

تبادل دوگانه K-Ca توسط یک رس جدا شده از خاک با مینرالوژی غالب ایلیت (میکا): ۲- تعیین ضرایب انتخاب‌گری و پارامترهای ترمودینامیکی و اثر تخلیه پتاسیم بر آن‌ها

مریم خلیلی راد^۱، حسن توفیقی^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج
۲. دانشیار، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۲۶ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۵/۸/۷ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۸/۱۱)

چکیده

در این مطالعه ضرایب انتخاب‌گری مربوط به تبادل K-Ca در رس جدا شده از خاک ایلیتی و تخلیه شده برای زمان‌های متفاوت ۰، ۶، ۲۵ و ۱۵۰ ساعت در دو قدرت یونی ۰/۳ و ۰/۰۲ مولار محاسبه و پارامترهای ترمودینامیکی مربوطه تعیین گردید. با افزایش جزء هم‌ارز پتاسیم (E_K)، ضرایب انتخاب‌گری کر (K_{Ker})، ونسلو (K_V)، گاپون (K_G)، گینز-توماس (K_{GT}) و دیویس (K_D) در همه رس‌ها افزایش یافت. در دامنه $E_K \leq 0.7$ ، $K_V < 1$ بود که گویای آن است که فاز تبادل گر در این دامنه پتاسیم را بر کلسیم ترجیح می‌دهد. در E_K های خیلی بالا، کلسیم بر پتاسیم ترجیح داده شد. مدل رزماند-کرنفلد (K_{RK}) به خوبی بر داده‌های تبدالی برازش یافت. پارامتر β در این معادله کوچکتر از ۰/۶۶ بود که حاکی از ناهمگنی مکان‌های تبدالی در رس‌های مورد مطالعه بود. مقادیر β ، بر اثر تخلیه پتاسیم از رس کاهش یافت. علاوه بر این، با کاهش قدرت یونی از ۰/۳ به ۰/۰۲ مولار، میانگین β کاهش یافت که گویای افزایش ناهمگنی بر اثر کاهش قدرت یونی بود. مدل محلول مرتب نیز به خوبی بر داده‌ها برازش یافت. برای همه رس‌ها K_{ex} کوچکتر از ۱ و ΔG_{ex}^0 مثبت بود. تفاوت معناداری بین K_{ex} رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت مشاهده نشد که گویای آن است که در رس‌های تخلیه شده و سپس فروریزش کرده، درجه تخلیه اولیه پتاسیم بر ویژگی‌های انتخاب‌گری رس تأثیری نداشته است. با کاهش قدرت یونی K_{ex} افزایش و ΔG_{ex}^0 کاهش یافت که گویای کاهش تمایل برای جذب K^+ نسبت به Ca^{2+} بود. با تغییر E_K ، K_{ex} کمابیش ثابت بود. با افزایش E_{Ca} ، f_K کاهش و f_{Ca} افزایش یافت. مقایسه مقادیر f_K و f_{Ca} محاسبه شده به دو روش ترمودینامیکی و مدل محلول مرتب نشان داد که مقادیر f_K حاصل از مدل محلول مرتب بیشتر از f_K محاسبه شده از روش ترمودینامیکی است.

واژه‌های کلیدی: انرژی آزاد استاندارد واکنش، تبادل K-Ca، ثابت تعادل، رس تخلیه شده از پتاسیم، ضرایب انتخاب‌گری

مقدمه

به‌طور کلی برای توضیح انتخاب‌گری تبدالی، سه کلاس عمده از مدل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند: مدل‌های غیر مکانیستیک ناشی شده از قاعده اثر جرم و ترمودینامیک، مدل‌های مکانیستیک بر اساس تئوری لایه دوگانه پخش شده و مدل‌های مکانیستیک ناشی شده از تغییرات انرژی هیدریشن و تعاملات الکتروستاتیک (Laird and Shang, 1997). روش‌های محاسبه فعالیت یون (استفاده از معادله دیبای هاکل یا دیویس)، تفاوت در روش‌های آزمایشگاهی که ممکن است باعث ایجاد هیسترسیس در واکنش‌های تبدالی شوند، چگالی بار سطحی و مکان بار در ساختار کریستال و ماده آلی، از جمله عواملی هستند که بر ضرایب انتخاب‌گری کاتیونی خاک‌ها مؤثرند (Jensen and Babcock, 1973). بنابراین، این عوامل باید در ارزیابی و تفسیر ضرایب انتخاب‌گری مورد توجه قرار گیرند.

تبادل کاتیونی به‌عنوان یکی از پدیده‌های مهم خاک محسوب می‌شود که جذب، نگهداری و آبشویی کاتیون‌های مختلف توسط آن کنترل می‌گردد. خاک‌ها به‌عنوان تبادلگرهای غیر ایده‌آل، که دارای مکان‌های جذبی با تمایلات متفاوت برای کاتیون‌های یکسان می‌باشند، رفتار می‌نمایند (Goulding and Talibudeen, 1980; Appel *et al.*, 2002). بررسی‌ها نشان داده است که عواملی مثل ظرفیت، اندازه هیدراته یا انرژی نسبی هیدریشن یون‌ها و نیز مینرالوژی رس (Goulding and Talibudeen, 1980; Goulding, 1983; Chung *et al.*, 1994) جذب ترجیحی کاتیون‌ها در خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

* نویسنده مسئول : htofighi@ut.ac.ir

مواد و روش‌ها

جداسازی بخش رس خاک و تخلیه پتاسیم از رس

در این مطالعه از یک خاک با مینرالوژی غالب ایلیت استفاده شد. نمونه خاک پس از هوا خشک و کوبیده شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برای جداسازی جزء رس خاک از روش ته‌نشینی استفاده گردید. پس از جداسازی جزء رس خاک، پتاسیم کل موجود در رس با استفاده از روش هضم توسط HF اندازه‌گیری شد (Bernas, 1968; Buckley and Cranston, 1971). به منظور تهیه رس‌های تخلیه شده از پتاسیم، از محلول ۰/۲ مولار تترا فنیل بورات سدیم+۱ مولار کلرید سدیم استفاده شد (Smith and Scott, 1966). نمونه‌های رس برای مدت زمان‌های متفاوت (۶ ساعت، ۲۵ ساعت و ۱۵۰ ساعت) در محلول ذکر شده قرار داده شد. پس از انقضای زمان مورد نظر، نمونه‌های رس بلافاصله سانتریفوژ و سپس چهار بار با محلول ۰/۵ مولار کلرید کلسیم و دو بار با محلول ۰/۰۵ مولار کلرید کلسیم شسته شدند. برای تعیین میزان پتاسیم تخلیه شده پس از مدت زمان معین، ۱ گرم از هر یک از نمونه‌های رس در دو تکرار در لوله‌های سانتریفوژ توزین و با رعایت نسبت‌ها به آن ۱۶/۶۷ میلی‌لیتر از محلول ۰/۲ مولار تترا فنیل بورات سدیم+۱ مولار کلرید سدیم اضافه گردید. پس از انقضای زمان مورد نظر محتویات لوله‌ها به مدت بیست دقیقه در بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید آمونیوم ۱ نرمال+کلرید جیوه ۰/۰۴ مولار جوشانده شدند (Smith and Scott, 1966). نمونه‌ها پس از سرد شدن در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری صاف گردیدند و سپس با استفاده از محلول کلرید آمونیوم ۱ نرمال+کلرید جیوه ۰/۰۴ مولار به حجم رسانده شدند. مقدار پتاسیم در این محلول‌ها پس از رقیق‌سازی، با استفاده از فلیم‌فتومتر اندازه‌گیری و سپس درصد پتاسیم تخلیه شده در هر زمان محاسبه گردید.

آزمایشات تبادلی

۰/۵ 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 سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتر توزین گردید. لوله‌های حاوی رس ابتدا وزن و سپس به هر نمونه ۴۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی اجزای هم‌ارز متفاوت پتاسیم اضافه گردید. جزء هم‌ارز پتاسیم در محلول‌های مورد استفاده ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴۵، ۰/۶، ۰/۷۵، ۰/۸۵ و ۱ بود. محلول‌ها در قدرت یونی ثابت ۰/۳ مول بر لیتر تهیه شدند. برای تهیه محلول‌ها از نمک کلرید کلسیم و کلرید پتاسیم استفاده گردید. پس از افزودن محلول‌های فوق‌الذکر به

هرچند این ضرایب، ثابت‌های تعادل حقیقی نیستند با این حال پارامترهای مفیدی هستند که می‌توانند برای تخمین ثابت تعادل واکنش مورد استفاده قرار گیرند (Essington, 2004). محققین مختلفی از این رویکرد برای دستیابی به ثابت‌های تعادل در سیستم‌های تبادلی مختلف از جمله سیستم تبادلی پتاسیم-کلسیم استفاده نموده‌اند. در بسیاری از این تحقیقات با کاربرد معادلات تبادلی جذب ترجیحی پتاسیم توسط خاک و اجزای آن نشان داده شده است (Carson and Dixon, 1972; Jensen, 1973; Shainberg, 1987; Feigenbaum *et al.*, 1991) در مطالعات دیگر روی رس‌ها و خاک، انرژی آزاد استاندارد تبادل (ΔG°) با استفاده از ثابت تعادل تخمین زده شده از طریق معادله گیبس-دوهم محاسبه گردیده است. مقادیر منفی ΔG° برای تشکیل K-مونت موریلونایت از Ca-مونت موریلونایت توسط Hutcheon (1966) گزارش شده است. Udo (1978) نیز طی مطالعه ترمودینامیک تبادل K-Ca و Mg-Ca در خاک دارای رس کائولینیت، مقادیر منفی ΔG° را به دست آورد. Deist and Talibudeen (1967) ویژگی‌های تبادل کاتیونی K-Ca در خاک را مورد بررسی قرار داده و تغییرات ΔG° آنتالپی و انتروپی را گزارش نمودند که حاکی از پیوند قوی‌تر پتاسیم نسبت به کلسیم بود. Goulding (1981) نیز ترجیح شدید برای نگهداری پتاسیم در خاک‌های حاوی مقادیر قابل ملاحظه کانی‌های رسی 2:1 و نیز ترجیح شدید کلسیم در خاک‌های با مقدار بالای ماده آلی را نشان داد. Goulding and Talibudeen (1979) تأثیر اندازه ذرات را بر انتخاب‌گری تبادلی K-Ca در یک خاک رسی شنی مورد بررسی قرار داده و بیان کردند که ΔG° با کاهش اندازه ذره، منفی‌تر می‌شود. Talibudeen (1971, 1972) پیشنهاد کرد که در تبادل K-Ca تغییرات ضرایب فعالیت پتاسیم و کلسیم جذب شده با میزان اشباع پتاسیم، به ترکیب فیلوسیلیکات‌های خاک وابسته است. Agbenin and Yakubu (2006) طی مطالعه تبادل K-Ca و K-Mg در خاک‌های اسیدی ساوانا مقادیر منفی ΔG° را گزارش کردند. نتایج مشابهی نیز توسط Moujahid and Bouabid (2014) در خاک‌های ورتی‌سول و رس مونت‌موریلونایت گزارش شد. علیرغم مطالعات متعدد، داده‌های تبادلی مربوط به رس‌های تخلیه شده از پتاسیم به‌ویژه رس‌های جدا شده از خاک اندک است. در مطالعه حاضر ضرایب انتخاب‌گری مختلف مربوط به تبادل K-Ca در این رس‌ها مقایسه و پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به تبادل ارائه خواهد شد.

$$CEC(\text{mmolc/kg}) = KX + CaX$$

در روابط فوق:

$$TK = \text{مقدار کل K موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{) بر حسب mmolc/kg}$$

$$TCa = \text{مقدار کل Ca موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{) بر حسب mmolc/kg}$$

$$TCl = \text{مقدار کل Cl موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{) بر حسب mmolc/kg}$$

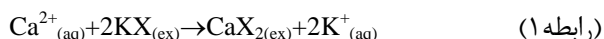
$$THCO_3 = \text{مقدار کل HCO}_3\text{ موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{) بر حسب mmolc/kg}$$

$$TSO_4 = \text{مقدار کل SO}_4\text{ موجود در بالن ژوژه حاوی محلول B (محلول حاصل از ۳ بار شستشو با NaNO}_3\text{) بر حسب mmolc/kg}$$

$$[Ca], [Cl], [HCO_3] = \text{غلظت یون در محلول A بر حسب (mmolc/L)}$$

معادلات تبادل کاتیونی و ضرایب انتخاب‌گری

برای واکنش تبادل کاتیونی K-Ca می‌توان واکنش زیر را نوشت:



که در این واکنش X نشان‌دهنده یک مول بار منفی در سطح تبادل‌گر می‌باشد.

ضریب انتخاب‌گری کر (K_{Ker}) برای این واکنش به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$K_{Ker} = \frac{N_{Ca}(K^{+})^2}{N_K^2 \{ [CaX_2] + [KX] \} (Ca^{2+})} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$N_{Ca} = \frac{[CaX_2]}{[KX] + [CaX_2]} \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$N_K = \frac{[KX]}{[KX] + [CaX_2]} \quad (\text{رابطه ۴})$$

که در اینجا N_{Ca} و N_K ، اجزای مولی K و Ca در فاز تبدالی، ($\bar{}$) بیانگر فعالیت K و Ca در فاز محلول و $[\bar{}]$ بیانگر غلظت K و Ca در فاز تبدالی می‌باشند. در این مطالعه برای محاسبه ضریب فعالیت یون‌ها در فاز محلول، از معادله دیویس استفاده شد. اگر تغییر فعالیت یون‌ها در فاز تبدالی متناسب با جزء مولی آن‌ها فرض شود، آنگاه ضریب انتخاب‌گری ونسلو (K_V) برای واکنش فوق به صورت زیر به دست می‌آید:

نمونه‌ها، لوله‌های حاوی نمونه‌های رس ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه تکان داده شدند و سپس به منظور جداسازی فاز محلول و جامد در ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردیدند 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 نمونه‌های رس وزن گردید. در مرحله بعد برای تعیین مقدار کاتیون‌های موجود در فاز تبدالی از محلول ۱ مولار نیترات سدیم استفاده شد. نمونه‌های رس سه بار با ۳۳ میلی‌لیتر از این محلول شسته شد و هر بار پس از تکان دادن و سانتریفوژ، محلول رویی در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری گردید. سپس محتویات بالن با استفاده از نیترات سدیم به حجم رسانده شد. این محلول، محلول B نامیده شد. در محلول‌های A غلظت‌های K^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Cl^- ، HCO_3^- ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} و pH و در محلول B نیز غلظت‌های K^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Cl^- ، HCO_3^- ، CO_3^{2-} و SO_4^{2-} اندازه‌گیری شد. برای تهیه تمام محلول‌ها، از مواد شیمیایی شرکت مرک آلمان و با درجه GR استفاده شد. پتاسیم در محلول‌های A و B با استفاده از دستگاه فلیم‌فتمتر، 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 هم‌ارز K^+ و Ca^{2+} در فاز محلول و تبدالی محاسبه گردید. در این تحقیق خطای ناشی از هوادیدگی یا انحلال کلسایت طی مراحل آزمایش، محاسبه و در تعیین جزء هم‌ارز کلسیم در نظر گرفته شد. در آزمایش دیگری تبادل K-Ca در قدرت یونی ۰/۰۲ مولار در رس‌های تخلیه شده برای مدت زمان ۶ ساعت و ۱۵۰ ساعت انجام شد. جزء هم‌ارز پتاسیم در محلول‌های استفاده شده در این آزمایش ۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴۵ و ۰/۶ بود. این آزمایش دقیقاً با روش مشابهی با آزمایش تبادل K-Ca در قدرت یونی ۰/۳ مولار انجام گرفت.

محاسبات جزء هم‌ارز عناصر در فازهای محلول و تبدالی

در این تحقیق برای محاسبه جزء هم‌ارز پتاسیم و کلسیم از روش زیر استفاده شد (Amrhein and Suarez, 1990).

$$KX = TK - (TCl + C_{SO_4^{2-}} + C_{HCO_3^-}) \bar{E}_K$$

$$CaX = TCa - (TCl + C_{SO_4^{2-}} + C_{HCO_3^-}) \bar{E}_{Ca} - Ca_{\text{calcite}} - Ca_{\text{gypsum}}$$

$$Ca_{\text{calcite}} (\text{mmolc/Kg}) = T_{HCO_3^-} - C_{HCO_3^-}$$

$$Ca_{\text{gypsum}} (\text{mmolc/Kg}) = T_{SO_4^{2-}} - C_{SO_4^{2-}}$$

$$C_{HCO_3^-} (\text{mmolc/Kg}) = [HCO_3^-] TCl / [Cl]$$

$$C_{SO_4^{2-}} (\text{mmolc/Kg}) = [SO_4^{2-}] TCl / [Cl]$$

نتایج و بحث

ضرایب انتخاب‌گری مربوط به تبادل K-Ca در رس‌های مختلف در قدرت یونی ۰/۳ مولار با استفاده از داده‌های تبدالی، برای واکنش تبدالی اول محاسبه و در جدول (۱) ارائه گردیده است.

ضرایب انتخاب‌گری کر (K_{ker})، ونسلو (K_V) و گاپون (K_G)

جدول (۱) تغییرات K_V ، K_{ker} و K_G را با افزایش E_K یا کاهش E_{Ca} در رس‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که این جدول نشان می‌دهد با افزایش 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 به‌واقع نوعی ثابت تعادل مشروط می‌باشند. برای آنکه K_V تقریب خوبی از ثابت تعادل (K_{ex}) باشد، لازم است کاتیون‌های تبدالی از لحاظ اندازه و بار مشابه هم بوده، توزیع کاتیون‌های تبدالی در سطح تبادل‌گر تصادفی بوده و اثرات ساختاری الکترونیکی و فضائی (Steric effects) وجود نداشته باشد (Essington, 2004). با توجه به اینکه دو کاتیون K و Ca از لحاظ اندازه و بار مشابه هم نبوده و از طرف دیگر به علت ناهمگونی مکان‌های بار در سطح رس ایلیات (میکا) و تمایل بیشتر سایت‌های موجود در مناطق گوه‌ای رس به جذب پتاسیم، توزیع کاتیون‌های تبدالی در سطح تبادل‌گر تصادفی نبوده و ثالثاً محدودیت‌های فضائی در سطح رس برای جذب Ca^{2+} در مناطق گوه‌ای شکل وجود دارد، K_V ثابت نبوده و تقریب خوبی از K_{ex} ارائه نخواهد نمود. بنابراین فرض اساسی معادله ونسلو دایر به تناسب جزء مولی یون‌ها در فاز تبدالی با فعالیت آن‌ها، که در محلول‌های جامد ایده‌آل صادق می‌باشد، در این رس‌ها صدق نمی‌نماید.

جدول ۱ نشان می‌دهد در دامنه $E_K \leq 0.7$ ، $K_V < 1$ می‌باشد که گویای آن است که فاز تبادل‌گر در این دامنه پتاسیم را بر کلسیم ترجیح می‌دهد. این ترجیح پتاسیم با افزایش E_K کاهش یافته و در E_K ‌های خیلی بالا کلسیم بر پتاسیم ترجیح داده می‌شود. کاهش تمایل رس‌ها و خاک‌ها برای پتاسیم با افزایش پوشش سطح با پتاسیم در مطالعات متعددی نشان داده شده است (Shainberg, 1987; Ogwada and Sparks, 1986; Feigenbaum et al., 1991). نکته دیگر آنکه مقادیر مطلق این ضرایب انتخاب‌گری به دلیل تفاوت واحدهای آن‌ها با هم قابل مقایسه نبوده و دامنه تغییرات آن‌ها بر اثر تغییر جزء مولی K^+ یا Ca^{2+} نیز قابل مقایسه نمی‌باشد.

$$K_V = \frac{N_{Ca}(K^+)^2}{N_K^2(Ca^{2+})} \quad (\text{رابطه ۵})$$

ضریب انتخاب‌گری گینس-توماس (K_{GT}) برای واکنش تبدالی فوق به صورت زیر می‌باشد:

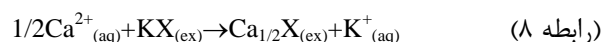
$$K_{GT} = \frac{E_{Ca}(K^+)^2}{E_K^2(Ca^{2+})} \quad (\text{رابطه ۶})$$

که در آن E_{Ca} و E_K جزء هم‌ارز K و Ca در فاز تبدالی می‌باشند.

در معادله رزماند-کرنفلد، فعالیت کاتیون‌ها در فاز تبدالی به صورت جزء هم‌ارز آن‌ها به توان ظرفیت ضربدر $1/\beta$ توصیف می‌شود:

$$K_{RK} = \frac{E_{Ca}^{2/\beta}(K^+)^2}{(E_K^{1/\beta})^2(Ca^{2+})} \quad (\text{رابطه ۷})$$

در فرم جدید معادله گاپون (K_G)، واکنش تبدالی K-Ca به صورت زیر توصیف و از جزء هم‌ارز کاتیون‌ها در فاز تبدالی و فعالیت یون‌ها در فاز محلول استفاده می‌گردد.



$$K_G = \frac{E_{Ca}(K^+)}{E_K(Ca^{2+})^{1/2}} \quad (\text{رابطه ۹})$$

در مدل دیویس برای اولین بار مسئله آرایش‌های مختلف مکان‌های بار در سطح رس یا ماده جامد در نظر گرفته شد. این معادله برای واکنش تبدالی اول (رابطه ۱) به صورت زیر است:

$$K_D = \frac{N_{Ca}(N_K + \frac{2(n-1)N_{Ca}}{n})}{N_K^2} \frac{(K^+)^2}{(Ca^{2+})} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

در رابطه فوق n تعداد نزدیک‌ترین مکان‌های مجاور به مکان اصلی است.

ضریب انتخاب‌گری محلول مرتب (K_{RS}) برای واکنش تبدالی اول (رابطه ۱) به صورت زیر است:

$$K_{RS} = \frac{[\exp(QN_K^2)]N_{Ca}(K^+)^2}{[\exp(QN_{Ca}^2)]^2 N_K^2(Ca^{2+})} \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

که در این رابطه:

$$e^{QN_{Ca}^2} = f_K \quad \text{و} \quad e^{QN_K^2} = f_{Ca}$$

برای محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{ex}) از انتگرال زیر استفاده شد:

$$\ln K_{\text{ex}} = \int_0^1 \ln K_V dE_{Ca} \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

انرژی آزاد استاندارد گیبس ($\Delta G_{\text{ex}}^\circ$) از رابطه زیر به دست آمد:

$$\Delta G_{\text{ex}}^\circ = -RT \ln K_{\text{ex}} \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

نمودارهای مورد نیاز با استفاده از نرم‌افزار اکسل و آنالیز واریانس داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد.

جدول ۱. ترکیب فاز تبادل‌گر و ضرایب انتخاب‌گری مربوط به تبادل K-Ca در رس‌های تخلیه شده در قدرت یونی ۰/۳ مولار

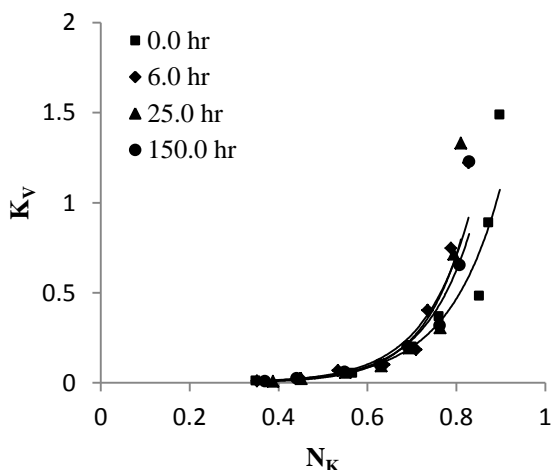
K_{RS}	K_{RK}	$K_{D,n=6}$	$K_{D,n=4}$ mol/L	$K_{D,n=2}$	K_{GT}	K_V	K_G (mol/L) ^{1/2}	K_K kg/L	E_{Ca}	E_K
رس تخلیه نشده										
۰/۰۸۵	۰/۱۴۲	۰/۰۱۶	۰/۰۱۵	۰/۰۱۱	۰/۰۳۷	۰/۰۱۱	۰/۱۷۰	۰/۰۶۰	۰/۷۸۹	۰/۲۱۱
		۰/۰۷۰	۰/۰۶۷	۰/۰۵۵	۰/۱۵۷	۰/۰۵۵	۰/۳۰۸	۰/۲۶۳	۰/۶۰۵	۰/۳۹۵
		۰/۲۴۱	۰/۲۳۱	۰/۲۰۱	۰/۵۲۲	۰/۲۰۱	۰/۴۹۱	۰/۸۳۰	۰/۴۶۱	۰/۵۳۹
		۰/۴۲۸	۰/۴۱۳	۰/۳۶۹	۰/۹۱۵	۰/۳۶۹	۰/۵۹۴	۱/۴۴۷	۰/۳۸۶	۰/۶۱۴
		۰/۵۳۰	۰/۵۱۸	۰/۴۸۲	۱/۱۰۸	۰/۴۸۲	۰/۵۳۶	۱/۷۸۱	۰/۲۵۹	۰/۷۴۱
		۰/۹۶۶	۰/۹۴۷	۰/۸۹۰	۲/۰۰۸	۰/۸۹۰	۰/۶۷۴	۳/۲۸۶	۰/۲۲۶	۰/۷۷۴
		۱/۵۹۱	۱/۵۶۶	۱/۴۹۰	۳/۲۸۴	۱/۴۹۰	۰/۷۸۱	۴/۸۵۵	۰/۱۸۶	۰/۸۱۴
رس تخلیه شده برای مدت زمان ۶ ساعت										
۰/۰۹۸	۰/۲۱۷	۰/۰۱۵	۰/۰۱۴	۰/۰۱۱	۰/۰۳۵	۰/۰۱۱	۰/۱۶۵	۰/۰۴۴	۰/۷۸۷	۰/۲۱۴
		۰/۰۳۲	۰/۰۳۰	۰/۰۲۴	۰/۰۷۳	۰/۰۲۴	۰/۲۲۸	۰/۰۹۸	۰/۷۱۱	۰/۲۸۹
		۰/۰۹۰	۰/۰۸۵	۰/۰۶۹	۰/۲۰۲	۰/۰۶۹	۰/۳۵۸	۰/۲۶۸	۰/۶۳۶	۰/۳۶۴
		۰/۱۲۵	۰/۱۱۹	۰/۱۰۰	۰/۲۷۴	۰/۱۰۰	۰/۳۸۲	۰/۳۷۳	۰/۵۳۲	۰/۴۶۸
		۰/۲۱۹	۰/۲۱۰	۰/۱۸۴	۰/۴۷۴	۰/۱۸۴	۰/۴۶۲	۰/۶۴۶	۰/۴۵۰	۰/۵۵۰
		۰/۴۷۵	۰/۴۵۷	۰/۴۰۴	۱/۰۲۱	۰/۴۰۴	۰/۶۵۴	۱/۳۱۱	۰/۴۱۸	۰/۵۸۲
		۰/۸۵۴	۰/۸۲۸	۰/۷۴۹	۱/۸۱۴	۰/۷۴۹	۰/۷۹۶	۲/۳۲۲	۰/۳۵۰	۰/۶۵۱
		۱/۳۶۳	۱/۳۲۸	۱/۲۲۲	۲/۸۷۰	۱/۲۲۲	۰/۹۱۸	۳/۷۵۸	۰/۲۹۴	۰/۷۰۶
رس تخلیه شده برای مدت زمان ۲۵ ساعت										
۰/۰۷۹	۰/۱۹۱	۰/۰۱۱	۰/۰۱۰	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵۳	۰/۰۰۸	۰/۰۰۹	۰/۰۳۵	۰/۷۶۰	۰/۲۴۱
		۰/۰۳۰	۰/۰۲۸	۰/۰۲۲	۰/۰۶۹	۰/۰۲۲	۰/۰۲۵	۰/۰۹۲	۰/۷۰۹	۰/۲۹۱
		۰/۰۷۵	۰/۰۷۱	۰/۰۵۸	۰/۱۶۷	۰/۰۵۸	۰/۰۶۱	۰/۲۲۱	۰/۶۲۰	۰/۳۸۰
		۰/۱۱۷	۰/۱۱۲	۰/۰۹۴	۰/۲۵۸	۰/۰۹۴	۰/۰۱۰	۰/۳۳۰	۰/۵۳۹	۰/۴۶۱
		۰/۲۳۲	۰/۲۲۲	۰/۱۹۳	۰/۵۰۳	۰/۱۹۳	۰/۲۰۲	۰/۶۱۴	۰/۴۶۹	۰/۵۳۱
		۰/۳۵۳	۰/۳۴۱	۰/۳۰۵	۰/۷۵۳	۰/۳۰۵	۰/۳۱۸	۰/۹۵۷	۰/۳۸۳	۰/۶۱۷
		۰/۸۱۲	۰/۷۸۷	۰/۷۱۴	۱/۷۲۱	۰/۷۱۴	۰/۶۵۳	۲/۲۵۹	۰/۳۴۱	۰/۶۶۰
		۱/۴۹۹	۱/۴۵۷	۱/۳۳۱	۳/۱۶۷	۱/۳۳۱	۱/۲۲۷	۳/۷۶۵	۰/۳۱۹	۰/۶۸۱
رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۵۰ ساعت										
۰/۰۸۷	۰/۱۸۹	۰/۰۱۳	۰/۰۱۲	۰/۰۰۹	۰/۰۳۰	۰/۰۰۹	۰/۱۵۲	۰/۰۳۸	۰/۷۷۳	۰/۲۲۷
		۰/۰۳۴	۰/۰۳۱	۰/۰۲۵	۰/۰۷۶	۰/۰۲۵	۰/۲۳۴	۰/۰۹۵	۰/۷۱۷	۰/۲۸۳
		۰/۰۷۹	۰/۰۷۴	۰/۰۶۱	۰/۱۷۶	۰/۰۶۱	۰/۳۳۱	۰/۲۱۲	۰/۶۲۲	۰/۳۷۸
		۰/۱۲۵	۰/۱۱۹	۰/۱۰۰	۰/۲۷۴	۰/۰۱۰	۰/۳۸۵	۰/۳۰۸	۰/۵۴۲	۰/۴۵۹
		۰/۲۴۳	۰/۲۳۳	۰/۲۰۲	۰/۵۲۸	۰/۲۰۲	۰/۴۹۹	۰/۵۸۹	۰/۴۷۳	۰/۵۲۸
		۰/۳۶۹	۰/۳۵۶	۰/۳۱۸	۰/۷۸۷	۰/۳۱۸	۰/۵۴۹	۰/۹۰۸	۰/۳۸۳	۰/۶۱۷
		۰/۷۳۷	۰/۷۱۶	۰/۶۵۳	۱/۵۵۸	۰/۶۵۳	۰/۷۰۹	۱/۷۵۰	۰/۳۲۳	۰/۶۷۷
		۱/۳۶۷	۱/۳۳۲	۱/۲۲۷	۲/۸۷۴	۱/۲۲۷	۰/۹۱۷	۳/۳۲۹	۰/۲۹۲	۰/۷۰۸

از سه رس تخلیه شده می‌گردد، به عبارت دیگر در رس تخلیه نشده در دامنه وسیع‌تری از N_K ، پتاسیم نسبت به کلسیم ترجیح داده می‌شود. شکل‌های ۲ و ۳ اثرات اصلاح انحلال کربنات‌های کلسیم

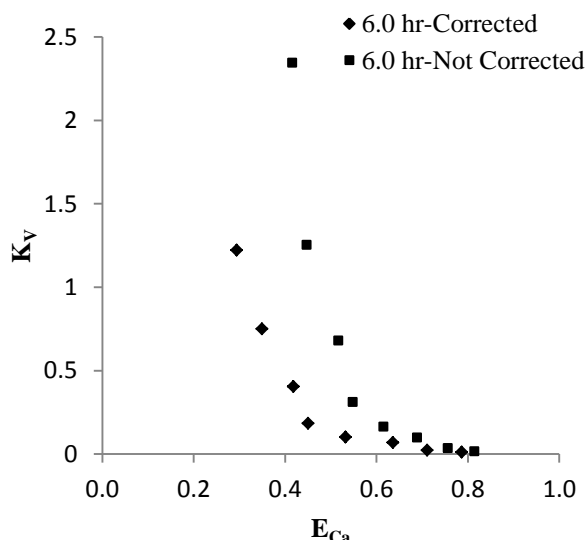
شکل (۱) مقایسه تغییرات K_V در رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌طوری‌که مشاهده می‌گردد K_V برای رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت یکسان بوده ولی در رس تخلیه نشده در $N_K > 0.7$ ، K_V متفاوت

ناهمگنی افزایش یافته است. در این جدول K_{RK} برای رس‌های مختلف نیز ارائه گردیده است. اگر مفروضات مدل رزماند-کرنفلد یعنی $(KX)=E_K^{1/\beta}$ و $(CaX_2)=E_{Ca}^{2/\beta}$ درست باشد، K_{RK} برآوردی از K_{ex} را ارائه می‌دهد. در این صورت با توجه به اینکه برای رس‌های مختلف $K_{RK} < 1$ می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که پتاسیم نسبت به کلسیم ترجیح داده می‌شود. از طرف دیگر با توجه به اینکه میانگین K_{RK} برای ۳ رس تخلیه شده برابر با ۰/۱۹۹۲ می‌باشد که بزرگتر از ۰/۱۴۲۱ برای رس تخلیه نشده می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که بر اثر تخلیه پتاسیم، ترجیح پتاسیم اندکی کاهش می‌یابد.

شکل‌های ۵ و ۶ برازش مدل رزماند-کرنفلد بر داده‌ها را در دو قدرت یونی نشان می‌دهد.



شکل ۱. مقایسه تغییرات K_V در رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت



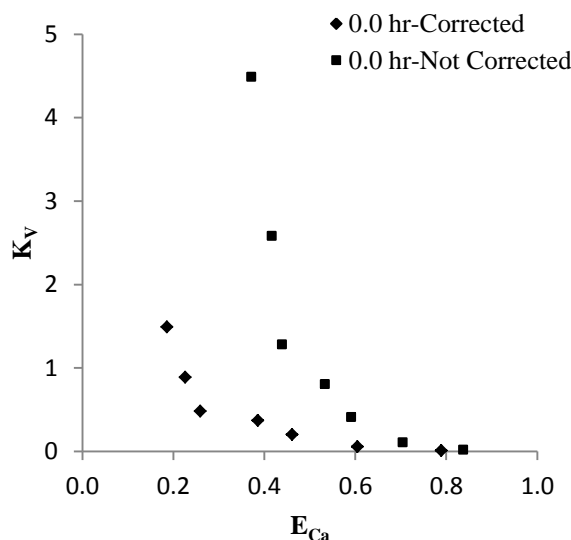
شکل ۳. تغییرات K_V در شرایط اصلاح شده و نشده برای انحلال کربنات‌های کلسیم در رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت

را بر K_V نشان می‌دهد و بیانگر آن است که عدم اصلاح انحلال کربنات‌های کلسیم، انتخاب‌گری رس برای کلسیم را به خطا بیشتر نشان می‌دهد.

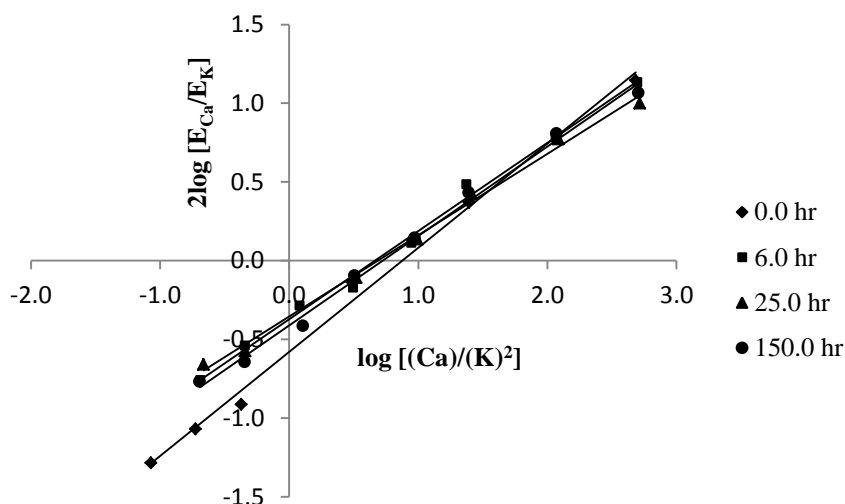
ضریب انتخاب‌گری رزماند-کرنفلد (K_{RK})

شکل ۴ برازش مدل رزماند-کرنفلد بر داده‌های رس‌های به درجات مختلف تخلیه شده از پتاسیم را در قدرت یونی ۰/۳ مولار نشان می‌دهد.

در جدول ۲ ضرایب تعیین (R^2) برای برازش مدل ارائه گردیده است که نشان دهنده آن است که این مدل به خوبی بر داده‌ها برازش می‌یابد. علت برازش خوب مدل بر داده‌ها از جمله به علت وجود دو پارامتر قابل تنظیم β و K_{RK} می‌باشد که به مدل انعطاف لازم برای برازش را می‌دهد. جدول ۲ مقادیر این دو پارامتر را برای رس‌های مختلف ارائه می‌دهد. پارامتر β که به میزان ناهمگنی مکان‌های تبادل ربط داده شده است (Essington, 2004)، هر چه کمتر از ۱ باشد، نشان دهنده وجود ناهمگنی بیشتر مکان‌های تبادل بوده و لذا $\beta < 0/66$ در رس‌ها گویای وجود ناهمگنی مکان‌های تبادل می‌باشد. به‌واقع مکان‌های تبادل موجود در روی این رس‌ها را می‌توان به سه دسته مکان‌های (پرانرژی) موجود در مناطق گوه‌ای شکل، مکان‌های تبادل بین لایه‌ای قابل دسترس برای تمام کاتیون‌ها و مکان‌های تبادل در لبه شکسته این رس‌ها تقسیم نمود. این دسته مکان از لحاظ انرژی جذب با هم تفاوت دارند. مقایسه شیب خطوط رگرسیون (β) نشان می‌دهد که β رس تخلیه نشده با β رس‌های تخلیه شده تفاوت معناداری در سطح ۵ درصد دارا می‌باشد، به عبارت دیگر بر اثر تخلیه پتاسیم از رس



شکل ۲. تغییرات K_V در شرایط اصلاح شده و نشده برای انحلال کربنات‌های کلسیم در رس تخلیه نشده

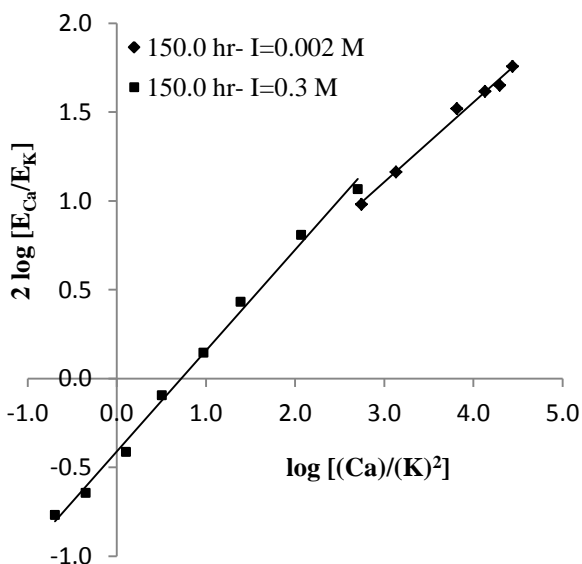


شکل ۴. برازش مدل زماند-کرنفلد بر داده‌های رس‌های به درجات مختلف تخلیه شده از پتاسیم

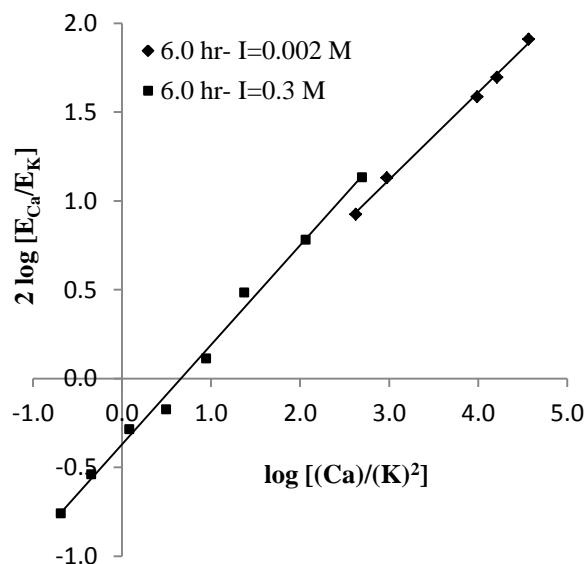
جدول ۲. پارامترهای مربوط به معادله زماند-کرنفلد در قدرت یونی ۰/۳ مولار

مدت زمان تخلیه (ساعت)	K_{RK}	β	R^2
۰/۰	۰/۱۴۲۱	۰/۶۶	۰/۹۹۰***
۶/۰	۰/۲۱۷۳	۰/۵۶	۰/۹۹۴***
۲۵/۰	۰/۱۹۱۴	۰/۵۳	۰/۹۹۱***
۱۵۰/۰	۰/۱۸۹۱	۰/۵۷	۰/۹۹۵***

*** - در سطح ۰/۱ درصد معنادار است.



شکل ۶. برازش مدل زماند-کرنفلد بر داده‌های تبادل K-Ca در رس تخلیه شده به مدت ۱۵۰ ساعت و در دو قدرت یونی



شکل ۵. برازش مدل زماند-کرنفلد بر داده‌های تبادل K-Ca در رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت و در دو قدرت یونی

قدرت یونی ۰/۳ مولار به ۰/۴۷ در قدرت یونی ۰/۰۰۲ مولار کاهش یافته که گویای افزایش ناهمگنی بر اثر کاهش قدرت یونی می‌باشد.

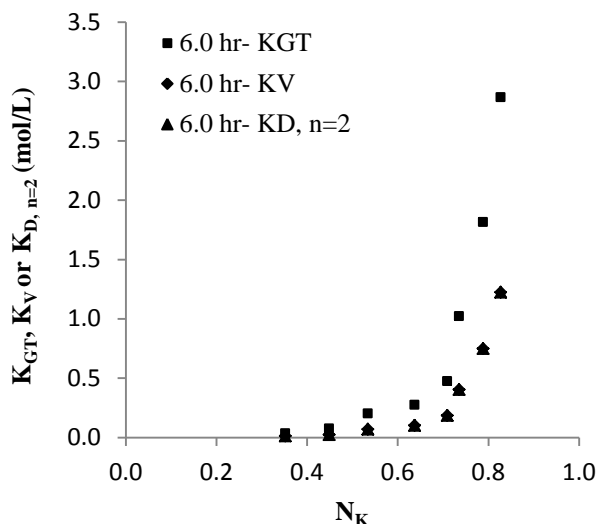
جدول ۳ پارامترهای مدل را برای تبادل K-Ca در قدرت یونی ۰/۰۰۲ مولار نشان می‌دهد. مقایسه این جدول با جدول ۲ نشان می‌دهد که میانگین β برای این دو رس از ۰/۵۶۵ در

جدول ۳. پارامترهای مربوط به معادله رزماند-کرنفلد در قدرت یونی

۰/۰۰۲ مولار			
مدت زمان تخلیه (ساعت)	K_{RK}	β	R^2
۶/۰	۰/۱۹۶۲	۰/۴۹	۰/۹۹۵***
۱۵/۰	۰/۲۹۰۱	۰/۴۵	۰/۹۹۲***

*** در سطح ۰/۱ درصد معنادار است.

مشابه می‌باشد. این شکل نشان می‌دهد که تغییرات K_{GT} نسبت به دو ضریب دیگر بیشتر می‌باشد. متذکر می‌گردد که در $n=2$ ، K_D برابر K_V می‌گردد.



شکل ۷ مقایسه تغییرات K_{GT} ، $K_{D, n=2}$ و K_V برای رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت

شکل‌های ۸ و ۹ نشان می‌دهد که با افزایش n یا تعداد مکان‌های مجاور مکان مفروض، از ۲ به ۶ تغییر چندانی در کمیت و ثبات K_D ایجاد نمی‌گردد. می‌توان نشان داد که هنگامی که n به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، $K_D=1/2 K_{GT}$ می‌گردد و در n های کم، K_D به K_V نزدیک گردیده و در $K_{D, n=2}=K_V$ می‌گردد.

تغییر K_{GT} و یا K_D با N_K یا N_{Ca} ، گویای آن است که حاصل مفروضات اعمال شده در مدل‌های گینز-توماس و دیویس منجر به یک ثابت تعادل ترمودینامیکی نمی‌گردد.

ضریب انتخاب‌گری محلول مرتب (Regular Solution)

برای سیستم تبادل دوگانه K-Ca، پیروی از مدل محلول مرتب با رسم $\ln K_V$ نسبت به $[N_{Ca}(N_{Ca}+2)-1]$ و برازش یک خط بر داده‌ها مورد آزمون واقع می‌گردد. شکل ۱۰ برازش یک خط مستقیم بر داده‌های مختلف را نشان می‌دهد. جدول ۴ ضرایب تعیین برای خطوط مختلف را نشان می‌دهد که گویای آن است که رابطه خطی معناداری با R^2 بالا بین دو پارامتر فوق‌الذکر وجود دارد که نشان دهنده برازش خوب مدل محلول مرتب بر داده‌ها می‌باشد. در جدول ۴ همچنین مقادیر K_{RS} و Q ارائه گردیده است. اگر روابط $\ln f_K = QN_{Ca}^2$ و $\ln f_{Ca} = QN_K^2$ صادق باشد، K_{RS} تخمینی از ثابت تعادل واقعی بوده و گویای آن است که K^+ نسبت به Ca^{2+} توسط رس‌ها ترجیح داده می‌شود.

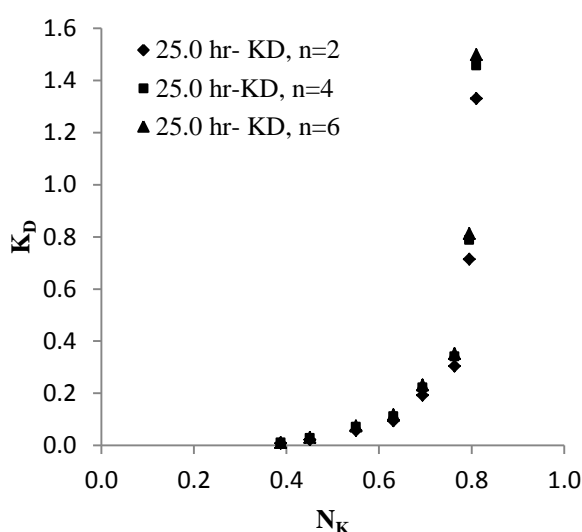
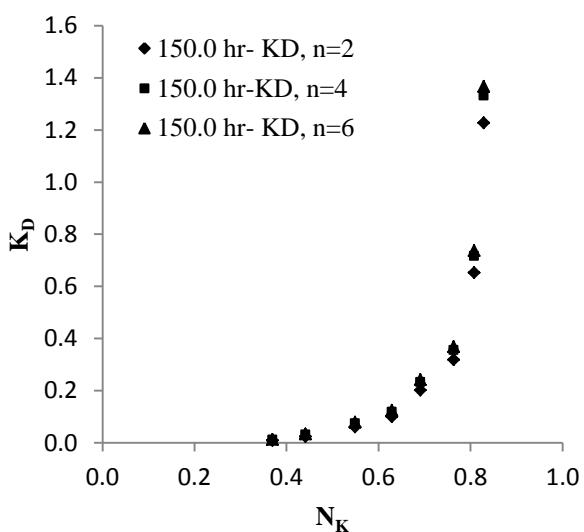
علت احتمالی این مسئله آن است که در قدرت یونی ۰/۰۰۲ مولار در هر نسبت K/Ca ، مقدار مول پتاسیم موجود در محلول تعادلی به مراتب کمتر از قدرت یونی ۰/۳ مولار بوده و در نتیجه پوشش سطح توسط پتاسیم کم بوده و عمده پتاسیم در مکان‌هایی جذب می‌گردد که از لحاظ انرژی تفاوت زیادی با سایر مکان‌ها که عمدتاً با کلسیم اشباع شده‌اند، دارند. اما در قدرت یونی بالاتر که مقدار مول پتاسیم در محلول تعادلی بیشتر است، به نسبت مکان‌های بیشتری توسط پتاسیم اشغال و از سهم مکان‌های پر انرژی در جذب پتاسیم کاسته می‌گردد.

جدول ۳ همچنین نشان می‌دهد که با افزایش تخلیه پتاسیم از رس K_{RK} زیاد می‌گردد، به عبارت دیگر ترجیح پتاسیم کاهش می‌یابد. کاهش ترجیح پتاسیم ممکن است به سبب کاهش درصد مکان‌های پرانرژی در رس بیشتر تخلیه شده باشد.

اگر رس را به‌جای آنکه به عنوان یک فاز در نظر بگیریم به‌عنوان سیستمی متشکل از فازهای متعدد در نظر بگیریم (مثلاً جزئی از رس را که در بردارنده مکان‌های پر انرژی می‌باشد به‌عنوان یک فاز و جزء دیگر را که در بر دارنده مکان‌های کم انرژی می‌باشد به‌عنوان فاز دیگر و ...) و هر فاز مستقلاً با فاز محلول به تعادل برسد، برای هر یک از این فازها می‌توان یک ثابت تعادل در نظر گرفت که ممکن است با هم تفاوت قابل ملاحظه‌ای داشته باشند. در این صورت می‌توان تصور کرد که K_{RK} به‌واقع نوعی میانگین این ثابت‌های تعادل بوده (و یا میانگین K_{RK} های متفاوت باشد) در این صورت می‌توان تصور کرد که با تغییر قدرت یونی یا تغییر پوشش سطح با K^+ ، K_{RK} نیز تغییر نماید.

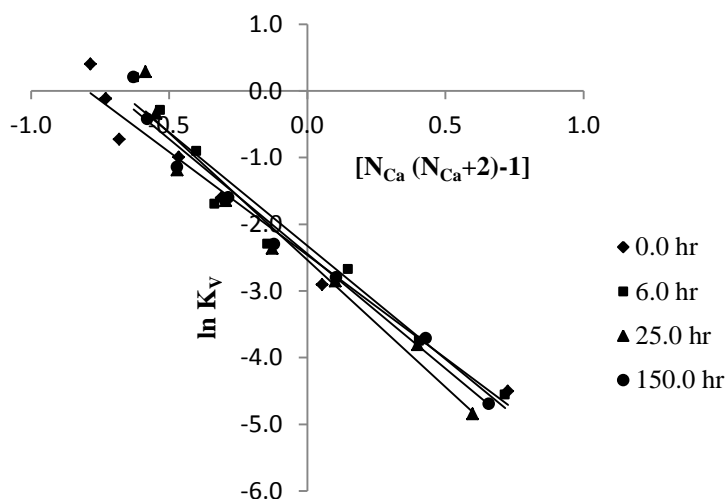
ضرایب انتخاب‌گری گینز-توماس (K_{GT}) و دیویس (K_D)

جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش E_K ، K_{GT} و K_D در قدرت یونی ۰/۳ مولار برای همه رس‌ها افزایش می‌یابد. برای تبادل K-Ca، در صورت یکسان بودن واحد غلظت‌های Ca و K (مول در لیتر)، می‌توان تغییرات K_{GT} ، $K_{D, n=2}$ و K_V را نسبت به N_K مقایسه نمود. شکل ۷ نشان دهنده این تغییرات برای رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت می‌باشد. برای سایر رس‌ها نیز نتایج



شکل ۹. مقایسه تغییرات K_D در n های مختلف در رس تخلیه شده به مدت ۱۵۰ ساعت

شکل ۸. مقایسه تغییرات K_D در n های مختلف در رس تخلیه شده به مدت ۲۵ ساعت



شکل ۱۰. برازش یک خط مستقیم بر داده‌های رس‌های مختلف

جدول ۴. مقادیر K_{RS} ، Q و R^2 برای رس‌های مختلف

R^2	Q	K_{RS}	مدت زمان تخلیه (ساعت)
۰/۹۷۲***	-۳/۰۹۰۷	۰/۰۸۵۴	۰/۰
۰/۹۶۱***	-۳/۴۰۱۵	۰/۰۹۸۱	۶/۰
۰/۹۶۳***	-۳/۸۱۰۰	۰/۰۷۹۳	۲۵/۰
۰/۹۷۵***	-۳/۴۴۰۵	۰/۰۸۷۰	۱۵۰/۰

*** - در سطح ۰/۱ درصد معنادار است.

۱- تعیین عبارتی که $\ln K_V$ را به عنوان تابعی از E_{Ca} ارائه دهد. این عبارت می‌تواند به فرم زیر باشد (Essington, 2004):

$$\ln K_V = b + mE_{Ca} + nE_{Ca}^2 + pE_{Ca}^3$$

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که بین E_{Ca} و $\ln K_V$ رابطه خطی معناداری ($r^2=۰/۹۸۱$) وجود دارد.

ثابت تعادل (K_{ex}) و ΔG° واکنش تبادل K-Ca

برای واکنش تبدیلی ۱ می‌توان نشان داد که $\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln K_V dE_{Ca}$ می‌باشد (Essington, 2004; Sposito, 2008). مقدار این انتگرال را می‌توان به دو طریقه محاسبه نمود:

$$\text{Area} = 1/2(\ln K_{V2} + \ln K_{V1}) \times (E_{Ca2} - E_{Ca1})$$

سطح زیر منحنی فوق که به این طریقه محاسبه گردیده برابر با $-1/785$ می‌باشد. این مقدار برابر با $\ln K_{ex}$ بوده و در نتیجه $K_{ex} = 0/168$ می‌باشد که با K_{ex} به دست آمده از طریقه اول به خوبی مطابقت دارد.

پس از به دست آوردن K_{ex} برای واکنش، می‌توان تغییر انرژی آزاد واکنش در شرایط استاندارد ($T = 298/15 \text{ K}$ و MPa و $P = 0/101$) را از رابطه زیر به دست آورد:

$$\Delta G_{ex}^{\circ} = -5.708 \log K_{ex}$$

همچنین ضرایب فعالیت K^+ و Ca^{2+} در فاز تبدالی را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد (Essington, 2004):

$$\ln f_K = \frac{m}{4} E_{Ca}^2 \quad \text{و} \quad \ln f_{Ca} = \frac{m}{2} E_K^2$$

جدول ۵ مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}° را برای رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت نشان می‌دهد.

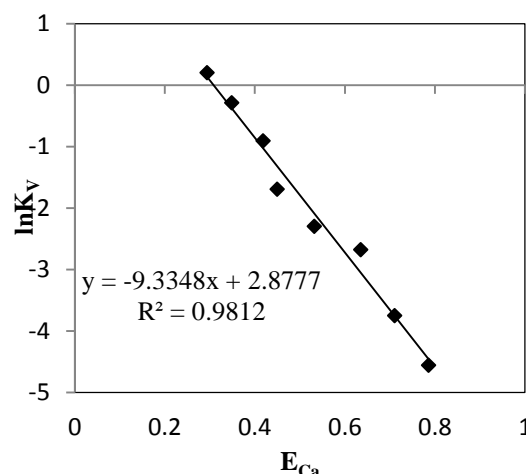
جدول ۵. مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}° محاسبه شده به دو روش ۱ و ۲ برای رس‌های مختلف

ΔG_{ex2}° (kJ/mol)	K_{ex2} (mol/L)	ΔG_{ex1}° (kJ/mol)	K_{ex1} (mol/L)	مدت زمان تخلیه (ساعت)
۵/۲۸۷	۰/۱۱۸	۵/۲۹۷	۰/۱۱۸	۰/۰
۴/۴۲۵	۰/۱۶۸	۴/۴۳۷	۰/۱۶۷	۶/۰
۴/۷۰۱	۰/۱۵۰	۴/۷۵۶	۰/۱۴۷	۲۵/۰
۴/۷۳۶	۰/۱۴۸	۴/۷۵۶	۰/۱۴۷	۱۵۰/۰

این جدول نشان می‌دهد که برای همه رس‌ها K_{ex} کوچک‌تر از ۱ بوده و ΔG_{ex}° مثبت می‌باشد که گویای آن است که رس‌ها K^+ را به Ca^{2+} ترجیح داده، به عبارت درست‌تر مجموعه محصولات واکنش تبدالی یعنی $\text{CaX}_2(\text{ex}) + 2\text{K}^+(\text{aq})$ ناپایدارتر از مجموعه واکنشگرها یعنی $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{KX}(\text{ex})$ می‌باشد.

آنالیز واریانس داده‌ها نشان می‌دهد که تفاوت معناداری (در سطح ۵ درصد) میان K_{ex} رس‌های تخلیه شده به درجات متفاوت وجود ندارد، به عبارت دیگر درجه تخلیه پتاسیم بر ویژگی‌های انتخاب‌گری رس تأثیری نداشته است. این نتایج گویای آن است که در خاک‌های دارای رس ایلایت و تدریجاً تخلیه شده از پتاسیم، ویژگی‌های انتخاب‌گری رس متعاقب مصرف کود پتاسیم چندان تغییر نخواهد نمود.

جدول ۶ مقادیر f_K و f_{Ca} یون‌ها 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. شکل ۱۳ تغییرات f_K و f_{Ca} را نسبت به N_{Ca} برای



شکل ۱۱. رابطه خطی بین $\ln K_v$ و E_{Ca} برای رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت

این رابطه خطی نشان می‌دهد که عبارت کوتاه شده رابطه (۳) به شکل $\ln K_v = b + mE_{Ca}$ برای بیان این رابطه به حد کافی رضایت‌بخش می‌باشد، لذا:

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 (b + mE_{Ca}) dE_{Ca}$$

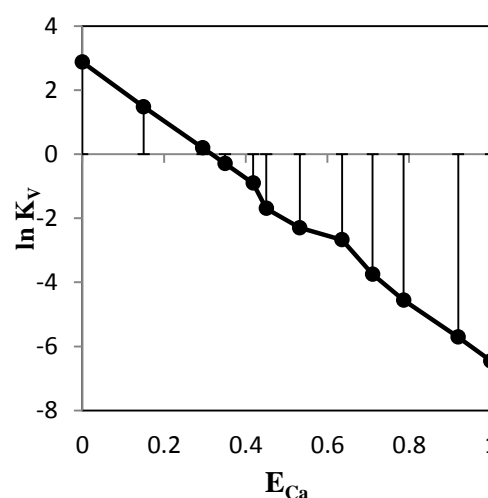
با حل این انتگرال رابطه زیر حاصل می‌گردد:

$$\ln K_{ex} = \left[bE_{Ca} + \frac{m}{2} E_{Ca}^2 \right]_0^1 = b + \frac{m}{2}$$

با استفاده از معادله خط شکل ۱۱، مقدار $b = 2/88$ و $m = -9/33$ بوده و $\ln K_{ex} = -1/785$ و $K_{ex} = 0/167$ می‌گردد.

مقدار انتگرال فوق برابر با سطح زیر منحنی شکل ۱۲

می‌باشد.



شکل ۱۲. تغییرات $\ln K_v$ نسبت به E_{Ca} برای رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت

مساحت هر یک از دوزنقه‌های شکل از فرمول زیر به

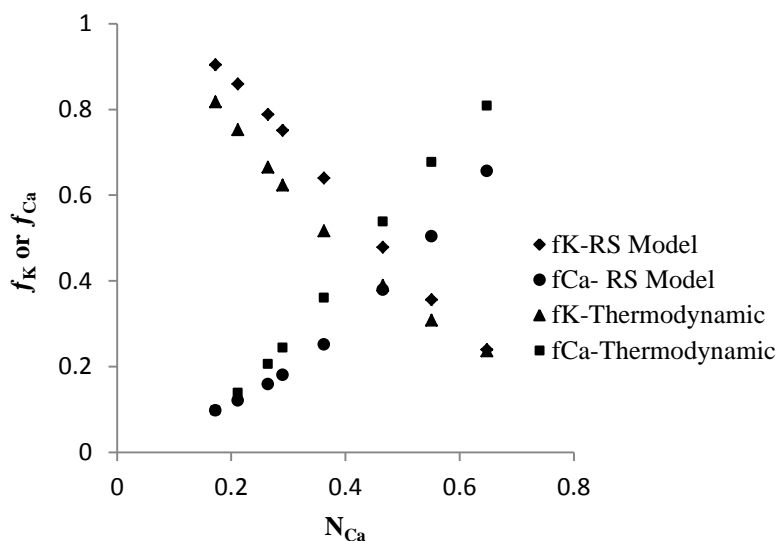
دست می‌آید:

در جدول ۶ همچنین K_{ex} و ΔG_{ex}° محاسبه شده با استفاده از f_{Ca} و f_K در هر E_{Ca} یا E_K ارائه شده است. جدول نشان می‌دهد که تغییرات K_{ex} و یا ΔG_{ex}° با E_K چندان زیاد نیست و K_{ex} کمابیش ثابت می‌باشد. شکل ۱۴ تغییرات K_{ex} را در مقایسه با K_V نسبت به تغییر N_K نشان می‌دهد، که گویای آن است که K_{ex} در مقایسه با K_V در حکم یک ثابت می‌باشد.

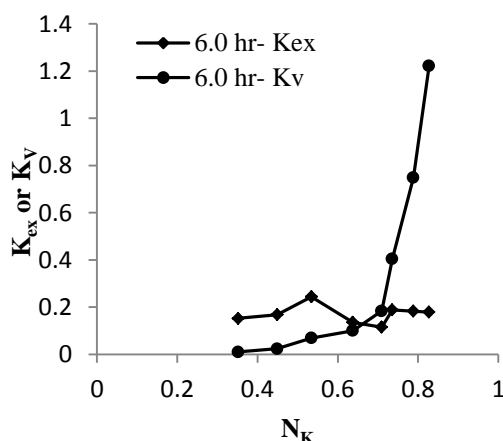
ضرایب فعالیت محاسبه شده به روش فوق و نیز بر اساس مدل محلول مرتب نشان می‌دهد. شکل ۱۳ نشان می‌دهد که جهت تغییرات ضرایب فعالیت در هر دو روش یکسان بوده ولی با استفاده از مدل محلول مرتب مقدار f_K بیشتر (و f_{Ca} کمتر) از f_K محاسبه شده از روش ترمودینامیکی می‌باشد. این تفاوت‌ها گویای آن است که فرض‌های $\ln f_{Ca} = QN_K^2$ و $\ln f_K = QN_{Ca}^2$ در مدل محلول مرتب نمی‌تواند درست باشد.

جدول ۶. ضرایب فعالیت یون‌ها در فاز تبدالی و کمیت‌های ترمودینامیکی واکنش تبادل K-Ca برای رس‌های مختلف

رس تخلیه نشده					
ΔG_{ex}° (kJ/mol)	K_{ex} (mol/L)	f_{Ca}	f_K	E_{Ca}	E_K
۵/۶۹۲	۰/۱۰۱	۰/۸۴۳	۰/۳۰۵	۰/۷۸۹	۰/۲۱۱
۵/۲۲۴	۰/۱۲۲	۰/۵۵۱	۰/۴۹۷	۰/۶۰۵	۰/۳۹۵
۴/۷۱۶	۰/۱۴۹	۰/۳۳۰	۰/۶۶۶	۰/۴۶۱	۰/۵۳۹
۴/۶۳۲	۰/۱۵۴	۰/۲۳۷	۰/۷۵۲	۰/۳۸۶	۰/۶۱۴
۶/۳۷۵	۰/۰۷۶	۰/۱۲۳	۰/۸۸۰	۰/۲۵۹	۰/۷۴۱
۵/۴۷۶	۰/۱۱۰	۰/۱۰۱	۰/۹۰۷	۰/۲۲۶	۰/۷۷۴
۴/۹۶۶	۰/۱۳۵	۰/۰۷۹	۰/۹۳۶	۰/۱۸۶	۰/۸۱۴
۵/۲۹۷	۰/۱۲۱				میانگین
رس تخلیه شده برای مدت زمان ۶ ساعت					
ΔG_{ex}° (kJ/mol)	K_{ex} (mol/L)	f_{Ca}	f_K	E_{Ca}	E_K
۴/۶۶۷	۰/۱۵۲	۰/۸۰۸	۰/۲۳۶	۰/۷۸۷	۰/۲۱۴
۴/۴۱۸	۰/۱۶۸	۰/۶۷۷	۰/۳۰۸	۰/۷۱۱	۰/۲۸۹
۳/۴۹۵	۰/۲۴۴	۰/۵۳۸	۰/۳۸۹	۰/۶۳۶	۰/۳۶۴
۴/۹۵۲	۰/۱۳۶	۰/۳۶۰	۰/۵۱۶	۰/۵۳۲	۰/۴۶۸
۵/۳۵۳	۰/۱۱۵	۰/۲۴۴	۰/۶۲۳	۰/۴۵۰	۰/۵۵۰
۴/۱۳۹	۰/۱۸۸	۰/۲۰۶	۰/۶۶۵	۰/۴۱۸	۰/۵۸۲
۴/۲۰۶	۰/۱۸۳	۰/۱۳۹	۰/۷۵۲	۰/۳۵۰	۰/۶۵۱
۴/۲۶۳	۰/۱۷۹	۰/۰۹۸	۰/۸۱۷	۰/۲۹۴	۰/۷۰۶
۴/۴۳۷	۰/۱۷۱				میانگین
رس تخلیه شده برای مدت زمان ۲۵ ساعت					
ΔG_{ex}° (kJ/mol)	K_{ex} (mol/L)	f_{Ca}	f_K	E_{Ca}	E_K
۵/۴۸۱	۰/۱۱۰	۰/۷۴۶	۰/۲۳۱	۰/۷۶۰	۰/۲۴۱
۴/۱۸۷	۰/۱۸۵	۰/۶۵۰	۰/۲۷۹	۰/۷۰۹	۰/۲۹۱
۴/۰۴۲	۰/۱۹۶	۰/۴۸۱	۰/۳۷۷	۰/۶۲۰	۰/۳۸۰
۴/۸۷۵	۰/۱۴۰	۰/۳۴۰	۰/۴۷۸	۰/۵۳۹	۰/۴۶۱
۴/۸۶۹	۰/۱۴۰	۰/۲۳۹	۰/۵۷۲	۰/۴۶۹	۰/۵۳۱
۵/۸۹۶	۰/۰۹۳	۰/۱۴۵	۰/۶۸۹	۰/۳۸۳	۰/۶۱۷
۴/۸۴۸	۰/۱۴۱	۰/۱۱۰	۰/۷۴۵	۰/۳۴۱	۰/۶۶۰
۳/۸۵۲	۰/۲۱۱	۰/۰۹۵	۰/۷۷۲	۰/۳۱۹	۰/۶۸۱
۴/۷۵۶	۰/۱۵۲				میانگین
رس تخلیه شده برای مدت زمان ۱۵۰ ساعت					
ΔG_{ex}° (kJ/mol)	K_{ex} (mol/L)	f_{Ca}	f_K	E_{Ca}	E_K
۵/۴۵۶	۰/۱۱۱	۰/۷۹۱	۰/۲۵۵	۰/۷۷۳	۰/۲۲۷
۴/۲۸۴	۰/۱۷۸	۰/۶۹۴	۰/۳۰۹	۰/۷۱۷	۰/۲۸۳
۴/۱۸۸	۰/۱۸۵	۰/۵۲۰	۰/۴۱۴	۰/۶۲۲	۰/۳۷۸
۴/۷۷۱	۰/۱۴۶	۰/۳۸۳	۰/۵۱۲	۰/۵۴۲	۰/۴۵۹
۴/۵۹۳	۰/۱۵۷	۰/۲۸۱	۰/۶۰۰	۰/۴۷۳	۰/۵۲۸
۵/۴۸۷	۰/۱۰۹	۰/۱۷۶	۰/۷۱۵	۰/۳۸۳	۰/۶۱۷
۵/۰۷۰	۰/۱۲۹	۰/۱۲۳	۰/۷۸۸	۰/۳۲۳	۰/۶۷۷
۴/۱۹۷	۰/۱۸۴	۰/۱۰۱	۰/۸۲۳	۰/۲۹۲	۰/۷۰۸
۴/۷۵۶	۰/۱۵۰				میانگین



شکل ۱۳. مقایسه ضرایب فعالیت در فاز تبادلی بر اساس مدل محلول مرتب و روش ترمودینامیکی برای رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت



شکل ۱۴. تغییر K_{ex} و K_v نسبت به N_K برای رس تخلیه شده به مدت ۶ ساعت

متفاوت فروریزش می‌نماید، به عبارت دیگر در پروسه تبادل K^+ با Ca^{2+} انتقال فازی (phase transition) صورت می‌گیرد. این فروریزش لایه‌ای در قدرت یونی ۰/۰۰۲ مولار کمتر از قدرت یونی ۰/۳ مولار بوده و در نتیجه انتخاب‌گری پتاسیم توسط تبادل گر کاهش می‌یابد. تغییر K_{ex} و ΔG_{ex}° با تغییر قدرت یونی محلول توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است (Jensen and Babcock, 1973; Jardine and Sparks, 1984; Smith, 2000).

جدول ۷- مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}° را برای دو رس تخلیه شده در دو قدرت یونی ۰/۳ و ۰/۰۰۲ مولار نشان می‌دهد. جدول ۷ نشان می‌دهد که با کاهش قدرت یونی K_{ex} برای هر دو رس افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر تمایل برای جذب K^+ نسبت به Ca^{2+} کاهش می‌یابد. کاهش ΔG_{ex}° با کاهش قدرت یونی نیز موعود آن است. اگر تبادل گر متشکل از یک فاز جامد بوده و در پروسه تبادل تغییر نیابد، تغییر قدرت یونی محلول نباید بر K_{ex} و ΔG_{ex}° تأثیر بگذارد. در این بررسی رس ایلاتی تخلیه شده در تماس با محلول حاوی پتاسیم بسته به غلظت پتاسیم به درجات

جدول ۷- مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}° در دو رس تخلیه شده در دو قدرت یونی ۰/۳ و ۰/۰۰۲ مولار

ΔG_{ex1}° (kJ/mol)	K_{ex1} (mol/L)	ΔG_{ex1}° (kJ/mol)	K_{ex1} (mol/L)	مدت زمان تخلیه (ساعت)
I=۰/۰۰۲ M		I=۰/۳ M		
۱/۴۸۱	۰/۵۵۰	۴/۴۳۷	۰/۱۶۷	۶/۰
۰/۱۴۵	۰/۹۴۳	۴/۷۵۶	۰/۱۴۷	۱۵۰/۰

متفاوت وجود ندارد، به عبارت دیگر درجه تخلیه پتاسیم بر ویژگی‌های انتخاب‌گری رس تأثیری نداشته است. این نتایج گویای آن است که در خاک‌های دارای رس ایلیت که تدریجاً از پتاسیم تخلیه شده‌اند، ویژگی‌های انتخاب‌گری رس متعاقب مصرف کود پتاسیم چندان تغییر نخواهد نمود. با کاهش قدرت یونی K_{ex} افزایش و ΔG_{ex}° کاهش یافت. به عبارت دیگر تمایل برای جذب K^{+} نسبت به Ca^{2+} کاهش یافت. رس تخلیه شده ایلیت (میکا) بسته به غلظت پتاسیم به درجات متفاوت فروریزش می‌نماید، به عبارت دیگر در تبادل K^{+} با Ca^{2+} انتقال فازی صورت می‌گیرد. این فروریزش لایه‌ای در قدرت یونی $0.02/0.3$ مولار کمتر از قدرت یونی $0.3/0.3$ مولار بوده و در نتیجه انتخاب‌گری پتاسیم توسط تبادل گر کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که هیچ یک از ضرایب انتخاب‌گری مورد بررسی ثابت نبوده و با افزایش E_K (یا کاهش E_{Ca}) و تغییر قدرت یونی محلول تعادلی تغییر می‌یابند که این امر نشان می‌دهد هیچ یک از این ضرایب، ثابت تعادل واقعی تبادل K-Ca نمی‌باشند و استفاده از آن‌ها برای تعیین ترکیب فاز تبدالی در بهترین شرایط تنها در دامنه محدودی میسر می‌باشد. K_{ex} در تمامی رس‌ها کوچک‌تر از ۱ و ΔG_{ex}° مثبت بود که نشان دهنده آن است که مجموعه محصولات واکنش تبدالی یعنی $CaX_2(ex) + 2K^{+}(aq)$ ناپایدارتر از مجموعه واکنشگرها یعنی $Ca^{2+}(aq) + 2KX(ex)$ می‌باشند. آنالیز واریانس داده‌ها نشان داد که تفاوت معناداری (در سطح ۵ درصد) میان K_{ex} رس‌های تخلیه شده به درجات

REFERENCES

- Agbenin, J. O. and Yakubu, S. (2006). Potassium-calcium and potassium-magnesium exchange equilibria in an acid savanna soil from northern Nigeria. *Geoderma*, 136, 542-554.
- Appel, C., Rhue, D., Ma, L. and Reve, B. (2002). Heat of K/Ca and K/Pb exchange in two tropical soils as measured by flow calorimetry. *Soil Science*, 167, 773-781.
- Bernas, B. (1968). A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic f. *Analytical Chemistry*, 40, 1682-1687.
- 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.
- Carson, D. C. and Dixon, J. B. (1972). Potassium selectivity in certain montmorillonite soil clays. *Soil Science Society American Proceedings*, 36, 838-843.
- Chung, J. B., Zasoski, R.G. and Bureau, R.G. (1994). Aluminum-potassium and aluminum-calcium exchange equilibria in bulk and rhizosphere. *Soil Science Society of American Journal*, 58, 1376-1382.
- Deist, J. and Talibudeen, O. (1967). Thermodynamics of K-Ca exchange in soils. *Journal of Soil Science*, 18, 138-148.
- 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. (1983). Thermodynamics of potassium exchange in soils and clay minerals. *Advances in Agronomy*, 36, 215-264.
- Goulding, K. W. T. 1981. Potassium retention and release in Rothamsted and Saxmundhum soils. *Journal of Science Food and Agriculture*, 32, 667-670.
- Goulding, K. W. T. and Talibudeen, O. (1979). Potassium reserves in a sandy clay soil from the Saxmundhum experiment: Kinetics and equilibrium thermodynamics. *Journal of Soil Science*, 30, 291-302.
- 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.
- Hutcheon, A. T. (1966). Thermodynamics of cation exchange on clay: Ca-K montmorillonite. *Journal of Soil Science*, 17, 339-355.
- Jardine, P. M. and Sparks, D.L. (1984). 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.
- Jensen, H.E., K.L., Babcock. 1973. Cation exchange equilibria on a Yolo loam soil. *Hilgardia*, 41, 475-487.
- Laird, D. A. and Shang, C. (1997). Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 45(5), 681-689.
- 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.

- Moujahid, Y. and Bouabid, R. (2014). Potassium-Calcium exchange in clays of selected Moroccan vertisols. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (5), 1541-1550.
- Ogwada, R. A. and Sparks, D. L. (1986). Use of mole or equivalent fractions in determining thermodynamic parameters for potassium exchange in soils. *Soil Science*, 141 (4), 268-273.
- 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.
- Smith, S. A. (2000). Potassium dynamics and exchange equilibria in loess-derived soils. Ph.D. dissertation, The University of Tennessee, Knoxville.
- 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.
- Talibudeen, O. (1971). The fertility status of soil potassium related to K-Ca exchange isotherms. *Proceedings of the International Symposium on Soil Fertility Evaluation*, New Dehli, India, I, pp. 98-103.
- Talibudeen, O. (1972). Exchange of potassium in soils in relation to other cations. Potassium in the Soil. *Proceedings of the 9th Colloquium of the International Potash Institute*, Landshut, Germany. pp. 97-112.
- Udo, E. J. (1978). Thermodynamics of potassium-calcium and magnesium-calcium exchange reactions on a kaolinitic soil clay. *Soil Science Society of American Journal*, 42, 556-560.