



محور مقاله: شیمی خاک

تاثیر تخلیه-فروریزش رس ایلات بر انتخابگری پتاسیم-آمونیم در سیستم تبادل دو گانه

مریم خلیلی راد^{۱*}، حسن توفیقی^۲^۱ استادیار گروه علوم خاک دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان^۲ دانشیار گروه علوم خاک دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران

چکیده

علی‌رغم مطالعات متعدد در زمینه تبادل کاتیونی، داده‌های تبدالی مربوط به رس‌های میکایی تخلیه شده از پتاسیم به ویژه رس‌های جدا شده از خاک اندک است. لذا در مطالعه حاضر به بررسی رفتار تبدالی $K-NH_4$ در سیستم تبدالی دوگانه در رس ایلاتی تخلیه نشده و تخلیه شده از پتاسیم برای مدت زمان ۱۲ روز پرداخته شد. از محلول تترا فنیل برات سدیم+کلرید سدیم برای تخلیه پتاسیم از رس استفاده شد. پس از گذشت ۱۲ روز از تماس نمونه‌های رس با محلول تخلیه کننده، ۴۸/۵ درصد از پتاسیم کل از رس آزاد گردید. پس از انجام آزمایش تبدالی، جزء هم ارز پتاسیم و آمونیم در فاز محلول و تبدالی محاسبه شد و همدمای تبادل $K-NH_4$ نسبت به خط عدم ترجیح رسم گردید. مقایسه همدمای تبدالی $K-NH_4$ با همدمای عدم ترجیح نشان داد که در پوشش کم سطح در هر دو رس مورد مطالعه، پتاسیم اندکی بر آمونیم ترجیح داده می‌شود. نتایج نشان داد که تخلیه رس از پتاسیم بر ویژگی‌های انتخابگری رس تاثیری نداشته است. در هر دو رس مورد مطالعه، ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{ex}) کوچک‌تر از ۱ و تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG_{ex}°) مثبت بود که حاکی از ترجیح K^+ نسبت به NH_4^+ توسط این دو رس می‌باشد.

کلمات کلیدی: ایلات، تترافنیل بورات سدیم، ثابت تعادل ترمودینامیکی، همدمای تبدالی

مقدمه

علی‌رغم اینکه کانی‌های میکایی دارای بار منفی زیادی هستند، با این حال به دلیل تثبیت یون‌های پتاسیم در بین لایه‌های خود دارای ظرفیت تبادل کاتیونی کمی می‌باشند. در واقع، ویژگی‌های ساختاری و الکتروستاتیک میکاها سبب می‌شود که یون‌های پتاسیم دهیدراته، در فضای بین لایه‌ای به طور کامل ایموبلیزه شوند. طی هوادیدگی میکاها، پتاسیم با کاتیون‌های هیدراته مبادله شده و این امر منجر به تشکیل کانی متورمی شبیه به ورمی کولایت می‌گردد. برای حذف پتاسیم به صورت مصنوعی از میکا روش‌های مختلفی به کار برده شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به حذف پتاسیم از میکا با استفاده از لیتیم نیترات مذاب (Bronson و همکاران ۱۹۵۹)، حذف پتاسیم از میکا با استفاده از سدیم تترافنیل بورات (Scott and Smith, 1966) و حذف پتاسیم توسط نیترات سدیم در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد (Chaussidon, 1970) اشاره کرد. White (۱۹۵۰) نیز از سدیم کبالتی نیترات برای تخلیه پتاسیم از ایلات استفاده کرد. ترجیح میکاهای هوادیده برای یون‌های تک ظرفیتی بزرگ مانند K ، Rb ، Cs و NH_4 در مقایسه با Ca ، Mg و Sr و سایر یون‌های به شدت هیدراته به خوبی شناخته شده است (Sawhney, 1970; Murdock and Rich, 1972; Shen et al, 1997). میکاهای هوادیده تبادلاگرهایی با انتقال فازی بوده و اندازه‌گیری انتخابگری در این تبادلاگرها دشوار است، چرا که ممکن است ساختار کانی در حین اندازه‌گیری دچار تغییر شود. همچنین بر اساس مطالعات انجام شده نشان داده شده است که سایت‌های تبدالی متفاوتی در این نوع کانی‌ها وجود دارد. Bolt و همکاران (۱۹۶۳) سه نوع مکان تبدالی را در ایلات شناسایی کردند: موقعیت‌های سطحی، موقعیت‌های داخل شبکه‌ای نزدیک لبه‌ها و موقعیت‌های داخل شبکه‌ای دور از لبه‌ها. علی‌رغم مطالعات متعدد در زمینه تبادل کاتیونی، داده‌های تبدالی مربوط به رس‌های میکایی تخلیه شده از پتاسیم به ویژه رس‌های جدا شده از خاک اندک است. فرایند تخلیه-فروریزش فرایندی طبیعی در خاک محسوب می‌شود. در خاک‌هایی که به آنها کود پتاسیمی اضافه نمی‌شود، پتاسیم به تدریج از کانی‌های میکایی تخلیه می‌گردد. از طرف دیگر، رس‌های تخلیه شده پس از کوددهی با پتاسیم و آمونیم که معمولاً به طور سالیانه به خاک اضافه می‌شوند، دچار فروریزش می‌گردند. تاثیر فرایند تخلیه-فروریزش بر انتخابگری رس برای کاتیون‌هایی مانند پتاسیم و آمونیم موضوعی است که کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. لذا، هدف از مطالعه حاضر بررسی اثر تخلیه رس جدا شده از خاک با مینرالوژی غالب ایلات از پتاسیم و فرو ریزش بعدی آن بر انتخابگری $K-NH_4$ می‌باشد.

* ایمیل نویسنده مسئول: m_khalilirad@guilan.ac.ir



مواد و روش‌ها

در این آزمایش از یک نمونه خاک با مینرالوژی غالب ایلیت استفاده شد. ابتدا جزء رس خاک با استفاده از روش ته نشینی جدا شد. سپس رس جدا شده چندین بار با آب مقطر و یا آب و الکل شسته شد و پس از خشک شدن، کوبیده و از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده شد. پتاسیم کل موجود در رس با استفاده از روش هضم توسط HF اندازه‌گیری گردید (Buckley and Cranston, 1971). برای انجام آزمایش از رس ایلیتی تخلیه نشده (0.0 hr) و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز (12 d) استفاده شد. به منظور تهیه رس تخلیه شده از پتاسیم، از محلول ۰/۲ مولار تترا فنیل برات سدیم + ۱ مولار کلرید سدیم استفاده شد. نمونه رس برای مدت زمان ۱۲ روز در مجاورت محلول مذکور قرار داده شد و پس از انقضای زمان مورد نظر مقدار پتاسیم تخلیه شده با استفاده از محلول ۱ نرمال کلرید آمونیوم + ۰/۰۴ مولار کلرید جیوه جوشان تعیین گردید (Smith and Scott, 1966). به منظور ایجاد یک سیستم تبادل دوتایی، پیش از شروع آزمایش ابتدا آهک موجود در نمونه‌های رس با استفاده از اسات سدیم ۱ مولار با pH=۵ حذف و نمونه‌ها با سدیم اشباع گردید. ۰/۴ گرم از هر یک از رس‌های تهیه شده در ۲ تکرار درون لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری توزین گردید. لوله های حاوی رس وزن و سپس ۴۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی اجزای هم ارز متفاوت پتاسیم به هر نمونه اضافه گردید. جزء هم ارز پتاسیم در محلول‌های مورد استفاده ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴۵، ۰/۶، ۰/۷۵، ۰/۸۵ و ۱ بود. این محلول‌ها در قدرت یونی ثابت ۰/۳ مول بر لیتر تهیه شدند. برای ساخت محلول‌ها از نمک‌های کلرید آمونیوم و کلرید پتاسیم استفاده گردید. پس از افزایش محلول‌های فوق الذکر به نمونه‌ها، لوله‌های حاوی نمونه رس ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه تکان داده شد و سپس به منظور جداسازی فاز محلول و جامد سانتریفیوژ و محلول زلال رویی دور ریخته شد. این عمل چهار بار تکرار و محلول رویی در بار چهارم جمع‌آوری و نگهداری گردید (محلول A). به منظور تعیین مقدار محلول باقی‌مانده در انتهای مرحله اول، لوله‌های حاوی نمونه‌های رس وزن شد. برای تعیین مقدار کاتیون‌های موجود در فاز تبدلی از محلول نیترات منیزیم ۰/۵ مولار استفاده شد و هر بار محلول رویی پس از تکان دادن و سانتریفیوژ در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری و به حجم رسانیده شد (محلول B). در محلول‌های A و B غلظت‌های K^+ ، NH_4^+ و Cl^- اندازه‌گیری شد. پتاسیم در محلول‌های A و B با استفاده از دستگاه فلیم‌فتمومتر، آمونیوم با استفاده از دستگاه کج‌دال و کلراید با استفاده از کلراید آنالیزر اندازه‌گیری گردید. سپس جزء هم ارز پتاسیم و آمونیوم در فاز محلول و تبدلی محاسبه (Amrhein and Suarez, 1990) و همدمای تبادل K^-NH_4 نسبت به خط عدم ترجیح رسم شد. برای واکنش تبدلی شامل یون‌های هم ظرفیت K^+ و NH_4^+ ، همدمای عدم ترجیح ترمودینامیکی (NP) به شکل زیر می‌باشد:

$$E_K = \bar{E}_K$$

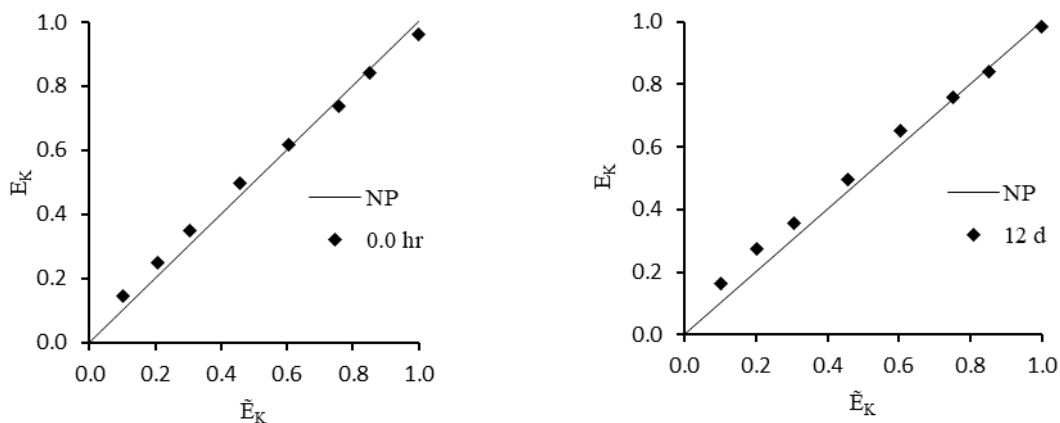
در اینجا E_K ، جزء هم ارز K در فاز تبدلی و \bar{E}_K ، جزء هم ارز K در فاز محلول می‌باشند. ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{ex}) و تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG_{ex}°) با استفاده از روابط زیر محاسبه شد (Essington, 2004):

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln K_V dE_{Ca}$$

$$\Delta G_{ex}^\circ = -RT \ln K_{ex}$$

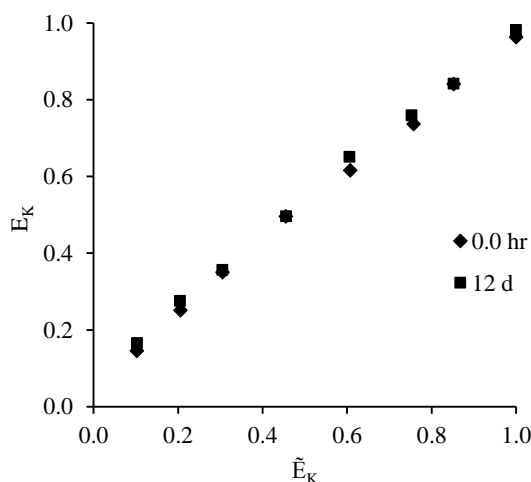
نتایج و بحث

پس از گذشت ۱۲ روز (۲۸۸ ساعت) از تماس نمونه‌های رس با محلول تترا فنیل برات سدیم، ۴۸/۵ درصد از پتاسیم کل از نمونه رس آزاد گردید. شکل ۱ همدمای تبادل $K-NH_4$ در رس تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز را در مقایسه با همدمای عدم ترجیح (NP) نشان می‌دهند. همدمای عدم ترجیح در این شکل‌ها به صورت خط قطری نشان داده شده است. مقایسه همدمای تبادل $K-NH_4$ با همدمای عدم ترجیح نشان داد که در رس تخلیه نشده در $E_K < 0/5$ و در رس تخلیه شده در $E_K < 0/65$ پتاسیم اندکی بر آمونیوم ترجیح داده می‌شود. ترجیح پتاسیم بر آمونیوم با توجه به شباهت ظاهری زیاد این دو یون از لحاظ اندازه و ظرفیت، به آسانی قابل توضیح نیست. شعاع یونی مشابه (پتاسیم $1/33 \text{ \AA}$ و آمونیوم $1/43 \text{ \AA}$)، تک ظرفیتی بودن و تمایل معمولاً کم برای آب همگی در رقابت پتاسیم و آمونیوم برای مکان‌های جذبی خارجی و نیز مکان‌های تثبیت کننده بین لایه‌ای سهیم هستند. از سوی دیگر، رفتار این دو کاتیون در رس‌های مختلف متفاوت بوده و بر عکس آنچه تصور می‌شود این دو کاتیون از نظر واکنش‌های تبدلی کاملاً یکسان نیستند. نشان داده شده است که در خاک‌های حاوی رس ورمی‌کولایت، یون NH_4 مانع بسته شدن کامل فضای بین لایه‌ای رس یا فروریزش آن می‌گردد، در حالی که پتاسیم عکس آن عمل می‌کند (Lumbanraja and Evangelou, 1990).



شکل ۱- همدمای تبادل K-NH₄ در رس تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز

در شکل ۲ همدمای تبادل K-NH₄ در رس تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز به صورت یکجا نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد تخلیه پتاسیم از رس، اثری بر ترجیح یک یون بر دیگری نداشته است.



شکل ۲- مقایسه همدمای تبادل K-NH₄ در رس تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز

جدول ۳ مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}° را برای دو رس تخلیه نشده و تخلیه شده نشان می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد که برای هر دو رس K_{ex} کوچک‌تر از ۱ بوده و ΔG_{ex}° مثبت می‌باشد که گویای آن است که رس‌ها K^{+} را به NH_4^{+} ترجیح داده، به عبارت درست‌تر مجموعه محصولات واکنش تبادلی یعنی $NH_4X_{(ex)} + K^{+}_{(aq)}$ ناپایدارتر از مجموعه واکنشگرها یعنی $NH_4^{+}_{(aq)} + KX_{(ex)}$ می‌باشد.

جدول ۳- مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}° محاسبه شده برای رس‌های تخلیه شده و تخلیه نشده برای مدت زمان ۱۲ روز

ΔG_{ex}° (kJ/mol)	K_{ex} (mol/L)	مدت زمان تخلیه
۰/۲۹۴	۰/۸۸۸	0.0 hr
۰/۵۳۷	۰/۸۰۵	12 d



نتیجه گیری

مقایسه همدماهای مربوط به تبادل $K-NH_4$ در هر دو رس ایلاتی تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز با همدمای عدم ترجیح نشان داد که در پوشش کم سطح، پتاسیم اندکی بر آمونیوم ترجیح داده می شود. همچنین نتایج نشان داد که تخلیه رس از پتاسیم بر ویژگی های انتخابگری رس تأثیری نداشته است. در هر دو رس مورد مطالعه، K_{ex} کوچک تر از ۱ و ΔG_{ex}° مثبت بود که حاکی از ترجیح K^+ نسبت به NH_4^+ توسط این دو رس می باشد.

منابع

- 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.
- 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.
- Bronson, R. D., Spain, J. M. and White, J. L. 1959. Potassium-depleted muscovite. Part I. Preparation using filtration process for treatment with molten lithium nitrate. *Clays and Clay Minerals*, 8(1), 39-43.
- 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.
- Chaussidon, J. 1970. Stretching frequencies of structural hydroxyls of hectorite and K-depleted phlogopite as influenced by interlayers cation and hydration. *Clays and Clay Minerals*, 18, 139-149.
- Essington, M. E. 2004. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Lumbaraja, J. and Evangelou, V. P. 1990. Binary and ternary exchange behavior of potassium and ammonium on Kentucky subsoils. *Soil Science Society of American Journal*. 54: 698-705.
- 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.
- Sawhney, B. L. 1970. Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clays and Clay Minerals*, 18, 47-52.
- Scott, A.D. and Smith, S.J. 1966. Susceptibility of interlayer potassium in micas to exchange with sodium. *Clays and Clay Minerals*, 14, 69-81.
- 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.
- White, J. L. 1950. Transformation of illite into montmorillonite. *Soil Science Society of American Proceedings*. 15, 129-133.



16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



Topic for submission: Soil Chemistry

The effect of depletion-collapse of illite on the K-NH₄ selectivity in binary exchange system

Khalili Rad^{*1}, M., Towfighi, H²

¹ Assistant Prof, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Guilan, Iran

² Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agricultural Engineering & Technology University of Tehran, Iran

Abstract

In spite of numerous studies on the cation exchange, there are few exchange data related to potassium-depleted micaceous clays, especially separated from soil. Therefore, the present study examined the exchange behavior of K-NH₄ in a binary exchange system in non-depleted and K-depleted illitic clays for a period of 12 days. A solution of sodium tetraphenylborate+sodium chloride was used to remove potassium from clay. After 12 days, 48.5 percent of total potassium was released from the clay. After the exchange experiment, the equivalent fractions of K and NH₄ in solution and exchange phases were calculated and the K-NH₄ exchange isotherms were drawn related to the non-preference isotherm. Comparison of K-NH₄ exchange isotherms with non-preference isotherm showed that in low surface saturation with K in both studied clays, K was slightly preferred over NH₄. The results showed that potassium depletion of illite did not affect on its selectivity features. In both clays, thermodynamic equilibrium constant (K_{ex}) were smaller than 1 and Gibbs free energy changes (ΔG_{ex}°) were positive, indicating a preference for K⁺ over NH₄⁺ by these two clays.

Keywords: Illite, Sodium tetraphenylborate, Thermodynamic equilibrium constant, Exchange isotherm

* Corresponding author, Email: m_khalilirad@guilan.ac.ir