تعادل و معادله گاپون در تبادل پتاسیم – کلسیم در خاکهای آهکی

رضا خراسانی و غلامحسین حق‌نیا
اعضاء هیات علمی دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

در خاکهای آهکی مناطق خشک و نیمه خشک حضور کاتیون کلسیم به مقدار زیاد در سیستم تعادلی خاک (محلول وتبادلی) ،همواره واکنشهای شیمیائی فاز محلول وتبادلی خاک را تحت تأ ثیر قرار می‌دهد. پدیده تبادل از جمله این واکنشهای شیمیائی است که تأثیر کاتیون دو ظرفیتی کلسیم در آن بسیار مهم می‌باشد. یکی از تعادلهایی که در سیستم شیمیائی خاکهای آهکی از اهمیت بیشتری برخوردار است، تعادل پتاسیم-کلسیم است که می‌تواند پاسخگوی بسیاری از مسائل در شیمی و حاصلخیزی خاک و قابلیت استفاده این عناصر بویژه پتاسیم باشد. با توجه به اهمیت موضوع، تحقیقات زیادی در خاکهای آهکی کشور در این زمینه انجام نشده است. طبق نظر بکت تبادل پتاسیم-کلسیم از قانون نسبت اسکوفیلد تبعیت می‌کند و قابلیت استفاده این عناصر به پتانسیل‌های شیمیائی آنها در خاک بستگی دارد که مستقیماً قابل اندازه‌گیری نیست لذا معادلات تبادل از جمله معادله گاپون می‌تواند برآورد مناسبی از وضعیت این سیستم تعادلی داشته باشد.

معادله تبادل درسیستم تعادل پتاسیم-کلسیم به این صورت است:

$$Ca_{½}X^0 + K^+ \rightleftharpoons KX^0 + ½\ Ca^{+2} \qquad (1)$$

X^0 سطح تبادل کننده با بار ۱- است

با تعریف دو پارامتر EKR و KAR به این ترتیب :

$$KAR = (K^+)/(Ca^{+2})^{1/2} \qquad EKR = [ExK]/[ExCa]$$

Ex : بیانگر فرم تبادلی است

( ) : نشانگر فعالیت کاتیونهای محلول است (mol/L)

[]: نشانگر غلظت کاتیونهای تبادلی است (mol/Kg)

می‌توان ثابت تعادل گاپون را برای معادله (۱) بصورت ذیل بیان کرد :

$$K_G = EKR/KAR$$

رابطه خطی بین KAR و EKR با توجه به K_G به این صورت بیان می‌شود :

$$EKR = K_G.KAR+C$$

C : مقدار ثابت معادله خطی (عرض از مبدا)

مواد و روشها

در این تحقیق ابتدا ۴۵ نمونه خاک از خاکهای آهکی منطقه‌ای از شمال خراسان جمع‌آوری شد و پس از تعیین خصوصیات عمومی خاکها و آزمایشات مقدماتی، تعداد ۱۴ نمونه که در برخی از پارامترهای مؤثر در این تحقیق، دارای دامنه گسترده‌ای بودند انتخاب شد. در آزمایش اصلی ابتدا تمام خاکها طی چند مرحله با کلسیم اشباع شد سپس توسط الکل فاز محلول خاکها در چند مرحله شستشو داده شده و در ادامه کار هر خاک توسط محلولهایی با قدرت یونی ثابت و با غلظتهای مختلف پتاسیم (صفر تا ده میلی مول بر لیتر) تحت تیمار قرار گرفت وپس از تعادل، محلول تعادلی از هر تیمار استخراج شد و سپس پتاسیم وکلسیم انها اندازه‌گیری شد و فعالیت پتاسیم و کلسیم پس از تعیین قدرت یونی محلولها از فرمول بسط یافته "دبای - هاکل"[1] تعیین شد و پس از محاسبه KAR و EKR رابطه خطی بین آنها توسط رایانه بدست آمد و ثابت گاپون که در حقیقت شیب خط محسوب می‌شود برای هر خاک تعیین شد. در قسمت دیگر این تحقیق رابطه خطی بین ΔK و KAR تعیین شد و از روی آن PBC_K بدست آمد و مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج

دامنه مقادیر برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی در نمونه خاکها یی که در ازمایش اصلی بکار گرفته شد عبارتند از:

مقدار رس از ۳۷/۷ تا ۶۶/۷ درصد ، مقدار مواد آلی از ۰/۲ تا ۲/۴ درصد ، مقدار کربنات کلسیم معادل از ۱۷/۷ تا ۴۵/۹ درصد ، pH از ۸/۳ تا ۸/۶۵ ، EC از ۰/۶۳ تا ۶/۴۵ ،CEC از ۱۱/۴۴ تا ۲۴/۹ .

مقادیر K_G بدست آمده از رابطه خطی EKR-KAR بین ۱/۲۶ تا ۳/۳۶ متغیر بود و ضریب رگرسیون (R^2) در همه خاکها بالا بود و بین ۰/۹۱ تا ۰/۹۹ تغییر می‌کرد. بالا بودن K_G خاک در نتیجه زیاد بودن EKR یا کم بودن KAR اتفاق می‌افتد که در هر صورت بیانگر تمایل خاک برای جذب پتاسیم بصورت تبادلی است، یعنی پتاسیم در خاکی که K_G بیشتری دارد در مقایسه با خاکهای دیگر ، بازای اضافه کردن غلظتهای مشخص پتاسیم، با شیب بیشتری تمایل به جایگزین شدن با کلسیم دارند و لذا با دانستن مقادیر K_G و معادله خط که در این تحقیق به دست می‌آید و با تعیین فعالیت پتاسیم و کلسیم فاز محلول می‌توان نسبت پتاسیم به کلسیم تبادلی را با تقریب بالا برآورد کرد که این برآورد کمک شایان توجهی به بررسی وضعیت قابلیت استفاده پتاسیم در خاک، آبشویی پتاسیم، توصیه کودی و ... می‌کند. در این تحقیق مقدار PBC_K نیز که در حقیقت شیب معادله خط ΔK و KAR است تعیین شد که مقدار آن در خاکهای مورد مطالعه بین ۱۴/۱۷ تا ۵۳/۶۸ سانتی مول بر کیلوگرم تغییر می‌کند. در خاتمه همبستگی K_G و PBC_K با برخی از پارامترهای خاک مورد بررسی قرار گرفت، که می‌توان به همبستگی قوی PBC_K با K_G ،CEC اشاره کرد.

منابع مورد استفاده

1. Al-kanani,T.,A.J.Hussein, and N.N. Barthakur.1989.Potassium exchange equilibria in calcareous soils.Soil Sci.4:286-292.
2. Bar-Tal,A.et al.1995.Determination of rate coefficients for Potassium-calcium exchange on vermiculite using a stirred-flow chamber .Soil Sci.Soc.Am.J.59:760-765.
3. Beckett,P.1964. Potassium-calcium exchange equilibria in soil :Specific adsorption site for Potassium . Soil Sci.97:3783.
4. Beckett,P.and M.H.M.Nafady.1967.Studies on soil potassium VII: Potassium-calcium exchange equilibria in soil:The location of non-specific (Gapon) and specific exchange site.J.Soil Sci.18:263-281.
5. Carson,C.D.,and J.B.Dixon. 1972.Potassium selectivity in certain montmorillonite soil clays. Soil Sci.Soc.Am.J.36:838-843.
6. Dufey,J.E.,and B.Delvauy.1989.Modeling Potassium-calcium exchange isotherms in soils. Soil Sci.Soc.Am.J.53:1297-1299.
7. Escudey,M.,and G.Galindo.1988. Potassium-calcium exchange on inorganic clay fraction andepts,Geoderma 41:275-285.
8. Eangelou,V.P.,andA.D.Karathanasis.1986.Evaluation of potassium quantity-intensity relationships by a camputer model employing theGapon equation. Soil Sci.Soc.Am.J.50:58-62.
9. Knibbe,W.G.L., and G.W.Thomas.1972. Potassium-calcium exchange coefficients in clay fractions . of some vertisols. Soil Sci.Soc.Am.J.36:568-572.
10. Sposito,G.1977.The Gapon and Vanselow selectivity coefficients. Soil Sci.Soc.Am.J.41:1205-1206.