



دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده کشاورزی

گروه علوم و مهندسی خاک

خاکشناسی عمومی

تهیه و تنظیم

شیمی خاک

خواص کلوئیدها:

حالت کلوئیدی عبارت از پراکنش یا تعلیق^{۱۲} نسبتاً پایدار مواد در محیطی سیال است. در خاک دو گروه کلوئیدهای معدنی و آلی تشخیص داده می‌شود. در گروه اول رس‌ها، هیدروکسیدهای آهن، هیدروکسید آلومینیوم و سیلیس قرار دارند و گروه دوم شامل هوموس‌ها می‌شود.

یکی از خواص اصلی کلوئیدهای خاک داشتن بار الکتریکی است. در واقع سطوح جانبی و حتی بین ورقه هر ذره کلوئید پوشیده از بار الکتریکی مثبت یا منفی است. به طوری که کلوئیدها می‌توانند یون‌های با بار الکتریکی مخالف را به سوی خود جذب کنند. در خاک رس‌ها و هوموسها کلوئیدهایی با بار الکتریکی منفی هستند. در حالی که هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم از مهم‌ترین کلوئیدهای با بار الکتریکی مثبت بشمار می‌روند. بدین ترتیب به ویژه در خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک به علت داشتن واکنش کم و بیش قلیائی کلوئیدهای با بار منفی به مراتب بیشتر از مثبت فعال هستند.

قابلیت تجمع^۴ و قابلیت پراکنش^۱ یکی دیگر از خواص اصلی کلوئیدها است که خود از وجود بار الکتریکی در سطح کلوئید ناشی می‌گردد. کلوئیدهای با بار الکتریکی مثبت در محیط اسید پراکنش و در محیط قلیا حالت تجمع به خود می‌گیرند. برعکس کلوئیدهای با بار الکتریکی منفی در محیط باز حالت پراکنش ولی در محیط اسید، حالت تجمع به خود می‌گیرند و چون این دسته از کلوئیدها خاصیت کم و بیش اسیدی دارند به نام شبه اسید موسومند.

نوع یون‌های قرار گرفته بر روی سطح کلوئیده تابع غلظت یون در سوسپانسیون آب خاک بوده و همچنین میزان فعالیت خود یون بستگی دارد.

ساختمان عمومی رس‌های سیلیکاتی:

کلیه مواد رسی سیلیکاتی از تعداد زیادی واحدهای بشقابی شکل تشکیل یافته‌اند که عناصر تشکیل دهنده آن شامل H, O, Si و Al می‌باشند. ذرات کلوئیدی سیلیکاته رس معمولاً دارای بار الکتریکی منفی هستند که سبب جذب کاتیون‌ها بسوی خود گردیده و یک لایه مضاعف یونی بوجود می‌آورند در این لایه مضاعف لایه داخلی همان ذره کلوئیدی بوده که نقش آنیون را بازی می‌کند و لایه خارجی شامل تعداد زیاد کاتیون است که به طور نسبتاً ضعیفی جذب شده و ذره کلوئیدی را احاطه نموده و حتی در بعضی از موارد بدرون آن نفوذ می‌کند. این ذره رسی و لایه کاتیونی همراه را **لایه پخشیدگی (Diffused double layer)** نیز نامیده می‌شود. همراه با کاتیون‌های جذب شده در این لایه خارجی تعداد زیادی مولکول آب نیز وجود دارد. بعضی از این مولکول‌های آب در واقع جزء کاتیون‌ها که عموماً به صورت هیدراته شده عمل می‌کند می‌باشند، علاوه بر آن خود ذرات کلوئیدی تعدادی مولکول آب را به طور مجزاً در بین لایه‌های ساختمانی خود نگه می‌دارند.

کلوئید رس:

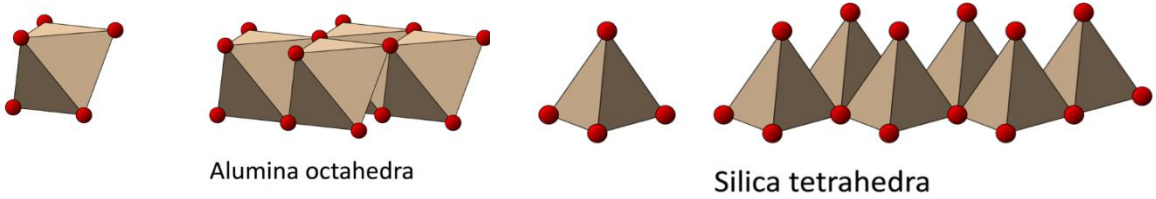
تا مدت‌ها تصور می‌شد که مواد رسی یک توده بی‌شکل می‌باشند در حالیکه به کمک اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی نشان داده شد که علیرغم کوچکی زیاد ذرات رس دارای ساختمان بلوری می‌باشند.

رس‌ها از تجزیه و تخریب ملایم مواد معدنی سیلیکاتی مانند کانی‌های فلدسپات، میکا، آمفیبول و پیروکسین در شرایط فیزیکوشیمیائی لایه‌های سطحی پوسته جامد زمین بوجود می‌آیند. در بسیاری از طبقه بندی‌ها قطر دانه‌های رس را کمتر از $0.1 \mu\text{m}$ تعیین کرده‌اند و کانی‌هایی که کمتر از 0.1 یا $0.2 \mu\text{m}$ قطر دارند، می‌توانند خاصیت کلوئیدی داشته باشند.

رس‌ها در ظاهر به صورت کوچک‌ترین دانه تشکیل دهنده بخش معدنی به رنگ زرد، قهوه‌ای متمایل به قرمز و یا خاکستری دیده می‌شوند که هر قدر ناخالصی آنها کمتر باشد رنگشان روشن‌تر است. در حالت خشک به شدت رطوبت را جذب می‌کنند. در صورت جذب آب کافی همانند خمیر دارای قابلیت ارتجاع و چسبندگی هستند و معمولاً بوی مخصوص خاک را می‌دهند.

از نظر شیمیائی رس‌ها را می‌توان سیلیکاتهای آلومینیوم کم و بیش آبدار دانست. به طوری که فرمول عمومی آنها را می‌توان به صورت $m\text{SiO}_2, n\text{Al}_2\text{O}_3, x\text{H}_2\text{O}$ نشان داد. نسبت مولکولی سیلیس به آلومین ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ممکن است از ۱ تا ۶ تغییر کند. در واقع، این نسبت به عنوان عاملی برای تمایز شیمیائی انواع رس‌ها به شمار می‌آید. با این فرمول کلی شیمیائی باید انواع ناخالصی حاصل از اکسید فلزات را افزود که نمایانگر معدنی‌هایی است که رس از تجزیه و تخریب آنها حاصل شده است.

از نظر فیزیکی، رس‌ها، ساختمان کوچک و متبلوری دارند که عملاً به وسیله اشعه ایکس قابل تشخیص است. این ساختمان شامل ورقه‌هایی از سیلیس، آلومین به صورت مجموعه‌ای از چهار وجهی (تتراندر) یا هشت وجهی (اکتائدر) است. فاصله یا انحراف ورقه‌ها که میزان آن در رس‌های مختلف کم و بیش متفاوت است، موجبات جذب مولکولی آب و یون‌ها را در سطوح داخلی فراهم می‌سازد و به رس خاصیت قابلیت افزایش حجم یا تورم را می‌دهد.



گروه‌های اصلی رس:

گروه کائولینیت^{۱۷}: در این گروه فقیرترین رس‌ها از نظر مقدار سیلیس قرار دارند، به طوری که نسبت سیلیس به آلومین در آنها معادل ۲ است و فرمول کلی آن به صورت $Si_4O_{10}(OH)_2Al_2$ یا $2(SiO_2, Al_2O_3, 2H_2O)$ نشان داده می‌شود. ساختمان فیزیکی این کلئیدها شامل ورقه‌هایی است که به طور متناوب از یک سری چهار وجهی با هسته مرکزی سیلیسیم و هشت وجهی با هسته مرکزی آلومینیوم تشکیل شده‌اند. که در اطراف هسته اتم‌های O و OH مستقر هستند. قابلیت انحراف ورقه بسیار ناچیز و فاصله آنها تقریباً ثابت و در حدود ۷Å (آنگسترم) است، به طوری که امکان فزونی حجم و قدرت جذب کاتیون در این گروه رس محدود است. ظرفیت تبادل کاتیونی^{۱۷} (CEC) این رس‌ها ضعیف و در حدود ۵ تا ۲۰ میلی‌اکی والان برای ۱۰۰ گرم رس است که در آن سطح فعال جذب کاتیون‌های قابل تبادل در هر گرم رس مجموعاً به حدود ۲۰ مترمربع می‌رسد.

گروه مونت مورلونیت^{۱۸}: نسبت سیلیس به آلومین در این گروه رس بین ۳ و ۵ است به طوری که فرمول کلی گروه را به صورت $4SiO_2, Al_2O_3, H_2O$ یا $Si_4O_{10}(OH)_2Al_2$ نشان می‌دهند. از نظر ساختمان فیزیکی هر سری هشت وجهی با هسته مرکزی Al از دو طرف به وسیله چهار وجهی‌های با هسته مرکزی Si احاطه شده است، فاصله بین ورقه‌ای در این گروه رس قابل ملاحظه است و به ۱۵ تا ۲۰Å و حتی گاهی بیشتر نیز می‌رسد. ظرفیت تبادل کاتیونی این رس‌ها زیاد و در حدود ۵۰-۱۰۰ میلی‌اکی‌والان در صد گرم رس نیز می‌رسد. در واقع می‌توان گفت که رس‌های گروه کائولینیت جذب کاتیون‌ها بیشتر در سطوح خارجی رس صورت می‌گیرد، در صورتی که در گروه مونت مورلونیت قابلیت جذب کاتیون‌ها علاوه بر سطوح خارجی مدیون سطوح داخلی و بین ورقه‌ای نیز هست. برای هر گرم رس این گروه سطح فعال خارجی را در حدود ۸۰ مترمربع و سطح داخلی را تا ۸۰۰ متر مربع ذکر می‌کنند که بنابر نوع رس کم و بیش متفاوت است.

گروه ایلیت^{۱۹} - ورمیکولیت^{۲۰}: این گروه رس‌ها از نظر سیلیس غنی هستند، به طوری که در آنها نسبت سیلیس به آلومین ۴ یا بیشتر است. از نظر شیمیائی به صورت سیلیکات‌های آبدار K, Na, Fe و ... کم و بیش متفاوت نشان داده می‌شوند، مانند $Si_4O_{10}(OH)_2Al_2K_2Mg_2Fe_2$ که معرف یکی از کانی‌های ورمیکولیت بوده که از تجزیه و تخریب میکای سیاه یا بیوتیت^{۲۱} به دست آمده است. این گروه رس‌ها از نظر ساختمان فیزیکی شبیه میکاها هستند که در آن ایلیت‌ها به میکای سفید یا موسکویت^{۲۲} و ورمیکولیت‌ها بیشتر به میکای سیاه یا بیوتیت شباهت دارند. تفاوت رس‌های ایلیت و ورمیکولیت از نظر ظرفیت تبادل کاتیونی قابل ملاحظه است. به طوری که در ایلیت‌ها به علت استحکام بیشتر ساختمان فیزیکی و عدم ازدیاد حجم کافی در تماس با آب، این ظرفیت کمتر و در حدود ۲۰ تا ۴۰ میلی‌اکی‌والان برای ۱۰۰ گرم رس است، در صورتی که در ورمیکولیت به $130 meq/100g$ می‌رسد. فاصله بین ورقه‌ای در ایلیت تقریباً ثابت و در حدود ۱۰Å است، در حالی که این فاصله در ورمیکولیت به ۱۴Å نیز می‌رسد. بدین ترتیب، رس‌های ایلیت - ورمیکولیت که خود به علت شباهت به میکاها به یک گروه کلی تر هیدرومیکا (میکای آبدار) تعلق دارند، از نظر بعضی خواص بین دو گروه کائولینیت و مونت مورلونیت قرار دارند که در آن رس‌های ایلیت مجاور کائولینیت و رس‌های ورمیکولیت نزدیک گروه مونت مورلونیت قرار می‌گیرند.

- **کلوئید هوموس:** از نظر آرایش کلی سیستم کلوئیدهای هوموسی (آلی) شبیه رس‌های سیلیکاتی است. در کلوئیدها بطور کلی یک هسته مرکزی با بار الکتریکی منفی به وسیله کاتیون‌های جذب شده محاصره گردیده است. ولی البته تفاوت‌هایی بین هسته مرکزی این دو نوع کلوئید وجود دارد در هوموس این هسته مرکزی اساساً از اتم‌های کربن اکسیژن و در رس‌های سیلیکاتی آلومینیوم سیلیس و اکسیژن هستند. قدرت جذب کاتیونی هوموس به مراتب بیش از رس‌های سیلیکاتی است. مواد هوموسی اصولاً بلوری نبوده و شکل مشخصی ندارند. هوموس حالت دینامیکی داشته و دائماً در حال ساخته شدن و از بین رفتن است.

هوموس از تجزیه و تخریب مواد آلی در خاک حاصل می‌شود. در واقع هوموس همان ماده ژلاتینی سیاه رنگی است که در قسمت پایین توده کودهای حیوانی و گیاهی پس از طی دوره ای از پوسیدگی ایجاد می‌گردد. در حالت خشک و تجمع یافته به صورت ماده‌ای بی‌شکل و متخلخل به رنگ قهوه‌ای متمایل به سیاه و یا سیاه رنگ دیده می‌شود. جداسازی کلوئیدهای هوموس از مواد دیگر خاک دشوارتر از جداسازی کلوئیدهای رس است. این عمل پس از حذف آهک از خاکدانه‌ها و تفکیک کلوئید رس از هوموس و سرانجام به کمک معرف‌های شیمیائی صورت می‌پذیرد.

کلوئید خالص هوموس خاصیت اسیدی بیشتری از کلوئید رس دارند، در واقع در هوموس وجود عامل اسید آلی COOH نقش قابل ملاحظه‌ای در اسیدیته ایفا می‌نماید. در این جهت هر چه هوموس در موقعیت اکسیداسیون بیشتری قرار گیرد، خاصیت اسیدی آن نیز افزون می‌شود.

کلوئیدهای هوموس به مقدار زیاد رطوبت جذب می‌کنند، به همین دلیل در شمار کلوئیدهای آب‌خواه یا هیدروفیل^{۲۴} به شمار می‌آیند، به طوری که مقدار آب جذب شده که بخشی از آن با نیروی بسیار زیاد به مولکول‌ها ارتباط دارد ممکن است تا ۱۵ برابر جرم کلوئید برسد.

کلوئید هوموس همانند رس دارای بار الکتریکی منفی هستند. ورقه آبی که اغلب اطراف مولکول آنها را فرا می‌گیرد، تجمع آنها را بوسیله کاتیون‌ها دشوار می‌سازد. به طوری که کاتیون‌های تک ظرفیتی مانند K^+ اغلب تاثیر چندانی در تجمع آنها ندارند و فقط یون‌های دو ظرفیتی از قبیل Ca, Mg می‌توانند موجبات تجمع (Flucculation) را فراهم کنند. به هر حال تاثیر کاتیون‌های دو ظرفیتی بر کلوئید هوموس به مراتب کندتر و مشکل‌تر از تاثیر آنها بر کلوئید رس است. اما اگر کلوئید هوموس نسبت به تاثیر کاتیون‌ها حساسیت کمتری نشان می‌دهند، در عوض بعضی از عوامل فیزیکی در سرعت و چگونگی تجمع آنها نقش دارند. مثلاً تناوب مرطوب شدن ملایم و خشک شدن تدریجی موجبات تسریع در تجمع این کلوئیدها و تشکیل ساختمان فیزیکی خاکدانه یی را فراهم می‌سازد.

کلوئید کمپلکس رس - هوموس: در خاک‌های حاوی کم و بیش مواد آلی کلوئیدهای خاک در واقع شامل مخلوطی از کلوئید آلی و معدنی است. اغلب این دو نوع کلوئید طوری با هم تلفیق می‌شوند که مجموع وضعیت کلوئیدی واحدی را به خود می‌گیرند و خواص مشترک و تعدیل شده‌ای را ظاهر می‌سازند. به عبارت دیگر، در کمپلکس رس و هوموس از مقاومت کلوئید هوموس در مقابل عوامل تجمع کننده کاسته و بر مقاومت کلوئید رس در این مورد افزوده می‌شود. در چنین تلفیقی مولکول هوموس که قطر کوچکتری دارند، اطراف ذرات رس را فرا می‌گیرند و چون همواره مقدار قابل ملاحظه‌ای آب در جذب سطحی خود دارند، مانع استقرار مقدار زیاد کاتیون در سطوح کلوئید رس می‌شوند.

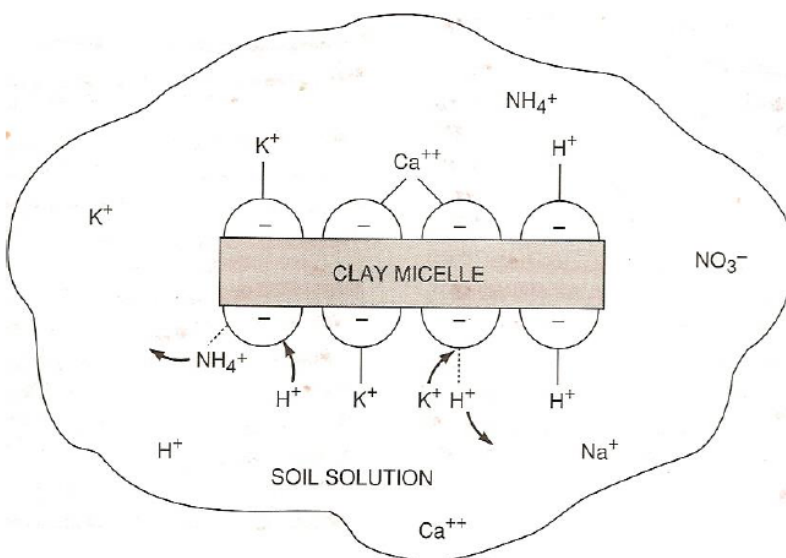
وقتی به کمک میکروسکوپ الکترونیک، در رسوب رس و هوموس دقت شود، ذرات کلوئیدی هوموس به خوبی بین دانه‌های رس مشاهده می‌شوند که به صورت پوشش این دانه‌ها را احاطه کرده‌اند. این روند در تشکیل و چگونگی خاکدانه‌ها در خاک حائز اهمیت است و هوموس همانند یک ورقه محافظ در اطراف ذرات رس در ثبات و پایداری چنین ساختمان فیزیکی کوچک و مناسب، کمک می‌کند.

کلوئید هیدروکسید آهن: علاوه بر رس‌های سیلیکاتی که شرح آنها داده شده رس‌های تشکیل شده از اکسیدهای هیدراته آهن و آلومینیوم نیز اهمیت کشاورزی داشته و بررسی آنها لازم است. این نوع رس در مناطق معتدله همراه با رس‌های سیلیکاتی در خاک یافت می‌شوند و در مناطق گرمسیری و نیمه‌گرمسیری مرطوب بیشتر مواد رسی از این نوع می‌باشند. همانطور که از اسم این مواد پیدا است این اکسیدها آمیخته با مولکول‌های آب می‌باشند ولی چگونگی و مکانیسم جذب آب به طور دقیق روشن نیست برای سادگی این اکسیدها را معمولاً به صورت هیدروکسید $Fe(OH)_3$ و $Al(OH)_3$ نشان می‌دهند. در حالیکه در واقع فرمول صحیح تر آنها $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ و $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ است. مشخص کردن مولکول‌های آب با x معرف این است که تعداد آنها در رس‌های مختلف فرق می‌کند. مثلاً $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ فرمول جیپسایت و $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ فرمول ژئوتایت و $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ فرمول لیمونایت می‌باشد.

با این وجود در بعضی از خواص رس‌های سیلیکاتی مشترک می‌باشند. از جمله این مواد دارای ساختمان بلوری بوده و ذرات آنها از نظر بار الکتریکی منفی هستند که در نتیجه قادر به جذب کاتیون در اطراف خود می‌باشند. به علت کم بودن بار الکتریکی در این رس‌ها قدرت جذب کاتیونی آنها از رس‌های سیلیکاتی خیلی کمتر بوده و حتی از کائولینیت هم پایین‌تر است. خاصیت شکل‌پذیری و حالت چسبندگی این مواد خیلی کمتر از رس‌های سیلیکاتی بوده و در نتیجه به خاک حالت فیزیکی خوب داده و کار کردن در آنها آسانتر می‌شود.

کلوئیدهای هیدروکسید آهن اغلب با مشارکت سایر کلوئیدهای خاک از قبیل رس، هوموس و سیلیس، کلوئیدهای مختلط یا کمپلکس کلوئیدی تشکیل می‌دهند، بدین ترتیب پایداری آنها در محیط خاک افزایش می‌یابد. در یک کمپلکس رس-هیدروکسید آهن وقتی مقدار این هیدروکسید به قدر کافی باشد، موجبات خنثی شدن بار منفی رس فراهم می‌آید و کمپلکس کلوئیدی حالت تجمع به خود می‌گیرد و بدین ترتیب تغییراتی در خواص ویژه خاک رسی پدید می‌آید و در نتیجه خواص فیزیکی خاک تعدیل می‌شود. در واقع از شدت جذب آب کاسته می‌گردد، پس از جذب آب خاصیت ارتجاعی رس کمتر می‌شود، پس از خشک شدن سله نمی‌بندد و سرانجام نفوذ پذیری خاک افزایش می‌یابد.

کانیهای غیرسیلیکاتی: در جاهایی که تبخیر و تفرق بیشتر از مقدار بارندگی است و سنگ مادر تشکیل دهنده خاک از سنگ آهک (کلسیت) و یا سنگ گچ (جیپسیت) باشد این خاکها دارای مقدار زیادی آهک و گچ در اندازه‌های مختلف می‌باشند. آپاتیت یکی دیگر از کانیهای غیرسیلیکاتی مهم است که در خاک عنصر فسفر (P) را برای گیاه تامین می‌کند.



هر ذره رسی در واقع سازمانی است که از دو قسمت تشکیل شده است:
 ۱- یک واحد نسبتاً بزرگ و تقریباً نامحلول (مایسل)

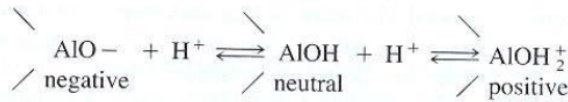
۲- تعداد زیادی کاتیون‌های جذب شده چون این کاتیون‌ها به آسانی توسط کاتیون‌های دیگر جانشین می‌گردند از آنها بعنوان کاتیون‌های قابل تبادل نام برده می‌شود. خود عمل جانشینی را تبادل کاتیونی گویند. این تعویض و

fluid surface is negatively charged, so it adsorbs cations. The cations are "loose"

تبادل کاتیونی یکی از مهمترین پدیده‌های هستی بعد از عمل فتوسنتز می‌باشد. و ظرفیت خاک‌های مختلف بر اساس مقدار و نوع رس را ظرفیت تبادل کاتیونی خاک یا (Cation Exchange Capacity) یا CEC می‌نامند.

۱- بازوهای ظرفیتی تکمیل نشده:

این بازوها بیشتر در لبه‌های خارجی مینرال‌های رسی یافت می‌شوند. نمونه بارز آن وجود رادیکال هیدروکسی (OH) در لبه خارجی این مینرال‌ها است. در این رادیکال‌ها دو ظرفیت اتم اکسیژن از یک سو بوسیله Al لایه آلومینیومی و از سوی دیگر بوسیله H⁺ تکمیل شده است. در صورتی که هیدروژن این رادیکال از آن جدا شود یک بازوی اکسیژن آزاد مانده و مینرال دارای بار منفی می‌گردد که سبب جذب هیدروژن یا سایر کاتیون‌ها در اطراف ذره می‌شود. قسمت اعظم بار منفی مواد رسی نوع ۱:۱ از این طریق حاصل می‌شود و البته در ایجاد بار منفی برای رس‌های نوع ۱:۲ نیز نقش عمده‌ای دارد. پدیده فوق را می‌توان به شکل زیر نشان داد:



۲- جانشینی یونی در درون ذره رسی:

طریق دیگری که بوسیله آن ذره رسی دارای بار الکتریکی منفی می‌گردد جانشین شدن یونی با ظرفیت کمتر بجای یونی با ظرفیت بیشتر است. بطور مثال در بعضی از رس‌های نوع ۲:۱ مانند مونت‌مورلونیت منیزیم (Mg²⁺) دو ظرفیتی جانشین آلومینیوم (Al³⁺) سه ظرفیتی گردیده و در نتیجه تعادل الکتریکی بهم خورده و ذره دارای بار منفی می‌گردد. به همین ترتیب از جانشینی یون آلومینیوم سه ظرفیتی به جای سیلیسیم چهار ظرفیتی در رس‌های گروه ایلیت بار منفی بوجود می‌آید. در رس‌های نوع ۲:۱ بیشتر بار منفی از همین طریق جانشینی یونی ایجاد می‌گردد جانشینی یون ممکن است هم در لایه آلومینیومی و هم لایه سیلیکاتی صورت بگیرد. در مونت‌مورلونیت بیشتر جانشینی در لایه آلومینا انجام شده در حالیکه در ایلایت جانشینی بیشتر در لایه سیلیکا صورت می‌گیرد.

به طور کلی منشاء بار منفی روی کلئیدها به دو بخش تقسیم می‌شود:

۱- بار شبکه‌ای (Lattice charge): بار ثابت

۲- بار لبه‌ای (Edge charge): بار وابسته به pH

بار شبکه‌ای به مقدار و نوع رس بستگی دارد و با تغییر pH به هیچ وجه تغییر نمی‌کند و به همین دلیل به آن بار ثابت گویند (Constant charge = Permanent charge). این بار بر اثر جانشینی هم‌شکل (Isomorphic Substitution) بر روی ذرات رسی بوجود می‌آید.

بار لبه‌ای باری است که با تغییر pH تغییر می‌کند و از هیدرولیز عامل‌های هیدروکسیل در لبه‌های شکسته ذرات رس بوجود می‌آید. تمام بار کلئیدهای آلی بار وابسته به pH می‌باشد که از هیدرولیز رادیکال‌های آلی موجود در ترکیبات حلقوی آلی بوجود می‌آیند. اینکه کدام یک از بارها در کانی حاصل می‌شود بستگی به نوع رس دارد:

۱- اگر رس ۲:۱ باشد بیشتر بار از نوع ثابت می‌باشد.

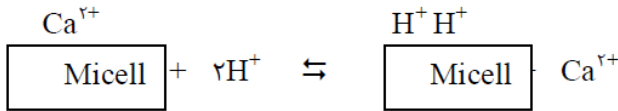
۲- اگر رس ۱:۱ باشد بیشتر بار از نوع متغیر و وابسته به pH می‌باشد.

جدول: ظرفیت تبادل کاتیونی در کلئیدهای مختلف معدنی و آلی

| Colloid | CEC (meq/100g) | Variable charge (%) | Permenent charge(%) |
|-----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| Organic (humuc) | ۲۰۰ | ۹۰ | ۱۰ |
| Vermiculite | ۱۵۰ | ۵ | ۹۵ |
| Smectite | ۱۰۰ | ۵ | ۹۵ |
| Illite | ۳۰ | ۲۰ | ۸۰ |
| Chlorite | ۳۰ | ۲۰ | ۸۰ |
| Kaolinite | ۸ | ۹۵ | ۰۵ |
| Gibbsite | ۴ | ۱۰۰ | ۰۰ |
| Goethite | ۴ | ۱۰۰ | ۰۰ |

پدیده تعویض کاتیونی:

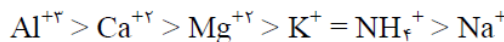
عمل تعویض کاتیونها در سطح مواد کلوئیدی خاک یکی از معمولترین و در عین حال مهمترین واکنش‌های خاک است. یون هیدروژن که در نتیجه تجزیه مواد آلی حاصل شده بتدریج در محلول خاک جمع می‌شود و بتدریج جای قسمتی از کلسیم را در سطح کلوئیدها گرفته و یون‌های کلسیم را بدرون محلول خاک می‌راند. این عمل تعویض نه تنها به پیروی از قانون غلظت صورت می‌گیرد بلکه علاوه بر آن به این علت است که در شرایط مساوی شدت جذب هیدروژن بیش از کلسیم است. واکنش تعویض فوق را می‌توان به صورت زیر نشان داد.



این واکنش نسبتاً سریع بوده و عمل تعویض بین دو کاتیون با مقادیر معادل شیمیایی صورت می‌گیرد. اگر مقدار هیدروژن در محلول کاهش یافته و یا مقدار کلسیم افزایش یابد واکنش فوق به پیروی از قانون غلظت به سمت چپ برگشت داده می‌شود.

دلایل اصلی قابلیت نسبی جابجائی کاتیون‌ها را می‌توان به شرح زیر بیان کرد:

- ۱- غلظت نسبی یا تعداد یون‌ها که گویای قانون شیمیایی (تاثیر جرم) است، یعنی هر قدر غلظت محلول حاوی یون بیشتر باشد، قدرت جابجائی آن یون زیادتر است.
 - ۲- بار یون‌ها، یعنی هر قدر ظرفیت یک یون بیشتر باشد، قابلیت جاگیری آن در سطح کلوئیدها بیشتر است.
 - ۳- سرعت تحرک یا فعالیت یون‌ها که اندازه یون نقش اصلی را بر عهده دارد، یعنی هر قدر اندازه یک یون کوچکتر باشد، سرعت تحرک بیشتری داشته و با سهولت زیادتری جای یون‌های دیگر را می‌گیرد. درجه هیدراتاسیون یون‌ها در فعالیت مذکور تاثیر زیاد دارد، به طوری که میزان افزایش قطری یون‌های هیدراته به طبیعت آنها مربوط است و این افزایش اندازه، موجبات کاهش درجه فعالیت یون را فراهم می‌آورد.
- بطور کلی در میان کاتیون‌هایی که معمولاً در جذب سطحی کلوئیدها شرکت دارند، می‌توان ترتیب زیر را از نظر برتری قدرت تبادلی بیان کرد:



شدت جذب و عمل تعویض به عوامل گوناگونی بستگی دارد:

- ۱- به مقدار نسبی کاتیون جذب شده روی ذره رسی: هر چه بیشتر باشد عمل تعویض زیادتر صورت می‌گیرد.
- ۲- نوع کاتیونی که همراه این کاتیون روی ذره رس جذب شده است: هر چه کاتیون همراه کاتیون مورد نظر ضعیفتر جذب شده باشد تعویض کمتر صورت می‌گیرد.
- ۳- نوع کلوئید و ذره رسی: مثلاً رس مونت‌مورلونیت کلسیم را قویتر از رس کائولینیت می‌تواند جذب کند، بنابر این اگر نوع رس بیشتر مونت‌مورلونیت باشد تعویض یون کلسیم کمتر صورت می‌گیرد.

ظرفیت تبادل کاتیونی (Cation Exchange Capacity) بر حسب میلی‌اکی‌والان گرم^۴ در صد گرم خاک یا رس بیان می‌شود. یک میلی‌اکی‌والان گرم عبارتست از یک میلی‌گرم هیدروژن یا معادل آن از هر کاتیون دیگر که در واکنش‌های تعویض کاتیونی برابر با یک میلی‌والانس گرم در ۱۰۰ گرم است. این بدان معنی است که صد گرم از این ماده رسی می‌تواند یک میلی‌گرم هیدروژن یا معادل آن از کاتیون‌های دیگر را جذب نماید. در تفهیم بهتر این واحد، می‌دانیم که هر اکی‌والان هیدروژن معادل یک گرم H^+ است که تعداد اتم آن با همان عدد آواگادرو یا 6.02×10^{23} مطابقت دارد، یعنی هر میلی‌اکی‌والان هیدروژن شامل 6.02×10^{20} اتم H^+ است. به عبارت دیگر، در رابطه با CEC اگر خاک خشک موجود در یک قاشق ۱ meq ظرفیت تبادل کاتیونی داشته باشد، باید گفت که در این مقدار خاک تعداد 6.02×10^{20} جایگاه جذب با بار الکتریکی منفی وجود دارد.

در بسیاری از خاک‌های مناطق معتدله متوسط $5.0 \text{ meq}/100$ برای CEC رس جایز است. در این صورت CEC خاکی از یک منطقه معتدله با ۳٪ ماده آلی و ۲۴٪ رس به صورت زیر تخمین زده می‌شود.

$$(200 \times 3\%) + (50 \times 24\%) = 18 \text{ meq}/100 \text{ g}$$

^۴ در سیستم بین‌المللی از واحد معادل Cmol/Kg که بیانگر سانتی مول بار در کیلوگرم خاک است استفاده می‌شود.

ظرفیت تبادل کاتیونی کلوئیدهای مختلف فرق داشته از آنجا که نوع و مقدار کلوئیدهای موجود در خاک نیز متغیر است ظرفیت جذب کاتیونی خاک ها نیز با همدیگر بسیار فرق دارند. این موضوع در جدول زیر که حدود ظرفیت جذب کاتیونی گروه‌های بافتی خاک را نشان داده می شود.

ظرفیت جذب کاتیونی در چند کلاس بافتی خاک (CEC).

| گروه بافتی | (میلی‌اکی والان گرم در ۱۰۰ گرم خاک) |
|---------------|-------------------------------------|
| شن | ۲/۰ - ۳/۵ |
| لوم شنی | ۲/۳ - ۱۷ |
| لوم | ۷/۵ - ۱۵/۹ |
| لوم لائی | ۹/۴ - ۲۶/۳ |
| رسی و لوم رسی | ۴۰/۰ - ۵۷/۵ |

این جدول باز نشان می‌دهد که رابطه‌ای بین ظرفیت جذب کاتیونی و بافت خاک وجود داشته و خاک‌هایی که دارای بافت ریزترند. ظرفیت جذب بیشتری دارند چون این خاک‌ها دارای مقدار بیشتری مواد رسی بوده و معمولا درصد مواد آلی محتوی آنها نیز بالاتر است.

عوامل موثر در CEC خاک:

- ۶- بافت خاک : هر چه بافت خاک رسی‌تر باشد مقدار آن افزایش می‌یابد.
- ۷- نوع رس: رس‌های نوع ۱:۲ به طور کلی از ۱:۱ دارای ظرفیت تبدالی کاتیونی بیشتری می‌باشند.
- ۸- مقدار مواد آلی خاک: هر چه مقدار کلوئیدهای آلی در خاک افزایش یابد مقدار CEC خاک افزایش می‌یابد.

عناصر بخش محلول خاک:

عناصر غذایی بین بخش محلول و جامد در حال جابجایی می‌باشند، و گیاه از بخش محلول معمولا با حرکت توده‌ای آب عناصر را جذب و از بخش جامد مجدد این عناصر جایگزین می‌گردد. عناصر غذایی با بخش آلی محلول خاک واکنش داده و ترکیباتی به نام کلاتها (Chelates) را می‌دهند. کلاتها مقدار حلالیت عناصر غذایی را افزایش داده و از رسوب کردن و غیرقابل جذب شدن آنها و همچنین از سمیت غلظت بالای آنها جلوگیری می‌کنند.

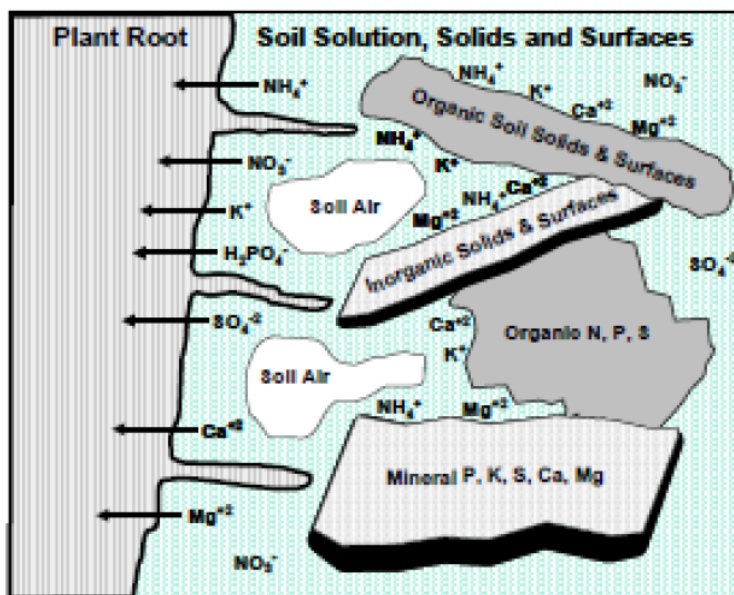
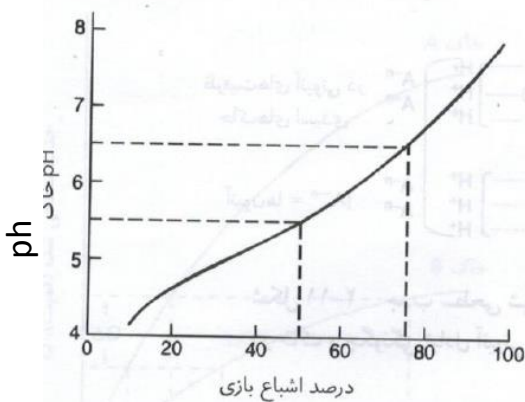


Figure 3 | Soil portion of the nutrient cycle. Nutrient ions move from soil solution into plant roots and are replenished from reserves in soil solids and on soil surfaces.

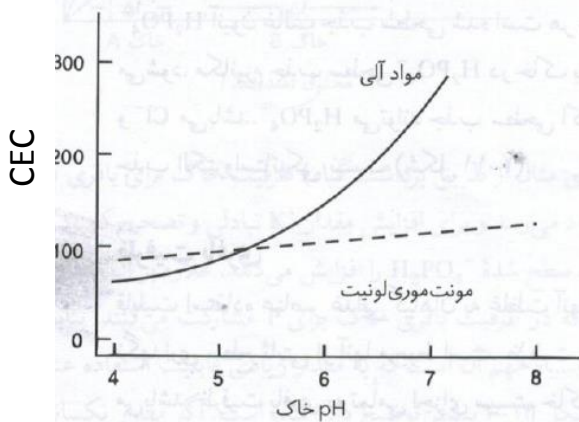
درصد اشباع بازی خاک Base Saturation Percentage

درصد اشباع بازی خاک مربوط به نسبت کاتیون بازی به هیدروژن جذب شده و مقدار کاتیون‌های بازی جذب شده را نسبت به کل ظرفیت تعویض کاتیونی بر حسب درصد بیان می‌کند بنابر این درصد اشباع بازی ۸۰ درصد به این معنی است که چهار پنجم کاتیون‌های جذب شده از نوع کاتیون‌های بازی مثل (Ca, Mg, Na, K) بوده و یک پنجم باقیمانده هیدروژن است. درصد اشباع بازی در خاک‌های مختلف فرق می‌کند مثلاً در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک تقریباً تمام کاتیون‌های جذب شده از نوع کاتیون بازی می‌باشند در صورتیکه در مناطق مرطوب که قسمت زیادی از کاتیون‌های بازی شسته شده‌اند این درصد پایین بوده و مقدار نسبی هیدروژن زیاد است این امر نه تنها از نظر حاصلخیزی خاک بلکه از نظر pH آن شایان اهمیت است. رابطه مستقیمی بین pH و درصد اشباع بازی وجود دارد. شسته شدن کاتیون‌های بازی با پایین آمدن pH خاک توأم می‌شود



تأثیر pH بر روی درصد اشباع بازی خاک:

قابلیت استفاده Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ برای گیاهان با افزایش درصد اشباع بازی زیاد می‌شود. برای مثال در خاکی با درصد اشباع بازی ۸۰ درصد کاتیون‌های مورد نیاز برای رشد گیاهان راحت‌تر از خاکی با درصد اشباع بازی ۴۰ درصد فراهم می‌باشد. به عنوان یک قاعده کلی خاک‌های حاوی مقدار زیادی از رس‌های ۱:۱ دارای درصد اشباع بازی کمتری نسبت به رس‌های ۲:۱ بوده و کاتیون‌های کمتری را برای تغذیه گیاهان فراهم می‌کنند (شکل).

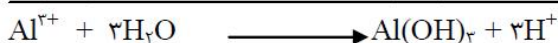
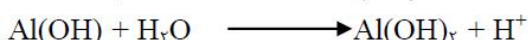
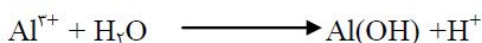


تأثیر pH بر CEC در ماده آلی و رس‌های معدنی:

تأثیر pH بر روی افزایش CEC در مواد آلی نسبت به رس‌های معدنی بیشتر است (شکل).

درصد اشباع اسیدی خاک (Acid Saturate Percentage):

در طبیعت واکنش‌های تولید کننده H^+ و OH^- همزمان اتفاق می‌افتند. یعنی در سطح کلوئیدها هم کاتیون بازی و هم کاتیون‌های اسیدی (H^+ ; Al^{3+}) وجود دارد، بنابر این pH محلول خاک به مقدار نسبی H^+ و Al^{3+} در مقایسه با مقدار کاتیون بازی بستگی دارد. زیادی H^+ ; Al^{3+} خاک را اسیدی و زیادی کاتیون‌های بازی خاک را بازی کرده و تعادل مناسب بین مقادیر این دو گروه سبب ایجاد pH خنثی می‌شود. یون آلومینیوم در سه مرحله در محلول خاک هیدرولیز شده و تولید یون هیدروژن می‌کند.



بطور کلی در خاک داریم:

$$BS + AS = CEC$$

در صورتی که مقدار کاتیون‌های اسیدی قابل تبادل معلوم باشد می‌توان رابطه بالا را به صورت زیر نوشت:

$$\%BS = \frac{CEC - \text{Exch}(Al^{3+} + H^+)}{CEC} \times 100$$

مثال: کاتیون‌های تبادل خاکی بشرح زیر می‌باشد. مطلوب است محاسبه ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد اشباع بازی این خاک:

$$\begin{aligned} Al^{3+} &= 3 \text{ meq}/100 \text{ g} & Ca^{2+} &= 8 \text{ meq}/100 \text{ g} & K^+ &= 1 \text{ meq}/100 \text{ g} & H^+ &= 2 \text{ meq}/100 \text{ g} \\ Mg^{2+} &= 4 \text{ meq}/100 \text{ g} & Na^+ &= 2 \text{ meq}/100 \text{ g} & CEC &= 3 + 8 + 4 + 2 + 1 = 20 \text{ meq}/100 \text{ g} \\ \%BS &= \frac{20 - (3 + 2)}{20} \times 100 = \frac{15}{20} \times 100 = 75\% \end{aligned}$$

تعویض کاتیونی و قابل استفاده بودن عناصر غذایی گیاه:

انتقال عناصر غذایی (کاتیون‌های تبدالی) از سطح کلوئیدها به ریشه گیاهان یا بدرون موجودات ذره‌بینی از دو طریق صورت می‌گیرد. یکی از طریق محلول خاک است که مواد جذب شده ابتدا وارد محلول خاک شده از آنجا در دسترس موجودات زنده و ریشه گیاهان قرار می‌گیرند و طریق دوم جذب مستقیم از سطح کلوئیدها است که در صورتیکه تماس با سطح کلوئیدها نزدیک باشد عمل تعویض بین ریشه گیاهان و یا بدن موجودات زنده با سطح کلوئید صورت می‌گیرد. در این طریقه اخیر هیدروژن آزاد شده از سطح ریشه گیاهان و یا بدن موجودات زنده مستقیماً با کاتیون‌های جذب شده تعویض می‌گردد.

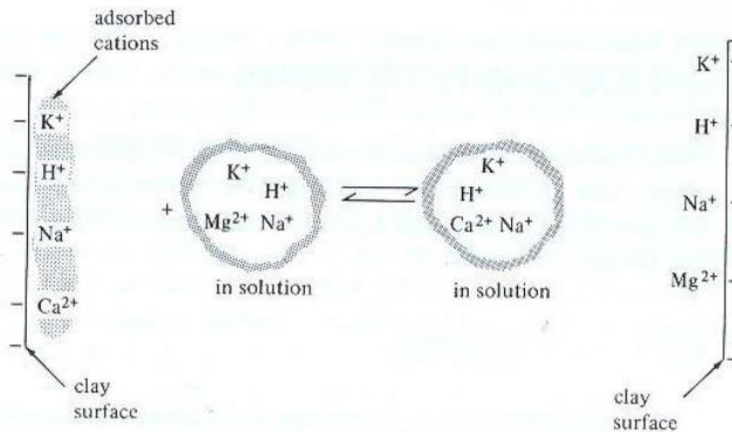
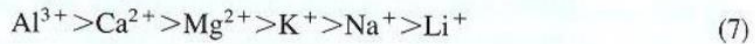


FIGURE 3-12. Cation exchange occurs when a loosely held cation on a charged surface changes places with a cation from the soil solution. Here a Mg^{2+} in solution is exchanged with a Ca^{2+} on the clay surface. The reaction is reversible.

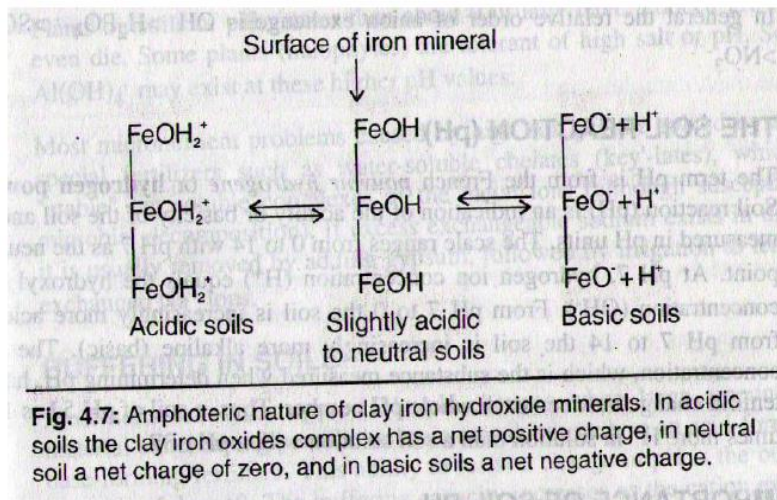
Anion exchange and adsorption:

کلوئیدهای خاک دارای توانائی جذب آنیونهای خاک هستند. ولی مقدار جذب آن کمتر از کاتیونها می‌باشد. آنیونهای مانند سولفات (SO_4^{2-})، فسفات ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-})، مولیبدات (MoO_4^{2-}) و دیگر آنیونها می‌توانند بر روی کلوئیدهای خاک ذخیره و تعویض می‌شوند. بیشترین ظرفیت جذب آنیون‌ها (AEC) در رس‌های بدون شکل وجود دارد و مقداری هم در رس‌های نوع کائولینیت.

جدول: نسبت جذب آنیون به کاتیون در رس‌های مختلف

| Clay | CEC/AEC |
|-----------------|---------|
| Montmorillonite | 6/7 |
| Illite | 2/3 |
| Kaolinite | 0/5 |

انواع رس‌های تشکیل شده از اکسید و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم مقدار بار الکتریکی آنها بستگی به pH محیط دارد و در واکنش‌های مختلف دارای بار منفی، خنثی و مثبت می‌باشند. مثلاً هماتیت Fe_2O_3 در pH خنثی بصورت $FeOH$ می‌باشد و دارای بار الکتریکی نمی‌باشد و در pH بالای ۷ هیدرولیز شده و دارای بار الکتریکی منفی می‌شود و در pH اسیدی با یک هیدروژن پیوند یافته و دارای بار مثبت می‌شود و می‌تواند آنیون‌های مختلف را جذب نماید.



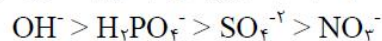
عوامل موثر در تبادل آنیون‌ها:

واکنش خاک: با کاهش pH میزان جذب آنیون‌ها بر روی رس‌ها افزایش می‌یابد.

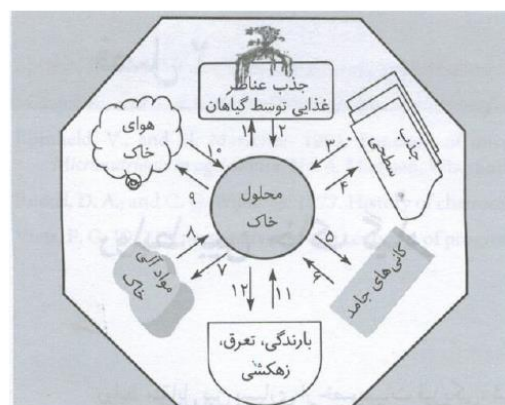
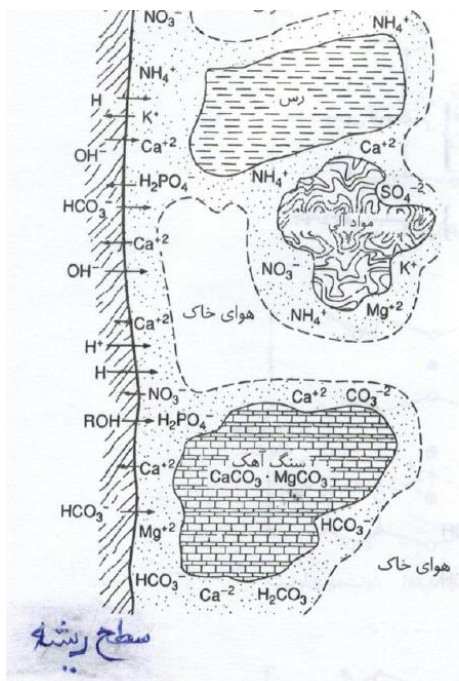
نوع رس: تبادل آنیون‌ها بیشتر در رس‌های نوع ۱:۱ بوده و اکسیدهای آهن و هیدروکسیدهای آلومینیوم و مقدار کمتری در رس‌های نوع ۲:۱ مشاهده می‌شود. در رس‌های نوع مونت‌مورلونیت کمتر از $5me/100g$ و در رس نوع کائولینیت بیشتر از $43me/100g$ در $pH=4/7$ مشاهده می‌شود.

غلظت نمک‌ها: تبادل آنیون‌ها معمولاً با افزایش غلظت نمک کاهش می‌یابد.

معمولاً نسبت قدرت جذب آنیون‌های تبادلی به صورت زیر می‌باشد:



شکل: اجزای مختلف خاک که غلظت عناصر غذایی در محلول را تحت تاثیر قرار می‌دهند.



بهم‌گردائی (Floculation) و ازهم‌پاشیدگی (Dispertion) ذرات رس:

در یک محلول از مواد معلق رس ذرات رسی به حالت پراکنده و انفرادی بوده و به صورت گروه جمع نشده‌اند. بهم‌گردائی عبارتست از جمع شدن و یا به عبارتی انعقاد این ذرات پراکنده علت از هم‌پاشیدگی و یا بهم‌گردائی ذرات خاک را می‌توان با مطالعه هم بار بودن ذرات رس به آسانی درک نمود. در حالت عادی هم بار بودن ذرات سبب دور نگهداشتن آنها از یکدیگر می‌گردد. کاتیون‌های جذب شده با خنثی نمودن این بار منفی اثر دافعه ذرات را روی همدیگر از بین برده و امکان بهم‌گردائی را به آنها می‌دهد. هر قدر اندازه کاتیون‌ها کوچکتر و بار مثبت آنها بیشتر باشد آسانتر بار ذره رس را خنثی نموده و زمینه را برای بهم‌گردائی فراهم می‌سازد. به همین دلیل است که کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم در بهم‌گردائی مؤثرتر از یک ظرفیتی‌ها مانند سدیم هستند. از طرف دیگر در مورد کاتیون سدیم بزرگ بودن شعاع هیدراته آن از جذب نزدیک آن به سطح کلوئیدها و خنثی نمودن بار الکتریکی جلوگیری می‌کند و در نتیجه مواد رسی که Na^+ کاتیون اصلی آنها را تشکیل داده یک حالت ازهم‌پاشیدگی را می‌دهد.

TABLE 3-2 Selected Ions and Ion Characteristics

| Ion | Charge | Radius (nm) | | Atomic weight | Equivalent weight |
|-----|--------|-------------|----------|---------------|-------------------|
| | | Nonhydrated | Hydrated | | |
| Al | +3 | 0.050 | | 27 | 9 |
| Ca | +2 | 0.099 | 0.300 | 40 | 20 |
| Mg | +2 | 0.065 | 0.400 | 24 | 12 |
| Na | +1 | 0.095 | 0.215 | 23 | 23 |
| K | +1 | 0.133 | 0.155 | 39 | 39 |
| H | +1 | | 0.455 | 1 | 1 |
| O | -2 | 0.145 | | 16 | 8 |

