

Capacidad de intercambio catiónico: descripción del método de la tiourea de plata (AgTU_n^+)*

Cation exchange capacity: description of the silver thiourea method (AgTU_n^+)

Alejandro Pérez Rosales^{1§}, Arturo Galvis Spínola¹, Rubén Bugarín Montoya², Teresa Marcela Hernández Mendoza³, Mario Alberto Vázquez Peña³ y Agustín Rodríguez González⁴

¹Colegio de Postgraduados. Carretera México-Texcoco km 36.5. Montecillo, Texcoco, Estado de México. CP. 56230. Tel. 01 595 9520200, ext. 1255. (galvispinola@gmail.com). ²Universidad Autónoma de Nayarit, Ciudad de la cultura. Amado Nervo s/n. Tepic, Nayarit, México. CP. 63155. Tel. 2118800, ext. 8951. (sip@uan.edu.mx).

³Universidad Autónoma Chapingo. Carretera México-Texcoco, km 38.5. CP. 56230. Chapingo, Estado de México. Tel. 01 595 9521649. (mariovazquez@coahuila.com).

⁴Colegio Mexicano de Especialistas en Recursos Naturales. Callejón de las flores núm. 8, s/n. San Luis Huexotla, Texcoco, Estado de México. CP. 56220. Tel. 01 595 9285235. §Autor para correspondencia: perez.alejandro@colpos.mx.

Resumen

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es un indicador indirecto de la capacidad amortiguadora de los suelos. Los métodos empleados para estimar la CIC se basan en la saturación del suelo con un catión índice. El método de la tiourea de plata (AgTU_n^+) es una técnica para la estimación de la CIC, puesto que el AgTU_n^+ no se encuentra de forma natural en el suelo; sin embargo, el Ag^+ es sensible al espectro visible y al pH alcalino de la solución, formando Ag^0 y Ag_2O . En los suelos de estudio, la cantidad de muestra requerida para la estimación de la CIC fue 0.8 g. La protección de la cristalería con papel aluminio y el almacenamiento de los extractos en la oscuridad aumentó la vida útil del AgTU_n^+ . La CIC_{SI} , como función de CIC_{CI} de 166 suelos tiene una relación lineal, es decir, que la variación en la estimación de la CIC es debida a la adsorción del AgTU_n^+ en las arcillas de los suelos, y no por fuentes de variación generadas por otros iones. El método de la AgTU_n^+ , permite estimar la CIC de manera rápida y a bajo costo, tomando en cuenta las consideraciones antes mencionadas.

Palabras clave: bentonita, flóculos y adsorción.

Abstract

The cation exchange capacity (CIC) is an indirect indicator of soil damping capacity. The methods used to estimate the CIC are based on soil saturation with an index cation. The silver thiourea method (AgTU_n^+) is a technique for estimating CIC, since AgTU_n^+ is not found naturally in the soil; however, Ag^+ is sensitive to the visible spectrum and the alkaline pH of the solution, forming Ag^0 and Ag_2O . In the study soils, the amount of sample required for the estimation of CIC was 0.8 g. The protection of glassware with aluminum foil and the storage of extracts in the dark increased the shelf life of AgTU_n^+ . The CIC_{SI} , as a function of CIC_{CI} of 166 soils, has a linear relationship, that is, that the variation in the CIC estimation is due to the adsorption of AgTU_n^+ on the clays of the soils, and not by sources of variation generated by other ions. The AgTU_n^+ method makes it possible to estimate the CIC quickly and inexpensively, taking into account the aforementioned considerations.

Keywords: bentonite, flocs and adsorption.

* Recibido: enero de 2017
Aceptado: febrero de 2017

Introducción

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) estima los sitios de carga de las arcillas, tanto las cargas permanentes, como las cargas dependientes de pH. Estos sitios de intercambio retienen por fuerzas electrostáticas a los cationes. La CIC es un indicador indirecto de la capacidad amortiguadora de los suelos y que es función de la cantidad y tipo de arcilla (Yong *et al.*, 1990). Los métodos empleados para estimar la CIC se clasifican en, CIC por suma de cationes intercambiables, CIC a pH del suelo, CIC a pH amortiguado y CIC a punto cero de carga, todos estos se basan en la saturación del suelo con un catión índice. (Jaremko y Kalembasa, 2014) estiman tanto las cargas positivas como negativas simultáneamente; sin embargo, los múltiples lavados y centrifugados, implican tiempo, trabajo y pérdida de la muestra.

Por lo que el método de la AgTU_n^+ es una técnica eficiente para la estimación de la CIC, puesto que no se realizan lavados sucesivos y el AgTU_n^+ no se encuentra de forma natural en el suelo. La TU forma complejos estables con la plata (AgTU , AgTU_2^+ , AgTU_3^+) debido a la coordinación entre la plata y los puentes de azufre. Este método se basa en la afinidad del complejo AgTU_n^+ sobre la matriz arcillosa. La CIC se determina por diferencia entre la concentración inicial y el remanente de la solución saturante de AgTU_n^+ , mediante espectrometría de adsorción atómica (Cremers y Pleysier, 1973; Xing-Cun, 1998; Ahmad *et al.*, 2002; Oorts *et al.*, 2004).

Como alternativa al uso de la espectrometría de adsorción atómica, se ha propuesto el uso de una suspensión de bentonita, que por sus características hidrofilicas le permite permanecer estable indefinidamente. Se clasifica en bentonita sódica y bentonita cálcica de acuerdo a los iones intercambiables dominantes. En la adosorción del complejo de AgTU_n^+ en la fracción fina ($<0.5 \mu\text{m}$) de una suspensión de bentonita, se ha observado la formación de flocos, seguida de una fase de separación y sedimentación causada por la neutralización de las cargas negativas de la arcilla. Este principio es utilizado para la estimación de la CIC, dado que, la adosorción de AgTU_n^+ sobre la bentonita presenta un comportamiento lineal (200 ml de suspensión al 1%, adsorbe aproximadamente un mmol de AgTU_n^+) (Cremers y Pleysier, 1973; Pleysier *et al.*, 1986, Ladoo, 1992; Pinzon, 2006 y Fu y Chung, 2011).

Introduction

The cation exchange capacity (CIC) estimates the loading sites of the clays, both the permanent charges and the pH dependent charges. These exchange sites retain by electrostatic forces the cations. The CIC is an indirect indicator of the buffering capacity of soils and is a function of the quantity and type of clay (Yong *et al.*, 1990). The methods used to estimate the CIC are classified as CIC, by sum of interchangeable cations, CIC at soil pH, CIC at buffered pH and CIC at zero point of loading, all of these are based on soil saturation with an index cation. (Jaremko and Kalembasa, 2014) they estimate both positive and negative charges simultaneously; however, multiple washes and centrifugations, involve time, labor and sample loss.

Therefore, the AgTU_n^+ method is an efficient technique for estimating CIC, since no successive washes are performed and AgTU_n^+ is not found naturally in the soil. The TU forms stable complexes with silver (AgTU , AgTU_2^+ , AgTU_3^+) due to the coordination between silver and sulfur. This method is based on the affinity of the complex AgTU_n^+ on the clay matrix. The CIC is determined by the difference between the initial concentration and the remaining of the saturating solution of AgTU_n^+ by atomic adsorption spectrometry (Cremers and Pleysier, 1973; Xing-Cun, 1998; Ahmad *et al.* 2002; Oorts *et al.*, 2004).

As an alternative to the use of atomic adsorption spectrometry, it has been proposed to use a suspension of bentonite, which because of its hydrophilic characteristics allows it to remain stable indefinitely. It is classified in sodium bentonite and calcium bentonite according to the dominant interchangeable ions. In the adsorption of the complex AgTU_n^+ in the fine fraction ($<0.5 \mu\text{m}$) of a bentonite suspension, the formation of flocs was observed, followed by a separation and sedimentation phase caused by the neutralization of the negative charges of the clay. This principle is used for the estimation of CIC, since the adsorption of AgTU_n^+ on the bentonite presents a linear behavior (200 ml of 1% suspension, adsorbing approximately of AgTU_n^+) (Cremers and Pleysier, 1973; Pleysier *et al.*, 1986, Ladoo, 1992; Pinzon, 2006 and Fu and Chung, 2011).

Conradie and Kotze (1989), evaluated the method of AgTU_n^+ where the results with Na^{2+} are similar, whereas those obtained with ammonium chloride at soil pH are higher, conclude that the use of AgTU_n^+ is more practical with acceptable CIC values.

Conradie y Kotze (1989), evaluaron el método de la tiourea AgTU_n^+ , donde los resultados con el Na^{2+} , son similares, mientras que los obtenidos con cloruro de amonio a pH del suelo son mayores, concluyen que el uso de AgTU_n^+ es más práctico con valores de CIC aceptables.

La plata es fotosensible al espectro visible (Prauss *et al.*, 2008), siendo la luz blanca o azul, las que inician la fotorreducción del Ag^+ a Ag^0 (Oster y Oster 1959), esto debido la fotolisis del agua donde se producen radicales e_{aq}^- , OH_{aq} y H_{aq} (Janata *et al.*, 1994; Abid *et al.*, 2002). En pH alcalino se forman precipitados de Ag_2O (Kan-Sen *et al.*, 2005), de manera similar el AgTU_n^+ es inestable a $\text{pH} > 8$ (Cornell y Aksoyoglu, 1991). Algunos autores han modificado esta técnica para prolongar la estabilidad de AgTU_n^+ , como: Oorts *et al.* (2004) que incrementaron el pH del suelo antes de la adición de AgTU_n^+ , con una solución de NaOH 0.001 M, hasta llegar a un pH de 8 y 9, esta modificación tuvo resultados similares al AgTU_n^+ amortiguado con acetato de amonio. Dhorman (2006) propone que la solución AgNO_3 sea adicionada lentamente, durante 2 min, mientras se agita la solución de TU, después se agrega la solución de acetato de amonio. Esta versión es más estable con una duración de 48 a 72 h. Dada la sensibilidad a la fotorreducción del Ag^+ , aún como AgTU_n^+ , y el uso de una suspensión de bentonita como alternativa al espectrofotómetro de adsorción atómica para estimar la CIC de los suelos, el objetivo de este trabajo fue describir la fase metodológica y los puntos críticos de la estimación de la CIC con la tiourea de plata.

Se utilizaron 204 suelos secados al aire y tamizados a dos mm, a los que se le estimó pH en agua (2:1), conductividad eléctrica (CE) relación 5:1 y CIC. Para determinar la CIC se utilizó la metodología propuesta por Pleysier y Jou (1980) y Pleysier *et al.* (1986), con las siguientes modificaciones: Se pesó de 0.8 a 1 g de suelo. Durante la preparación de la solución extractante de AgTU_n^+ , los matraces donde se prepara la TU y el AgNO_3 se protegen de la luz con papel aluminio. La mezcla de la TU y el AgNO_3 se realizó con un agitador magnético y se adiciona lenta y gradualmente el AgNO_3 mediante una bureta de 100 ml, la cual también es protegida. La mezcla final se coloca en un recipiente ámbar.

Posterior al proceso de centrifugado, el sobrenadante es filtrado con papel Alstrhom núm 90 o similar, y el extracto es depositado en recipientes protegidos de la luz. Se utiliza un blanco para determinar la concentración inicial de

The silver is photosensitive to the visible spectrum (Prauss *et al.*, 2008), being white or blue light, which initiates photoreduction of Ag^+ to Ag^0 (Oster and Oster 1959), due to photolysis of water where radicals are produced, e_{aq}^- , OH_{aq} y H_{aq} (Janata *et al.*, 1994; Abid *et al.*, 2002). In alkaline pH, precipitates of Ag_2O (Kan-Sen *et al.*, 2005) are formed, similarly AgTU_n^+ is unstable at $\text{pH} > 8$ (Cornell and Aksoyoglu, 1991). Some authors have modified this technique to prolong the stability of AgTU_n^+ , such as: Oorts *et al.* (2004), which increased the pH of the soil prior to the addition of AgTU_n^+ , with a 0.001 M NaOH solution, until a pH between 8 and 9 was reached. The results similar to AgTU_n^+ buffered with ammonium acetate. Dhorman (2006) proposes that the solution AgNO_3 be added slowly, approximately for 2 min, while stirring the TU solution, then the ammonium acetate solution is added. This version is more stable with a duration of 48 to 72 hours. Given the sensitivity to photorefraction of Ag^+ , even as AgTU_n^+ , and the use of a bentonite slurry as an alternative to the atomic adsorption spectrophotometer to estimate the CIC of soils, the objective of this paper is to describe the methodological phase and the critical points of the CIC estimation with silver thiourea.

We used 204 air dried soils and sieved to two mm, which were estimated pH in water (2:1), electrical conductivity (CE) ratio 5:1 and CIC. In order to determine the CIC, the methodology proposed by Pleysier and Jou (1980) and Pleysier *et al.* (1986), with the following modifications: Weighed from 0.8 to 1 g of soil. During the preparation of the AgTU_n^+ extractant solution, the flasks where the TU and AgNO_3 are prepared are protected from light with aluminum foil. The mixture of TU and AgNO_3 is performed with a magnetic stirrer and the AgNO_3 is slowly and gradually added by means of a 100 ml buret which is also protected. The final blend is placed in an amber container.

After centrifugation, the supernatant is filtered with Alstrhom num 90 or similar paper, and the extract is placed in light-protected containers. A blank is used to determine the initial concentration of AgTU_n^+ that is added. A 5 ml aliquot of the supernatant and five ml of EDTA is taken, the aliquot and EDTA are shaken in vortex test tubes for five seconds. It is titrated dropwise with a suspension of commercial bentonite, obtained from nonmetallic industrial minerals, which is called calcium bentonite. The particle size used was $< 37 \mu\text{m}$.

AgTU_n^+ que se adiciona. Se toma una alícuota de cinco ml del sobrenadante y cinco ml de EDTA, se agita la alícuota y el EDTA en tubos de ensayo con Vortex por cinco segundos. Se titula gota a gota con una suspensión de bentonita comercial, obtenida de minerales industriales no metálicos, la cual es denominada bentonita cárlica. El tamaño de partícula empleado fue $<37\mu\text{m}$.

Para la solución de calibración de AgTU_n^+ , se preparan 100 ml de solución AgTU_n^+ (0.01M), los materiales se protegen y se almacenan de la misma forma que en la preparación de la solución extractante. El punto final de la titulación se aprecia cuando en el sobrenadante al agregar unas gotas de bentonita, pasa de claro a ligeramente turbio, en este punto la adsorción disminuye, éste es un estado indicador de que la arcilla está próxima a saturación, por lo que, es necesario continuar agregando unas gotas de la suspensión de bentonita hasta que esa ligera turbidez cambie a una tonalidad más intensa, en este punto la reacción de adsorción finaliza (Figura 1).

El volumen gastado de la suspensión de bentonita en la curva de calibración y las concentraciones empleadas se encuentran en el Cuadro 1. En la Figura 2, se muestra el gradiente de formación y sedimentación de flóculos de la solución de calibración de AgTU_n^+ .

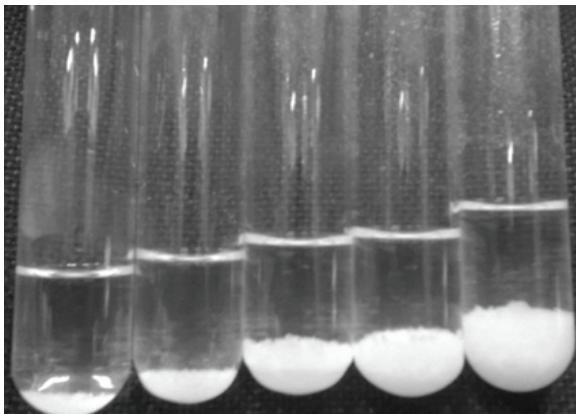


Figura 2. Estado visual de los puntos de calibración de la suspensión de bentonita y las soluciones de AgTU_n^+ .

Figure 2. Visual state of the calibration points of the bentonite suspension and the solutions of AgTU_n^+ .

Para cuantificar la cantidad de AgTU_n^+ adsorbida en la suspensión de bentonita en la titulación, se emplea la ecuación de regresión obtenida en la curva de calibración. Se determinaron las ecuaciones de regresión con (CI) y sin

For the calibration solution of AgTU_n^+ , 100 ml of solution AgTU_n^+ (0.01M) are prepared, the materials are protected and stored in the same manner as in the preparation of the extractant solution. The final point of the titration is observed when in the supernatant when adding a few drops of bentonite, it goes from clear to slightly cloudy, at this point the adsorption decreases, this is a state indicating that the clay is close to saturation, it is necessary to continue adding a few drops of the bentonite suspension until that slight turbidity changes to a more intense hue, at which point the adsorption reaction ends (Figure 1).



Figura 1. Estado final de la reacción de adsorción de AgTU_n^+ en la bentonita.

Figure 1. Final state of the adsorption reaction of AgTU_n^+ in the bentonite.

The spent volume of the bentonite slurry in the calibration curve and the concentrations used are shown in Table 1. In Figure 2, the gradient of floc formation and sedimentation of the calibration solution AgTU_n^+ is shown.

Cuadro 1. Volumen gastado de la suspensión de bentonita y concentración de AgTU_n^+

Table 1. Volume spent of bentonite suspension and concentration of AgTU_n^+ .

Suspensión de bentonita (ml)	AgTU_n^+	
	mmol	mol L^{-1}
0.36	0.00125	0.00025
0.54	0.0025	0.0005
0.98	0.005	0.001
1.52	0.0075	0.0015
1.99	0.01	0.002
2.92	0.015	0.003
4.18	0.02	0.004

intercepción (SI), $Y=0.0049X$, $Y=0.0049X-3*10^{-5}$, cuyos coeficientes de correlación son: $R^2=0.9961$ y $R^2=0.9962$, respectivamente (Figura 3).

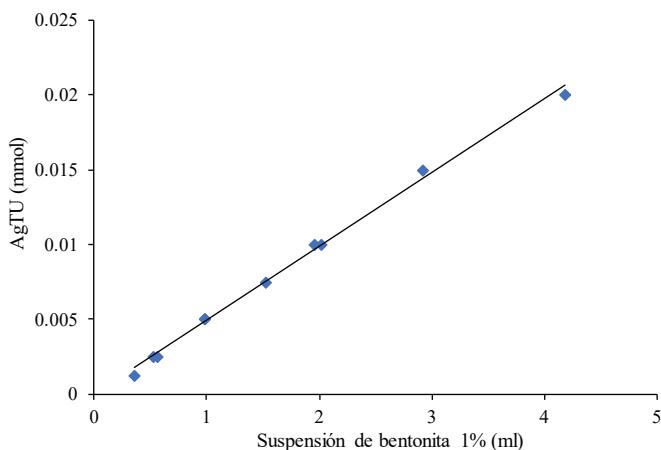


Figura 3. Curva de calibración entre la suspensión de bentonita (1%) y las soluciones de AgTU_n^+ .

Figure 3. Calibration curve between the bentonite suspension (1%) and the solutions of AgTU_n^+ .

To quantify the amount of AgTU_n^+ adsorbed in the bentonite suspension in titration, the regression equation obtained on the calibration curve is used. The regression equations were determined with (CI) and without intercept (SI), $Y=0.0049X$, $Y=0.0049X-3*10^{-5}$, whose correlation coefficients are: $R^2=0.9961$ and $R^2=0.9962$, respectively (Figure 3).

Thirty-eight soils of the 204 have the capacity to adsorb a concentration greater than 0.3 mmol of AgTU_n^+ ; that is, they have a $\text{CIC}>28 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ soil, which is the maximum concentration that is determined in these soils with the technique proposed by Pleysier and Jou (1980) Table 2. Since the holder with the first drops of the suspension of bentonite does not show the formation of floes and the mixture becomes immediately cloudy, to estimate the soil CIC with this characteristic should be 0.8 g. With the original version of the method, Ag^+ reduction occurs, due to the prolonged exposure to light and the lack of homogenization of the TU and AgNO_3 mixture, this reaction is avoided using a magnetic stirrer and the AgNO_3 by means of a 100 ml buret, together with the glassware used was protected from light with foil. When this procedure is not performed it is possible to see in the flask stains at the edges and an inhomogeneous mixture.

Cuadro 2. pH y conductividad eléctrica de suelos con $\text{CIC}>28 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ de suelo.

Table 2. pH and electrical conductivity of soils with $\text{CIC}>28 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ de suelo.

Suelo	pH	CE (mS cm^{-1})	Suelo	pH	CE (mS cm^{-1})	Suelo	pH	CE (mS cm^{-1})	Suelo	pH	CE (mS cm^{-1})
1	4.7	0.05	11	7.7	0.09	21	7.8	0.15	31	8	0.14
2	7.4	0.43	12	7.7	0.15	22	7.8	0.13	32	8	0.13
3	7.5	0.25	13	7.7	0.15	23	7.8	0.45	33	8	0.2
4	7.5	0.04	14	7.7	0.11	24	7.8	0.23	34	8	0.18
5	7.5	0.31	15	7.7	0.19	25	7.8	0.72	35	8	2.57
6	7.5	0.54	16	7.7	1.51	26	7.9	0.15	36	8	0.2
7	7.5	0.68	17	7.7	0.09	27	7.9	0.41	37	8.1	0.12
8	7.6	0.1	18	7.7	0.35	28	7.9	0.14	38	8.3	0.17
9	7.6	0.37	19	7.7	0.30	29	8	0.13			
10	7.6	0.31	20	7.7	0.41	30	8	0.14			

Treinta y ocho suelos de 204 tienen la capacidad de adsorber una concentración mayor a 0.3 mmol de AgTU_n^+ ; es decir, presentan una $\text{CIC}>28 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ de suelo, que es la concentración máxima que se determina en estos suelos con la técnica propuesta por Pleysier y Jou (1980) (Cuadro 2). Dado que al titular con las primeras gotas de la suspensión de

If the extract of AgTU_n^+ remains more than 12 hours exposed to light, the adsorption of this cation in the bentonite suspension decreases, since UV radiation produces hydrated electrons that reduce the (Janata *et al.*, 1994; Kan-Sen *et al.*, 2005), leading to an overestimation of the real value of the CIC.

bentonita no se aprecia la formación de flóculos y la mezcla se torna inmediatamente turbia, para estimar la CIC de suelo con esta característica debe ser 0.8 g. Con la versión original del método se produce la reducción del Ag^+ , por la exposición prolongada a la luz y la falta de homogenización de la mezcla de la TU y el AgNO_3 , esta reacción se evita utilizando un agitador magnético y adicionando lenta y gradualmente el AgNO_3 mediante una bureta de 100 ml, aunado a esto, la cristalería empleada se protegió de la luz con papel aluminio. Cuando no se realiza este procedimiento se aprecia en el matraz manchas en los bordes y una mezcla no homogénea.

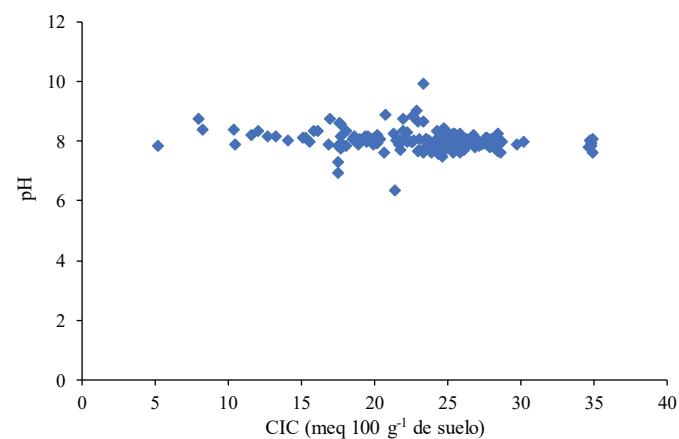
Sí el extracto de AgTU_n^+ permanece más de 12 h expuesto a la luz, la adsorción del catión en la suspensión de bentonita disminuye, por que la radiación UV produce electrones hidratados que reducen la plata (Janata *et al.*, 1994; Kan-Sen *et al.*, 2005), induciendo una sobreestimación del valor real de la CIC.

La capacidad de amortiguamiento del suelo es función del tipo y cantidad de arcilla, puesto que, con valores similares de CIC se presentan características contrastantes, siendo en este caso pH y CE, ambas variables son dependientes de los sitios de carga en las arcillas, sin embargo, estas no presentan una relación lineal dado a los procesos de formación que dieron origen a los suelos estudiados (Figura 4), de esta forma con a una cantidad igual de arcilla, el pH presenta variaciones debidas al tipo de arcilla presente en la muestra. El tipo de arcilla dominate en el suelo determina la CIC, donde la CIC de las arcillas del tipo 2:1 es mayor a la del tipo 1:1, con base en esto, la CIC tiene una gradiente de acuerdo al tipo de arcillas, esmectica> ilita> caolinita (Yong *et al.*, 1990).

La actividad de los iones predominantes en el suelo (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , y CO_3^{2-} , HCO_3^{2-}) (He *et al.*, 2012), está determinada por el tipo y cantidad de arcilla, ya que estos iones dependen de sitios de intercambio. Suelos arcillosos tienen la capacidad de adsorber más iones que suelos arenosos. La CE de los suelos analizados no presenta una relación lineal con el contenido de arcilla expresado como CIC, sino que son independiente del contenido y tipo de arcilla (Figura 5).

La CIC con intercepto (CIC_{CI}) tiene una relación lineal con la CIC sin intercepto (CIC_{SI}); es decir, que la estimación de la CIC realizada en la titulación del AgTU_n^+ con la suspensión de bentonita, se debe a la capacidad de la arcilla de los suelos para adsorber el AgTU_n^+ , sin que otros iones generen fuentes de variación que alteren el valor final de la CIC (Figura 6).

The damping capacity of soils is a function of clay type and quantity, since with similar values of CIC there are contrasting characteristics, being in this case pH and CE, both variables are dependent on the loading sites in the clays, however, these do not present a linear relation given to the formation processes that gave origin to the studied soils (Figure 4), thus with an equal amount of clay, the pH presents variations due to the type of clay present in the sample. The type of clay dominate in the soil determines the CIC, where the CIC of the clays of the type 2:1 is greater than the type 1:1, based on this, the CIC has a gradient according to the type of clays, Smectic> ilite> kaolinite (Yong *et al.*, 1990).



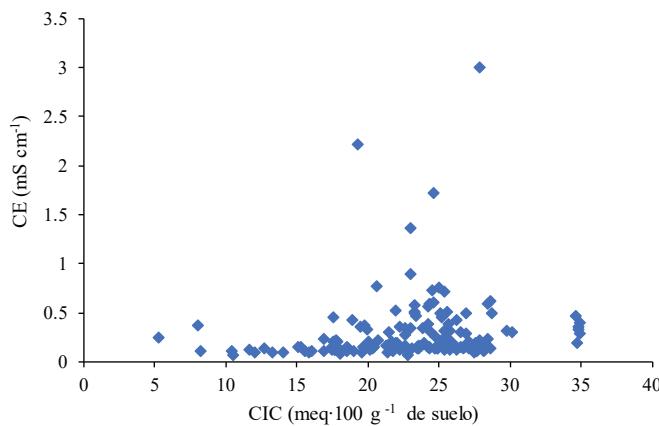


Figura 5. CE como función de la CIC, procedentes de 166 muestras de suelo.

Figure 5. CE as a function of the CIC, from 166 soil samples.

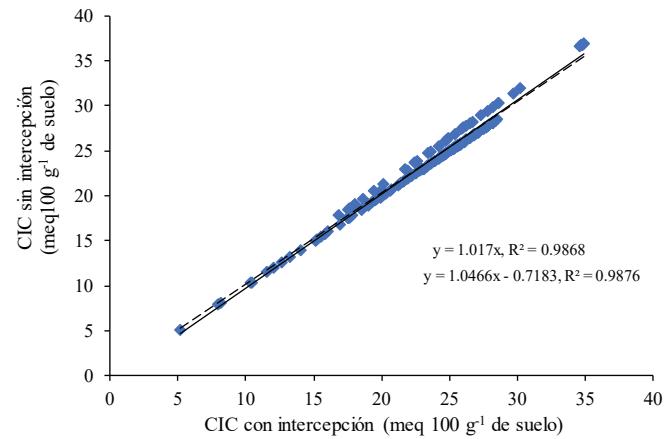


Figura 6. CIC_{Si}, como función de CIC_{Cl}, procedentes de 166 muestras de suelo.

Figure 6. CIC_{Si}, as a function of CIC_{Cl}, from 166 soil samples

Conclusiones

El método de la AgTU_n^+ , permite estimar la CIC de manera rápida y a bajo costo, tomando en cuenta las consideraciones antes mencionadas.

Literatura citada

- CAbid, J. P.; Wark, A. W.; Brevet, P. F. and Girault H. H. 2002. Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation. *Chem. Comm.* (7):792-793.
- Ahmad, S.; Isab, A. A. and Perzanowski, H. P. 2002. Silver(I) complexes of thiourea. *Trans. Metal Chem.* 27:782-785.
- Conradie, M. and Kotze, W. A. G. 1989 Comparison of methods for estimating cation exchange capacity of orchard soils, South African. *J. Plant Soil.* 6(2):136-137.
- Cornell, R. M. and Aksyoyoglu, E. S. 1991. Simultaneous determination of the cation exchange capacity and the exchangeable cations on marl. *Clay Minerals.* 26:567-570.
- Cremers, A. and Pleysier, J. 1973. Adsorption of the silver-thiourea complex in montmorillonite. *Nature Phys. Sci.* 243(127):86-87.
- Dohrmann, R., 2006. Cation exchange capacity methodology II: A modified silver-thiourea method. *Appl. Clay Sci.* 34:38-46.
- Fu, Y. and Chung, D. D. L. 2011. Coagulation of oil in water using sawdust, bentonite and calcium hydroxide to form floating sheets. *Appl. Clay Sci.* 53:634-641.
- He, Y.; DeSutter, T.; Prunty, L.; Hopkins, D.; Jia, X. and Wysocki, D. A. 2012. Evaluation of 1: 5 soil to water extract electrical conductivity methods. *Geoderma.* 185:12-17.
- Janata, E.; Henglein, A. and Ershovt, B. G. 1994. First clusters of Ag^+ ion reduction in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 98:10888-10890.
- Jaremko, D. and Kalembasa, D. 2014. A comparison of methods for the determination of cation exchange capacity of soils. *Ecol. Chem. Eng. S.* 21(3):487-498.
- Kan, S. C.; Yu, C. L and Hsien, H. L. 2005. Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver. *Mat. Chem. Phys.* 94:429-433.
- Ladoo, R. B. 1922. Bentonite. *J. Franklin Institute.* 193(1):123-124.
- Oorts, K.; Vanlauwe, B.; Pleysier, J. and Merckx, R. 2004. A new method for the simultaneous measurement of pH-dependent cation exchange capacity and pH buffering capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:1578-1585.
- Oster, G. K. and Oster, G. 1959. Photoreduction of metal ions by visible light. *J. Ame. Chem. Soc.* 81(21):5543-5545.
- Pleysier, J. L. and Juo, A. S. R. 1980. A single-extraction method using silver-thiourea for measuring exchangeable cations and effective CEC in soil with variable charges. *Soil Sci.* 129(4):205-211.
- Pleysier, J.; Janssens, J. and Cremers, A. 1986. A clay suspension stability end point titration method for measuring cation exchange capacity of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:887-891.
- Praus, P.; Turicová, M. and Valášková, M. 2008. Study of silver adsorption on montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.* 19(3):549-556.
- Xing, C. H. 1998. Recovery of silver from thiourea solution by ion flotation. *Separation Sci. Technol.* 33(1):141-148.
- Yong, R. N.; Warkentin, B. P.; Phadungchewit, Y. and Galvez, R. 1990. Buffer capacity and lead retention in some clay. *Water, Air, and Soil Pollution.* 53: 53-67.

End of the English version