

## تبادل دو گانه K-Ca توسط یک رس جدا شده از خاک با مینرالوژی غالب ایلیت (میکا): ۱- اثر تخلیه-فروریزش

### رس ایلیت (میکا) بر انتخابگری K-Ca

حسن توفیقی<sup>۱</sup>، مریم خلیلی راد<sup>۲\*</sup>

۱. دانشیار، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۲. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۱۵ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۴/۲۷)

### چکیده

در این مطالعه اثر تخلیه پتاسیم از یک رس ایلیت جدا شده از خاک بر انتخابگری تبدالی K-Ca در قدرت یونی ۰/۳ مولار مورد بررسی قرار گرفت. در اثر تیمار رس با محلول تترا فنیل برات سدیم + کلرید سدیم برای مدت زمان‌های ۶، ۲۵ و ۱۵۰ ساعت به ترتیب ۲۲/۱، ۳۰/۸ و ۴۰/۷ درصد از پتاسیم کل از نمونه‌های رس آزاد گردید. سرعت تخلیه پتاسیم در ابتدا خیلی بیشتر بود و با گذشت زمان کاهش یافت. با افزایش درصد تخلیه ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نیز افزایش یافت که گویای آنست که حداقل بخشی از پتاسیم آزاد شده از رس تخلیه گردیده است. در این بررسی خطای اندازه‌گیری کلسیم تبدالی در صورت عدم تصحیح انحلال آهک بین ۳۱/۲ تا ۷۶/۷ درصد بود. برآورد تفاضل دفع و جذب آنیونی نیز نشان داد که در این رس‌ها جذب آنیونی بیشتر از دفع آنیونی می‌باشد. مقایسه همدمای تبدالی K-Ca با همدمای عدم ترجیح نشان داد که در رس تخلیه نشده تا  $E_K \leq 0.8$  و در رس‌های تخلیه شده تا  $E_K \leq 0.76$  پتاسیم نسبت به کلسیم و در  $E_K > 0.8$  کلسیم اندکی بر پتاسیم ترجیح داده می‌شود. مقایسه همدمای تبدالی رس‌های تخلیه شده با هم نشان داد که تخلیه پتاسیم از رس ظاهراً بر ویژگی‌های ترجیحی تبادلگر اثری نداشته است. دیفرکتوگرام‌های حاصل پس از اعمال تیمار با جز هم ارز ۰/۰۵ پتاسیم نشان داد که در جریان تبادل K-Ca فرو ریزش لایه‌ای صورت گرفته است، اما مقادیر CEC گویای آن است که فروریزش لایه‌ای در این رس‌ها کامل نبوده است. با افزایش قدرت یونی ترجیح ظاهری  $K^+$  افزایش یافت و با کاهش آن یا رقیق شدن محلول تعادلی،  $Ca^{2+}$  بیشتری جذب گردید. تفاوت همدمای در دو قدرت یونی متفاوت بیانگر اثر رقت-ظرفیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: انتخابگری، ایلیت تخلیه شده از K، تبادل K-Ca، تترا فنیل برات سدیم، قدرت یونی

### مقدمه

تحت تأثیر قرار می‌گیرد (Goulding and Talibudeen, 1980)

(Goulding, 1983; Chung et al., 1994).

ویژگی‌های تبدالی کاتیونی میکای هوادیده به طور قابل ملاحظه‌ای از سایر تبادلگرها در خاک متفاوت می‌باشد (Dolcater et al, 1968; Le Roux and Rich, 1969). اندازه‌گیری انتخابگری در این تبادلگرها با دشواری زیادی همراه است، چراکه میکاهای هوادیده تبادلگرهایی با انتقال فازی (phase transition) هستند، یعنی ساختار کانی در طی اندازه‌گیری دچار تغییر می‌گردد. بر روی میکاهای هوادیده و یا ایلیت مکان‌های تبدالی متفاوتی وجود دارد. Bolt et al (1963) سه نوع مکان تبدالی را در ایلیت پیشنهاد نمودند که شامل مکان‌های سطحی، مکان‌های داخل شبکه‌ای نزدیک به لبه‌ها و مکان‌های داخل شبکه‌ای دور از لبه‌ها می‌باشد. در کانی‌های میکایی وقتی پتاسیم توسط یون‌های هیدراته جایگزین می‌گردد، انبساط ساختاری ناشی از آن باعث تنش (Strain) در

ترجیح نسبی کاتیون‌ها توسط یک تبادلگر در کنار ظرفیت تبادل کاتیونی از جمله عوامل مهم تعیین کننده نگهداری و انتقال کاتیون‌ها در خاک محسوب می‌گردد. هر چند در خاک تعداد کاتیون‌های رقابت کننده زیاد می‌باشد، مطالعات تبدالی کاتیونی اغلب در سیستم‌های دوگانه، گاهی در سیستم‌های سه گانه و به ندرت در سیستم‌های چهارگانه صورت گرفته است، زیرا اینگونه مطالعات با افزایش تعداد کاتیون‌ها پیچیده و در مواردی غیر عملی می‌گردد. در نتیجه معمولاً اینگونه بررسی‌ها در سیستم‌های دو گانه صورت گرفته است (Evangelou and Lumbanraja, 2002). انتخابگری کاتیونی تبادلگرهای خاک توسط عواملی از قبیل غلظت محلول، pH، دما، اندازه، ظرفیت و انرژی هیدریشن یون و نیز ویژگی‌های ساختاری و بار تبادلگرها،

\* نویسنده مسئول: m\_khalilrad@ut.ac.ir

and Komarneni, 2009). با توجه به اینکه فرایند تخلیه پتاسیم از رس‌های میکایی به طور طبیعی در خاک صورت می‌گیرد و از طرف دیگر همزمان تثبیت پتاسیم نیز متعاقب کوددهی به وقوع می‌پیوندد این سوال مطرح می‌گردد که این فرایند تخلیه-فروریزش چه تأثیری بر انتخابگری رس بر جای می‌گذارد. لذا، هدف از مطالعه حاضر بررسی اثر تخلیه یک رس ایلیت جدا شده از یک خاک با مینرالوژی غالب ایلیت (میکا) از پتاسیم و فرو ریزش بعدی آن بر انتخابگری K-Ca می‌باشد که تا کنون انجام نگرفته است.

### مواد و روش‌ها

#### آماده سازی نمونه‌های خاک برای انجام آزمایشات تبادل

##### جداسازی بخش رس خاک

در این مطالعه از یک خاک با مینرالوژی غالب ایلیت استفاده شد. خاک برداشت شده پس از هوا خشک و کوبیده شدن از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. برای جداسازی جز رس خاک از روش ته نشینی استفاده گردید. به این منظور ۱۰۰ گرم از خاک مورد مطالعه در بشر ۵۰۰ میلی متری توزین و به آن ۲۰۰ میلی لیتر محلول ۵۰ گرم در لیتر هگزا متا فسفات سدیم اضافه گردید. محتویات داخل بشر به مدت چند دقیقه با همزن دستی و سپس به مدت ۵ دقیقه با همزن الکتریکی بهم زده شد. پس از آن، محتویات داخل ظرف همزن به استوانه مدرج یک لیتری منتقل گردید و با آب مقطر به حجم رسانیده شد. عمل جداسازی رس مطابق قانون استوکس انجام شد. به این ترتیب که محتویات داخل استوانه به مدت یک دقیقه با همزن دستی بهم زده شد و پس از آن به مدت ۸ ساعت (مطابق قانون استوکس و با توجه به دما) به حال خود رها گردید. پس از گذشت ۸ ساعت، سوسپانسیون تا عمق ۱۰ سانتی متری از سطح به خارج سیفون و در ظرفی نگهداری شد. سیلندر مجدداً با آب و هگزا متا فسفات سدیم به حجم رسانیده شد و عمل هم زدن سوسپانسیون، مهلت دادن به مدت ۸ ساعت و سیفون کردن تکرار گردید. این عمل تا زمانی که عمق ۱۰ سانتی متری بالایی سیلندر نسبتاً زلال شود، ادامه یافت. جز رس جدا شده با اضافه کردن کلرید سدیم به ظرف حاوی سوسپانسیون، فلوکوله شد و محلول صاف رویی سیفون گردید. رس فلوکوله شده به لوله سانتریفوژ منتقل و در ۷۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ گردید. سپس رس چندین بار با آب مقطر و یا آب و الکل شسته شد و در انتها به ظروف شیشه‌ای انتقال و خشک گردید. رس‌های جدا شده پس از خشک شدن کوبیده و

میکا گردیده که حاصل آن ترک‌های ریز بوده و ذره پیوسته میکا به واحدهای کوچک‌تر تقسیم می‌گردد (Raussel Colom *et al.*, 1965; Scott and Smith, 1967; Newman and Brown, 1969; Brown and Newman, 1970). این جدا شدن واحدها از هم ظاهراً غیر قابل برگشت بوده به طوری که با جذب مجدد پتاسیم توسط ساختار، کریستال اولیه حاصل نمی‌گردد. Sánchez-Pastor *et al* (2010) با استفاده از روش HAFM (Hydro Thermal Atomic Force Microscopy) تبادل K-Na در کانی فلوگوپایت را مورد مطالعه قرار دادند. تبادل پتاسیم با سدیم باعث انبساط لایه‌ها در حدود  $5\text{Å}$  گردید. علاوه بر انبساط نامنظم لایه‌ها، متورم شدن یا تحذب لایه‌ها به صورت منظم هم مشاهده گردید. همچنین مشخص گردید مکانیسم تبادل یک مرحله‌ای می‌باشد. به علاوه، انتخابگری برای K در لایه‌های نزدیک به سطح کمتر بود که علت آن انرژی تنشی کمتر برای انبساط این لایه‌ها گزارش گردید. همچنین با انجام فرآیند معکوس یعنی تبادل پتاسیم با سدیم، لایه‌های انبساط یافته کاملاً فروریزش نمود و در هنگام فرو ریزش در مناطقی سدیم در بین لایه‌ها به دام افتاد. ترجیح میکاهای هوادیده برای یون‌های تک ظرفیتی بزرگ مانند K، Cs، Rb و  $\text{NH}_4$  در مقایسه با Ca، Mg، Sr و سایر یون‌های با غشاء هیدراته بزرگ به خوبی شناخته شده است (Sawhney, 1970; Kozak and Huang, 1971; Murdock and Rich, 1972; Shen and Kemper, 1997). وجود مناطق گوه‌ای شکل در مرز بین مناطق تخلیه شده از پتاسیم و هسته باقی‌مانده میکا که پتاسیم را نسبت کلسیم و یون‌های مشابه قویاً ترجیح می‌دهند به عنوان علت این ترجیح پیشنهاد شده است (Bolt *et al*, 1963; Jackson, 1963; Rich and Black, 1964). تبادل کاتیونی در سیستم‌های دو تایی شامل سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم در رس ایلیت و ایلیت جدا شده از خاک حاکی از ترجیح پتاسیم نسبت به سه کاتیون دیگر و کلسیم و منیزیم نسبت به سدیم می‌باشد (Chi *et al*, 1977; Goulding (1983); Tucker, 1985; Sposito *et al*, 1986). مطالعه انتخابگری Rb و Sr در میکاهای مسکویت و بایوتایت تخلیه شده از پتاسیم نشان داد که ترجیح Rb نسبت به Sr در درجه متوسط تخلیه پتاسیم به حداکثر رسیده و سپس با تخلیه بخش اعظم پتاسیم بین لایه‌ای، این ترجیح کاهش می‌یابد (Le Roux and Rich, 1969). همچنین در مطالعه دیگری نشان داده شد که بایوتایت و مسکویت تخلیه شده از پتاسیم در جز هم ارز کم  $\text{Cs}^+$ ، این یون را بیشتر ترجیح می‌دهند و همچنین در جز هم ارز کم  $\text{Sr}^{+2}$ ، بایوتایت این یون را ترجیح می‌دهد در حالی که مسکویت آنرا ترجیح نمی‌دهد (Cho

محلول فوق به حجم رسانیده شد (Smith and Scott, 1966). غلظت پتاسیم در بالن ژوژه پس از رقیق سازی نمونه ها و تهیه استانداردهای مربوطه با استفاده از فلیم فتومتر اندازه گیری شد.

#### تهیه اسلاید برای دیفرکتومتری

به منظور بررسی رس های تخلیه شده از پتاسیم اسلایدهایی به صورت زیر تهیه شد:

۱- رس تخلیه نشده اشباع از منیزیم (Whitting and Allardice, 1986)

۲- رس تخلیه شده برای مدت زمان ۶ ساعت اشباع از منیزیم

۳- رس تخلیه شده برای مدت زمان ۲۵ ساعت اشباع از منیزیم

۴- رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۵۰ ساعت اشباع از منیزیم

۵- رس تخلیه نشده اشباع از کلسیم پس از سه بار شستشو با

محلول با جز هم ارز ۰/۰۵ پتاسیم با قدرت یونی ۰/۳ مولار

۶- رس تخلیه شده برای مدت زمان ۶ ساعت اشباع از کلسیم

پس از سه بار شستشو با محلول با جز هم ارز ۰/۰۵ پتاسیم

با قدرت یونی ۰/۳ مولار

۷- رس تخلیه شده برای مدت زمان ۲۵ ساعت اشباع از کلسیم

پس از سه بار شستشو با محلول با جز هم ارز ۰/۰۵ پتاسیم

با قدرت یونی ۰/۳ مولار

۸- رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۵۰ ساعت اشباع از

کلسیم پس از سه بار شستشو با محلول با جز هم ارز ۰/۰۵

پتاسیم با قدرت یونی ۰/۳ مولار

اسلایدها پس از ساخت سوسپانسیونی با غلظت یکسان از هر یک از رس های تیمار شده، تهیه و دیفرکتوگرامها با استفاده از دستگاه دیفرکتومتر ۵۰۰۰ ساخت کارخانه زیمنس و توسط لامپ مسی با ولتاژ ۴۰ کیلو وات و شدت جریان ۳۵ میلی آمپر و با زاویه  $2\theta$ ، ۵ تا ۳۵ درجه آماده گردیدند.

#### آزمایش تبدالی K-Ca در رس ها

۰/۵ گرم از هر یک از رس های تخلیه شده (۶ ساعت، ۲۵ ساعت و ۱۵۰ ساعت) و نیز رس جدا شده از خاک قبل از تخلیه (پس از اشباع با کلسیم) در ۲ تکرار درون لوله های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتر توزین گردید. لوله های حاوی رس ابتدا توزین و سپس به هر نمونه ۴۰ میلی لیتر از محلول های حاوی اجزای هم ارز متفاوت پتاسیم اضافه گردید. جز هم ارز پتاسیم در محلول های مورد استفاده ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴۵، ۰/۶، ۰/۷۵، ۰/۸۵ و ۱ بود. محلول ها در قدرت یونی ثابت ۰/۳ مول بر لیتر تهیه شدند. برای تهیه محلول ها از نمک کلرید کلسیم و کلرید پتاسیم استفاده گردید. پس از افزودن محلول های فوق الذکر به

از الک ۰/۵ میلی متری عبور داده شد.

#### اندازه گیری پتاسیم کل رس

پس از جدا سازی جز رس خاک، مقداری از رس توزین و پس از انتقال به لوله سانتریفیوژ، سه بار و هر بار با ۳۰ میلی لیتر از محلول کلرید کلسیم ۱ مولار شسته شد. در ادامه نمونه ها ابتدا با آب مقطر و سپس با آب و الکل شسته شدند. محتویات داخل لوله سانتریفیوژ با حداقل مقدار الکل به ظرفی انتقال و خشک گردید. سپس نمونه خشک شده، کوبیده شد. ۰/۱ گرم از رسی که به این ترتیب تهیه شد در دو تکرار به ظروف تفلون انتقال یافت. پتاسیم کل موجود در رس با استفاده از روش هضم توسط HF اندازه گیری گردید (Buckley and Bernas, 1968; Cranston, 1971).

#### تخلیه پتاسیم از رس

به منظور تهیه رس های تخلیه شده از پتاسیم، از محلول ۰/۲ مولار تترا فنیل برات سدیم + ۱ مولار کلرید سدیم استفاده شد (Smith and Scott, 1966). ۳۰ گرم از رس جدا شده از خاک توزین و سپس ۵۰۰ میلی لیتر از محلول فوق الذکر به آن اضافه شد. نمونه ها بهم زده شد تا محلول با رس به خوبی مخلوط گردد. درب ظرف بسته شد و برای مدت زمان مورد نظر به حال خود رها شد. پس از انقضای زمان مورد نظر (۶ ساعت، ۲۵ ساعت، ۱۵۰ ساعت)، نمونه ها بلافاصله سانتریفیوژ و سپس چهار بار با محلول ۰/۵ مولار کلرید کلسیم و دو بار با محلول ۰/۰۰۵ مولار کلرید کلسیم به منظور خارج کردن باقی مانده تترا فنیل برات سدیم شسته شدند. نمونه های تهیه شده خشک و از الک ۰/۵ میلی متری عبور داده شدند. سپس ظرفیت تبادل کاتیونی در رس های تخلیه شده و نیز رس اولیه جدا شده از خاک با استفاده از روش باور تعیین گردید (Bower, 1952).

#### تعیین مقدار پتاسیم تخلیه شده از رس

برای اندازه گیری میزان پتاسیم آزاد شده پس از مدت زمان معین، با رعایت نسبت ها ۱ گرم از رس در دو تکرار در لوله های سانتریفیوژ توزین و به آن ۱۶/۶۷ میلی لیتر از محلول حاوی ۰/۲ مولار تترا فنیل برات سدیم + ۱ مولار کلرید سدیم اضافه و شیک گردید. پس از انقضای زمان (۶ ساعت، ۲۵ ساعت، ۱۵۰ ساعت) مورد نظر محتویات لوله به بشر حاوی ۲۰۰ میلی لیتر از محلول ۱ نرمال کلرید آمونیوم + ۰/۰۴ مولار کلرید جیوه جوشان منتقل و به مدت ۲۰ دقیقه جوشانده شد. پس از سرد شدن محلول، محتویات بشر در یک بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتر صاف گردید. محتویات روی صافی با محلول ۱ نرمال کلرید آمونیوم + ۰/۰۴ مولار کلرید جیوه اندک اندک شسته و سپس بالن ژوژه با

$$\begin{aligned} CaX &= TCa - (TCl + C_{SO_4^{2-}} + C_{HCO_3^-}) \bar{E}_{Ca} - Ca_{calcite} - Ca_{gypsum} \\ Ca_{calcite} \text{ (mmolc/Kg)} &= T_{HCO_3^-} - C_{HCO_3^-} \\ Ca_{gypsum} \text{ (mmolc/Kg)} &= T_{SO_4^{2-}} - C_{SO_4^{2-}} \\ C_{HCO_3^-} \text{ (mmolc/Kg)} &= [HCO_3^-] TCl / [Cl] \\ C_{SO_4^{2-}} \text{ (mmolc/Kg)} &= [SO_4^{2-}] TCl / [Cl] \\ CEC &= KX + CaX \quad CEC \text{ (mmolc/kg)} \end{aligned}$$

در روابط فوق:

$$\begin{aligned} TK &= \text{مقدار کل K موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B} \\ &\text{(محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{ بر حسب} \\ &\text{mmolc/kg)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} TCa &= \text{مقدار کل Ca موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B} \\ &\text{(محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{ بر حسب} \\ &\text{mmolc/kg)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} TCl &= \text{مقدار کل Cl موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B} \\ &\text{(محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{ بر حسب} \\ &\text{mmolc/kg)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} THCO_3 &= \text{مقدار کل HCO}_3\text{ موجود در بالن ژوژه حاوی محلول} \\ &\text{B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{ بر} \\ &\text{حسب mmolc/kg)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} TSO_4 &= \text{مقدار کل SO}_4\text{ موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B} \\ &\text{(محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{ بر حسب} \\ &\text{mmolc/kg)} \end{aligned}$$

$$[Ca] + [Cl] = \text{غلظت یون در محلول A بر حسب (mmolc/L)}$$

روش II:

$$\begin{aligned} KX &= TK - \Theta_v [K] \\ CaX &= TCa - T_{HCO_3^-} - T_{SO_4^{2-}} + \Theta_v ([HCO_3^-] + [SO_4^{2-}] - [Ca]) \\ CIX &= TCl - \Theta_v [Cl] \\ HCO_3 X &= \frac{[HCO_3^-] CIX}{[Cl]} \\ SO_4 X &= \frac{[SO_4^{2-}] CIX}{[Cl]} \\ CEC &= KX + CaX - CIX - SO_4 X - HCO_3 X \\ &\text{CEC (mmolc/kg)} \end{aligned}$$

$\Theta_v$  = حجم محلول باقی مانده (پس از ۳ بار شستشو با محلول اولیه) تقسیم بر وزن خاک بر حسب (L/kg). در این تحقیق دانسیته آب ۱ گرم بر سانتی متر مکعب فرض گردید. پس از محاسبه مقادیر پتاسیم و کلسیم محلول و تبادلی، جز هم ارز پتاسیم و کلسیم در فاز محلول و تبادلی با استفاده از روابط زیر تعیین گردید:

$$\begin{aligned} E_K &= \frac{[KX]}{[CaX_2] + [KX]} \\ \bar{E}_K &= \frac{[K]}{[Ca] + [K]} \end{aligned}$$

در اینجا  $E_K$  جز هم ارز K تبادلی،  $\bar{E}_K$  جز هم ارز K

نمونه‌ها، لوله‌های حاوی نمونه‌های رس ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه تکان داده شده و سپس به منظور جداسازی فاز محلول و جامد در ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و محلول زلال رویی دور ریخته شد. این عمل سه بار تکرار و محلول رویی در بار سوم جمع آوری و نگهداری گردید. این محلول تحت عنوان محلول A نامیده شد. سپس به منظور تعیین مقدار محلول باقی مانده در انتهای مرحله اول، لوله‌های حاوی نمونه‌های رس وزن گردید. در مرحله بعد برای تعیین مقدار کاتیون‌های موجود در فاز تبدلی از محلول ۱ مولار نیترات سدیم استفاده شد. نمونه‌های رس سه بار با ۳۳ میلی لیتر از این محلول شسته شد و هر بار پس از تکان دادن و سانتریفوژ، محلول رویی در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتر جمع آوری گردید. محتویات بالن با استفاده از نیترات سدیم به حجم رسانده شد. این محلول، محلول B نامیده شد. در محلول‌های A غلظت‌های  $K^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Cl^-$ ،  $HCO_3^-$ ،  $CO_3^{2-}$ ، pH،  $SO_4^{2-}$  و در محلول B نیز غلظت‌های  $K^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Cl^-$ ،  $HCO_3^-$ ،  $CO_3^{2-}$  اندازه‌گیری شد. برای تهیه تمام محلول‌ها، از مواد شیمیایی شرکت مرک آلمان با درجه GR استفاده شد. پتاسیم در محلول‌های A و B با استفاده از دستگاه فلیومتری، کلسیم توسط روش کمپلکسومتری (Lanyon and Heald, 1982) کلراید با دستگاه کلراید آنالیزر و کربنات و بی‌کربنات با استفاده از روش تیتراسیون (Loeppert and Suarez, 1996) اندازه‌گیری گردید. با استفاده از داده‌های به دست آمده جز هم ارز  $K^+$  و  $Ca^{2+}$  در فاز محلول و تبادلی محاسبه و همدمای تبادلی K-Ca نسبت به همدمای عدم ترجیح برای رس‌هایی که به درجات متفاوت از پتاسیم تخلیه شده بودند رسم گردید. در این تحقیق خطای ناشی از هوادیدگی و انحلال کلسایت طی مراحل آزمایش، محاسبه و در تعیین جز هم ارز کلسیم در نظر گرفته شد. در آزمایش دیگری تبادل K-Ca در قدرت یونی ۰/۰۲ مولار در رس‌های تخلیه شده برای مدت زمان ۶ ساعت و ۱۵۰ ساعت انجام شد. جز هم ارز پتاسیم در محلول‌های استفاده شده در این آزمایش ۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴۵ و ۰/۶ بود. این سری از آزمایش‌های تبادلی دقیقاً با روش مشابهی با آزمایش تبادل K-Ca در رس‌های تخلیه شده در قدرت یونی ۰/۳ مولار انجام گرفت.

#### محاسبات جز هم ارز عناصر در فازهای محلول و تبادلی

در این تحقیق برای محاسبه جز هم ارز پتاسیم و کلسیم در فاز محلول و تبادلی از دو روش استفاده شد (Amrhein and Suarez, 1990).

روش ۱:

$$KX = TK - (TCl + C_{SO_4^{2-}} + C_{HCO_3^-}) \bar{E}_K$$

بر این اساس، می‌توان غلظت تترا فنیل برات سدیم را تقریباً ثابت در نظر گرفت. علت زیاد بودن سرعت آزاد شدن پتاسیم در زمان کم آن است که ذرات میکا (در اندازه رس) بخشی از پتاسیم خود را در اثر هواپیدگی لایه‌ای (Layer weathering) سریعاً از دست می‌دهند و متعاقب این مرحله سریع، آزاد شدن پتاسیم عمدتاً در اثر هواپیدگی لبه‌ای (Edge weathering) صورت می‌گیرد (Scott, 1968). آزاد شدن پتاسیم در اثر هواپیدگی لبه‌ای فرآیندی است که توسط دیفیوژن کنترل می‌گردد (Rausell-Colom *et al*, 1965; Martin and Sparks, 1989; Fanning *et al*, 1983) و لذا عواملی که بر دیفیوژن پتاسیم از میان لایه‌ها به بیرون اثر می‌گذارند، از جمله طول مسیر، بر سرعت آزاد شدن مؤثر می‌باشند. از طرف دیگر، در ذرات ریز میکا اگر در اثر هواپیدگی لایه‌ای، لایه‌ای از پتاسیم تخلیه گردد، پتاسیم در لایه‌های مجاور با نیروی بیشتری نگه داشته می‌گردد (Bassett, 1959; Scott, 1968) و لذا در رس مختلط ایجاد شده، تمایل به از دست دادن پتاسیم شدیداً کاهش می‌یابد. Norrish (1973) در توضیح این پدیده به چرخش OH‌های ساختار رس به سمت میان لایه‌های تخلیه شده اشاره کرده است به صورتی که پروتون OH در فاصله دورتری از پتاسیم موجود در لایه‌های تخلیه نشده قرار گرفته و لذا این پتاسیم‌ها به علت کاهش دافعه با نیروی بیشتری نگه داشته می‌شوند. این عوامل سبب می‌گردد که متعاقب مرحله سریع آزاد شدن پتاسیم، سرعت آزاد شدن شدیداً کاهش یابد. فرآیند آزاد شدن پتاسیم توسط تترا فنیل برات سدیم شباهت زیادی به تخلیه پتاسیم از میکا (ایلیت) در خاک دارد. در خاک به علت جذب پتاسیم توسط ریشه‌ها و آبشویی خاک، فعالیت پتاسیم در محلول خاک کاهش یافته و در نتیجه به سبب شیب غلظتی ایجاد شده، پتاسیم تثبیت شده آزاد می‌گردد. شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش تخلیه پتاسیم، قدرت پتاسیم‌دهی (K supplying power) کانی‌های میکائی به صورت نمائی کاهش می‌یابد.

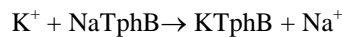
شکل ۲ دیفرکتوگرام یا انگاره XRD (X-Ray Diffraction)

رس جدا شده از خاک و اشباع شده با Mg را نشان می‌دهد. آنالیز قبلی همین رس نشان داد که پیک  $14^\circ A$  در این شکل مربوط به وجود کانی کلرایت در رس می‌باشد. انگاره XRD کانی‌های مسکویت، بایوتایت و ایلیت اساساً شامل دو پیک قوی ۱۰ و  $3/3$  آنگستروم و یک پیک ضعیف‌تر در ناحیه ۵ آنگستروم می‌باشد (Fanning *et al*, 1989). بر این اساس در این رس امکان حضور هر یک و یا هر سه کانی وجود دارد. اما در صورتی که کانی مسکویت غالب بود می‌بایست یک پیک  $5^\circ A$

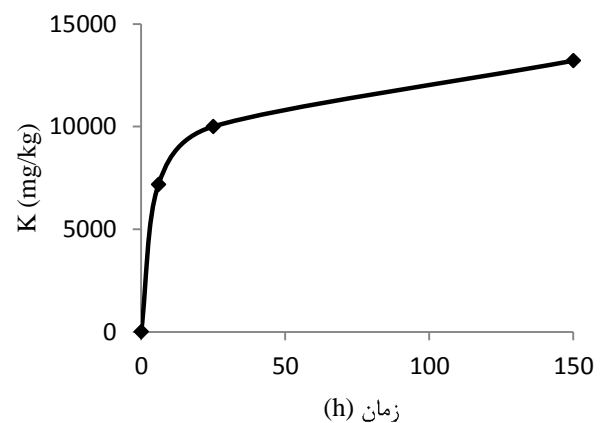
محلول،  $[KX]$  و  $[CaX_2]$ ، غلظت‌های K و Ca در فاز جذب شده برحسب  $mmolckg^{-1}$  [K] و [Ca]، غلظت‌های K و Ca در محلول A بر حسب  $mmolL^{-1}$  و X بیانگر یک مول بار منفی می‌باشد.

## نتایج و بحث

واکنش تترا فنیل برات سدیم با پتاسیم را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



در اثر تشکیل رسوب نامحلول تترا فنیل برات پتاسیم، فعالیت پتاسیم در محلول شدیداً کاهش یافته و شیب غلظتی ایجاد شده سبب آزاد شدن پتاسیم از کانی‌های پتاسیم‌دار می‌گردد. مقدار پتاسیم کل رس مورد استفاده برابر با  $32/47$  گرم بر کیلوگرم یا  $3/91$  درصد  $K_2O$  بود. پس از گذشت ۶، ۲۵ و ۱۵۰ ساعت از تماس نمونه‌های رس با محلول تترا فنیل برات سدیم به ترتیب  $22/1$ ،  $30/8$  و  $40/7$  درصد از پتاسیم کل از نمونه‌های رس آزاد گردید. شکل ۱ مقدار پتاسیم آزاد شده از نمونه‌های رس را با زمان نشان می‌دهد. سرعت تخلیه پتاسیم در ابتدا بیشتر بوده و با گذشت زمان کاهش یافت. مقدار پتاسیم آزاد شده در ۶ ساعت اولیه تقریباً برابر با مقدار پتاسیم آزاد شده در ۱۴۴ ساعت بعدی می‌باشد. مشابه نتایج اخیر توسط Ross (1971) گزارش شده است.



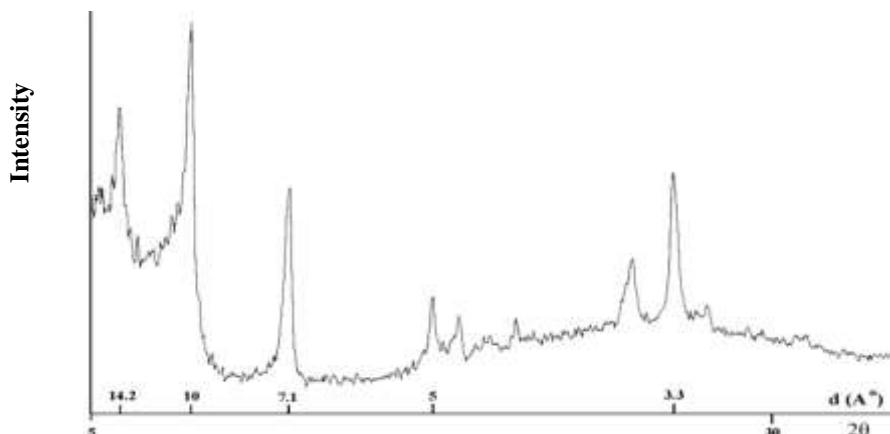
شکل ۱- مقدار پتاسیم آزاد شده از رس با زمان

کاهش سرعت آزاد شدن پتاسیم با زمان به سبب کاهش غلظت آنیون تترا فنیل برات با زمان نیست، زیرا نسبت مولی آنیون تترا فنیل برات به پتاسیم کل رس در سوسپانسیون تترا فنیل برات سدیم-رس برابر ۴ می‌باشد. به عبارت دیگر در انتهای زمان‌های تماس ۶، ۲۵ و ۱۵۰ ساعت، به ترتیب تنها  $5/7$ ،  $10/7$  و  $10/7$  درصد تترا فنیل برات سدیم مصرف شده است.

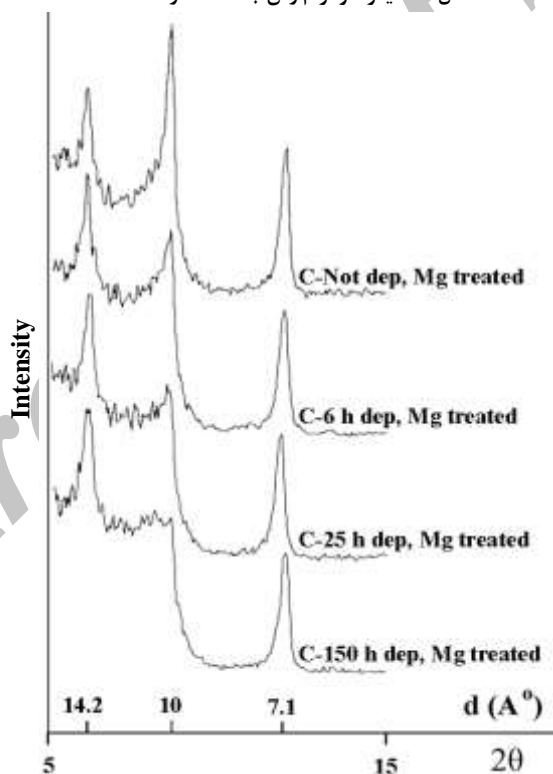
تیز و قوی گویای آن است که میکای ریز موجود در رس در اختلاط با کانی‌های قابل انبساط نمی‌باشد ( Reynolds and Hower, 1970).

شکل ۳ دیفرکتوگرام‌های تابش X برای نمونه‌های رس تخلیه شده به درجات متفاوت را نشان می‌دهد.

قوی ایجاد می‌گردید و در صورت غالب بودن کانی‌های میکایی غنی از آهن شامل بایوتایت و گلوکونایت این پیک اساساً وجود نداشت و یا از شدت کمی برخوردار می‌بود ( Fanning et al, 1989). بر این اساس، در این رس احتمال حضور مسکویت به میزان قابل توجه ضعیف می‌باشد. از طرف دیگر وجود پیک‌های



شکل ۲- دیفرکتوگرام رس جدا شده از خاک



شکل ۳- دیفرکتوگرام‌های رس‌های تیمار شده و نشده با تترا فنیل برات سدیم

است که بخشی از رس ایلایت (میکا) به ورمیکولایت تبدیل شده است.

جدول ۱، CEC‌های اندازه‌گیری شده رس‌ها به دو روش متفاوت را نشان می‌دهد. ستون سوم مقادیر CEC<sub>DB</sub> یا CEC رس‌های تخلیه شده به درجات مختلف به روش باور ( Bower, 1952) را نشان می‌دهد.

مقایسه رس‌های تیمار شده با رس تیمار نشده با محلول تترا فنیل برات سدیم نشان می‌دهد که شدت پیک  $10^\circ A$  در این رس‌ها کاهش یافته و در عوض شدت پیک  $14^\circ A$  و پیک‌های بین  $10^\circ$  و  $14^\circ$  انگستروم افزایش یافته که نشان دهنده تخلیه پتاسیم از ایلایت (میکا) در اثر تیمار با تترا فنیل برات سدیم می‌باشد. افزایش شدت پیک  $14^\circ A$  نشان دهنده آن

جدول ۱- مقایسه CEC های اندازه گیری شده رس ها به روش های متفاوت در شرایط مختلف

CEC <sub>M</sub> cmolc/kg	CEC <sub>DB</sub>	درصد تخلیه پتاسیم	مدت زمان تخلیه پتاسیم (ساعت)
۳۱/۲۲	۳۲/۳۵	۰/۰	۰/۰
۳۷/۹۴	۳۴/۳۴	۲۲/۱	۶/۰
۳۸/۹۴	۳۶/۳۴	۳۰/۸	۲۵/۰
۴۲/۷۲	۳۷/۳۵	۴۰/۷	۱۵۰/۰

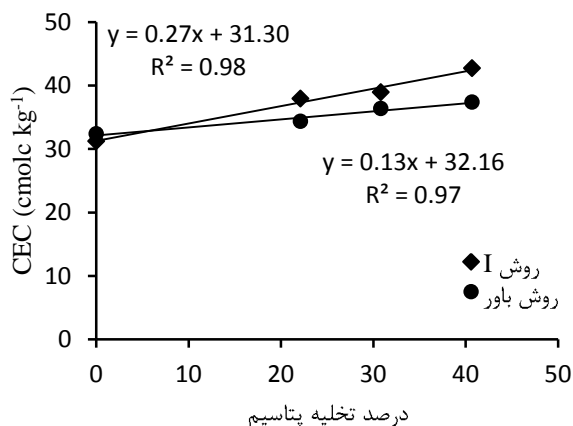
CEC - CEC<sub>DB</sub> رس به روش باور بعد از تخلیه پتاسیم

CEC<sub>M</sub> - میانگین CEC های رس تخلیه شده از پتاسیم در اجزای هم ارز مختلف پتاسیم و اندازه گیری شده به روش I

محلول (شامل  $Cl^-$ ،  $HCO_3^-$  و  $SO_4^{2-}$ ) که برابر با جز هم ارز پتاسیم در محلول می باشد، در نظر گرفته شده است. در محاسبه کلسیم تبدالی  $[CaX_2]$ ، همانند پتاسیم عمل نموده و علاوه بر آن اثر انحلال کربنات کلسیم و گچ (در صورت وجود) بر کلسیم تبدالی نیز اصلاح گردیده است. در این روش اثر دفع آنیونی بر بار کل لحاظ شده و لذا مجموع  $[KX]$  و  $[CaX_2]$  برابر با بار کل در غلظت تعادلی کل معین می باشد.

در روش II ابتدا یک مقدار "مازاد" یا اضافی کاتیون حساب می گردد؛ این مقدار از تفاضل کل کاتیون موجود در سیستم و حاصل ضرب حجم محلول باقی مانده (بر حسب L/kg) و غلظت تعادلی کاتیون به دست می آید. همچنین مقادیر آنیون های "مازاد" نیز حساب می گردد. علاوه بر این ها اثر انحلال کربنات کلسیم و گچ (در صورت وجود) بر کلسیم تبدالی نیز اصلاح می گردد. در این روش دفع آنیونی جداگانه محاسبه می گردد، و لذا از لحاظ تئوریک مجموع  $[KX]$  و  $[CaX_2]$  برابر بار کل نمی باشد.

شکل ۵ مقایسه CEC<sub>M</sub> رس ها به روش های I و II را نشان می دهد. تفاوت CEC<sub>M</sub> برای دو روش در رس های مختلف در سطح ۵ درصد معنی دار نیست.



شکل ۴- رابطه درصد پتاسیم تخلیه شده و CEC اندازه گیری شده به دو روش

با افزایش درصد تخلیه پتاسیم، CEC<sub>DB</sub> نیز افزایش می یابد. شکل ۴ نشان می دهد که رابطه این دو پارامتر (CEC و درصد تخلیه پتاسیم) خطی می باشد ( $r^2=0/97$ )؛ علت آن است که با خروج پتاسیم از فضای بین لایه های ایلایت (میکا) و تبدیل آن به رس مختلط ایلایت-ورمیکولایت، CEC نیز افزایش می یابد. شکل ۴ نشان می دهد که CEC<sub>M</sub> محاسبه شده به روش I نیز با افزایش درصد تخلیه پتاسیم به طور خطی افزایش می یابد ( $r^2=0/98$ ). افزایش خطی هر دو نوع CEC با درصد تخلیه پتاسیم به طور غیر مستقیم گویای آن است که بخشی از پتاسیم آزاد شده، از فضای بین لایه ای رس ایلایت (میکا) تخلیه می گردد. تفاوت شیب دو خط در شکل ۴ به سبب تفاوت دو روش اندازه گیری CEC می باشد. در روش باور (Bower, 1952) وجود کربنات کلسیم در خاک و یا رس سبب تخمین کمتر از واقع CEC می گردد و در روش I اولاً اثر انحلال کربنات کلسیم اصلاح می گردد و دوم اینکه در اینجا نوع کاتیون اشباع کننده ( $CaCl^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $K^+$ ) متفاوت از روش باور (سدیم) می باشد و ثالثاً در این روش خطاهای مرحله دوم روش باور (Polemio and Rhodes, 1977) حذف گردیده است و pH نیز متفاوت می باشد. این تفاوت ها سبب می گردد که علی رغم آنکه در شرایط اندازه گیری CEC<sub>M</sub>، بخشی از لایه ها فروریزش (Collapse) می کنند، CEC<sub>M</sub> بزرگتر از CEC<sub>DB</sub> متناظر آن باشد.

داده های اولیه مربوط به تبادل K-Ca در رس های تخلیه شده به درجات متفاوت در جداول ۲، ۳، ۴ و ۵ ارائه شده است. در این جداول  $[K]$  و  $[Ca]$  غلظت های تعادلی دو کاتیون K و Ca بر حسب mmolc/L و  $[KX]$  و  $[CaX_2]$  غلظت های کاتیون های جذب شده K و Ca بر حسب mmolc/kg در حالت تعادل می باشد. مقادیر  $[KX]$  و  $[CaX_2]$  به دو روش I و II محاسبه گردیده است. در روش I، پتاسیم تبدالی از تفاضل پتاسیم کل موجود در سیستم و پتاسیم محلول محاسبه می گردد و پتاسیم محلول معادل کسری از مجموع آنیون های

جدول ۲- داده‌های مربوط به تبادل K-Ca در رس تخلیه نشده

[K]	[Ca]	[KX] Method I	[KX] Method II	[CaX <sub>2</sub> ] Method I	[CaX <sub>2</sub> ] Method II	CEC Method I	CEC Method II
mmolc/L		mmolc/kg					
۱۰/۲۹	۱۹۵/۵۰	۶۴/۰۰	۶۶/۲۹	۲۳۹/۰۰	۲۸۱/۳۴	۳۰۳/۰۰	۳۰۰/۸۶
۴۳/۱۶	۱۷۱/۵	۱۱۷/۵۸	۱۲۵/۹۸	۱۷۹/۸۷	۲۱۳/۲۲	۲۹۷/۴۶	۲۹۳/۴۳
۱۰۵/۳۹	۱۲۶/۰۰	۱۶۹/۳۹	۱۹۵/۲۶	۱۴۴/۹۰	۱۷۵/۹۲	۳۱۴/۱۹	۳۱۵/۰۵
۱۵۳/۵۵	۹۸/۲۵	۱۹۴/۱۳	۲۲۵/۲۲	۱۲۱/۹۷	۱۴۱/۸۴	۳۱۶/۱۰	۳۰۶/۰۸
۲۰۰/۷۹	۶۳/۸۸	۲۳۰/۵۰	۲۷۴/۰۷	۸۰/۴۹	۹۴/۳۲	۳۱۰/۹۹	۳۰۴/۵۷
۲۴۱/۰۴	۴۰/۶۹	۲۳۶/۴۷	۲۷۸/۵۵	۶۹/۰۶	۷۶/۱۴	۳۰۵/۵۳	۲۹۷/۴۸
۲۶۴/۰۱	۲۲/۱۳	۲۷۵/۴۹	۳۳۴/۳۹	۶۲/۷۸	۶۷/۶۹	۳۳۸/۲۷	۳۳۴/۸۵

جدول ۳- داده‌های مربوط به تبادل K-Ca در رس تخلیه شده برای مدت زمان ۶ ساعت

[K]	[Ca]	[KX] Method I	[KX] Method II	[CaX <sub>2</sub> ] Method I	[CaX <sub>2</sub> ] Method II	CEC Method I	CEC Method II
mmolc/L		mmolc/kg					
۱۰/۲۶	۱۹۵/۵۲	۸۳/۱۹	۸۸/۰۱	۳۰۶/۳۹	۳۹۸/۲۰	۳۸۹/۵۸	۳۹۸/۷۴
۲۱/۰۴	۱۹۱/۶۷	۱۰۸/۲۶	۱۱۵/۹۳	۲۶۵/۹۰	۳۳۵/۶۵	۳۷۴/۱۶	۳۷۷/۹۹
۴۴/۵۳	۱۷۵/۲۸	۱۳۷/۳۴	۱۵۲/۸۳	۲۳۹/۴۲	۳۰۴/۶۵	۳۷۶/۶۷	۳۷۷/۴۷
۶۹/۷۱	۱۶۰/۹۱	۱۷۱/۷۶	۱۹۵/۲۴	۱۹۵/۴۲	۲۴۹/۵۳	۳۶۷/۱۸	۳۶۸/۹۵
۱۰۷/۵۶	۱۳۵/۴۱	۲۰۱/۹۱	۲۶۶/۵۳	۱۶۵/۳۲	۲۴۶/۵۵	۳۶۷/۲۳	۳۶۹/۶۶
۱۴۹/۶۸	۱۰۱/۱۰	۲۲۶/۴۵	۲۸۵/۳۲	۱۶۲/۸۵	۲۰۲/۵۴	۳۸۹/۳۰	۳۹۳/۱۳
۲۰۲/۳۱	۶۹/۳۲	۲۵۴/۲۰	۲۷۳/۶۶	۱۳۶/۴۱	۱۴۳/۰۸	۳۹۰/۶۱	۴۰۷/۴۸
۲۳۷/۷۱	۴۳/۴۲	۲۶۹/۱۰	۳۳۰/۷۶	۱۱۲/۲۲	۱۲۳/۴۵	۳۸۱/۳۲	۴۰۱/۷۳
۲۹۶/۷۴	۰/۰۰	۳۵۴/۹۶	۴۵۰/۶۸	۲۳/۲۷	۲۳/۲۰	۳۷۸/۲۳	۴۱۷/۸۵

جدول ۴- داده‌های مربوط به تبادل K-Ca در رس تخلیه شده برای مدت زمان ۲۵ ساعت

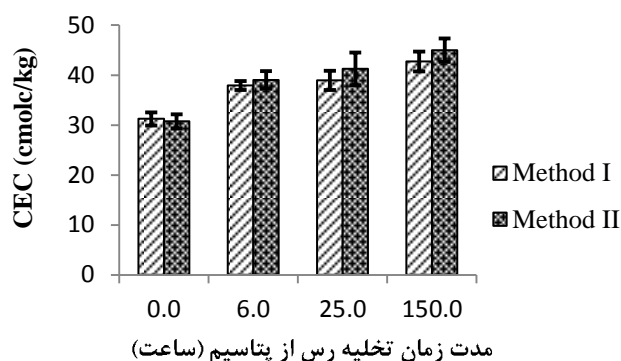
[K]	[Ca]	[KX] Method I	[KX] Method II	[CaX <sub>2</sub> ] Method I	[CaX <sub>2</sub> ] Method II	CEC Method I	CEC Method II
mmolc/L		mmolc/kg					
۱۰/۱۴	۱۹۸/۳۵	۸۶/۲۹	۹۰/۵۶	۲۷۲/۵۵	۳۵۶/۰۴	۳۵۸/۸۴	۳۵۹/۷۱
۲۰/۴۴	۱۸۹/۸۵	۱۰۸/۱۳	۱۱۵/۶۱	۲۶۳/۳۷	۳۳۲/۷۴	۳۷۱/۵۰	۳۸۰/۵۰
۴۲/۷۰	۱۷۴/۶۷	۱۴۴/۰۳	۱۵۵/۸۳	۲۳۵/۳۳	۲۸۳/۵۶	۳۷۹/۳۶	۳۹۱/۹۵
۶۶/۱۳	۱۶۰/۵۰	۱۸۰/۰۷	۱۹۷/۳۸	۲۱۰/۶۲	۲۵۲/۶۰	۳۹۰/۶۹	۴۰۴/۷۸
۱۰۳/۸۳	۱۳۲/۷۷	۲۱۷/۶۴	۲۳۷/۹۹	۱۹۲/۱۲	۲۱۸/۱۱	۴۰۹/۷۶	۴۲۶/۷۱
۱۴۴/۲۳	۱۰۳/۴۳	۲۴۲/۹۶	۲۷۷/۹۱	۱۵۰/۷۱	۱۷۵/۷۶	۳۹۳/۶۷	۴۳۴/۹۳
۱۹۷/۷۶	۶۶/۲۹	۲۵۱/۲۲	۲۶۰/۳۵	۱۲۹/۷۳	۱۳۲/۸۰	۳۸۰/۹۵	۴۰۸/۲۱
۲۳۰/۱۴	۴۲/۸۱	۲۸۶/۴۹	۳۷۰/۷۹	۱۳۴/۰۶	۱۴۹/۷۰	۴۲۰/۵۵	۴۶۱/۴۳
۲۸۸/۹۴	۰/۰۰	۳۵۵/۳۲	۴۳۵/۵۵	۴۴/۳۲	۴۴/۲۸	۳۹۹/۶۴	۴۴۶/۵۵

جدول ۵- داده‌های مربوط به تبادل K-Ca در رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۵۰ ساعت

[K]	[Ca]	[KX] Method I	[KX] Method II	[CaX <sub>2</sub> ] Method I	[CaX <sub>2</sub> ] Method II	CEC Method I	CEC Method II
mmolc/L		mmolc/kg					
۱۰/۱۴	۱۹۳/۹۰	۸۸/۷۹	۹۲/۹۵	۳۰۲/۹۱	۳۸۲/۵۰	۳۹۱/۶۹	۴۱۲/۶۳
۲۰/۷۴	۱۸۸/۲۳	۱۱۳/۷۷	۱۲۰/۴۵	۲۸۸/۲۵	۳۴۸/۸۳	۴۰۲/۰۱	۴۱۱/۸۶
۴۳/۳۱	۱۷۲/۳۴	۱۵۷/۶۴	۱۶۷/۷۷	۲۵۹/۰۵	۲۹۹/۳۳	۴۱۶/۷۰	۴۴۷/۱۲
۶۷/۳۲	۱۵۸/۶۸	۲۰۴/۲۲	۲۰۱/۳۵	۲۴۱/۱۵	۲۳۴/۴۰	۴۴۵/۳۸	۴۶۰/۰۴
۱۰۵/۰۷	۱۳۲/۳۷	۲۳۶/۲۲	۲۵۵/۴۶	۲۱۱/۶۱	۲۳۵/۸۳	۴۴۷/۸۲	۴۶۴/۵۳
۱۴۶/۶۲	۱۰۲/۴۱	۲۶۷/۵۷	۲۸۴/۲۹	۱۶۶/۱۵	۱۷۷/۸۴	۴۳۳/۷۲	۴۸۱/۶۳
۲۰۰/۲۳	۶۷/۵۰	۳۰۱/۳۹	۳۱۳/۰۱	۱۴۳/۶۶	۱۴۷/۵۸	۴۴۵/۰۵	۴۵۶/۸۷
۲۳۷/۷۱	۴۲/۷۶	۳۰۵/۴۴	۳۳۱/۴۱	۱۲۶/۱۵	۱۳۰/۸۲	۴۳۱/۵۹	۴۶۲/۴۹
۳۰۴/۵۹	۰/۰۰	۳۹۳/۷۶	۴۱۶/۰۲	۳۷/۲۹	۳۷/۲۸	۴۳۱/۰۵	۴۵۰/۰۰

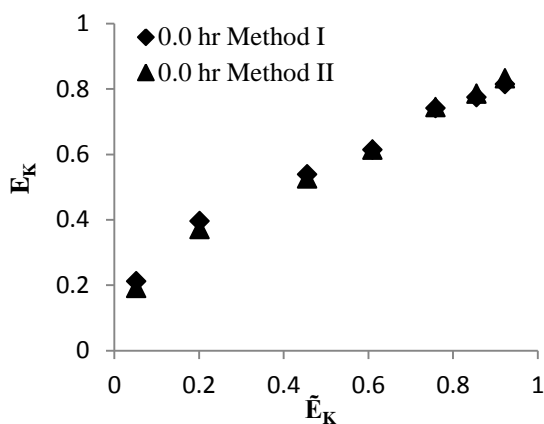


آنیونی معادل صفر باشد)، در این بررسی محاسبات عمدتاً بر اساس روش I انجام شد که در آن مجموع  $[CaX_2] + [KX]$  برابر بار کل بوده و دفع آنیونی نیز در این مجموع لحاظ شده است. یکی از اشکالات روش‌های معمول اندازه‌گیری کلسیم تبدلی آن است که اثرات انحلال یا هودیدگی کانی‌های کلسیم‌دار خاک (مثلاً  $CaCO_3$  و  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) در حین اندازه‌گیری را بر روی این پارامتر اصلاح نمی‌نمایند. در نتیجه خطای حاصله ممکن است خیلی زیاد باشد. به گزارش Amrhein and Suarez (1990) خطای کلسیم تبدلی در خاک‌های گچی بین ۳۰ تا ۵۰ درصد و در خاک‌های آهکی بین ۳ تا ۲۰ درصد می‌باشد. در شکل‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ اثرات اصلاح خطای حاصل از انحلال کربنات کلسیم بر همدمای جذب کلسیم نشان داده است. در صورت عدم رفع این خطا، ترجیح کلسیم نسبت به کاتیون یا کاتیون‌های دیگر بیشتر از آنچه هست نشان داده می‌شود؛ نظیر این نتایج برای تبادل Na-Ca توسط Amrhein and Suarez (1991) نشان داده شده است.

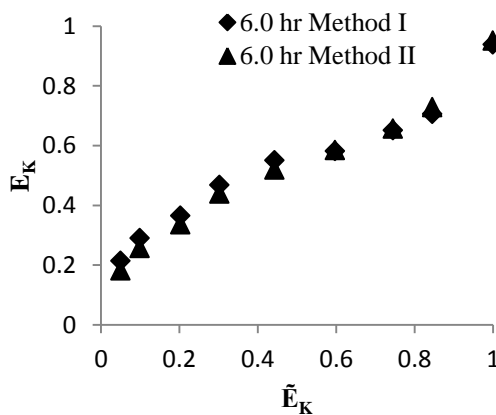


شکل ۵- مقایسه  $CEC_M$  رس‌ها که به دو روش I و II تعیین گردیده است.

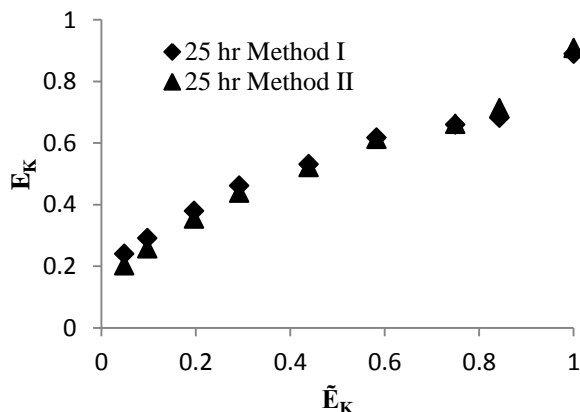
شکل‌های ۶، ۷، ۸ و ۹ همدماهای جذب پتاسیم در رس‌ها را که به دو روش I و II محاسبه شده‌اند نشان می‌دهند. گرچه در اجزای هم ارز کم پتاسیم، اندکی تفاوت بین دو روش مشاهده می‌گردد، ولی این تفاوت‌ها در حدی نیست که این دو روش را از هم متمایز کند و یا بر ترجیح یک کاتیون بر کاتیون دیگر اثر گذارد. با این وجود، از آنجایی که در روش II مجموع  $[CaX_2]$  و  $[KX]$  الزاماً برابر با بار کل نمی‌باشد (مگر آنکه دفع



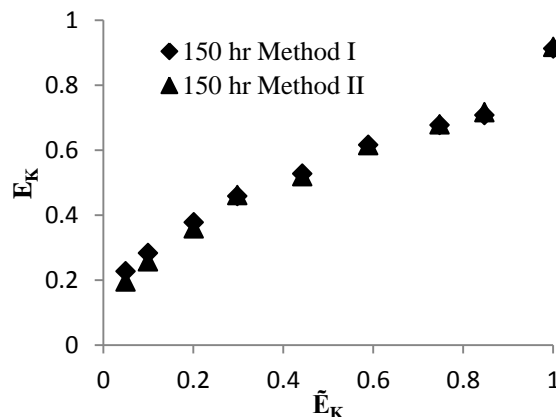
شکل ۶- همدمای جذب پتاسیم در رس تخلیه نشده از پتاسیم و محاسبه شده به دو روش I و II



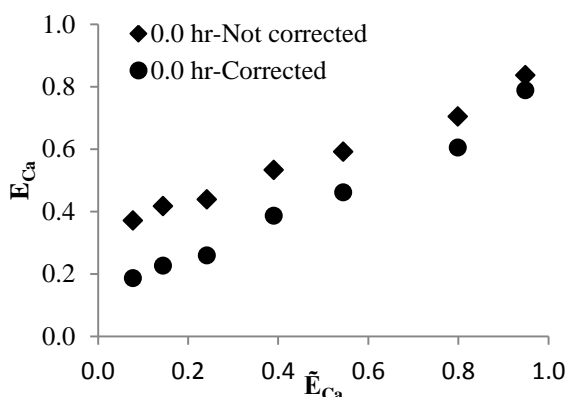
شکل ۷- همدمای جذب پتاسیم در رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت و محاسبه شده به دو روش I و II



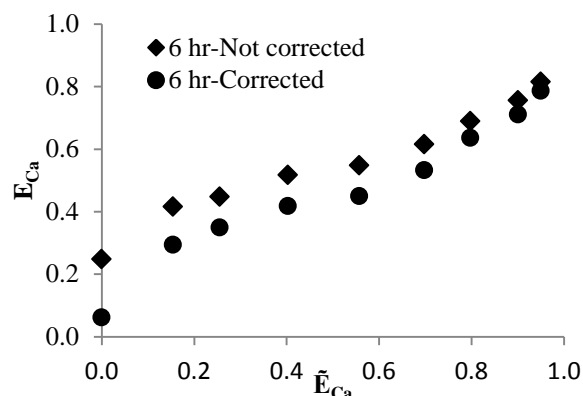
شکل ۸- همدمای جذب پتاسیم در رس تخلیه شده به مدت ۲۵ ساعت و محاسبه شده به دو روش I و II



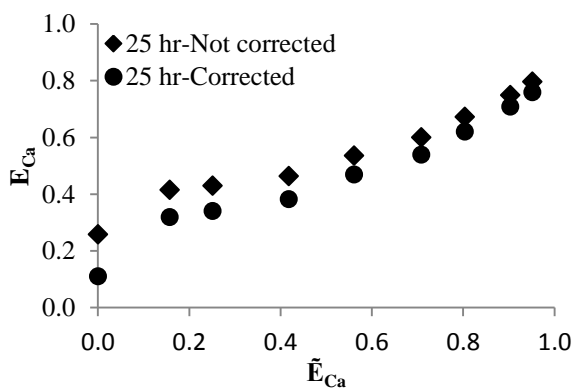
شکل ۹- همدمای جذب پتاسیم در رس تخلیه شده به مدت ۱۵۰ ساعت و محاسبه شده به دو روش I و II



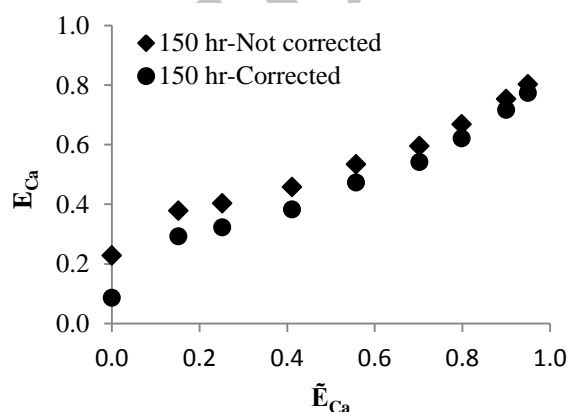
شکل ۱۰- اثرات اصلاح خطای حاصل از انحلال کربنات کلسیم بر همدمای جذب کلسیم در رس تخلیه نشده



شکل ۱۱- اثرات اصلاح خطای حاصل از انحلال کربنات کلسیم بر همدمای جذب کلسیم در رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت



شکل ۱۲- اثرات اصلاح خطای حاصل از انحلال کربنات کلسیم بر همدمای جذب کلسیم در رس تخلیه شده به مدت ۲۵ ساعت



شکل ۱۳- اثرات اصلاح خطای حاصل از انحلال کربنات کلسیم بر همدمای جذب کلسیم در رس تخلیه شده به مدت ۱۵۰ ساعت

در این بررسی خطای اندازه‌گیری کلسیم تبدالی بین ۳۱/۲ تا ۷۶/۷ درصد بود.

با استفاده از روش II، امکان برآورد دفع آنیونی یا درست‌تر امکان برآورد تفاضل دفع و جذب آنیونی وجود دارد. در جدول ۶ مقادیر تفاضل دفع و جذب آنیونی برای رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت ارائه گردیده است.

شکل‌های ۱۴، ۱۵، ۱۶ و ۱۷ همدمای تبادل K-Ca در رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت را نشان می‌دهند. در این شکل‌ها همدمای عدم ترجیح K-Ca در شرایط آزمایش ( $\mu=0.3 \text{ M}$ ) نیز نشان داده شده است. همدمای عدم ترجیح مربوط به شرایطی است که انرژی آزاد استاندارد محصولات واکنش با انرژی آزاد استاندارد واکنش‌گرها در واکنش تبدالی یکسان باشد، یعنی  $\Delta G^{\circ}=0$  باشد (Jensen and Babcock, 1973; Pal and Poonia, 1978). برای تبادل K-Ca، همدمای عدم ترجیح با استفاده از رابطه زیر رسم گردید (Sposito, 2008):

$$E_K = \left[ \frac{A(1-\bar{E}_{Ca})^2}{\bar{E}_{Ca} + A(1-\bar{E}_{Ca})^2} \right]^{0.5}$$

در این رابطه  $E_K$  جز هم ارز پتاسیم در فاز تبدالی و  $A = \bar{Q} \frac{Y_K^2}{2Y_{Ca}}$  که در آن  $\gamma_K$  و  $\gamma_{Ca}$  ضرایب فعالیت دو یون K و Ca

در این بررسی خطای اندازه‌گیری کلسیم تبدالی بین ۳۱/۲ تا ۷۶/۷ درصد بود.

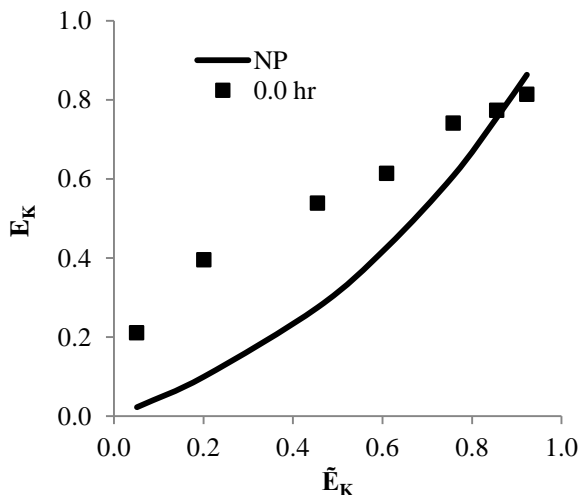
جدول ۶- تفاضل دفع و جذب آنیونی در رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت

تفاضل دفع و جذب آنیونی cmolc/kg	مدت زمان تخلیه رس ساعت
۵/۶۸	۰/۰
۶/۶۳	۶/۰
۴/۱۴	۲۵/۰
۱/۴۴	۱۵۰/۰

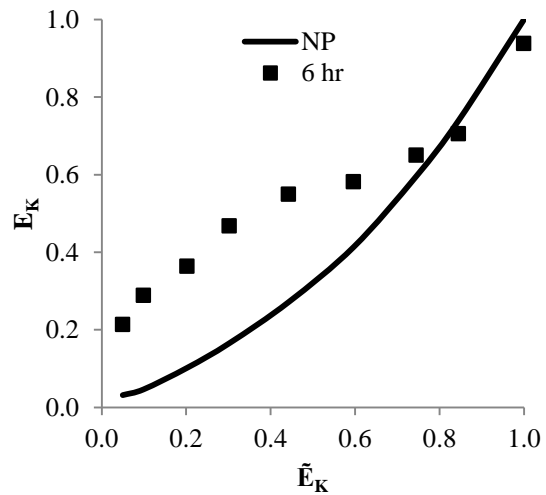
مثبت بودن مقادیر تفاضل گویای آن است که در این رس‌ها جذب آنیونی بیشتر از دفع آنیونی می‌باشد. به گزارش

- ۱- در واکنش تبدالی ثابت تعادل ترمودینامیکی برابر با ۱ باشد.
- ۲- کاتیون‌های جذب شده در محلول جامد ایده آل قرار دارند. اعمال این دو فرض به معنی آن است که در معادله ونسلو،  $K_V=1$  باشد.

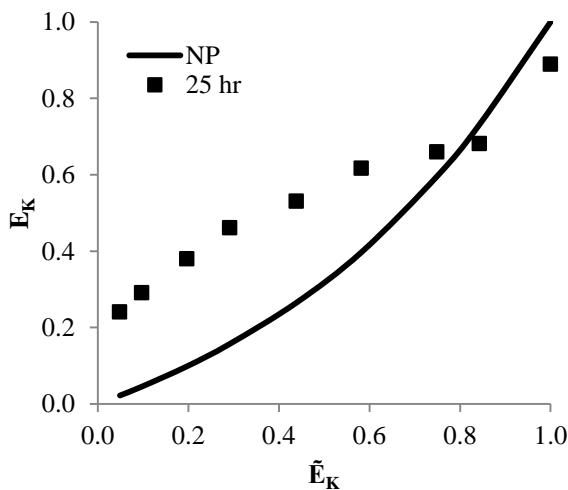
در فاز محلول و  $\bar{Q} = \sum |Z_i| C_i = (C_K) + (2C_{Ca})$  که در این رابطه  $C_{Ca}$  و  $C_K$  غلظت‌های این دو یون بر حسب mol/L و  $\bar{Q}$  بر حسب mol/L بوده و  $\tilde{E}_{Ca} = \frac{[Ca]}{[Ca]+[K]}$  که در آن  $[Ca]$  و  $[K]$  غلظت‌های این دو یون در فاز محلول بر حسب mmol/L می‌باشد. این معادله بر اساس دو فرض زیر استوار است:



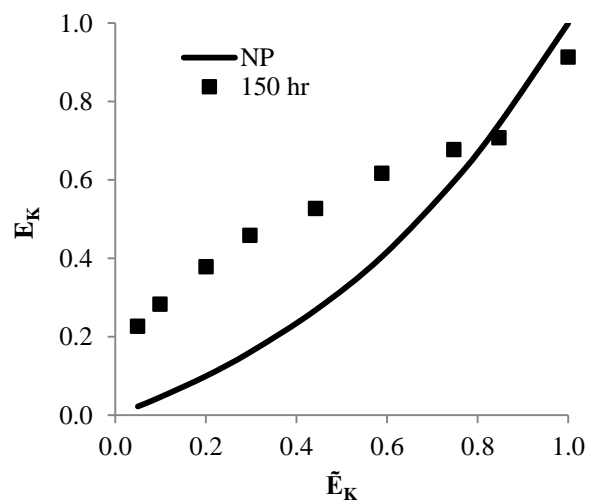
شکل ۱۴- همدمای تبدالی K-Ca در رس تخلیه نشده



شکل ۱۵- همدمای تبدالی K-Ca در رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت



شکل ۱۶- همدمای تبدالی K-Ca در رس تخلیه شده به مدت ۲۵ ساعت

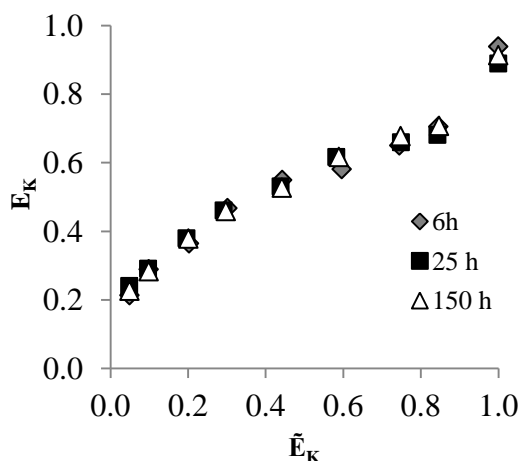


شکل ۱۷- همدمای تبدالی K-Ca در رس تخلیه شده به مدت ۱۵۰ ساعت

مناطق گوه‌ای شکل (Wedge zones) قرار داشته که این مکان‌ها به علت موقعیت فضائی و اینکه انرژی هیدریشن (Hydration energy) پتاسیم به مراتب کمتر از کلسیم می‌باشد، پتاسیم را به کلسیم ترجیح می‌دهند (Sawhney, 1972). با افزایش  $\tilde{E}_K$  و پر شدن تدریجی این مکان‌ها توسط پتاسیم، ترجیح پتاسیم به کلسیم کاهش یافته و در  $\tilde{E}_K > 0.8$  کلسیم اندکی بر پتاسیم ترجیح داده می‌شود. به نظر می‌رسد در این شرایط، مکان‌های موجود که عمدتاً در سطوح بیرونی رس (و نیز سطوح ماده آلی) قرار دارند، فاقد محدودیت فضائی بوده و

مقایسه همدماهای به دست آمده برای سیستم دو تایی K-Ca با همدمای عدم ترجیح نشان دهنده آن است که تبادلگر (رس) در رس تخلیه نشده در  $\tilde{E}_K \leq 0.8$  و در رس‌های تخلیه شده در  $\tilde{E}_K \leq 0.76$  پتاسیم را نسبت به کلسیم ترجیح می‌دهند. ترجیح پتاسیم نسبت به کلسیم در خاک‌ها و اجزای آن توسط محققان مختلف گزارش شده است (Goulding and Talibudeen, 1984; Feigenbaum et al, 1991; Saha et al, 2001). علت ترجیح پتاسیم توسط تبادلگر آن است که بخشی از مکان‌های جذبی رس در بین لایه‌های میکای هواپسده در

نموده‌اند. این شکل بیانگر آن است که تخلیه رس از پتاسیم ظاهراً بر ویژگی‌های ترجیحی تبادلگر اثری نداشته است. شکل ۱۹ نشان می‌دهد که در جریان تبادل K-Ca فرو ریزش لایه‌ای صورت گرفته است، زیرا در هر ۳ رس پس از تیمار با محلول با جز هم ارز ۰/۰۵ پتاسیم شدت پیک  $10^\circ A$  افزایش یافته است. به عبارت دیگر در جریان تبادل پتاسیم با کلسیم در این رس‌ها، انتقال فازی (Phase transition) صورت گرفته یعنی همزمان ساختار کانی تغییر نموده است (Reichenbach, 1968). اما مقادیر  $CEC_M$  در جدول ۱ (که با درصد تخلیه پتاسیم افزایش می‌یابد) گویای آن است که فروریزش لایه‌ای در این رس‌ها کامل نبوده است. علاوه بر این، وجود پیک  $8^\circ A$  در شکل‌های فوق که پس از تیمار رس با محلول حاوی پتاسیم ظاهر می‌گردد ممکن است شاهدهی دیگر بر فرو ریزش ناقص لایه‌ها در این رس‌ها باشد. این پیک، پیک مرتبه دوم یک پیک  $16^\circ A$  می‌باشد. احتمالاً این پیک حاصل ورود پتاسیم هیدراته (با قطر  $0.662$  نانومتر) در بین لایه‌هایی است که در هنگام تخلیه پتاسیم از رس در اثر هوازدگی لایه‌ای (Layer weathering) به صورت منظم تخلیه شده‌اند. بنابراین چنین به نظر می‌رسد که با وجود آنکه بخشی از لایه‌های رس پس از تیمار با محلول حاوی پتاسیم فروریزش می‌نماید، ولی بخش دیگر با یون‌های هیدراته پتاسیم اشغال می‌گردند. از طرف دیگر معقول است تصور کنیم که هوازدگی لایه‌ای در این رس‌ها مشابه بوده و پر شدن مکان‌هایی که در مناطق گوه‌ای قرار دارند (پس از تیمار با محلول حاوی پتاسیم) در رس‌ها یکسان باشد. لذا بر اساس مطالب فوق باید انتظار داشت ویژگی‌های ترجیحی این تبادلگرها نیز متفاوت نباشد.



شکل ۱۸- همدماهای تبادل K-Ca در درجات مختلف تخلیه پتاسیم

شکل‌های ۲۰ و ۲۱ همدماهای تبادل K-Ca در دو قدرت

ترجیح کاتیون‌ها بر اساس تفاوت‌های دو کاتیون هیدراته پتاسیم و کلسیم صورت گیرد.

جدول ۷ مقادیر پتانسیل یونی (که از تقسیم ظرفیت یون بر شعاع یون به دست می‌آید) و پارامتر نرمی Misono (Misono softness parameter) را برای یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $K^+$  ارائه می‌دهد. هر چه پتانسیل یونی یک یون بیشتر باشد، قدرت جایگزینی پروتون آن یون بیشتر بوده و هر چه نرمی اسید لوئیس (که از جمله به وسیله پارامتر نرمی Misono اندازه‌گیری می‌گردد) بیشتر باشد، یون کمپلکس قوی‌تری با گروه‌های عاملی ماده آلی تشکیل داده و در نتیجه کمتر قابل تبادل می‌گردد (Fletcher et al, 1984b).

جدول ۷- پارامترهای مختلف مربوط به دو کاتیون پتاسیم و کلسیم

Cation	Ionic potential <sup>1</sup> (nm <sup>-1</sup> )	Misono softness parameter (nm)	Hydrated radius <sup>2</sup> (nm)	I <sub>Ph</sub> (nm <sup>-1</sup> )
K <sup>+</sup>	۷/۲	۰/۱۹	۰/۳۳۱	۳/۰۲
Ca <sup>2+</sup>	۲۰/۲	۰/۱۶	۰/۴۱۲	۴/۸۵

1- Data from Marchuk and Rengasamy (2011)

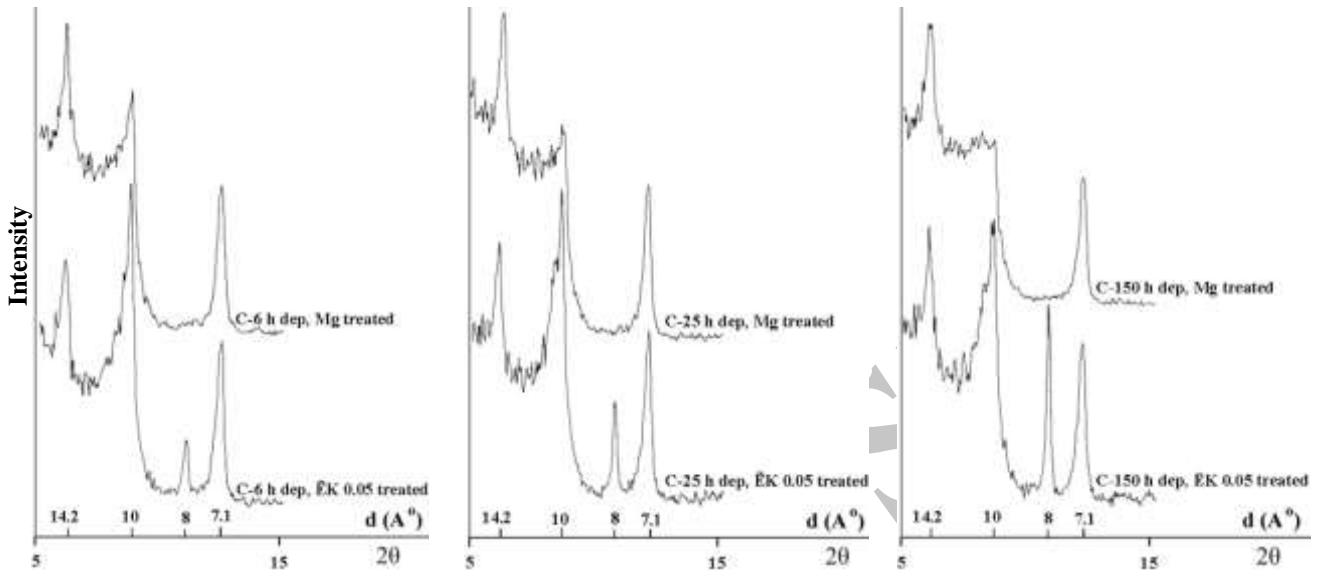
2- Data from Essington (2004)

از آنجایی که پارامتر نرمی Misono برای دو یون پتاسیم و کلسیم نزدیک به هم می‌باشد، و از طرف دیگر درصد کربن آلی رس کم می‌باشد، لذا تفاوت عمده دو یون در پتانسیل یونی آنها می‌باشد. لذا هنگامی که مکان‌های سطحی از محدودیت فضایی برخوردار نباشند، تبادلگر باید کلسیم را بر پتاسیم ترجیح دهد. اما اگر پتانسیل یونی را از تقسیم ظرفیت بر شعاع هیدراته یون به دست آوریم (یعنی I<sub>Ph</sub> را) و کاتیون‌ها به صورت کمپلکس‌های کره بیرونی (Outer-sphere complex) باشند، در این صورت تفاوت برای دو یون کمتر شده و لذا ترجیح کلسیم توسط تبادلگر به نسبت کمتر می‌گردد و در نتیجه در  $E_K > 0.8$  هر چند کلسیم بر پتاسیم ترجیح داده می‌شود ولی این ترجیح زیاد نباشد. به گزارش Shainberg et al (1980)، در رس ایلات (که سطوح بیرونی غالب می‌باشد) در  $E_{Ca}$  کم (یا در  $E_K$  زیاد) تمایل تبادلگر به جذب کلسیم افزایش می‌یابد. همچنین هنگامی که بیشتر مکان‌های تبدالی توسط یک کاتیون (در اینجا پتاسیم) اشغال می‌گردد، ترجیح نسبی آن کاتیون به سبب تغییر آنتروپی آرایشی (Configurational entropy) بایستی کاهش یابد (McBride, 1979).

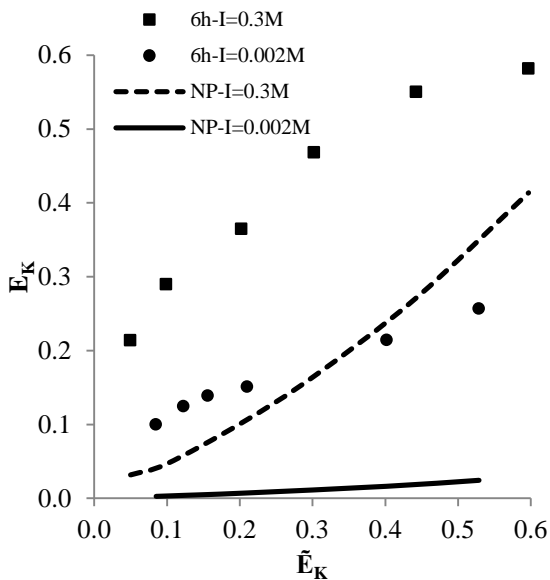
شکل ۱۸ همدماهای تبادل K-Ca را به صورت یکجا نشان می‌دهد. این شکل گویای آن است که همدماهای رس‌های تخلیه شده به مدت ۶ تا ۱۵۰ ساعت کاملاً بر هم تطبیق

بیشتری جذب می‌گردد. تفاوت دو همدمای در هر یک از شکل‌ها بیانگر اثر رقت-ظرفیت (Valence-dilution effect) می‌باشد. از طرف دیگر ترجیح ترمودینامیکی  $K^+$  بر  $Ca^{2+}$  در هر دو شکل آشکار می‌باشد.

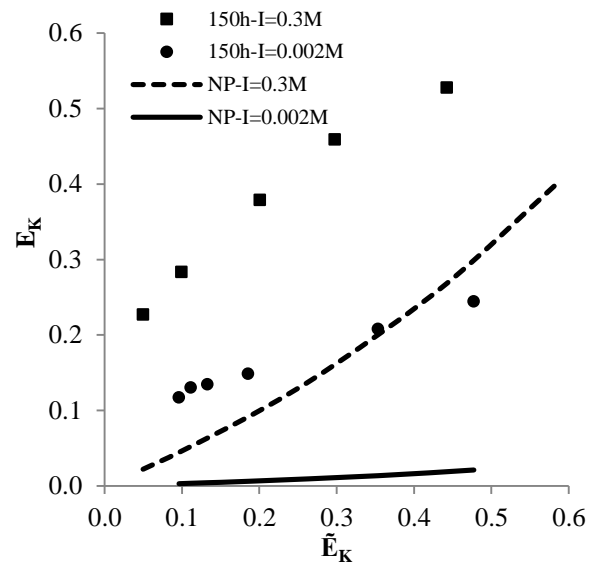
یونی برای رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش قدرت یونی ترجیح ظاهری  $K^+$  افزایش می‌یابد (در  $\bar{E}_K$  معین،  $E_K$  بیشتر می‌گردد) و با کاهش آن یا رقیق شدن محلول تعادلی،  $Ca^{2+}$



شکل ۱۹- دیفرکتوگرام‌های رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت و تیمار شده با محلول دارای جز هم ارز ۰/۰۵ پتاسیم



شکل ۲۰- همدمای تبادل K-Ca در دو قدرت یونی برای رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت



شکل ۲۱- همدمای تبادل K-Ca در دو قدرت یونی برای رس تخلیه شده به مدت ۱۵۰ ساعت

مشاهده می‌شود، ولی این تفاوت‌ها به اندازه‌ای نیست که این دو روش را از هم متمایز کند و یا بر ترجیح یک کاتیون بر کاتیون دیگر اثر گذار باشد. اصلاح اثر هوادیدگی منجر به کاهش ۳۱/۲ تا ۷۶/۷ درصدی کلسیم تبدالی گردید. همچنین در رس‌های مورد مطالعه میزان جذب آنیونی بیشتر از دفع آنیونی بود. مقایسه همدمای K-Ca با همدمای عدم ترجیح نشان داد که

نتیجه‌گیری کلی  
تخلیه پتاسیم از کانی‌های پتاسیم‌دار در ابتدا با سرعت خیلی زیاد انجام و سپس سرعت آن کاهش یافت. مقایسه همدمای جذب پتاسیم محاسبه شده به دو روش مختلف نشان داد که اگرچه در اجزای هم ارز کم پتاسیم، اندکی تفاوت بین دو روش

در اجزای هم ارز کم پتاسیم تمامی رس‌ها پتاسیم را به کلسیم

تیمار با جز هم ارز ۰/۰۵ پتاسیم وقوع انتقال فازی در این رس‌ها طی تبادل پتاسیم با کلسیم را تأیید نمود. با این حال افزایش مقادیر CEC با افزایش زمان تخلیه گویای آن است که فروریزش لایه‌ای در این رس‌ها کامل نبوده است. مقایسه همدماهای مربوط به تبادل K-Ca در دو قدرت یونی متفاوت نشان داد که با افزایش قدرت یونی ترجیح ظاهری برای K و با رقیق شدن محلول، ترجیح برای کلسیم افزایش می‌یابد.

ترجیح داده و با افزایش  $E_K$  و پر شدن تدریجی این مکان‌ها توسط پتاسیم، ترجیح پتاسیم به کلسیم کاهش یافته و در اجزای هم ارز بالای پتاسیم، کلسیم اندکی بر پتاسیم ترجیح داده می‌شود. از سوی دیگر همدماهای تبدلی مربوط به رس‌های تخلیه شده بر هم منطبق بود که گویای آن است که تخلیه پتاسیم از رس ظاهراً بر ویژگی‌های ترجیحی تبادلگر اثری نداشته است. دیفرکتوگرام‌های به دست آمده پس از اعمال

## REFERENCES

- Amrhein, C. and Suarez, D. L. (1990). Procedure for determining sodium-calcium selectivity in calcareous and gypsiferous soils. *Soil Science Society of American Journal*, 54, 999-1007.
- Amrhein, C. and Suarez, D. L. (1991). Sodium-calcium exchange with anion exclusion and weathering corrections. *Soil Science Society of American Journal*, 55, 698-706.
- Bassett, W. A. (1959). The origin of the vermiculite deposit at Libby. Montana. *The American Mineralogist*, 44, 282-299.
- Bernas, B. (1968). A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 40, 1682-1687.
- Bolt, G. H., Sumner, M. E. and Kamphorst, A. (1963). A study of the equilibrium between three categories of potassium in an illitic soil. *Soil Science Society American Proceedings*, 27, 294-299.
- Bower, C.A., Reitmeir, R.F. and Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73, 251-261.
- Brown, G. and Newman, A. C. D. (1970). Cation exchange properties of micas III. Release of potassium sorbed by potassium-depleted micas. *Clay Minerals*, 8, 273-278.
- Buckley, D.E. and Cranston, R.E. (1971). Atomic absorption analysis of 18 elements from a single decomposition of aluminosilicate. *Chemical Geology*, 7, 273-284.
- Chi, C. L., Emerson, W. W. and Lewis, D. G. (1977). Exchangeable calcium, magnesium and sodium and the dispersion of illites in water. I. characterization of illites and exchange reactions. *Australian Journal of Soil Research*, 28, 243-253.
- Cho, Y. and Komarneni, S. (2009). Cation exchange equilibria of cesium and strontium with K-depleted biotite and muscovite. *Applied Clay Science*, 44, 15-20.
- Chung, J. B., Zasoski, R.G. and Burau, R.G. (1994). Aluminum-potassium and aluminum-calcium exchange equilibria in bulk and rhizosphere. *Soil Science Society of American Journal*, 58, 1376-1382.
- Dolcater, D. L., Lotse, E. G., Eysers, J. K. and Jackson, M. L. (1968). Cation exchange selectivity of some clay-sized minerals and soil materials. *Soil Science Society American Proceedings*, 32, 795-798.
- Essington, M. E. (2004) *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, Boca Raton. FL. USA.
- Evangelou, V. P. and Lumbanraja, J. (2002). Ammonium-Potassium-Calcium exchange on vermiculite and hydroxy-aluminum vermiculite. *Soil Science Society of American Journal*, 66, 445-455.
- Fanning, D.S., Keramidas, V.Z. and El-Desoky, M.A. (1989). Micas. In J. B. Dixon and S. B. Weed. (2<sup>nd</sup> Ed.), *Minerals in Soil Environments*. (pp. 551-634). Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Feigenbaum, S.; Bar-Tal, A., Portnoy, R. and Sparks, D. (1991). Binary and ternary exchange of potassium on calcareous montmorillonitic soils. *Soil Science Society of American Journal*, 55, 49-56.
- Fletcher, P., Sposito, G. and LeVesque, C.S. (1984b). Sodium-calcium-magnesium exchange reactions on a montmorillonitic soil: I. Binary exchange reactions. *Soil Science Society of American Journal*, 48, 1016-1021.
- Goulding, K. W. T. (1983). Thermodynamics of potassium exchange in soils and clay minerals. *Advances in Agronomy*, 36, 215-264.
- Goulding, K. W. T. and Talibudeen, O. (1980). Heterogeneity of cation exchange sites for K-Ca exchange in aluminosilicates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 78, 15-24.
- Goulding, K. W. T. and Talibudeen, O. (1984). Thermodynamics of K-Ca exchange in soils. I. Effects of potassium and organic matter residues in soils from the Broadbalk and Saxmundham Rotation I Experiments. *Journal of Soil Science*, 35, 397-408.
- Jackson, M. L. (1963). Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and Clay minerals*, 11, 29-46.
- Jensen, H.E., K.L., Babcock. 1973. Cation exchange equilibria on a Yolo loam soil. *Hilgardia*, 41, 475-487.

- Kozak, L. M. and Huang, P. M. (1971). Adsorption of hydroxyl-Al by certain phyllosilicates and its relation to K/Ca cation exchange selectivity. *Clays and Clay minerals*, 19, 95-102.
- Lanyon, L. E. and Heald, W. R. (1982) Magnesium, calcium, strontium, and barium. In A. L. Page *et al.* (Ed.), *Methods of soil analysis*. (Part 2). (pp. 247-261). Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Le Roux, J. and Rich, C. I. (1969). Ion selectivity of micas as influenced by degree of potassium depletion. *Soil Science Society American Proceedings*, 33, 684-690.
- Loeppert, R.H. and Suarez, D.L. (1996) Carbonate and gypsum. In D. L. Sparks (Ed.), *Methods of soil analysis*, (pp. 437-474). Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Marchuk, A. and Rengasamy, P. (2011). Clay behavior in suspension is related to the ionicity of clay-cation bonds. *Applied Clay Science*, 53, 754-759.
- Martin, H. W. and Sparks, D. L. (1983). Kinetics of nonexchangeable potassium release from two Coastal Plain Soils. *Soil Science Society of American Journal*, 47, 883-887.
- McBride, M. B. (1979). An interpretation of cation selectivity variations in  $M^+$ -  $M^{2+}$  exchange on clays. *Clays and Clay Minerals*, 27, 417-422.
- Murdock, L. W. and Rich, C. I. (1972). Ion selectivity in three soil profiles as influenced by mineralogical characteristics. *Soil Science Society of American Journal*, 36, 167-171.
- Newman, A. C. D. and Brown, G. (1969). Delayed exchange of potassium for some edges of mica flakes. *Nature*, 223, 175-176.
- Norrish, K. (1973). Factors in the weathering of mica to vermiculite. In: *Proceeding of the International Clay Conference, 1972.*, J. M. serratos (Ed.), Div. de Ciencias, Madrid, pp: 417-432.
- Pal R. and Poonia, S. R. (1978). Predictive approaches for cation exchange equilibria in soils. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 37, 134-143.
- Polemio, M. and Rhoades, J. D. (1977). Determining cation exchange capacity: A new procedure for calcareous and gypsiferous soils. *Soil Science Society of American Journal*, 41, 524-527.
- Rausell-Colom, J. A., Sweetman, T. R. L., Wells, B. and Norrish, K. (1965) Studies in the artificial weathering of micas. In E. G. Hallsworth and D. V. Crawford (Ed.), *Experimental pedology*. (pp. 40-70). Butterworth, London.
- Reichenbach, H. G. V. (1968). Cation exchange in the interlayers of expansible layer silicates. *Clay Minerals*, 7, 331-341.
- Reichenbach, R. G. V. and Rich, C. I. (1975) Fine-grained micas in soils. In J. E. Gieseking (Ed.), *Inorganic soil components* (Vol. 2). (pp. 59-95). Springer Verlag, New York.
- Reynolds, R. C. and Hower, H. (1970). The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 18, 25-36.
- Rich, C. I. and Black, W. R. (1964). Potassium exchange as affected by cation size, pH, and mineral structure. *Soil Science*, 97, 384-390.
- Ross, G. J. (1971). Relation of potassium exchange and fixation to degree of weathering and organic matter content in micaceous clays of podzol soils. *Clays and Clay Minerals*, 19, 167-174.
- Sánchez-Pastor, N., Aldushin, K., Jordan, G. and Schmahl, W. W. (2010).  $K^+$ - $Na^+$  exchange in phlogopite on the scale of a single layer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 1954-1962.
- Saha, U. K., Taniguchi, S. and Sakurai, K. (2001). K/Ca and  $NH_4^+$ /Ca selectivity of hydroxyaluminium-interlayered vermiculite and montmorillonite: contribution from regular and frayed edge exchange sites. *Soil Science and Plant Nutrition*, 47 (3), 455-466.
- Sawhney, B. L. (1970). Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clays and Clay Minerals*, 18, 47-52.
- Sawhney, B. L. (1972). Selective sorption and fixation of cations by minerals: A review. *Clays and Clay Minerals*, 20, 93-100.
- Scott, A. D. (1968). Effect of particle size on interlayer potassium exchange in mica. In: *Trans 9<sup>th</sup> International Congress of Soil Science*. 11 Aust., Adelaide, pp. 649-669.
- Scott, A. D. and Smiths, S. J. (1967). Visible change in macro mica particles that occur with potassium depletion. *Clays and Clay Minerals*, 15, 357-373.
- Shainberg, I., Oster, J. D. and Wood, J. D. (1980). Sodium/calcium exchange in montmorillonite and illite suspensions. *Soil Science Society of American Journal*, 44, 960-964.
- Shen, S., Tu, S. I. and Kemper, W. D. (1997). Equilibrium and kinetic study of ammonium adsorption and fixation in sodium-treated vermiculite. *Soil Science Society of American Journal*, 61, 1611-1618.
- Smith, S. J. and Scott, A. D. (1966). Extractable potassium in Grundite illite: 1. Method of extraction. *Soil Science*, 102, 115-122.
- Sposito, G. (2008) *The Chemistry of Soils* (2nd Ed.). Oxford University Press. New York. USA.
- Sposito, G., LeVesque, C. S. and Hesterberg, D. (1986). Calcium-magnesium exchange on illite in the presence of adsorbed sodium. *Soil Science Society of American Journal*, 50, 905-909.
- Tucker, B. M. (1985). The partitioning of exchangeable magnesium, calcium and sodium in relation to their effects on the dispersion of Australian clay subsoils. *Australian Journal of Soil Research*, 23, 405-416.
- Whitting, L. D., and Allardice, W. R. (1986). X-ray diffraction techniques. In A. Klute (Ed.), *Methods of soil analysis*. (Part 1). (pp. 331-362). Soil Science Society of America, Madison, WI.