الفصل الرابع

الغرويات المعدنية بالتربة

Mineral Soil Colloids

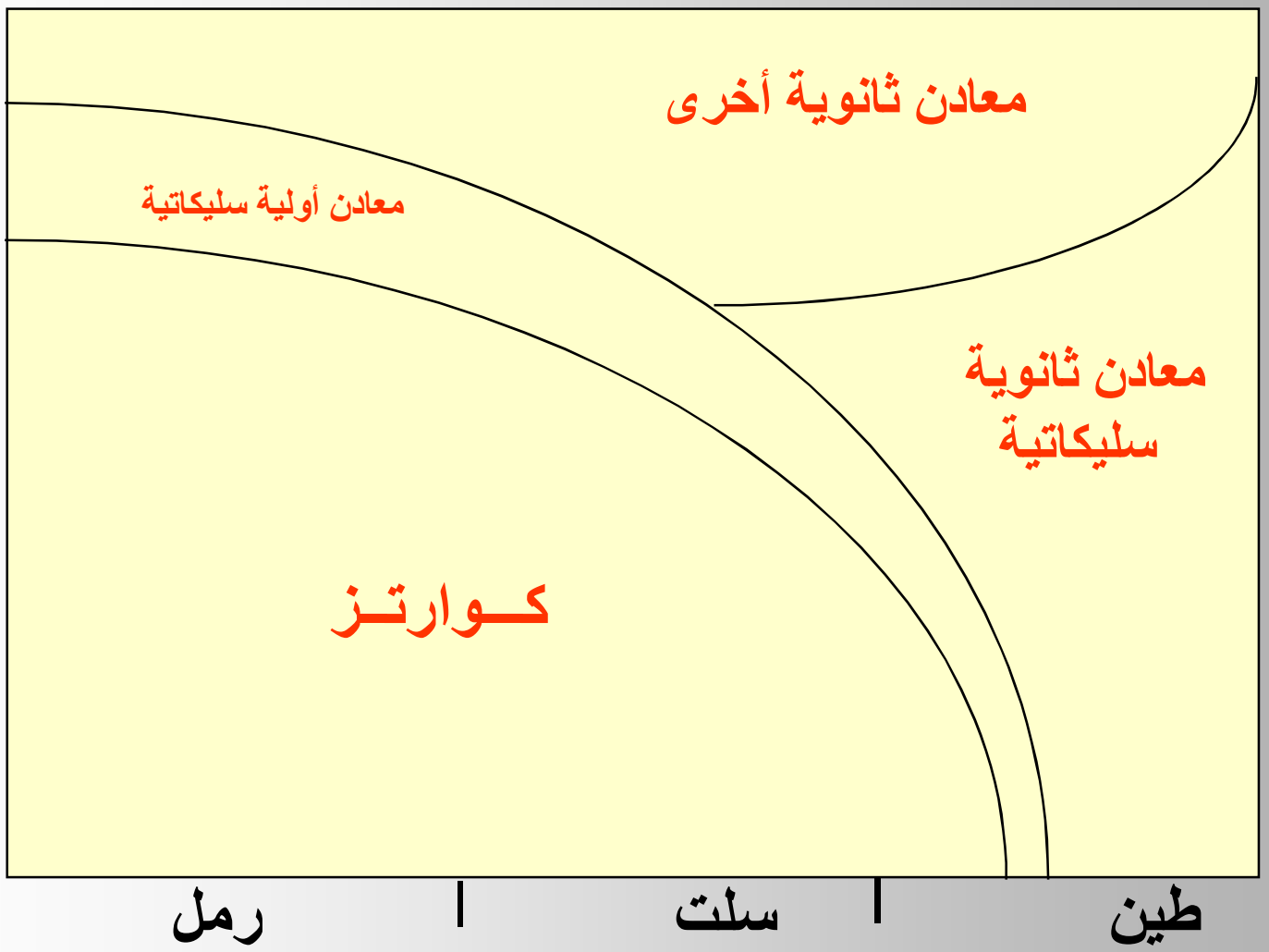
التركيب الكيميائي والمعدني للأرض

المعادن الأولية: Primary minerals

وهي ناتجة عن فعل التجوية الطبيعية من تكسير وتفتيت للصخور الأصلية مع الحفاظ على كل خصائصها الكيماوية والمعدنية وتسود في الجزء الخشن من الأراضي الممثل في حبيبات الرمل والسلت التي تتراوح أقطارها من ٢مم – ٠,٠٠٢ مم وهذه المعادن مقاومة في خصائصها للتجوية الكيميائية وتعكس صفات الصخر الأصلي الذي نشأت عنه الأرض.

المعادن الثانوية:Secondary minerals

وهي نتاج فعل التجوية بشقيها: الطبيعي والكيماوي وهي معادن لم تكن موجودة أصلا في الصخر الأصلي الذي نشأت منه الأرض. ويتميز بوجود الجزء الناعم من الأرض أو بمعنى آخر الجزء الغروي الذي تقل أقطار حبيباته عن ٢ميكرون نتيجة لزيادة فاعلية التجوية الكيميائية لارتفاع السطح النوعي لهذه الحبيبات ويطلق عليها معادن الطين. ويوضح الشكل التالي (Bray 1974) نسب توزيع المعادن الأولية والثانوية في الأحجام المختلفة لحبيبات الأرض كما أشرنا إلى ذلك سابقاً.



شكل: يوضح نسب توزيع المعادن الأولية والثانوية في الأحجام المختلفة لحبيبات الأرض

التركيب المعدني والكيماوي للغروي في الأرض (الطين)

الطين هو الجزء المعدني النشط في التربة، وهو يمثل الغروي المعدني بها، وكان يعتقد أن الجزء المعدني للغرويات الأرضية غير بلوري Amorphous ولكن تأكد بالاستعانة بالأشعة السينية و الميكروسكوب الإلكتروني أن معظم مكونات معادن الطين بلورية.

ولا يمكن إعطاء تعريف دقيق للطين. فمن الناحية الكيميائية يمكن اعتبار الطين "أملاحا" لأحماض الألومينوسليسيك Aluminosilicic acid مع بعض قواعد التربة والحديد. ومن الناحية الفيزيائية أو التوزيع الحجمي للحبيبات في التربة فهو يمثل الحبيبات ذات الأقطار الأقل من ٠,٠٠٢ مم.

بعض معادن الطين قد تصل أقطار حبيباتها إلى ٤ أو ٥ ميكرون، وهو نحو ضعف ما أشرنا إليه سابقا. ويتضح ذلك في الصورة التالية:

شكل (٣) صورة ميكروسكوبية توضح المعادن الأولية والثانوية للطين. البلورة الكبيرة للميكا تأخذ رقم (١) و السهم يشير إلى بللورات صغيرة للكاؤلينيت كمعدن طين ثانوي. Mexico. (Magnificatoin 26.300 times) courtest or R. L. Sloane, University of Arizona.

التركيب البنائي لمعادن الطين

تم التوصل إلى أن مكونات الطين عبارة عن بلورات محددة يطلق عليها معادن الطين Clay minerals حيث قسمت هذه المعادن طبقا لبنائها وخواصها. ويوضح (Grim 1968) أن اصطلاح معدن الطين يدل على مفهوم معين يمثل حبيبات متبلورة صغيرة جدا من واحدة أو أكثر من عناصر معدنية صغيرة. ومعادن الطين تتكون أساسا من سيليكات الألمنيوم المائية مع المغنيسيوم أو الحديد أو قد يحدث إحلال قواعد التربة محل الألمنيوم وتدخل كمكونات أساسية في بنائها.

وطبقا لهذا المفهوم فإن معادن الطين المتبلورة هي المكون الأساسي لكل أنواع الطين تقريبا وعلى هذا فإنها تصبح الجزء المسئول عن تحديد خواص الطين. لذلك فإن دراسة معادن الطين المتبلورة من حيث بناؤها وخواصها تعتبر جزءا أساسيا في دراستنا لمعادن الطين عموما. ومعادن الطين كغيرها من المعادن. لا تتحدد خواصها المختلفة بتركيبها الكيماوي فقط وإنما تتحدد أيضا بطريقة ترتيب الذرات داخل البناء الذري لبلوراتها.

التركيب الطبقي لمعادن الطين

التعرف على معادن الطين

يمكن التعرف على معادن الطين بالاستعانة بالطرق الآتية:

١. **التحليل الكيميائي** Chemical Analysis
٢. **التحليل الحراري** Thermal Analysis
٣. **الأشعة السينية** X-rays
٤. **الميكروسكوب الإلكتروني** Electron Microscope
٥. **الأشعة التحت حمراء** Infra red

وكلما ازدادت عدد الطرق المستعملة في إجراء التحليل كلما كانت النتائج أكثر تعبيرا عن الحقيقة وأمكن التوصل لتحليل معدني دقيق للطين.

الطبقات المكونة لمعادن الطين

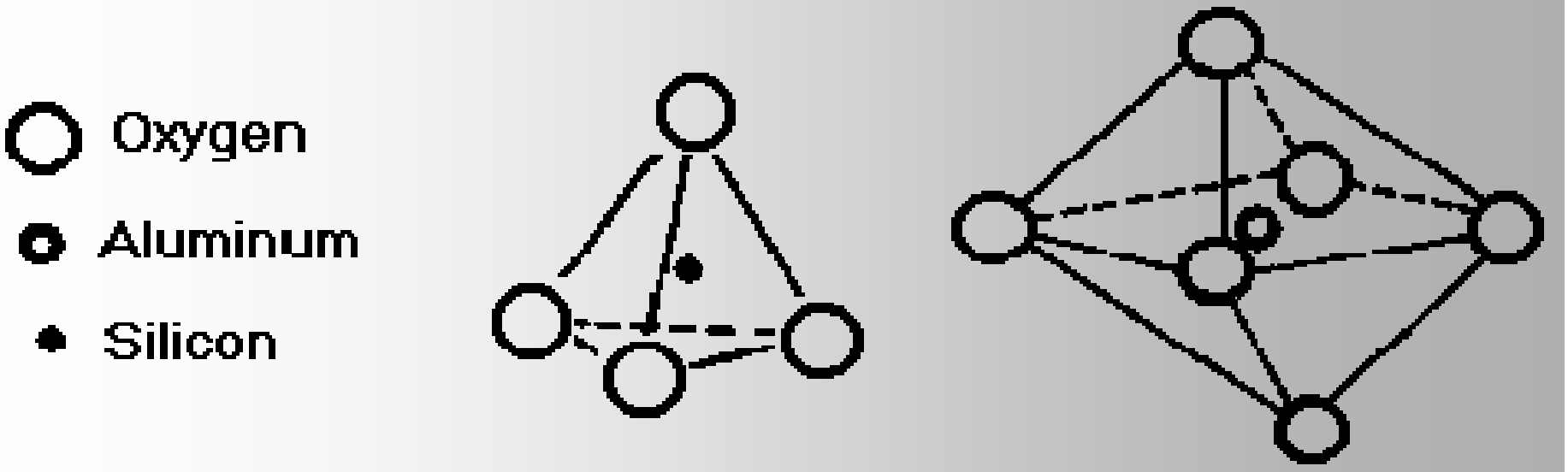
يتميز تركيب معادن الطين المختلفة والميكا بأنه يتكون من طبقات بعضها فوق بعض وتتكون هذه الطبقات من وحدات أساسية بسيطة هي وحدة تتراهيدرا Tetrahedra ووحدة أكتاهيدرا Octahedra ويختلف تكرار تراص هاتين الوحدتين من معدن لآخر مكونة التركيب الطبقي لبلورة معدن الطين.

وحدة التتراهيدرا Tetrahedra:

تتكون من أيون السليكون محاط بأربعة أيونات من الأكسجين وأن المسافة بين أيون السليكون وكل أيون أكسجين متساوية ويتكون شكل هرمي له ثلاثة جوانب، وترتبط الوحدات البنائية للسليكا تتراهيدرا ببعضها عن طريق أيونات الأكسجين مكونة صفيحة السليكا.

وحدة الأكتاهيدرا Octahedra:

تتكون من أيون ثلاثي كالألومنيوم يحيط به ستة أيونات أكسجين وأيدروكسيل وتتساوى المسافة بين الكاتيون وكل من الأيونات المحيطة ويتكون شكل ذو ثمانية أوجه متساوية المساحة وتتحدد وحدات الأكتاهيدرا مع بعضها مكونة صفائح الألومينا في المعدن.



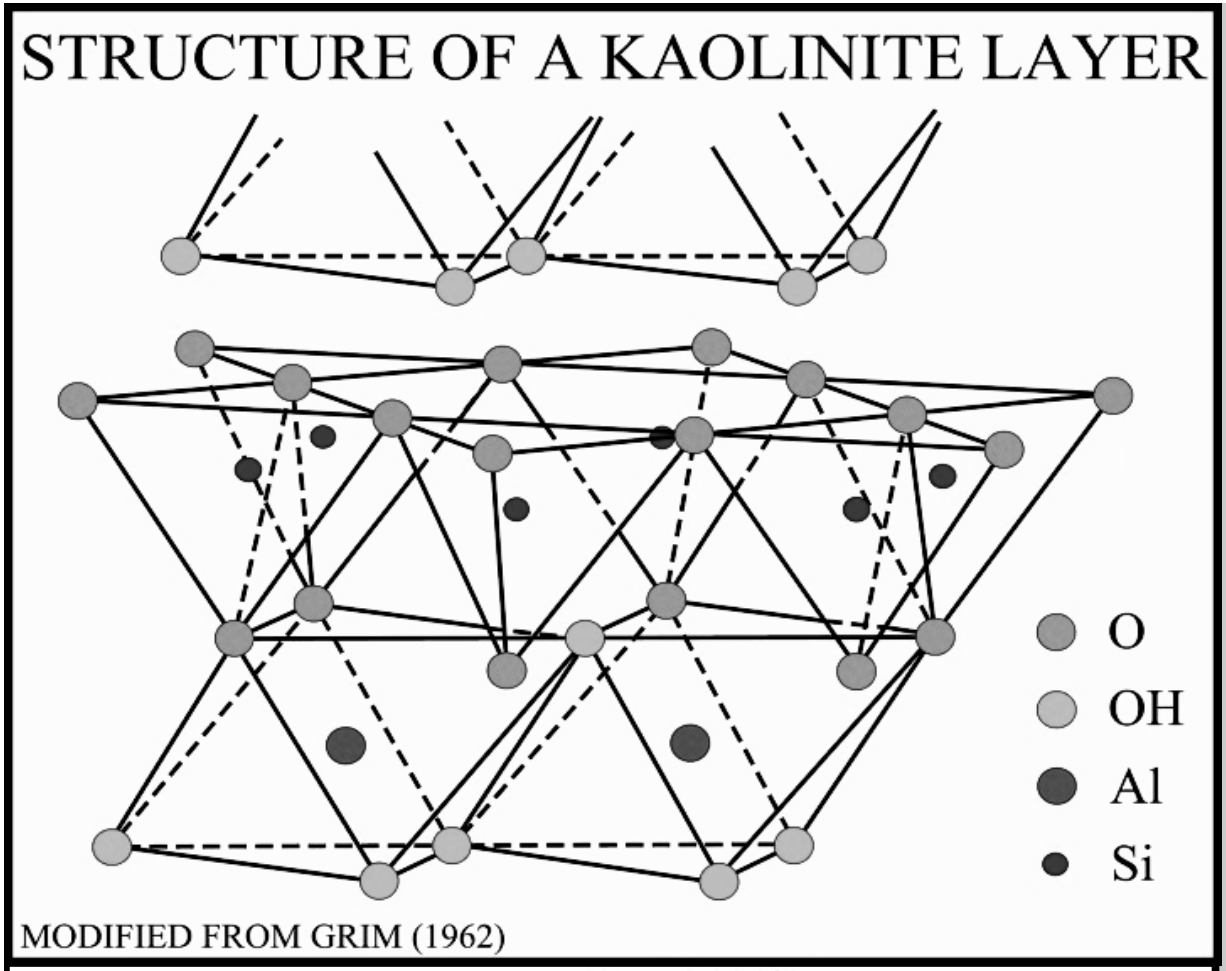
شكل: يوضح تركيب كل من وحدة الأكتاهيدرا و وحدة التتراهيدرا

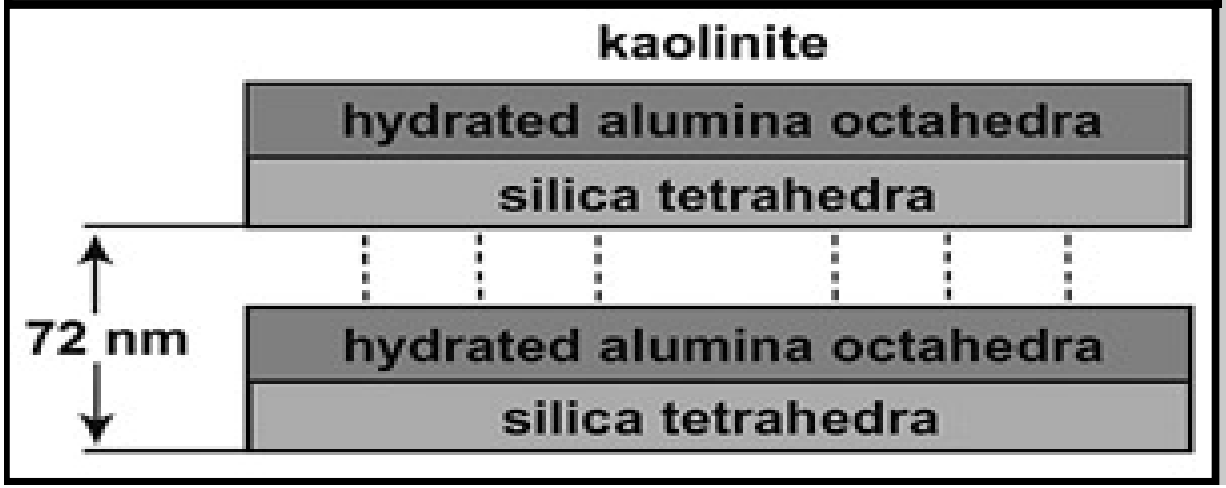
وتقسم معادن الطين حسب التركيب الطبقي لمجاميع رئيسية مختلفة من هذه المجاميع:

تتكون طبقة معدن الطين من صفيحة سليكا وصفيحة ألومينا وتسمى 1:1 Crystal lattice **كما في حالة معدن طين الكاؤولينيت** Kaolinite**. أو تتكون طبقة معدن الطين من صفيحتين سليكا بينهما صفيحة ألومينا وتسمى** 2:1 Crystal lattice **كما في حالة معدن المونتموريلونيت** Montmorillonite **والفيرمكيوليت** Vermiculite **القابلة للتمدد** Expanding **ومعدن الإليت** Illite **الغير قابل للتمدد** Non-expanding**. أما معادن ١:١:١ (٢:٢) فهي المعادن التي تتكون من صفيحتين من التتراهيدرا بينهما صفيحة أوكتاهيدرا ويتواجد أعلاهم صفيحة أخرى من الأوكتاهيدرا وتسمى ١:١:١** Layer Silicates **كما في معادن الكلوريت** Chlorite.

معدن الكاؤولينيت Kaolinit

يشيع وجود هذا المعدن تحت الظروف الحارة الرطبة. ويدخل ضمن المجموعة التي فيها نسبة السليكا: الألومينا ١:١ وتمسك الصفيحتين ببعضهما بواسطة أيونات الأكسجين. كما ترتبط الطبقات برابطة أيدروجينية قوية ذلك لأن أيونات الأيدروكسيل في صفيحة الألومينا تكون مقابلة لأيونات الأكسجين في صفيحة السليكا. لهذا فإن المعدن غير قابل للتمدد فلا ينتفخ أو ينكمش بتغير درجة الرطوبة. وأن المعدن صعب التفرقة. وتوجد بلوراته في صورة متجمعة وقابلة للتشكل منخفضة. تتراوح سعة التبادل فيها من ٤–١٠ ملليمكافئ/١٠٠جم معدن. كما أن أيونات الأيدروكسيل الموجودة على السطح تكون معرضة للتبادل فيحدث التبادل الأيوني فيه. والرمز البنائي لهذا المعدن $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$.





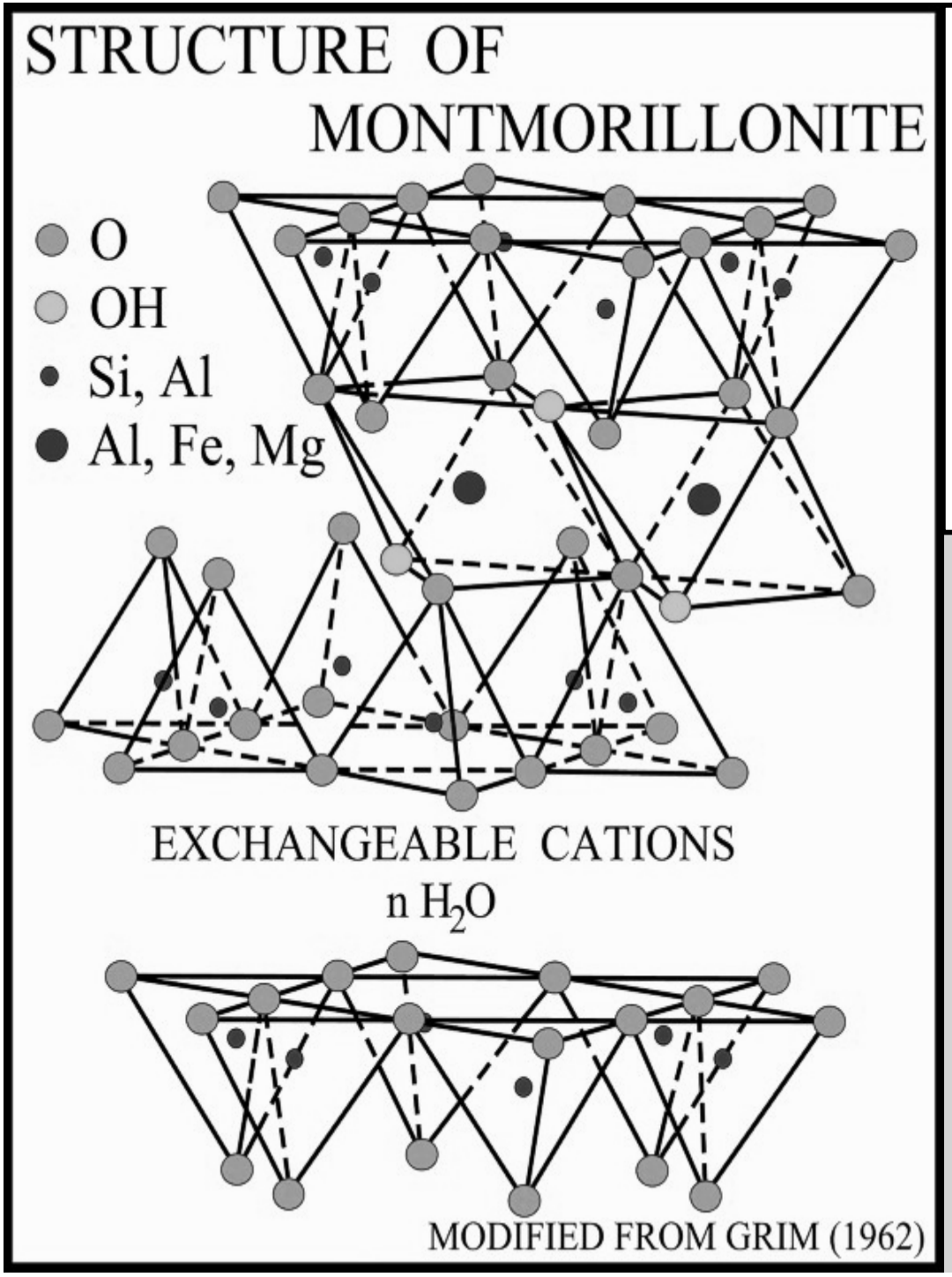
شكل يوضح تركيب معدن الكاؤلينيت

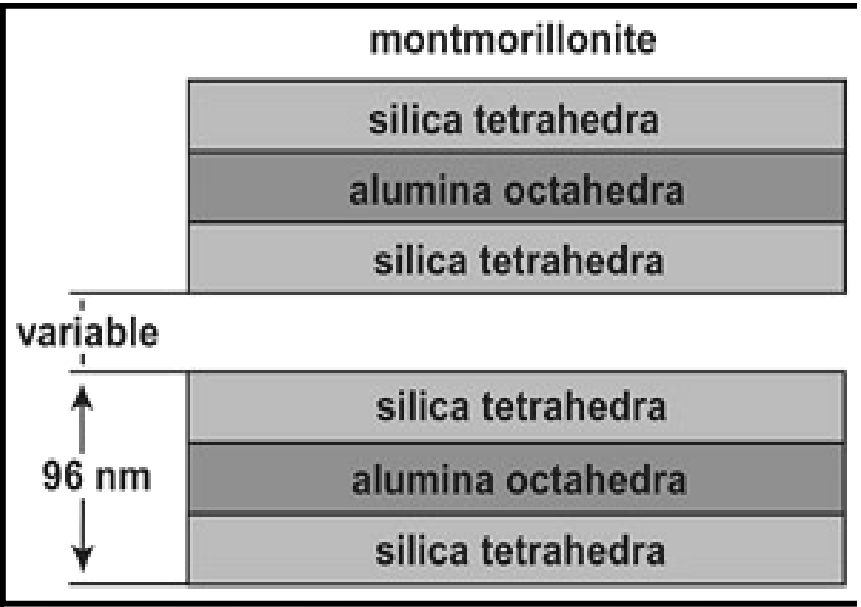
معدن المونتموريلونيت Montmorillonite

يوجد هذا المعدن في أراضي المناطق المعتدلة الأكثر جفافا. يدخل ضمن المجموعة التي فيها نسبة السليكا: الألومينا ٣ : ١، وتتكون الوحدة البنائية من صفيحتين من السليكا بينهما صفحة من الألومينا ورمزه:

$$Na_{0.66}(Al_{3'34}Mg_{0'66})Si_8O_{20}(OH)_4nH_2O$$

وتضعف الرابطة بين الطبقات لمواجهة أيونات الأكسجين في صفائح السليكا للطبقات المتعاقبة. لهذا فإن المعدن قابل للتمدد فيتخلل الماء بين الطبقات فينتفخ أو ينكمش بتغير درجة الرطوبة. سعة تبادلة من ١٠٠–١١٠ ملليمكافئ/١٠٠جم معدن. لا توجد أيونات الأيدروكسيل على السطح.

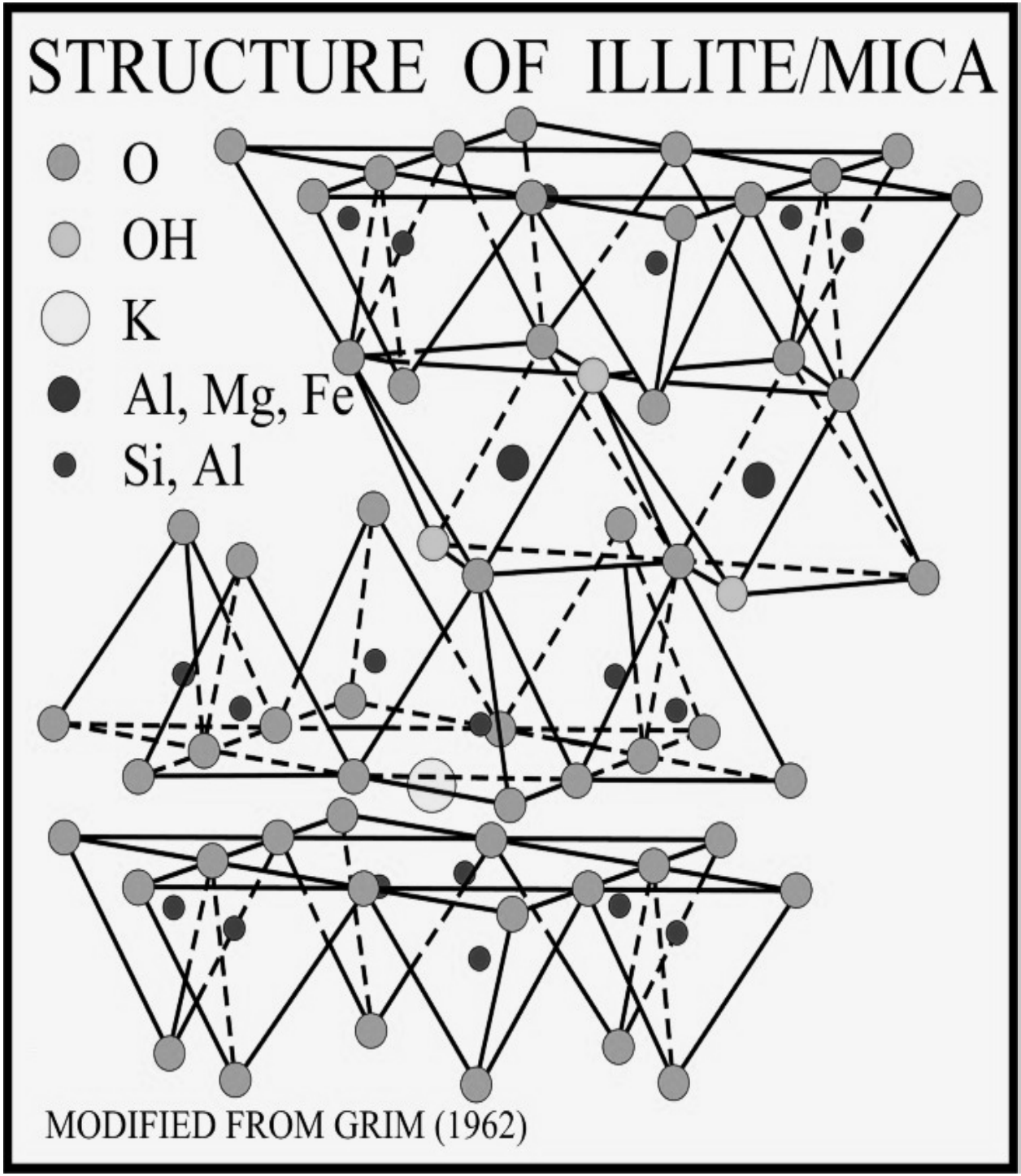




شكل يوضح تركيب معدن المونتموريللونيت

معدن الإليت Illite

يعرف أحيانا بالميكا المتأدرته Hydrous Mica تحت الظروف المناخية الباردة الرطبة كما ينتشر تحت الظروف الجافة أيضا. ويدخل ضمن المجموعة التي فيها نسبة السليكا: الألومينا ٣ : ١ إلا أن ١٥٪ من مراكز السليكون تكون مشغولة بالألومينيوم وينشأ عن ذلك زيادة الشحنة السالبة التي تتعادل بأيونات البوتاسيوم وهذه تشغل المسافة بين طبقات المعدن فتعمل على ربطها نتيجة التجاذب الإلكتروستاتيكي بين الأيونات. نتيجة لهذا لا تسمح المسافة بين الطبقات بدخول الماء وتكون سعته التبادلية منخفضة ١٠–٣٠ ملليمكافئ/١٠٠جم معدن.



شكل يوضح تركيب معدن الإليت

The chlorite mineral group مجموعة معادن الكلوريت

هذه مجموعة تقترب من مجموعة الميكا حيث لها نفس شحنة طبقة الميكا. ففي الكلوريت فإن البوتاسيوم الموجود بين الطبقات يستبدل بصفيحة بروسيت أوكتاهيدرا مشحونة بشحنة موجبة. وتنتج هذه الشحنة الموجبة من إستبدال جزئي للمغنسيوم Mg^{2+} بأيون الألومنيوم Al^{3+} وهذا الإستبدال غالبا يكون في حوالي ثلث مواقع المغنسيوم ليعطي الوحدة الأساسية $(Mg_2Al(OH)_4)^{+1}$ وهذه الوحدة الأساسية الموجبة تدخل بين المواقع الطبقية لمعادن السليكا من نوع ١:٢ وتعطي النوع ٢:١:١ (معادن الكلوريت) وهذه المعادن غير متمددة ومنخفضة السعة التبادلية الكاتيونية وعموما فهي ثلاثية الأكتاهيدرا.

خواص الجزء الغروي المعدني بالتربة (الطين)

يلعب الطين دورا أساسيا في تحديد خواص التربة الكيميائية والفيزيائية وفي وظيفتها كبيئة لنمو النبات ويمكن إيجاز تلك الخواص فيما يلي:

يدخل الطين في تفاعلات كيميائية هامة نتيجة لخواصه الكهروكيميائية المختلفة مثل تبادل وتثبيت الأيونات والتي تعتبر ذات أهمية قصوى في تحديد صفات التربة الكيميائية ومدى ملائمتها لتغذية النبات.

يعتبر الطين من أهم مكونات التربة القادرة على الاحتفاظ بالماء وله تأثير كبير على سهولة أو صعوبة خدمة التربة وعلى تهويتها وقدرة الجذور على النمو فيها نظرا لما لحبيبات الطين من صفات خاصة مثل الانتفاخ والتجمع والانتشار.

الطين عامل هام في خصوبة التربة وما تحتويه من العناصر الغذائية اللازمة لنمو النبات وقدرتها على الاحتفاظ بها وصلاحية هذه العناصر لتغذية النبات.
كما أنه عامل هام في ثبات التربة من ناحية تأثيرها الحامضي أو القلوي لسعته التنظيمية العالية Buffering Capacity فلا يسهل تغير الرقم الهيدروجيني (pH) للتربة بسهولة إذا كانت تحتوي نسبة عالية منه.
كما أن لظاهرة الالتصاق (التجمع) بين حبيبات الطين أهمية في زيادة مقاومة التربة لعوامل الجرف بالماء والنقل بالرياح.

ويعمل الطين على ظاهرة التشقق في الأراضي المحتوية على نسبة عالية من الطين كما هو موضح في الشكل التالي:

شكل: صورة ملتقطة لأرض تحتوي على نسبة عالية من الطين يلاحظ فيها ظاهرة التشقق (Photo USDA)

١.كما أن حبيبات الطين تتميز بخصائص الأنظمة الغروية مثل: ارتفاع سطحها النوعي. أي المساحة السطحية الكلية في وحدة الكتلة. و تحمل سطوح الحبيبات الغروية شحنة سالبة.

مصدر الشحنة في معادن الطين

الإحلال المتماثل في المعادن Isomorphous substitution

الإحلال المتماثل هو إحلال أيون محل آخر في البلورة دون أن يحدث تغير جوهري في البلورة، ويجب أن يكون حجم الأيون الذي يقوم بالإحلال مقاربا أو مساويا لحجم الأيون الأصلي (المستبدل) والاختلاف في الحجم في العادة يتراوح بين ٠–١٥٪ ويتوقف ذلك عادة على درجة الحرارة والضغط والظروف الذي يحدث تحتها التبلور. كما يجب أن يبقي التوازن الكهربي في البلورة محافظا عليها. وكمثال للإحلال المتماثل في المعادن إحلال المغنسيوم محل الحديد في وحدة الأكتاهيدرا.

قواعد Goldschmidt للإحلال المتماثل

إذا كان لأيونين شحنة إلكتروستاتيكية واحدة ولهما أنصاف أقطار متباينة بحيث يمكن أن يشغلا نفس الموقع في بلورة معينة فإن الأيون ذو نصف القطر الأصغر يمكنه أن يدخل التركيب البلوري بدل الأيون الأكبر حجما.

إذا كانت الأيونات متماثلة في الحجم ومختلفة في الشحنة فإن الأيون ذو الشحنة الأكبر يدخل البلورة بدل من الأيون الأقل في الشحنة.

الروابط المكسورة Broken Bonds

توجد الروابط المكسورة على الأطراف وتزيد هذه الروابط بصغر حجم حبيبات معدن الطين. وهي مصدر الشحنة السالبة في معدن الطين ١:١ كالكاؤولينيت Kaolinite وفي المعدن ٢:١ كالإليت Illite وهذه الروابط محدودة القيمة في مجموعة المونتموريلونيت.

العيوب البلورية crystal defects

يحدث في كثير من الأحيان أن لا تكون الظروف مناسبة ولا الزمن كافيا لحدوث التبلور المثالي للبلورات. وينشأ عن ذلك وجود فراغات في البلورة ترجع إلى نقص عدد الأيونات السالبة أو الموجبة. فإذا كان النقص في عدد الأيونات الموجبة أكبر من النقص في عدد الايونات السالبة المكونة للبلورة أدي ذلك إلى إكتساب جسم البلورة شحنات سالبة. وتتعادل هذه الشحنات عن طريق جذب أيونات خارجية إلى البلورة. وهذه الطريقة يمكن أن تؤدي إلى إكتساب البلورات شحنات موجبة أيضا إن توفرت الظروف المناسبة لذلك ويجدر الإشارة هنا إلى أن هذا المصدر ذو أهمية قليلة في تحديد شحنة معادن الطين بصفة عامة.

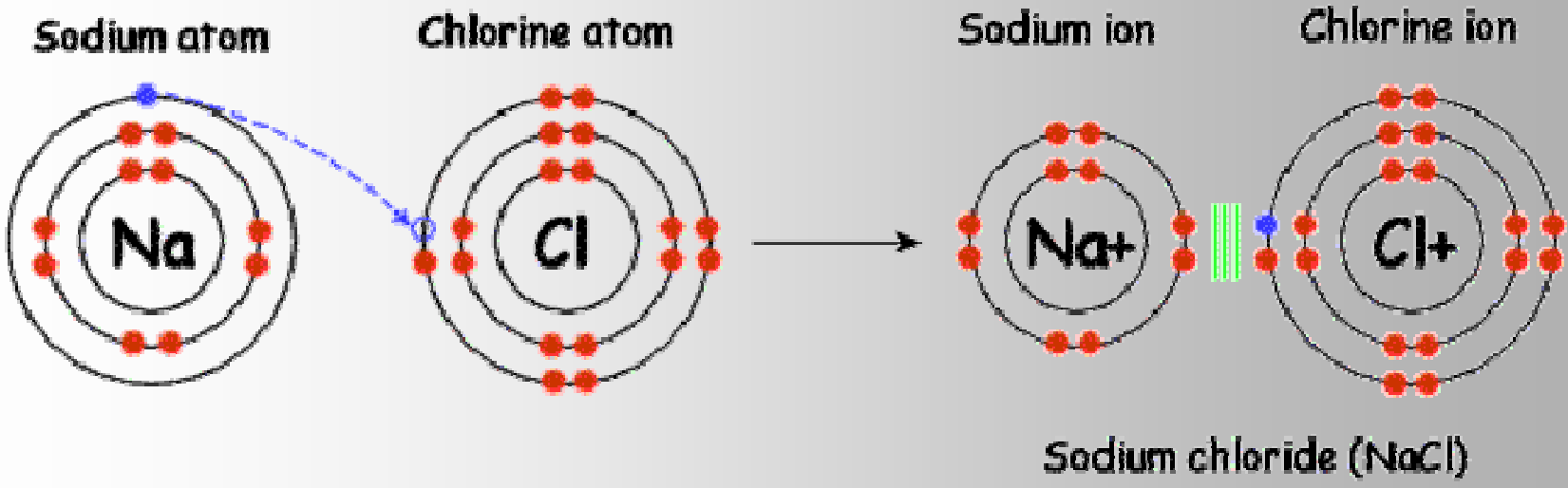
أنواع الروابط الكيميائية

الروابط الكيميائية هي المسئولة عن ربط الذرات والأيونات لتكوين الجزيئات وربط الجزيئات لتكوين البلورات وربط البلورات لتكوين الحبيبات وربط الحبيبات والبلورات لتكوين الصخور.

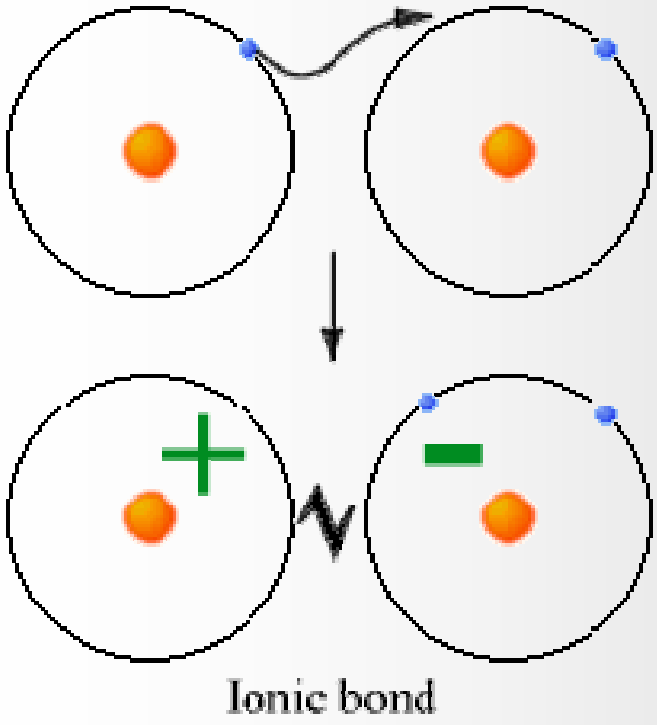
ويتحكم نوع الرابطة في كثير من الصفات البلورية كتوصيلها الحراري والكهربي ودرجة الانصهار والذوبان والصلابة الميكانيكية وغيرها إلا أن نوع الرابطة لا يكون ذا أثر كبير على الصفات الهندسية للبلورة ولكن يتحكم في ذلك حجم الذرة أو الأيون.

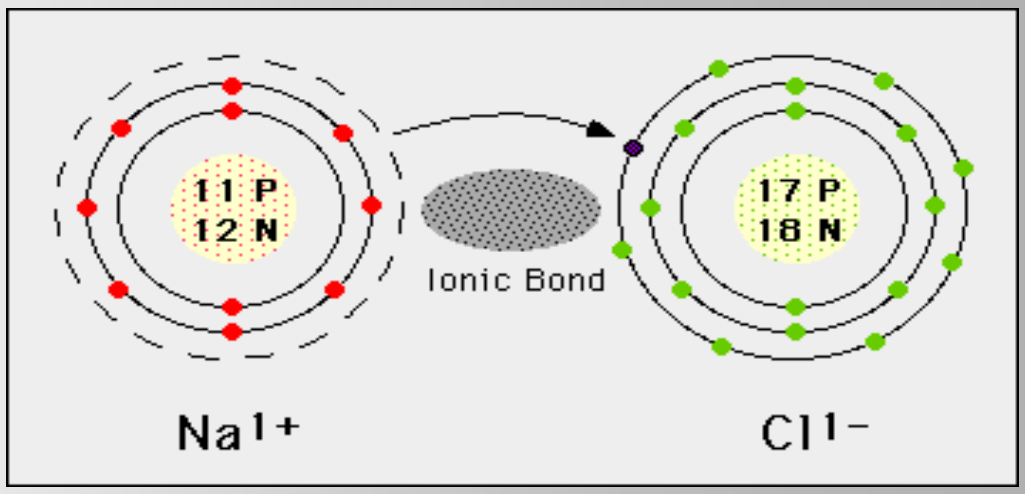
الرابطة الأيونية أو الإلكتروستاتيكية Ionic or Electrostatic bond

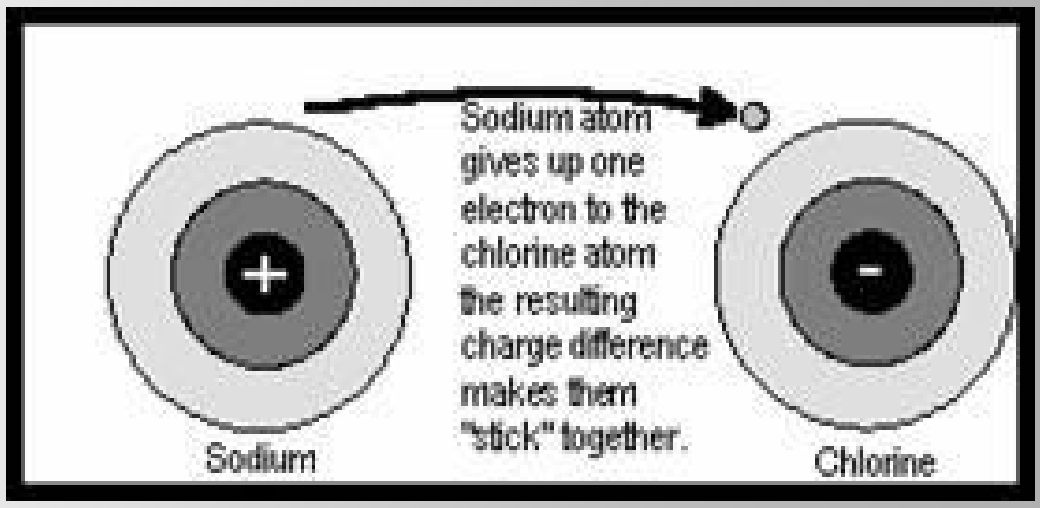
تنشأ بين الأيونات ذات الشحنات المختلفة وهي أقوى أنواع الروابط لذلك تمتاز البلورات الأيونية بصلابة كبيرة وشكل هندسي محدد يكون الأيون الموجب في مركز الشكل محاطا بعدد من الأيونات السالبة المتصلة مباشرة أي في حالة تلامس كامل بالأيون الموجب. وعدد الأيونات السالبة المحيطة مباشرة بالأيون المركزي يسمى بعدد الاحاطة Coordination number **أو عدد الارتباط وتختلف الأيونات الموجبة في اختيار الشكل الهندسي الذي تفضل الارتباط فيه بالأيونات السالبة وبالتالي في أعداد ارتباطها.**



أشكال توضيحية تبين كيفية حدوث الرابطة الأيونية ومثال لها كلوريد الصوديوم





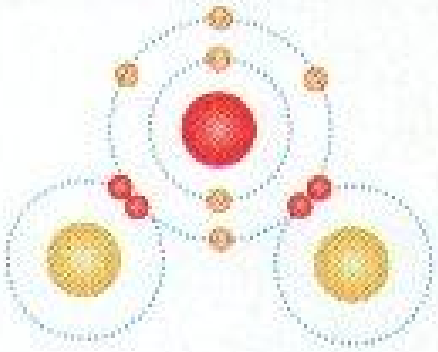


أشكال توضيحية تبين كيفية حدوث الرابطة الأيونية ومثال لها كلوريد الصوديوم

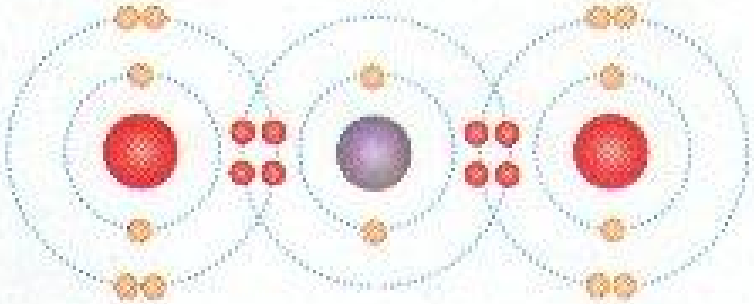
الروابط التساهمية أو المشتركة Covalent bond

وفيها تشترك الذرات بعضها مع بعض في زوج أو أكثر من الاليكترونات و تكون الاليكترونات عادة ذات مسارات متعاكسة. ويدخل تحت هذا النوع الرابطة المعروفة باسم رابطة الاحاطة Coordinate bond وهي تختلف عن الرابطة المشتركة في أن الالكترونات تقدم من فرد واحد من الفردين المرتبطين. طاقة هذه الرابطة كبيرة ولكنها أقل من الرابطة الأيونية وقد تكون أكبر منها في بعض الأحيان من حيث التركيب وعدد أزواج الالكترونات المشتركة وهذه الرابطة هي رابطة متجهة ولذلك تكون التراكيب الناتجة ذات أعداد ارتباط قليلة.

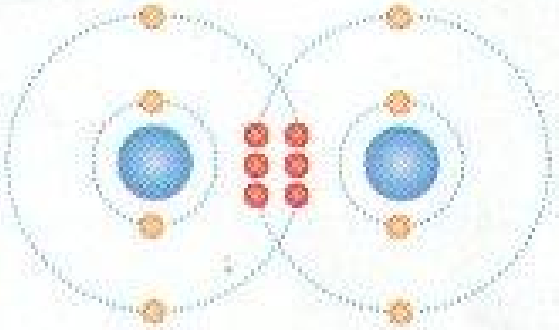
Covalent Bonds



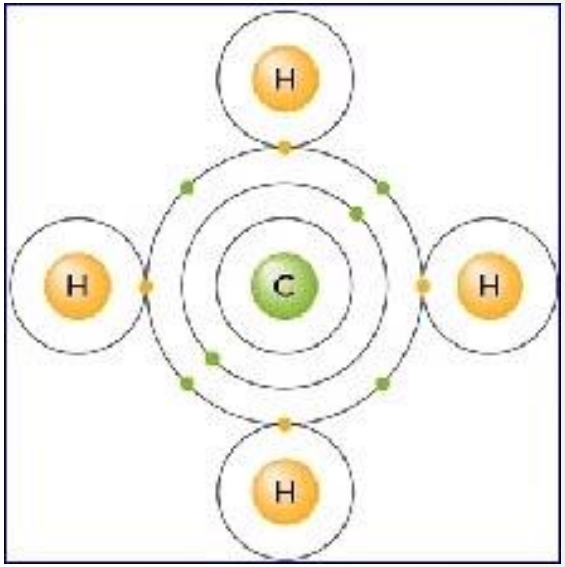
Single bond
In the water molecule, each of the two hydrogen atoms is sharing two electrons with the oxygen atom.

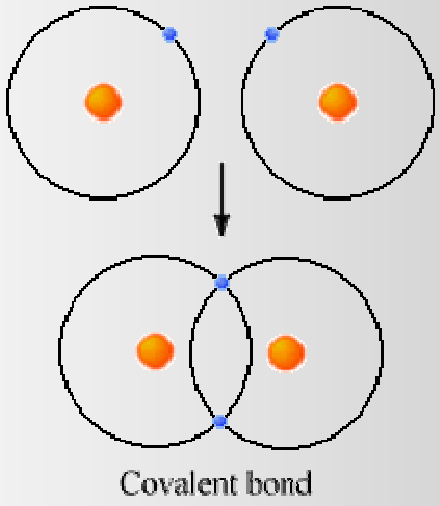


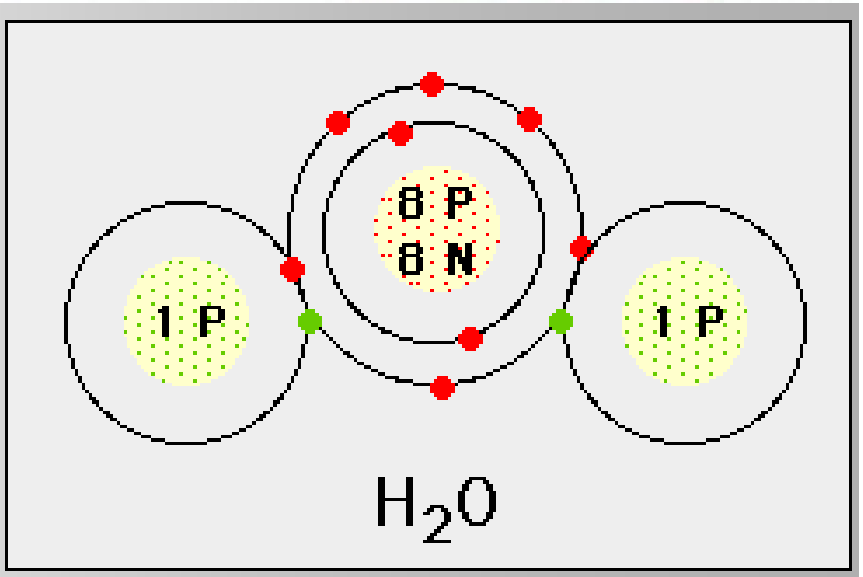
Double bond
In the carbon dioxide molecule, each oxygen atom is sharing four electrons with the central carbon atom.



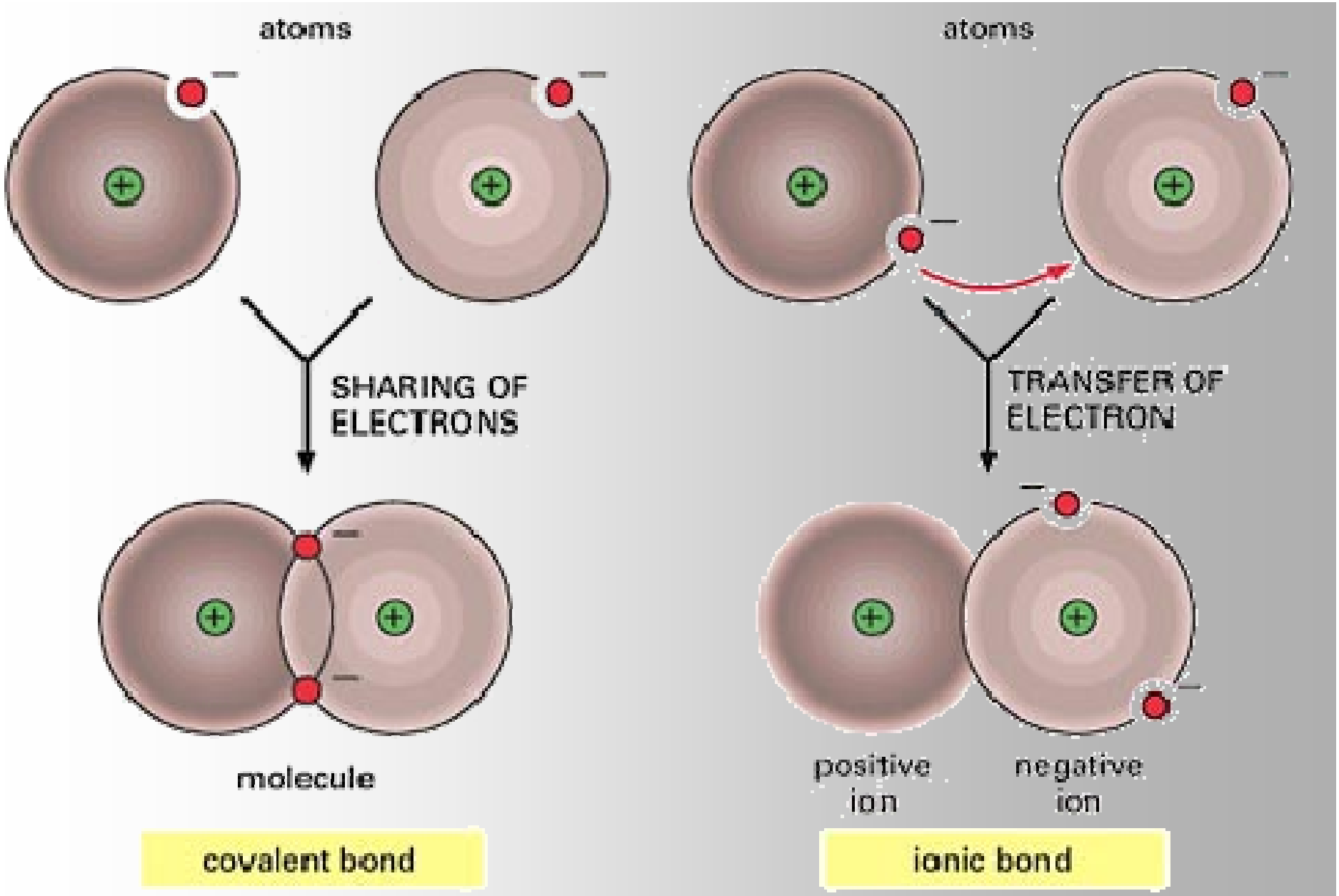
Triple bond
In the atmospheric nitrogen molecule, two nitrogen atoms are sharing six electrons with each other.







أشكال توضيحية للرابطة التساهمية



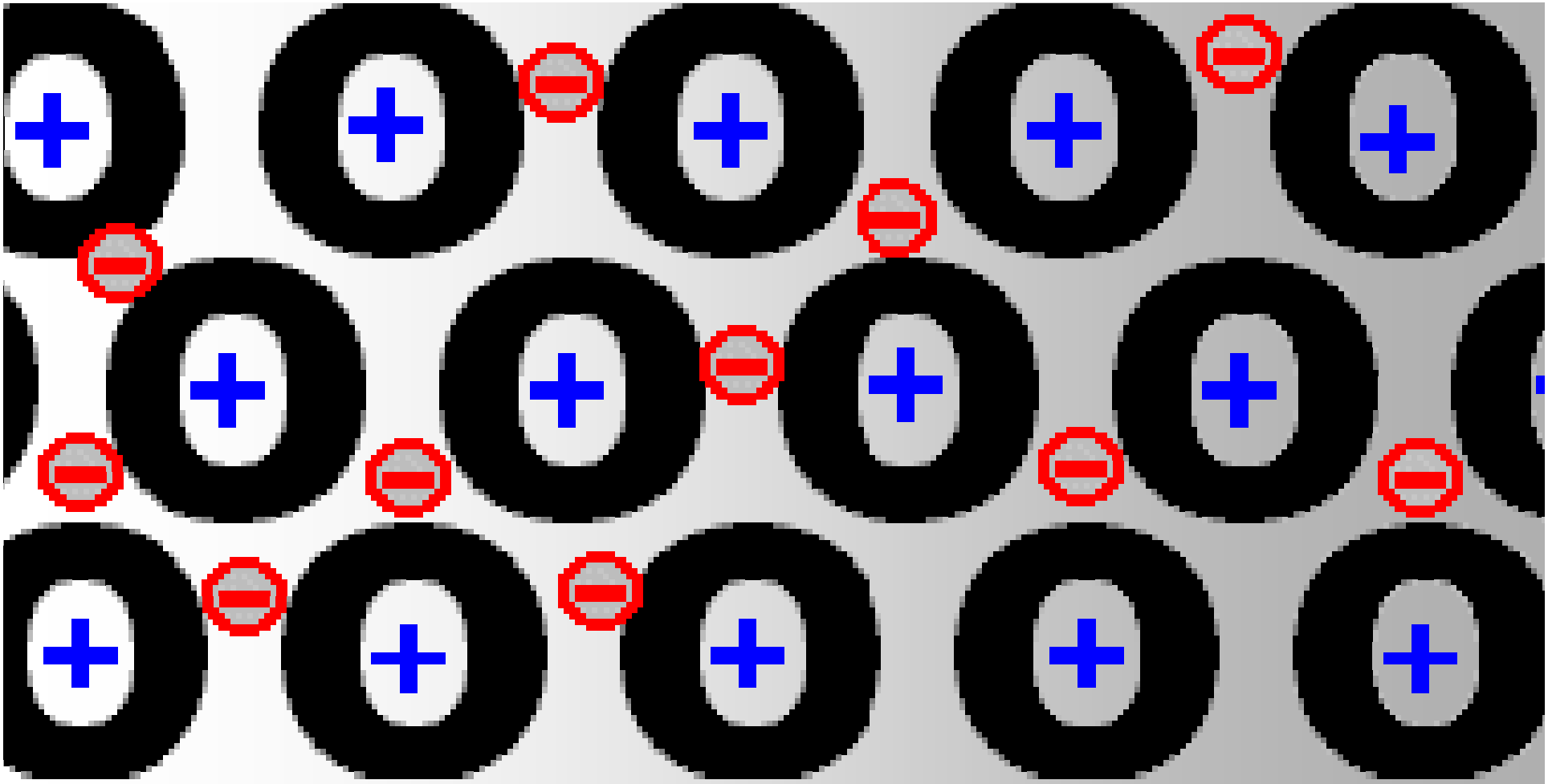
أشكال توضيحية تبين الفرق بين الرابطة الأيونية والتساهمية

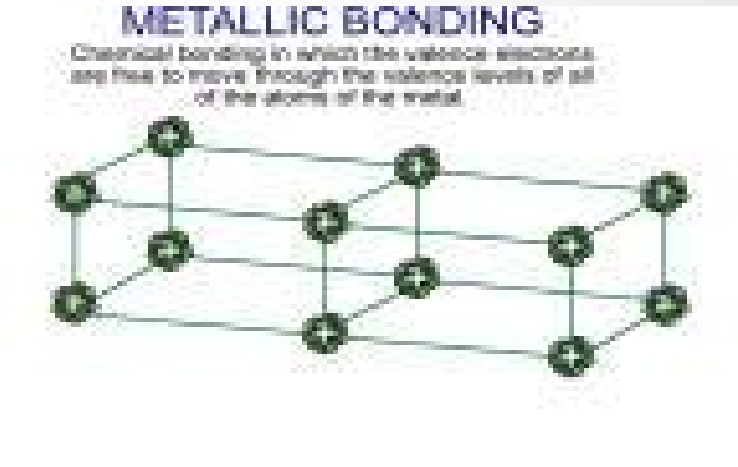
رابطة فانديرفالز Van der Waals bond

وهي المسؤولة عن تماسك الجزيئات الغازية في درجات الحرارة المنخفضة فمثلا نجد أن جزيئات غاز النيتروجين (N_2) تلتصق مع بعضها البعض بقوى ضعيفة ($N_2.....N_2$) وتمتاز هذه الرابطة بأنها غير متجهة وضعيفة وتكون البلورات ذات صلابة قليلة وغالبا ما يحدث من خلال هذه الرابطة خطوط التشقق في البلورات.

الرابطة الفلزية Metallic bond

هي رابطة قوية أيضا وناشئة عن الحرية النسبية لانتقال الاليكترونات وتكونها سحابة اليكترونية حول أيونات المعدن وهي لذلك رابطة غير متجهة. وتعتبر الالكترونات في هذا التركيب حرة الحركة ولا تنتمي لنواة معينة وإنما تتحرك بحرية في التركيب كله وأحيانا تتحرك إلى خارج التركيب نفسه بدون أن تتغير الرابطة. وهذه الرابطة هي المسئولة عن خواص الفلزات مثل التوصيل الكهربي وخاصية الكهروضوئية.

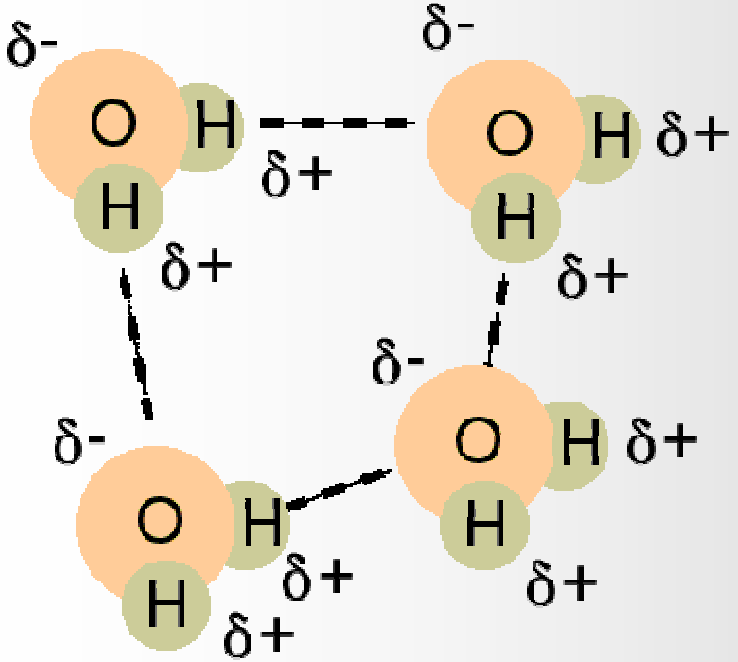


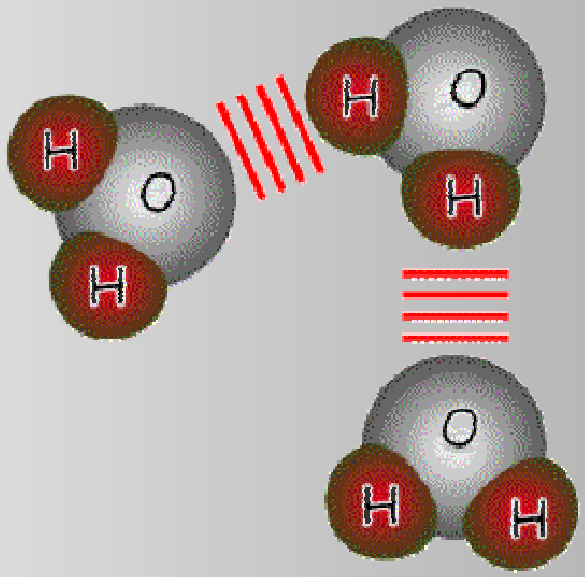


أشكال توضيحية تبين كيفية حدوث الرابطة الفلزية

الرابطة الهيدروجينية Hydrogen bond

في بعض الأحيان يمكن لذرة الهيدروجين أن تكون رابطة بين ذرتين أخريين بدلا من ذرة واحدة كما يحدث في المثال التالي:

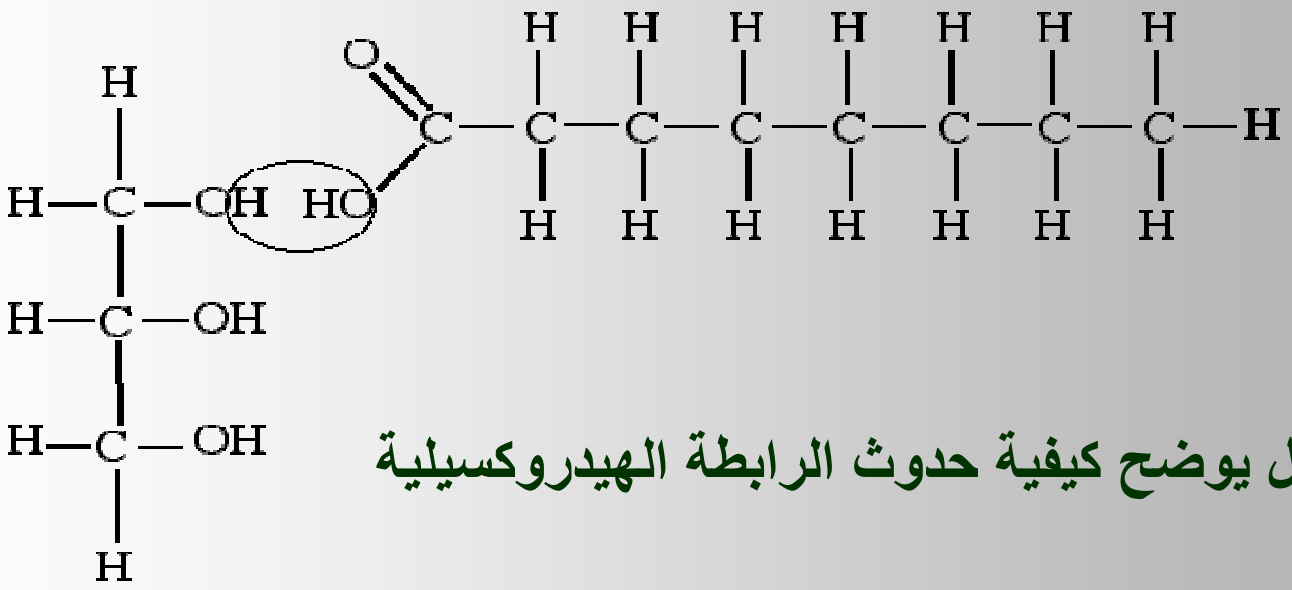




حيث يتذبذب أيون الهيدروجين بين كل من ذرتي الاكسجين بحيث لا يمكن تحديد ذرة اهيدروجين لكل ذرة أكسجين. أو كما يحدث من ارتباط جزيئات الماء بعضها ببعض بواسطة رابطة هيدروجينية. ويلاحظ أن هذه الرابطة ضعيفة نوعا ما وغالبا ما تؤدي إلى تكوين خطوط التشقق في البلورات والمعادن.

الرابطة الهيدروكسيلية Hydroxyl bond

عندما توجد مجموعتا هيدروكسيل بالقرب من بعضها فإنه يمكن أن تنشأ رابطة نتيجة الجذب الأليكتروستاتيكي بين الأجزاء السالبة والموجبة من هذه المجاميع كما هو مبين في الشكل التالي:



شكل يوضح كيفية حدوث الرابطة الهيدروكسيلية

والروابط الهيدروجينية والهيدروكسيلية موجودة بكثير من معادن الطين بين الوحدات البنائية المكونة للحبيبات.

حجم الذرات والأيونات

حجم الذرة أو الأيون يتوقف على امتداد مدارات الاليكترونات وشكل الذرات لذلك يكون من الصعب تقديره وتكون مدارات الالكترونات بيضاوية الشكل عادة. ويمكن إعتباره كروي الشكل إذا كان الحقل الكهربائي حول الذرة متجانسا.

وتختلف الأيونات إختلافا كبيرا في أنصاف أقطارها فالأيون الموجب عموما أصغر حجما من ذراته وكلما كبرت الشحنة الموجبة (التكافؤ) على الأيون كلما صغر حجمه. أما بالنسبة للأيونات السالبة فإن زيادة الشحنة السالبة (التكافؤ) يؤدي إلى زيادة نصف القطر الايوني.

موقع الأيونات الموجبة بالنسبة للأيونات السالبة بمعادن الطين

لكي ينتج ترتيب بلوري ثابت للأيونات يجب أن تكون الايونات مرتبه ترتيب متجاورا على قدر الإمكان ولذالك فالأيونات الكبيرة في الحجم عادة تأخذ مواقعها بحيث تحيط بالأيونات الموجبة الصغيرة إحاطة جيدة وهذا يعني أن الأيونات الموجبة تختلف في إختيار الشكل الهندسي الذي تفضل الارتباط فيه بالأيونات السالبة وبالتالي في أعداد ارتباطها.

ولا يتوقف عدد إحاطة الأيون الموجب على شحنته وإنما يتوقف أساسا على نصف قطره وبالتالي إمكانية دخوله إلى الشكل الذي يعطيه أكبر كمية من الثبات.

أسئلة على الفصل الرابع

١. عرف كل من المعادن الأولية Primary mineral والمعادن الثانوية Secondary mineral في الأرض؟ موضحا برسم تخطيطي نسب توزيعها في الأحجام المختلفة لحبيبات التربة؟
٢. عرف الطين من الناحية الكيميائية والطبيعية؟ موضحا الدور الذي يلعبه الطين في التربة؟
٣. ما هو الدور الذي تلعبه الروابط الكيميائية Chemical bonds في التربة؟
٤. ما هي أنواع الروابط الكيميائية؟ موضحا بالشرح ثلاث روابط منها؟
٥. وضح علاقة تكافؤ الأيونات بأحجامها؟
٦. كيف يتم ترتيب الأيونات الموجبة بالنسبة للأيونات السالبة بمعادن الطين؟
٧. ما هي التحليلات المختلفة التي من خلالها يمكن التعرف على معادن الطين؟
٨. قارن بين كل من (وحدة التتراهيدرا Tetrahedra ووحدة الأكتاهيدرا Octahedra) و (معدن الكاؤولينيت Kaolinit والمونتموريلونيت Montmorilonit والإليت Illite)
٩. ما هي المصادر المختلفة للشحنة على معادن الطين؟ مع شرح إحداها؟