate = LPOM_{MaximumRate}(HeterotrophsPop) * AerobioseTerm * pHTerm * OxygenTerm$$

Rata de mineralizare RPOM

$$RPOMRate = RPOM_{MaximumRate}(HeterotrophsPop) * AerobioseTerm * pHTerm * OxygenTerm$$

Nitrificarea

Nitrificarea este condusă de către microorganismele autotrofe. De asemenea imobilizarea este asociată.

$$NitrificationRate = Nitrification_{MaximumRate}(AutotrophsPop) * AerobioseTerm * pHTerm * OxygenTerm$$

Denitrificarea

Denitrificarea este condusă de către microorganismele anaerobice. De asemenea imobilizarea este asociată.

$$DenitrificationRate = Denitrification_{MaximumRate}(AnaerobicPop) * AnaerobioseTerm * pHTerm * Substrate_{Carbon}$$

Creșterea microorganismelor

Microorganismele încorporează carbon, azot și fosfor în procesele descrise mai sus. Oricum, ele au de asemenea ieșiri prin respirație și moarte.

3.3 Implementarea modelului – Simulări cu MOHID Land

Variatele dezvoltări și îmbunătățiri realizate în MOHID Land au fost utilizate pentru a realiza simulări, pentru a îmbunătăți înțelegerea relației dintre amoniu (NH_4^+) și săruri (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) în procesul de schimb cationic, influențarea proceselor biologice de mineralizare, nitrificare, denitrificare, imobilizare precum și impactul acestei relații în dezvoltarea culturii. Perioada simulată în cadrul proiectului a fost 2007 – 2010.

Sarcina modelării a constat în 2 simulări ale metodelor de test (IA și IV-C) pentru cei trei ani de proiect, utilizând programul MOHID Land. Pentru aceste simulări cu MOHID Land modulele dezvoltate și care au fost utilizate sunt: Vegetation, SedimentQuality și PHREEQC.

Munca mea pentru această lucrare, în ceea ce privește simulările realizate cu MOHID Land, a fost realizată în câteva etape:

Prima etapă a fost aceea de înțelegere a felului în care programul lucrează, făcând câteva teste cu diferite module în funcțiune.

A doua etapă a fost aceea de a realiza aceleași simulări ca și în cazul proiectului Nitrosal, pentru a realiza înțelegerea etapelor acestui proiect și rezultatele.

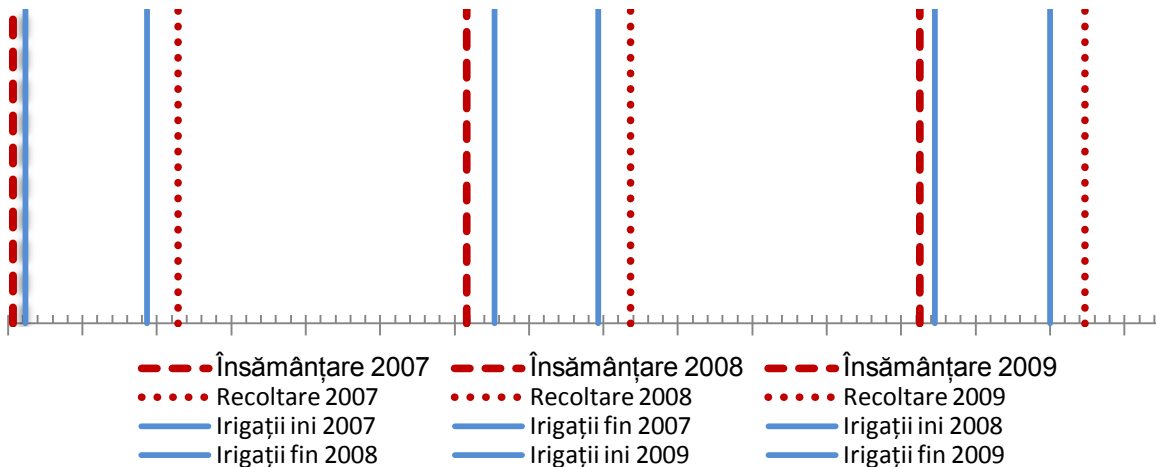
A treia etapă a însemnat realizarea de simulări cu MOHID Land, dar utilizând o nouă interfață, MOHID Studio și un nou executabil, ceea ce a însemnat schimbări ale cuvintelor cheie față de varianta inițială.

Ultima etapă a fost aceea de utilizare a modului SedimentQuality.

În acest proiect, referitor la modelare, au fost observate trei aspecte: dinamica apei din sol, transportul soluțiilor și dezvoltarea culturilor și discuțiile acestor aspecte au fost realizate separat.

Toate simulările au fost realizate cu modulul Vegetation, planta cultivată a fost sorgul.

Datele plantării și recoltării culturilor precum și perioadele de irigare utilizate în simulare pot fi observate în figura de mai jos.



Capitolul al IV-lea - Rezultate și discuții

4.1 Concentrațiile azotului (NH_4^+ și NO_3^-)

Rezultatele pentru concentrația azotului în soluția solului, pentru cele trei adâncimi (20cm, 40cm și 60cm) împreună cu măsurătorile de câmp sunt prezentate mai jos:

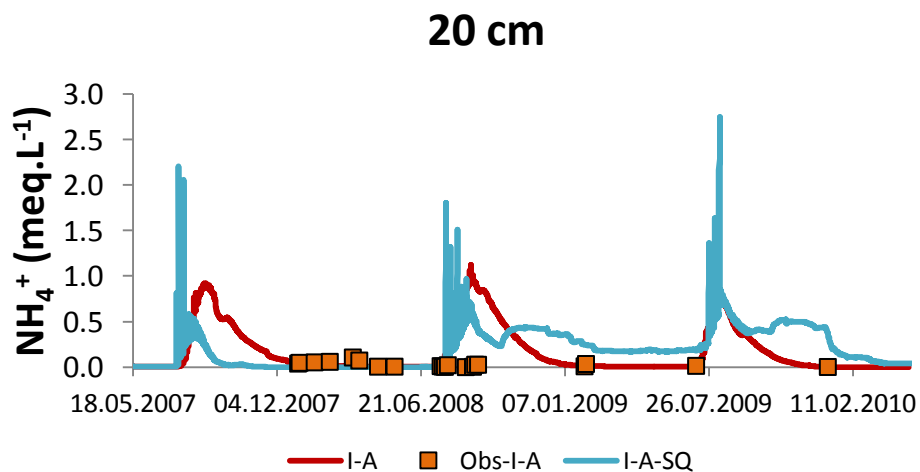


Fig 8 – Concentrația NH_4^+ la 20cm

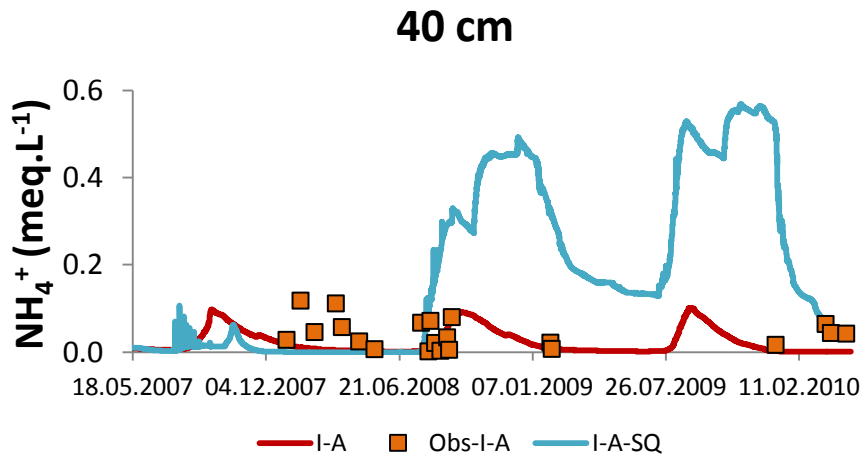


Fig 9 - Concentrația NH_4^+ la 40cm

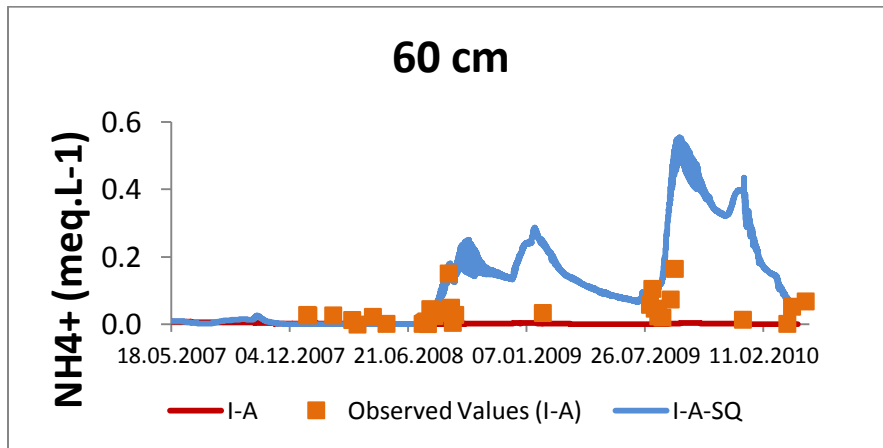


Fig 10 - Concentrația NH_4^+ la 60cm

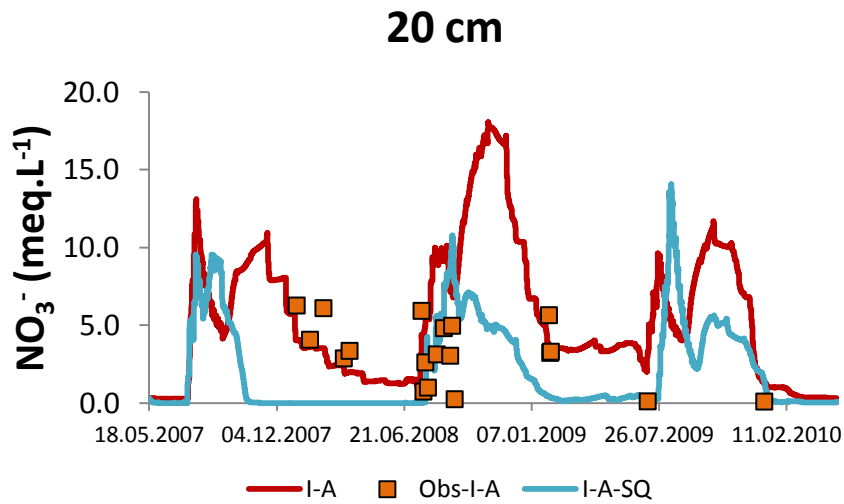


Fig 11 - Concentrația NO_3^- la 20cm

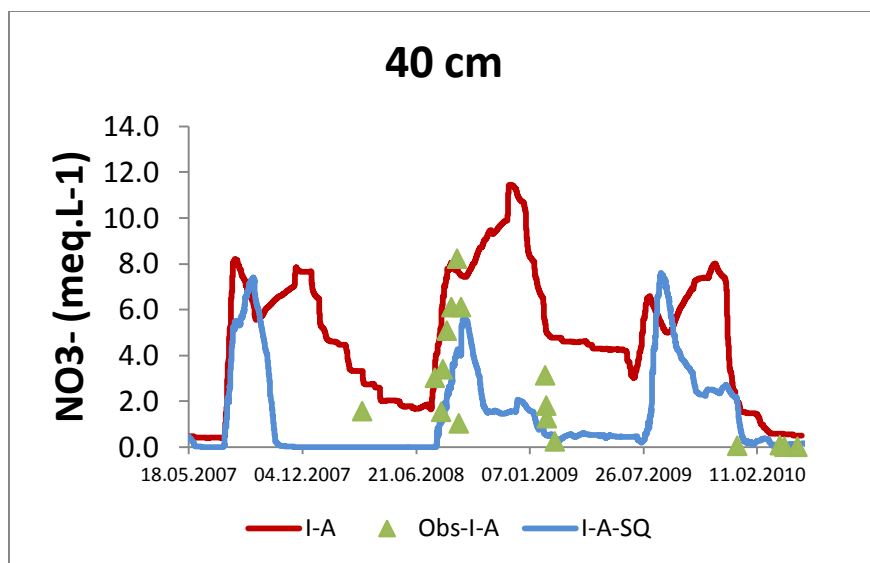


Fig 12 - Concentrația NO_3^- la 40cm

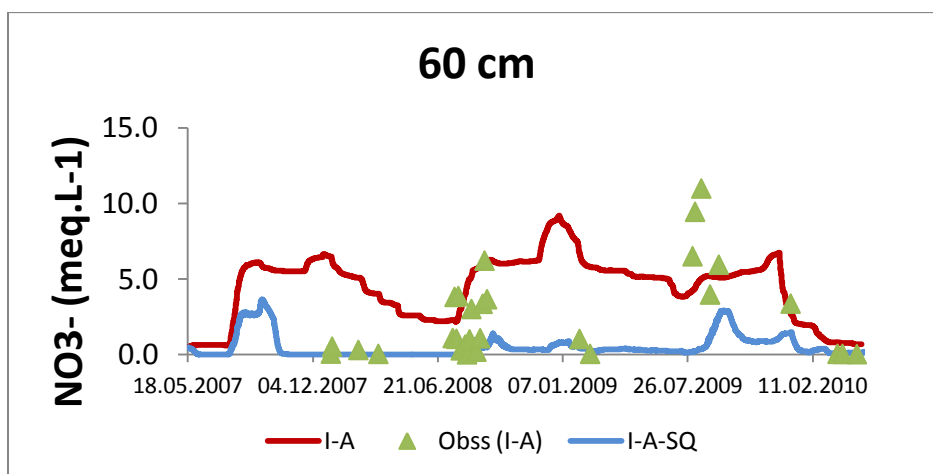


Fig 13 - Concentrația NO_3^- la 20cm

Rezultatele simulărilor în cazul concentrațiilor de azot ne arată apropierea rezultatelor obținute de valorile măsurate în teren. În cazul amoniului se poate observa ca acesta are valori mult mai mari în urma simulărilor cu modulul SedimentQuality activat decât fără acest modul. Această creștere poate fi pusă pe seama dezvoltării microorganismelor odată cu introducerea acestui modul. Se poate observa de asemenea o scădere a nitratului. De asemenea poate fi observată creșterea puternică la începutul perioadei de irigații.

4.2 Concentrația de săruri

Rezultatele pentru concentrația de săruri în soluția solului pentru măsurătorile realizate pe cele 3 adâncimi sunt prezentate mai jos.

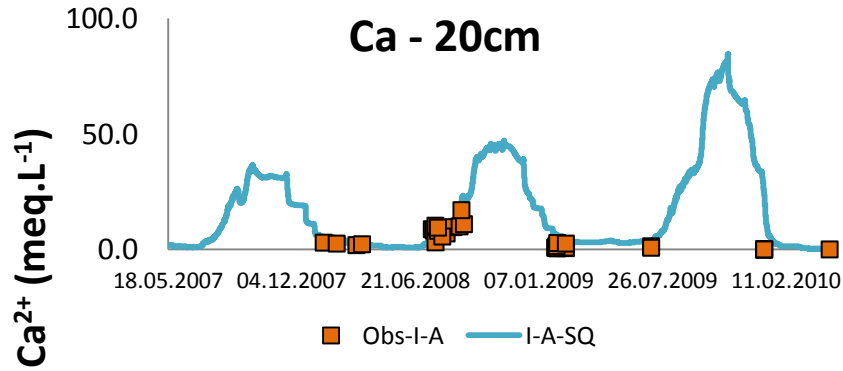


Fig 14 - Concentrația Ca la 20cm

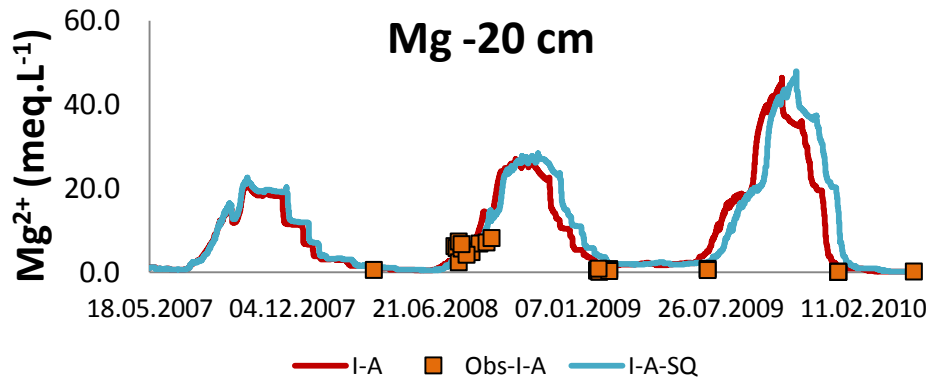


Fig 15 - Concentrația Mg la 20cm

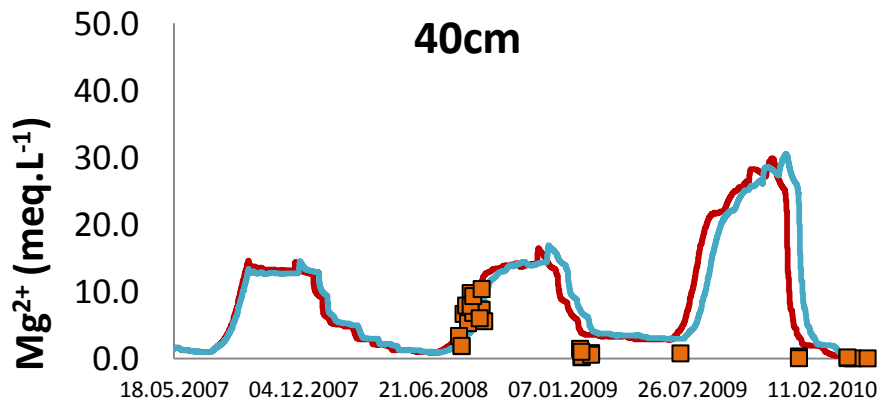


Fig 16 - Concentrația Mg la 40cm

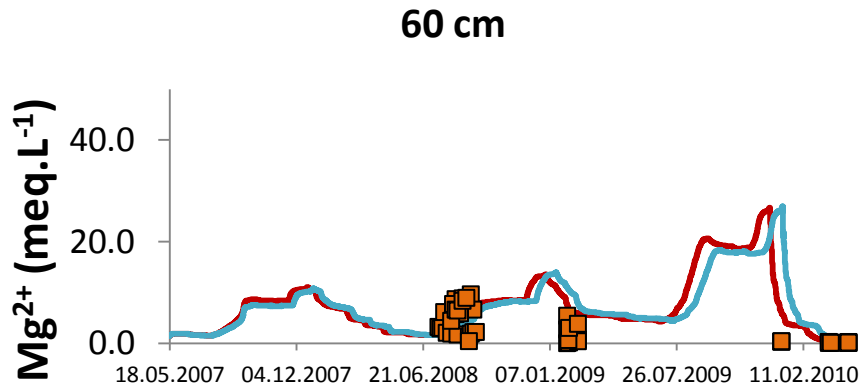


Fig 17 - Concentrația Mg la 60cm

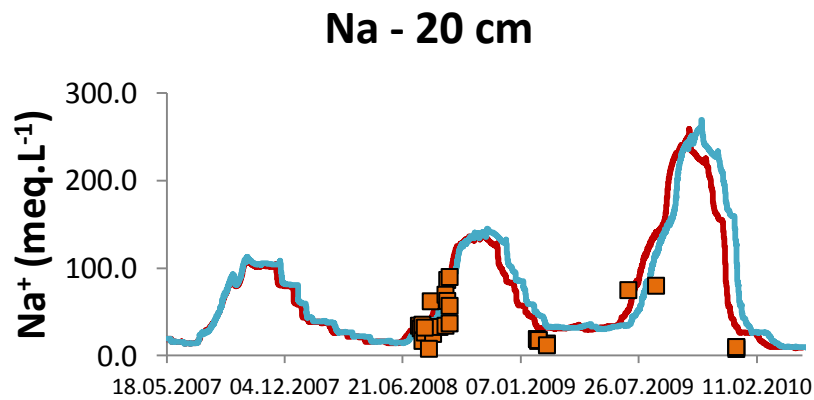


Fig 18 - Concentrația Na la 20cm

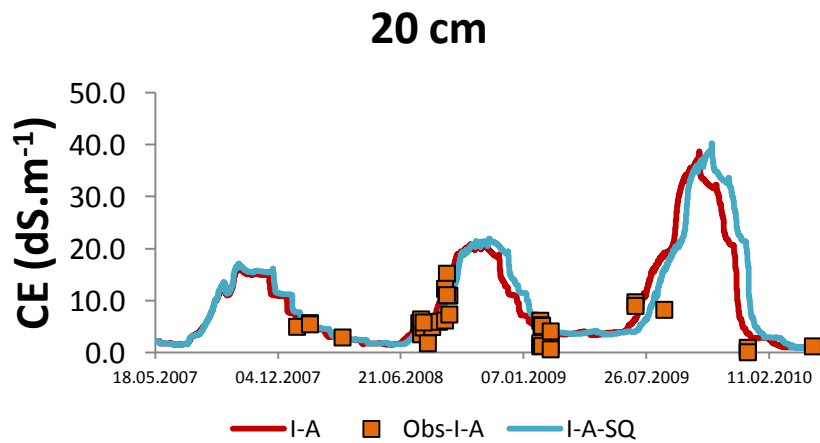


Fig 19 – Conductivitatea Electrică la 20cm

Rezultatele simulărilor sunt aproape identice în ambele cazuri și de asemenea rezultatele se potrivesc cu valorile măsurate pentru calciu (Ca^{2+}), sodiu (Na^+) și magneziu (Mg^{2+}). Acest

lucru demonstrează că atât modulul *PhreeqC* cât și *SedimentQuality* dau rezultate foarte apropiate de realitate.

De asemenea rezultatele pentru conductivitatea electrică sunt apropiate de realitate. Conductivitatea electrică este importantă în simulare deoarece acesta este parametrul care indică indexul stresului salin al culturii, începând de la o valoare limită specifică pentru fiecare cultură și valoarea de descompunere pentru absorbția apei de către plante, de asemenea specifică fiecărei culturi. Deși nu este singurul factor de stres care poate afecta absorbția apei, acesta este totuși un factor de o importanță majoră, mai ales pentru intrările mari de sare.

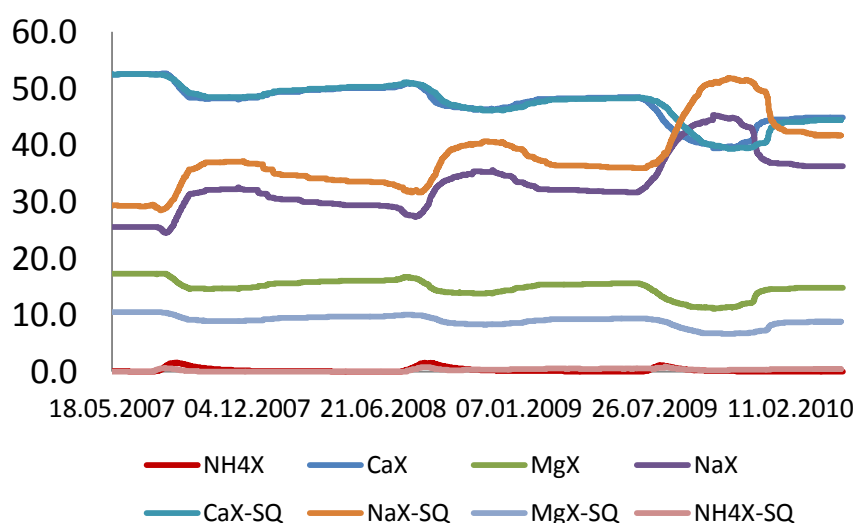


Fig 20 – Concentrații de Ca, Mg, Na, NH₄ adsorbiți

Așa cum am amintit și mai sus, suma totală a sărurilor este mereu aceeași, prin urmare scăderea concentrației unui element înseamnă creșterea concentrației altui element. În acest grafic se poate observa că creșterea concentrației de Na determină scăderea concentrației de Mg.

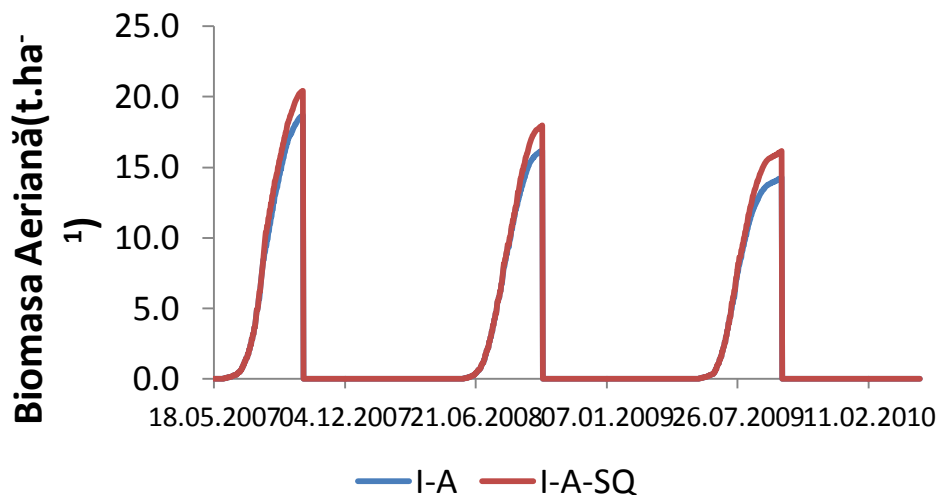


Fig 21 – Biomasa Aeriană

Concluzii

Rezultatele simulărilor au arătat că MOHID Land, cu ajustările care au fost făcute (Modulul Vegetation, PREEQC, SedimentQuality) a devenit o unealtă versatilă în analizarea problemelor legate de dinamica apei solului și transportul soluțiilor reacțiilor chimice în sol.

Modelul poate fi utilizat pe întreaga suprafață a bazinului, și unele simulări au fost realizate în această direcție, inclusiv transportul soluțiilor în soluri și râuri.

Simularea dinamicii apei a arătat că MOHID Land poate reproduce mișcarea în sol într-o simulare 1D chiar acceptabil, dar este necesar ca datele de intrare cum ar fi precipitațiile, irigațiile și caracteristicile solului (parametrii hidraulici) să fie reprezentativi pentru zona studiată. Aceasta este o necesitate în orice model hidrologic.

Modulul PorousMediaProperties a fost esențial pentru realizarea acestei lucrări.

Modulul Vegetation, este la ora actuală îmbunătățit pentru a se adapta realizării unor situații mai complexe, în special la nivelul bazinului râurilor, cum ar fi posibilitatea de rotație a culturilor în timp, schimbări ale datelor de însămânțare, recoltare și practici agricole diverse, toate acestea ducând la o apropiere de realitate.

Simulările au arătat, de asemenea, că amoniul (NH_4^+) este înlocuit cu succes în faza adsorbită de săruri ca Na^+ (sodiu) la aplicarea irigațiilor cu ape saline, trecând în soluția solului, și poate fi utilizat de către culturi.

În final, se poate spune că scopul acestei lucrări a fost atins. Continuarea acestui lucrări fiin aplicarea pe suprafața unui bazin hidrografic.

Bibliografie

1. **Brady, Nyle C; Weil, Ray R., 2002**, *The Nature and properties of Soils*, Prentice Hall, Thirteenth Edition.
2. **Barao, Ana Lucia Pena; 2007**, *Carbon Nitrogen and Phosphorus Soil Cycle Modelling - Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre*, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
3. **Foth, Henry Donald, 1984**, *Fundamentals of soil science*, New York : Wiley, cop., 7th ed.
4. **Galvão, P.B.; 2002**, *Solute Dynamics in Unsaturated Soil, Trabalho Fim de Curso da Licenciatura em Engenharia do Ambiente*, Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
5. **Ma, L.; Ahuja, L.R.; Ascough II, J.C.; Shaffer, M.J.; Rojas, K.W.; 2000**, *Integrating system Modeling with field research in Agriculture, Application of the Root Zone Water Quality Model (RZWQM)*, Academic Press.
6. **Neves, R.; Chambel-Leitão, P. ; Leitão, P.C.; 2000**, *MODELAÇÃO NUMÉRICA DA CIRCULAÇÃO DA ÁGUA NO SOLO.O MODELO MOHID*, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
7. **Neitsch, S.L.; Arnold, J.G.; Kiniry, J.R.; Williams, J.R.; 2011**, *Soil and Water Assessment Tool – Theoretical Documentation Version 2009*, Texas Water Resources Institute.
8. **Smil, Vaclav; 1993**, *Global Ecology: environmental change and social flexibility*, Routledge.
9. **Stătescu, Florian; Pavel, Vasile Lucian, 2011**, *Știința solului*, Ed. Politehniun, Iași.
10. **Stătescu, Florian; Măcăescu, Bogdan, 1997**, *Elemente ale complexului ecologic din sol*, Ed. Sam.Son's, Iași.
11. **Stevenson, F.J.; Cole, M.A., 1999**, *Cycles of Soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients*, John Wiley & Sons, Inc, Second edition.
12. **Trancoso, Rosa; Braunchweig, Frank; Chambel Leitão, Pedro; Obermann, Mathias; Neves, Ramiro; 2009**, *"An advanced modelling tool for simulating complex river systems"*, *Science of The Total Environment*.

13. VanLoon, Gary W.; Duffy, Stephev J.; 2004, *Environmental chemistry : A global perspective*, Oxford University Press

14. Wild, Alan., c1993 [Reprinted 1994(twice), 1995, 2001], *Soils and the environment : an introduction*, Cambridge University Press

***<http://water.epa.gov/scitech/datait/models/>

***http://www.mohid.com/wiki/index.php?title=Mohid_Land

Anexe

