مجلة البصرة للعلوم الزراعية، المجلد 29 (1)، 138- 153 ،2016

تأثير نوع معدن الطين والقوة الأيونية في العلاقة بين نسبة امتزاز الصوديوم (SAR) والنسبة المئوية للصوديوم المتبادل (ESP)

علاء حسين علي و محمد مالك ياسين

قسم علوم التربة والموارد المائية، كلية الزراعة، جامعة البصرة، العراق

المستخلص: اختبرت العلاقة بين نسبة امتزاز الصوديوم (SAR) والنسبة المئوية للصوديوم المتبادل (ESP) باختلاف المعدن الطيني (الكاؤولينايت والمونتموريلونايت) والقوى الايونية (240,80,40,20) ملي مول لتر$^{-1}$ واظهرت النتائج ان هذه العلاقة اختلفت باختلاف المعدن الطيني والقوة الايونية وانها ايضا تختلف عن العلاقة التي توصل اليها مختبر الملوحة الامريكي في عام 1954. وتبين ان هناك تفضيلاً لأسطح المعدن الطيني (1:1) الكاؤولينايت، لأيون الصوديوم مقارنة بأيون الكالسيوم مع زيادة القوة الايونية (240,80) ملي مول لتر$^{-1}$ بينما يزداد تفضيل سطح هذا المعدن لأيون الكالسيوم مع انخفاض القوة الايونية (40,20) ملي مول لتر$^{-1}$.في حين ان سطح المعدن الطيني المتمدد (2:1) المونتموريلونايت والذي يمتلك الاسطح الداخلية والخارجية قد ابدى تفضيلاً لأيون الصوديوم عند القوى الايونية الصغرى (40,20) ملي مول لتر$^{-1}$ وانخفض هذا التفضيل لأيون الصوديوم مع زيادة القوة الايونية (240,80) ملي مول لتر$^{-1}$ حيث تشيع مواقع الارتباط لتفضيل ايون الكالسيوم مقارنة بأيون الصوديوم حسب نظرية طبقة الانتشار المزدوجة(DDL).

الكلمات المفتاحية: النسبة المئوية للصوديوم المتبادل و نسبة امتزاز الصوديوم و القوة الايونية و المعدن الطيني و طبقة الانتشار المزدوجة.

المقدمة:

تنتشر الترب المتأثرة بالملوحة في المناطق الجافة وشبه الجافة ويقع العراق بصورة عامة ومحافظة البصرة بصورة خاصة ضمن هذه المنطقة المناخية، ومع الاستمرار في استعمال مياه ري رديئة النوعية وارتفاع مناسيب المياه الجوفية والهدر في استعمال المياه بالإضافة الى عدم وجود شبكات بزل كفوءة وارتفاع درجات الحرارة فان مشكلة الملوحة تتفاقم بشكل خطير وكبير وقد يصاحبها ظهور مشكلة الصودوية (الملحية الصودية) ومن ثم فان ذلك يؤثر في استعمال هذه الاراضي في المجال الزراعي والمحافظة على كفاءة الانتاج بما يثقل الاقتصاد العراقي، ولهذا فان ترب وسط العراق وجنوبه وخاصة محافظة البصرة تظهر فيها مشكلة الترب المتأثرة بالملوحة بصورة واضحة حيث هناك الالاف من الهكتارات موزعة في هذه المحافظة تعاني من هذه المشكلة. ان خطورة الصودوية في الاراضي تقدر من خلال النسبة المئوية للصوديوم المتبادل (ESP) والتي تعرف ب Exchangeable Sodium Percentage من خلال العلاقة التالية:

$$ESP=(EX\ Na/CEC)*100$$

حيث ان EX Na=الصوديوم المتبادل (سنتمول كغم$^{-1}$) CEC=السعة التبادلية للأيونات الموجبة(سنتمول كغم$^{-1}$) (11)، ولكن حساب هذه المفردة قد يتطلب وقت ومواد كيميائية بالإضافة الى حصول بعض الاخطاء التجريبية مما حدا بمختبر الملوحة الامريكي (11) بالتوصل للعلاقة التالية(12).

*البحث مستل من رسالة الماجستير للباحث الاول

$$ESP=\{100 (– 0.0126 + 0.01475 SAR)/ 1 + (– 0.0126 + 0.01475 SAR)\}$$

حيث SAR = نسبة امتزاز الصوديوم Sodium Adsorption Ratio والتي تساوي

$$SAR= Na^{+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+})^{0.5}$$

حيث ان Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Na^{+} = تركيز الصوديوم والكالسيوم والمغنيسيوم على التوالي في مستخلص عجينة التربة المشبعة بوحدة (ملي مول لتر$^{-1}$) .

لقد لاحظ Shainberg *et al.* (13) ان هناك تأثيرات لخصائص الترب (من خلال التغيرات في خصائص تبادل Na^{+}ـ Ca^{2+}) تجعل العلاقة السابقة قلما تكون مرضية او مقنعة وخاصة تحت ظروف قوى أيونية مختلفة، فقد ذكر Doering and Willis (2) ان هناك انخفاضاً في تفضيل الصوديوم على اسطح التبادل مقارنة بالكالسيوم مع زيادة القوة الايونية، كذلك اشارت البحوث ان لمعادن التربة والقوة الايونية اثر اً في تبادلNa^{+} - Ca^{2+} (3،9،4).

في حين وجد Amrhein and Suarez (1) عند دراسته لأربعة معادن طين وثلاث ترب ان الاختيارية ل Na^{+}ـCa^{2+} لا تعتمد على القوة الايونية ومعادن الطين، في حين توصل Kopittke and Menzies (6) الى ان العلاقة بين SAR و ESP ليست ثابتة ويجب ان تقدر بصورة مباشرة للتربة. ولفهم الربط بين SAR و ESP بصورة دقيقة وتقييم تأثير القوة الايونية ونوع المعدن الطيني في العلاقة بينهما وللتوصل الى نتائج اكثر دقة يمكن من خلال تطبيقها تحديد مدى تأثر التربة بالصودية والملوحة جاءت هذه الدراسة لتبني العلاقة التي تحكم بالمفردتين السابقتين.

المواد وطرائق العمل

تهيئة معادن الطين القياسية:

تم جلب معادن الطين القياسية clay mineral standards وهي معدن الكاؤولونايت (Kaolinite) 1:1 (صفيحة تتراهيدرا: صفيحة اوكتاهيدرا) ومعدن المونتموريليونايت (Montmorillonite) 1:2 (صفيحتان تتراهيدرا: صفيحة اوكتاهيدرا) من دائرة المسح الجيولوجي\بغداد. وقد تم اختيار هذين المعدنين لانهما يشكلان جزءاً مهماً من محتوى الترب العراقية من معادن الطين فضلاً عن ذلك انهما من معادن السليكات الصفائحية التي تختلف استجابتها لتفاعلات التبادل الايوني وانعكاس ذلك على تفضيل سطوحها للأيونات الموجبة السائدة في المحلول.

تحضير المحاليل القياسية:

استعمل ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) النقي وملح كلوريد الكالسيوم ($NaCl_2.2H_2o$) النقي لتحضير المحاليل القياسية والتي تضمنت 24 محلولا لمقارنة ستة معاملات من قيم نسبة امتزاز الصوديوم (SAR) وهي (2،4،8،24،48،96) بوحدة (ملي مول لتر$^{-1}$)$^{0.5}$ عند اربع قوى ايونية وهي (20،40،80،240 ملي مول) وكما في جدول رقم (1).

تنفيذ التجربة:

اخذ 2.5 غم من كل معدن من معادن الطين القياسية على حده ووضع في علب بلاستيكية موزونة وبحجم

50 مل، اضيف لها 25 مل من المحاليل القياسية ليصبح عدد المعاملات الكلي 144 معاملة (6*4*2*3) لتمثل (قيم SAR*قوى ايونية*نوع ملح*مكرر) اغلقت العلب بإحكام ورجت بوساطة الرجاج الكهربائي لمدة 24 ساعة لحصول حالة تجانس للمعلق مع المحلول، بعدها فصل الراسب عن الرائق من خلال جهاز الطرد المركزي على سرعة 1000 دورة بالدقيقة وتم التخلص من الرائق، كررت هذه العملية ثلاث مرات وفي المرة الاخيرة جمع المحلول الرائق. وقدر كل من ايونات الصوديوم كما ذكر في Page *et al.* (10) والكالسيوم كما ذكر في Richards (11) في المحلول الرائق وكما سيوضح لاحقا.

جدول (1): يوضح تراكيز الصوديوم والكالسيوم المستعملة لتحضير محاليل الاتزان المطلوبة لقيم مختلفة في SAR والقوة الايونية.

القوة الايونية(ملي مول لتر$^{-1}$)	SAR الاولية (ملي مول لتر$^{-1}$)$^{0.5}$	الصوديوم (ملي مول لتر$^{-1}$)	الكالسيوم (ملي مول لتر$^{-1}$)
20	2	4.55	5.15
	4	8.68	3.77
	8	12.58	2.47
	24	18.30	0.57
	48	19.50	0.16
	96	19.87	0.04
40	2	6.66	11.11
	4	12.18	9.27
	8	20.43	6.52
	24	33.98	2.00
	48	38.10	0.63
	96	39.49	0.16
80	2	9.68	23.43
	4	18.16	20.61
	8	32.00	16.00
	24	60.76	6.41
	48	73.05	2.31
	96	78.01	0.66
240	2	17.23	74.25
	4	33.20	68.93
	8	61.67	59.44
	24	139.15	33.61
	48	192.00	16.00
	96	223.70	5.43

ووزنت العلب مع الراسب من المعدن الطيني لحساب كتلة المحلول الداخلي (mass of entrained solution) في كل علبة. وقدرت ايونات الصوديوم والكالسيوم الكلية المستخلصة (المتبادل + المحلول الداخلي) وحسبت كمية الايونات المتبادلة من خلال طرح تركيز الكتيونات في المحلول الداخلي (التي تحسب من المحلول الرائق) من تركيز الكتيونات الكلية المستخلصة.وحسب معامل الافضلية لمعادن الطين من خلال معادلة Vanslow وحسب ما وصف من قبل Marsi and Evangelou (9):

$Kv=(XNa*(a\ Ca)^{0.5}) / ((XCa)^{0.5}* aNa)$

حيث ان: $XNa =(EX\ Na/ EX\ Na +EX_2\ Ca)$

و $XCa=(EX_2\ Ca/EX\ Na+EX_2\ Ca)$

Kv= معامل الافضلية للتبادل (مول لتر$^{-1}$)$^{0.5}$، X Ca و X Na= الكسر المولي للكالسيوم والصوديوم المتبادل على التوالي، EX Ca و EX Na= الكالسيوم والصوديوم المتبادل على التوالي (مول كغم$^{-1}$تربة)، a Ca و a Na= نشاط الكالسيوم والصوديوم في المحلول على التوالي (مول لتر$^{-1}$)=a Ca. ولحساب النشاط الايوني (Ion activity) يتطلب حساب معامل النشاط الايوني من خلال معادلة Davies, (1962) والمذكورة في Lindsay (8) وهي:

$$Log\ fi_{10} = -A\ zi2\ \{(\sqrt{I}/1+\sqrt{I})-0.3\ I\}$$

حيث ان fi=معامل النشاط للأيون i ، A= ثابت مقداره 0.509، Zi= تكافؤ الايون، I= القوة الايونية مول لتر-1 والتي حسبت من المعادلة التالية: $I = 0.5 \sum ci\ zi^2$

Ci= تركيز الايون i مول لتر-1، $\sum$= المجموع

وبذلك حسب النشاط الايوني من تطبيق العلاقة التالية: النشاط الايوني(a)= معامل النشاط(f)*التركيز(c)

التحليل الاحصائي (معامل الارتباط)

اختبرت العديد من المعادلات لوصف طبيعة العلاقة بين نسبة امتزاز الصوديوم (SAR) والنسبة المئوية للصوديوم المتبادل (ESP) وحسب معامل التحديد (R^2) وكما يلي:

1-المعادلة الخطية Linear regression

$(Y= A+B\ X)$

2-المعادلة الاسية Exponential regression

$(Y= B\ e^{AX})$

3-معادلة المنحنى الاسية (الاخطية) Exponential Curve regression

$(Y= A+B\ (D)^X)$

4-المعادلة اللوغاريتمية Logarithm regression

$(Y= A+B\ Ln(X))$

5-معادلة متعددة الحدود Multi regression

$(Y=A+BX^2+CX)$

6-معادلة الدالة Power regression

$(Y=A\ X^B)$

حيث ان: X =المتغير، Y=التابع، A,B,D=ثوابت

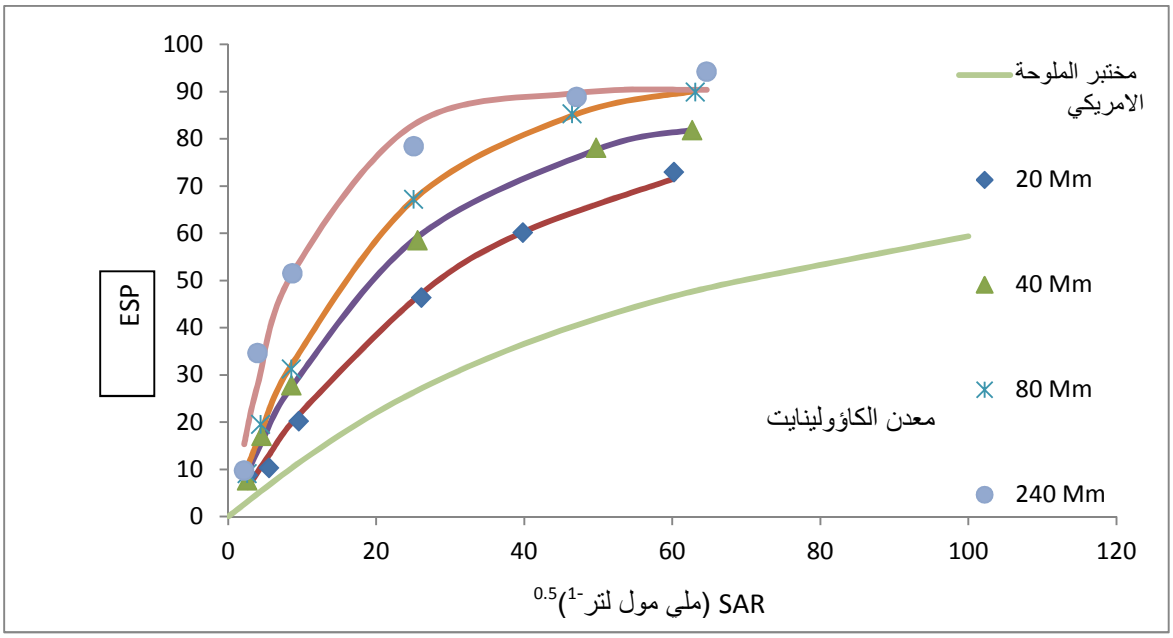
ايونات الكالسيوم والصوديوم الكلية المستخلصة:

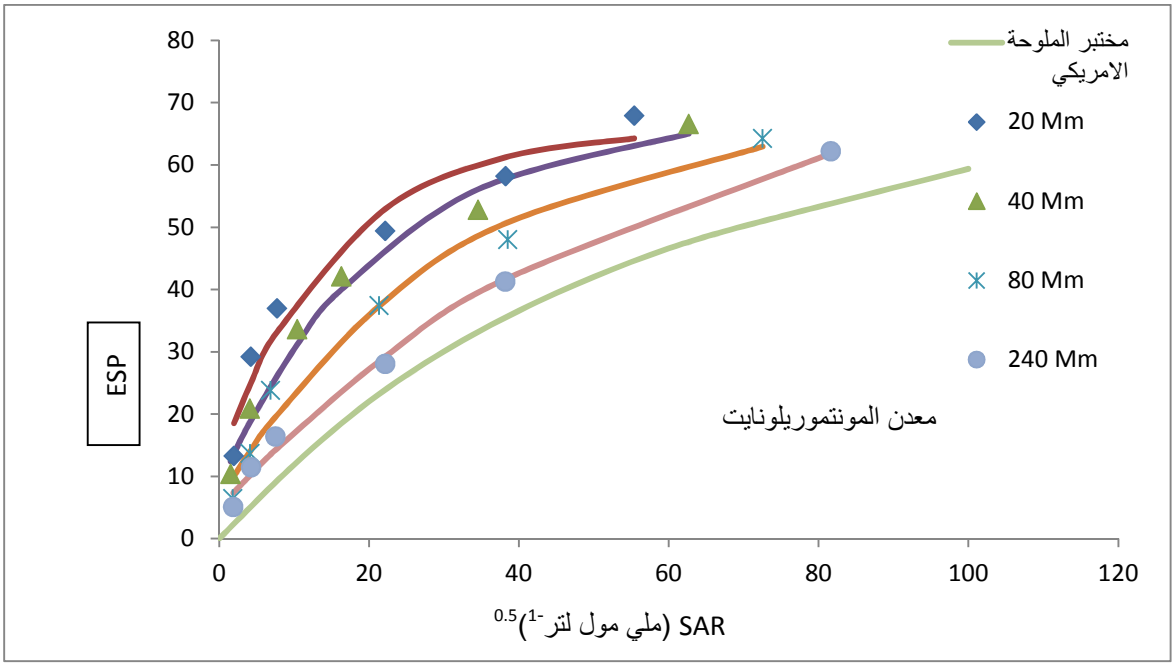
استخلصت ايونات الكالسيوم والصوديوم الكلية بإضافة 30 مل من مزيج 0.1 مولاري كلوريد الباريوم ($0.1\ M\ Bacl_2.2H_2o$) و0.1 مولاري كلوريد الامونيوم ($0.1M\ NH4Cl$) الى عينات المعادن ورجت لمدة 5 دقائق ثم فصلت بجهاز الطرد المركزي وعلى سرعة 1000 دورة بالدقيقة وكررت هذه العملية

ثلاث مرات وجمع الراشح في كل مره وحسب ما ذكر Gillman and Sumpter (5) ثم قدرت كل من ايونات الكالسيوم والصوديوم في المحلول كما في الفقرة السابقة.

النتائـــــج والمناقشـــة:

اشارت النتائج الى ان قيم نسبة امتزاز الصوديوم (SAR) للمحاليل الداخلية (entrained solution) بعد عملية الاتزان اختلفت عن قيمها الاولية، حيث ازدادت في معظمها عن مثيلاتها في قيم محاليل الاتزان الاولية لمعدن الكاؤولينايت (شكل 1) و(جدول2). وهذه الزيادة في قيم SAR تعزى الى زيادة تراكيز ايونات الصوديوم (Na^+) خلال عملية الاتزان او انخفاض تركيز ايونات الكالسيوم في المحلول، وتحرر المزيد من ايونات الصوديوم (Na^+) من المعدن الطيني في حين انخفضت قيم SAR في محاليل الاتزان عن قيمها في المحلول الاولي لمعدن المونتموريلونايت وهذ الانخفاض قد يكون لزيادة تركيز ايونات الكالسيوم في المحلول بعد عملية الاتزان وتحرر الكالسيوم من سطح المعدن الطيني (6) (شكل 1). ان اعتماد قيم SAR للمحلول الداخلي بدلا من قيمها الاولية لرسم العلاقة مع النسبة المئوية للصوديوم المتبادل (ESP) لإدخال المتحرر من الايونات من السطح في الحساب، وبعبارة اخرى هو لغرض اعتماد قيم SAR الفعلية بعد عملية الاتزان وليس قيمها الاولية قبل حصول التفاعل مثلما تم اعتماد قيم ESP التي تمثل الحالة الفعلية بعد التفاعل. ومن خلال اختبار المعادلات (الخطية والاسية واللوغاريتمية ومتعددة الحدود والدالة والمنحنى الاسية والمطورة من معادلة مختبر الملوحة الامريكي) في وصف العلاقة بين قيم SAR و ESP لمعدني الطين (الكاؤولينايت و المونتموريلونايت) للمفردات المدروسة في التجربة حسب قيم معامل التحديد (R^2) ومعدل الخطأ القياسي (rmse) (جدول3و4) فقد اظهرت المعادلة الاسية بصيغتها $ESP=A+B(D)^{SAR}$ اكفأ وصف للعلاقة السابقة (جدول5) مقارنة ببقية المعادلات، حيث A,B,D هي مفردات معدلة او منظمة (Adjustable parameters)A = اقصى قيمة Asymptote، B=خط القطع Intercept، D= معدل الزيادة Rate of increase





شكل (1): يوضح العلاقة بين قيم ESP بعد الاتزان مع قيم SAR للمحلول الداخلي عند قوى ايونية مختلفة لمعدني الكاؤولينايت والمونتموريلونايت حسب معادلة المنحنى الاسية.

جدول (2): يوضح قيم ESP بعد الاتزان وESP حسب مختبر الملوحة الامريكي عند قيم SAR في المحلول الداخلي باختلاف القوة الايونية و SAR الاولية لمعدني الكاؤولينايت والمونتموريلونايت.

القوة الايونية (ملي مول لتر$^{-1}$)	SAR الاولية (ملي مول لتر$^{-1}$)	معدن الكاؤولونايت			معدن المونتموريلونايت		
		SARللمحلول الداخلي (ملي مول.لتر$^{-1}$)$^{0.5}$	ESP الفعلية	ESP مختبر الملوحة الامريكي	SAR للمحلول الداخلي (ملي مول.لتر$^{-1}$)$^{0.5}$	ESP الفعلية	ESPمختبر الملوحة الامريكي
20	2	2.66	8.73	2.59	1.97	13.27	1.62
	4	5.54	10.29	6.47	4.21	29.21	4.72
	8	9.54	20.18	11.36	7.74	36.96	9.22
	24	26.13	46.36	27.16	22.18	49.38	23.93
	48	39.82	60.12	36.50	38.24	58.18	35.54
	96	60.21	72.90	46.68	55.40	67.86	44.58
40	2	2.56	7.63	2.46	1.51	10.39	0.96
	4	4.52	17.09	5.13	4.12	20.84	4.59
	8	8.57	27.76	10.22	10.42	30.59	12.37
	24	25.57	58.50	26.72	16.31	42.08	18.57
	48	49.70	78.07	41.88	34.54	52.76	33.20
	96	62.71	81.82	47.71	62.68	66.56	47.70
80	2	2.59	9.07	2.50	1.85	6.43	1.44
	4	4.39	19.54	4.96	4.12	13.65	4.60
	8	8.54	31.25	10.19	6.88	23.81	8.16
	24	25.07	67.17	26.32	21.34	37.43	23.21
	48	46.50	85.28	40.24	38.54	47.99	35.73
	96	63.14	89.88	47.88	72.55	64.21	51.40
240	2	2.17	9.76	1.91	1.88	5.07	1.50
	4	3.97	34.62	4.39	4.25	11.44	4.77
	8	8.69	51.54	10.36	7.53	16.41	8.96
	24	25.09	78.42	26.34	22.18	28.07	23.93
	48	47.07	88.88	40.54	38.17	41.26	35.50
	96	64.65	94.24	48.48	81.62	62.19	54.36

جدول (3): يوضح المعادلات الاحصائية للعلاقة بين ESP بعد الاتزان وقيم SAR للمحاليل الداخلية عند قوى ايونية مختلفة لمعدني الطين الكاؤولينايت والمونتموريلونايت.

القوة الايونية ملي مول لتر$^{-1}$	نوع العلاقة	المعادلة	
		معدن الكاؤولينايت	معدن المونتموريلونايت
20	اسية	$Y=11.42\ e^{0.0355\ X}$	$Y=23.034\ e^{0.0226\ X}$
	خطية	$Y=1.1176\ X+9.6257$	$Y=0.8623\ X+23.832$
	لوغاريتمية	$Y=21.38\ \ln(X)-20.325$	$Y=15.108\ \ln(X)+4.9358$
	متعددة الحدود	$Y=-0.0165\ X^2+2.1625X+1.4448$	$Y=-0.0164X^2+1.7787X+18.043$
	الدالة	$Y=3.8071\ X^{0.7346}$	$Y=12.817\ X^{0.4323}$
	المنحنى الاسية	$Y=83.849-84.527(0.968)^X$	$Y=65.790-53.647(0.938)^X$
	المطورة من معادلة مختبر الملوحة الامريكي	$Y=\{100(-0.1557+0.0449X)/(1+(-0.1557+0.0449X)\}$	$Y=\{100(0.2175+0.0333X)/1+(0.2175+0.0333X)\}$
40	اسية	$Y=14.493\ e^{0.0324X}$	$Y=18.754\ e^{0.024X}$
	خطية	$Y=1.2065\ X+14.251$	$Y=0.8336\ X+19.202$
	لوغاريتمية	$Y=23.987\ \ln(X)-18.254$	$Y=14.932\ln(X)+0.7777$
	متعددة الحدود	$Y=-0.0242\ X^2+2.7405X+3.9012$	$Y=-0.0157X^2+1.8444X+11.81$
	الدالة	$Y=5.1808\ X^{0.7034}$	$Y=9.518\ X^{0.4907}$
	المنحنى الاسية	$Y=87.261-87.547(0.956)^X$	$Y=68.428-60.045(0.955)^X$
	المطورة من معادلة مختبر الملوحة الامريكي	$Y=\{100(-0.2154+0.0744X)/(1+(-0.2154+0.0744X)\}$	$Y=\{100(0.1355+0.0296X)/1+(0.1355+0.0296X)\}$
80	اسية	$Y=16.961\ e^{0.0319X}$	$Y=13.321\ e^{0.0259X}$
	خطية	$Y=1.3261\ X+17.162$	$Y=0.7597\ X+13.859$
	لوغاريتمية	$Y=26.471\ \ln(X)-19.199$	$Y=15.345\ln(X)-5.9883$
	متعددة الحدود	$Y=-0.0285\ X^2+3.1257X+4.7667$	$Y=-0.0101X^2+1.4914X+8.3294$
	الدالة	$Y=6.1509\ X^{0.6894}$	$Y=5.6201\ X^{0.5978}$
	المنحنى الاسية	$Y=94.075-95.413(0.951)^X$	$Y=60.091-62.865(0.968)^X$
	المطورة من معادلة مختبر الملوحة الامريكي	$Y=\{100(-0.6821+0.1438X)/(1+(-0.6821+0.1438X)\}$	$Y=\{100(0.0742+0.0235X)/1+(0.0742+0.0235X)\}$
240	اسية	$Y=25.203\ e^{0.025X}$	$Y=10.476\ e^{0.0254X}$
	خطية	$Y=1.1586\ X+30.297$	$Y=0.6775\ X+9.8351$
	لوغاريتمية	$Y=24.075\ \ln(X)-17.352$	$Y=14.433\ln(X)-9.2204$
	متعددة الحدود	$Y=-0.0313\ X^2+3.1655X+16.701$	$Y=-0.006X^2+1.1833X+5.4578$
	الدالة	$Y=10.779\ X^{0.5721}$	$Y=4.0401\ X^{0.6348}$
	المنحنى الاسية	$Y=90.514-93.561(0.904)^X$	$Y=78.804-73.931(0.982)^X$
	المطورة من معادلة مختبر الملوحة الامريكي	$Y=\{100(-1.0929+0.2389X)/(1+(-1.0929+0.2389X)\}$	$Y=\{100(0.0119+0.0196X)/1+(0.0119+0.0196X)\}$

جدول (4): يوضح قيم معامل التحديد(R^2) ومعدل الخطأ القياسي (rmse) للعلاقة بين ESP المقاسة وESP المتنبئ بها من المعادلات الاحصائية لمعدني الطين الكاؤولينايت المونتموريلونايت. أ-معدن الكاؤولينايت

نوع المعادلة	القوة الايونية (ملي مول . لتر$^{-1}$)							
	20		40		80		240	
	R^2	rmse	R^2	rmse	R^2	rmse	R^2	rmse
اسية	0.893	9.346	0.886	11.631	0.856	13.817	0.808	17.152
خطية	0.980	4.799	0.963	7.134	0.950	8.900	0.890	13.141
لوغاريتمية	0.972	5.390	0.995	2.890	0.995	3.134	0.992	3.532
متعددة الحدود	0.998	1.388	0.998	1.886	0.997	2.350	0.964	7.905
الدالة	0.992	2.598	0.983	4.040	0.975	4.904	0.943	9.649
المنحني الاسية	0.998	1.388	0.999	0.920	0.999	1.014	0.991	4.370
المطورة من معادلة مختبر الملوحة الامريكي	0.987	5.511	0.993	5.258	0.940	14.910	0.948	62.694

ب-معدن المونتموريلونايت

نوع المعادلة	القوة الايونية (ملي مول . لتر$^{-1}$)							
	20		40		80		240	
	R^2	rmse	R^2	rmse	R^2	rmse	R^2	rmse
اسية	0.888	7.792	0.873	8.424	0.874	8.800	0.909	7.398
خطية	0.935	6.304	0.942	6.065	0.954	5.614	0.980	3.685
لوغاريتمية	0.994	1.840	0.987	2.612	0.989	2.247	0.964	4.469
متعددة الحدود	0.965	4.763	0.986	3.085	0.986	3.310	0.997	1.548
الدالة	0.979	3.941	0.993	2.171	0.987	2.846	0.998	1.083
المنحني الاسية	0.976	3.984	0.994	2.111	0.991	2.824	0.997	1.445
المطورة من معادلة مختبر الملوحة الامريكي	0.973	4.311	0.992	2.574	0.991	2.681	0.994	9.884

و اظهرت قيم ESP زيادة مع زيادة قيم SAR ولكن معدل الزيادة اختلف باختلاف القوة الايونية ونوع المعدن الطيني كما في (شكل 1) ففي معدن الكاؤولينايت ادت زيادة القوة الايونية الى زيادة قيم ESP وكذلك ارتفاع في قيم الثابت (A) الذي يمثل اقصى كمية الESP باتجاه الSAR العالية (7)، على الرغم من عدم وجود فروقات معنوية في معدل الزيادة في الثابت (D) بين القوى الايونية 20،40،80 ملي مول لتر$^{-1}$ (جدول 6)، اما عن معدن المونتموريلونايت فان زيادة القوة الايونية لم تسبب زيادة في قيم ESP (شكل 1) على الرغم من ارتفاع قيم (A) بازدياد القوة الايونية (جدول 6) وبفارق معنوي بين كل من القوة الايونية 20 و 40 ملي مول لتر$^{-1}$ عن القوة الايونية 240 ملي مول لتر$^{-1}$ (عدم وجود فروقات معنوية في معدل الزيادة (D) بين القوى الايونية 40و80و240 ملي مول لتر$^{-1}$) (جدول 6).

وعند اختبار نوع المعدن الطيني عند القوى الايونية الاربع، فان المقارنة الزوجية في التحليل (اختبارt) اظهرت ان هناك فروقات عالية المعنوية ($P<0.001$) لجميع المفردات المحسوبة في معادلة المنحنى الاسية (A,B,D) عند القوى الايونية 40 و80 و240 ملي مول لتر$^{-1}$ بين المعدنين، في حين كانت هناك فروق معنوية فقط في معدل الزيادة (D) عند القوة الايونية 20 ملي مول لتر$^{-1}$ (شكل1).

جدول (5): قيم ESP المتنبئ بها للمعادلات (الاسية والخطية واللوغاريتمية ومتعددة الحدود والدالة والمنحنى الاسية ومختبر الملوحة الامريكي والمطورة من مختبر الملوحة الامريكي) عند قيم SAR اولية وقوى ايونية مختلفة لمعدني طين الكاؤولينايت والمونتموريلونايت: معدن كاؤولينايت

القوة الايونية (ملي مول لتر$^{-1}$)	SAR الاولية (ملي مول لتر$^{-1}$)	الاسية	الخط المستقيم	اللوغاريتمية	متعددة الحدود	الدالة	المنحنى الاسية	مختبر الملوحة الامريكي	المطورة من مختبر الملوحة الامريكي
20	2	12.55	12.60	0.59	7.08	7.81	6.22	2.59	-3.77
	4	13.90	15.82	16.29	12.92	13.39	13.07	6.47	8.52
	8	16.03	20.29	27.91	20.58	19.97	21.58	11.36	21.43
	24	28.87	38.83	49.44	46.68	41.84	47.24	27.16	50.43
	48	46.94	54.13	58.45	61.39	57.02	60.23	36.50	62.01
	96	96.81	76.91	67.29	71.83	77.26	71.56	46.68	71.81
40	2	15.75	17.34	4.31	10.76	10.04	9.15	2.46	-2.54
	4	16.78	19.70	17.91	15.79	14.96	15.66	5.13	10.76
	8	19.13	24.59	33.28	25.61	23.48	27.48	10.22	29.69
	24	33.18	45.10	59.50	58.15	50.65	59.20	26.72	62.78
	48	72.53	74.21	75.44	80.33	80.84	77.67	41.88	77.69
	96	110.54	89.91	81.02	80.59	95.20	81.89	47.71	81.65
80	2	18.42	20.60	6.01	12.68	11.86	10.36	2.50	-6.72
	4	19.51	22.98	19.96	17.94	17.06	17.62	4.96	26.83
	8	22.27	28.49	37.59	29.39	26.99	32.07	10.19	57.61
	24	37.74	50.41	66.08	65.21	56.69	67.14	26.32	84.14
	48	74.75	78.82	82.43	88.49	86.79	84.94	40.24	91.25
	96	127.11	100.89	90.53	88.50	107.17	90.13	47.88	93.51
240	2	26.61	32.81	15.86	23.43	16.80	15.33	1.91	-134.81
	4	27.83	34.90	30.39	28.78	23.72	27.79	4.39	-16.88
	8	31.32	40.36	49.24	41.84	37.13	51.51	10.36	49.56
	24	47.19	59.37	74.78	76.42	68.12	83.04	26.34	83.05
	48	81.75	84.83	89.92	96.35	97.62	89.70	40.54	91.03
	96	126.88	105.20	97.56	90.53	117.06	90.38	48.48	93.49

معدن المونتموريلونايت:

القوة الايونية (ملي مول لتر$^{-1}$)	SAR الاولية (ملي مول لتر$^{-1}$)	الاسية	الخط المستقيم	اللوغاريتمية	متعددة الحدود	الدالة	المنحنى الاسية	مختبر الملوحة الامريكي	المطورة من مختبر الملوحة الامريكي
20	2	24.08	25.53	15.20	21.49	17.19	18.54	1.62	22.07
	4	25.34	27.47	26.66	25.25	23.87	24.89	4.72	26.35
	8	27.44	30.50	35.85	30.82	31.04	33.20	9.22	32.21
	24	38.02	42.95	51.76	49.42	48.93	52.93	23.93	48.87
	48	54.66	56.80	59.99	62.08	61.93	61.22	35.54	59.85
	96	80.55	71.60	65.59	66.25	72.69	64.28	44.58	67.34
40	2	19.45	20.46	6.94	14.56	11.66	12.40	0.96	15.27
	4	20.70	22.63	21.90	19.13	19.06	18.69	4.59	20.47
	8	24.08	27.89	35.78	29.33	30.06	31.16	12.37	30.75
	24	27.74	32.80	42.47	37.72	37.46	39.97	18.57	38.21
	48	42.97	48.00	53.67	56.79	54.13	56.08	33.20	53.66
	96	84.41	71.45	62.57	65.74	72.51	65.02	47.70	66.56
80	2	13.97	15.26	3.42	11.05	8.11	9.83	1.44	10.52
	4	14.82	16.99	15.74	14.30	13.10	13.99	4.60	14.61
	8	15.92	19.08	23.60	18.11	17.80	18.65	8.16	19.08
	24	23.15	30.07	40.98	35.56	35.02	37.34	23.21	36.54
	48	36.15	43.14	50.05	50.81	49.87	50.78	35.73	49.49
	96	87.21	68.97	59.75	63.37	72.78	62.93	51.40	64.02
240	2	10.99	11.11	0.92	7.67	6.04	7.34	1.50	16.29
	4	11.67	12.71	12.66	10.38	10.12	10.33	4.77	20.15
	8	12.68	14.94	20.92	14.03	14.55	14.26	8.96	24.94
	24	18.40	24.86	36.51	28.75	28.90	29.24	23.93	40.82
	48	27.62	35.69	44.34	41.88	40.78	41.65	35.50	51.92
	96	83.27	65.13	55.31	62.07	66.07	61.83	54.36	68.15

جدول (6): ثوابت معادلة المنحنى الاسية للعلاقة بين ESP بعد الاتزان وSAR للمحلول الداخلي عند قوى ايونية مختلفة لمعدني الطين الكاؤولينايت والمونتموريلونايت.

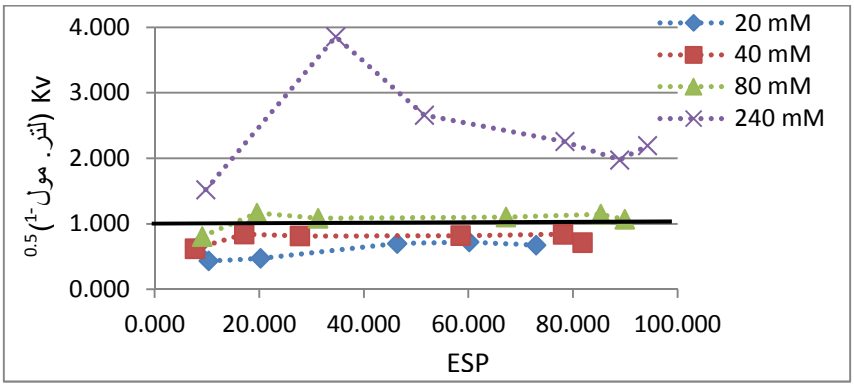
القوة الايونية (ملي مول.لتر$^{-1}$)	ثوابت المعادلة لمعدن الكاؤولينايت			ثوابت المعادلة لمعدن المونتموريلونايت			
	D	B	A	D	B	A	الاحتمالية *p*
20	0.968	-84.527	83.849	0.938	-53.647	65.790	<0.001
40	0.956	-87.547	87.261	0.955	-60.045	68.428	<0.001
80	0.951	-95.413	94.075	0.968	-62.865	69.091	<0.001
240	0.904	-93.561	90.514	0.982	-73.931	78.804	<0.001

واشارت النتائج في شكل(1) وجدول (2) الى ان قيم ESP المقاسة لكلا المعدنين (الكاؤولينايت والمونتموريلونايت) هي اكبر من القيم المتنبئ بها للESP من العلاقة بين SAR\ESP المعتمدة من مختبر الملوحة الامريكي (11) وان هذا الفرق يكون اكبر في معدن الكاؤولينايت عما عليه في معدن المونتموريلونايت وبخاصة عند قيم SAR المرتفعة فمثلا كانت قيم النسبة المئوية للصوديوم المتبادل (ESP) المقاسة بعد الاتزان (72.90 و81.82 و89.88 و94.24%) عند نسبة امتزاز الصوديوم (SAR) اولية

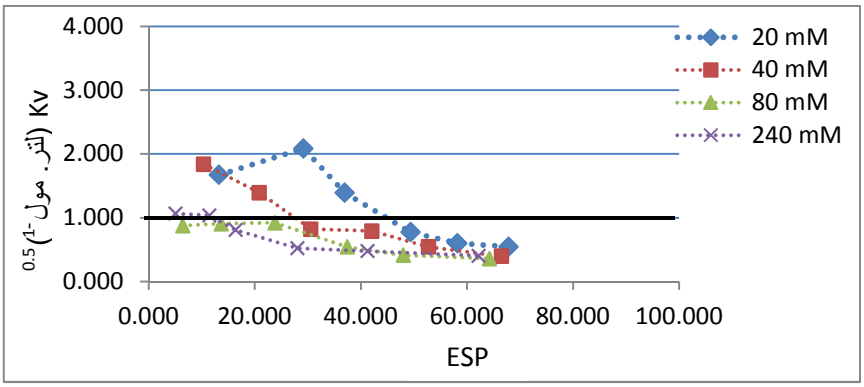
(96 ملي مول لتر$^{-1}$) وللقوى الايونية (240,80,40,20) ملي مول لتر$^{-1}$ مقارنة بقيم ESP المتوقعة حسب معادلة مختبر الملوحة الامريكي (46.68،47.71،47.88،48.48%) عند نسبة امتزاز الصوديوم (SAR) نفسها والقوى الايونية السابقة لمعدن الكاؤولينايت على التوالي، في حين كانت قيم ESP بعد الاتزان لنفس المعاملات والتسلسل السابق لمعدن المونتموريلونايت هي (76.86،66.56،64.21،62.19%) وESP حسب مختبر الملوحة الامريكي (44.08،47.70، 51.40،54.36) على التوالي (جدول 2).

ولتوضيح دور القوة الايونية والمعدن الطيني ودرجة التشبع بالصوديوم والكالسيوم (ESP) في التأثير في خصائص التبادل للصوديوم والكالسيوم في الترب فقد اختبرت معادلة فانسلو (14) لحساب معامل الافضلية او الاختيارية (selectivity coefficient) حسب ما وصفها Marsi and Evangelou (9) ، لانه يمثل ثابت فانسلو (Kv) درجة الالفة لأيون الصوديوم او ايون الكالسيوم الى اسطح الطين، فعندما تكون قيم Kv اكبر من (1) عند اي قيمة للصوديوم المتبادل فهذا يعني ان سطح المعدن الطيني يفضل ايون الصوديوم على ايون الكالسيوم اما عند قيمة Kv اقل من 1 فهذا يظهر ان السطح يفضل ايون الكالسيوم اكبر من ايون الصوديوم في حين ان قيمة Kv=1 تدل على ان السطح لا يميل لتفضيل ايون على حساب ايون اخر (تتساوى في التفضيل)، ويتبين من الشكل (2أ) ان معدن الكاؤولينايت بصورة عامة يميل الى تفضيل امتزاز ايون الصوديوم على السطح مع ارتفاع القوة الايونية (240،80) ملي مول لتر$^{-1}$ وحتى في القوة 40 ملي مول لتر$^{-1}$ فان قيم Kv تراوحت بين 0.619 عند قيمة SAR الاولية =2 (ملي مول لتر$^{-1}$)$^{-0.5}$ الى اكبر من 0.8 عند القيم الاخرى من SAR (جدول 7) ومن ثم فهي اقرب الى الحد الفاصل في تفضيل ايون الصوديوم وايون الكالسيوم Kv=1وهذه النتائج تختلف في بعضها عما توصل اليه Kopittke,*et al.* (6) اذ بينت نتائجه ان معدن الكاؤولينايت قد اظهر الفه عالية في تفضيل ايون الصوديوم عن ايون الكالسيوم عند جميع القوى الايونية المستعملة في الدراسة لان معدن الكاؤولينايت هومن معادن الطين الطبقية 1:1 وهذا المعدن مثله مثل المعادن غير المتمددة التي تشيع فيها اسطح التبادل الخارجية (external exchange surfaces) والتي تظهر بصورة عامة تفضيل لأيون الصوديوم (Kv>1) اي حسب نظرية طبقة الانتشار المزدوجة Diffusion Double Layer (DDL) التي تعزى ذلك الى انخفاض الجهد الكهربائي لهذه الاسطح الخارجية وانخفاض كثافة الشحنة السطحية (13) وتستطرد هذه النظرية في ان الاسطح الخارجية ربما تظهر ايضاً زيادة في تفضيل ايون الكالسيوم بارتفاع القوة الايونية في المحلول الخارجي ولكن هذا الشيء لم يحصل في نتائج الدراسة الحالية وكما اشرنا ان زيادة القوة الايونية اعطت زيادة في تفضيل السطح لأيون الصوديوم ومن المعتقد ان زيادة القوة الايونية لم تدفع السطح الى زيادة الجهد الكهربائي الذي من شانه ان تتداخل نوعيا في الارتباط مع ايون الكالسيوم وبمعنى اخر ان زيادة الكالسيوم المتبادل مع زيادة القوة الايونية ضغطت طبقة الانتشار المزدوجة (انخفاض الجهد

الكهربائي) ومن ثم سبب زيادة في تفضيل ايون الصوديوم . كذلك ان سطح معدن طين الكاؤولينايت لم يظهر تأثيرا واضحا في تفضيل ايون الصوديوم مع زيادة النسبة المئوية للصوديوم المتبادل (ESP) ماعدا القوة الايونية 240 ملي مول لتر$^{-1}$ (جدول 7) حيث مع زيادة (ESP) انخفض تفضيل السطح لأيون الصوديوم (شكل2أ) في حالة معدن طين المونتموريلونايت فقد اختلف تأثير القوة الايونية في خصائص التبادل للصوديوم والكالسيوم كما في شكل 2 ب.



أ- معدن الكاؤولينايت



ب- معدن المونتموريلونايت

شكل (2): يوضح معامل الافضلية (Kv) مع ESP تحت تأثير قوى ايونية مختلفة لمعدني الطين الكاؤولينايت والمونتموريلونايت.

فعند القوى الايونية الاصغر 20 و40 ملي مول لتر$^{-1}$ اظهر سطح المعدن تفضيلاًكبير اً وواضحاً لامتزاز ايون الصوديوم على ايون الكالسيوم عند قيم ESP المنخفضة اقل من 49% للقوة الايونية 20 ملي مول لتر$^{-1}$ واقل من 30% للقوة الايونية 40 ملي مول لتر$^{-1}$ (جدول7) وكان هناك تفضيل ضعيف لأيون الصوديوم من السطح عند القوة الايونية 240 ملي مول لتر$^{-1}$ في حين كان هناك تفضيل لأيون الكالسيوم على سطح معدن المونتموريلونايت لأيون الكالسيوم عند القوة الايونية 80 ملي مول لتر$^{-1}$ (شكل 2 ب) ثم ابدى

سطح المعدن زيادة كبيرة في تفضيل ايون الكالسيوم عن ايون الصوديوم عند القيم العالية من ESP واظهرت القوى الايونية العالية (80 و 240 ملي مول لتر$^{-1}$) اعلى تفضيل للسطح لأيون الكالسيوم (Kv>1) (شكل 3ب) وقد تكون هذه النتائج مقاربة لما حصل عليه Amrhein and Suarez (1991). يتميز معدن المونتموريلونايت من مجموعة معادن السمكتايت ذات طبقات (1:2) وهو من المعادن المتمددة ومن ثم فهو يمتلك اسطح داخلية بالإضافة الى الاسطح الخارجية وحسب نظرية (DDL) ان الاسطح الداخلية تمتلك جهداً كهربائياً عالياً ولذلك فهي ذات تفضيل عالٍ لأيون الكالسيوم مقارنة بأيون الصوديوم، ولكن عند القوى الايونية الصغيرة قد يبدو الصوديوم اكثر تأثير في الامتزاز على السطح ويمكن ان يحصل تشتت لصفائح الطين لهذا المعدن مما يزيد من الاسطح الخارجية التي تمتلك جهد سطح واطئ وبالتالي زيادة في تفضيل ايون الصوديوم، في حين عند ارتفاع القوة الايونية يمكن ان تعمل على تجميع صفائح الطين سوية (بسبب انضغاط طبقة الانتشار المزدوجة) والتي يمكن ان تحد من قوة التنافر بين صفائح الطين وبذلك تعمل على انحسار الفراغ بين الطبقات مما يشجع في تفضيل الايون ثنائي التكافؤ (Ca^{+2}) على الايون احادي التكافؤ (Na^{+}) (Kopittke., *et al* 2006)، وهنا يشير ان زيادة قيم ESP لم تعمل على تشتت صفائح الطين وانما بقيت دقائق الطين متجمعة ولهذا ازداد تفضيل السطح لأيون الكالسيوم كما في(شكل 2ب).

جدول (7) يوضح قيم معامل الافضلية Kv (لتر مول$^{-1}$)$^{0.5}$ لمعدني الطين الكاؤولينايت والمونتموريلونايت باختلاف القوة الايونية ونسبة امتزاز الصوديوم الاولية.

القوة الايونية (ملي مول.لتر$^{-1}$)	SAR الاولية (ملي مول.لتر$^{-1}$)$^{0.5}$	Kv معدن الكاؤولينايت	Kv معدن المونتموريلونايت
20	2	0.700	1.709
	4	0.434	1.949
	8	0.473	1.422
	24	0.698	0.740
	48	0.721	0.561
	96	0.675	0.500
40	2	0.619	1.681
	4	0.844	1.316
	8	0.813	0.815
	24	0.819	0.784
	48	0.840	0.516
	96	0.711	0.428
80	2	0.806	0.868
	4	1.164	0.859
	8	1.084	0.955
	24	1.101	0.534
	48	1.147	0.416
	96	1.068	0.357
240	2	1.519	0.996
	4	3.855	1.032
	8	2.659	0.858
	24	2.254	0.538
	48	1.975	0.508
	96	2.191	0.449

المصادر

1-Amrhein, C. and Suarez, D.L. (1991). Sodium–calcium exchange with anion exclusion and weathering corrections. Soil Science Society of America Journal, 55: 698-706.

2-Doering, E.J., and Willis, W.O. (1980). Effect of soil solution concentration on cation exchange relation. Proc. Int. Symp. On salt affected soils, Karnal, India. 18-21 Feb. 1980 Central Soil Salinity Res. Inst., Karnal.

3-Endo, T.; Yamamoto, S.; Honna, T. and Eneji, A.E. (2002). Sodium–calcium exchange selectivity as influenced by clay minerals and composition. Soil Science, 167: 117-125.

4-Evangelou, V.P. and Marsi, M. (2003). Influence of ionic strength on sodium–calcium exchange of two temperate climate soils. Plant and Soil, 250: 307-313.

5-Gillman G.P. and Sumpter, E.A. (1986). Modification of the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. Australian Journal of Soil Research 24, 61-66.

6-Kopittke, P.M., So, H.B.; Menzies, N.W. (2006). Effect of ionic strength and clay mineralogy on Na–Ca exchange and the SAR–ESP relationship. European Journal of Soil Science 57: 626-633.

7-Laurenson, E.; Smith, N.; Bolan, S. and McCarthy, M. (2011). Effect of K+ on Na–Ca exchange and the SAR-ESP relationship. Soil Research, 49, 538-546.

8-Lindsay, W. L. (1979). Chemical equity briar in soils. John Wiley and sous. Inc., New York.

9-Marsi M, Evangelou V.P. (1991) Chemical and physical behavior of two Kentucky soils: I. Sodium calcium exchange. Journal of Environmental Science and Health. Part A. Environmental Science and Engineering and Toxicology 26, 1147-1176.

10-Page, A. L.; Miller, R. H. and Keeney, D. R. (1982). Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties, Inc. Publisher . Madison, Wisconsin, USA.

11-Richards, L. A. (1954). Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA, Handbook No. 60.

12-Seilsepour, M.; Rashidi, M. and Khabbaz, B. G. (2009). Prediction of soil exchangeable sodium percentage based on soil sodium adsorption ratio. American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences, 5(1): 1-4.

13-Shainberg I.; Oster J.D. and Wood, J.D. (1980). Sodium/calcium exchange in montmorillonite and illite suspensions. Soil Science Society of America Journal, 44: 960-964.

14-Vaneslow, A.P. (1932). Equilibria of the base exchange reaction of bentonite, permutites, soil colloids, and zeolites. Soil Science 33: 95-114.

مجلة البصرة للعلوم الزراعية، المجلد 29 (1)، 138- 153 ،2016

Effect of Clay Mineral Type and Ionic Strength on the Relationship Between Sodium Adsorption Ratio (SAR) and Exchangeable Sodium Percentage (ESP)

Alaa H. Ali and Mohammed M. Yassen*

Department of Soil Sciences and water Resources, College of Agriculture, University of Basrah, Iraq

***e-mail: mohamedyaseen817@yahoo.com**

Abstract: It is tested the relationship between sodium adsorption ratio (SAR) and exchangeable sodium percentage (ESP) with the difference of clayed mineral(kaolinite and montmorillonite) and ionic strength,(I), (20,40,80,240) mmole.L^{-1}. The results conducted that this relationship differed with the difference of clayed mineral and ionic strength (I). As well, these results contradicted to what United State Saline Laboratory (USSL) reached in 1954. It seems that clayed mineral (1:1), Kaolinite, has selectivity to sodium ions in comparison with calcium ions on increasing the ionic strength (80, 240) m.mole. L^{-1} while its selectivity to calcium ions increases with the decreasing of ionic strength (20,40) mmole.L^{-1}. Whereas expanded clayed mineral, (2:1), Montmorillonite, which has internal and external faces has selectivity to sodium ions on minimum ionic strength (20, 40) mmole.L^{-1}, and this selectivity decreased to sodium ions with the increasing of ionic strength (80, 240) mmole.L^{-1} where combination sites in common have selectivity to calcium ions against sodium ions according to diffuse double layer (DDL).

Key words: Exchangeable sodium percentage (ESP), sodium adsorption ratio (SAR), ionic strength (I), clayed mineral, diffuse double layer (DDL) .