

مطالعه انتخابگری یک خاک مونت موریلونایتی برای کاتیون‌ها در سیستم تبادلی دو تایی K-Ca قبل و بعد از حذف ماده آلی

مریم خلیلی رادا، حسن توفیقی^۲

۱- استادیار دانشگاه گیلان، ۲- دانشیار دانشگاه تهران

چکیده

در این مطالعه انتخابگری کاتیون‌ها در یک خاک با مینرالوژی غالب مونت‌موریلونایت قبل و بعد از حذف ماده آلی، در سیستم تبادلی دو تایی K-Ca در قدرت یونی ۰/۱ مولار مورد مطالعه قرار گرفت و سپس ضرایب انتخابگری و پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به تبادل تعیین گردید. مقایسه همدماهای تبادلی K-Ca با همدمای عدم ترجیح نشان داد که فاز تبادلگر قبل و بعد از تیمار با H_2O_2 ، در همه اجزاء هم ارز K در فاز محلول (E_K)، پتاسیم را نسبت به کلسیم ترجیح می‌دهد. قبل و بعد از حذف ماده آلی، ثابت تعادل (K_{ex}) کوچک‌تر از ۱ و تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش (ΔG_{ex}°) مثبت بود که گویای آن است که خاک K^+ را به Ca^{2+} ترجیح می‌دهد. تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد میان K_{ex} خاک، قبل و بعد از حذف ماده آلی مشاهده نشد که حاکی از آن است که حذف ماده آلی بر ویژگی‌های انتخابگری خاک تأثیری نداشته است.

واژه‌های کلیدی: انرژی آزاد استاندارد واکنش، تبادل K-Ca، ثابت تعادل، ماده آلی.

مقدمه

کلوئیدهای آلی و معدنی خاک منابع بار در خاک محسوب می‌شوند و وجود این بارهای الکتریکی مسئول ایجاد ویژگی‌های تبادل یونی در خاک می‌باشد. پدیده تبادل یونی نقش مهمی در جذب، نگهداری و انتقال یون‌ها در خاک ایفا می‌نماید. به طور معمول برخی از گونه‌های کاتیونی به صورت ترجیحی توسط فاز جامد خاک جذب می‌شوند. اغلب برای توصیف کمی ترجیح یک کاتیون نسبت به کاتیون دیگر توسط یک تبادلگر، از ضرایب انتخابگری استفاده می‌گردد (Essington, 2004). این ضرایب که اصولاً برای یک واکنش تبادلی خاص تعیین می‌گردند، در صورتی که با تغییر اجزاء واکنش و یا نوع تبادلگر (خاک) از ثبات قابل ملاحظه‌ای برخوردار باشند، امکان آن را فراهم می‌آورند که با استفاده از آنها بتوان ترکیب (نسبت) کاتیون‌های تبادلی را برآورد نمود. اما ضرایب انتخابگری به دست آمده در آزمایش‌ها، اغلب ماهیت ثابتی نداشته و با تغییر ترتیب کاتیون‌های تبادلی به شکل پیچیده‌ای تغییر می‌کنند. تا جایی که به دست آوردن یک ضریب انتخابگری ثابت (یا ثابت تعادل) برای واکنش‌های تبادلی خاک یکی از مشکلات عمده در شیمی خاک محسوب می‌گردد (Wada and Seki, 1994). تا کنون تحقیقات زیادی در زمینه تبادل کاتیونی، صورت گرفته است (Sposito, 1981a; Sposito et al., 1983a; Jardine and Sparks, 1984a,b). در بخشی از این تحقیقات تبادل پتاسیم-کلسیم مورد بررسی قرار گرفته و با کاربرد معادلات تبادلی جذب ترجیحی پتاسیم توسط خاک و اجزای آن نشان داده شده است (Carson and Dixon, 1972; Jensen, 1973; Shainberg, 1987; Goulding, 1981; Feigenbaum et al., 1991). در اغلب مطالعات تبادلی به نقش کلوئیدهای غیر آلی پرداخته شده و تنها منابع اندکی در ارتباط با نقش ماده آلی در تبادل یونی در دسترس است. نتایج متناقضی در ارتباط با تأثیر ماده آلی بر انتخابگری پتاسیم گزارش شده است که برخی از آنها حاکی از عدم تأثیر ماده آلی بر انتخابگری پتاسیم (Jonston and Addiscott, 1971) یا کاهش در ترجیح پتاسیم در نمونه‌های کود داده شده (Goulding and Talibudeen, 1984) و در خاک سطحی با ماده آلی زیاد نسبت به خاک زیر سطحی با ماده آلی کم (Jardine and Sparks, 1984b) و یا افزایش ترجیح پتاسیم به دنبال مصرف کود دامی (Poonia et al., 1986) یا کاهش ترجیح بعد از حذف ماده آلی (Mehta et al., 1983) می‌باشند. با توجه به مطالب

ذکر شده، در این تحقیق به بررسی اثر ماده آلی بر انتخابگری تبادلی K-Ca در یک خاک با مینرالوژی غالب مونت موریلونایت پرداخته شد و ضرایب مختلف انتخابگری و پارامترهای ترمودینامیکی تبادل، قبل و بعد از حذف ماده آلی مقایسه گردید.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه از یک خاک با مینرالوژی غالب اسمکتایت (مونت موریلونایت) استفاده شد. خاک برداشت شده پس از هوا خشک و کوبیده شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. پیش از شروع آزمایش‌های تبادلی، در بخشی از نمونه‌ها ماده آلی خاک توسط H_2O_2 حذف و تمامی نمونه‌ها با کلسیم اشباع گردید. برای انجام آزمایشات تبادلی ۱/۵ گرم از خاک اولیه اشباع از کلسیم و خاکی که ماده آلی آن توسط تیمار با H_2O_2 حذف شده بود، در سه تکرار به لوله‌های سانتریفیوژ انتقال داده شد. لوله‌ها ابتدا توزین و سپس به هر نمونه ۴۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی اجزاء هم ارز متفاوت پتاسیم اضافه گردید. محلول‌های در قدرت یونی ثابت ۰/۱ مولار و با استفاده از نمک‌های کلرید پتاسیم و کلرید کلسیم تهیه شدند. جزء هم ارز پتاسیم در این محلول‌ها ۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴۵، ۰/۶، ۰/۷۵، ۰/۸۵ و ۱ بود. پس از افزودن محلول‌های فوق‌الذکر به نمونه‌ها، لوله‌های حاوی نمونه‌ها ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه تکان داده شد و سپس به منظور جداسازی فاز محلول و جامد در ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و محلول زلال رویی دور ریخته شد. این عمل سه بار تکرار و محلول رویی در بار سوم جمع‌آوری و نگهداری گردید. این محلول تحت عنوان محلول A نامیده شد. سپس به منظور تعیین مقدار محلول باقی‌مانده در انتهای مرحله اول، لوله‌های حاوی نمونه‌ها وزن گردید. در مرحله بعد برای تعیین مقدار کاتیون‌های موجود در فاز تبادلی از محلول ۱ مولار نترات سدیم استفاده شد. نمونه‌های رس سه بار با ۳۳ میلی‌لیتر از این محلول شسته شد و هر بار پس از تکان دادن و سانتریفیوژ، محلول رویی در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری گردید. محتویات بالن با استفاده از نترات سدیم به حجم رسانده شد. این محلول، محلول B نامیده شد. در محلول‌های A غلظت‌های K^+ ، Ca^{2+} ، Cl^- ، HCO_3^- ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} ، pH و در محلول B نیز غلظت‌های K^+ ، Ca^{2+} ، Cl^- ، HCO_3^- ، CO_3^{2-} و SO_4^{2-} اندازه‌گیری شد. پتاسیم در محلول‌های A و B با استفاده از دستگاه فلیم‌فتومتر، کلسیم توسط روش کمپلکسومتری (Lanyon and Heald, 1982) کلراید با دستگاه کلراید آنالایزر و کربنات و بی‌کربنات با استفاده از روش تیتراسیون (Loeppert and Suarez, 1996) اندازه‌گیری گردید. با استفاده از داده‌های به دست آمده جزء هم ارز K^+ و Ca^{2+} در فاز محلول (\bar{E}_K و \bar{E}_{Ca}) و تبادلی (E_K و E_{Ca}) محاسبه و همدمای تبادلی K-Ca نسبت به همدمای عدم ترجیح (NP) رسم گردید. در این تحقیق خطای ناشی از هوادیدگی و انحلال کلسایت طی مراحل آزمایش، محاسبه و در تعیین جزء هم ارز کلسیم در نظر گرفته شد (Amrhein and Suarez, 1990). ضرایب انتخابگری کر (K_K)، گاپون (K_G)، ونسلو (K_V)، گینس-توماس (K_{GT})، دیویس (K_D)، رزماندکرنفلد (K_{RK}) و محلول مرتب (K_{RS}) محاسبه گردید (Essington, 2004). برای محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{ex}) از انتگرال زیر استفاده شد:

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

در این رابطه K_V ضریب انتخابگری ونسلو و E_{Ca} جزء هم ارز Ca در فاز تبادلی می‌باشد. تغییرات انرژی آزاد استاندارد تبادل (ΔG_{ex}°) با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید (Essington, 2004).

$$\Delta G_{ex}^\circ = -RT \ln K_{ex} \quad (2)$$

در این رابطه R ثابت گازها و T دمای مطلق می‌باشد.

نتایج و بحث

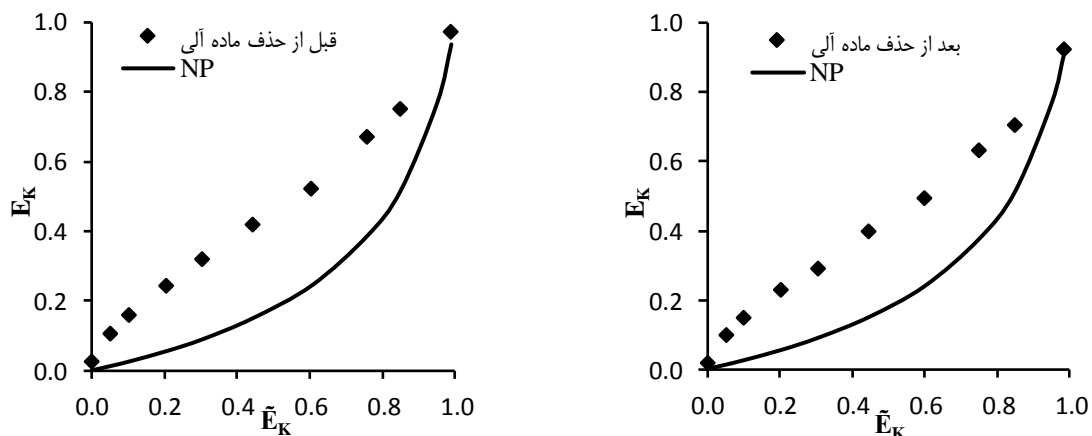
ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ همدمای تبادلی K-Ca در خاک، قبل و بعد از تیمار با H_2O_2 را نشان می‌دهند. در این شکل‌ها همدمای عدم ترجیح K-Ca در شرایط آزمایش (M) نیز نشان داده شده است ($K_V=1$). مقایسه همدمای به دست آمده برای سیستم دوتایی K-Ca با همدمای عدم

ترجیح (NP) نشان دهنده آن است که تبادلگر (خاک) قبل و بعد از تیمار با H_2O_2 در همه \bar{E}_K ها پتاسیم را نسبت به کلسیم ترجیح می‌دهد. 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, 2001). اندازه هیدراته یون‌های پتاسیم کمتر از یون‌های کلسیم می‌باشد، بنابراین بر اساس قانون کولن پتاسیم نسبت به کلسیم در این خاک‌ها ترجیح داده می‌شود. علت دیگری که برای این ترجیح می‌توان ارائه داد توانایی یون‌های پتاسیم برای فروریزش (کلیس) جزئی لایه‌های اسمکتایت می‌باشد که قبلاً طی آزمایش تبدلی K-Ca در قدرت یونی ۰/۳ مولار در همین خاک نشان داده شده است (Towfighi, 2012). در شکل ۲ همدمای تبدلی K-Ca در خاک، قبل و بعد از تیمار با H_2O_2 به صورت یکجا مقایسه شده است.

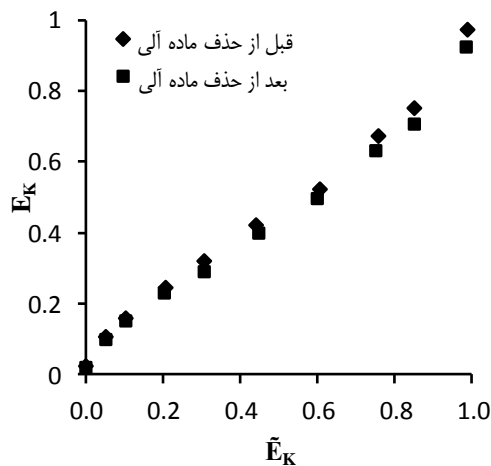
جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک مورد استفاده

ویژگی فیزیکی		ویژگی‌های شیمیایی					
بافت خاک	CEC ^a cmol _c kg ⁻¹	CCE ^f (%)	² OC (%)	pH	EC ^r dSm ⁻¹	SP ¹	نوع خاک
لوم	۳۱/۳۲	۵/۷۲	۰/۵۷	۸/۲۵	۱/۰۹	۴۷/۶۶	اسمکتایتی
نوع خاک		mmol _e L ⁻¹					
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺
۱/۵۰	۰/۰	۴/۹۷	۱/۲۵	۰/۷۶	۷/۲۳	۰/۳۰	۱/۲۳

۱- در صد رطوبت اشباع، ۲- هدایت الکتریکی، ۳- درصد کربن آلی، ۴- کربنات کلسیم معادل، ۵- ظرفیت تبدلی کاتیونی



شکل ۱- همدمای تبدلی K-Ca در خاک مونت موریلونایتی قبل و بعد از تیمار با H_2O_2



شکل ۲- مقایسه همدماهای تبادل K-Ca در خاک مونت موریلونایتی قبل و بعد از تیمار با H₂O₂

ضرایب انتخابگری مربوط به تبادل K-Ca در قدرت یونی ۰/۱ مولار با استفاده از داده‌های تبدالی، برای واکنش تبدالی
 $Ca^{2+}_{(aq)} + 2KX_{(ex)} \rightarrow CaX_{2(ex)} + 2K^{+}_{(aq)}$ (X نشان دهنده یک مول بار منفی در سطح تبادلگر می‌باشد) محاسبه و در جدول ۲
 ارائه گردیده است.

جدول ۲- ترکیب فاز تبادلگر و ضرایب انتخابگری مربوط به تبادل K-Ca در خاک مونت موریلونایتی قبل و بعد از حذف ماده آلی

K _{RS}	K _{RK}	K _{D,n=6}	K _{D,n=4}	K _{D,n=2}	K _{GT}	K _V	K _G	K _K	E _{Ca}	E _K
		mol/L					(mol/L) ^{1/2}	kg/L		
قبل از حذف ماده آلی خاک										
۰/۱۰۳	۰/۱۵۳	۰/۰۲۰	۰/۰۱۸	۰/۰۱۳	۰/۰۴۷	۰/۰۱۳	۰/۲۰۴	۰/۰۸۱	۰/۸۹۳	۰/۱۰۷
		۰/۰۳۶	۰/۰۳۳	۰/۰۲۴	۰/۰۸۴	۰/۰۲۴	۰/۲۶۶	۰/۱۴۰	۰/۸۴۱	۰/۱۵۹
		۰/۰۶۸	۰/۰۶۳	۰/۰۴۹	۰/۱۵۶	۰/۰۴۹	۰/۳۴۴	۰/۲۵۹	۰/۷۵۷	۰/۲۴۳
		۰/۰۹۵	۰/۰۸۹	۰/۰۷۱	۰/۲۱۴	۰/۰۷۱	۰/۳۸۲	۰/۳۴۶	۰/۶۸۱	۰/۳۱۹
		۰/۱۳۴	۰/۱۲۷	۰/۱۰۵	۰/۲۹۷	۰/۱۰۵	۰/۴۱۵	۰/۴۸۲	۰/۵۷۹	۰/۴۲۱
		۰/۲۰۵	۰/۱۹۶	۰/۱۷۰	۰/۴۴۶	۰/۱۷۰	۰/۴۶۲	۰/۷۰۴	۰/۴۷۹	۰/۵۲۱
		۰/۲۴۲	۰/۲۳۵	۰/۲۱۴	۰/۵۱۲	۰/۲۱۴	۰/۴۱۰	۰/۸۳۶	۰/۳۲۹	۰/۶۷۱
		۰/۳۰۷	۰/۳۰۰	۰/۲۸۰	۰/۶۴۱	۰/۲۸۰	۰/۴۰۰	۱/۰۲۸	۰/۲۴۹	۰/۷۵۱
بعد از حذف ماده آلی خاک										
۰/۱۳۳	۰/۲۱۱	۰/۰۲۳	۰/۰۲۱	۰/۰۱۵	۰/۰۵۴	۰/۰۱۵	۰/۲۲۱	۰/۰۸۶	۰/۹۰۱	۰/۰۹۹
		۰/۰۴۱	۰/۰۳۸	۰/۰۲۸	۰/۰۹۶	۰/۰۲۸	۰/۲۸۶	۰/۱۵۵	۰/۸۵۰	۰/۱۵۰
		۰/۰۷۷	۰/۰۷۱	۰/۰۵۴	۰/۱۷۶	۰/۰۵۴	۰/۳۶۹	۰/۲۸۴	۰/۷۷۲	۰/۲۲۸
		۰/۱۲۰	۰/۱۱۲	۰/۰۸۹	۰/۲۷۲	۰/۰۸۹	۰/۴۳۹	۰/۴۲۸	۰/۷۰۹	۰/۲۹۱
		۰/۱۵۵	۰/۱۴۷	۰/۱۲۱	۰/۳۴۵	۰/۱۲۱	۰/۴۵۵	۰/۵۴۴	۰/۶۰۱	۰/۳۹۹
		۰/۲۲۷	۰/۲۱۷	۰/۱۸۵	۰/۴۹۶	۰/۱۸۵	۰/۵۰۰	۰/۷۷۸	۰/۵۰۴	۰/۴۹۶
		۰/۲۸۲	۰/۲۷۳	۰/۲۴۵	۰/۶۰۱	۰/۲۴۵	۰/۴۷۰	۰/۹۴۵	۰/۳۶۸	۰/۶۳۲
		۰/۳۹۵	۰/۳۸۵	۰/۳۵۴	۰/۸۳۰	۰/۳۵۴	۰/۴۹۳	۱/۲۷۳	۰/۲۹۳	۰/۷۰۷

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش جزء هم ارز پتاسیم در فاز تبدالی (E_K)، این ضرایب افزایش می‌یابند. افزایش این ضرایب با تغییر ترکیب فاز تبدالی گویای آن است که این ضرایب ثابت‌های تعادل واقعی واکنش فوق نبوده و به واقع نوعی ثابت تعادل مشروط می‌باشند. تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد بین این ضرایب قبل و بعد از حذف ماده آلی وجود نداشت.

جدول ۳ مقادیر K_{ex} و ΔG°_{ex} را برای خاک قبل و بعد از حذف ماده آلی نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود K_{ex} قبل و بعد از حذف ماده آلی از خاک، کوچک‌تر از ۱ و ΔG°_{ex} مثبت می‌باشد که گویای آن است که خاک K^+ را به Ca^{2+} ترجیح می‌دهد یا به عبارت دیگر مجموعه محصولات واکنش تبدالی یعنی $CaX_{2(ex)}+2K^+(aq)$ ناپایدارتر از مجموعه واکنشگرها یعنی $Ca^{2+}(aq)+2KX_{(ex)}$ می‌باشند.

جدول ۳- مقادیر K_{ex} و ΔG°_{ex} محاسبه شده برای خاک قبل و بعد از حذف ماده آلی

ΔG°_{ex} (kJ/mol)	K_{ex} (mol/L)	
۵/۲۶۷	۰/۱۱۹	قبل از حذف ماده آلی
۴/۵۴۰	۰/۱۶۰	بعد از حذف ماده آلی

تفاوت معنی‌داری (در سطح ۵ درصد) میان K_{ex} خاک قبل و بعد از حذف ماده آلی مشاهده نشد، به عبارت دیگر حذف ماده آلی بر ویژگی‌های انتخابگری خاک تأثیری نداشته است. نتایج متناقضی در ارتباط با تأثیر ماده آلی بر انتخابگری پتاسیم گزارش شده است (Johnston and Addiscott, 1971; Goulding and Talibudeen, 1984; Jardine and Sparks, 1984b; Poonia et al., 1986; Mehta et al., 1983; Cofie and Pleysier, 2004). در این بررسی عدم تغییر معنی‌دار K_{ex} بعد از حذف ماده آلی، ممکن است به علت درصد کم ماده آلی در خاک باشد. جدول ۴ مقادیر ضریب فعالیت K (f_K) و ضریب فعالیت Ca^{2+} (f_{Ca}) در فاز تبدالی را در E_K یا E_{Ca} های متفاوت نشان می‌دهد. متفاوت بودن مقادیر f_K و f_{Ca} از ۱ نشان دهنده آن است که فاز تبدالی یک مخلوط ایده‌آل نمی‌باشد.

جدول ۴- ضرایب فعالیت یون‌ها در فاز تبدالی و کمیت‌های ترمودینامیکی واکنش تبادل K-Ca در خاک

قبل از حذف ماده آلی						
ΔG°_{ex} (kJ/mol)	K_{ex} (mol/L)	f_{Ca}	f_K	E_{Ca}	E_K	
۶/۴۶۸	۰/۰۷۴	۰/۹۷۵	۰/۴۱۴	۰/۸۹۳	۰/۱۰۷	
۵/۴۶۱	۰/۱۱۰	۰/۹۴۵	۰/۴۵۸	۰/۸۴۱	۰/۱۵۹	
۴/۶۸۵	۰/۱۵۱	۰/۸۷۷	۰/۵۳۱	۰/۷۵۷	۰/۲۴۳	
۴/۵۸۴	۰/۱۵۷	۰/۷۹۹	۰/۵۹۹	۰/۶۸۱	۰/۳۱۹	
۴/۷۱۰	۰/۱۵۰	۰/۶۷۶	۰/۶۹۰	۰/۵۷۹	۰/۴۲۱	
۴/۶۲۶	۰/۱۵۵	۰/۵۴۹	۰/۷۷۶	۰/۴۷۹	۰/۵۲۱	
۵/۷۰۲	۰/۱۰۰	۰/۳۶۹	۰/۸۸۷	۰/۳۲۹	۰/۶۷۱	
۵/۹۰۳	۰/۰۹۲	۰/۲۸۷	۰/۹۳۴	۰/۲۴۹	۰/۷۵۱	
بعد از حذف ماده آلی						
ΔG°_{ex} (kJ/mol)	K_{ex} (mol/L)	f_{Ca}	f_K	E_{Ca}	E_K	
۵/۷۱۶	۰/۰۱۰	۰/۹۷۷	۰/۳۸۱	۰/۹۰۱	۰/۰۹۹	
۴/۷۷۹	۰/۱۴۵	۰/۹۴۸	۰/۴۲۴	۰/۸۵۰	۰/۱۵۰	
۴/۰۳۶	۰/۱۹۶	۰/۸۸۴	۰/۴۹۳	۰/۷۷۲	۰/۲۲۸	
۳/۵۶۵	۰/۲۳۷	۰/۸۱۸	۰/۵۵۰	۰/۷۰۹	۰/۲۹۱	
۴/۰۵۳	۰/۱۹۵	۰/۶۸۵	۰/۶۵۱	۰/۶۰۱	۰/۳۹۹	
۴/۱۲۴	۰/۱۸۹	۰/۵۵۸	۰/۷۳۹	۰/۵۰۴	۰/۴۹۶	
۵/۰۳۸	۰/۱۳۱	۰/۳۸۷	۰/۸۵۲	۰/۳۶۸	۰/۶۳۲	
۵/۰۱۰	۰/۱۳۳	۰/۳۰۵	۰/۹۰۳	۰/۲۹۳	۰/۷۰۷	

منابع

- Towfighi M. 2012. A study on the K-Ca and K-Mg exchange in two soils with divers mineralogy, and evaluation of Gapon, Vanselow and Gains-Thomas selectivity coefficients in these soils. MSC thesis for Soil Science, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran.
- 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.
- Carson D.C. and Dixon J. B. 1972. Potassium selectivity in certain montmorillonite soil clays. Soil Science



- Society of American Proceedings, 36: 838-843.
- Cofie O.O. and Pleyzier J. 2004. Ion exchange involving potassium–calcium and magnesium–calcium in soil and organic matter fractions. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 35(17 & 18): 2417–2431.
- Essington M.E. 2004. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, Boca Raton. FL, USA.
- Feigenbaum S., Bar-Tal A., Portnoy R. and Sparks D. 1991. Binary and Ternary Exchange of Potassium on Calcareous Montmorillonitic. *Soil Science Society of American Journal*, 55:49-56.
- Goulding K.W.T. 1981. Potassium retention and release in Rothamsted and Saxmundhum soils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 32: 667-670.
- Goulding K.W.T. and Talibudeen O. 1984. Thermodynamics of K-Ca exchange in soils: 1. Effects of potassium and organic matter residues in soils from the Broadbalk and Saxmundham rotation I experiments. *Journal of Soil Science*, 35: 397-408.
- Johnston A.E. and Addiscott T.M. 1971. Potassium in soils under different cropping system: 1. Behavior of K remaining in soils from classical and rotation experiments at Rothamsted and Woburn and evaluation of methods of measuring soil potassium. *Journal of Agricultural Science*, 76: 539-552.
- Jardine P. M. and Sparks D.L. 1984a. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: I. Kinetics. *Soil Science Society of American Journal*, 48: 39–45.
- Jardine P.M. and Sparks D.L. 1984b. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: II. thermodynamics. *Soil Science Society of American Journal*, 48: 45-50.
- Jensen H.E. 1973. Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and kaolinite clay. I. A test of argersinger thermodynamic approach. *Agrochimica*, 17: 181-190.
- 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.
- 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.
- Mehta S.C., Poonia S.R. and Pal R. 1983. Exchange equilibria of potassium versus calcium and sodium in soils from a semiarid region, India. *Soil Science*, 135: 214-220.
- Poonia S.R., Mehta S.C. and Pal R. 1986. Exchange equilibria of potassium in soils: 1. Effect of farmyard manure on potassium-calcium exchange. *Soil Science*, 141(1): 77-83.
- Saha U.K., Taniguchi S. and Sakurai K. 2001. K/Ca and NH₄/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.
- Shainberg I., Alperovitch N.I. and Keren R. 1987. Charge density and Na-K-Ca exchange on smectites. *Clays and Clay Minerals*, 35(I): 68-73.
- Sposito G. 1981a. Cation exchange in soils: A historical and theoretical perspective. p. 13–30. In R.H. Dowdy et al. (Ed.) *Chemistry in the soil environment*. ASA Spec. Publ. 40. ASA, and SSSA, Madison, WI.
- Sposito G., Holtzclaw K.M., Charlet L., Jouany C. and Page A.L. 1983a. Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Science Society of American Journal*, 47: 51-56.
- Wada S.I. and Seki H. 1994. Ca-K-Na exchange equilibria on a smectitic soil: modeling the variation of selectivity coefficient. *Soil Science and Plant Nutrition*, 40 (4): 629-636.

A study on the exchange selectivity of a montmorillonitic soil in K-Ca binary exchange system before and after removal of organic matter

¹M. Khalili Rad, ²H. Towfighi

Assistant Professor of University of Guilan, ²Associate Professor of University of Tehran

Abstract

In this study selectivity of a soil with dominant montmorillonite mineralogy was investigated in K-Ca binary exchange system in ionic strength of 0.1 M, before and after removal of organic matter. Then selectivity coefficients and thermodynamic parameters of exchange reaction was determined. Comparison of K-Ca isotherms with non-preference isotherm showed that in all of the equivalent fractions of K in the aqueous phase (\bar{E}_K), K preferentially adsorbed. Before and after treatment of soils with H₂O₂, Thermodynamic equilibrium constants (K_{ex}) were smaller than 1 and the free energy change of the exchange reactions (ΔG_{ex}°) were positive, indicated the preference of K over Ca. Significant differences were not observed between K_{ex} in soils after and before treated with H₂O₂, indicated that the selectivity properties of the soil were not affected by removal of organic matter.

Keywords: Reaction standard free energy, K-Ca exchange, Equilibrium constant, Organic matter