

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

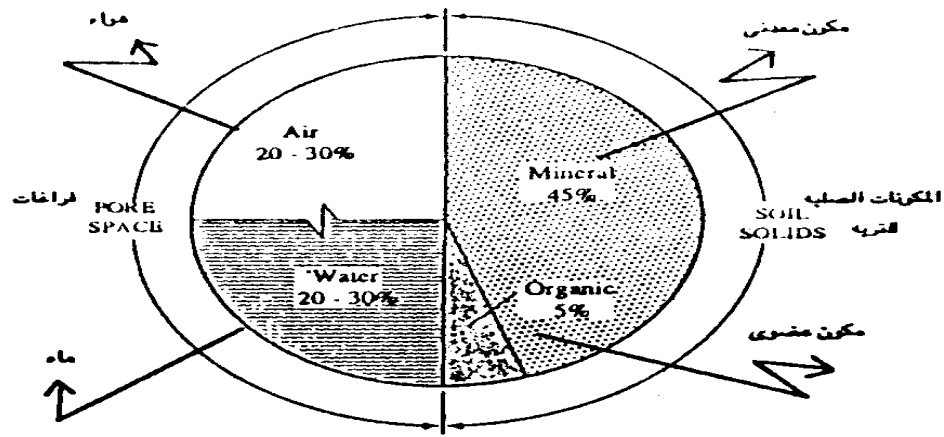
## محاضرات كيمياء التربة

الجزء النظري

## أهمية دراسة كيمياء التربة ودورها في الإنتاج الزراعي

عندما ندرس كيمياء التربة فأنا نحصر دراستنا في مجال الا وهو كيمياء مكونات نظام التربة وما يتعلق بها من دراسة جميع العمليات الكيمياوية والفيزيو كيميائية في التربة والتي ستعكس الصفات الكيمياوية والفيزياوية لنظام التربة ومدى تأثيرها على سلوك العناصر الغذائية في التربة وتحولاتها .

ان التربة عبارة عن نظام معقد غير متجانس يتكون من اطوار phase متعددة ( الطور الصلب والسائل والغازي ) وسنركز في دراستنا على الطور الصلب والسائل شكل (3)



شكل رقم : (٣) يبين التركيب العام لنظام التربة على أساس الحجم

يتكون الطور الصلب من الجزء المعدني والذي يشمل الجزء المتعلق بمعادن التربة اما الجزء العضوي يعتبر مكملا للجزء المعدني حيث سنحاول دراسة تركيبه والدور المهم الذي يلعبه من حيث كونه ذو تأثير على خواص التربة الكيمياوية والفيزياوية بما ينعكس اثره على حياة النبات اما الطور السائل سندرسه من ناحية كونه الوسط الكيمياوي الذي تنغمس فيه جذور النباتات بما يحتويه من مغذيات واملاح . وسندرس طبيعة التداخل بين مكونات نظام التربة phases interaction وسنركز على العلاقة بين الطور السائل والصلب وما يفرزه من ظواهر هامة مثل ظاهرة التبادل الايوني Ion Exchange Phenomena التي تلعب دورا رئيسا في تحديد خواص التربة الفيزياوية والكيمياوية والبايولوجية وغيرها . ونتيجة للتداخل بين مكونات نظام التربة فان التربة تكتسب خصائص كيمياوية وفيزيائية معينة يترتب على ذلك نشوء أنواع من الترب تختلف في صفاتها مثل الترب الحامضية والكلسية ( الجيرية ) والملحية والصودية

وغيرها لذلك تم تخصيص فصل كامل لدراسة خواص هذه الترب واثرها على نمو النبات . يمكن ايجاز أهمية دراسة كيمياء التربة ودورها في الإنتاج الزراعي بالاتي

1. تهتم كيمياء تربة في دراسة الخواص الكيمياوية لعناصر التربة المختلفة مع محاولة تعديلها اذا لزم الامر . لتفي بمتطلبات النبات والعمل على تقليل كمية التلوث الناجمة عن العناصر السامة الموجهة للتربة والنبات .
2. تزودنا كيمياء التربة بالمعرفة عن مسار التفاعلات التي تتم على اسطح الحبيبات الغروية في التربة والتي أهمها الطين والديال . حيث ان هذه الغرويات تعتبر الجزء النشط كيمياويا في التربة مقارنة بالرمل والسلت .
3. تساهم كيمياء التربة في دراسة المشاكل التي تواجه خواص التربة الفيزيائية والمائية والحلول المناسبة لها من خلال برامج الإصلاح الكيمياوي للأرضي بغرض تجهيز بيئة ملائمة لنمو النبات .
4. تهتم كيمياء التربة في دراسة التغيرات في طبيعة العمليات الكيمياوية التي تحدثها العمليات الزراعية في التربة للكشف عن الظروف المثلى لنمو النبات المختلفة في الأراضي

### المادة العضوية في التربة

لقد سبق الإشارة الى أن الطور الصلب من نظام التربة يتكون من شقين احدهما معدني والذي ينتج من تحلل وتفتت الصخور والمعادن — والأخر عضوي وهو ما يطلق عليه بالمادة العضوية.ويمكن تعريف المادة العضوية بأنها كل ما تحتويه التربة من بقايا عضوية متحللة او طازجة سواء كانت من أصل حيواني أو نباتي أو كائنات دقيقة . وبالرغم من أن الأراضي المزروعة تحتوي فقط على 1-5% مادة عضوية والتي غالبا ما تكون في الطبقة السطحية للتربة (سمك هذه الطبقة حوالي 25سم ) فإن هذه الكمية الصغيرة تعمل على تعديل الخواص الفيزيائية للتربة وتؤثر بدرجة كبيرة على خواصها الكيمياوية والحيوية .

### مصادر المادة العضوية

- 1- الانسجة النباتية والحيوانية سواء كانت راقية او متدنية .
- 2- بقايا ومخلفات النشاطات الإنسانية والحيوانية والنباتية ، والتي تضاف الى الأرض في صور مختلفة .
- 3- المخصبات العضوية مثل اليوريا .
- 4- الأسمدة العضوية الصناعية والتي تصنع من مخلفات المحاصيل مثل القش والذرة والتي يضاف اليها الأسمدة النيتروجينية والفوسفاتية .

## التركيب العام للمواد العضوية

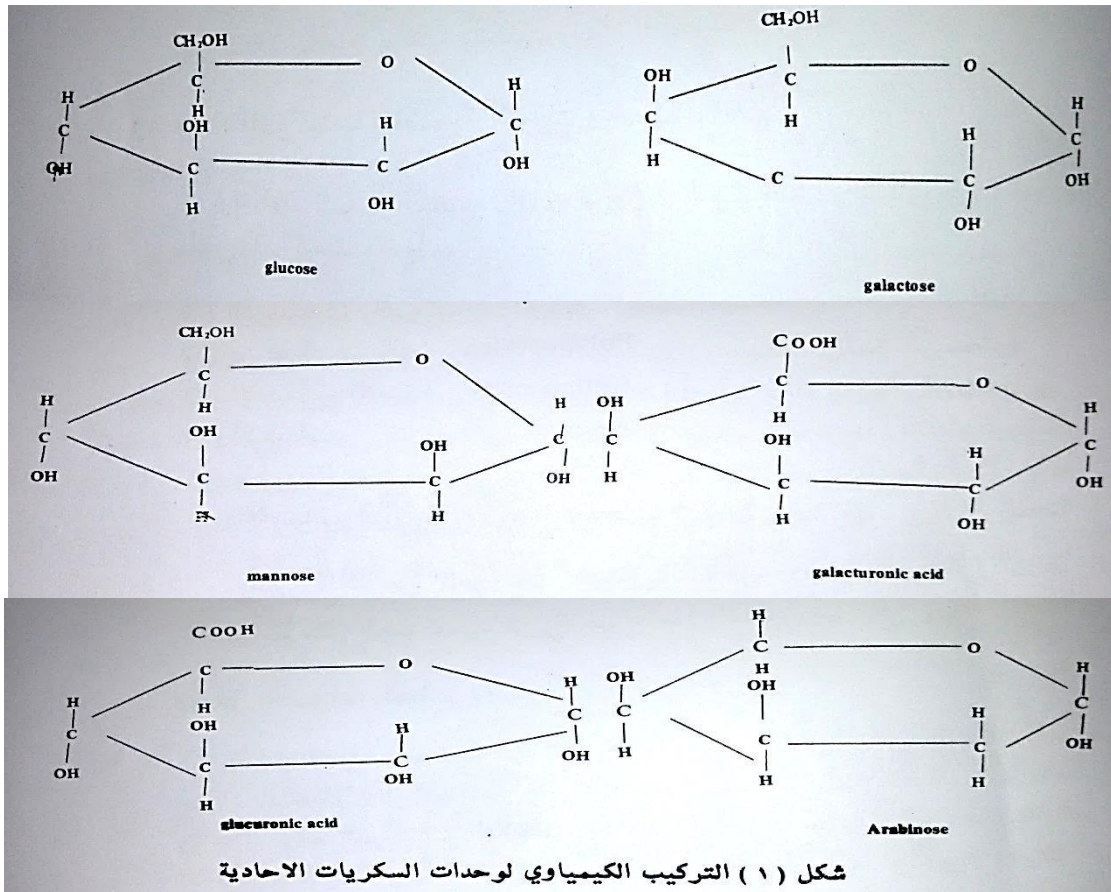
يمكن تقسيم المواد العضوية وفقا للتركيب الكيميائي الى

أ. مواد عضوية لا تحتوي على عنصر النتروجين

### أولا : الكربوهيدرات Carbohydrates

وهي التي تحتوي على الكربون والهيدروجين والاكسجين وتشمل

أ. السكريات الأحادية مثل الكلوكوز وكالكتوز ومانوز ورامينوز ب. السكريات الثنائية مثل السكروز والمالتوز ج. السكريات الثلاثية مثل الرافينوز د. السكريات المتعددة مثل النشأ والسليولوز والهيموسيلولوز والبكتين والصبوغ والتي تتكون بعد التحلل المائي للسكريات البسيطة وحمض اليورونيك



### ثانيا : اللكتين :

ويوجد عادة متحدا مع السيلولوز والهيموسيلولوز في صورة مركبات تعرف باللكنوسيلولوز وهو يتكون من الكربون والاكسجين والهيدروجين

### ثالثا : الاحماض العضوية واملاحها

مثل حامض الخليك واللاكتيك والبيوتاريك والستريك وغيرها واملاحها مثل اكسالات الكالسيوم وستراتها مثل خلات الايثايل وجميعها تحتوي على الكربون والاكسجين والهيدروجين

### رابعا: الدهون والزيوت

وتحتوي على الكربون والهيدروجين والاكسجين وهي عبارة عن سترات الاحماض الدهنية والكليسرول او الكحولات العالية .

### ب . المركبات العضوية النيتروجينية

وتتكون الكربون والهيدروجين والاكسجين والنيتروجين الموجودة في بعض المركبات وتشمل

1. البروتينات والبروتينات النووية 2. عديد البيبتيدات 3. الاحماض الامينية 4. الامينات
5. البيورينات 6. الاحماض النووية

### تحلل المواد العضوية

تضاف المواد العضوية الى التربة اما طبيعيا مثل جذور النباتات المتبقية في التربة بعد الحصاد او صناعيا مثل الأسمدة العضوية وتتحلل هذه المركبات المختلفة في التربة اذا كانت الظروف ملائمة لنمو ونشاط الاحياء المجهرية مثل درجة الحرارة والرطوبة والتهوية حيث تقوم هذه الكائنات ( فطريات ، بكتريا ، اكتينومايسيت ) بتحليل المركبات البسيطة مثل السكريات والنشأ والاحماض العضوية والامينية واليوريا أولا ثم بعد ذلك المركبات صعبة التحلل كالبروتينات واللكنين. وينتج عن إنحلال هذه المواد انطلاق العناصر الداخلة في تكوينها في صورة صالحة للنبات .

### أولا : تحلل المركبات العضوية غير النيتروجينية

تنقسم المركبات العضوية غير النيتروجينية حسب سرعة تحللها الى قسمين

1. مركبات سريعة التحلل مثل السكريات والنشأ والسيلولوز والهيموسيلولوز وهي تكثر في النباتات الطرية او الحديثة
2. مركبات بطيئة التحلل ومثلها اللكنين والدهون والصمغ وهذه تكثر في النباتات المسنة

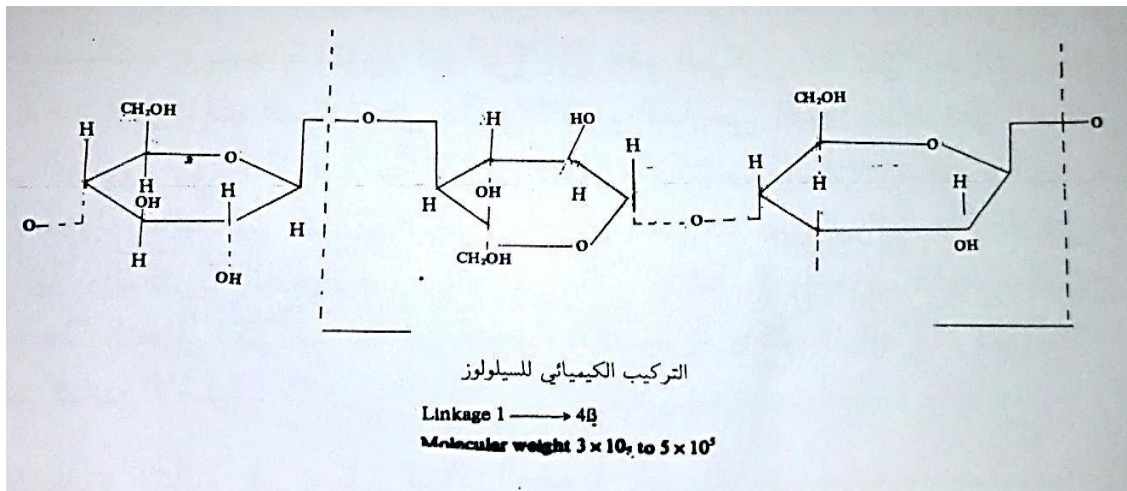
تتحلل هذه المواد العضوية غير النتروجينية تحللاً مائياً بواسطة احياء التربة عن طريق انتاج الانزيم الخارجي الذي يساعد على التحلل المائي. في الظروف الهوائية فان الفطريات والاكثينومايسيت والبكتريا الهوائية هي المسؤولة عن التحلل المائي. اما في الظروف اللاهوائية فالبكتريا اللاهوائية هي المسؤولة عن التحلل المائي.

والخطوة التالية في عملية تحلل المواد العضوية غير النتروجينية هي استعمال نواتج التحلل المائي من قبل المكروبات كمصدر للكربون والطاقة اللازمة لنموها. وتختلف نواتج التحلل حسب نوع المكروبات اذا كانت هوائية او غير هوائية. ففي الظروف الهوائية فان النواتج النهائية للتحلل هي ثاني أكسيد الكربون والماء. اما في الظروف اللاهوائية فتتكون الاحماض العضوية والكحولات والغازات مثل ثاني أكسيد الكربون والميثان.

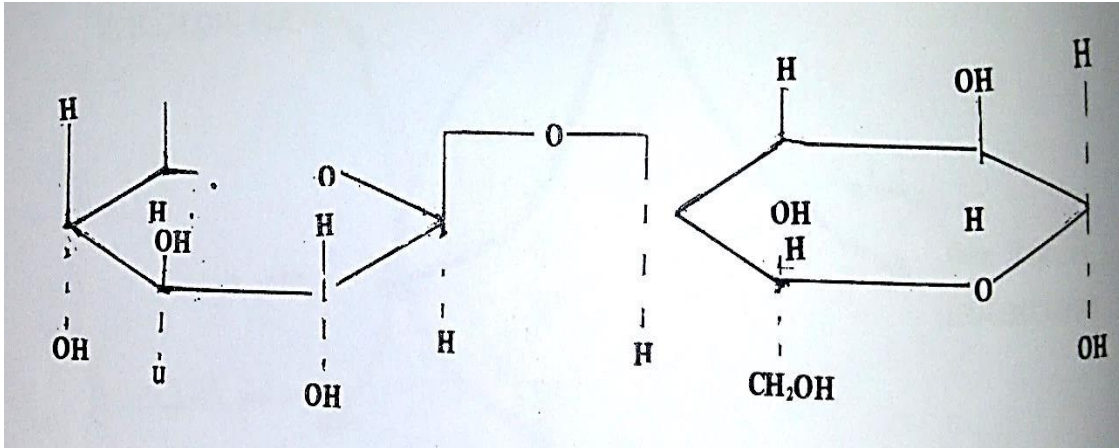
وفيما يلي نواتج تحلل المركبات العضوية غير النتروجينية المختلفة :-

### 1. تحلل السيلولوز Decomposition of Cellulose

يعتبر السيلولوز المادة الأساسية في تكوين جدار الخلية النباتية ويعتبر تحلله الخطوة الأولى في تحلل الانسجة النباتية حتى يمكن للمواد العضوية الموجودة داخل الخلية النباتية ان تتعرض للتحلل بفعل الاحياء الدقيقة. يتركب السيلولوز من وحدات الكلوكوز المرتبطة مع بعضها في سلاسل طويلة ومستقيمة بواسطة  $\beta$ - Linkage عند ذرة الكربون. يتراوح عدد جزيئات السكر في جزيء السيلولوز ما بين 1400-10000 جزيء وتختلف حسب نوع النبات. والشكل التالي يوضح التركيب الكيميائي للسيلولوز الذي يتكون من تكاثف وحدات عديدة من الكلوكوز.



وتزداد نسبة السيلولوز في النباتات الخشبية وتقل في النباتات العسارية . ويبلغ المحتوى السيلولوزي حوالي 15% من الوزن الجاف للحشائش والبقوليات ويصل حوالي 50% في النباتات الخشبية . يعتبر السيلولوز من الكربوهيدرات الشديدة المقاومة للتحلل بواسطة الاحياء الدقيقة التي لها القدرة على افراز انزيم السيلوليز الذي يحلل السيلولوز الى سكر السيلوبيوز Cellobiose الذي يتحول الى سكر الكلوكوز بواسطة انزيم السيلوبيز وحسب المخطط التالي والذي يوضح التركيب الكيماوي للسيلوبيوز (Linkage 1→ 4β) Cellobiose



السيلولوز ← سيلوبيوز ← كلوكوز ← ماء + ثاني أكسيد الكربون + مكونات في اجسام الاحياء

وتقوم أنواع من البكتريا بعضها هوائية والبعض الاخر غير هوائية إضافة الى الفطريات والاكثينومايسيت بتحليل السيلولوز . ونواتج التحلل في الظروف اللاهوائية عبارة عن غازات مثل ثاني أكسيد الكربون والميثان مع احماض عضوية وكحولات واغلب هذه الكحولات والاحماض سامة للنبات . اما مخطط تحلل السيلولوز في الظروف الهوائية يمكن تلخيص ذلك بالمعادلة التالية



## 2. تحلل الهيموسيلولوز Decomposition of Hemicellulose

تتكون المركبات الهيموسيلولوزية من تجمع سكريات خماسية C<sub>5</sub>Sugar-pentose او سكريات سداسية الكربون C<sub>6</sub>Sugar-hexoses او من سكريات حامضية تعرف باسم Uronic acids وهي توجد بكثرة في انسجة النباتات وفي الاحياء الدقيقة . وتتحلل المواد الهيموسيلولوزية مائيا بواسطة الانزيمات التي تفرزها الاحياء الدقيقة ونواتج التحلل عبارة عن سكريات خماسية او

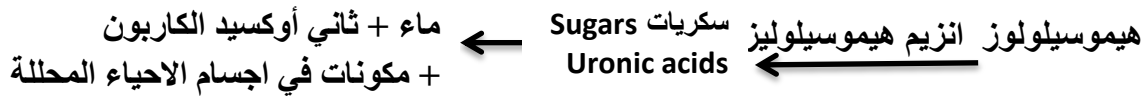


سداسية الكربون او سكريات حامضية . ومعدل تحلل الهيموسيلولوز في التربة في الأيام الأولى من التحلل اسرع من السيلولوز كنتيجة لعدم تجانس تركيبه . وكما موضح في الجدول (1)

جدول ( 1 ) مقارنة بين التحلل الميكروبي لكل من السيلولوز والهيموسيلولوز من قش الشوفان (Oat Straw) حسب ما ورد في 1973 . Russell,

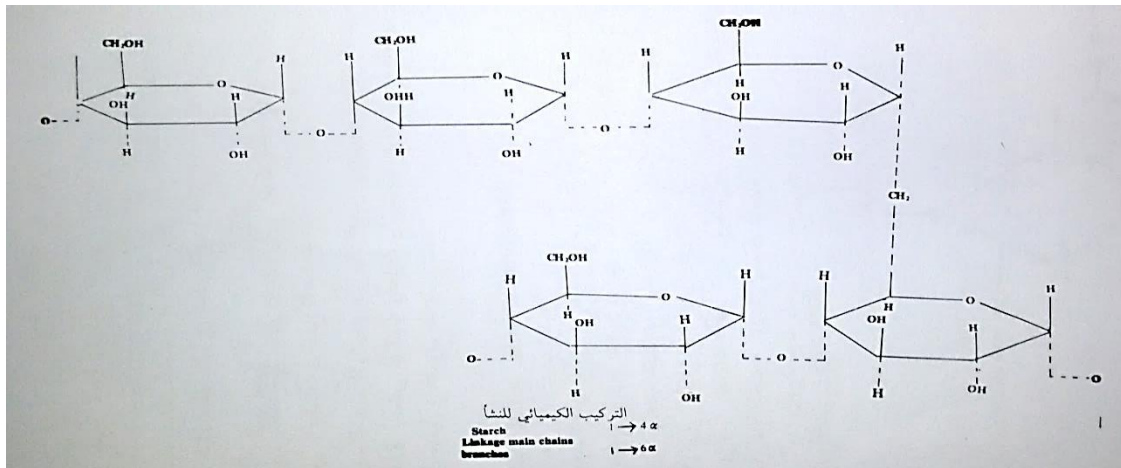
الأيام	% تحلل الهيموسيلولوز	% تحلل السيلولوز
4 – 0	43.5	2.3
8 – 4	6.5	9.1
16 – 8	5.4	25.0

ومن الميكروبات التي لها القدرة على تحلل الهيموسيلولوزية البكتريا الهوائية والفطريات والمخطط التالي يوضح تحلل الهيموسيلولوز



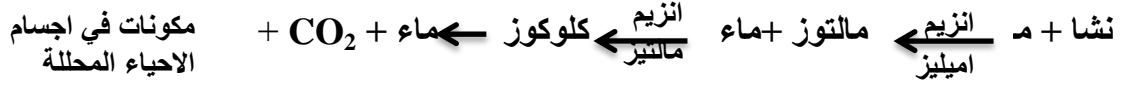
### 3. تحلل النشا Decomposition of Starch

يتكون جزيء النشا من 250 – 300 جزيء من سكر الكلوكوز مرتبطة مع بعضها بواسطة 1 → 4 glucosidic bonding في السلسلة الرئيسية . الا ان هنالك سلاسل جانبية مرتبطة بواسطة 6 glucosidic Linkage 1 → كما في الشكل التالي





ويعتبر النشا مخزن الكربوهيدرات في النبات ويوجد بكميات كبيرة في الأوراق نتيجة عملية التركيب الضوئي . التحلل البايولوجي للنشا سريع جدا مقارنة بالسيلولوز والهيموسيلولوز ، حيث تقوم البكتريا والفطريات واللاكتينومايسيت في التربة بعملية التحلل. وقد يتحلل النشا مائيا الى سكر ثنائي( مالتوز) الذي يتحلل أيضا الى سكر الكلوكوز وحسب المخطط التالي

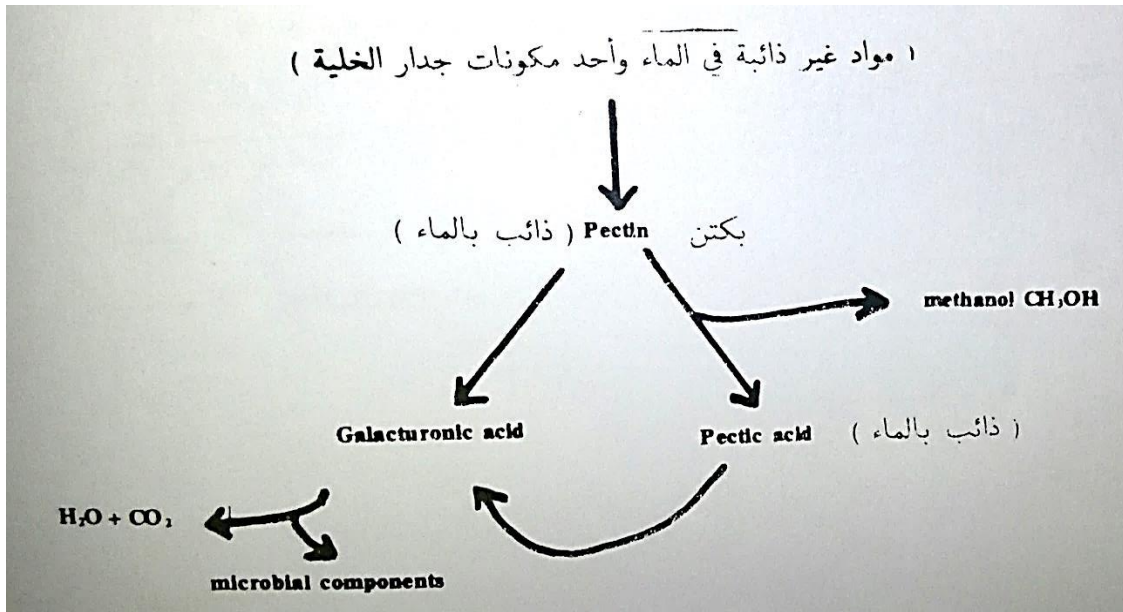


وفي الظروف اللاهوائية فإن نتائج التحلل للنشا احماض اللاكتيك والخليك والبيوتريك وتتم عملية التحلل بسرعة وبمعدل معقول في الظروف اللاهوائية تماما .

#### 4. تحلل البكتين Decomposition of Pectin

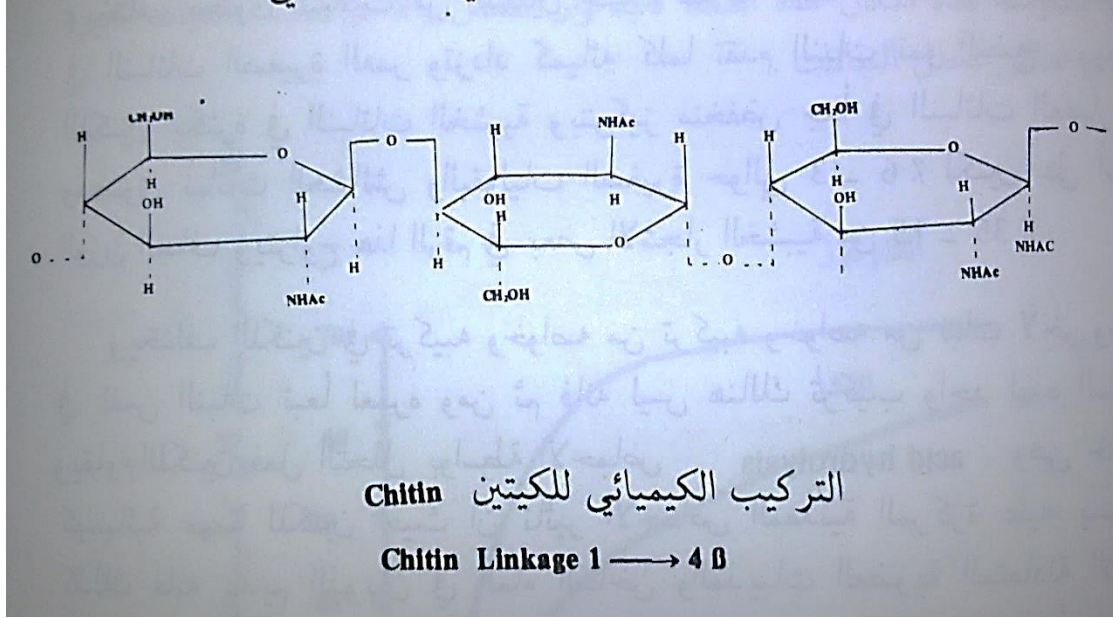
يوجد البكتين بكثرة في النباتات وهي المادة التي تعمل على تماسك الخلايا ببعضها ويتحلل البكتين بسهولة مائيا بواسطة عدد من الميكروبات الى سكريات بسيطة مثل كالكتوز و ارابينوز و galacturonic acid ويعتبر انحلال البكتين من العمليات الهامة في تحلل المادة العضوية . ويمكن ان تأخذ السلسلة التالية .

البروتوبكتين Protopectin

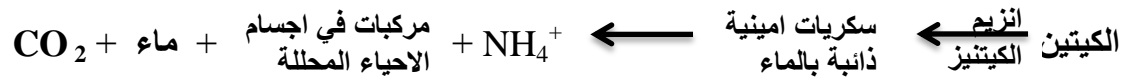


## 5. تحلل الكيتين Decomposition of Chitin

يعتبر الكيتين من اكثر السكريات المتعددة شيوعاً والذي يحتوي في تركيبه على وحدة السكريات الامينية . يتكون الكيتين من سلاسل طويلة من وحدات N-acetyl glucosamine كما في الشكل التالي



وهو مكون بنائي يعطي القوة الميكانيكية للأحياء الداخل في تركيبها والكيتين في الماء والمذيبات العضوية والقلوية ولكن يمكن ان يذوب ويتحلل بفعل الانزيمات او بواسطة الاحماض المركزة . مصدر الكيتين في التربة هو بقايا الحشرات التي تقضي جزءاً من او كل دورة حياتها في التربة ويتحلل الكيتين حسب المخطط التالي



## 6. تحلل اللكنين Decomposition of lignin

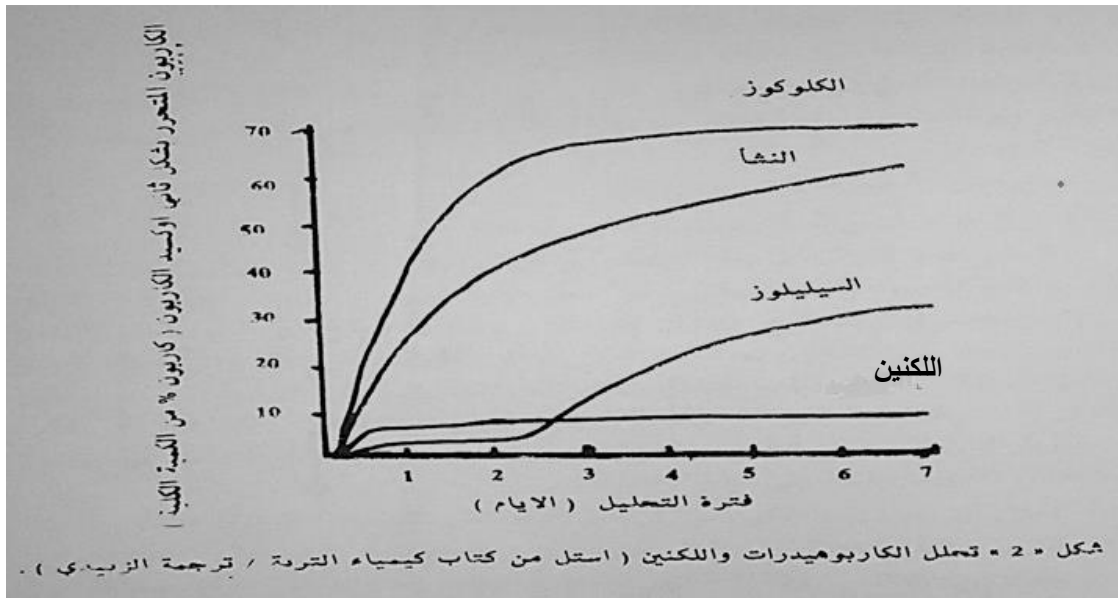
يوجد اللكنين في النبات في الصفيحة الوسطى ويختلف محتوى النبات من اللكنين حسب العمر ويوجد بكميات بسيطة في النباتات صغيرة العمر وتزداد كمياته كلما تقدم النبات في العمر ويكثر في النباتات الخشبية مقارنة بالنباتات العسارية.

يختلف اللكنين في تركيبه وخواصه من نبات الى اخر وحتى في نفس النبات تبعاً لعمره يقاوم اللكنين التحلل بفعل الاحماض وهو عديم الذوبان في الماء الساخن والمذيبات العضوية المتعادلة الا انه يذوب في القلويات .

يحتوي اللكتين على ثلاثة عناصر فقط هي الكربون والهيدروجين والاكسجين الا ان تركيبها حلقي مقارنة بالسيللوز والهيمو سيللوز واللكتين غني بالكربون فقير بالأكسجين مقارنة بالسيللوز حسب الجدول التالي

المركب	الكربون	الهيدروجين	الاكسجين
اللكتين	61 - 64 %	5 - 6 %	30 %
السيللوز	44.5 %	6.2 %	49.3 %

ويعتبر اللكتين من المركبات صعبة الانحلال ولكنه يتحلل ببطء ومن المعتقد ان الفطريات والاكثينومايسيت هي المسؤولة عن تحلله في التربة ويتم التحلل في وجود او غياب الاوكسجين الا ان معدل التحلل في الحالتين اقل بكثير من معدلات السيللوز والهيمو سيللوز والمركبات الكربوهيدراتية الأخرى (شكل 2) ورغم مقاومته هذه الا انه لابد ان يتحلل والا تراكم بكميات كبيرة جداً في أماكن تحلل النباتات



## ثانياً:- تحلل المركبات العضوية النيتروجينية

تنقسم المواد العضوية النيتروجينية الى

### ا- مركبات عضوية نيتروجينية بروتينية

تتحلل هذه المركبات سواء كانت نباتية او حيوانية بفعل احياء التربة الدقيقة مثل البكتيريا والفطريات والاكثينومايسيت عن طريق انتاج الانزيم الخارجي الخاص بعملية التحلل المائي .

والبكتيريا اللاهوائية هي المسؤولة غالباً عن عمليات التحلل المائي في الظروف غير الهوائية اما الفطريات والبكتيريا الهوائية وبقية الاحياء هي المسؤولة عن عمليات التحلل في الظروف الهوائية . ويتم التحلل على خطوات متتالية تنتهي بانطلاق الامونيا وفي ما يلي هذه الخطوات

1- تحلل البروتينات تحللاً مائياً بواسطة انزيم Proteinase الى مركبات نيتروجينية

بسيطة تعرف بـ Polypeptides

2- تتحلل الببتيدات تحللاً مائياً بواسطة انزيم خاص Polypeptides الى احماض امينية

Amino acids

3. الاحماض الامينية الناتجة قد تتحلل بواسطة انزيمات Deaminases وغيرها لتكون

احماض عضوية او امينية والتحلل المائي للأحماض الامينية يتم في الظروف الهوائية بواسطة الفطريات والاكثينومايسيت والبكتيريا الهوائية اما في الظروف غير الهوائية فيحدث بواسطة البكتيريا غير الهوائية .

### ب- تحلل المركبات العضوية النيتروجينية غير البروتينية

وافضل الأمثلة هو اليوريا وتتحلل اليوريا مائياً بواسطة انزيم Urase الى ثاني أوكسيد الكربون وغاز الامونيا وفقاً للمعادلة التالية



وتعتبر B.Pasteurli البكتيريا العصوية الهوائية وكذلك Sarcina Urea البكتيريا الكروية من اهم الاحياء الدقيقة المساهمة في تحلل اليوريا .





يلعب المناخ دورا هاما في تحلل المادة العضوية وبالتالي في كمية الدبال الذي يتراكم في التربة. فهو يوجد بكثرة في الترب الحامضية في المناطق الباردة كمزارع الغابات والتي تسمى بالترب الدبالية **Peaty Soil** اما في المناطق الحارة فتتحلل المواد العضوية بسرعة ولا يتراكم الدبال. وتتراوح نسبة الدبال في التربة فقد تقل عن 1% في الترب الرملية وقد تزيد عن 20% في الترب الدبالية. كما يحتوي على نتروجين بنسبة 3 - 6% ونسبة C:N Ratio حوالي 10

مادة التربة العضوية :- هي كل ما تحتويه التربة من بقايا عضوية سواء كانت من اصل نباتي او حيواني او كائنات دقيقة سواء كانت طازجة او متحللة

### الخواص الفيزيائية والكيميائية للدبال

ان المادة العضوية في التربة عبارة عن مادة معقدة جدا موجودة بالطبيعة ويمكن تقسيمها الى مجموعتين

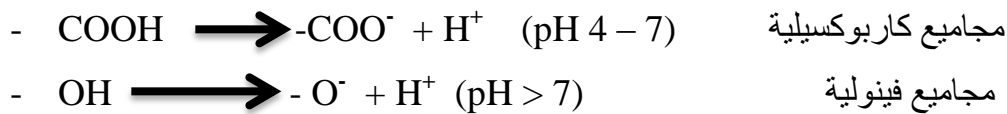
#### 1. مواد غير دبالية

وهي مواد عضوية تشمل على جميع أنواع المركبات في النباتات والحيوانات واحياء التربة التي توجد في التربة والتي تحتفظ بخواصها الطبيعية الاصلية وهذه المواد تعتبر الفريسة السهلة نسبيا لأحياء التربة .

#### 2. مواد دبالية

#### فوائد المواد الدبالية

1. يعتبر الدبال مخزنا للعناصر الغذائية التي يستفاد منها النبات والتي تنطلق بصورة تدريجية في صورة صالحة للاستعمال من قبل النبات
2. للدبال سعة تبادلية كاتيونية اعلى من الطين والتي تقدر حوالي 300 ملي مكافئ لكل 100 غرام تربة والنتيجة من تأين المجاميع الكربوكسيلية والفينولية للمادة العضوية عند قيم pH محددة والتي تساهم في حفظ المغذيات الصغرى وتحميها من الضياع وتجعلها في صورة صالحة للاستخدام النباتي



3. يعمل الدبال على تحسين خواص التربة الفيزيائية والكيميائية عن طريق تكوين الحبيبات المركبة وخاصة في التربة الرملية فيزيد من قابليتها على حفظ الماء
4. ينتج عن تحلل المواد العضوية انطلاق العديد من الاحماض العضوية مثل الفولفيك والهيوميك والهيومن والتي تساعد على صلاحية العديد من العناصر مثل الفسفور
5. يكسب الدبال التربة لونا غامقا مما يساعد على امتصاص الحرارة وبالتالي سرعة انبات البذور
6. يزيد من قدرة التربة التنظيمية فلا يجعلها تميل الى الحموضة او القلوية

### المجاميع الأساسية للمواد الدبالية

يمكن تقسيم المجاميع الأساسية للمواد الدبالية الى ما يلي على أساس لون هذه المواد وعلاقتها بالمذيبات .

1. حوامض الهيوميك Humic acids
2. حوامض الفولفيك Fulvic acids
3. الهيومين Humin

### حوامض الهيوميك Humic acids

تتصف حوامض الهيوميك المستخلصة من مختلف أنواع الترب بالخصائص التالية

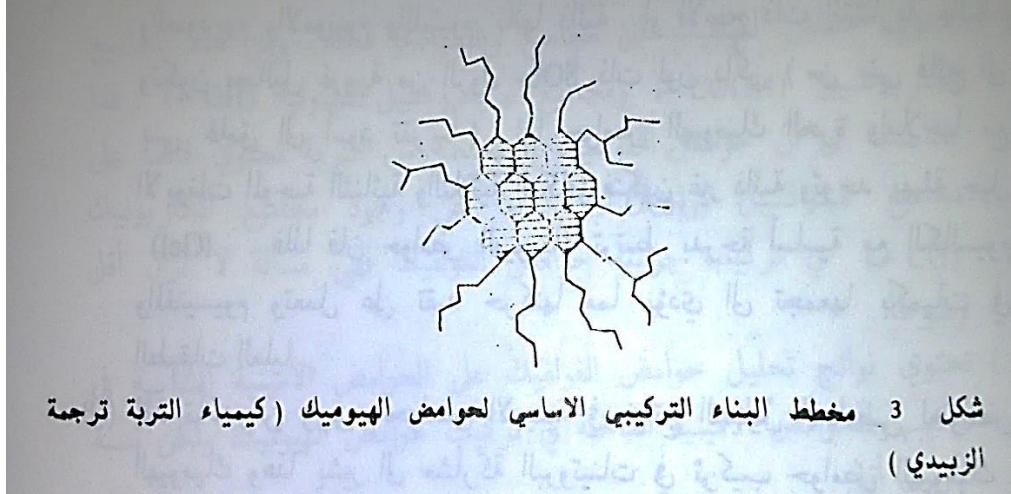
1. لا تمثل من الناحية الكيميائية حوامض محددة كما انها ليست ذات تركيب بنائي ثابت ومحدد والجدول (2) يوضح التركيب العنصري لها وهذا يبين أهميتها باعتبارها مصدرا للعناصر الغذائية وخاصة النتروجين

جدول ( 2 ) التركيب الكيماوي العنصري لحوامض الهيوميك والفولفيك والهيومن ( Levashkevich, 1966 )

الهيومن	حامض الفولفيك	حامض الهيوميك	التركيب الكيماوي العنصري ( % )
55.4	50.9	56.4	الكاربون
5.5	3.3	5.5	الهيدروجين
4.6	0.7	4.1	النايتروجين
0.7	0.3	1.1	الكبريت
33.8	44.8	32.9	الاوكسجين



2. التركيب البنائي لحوامض الهيوميك يتكون من شبكة مستوية من ذرات الكربون المتجمعة حلقيًا وفي الجذور الجانبية والتي هي عبارة عن سلاسل جانبية متفرعة من ذرات الكربون ومتحدة بصورة سلاسل مستقيمة (شكل 3) ويمكن اعتباره من الغرويات ذات التركيب الهيكلي المسنن .



3. بسبب تنوع حجم دقائق حوامض الهيوميك وعدم تجانسها لذلك تتراوح قيم الوزن الجزيئي من 500 – 300000
4. تحتوي حوامض الهيوميك على المجموع الفعالة مثل الكربوكسيل ( $\text{-COOH}$ ) والهيدروكسيل الفينولي ( $\text{-OH}$ ) والميثوكسيل ( $\text{-OCH}_3$ ) والكاربونيك ( $\text{-CO}$ )
5. تلعب حوامض الهيوميك دورا فعالا في تحسين بناء التربة والمهمة من الناحية الزراعية
6. حوامض الهيوميك الحرة واملحها مع الايونات الثنائية والثلاثية التكافؤ تكون غير ذائبة مقارنة بالايونات الأحادية التكافؤ مثل البوتاسيوم والصوديوم والتي تكون ذائبة .
7. وجود الحوامض الامينية في نواتج التحلل الحامضي لحوامض الهيوميك وهذا يشير الى مشاركة البروتينات في تركيب حوامض الهيوميك

### حوامض الفولفيك Fulvic acids

1. يختلف التركيب العنصري لحوامض الفولفيك عن حوامض الهيوميك بكون حوامض الفولفيك تحتوي على نسبة اقل من الكربون والنايتروجين ونسبة اكبر من الاوكسجين جدول (2) .
2. تحتوي حوامض الفولفيك على المجموع الحلقية والاليفاتيكية ويختلف الجزء الحلقي لحوامض الفولفيك عنه للهيوميك بكونه اقل كثيفا والذي يعطي اللون الفاتح لهذه

الحوامض. وحوامض الفولفيك بانها اكثر حبا للماء من حوامض الهيوميك بسبب اتساع نسبة المجاميع الاليفاتيكية الى المجاميع الحلقية فيها .

3. تحتوي احماض الفولفيك على مجاميع فعالة ومن هذه المجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل الفينولية

4. حوامض الفولفيك ذائبة بالماء والجدول التالي يبين الفرق بين كل من حامض الهيوميك والفولفيك من حيث الخصائص الكيميائية والتركيبي الكيميائي

مثال محلول :-		
١ - قارن بين كل من حمض الهيوميك والفولفيك من حيث الخصائص الكيميائية والتركيبي الكيميائي .		
الحل - يمكن إجراء هذه المقارنة في الجدول الآتي :-		
حمض الفولفيك	حمض الهيوميك	الخاصية (او التركيبي الكيميائي)
بنى فاتح	بنى داكن	اللون
منخفض نسبياً	مرتفع نسبياً	الكربون %
مرتفع نسبياً	منخفض نسبياً	الأكسجين %
منخفض نسبياً	مرتفع نسبياً	النيتروجين %
مرتفع نسبياً	منخفض نسبياً	نسبة المجموعات الفعالة
منخفض نسبياً	مرتفع نسبياً	الوزن الجزيئي

## الهيومين Humin

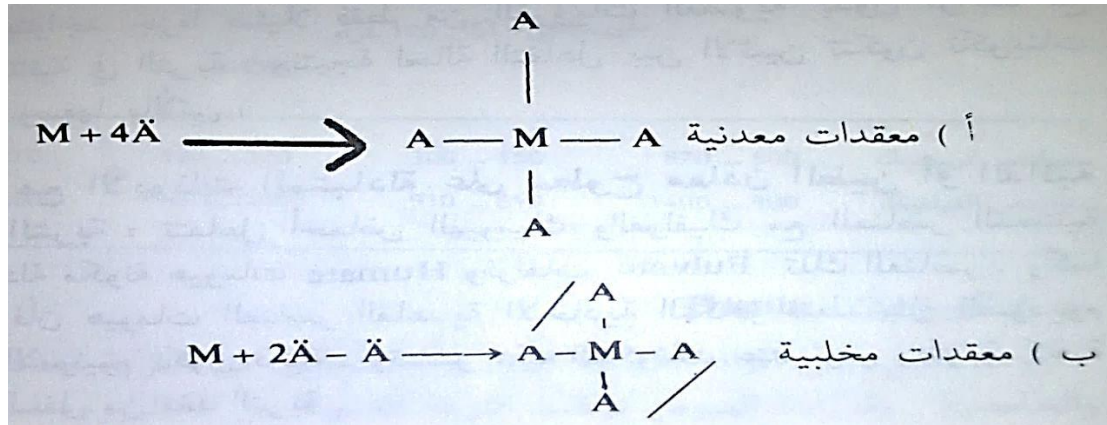
عبارة عن معقد من المواد الدبالية يتكون من حوامض الهيوميك والفولفيك وتختلف حوامض الهيوميك في الهيومين عن حوامض الهيوميك الاعتيادية .

### التداخل بين الغرويات المعدنية والغرويات العضوية في التربة

#### 1. الاتحاد مع الايونات المتبادلة على سطوح معادن الطين او الذائبة في محلول التربة

تتفاعل احماض الهيوميك والفولفيك مع العناصر المعدنية الذائبة والمتبادلة مكونة هيومات وفولفات تلك العناصر حيث ان هيومات العناصر القاعدية الأحادية التكافؤ فقط مثل الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم تكون ذائبة بالماء وتنتشر هذه المكونات عند توفر الرطوبة بكميات كافية الى الطبقات السفلى من مقد التربة . اما فيما يتعلق بمركبات حوامض الفولفيك فأنها مع جميع الايونات الموجبة تكون مركبات عالية الذوبان ومتحركة في جميع ظروف التربة الحامضية والمتعادلة والقاعدية الضعيف في التربة . ان طبيعة اتحاد جذور الجزيئات العضوية مع الايونات

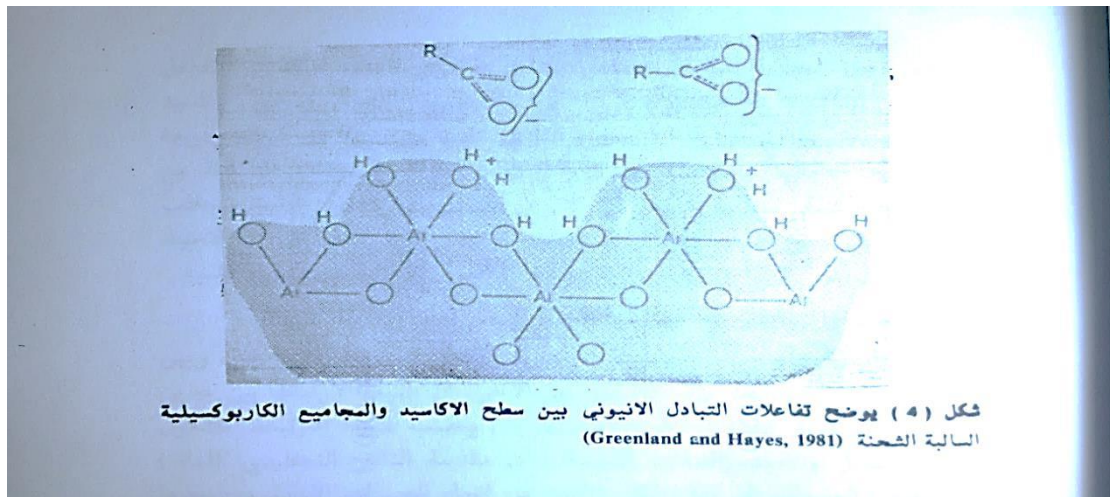
الموجبة الموجودة في محلول التربة او الموجودة على اسطح التبادل لمعادن الطين يكون على أساس تكون معقدات معدنية Metal Complexes والتي يرتبط فيها الايون الموجب مع الجذر العضوي باصرة احداثية واحدة . وكذلك تكوين معقدات مخلبية Metal Chelates حيث يرتبط الايون الموجب المركزي بعدة أو اصر احداثية مكونة اصرة حلقيه في حدود الجذر العضوي وان الفرق بين المعقدات المعدنية والمخلبية يتضح من خلال المخطط التالي



حيث يمثل M الايون المركزي .  $\ddot{\text{A}}$  الجذر و  $\ddot{\text{A}} - \ddot{\text{A}}$  الجذر المخلبي والعناصر التي ترتبط احداثيا مع العنصر المركزي هي النتروجين والأكسجين والكبريت .

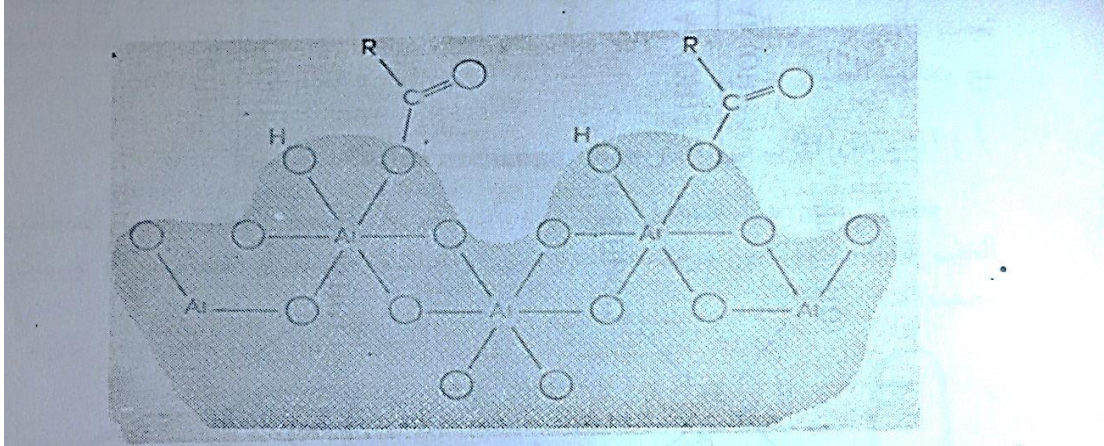
## 2. الارتباط مع الاكاسيد الثلاثية الذائبة في الماء والغروية

مثل  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  التي بها نسبة الاوكسجين للحديد او الالمنيوم  $3/2$  وتحصل عملية الارتباط من خلال التفاعلات التبادلية بين اشكال  $\text{R}_2\text{O}_3$  غير السيليكاتية وهايروجين المجاميع الوظيفية الفعالة ويطلق على هذا التفاعل بتفاعلات التبادل الاينيوني الشكل (4) أي ان الايون السالب ( الجذر العضوي ) ينجذب الى سطح الاوكسيد الموجب الشحنة .





وتتشترك جذور الجزيئات العضوية في احاطة ايون الاكاسيد المركزي مكونة معقدات Complexes او مركبات مخلبية Chelates كما يصفه الشكل (5)



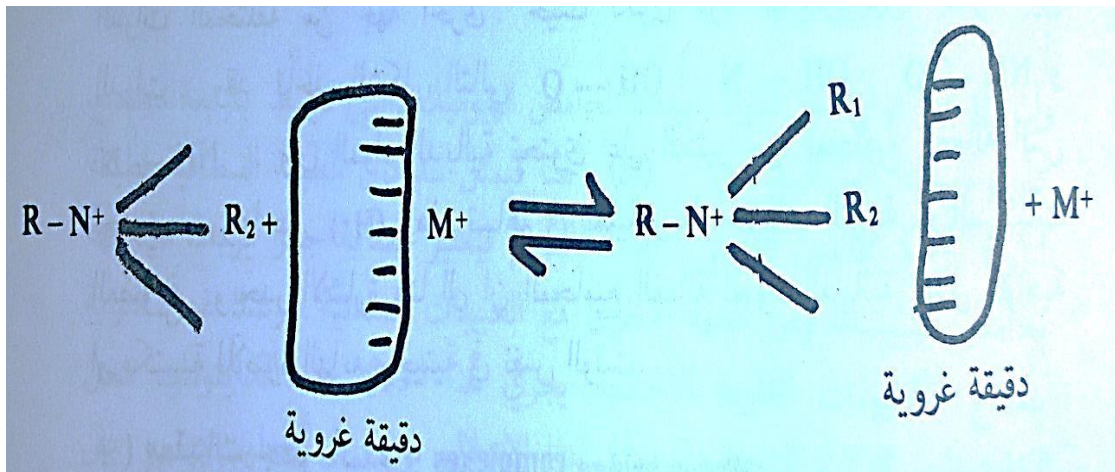
شكل (5) يوضح اشتراك المجاميع الكربوكسيلية في احاطة الايون المركزي (Greenland & Hayes, 1981)

### 3. الاتحاد والتفاعل مع معادن الطين

يتحد الدبال والجزيئات العضوية مع حبيبات الطين في صورة اغشية حول او بين الحبيبات المعدنية وبذلك يؤثر كل منهما على الاخر . ان طبيعة الارتباط بين هذين المكونين ذو أهمية كبيرة في تكوين بناء التربة . ان اهم اشكال الروابط او الاواصر الدبالية للمواد العضوية مع معادن الطين هي

#### أ. التبادل الايوني الموجب Cation Exchange

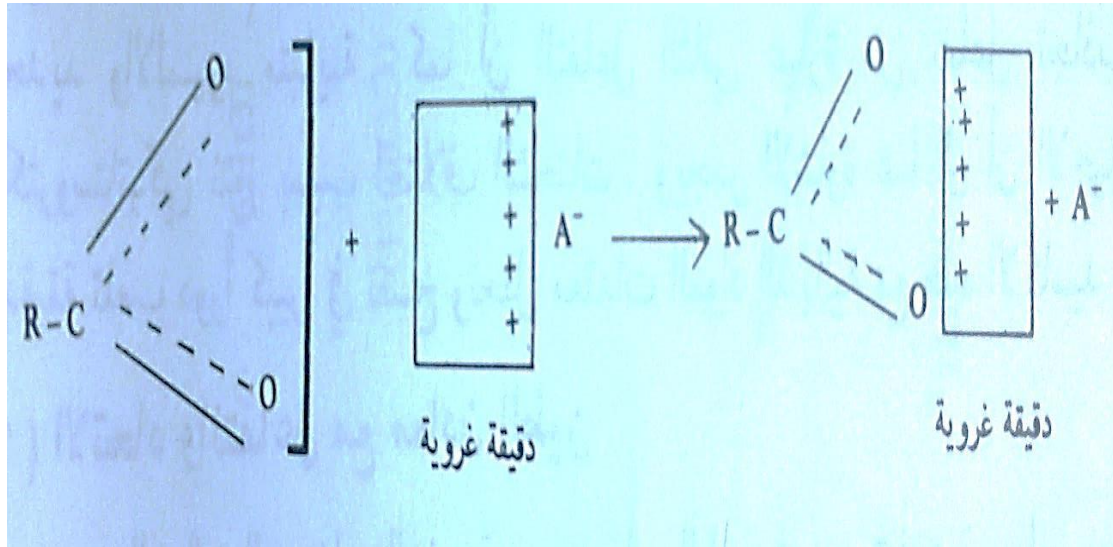
يحصل مثل هذا التفاعل بين غرويات التربة السالبة الشحنة وبين المجاميع العضوية الحاوية على ذرات النايتروجين ومجاميع حلقيه او اليفاتيكية . ويمكن وصف التفاعل كالآتي



حيث يمثل R تمثل سلسلة هايدروكاربونية و  $R_1$  و  $R_2$  و  $R_3$  عبارة عن ذرات هايدروجين او مجاميع هايدروكاربونية و M الايون الموجب الممدص على سطح الغروي الذي طرد الى المحلول الخارجي .

### ب. التبادل الايوني Anion Exchange

ان انحلال المجاميع الكاربوكسيلية المرتبطة في الجزيئات العضوية تحت ظروف pH مناسبة تساهم في عملية الترابط وفقا للمخطط التالي



حيث  $A^-$  يمثل الايون المتبادل على سطح الغروي الموجب الشحنة ولا توجد تقارير كافية تؤيد حصول مثل هذا التفاعل وان مثل هذه الغرويات تكون سائدة في الترب الحامضية .

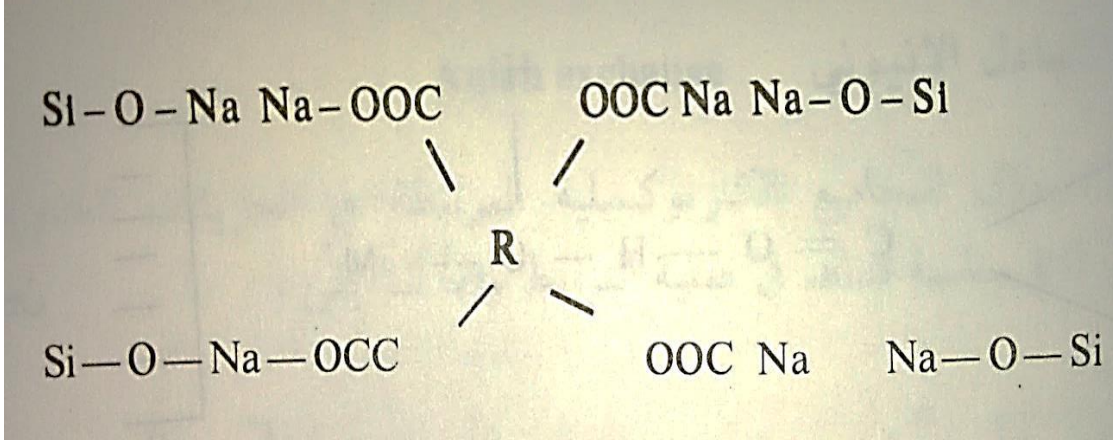
### ج. الاصرة الهيدروجينية

تمثل الاصرة الهيدروجينية قوة الكتروستاتيكية بين ذرات الهايدروجين من جهة وذرة سالبة الشحنة من جهة أخرى مثل ( الاوكسجين ) وذرة أخرى سالبة الشحنة او مجموعة من الذرات المختلفة من جهة أخرى . . حيث تكون ذرة الهايدروجين جسرا بين الذرات وقد تأخذ الشكل التالي  $NH\dots N$  او  $NH\dots O$  و  $OH\dots N$  و  $OH\dots O$  وان المواد الدبالية تحتوي على الكثير من المجاميع الفعالة التي تحتوي بدورها على  $(H^+)$  وهذه تساهم في عملية ربط حبيبات التربة مع المركبات العضوية





الكالسيوم فيعبر بمثابة جسر يربط بين الحبيبات المعدنية من جهة وحامض الهيوميك من جهة أخرى وعند غسل التربة باملاح الصوديوم يحل الصوديوم محل الايونات الثنائية الشحنة وان مثل هذا الانحلال يؤدي الى تحطم الاواصر بين حامض الهيوميك والمعادن السليكاتية وحسب المخطط التالي

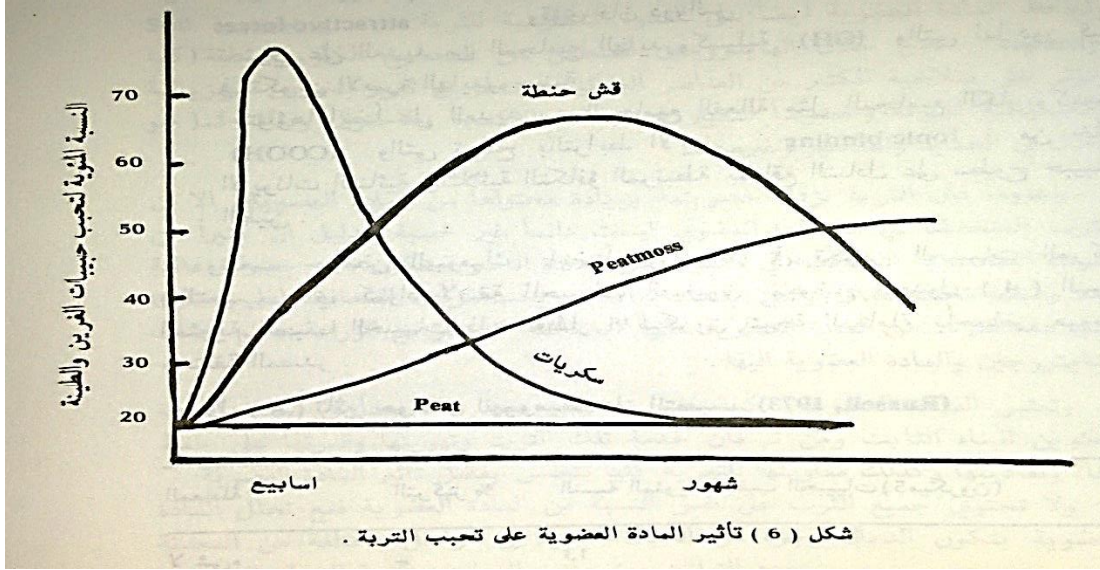


#### قوى فان دروالس Van der Waals Forces

تلعب قوى فان دروالس دورا كبيرا في تغطية سطح الحبيبات المعدنية بالجزيئات العضوية حيث تعمل على جذب الجزيئات العضوية والمعدنية لبعضها البعض. ان الحبيبات المركبة من الطين والمادة العضوية هي حبيبات ثابتة ضد تأثير الماء وغير متفرقة وتساعد على ثباتية بناء التربة ومثل هذه التربة تكون سهلة الخدمة ويكون معدل سريان الماء فيها سريع ويقل فيها تكون القشور السطحية ولا تميل الى تكوين الكتل الكبيرة عند الجفاف. تتكون المواد العضوية الرابطة وكذلك المكونات الدبالية اثناء تحلل المواد العضوية في التربة. فاذا كانت هذه البقايا سريعة التحلل فان التحبب سيصل الى حده الأقصى بسرعة ثم ينخفض ثم ينخفض أيضا بسرعة وربما لا يكون هنالك فرق واضح بين هذه التربة والتربة الاصلية (قبل التحبب) بعد شهر او شهرين. اما اذا كان معدل التحلل للمادة العضوية بطيئا وكم هو الحال في قش القمح او جذور الحشائش الناضجة فان التحبب يزداد بمعدلات بطيئة والحد الأقصى ربما يكون اقل الا ان التحبب يظل فعالا لمدة أطول وسيكون انخفاضه ابطا عما هو عليه الحال في المواد سريعة التحلل وكما في

الشكل (6)





وقد وجد ان السكريات المتعددة هي اكثر المواد العضوية فعالية في تجميع حبيبات التربة في حبيبات مركبة وهذا التأثير يحدث عند التراكيز المنخفضة لهذه المركبات الموجودة في التربة ويرجع هذا التأثير الفعال للسكريات المتعددة في تجميع الحبيبات للأسباب التالية

1. طول هذه المركبات واستقامتها يسمح لها بملاء الفراغات بين الحبيبات وبالتالي يسهل تجميعها .
2. هذه المركبات ذات طبيعة مرنة ومن ثم فان نقاط التماس بينها وبين حبيبات التربة تكون اكثر مايمكن وهذا يساعد على فعالية قوى التجاذب .
3. تحتوي على العديد من المجاميع الهيدروكسيلية والتي لها دور في تكوين الاصرة الهيدروجينية
4. احتواها أيضا على العديد من المجاميع الفعالة مثل المجاميع الكاربوكسيلية والتي تسمح بالترابط الايوني من خلال الايونات الثنائية والثلاثية التكافؤ المرتبطة بمواقع التبادل على سطوح حبيبات الطين .

#### محتوى الترب العراقية من المادة العضوية

نتيجة للظروف المناخية بالعراق وما يرافق ذلك من غطاء نباتي متفرق ونمو محدود للحشائش بالإضافة الى تأثير المناخ في زيادة عمليات اكسدة وحرق المادة العضوية . كما ان قطع الأشجار والشجيرات واستعمالها كوقود كل هذا أدى الى انخفاض محتوى الترب العراقية من المادة العضوية هذا ما أشار اليه ( AL- Taie , 1980 ) وقد أشار ( Paliwal et al 1980 ) في دراسته على الترب الجبسية بالعراق بان الترب الجبسية تحتوي على نسبة قليلة من المادة

العضوية وتقل المادة العضوية مع العمق حيث ان النسبة بالطبقات السطحية اقل من 1% والطبقات تحت السطحية يتراوح بين 0.16 % الى أجزاء بالمئة .

لاحظ (Awad, 1982) بأن محتوى الترب الصحراوية من الكربون العضوي والمادة العضوية قليل جدا ( 0.3 – 0.5 % ) وعلل سبب ذلك الى طبيعة الغطاء النباتي وكمية الامطار الساقطة وكذلك الى درجة حرارة الجو التي تساعد على سرعة حرق واكسدة الكمية القليلة من المادة العضوية . وقد أشار أيضا الى ان نسبة (C/ N Ratio) في الترب الرسوبية في جنوب العراق تصل الى اعلى من 10 وكمتوسط 12 في حين متوسط هذه القيمة في الترب الصحراوية 8

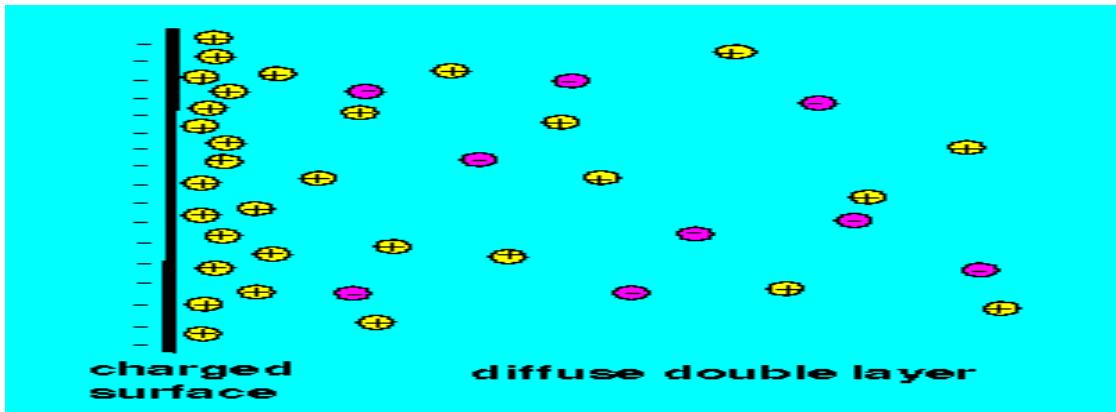
## تركيب وخصائص محلول التربة Structure and Properties of Soil Solution

### محلول التربة Soil Solution

وهو عبارة عن ماء التربة والمواد المذابة فيه ضمن الفراغات البنية والطبقة الكهربائية المزدوجة Electric Double Layer المحيطة بسطوح غرويات التربة . يمكن اعتبار محلول التربة المصدر الرئيسي للماء و للعناصر الغذائية التي يحصل عليها النبات من التربة . ان لدراسة تركيب وخصائص محلول التربة أهمية كبيرة في وصف سلوك العناصر الغذائية في التربة .

### الطبقة الكهربائية المزدوجة Electric Double Layer

طبقة الايونات التي تترتب حول حبيبات التربة السالبة الشحنة بحيث يزداد تركيز هذه الايونات ( الكاتيونات ) بالقرب من السطح ويقل بالبعد عنه والعكس صحيح للانيونات مما يؤدي الى تكون طبقتين من الايونات المختلفة الشحنة .



## المحلول الداخلي Inner Solution

غلاف من جزيئات الماء ممسوك بقوة حول الايون المتأدرت في داخل الطبقة الكهربائية المزدوجة

## المحلول الخارجي Outer Solution

الماء في المحلول الحر للأملاح الذائبة خارج تأثير الطبقة الكهربائية المزدوجة

## القوة الأيونية (I) Ionic Strength

معظم الأيونات تكون أزواجاً أيونية والتي تؤثر على العديد من التفاعلات الكيميائية والفيزيوكيميائية مثل تفاعلات الامتزاز والترسيب وقد وضعت عدة نظريات حول حساب الكمية النشطة من الأيونات في المحلول ولحساب الكمية النشطة من الأيونات يتطلب الأمر حساب القوة الأيونية (I) والتي تعرف بأنها مقياس لشدة الحقل الكهربائي في المحلول وتقاس بوحدة المول / أو الملي مول / لتر .

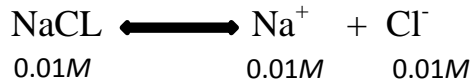
ولمعرفة القوة الأيونية يجب ان نعرف جميع الأيونات السالبة والموجبة الداخلة في تركيب محلول التربة .

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2$$

حيث ان

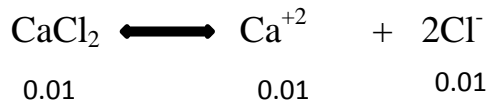
I . القوة الأيونية للمحلول ( مول / لتر )  
 c<sub>i</sub> تركيز الأيون ( مول / لتر )  
 z<sub>i</sub> تكافؤ الأيون

مثال (1) احسب القوة الأيونية لمحلول ملح الطعام الذي تركيزه (0.01 M NaCl)



$$I = 1/2 \sum (0.01 \times (1)^2 + 0.01 \times (-1)^2) \longrightarrow I = 0.01 \text{ Mol/L}$$

مثال (2) احسب القوة الأيونية لمحلول CaCl<sub>2</sub> الذي تركيزه (0.01M)



$$I = 1/2 \sum (0.01 \times (2)^2 + 2 \times 0.01 \times (-1)^2) \longrightarrow I = 0.03 \text{ Mol/L}$$

ان حساب القوة الايونية بواسطة هذا القانون تكون طريقة جيدة في حالة الترب غير الملحية اما في الترب الملحية فلا يستخدم هذا القانون لان الترب الملحية تحتوي على تراكيز عالية من الايونات لذلك فعلمية حساب تركيز جميع هذه الايونات عملية صعبة جدا . لذلك يستخدم القانون التالي لحساب القوة الايونية في حالة الترب الملحية .

$$I = 0.013 \times E.C$$

E.C : التوصيل الكهربائي ( ملي موز / سم )

مثال(3) احسب القوة الايونية عندما يكون التوصيل الكهربائي لمحلول التربة EC (3.5 ملي موز / سم)

$$I = 0.013 \times EC \quad \longrightarrow I = 0.013 \times 3.5 \quad \longrightarrow I = 0.045 \text{ Mole /L}$$

**النشاط الايوني :** مقدار او فعالية الايون في الحركة او الارتباط داخل المحلول او على السطح والذي يمكن ان يستفاد منه النبات عكس هذا يسمى الايون الخامل

**التركيز = النشاط + غير النشاط**

التركيز دائما اعلى من النشاط ويتساويان في حالة المحاليل المخففة جدا

النشاط الايوني = التركيز (مول / لتر) × معامل النشاط (مجرد من الوحدات ويسمى معامل الإعاقه )

ومن المعادلات التي وضعت لحساب معامل النشاط (fi)

### 1. Debye & Huckel (1923)

$$\text{Log } f_i = - A Z_i \sqrt{I}$$

حيث ان

A . ثابت وقيمته 0.509 (Zi) . تكافؤ الايون (I) . القوة الايونية بـ (مول / لتر) (f) . معامل الفعالية للايون (i)

هذه المعادلة تستخدم للمحاليل الأقل تركيزا والتي تكون فيها القوة الايونية اقل من (0.001 مولاري) . اما اذا كانت القوة الايونية اكبر من (0.001 مولاري) فتستخدم المعادلة

$$2. \text{Log } f_i = - A Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B d_i \sqrt{I}}$$

التالية والتي يدخل فيها حجم الايون المتأرد

حيث ان

B. ثابت قيمته  $0.328 \times 10^8$  . نصف قطر الايون (di)

### 3. Davies Education ( 1962)

$$\text{Log } f_i = -AZI^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3 I \right)$$

تستخدم هذه المعادلة عندما تكون قيمة (I) اكبر من ( 0.2 مول / لتر ) وهي من المعادلات الأكثر استخداما في مجال علوم التربة لسهولة استخدامها

قيمة معامل النشاط ( $f_i$ ) محصورة بين ( 0.1 - 0.9 ) ولا يمكن لقيمة معامل النشاط ان تساوي (1) الا في حالة الماء المقطر والمحاليل المخففة جدا .

الفعالية الايونية : هي الكمية الفعالة او النشطة من الايون والتي تمتلك جهدا كيميائيا كبيرا

الجدول التالي يبين الوحدات المختلفة والمستخدمه للتعبير عن ppm

$\mu\text{g} / \text{gm}$	$\text{mg} / \text{kg}$	وزن / وزن	Ppm
$\mu\text{g} / \text{mL}$	$\text{Mg} / \text{L}$	وزن / حجم	

مثال (4) احسب الكمية النشطة من البوتاسيوم في محلول كلوريد البوتاسيوم والذي تركيزه (500ppm) اذا علمت ان الوزن الذري لـ  $K^+$  (39) و  $Cl^-$  (35.5) .

### الحل

$$\frac{ppm}{\text{الجزئي الوزن}} = \text{mmole / L} \quad , \quad \frac{mmole}{1000} = \text{mole/L}$$

$$\frac{500}{39+35.5} = 6.711 \text{ mmole / L} \quad , \quad 6.711/1000 = 6.711 \times 10^{-3}$$

$$I = 1/2 \sum (CI Zi^2) \quad , \quad I = 1/2[6.711 \times 10^{-3} \times (1)^2 + 6.711 \times 10^{-3} \times (-1)^2]$$

$$I = 6.711 \times 10^{-3} \text{ mole / L}$$

$$\text{Log } f_i = -AZI^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3 I \right)$$

$$\text{Log } f_i = -0.509 \times (1)^2 \left( \frac{\sqrt{6.711 \times 10^{-3}}}{1+\sqrt{6.711 \times 10^{-3}}} - 0.3 \times 6.711 \times 10^{-3} \right)$$

$$f_i = 0.91$$

النشاط = التركيز × معامل النشاط

$$6.153 \times 10^{-3} \text{ m/L} = 0.917 \times 6.711 \times 10^{-3} = \text{النشاط}$$

واجب (1) احسب القوة الايونية للمحاليل التالية

1. 0.01M CaCL2 + 0.03M NaCL

2. محلول تربة يحتوي على (60 % ملح)

### تركيب محلول التربة

يحتوي محلول التربة على ايونات ذائبة تكون في حالة توازن مع مثيلاتها في الطور الصلب في التربة . وهذا يجعل محلول التربة في حالة تغير وتبدل لذا فإن دراسة محلول التربة في لحظة ما لا يمكن ان تعطي فكرة حول تلك التغيرات التي تجري بفعل الظروف المناخية ونمو النبات والعمليات الزراعية ( الحراثة والتسميد ..... الخ ).

ان اول من درس تركيب محلول التربة هو الباحث ( Schloesing , 1866 ) وقد أشار الى ان ايون الكالسيوم الموجب هو السائد كمقارنة مع الايونات الموجبة الأخرى ، في حين يعتبر ايون النترات هو الايون السالب السائد ثم يليه ايون البيكاربونات وايون الكبريتات .

وبصورة عامة ان تركيز محلول التربة في الترب غير الملحية قليل لا يتعدى الغرام او بعض الغرامات في اللتر ، بينما يكون في الترب الملحية عاليا ويقدر بعشرات الغرامات وبعض الأحيان بمئات الغرامات في اللتر الواحد .

### أهمية دراسة محلول التربة

1. يمكن اعتبار محلول التربة المصدر الرئيسي للماء و العناصر الغذائية التي يحصل عليها النبات من التربة
2. لدراسة تركيب وخصائص محلول التربة أهمية كبيرة في وصف سلوك العناصر الغذائية في التربة
3. يعتبر وسط لكثير من العمليات الكيماوية والحيوية التي تحدث في التربة

### مكونات محلول التربة

1. الكاتيونات وتشمل



2. الانيونات وتشمل



في الترب الحامضية تسود الايونات التالية  $\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si}$  اما في الترب القاعدية تسود

الايونات التالية  $\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{CL}, \text{SO}_4^{=}$

3. مواد صلبة معدنية وعضوية في حالة غروية

4. غازات ذائبة

5. مواد عضوية ذائبة

6. كائنات حية دقيقة

### الغرويات

هي جزيئات صلبة ذات درجة ذوبان قليلة جدا وصغيرة الحجم ( 0.1 – 0.001 مايكرون ) وقد تكون غرويات معدنية ، عضوية، اكاسيد الحديد وتمتاز بكبر المساحة السطحية لها بالإضافة الى وجود الشحنات على السطح



من اجل التعرف على التركيب الكيمياوي لمحلول الترب العراقية لابد من توضيح طبيعة المقارنة بين ترب غير ملحية ( جدول 5 ) وترب ملحية ( جدول 6 ). ان تركيب محلول الترب العراقية يختلف وفقا لخواص التربة وعوامل أخرى . وقد يبدو الامر ان ايون الكالسيوم هو السائد في الترب غير الملحية نظرا لاحتواء مثل هذه الترب على كمية من الكالسيوم المتبادل تفوق كمية الايونات الموجبة الأخرى وايون البيكاربونات غالبا ما يكون هو ايون السالب السائد مقارنة بالايونات السالبة الأخرى ( الجبوري والحديثي ، 1984 ) وقد يسود ايون الصوديوم في الترب الملحية وايون الكلورايد بدلا من ايون البيكاربونات .

جدول ( 5 ) تركيب محلول نماذج التربة المأخوذة من محطة ابحات ربيعة ( الجبوري والحديثي 1984 )

ملي مكافئ / لتر							E. C. ملي مول / سم	PH	العينة
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>			
2.5	0.06	0.70	0.9	2.0	0.18	0.15	0.25	7.7	1
2.25	0.0	0.95	0.4	2.5	0.25	0.20	0.30	7.7	2
2.8	0.18	1.60	0.2	2.8	0.28	0.41	0.55	7.6	3
3.3	0.40	1.48	1.5	3.4	0.30	0.43	0.63	7.0	4
3.2	0.60	2.52	1.4	4.6	0.26	0.70	0.76	7.0	5

جدول ( 6 ) تركيب محلول نماذج من ترب ملحية المأخوذة من مناطق مختلفة من محافظة البصرة ( Awad, 1982 )

ملي مكافئ / لتر							E.C. ملي موز / سم	PH	العينة
HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>			
9.49	11.37	280.0	62.23	95.28	140.68	1.87	11.7	7.77	ابي الخصيب
8.52	33.00	350.0	60.56	149.61	151.59	1.64	6.5	7.80	السيبة
10.46	4.6	60.0	2.33	6.17	58.62	0.65	3.8	7.90	الزبير
16.27	23.25	972.6	120.75	91.78	787.64	4.35	97.3	8.13	الشمبية



ويمكن الاستنتاج مما سبق بان تركيب محلول التربة يحدده عدة عوامل من الصعب فصلها مثل المحتوى الرطوبي ومعدل نمو المحاصيل ونشاط احياء التربة وتجمعاتها .

جدول (7) يبين متوسط محتوى الايونات الذائبة لمختلف الترب (المقدرة في مشبع مائي مشبع)

جدول ( 7 ) متوسط محتوى الايونات الذائبة لمختلف الترب ( والمقدرة في مشبع مائي مشبع ملي مول / لتر (Fried and Shepiro, 1961)

العنصر	المدى في مختلف الترب	ترب حامضية	ترب كلسية
الكالسيوم	38 – 0.5	3.8	14
المغنيسيوم	160 – 0.7	1.9	7
البوتاسيوم	10 – 0.2	0.7	1
الصوديوم	150 – 0.4	1.0	29
النايتروجين	55 – 0.16	12.1	13
الفسفور	1.0 – 0.001	0.007	اقل من 0.03
الكبريت	150 – 0.1	0.5	24
الكلوريد	230 – 0.2	1.1	20

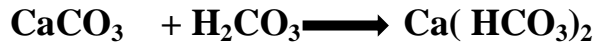
ان تركيب محلول التربة يعتمد أيضا على محتوى التربة الرطوبي . الجدول (8) يوضح لنا نتائج تربة طينية جفت هوائيا ثم رطبت الى مستويين من الرطوبة وحضنت لفترة 53 يوم

جدول ( 8 ) تأثير محتوى التربة الرطوبي وفترة الحضان على تركيب محلول تربة طينية PH = 5.7 . (Russell, 1973)

الكاتيونات الانيونات	Si(OH) <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	Na	K	Ca+Mg	المحتوى الرطوبي	بعد يومين
1.04	0.6	17.0	1.8	3.8	30.4	5.6	1.7	47.8	% 18.5	
1.07	0.6	14.4	1.6	2.6	22.1	4.3	1.5	37.9	% 24.0	
										بعد 53 يوم
1.06	0.8	14.3	1.9	3.5	53.1	6.6	1.5	68.9	% 18.3	
1.02	0.7	13.0	1.9	2.5	41.6	5.2	1.6	53.2	% 24.0	

تشير نتائج الجدول الى ما يلي :-

1. يتغير تركيز النترات والكلورايد عكسيا مع المحتوى الرطوبي للتربة عندما تكون هذه الايونات موجودة أصلا في التربة
2. يتأثر تركيز البوتاسيوم قليلا بتغيرات المحتوى الرطوبي . في حين يسلك الصوديوم يسلك نفس سلوك الكلورايد والنترات وهذه الخاصية سائدة بالنسبة للصوديوم في جميع أنواع الترب .
3. ان ايون البيكاربونات لا يتأثر بالتخفيف وقد يتأثر بعوامل أخرى أهمها شدة عمليات الاكسدة والاختزال وتركيز ثاني أكسيد الكربون الناتج من فعاليات الاحياء المجهرية وتنفس جذور النباتات . وقد يحافظ ايون البيكاربونات على مستوى عال نسبيا من التركيزات في الترب الجيرية ( الكلسية ) وذلك بسبب ذوبان الكربونات اما الكبريتات فإنه يتغير قليلا مع اختلاف المحتوى الرطوبي للتربة وقد يكون السبب هو قدرته على الامصاص على اسطح الغرويات .



ان توفر الظروف الهوائية في التربة يؤدي الى زيادة احياء التربة والتي تساهم في عملية اكسدة الامونيوم الى النترت (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) أولا ومن ثم الى ايون النترات (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ويطلق على هذه العملية بعملية النترجة Nitrification والتي تحتاج الى الظروف الهوائية ، لذا فإن الرطوبة الزائدة في التربة سوف تعرقل التهوية وبذلك تخلق ظروف غير مناسبة لهذه العملية . وقد تغسل العناصر الغذائية في المحلول تحت ظروف الرطوبة العالية .

#### تفاعلات الاكسدة والاختزال

**عملية الاختزال :-** هي عملية اكتساب المادة المختزلة الكترونا او اكثر وتأخذ إشارة ( سالبة )

**عملية الاكسدة :-** هي فقدان المادة المؤكسدة اليكترونا او اكثر وتأخذ إشارة ( موجبة )

وفي مجموعات التأكسد والاختزال يجب التمييز بين الصورة المؤكسدة للعنصر حيث يكون تكافؤ الايون عالي القيمة مثل (Fe<sup>+3</sup> , Cl<sub>2</sub> , MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) والصورة المختزلة للايون حيث يكون تكافؤ الايون منخفضا وكلما زادت القوة المؤكسدة للصورة المؤكسدة قلت القوة المختزلة للصورة المختزلة فمثلا يعتبر ايون القصديروز Sn<sup>++</sup> عاملا مختزلا قويا ، اذ يفقد الايكترونات بسهولة ويتحول الى ايون القصديريك Sn<sup>+4</sup> ويتبع ذلك ان قابلية ايون القصديريك على اكتساب

الايكترونات ضعيفة ولذلك تكون عاملا مؤكسدا ضعيفا . تعتبر تفاعلات الاكسدة والاختزال شائعة في الترب . لذا اصبح أمر دراستها يتصف بالأهمية التطبيقية العلمية . لقد سبق ان اوضحنا ان pH التربة هو اللوغاريتم السالب لتركيز ايونات الهيدروجين في محلول التربة . اما جهد الاكسدة والاختزال potential redox فيعبر عنه بـ Pe أي اللوغاريتم السالب لفعالية الاليكترون الحر ويقاس بـ ( ملي فولت ) ويكون موجب في الترب جيدة التهوية وسالب في الترب رديئة التهوية ( الغدقة ) . ان حدود الـ Pe في محلول التربة يحددها التحلل المائي .

في حالة الاختزال في التربة يمكن وصف الحالة حسب المعادلات التالية

$$H_2O + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g) + OH^- \quad (1)$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \quad (2)$$

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g) \quad (3)$$

$$K = \frac{[H_2(g)]}{(H^+)(e^-)}$$

باستخدام لغاريتم الطرفين  

$$\text{Log} K = \frac{1}{2} \text{Log}(H_2) - \frac{\text{Log}(H^+)}{pH} - \frac{\text{Log}(e^-)}{pe}$$

عند الاتزان  $\text{Log} K = 0$   

$$pH + pe = -\frac{1}{2} \text{Log} H_2(g)$$

وعندما يكون  $H_2(g) = 1$  يصبح طرفنا صفر  

$$pH + pe = 0$$

$$pe + pH = 0$$

$$pe = -pH$$

افعال حالة اختزال



أما في حالات الاكسدة في التربة فيمكن وصف الحالة حسب المعادلات التالية

أمثلة حالات الاكسدة

$$H^+ + e^- + 1/4 O_{2(g)} \rightarrow 1/2 H_2O$$

(K<sub>1</sub>) ثابت التفاعل

$$K^{\circ} = \frac{(H_2O)^{1/2}}{(H^+)(e^-)(O_{2(g)})^{1/4}}$$

العلاقة لجزء تكوين الماء  
عند افتراض ان الوسط المائي في حالة التوازن

$$\log K = -\log(H^+) - \log(e^-) - 1/4 \log(O_{2(g)})$$

$$20.78 = pH + pe - 1/4 \log O_{2(g)}$$

$$pH + pe = 20.78 + 1/4 \log O_{2(g)}$$

لرأفترضنا ان حالة الاكسدة  $O_2 = 1 \text{ atm}$  ضغط

$$pe + pH = 20.78$$

$$pH = 20.78 - pe$$

$$pe = 20.78 - pH$$

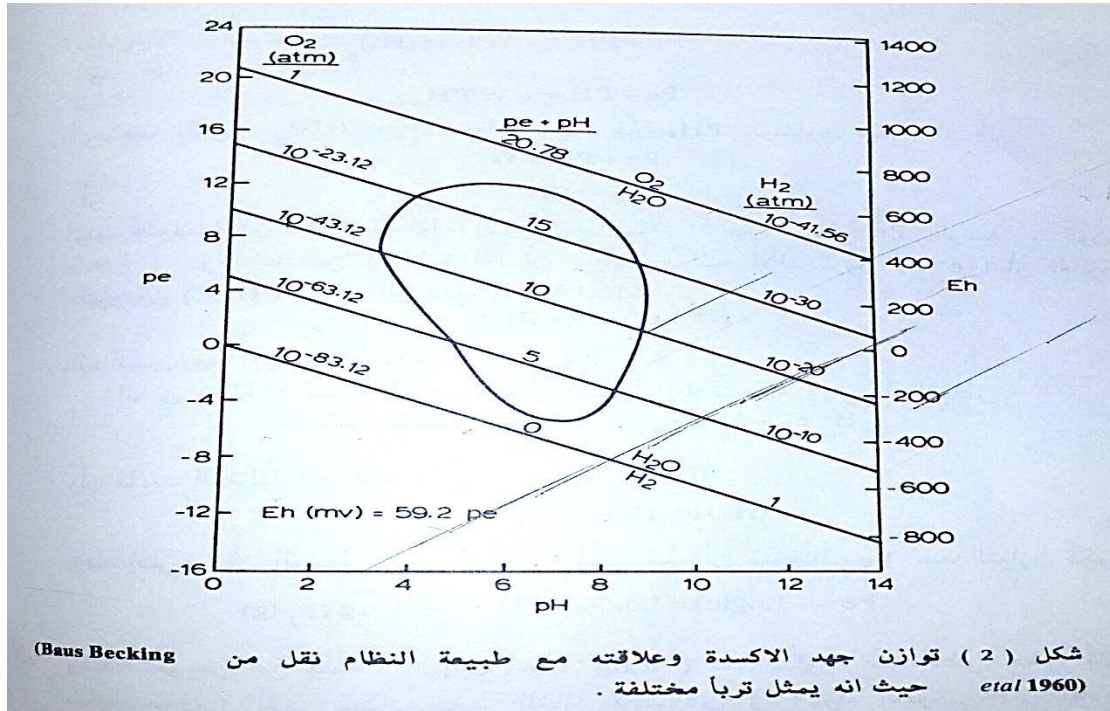
وعند افتراض ان الوسط المائي في حالته القياسية فإن قيمة الـ  $pe$  عند التوازن تكون حسب المعادلة التالية  $pe = 20.78 + 0.25 \log O_{2(g)} - pH$  وعند التعويض عن ضغط الاوكسجين (0.21) ضغط جوي والذي يمثل ضغط الغاز الاعتيادي في الهواء الجوي . فإن المعادلة ستكون كالآتي  $pe = 20.61 - pH$

هذه المعادلة توضح لنا طبيعة العلاقة بين  $pe$  و  $pH$  الوسط . وهذا يشير الى أهمية الربط في وصف سلوكية الحال الواقعي حيث يشير الرسم (2) الى العلاقة بين  $pe$  و  $pH$  الوسط مع تغير مستوى كل من  $(O_2)_g$  و  $(H)_g$  .

أي انه سيحدد العلاقة بين ضغطي الهيدروجين والاكسجين في أي وسط مع حساب قيم  $pe + pH$  مع تغير الظروف . فعند ظروف الاكسدة القوية يكون ضغط الاوكسجين مساوي الى (1) ضغط جوي وهذا يعني ان ضغط الهيدروجين سيساوي  $(10^{-41.56})$  وان  $pe + pH = 20.78$  . عندما يكون ضغط الاوكسجين مساويا الى (23.12) ضغط جوي ينحدر

الخط الممثل الى قيمة الـ  $pe + pH$  قليلا وكما هو مبين في الشكل (2) . وبشكل عام يعني زيادة فعالية الالكترتون عند نقصان الضغط الجزئي للأوكسجين وزيادة فعالية غاز الهيدروجين . ان حدود جهد الاكسدة  $pe + pH$  عندما تكون فعالية غاز الهيدروجين مساوية الى (1) ضغط جوي ستساوي صفر وان فعالية غاز الاوكسجين ستكون مساوية الى ( $10^{-83.12}$ )

أي ان حدود  $pe + pH$  في أي وسط تتراوح بين صفر عند ظروف الاختزال (ضغط غاز الهيدروجين = 1 ضغط جوي) الى 20.78 عند ظروف الاكسدة (ضغط غاز الاوكسجين = 1 ضغط جوي) . أي ان حدود  $20.78 > pe + pH > 0$



أما قيمة  $pe$  الوسط ستساوي (9-) عند ظروف الاختزال بعد افتراض ان قيمة  $pH$  الوسط سيساوي (9) . اما عند ظروف الاكسدة فأن قيمة  $pe$  الوسط ستساوي (+ 16.6) بعد افتراض ان  $pH$  الوسط مساويا لـ (4) أي ان حدود  $pe$  للترب الزراعية سيكون

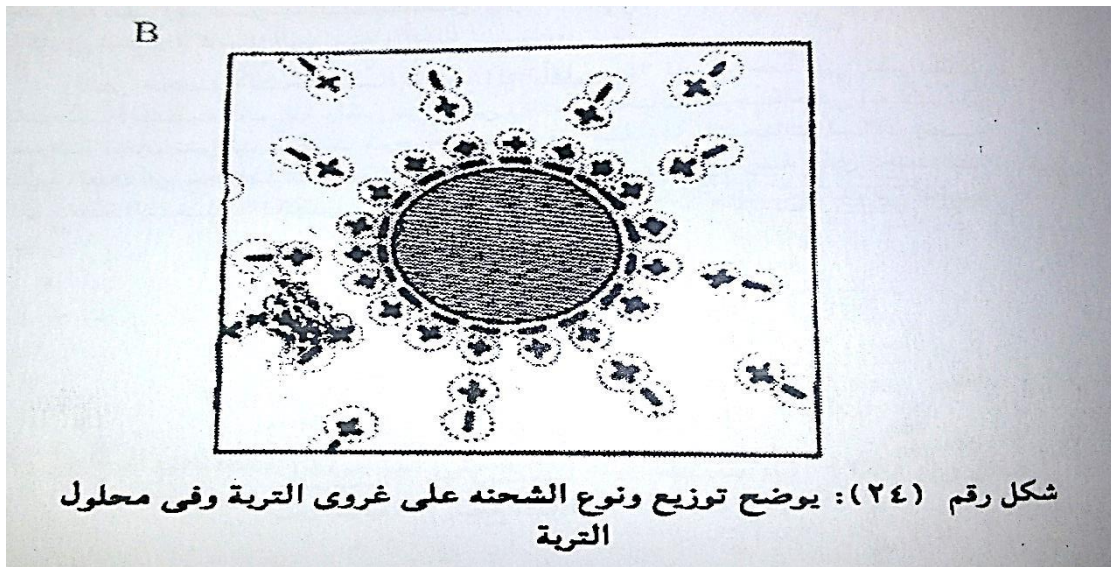
$$- 9.0 < pe < +16.6$$

وهذه تعتمد على فعالية الايون . وغالبا ما تتراوح قيم الـ  $pe$  لمحلول الترب الزراعية بين ( 13.5 - 6.8 ) بغض النظر عن قيمة  $pH$  الوسط . وقد يستفاد من معرفة قيم  $pe$  الوسط كدليل لكيمياء الاكسدة والاختزال في محلول التربة وإعطاء فكرة عن طبيعة السيادة او الوضع الايوني .



## Solid Phase Surface –Soil Solution Interaction

حاولنا في الفصول السابقة ان نتعامل مع مكونات على أساس انها مكونات مستقلة ومنفصلة ولكن في الحقيقة ان هنالك تداخل بين المكونات . وقد يكون هذا التداخل بين الطور الصلب والسائل ظاهرة شائعة . وان السطح الفاصل بين الطور الصلب والطور السائل يمتلك خواص معينة نظرا لوجود حقل كهربائي في طبقة السائل القريبة من السطح الصلبة . وهذا الحقل الكهربائي هو نتيجة وجود الشحنات الكهربائية على اسطح غرويات التربة والايونات المضادة المنجذبة الى الغرويات لمعادلة الشحنة شكل (24)



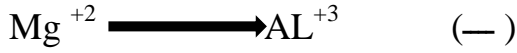
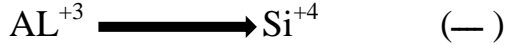
لهذا فان دراسة طبيعة التداخل ستساهم في فهم المشاكل المعقدة المرتبطة بعلاقة التربة مع النبات ، حيث ان النبات وامتصاصه للمغذيات يتأثر بشكل او اخر بتركيب التربة . الذي بدوره مرتبط بطبيعة السطح الفاصل بين الطورين السائل والصلب وكثافة الحقل الكهربائي القريبة من السطح الصلبة .

مصادر الشحنة على اسطح غرويات التربة

### 1. الاحلال المتماثل Isomorphous Substitution

وهو دخول كاتيون محل كاتيون اخر داخل التركيب البلوري للمعدن بحيث مساويا له في نصف القطر الايوني ولا يشترط مساواته في التكافؤ . يؤدي الاحلال المتماثل بايونات ذات تكافؤ اقل محل ايونات ذات تكافؤ اعلى الى تكون شحنة سالبة على سطح المعدن .

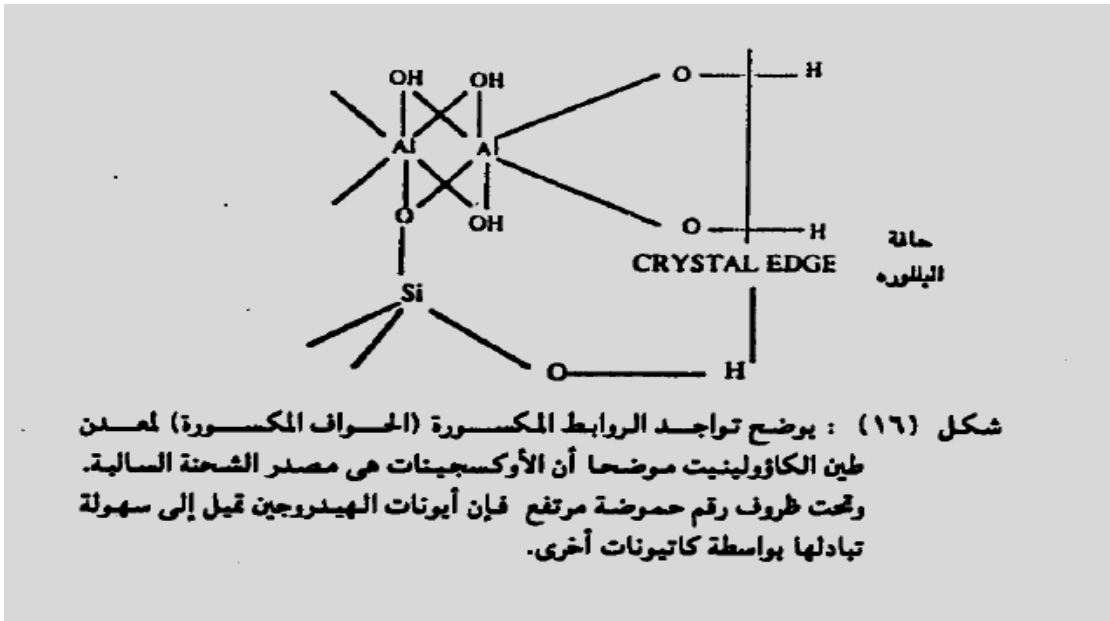




وهذه الشحنة تسمى بالشحنة الدائمة Permanent Charge وتعتبر عن الشحنات السالبة التي تنتج عن الاحلال المتماثل للأيونات داخل الشبكة البلورية

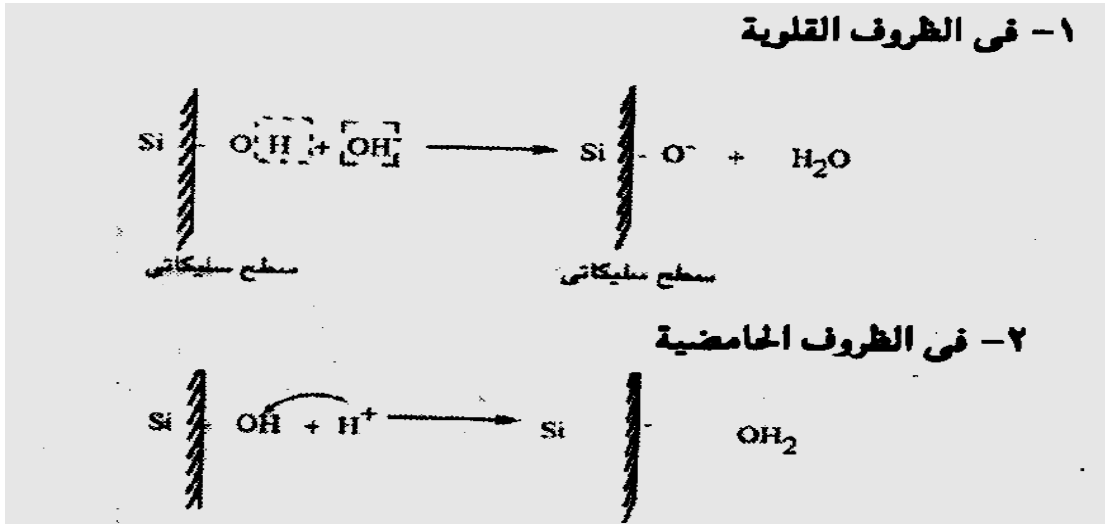
## 2. الاواصر المكسورة الموجودة عند حواف معادن الطين

عندما يتكسر المعدن الى حبيبات صغيرة فإن الاواصر الموجودة على حواف المعدن تصبح أواصر غير مشبعة حيث يتم توازنها عن طريق امدصاص ايونات موجبة من المحلول الخارجي. وهذه الاواصر تميل الى التواجد حول وحدات السليكا والالمنيوم أي انها تتواجد على المستويات الراسية للمحور البلوري ( شكل 16 ) وتزداد الشحنة السالبة الناشئة عنها بعد عملية طحن وتحطيم حبيبات الطين وبالتالي تزداد السعة التبادلية الناشئة عنها .



وتعتبر الروابط المكسورة في معادن الكاؤولينيات والهالوسايت المصدر الأساسي للسعة التبادلية لهذه المعادن وتزداد هذه الشحنات او تنقص حسب قيمة الـ pH . حيث تزداد الشحنات السالبة وتنخفض الشحنات الموجبة في الوسط القلوي كنتيجة لزيادة تأين المجاميع الحامضية ونقص اكتساب البروتونات ( + ) الى المجاميع القاعدية . وفي حالة انخفاض رقم الـ pH فان الشحنة تسلك عكس هذا السلوك أي زيادة الشحنة الموجبة ونقص الشحنة السالبة . لذا يطلق على هذه الشحنة بالشحنة المتغيرة او الشحنة المعتمدة على قيمة الـ pH التربة Soil – pH dependent Charge وهي شحنة متغيرة وتنتج نتيجة لتأين مجموعة الـ OH

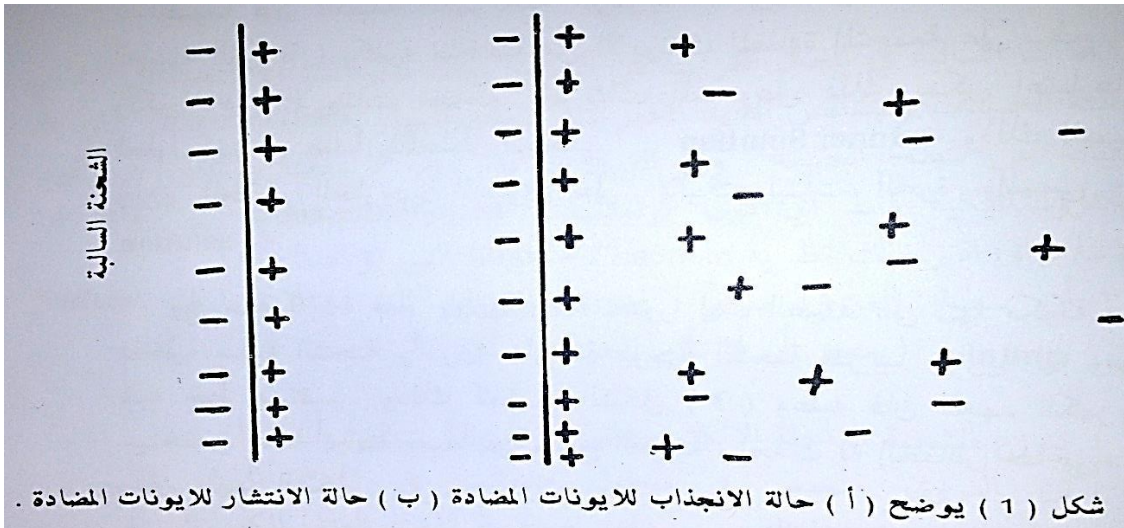
المرتبطة بالسليكون وذلك اذا حدث كسر في تتراهدرا السليكا او تنشأ نتيجة لتاين الهيدروجين من المجاميع الفعالة الكاربوكسيلية والفينولية الداخلة في تركيب المادة العضوية



### نظريات الطبقة الكهربائية المزدوجة Electric double Layer

بسبب وجود الشحنة السالبة على سطوح غرويات التربة تنجذب اليها الايونات الموجبة والتي يطلق عليها بالايونات المضادة Counter Ion او يطلق عليها بالايونات المتبادلة Exchangeable Ion او ايونات ممتزة Adsorbed Ions . وتمتاز الايونات المضادة ليس فقط بانجذابها للسطح بل مقدرتها على الحركة خلال الطور السائل تحت تأثير الطاقة الحركية او الحرارية هذا يعني ان الايونات المضادة تسير في اتجاهين .

- أ. انجذابها للسطح بواسطة المجال الكهربائي ( حالة الانجذاب )
- ب. توزيعها خلال محلول التربة ( الانتشار )

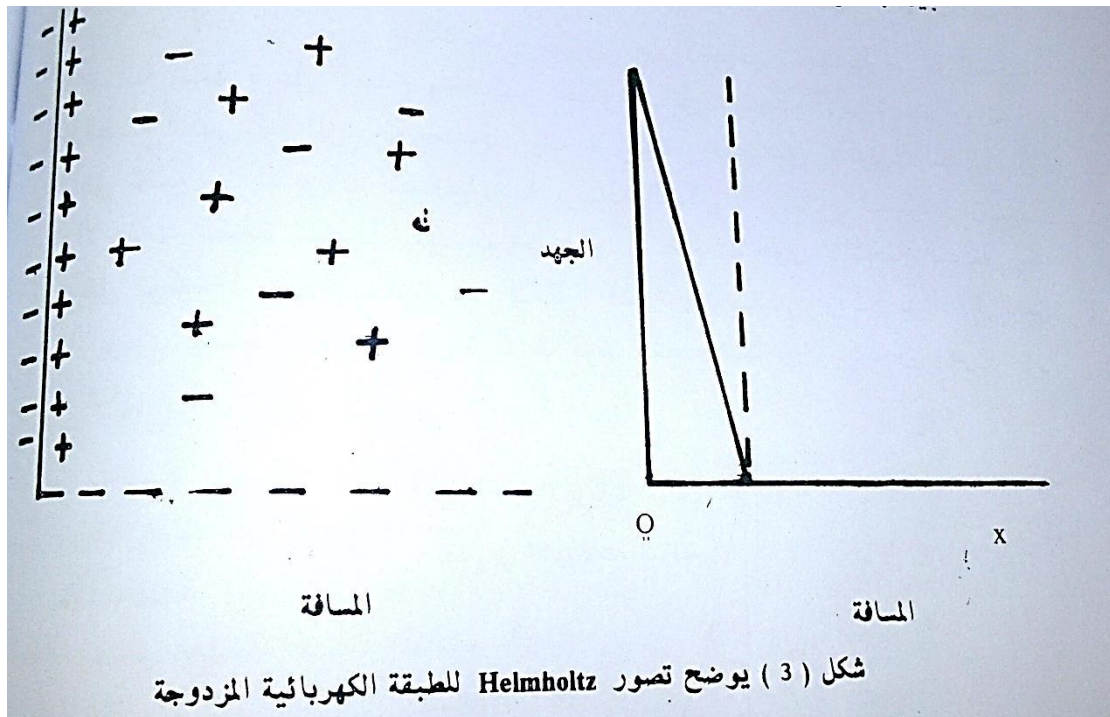


اذن لا بد ان تكون هنالك حالة توازن بين الاتجاهين تحددها طبيعة الشحنة السالبة المنتشرة على السطح وخصائص الطور السائل . وان مدى الطبقة الكهربائية المزدوجة محدود وانه يشمل على الايونات المضادة والايونات المصاحبة كما في الشكل (1) . أي بعبارة أخرى ان الايونات المضادة تتنجذب بقوى كولومب الى السطح المشحون بالشحنة السالبة . ثم يقل تركيزها كلما ابتعدنا عن السطح المشحون وفي نفس الوقت يزداد تركيز الايونات المصاحبة بعد ان كان تركيزها قرب السطح المشحون يكاد ان يكون صفر . عموما فان الطبقة الكهربائية المزدوجة تتكون من شحنات سالبة ( شحنة الحبيبات الغروية ) وكمية متكافئة من الايونات المضادة المتجمعة على سطح الحبيبية وتكون هذه الايونات محاطة بجزيئات الماء وعلى ذلك يمكن اعتبارها مكونة لمحلول يسمى غالبا بالمحلول الداخلي ( Inner Solution )

### نظريات الطبقة الكهربائية المزدوجة

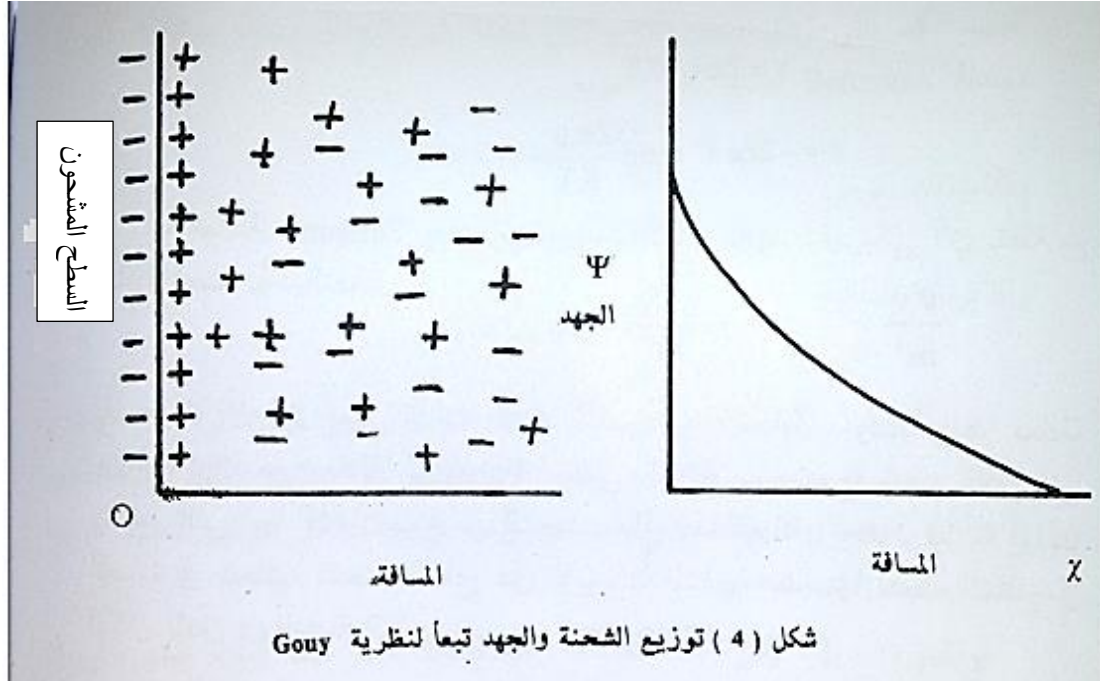
#### 1- Helmholtz ( 1879 )

السطح الغروي المعدني يتكون من طبقة داخلية سالبة الشحنة وأخرى خارجية موجبة الشحنة تقريبا موازية لها وموزعة في شبه خط مستقيم شكل (3) وعليه فان الجهد الكهربائي  $\Psi$  ينخفض كلما اتجهنا بعيد عن سطح الحبيبية وبشكل مفاجئ .



## 2 . Gouy (1910)

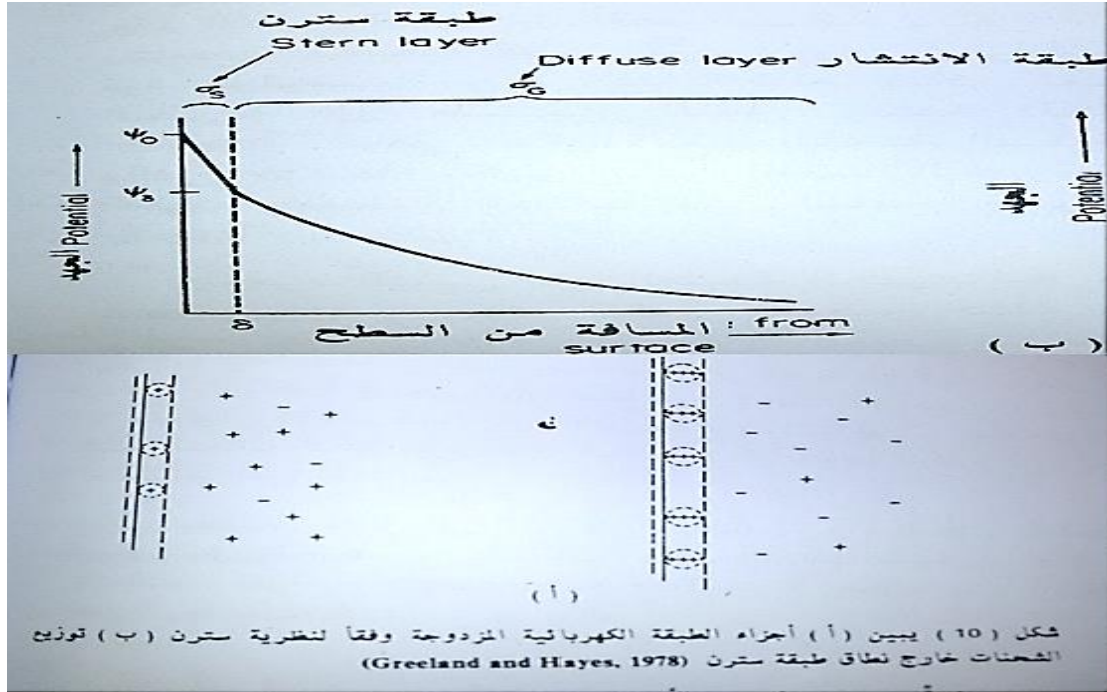
ان تركيز الايونات يكون عال بالقرب من السطح ثم يقل تدريجيا كلما ابتعدنا عن السطح وبالتالي فأنها تميل للانتشار حتى يقترب تركيز الايونات من تركيز الايونات في المحلول وينطبق الشيء نفسه على الجهد بين سطح الغروي والسائل . شكل ( 4 )



## 3. Stern Layer (1924)

ان من ابرز خصائص النظريات السابقة المفسرة لتوزيع الشحنة والجهد الكهربائي عدم اخذها بنظر الاعتبار حجم الايونات المضادة . حيث دمجت هذه النظرية بين نظرية Helmholtz ونظرية Gouy والتي بينت ان توزيع الكاتيونات ( الايونات المضادة ) حول الغروي لا يمكن تفسيره بنظرية Helmholtz ونظرية Gouy وانما يجب الربط بين خصائص النظريتين معا للخروج بنظرية واحدة حول توزيع الايونات والجهد الكهربائي وحسب نظرية ستيرن فان الطبقة الكهربائية المزدوجة تتكون من طبقتين . الطبقة الأولى الايونات تكون كثيفة نسبيا وملاصقة للسطح وتتكون من طبقة واحدة تقريبا من الايونات والجهد الكهربائي لهذا الجزء ينخفض بشدة حسب نظرية Helmholtz .

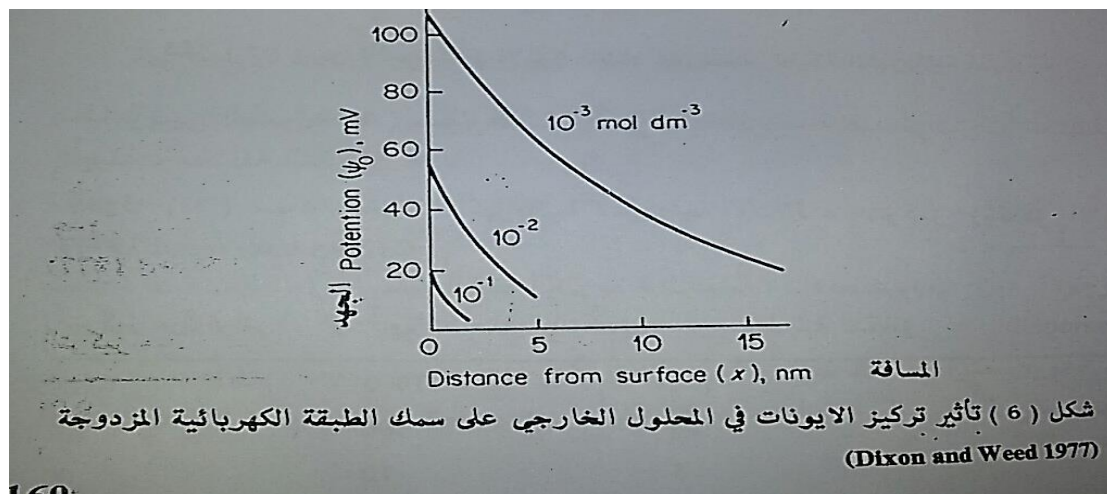
**الطبقة الثانية :** الطبقة الكهربائية المزدوجة تتكون من الايونات المنتشرة بعيدا نسبيا عن سطح الغروي والجهود ينخفض بصورة تدريجية مع المسافة عن السطح وتوزع الايونات والجهود حسب نظرية Gouy . شكل (10)



**العوامل المؤثرة على الطبقة الخارجية من الطبقة الكهربائية المزدوجة**

1. تركيز محلول الاتزان ( المحلول الخارجي )

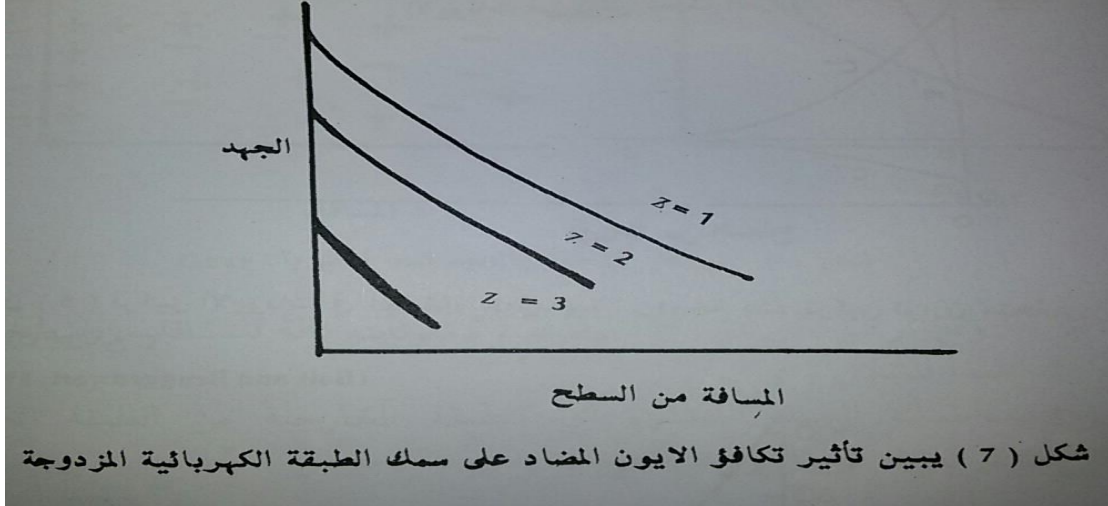
يقبل سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة كلما ازداد تركيز المحلول بمعنى ان الطبقة الكهربائية المزدوجة تكون منضغطة وسمكها اقل في التركيز المرتفع من التركيز المنخفض شكل (6). أي ان الجهود السطحي Surface potential يقل مع ازدياد تركيز الالكترونات





## 2. تكافؤ الأيون المضاد

ان زيادة تكافؤ الأيون تؤدي الى تقليل سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة كما مبين في الشكل (7) ويرجع سبب ذلك الى ان زيادة شحنة الأيون المضاد يؤدي الى انجذاب اقوى للأيونات وبذلك يقل سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة



وبين جدول (1) سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة عند تراكيز منخفضة من أيونات مختلفة التكافؤ

جدول (1) سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة وعلاقته بتركيز وتكافؤ الأيون (Dixon and Weed 1977)

التركيز مول / لتر	أيونات أحادية التكافؤ	أيونات ثنائية التكافؤ	سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة (بالانجستروم)
0.01	1000	500	
1	100	50	
100	10	5	
170			

## 3. ثابت العزل الكهربائي Dielectric Constant

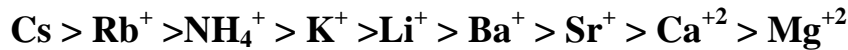
هو مقياس لمدى انفصال الشحنة في جزئ المادة وخاصة المواد القطبية Polar Substance وان العلاقة بين ثابت العزل والطبقة الكهربائية المزدوجة علاقة طردية اي يزداد السمك بازدياد هذا الثابت وينخفض بانخفاضه . بين جدول (1) قيمة ثابت العزل الكهربائي لعدد من السوائل

جدول ( 2 ) ثابت العزل الكهربائي لبعض السوائل عند 25° م  
(Sienko and Plane 1971)

المادة	ثابت العزل الكهربائي
سيانيد الهايدروجين	116.1 ( 20° م )
الماء	78.55
كحول الميثايل	31.5
الكلوروبنزين	5.63
الكلوروفورم	4.71
البنزين	2.27
رابع كلوريد الكربون	2.23

#### 4. حجم الايون

كلما قل حجم الايون كلما قل سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة ويمكن ترتيب الايونات حسب قدرتها في خفض سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة كالآتي



#### بعض التطبيقات العملية لنظرية الكهربائية المزدوجة

##### 1. التداخل بين حبيبات التربة

غالبا ما تكون حبيبات غرويات التربة في الظروف الاعتيادية في حالة تجمع على هيئة حبيبات مركبة aggregates كبيرة الحجم وان حجم الفراغات او المسام الموجود بين هذه الحبيبات المركبة اكبر من حجمها عندما تكون منفصلة dispersed عن بعضها ولهذه الظاهرة أهمية كبيرة في الناحية الزراعية من ناحية تحسين بناء التربة . ان اقتراب دقائق التربة من بعضها وتجمعها في حبيبات مركبة يتوقف على محصلة قوى التنافر والتجاذب بين الحبيبات . ولما كانت حبيبات الطين حاملة للشحنات السالبة سوف تجذب اليها الايونات المخالفة لها في الشحنة بحيث يزداد تركيز هذه الايونات بالقرب من السطح المشحون ويقل بالبعد عنه وتسلك الايونات السالبة عكس هذا السلوك . وعندما تكون الحقول الكهربائية حول الحبيبات قوية وممتدة يحدث تنافر قوي بين الحبيبات فلذا لا توجد فرصة للاتصاق على شكل حبيبات مركبة . اما اذا كان الحقل الكهربائي حول الحبيبات ضعيفا وغير ممتد الى مسافات كبيرة فان قوة التنافر بين الحبيبات تكون قليلة ويكون احتمال التصاق الحبيبات عند اقترابها بالمسافات الكافية التي تسمح لقوى

التجاذب التي تعمل في المدى القصير والتي تعمل على جذب الحبيبات من بعضها . وبناء على ما تقدم على ما تقدم فإنه كلما قل سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة كلما امكن للحبيبات ان تقترب من بعضها اكثر ومن ثم امكن حدوث حالة التجمع ولتسهيل عملية التجمع فانه لايد من استخدام جميع العوامل التي تؤدي الى خفض امتداد وشدة قوة التنافر بين الحبيبات والتي سبق ان اشرنا اليها .

1. زيادة تركيز الاملاح يخفض بشدة امتداد حقل التنافر
2. زيادة التكافؤ للايون المضاد يؤدي الى زيادة فرصة التجمع لذا فان إضافة الجبس كملح يحتوي على الكالسيوم الى الترب الصودية يساهم في تجمع حبيبات الطين في حبيبات مركبة وتحسن نفاذية التربة وبذلك يستخدم كمادة محسنة لغرض استصلاح الترب الصودية .

كلما زاد التركيز كانت المدة اللازمة للتجمع اقل . كما ان صفات الحبيبات المتجمعة يتوقف على الملح المستخدم فعندما يكون الملح المستخدم عالي التكافؤ والتركيز ينتج عن ذلك حبيبات متجمعة هشة وذات كثافة منخفضة لاحتوائها على فراغات كثيرة نظرا لحدوث التجمع بطريقة سريعة بينما اذا كان الملح المستخدم تكافؤه منخفض والتركيز المستخدم غير مرتفع نسبيا تكون الحبيبات المتجمعة ذات كثافة عالية عند الجفاف وصلبة بسبب وجود التصاق سطحي كبير بين الحبيبات نتيجة وجود حقل تنافر كهربائي مختلف ذو شدة غير قليلة تساعد على ترتيب الحبيبات بطريقة مقابلة لبعضها .

## 2 . ظاهرة الانتفاخ Swelling ونظرية الطبقة الكهربائية المزدوجة

عند محاولة الترطيب التدريجي لعينة تربة غنية بمعدن المونتموريلونايت فان الطين يبدأ بالتمدد نتيجة لقابلية المعدن على السماح الى طبقات من جزيئات الماء بالدخول بين طبقات المعدن وبالتالي زيادة حجم الطين زيادة قد تصل الى اضعاف الحجم الأصلي عند الجفاف . لاحظ (Hendricks , 1940) ان تشبع معدن المونتموريلونايت بالكالسيوم او المغنيسيوم يرافقه احاطه هذه الايونات بجزيئات الماء وبالتالي زيادة البعد البلوري من (10 – 15) انجستروم . اذن طبيعة التمدد والانتفاخ قد تكون بسبب الضغط الذي تسلطه جزيئات الماء لدفع الطبقات عن بعضها . او بسبب القوة الناشئة عن تنافر الطبقة الكهربائية المزدوجة للحبيبات حيث ان القوة الازموزية الناتجة من الايونات الموجودة في طبقة الانتشار للطبقة الكهربائية تسبب حالة التنافر بين شحنات اسطح الغرويات ويقل ضغط الانتفاخ للطين بازدياد المسافة بين الحبيبات .



## الامدصاص السالب Negative adsorption

ان اسطح غرويات التربة غالبا ما تكون مشحونة بشحنة سالبة تعمل على طرد الايونات السالبة بينما تحاول الاسطح جذب الايونات المضادة التي يزداد تركيزها كلما اقتربنا من السطح ويقل كلما ابتعدنا عنه في حين تسلك الايونات السالبة عكس ذلك ان ظاهرة تجمع الايونات السالبة في طبقة الانتشار للطبقة الكهربائية المزوجة يطلق عليها بالامدصاص السالب .

يتأثر الامدصاص السالب بنوع الطين وكميته وبالسعة التبادلية الكاتيونية حيث يقل الامدصاص السالب بازدياد تركيز الاملاح وبارتفاع رقم الـ pH ولكن زيادة CEC تؤدي الى زيادة الامدصاص السالب وكذلك تؤثر مساحة السطح النوعي للطين على الامدصاص السالب الذي يزداد بزيادتها .

وقد فسرت ظاهرة الامدصاص السالب على أساس حدوث تنافر بين شحنة الانيون والشحنة السالبة على اسطح غرويات التربة بحيث يؤدي الى زيادة تركيز الانيونات بالبعد عن السطح . وتختلف الانيونات في شدة الامدصاص السالب لها حسب الترتيب التالي .



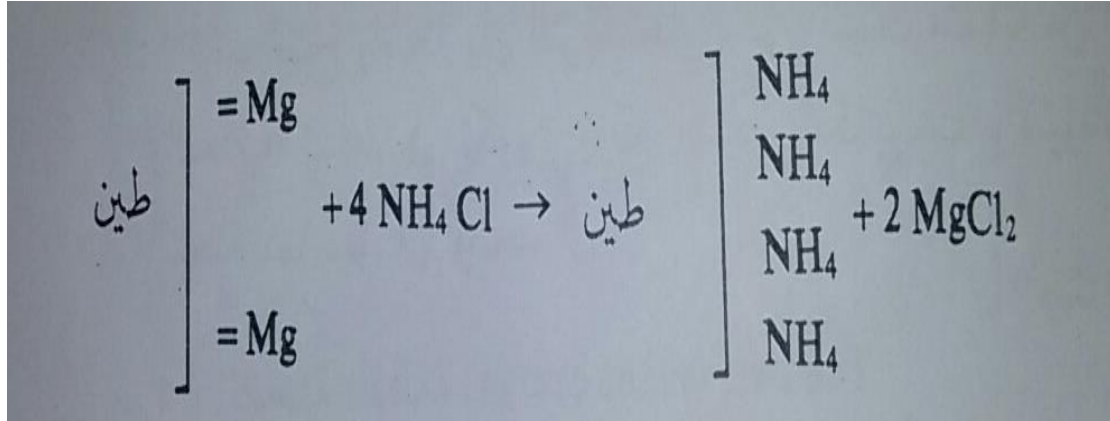
ويتسبب الامدصاص السالب في عدم قدرة الأرض على الاحتفاظ بالانيونات وسهولة غسلها وفقدانها مع مياه الري . وقد يكون هذا الامر مرغوبا بالنسبة لانيون الكلورايد والذي يفضل عدم تركه في الأرض الا انه غير مرغوب به لانيون النتراات الهام من الناحية الزراعية .

## التبادل الايوني Ion Exchange

يتم التبادل الايوني على سطوح المواد الحاملة لشحنة كهربائية بحيث ان الاجسام ذات الشحنة تجذب الى سطحها ايونات مخالفة لشحنتها ومكافئة لها تماما وتسمى هذه الايونات بالايونات المتبادلة Exchangeable Ions . ويمكن ان تتبادل الايونات التي تعادل شحنة الجسم مع ايونات مماثلة لها في الشحنة كما ونوعا . بمعنى ان الجسم السالب الشحنة يجذب الى سطحه كاتيونات بالقدر الذي يعادل الشحنة السالبة وان الجسم الذي يحمل شحنة موجبة يجذب الى سطحه انيونات تعادل الشحنة الموجبة .

ويمكن في جميع الأحوال حدوث تبادل كاتيوني Cation Exchange او تبادل انيوني Anion Exchange بين الكاتيونات والانيونات الملتصقة بسطح الجسم وتلك التي قد تتوفر في محلول

التربة . بحيث يتم التوازن بين الايونات المتبادلة والسائدة في محلول التربة المحيط بمعقد التبادل والمخطط التالي يبين كيفية انجذاب كاتيونات المحلول الخارجي باستبدالها بكتيونات أخرى من الطبقة المشبعة وبكميات متكافئة لها . والايونات المزاحة تنتقل بدورها الى محلول التربة .



#### المصطلحات المستعملة في هذا المجال

**Ion adsorption** . وفيه يتم مسك الايونات على اسطح معقد التبادل المحملة بشحنات مخالفة لشحنة هذه الايونات

**Ion desorption** وهو عملية خروج الايونات الممسوكة على مواقع التبادل الى المحلول الخارجي نتيجة الاحلال بايونات أخرى .

**Ion absorption** تحرك الايون الى داخل الجسم الماص وعدم التصاقه بالسطح فقط

#### خصائص التبادل الايوني

1. يحدث التبادل بين الايونات بكميات متكافئة
2. التفاعل عكسي
3. التفاعل سريع لانه تفاعل ايوني وقد يكتمل في فترة اقل من دقيقة
4. تخضع التفاعلات لقانون فعل الكتلة وهو قانون كيميائي كما تخضع التفاعلات لقوانين التبادل السطحي
5. يتوقف التفاعل الايوني على مساحة السطح فالحبيبات الصغيرة ذات سطوح اكبر من الحبيبات الخشنة فلذا تكون قابلية الحبيبات الصغيرة على امدصاص الايونات الموجبة اكبر

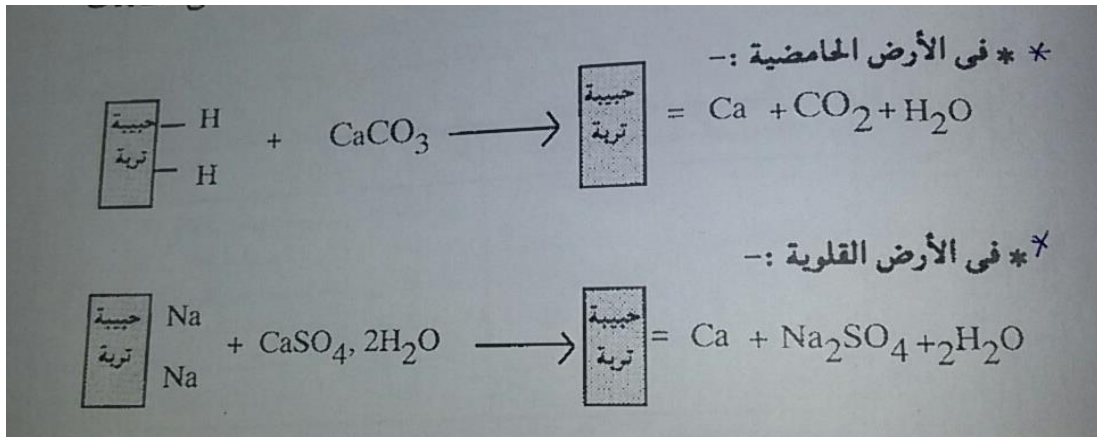
6. ترتبط الايونات بالسطح بواسطة أنواع مختلفة من الروابط أهمها الروابط الالكتروستاتيكية بين الايونات الموجبة والاسطح المحملة بالشحنات السالبة .

### مسببات التبادل الايوني

1. الطين 2. المادة العضوية 3. المواد الغروية غير العضوية

### تطبيقات التبادل الايوني في المجالات الزراعية

1. معالجة الاراض الحامضية والقلوية يستخدم التبادل الايوني في معالجة الأراضي الحامضية التي يسود فيها ايون الهيدروجين المتبادل وكذلك الاراض القلوية الصودية والتي يسودها ايون الصوديوم المتبادل على معقد التبادل ويتم ذلك عن طريق إحلل ايون الكالسيوم او الصوديوم محل الهيدروجين في الأراضي الحامضية على معقد التبادل . اما في الأراضي القلوية فيتم عن طريق إضافة بعض المحسنات مثل الجبس الزراعي وعند سيادة ايون الكالسيوم على معقد التبادل يصبح رقم حموضة التربة متعادلا ويتحسن بناء التربة وبالتالي حالة الصرف ويزداد النشاط الحيوي لكائنات التربة ووفقا للمخطط التالي



2. المساعدة في تقييم خصوبة التربة الكيميائية وتحديد مدى الاستجابة للتسميد وخاصة في مجال تيسير عناصر البوتاسيوم والفسفور

3. حماية البيئة الزراعية من الملوثات

تستقبل البيئة الزراعية الان العديد من الملوثات القادمة اليها من مصادر مختلفة سواء كانت من نشاط صناعي او صرف صحي او الكيماويات الزراعية ( اسمدة ومبيدات ) وخاصة الملوثات القادمة اليها مع مياه الري فاذا كانت مياه الري حاملة لملوثات الرصاص والكاديوم فانه لا يحدث

غسل لها بسهولة نظرا لادمصاصها على مواقع التبادل واعاقة حركتها وجعلها في صورة غير متحركة وبهذا الشكل تحمي المياه الجوفية من خطورة هذه الملوثات .

#### 4. ادمصاص الايونات

يحدث ادمصاص للجزيئات العضوية على سطح الطين او حبيبات التربة. مكونة ما يسمى بالمعقدات العضوية Organo – Mineral Complexes حيث تلعب دورا مهما في تكوين بناء جيد للتربة.

ان مخلفات كثيرة من الصناعات القائمة تصل الى التربة عن طريق مياه الري الملوثة التي تحمل نوعيات متعددة من المركبات العضوية ذات الاضرار البالغة ولكنها عندما تصل التربة تدمص عليها وتكون معقدات معدنية ذات ضرر اقل كثيرا مما كانت عليه من قبل .

#### تعريفات

#### معقدات التربة ( المعدنية – العضوية ) Organo – Mineral Complexes

وتنتج من التفاعلات السطحية التي تحدث بين المركبات العضوية واسطح الحبيبات المعدنية النشطة وينتج عنها معقدات مختلف في سلوكه الكيميائي عن المواد الداخلة في تركيبه

#### محسنات التربة Soil Conditioners

مواد معدنية او كيميائية او عضوية سواء كانت طبيعية او معدنية تضاف الى التربة لغرض كسبها صفات مرغوبة فيها نتيجة تعديل وتحسين بعض خواصها الرديئة .

#### العوامل المؤثرة على التبادل الايوني

يجب الإشارة أولا الى انه عند معاملة الدقائق الغروية مع محلول الكتروليتي فان كاتيونات هذا المحلول ستزيح جزءا من الكاتيونات الموجودة على سطح هذه الدقائق الغروية وتحل محلها .

الكاتيونات المزاحة الى المحلول تحاول بدورها ازاحة تلك الكاتيونات والاحلال محلها مرة أخرى وتستمر هذه العملية الى ان تحدث حالة من التوازن Equilibrium تجري بسرعة كبيرة في جميع الاتجاهات التي توجد فيها الكاتيونات المنجذبة على السطح الخارجي للدقائق وبغض النظر عن كمية ونوعية الكاتيونات السائدة على سطح غرويات التربة فان جميع هذه الكاتيونات المتبادلة تكون في حالة توازن مع كاتيونات المحلول المحيط بالغرويات ( محلول التربة ).

وفي حالة حدوث أي تغيير في تركيز وتركيب محلول التربة تتأثر حالة التوازن وتتغير ويحدث تبدل في تركيب الايونات الممدصة تبعاً لذلك وتتحدد حالة التوازن بين كاتيونات السطح الخارجي للغرويات والمحلول الخارجي المحيط بها بعدة عوامل رئيسية منها .

### أ. نوع الكاتيون

تستطيع بعض الكاتيونات ان تزيح كاتيونات أخرى من سطح الطين وتحل محلها

1. في حالة الكاتيونات ذات التكافؤ المتساوي مثل الصوديوم والبوتاسيوم او الكالسيوم والمغنيسيوم . اقترح أولاً ان نصف قطر الكاتيون هو العامل الرئيسي فكلما قل نصف القطر كلما زادت القوة التي يرتبط بها الكاتيون مع حبيبة الطين تبعاً لقانون كولومب

$$F = A \frac{Z_1 Z_2}{r^2}$$

حيث ان

F . قوة الجذب الالكتروستاتيكية A . ثابت Z1 Z2 . تكافؤ الايون الأول والثاني R . المسافة بين الايون الأول والثاني

ولما كانت اغلب تفاعلات التبادل الايوني تتم في وسط مائي وان الكاتيونات في هذا الوسط تحيط نفسها بطبقة من الماء تلتصق بها وتكون معها وحدة واحدة فلذا اصبح الكاتيون الأقل نصف قطر المتأدرت Hydrated radius اقدر على طرد الكاتيون ذو نصف القطر المتأدرت الأكبر لان الغلاف المائي الكبير يضعف قدرة الايون على الاحلال محل الكاتيونات المتبادلة الأخرى على سطح الحبيبة . ان اختلاف الايونات المتشابهة في الشحنة بسمك الطبقة او الغلاف المائي المحيط بها يرجع الى كثافة الجهد ( الشدة ) الكهربائي على سطح الايون تكون اكبر كلما كان الايون اصغر . أي الايونات ذات الأقطار الصغيرة تجذب عدد اكبر من جزيئات الماء وبالتالي لها غلاف مائي اكبر بالمقارنة مع الايونات ذات الأقطار الكبيرة . وتبعاً لذلك يكون حجم الايونات الصغيرة مع غلافها المائي اكبر من حجم الايونات الكبيرة مع غلافها المائي . ويمكن ملاحظة هذه العلاقة من خلال الجدول التالي ( Sienko and Plane , 1971 )

نق الايون غير المتأدرت انجستروم	نق الايون المتأدرت انجستروم	الايون
0.60	10.0	Li
0.95	7.9	Na
1.33	5.3	K
1.48	5.1	Rb
1.96	5.0	Cs

ويشغل ايون الهيدروجين وضعا خاصا . حيث ان لا يتواجد بشكل حر في محلول التربة ولكنه متحد بجزيء ماء مكونا ايون الهيدرونيوم  $H_3O^+$  حجمه صغير ولذا فان له قدرة عالية على التبادل مقارنة بالايونات الأحادية الشحنة .

## 2. في حالة الايونات ذات التكافؤ المختلف

وفقا لقانون كولومب المشار اليه سابقا يتضح ان قوة الارتباط بين الكاتيون وسطح حبيبة الطين تزداد بزيادة الشحنة الكهربائية للايون . حيث كلما زاد تكافؤ الايون كلما زادت قدرته على الاحلال على سطح حبيبة الطين محل الايونات الأقل تكافؤ .



ويمكن تفسير ذلك على أساس

1. درجة تحلل المركبات المتكونة من اتحاد الكاتيون الممدص والشحنة السالبة على سطح الغروي تكون اقل كلما كان تكافؤ الايون اعلى .
2. كلما زاد الغلاف المائي للكاتيون كلما سهلت ازاحته من سطح الغروي

والقاعدة العامة

كلما كان انجذاب الايون الى سطح الغروي اسهل كلما كانت ازاحته اصعب فلذا تزاح الكاتيونات الأحادية التكافؤ بدرجة اسهل من الكاتيونات الثنائية والأخيرة اسهل من الايونات الثلاثية التكافؤ وهكذا .....

وهذا يؤكد قدرة الكاتيونات الثلاثية التكافؤ ( الالمنيوم والحديد ) من الامدصاص بدرجة كبيرة . فنتوقع زيادة نسبتهم من بين الايونات الممدصة . الا ان الواقع ليس كذلك وذلك لان قابلية ذوبان املاح الالمنيوم والحديد في درجات التفاعل الاعتيادية للترب (  $pH = 4.5 - 7.5$  ) قليلة جدا . ونتيجة لذلك فإن هذين الايونين يترسبان بشكل اكاسيد الحديد والالمنيوم ويدخلان في تركيب حبيبة الغرويات المعدنية وشبكتها البلورية ويشكلان سوية مع اكاسيد السيلكون الكتلة الرئيسية لها .

### ب. تركيز الكاتيونات بالمحلول

1. عند تثبيت حجم الايون وزيادة تركيز الصوديوم في المحلول زادت قدرة الصوديوم على الاحلال محل الكالسيوم والمغنيسيوم حسب ما أورده ( Bolt and Bruggen wert 1978 ) وهذا يعني ان زيادة التركيز تدفع الى تجاوز القاعدة العامة التي سبق ذكرها .
2. مقدار الكاتيون المطرود من سطح الغروي لا يتناسب طرديا مع تركيز المحلول المستعمل .
3. باستعمال مقدار ثابت من الكاتيونات في المحلول مع تغير التركيز . أوضحت النتائج انه كلما زاد التركيز للمحلول كلما زاد التبادل رغم ان كمية الكاتيونات المشتركة في التفاعل لم تتغير .

### ج. تأثير نسبة التربة الى المحلول ( التخفيف )

أظهرت كثير من التجارب ان تخفيف معلق التربة الذي يحتوي على ايونات أحادية وثنائية التكافؤ يزيد من ادمصاص الايونات الثنائية ، وبالتالي تزداد النسبة بين الايونات الثنائية والاحادية على معقد التبادل ، وعلى العكس من ذلك فإنه بزيادة التركيز يزداد ادمصاص وتبادل الايونات الأحادية وهذا يؤثر على سلوك العناصر الغذائية في التربة ومدى تيسرها للنبات ، حيث انه عند إضافة الماء للأرض يحدث تخفيف لمحلول التربة وهذا يؤدي الى زيادة ادمصاص الايونات الثنائية ويحدث العكس بتجفيف التربة .

### د. درجة الحرارة

يكون معدل التبادل الايوني بطيئا في درجات الحرارة المنخفضة وذلك لان انخفاض معامل النشاط للايونات المتبادلة ، ثم بارتفاع درجة الحرارة يحدث اسراع لمعدل التبادل الايوني . وتقل كمية الزيادة في معدل التبادل عند درجات الحرارة العالية . وذلك للأسباب التالية

1. تثبيت بعض الايونات وبالتالي يغير من نسب الايونات لبعضها الداخلة في عملية التبادل الايوني
2. قد تؤثر درجة الحرارة على السعة التبادلية الكاتيونية للمعدن زيادة او نقصا
3. زيادة الحرارة يؤدي الى زيادة ذوبان بعض المكونات التي لم تكن داخلة أصلا في عملية التبادل الايوني .



## و. صفات معقدات التبادل

لقد اشرنا سابقا الى القدرة الاستبدالية للايونات المختلفة وكذلك العلاقة بين هذه القدرة وصفات الكاتيون ( تكافئه وحجمه ودرجة التأدرت له ) وان هذه الصفات تعتبر المحدد الرئيسي للقدرة الاستبدالية للكاتيونات . الا ان الحال ليس كذلك تماما . فأن الطبيعة الكيماوية وبناء معقد التبادل لهما أهمية كبيرة في هذا المجال ويمكن تلخيصها بما يلي

1. السعة التبادلية لغرويات التربة ، ومن المعروف ان لكل نوع من هذه الغرويات قدرة معينة على امدصاص الكاتيونات
2. درجة انتظام توزيع الشحنة على سطوح الأنواع المختلفة من الطين
3. موافقة حجم الايون لموقع الامدصاص ، فاذا صادف حجم الايون يلائم هذا الموقع فان ارتباطه بالسطح يكون اقوى من ايون اخر له حجم اكبر او اقل من حجم الموقع مما يجعله مخلخلا غير مستقر وخير مثال على ذلك قطر ايون البوتاسيوم غير المتأدرت او الامونيوم ( 1.33 انجستروم ) وهذا يلائم الفجوة السداسية الموجودة في معادن الطين وينتج عن ذلك ارتباط هذه الايونات بقوة مع الطين وتصبح هذه الايونات مثبتة .
4. تغطية مواقع التبادل بواسطة الكاتيونات كبيرة الحجمممثل هذه الكاتيونات لا تستطيع الدخول بين صفحات معدن الطين وتغطي جزءا كبيرا من سطح الطين فتمنع امدصاص كاتيونات أخرى عن مواقع التبادل التي تغطيها وبذلك تقل السعة التبادلية للغروي .
5. تستطيع المواد العضوية من ربط الكاتيونات مع بعضها بقوى مختلفة خصوصا بتقيدها ( خلب ) كما يحدث للعناصر الصغرى . وعند مقارنة القدرة الامدصاصية لكل من الكالسيوم والامونيوم لبعض المعادن وحامض الهيوميك لوحظت النتائج المبينة في الجدول ( 2 )

جدول ( 2 ) إمدصاص الكالسيوم والامونيوم من خليط 0.05 عيارية خلاص الكالسيوم و 0.05 عيارية خلاص الامونيوم بدرجة تفاعل ( PH ) = 7 حسب ما ورد في ( كتاب كيمياء التربة / ترجمة د . الزبيدي )

نسبة المحلات المشغولة بالايونات		معقد التبادل
الأمونيوم	الكالسيوم	
8	92	حامض الهيوميك
37	63	المونتموريلونايت
46	54	الكأوليتايت
94	6	الموسكوفاييت

ومن خلال الجدول أعلاه نلاحظ ان قابلية الغرويات المذكورة على امدصاص الكالسيوم تكون اكبر مقارنة بالامونيوم كما ان كمية الكالسيوم الممدصة ليست واحدة بل تتأثر بنوع الغروي بالإضافة الى كمية الكالسيوم الممدصة من معدن الموسكوفاييت اقل من الامونيوم وهذا يوضح لنا تأثير نوع المقعد السائد على عملية التبادل الايوني .

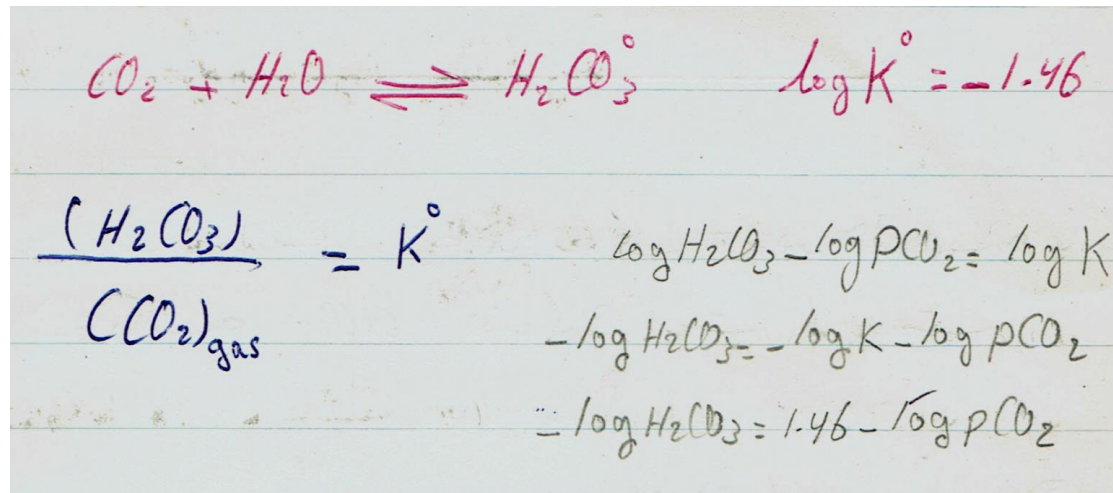
### اتزان الازابة في التربة Solubility Equilibria in Soil

من المعروف ان التربة العراقية هي تربة كلسية لاحتوائها على نسبة عالية من المادة الكلسية  $CaCO_3$  وفي هذه الدراسة سوف يتم التطرق الى الكيفية التي تكونت بها كاربونات الكالسيوم .

يعتبر غاز ثاني اوكسيد الكربون من الغازات التي لها القابلية على الازابة بالماء حيث يتحد مع الايونات الموجبة الموجودة في محلول التربة وغالبا ما يتحد مع ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم ، فقد يتحد مع الكالسيوم ويكون  $CaCO_3$  ويسمى بالكلسايت Calcite او يتحد مع المغنيسيوم ويكون  $MgCO_3$  ويسمى بالمغنسايت Magnesite بالإضافة الى الصور السابقة للكاربونات مثل الدولومايت  $CaMg(CO_3)_2$  وفي الظروف اللاهوائية يتحد مع الحديد ويكون  $FeCO_3$  ويسمى السيدرايت Siderite وسوف نتطرق لنظام  $CO_2-H_2O$  المحدد لاتزان الكاربونات في التربة ، ونظام  $CaCO_3 - CO_2-H_2O$  المحدد لذوبان كاربونات الكالسيوم في الماء .

#### 1. نظام $CO_2-H_2O$

ان اذابة غاز ثاني اوكسيد الكربون في الماء يتحكم به قانون هنري Henry's Law للغازات عند ضغط منخفض والمعادلة التالية تصف طبيعة الازابة



دائماً نشاط الغاز لأي ( غاز من الغازات ) يعبر عنه او يطلق عليه بالضغط الجزئي للغاز (P) Partial Pressure ويقاس بوحدة البار bar اما نشاط  $H_2CO_3$  فيقاس بوحدة ( مول / لتر ) ولا بد من الإشارة الى ان اذابة غاز ثاني أكسيد الكربون في الماء تؤدي الى تكوين صور مختلفة للكاربونات الذائبة

التي ترافق ذوبان الغاز في الماء :

رقم التفاعل	تفاعلات الاتزان	$\text{Log } K^0$
1	$CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3^0$	- 1.46
2	$H_2CO_3^0 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	- 6.36
3	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	- 10.33
4	$CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	- 7.82
5	$CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$	- 18.15

حيث ان التفاعل رقم 2 يوضح طبيعة تاين حامض الكاربونيك ، اي انه :

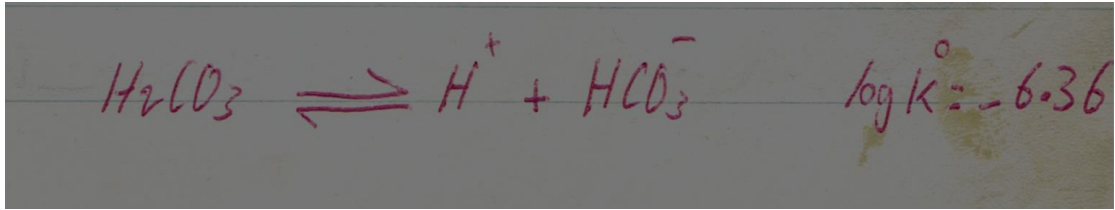
وعندما يكون ضغط  $CO_2$  مساويا لضغط  $CO_2$  في الهواء الجوي والذي يساوي (0.3 بار ) نعوض في المعادلة أعلاه وبهذا سيساوي فعالية  $H_2CO_3^0$  في المحلول المتزن مع الهواء الجوي ( $10 \times 0.3^{5.46}$  مول / لتر) بعد استخدمت المعادلة التالية في الحساب

$$-\log(H_2CO_3) = -1.46 - \log pCO_2$$

$$\log(H_2CO_3) = -1.46 + \log pCO_2$$

$$\text{Log } H_2CO_3 = - 1.46 + p \text{ Log } CO_{2(g)}$$

من المعادلة أعلاه تتضح نقطة مهمة جدا ان نشاط  $H_2CO_3$  لا يرتبط بأيونات الهيدروجين ولكن الذي يحدده هو ضغط ثاني أكسيد الكربون . حامض  $H_2CO_3$  المتكون حامض قلق غير ثابت يتحلل بسرعة بعد تكوينه وحسب المعادلة التالية



بالنسبة (H)

$$\frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = K^0 \quad \frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = \frac{K^0}{(H^+)}$$

$$\log \frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = \log K^0 - \log H = -6.36 + pH$$

$$\log \frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = pH - 6.36$$

$$\therefore \log \frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = pH - 6.36$$

فرضنا pH الذي يؤدي  $\log \frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = 6.36 - 6.36 = 0$

6.36 أن النسبة تكون ←

$$\therefore \frac{HCO_3^-}{H_2CO_3} = \text{Inv} \log 0 = 1$$

$$\frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = 1$$

معنى هذا

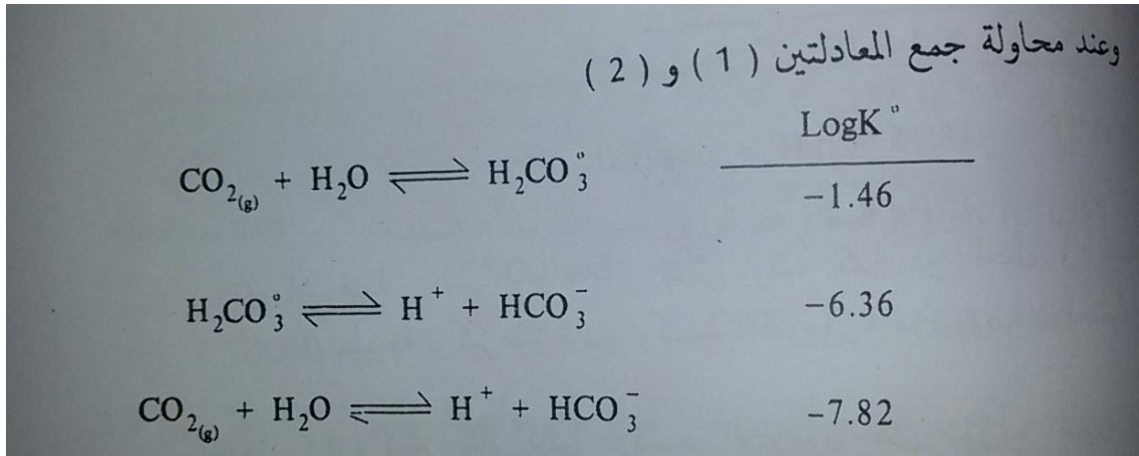
1. يتساوى نشاط أو تركيز كل من ايون البيكربونات  $HCO_3^-$  وحامض الكربونيك عند قيمة pH تساوي (6.36)
2. زيادة pH الوسط وحدة واحدة يؤدي الى زيادة تركيز (نشاط) ايون  $HCO_3^-$  عن نشاط أو تركيز حامض الكربونيك بمقدار عشرة اضعاف عما كانت عليه والعكس صحيح فلو فرضنا ان قيمة الـ pH مساوية الى 7.36 تكون النسبة مساوية الى

$$\log \frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = 7.37 - 6.36 = 1$$

$$\frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = \text{Inv} \log 1 = 10$$



وعند محاولة جمع المعادلتين (1) و (2)

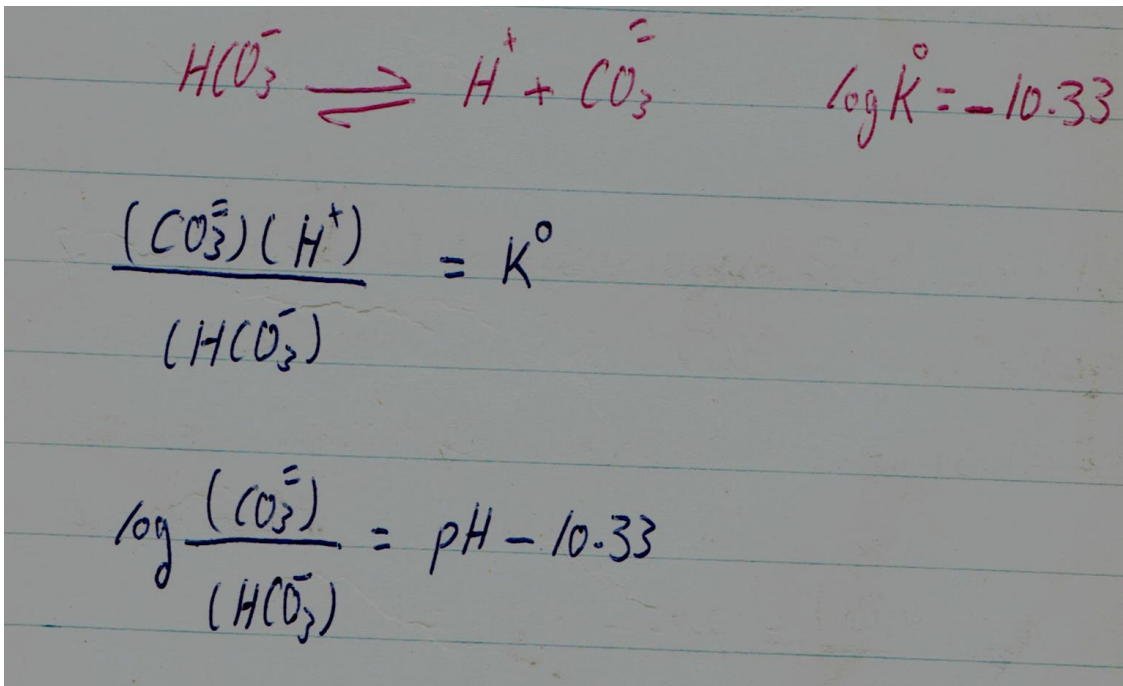


$$\frac{(\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)} = K^*$$

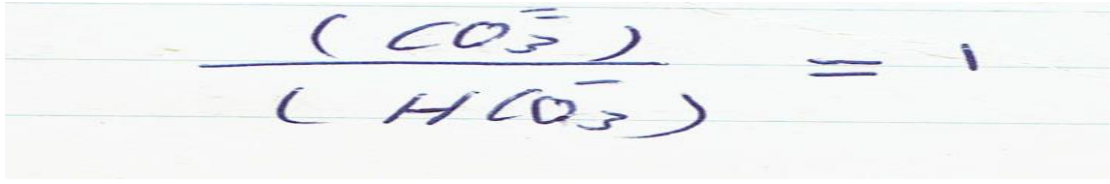
$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{(\text{CO}_2) (K^*)}{(\text{H}^+)}$$

$$\text{Log HCO}_3^- = -7.82 + \text{Log p CO}_2 (\text{g}) + \text{pH}$$

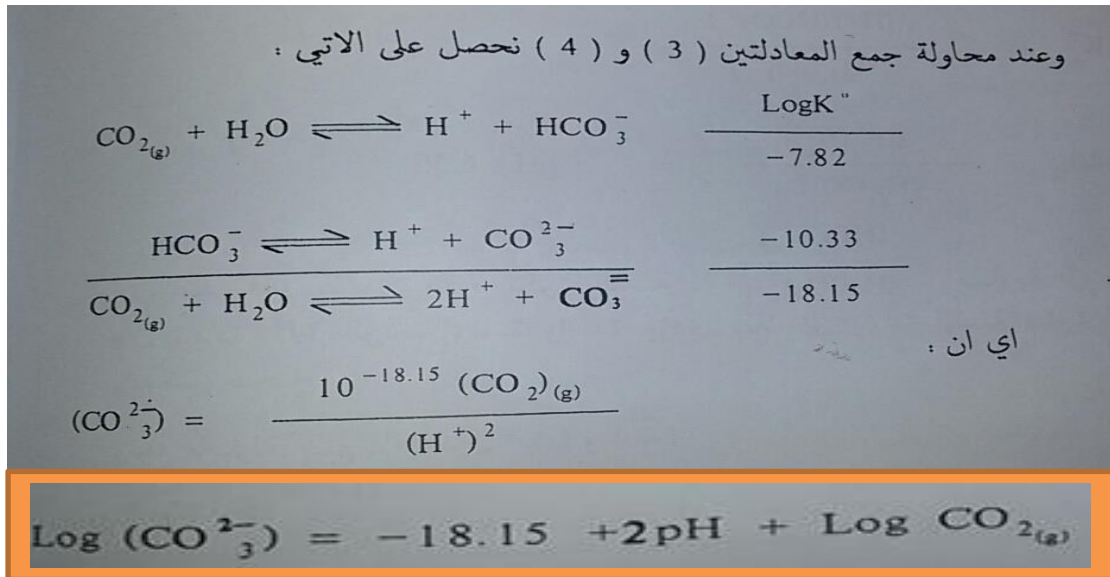
اذن فعالية ايون البيكربونات يتأثر بطبيعة تركيز غاز ثاني أوكسيد الكربون عند ثبوت pH الوسط . وقد يتحلل ايون البيكاربونات وفقا للمعادلة (3) التي يمثلها التفاعل بما يلي



اذن عندما يكون pH الوسط مساوي الى 10.33 فإن النسبة تكون مساوية الى واحد أي يتساوى تركيز كل من البيكربونات والكاربونات



وان زيادة pH الوسط رقم واحد يؤدي الى زيادة قيمة هذه النسبة الى عشرة اضعاف والعكس صحيح أي انه في pH اقل من 10.33 تكون السيادة لايون (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) وفي pH اعلى من 10.33 تكون السيادة لايون (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) وعند محاولة جمع المعادلتين (3) و (4) نحصل على الاتي

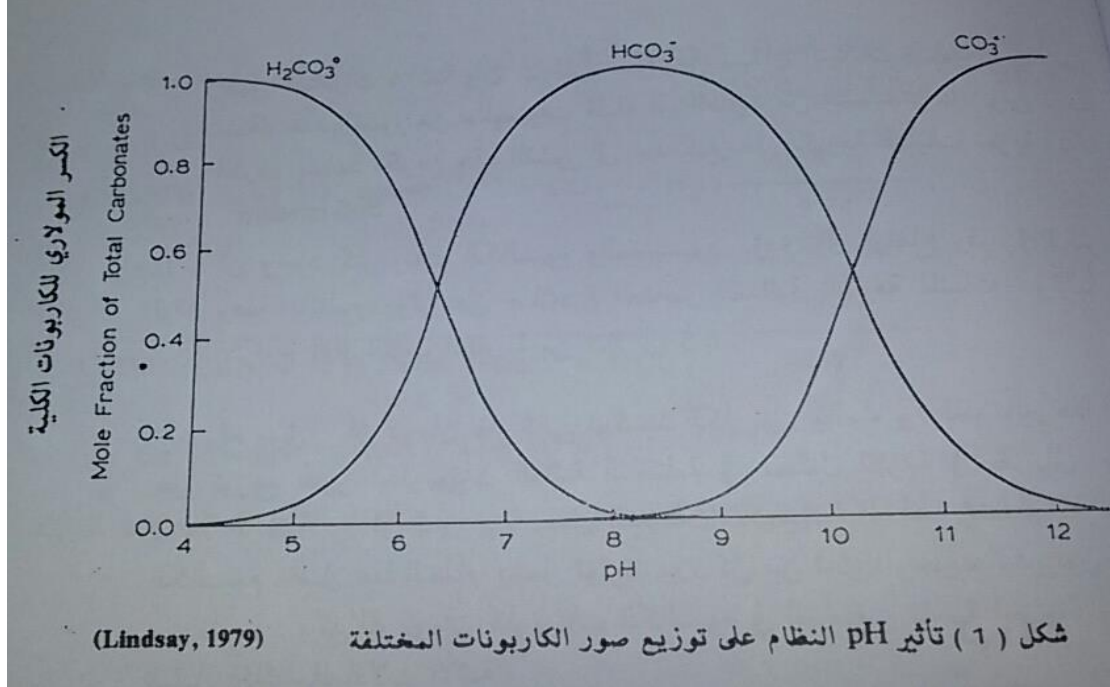


أي ان قيمة (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) Log تتأثر أيضا كما هو الحال في قيمة (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) Log بطبيعة تركيز غاز ثاني أكسيد الكربون الذي يوضحه الجدول التالي

جدول (2) تأثير غاز ثاني اوكسيد الكربون على توزيع صور الكاربونات المختلفة في المحلول (Lindsay, 1979).

LogCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	LogHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	LogH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>o</sup>	Log CO <sub>2(g)</sub>	ضغط غاز CO <sub>2</sub>
مول / لتر	مول / لتر	مول / لتر	ضغط جوي	ضغط جوي
21.67 -(PH)2	11.34 -	4.98 -	3.52 -	0.0003
20.67 -(PH)2	10.34 -	3.98 -	2.52 -	0.003
20.15 -(PH)2	9.82 -	3.46 -	2.00 -	0.01
19.15 -(PH)2	8.82 -	2.46 -	1.00 -	0.1
18.15 -(PH)2	7.82 -	1.46 -	0.0	1.0

اذن الكمية الكلية من الكربونات في المحلول Total Carbonate تشمل  $(H_2CO_3^0 + HCO_3^- + CO_3^{2-})$  فلذا يحدد pH النظام سلوك هذه الصور كما يوضحه الشكل التالي



ملاحظات على المخطط أعلاه

1. غاز ثاني أكسيد الكربون عندما يذوب في الماء وتكون اذابته في pH اقل من (2) أي ان غاز  $CO_2$  يكون ذائب فقط بالماء غير متحول الى حامض الكربونيك . عند زيادة pH الى اكثر من (2) غاز  $CO_2$  يذوب في الماء مكونا حامض الكربونيك حيث يكون الحامض سائد في قيمة pH اقل من (6.36) ، حيث انه في قيمة pH (6.36) يتساوى الحامض مع ايون البيكربونات . وبعد قيمة pH اكبر من (6.36) تكون السيادة لايون البيكربونات .
2. عندما تكون قيمة pH للتربة اقل من (7) او (8) فلا نتوقع ان هنالك وجود لايونات الكربونات ( $CO_3^{2-}$ ) في التربة حيث يظهر نشاطه في الوسط بعد pH اكبر من (8)
3. زيادة قيمة pH وصولا الى (12) فان ايون البيكربونات يتحلل ويكون ايون ( $CO_3^{2-}$ ) وينتج عن تحلله ايونات الهيدروجين والتي تعادل الكميات الكبيرة من ايون الهيدروكسيل الموجودة في الوسط نتيجة لارتفاع قيمه الـ pH .
4. الكربونات الذائبة ( $CO_3^{2-}$ ) غير موجودة في الترب العراقية لان قيمة الـ pH للترب العراقية تكون بحدود ( 7.5 – 8.5 ) لكن الكربونات الصلبة موجودة

1. حامض الكربونيك يحدد اذابته ضغط ثاني أوكسيد الكربون
2. ايون البيكربونات  $\text{HCO}_3^-$  والكاربونات  $\text{CO}_3^{=}$  يحدد اذابتهما عاملان هما ضغط ثاني أوكسيد الكربون و pH الوسط
3. الصور الذائبة من الكربونات في التربة لاتعطي خاصية لوصف ولكن الصور الغير ذائبة هي التي تعطي وصف للتربة لان الصور الذائبة متغيرة حسب درجة تفاعل التربة وضغط ثاني أوكسيد الكربون