الفصل السادس

التبادل الأيوني بالتربة

Ion Exchange

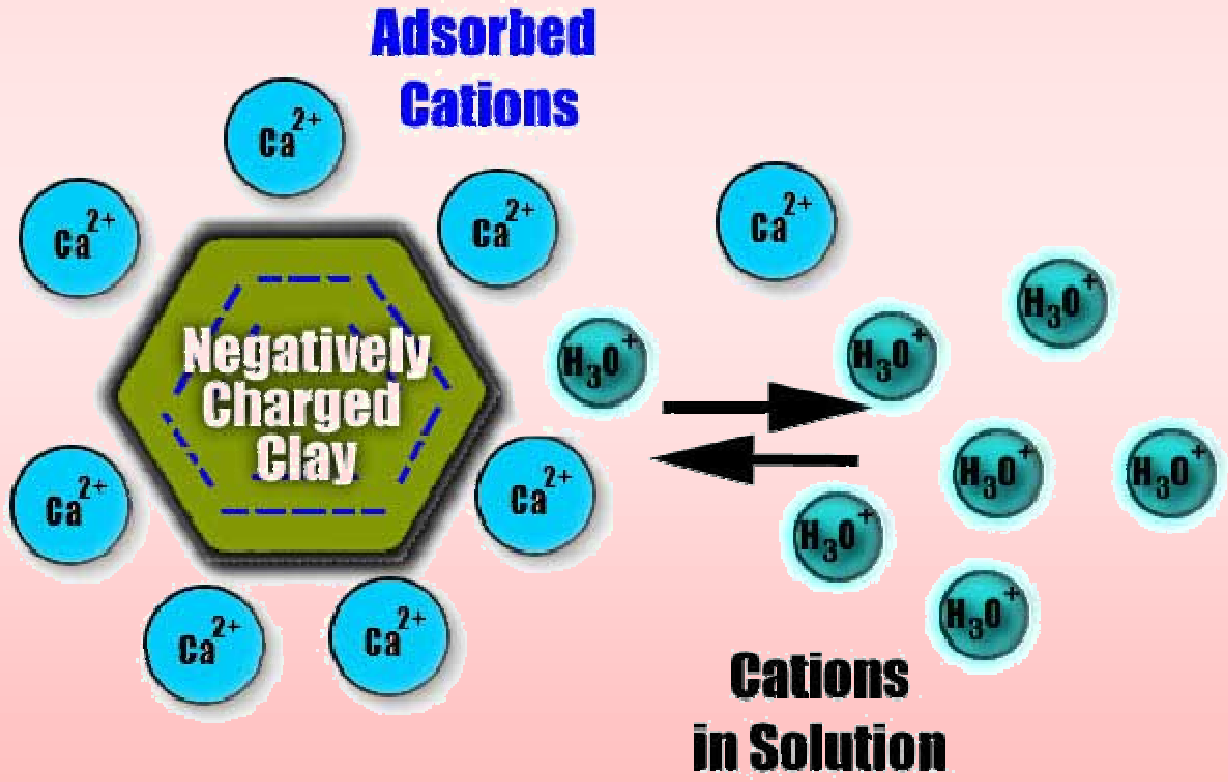
التبادل الأيوني Ion exchange:

هو عملية يقصد بها تبادل الكاتيونات والأنيونات بين الطور الصلب للتربة والطور السائل ويمكن أن يحدث تبادل بين طورين صلبين في حالة وجودهما بحالة إتصال والتبادل الأيوني عملية عكسية. من هذا التعريف المبسط يتضح أن التبادل الأيوني يشمل نوعين وهما:

١- التبادل الكاتيوني ٢- التبادل الأنيوني

التبادل الكاتيوني Cation Exchange

يعد التبادل الكاتيوني أكثر أهمية من التبادل الأنيوني في التربة ويعرف بأنه: إحلال أو تبادل كاتيون واحد أو أكثر محل كاتيون آخر أو أكثر على السطوح الغروية للتربة.



شكل يوضح كيفية حدوث التبادل الكاتيوني على سطوح الطين السالبة

وكما ذكر سابقاً بأن الطور الصلب للتربة يتكون من الجزء المعدني والجزء العضوي وهذان الجزءان يحتويان على معادن الطين (الجزء المعدني) ومادة الدبال (الجزء العضوي) التي هي مادة المرحلة الأخيرة للتحلل السريع للمادة العضوية والتي تكون فيها عمليات التحلل بطيئة جداً. ويمكن تعريف مادة الدبال (Humus) بأنها خليط من مركبات متحللة عن المادة العضوية ومركبات صعبة التحلل وهي بذلك مركب غير ثابت إذ أن عملية الإنحلال مستمرة فيه وببطء طالما توافرت الظروف الملائمة لذلك

ومعادن الطين الثانوية ومادة الدبال هي وسط التبادل الكاتيوني وذلك لكون سطوح هذه المواد تحمل شحنات سالبة مهيئة لجذب الشحنات الموجبة (الكاتيونات) الموجودة في محلول التربة عن طريق التبادل إلى حين حدوث حالة الإتزان.

مصادر الشحنة السالبة على الأسطح الغروية بالتربة.

الإحلال المتماثل Isomorphous substitution

ويعتقد بأنه المصدر الرئيسي للشحنات السالبة على معادن الطين من نوع ٢ : ١ و التي يحل فيها أيونات الألومنيوم Al+3 محل أيونات السليكون Si+4 في طبقات التتراهيدرا. كما يمكن حدوث الإستبدال بين جزء من الألومنيوم Al+3 في طبقة الأكتاهيدرا مع المغنسيوم Mg+2 دون تأثير على التركيب البلوري للمعدن. وإستبدال أيونات بأيونات أقل منها في عدد الشحنات (تكافؤ) يؤدي إلى بقاء شحنات سالبة غير متعادلة بشحنات موجبة على سطوح وحواف معادن الطين وهذه الشحنات هي التي تقوم بجذب الكاتيونات من محلول التربة.

إنحلال الهيدروجين في مجاميع الهيدروكسيل (OH) الموجودة على سطوح وحواف البللورات لمعادن الطين يؤدي إلى توليد شحنات سالبة تابعة للأكسجين. قادرة على جذب الشحنات الموجبة (الكاتيونات) الموجودة في محلول التربة إلى سطوح معادن الطين. ويعتبر هذا المصدر مؤثرا في حالة إرتفاع درجة تفاعل التربة (pH).

إن مصادر الشحنات السالبة على سطوح المادة العضوية تعود إلى إنحلال الهيدروجين من مجاميع الكربوكسيل (– COOH) ومجاميع الفينول (– OH) ومجاميع الأمينات (– NH_2) ومن ذلك تظهر الشحنات السالبة على سطوح المادة العضوية وهذه بدورها تجذب الشحنات الموجبة (الكاتيونات) إلى هذه السطوح ليحدث التعادل أو الإتزان الكهربي.

العوامل المؤثرة على
شدة إرتباط الكاتيونات بشحنات الغروي السالبة:

لنوعية الطين تأثير في قوة الإرتباط ونوعيته إذ أن معدن المونتموريلونيت له سعة تبادلية كبيرة تؤدي نسبيا إلى زيادة إدمصاص كاتيونات الكالسيوم والمغنسيوم وإلى قلة إدمصاص البوتاسيوم مقارنة بمعادن الطين الأخري مثل الكاؤولينيت.

يلعب الماء دورا كبيرا في قوة الإرتباط فمن المعروف أن الأيون المتحد بالماء يكون عادة أكبر من نفس الأيون الغير متحد بالماء. وهذا يؤدي إلى جعل قوة إرتباط الأيون المتحد بالماء بسطوح الطين أقل من قوة إرتباط الأيون الغير متحد بالماء. وهذا يعود إلى أن الكاتيونات التي تتحد بالماء بصورة كبيرة مثل الصوديوم تكون المسافة بينها وبين سطوح الطين كبيرة ولهذا فإن جزءا فقط من الشحنات السالبة يكون مرتبطا بالأيون وليس كل الشحنات وهذا يقلل من قوة الإرتباط

تزداد قوة إرتباط الكاتيون بسطوح الطين بزيادة عدد الشحنات الكهربية الموجبة لذالك الكاتيون. مثال ذلك أن الألومنيوم أقوى إرتباطا من الكالسيوم والمغنسيوم. وهذا بدوره أقوى من البوتاسيوم. ومما تقدم يمكن أن نضع تسلسلا للكاتيونات من حيث سهولة تبادلها وهو أن الصوديوم أسهل الأيونات للتبادل يتبعه البوتاسيوم والمغنسيوم ثم الكالسيوم.

العوامل المؤثرة على
سرعة التبادل الكاتيوني بين محلول التربة وسطوح الغرويات بها:

درجة الحرارة: من المعروف أن الحرارة تعمل على زيادة نشاط التبادل الأيوني وهذا بالمنظور العام يقوم على إعتبار أن عملية التبادل الأيوني عبارة عن تفاعلات كيميائية.

نسبة تشبع التربة بالماء: (نسبة التربة : المحلول) إن زيادة نسبة الرطوبة يؤدي إي زيادة عملية التبادل الكاتيوني والرطوبة هنا تؤثر في النسبة بين التربة والمحلول إذ كلما ذادت نسبة المحلول ذادت عملية التبادل.

التركيز: كلما إزداد تركيز الكاتيون في محلول التربة إذدادت مقدرته على التبادل والإحلال محل كاتيونات أخرى على سطوح الطين والمادة العضوية وبالتالي زيادة عملية التبادل الكاتيوني.

التكافؤ: يزداد تبادل الكاتيونات بزيادة تكافؤها وهذا يحدث عند تساوي التركيزات. فالكاتيون الثنائي أكثر تبادلا من الكاتيون الأحادي على أسطح الطين والمادة العضوية.

السعة التبادلية الكاتيونية
(Cation Exchange Capacity)

تختلف الأراضي كثيرا في قدرتها على إمتصاص الكاتيونات ولهذا فإن لكل تربة سعة تبادلية كاتيونية تختلف عن التربة الأخرى.

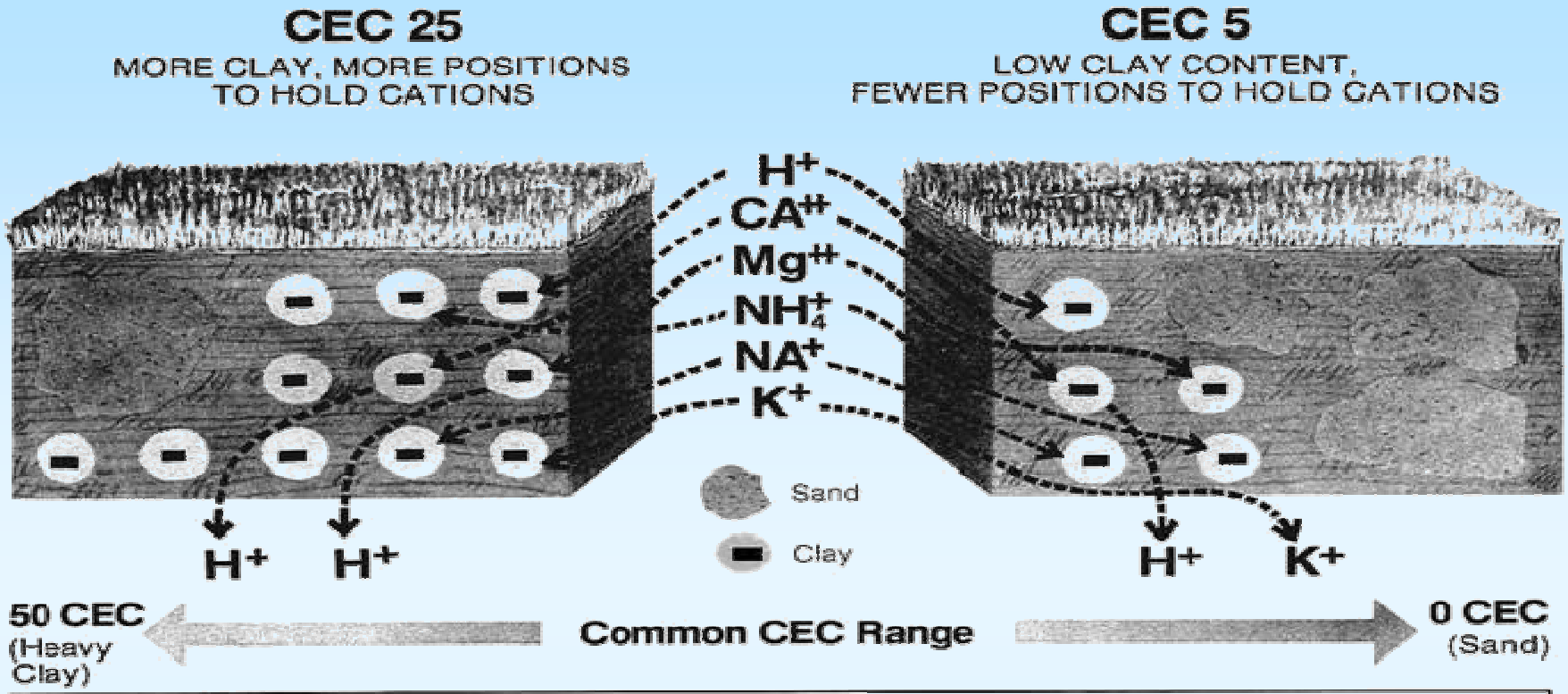
وتعرف السعة التبادلية الكاتيونية بأنها: مقدرة التربة على إدمصاص وتبادل الكاتيونات والتي تقدر بالملليمكافئ/الـ ١٠٠جم تربة جافة تماما. ويمكن تعريف السعة التبادلية الكاتيونية بأنها مقياس لكل الشحنات السالبة للتربة مقدرة بالمكافئ او الملليمكافئ / الـ ١٠٠ جم تربة.

تقسم الكاتيونات المتبادلة إلى قسمين إعتمادا علي القاعدية والحامضية:

١. **الكاتيونات القاعدية تضم الصوديوم** (Na+)، **البوتاسيوم** (K+)، **الماغنسيوم** (Mg2+) **والكالسيوم** (Ca2+).
٢. **الكاتيونات الحامضية هي الهيدروجين** (H+)، **الالومنيوم** (Al3+).

إن زيادة محتوى التربة من الطين يؤدي إلى زيادة المساحة السطحية لحبيبات التربة وهذا يعني أن الأراضي الغنية بمعادن الطين تكون قادرة على إدمصاص كمية أكبر من الماء والكاتيونات من الأراضي الفقيرة بالطين. وبالتالي تكون السعة التبادلية الكاتيونية والقدرة على الإحتفاظ بالماء للأراضي الغنية بالطين أعلى من الأراضي الفقيرة في الطين.

A SCHEMATIC LOOK AT CATION EXCHANGE



SOME PRACTICAL APPLICATIONS	
Soils with CEC 11-50 Range	**Soils with CEC 1-10 Range**
• High clay content • More lime required to correct a given pH • Greater capacity to hold nutrients in a given soil depth • Physical ramifications of a soil with a high clay content • High water-holding capacity	• High sand content • Nitrogen and potassium leaching more likely • Less lime required to correct a given pH • Physical ramifications of a soil with a high sand content • Low water-holding capacity

شكل يوضح إختلاف محتوى التربة من السعة التبادلية الكاتيونية بإختلاف محتواها من الطين والمادة العضوية وعوامل أخرى

جدول (٦) السعة التبادلية الكاتيونية لمعادن الطين والدبال
(Thompson and Troeh 1979)

نوع الطين والدبال	السعة التبادلية الكاتيونية ملليمكافئ/١٠٠جم تربة	
	المستعملة في الحسابات	المدى
الدبال	٢٠٠	٣٠٠-١٠٠
الفورمكيوليت	١٥٠	٢٠٠-١٠٠
الألوفين	١٠٠	٢٠٠-٥٠
المونتموريلونيت	٨٠	١٠٠-٦٠
الإليت	٣٠	٤٠-٢٠
الكلوريت	٣٠	٤٠-٢٠
الكاؤولينيت	٨	١٥-٣

مثال (١)

لديك تربة طينية تحتوي على ٤٪ مادة عضوية و٣٠٪ طين (٥٠٪ مونتموريلونيت، ٥٠٪ إلليت). ما السعة التبادلية الكاتيونية للتربة؟

الحل:

٤٪ مادة عضوية ٠.٠٤ × ٢٠٠ = ٨ ملليمكافئ

١٠٪ مونتموريلونيت ٠.١٠ × ٨٠ = ٨ ملليمكافئ

١٠٪ إلليت ٠.١٠ × ٣٠ = ٣ ملليمكافئ

السعة التبادلية الكاتيونية CEC = ٨ + ٨ + ٣ = ١٩ ملليمكافئ/١٠٠جم تربة.

مثال (٢)

لديك تربة ذات الصفات التالية: ٣٪ مادة عضوية ، ٥٪ مونتموريلونيت ، ١٣٪ كاؤوليـنيت. إحسب السعة التبادلية الكاتيونية لهذه التربة؟

الحل:

٣٪ مادة عضوية ٠,٠٣ × ٢٠٠ = ٦ ملليمكافئ

٥٪ مونتموريلونيت ٠,٠٥ × ٨٠ = ٤ ملليمكافئ

١٣٪ كاؤوليـنيت ٠,١٣ × ٨ = ١ ملليمكافئ

السعة التبادلية الكاتيونية = 1 + 4 + 6 = CEC

11 ملليمكافئ/١٠٠جم تربة.

الأهمية التطبيقية للسعة التبادلية الكاتيونية

إن التبادل الكاتيوني في التربة مهم جداً من الناحية التطبيقية ومما سبق اتضح أن الكاتيونات المتبادلة على سطوح التبادل لمعادن الطين والمادة العضوية في حالة توازن مع الكاتيونات الموجودة في محلول التربة. وهذا يدل على أن:

الكاتيونات على أسطح التبادل هي خزين للعناصر الغذائية تقوم بتزويد محلول التربة بالكاتيونات في حالة انخفاض تركيزها في محلول التربة وذلك عند استهلاك النباتات لهذه الكاتيونات أو تعرضها لعوامل الفقد من محلول التربة.

العناصر الموجودة في حالة تبادل تكون أقل عرضة لعمليات الفقد بالغسيل من التربة.

يمكن الإستفادة من السعة التبادلية الكاتيونية للتربة عند عمليات التسميد ومعرفة مدى إحتياج النبات للعناصر الغذائية نتيجة التعرف على قابلية التربة على التبادل.

كلما كانت السعة التبادلية الكاتيونية للتربة كبيرة دل ذلك على كبر السطح النوعي للتربة

كذلك قد تشير إلى توفر معادن ذات سعة تبادلية عالية أو منخفضة أو وجود نسبة عالية من المواد العضوية المتحللة ذات الشحنة العالية والسعة التبادلية الكاتيونية العالية أو قد تحتوي على نسبة عالية من المواد العضوية المتحللة ذات الشحنة العالية والسعة التبادلية الكاتيونية العالية أو قد تحتوي على نسب عالية من المواد غير المتبلورة ذات السعة التبادلية العالية أيضا أو خليط منها جميعا كما هو موضح بالجدول السابق.

وهذه النقطة تشير بوضوح إلى أهمية دراسة السعة التبادلية الكاتيونية لما تمثله من مدلولات توضيحية لطبيعة التربة.

مدلول السعة التبادلية الكاتيونية العالية:

١. زيادة في نسبة الحبيبات الدقيقة الغروية المشحونة مثل حبيبات الطين وبقايا التحلل العضوي أو الدبال

٢. زيادة في نسبة معادن الطين ذات السعة التبادلية الكاتيونية العالية مثل معادن المونتموريلونيت أو الفيرميكيوليت.

٣. زيادة في نسبة المادة العضوية المتحللة ذات السعة التبادلية الكاتيونية العالية.

٤. زيادة ي نسبة المادة المعدنية غير المتبلورة ذات السعة التبادلية الكاتيونية العالية.

٦. يدل نوع الكاتيونات السائد على معقد التبادل على نوع الكاتيونات المتوفرة في محلول التربة ومن ثم يمكن إستنتاج خواص أخرى لهذه التربة كأن تكون صودية أو حامضية ومن هذه الصفات الأخيرة يمكن إستنتاج الظروف الفيزيائية والكيميائية والحيوية التي تسود في هذه التربة وربما يفيد ذلك في معرفة ظروف وطريقة تكوين هذا النوع من التربة.

التبادل الأنيوني Anion Exchange Capacity

إن تداخل وتفاعل الأنيونات مع سطوح الطور الصلب للتربة. يحدث ولكن بنسبة أقل بكثير من تداخل وتفاعل الكاتيونات مع سطوح الطور الصلب للتربة. حيث أن حبيبات التربة يسودها الشحنات السالبة. لكنها ربما تحمل قليل من الشحنات الموجبة التي تكون بدورها معدة للتبادل الأنيوني.

إن كلا من سطوح الأكاسيد (أكاسيدات وهيدروكسيدات الألومنيوم والحديد) وحافات معادن الطين تحمل شحنات موجبة عندما تكون درجة تفاعل التربة أقل من ٧. وعلى هذه السطوح والحافات يحدث إدمصاص للأيونات من محلول التربة.

والسعة التبادلية الأنيونية للتربة (AEC) **في أكثر الحالات أقل بكثير من السعة التبادلية الكاتيونية للتربة. وأن تسلسل الأنيونات من حيث قوة إدمصاصها هو:**

$$SiO_4^{4-} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO^{3-} = Cl^-$$

وهذا التسلسل يوضح شدة إدمصاص كل من SiO_4^{4-} **و** PO_4^{3-} **هي أقوى من الأنيونات الأخرى. ويجدر بالذكر أن** NO^{3-} **و** SO_4^{2-} **يحصل لها إدمصاص بتركيزات قليلة جدا وفي أغلب الأحيان لا يحدث لها إدمصاص.**

إن التبادل الأنيوني يعتمد على درجة تفاعل التربة حيث تزداد الشحنات الموجبة بإنخفاض درجة تفاعل التربة فيزداد بذلك التبادل الأنيوني. و بصفة عامة نجد أن مواقع التبادل الأنيوني قليلة مقارنة مع مواقع التبادل الكاتيوني في معظم الأراضي والحالة الشاذة تكون في حالة معدن الكاؤوليينيت حيث عند قيم pH أقل من ٧ تكون الشحنة الموجبة كبيرة القيمة ويمثل الجدول الآتي قدرة تربة معدنية على الاحتفاظ بالأنيونات عند قيم pH مختلفة:

إحتفاظ التربة بالأيونات عند درجات مختلفة من الـ pH.

pH	تربة يسود بها معدن الكاؤولينيت			pH	تربة يسود بها معدن المونتموريلونيت	
	ملليمكافئ/١٠٠جم تربة				ملليمكافئ/١٠٠جم تربة	
	Cl^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}		Cl^-	PO_4^{3-}
٧.٢	٠	٠	٣١.٢	٦.٨	٠	٢٢
٦.٧	٠.٣	٠.٢	٤١.٢	٥.٦	٠	٣٦.٥
٦.١	١.١	٥.٥	٤٦.٥	٤.٠	٠.٠٥	٤٧.٥
٥.٨	٢.٤	٧.١	٥٠.٨	٣.٢	٠.١	٦٤
٥.٠	٤.٤	١٠.٥	٦٦.١	٣.٠	٠.١	٧٣.٥
٤.٠	٦٠.٠	--	٨٨.٢	٢.٨	٠.٤	١٠٠

ويتضح من الجدول السابق أنه في حالة التربة التى يسود بها معدن الكاؤولينيت تزداد قدرة التربة على إدمصاص الأنيونات مع إنخفاض pH التربة. كذلك لا يحدث لأيوني الكلوريد والكبريتات إدمصاص عند pH أعلى من ٧ وأن قدرة الإحتفاظ النسبية هي الفوسفات>الكبريتات>الكلوريد. أما في حالة التربة التي يسود فيها معدن المونتموريلونيت فإن إدمصاص الكلوريد والفوسفات يسير في نفس الإتجاه تقريبا إلا أن إدمصاص الكلوريد كان بسيط ولم يحدث عند pH أعلى من ٤. وعند نفس الـ pH يكون إدمصاص الفوسفور في تربة المونتموريلونيت أقل من تربة الكاؤولينيت.

تدل هذه النتائج وغيرها على أن إحتفاظ التربة بالأنيونات يتوقف على:

١. طبيعة المادة الغروية في التربة من ناحية نوع معدن الطين السائد بها
٢. محتوى التربة من المادة العضوية
٣. مدى إحتواء التربة على الأكاسيد المتأدرتة Hydrous Oxides مثل هيدروكسيل الألومنيوم وهيدروكسيل الحديد
٤. كما وان الإدمصاص الأنيوني يعتمد على pH النظام.

وتعزى الزيادة في الإحتفاظ بالأنيونات في ظروف الحموضة المرتفعة إلى زيادة فعالية المجاميع القاعدية بزيادة قدرتها على اكتساب البروتونات كما تبين التفاعلات الآتية:

$$R\text{–}OH + H^{+}\,Cl^{-} \longrightarrow R\text{–}\,OHH^{+}\,Cl^{-}$$

$$R\text{–}NH_2 + H{+}\,Cl^{-} \longrightarrow R\text{–}\,ONH{+}3\,Cl^{-}$$

وتنشأ مجاميع الـ OH من الروابط المكسورة في معادن الطين وكذلك أكاسيد الحديد والألومنيوم المتأدرته. أما مجاميع الـ NH2 فهي توجد بالمادة العضوية. ويمكن لهذه الأيونات أن تتبادل مع ايونات أخرى تماما كعملية التبادل الكاتيوني.

ونظرا لأن القدرة على إدمصاص الأنيونات عند قيم الـ pH الشائعة في الأراضي الزراعية (خاصة أراضي المناطق الجافة وشبه الجافة) منخفضة وبالذات أيونات الكلوريد والكبريتات والنترات. لذلك تفقد هذه الأيونات بسهولة بالغسيل أثناء الري. بالإضافة إلى ما تعانيه من طرد نتيجة لظاهرة الإدمصاص السالب. ومن ثم فإن فقد هذه الأنيونات يكون سهلا وهو أمر جيد بالنسبة لأيونات الكلوريد والكبريتات لما يتسبب عن تراكمها من مشاكل الملوحة والسمية بالنسبة للنبات. وبالنسبة للنترات فإن فقدانها بالغسيل يمثل مشكلة ذات أهمية خاصة في تغذي النبات بالنسبة لعنصر النيتروجين.

وقد تتحول عملية احتفاظ بعض الأيونات بواسطة غرويات التربة إلى تفاعلات ترسيب Precipitation. وخير مثال على ذلك تفاعلات الفوسفات بواسطة الأكاسيد المتأدرتة وتحوله إلى مركبات قليلة الذوبان.

أسئلة على الفصل السادس

١. ما المقصود بالتبادل الأيوني Ion Exchange
٢. ما المقصود بالتبادل الكاتيوني Cation Exchange capacity؟
٣. ما هي مصادر الشحنة السالبة علي الأسطح الغروية بالتربة؟
٤. تكلم عن العوامل المؤثرة علي شدة ارتباط الكاتيونات بشحنات الغروي السالبة؟
٥. تكلم عن تأثير الماء على شدة إرتباط الكاتيونات على أسطح الغروي؟
٦. أذكر العوامل المؤثرة على سرعة التبادل الكاتيوني بين محلول التربة وسطح الغرويات بها؟ مع الشرح.
٧. عرف السعة التبادلية الكاتيونية Cation Exchange Capacity؟ مع ذكر أمثلة توضح تأثير نوعية الطين ومحتوى التربة من المادة العضوية على السعة التبادلية الكاتيونية؟
٨. لديك تربة ذات محتوى عالي من الطين والمادة العضوية وذات الصفات الآتية ١٥٪ مادة عضوي ، ٣٠٪ المونتموريلونيت ، ١٠٪ من الإليت والمطلوب حساب السعة التبادلية الكاتيونية لهذه التربة؟
٩. إشرح الأهمية التطبيقية للسعة التبادلية الكاتيونية؟
١٠. ما علاقة الـ pH للتربة بالتبادل الأنيوني؟
١١. أذكر العوامل التي يتوقف عليها إحتفاظ التربة بالأنيونات؟
٢١. فسر سبب الزيادة في إحتفاظ الغروي بالأنيونات في ظروف الحموضة المرتفعة؟