

The Effect of Organic Matter on Potassium-Calcium Cation Exchange Selectivity in a Calcareous Soil

NARJES BABAEI KASMAEI¹, MARYAM KHALILI RAD^{1*}, MAHMOOD FAZELI SANGANI¹

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Guilan, Rasht, Iran.

(Received: June. 7, 2021- Revised: July. 26, 2021- Accepted: Aug. 22, 2021)

ABSTRACT

Organic matter is one of the most important factors affecting soil properties, and understanding its effect on potassium and calcium selectivity can help the management of these two essential nutrients. This study examined the effect of organic matter on potassium and calcium selectivity in a binary exchange system in soil with dominant illite mineralogy. Organic matter was added to soil at a rate of 2%, and then the soil was incubated for ten months. The experiment was performed at an ionic strength of 0.1 M using solutions with a different equivalent fractions of potassium (\tilde{E}_K) and calcium (\tilde{E}_{Ca}) between 0 and 1. Then Vanselow (K_V), Gapon (K_G) and Davis (K_D , $n = 2, 4, 6$) selectivity coefficients and thermodynamic parameters including exchange equilibrium constant (K_{ex}) and free energy changes of the exchange reaction (ΔG°_{ex}) were calculated using exchange data with and without considering the effect of calcium carbonate dissolution on exchangeable calcium values. Comparison of K-Ca exchange isotherms with non-preference isotherm (NP) showed that potassium was preferred over calcium up to $\tilde{E}_K \approx 0.8$, before and after adding organic matter, however at higher \tilde{E}_K , calcium was preferentially selected. All selectivity coefficients increased with increasing equivalent fraction of potassium in the exchange phase (E_K), which indicates that these selectivity coefficients are not true equilibrium constants. Moreover, K_{ex} was less than 1, and ΔG°_{ex} was positive, indicating a preference for potassium over calcium by soil. Also, after the addition of organic matter K_{ex} increased, and ΔG°_{ex} decreased, indicating a decrease in soil preference for potassium. In addition, results showed that considering the effect of calcium carbonate dissolution on exchangeable calcium value has a significant impact on selectivity coefficients and thermodynamic parameters of exchange in calcareous soil. This highlights the need to pay attention to the dissolution of calcium-containing minerals in the soil during exchange studies.

Keyword: Illite, Organic Matter, Selectivity Coefficients, Thermodynamic Equilibrium Constant.

تأثیر افزودن ماده آلی بر انتخابگری تبادل کاتیونی پتاسیم-کلسیم در خاک آهکی

نرجس بابائی کسمائی^۱، مریم خلیلی راد^{۱*}، محمود فاضلی سنگانی^۱

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.
(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۳/۱۷ - تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۵/۴ - تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۵/۳۱)

چکیده

ماده آلی از مهم‌ترین عوامل موثر بر ویژگی‌های خاک بوده و درک تاثیر آن بر انتخاب‌گری کاتیون‌های پتاسیم و کلسیم می‌تواند به مدیریت این دو عنصر ضروری کمک نماید. در این پژوهش تاثیر افزودن ماده آلی بر انتخاب‌گری کاتیون‌های پتاسیم و کلسیم در خاک با کانی‌شناسی غالب ایلات در سیستم تبدالی دوتایی بررسی شد. کود دامی به میزان ۲ درصد به خاک افزوده و سپس خاک برای مدت ۱۰ ماه در آزمایشگاه نگهداری شد. آزمایش در قدرت یونی ۰/۱ مولار و با استفاده از محلول‌هایی با اجزای هم ارز پتاسیم (\bar{E}_K) و کلسیم (\bar{E}_{Ca}) بین ۰ و ۱ انجام شد. سپس ضرایب انتخابگری و نسبو (K_v)، گاپون (K_G) و دیویس ($K_{D, n=2, 4, 6}$) و پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از داده‌های تبدالی در دو حالت با و بدون در نظر گرفتن اثر انحلال کربنات کلسیم بر مقدار کلسیم تبدالی محاسبه شدند. مقایسه همدماهای تبدالی $K-Ca$ با همدمای عدم ترجیح (NP) نشان داد که در خاک اولیه و تیمار شده تا $\bar{E}_K \approx 0/8$ ، پتاسیم به کلسیم و سپس در \bar{E}_K ‌های بالاتر کلسیم به پتاسیم ترجیح داده می‌شود. با افزایش جزء هم‌ارز پتاسیم در فاز تبدالی (E_K) تمامی ضرایب انتخابگری افزایش یافت که نشان دهنده این است که این ضرایب ثابت‌های تعادلی واقعی واکنش نیستند. ثابت تعادل (K_{ex}) کوچک‌تر از ۱ و تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش (ΔG°_{ex}) مثبت بود که نشان‌دهنده ترجیح خاک برای پتاسیم نسبت به کلسیم بود. همچنین، پس از افزودن ماده آلی، K_{ex} افزایش و ΔG°_{ex} کاهش یافت که گویای کاهش ترجیح خاک برای پتاسیم پس از افزودن ماده آلی است. علاوه بر این، نتایج این پژوهش نشان داد که اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم بر مقدار کلسیم تبدالی در خاک‌های آهکی اثر قابل توجهی بر ضرایب انتخابگری و پارامترهای ترمودینامیکی تبادل دارد که این امر لزوم توجه به انحلال کانی‌های کلسیم‌دار خاک را در حین مطالعات تبدالی آشکار می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: ایلات، ثابت تعادل ترمودینامیکی، ضرایب انتخابگری، ماده آلی.

مقدمه

(2008). کاتیون‌هایی که در واکنش‌های تبدالی شرکت می‌نمایند به صورت هیدراته باقی مانده و کمپلکس‌های سطحی برون کره را تشکیل داده یا در ازدحام یون پخش شده در حد فاصل محلول-جامد قرار می‌گیرند (Essington, 2004). تفاوت در انتخابگری کاتیون‌ها توسط خاک عمدتاً از تفاوت پایداری کمپلکس‌های سطح-کاتیون ناشی می‌شود که به پتانسیل یونی (نسبت ظرفیت به شعاع یون) و نیز نرمی اسید لوئیس کاتیون‌های تبدالی مرتبط است (Sposito, 2008). در واقع ویژگی‌های کاتیون مانند ظرفیت، شعاع و انرژی نسبی هیدراسیون، جذب ترجیحی کاتیون‌ها توسط خاک را تعیین می‌نمایند (Chung et al., 1994). علاوه بر این، کانی‌شناسی جز رس خاک نیز می‌تواند بر انتخابگری کاتیون‌ها توسط خاک موثر باشد (Goulding and Talibudeen, 1980; Goulding, 1983).

آزمایش‌های تبدالی دوتایی، روشی ساده برای تعیین

تبادل یونی به ویژه تبادل کاتیون‌ها نقش مهمی در تعیین شوری، سدیمی شدن، قلیائیت، اسیدیته و حاصلخیزی خاک‌ها ایفا می‌کند (Visconti et al, 2012). این پدیده علاوه بر نقشی که در تعیین ویژگی‌های خاک در کشاورزی دارد، در صنعت، تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، مدیریت محیط‌زیست و فناوری نانو نیز دارای کاربردهای ویژه بوده و به دلیل اهمیت آن در بسیاری از فرایندها در طبیعت، به عنوان دومین واکنش مهم پس از فتوسنتز در سطح کره زمین شناخته می‌شود (Meetei et al, 2020). تبادل یونی یک فرایند جذب سطحی بوده و مانند سایر فرایندهای جذب سطحی مستلزم جایگزینی یک ماده جذب شده از سطح خاک، توسط یک ماده جذب شونده است. این پدیده به واسطه ماهیت فعل و انفعالات بین گروه‌های عامل سطحی و یون جذب سطحی شده از سایر مکانیسم‌های جذب متمایز می‌گردد (Sposito, 2008).

خشک و نیمه‌خشک و انحلال این کانی‌ها در حین انجام مطالعات تبدالی می‌تواند با تأثیر بر مقدار کلسیم تبدالی نتایج حاصل از این گونه مطالعات را تحت تأثیر قرار دهد که این امر کمتر مورد توجه قرار گرفته است. این در حالی است که بررسی‌ها نشان داده است که در صورت نادیده گرفتن اثر هواپدگی و انحلال این کانی‌ها مقدار کلسیم تبدالی بین ۳۰ تا ۵۰ درصد در خاک‌های گچی و ۳ تا ۲۰ درصد در خاک‌های آهکی بیشتر از مقدار واقعی برآورد می‌گردد (Amrhein and Suarez, 1990).

تأثیر حذف ماده آلی بومی خاک توسط تیمارهای شیمیایی و نیز افزایش کودهای آلی بر تبادل پتاسیم-کلسیم نیز توسط محققین مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. جانستون و ادیسکات (Johnston and Addiscott, 1971) با مطالعه تأثیر کاربرد دراز مدت کود دامی بر ترجیح پتاسیم توسط خاک گزارش کردند که پارامترهای کمیت به شدت پتاسیم در خاک‌های تیمار شده با کود، تقریباً مشابه نمونه‌های خاک شاهد بود. با این حال، گالدینگ و تالیبودین (Goulding and Talibudeen, 1984) کاهش قابل ملاحظه‌ای را در ترجیح پتاسیم در نمونه‌های خاک تیمار شده با کود دامی مشاهده کردند. جاردین و اسپارکس (Jardine and Sparks, 1984) نیز ترجیح کمتر پتاسیم را در نمونه‌های خاک سطحی (با ماده آلی زیاد) نسبت به نمونه‌های خاک زیر سطحی (با ماده آلی کم) در یک پروفیل خاک گزارش کردند. در مقابل مهتا و همکاران (Mehta et al, 1983) بیان کردند که پس از حذف ماده آلی خاک توسط پراکسید هیدروژن، ترجیح برای پتاسیم توسط خاک به دلیل کاهش نسبت مکان‌های تبدالی داخلی به خارجی کاهش می‌یابد. پونیا و همکاران (Poonia et al, 1986) به منظور ارزیابی تأثیر سطوح مختلف کود دامی بر رفتار تبدالی پتاسیم-کلسیم در یک خاک آهکی، نمونه‌های خاک را با چهار سطح متفاوت کود دامی تیمار و پس از گذشت ۱۰ ماه مشاهده کردند که کاربرد کود دامی ترجیح پتاسیم را افزایش می‌دهد. در مطالعه دیگری، پونیا و نایدرباد (Poonia and Niederbudde, 1990) تأثیر ماده آلی را بر تبادل پتاسیم-کلسیم در ۵ نمونه خاک قبل و بعد از تیمار با پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که در ۴ نمونه از ۵ نمونه مورد بررسی، حذف ماده آلی باعث منفی‌تر شدن تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش (ΔG°_{ex}) شد که حاکی از افزایش ترجیح پتاسیم توسط نمونه‌های خاک بود. تبادل پتاسیم-کلسیم در خاک، جزء آلی ($250-53 \mu\text{m}$) و جزء رس ($<2 \mu\text{m}$) دو خاک آلفی‌سول و اولتی‌سول توسط کافی و پلیسییر (Cofie and Plysier, 2004)

ترجیح ترمودینامیکی یک کاتیون نسبت به کاتیون دیگر محسوب می‌شوند (DeSutter, 2006). با استفاده از داده‌های حاصل از این آزمایش‌ها، می‌توان مستقیماً ضرایب انتخابگری را محاسبه نمود (Tournassat et al, 2009). از جمله این ضرایب می‌توان به ضرایب انتخابگری کر، ونسلو، گاپون، گینز-توماس، دیویس، کریشتامورتی-اوراستریت، رزماند-کرنفلد و محلول مرتب اشاره کرد (Essington, 2004). ثبات این ضرایب در برخی از مطالعات به عنوان معیاری برای مقایسه بین این ضرایب و انتخاب ضریب انتخابگری مناسب برای کاربرد در مدل‌ها به کار رفته است، چرا که این ضرایب در ابتدا ثابت‌های تعادل تصور می‌شدند (Visconti et al, 2012). با این حال این ضرایب، ثابت نبوده و با تغییر ترکیب فاز محلول و تبادلگر تغییر می‌نمایند که این تغییرات از منابع مختلفی سرچشمه می‌گیرد. با این وجود می‌توان از این ضرایب برای تخمین ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{ex}) و ضرایب فعالیت یون‌ها در فاز تبدالی (f) که نمی‌توان مستقیماً آن‌ها را با استفاده از داده‌های تبدالی محاسبه نمود، استفاده کرد. حتی برخی از این ضرایب می‌توانند پارامترهای ترمودینامیکی تبادل را به خوبی پیش‌بینی نمایند. باند (Bond, 1995) گزارش کرد که تطابق خوبی بین مقادیر K_{ex} و f محاسبه‌شده با استفاده از روش‌های معمول ترمودینامیکی و پارامترهای معادله رزماند-کرنفلد^۱ وجود دارد. همچنین مطالعه سیستم‌های تبدالی دوتایی ($K-NH_4$ ، $K-Ca$ ، $Ca-Mg$ و $Ca-Na$) در خاک و اجزای آن نشان داده است که علاوه بر مدل رزماند-کرنفلد، مدل محلول مرتب^۲ نیز می‌تواند به خوبی K_{ex} را به‌ویژه در سیستم‌های همسان ظرفیت پیش‌بینی نماید (Khalili Rad and Towfighi, 2020).

در مناطق خشک و نیمه‌خشک، کلسیم کاتیون عمده‌ای است که مکان‌های تبدالی خاک را اشغال می‌نماید. هنگامی که پتاسیم به عنوان کود به خاک اضافه می‌شود، غلظت این دو عنصر در فاز محلول توسط فرایند تبادل پتاسیم-کلسیم کنترل می‌شود. در نتیجه، بررسی تبادل پتاسیم-کلسیم در درک پویایی پتاسیم در خاک و قابلیت دسترسی آن برای گیاه دارای اهمیت ویژه‌ای است. در مطالعات متعددی به بررسی تبادل پتاسیم-کلسیم پرداخته شده است. در بسیاری از این مطالعات ترجیح پتاسیم نسبت به کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم توسط خاک و اجزای آن نشان داده شده است (Feigenbaum et al, 1991; Agbenin and Yakubu 2006; Yakubu and Agbenin, 2010; Towfighi and Khalili Rad, 2017; Jalali et al, 2020). علاوه بر این، وجود آهک و گچ در خاک‌های مناطق

^۲ Regular Solution Model^۱ Rothmund-Kornfeld Equation

مواد و روش‌ها

تعیین ویژگی‌های اولیه خاک و کود دامی و تیمار خاک

در این مطالعه از یک خاک با کانی‌شناسی غالب ایلیت استفاده شد (Towfighi and Khalili Rad, 2017). نمونه‌برداری سطحی از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری خاکی واقع در کیلومتر ۵ جاده گنبد-اینچه برون به مختصات جغرافیائی "۱۹° ۸' ۳۷" شمالی و "۱۱۷° ۱۰' ۵۵" شرقی انجام شد. ابتدا برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مانند درصد جرمی رطوبت اشباع، بافت، pH، قابلیت هدایت الکتریکی (EC)، درصد کربن آلی، درصد کربنات کلسیم معادل و برخی از کاتیون‌ها و آنیون‌های محلول مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، سولفات، کربنات و بی‌کربنات در عصاره اشباع خاک به روش‌های معمول اندازه‌گیری شد. همچنین pH و EC در نسبت ۱ به ۱۰ کود به آب، درصد کربن آلی به روش سوزاندن در کوره و نیتروژن کل به روش کج‌لدال در کود مورد استفاده، اندازه‌گیری شد (Page, 1996). سپس کود گاوی پوسیده شده به میزان ۲ درصد (معادل ۸۰ تن بر هکتار) به خاک افزوده شد. این مقدار کود دامی با در نظر گرفتن مقدار آستانه ماده آلی (۳/۴ درصد) و با توجه به مقدار ماده آلی اولیه خاک اعمال شد. برای بررسی اثرات کاربرد طولانی مدت کود افزوده شده نمونه خاک به مدت ۱۰ ماه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در رطوبت ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه نگهداری شد (Poonia and Niederbudde, 1990).

آزمایش تبادل کاتیونی

ابتدا نمونه خاک اولیه و خاک تیمار شده، با کلسیم (کلرید کلسیم ۰/۵ مولار) اشباع شد. مقدار ۱/۵ گرم از خاک اشباع از کلسیم درون لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر توزین شد. سپس ۴۰ میلی‌لیتر از محلول‌هایی که حاوی اجزای هم‌ارز متفاوت پتاسیم و کلسیم بود به خاک هر لوله اضافه شد. جزء هم‌ارز پتاسیم در محلول‌های مورد استفاده ۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸ و ۱ بود. محلول‌ها در قدرت یونی ثابت ۰/۱ مول بر لیتر و با استفاده از نمک کلرید کلسیم و پتاسیم تهیه شدند. پس از افزودن محلول‌های فوق به نمونه‌ها، لوله‌های حاوی نمونه‌های خاک ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه تکان داده شد و سپس در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و محلول زلال رویی دور ریخته شد. این عمل ۴ بار تکرار و محلول رویی در بار آخر جمع‌آوری و نگهداری شد (محلول A). تعداد دفعات لازم شستشو برای به تعادل رسیدن نمونه‌های خاک با محلول‌های حاوی پتاسیم-کلسیم از طریق پیش‌آزمون تعیین شد. در مرحله بعد برای تعیین کاتیون‌های موجود در فاز تبدالی از محلول یک مولار نیترات سدیم استفاده

نشان داد که کلسیم نسبت به پتاسیم در خاک، جزء آلی و نیز جزء رس خاک اولتی‌سول ترجیح داده می‌شود. اما در جزء رس در آلفی‌سول تا حدود ۵۰ درصد اشباع سطح با پتاسیم، پتاسیم و سپس کلسیم ترجیح داده شد. همچنین، تاثیر حذف ماده آلی توسط پراکسید هیدروژن بر تبادل پتاسیم-کلسیم در یک خاک مونت‌موریلونایتی توسط خلیلی‌راد و توفیقی (Khalili Rad and Towfighi, 2017) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که خاک قبل و بعد از حذف ماده آلی، پتاسیم را نسبت به کلسیم ترجیح می‌دهد و حذف ماده آلی تأثیری بر ویژگی‌های انتخابگری خاک ندارد. تفاوت در نتایج مطالعات ذکر شده می‌تواند به دلیل برخی تفاوت‌های کمی و کیفی در کانی‌شناسی نمونه‌های خاک یا تغییرات احتمالی در ویژگی‌های سطحی خاک در هنگام حذف ماده آلی باشد (Poonia et al, 1986).

از آن‌جا که کاربرد کود دامی یک فعالیت کشاورزی معمول به‌ویژه در مناطق خشک و نیمه‌خشک محسوب می‌شود، در نتیجه مطالعه تاثیر کاربرد دراز مدت کود دامی بر رفتار تبدالی پتاسیم و کلسیم در خاک که هر دو از عناصر ضروری برای گیاه محسوب می‌شوند می‌تواند به درک رفتار این عناصر در خاک کمک نماید. علی‌رغم مطالعات انجام شده در زمینه انتخابگری پتاسیم و کلسیم در خاک، بررسی تأثیر دراز مدت کاربرد کود دامی در خاک‌های آهکی با کانی‌شناسی مشخص کمتر مورد توجه قرار گرفته است. از طرف دیگر در بسیاری از مطالعات انجام شده تاثیر انحلال کانی‌های کلسیم‌دار خاک مانند کربنات کلسیم و گچ بر انتخابگری کاتیون‌ها، علی‌رغم حضور این کانی‌ها در خاک نادیده گرفته شده است یا در برخی از مطالعات نیز برای حذف تأثیرات احتمالی این کانی‌ها بر نتایج آزمایشات تبدالی، این ترکیبات پیش از شروع آزمایشات تبدالی با کاربرد تیمارهای شیمیایی حذف شده‌اند. معمولاً کاربرد این تیمارهای شیمیایی اثرات مخربی را بر ساختار خاک و رس‌های آن بر جای می‌گذارد. با توجه به مطالب ذکر شده، در پژوهش حاضر تاثیر کاربرد دراز مدت کود دامی بر ضرایب انتخابگری و پارامترهای ترمودینامیکی تبادل پتاسیم-کلسیم در یک خاک آهکی با کانی‌شناسی غالب ایلیت مورد بررسی قرار گرفت و در حین مطالعه از یک روش محاسباتی برای حذف اثر انحلال کربنات کلسیم بر مقدار کلسیم تبدالی به جای حذف شیمیایی آن استفاده شد تا تبادل کاتیون‌های پتاسیم و کلسیم در شرایط نزدیک‌تر به آنچه در واقعیت صورت می‌گیرد مورد بررسی قرار گیرد. همچنین به منظور بررسی احتمال تاثیر انحلال کربنات کلسیم بر نتایج آزمایشات تبدالی، ضرایب انتخابگری و پارامترهای ترمودینامیکی در شرایط اصلاح شده و نشده محاسبه و مقایسه شدند.

$$\tilde{E}_{Ca} = \frac{[Ca]}{[Ca] + [K]} \quad (\text{رابطه ۵})$$

برای محاسبه کلسیم ناشی از انحلال کربنات کلسیم (CaCalcite) و گچ (CaGypsum) از روابط زیر استفاده شد:

(رابطه ۶)

$$Ca_{CaCalcite} (\text{mmol}/\text{kg}) = T_{HCO_3^-} - CHCO_3^- \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$Ca_{CaGypsum} (\text{mmol}/\text{kg}) = T_{SO_4^{2-}} - C_{SO_4^{2-}} \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$CHCO_3^- (\text{mmol}/\text{kg}) = [HCO_3^-] TCl / [Cl^-] \quad (\text{رابطه ۹})$$

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

در روابط فوق TCl ، $T_{HCO_3^-}$ و $T_{SO_4^{2-}}$ به ترتیب مقدار کل بی‌کربنات و سولفات موجود در بالن حاوی محلول B بر حسب mmol/kg و $[Cl^-]$ ، $[Ca^{2+}]$ و $[HCO_3^-]$ به ترتیب غلظت یون‌های کلر، کربنات و بی‌کربنات در محلول A بر حسب mmol/L می‌باشند.

همچنین برای تعیین میزان تاثیر انحلال کربنات کلسیم بر غلظت کلسیم تبدالی، محاسبات در حالت اصلاح نشده یعنی در شرایطی که اثر انحلال این کانی کلسیم‌دار بر مقدار کلسیم تبدالی نادیده گرفته شد نیز انجام گرفت. به این منظور برای محاسبه غلظت پتاسیم و کلسیم در فاز تبدالی از روابط زیر استفاده شد:

$$KX = TK - (TCl) \tilde{E}_K \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

$$CaX = TCa - (TCl) \tilde{E}_{Ca} \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

برای رسم همدهای تبدالی پتاسیم در حالت اصلاح نشده برای انحلال کربنات کلسیم، E_K با قرار دادن مقادیر KX و CaX_2 اصلاح نشده در رابطه ۲ محاسبه شد.

محاسبه ضرایب انتخابگری و پارامترهای ترمودینامیکی

ضرایب انتخابگری ونسلو (K_V)، گاپون (K_G) و دیویس (K_D) برای واکنش تبدالی $(n=2,4,6)$ $(Ca^{2+}_{(aq)} + 2KX_{(ex)} \rightarrow CaX_{2(ex)} + 2K^+_{(aq)})$ (Essington, 2004).

$$K_V = \frac{N_{Ca}(K^+)^2}{N_K^2(Ca^{2+})} \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

در این رابطه N_{Ca} و N_K به ترتیب جز مولی پتاسیم و کلسیم در فاز تبدالی و (K^+) و (Ca^{2+}) بیانگر فعالیت یون‌های پتاسیم و کلسیم در فاز محلول می‌باشند. برای محاسبه ضرایب فعالیت پتاسیم و کلسیم در فاز محلول از معادله دیویس استفاده شد.

شد. نمونه‌های خاک سه بار با ۳۳ میلی‌لیتر از محلول یک مولار نیترات سدیم شسته شدند و هر بار پس از تکان دادن و سانتریفیوژ، محلول رویی در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری شد (محلول B). محتویات بالن با استفاده از نیترات سدیم به حجم رسانده شد (Sparks, 2003). در محلول‌های A و B غلظت پتاسیم با استفاده از دستگاه فلیم‌فوتومتر (مدل Ellico CL/361)، کلسیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل Varian-220)، کلر، کربنات و بی‌کربنات با استفاده از روش تیتراسیون (Loeppert and Suarez, 1996) اندازه‌گیری شد. آزمایش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

رسم همدهای تبدالی

برای رسم همدهای تبدالی پتاسیم ابتدا جز هم‌ارز پتاسیم در فاز محلول (\tilde{E}_K) و تبدالی (E_K) محاسبه شد و سپس همدهای تبدالی پتاسیم به صورت تغییرات E_K در مقابل \tilde{E}_K رسم و با همدهای عدم ترجیح ($\Delta G=0$) مقایسه شد (Sposito, 2008).

جز هم‌ارز پتاسیم در فاز محلول (\tilde{E}_K) و تبدالی (E_K) با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$\tilde{E}_K = \frac{[K]}{[Ca] + [K]} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$E_K = \frac{[KX]}{[CaX_2] + [KX]} \quad (\text{رابطه ۲})$$

در این روابط $[K]$ غلظت K در فاز محلول بر حسب mmol/L و $[KX]$ و $[CaX_2]$ غلظت K و Ca در فاز تبدالی بر حسب mmol/kg و X بیانگر یک مول بار منفی می‌باشد. برای محاسبه غلظت پتاسیم $[KX]$ و کلسیم $[CaX_2]$ در فاز تبدالی از روابط زیر استفاده شد و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) از مجموع $[KX]$ و $[CaX_2]$ محاسبه شد. استفاده از این روابط امکان اصلاح اثر انحلال کانی‌های کلسیم‌دار خاک (کربنات کلسیم و یا گچ) را بر مقدار کلسیم تبدالی فراهم می‌نماید (Amrhein and Suarez, 1990).

(رابطه ۳)

$$KX = TK - (TCl + C_{SO_4^{2-}} + CHCO_3^-) \tilde{E}_K \quad (\text{رابطه ۴})$$

در این روابط TK ، TCa و TCl به ترتیب مقدار کل پتاسیم، کلسیم و کلر موجود در بالن حاوی محلول B بر حسب mmol/kg ، \tilde{E}_{Ca} و \tilde{E}_K به ترتیب جزء هم‌ارز پتاسیم و کلسیم در فاز محلول و $Ca_{CaCalcite}$ و $Ca_{CaGypsum}$ به ترتیب کلسیم ناشی از انحلال کربنات کلسیم و گچ می‌باشد. همچنین در روابط فوق \tilde{E}_{Ca} با استفاده از رابطه زیر تعیین شد.

اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم در سه تکرار انجام شد. برای بررسی تأثیر افزودن ماده آلی و انحلال کربنات کلسیم بر پارامترهای ترمودینامیکی شامل ثابت تعادل (K_{ex}) و انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG°_{ex}) واکنش، ابتدا تجزیه واریانس و سپس مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح ۵ درصد در محیط نرم افزار SPSS نسخه ۲۲ انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک و کود

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه و کود استفاده شده در جدول (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود خاک مورد مطالعه آهکی، دارای درصد کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی پایین است. مقدار کربن آلی در خاک تیمار شده در پایان دوره انکوباسیون به ۱/۳ درصد افزایش یافت. همچنین محاسبه ظرفیت تبادل کاتیونی پس از انجام آزمایش تبدلی نشان داد که پس از افزودن ماده آلی به خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک افزایش یافت و از ۱۱/۴ سانتی‌مول بر کیلوگرم در خاک اولیه به ۱۳/۲ سانتی‌مول بر کیلوگرم در خاک تیمار شده رسید.

$$K_G = \frac{E_{Ca}(K^+)}{E_K(Ca^{2+})^{1/2}} \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

در این رابطه E_{Ca} و E_K به ترتیب بیانگر جز هم‌ارز پتاسیم و کلسیم در فاز تبدلی می‌باشند.

$$K_D = \frac{N_{Ca}(N_K + \frac{2(n-1)N_{Ca}}{n})(K^+)^2}{N_K^2(Ca^{2+})} \quad (\text{رابطه ۱۴})$$

در رابطه فوق N_{Ca} و N_K به ترتیب جرمولی پتاسیم و کلسیم در فاز تبدلی و n تعداد نزدیک‌ترین مکان‌های مجاور به مکان اصلی است.

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

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln K_V dE_{Ca} \quad (\text{رابطه ۱۵})$$

تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG°_{ex}) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\Delta G^\circ_{ex} = -RT \ln K_{ex} \quad (\text{رابطه ۱۶})$$

آنالیز آماری

این آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با در نظر گرفتن چهار تیمار شامل خاک اولیه (شاهد)، خاک اولیه با اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم، خاک دارای کود دامی و خاک دارای کود دامی با

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و کود استفاده شده

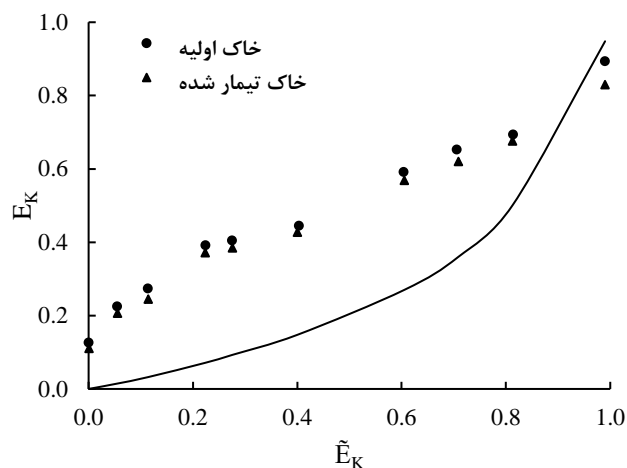
کود			خاک		
مقدار	واحد	ویژگی	مقدار	واحد	ویژگی
۷/۲۵	-	اسیدیته در نسبت ۱ به ۱۰ (pH _{1:10})	۸/۲۵	-	اسیدیته عصاره اشباع (pH)
۱/۱۳	dS/m	قابلیت هدایت الکتریکی در نسبت ۱ به ۱۰ (EC _{1:10})	۲/۱۱	dS/m	قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع (EC)
۲۶/۳۶	%	درصد کربن آلی (OC)	۱۱/۴۰	cmol _e /kg	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
۱/۲۵	%	درصد نیتروژن کل (N)	۰/۹۰	%	درصد کربن آلی (OC)
۲۱/۰۸	-	نسبت کربن به نیتروژن (C/N)	۱۰/۷۸	%	کربنات کلسیم معادل (CCE)
۴۴/۹۱	cmol _e /kg	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)	۴۶/۳۴	%	درصد جرمی رطوبت اشباع (SP)
			لوم سیلتی	-	بافت خاک
			۹/۲۱	mmolc/L	سدیم عصاره اشباع (Na ⁺)
			۰/۵۰	mmolc/L	پتاسیم عصاره اشباع (K ⁺)
			۷/۳۹	mmolc/L	کلسیم عصاره اشباع (Ca ⁺)
			۰/۶۵	mmolc/L	منیزیم عصاره اشباع (Mg ²⁺)
			۷/۵۰	mmolc/L	کلرید عصاره اشباع (Cl ⁻)
			۸/۳۰	mmolc/L	سولفات عصاره اشباع (SO ₄ ²⁻)
			۰/۰	mmolc/L	کربنات عصاره اشباع (CO ₃ ²⁻)
			۱/۷۵	mmolc/L	بی‌کربنات عصاره اشباع (HCO ₃ ⁻)

(خاک تیمار شده) نشان داده شده است. در این نمودارها، همدمای عدم ترجیح در شرایط آزمایش (قدرت یونی = ۰/۱ مولار) محاسبه و به صورت خط ممتد نشان داده شده است.

همدمای تبدلی

در شکل (۱) همدماهای تبادل K-Ca نسبت به همدمای عدم ترجیح ($\Delta \hat{G}=0$) در خاک اولیه و بعد از افزودن ماده آلی به آن

گیرند، در این شرایط پتاسیم به کلسیم و در صورتی که نقاط در زیر خط عدم ترجیح قرار گیرند کلسیم به پتاسیم ترجیح داده می شود (Sparks, 2003).



شکل ۱- مقایسه همدمای تبادل K-Ca در خاک اولیه و تیمار شده با همدمای عدم ترجیح

با توجه به این که کانی غالب خاک در این مطالعه ایلاپت است، ترجیح پتاسیم به کلسیم در $\bar{E}_K \leq 0.8$ را می توان به وجود مکان‌هایی در این خاک مرتبط دانست که در لبه‌های بین لایه‌ای رس قرار دارند که به علت محدودیت فضایی و نیز به دلیل انرژی آبیوشی به مراتب کمتر پتاسیم (-75 kcal/mol) نسبت به کلسیم (-377 kcal/mol)، پتاسیم را به کلسیم ترجیح می‌دهند. به نظر می‌رسد با پر شدن تدریجی این مکان‌ها توسط پتاسیم و در \bar{E}_K ‌های بالاتر از 0.8 ، جذب کاتیون‌های پتاسیم و کلسیم در مکان‌های تبدالی باقی‌مانده که دارای محدودیت فضایی نبوده و عمدتاً در سطح بیرونی رس‌ها و ماده آلی خاک وجود دارند بر اساس تفاوت در پارامتر میسونو و پتانسیل یونی این دو یون صورت می‌گیرد. با توجه به نزدیک بودن پارامتر میسونو پتاسیم (0.19 nm) و کلسیم (0.16 nm) به نظر می‌رسد عامل تعیین کننده ترجیح کلسیم در \bar{E}_K ‌های بالاتر از 0.8 ، پتانسیل یونی به مراتب بالاتر کلسیم ($20/2 \text{ nm}^{-1}$) در مقایسه با پتاسیم ($7/2$) باشد (Fletcher et al, 1984).

همچنین همانطور که در شکل (۱) ملاحظه می‌شود همدمای مربوط به تبادل پتاسیم-کلسیم در خاک تیمار شده در زیر همدمای مربوط به خاک اولیه قرار گرفته است که گویای آن است که افزایش ماده آلی به خاک باعث کاهش اندکی در ترجیح پتاسیم توسط خاک گردیده است. این امر می‌تواند به دلیل افزایش مقدار ماده آلی خاک و در نتیجه ایجاد کمپلکس‌های قوی تر کلسیم با ماده آلی باشد (Fletcher et al, 1984). با افزایش ماده آلی مکان‌های خارجی که در سطح مواد آلی قرار دارند و به

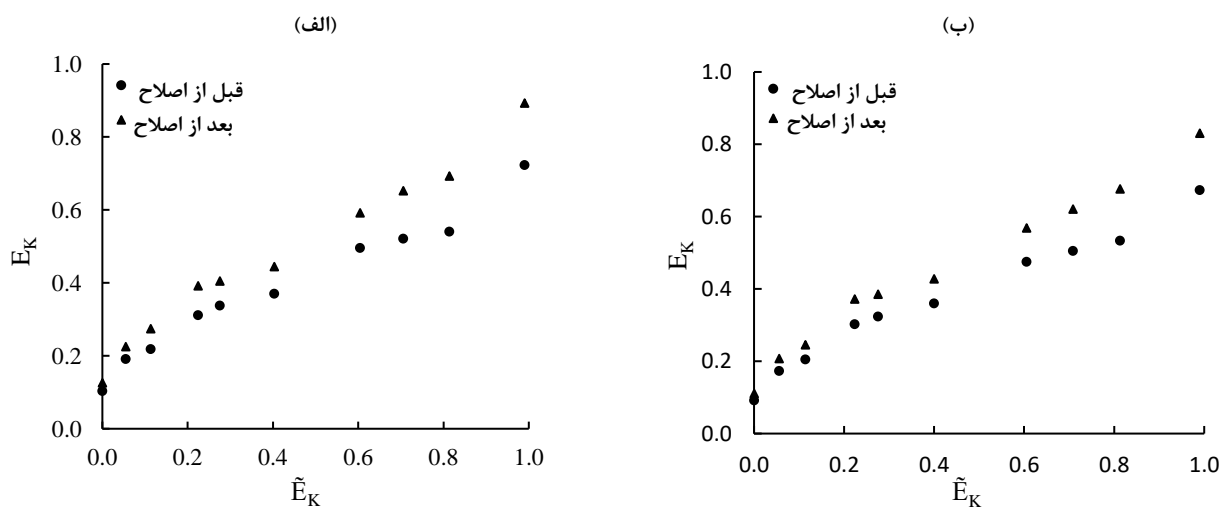
چنانچه نقاط روی این خط ممتد قرار گیرند به آن معنا است که هیچ کدام از یون‌های مورد مطالعه نسبت به یکدیگر ترجیح داده نمی‌شوند. در حالی که اگر نقاط در بالای خط عدم ترجیح قرار

مقایسه همدماهای تبادل K-Ca در خاک اولیه و تیمار شده با کود دامی، با همدمای عدم ترجیح نشان داد که خاک تا $\bar{E}_K \approx 0.8$ پتاسیم را به کلسیم ترجیح می‌دهد. سپس در $\bar{E}_K > 0.8$ کلسیم به پتاسیم ترجیح داده می‌شود. با وجود آن که ترجیح پتاسیم به کلسیم توسط خاک با در نظر گرفتن ظرفیت کاتیون‌ها به عنوان مبنایی برای انتخابگری کاتیون‌ها توسط خاک در تناقض است، با این حال ترجیح پتاسیم به کلسیم در خاک‌هایی که دارای ناخالصی‌های ایلاپت است در مطالعات گذشته نشان داده شده است. نتایج مشابهی طی مطالعه رس جدا شده از خاک ایلاپتی توسط توفیقی و خلیلی‌راد (Khalili Rad and Towfighi, 2017) گزارش شده است. جلالی (Jalali et. al, 2020) نیز در مطالعه خود ترجیح پتاسیم به کلسیم را گزارش کرد و دلیل آن را وجود ایلاپت به عنوان رس غالب در خاک‌های منطقه مورد مطالعه عنوان نمود. از طرف دیگر، بررسی‌ها نشان داده است که در خاک مکان‌هایی با واکنش‌پذیری متفاوت برای پتاسیم وجود دارد. بولت و همکاران (Bolt et al, 1963) وجود سه نوع متفاوت از مکان‌های تبدالی را در کانی ایلاپت شامل: مکان‌های سطحی با ترجیح معمولی برای پتاسیم، مکان‌های لبه‌ای بین لایه‌ای (مناطق گوه ای) با ترجیح زیاد برای پتاسیم و مکان‌های بین لایه‌ای دور از لبه‌ها با انرژی پیوندی بالا یا مکان‌های تثبیت کننده پتاسیم گزارش کردند. این محققین بیان کردند که یون‌های پتاسیمی که در سطوح قاعده‌ای و لبه‌ها نگه داشته می‌شوند با سایر کاتیون‌ها قابل تبادل هستند و انتخابگری مکان‌های لبه‌ای بین لایه‌ای برای پتاسیم به مراتب بیشتر است.

مقدار کلسیم تبادلی حذف گردید. عدم توجه به تاثیر انحلال کانی های کلسیم دار خاک بر مقدار کلسیم تبادلی، باعث بروز خطای قابل ملاحظه ای در محاسبه این پارامتر می گردد. امرهین و سوارز (Amrhein and Suarez, 1990) طی مطالعات خود گزارش کردند که در خاک های آهکی، تصحیح اثر هوایدگی یا انحلال کربنات کلسیم، مقدار کلسیم تبادلی را به میزان ۳ تا ۲۰ درصد کاهش می دهد و منجر به افزایش مشابهی در مقدار K_G می گردد. توفیقی و خلیلی راد (Khalili Rad and Towfighi, 2017) خطای ناشی از عدم تصحیح اثر انحلال کربنات کلسیم بر مقدار کلسیم تبادلی را بین ۳۱ تا ۷۷ درصد گزارش کردند. در این مطالعه خطای ناشی از نادیده گرفتن انحلال کربنات کلسیم بر مقدار کلسیم تبادلی در خاک اولیه و تیمار شده، به ترتیب ۴۵ و ۴۰ درصد برآورد شد. با توجه به مطالب ذکر شده به نظر می رسد برای دستیابی به نتایج دقیق تر در مطالعات تبادلی در خاک های آهکی توجه به این نکته ضروری است. در شکل (۲) تاثیر اصلاح خطای ناشی از انحلال کربنات کلسیم بر همدمای جذب پتاسیم نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود همدمای جذب پتاسیم قبل از اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم بر مقدار کلسیم تبادلی، پایین تر از همدمای جذب پتاسیم بعد از اصلاح قرار می گیرد که این امر حاکی از کمتر بودن ترجیح پتاسیم نسبت به کلسیم در این شرایط است. به بیان دیگر، در صورتی که اثر انحلال کانی های کلسیم دار خاک مانند کربنات کلسیم در خاک های آهکی بر مقدار کلسیم تبادلی نادیده گرفته شود ترجیح خاک برای کلسیم به اشتباه بیشتر از آنچه که در واقع هست نشان داده خواهد شد.

آسانی قابل دسترس هستند افزایش می یابد. این مکان ها، کاتیون های دو ظرفیتی را با قدرت بیشتری نسبت به کاتیون های یک ظرفیتی جذب می نمایند و این عمل عمدتاً از طریق پیوندهای شیمیایی موضعی (لیگاند شدن کاتیون های دو ظرفیتی) و اثرات کولمبی (ترجیح کاتیون های دو ظرفیتی به دلیل زیاد بودن چگالی بار سطحی کلونیدهای آلی خاک) صورت می گیرد (Poonia and Talibudeen, 1977). پیامد این امر کاهش ترجیح پتاسیم در پاسخ به افزایش ماده آلی است. نتایج مشابهی توسط گالدینگ و تالیبودین (Goulding and Talibudeen, 1984) گزارش شده است. در حالی که پونیا و همکاران (Poonia et al. 1986) بیان کردند که ترجیح پتاسیم نسبت به کلسیم پس از افزودن ماده آلی احتمالاً به دلیل افزایش نسبت مکان های داخلی با ترجیح بیشتر برای پتاسیم نسبت به مکان های خارجی، افزایش می یابد. پونیا و نایدرباد (Poonia and Niederbudde, 1990) نیز بیان کردند که تاثیر مثبت یا منفی ماده آلی بر ترجیح پتاسیم حاصل دو پدیده متضاد است. ماده آلی از یکسو باعث افزایش چگالی بار سطح و در نتیجه افزایش مکان های با ترجیح کم برای پتاسیم می گردد که پیامد آن کاهش ترجیح برای پتاسیم است و از سوی دیگر با ایجاد کلونیدهای آلی-کانی منجر به افزایش نسبت مکان های تبادلی داخلی به خارجی شده و در نتیجه ترجیح پتاسیم را توسط خاک افزایش می دهد.

در این پژوهش اثر انحلال کانی های کلسیم دار خاک (کربنات کلسیم) در محاسبه مقدار کلسیم تبادلی و جز هم ارز کلسیم لحاظ و به این ترتیب خطای ناشی از انحلال این کانی بر



شکل ۲- همدمای تبادل K-Ca قبل و بعد از اصلاح انحلال کربنات کلسیم در خاک اولیه (الف) و تیمار شده (ب)

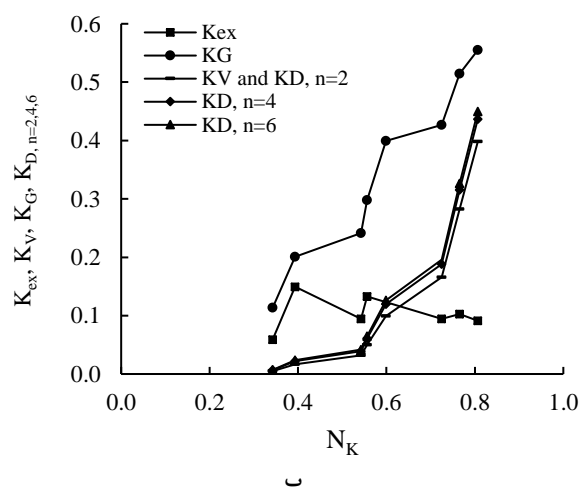
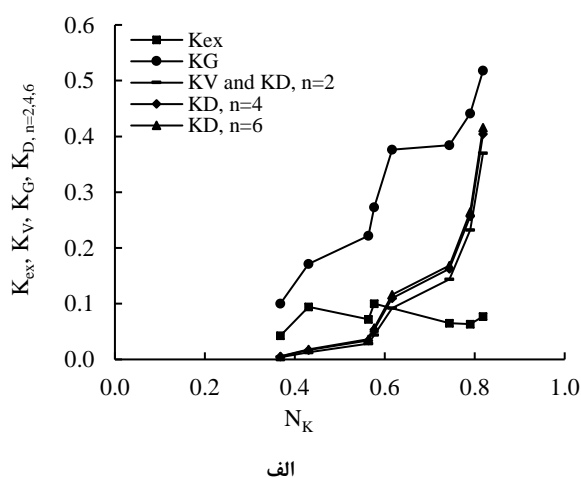
(4, 6) با استفاده از داده های تبادلی، در خاک اولیه و تیمار شده با ماده آلی محاسبه و تغییرات آن ها با تغییر جز هم ارز پتاسیم و

ضرایب انتخابگری و پارامترهای ترمودینامیکی

ضرایب انتخابگری ونسلو (K_V)، گاپون (K_G) و دیویس ($K_D, n=2$)

کلسیم در فاز تبدالی در جدول (۲) نشان داده شده است. در محدوده‌ای که مقادیر این ضرایب کمتر از ۱ باشند پتاسیم به کلسیم و در محدوده‌ای که این ضرایب بزرگ‌تر از ۱ باشند، کلسیم به پتاسیم ترجیح داده می‌شود. اگرچه مقادیر مطلق و دامنه‌ی تغییرات این ضرایب به دلیل تفاوت در فرض‌های اساسی این معادلات با هم قابل مقایسه نیست اما همانطور که ملاحظه می‌شود تمامی این ضرایب با افزایش جز هم‌ارز پتاسیم در فاز تبدالی افزایش می‌یابند که این امر به معنی آن است که با افزایش پوشش سطح با پتاسیم، تمایل برای جذب پتاسیم کاهش می‌یابد. کاهش ترجیح پتاسیم توسط خاک با افزایش پوشش سطح با پتاسیم در مطالعات متعددی نشان داده شده است (Agbenin et al, 1991; Feigenbaum and Yakubu, 2006). علی‌رغم تفاوت بین مقادیر ضرایب انتخابگری در جدول (۲)، همه این معادلات به نتیجه گیری یکسانی در مورد ترتیب جایگزینی کاتیون‌ها در کمپلکس تبدالی خاک منجر می‌شوند. در شکل (۳) تغییرات K_G ، K_V و K_D با افزایش جز مولی پتاسیم در فاز تبدالی در خاک اولیه و بعد از افزودن ماده آلی به آن با ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{ex}) مقایسه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود تغییرات ضرایب انتخابگری مذکور به مراتب بیشتر از تغییرات K_{ex} است. وابستگی این ضرایب به ترکیب فاز تبدالی نشان می‌دهد که فرض‌های اساسی این معادلات کاملاً برای خاک مناسب نیستند، زیرا در غیر این صورت این ضرایب باید نسبتاً ثابت و مستقل از ترکیب فاز تبدالی می‌بودند. به عبارت دیگر این ضرایب ثابت‌های تعادل واقعی واکنش نبوده، بلکه ثابت‌های تعادل مشروط می‌باشند. تغییرات در ضرایب انتخابگری همچنین می‌تواند نشان‌دهنده

ناهمگنی مکان‌های جذب در خاک باشد (Sparks, 2003; Essington, 2004). به عبارت دیگر وجود دو تبادلگر مختلف در خاک مانند جز رس و ماده آلی، تفاوت در ویژگی‌های تبدالی این دو جز و نیز تفاوت در مکان‌های تبدالی موجود در سطح این اجزا می‌تواند از دلایل تغییرات این ضرایب باشد (Visconti et al, 2012). علاوه بر این، بر اساس داده‌های جدول (۲) ضرایب افزودن ماده آلی است. در واقع با افزایش ماده آلی تعداد مکان‌های تبدالی آلی افزایش می‌یابد که این مکان‌ها تمایل کمتری به جذب پتاسیم دارند. تمایل بالای ترکیبات هومیکی برای کلسیم و منیزیم در برخی از مطالعات نشان داده شده است (Fletcher et al., 1984; Nakahara and Wada, 1995). همچنین، در جدول (۲) مقادیر K_D در آرایش‌های مختلف مکان‌های باردار در سطح خاک و برای $n=2, 4, 6$ محاسبه و نشان داده شده است. نسخه‌های مختلفی از معادله توزیع دیویس وجود دارد که در هر یک از آنها برای n مقدار متفاوتی فرض شده است. نگاهی به داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که مقادیر K_D در $n=2$ برابر با K_V است. در واقع هنگامی که مقدار کوچکی برای n انتخاب شود ($n=2$)، آرایش خطی بارهای سطحی (معادله دیویس به معادله ونسلو تبدیل می‌شود. بنابراین، اگر داده‌های تبدالی توسط ضریب انتخابگری ونسلو که نشان‌دهنده حدود پایینی n است قابل توصیف نباشند، غیر ممکن است که تابع توزیع دیویس برای هر مقداری از n قابل محاسبه باشد (Essington, 2004).



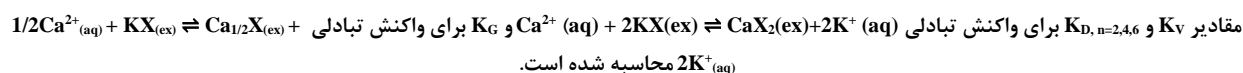
شکل ۳- تغییرات ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{ex}) و ضرایب انتخابگری ونسلو (K_V)، گاپون (K_G) و دیویس (K_D , $n=2, 4, 6$) در خاک اولیه (الف) و خاک تیمار شده (ب)

جدول ۲- ضرایب انتخابگری مختلف در خاک اولیه و تیمار شده

$K_{D,n=6}$	$K_{D,n=4}$	$K_{D,n=2}$	K_V	K_G	E_{Ca}	E_K
خاک اولیه						
۰/۰۰۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۱۰۰	۰/۷۷۵	۰/۲۲۵
۰/۰۱۸	۰/۰۱۷	۰/۰۱۳	۰/۰۱۳	۰/۱۷۱	۰/۷۲۶	۰/۲۷۴
۰/۰۳۶	۰/۰۳۴	۰/۰۲۸۲	۰/۰۲۸۲	۰/۲۲۲	۰/۶۰۸	۰/۳۹۲
۰/۰۵۶	۰/۰۵۳	۰/۰۴۴۱	۰/۰۴۴۱	۰/۳۷۳	۰/۵۹۵	۰/۴۰۵
۰/۱۱۶	۰/۱۱۰	۰/۰۹۲	۰/۰۹۲	۰/۳۷۶	۰/۵۵۵	۰/۴۴۵
۰/۱۶۹	۰/۱۶۲	۰/۱۴۴	۰/۱۴۴	۰/۳۸۴	۰/۴۰۸	۰/۵۹۲
۰/۲۶۵	۰/۲۵۷	۰/۲۳۲	۰/۲۳۲	۰/۴۴۱	۰/۳۴۷	۰/۶۵۳
۰/۴۱۶	۰/۴۰۵	۰/۳۷۰	۰/۳۷۰	۰/۵۱۸	۰/۳۰۶	۰/۶۹۳
خاک تیمار شده						
۰/۰۰۷	۰/۰۰۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۱۱۳	۰/۷۹۳	۰/۲۰۷
۰/۰۲۴	۰/۰۲۲	۰/۰۱۷	۰/۰۱۷	۰/۲۰۱	۰/۷۵۵	۰/۲۴۵
۰/۰۴۱	۰/۰۳۹	۰/۰۳۲	۰/۰۳۲	۰/۲۴۱	۰/۶۲۸	۰/۳۷۲
۰/۰۶۵	۰/۰۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۲۹۸	۰/۶۱۵	۰/۳۸۵
۰/۱۲۶	۰/۱۱۹	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰	۰/۴۰۰	۰/۵۷۲	۰/۴۲۸
۰/۱۹۶	۰/۱۸۸	۰/۱۶۶	۰/۱۶۶	۰/۴۲۷	۰/۴۳۱	۰/۵۶۹
۰/۳۲۶	۰/۳۱۵	۰/۲۸۲	۰/۲۸۲	۰/۵۱۴	۰/۳۸۰	۰/۶۲۰
۰/۴۵۰	۰/۴۳۷	۰/۳۹۸	۰/۳۹۸	۰/۵۵۵	۰/۳۲۴	۰/۶۷۶

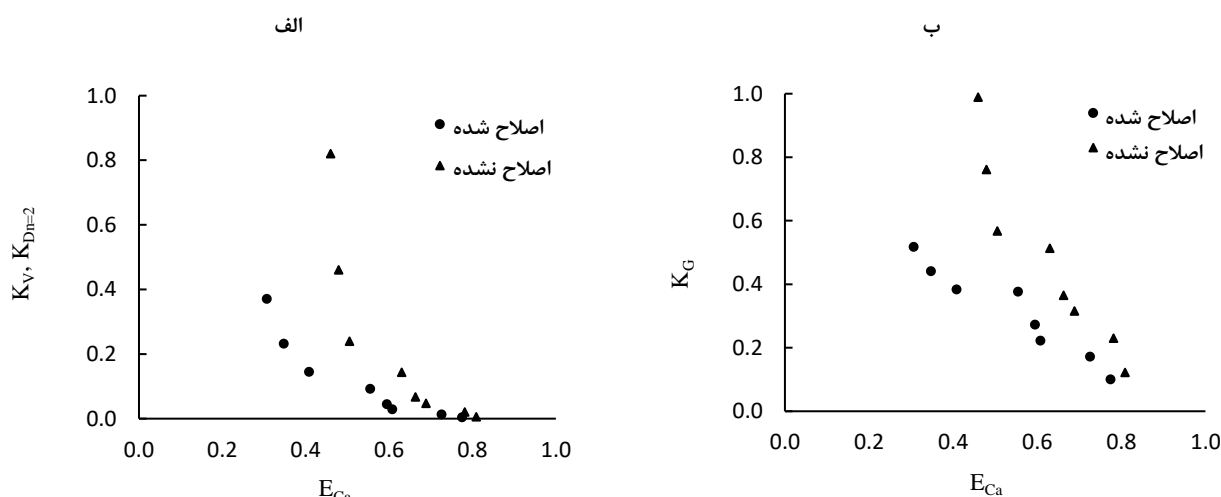
K_G : ضریب انتخابگری گاپون، K_V : ضریب انتخابگری ونسلو، $K_{D,n=2,4,6}$: ضریب انتخابگری دیویس، E_K : جز هم‌ارز پتاسیم و E_{Ca} : جز هم‌ارز کلسیم، n

نزدیک‌ترین مکان باردار به مکان مورد نظر



کلسیم تبدالی در نظر گرفته نشده است (اصلاح نشده) بالاتر از نمودارهای مربوط به این ضرایب پس از اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم قرار گرفته است که این امر حاکی از افزایش ترجیح برای کلسیم در این شرایط می‌باشد.

در شکل (۴) اثر اصلاح انحلال کربنات کلسیم بر مقدار کلسیم تبدالی در خاک اولیه بر تغییرات K_V ، K_G و $K_{D,n=2}$ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود نمودارهای مربوط به این ضرایب در شرایطی که اثر انحلال کربنات کلسیم بر مقدار



شکل ۴- مقایسه ضرایب انتخابگری مختلف در خاک اولیه در شرایط اصلاح شده و نشده انحلال کربنات کلسیم: الف) ضریب انتخابگری ونسلو (K_V) و ضریب انتخابگری دیویس ($K_{D,n=2}$)، ب) ضریب انتخابگری گاپون (K_G).

جدول ۳- پیامد افزودن کود دامی و اصلاح انحلال کربنات کلسیم بر مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}°

میانگین مربعات		درجه آزادی	منابع تغییرات
ΔG_{ex}°	K_{ex}		
۱۷/۹۹۲***	۰/۱۵۲***	۳	تیمار
۰/۱۲۴	۰/۰۰۱	۸	خطا
۰/۵۶	۰/۷۴	-	ضریب تغییرات (CV)

*** بیان گر معنی داری در سطح آماری ۰/۰۰۱ می باشد.

که بعد از افزودن ماده آلی به خاک، K_{ex} در حالت اصلاح شده و اصلاح نشده به ترتیب ۴۰ و ۲۶ درصد افزایش و ΔG_{ex}° در حالت اصلاح شده و اصلاح نشده به ترتیب ۱۳ و ۲۶ درصد کاهش یافت که این امر نشان دهنده کاهش ترجیح برای پتاسیم توسط خاک در این شرایط است. تأثیر منفی کود حیوانی بر انتخابگری پتاسیم توسط گالدینگ و تالیبودین (Goulding and Talibudeen, 1984) نیز گزارش شده است. این محققین بیان کردند که بقایای آلی ترجیح پتاسیم را از طریق افزایش بی نظمی در ماتریکس رس و احتمالاً توسط مسدود کردن اغلب مکان‌های انتخابگر پتاسیم کاهش می‌دهند. در تناقض با این نتایج، مهتا و همکاران (Mehta et al., 1983) و پونیا و همکاران (Poonia et al., 1986) گزارش کردند که ماده آلی دارای اثرات مثبتی بر انتخابگری پتاسیم است.

پیامد افزودن ماده آلی و اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم بر مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}° در جدول (۳) نشان داده شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود پیامد تیمارهای اعمال شده بر هر دو پارامتر K_{ex} و ΔG_{ex}° معنی دار بود ($p < 0.001$). مقادیر K_{ex} و انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG_{ex}°) واکنش در خاک اولیه و تیمار شده در شرایط اصلاح شده و اصلاح نشده در جدول (۴) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود مقادیر K_{ex} محاسبه شده در خاک اولیه و بعد از افزودن ماده آلی به آن در هر دو شرایط اصلاح شده و اصلاح نشده، کوچک‌تر از ۱ و ΔG_{ex}° مثبت بود که این امر بیانگر آن است که خاک K^+ را به Ca^{2+} ترجیح می‌دهد. به عبارت دیگر مجموعه واکنشگرهای $(Ca^{2+}_{(aq)} + 2KX_{(ex)})$ واکنش تبدلی نسبت به محصولات آن $(CaX_{2(ex)} + 2K^+_{(aq)})$ پایدارتر می‌باشند. همچنین نتایج نشان داد

جدول ۴- مقادیر K_{ex} و ΔG_{ex}° محاسبه شده در شرایط اصلاح شده و نشده در خاک اولیه و تیمار شده

ΔG_{ex}° (kJ/mol)		K_{ex}		
اصلاح نشده	اصلاح شده	اصلاح نشده	اصلاح شده	
۲/۱۸ ^c	۶/۵۱ ^a	۰/۴۱۶ ^b	۰/۰۷۲ ^d	خاک اولیه
۱/۶۱ ^d	۵/۶۸ ^b	۰/۵۲۳ ^a	۰/۱۰۱ ^c	خاک تیمار شده

حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی دار در سطح ۵ درصد می باشد.

توجه به اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم بر مقدار کلسیم تبدلی، منجر به ایجاد خطا در نتایج آزمایش تبدلی شده و در این شرایط ترجیح کلی خاک برای پتاسیم به اشتباه کمتر از مقدار واقعی و ترجیح کلسیم بیشتر از آنچه که در واقع هست، برآورد می‌گردد.

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که در خاک مورد بررسی که یک خاک آهکی با کانی شناسی غالب ایلایت است، در سیستم تبدلی دوتایی پتاسیم-کلسیم، خاک پتاسیم را به کلسیم ترجیح می‌دهد. بنابراین با توجه به ترجیح خاک برای پتاسیم در خاک‌های ایلایتی و در شرایط مصرف معمول کودهای پتاسیمی ممکن است در دراز مدت، کلسیم در اثر آبشویی از خاک خارج و سبب بروز کمبود کلسیم در گیاهان حساس شود. هر چند در خاک‌های آهکی به

مقایسه مقادیر K_{ex} در شرایط اصلاح شده و اصلاح نشده در خاک اولیه و تیمار شده نشان داد که مقدار این پارامتر در شرایط اصلاح شده کمتر از شرایط اصلاح نشده است به طوری که با اعمال اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم، در خاک اولیه مقدار این پارامتر ۸۳ درصد و در خاک تیمار شده با ماده آلی ۸۱ درصد کاهش یافت. همچنین، افزایش معنی داری در مقدار ΔG_{ex}° در شرایط اصلاح شده نسبت به شرایط اصلاح نشده مشاهده شد. به طوری که پس از اصلاح اثر انحلال کربنات کلسیم مقدار این پارامتر در خاک اولیه و تیمار شده به ترتیب به میزان ۱۹۹ و ۲۵۳ درصد افزایش یافت. با توجه به واکنش تبدلی، این تغییرات بیانگر کاهش پایداری مجموعه واکنشگرهای $(Ca^{2+}_{(aq)} + 2KX_{(ex)})$ واکنش تبدلی نسبت به محصولات آن $(CaX_{2(ex)} + 2K^+_{(aq)})$ و در نتیجه افزایش ترجیح خاک برای کلسیم است. به عبارت دیگر عدم

انتخابگری و پارامترهای ترمودینامیکی تبادل دارد. به طوری که اگر این اصلاح در نظر گرفته نشود، ترجیح کلسیم بیشتر از مقدار واقعی و در مقابل ترجیح پتاسیم توسط خاک کمتر از مقدار واقعی برآورد می‌گردد. این امر لزوم توجه به انحلال کانی‌های کلسیم‌دار خاک را در حین مطالعات تبادلی آشکار می‌نماید.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

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.
- Amrhein, C. and Suarez, D. L. (1990). Procedure for determining sodium-calcium selectivity in calcareous and gypsiferous soils. *Soil Science Society of America 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 of America, Proceedings*, 27, 294-299.
- Bond, W. J. (1995). On the Rothmund-Kornfeld description of cation exchange. *Soil Science Society of America Journal*, 59(2), 436-443.
- Chung, J.-B., Zasoski, R.G. and Bureau, R.G. (1994). Aluminium-potassium and aluminium-calcium exchange equilibria in bulk and rhizosphere soil. *Soil Science Society of America Journal*, 58, 1376-1382.
- Cofie O.O. and Pleysier 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.
- DeSutter, T. M., Pierzynski, G. M. and Baker L. R. (2006). Flow-Through and Batch Methods for Determining Calcium-Magnesium and Magnesium-Calcium Selectivity. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 550-55.
- 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. L. (1991). Binary and Ternary Exchange of Potassium on Calcareous Montmorillonitic Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 55, 49-56.
- Fletcher, P., Sposito, G. and LeVesque, C.S. (1984). Sodium-calcium- magnesium exchange reactions on a montmorillonitic soil: I. Binary exchange reactions. *Soil Science Society of America Journal*, 48, 1016-1021.
- 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.
- Goulding, K.W.T. (1983). Thermodynamics of potassium exchange in soils and clay minerals. *Advances in Agronomy*, 36, 215-264.
- Goulding, K.W.T., Talibudeen, O. (1984). Thermodynamics of K-Ca exchange in soils. 1. Effects of potassium and organic matter residues in soils from Broadbank and Saxmudham rotation 1 experiments. *J. Soil Sci.* 35, 397-408.
- Jalali, M., Mohammadi Arian, T. and Ranjbar, F. (2020). Selectivity coefficients of K, Na, Ca, and Mg in binary exchange systems in some calcareous soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 80.
- Jardine, P. M. and Sparks, D. L. (1984). Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: II. thermodynamics. *Soil Science Society of America Journal*, 48, 45-50.
- Johnston, A. E. and Addiscott, T. M. (1971). Potassium in soils under different cropping systems. I. Behaviour 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.
- Khalili Rad, M. and Towfighi, H. (2017). A study on the exchange selectivity of a montmorillonitic soil in K-Ca binary exchange system before and after removal of organic matter. In: *15th Iranian soil Congress*. 28-30 Aug., Esfahan University of Technology, Esfahan, Iran.
- Khalili Rad, M. and Towfighi, H. (2017). Binary K-Ca exchange on a clay separated from a soil with dominate illite (mica) mineralogy: 2-Determination of selectivity Coefficients and thermodynamic parameters and effects on them of K-depletion. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 48 (3), 559-612. (In Farsi)
- Khalili Rad, M. and Towfighi, H. (2020). Estimation of Thermodynamic Equilibrium Constant for Binary and Ternary Cation Exchange Reactions Using Rothmund-Kornfeld and Regular Solution Models in Some Soils and Soil Clays. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 38(4), 472-483.
- Loeppert, R. H. and D. L. Suarez. (1996) Carbonate and gypsum. In D. L. Sparks (Ed.), *Methods of soil analysis*. (pp. 437-474). Soil Science Society of America, Madison: WI.
- Meetei, T.T., Devi, Y. B. and Chanu, T. T. (2020). Ion Exchange: The Most Important Chemical

- Reaction on Earth after Photosynthesis. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 21(6): 31-42.
- Mehta, S.C., Poonia, S. R. and Pal, R. (1983). Exchange equilibria of potassium versus calcium and sodium in soils from a semiarid region. *Soil Science*, 135, 214-220.
- Nakahara, O. and Wada, S. (1995). K-Ca exchange equilibria on humic and allophonic Andisols. *Soil Science and Plant Nutrition*, 41, 167-172.
- Page A. L. (1982). *Methods of soil analysis*. (Part 2): Chemical and microbiological properties. 2^{ed} American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Poonia, S. R. and Niederbudde, E. A. (1990). Exchange equilibria of potassium in soils, V. Effect of natural organic matter on K-Ca exchange. *Geoderma*, 47, 233-242.
- Poonia, S. R., Mehta, S. C. and Pal, R. (1986). Exchange equilibria of potassium in soils: I. Effect of farmyard on manure on potassium-calcium Exchange. *Soil Science*, 141(1), 77-83.
- Poonia, S.R. and Talibudeen, O. (1977). Sodium-calcium exchange equilibria in salt-affected and normal soils. *J. Soil Science*. 28: 276-288
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental soil chemistry* (2nd ed.). Academic Press. New York.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (2nd ed.). Oxford University Press. New York.
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A. and Gaucher, E. C. (2009). Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 73 (3), 928-942.
- Towfighi, H. and Khalili Rad, M. (2017). Binary K-Ca exchange on a clay separated from a soil with dominate illite (mica) mineralogy: 1- Effect of depletion-collapse of illite (mica) on the K-Ca selectivity. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 48(1), 149-163. (In Farsi)
- Visconti, F., De Pazb, J. M. and Rubio, J. L. (2012). Choice of selectivity coefficients for cation exchange using principal components analysis and bootstrap anova of coefficients of variation. *European Journal of Soil Science*, 63, 501-513.
- Yakubu, S. and Agbenin, J. O. (2010). Heterovalentcation exchange in two savanna soils of different lithogenic origin as described by the Rothmund-Kornfeld model. *Geoderma*