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

حسن توفیقی'، 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)

## چکیدہ

در این مطالعه اثر تخلیه پتاسیم از یک رس ایلایت جدا شده از خاک بر انتخابگری تبادلی K-Ca در قدرت یونی ۳/۳ 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 ۲۰/۱ ،۲۰۱ و ۲۰/۷ 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 در ابتدا خیلی ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نیز افزایش درصد تخلیه ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نیز افزایش در ابتدا خیلی مود و با گذشت زمان کاهش یافت. با افزایش درصد تخلیه ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نیز افزایش در ابتدا خیلی مود. است. در این بررسی خطای اندازه گیری کلسیم تبادلی در صورت عدم تصحیح انحلال آهک بین ۲۱/۳ تا ۲۹/۷ درصد بود. برآورد تفاضل دفع و جذب آنیونی نیز نشان داد که در این رسها جذب آنیونی بیشتر از دفع آنیونی می باشد. مقایسه همدماهای تبادلی R-Ca با نیونی نیز نشان داد که در این رسها جذب آنیونی بیشتر از دفع آنیونی می باشد. مقایسه همدماهای تبادلی aمهدمای عدم ترجیح نشان داد که در این رسها جذب آنیونی بیشتر از دفع آنیونی می اشد. مقایسه همدماهای تبادلی K-Ca به معدمای عدم ترجیح نشان داد که در رس تخلیه نشده تا ۲/۲≤یگ و در رسهای تخلیه شده تا ۲/۶≤یگ پتاسیم نسبت آنیونی نیز نشان داد که در این رسها جذب آنیونی ایر خیر داده می شود. مقایسه همدماهای تبادلی در این برسی نسبت معرفی این داد که در این رسان داد که در رس تخلیه نشده تا ۲/۶≤یگ و در رسهای تخلیه شده با به کلسیم و در ۲/۰<یگ کلسیم اندکی بر پتاسیم ترجیح داده می شود. مقایسه همدماهای تبادلی رسمای حاصل به نمان داد که در جریان تبادل CEC بازی نداشته است. دیفرکتوگرامهای حاصل به نشان داد که تخلیه پت در مین داشته است. دیفرکتوگرامهای حاصل به معرفین نداد که در جریان تبادل در این داشته است. دیفرکتوگرامهای حاصل به نشان داد که تخلیه باز مار بوده است. افزایش قدرت یونی ترجیح بی نمان داد که در جریان تبادل CEC با داش داشته است. مور گرفته است، مولی از اعمال تیمار با جز هم از ۲۰/۰ پتاسیم نشان داد که در جریان تبادل CEC بور یزش لایهای صورت گرفته است. مر انها ما مقدیر CEC به نده ای باز مارن بوده آن یا رقیق شدن محلول تعادلی، ۲۰۵۰ بهرد گردید. گروی هیمی مرون گرفته مر مداها در وی ترمی

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

### مقدمه

ترجیح نسبی کاتیونها توسط یک تبادلگر در کنار ظرفیت تبادل کاتیونی از جمله عوامل مهم تعیین کننده نگهداری و انتقال کاتیونها در خاک محسوب می گردد. هر چند در خاک تعداد کاتیونهای رقابت کننده زیاد می باشد، مطالعات تبادل کاتیونی اغلب در سیستمهای دو گانه، 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 می گردد. در نتیجه معمولاً اینگونه بررسیها در سیستمهای دو گانه صورت گرفته است ( Evangelou and در سیستمهای دو گانه صورت گرفته است ( Lumbanraja 2002 توسط عواملی از قبیل غلظت محلول، PH، دما، اندازه ، ظرفیت و انرژی هیدریشن یون و نیز ویژگیهای ساختاری و بار تبادلگرها،

> m\_khalilirad@ut.ac.ir \* نویسنده مسئول: www.SID.ir

Goulding and Talibudeen, 1980; ) تحت تأثير قرار مى كيرد (Goulding, 1983; Chung *et al.*, 1994).

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

میکا گردیده که حاصل آن ترکهای ریز بوده و ذره پیوسته میکا به واحدهای کوچکتر تقسیم می گردد ( Raussel Colom et al., 1965; Scott and Smith, 1967; Newman and Brown, 1969; Brown and Newman, 1970). این جدا شدن واحدها از هم ظاهراً غير قابل برگشت بوده به طورىكه با جذب مجدد پتاسیم توسط ساختار، کریستال اولیه حاصل نمی گردد. HAFM استفاده از روش) Sa'nchez-Pastor et al K-Na تبادل (Hydro Thermal Atomic Force Microscopy) در کانی فلوگوپایت را مورد مطالعه قرار دادند. تبادل پتاسیم با سدیم باعث انبساط لایهها در حدود <sup>°</sup>۵A گردید. علاوه بر انبساط نا منظم لايهها، متورم شدن يا تحدب لايهها به صورت منظم هم مشاهده گردید. همچنین مشخص گردید مکانیسم تبادل یک مرحلهای می باشد. به علاوه، انتخابگری برای K در لایههای نزدیک به سطح کمتر بود که علت آن انرژی تنشی كمتر 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 Rb ،Cs ،K و NH4 در مقایسه با Sr ،Mg ،Ca و سایر یون های با غشاء هیدراته بزرگ به خوبی شناخته شده است ( Kozak and ) مناخته شده است 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 كاتيونى در سیستمهای دو تایی شامل سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم در رس ایلایت و ایلایت جدا شده از خاک حاکی از ترجیح پتاسیم نسبت به سه کاتیون دیگر و کلسیم و منیزیم نسبت به سدیم مى باشد ( Chi et al, 1977; Goulding (1983); Tucker, 1985; ) Sposito et al, 1986). مطالعه انتخابگری Rb و Sr در میکاهای مسکوایت 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 ترجيح كاهش مىيابد (Le Roux and Rich, 1969). همچنين در مطالعه دیگری نشان داده شد که بایوتایت و مسکوایت تخلیه شده از پتاسیم در جز هم ارز کم <sup>+</sup>Cs، این یون را بیشتر ترجیح میدهند و همچنین در جز هم ارز کم <sup>۲۰</sup>۶، بایوتایت این یون را ترجيح مي دهد در حالي كه مسكوايت آنرا ترجيح نمي دهد ( Cho www.SID.ir

(2009 میکایی به طور طبیعی در خاک صورت میگیرد و از 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 ایلایت جدا شده از یک خاک با مینرالوژی غالب ایلایت (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 تبادلی

جداسازی بخش رس خاک

در این مطالعه از یک خاک با مینرالوژی غالب ایلایت 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 كردن كلريد سديم به ظرف حاوى سوسپانسيون، 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

از الک ۰/۵ میلی متری عبور داده شد.

اندازهگیری پتاسیم کل رس

پس از جدا سازی جز رس خاک، مقداری از رس توزین و پس از انتقال به لوله سانتریفوژ، سه بار و هر بار با ۳۰ میلی لیتر از محلول کلرید کلسیم ۱ مولار شسته شد. در ادامه نمونهها ابتدا با آب مقطر و سپس با آب و الکل شسته شدند. محتویات داخل لوله سانتریفوژ 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 ( Bernas, (1968; Buckley and 1971.

تخلیه پتاسیم از رس

به منظور تهیه رسهای 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 میلیلیتر از محلول فوق الذکر به آن اضافه شد. نمونهها 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)، نمونهها بلافاصله سانتریفوژ و سپس چهار بار با محلول ۵/۰ مولار کلرید کلسیم و دو بار با محلول ۵۰۰/۰ مولار کلرید کلسیم به منظور خارج کردن باقیمانده تترا فنیل برات سدیم شسته شدند. نمونههای تهیه شده خشک و از الک ۵/۰ میلیمتری عبور داده شدند. سپس ظرفیت تبادل کاتیونی در رسهای 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 نسبتها ۱ گرم از رس در دو تکرار در لولههای سانتریفوژ توزین و به آن ۱۶/۶۷ میلیلیتر از محلول حاوی ۲/۰ 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 میلیلیتر از محلول ۱ نرمال کلرید آمونیوم+۲۰/۰ مولار کلرید جیوه جوشان منتقل و به مدت ۲۰ دقیقه جوشانده شد. پس از سرد شدن محلول، محتویات بشر در یک بالن ژوژه ۲۵۰ میلیلیتر صاف گردید. محتویات روی صافی با محلول ۱ نرمال کلرید آمونیوم+۲۰۰ مولار کلرید جیوه اندک اندک شسته و سپس بالن ژوژه با مولار کلرید جیوه اندک اندک شسته و سپس بالن ژوژه با

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

- تهیه اسلاید برای دیفرکتومتری
- به منظور بررسی رسهای تخلیه شده از پتاسیم اسلایدهایی به صورت زیر تهیه شد:
- ۷۰ (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 ۳/۰ 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 رسهای 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 ۲۵، ۵ تا ۳۵ درجه آماده گردیدند.

## آزمایش تبادلی K-Ca در رسها

۸/۰ گرم از هر یک از رسهای 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 لولههای سانتریفیوژ ۵۰ میلیلیتر توزین گردید. لولههای حاوی رس ابتدا توزین و سپس به هر نمونه ۴۰ میلیلیتر از محلولهای حاوی اجزای هم ارز متفاوت پتاسیم اضافه گردید. جز هم ارز پتاسیم در محلولهای مورد استفاده ۵/۰۰، ۱/۰، ۲/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۵/۰، ۸/۰ و ۱ بود. محلولها در قدرت یونی ثابت ۳/۰ مول بر لیتر تهیه شدند. برای تهیه محلولها از نمک کلرید کلسیم و کلرید پتاسیم استفاده گردید. پس از افزودن محلولهای فوق الذکر به

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 باقیمانده در انتهای مرحله اول، لولههای حاوی نمونههای رس وزن گردید. در مرحله بعد برای تعیین مقدار کاتیونهای موجود در فاز تبادلی 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  $, CO_3^{2-}, HCO_3^{-}, CI^-, Ca^{2+}, K^+$  محلول های A محلول های A محلول های ،Cl  $^{-}$ ،Ca  $^{2+}$ ،K  $^{+}$  و در محلول B نيز غلظتهاى  $^{+}$ B و در محلول PH  $^{+}$ SO $_{4}^{2-}$ HCO<sub>3</sub><sup>2</sup> - HCO<sub>3</sub><sup>2</sup> اندازه گیری 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 فلیمفتومتر، كلسيم توسط روش كميلكسومترى (Lanyon and Heald, 1982) کلراید با دستگاه کلراید آنالایزر و کربنات و بی کربنات با استفاده از روش تیتراسیون (Loeppert and Suarez, 1996) اندازه گیری گردید. با استفاده از دادههای به دست آمده جز هم ارز K<sup>+</sup> و K- در فاز محلول و تبادلی محاسبه و همدماهای تبادلی  $Ca^{2+}$ 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 ۰/۰۰۲ 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، ۰/۲۰، 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 ۲/۳ 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).

KX=TK-(TCl+ $C_{SO4}^{2-}+C_{HCO3}^{--})\tilde{E}_K$ 

 $CaX = TCa - (TCl+C_{SO4}^2 + C_{HCO3}) \tilde{E}_{Ca} - Ca_{calcite} - Ca_{gypsum}$  $Ca_{calcite}(mmolc/Kg) = T_{HCO3} - C_{HCO3}$  $Ca_{gypsum}$  (mmolc/Kg)=  $T_{SO4}$ -  $C_{SO4}^{2}$  $C_{HCO3}$  (mmolc/Kg)= [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] TCl / [Cl]  $C_{SO4}^{2^{-}}(mmolc/Kg) = [SO_{4}^{2^{-}}] TCl / [Cl]$ CEC=KX+CaX CEC (mmolc/kg) در روابط فوق: TK= مقدار کل K موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO<sub>3</sub>) بر حسب mmolc/kg TCa= مقدار کل Ca موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO<sub>3</sub>) بر حسب mmolc/kg TCl= مقدار کل Cl موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO<sub>3</sub>) بر حسب mmolc/kg موجود در بالن ژوژه حاوی محلول HCO<sub>3</sub> موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO<sub>3</sub>) بر مسب mmolc/kg B مقدار کل  $SO_4$  موجود در بالن ژوژه حاوی محلول TSO<sub>4</sub> (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO<sub>3</sub>) بر حسب mmolc/kg [Ca]، [Cl] و [KCO<sub>3</sub>] = غلظت يون در محلول A بر حسب (mmolc/L) روش II:  $KX=TK-\Theta_V[K]$  $CaX = TCa - T_{HCO3} - T_{SO4} + \Theta_V([HCO_3] + [SO_4] - [Ca])$  $ClX=TCl-\Theta_{V}[Cl]$  $HCO_3 X = \frac{[HCO_3]ClX}{I}$ [Cl] $SO_4 X = \frac{[SO_4]ClX}{}$ [Cl]CEC=KX+CaX-ClX-SO<sub>4</sub>X-HCO<sub>3</sub>X CEC (mmolc/kg) جم محلول باقیمانده (پس از ۳ بار شستشو با $\Theta_{
m v}$ محلول اولیه) تقسیم بر وزن خاک بر حسب (L/kg). در این تحقیق دانسیته آب ۱ گرم بر سانتی متر مکعب فرض گردید. یس از محاسبه مقادیر یتاسیم و کلسیم محلول و تبادلی،

جز هم ارز پتاسیم و کلسیم در فاز محلول و تبادلی با استفاده از روابط زیر تعیین گردید:

 $E_K = \frac{[KX]}{[CaX_2] + [KX]}$  $\tilde{E}_K = \frac{[K]}{[Ca] + [K]}$ K ادر اینجا  $\tilde{E}_K$  هم ارز K تبادلی،  $\tilde{E}_K$  جز هم ارز

محلول، [KX] و [CaX<sub>2</sub>]، غلظتهای K و Ca در فاز جذب شده برحسب <sup>-1</sup> [K] و [Ca] و [Ca]، غلظتهای K و Ca در محلول A بر حسب <sup>-1</sup> mmolcL و X بیانگر یک مول بار منفی میباشد.

## نتايج و بحث

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

 $K^{+} + NaTphB \rightarrow KTphB + Na^{+}$ 

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 می گردد. مقدار پتاسیم کل رس مورد استفاده برابر با ۳۲/۴۷ گرم بر کیلوگرم یا ۳/۹۱ درصد 20 kg بود. پس از گذشت ۶۰ ۲۵ و ۱۵۰ ساعت از تماس نمونههای رس با محلول تترا فنیل برات سدیم به ترتیب ۲۲/۱، ۲۰/۸ و ۴۰/۷ درصد از پتاسیم کل از نمونههای رس آزاد گردید. شکل ۱ مقدار پتاسیم آزاد شده از اندا 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 در ۱۹۶۱) گزارش شده است.





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 سر ۸/۵ پر/۷ و ۱۰ درصد تترا فنیل برات سدیم مصرف شده است.

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 هوادیدگی لایهای (Layer weathering) سريعاً از دست ميدهند و متعاقب اين مرحله سريع، آزاد شدن پتاسیم عمدتاً در اثر هوادیدگی لبهای (Edge weathering) صورت می گیرد (Scott, 1968). آزاد شدن پتاسیم در اثر هواديدگى لبهاى فرآيندى است كه توسط ديفيوژن كنترل می گردد ( Rausell-Colom et al, 1965; Martin and Sparks, ) (1983; Fanning et al, 1989) و لذا عواملي كه بر ديفيوژن يتاسيم از ميان لايهها به بيرون اثر مي گذارند، از جمله طول مسیر، بر سرعت آزاد شدن مؤثر می باشند. از طرف دیگر، در ذرات ریز میکا اگر در اثر هوادیدگی لایهای، لایهای از پتاسیم تخلیه گردد، پتاسیم در لایههای مجاور با نیروی بیشتری نگه داشته می گردد (Bassett, 1959; Scott, 1968;) و لذا در رس مختلط ایجاد شده، تمایل به از دست دادن پتاسیم شدیداً کاهش می یابد. 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 می شوند. این عوامل سبب می گردد که متعاقب مرحله سريع آزاد شدن پتاسيم، سرعت آزاد شدن شديداً كاهش يابد. فرآيند آزاد شدن پتاسيم توسط تترا فنيل برات سديم شباهت زیادی به تخلیه پتاسیم از میکا (ایلایت) 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، یتاسیم تثبیت شده آزاد می گردد. شکل ۱ نشان میدهد که با افزایش تخلیه پتاسیم، قدرت پتاسیمدهی (K supplying power) کانی های میکائی به صورت نمائی كاهش مىيابد.

شکل ۲دیفرکتو گرام یا انگاره Mg (ا نشان می دهد. رس جدا شده از خاک و اشباع شده با Mg را نشان می دهد. آنالیز قبلی همین رس نشان داد که پیک <sup>°</sup>A ۲۴ در این شکل مربوط به وجود کانی کلرایت در رس می باشد. انگاره XRD کانی های مسکوایت، بایوتایت و ایلایت اساساً شامل دو پیک قوی ۱۰ و ۳/۳ آنگستروم و یک پیک ضعیفتر در ناحیه ۵ آنگستروم می باشد (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 مسکوایت غالب بود می بایست یک پیک <sup>°</sup>A

قوی ایجاد می گردید 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 می بود ( ,Fanning et al 1989). بر این اساس، در این رس احتمال حضور مسکوایت به میزان قابل توجه ضعیف می باشد. از طرف دیگر وجود پیکهای

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.



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

جدول ۱، CECهای اندازه گیری 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 رس های تیمار شده با رس تیمار نشده با محلول تترا فنیل برات سدیم نشان میدهد که شدت پیک °A ۱۰ در این رس ها کاهش یافته و در عوض شدت پیک °A ۱۴ و پیکهای بین ۱۰ و ۱۴ انگستروم افزایش یافته که نشان دهنده تخلیه پتاسیم از ایلایت (میکا) در اثر تیمار با تترا فنیل برات سدیم میباشد. افزایش شدت پیک °A ۱۴ نشان دهنده آن www.SID.ir

CEC <sub>M</sub> cmol	c/kg —	درصد تخليه پتاسيم	مدت زمان تخلیه پتاسیم (ساعت)
31/17	37/3	• / •	• / •
37/94	34/24	22/1	۶/۰
۳۸/۹۴	36/26	٣٠/٨	۲۵/۰
47/77	$\nabla V / \nabla \Delta$	<b>۴</b> •/۷	10./.

جدول ۱- مقایسه CECهای اندازه گیری شده رسها به روشهای متفاوت در شرایط مختلف

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

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

محلول (شامل  $^{-1}$ Cl  $^{-2}$   $^{-2}$ Ol  $^{-2}$   $^{-2}$ Ol  $^{-2}$  محلول (شامل  $^{-1}$ Cl  $^{-1}$ Cl  $^{-2}$   $^{-2}$ Cl  $^{-2}$   $^{-2}$ Cl  $^{-1}$   $^{-1}$ Cl  $^$ 

در روش II ابتدا یک مقدار "مازاد" یا اضافی کاتیون حساب می گردد؛ این مقدار از تفاضل کل کاتیون موجود در سیستم و حاصلضرب حجم محلول باقیمانده (بر حسب L/kg) و فلظت تعادلی کاتیون به دست می آید. همچنین مقادیر آنیونهای "مازاد" نیز حساب می گردد. علاوه بر اینها اثر انحلال کربنات کلسیم و گچ (در صورت وجود) بر کلسیم تبادلی 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> رسها به روشهای I و II را نشان میدهد. تفاوت CEC<sub>M</sub> برای دو روش در رسهای 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 یتاسیم، 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<sup>2</sup>=۰/۹۷)؛ علت آن است که با خروج پتاسیم از فضای بین لایهای 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<sup>2</sup>=۰/۹۸). 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 (+K<sup>+</sup>، Ca<sup>2+</sup> ،CaCl) متفاوت از روش باور (سدیم) میباشد و ثالثاً در این روش خطاهای مرحله دوم روش باور Polemio and Rhodes, 1977) حذف گردیده است و PH نیز متفاوت میباشد. این تفاوتها سبب می گردد که علی رغم آنکه در شرایط اندازه گیری CEC<sub>M</sub>، بخشی از لایهها فروریزش (Collapse) میکنند، CEC<sub>M</sub> بزرگتر از CEC<sub>DB</sub> متناظر آن باشد.

دادههای اولیه مربوط به تبادل K-Ca در رسهای تخلیه شده به درجات متفاوت در جداول ۲، ۳، ۴ و ۵ ارائه شده است. در این جداول [K] و [Ca] غلظتهای تعادلی دو کاتیون K و Mmolc/L بر حسب [CaX] و [KX] و [CaX] غلظتهای کاتیونهای جذب شده K و Ca بر حسب koncle تعادل می باشد. مقادیر [KX] و [CaX] به دو روش I و II تعادل می باشد. مقادیر [KX] و [CaX] به دو روش I و II محاسبه گردیده است. در روش I، پتاسیم تبادلی از تفاضل پتاسیم کل موجود در سیستم و پتاسیم محلول محاسبه می گردد و پتاسیم محلول معادل کسری از مجموع آنیونهای

				0			
[K]	[Ca]	[KX]	[KX]	[CaX <sub>2</sub> ]	[CaX <sub>2</sub> ]	CEC	CEC
[13]	[Cu]	Method I	Method II	Method I	Method II	Method I	Method II
mm	olc/L			mm	olc/kg		
۱۰/۲۹	۱۹۵/۵۰	۶۴/۰۰	88/29	۲۳۹/۰ ۰	271/26	۳•٣/• •	۳۰۰/۸۶
47/18	141/2	۱۱۷/۵۸	۱۲۵/۹۸	1Y9/XY	5 1 W/5 F	<b>۲۹۷/۴۶</b>	214/42
۱۰۵/۳۹	178/••	189/29	190/78	144/9.	140/92	314/19	310/00
108/00	٩٨/٢۵	194/18	220/22	171/97	141/84	318/10	۳ • ۶/ • ۸
۲۰۰/۷۹	۶٣/٨٨	۲۳۰/۵۰	214/·V	۲۰/۴۹	94/84	۳۱۰/۹۹	۳۰۴/۵۷
241/04	4.189	222/4V	211/00	89/•8	V8/14	$r \cdot \Delta / \Delta r$	۲۹۷/۴۸
266/01	22/12	210/61	۳۳۴/۳۹	87/VA	<b>۶</b> ۷/۶۹	Υ٣٨/۲V	۳۳۴/۸۵

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

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

[K]	[Ca]	[KX]	[KX]	[CaX <sub>2</sub> ]	[CaX <sub>2</sub> ]	CEC	CEC
[]	[04]	Method I	Method II	Method I	Method II	Method I	Method II
mm	olc/L			mm	nolc/kg		
۱۰/۲۶	190/08	٨٣/١٩	$AA/ \cdot 1$	<b>٣•</b> ۶/٣٩	۳۹۸/۲·	۳۸۹/۵۸	347/14
21/04	191/84	۱・٨/٢۶	110/98	780/9·	880/80	۳۷۴/۱۶	<b>WVV/99</b>
44/24	180/28	184/24	۱۵۳/۸۳	۲۳۹/۴۲	8.4/80	878/87	WVV/FV
۶٩/V١	۱۶۰/۹۱	171/78	190/24	190/42	249/08	366/18	368/140
۱ • V/۵۶	180/61	۲ • ۱/۹۱	288/02	180/88	248/00	366/17	366/68
۱۴۹/۶۸	1 • 1/1 •	228/40	220/22	188/10	2.2104	۳٨٩/٣٠	344/13
7 • 7/31	89/87	204/20	272/88	138/41	۱۴۳/۰۸	34 • /81	4•V/4V
23V/V1	42/42	۲۶۹/۱۰	۳۳۰/۷۶	117/55	183/40	۳۸۱/۳۲	4.1/12
T98/V4	•/••	364/98	۴۵۰/۶۸	22/22	۲۳/۲۰	$\gamma\gamma\gamma/\chi_{\lambda}$	417/10

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

[K]	[Ca]	[KX]	[KX]	[CaX <sub>2</sub> ]	[CaX <sub>2</sub> ]	CEC	CEC
		Method I	Method II	Method I	Method II	Method I	Method II
mm	olc/L			mm	olc/kg		
1./14	۱۹۸/۳۵	<b>۲۹/۸۶</b>	9 • /۵۶	222/22	308/04	۳۵۸/۸۴	309/V1
<b>T • /44</b>	۱۸۹/۸۵	۱۰۸/۱۳	110/81	783/77	3V/777	۳۷۱/۵۰	۳۸ • /۵ •
47/Y•	174/87	144/08	100/22	220/22	2242/28	۳۷۹/۳۶	391/95
88/18	۱۶۰/۵۰	18.1.4	۱۹۷/۳۸	<b>T I • /8T</b>	TDT/8.	٣٩٠/۶٩	F• F/VX
۱۰۳/۸۳	187/14	T1V/84	۲۳۷/۹۹	197/17	T 1 V/ 1 1	۴۰۹/۷۶	478/71
144/28	۱۰۳/۴۳	747/98	$\gamma\gamma\gamma\gamma$	۱۵ • /۷ ۱	140/48	346/26	426/92
197/78	88/29	501/55	۲۶۰/۳۵	189/82	۱۳۲/۸۰	۳۸۰/۹۵	۴ • ۸/۲ ۱
22.14	42/21	۲۸۶/۴۹	<b>ml</b> . / l d	184/08	149/1.	42.14	481/48
2777/26	•/••	300/22	420/00	44/21	<b>F</b> F/LY	399/54	448/00

[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
mn	nolc/L			I	nmolc/kg		
1./14	19٣/9•	$\lambda\lambda/Yq$	98/90	۳•۲/۹۱	۳۸۲/۵۰	391/89	417/88
۲۰/۷۴	$\lambda \lambda \lambda / \Upsilon $	117/77	15.140	$TAA/T\Delta$	٣۴٨/٨٣	4.1/.1	411/88
43/21	177/26	101/84	184/44	۲۵٩/•۵	<b>۲۹۹/۳</b> ۳	418/1.	44V/17
87/32	101/81	2 • 4/22	5.1/30	541/10	226.	۴۴۵/۳۸	48.1.4
۱۰۵/۰۷	187/84	238/22	200/48	511/81	۲۳۵/۸۳	441/22	484/22
148/87	1 • 7/41	78V/DV	274/28	188/10	177/26	FTT/VT	۴۸۱/۶۳
7 • • /7٣	۶۷/۵۰	٣• ١/٣٩	$T \mid T \mid - 1$	143/88	141/01	440/00	408/11
227/V1	47/18	۳۰۵/۴۴	mm1/41	178/10	۱۳۰/۸۲	421/29	487/49
۳۰۴/۵۹	•/••	<b>MUL/16</b>	418/05	WV/79	$\nabla V / \nabla \Lambda$	421/00	40./



نبادلی آن آست که آثرات آنعارل یا هوادید لی کالی های کلسیمدار خاک (مثلاً CaCO<sub>3</sub> و CaCO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) در حین اندازه گیری را بر روی این پارامتر اصلاح نمی نمایند. در نتیجه خطای حاصله ممکن است خیلی زیاد باشد. به گزارش خطای حاصله ممکن است خیلی زیاد باشد. به گزارش خاکهای گچی بین ۳۰ تا ۵۰۰ درصد و در خاکهای آهکی بین ۳ تا ۲۰ درصد می باشد. در شکلهای ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ بزات اصلاح خطای حاصل از انحلال کربنات کلسیم بر همدمای 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 می شود؛ نظیر این نتایج برای تبادل -Na To توسط Amrhein and Suarez (1991) نشان داده شده است.

توفیقی و خلیلی راد: تبادل دوگانه K-Ca توسط یک رس جدا شده ... ۱۵۷

آنیونی معادل صفر باشد)، در این بررسی محاسبات عمدتاً بر



شکل ۵- مقایسه CEC<sub>M</sub> 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 می دهند. گرچه در اجزای هم ارز کم پتاسیم، اندکی تفاوت بین دو روش مشاهده می گردد، 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 [KX] و [caX\_2] الزاماً برابر با بار کل نمی باشد (مگر آنکه دفع



شکل ۷– همدمای جذب پتاسیم در رس تخلیه شده به مدت ۶ 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

www.SID.ir



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



محاسبه شده به دو روش I و II



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 تبادلی بین ۲۱/۲ تا ۷۶/۷ درصد بود.

با استفاده از روش II، امکان برآورد دفع آنیونی یا درست تر 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.

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	• / •
8/84	۶/ •
4/14	۲۵/۰
1/44	10./.

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



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

Reichenbach and Rich (1975) هنگامی که جذب آنیونی در میکاها قابل ملاحظه باشد، احتمالاً به سبب پوشش اکسید آهن روی ذرات میکا میباشد.

شکلهای ۱۴، ۱۵، ۱۴ و ۱۷ همدماهای تبادل K-Ca در رسهای تخلیه شده به درجات متفاوت را نشان می دهند. در این شکلها همدمای عدم ترجیح K-Ca در شرایط آزمایش ( $\mu$ =۰/۳ M) نیز نشان داده شده است. همدمای عدم ترجیح مربوط به شرایطی است که انرژی آزاد استاندارد محصولات واکنش با انرژی آزاد استاندارد واکنش گرها در واکنش تبادلی Jensen and Babcock, با استاندارد محمای برای تبادل K-Ca یکسان باشد، یعنی  $-\hat{a}$ Gr; Pal and Poonia, 1978 Sposito, استفاده از رابطه زیر رسم گردید ( 2008)

$$\begin{split} E_{\rm K} = & \left[ \begin{array}{c} \frac{{\rm A} \left(1 - \tilde{\rm E}_{\rm Ca}\right)^2}{\tilde{\rm E}_{\rm Ca} + {\rm A} \left(1 - \tilde{\rm E}_{\rm Ca}\right)^2} \right] \\ & \text{ c. } \\ \text{ c.$$

در فاز محلول و  $\bar{Q} = \sum_{i} |Z_i| C_i = (C_K) + (2C_{Ca})$  که در این  $\bar{Q} = \sum_{i} |Z_i| C_i = (C_K) + (2C_{Ca})$  و  $\bar{Q}$  بر البطه  $C_K$  و  $C_K$  محسب  $C_K$  و  $C_K$  حسب  $C_K$  و  $C_K$  حسب  $C_K$  و  $C_K$  حسب  $C_K$  و  $C_K$  حسب  $C_K$  ( $C_K$ ) و  $C_K$  حسب  $C_K$  و  $C_K$  ( $C_K$ )  $C_K$  ( $C_$ 



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

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 ۲۸/هی  $\tilde{E}_{K}$  و در رسهای تخلیه شده در ۲۶/هی آی پتاسیم را نسبت به کلسیم ترجیح میدهند. ترجیح پتاسیم نسبت به کلسیم در خاکها و اجزای آن توسط ترجیح پتاسیم نسبت به کلسیم در خاکها و اجزای آن توسط محققان مختلف گزارش شده است ( Goulding and محققان مختلف گزارش شده است ( Goulding and Talibudeen, 1984; Feigenbaum *et al*, 1991; Saha *et al*, 1002). علت ترجیح پتاسیم توسط تبادلگر آن است که بخشی از مکانهای جذبی رس در بین لایههای میکای هوادیده در

۱- در واکنش تبادلی 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،
 Kv=۱ باشد.



شکل ۱۶- همدمای تبادلی K-Ca در رس تخلیه شده به مدت ۲۵ 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  $\tilde{K}_{K} > 1/8$  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

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

جدول ۲ مقادیر پتانسیل یونی (که از تقسیم ظرفیت یون بر شعاع یون به دست میآید) و پارامتر نرمی Misono (Misono softness parameter) را برای یونهای <sup>+</sup>K و <sup>+</sup>Ca<sup>2+</sup> ارائه میدهد. هر چه پتانسیل یونی یک یون بیشتر باشد، قدرت جایگزینی پروتون آن یون بیشتر بوده و هر چه نرمی اسید جایگزینی پروتون آن یون بیشتر بوده و هر چه نرمی اسید لوئیس (که از جمله به وسیله پارامتر نرمی Misono اندازه گیری می گردد) بیشتر باشد، یون کمپلکس قوی تری با گروههای عاملی ماده آلی تشکیل داده و در نتیجه کمتر قابل تبادل می گردد (Fletcher *et al*, 1984b).

جدول ۷- پارامترهای مختلف مربوط به دو کاتیون پتاسیم و کلسیم							
Ionic Cation potential <sup>1</sup> (nm <sup>-1</sup> )	Misono softness parameter (nm)	Hydrated radius <sup>2</sup> (nm)	IPh (nm <sup>-1</sup> )				
K <sup>+</sup> V/Y	٠/١٩	• /٣٣ ١	٣/•٢				
Ca <sup>2+</sup> ۲ • /۲	•/18	•/417	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 می باشد، لذا تفاوت عمده دو یون در پتانسیل یونی آنها می باشد. لذا هنگامی که مکان های 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 IPh را) و کاتیونها به صورت کمیلکسهای کره بیرونی (Outer-sphere complex) باشند، در این صورت تفاوت برای دو یون کمتر شده و لذا ترجیح کلسیم  $ilde{\mathrm{E}}_{\mathrm{K}}$ >۰/۸ توسط تبادلگر به نسبت کمتر می گردد و در نتیجه در هر چند کلسیم بر پتاسیم ترجیح داده می شود ولی این ترجیح زیاد نباشد. به گزارش (Shainberg et al (1980)، در رس ایلایت (که سطوح بیرونی غالب میباشد) در  $E_{Ca}$  کم (یا در  $E_{K}$  زیاد) تمایل تبادلگر به جذب کلسیم افزایش می یابد. همچنین هنگامی که بیشتر مکان های تبادلی توسط یک کاتیون (در اینجا پتاسیم) اشغال می گردد، ترجیح نسبی آن کاتیون به سبب تغییر آنتروپی آرایشی (Configurational entropy) بایستی كاهش يابد (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 www.SID.ir

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 <sup>°</sup>۱۰A افزایش یافته است. به عبارت دیگر در جریان تبادل پتاسیم با کلسیم در این رسها، انتقال فازی (Phase transition) صورت گرفته یعنی همزمان ساختار كانى تغيير نموده است (Reichenbach, 1968). اما مقادیر CEC<sub>M</sub> در جدول ۱ (که با درصد تخلیه پتاسیم افزایش می یابد) گویای آن است که فروریزش لایه ای در این رسها کامل نبوده است. علاوه بر این، وجود پیک <sup>°</sup>A A در شکلهای فوق که پس از تیمار رس با محلول حاوی پتاسیم ظاهر می گردد ممکن است شاهدی دیگر بر فرو ریزش ناقص لایهها در این رسها باشد. این پیک، پیک مرتبه دوم یک پیک <sup>°</sup> A ۱۶ A مىباشد. احتمالاً اين پيک حاصل ورود پتاسيم هيدراته (با قطر ۰/۶۶۲نانومتر) در بین لایههایی است که در هنگام تخلیه پتاسیم از رس در اثر هوادیدگی 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 می گردند. از طرف دیگر معقول است تصور کنیم که هوادیدگی لبهای 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

یونی برای رسهای تخلیه شده به درجات متفاوت را نشان میدهد. این نتایج نشان میدهند که با افزایش قدرت یونی ترجیح ظاهری <sup>+</sup>K افزایش مییابد (در Ē<sub>K</sub> معین، E<sub>K</sub> بیشتر میگردد) و با کاهش آن یا رقیق شدن محلول تعادلی، <sup>+C</sup>Ca

بیشتری جذب می گردد. تفاوت دو همدما در هر یک از شکلها بیانگر اثر رقت-ظرفیت (Valence-dilution effect) میباشد. از طرف دیگر ترجیح ترمودینامیکی <sup>+</sup>K بر <sup>+2</sup>Ca در هر دو شکل آشکار میباشد.



مدت ۱۵۰ ساعت

نتیجه گیری کلی تخلیه پتاسیم از کانی های پتاسیم دار در ابتدا با سرعت خیلی زیاد انجام و سپس سرعت آن کاهش یافت. مقایسه همدماهای جذب پتاسیم محاسبه شده به دو روش مختلف نشان داد که اگرچه در اجزای هم ارز کم پتاسیم، اندکی تفاوت بین دو روش WWW.SID.ir

مشاهده می شود، ولی این تفاوتها به اندازه ای 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 تبادلی گردید. همچنین در رسهای مورد مطالعه میزان جذب آنیونی بیشتر از دفع آنیونی بود. مقایسه همدماهای K-Ca با همدمای عدم ترجیح نشان داد که

مدت ۶ ساعت

تیمار با جز هم ارز ۵/۰۵ پتاسیم وقوع انتقال فازی در این رسها طی تبادل پتاسیم با کلسیم را تائید 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.

#### 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 Kdepleted 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., Eyers, J. K. and Jackson,

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

ترجیح داده و با افزایش  $\tilde{E}_K$  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 تبادلی 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

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. *Hilgradia*, 41, 475–487. *www.SID.ir*

- 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 deplation. *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. serratosa (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., We lls, B. and Norrish, K. (1965) Studies in the artificial weathering of micas. In E. G. Hallsworth and D. V. Crawford (Ed.), *Exprimental 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) Finegrained micas in soils. In J. E. Gieseking (Ed.), *Inorganic soil components* (Vol. 2). (pp. 59-95). Springer Veriag, 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.
- Sa'nchez-Pastor, N., Aldushin, K., Jordan, G. and Schmahl, W. W. (2010). K<sup>+</sup>–Na<sup>+</sup> 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<sub>4</sub>/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 rewiew. *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 montmorilonite 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-ay diffraction techniques. In A. Klute (Ed.), *Methods* of soil analysis. (Part 1). (pp. 331-362). Soil Science Society of America, Madison, WI.