



محور مقاله: شیمی خاک

تاثیر تخلیه پتاسیم از رس ایلات بر ضرایب انتخابگری تبادل پتاسیم-آمونیم

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

در مطالعه حاضر تغییرات ضرایب انتخابگری مربوط به تبادل $K-NH_4$ در رس ایلاتی جدا شده از خاک و تخلیه نشده و تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز مورد بررسی قرار گرفت. از محلول تترا فنیل برات سدیم + کلرید سدیم برای تخلیه پتاسیم از رس استفاده شد. پس از انجام آزمایش تبادل، ضرایب انتخابگری کر (K_{Ker})، ونسلو (K_V)، گاپون (K_G)، گینز-توماس (K_{GT})، دیویس (K_D)، رزماند-کرنفلد (K_{RK}) و محلول مرتب (K_{RS}) محاسبه شد. با افزایش جز مولی پتاسیم در فاز تبادلگر (N_K)، K_V ، K_G ، K_{GT} و K_D افزایش یافت که گویای آن است که این ضرایب ثابت‌های تعادل واقعی (K_{ex}) نیستند. در رس تخلیه نشده در $N_K < 0.15$ و در رس تخلیه شده در $N_K < 0.165$ این ضرایب کمتر از ۱ بوده که گویای آن است که فاز تبادلگر در این دامنه پتاسیم را اندکی بر آمونیم ترجیح می‌دهد. مدل رزماند کرنفلد و محلول مرتب به خوبی بر داده‌های تبدالی برازش یافت. با توجه به اینکه برای هر دو رس مورد مطالعه مقدار این ضرایب کوچکتر از یک بود، می‌توان نتیجه گرفت که پتاسیم توسط این رس‌ها اندکی نسبت به آمونیم ترجیح داده می‌شود. مقایسه K_{ex} با K_{RK} و K_{RS} برای هر دو رس، نشان دهنده شباهت خیلی زیاد این K ها با یکدیگر می‌باشد که گویای آن است که در تبادل $K-NH_4$ هر دو مدل رزماند-کرنفلد و محلول مرتب برآوردهای بسیار نزدیکی از K_{ex} ارائه می‌دهند و لذا از این مدل‌ها می‌توان برای به دست آوردن ثابت تعادل واکنش استفاده نمود.

کلمات کلیدی: ایلات، ثابت تعادل ترمودینامیکی، ضریب انتخابگری، مدل رزماند کرنفلد، مدل محلول مرتب

مقدمه

در بسیاری از موارد سطوح مبادله کننده خاک یک یون را تا اندازه‌ای بیش از سایر یون‌ها ترجیح می‌دهند. اغلب برای توصیف کمی ترجیح یک یون نسبت به سایر یون‌ها توسط یک تبادلگر از ضرایب انتخابگری استفاده می‌شود. از جمله این ضرایب که در شیمی خاک مورد استفاده قرار گرفته اند می‌توان به ضرایب انتخابگری کر، ونسلو و گاپون اشاره کرد. در واقع، این ضرایب نمایانگر تلاش‌های محققان برای توسعه یک شبه ثابت، برای توصیف شرایط تعادل یک سیستم تبدالی، در سر تا سر محدوده‌ای از ترکیب فاز تبدالی است (Sparks, 2003). با این حال، این ضرایب ثابت‌های تعادل حقیقی واکنش نبوده و مقادیر آنها برای یک واکنش تبدالی خاص با تغییر ترکیب فاز تبادلگر تغییر می‌نماید. اما با این حال می‌توان از آنها برای تخمین ثابت تعادل تبدالی و پارامترهای ترمودینامیکی استفاده نمود. در بین کاتیون‌هایی که به طور معمول در خاک وجود دارند پتاسیم مهم‌ترین رقیب آمونیم برای جذب بر روی مکان‌های جذبی خارجی و نیز مکان‌های تثبیت کننده بین لایه‌ای محسوب می‌شود و این امر به دلیل شباهت‌هایی است که این دو کاتیون به لحاظ شعاع یونی، ظرفیت و تمایل برای آب دارند (Kittrick, 1966). بر اساس مطالعات انجام شده توانایی خاک برای تثبیت آمونیم به شدت به حضور پتاسیم و یا کمیت پتاسیم اضافه شده به صورت کود توسط کشاورزان مرتبط است (Lumbanraja and Evangelou, 1990, 1992). همچنین نشان داده شده است که سایت‌های تبدالی در ورمی کولایت، ترجیح بیشتری را برای پتاسیم نسبت به آمونیم نشان می‌دهند، در حالی که سایت‌های غیر تبدالی یا تثبیت کننده، آمونیم را به پتاسیم ترجیح می‌دهند (Shen و همکاران ۱۹۹۷). فرایند تخلیه رس از پتاسیم فرایند طبیعی در خاک‌هایی است که کود پتاسیمی به آنها اضافه نمی‌شود. پس از کوددهی با پتاسیم و آمونیم، رس‌ها دچار فروریزش می‌شوند. تاثیر فرایند تخلیه رس از پتاسیم و فروریزش بعدی آن بر ضرایب انتخابگری کمتر مورد بررسی قرار گرفته است لذا در تحقیق حاضر به تاثیر این فرایند بر ضرایب انتخابگری مختلف تبادل $K-NH_4$ در رس جدا شده از یک خاک با مینرالوژی غالب ایلات (میکا) پرداخته شد.



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 تبادلی دوتایی، پیش از شروع آزمایش ابتدا آهک موجود در نمونه‌های رس با استفاده از استات 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. لوله‌های 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 فوق‌الذکر 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 تبادلی 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^+ و NH_4^+ و Cl^- اندازه‌گیری شد. پتاسیم در محلول‌های A و B با استفاده از دستگاه فلیم‌فوتومتر، 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 تبادلی محاسبه شد (Amrhein and Suarez, 1990). برای واکنش تبادلی $NH_4^+(aq) + KX_{(ex)} \rightarrow NH_4X_{(ex)} + K^+(aq)$ ضریب انتخابگری K_{Ker} به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$K_{Ker} = \frac{N_{NH_4}(K^+)}{N_K(NH_4^+)}$$

که در اینجا N_K و N_{NH_4} ، اجزای مولی K و NH_4 در فاز تبادلی و (\circ) بیانگر فعالیت K و NH_4 در فاز محلول می‌باشند. در واکنش‌های تبادلی همسان ظرفیت ضریب انتخابگری کر، ونسلو (K_V)، گینز-توماس (K_{GT})، گاپون (K_G) و دیویس (K_D) با هم برابر بوده و به شیوه‌ای مشابه با ضریب انتخابگری کر محاسبه می‌شوند (Essington, 2004). برای محاسبه ضریب انتخابگری رزماند-کرنفلد از رابطه زیر استفاده شد:

$$K_{RK} = \frac{N_{NH_4}^{1/\beta}(K^+)}{(N_K^{1/\beta})(NH_4)}$$

که در اینجا N_K و N_{NH_4} ، اجزای مولی K و NH_4 در فاز تبادلی و (\circ) بیانگر فعالیت K و NH_4 در فاز محلول می‌باشند و β پارامتری تجربی است. محاسبه ضریب انتخابگری محلول مرتب (K_{RS}) توسط رابطه زیر صورت گرفت:

$$K_{RS} = \frac{[\exp(QN_K^2)]N_{NH_4}(K^+)}{[\exp(QN_{NH_4}^2)]N_K(NH_4)}$$

که در این رابطه:

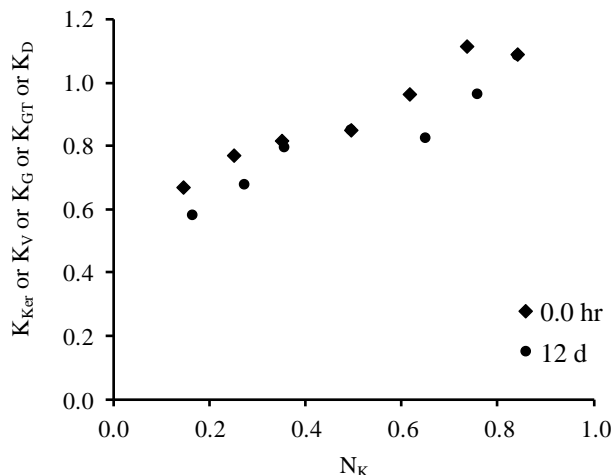
$$e^{QN_{NH_4}^2} = f_K \quad e^{QN_K^2} = f_{NH_4}$$

ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{ex}) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (Essington, 2004):

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

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 تغییرات K_D و K_{GT} ، K_V ، K_{Ker} را با افزایش N_K در رس تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز نشان می‌دهد. تمام این ضرایب انتخابگری برای تبادل یون‌های یک ظرفیتی با یکدیگر برابر هستند. همانطور که در شکل نشان داده شده است، این ضرایب با افزایش N_K ، افزایش می‌یابند که گویای آن است که این ضرایب ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی نیستند. در رس تخلیه نشده در $N_K < 0.5$ و در رس تخلیه شده در $N_K < 0.65$ این ضرایب کمتر از ۱ بوده که گویای آن است که فاز تبادلگر در این دامنه پتاسیم را اندکی بر آمونیوم ترجیح می‌دهد.

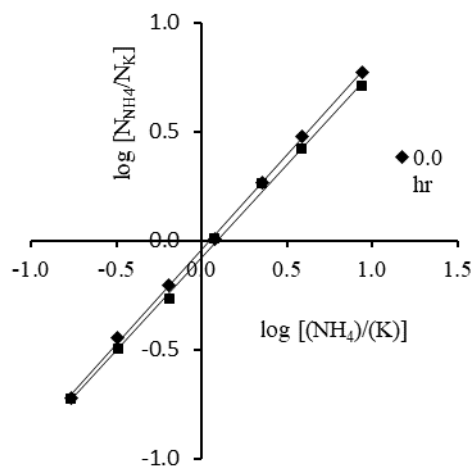


شکل ۱- تغییرات K_D یا K_{GT} ، K_G ، K_V ، K_{Ker} یا K_D

شکل ۲ برازش مدل رزماند-کرنفلد بر داده‌های رس تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز را نشان می‌دهد. در جدول ۱ K_{RK} ، پارامتر β و ضرایب تعیین (R^2) برای برازش مدل ارائه گردیده است که نشان دهنده آن است که این مدل به خوبی بر داده‌ها برازش می‌یابد. β هر چه کمتر از ۱ باشد، نشان دهنده وجود ناهمگنی بیشتر مکان‌های تبدالی بوده (Essington, 2004) و لذا β حدود ۰/۹ در رس‌های مورد مطالعه حاکی از همگنی مکان‌های تبدالی در رس برای تبادل $K-NH_4$ می‌باشد. تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد بین شیب خطوط رگرسیون (β) مشاهده نشد. در این جدول K_{RK} نیز ارائه گردیده است. اگر مفروضات مدل رزماند-کرنفلد یعنی $(KX) = N_K^{1/\beta}$ و $(NH_4X) = N_{NH_4}^{1/\beta}$ درست باشد، K_{RK} برآوردی از K_{ex} را ارائه می‌دهد. در این صورت با توجه به اینکه برای هر دو رس $K_{RK} < 1$ می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که پتاسیم اندکی نسبت به آمونیوم ترجیح داده می‌شود. شکل ۳ برازش مدل محلول مرتب را بر داده‌های تبدالی $K-NH_4$ در رس تخلیه نشده و تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز نشان می‌دهد. جدول ۲ ضرایب تعیین مربوط به برازش یک خط مستقیم بر داده‌های تبدالی را نشان می‌دهد که گویای آن است که رابطه خطی معنی‌داری بین دو پارامتر $2N_{NH_4} - 1$ و $\ln K_V$ وجود دارد که نشان دهنده برازش خوب مدل محلول مرتب بر داده‌ها می‌باشد. در جدول ۲ مقادیر K_{RS} و Q ارائه گردیده است. اگر روابط $\ln f_{NH_4} = QN_K^2$ و $\ln f_K = QN_{NH_4}^2$ صادق باشد، K_{RS} تخمینی از ثابت تعادل واقعی بوده و گویای آن است که K^+ نسبت به NH_4

توسط رس‌ها ترجیح داده می‌شود. مقایسه K_{RS} با K_{RK} برای دو رس، نشان دهنده شباهت خیلی زیاد این دو ضریب با هم می‌باشد.

در جدول ۳ مقادیر K_{ex} ، K_{RK} و K_{RS} را برای دو رس تخلیه نشده و تخلیه شده نشان می‌دهد. مقایسه K_{ex} با K_{RK} و K_{RS} برای هر دو رس، نشان دهنده شباهت خیلی زیاد این K ها با یکدیگر می‌باشد که گویای آن است که در تبادل $K-NH_4$ هر دو مدل رزماند-کرنفلد و محلول مرتب برآوردهای بسیار نزدیکی از K_{ex} ارائه می‌دهند و لذا این مدل‌ها را می‌توان برای بدست آوردن ثابت تعادل واکنش استفاده نمود.

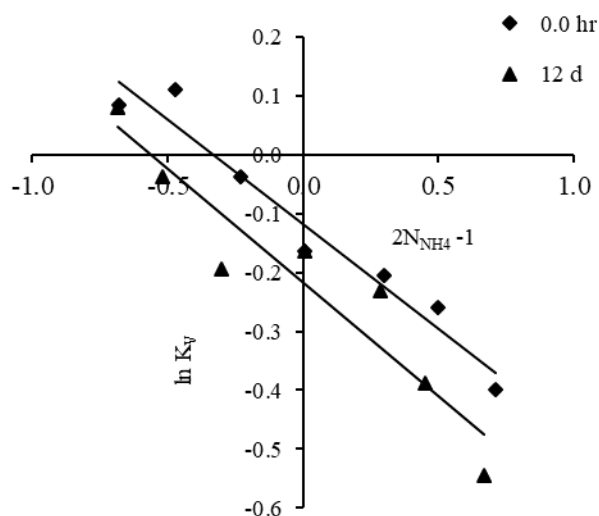


شکل ۲- برازش مدل رزماند-کرنفلد بر داده‌های تبدالی رس تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز

جدول ۱- پارامترهای مربوط به معادله رزماند-کرنفلد

| مدت زمان تخلیه | K_{RK} | β | R^2 |
|----------------|----------|---------|----------|
| 0.0 hr | ۰/۸۸۹ | ۰/۸۶۸ | ۰/۹۹۹*** |
| 12 d | ۰/۸۰۴ | ۰/۸۵۴ | ۰/۹۹۸*** |

*** در سطح ۰/۱ درصد معنی دار است.



شکل ۳- برازش مدل محلول مرتب بر داده‌های تبادل $K-NH_4$ در رس تخلیه نشده و رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ روز

جدول ۲- مقادیر K_{RS} ، Q و R^2 در رس‌های مورد مطالعه

| مدت زمان تخلیه | K_{RS} | Q | R^2 |
|----------------|----------|--------|----------|
| 0.0 hr | ۰/۸۸۸ | -۰/۳۵۵ | ۰/۹۵۵*** |
| 12 d | ۰/۸۰۵ | -۰/۳۸۶ | ۰/۸۹۳** |

*** و ** به ترتیب در سطح ۰/۱ درصد و ۱ درصد معنی دار است.

جدول ۳- مقادیر K_{RK} ، K_{RS} و K_{ex} در رس تخلیه شده و رس تخلیه نشده



| K_{ex1} | K_{RS} | K_{RK} | |
|-----------|----------|----------|---------------------------------|
| ۰/۸۸۸۳ | ۰/۸۸۸۳ | ۰/۸۸۸۹ | تبادل $K-NH_4$ در رس تخلیه نشده |
| ۰/۸۰۵ | ۰/۸۰۵ | ۰/۸۰۴ | تبادل $K-NH_4$ در رس تخلیه شده |

نتیجه گیری

مقادیر K_V ، K_{Ker} ، K_{GT} و K_D با افزایش N_K در هر دو رس تخلیه نشده و تخلیه شده برای مدت زمان ۱۲ افزایش یافت که حاکی از آن است که این ضرایب ثابت‌های تعادل واقعی نبوده و در واقع نوعی ثابت تعادل مشروط می‌باشند. مقدار این ضرایب به ترتیب در رس تخلیه نشده و تخلیه شده تا حدود ۵۰ و ۶۵ درصد پوشش سطح توسط پتاسیم، بزرگتر از یک بود که حاکی از ترجیح پتاسیم به آمونیوم در این محدوده می‌باشد. مدل رزماند-کرنفلد و محلول مرتب به خوبی بر داده‌های تبدلی برازش یافت. شباهت زیاد مقادیر K_{ex} با K_{RK} و K_{RS} برای هر دو رس، گویای آن است که در تبادل $K-NH_4$ هر دو مدل رزماند-کرنفلد و محلول مرتب برآوردهای بسیار نزدیکی از K_{ex} ارائه می‌دهند و لذا می‌توان از این مدل‌ها برای بدست آوردن ثابت تعادل واکنش استفاده نمود.

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.
- 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.
- Essington, M. E. 2004. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Kittrick, J. A. 1966. Forces involved in ion fixation by vermiculite. *Soil Science Society of American Proceedings*, 30, 801-803.
- Lumbanraja, 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 .
- Lumbanraja, J., Evangelou, V. P. 1992. Potassium quantity-intensity relationships in the presence and absence of NH_4 for three Kentucky soils. *Soil Science*, 154, 366-376.
- 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.
- Sparks, D. L. 2003. *Environmental soil chemistry*. (2nd Ed). Academic Press. New York.



16th Iranian Soil Science Congress



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

Topic for submission: Soil Chemistry

The effect of potassium depletion of illitic clay on the selectivity coefficients of K-NH₄ exchange

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 the present study, changes in the selectivity coefficients of K-NH₄ exchange was studied in a illitic clay separated from soil and depleted from K for periods of 12 days. A solution of Sodium tetrphenylborate+sodium chloride was used to remove potassium from clay. After the exchange experiment, Kerr (K_{Ker}), Vanselow (K_V), Gapon (K_G), Gaines-Thomas (K_{GT}), Davies (K_D), Rothmund-Kornfeld (K_{RK}) and regular solution (K_{RS}) selectivity coefficients were calculated. The values of the K_{Ker} , K_V , K_G , K_{GT} , K_D were increased with increasing of molar fraction of K (N_K), suggesting these coefficients were not real equilibrium constants (K_{ex}). In the not-depleted clay up to $N_K < 0.5$ and in the K-depleted clay up to $N_K < 0.65$ the coefficients were less than 1, indicated that the exchanger preferred K over NH₄ in this range. The Rothmund-Kornfeld and regular solution models were fitted well to exchange data. In both studied clays, these coefficients were smaller than one showed that K was slightly preferred over NH₄ by the clays. Comparison of K_{ex} with K_{RK} and K_{RS} in both clays showed these selectivity coefficients were very similar with each other, indicated that the Rothmund-Kornfeld and Regular solution models provide very close estimates of K_{ex} . Therefore, these models can be used to obtain K_{ex} .

Keywords: Illite, Thermodynamic equilibrium constant, Selectivity coefficient, Rothmund-Kornfeld model, Regular solution model.

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