

الملخص :

إن دراسة تثبيت و تحرير الامونيوم و البوتاسيوم عند معدن طين الفيرميكوليت الثلاثي النمائي الوجوه ، بينت لنا أن المعاملة المسبقة بماءات الكالسيوم كانت قد خفضت و بشكل طفيف من كمية K^+ و NH_4^+ الكلية المدمصة و لكنها زادت بالمقابل من كميتها المثبتة غير القابلة للتبادل، وذلك بسبب المعادلة الجزئية لبروتونات الهيدروجين H^+ صعبة التبادل وكذلك بسبب الجفافية الحاصلة للمسافات بين الوريقات نتيجة المعاملة بالقلوي، لقد قيست كمية الامونيوم والبوتاسيوم المثبتة، وهي تمثل حوالي ثلث السعة التبادلية الكاتيونية للمعدن.

المقدمة :

من المعروف أن العناصر المغذية مثل NH_4^+ و K^+ والتي تدمص على سطوح الترب الطينية يمكن أن تتحرر و توجد في محلول التربة ، و يستفاد منها في التغذية النباتية، فالكاتيونات القابلة للتبادل تكون مصدراً مهماً بالنسبة للتغذية النباتية، فحسابات ودراسات التوازن الشحني لتجارب عن نمو النباتات أشارت إلى أن كثيراً من الامونيوم و البوتاسيوم يمكن أن يستخلص من قبل النباتات و يستفاد منه، ولكن في بعض الحالات يمكن لهذه الأيونات أن تدمص في مواقع معينة صعبة التبادل وبالتالي تصبح بعيدة عن تناول النباتات.

تلعب معادن الطين دوراً أساسياً في تحديد الخصائص الفيزيائية للتربة، وخصوصاً البناء، حيث انه في غياب المادة العضوية تستطيع معادن الطين جذب الحبيبات الأولية لتشكيل المجمعات الحبيبية ، و ثباتية هذه المجمعات تتغير وفق عوامل عدة، منها نوع معدن الطين، و تحت ظروف ترب مناخية خاصة، مثل الأتربة المالحة في المناخات الجافة يمكن لمحاليل التربة أن تكون غنية جداً بالأملاح وهكذا نجد المعادن نفسها في تماس مع المحاليل الملحية ذات التركيز المتغير، والذي يمكن أن يصل في أيام الصيف إلى حد الإشباع. إن لسلوكية معادن الميكا مع تركيز البوتاسيوم و الأمونيوم في الوسط ذات أهمية خاصة، حيث أن تناقص كمية البوتاسيوم القابل للتبادل و البوتاسيوم في المحلول يسهل تحرير البوتاسيوم المحجوز في الشبكة البلورية للمعادن. وهكذا يمكن اعتبار معادن الميكا والفليديسبات مصادر هامة للبوتاسيوم.

يمكن أن يزاح البوتاسيوم من الوسط بالتغذية النباتية أو الغسيل أو بالتغذية الميكروبية أو أي استخراج للبوتاسيوم من مختلف المعادن، و بالتالي فإن هذا الفعل في معادن الميكا يؤدي إلى تحولات هامة على مستوى البنية البلورية، و بالتالي يمكن القول أن تحولات الميكا ذات أهمية رئيسية و خصوصاً فيما يتعلق بتطور خصوبة التربة.

من ناحية أخرى، لقد اهتم كثير من الباحثين والعلماء بسلوك عنصري البوتاسيوم و الامونيوم نظراً لأهميتها في التغذية النباتية و التسميد :

(Drouineah and, Chaminade, 1936),(Allisson,1953),(Pierre 1947),(Stanford,1954)
(Barshad,1953).(Bower, 1954)

إن تثبيت البوتاسيوم أو الامونيوم في مواقع صعبة التبادل يحصل عادة في ترب غنية بالفيرميكلويت أو الألبليت أو الميكا المتأدرته (Roller 1955, Rafahi, Andre, 1976) وأشار (Barshad, 1951) إلى أن هذا التثبيت يكون، في معظمه، في الأجزاء والحبيبات الخشنة.

إن اختلاف الشحن الكهربائية الموجودة في مناطق التبادل بين الوريقات بالنسبة لمعدن طين الفيرميكلويت يأتي غالباً من الاحلال التبادلي بين الالمنيوم Al^{+3} و السيليكون Si^{+4} وذلك في طبقة رباعيات الوجود، وكذلك بين Mg^{+2} وكلاً من Al^{+3} و Fe^{+3} و Fe^{+2} في طبقة ثمانيات الوجود .

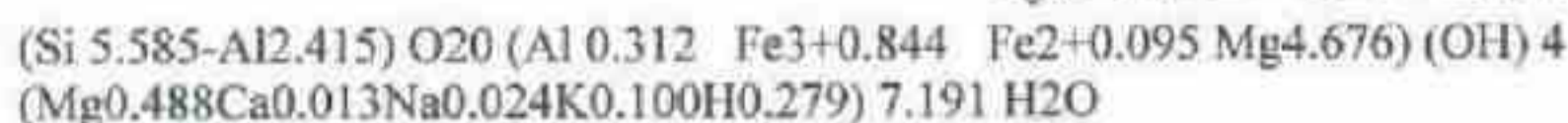
إن تبادلية K^+ و NH_4^+ بين الوريقات تعتمد على شحنة الكاتيونات والوحدة البلورية و حجم الحبيبات المستخدمة و نسبة وجود البروتونات صعبة التبادل و كذلك على الأيونات المستخدمة في الإزاحة (AL-Ibrahim, 1987, Barshad, 1984)

الهدف من البحث :

إن ما يستخدم غالباً في دراسة توازنات التبادلات هو معدن طيني معروف الخواص، فاخترنا هذا المعدن نظراً لسعته التبادلية العالية، و لوجوده على صورة بلورات كبيرة الحجم مما يسهل دراسته، فالهدف من البحث هو دراسة تأثير الجير المضاف في تثبيت و تحرير الامونيوم و البوتاسيوم، و مقارنته بأوساط قلوية أخرى مثل KOH و NH_4OH وكذلك إيضاح دور pH الوسط حيث أجريت دراسة مشابهة لعدد من الأملاح مثل NH_4Cl و KCl وذلك بهدف تعميق معرفتنا حول ديناميكية و فعالية الأوزوت و البوتاسيوم كماد سمدية، حيث تمت دراسته سابقاً خواص هذا المعدن الطيني وتأثير التراكيز المتزايدة من املاح و لأحماض على ظاهري التثبيت و التحرير لعنصري NH_4^+ و K^+ و على ضوء نتائج هذا البحث يصبح من السهل مقارنة سلوك هذين العنصرين في أوساط pH مختلفة ، كل ذلك يمكن أن يعطينا فكرة عن تأثير نوع التربة على التبادل الأيوني (ممثلاً ، بأوساط قلوية وحامضية و ملحية مختلفة تمثل أنواع الترب)

مواد البحث و طرقه:

إن الفيرميكلويت المستخدم و الذي أجريت عليه التجربة، جلب من منطقة Brayssac في Avyron من فرنسا حيث أجريت الدراسة عليه في مختبرات (INAT) أما خواصه و مواصفاته فقد درست مسبقاً (Andre, 1972) و أما صيغته الكيميائية فهي :



و سعته التبادلية 120 ميللمكافيه / 100 غ و البعد القاعدي لعينات منه مشبعة بالمغنيزيوم هو 14.4 انغستروم، و قطر الحبيبات المستخدمة يتراوح بين (200 و 500) ميكرون. عُملت عينات وزنها 2 غ من الطين المشبع بنوع واحد من الكاتيونات بـ 160 مل من ماءات الكالسيوم $Ca(OH)_2$ و لمدة 72 ساعة و بعدها غسلت بالايثانول. و قد تم اخذ عينات منها وزنها (1 غ) حيث عوملت بـ 50 مل من محلول الامونيوم أو البوتاسيوم (0.05N) ، و لمدة 24 ساعة، و بعدها استخلص كلاً من الأمونيوم أو البوتاسيوم بواسطة 50 مل من محلول كلوريد الصوديوم (IN) $NaCl$. حيث كُرر الاستخلاص ثلاث مرات، و ذلك

بهدف إزاحة الامونيوم أو البوتاسيوم القابل للتبادل، و بعدها عُمِلت العينات بحمض الكبريت (H_2SO_4) (18N) ليصار بعدها إلى معايرة الامونيوم أو البوتاسيوم المثبت، و الذي لم يُزَح باستخدام محلول كلوريد الصوديوم ، تم قياس الامونيوم بطريقة Kjeldahl . أما البوتاسيوم و الصوديوم فلقد تم قياسهما بطريقة الفلامومتر و أما الكالسيوم فاستخدمت طريقة الفرسينات . و أما الحديد فلقد تم قياسه بجهاز Spectrophotometer و عند طول موجة (520 نانومتر) و باستخدام مركب الفينانترولين مع مركب برمنغنات البوتاسيوم.

النتائج و المناقشة:

إن كمية الكالسيوم المدمصة خلال المعاملة المسبقة لـ (2غ) من الطين (200 – 500) ميكرون بماءات الكالسيوم (0.044 N) هي على التوالي : 37، 22، 75، 100 ميلليمكافىء / 100 غ و ذلك من أجل 4، 16، 24، 96، ساعة من الرج على الترتيب ، و يقابل ذلك أعلى كمية من أيونات الهيدروكسيل (75 – 86 ميلليمكافىء / 100 غ) و ذلك بعد 24 ساعة من الرج، يُفسر انماص أيونات الهيدروكسيل (OH) بالمعادلة الجزئية لبعض البروتونات صعبة التبادل، والتي تعادل حوالي 40 ميلليمكافىء / 100 غ .

و عند استخدام حبيبات أكبر قطراً، نلاحظ أن انماص كمية الكالسيوم تمر بمرحلتين :

- الأولى : تعادل 140 ميلليمكافىء / 100 غ و ذلك من أجل 4 ساعات من الرج.

- الثانية : تعادل 155 ميلليمكافىء / 100 غ من أجل 96 ساعة رج.

ومن خلال استعراضنا لنتائج الجدول رقم (1) نلاحظ أن للامونيوم و البوتاسيوم سلوكا متشابهاً، إلا أن كمية الامونيوم المدمصة والمثبتة أكبر من كمية البوتاسيوم و خصوصاً في العينات التي سبق ان عوملت بماءات الكالسيوم. و ذلك ينطبق على المعدن سواء كان مشبعاً بأيونات Mg^{+2} أو Ca^{+2} .

و يعود ذلك في الحقيقة إلى الشكل الجيومورفولوجي لأيون الامونيوم فهو عبارة عن رباعي وجوه قطره أكبر قليلاً من قطر أيون البوتاسيوم (1.43 مقابل 1.33 أنغستروم) مما يساعد على انمصاصة ،

الجدول رقم (1) يبين تأثير ماءات الكالسيوم في كمية HN^{+4} و K^{+} المثبتة

الكاتيونات المثبتة meq/ 100 g		الكاتيونات المدمصة meq / 100 g		pH	المعاملة بملح	المعاملة المسبقة بماءات الكالسيوم	نوع الكاتيوم بين الورقات
K	NH^{+4}	K^{+}	NH^{+4}				
31	-	71	-	6	KCl	لا	Mg
-	49	-	71	5.5	NH_4Cl		
33	-	63	-	9.5	KCl	نعم	
-	43	-	66	9.5	NH_4Cl		
32	-	78	-	6.0	KCl	لا	Ca
-	41	-	83	5.5	NH_4Cl		
35	-	72	-	9.6	KCl	نعم	
54	-	-	77	9.6	NH_4Cl		

وتتبينه بطريقة أكفاً من البوتاسيوم ، كذلك يجب لفت النظر الى ضعف طاقة التأديت للايونين K^+ و HN^{+4} و الذي يسبب انكماشاً للمسافات بين الوريقات مما يزيد في تثبيتهما .

تتراوح كمية الأمونيوم أو البوتاسيوم المثبتة بين (40% - 70%) من الكمية المدمصة، و كذلك نجد بأن هنالك اختلافاً بين البوتاسيوم المثبت في معدن الطين المشبع بـ Mg^{+2} عن ذلك الذي أشبع بكاتيون الكالسيوم، فهي أعلى قيمة بالنسبة لـ (Mg) V و يفسر ذلك بأن المعاملة المسبقة بماءات الكالسيوم تؤدي إلى تكوين و ترسيب أسرع لماءات المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ في حالة V (Mg) مقارنة بماءات الكالسيوم $Ca(OH)_2$ ، في حالة V(Ca) فهي تصل إلى (25 me'q / 100 g) مقابل (48 me'q / 100 g) بالنسبة إلى البوتاسيوم، هذه النتائج تتفق مع الملاحظات الأولية حول تأثير كربونات الصوديوم Na_2CO_3 على تحرير و تثبيت الامونيوم و البوتاسيوم (Roller Allisson 2003) ، و كذلك مع ما وجدته (Barshad,1984) عند استخدامه لمحاليل قلوية ذات pH مساو لـ 11. و كما ذكرنا سابقاً فإن زيادة الكميات المثبتة من K^+ و HN_4^+ تعود الى المعادلة الجزئية للبروتونات H^+ الصعبة التبادل (Barshad, 1984) و كذلك إلى الجفافية الزائدة للمناطق الخاصة بالتبادل اثر المعاملة الملحية.

إن pH العينات التي عوملت مسبقاً بماءات الكالسيوم بين (8-11) و البعد القاعدي لها لم يتغير و بقياس كمية الحديد لم نعثر على أي دليل على حديد الحديدوز. أي أنه لم يحصل أي إرجاع لحديد الطبقة الثانية أثر المعاملة بالماءات مقارنة مع العينة غير المعاملة.

ان نتائج تأثير أملاح K^+ و HN^{+4} على الطين المشبع مسبقاً بالكالسيوم موضحة في الجدول رقم (1) حيث تمت مقارنتها بعينات أخرى لم تعامل بماءات الكالسيوم، فعينة الطين المعاملة مسبقاً بالماءات تنقص فيها كمية كلاً من الأمونيوم و البوتاسيوم مقارنة بالعينة غير المعاملة (23، 72، مقابل 71، 78 و ذلك بالنسبة للبوتاسيوم و عند نوعين من معدن الطين V(Mg) ، V(Ca) و كذلك بالنسبة للامونيوم (66 ، 77 مقابل 81 ، 83 ميلليكامف / 100 غ) .

يمكن تفسير ذلك بالتضييق النسبي للمسافات بين الوريقات اثر حدوث عوائق من الرواسب نتيجة للمعاملة المسبقة بماءات الكالسيوم مما يجعل كميات K^+ و HN^{+4} المدمصة أقل .

ان الطريقة التي استخدمناها في قياس كمية الامونيوم أو البوتاسيوم القابلة للتبادل و المثبتة، والتي تستلخص بالمعاملة بمحلول NaCl ثم الهضم بحمض الكبريت (H_2SO_4 18N) يمكن مقارنتها بطريقة التقطير المضاعف لـ Barshad او بالمعاملة الملحية المضاعفة لـ Allisson .

يسلك الامونيوم و البوتاسيوم سلوكاً مشابهاً عند استخدامها على شكل قلوي مثل KOH و NH_4OH و هذا ما تو ضحه نتائج الجدول (2)

الجدول رقم (2) تأثير المعاملات القلوية على تثبيت الامونيوم و البوتاسيوم

الكاتيونات المثبتة me'q /100 g		المحلول pH	الكاتيون بين الوريقات
HN4+	K+		
-	59	11.5 KOH	Mg
-	41	6 KCl	
56	-	10.2 NH ₄ OH	
45	-	5.5 NH ₄ Cl	
-	41	11.5 KOH	Ca
-	42	6 KCl	
30	-	10.2 NH ₄ OH	
41	-	5.5 NH ₄ Cl	

حيث تشير إلى زيادة واضحة في كميات كلاً من البوتاسيوم والامونيوم المثبتة عند المعاملة بمحاليل قلوية KOH ، NH₄OH مقارنةً بمحاليل ملحية KCl ، NH₄Cl (59 مقابل 31 ميلليسيكافيه /100 غ بالنسبة لـ (Mg) V و 31 مقابل 32 بالنسبة لـ (Ca) V و ذلك من أجل قيم K⁺ المثبتة و كذلك نلاحظ أن كمية البوتاسيوم والامونيوم المثبتة هي أكبر عندما يكون المعدن مشبعاً بالمغنيزيوم (59 أكبر من 41 أو 56 أكبر من 40 وذلك بالنسبة للـ K⁺ و HN₄⁺ على الترتيب).

إن الفروقات الملاحظة بين تأثير المحاليل المائية للامونيا NH₄OH في الفيرميكيوليت الكالسيومي و المغنيزيوم (جدول رقم 2) تُرجع إلى ترسيب هيدوكسيد المغنيزيوم بين الوريقات مما يعيق من حركة الامونيوم و يزيد من ثباتيته مقارنةً بالمحاليل الملحية فقط.

أما عن تأثير قطر الحبيبات على تثبيت كلاً من البوتاسيوم و البوتاسيوم فالجدول رقم (3) يوضح لنا أن تثبيت كلاً من K⁺ و HN₄⁺ يزداد في العينات ذات الاقطار (20 - 50 ميكرون) و التي خضعت لمعاملة مسبقة بماءات الكالسيوم (41 / مقابل 22 و 46 / مقابل 30 / بالنسبة للـ K⁺ و HN₄⁺ على الترتيب) .

و كذلك نلاحظ أن كمية HN₄⁺ المثبتة هي دوماً أعلى من كمية K⁺ المثبتة سواء تغير حجم الحبيبات أم لا (42 % أكبر من 31 % و أكبر من 20 %) و سواء خضعت العينات لمعاملة مسبقة أم لا. إن هذه النتائج تتفق في الواقع مع ما وجدته Barshad, 1984 ، في دراساته و ملاحظاته الأولية .

جدول رقم (3) : تأثير مياه الكالسيوم على تثبيت K^+ و NH_4^+ في حالة فيرميكوليت كالسيومي (200 - 500 ميكرون) .

الكاتيون المثبت me'q / 100 g	الكاتيون المدمص me'q / 100	pH	المعاملة بملح	المعاملة بـ Ca (OH) ₂ 0.05 N
K ⁺ , NH ₄ ⁺	K ⁺ , NH ₄ ⁺			
20 -	90 -	6.4	KCl	نعم
110 -	- 30	6.4	NH ₄ Cl	
27 -	83 -	10.0	KCl	لا
- 91	- 38	8.1	NH ₄ Cl	

الخلاصة و التوصيات:

إن دراسة تثبيت و تحرير ايونات الامونيوم و البوتاسيوم عند معدن طين الفيرميكلوليت - الثلاثي الثماني الوجود - و المشبع بنوع واحد من الكاتيونات كانت قد بينت أن المعاملة المسبقة لمثل هذا المعدن بماءات الكالسيوم قد تُنقص قليلاً من كمية الامونيوم و البوتاسيوم المدمصة، و لكنها زادت من كميتها المثبتة بشكل غير قابل للتبادل، و ذلك بسبب المعادلة الجزئية للبروتونات الصعبة التبادل نسبياً، و كذلك بسبب الجفافية الزائدة للمسافات بين الوريقات الناتجة بعد ترسيب بعض الكاتيونات مثل المغنيزيوم و الكالسيوم على صورة هيدروكسيدات.

لذلك، و تحت ظروف بعض الأراضي الجافة التي قد يصل رقم الحموضة فيها إلى (8 - 10)، فإنه يفضل إضافة الأسمدة الأزوتية الامونياكية و كذلك الاسمدة البوتاسية بكميات قليلة و على دفعات كي ننحاشي تثبيتها في ظروف بعض الأراضي، فإنه يفضل إضافة السماد الأزوتي الامونياكي والبوتاسي إن احتاج الأمر قبل إضافة المصلحات الكيميائية التي ترفع من درجة الحموضة مثل إضافة الجير أو مياه الكالسيوم.

إن العمل على الأخذ ببعض النتائج يمكن أن يساعد في تقويم السياسة الاستصلاحية للأراضي التي تقع ضمن ظروف مشابهة للتجربة التي أجريت و خصوصاً إن كانت هذه الأراضي غنية بالمعادن الطينية مثل الفيرميكلوليت و الابلت أو المونتموريبولونيت .

Références bibliographiques:

- Al Ibrahim A. 1987- Contribution à l'amélioration de la fertilité des sols : Dynamique interfoliaire de NH_4^+ et K^+ dans une vermiculite. Thèse N° 116, ENSAT, Toulouse.
- Allison F. E., Roller E.M. and Doetsch J.H. 1953 – Availability of fixed ammonium in soils containing different clay minerals. *Soil Sci.* 75:373-381.
- Allison F. E. and Roller E.M. 2003 – Fixation and release of ammonium ions by clay minerals, *Soil Sci.*, 80: 431-441.
- André L. 1972 – Contribution à l'étude des mécanismes d'échange de cations dans les vermiculites trioctaédriques. Thèse N° 503, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Barshad I. 1984 – Cation exchange in soils : Ammonium fixation and its relation to potassium fixation and to determination of ammonium exchange capacity. *Soil Sci.* 78, 57-76.
- Bower C. A. 1950 – Fixation of Ammonium in difficulty exchangeable from under moist conditions by soils of semiarid regions. *Soil Sci.* 70: 375-383.
- Chaminade R. and Drouineau G. 1936 – Recherches sur la mécanique chimique des cations échangeables. *Ann. Agron.*, 677-690.
- Rafahi H. and André L. 1976 – Propriétés d'échanges des sols de terrefort du Lauragais: dynamique des ions ammonium et potassium. *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 112(3-4), 282-288.
- Stanford G. and Pierre W. H. 1947 – The relation of potassium fixation to ammonium fixation. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 11, 155-160.
- VolK N. J. 1934 – The fixation of Potash in difficulty available form in soils. *Soil Sci.*, 37, 267-287.

تأثير نوعية التربة في عملية التبادل الأيوني

Effect of the kind of soil in cationic exchange
Effet de la qualité du sol sur le processus d'échange cationique

Dr. Ali AL-IBRAHIM

Department of soils and land Reclamation,
Faculty of Agriculture,
University of Al-FURAT - SYRIA.**Résumé :**

L'étude sur la fixation et la libération des ions ammonium et potassium par la vermiculite a montré qu'un prétraitement par la chaux a légèrement diminué la quantité totale de K^+ et NH_4^+ adsorbé par les minéraux argileux mais a manifestement augmenté la fixation de K^+ et de NH_4^+ sous forme non échangeable. Suite à la neutralisation partielle des ions K^+ difficilement échangeable et a amélioré la déshydratation inter foliaire. Les quantités de K^+ et de NH_4^+ fixées ont été déterminées et elles représentent environ un tiers de la capacité d'échange cationique.

Summary :

The investigation of the fixation and release of ammonium and potassium ions by homoerotic trioctahedral vermiculite showed that a lime pretreatment slightly decreased the total amount of K^+ or NH_4^+ adsorbed by the clay mineral but markedly increased the fixation of K^+ or NH_4^+ in a non exchangeable form. As a result of the partial neutralization of the difficulty exchangeable K^+ ions and enhanced inter layer de hydration. The fixation values observed for K^+ or NH_4^+ can exceed one third of the cation-exchange capacity.

Key words :

Kinds of soil , ionic exchanging , effect, coliseum , magnesium

الكلمات المفتاحية :

أنواع التربة ، التبادل الأيوني ، تأثير ، كالسيوم ، معنيزيوم