



دانشگاه گوارن و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و چهارم، شماره ششم، ۱۳۹۶

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2017.12528.2723

ویژگی‌های جذب مس در خاکدانه‌های با اندازه متفاوت و ارتباط آن‌ها با برخی ویژگی‌های خاک

زهرا خواجهلی^۱، حمیدرضا متقیان^۲ و علیرضا حسین‌پور^۳

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد، استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد،

استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد

تاریخ دریافت: ۹۶/۵/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۹

چکیده

سابقه و هدف: فلزات سنگین از طریق جذب، رسوب و سایر فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی در خاک‌ها تجمع می‌یابند. فلزات جذب شده در خاک‌ها می‌توانند به وسیله رواناب به رودخانه‌ها و آب‌های زیرسطحی وارد شده و در حیوانات، گیاهان و انسان‌ها تجمع یابند. خاکدانه‌ها اجزاء تشکیل‌دهنده ساختمان خاک هستند. خاکدانه‌های با اندازه متفاوت توانایی جذب و انتقال فلز مس متفاوتی دارند. بر این اساس اطلاع از سرنوشت مس در خاکدانه‌ها در درک اثرات مس در خاک‌ها مهم است. جذب ناهمگن مس در خاکدانه‌های مختلف بر تحرک و قابلیت دسترسی این فلز مؤثر است. بنابراین تعیین توانایی خاکدانه‌های مختلف در جذب مس برای مدیریت کشاورزی، مدل‌سازی آبخیز و مطالعات زیست‌محیطی اهمیت زیادی دارد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش ویژگی‌های جذب مس در خاکدانه‌های پنج خاک آهکی استان چهارمحال و بختیاری مطالعه شد. خاکدانه‌ها با استفاده از روش الک خشک به ۴ بخش (بزرگ‌تر از ۲ و ۲ تا ۰/۲۵ میلی‌متر (خاکدانه‌های درشت) و ۰/۲۵ تا ۰/۰۵۳ و کوچک‌تر از ۰/۰۵۳ میلی‌متر (خاکدانه‌های ریز)) تفکیک شدند. سپس جذب مس در خاکدانه‌های مختلف با استفاده از محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار حاوی مس (۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بررسی شد. به‌علاوه ویژگی‌هایی مانند pH، گنجایش تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم معادل، اکسیدهای آهن آزاد، کربن آلی، مقدار کل و قابل استفاده مس در هر خاکدانه تعیین شد. سپس، بر داده‌های مس جذب‌شده معادله‌های لانگ‌مویر، فروندلیچ و خطی برازش داده شد. برای تعیین روابط بین ویژگی‌های جذب مس و ویژگی‌های خاکدانه‌ها از ضریب همبستگی (r) و رگرسیون استفاده شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج ویژگی‌های خاکدانه‌ها اکسیدهای آهن آزاد در خاکدانه‌های درشت بیش‌تر از خاکدانه‌های ریز بود؛ در حالی‌که OC، CEC و CCE در خاکدانه‌های درشت کم‌تر از خاکدانه‌های ریز بود. نتایج نشان داد که معادله‌های لانگ‌مویر، فروندلیچ و خطی توانایی توصیف جذب مس را داشتند. نتایج مطالعه جذب مس نشان داد که حداکثر مقدار جذب مس (b در معادله لانگ‌مویر)، حداکثر گنجایش بافری (MBC در معادله لانگ‌مویر) و ضرایب توزیع (k_f و B در معادله‌های فروندلیچ و خطی) در خاکدانه‌های ریز بیش‌تر از خاکدانه‌های درشت بود ($P < 0.05$)؛

* مسئول مکاتبه: motaghian.h@yahoo.com

در حالی که انرژی جذب (k در معادله لانگ‌مویر و n در معادله فروندلیچ) در خاکدانه‌های ریز کم‌تر از خاکدانه‌های درشت بود ($P < 0/05$). نتایج مطالعه همبستگی نشان داد که pH، گنجایش تبادل کاتیونی و کربنات کلسیم معادل از مؤثرترین ویژگی‌های خاک بر ضرایب معادله‌های توصیف‌کننده جذب مس بودند.

نتیجه‌گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که خاکدانه‌های ریز (کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر) با ظرفیت جذب مس بیش‌تر با قدرت کم‌تر نسبت به خاکدانه‌های درشت (بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر) پتانسیل تجمع مس دارند، بنابراین در اثر جابه‌جایی این بخش از خاک‌ها در اثر عوامل مختلف به محل‌های دیگر، آلاینده‌گی می‌تواند منتقل شود.

واژه‌های کلیدی: الک خشک، خاکدانه‌های ریز، رگرسپون، همدماهای جذب

مقدمه

فلزات سنگین در خاک غیرقابل تجزیه و پایدار هستند و به دلیل توانایی بالقوه در آسیب‌رسانی به سلامت انسان‌ها و حیوانات در چند دهه اخیر از نظر مسائل زیست‌محیطی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۳۲). آلودگی خاک به فلزات سنگین به دو صورت طبیعی و غیرطبیعی صورت می‌گیرد، در واقع فلزات سنگین در خاک از مواد مادری و یا از فعالیت‌های انسان به‌وجود آمده‌اند. تجمع فلزات سنگین در زیست‌کره ممکن است در نتیجه پدیده‌های زمین‌شناسی مانند تشکیل و هوادیدگی سنگ‌ها باشد (۴۴). فعالیت‌های انسان که به تجمع فلزات سنگین در محیط زیست منجر می‌شوند، شامل فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی، فاضلاب شهری، حمل و نقل، استفاده از کودها، تصفیه پسماندهای صنعتی و کشاورزی و خانگی، استفاده از حشره‌کش‌ها، آتش‌سوزی جنگل‌ها و مزارع، سوخت‌های فسیلی، صنعت ذوب فلزات و اکتشافات نفت و معدن‌کاری می‌باشند (۳۱). فلزات سنگین از طریق جذب، رسوب و دیگر فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی در خاک تجمع پیدا می‌کنند (۲۷). فاکتورهای مؤثر بر ماندگاری فلزات سنگین در خاک شامل pH خاک، نوع خاک، اندازه ذرات، گنجایش تبادل کاتیونی، وجود آلودگی‌های معدنی و غیره است (۳۰). فلزات

جذب‌شده در خاک می‌توانند توسط روان‌آب وارد رودخانه‌ها و آب‌های زیرزمینی شده و یا موجب تجمع زیستی در گیاهان، حیوانات، و انسان‌ها شوند (۳۱).

مس می‌تواند در غلظت زیاد در خاک ایجاد سمیت و آلودگی کند (۳). این عنصر در خاک به‌وسیله کانی‌های رسی، اکسیدها، ماده آلی و کربنات‌ها جذب می‌شود، به همین دلیل مکانیسم‌های شیمیایی موجود در خاک، جذب و واجذب آن را کنترل می‌کنند (۱۵). بنابراین، قابلیت استفاده و اثرات مضر فلزات سنگین برای حیوانات، گیاهان و ریزجانداران، حرکت آن‌ها به‌سوی آب‌های زیرزمینی و همچنین اثرات این فلزات بر فرآیندهای شیمیایی خاک، بستگی به واکنش‌هایی دارد که یون‌های فلزی با ذرات خاک انجام می‌دهند (۲ و ۸).

سرنوشت و قابلیت دسترسی فلزات در خاک به‌وسیله ۳ فرآیند کنترل می‌شود. این فرآیندها عبارتند از (۱) خروج فلز از محلول خاک در اثر جذب روی سطح ذرات خاک (جذب)، (۲) آزاد شدن فلز از ذرات خاک به محلول (آزاد شدن) و (۳) انحلال و رسوب فلزات در فاز جامد خاک (۴۰). ویژگی‌های جذب فلزات در خاک یکی از مهم‌ترین فرآیندهای شیمیایی فلزات سنگین در خاک به‌شمار می‌رود (۲۶). این فرآیند یک عامل تعیین‌کننده در قابلیت استفاده و

تحرک فلزات سنگین مانند مس در خاک می‌باشد (۹). فرآیند جذب، ویژگی‌های جذب الکترواستاتیک توسط ذرات معلق (سوسپانسیون) و کلوئیدهای خاک را بیان می‌کند، به عبارت دیگر در این فرآیند به بررسی توانایی جذب فلزات سنگین توسط اجزاء خاک پرداخته می‌شود (۳۹). رفتار جذب فلزات سنگین در انواع خاک‌ها متفاوت و به وسیله خصوصیات خاک مانند نوع کانی‌های رسی، مواد آلی، pH، گنجایش تبادل کاتیونی و مقدار اکسیدها تحت تأثیر قرار می‌گیرد (۱۵).

خاکدانه‌ها اجزاء اصلی تشکیل‌دهنده ساختمان خاک هستند. خاکدانه‌های با اندازه‌های مختلف که براساس آن تقسیم‌بندی می‌شوند، ویژگی‌های متفاوتی دارند (۲۴). فاکتورهایی هم‌چون اندازه ذرات خاک، درصد رس و مقدار ماده آلی خاک از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر غلظت و جذب فلزات سنگین در خاک هستند (۴۵). بنابراین، خاکدانه‌های با اندازه متفاوت می‌توانند در جذب و جابه‌جایی فلزات سنگین از جمله مس به صورت متفاوت عمل کنند (۱۶ و ۲۰). بر همین اساس، درک سرنوشت و اثرگذاری فلزات سنگین در خاک نیازمند اطلاع از سرنوشت این فلزات در خاکدانه‌ها می‌باشد (۳۸). در عنوان برخی مطالعات به بررسی جذب مس در خاکدانه‌ها اشاره شده است اما در واقع به مطالعه جذب مس در ذرات خاک پرداخته شده است (۱۶ و ۲۰). هوانگ و همکاران (۱۶) در یک خاک شالیزار در جنوب چین به بررسی ویژگی‌های جذب روی و مس در ذرات خاک پرداختند. آن‌ها ذرات خاک را به چهار بخش اندازه‌ای شامل ۰/۲۵-۰/۰۵، ۰/۰۵-۰/۰۲، ۰/۰۲-۰/۰۰۲ و کوچک‌تر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر جدا کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات خاک سرعت جذب روی و مس افزایش یافت، بنابراین

ذرات ریزتر خاک در آلوده‌شدن خاک و کنترل آن مهم‌تر هستند. لیو و همکاران (۲۰۱۵) به بررسی جذب مس بر روی ذرات یک خاک اسیدی در شالیزارهای شرق چین پرداختند. آن‌ها ذرات خاک را به ۴ بخش اندازه‌ای متفاوت شامل شن‌درشت (۲-۰/۲ میلی‌متر)، شن (۰/۲ تا ۰/۰۲ میلی‌متر)، سیلت (۰/۰۲ تا ۰/۰۰۲ میلی‌متر) و رس (کم‌تر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر) جدا کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که بیش‌ترین مقدار مس جذب شده به ترتیب در بخش رس، شن درشت، کل خاک، سیلت و شن بود.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که مطالعات جذب فلزات اغلب در خاک‌ها، کانی‌ها و ذرات اولیه خاک انجام شده است. اما خاکدانه‌های با اندازه مختلف در معرض فرسایش قرار دارند. این پژوهش با توجه به آلودگی روزافزون خاک‌ها با مس از راه‌های مختلف، همچنین اهمیت خاکدانه‌ها در جذب و نگهداری این فلزات و فقدان پژوهش‌های کافی در زمینه بررسی ویژگی‌های جذب مس در خاکدانه‌های با اندازه مختلف در خاک‌های آهکی استان چهارمحال و بختیاری انجام شد. در این پژوهش علاوه بر بررسی جذب مس توسط خاکدانه‌ها، ارتباط بین ویژگی‌های جذب مس با برخی ویژگی‌های خاکدانه‌ها نیز بررسی شد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری: ده نمونه خاک کلسی‌زریپت در استان چهارمحال و بختیاری، حدفاصل یان‌چشمه تا دستگرد امامزاده در بین طول جغرافیایی "۲۸/۲۹۶' ۳۲° ۵۰ تا "۷/۰۷۲' ۵۹° ۵۰ و عرض جغرافیایی "۶' ۴۵/۵۳° ۳۲ تا "۵۵/۱۵۵' ۳۵° ۳۲ متر برداشت شد. اقلیم منطقه نیمه‌خشک است، رژیم رطوبتی خاک، زریک و رژیم حرارتی آن مزیک است.

خشتی‌سازی با اسیدکلریدریک و تیتراسیون اسید باقی‌مانده با محلول هیدروکسیدسدیم (۳۴) و گنجایش تبادل کاتیونی (Cation Exchange Capacity; CEC) با استفاده از استات سدیم با $\text{pH}=7$ (۴۲) تعیین شد. کربن آلی (Organic Carbon) به روش اکسایش (۲۸) و مقدار اکسیدهای آهن آزاد با استفاده از سیترات-دی‌تیونات-بی‌کربنات (۴) تعیین شد. مقدار مس کل با استفاده از اسید نیتریک ۴ مولار (۴۱) و مقدار مس در دسترس با استفاده از عصاره‌گیر DTPA-TEA (۱۹) اندازه‌گیری شد.

جذب مس: برای اندازه‌گیری جذب مس در خاکدانه‌های مختلف، ابتدا ۹ نمونه ۰/۵ گرمی از هر خاک (۵ خاک با ۳ تکرار) را درون لوله‌های سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلول کلریدکلسیم ۰/۰۱ مولار به هر لوله به‌صورتی که حاوی غلظت‌های ۰، ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر مس از نمک $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ باشد، اضافه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۴ ساعت با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه پیوسته تکان داده و سپس ۲۰ ساعت در دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد در انکوباتور قرار داده شدند. مجدداً سوسپانسیون‌ها را ۵ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و محلول صاف رویی جدا شد. سپس غلظت مس در عصاره‌ها (در حال تعادل) با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل جی‌بی‌سی، ۹۳۲) تعیین شد. مقدار مس جذب‌شده در نمونه‌ها از تفاوت غلظت مس در محلول اولیه و نهایی (تعادلی) تعیین شد (۱۶).

برازش معادله‌ها و تجزیه و تحلیل آماری: شکل غیرخطی معادله لانگمویر (رابطه ۱) و فروندلیچ (رابطه ۲) و معادله خطی (رابطه ۳) بر داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SigmaPlot 12.0 برازش شد.

خاک‌ها ابتدا هواخشک و سپس بخشی از آن‌ها کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس بافت خاک‌ها به روش هیدرومتر (۱۲)، کربنات‌کلسیم معادل (Calcium Carbonate Equivalent; CCE) به روش تیتراسیون اسید باقی‌مانده (۳۴) و مقدار قابل‌استفاده مس با استفاده از عصاره‌گیر DTPA-TEA (۱۹) اندازه‌گیری شد. از بین آن‌ها ۵ نمونه خاک که از نظر درصد رس و درصد کربنات‌کلسیم معادل تغییرات زیادی داشتند، برای بررسی جذب مس در خاکدانه‌ها انتخاب شد.

جداسازی خاکدانه‌ها و برخی ویژگی‌های آن‌ها:

برای جداسازی خاکدانه‌های ۵ نمونه خاک از روش الک خشک (۴۸) استفاده شد. برای این منظور، خاک‌های هواخشک و کوبیده‌نشده از الک ۴ میلی‌متری عبور داده شدند. سپس، ۵۰ گرم از هر خاک با استفاده از الک‌های مربوطه به ۴ بخش شامل خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۲ میلی‌متر (خاکدانه‌های درشت بزرگ)، ۲ تا ۰/۲۵ میلی‌متر (خاکدانه‌های درشت کوچک)، ۰/۲۵ تا ۰/۰۵۳ میلی‌متر (خاکدانه‌های ریز) و کوچک‌تر از ۰/۰۵۳ میلی‌متر (هم‌اندازه سیلت و رس) تفکیک شد (۲۱). بنابراین بر اساس میانگین وزنی، خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر خاکدانه‌های درشت و کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر خاکدانه‌های ریز نامیده شدند (۴۷). شن موجود در خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر تصحیح شد (۲۴).

ویژگی‌هایی که در خاکدانه‌ها تعیین شد عبارتند از: اندازه‌گیری pH ، در سوسپانسیون ته‌نشین‌شده با نسبت ۲ به ۱ آب به خاک و ۲ ساعت تکان‌دادن (۴۳)، به‌وسیله دستگاه pH متر مدل کورنینگ ۲۲۰؛ قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره صاف‌شده با نسبت ۲ به ۱ آب به خاک با ۲ ساعت تکان‌دادن (۳۳)، توسط دستگاه هدایت‌سنج مدل CC-510 اندازه‌گیری شد. مقدار کربنات‌کلسیم معادل، به روش

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های خاکدانه‌های مورد مطالعه: برخی ویژگی‌های شیمیایی خاکدانه‌های مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. با کاهش اندازه خاکدانه‌ها، مقدار مس کل و اکسیدهای آهن، pH و کربن آلی کاهش یافت. بیش‌ترین مقدار مس قابل‌استفاده در خاکدانه‌های ۴ تا ۲ میلی‌متر (۳/۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) و کم‌ترین مقدار آن‌ها در خاکدانه ۲ تا ۰/۲۵ میلی‌متر (۲/۰۲ میلی‌گرم در کیلوگرم) مشاهده شد. این ویژگی در خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (۲/۳۴ میلی‌گرم در کیلوگرم) نسبت به خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (۲/۱۴ میلی‌گرم در کیلوگرم) مقدار بیش‌تری داشت ($P < ۰/۰۵$). بیش‌ترین مقدار مس کل در خاکدانه‌های ۴ تا ۲ میلی‌متر (۱۸/۶ میلی‌گرم در کیلوگرم) و کم‌ترین مقدار آن در خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۰/۰۵ میلی‌متر (۱۰/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم) مشاهده شد. دامنه کربنات‌کلسیم معادل از ۱۵۰/۳ گرم در کیلوگرم (خاکدانه‌های ۴ تا ۲ میلی‌متر) تا ۲۹۴/۵ گرم در کیلوگرم (در بخش کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر) بود. بیش‌ترین مقدار کربن آلی در خاکدانه‌های ۴ تا ۲ میلی‌متر (۱۳/۴ گرم در کیلوگرم) و کم‌ترین مقدار آن در بخش کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر (۶/۲ گرم در کیلوگرم) به‌دست آمد. بیش‌ترین مقدار گنجایش تبادل کاتیونی در بخش کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر (۱۷/۲۵ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم) و کم‌ترین مقدار آن در خاکدانه‌های ۴ تا ۲ میلی‌متر (۱۰/۹۴ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم) به‌دست آمد. اکسیدهای آهن در دامنه ۸۹۰/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم (بخش کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر) تا ۲۳۸۰/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم (خاکدانه‌های ۴ تا ۲ میلی‌متر) وجود داشت.

نتایج جدول ۱ نشان داد قابلیت هدایت الکتریکی (EC)، گنجایش تبادل کاتیونی (CEC) و کربنات‌کلسیم

$$q = \frac{kcb}{1+kc} \quad (۱)$$

$$q = k_f \times c^n \quad (۲)$$

$$q = B \times c \quad (۳)$$

که در آن‌ها، q مقدار مس جذب‌شده (میلی‌گرم در کیلوگرم) و c غلظت مس در محلول در حال تعادل (میلی‌گرم در لیتر) هستند. در معادله لانگ‌مویر k ضریب متناسب با انرژی پیوند (لیتر بر میلی‌گرم) و b حداکثر ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. در معادله فروندلیچ n ضریب متناسب با انرژی جذب و k_f ضریب توزیع (لیتر بر کیلوگرم) است. در معادله خطی B ضریب توزیع (لیتر بر کیلوگرم) است.

معیار انتخاب معادله‌های دارای توانایی توصیف جذب مس، داشتن بیش‌ترین ضریب تبیین (R^2) و کم‌ترین خطای استاندارد (SE) بود. برای مقایسه بین میانگین ویژگی‌های بررسی‌شده در خاکدانه‌های مختلف ($< ۲, ۲, ۰/۲۵, ۰/۲۵$ تا $۰/۰۵۳$ و $> ۰/۰۵۳$ میلی‌متر) پس از تجزیه واریانس بر اساس آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی از آزمون چنددامنه دانکن در سطح احتمال ۵ درصد استفاده شد. همچنین مقایسه بین میانگین ویژگی‌های خاکدانه‌های کوچک‌تر و بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر با استفاده از t-test (مقایسه مستقل) در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. بررسی نوع و مقدار رابطه بین پارامترهای معادله‌های هم‌دماهای جذب با برخی ویژگی‌های خاکدانه‌ها، از ضریب همبستگی پیرسون (r) در سطح احتمال ۵ درصد استفاده شد. همچنین برای تعیین میزان تأثیر ویژگی‌های شیمیایی خاکدانه‌ها بر تغییرات پارامترهای مدل‌های جذب؛ بین این پارامترها و ویژگی‌های خاکدانه‌ها رگرسیون چندگانه گام‌به‌گام پیش‌رونده برازش داده شد. تجزیه آماری با استفاده از نرم‌افزار Statistica 8.0 انجام شد.

گنجایش تبادل کاتیونی مشاهده شده است (۲۳ و ۲۹) افزایش گنجایش تبادل کاتیونی در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر می‌تواند به بیش‌تر بودن مقدار ماده آلی در این بخش مربوط باشد. بارتز و همکاران (۷) به نقش مهم اکسیدهای آهن آزاد بر پایداری خاکدانه‌های درشت اشاره کردند. بیش‌تر بودن کربنات‌کلسیم معادل در خاکدانه‌های ریزتر می‌تواند به این دلیل باشد که کلسیت به‌صورت پوشش روی ذرات خاک یا به‌صورت لایه‌های سیمانی یا ذرات مستقل در اندازه ذرات سیلت و رس در خاک وجود دارد (۱۸).

معادل (CCE) با کاهش اندازه خاکدانه‌ها افزایش یافتند. کربن آلی، گنجایش تبادل کاتیونی و کربنات‌کلسیم معادل در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر نسبت به خاکدانه‌های درشت‌تر مقدار بیش‌تری داشتند ($P < 0.05$). کربن آلی همراه با اجزاء ریزتر خاک به‌دلیل پیوند با رس‌ها و مقاومت در برابر تجزیه مقدار بیش‌تری دارد (۱۴ و ۳۶) بنابراین این مطلب می‌تواند دلیل بیش‌تر بودن کربن آلی در خاکدانه‌های ریزتر باشد. مواد آلی به‌دلیل سطح ویژه و بار الکتریکی زیاد نقش مهمی در مقدار CEC خاک دارند و در مطالعات ارتباط قوی بین ماده آلی خاک با

جدول ۱- میانگین برخی ویژگی‌های شیمیایی خاکدانه‌های خاک‌های مورد مطالعه.

Table 1. Some chemical characteristics of soil aggregates under study.

اندازه size (mm)	pH _(1:2)	EC (dS m ⁻¹)	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	OC		اکسیدهای آهن	مس قابل استفاده	مس کل
				(g kg ⁻¹)		Fe oxides	Available Cu	Total Cu
(mg kg ⁻¹)								
کل خاک Total soil	8.1	0.35	16.80	219.3	7.1	1337.7	2.06	13.2
4-2	8.3 ^a	0.24 ^b	10.94 ^d	150.3 ^d	13.4 ^a	2380.2 ^a	3.20 ^a	18.6 ^a
2-0.25	8.2 ^a	0.28 ^b	15.06 ^c	204.3 ^c	7.0 ^c	1233.6 ^b	2.02 ^d	12.7 ^b
0.25-0.05	8.2 ^a	0.30 ^a	16.30 ^b	262.3 ^b	8.9 ^b	1223.7 ^b	2.20 ^c	10.7 ^a
<0.05	8.2 ^a	0.33 ^a	17.25 ^a	294.5 ^a	6.2 ^d	890.4 ^c	2.71 ^b	10.8 ^a
>0.25	8.3 ^A	0.28 ^A	14.65 ^B	185.3 ^B	7.6 ^B	1348.6 ^A	2.14 ^B	13.3 ^A
<0.25	8.2 ^A	0.31 ^A	16.56 ^A	271.2 ^A	8.2 ^A	1131.6 ^B	2.34 ^A	10.7 ^B

کل خاک: خاک عبور کرده از الک ۴ میلی‌متر است. اعداد نتایج ۵ خاک است.

حروف کوچک برای هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار ($P < 0.05$) بر اساس آزمون دانکن است. حروف بزرگ متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار ($P < 0.05$) بین خاکدانه‌های بزرگ‌تر و کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر بر اساس t-test است.

Total soil is passed to 4 mm sieve. Data are means of the 5 soils.

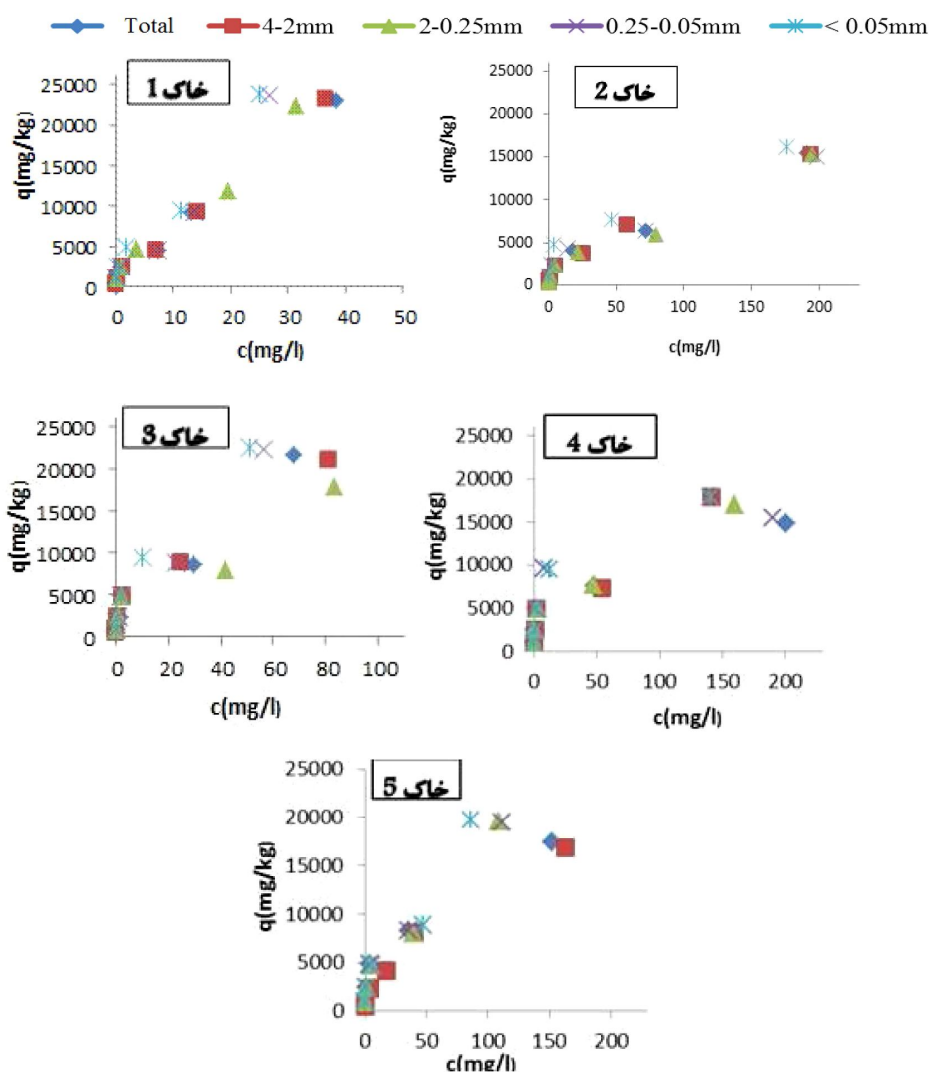
Different lowercase letters in each column represent significant differences ($P < 0.05$) based on Duncan's multiple range test. Different uppercase letters in each column represent significant difference ($P < 0.05$) between larger and smaller aggregates than 0.25 mm based on t-test.

هم‌دمایها برای مقایسه مقدار نسبی جذب‌شونده است که خاک می‌تواند در آن شرایط جذب کند. هم‌دمای جذب همچنین اطلاعاتی درمورد قدرت پیوند ماده جذب‌شونده به‌وسیله خاک ارائه می‌کنند (۱۳).

جذب مس در خاکدانه‌ها: هم‌دمای جذب بیانگر ارتباط بین مقدار ماده جذب‌شده با غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده روی یک سطح جذب در دمای ثابت می‌باشد و معمولاً برای توصیف جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۵). بیش‌ترین استفاده از

خطای استاندارد برآورد معادله لانگمویر در دامنه ۴۸۱۰/۵-۴۴۳/۵ با میانگین ۱۶۷۲/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، معادله فروندلیچ در دامنه ۳۱۵۸/۷-۴۰۳/۸ با میانگین ۱۵۶۳/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم و معادله خطی در دامنه ۳۵۷۵/۱-۴۶۹/۶ با میانگین ۱۶۶۹/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. براساس ضرایب تبیین و خطای استاندارد برآورد معادله فروندلیچ بهترین معادله بود. اما هر سه معادله توانایی توصیف جذب مس در خاکدانه‌های خاک‌های مورد مطالعه را داشتند. بنابراین در ادامه ضرایب هر سه معادله بررسی شد (جدول ۲).

مقدار مس جذب شده در برابر غلظت تعادلی مس در شکل ۱ نشان داده شده است. به‌منظور بررسی ویژگی‌های جذب مس شکل غیرخطی معادله‌های لانگمویر، فروندلیچ و معادله خطی مورد بررسی قرار گرفتند. ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادله‌های مورد استفاده در بررسی جذب مس نشان داد که ضرایب تبیین معادله لانگمویر در دامنه ۰/۷۱-۰/۹۹ با میانگین ۰/۹۳، معادله فروندلیچ در دامنه ۰/۸۸-۰/۹۹ با میانگین ۰/۹۵ و معادله خطی در دامنه ۰/۵۳-۰/۹۹ با میانگین ۰/۸۹ بود. همچنین مقدار



شکل ۱- مقدار مس جذب شده در برابر غلظت تعادلی.

Figure 1. Amount of adsorbed Cu vs. equilibrium concentration.

مس است و انرژی پیوند نیز نامیده می‌شود. قدرت پیوند بزرگ‌تر مربوط به جذب اختصاصی مس در سطوح ذرات خاک با انرژی بالا و ثابت تفکیک پایین است و مقدار کوچک‌تر قدرت پیوند مربوط به جذب در سطوح ذرات خاک با انرژی پایین و ثابت تفکیک بالا است (۲، ۳۵ و ۳۷). از قدرت پیوند می‌توان به‌عنوان شاخصی برای بیان تحرک فلزات سنگین در محیط‌های آبی استفاده کرد. به‌عبارت دیگر می‌توان گزارش کرد که فلز تمایل بیشتری به جذب روی ذرات خاک یا تمایل به حضور در محلول خاک دارد که بخش فلز در محلول برای انتقال و فرآیندهای بیولوژیکی و شیمیایی و جذب به‌وسیله گیاه در دسترس قرار دارد (۵ و ۱۰). قدرت پیوند مس در خاکدانه‌های مورد مطالعه از ۰/۰۵۱ (خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۰/۰۵ میلی‌متر) تا ۰/۲۵۹ لیتر بر میلی‌گرم (خاکدانه‌های ۲ تا ۰/۲۵ میلی‌متر) بود. این ضریب در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۰/۱۰۰ لیتر بر میلی‌گرم) به‌صورت معنی‌داری ($P < 0/05$) کم‌تر از خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۰/۲۴۰ لیتر بر میلی‌گرم) بود. به‌عبارت دیگر خاکدانه‌های درشت‌مس را با قدرت بیشتری نگهداری می‌کنند (جدول ۲).

حداکثر ظرفیت بافری (Maximum Buffering Capacity)

حداکثر گنجایش بافری از حاصلضرب k و b معادله لانگ‌مویر به‌دست می‌آید. براساس جدول ۲ دامنه تغییرات حداکثر ظرفیت بافری مس در خاکدانه‌های مورد مطالعه از ۹۷۴/۲ (خاکدانه‌های ۴ تا ۲ میلی‌متر) تا ۲۶۱۴/۰ (خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر) لیتر بر کیلوگرم بود. حداکثر گنجایش بافری مس در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (۲۱۶۸/۸ لیتر بر کیلوگرم) نسبت به خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (۱۴۵۴/۸ لیتر بر کیلوگرم) مقدار بیشتری ($P < 0/05$) داشت (جدول ۲). این پارامتر نشان می‌دهد که در صورت افزایش غلظت

معادله لانگ‌مویر - حداکثر ظرفیت جذب (b) مس: این ضریب بیانگر حداکثر مقدار مس جذب‌شده یا حداکثر ظرفیت جذب مس به‌صورت یک لایه در خاک است. براساس جدول ۲ دامنه تغییرات حداکثر جذب مس در خاکدانه‌های مورد مطالعه از ۱۸۱۱۴/۹ (خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر) تا ۸۵۸۳۱/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم (خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۰/۰۵ میلی‌متر) بود. به‌طورکلی حداکثر ظرفیت جذب مس در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۶۷۱۱۲/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) نسبت به خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۳۶۲۷۵/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مقدار بیشتری داشت ($P < 0/05$). بنابراین خاکدانه‌های ریز، توان جذب مس بیشتری نسبت به خاکدانه‌های درشت داشتند. به‌عبارت دیگر در ورود مس به خاک به روش‌های مختلف، خاکدانه‌های ریز مقدار بیشتری از این فلز را جذب کرده و با جابه‌جایی این ذرات به هر طریق (آب یا باد) این عنصر حمل می‌شود. در اغلب پژوهش‌ها به بررسی جذب فلزات بر ذرات اولیه خاک پرداخته شده است و به خاکدانه‌های با اندازه متفاوت به‌عنوان اجزائی پیچیده که دارای مقادیر متفاوتی از ذرات اولیه خاک هستند و مستقیم با عوامل فرسایش خاک مواجه می‌شوند کم‌تر توجه شده است. همچنین برای تبدیل خاکدانه‌ها به ذرات اولیه (شن، سیلت و رس) باید عوامل سیمان‌کننده نیز حذف شوند (۲۴) در حالی‌که این عوامل در جذب فلزات نقش دارند. برای مثال، لیو و همکاران (۲۰) در بررسی جذب مس در ذرات اولیه خاک در شالیزارهای چین گزارش کردند که بیش‌ترین مقدار مس جذب‌شده به‌ترتیب در بخش رس، شن درشت، کل خاک، سیلت و شن مطابق با مقدار ماده آلی، اکسیدهای آهن و آلومینیم آزاد و گنجایش تبادل کاتیونی آن‌ها بود.

ضریب متناسب با انرژی پیوند (k) مس: ضریب k در معادله لانگ‌مویر بیانگر قدرت پیوند بین خاک و

۲ تا ۰/۲۵ میلی‌متر) تا ۲۱۷۴/۵ (خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر) لیتر بر کیلوگرم بود. ضریب توزیع مشابه پارامتر MBC در معادله لانگ‌مویر در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۱۸۷۱/۲ لیتر بر کیلوگرم) نسبت به خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۵۷۷/۳ لیتر بر کیلوگرم) بیشتر بود ($P < 0.05$). بنابراین مس در خاکدانه‌های ریز تمایل بیشتری به قرارگیری در سطوح جامد نسبت به محلول در مقایسه با خاکدانه‌های درشت داشت.

ضریب متناسب با انرژی جذب (n) مس: براساس نتایج جدول ۲ دامنه تغییرات ضریب متناسب با انرژی جذب مس در خاکدانه‌های مورد مطالعه بین ۰/۶۰۸ (خاکدانه ۴ تا ۲ میلی‌متر) تا ۰/۹۸۳ (خاکدانه ۲ تا ۰/۲۵ میلی‌متر) بود. این ضریب در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۰/۶۵۹) نسبت به خاکدانه‌های درشت‌تر (میانگین ۰/۹۴۵) مقدار کم‌تری داشت ($P < 0.05$). بنابراین انرژی جذب در خاکدانه‌های درشت نسبت به خاکدانه‌های ریز بیشتر بود؛ در حالی‌که حداکثر ظرفیت جذب مس (b) در معادله لانگ‌مویر) در خاکدانه‌های درشت کم‌تر بود (جدول ۲). بر اساس ضرایب معادله فروندلیچ خاکدانه‌های ریز می‌توانند مس بیشتری را از محلول خاک جذب کنند اما در مقایسه با خاکدانه‌های درشت با انرژی کم‌تری جذب می‌کنند.

معادله خطی - ضریب توزیع (B) مس: شیب معادله خطی بر حسب لیتر بر کیلوگرم ضریب توزیع (B) است (۵، ۱۷ و ۲۶). آلوی (۳) بیان کرد که در صورتی که آزمایش‌ها در شرایط یکسان انجام شود، ضریب توزیع یک پارامتر مناسب برای مقایسه ظرفیت جذب خاک‌های مختلف یا مواد مختلف برای یک یون مشخص است.

مس در محلول تعادلی به مقدار ۱ میلی‌گرم در لیتر در خاکدانه مورد مطالعه، مقدار ۹۷۴/۲ تا ۲۶۱۴/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم مس در فاز جامد خاک جذب می‌شود. بنابراین برای افزایش یک واحد در غلظت مس در محلول تعادلی، خاکدانه‌های ریز مقدار بیشتری از این فلز را در فاز جامد جذب می‌کنند. به عبارت دیگر خاکدانه‌های ریز در مواجهه با منابع مس وارد شده به خاک، با جذب مقادیر بیشتری از این فلز در سطوح جامد خود از افزایش غلظت مس در محلول جلوگیری می‌کنند. بنابراین همان‌گونه که درباره حداکثر ظرفیت جذب (b) بیان شد در مقایسه با خاکدانه‌های درشت، خاکدانه‌های ریز مقدار مس بیشتری را که به خاک وارد شده بر روی سطوح جامد خود جذب می‌کنند و به این صورت از افزایش این فلز در محلول خاک جلوگیری خواهند کرد. بنابراین خاکدانه‌های ریز در مقایسه با خاکدانه‌های درشت کم‌تر اجازه آبسویی مس و ورود آن به لایه‌های زیرین یا آب‌های سطحی و عمقی را از محلول پس از تعادل می‌دهند.

بنابراین خاکدانه‌های ریز از توان جذب مقدار بیشتر مس با قدرت پیوند کم‌تری برخوردار بودند. براساس این نتایج، بخش خاک خطر انتقال آلاینده‌گی زیادی دارد. تفاوت در ضرایب معادله لانگ‌مویر در خاکدانه‌های مختلف می‌تواند به ویژگی‌های متفاوت خاکدانه‌ها مربوط باشد.

معادله فروندلیچ - ضریب توزیع (k_f) مس: ضریب توزیع در معادله فروندلیچ پارامتری مناسب برای مقایسه تمایل فلز به جذب در خاک‌های مختلف است (۱۱) و مقادیر آن کم‌تر از حداکثر ظرفیت جذب حاصل از معادله لانگ‌مویر (b) است (۳۷). مقادیر مختلف ضریب توزیع برای مس در خاک و خاکدانه‌های مورد مطالعه در جدول ۲ نشان می‌دهد که دامنه تغییرات این ضریب از ۴۹۹/۹ (خاکدانه‌های

آندرسون و کریستن‌سن (۱۹۸۸) و موررا و همکاران (۲۰۰۱) شیب معادله خطی جذب را به‌عنوان ضریب توزیع عناصر سنگین در خاک‌ها در نظر گرفته و از آن برای تعیین تحرک‌پذیری عناصر سنگین در محیط‌های آبی استفاده کردند و بیان داشتند که مقادیر کم آن نشان می‌دهد که قسمت عمده فلز سنگین در فاز محلول قرار دارد و برای انتقال، فرآیندهای شیمیایی و جذب توسط گیاهان در دسترس هستند، به‌عبارت دیگر مقادیر زیاد آن، میل ترکیبی زیاد عنصر با فاز جامد را نشان می‌دهد. بر این اساس و در تأیید نتایج حاصل از معادله لانگ‌مویر در مقایسه با خاکدانه‌های درشت، مس در خاکدانه‌های ریز بیش‌تر جذب ذرات جامد می‌شود و جابه‌جایی خاکدانه‌های ریز پتانسیل ایجاد آلاینده‌گی دارد. در حالی‌که امکان آبشویی مس و ورود آن به آب از خاکدانه‌های درشت بیش‌تر بود.

مقادیر ضریب توزیع مس (جدول ۲) نشان می‌دهد که دامنه تغییرات این ضریب در خاکدانه‌های مورد مطالعه از ۱۶۶/۵ (خاکدانه‌های ۲ تا ۰/۲۵ میلی‌متر) تا ۳۴۶/۵ (خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر) لیتر بر کیلوگرم بود که در مقایسه با ضریب توزیع حاصل از معادله فروندلیچ (k_f) کم‌تر بود. به‌طورکلی این ضریب مشابه ضریب توزیع در معادله فروندلیچ (k_f) در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۳۱۳/۱ لیتر بر کیلوگرم) نسبت به خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر (میانگین ۱۷۳/۷ لیتر بر کیلوگرم) مقدار بیشتری داشت ($P < 0.05$). براساس نتایج، خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر در برابر افزودن عنصر به خاک از تغییر غلظت فاز محلول جلوگیری می‌کنند و کم‌ترین پتانسیل شستشوی عناصر را به‌دلیل ضریب توزیع بیش‌تر دارند. ضریب توزیع مس، ظرفیت خاک برای جلوگیری از تغییر غلظت محلول خاک در اثر ورود عنصر به خاک است (۶).

جدول ۲- مقادیر پارامترهای معادله‌های مورد استفاده در توصیف جذب مس در خاکدانه‌های خاک‌های مورد مطالعه.

Table 2. Amounts of parameters of the equations used in describing the adsorption of Cu in I aggregates of studied soil.

اندازه Size (mm)	لانگ‌مویر Langmuir			فروندلیچ Freundlich		خطی Linear
	b (mg kg ⁻¹)	k (l mg ⁻¹)	MBC (l kg ⁻¹)	k _f (l kg ⁻¹)	n	B (l kg ⁻¹)
کل خاک Total Soil	37550.9	0.173	1991.3	1580.6	0.578	242.7
4-2	70322.4 ^b	0.057 ^c	974.2 ^c	1270.9 ^c	0.608 ^d	245.9 ^c
2-0.25	32477.6 ^c	0.259 ^a	2302.0 ^b	499.9 ^d	0.983 ^a	187.2 ^d
0.25-0.05	85831.1 ^a	0.051 ^c	1011.9 ^c	1755.3 ^b	0.646 ^c	314.0 ^b
<0.05	18114.9 ^d	0.227 ^b	2614.0 ^a	2174.5 ^a	0.693 ^b	369.8 ^a
>0.25	36275.0 ^B	0.240 ^A	1454.8 ^B	577.3 ^B	0.945 ^A	173.7 ^B
<0.25	67112.8 ^A	0.100 ^B	2168.8 ^A	1871.2 ^A	0.659 ^B	313.1 ^A

کل خاک: خاک عبور کرده از الک ۴ میلی‌متر است. اعداد نتایج ۵ خاک است.

حروف کوچک برای هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار ($P < 0.05$) بر اساس آزمون دانکن است. حروف بزرگ متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار ($P < 0.05$) بین خاکدانه‌های بزرگ‌تر و کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر بر اساس t-test است.

Total soil is passed to 4 mm sieve. Data are means of the 5 soils.

Different lowercase letters in each column represent significant differences ($P < 0.05$) based on Duncan's multiple range test. Different uppercase letters in each column represent significant difference ($P < 0.05$) between larger and smaller aggregates than 0.25 mm based on t-test.

فروندلیچ داشت. ضریب n در معادله فروندلیچ همبستگی منفی و معنی داری ($P < 0/01$) با ضریب k_f در معادله فروندلیچ داشت. براساس نتایج جدول ۳، با افزایش ضریب متناسب با انرژی جذب (n) مس در خاکدانه‌ها مقدار ضریب توزیع در معادله فروندلیچ (k_f) کاهش یافت. در حالی که با افزایش قدرت پیوند (k) در معادله لانگ‌مویر، انرژی جذب در معادله فروندلیچ (n) و حداکثر گنجایش بافری (MBC) افزایش یافت.

ارتباط بین ضرایب معادله‌های مورد استفاده در توصیف جذب مس با ویژگی‌های خاکدانه‌ها: نتایج مطالعه همبستگی (r) بین ضرایب معادله‌های مورد استفاده در توصیف جذب مس در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ضریب b در معادله لانگ‌مویر همبستگی معنی داری با هیچ‌یک از ضرایب دیگر نداشت ($P > 0/05$). ضریب k در معادله لانگ‌مویر همبستگی مثبت و معنی داری با MBC ($P < 0/01$) و ضریب n ($P < 0/05$) در معادله

جدول ۳- ضریب همبستگی (r) بین پارامترهای معادله‌های مورد استفاده برای جذب مس ($n = 20$).

Table 3. Correlation coefficient (r) between equations parameters used to Cu adsorption ($n=20$).

پارامتر parameters	لانگ‌مویر Langmuir			فروندلیچ Freundlich		خطی Linear
	b	k	MBC	n	k_f	B
b		-0.34 ^{ns}	-0.36 ^{ns}	0.03 ^{ns}	-0.12 ^{ns}	0.37 ^{ns}
k			0.97**	0.46*	-0.18 ^{ns}	0.14 ^{ns}
MBC				0.37 ^{ns}	0.01 ^{ns}	0.21 ^{ns}
n					-0.73**	0.40 ^{ns}
k_f						-0.15 ^{ns}
B						

^{ns} غیرمعنی دار، * معنی دار در سطح ۵ درصد و ** معنی دار در سطح ۱ درصد.

^{ns} Nonsignificant, * Significant at 5% and ** Significant at 1%.

خاکدانه‌ها افزایش یافت. ثابت k_f در معادله فروندلیچ با گنجایش تبادل کاتیونی همبستگی معنی داری ($P < 0/05$) داشت. به عبارت دیگر با افزایش گنجایش تبادل کاتیونی مقدار در فاز جامد نسبت به محلول افزایش یافت. همچنین ضریب B در معادله خطی با کربنات کلسیم معادل و pH همبستگی معنی داری ($P < 0/05$) داشت. به عبارت دیگر خاکدانه‌های دارای کربنات کلسیم معادل و pH بیش‌تر مقدار مس در فاز جامد به محلول (ضریب توزیع) بیش‌تری داشتند.

برای بررسی ارتباط بین ضرایب معادله‌های جذب و ویژگی‌های خاکدانه‌ها از ضریب همبستگی (r) استفاده شد. ضریب همبستگی (r) بین پارامترهای معادله‌های مورد استفاده در توصیف جذب مس با ویژگی‌های خاکدانه‌ها در جدول ۴ آورده شده است. نتایج نشان داد که ضرایب معادله لانگ‌مویر با هیچ یک از ویژگی‌های اندازه‌گیری شده همبستگی معنی دار نداشتند ($P > 0/05$). ضریب n در معادله فروندلیچ فقط با pH همبستگی معنی داری ($P < 0/05$) داشت به این صورت که با افزایش pH شدت جذب مس در

جدول ۴- ضرایب همبستگی (r) بین پارامترهای معادله‌های مورد استفاده برای جذب مس با ویژگی‌های خاکدانه‌ها (n=۲۰).

Table 4. Correlation coefficients (r) between equations parameters used to Cu adsorption and aggregate properties (n =20).

Property ویژگی	Langmuir لانگمویر			Freundlich فروندلیچ		Linear خطی
	b	k	MBC	n	k _f	B
Available Cu مس قابل استفاده	-0.19 ^{ns}	-0.36 ^{ns}	-0.32 ^{ns}	-0.27 ^{ns}	0.28 ^{ns}	-0.03 ^{ns}
total Cu مس کل	-0.08 ^{ns}	-0.06 ^{ns}	-0.03 ^{ns}	-0.26 ^{ns}	0.05 ^{ns}	-0.26 ^{ns}
OC کربن آلی	-0.00 ^{ns}	-0.27 ^{ns}	-0.36 ^{ns}	-0.25 ^{ns}	-0.13 ^{ns}	-0.34 ^{ns}
CEC گنجایش تبادل کاتیونی	-0.26 ^{ns}	0.14 ^{ns}	0.26 ^{ns}	-0.07 ^{ns}	0.46*	0.12 ^{ns}
Free Fe oxides اکسیدهای آهن آزاد	-0.08 ^{ns}	-0.35 ^{ns}	-0.38 ^{ns}	-0.27 ^{ns}	-0.04 ^{ns}	-0.30 ^{ns}
CCE کربنات کلسیم معادل	0.20 ^{ns}	0.12 ^{ns}	0.11 ^{ns}	0.36 ^{ns}	-0.16 ^{ns}	0.53*
pH	0.12 ^{ns}	0.38 ^{ns}	0.39 ^{ns}	0.45*	-0.33 ^{ns}	0.56*
EC	-0.13 ^{ns}	-0.18 ^{ns}	-0.27 ^{ns}	-0.16 ^{ns}	-0.16 ^{ns}	-0.27 ^{ns}

^{ns} غیرمعنی دار و * معنی دار در سطح ۵ درصد.

^{ns} Nonsignificant and * Significant at 5%.

ویژگی‌های مختلف خاک می‌تواند در توصیف پارامترهای همدماهای جذب مؤثر باشد. مک‌براید و همکاران (۱۹۸۱) بیان کردند که جذب سطحی مس با درصد اشباع بازی خاک همبستگی قوی و بعد از آن با pH و گنجایش تبادل کاتیونی همبستگی متوسط داشته و کم‌تر با درصد رس و ماده آلی رابطه داشت. وانگ و همکاران (۲۰۰۹) به بررسی تأثیر اکسیدهای آهن و ماده آلی در جذب مس در ذرات خاک با اندازه متفاوت در دو نوع خاک چین پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که جذب مس در اثر حذف ماده آلی (با آب اکسیژنه) و اکسیدهای آهن (بی‌کربنات- سیترات- دی‌تیونات) در بخش‌های مختلف به‌جز بخش رس (کوچک‌تر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر) ذرات خاک کاهش یافت اما اثر ماده آلی بر کاهش جذب، بیش‌تر از اکسیدهای آهن بود.

لیو و همکاران (۲۰۱۵) به بررسی جذب مس روی ذرات یک خاک اسیدی در شالیزارهای شرق چین پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که مقدار جذب مس رابطه‌ای با مقدار pH خاک نداشت. آن‌ها بیان کردند که سرعت و مقدار جذب فلزات سنگین در ذرات با اندازه مختلف خاک به‌دلیل ویژگی‌های

برای بررسی اهمیت ویژگی‌های مختلف در بیان تغییرات ضرایب مدل‌های مورد استفاده در توصیف جذب مس از رگرسیون گام به گام و ضریب بتا استفاده شد (جدول ۵). در مورد ضریب b در معادله لانگمویر، رگرسیون گام به گام نتوانست به‌صورت معنی‌داری تغییرات این ضریب را توجیه کند که می‌تواند به‌دلیل عدم وجود روابط خطی بین این ضریب و ویژگی‌ها باشد. نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که تغییرات ضریب k در معادله لانگمویر به‌ترتیب با pH و مس قابل استفاده ارتباط داشت. pH، مس قابل‌استفاده و گنجایش تبادل کاتیونی به‌ترتیب بیش‌ترین تأثیر را در بیان تغییرات پارامتر MBC در معادله لانگمویر داشتند. گنجایش تبادل کاتیونی، مس قابل‌استفاده و pH به‌ترتیب بیش‌ترین تأثیر را در بیان تغییرات ضریب k_f در معادله فروندلیچ داشتند. pH، مس قابل‌استفاده و کربنات کلسیم معادل به‌ترتیب بیش‌ترین تأثیر را در بیان تغییرات مقادیر ضریب n در معادله فروندلیچ داشتند. همچنین pH، کربنات کلسیم معادل و گنجایش تبادل کاتیونی به‌ترتیب بیش‌ترین تأثیر را در بیان تغییرات مقادیر ضریب B در معادله خطی داشتند.

کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ذرات خاک با اندازه متفاوت، مختلف بود. اجزاء کوچک‌تر خاک (کوچک‌تر از ۰/۰۵۳ میلی‌متر) نسبت به اجزاء بزرگ‌تر خاک (بزرگ‌تر از ۰/۰۵۳ میلی‌متر) توانایی بیشتری برای جذب فلزات سنگین داشتند، آن‌ها دلیل این امر را وجود بار منفی و مکان‌های جذب سطحی بیشتر این ذرات در نتیجه وجود کانی‌های منبسط‌شونده و ماده آلی و همچنین در نتیجه بیشتر بودن مقدار ماده آلی، اکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز موجود در آن‌ها بیان کردند.

متفاوت شیمیایی بخش‌های مختلف خاک متفاوت بود. نتیجه متفاوت این پژوهش با مطالعه لیو و همکاران (۲۰۱۵) می‌تواند به نوع خاک‌ها (اسیدی در برابر آهکی)، کاربری (شالیزار در برابر عمدتاً گندم و جو) و جداسازی ذرات خاک (ذرات اولیه خاک در برابر خاکدانه) مربوط باشد. آکوستا و همکاران (۲۰۰۹) توزیع فلزات سنگین در خاکدانه‌های با اندازه متفاوت را در اسپانیا مطالعه کردند. آن‌ها خاک هوا خشک عبور داده شده از الک ۲ میلی‌متری را با استفاده از الک خشک به ۷ اندازه مختلف تفکیک

جدول ۵- رگرسیون گام‌به‌گام بین پارامترهای معادله‌های مورد استفاده در بررسی جذب مس با ویژگی‌های خاکدانه‌ها.

Table 5. Stepwise regression between equations parameters used in Cu adsorption and properties of the aggregates.

معادله equation	r	R ²	SE	ضریب بتا Beta Coefficient
$b = 231179.9 - 7408.8 \text{ CEC} - 27327.4 \text{ CuDTPA}$	0.374	0.140 ^{ns}	694.0	CuDTPA = -0.27 CEC = -0.33
$k = -10.2 + 1.3 \text{ pH} - 0.17 \text{ CuDTPA}$	0.596	0.355*	0.22	pH = 0.48; CuDTPA = -0.47
$\text{MBC} = -100857.0 + 12432.0 \text{ pH} - 1140.0 \text{ CuDTPA} + 202.0 \text{ CEC}$	0.634	0.402*	1879.0	pH = 0.54; CuDTPA = -0.37 CEC = 0.28
$k_f = 31410.2 + 197.3 \text{ CEC} + 836.1 \text{ CuDTPA} - 4251.5 \text{ pH}$	0.688	0.474*	984.0	CEC = 0.50; CuDTPA = 0.48 pH = -0.33
$n = -16.9 + 2.1 \text{ pH} - 0.1 \text{ CuDTPA} + 0.001 \text{ CCE}$	0.649	0.421*	0.33	pH = 0.52; CuDTPA = -0.32 CCE = 0.26
$B = -12619.2 + 1504.7 \text{ pH} + 1.2 \text{ CCE} + 13.7 \text{ CEC}$	0.781	0.610**	168.0	pH = 0.50; CCE = 0.48 CEC = 0.17

CuDTPA = مس قابل استفاده (mg kg^{-1})، CEC = گنجایش تبادل کاتیونی ($\text{cmol} + \text{kg}^{-1}$)، CCE = کربنات کلسیم معادل (g kg^{-1}).

^{ns} غیرمعنی‌دار، * معنی‌دار در سطح ۵ درصد و ** معنی‌دار در سطح ۱ درصد.

^{ns} Nonsignificant, * Significant at 5% and ** Significant at 1%.

بیشتر بوده و در صورت جابه‌جایی با هر عاملی پتانسیل انتقال آلودگی را دارند. بنابراین ریزتر شدن خاک در اثر عملیات زراعی و قرار گرفتن در معرض مس می‌تواند به جذب بیشتر این فلز منجر می‌گردد. ویژگی‌های کربنات کلسیم معادل و ظرفیت تبادل کاتیونی از مؤثرترین ویژگی‌ها بر ضرایب معادله‌های جذب مس در خاکدانه‌ها هستند.

نتیجه‌گیری کلی

براساس نتایج این پژوهش ظرفیت جذب مس در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر بیشتر از خاکدانه‌های بزرگ‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر بود؛ اما این خاکدانه‌ها مس جذب‌شده را با انرژی کم‌تری نگهداری می‌کنند، بنابراین آبشویی مس و ورود آن به آب‌های سطحی و زیرزمینی از خاکدانه‌های ریز کم‌تر است. خاکدانه‌های ریز دارای پتانسیل جذب مس

منابع

1. Acosta, J.A., Cano, A.F., Arocena, J.M., Debela, F., and Martinez-Martinez, S. 2009. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain). *Geoderma*. 149: 101-109.
2. Adhikari, T., and Singh, M.V. 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma*. 114: 81-92.
3. Alloway, B.J. 1990. *Heavy Metals in Soils: Lead*. Blackie and Glasgow. London, Pp: 177-190.
4. Anderson, B., and Jenne, E. 1970. Free iron and manganese oxide content of reference clay. *Soil Sci.* 109: 163-169.
5. Anderson, P.R., and Christensen, T.H. 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *J. Soil Sci.* 39: 15-22.
6. Barber, S.A. 1995. *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach*. Wiley & Sons, New York, 384p.
7. Barthès, B.G., Kouakoua, E., Larré-Larrouy, M., Razafimbelo, T.M., de Luca, E.F., Azontonde, A., Neves, C.S.V.J., de Freitas, P.L., and Feller, C.L. 2008. Texture and sesquioxide effects on water-stable aggregates and organic matter in some tropical soils. *Geoderma*. 143: 14-25.
8. Ben-Hur, M., Shainberg, I., Bakker, D., and Keren, R. 1985. Effect of soil texture and CaCO₃ content on water infiltration in crusted soil as related to water salinity. *Irrigation Science*. 6: 281-294.
9. Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Coll. Int. Sci.* 277: 1-18.
10. Cavallaro, N., and McBride, M.B. 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: Effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 48: 1050-1054.
11. Elrashidi, M.A., and Oconnor, G.A. 1982. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46: 1153-1158.
12. Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1986. Particle size analysis. P 404-407, In: A. Klute (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
13. Giles, C.H., Smith, D., and Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. theoretical. *J. Coll. Int. Sci.* 47: 755-756.
14. Gong, C., Ma, L., Cheng, H., Liu, Y., Xu, D., Li, B., Liu, F., Ren, Y., Liu, Z., Zhao, C., Yang, K., Nie, H., and Lang, C. 2014. Characterization of the particle size fraction associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China. *J. Geochem. Exp.* 139: 109-114.
15. Hooda, P.S. 2010. *Trace Elements in Soils*. Kingston University London, UK, 616p.
16. Huang, B., Li, Z., Huang, J., Guo, L., Nie, X., Wang, Y., Zhang, Y., and Zeng, G. 2014. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. *J. Hazard Mater.* 264: 176-183.
17. Jalali, M., and Moharrami, S. 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of Western Iran. *Geoderma*. 140: 156-163.
18. Kabata-Pendias, A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC. Press. 505p.
19. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42: 421-428.
20. Liu, P.Y., Wen, Q.L., Li, Y.J., Dong, C.X., and Pan, G.X. 2015. Kinetics of specific and non-specific copper sorption on aggregates of an acidic paddy soil from the Taihu Lake region in East China. *Pedosphere*. 25: 37-45.
21. Marquez, C.O., Garcia V.J., Cambardella, C.A., Schultz, R.C., and Isenhardt, T.M. 2004. Aggregate-size stability distribution and soil stability. *Soil Sci.* 68: 725-735.
22. McBride, D.B., Tyler, L.D., and Hovde, D.A. 1981. Cadmium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical properties. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 45: 739-744.
23. Moallemi, S., and Davatgar, N. 2011. Comparison of artificial neural network and regression pedotransfer functions for prediction of cation exchange capacity in Guilan province soils. *Water Soil Sci. (J. Sci. Technol. Agric. Natur. Resour.)*. 15: 169-182.
24. Mohammadi, J., and Motaghian, H.R. 2011. Spatial prediction of soil aggregate stability and aggregate associated organic carbon at the catchment scale using geostatistical techniques. *Pedosphere*. 21: 389-399.

25. Mojalali, H. 1995. Soil Chemistry. Publishing Center of Tehran University.
26. Morera, M.T., Echeverria, J.C., Mazkiaran, J., and Garrido, J. 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ. Poll.* 113: 135-144.
27. Naghipoor Khalkhalaliani, D., Mesdaghinia, A.R., Mahvi, A.H., Nouri, J., and Vaezi, F. 2006. An experimental study of heavy metal extraction, using various concentration of EDTA in a sandy loam soils. *Pakistan Biological Sciences.* 9: 5. 837-842.
28. Nelson, D.W., and Sommers, L.E. 1996. Carbon, organic carbon and organic matter. P 961-1010, In: D.L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis.* SSSA, Madison, WI.
29. Nourbakhsh, F., Jalalian, A., and Shariatmadari, H. 2003. Estimation of cation exchange capacity from some soil physical and chemical properties. *Water Soil Sci. (J. Sci. Technol. Agric. Natur. Resour.)*. 7: 3. 107-118.
30. Palma, L.D., Ferrantelli, P., and Medici, F. 2005. Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution. *J. Environ. Manage.* 77: 205-211.
31. Qishlaqi, A., and Moore, F. 2007. Statistical analysis of accumulation and sources of heavy metals occurrence in agricultural soils of Khoshk River Banks, Shiraz, Iran. *Amer.-Eurasi. J. Agri. Environ. Sci.* 2: 565-573.
32. Raeesi, T. 2015. Environmental effects of heavy metals in agricultural soils. *J. Agric. Engin. Natur. Resour.* 46: 34-37. (In Persian)
33. Rhoades, J.D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. P 417-435, In: D.L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis.* SSSA, Madison.
34. Richards, L.A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Agricultural hand book* 60. U.S. Dept. of Agriculture, Washington D.C., 160p.
35. Sarrano, S., Garrido, F., Campbell, C.G., and Garcia-Gonzalez, M.T. 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma.* 124: 91-104.
36. Shukla, M.K., Lal, R., and VanLeeuwen, D. 2007. Spatial variability of aggregate-associated carbon and nitrogen contents in the reclaimed mine soils of eastern Ohio. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 71: 1748-1757.
37. Singh, D., McLaren, R.G., and Cemerón, K.C. 2006. Zinc sorption-desorption by soils: Effect of concentration and length of contact period. *Geoderma.* 137: 117-125.
38. Slejko, F. 1985. Adsorption Technology a Step by Step Approach to Process Evaluation and Application. Marcel-Deeker, New York, 590p.
39. Sparks, D.L. 1985. Kinetics of Soil Chemical Process. Academic Press, 210p.
40. Sparks, D.L. 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, 352p.
41. Sposito, G., LaClaire, J.P., LeVesque, S., and Senesi, N. 1982. Methodologies to Predict the Mobility and Availability of Hazardous Metal in Sludge-Amended Soils. University of California. Davis. CA, 94p.
42. Sumner, M.E., and Miller, W.P. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. *Methods of soil analysis. Chemical methods.* Soil Science Society of America, Book series number 5.
43. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. P 475-490, In: D.L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis.* SSSA, Madison, WI.
44. Torros, L.G., Lopez, R., and Beltran, M. 2011. Effects of surfactants on low-molecular-weight organic acids to wash soil zinc. *Environ. Sci. Poll. Res.* 23: 4629-4638.
45. Tume, P., Bech, J., Longan, L., Tume, L., Reverter, F., and Sepulveda, B. 2006. Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain). *Ecol. Eng.* 27: 145-152.
46. Wang, F., Pan, G., and Li, L. 2009. Effects of free iron oxyhydrates and soil organic matter on copper sorption-desorption behavior by size fractions of aggregates from two paddy soils. *J. Environ. Sci.* 21: 618-624.
47. White, W.M. 1993. Dry aggregate distribution. P 659-662, In: M.R. Carter (Ed.), *Manual on Soil Sampling and Methods of Analysis.* CRC Press, Boca Raton.
48. Zhang, M.K., He, Z.L., Calvert, D.V., Stoffella, P.J., Yang, X.E., and Li, Y.C. 2003. Phosphorus and heavy metal attachment and release in sandy soil aggregate fractions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 67: 1158-1167.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 24(6), 2018

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2017.12528.2723

Characteristics of Cu adsorption in aggregate size fractions and its relations with some soil properties

Z. Khajeali¹, *H.R. Motaghian² and A.R. Hosseinpur³

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University,

²Assistant Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University,

³Professor, Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University

Received: 08/05/2017; Accepted: 12/30/2017

Abstract

Background and Objectives: The heavy metals accumulate in the soil through adsorption, precipitation and other physical and chemical processes. The absorbed metals in the soils can enter into rivers or groundwater by runoff and can concentrate in animals, plants and humans. The soil aggregates are units of soil structure. The soil aggregates with different size can differently adsorb and transfer the heavy metals such as copper (Cu). Accordingly, information about the fate of Cu in the soil aggregates is important for understanding the effects of Cu in soils. Heterogeneous Cu adsorption in various aggregate fractions influences availability and mobility of this metal. Therefore, ability of aggregate size fractions in sorption of Cu is important for agricultural management, watershed modeling and environmental research. This paper aims at investigating Cu adsorption in 5 calcareous soils. This goal is of particular importance since although it is important to study Cu adsorption in aggregate size fractions, little research has been proceed to Cu adsorption studies in aggregates. The objectives of this study were (i) to evaluate the Cu adsorption in different aggregate size fractions (ii) to evaluate different models for describing Cu adsorption and (iii) to estimate relation between Cu adsorption characteristics in different aggregate size fractions and soil properties.

Materials and Methods: For separation of soil aggregates of 5 selected calcareous soils from Chaharmahal – va - Bakhtiari Province used the dry sieving method. The soils were divided into 4 sections including aggregates larger than 2 mm, 2 to 0.25 mm, 0.25 to 0.053 mm and smaller than 0.053 mm and larger aggregates than 0.25 mm and smaller aggregates than 0.25 mm were named macro and microaggregates, respectively. Also, properties including free Fe oxides, OC, CEC, CCE, EC, pH were determined in each aggregate. Then, the Langmuir and Freundlich and linear were fitted on the adsorption data. To determine relation between properties of Cu adsorption and properties of aggregates used correlation coefficient (r) and regression.

Results: Based on the results of the properties of soil aggregates free iron oxides in the macroaggregates were higher than microaggregates. While OC, CEC and CCE in the macroaggregates were lower than microaggregates. The results of Cu adsorption showed that maximum of Cu adsorption (b in Langmuir equation), maximum buffering capacity (MBC in Langmuir equation) and distribution coefficient (kf and B in Linear and Freundlich equations) in microaggregates were higher than macroaggregates ($P < 0.05$). While, energy of adsorption (k in Langmuir and n in Freundlich equations) in microaggregates were lower ($P < 0.05$) than macroaggregates. The results of correlation study revealed that pH, CEC and CCE were the most effective soil properties on parameters of adsorption equations.

Conclusion: The results of this study showed that the microaggregates (smaller than 0.25 mm) with higher capacity of Cu adsorption and lower power compared to macroaggregates (larger than 0.25 mm) have the potential to accumulation of Cu, therefore transfer this part of soils by different processes can entire Cu pollution to other places.

Keywords: Dry sieving, Microaggregate, Regression, Adsorption isotherm

* Corresponding Author; Email: motaghian.h@yahoo.com