

٥٢٣ عمب (تلوث التربة)



د. عبدالله بن سليمان الفراج
قسم علوم التربة
كلية علوم الأغذية والزراعة
برنامج ماجستير علوم بيئية
جامعة الملك سعود
عمادة الدراسات العليا

عمليات التربة وسلوك الملوثات

مقدمة:

تعد مكونات التربة سواء الطبيعية أو الزراعية أساسية لنمو النباتات أو عيش الكائنات الحية وتدوير أو تحليل بقاياها. وتعتبر مركباً معقداً غير متجانس من مواد معدنية وعضوية ومكونات سائلة وغازية. تتكون المعادن من نواتج تجوية الصخور فيزيائياً والمعادن الثانوية مثل معادن الطين وأكاسيد وهيدروكسيدات الحديد والألمونيوم والمنجنيز، وكذلك الكربونات مثل الكالسيت. وتتكون المادة العضوية من الكائنات الحية الدقيقة وبقايا النباتات والحيوانات النافقة والغرويات العضوية الناتجة عن التحلل بواسطة الكائنات الحية الدقيقة. هذه المكونات الصلبة عادة ما تلتحم مع بعضها لتكون تجمعات تمثل بناء التربة، لذا تتكون الفراغات فيما بينها مختلفة الأحجام بناء على أحجام حبيبات التربة المعدنية وأنواع البناء المتكونة، وتملأ تلك الفراغات بالماء أو/والهواء. تتميز مكونات التربة الصلبة بقدرتها على امتصاص الأيونات ولكن ذلك يختلف بينها ويتأثر كثيراً بالرقم الهيدروجيني وجهد الأكسدة والاختزال والتركيز النسبي للأيونات الموجودة في محلول التربة.

يمثل هذا الخليط غير المتجانس من المواد العضوية والمعدنية بيئة مثلى للعديد من الكائنات الحية الدقيقة كما يعد وسطاً لنمو جذور النبات وامتصاص الماء والأكسجين والأيونات. تطلق الجذور ثاني أكسيد الكربون وتفرز مركبات عضوية تكون مسئولة عن النشاط الميكروبي الكثيف في المنطقة الملاصقة للجذور من التربة وتسمى (Rhizosphere). تستطيع جذور النباتات تغيير الخصائص الكيميائية والفيزيائية للتربة المحيطة بها ومن ثم تؤثر في مدى تيسر بعض العناصر الكيميائية.

تعتبر التربة نظام ديناميكي (غير ساكن)، فهناك اختلاف في النظام الرطوبي وظروف الأكسدة والاختزال والرقم الهيدروجيني وكذلك التغيرات التي تحدث بسبب التغير في نظم الإدارة والعوامل البيئية. هذه التغيرات في خصائص التربة تؤثر في صور ومدى تيسر الملوثات (العناصر الثقيلة، المبيدات، النظائر المشعة، المواد الهيدروكربونية، ...)، مما يستلزم دراستها وفهمها عند مناقشة إدارة الترب الملوثة أو استخدام الترب كمداخن لتلك النفايات. الترب يمكن أن توضح التغير الخاص في الخصائص الكيميائية والفيزيائية سواء على مستوى دقيق أو غير دقيق، لذا تتأكد الحاجة عند أخذ العينات لتغطية مدى الاختلاف في الخصائص عند أي موقع يراد دراسته.

ثانياً: خصائص التربة:

الرقم الهيدروجيني:

تمثل حموضة التربة عاملاً رئيسياً للتحكم في السلوك الكيميائي للعناصر الثقيلة وغيرها من الملوثات وكذلك للتحكم في عدد من العمليات المهمة التي تحدث في التربة. ومع ذلك، تعد حموضة التربة ليست

كما هي بالنسبة للمحاليل، لكون التربة غير متجانسة والنسبة المنخفضة نسبياً لمحلول التربة ولأيونات الهيدروجين المدمصة على أسطح المعادن (١، ٢). من المعلوم أن الرقم الهيدروجيني للتربة يمثل تركيز أيون الهيدروجين في محلول التربة الذي يكون في حالة اتزان مستمر مع أسطح المعادن والدبال ذات الشحنات السالبة. تدمص الأسطح ذات الشحنات السالبة أيونات الهيدروجين بقوة، ويمكن أن تُستبدل بأغلب الكاتيونات.

تسمى الطبقة المكونة من شحنات موجبة مدمصة على أسطح ذات شحنات سالبة بالطبقة المنتشرة المزدوجة (**Diffuse double layer**). وتكون قريبة جداً من الأسطح، وذات تركيز مرتفع من الهيدروجين مقارنة بتركيزه في محلول التربة. عندما يحدث تخفيف لمحلول التربة، تتمدد الطبقة المنتشرة، مما يؤدي إلى ارتفاع pH محلول التربة، مما يؤكد على أهمية معرفة طريقة تقدير حموضة التربة في المعمل. غالباً ما يُعد مستخلص ٢:١ (تربة:ماء)، ويرج لمدة نصف ساعة، ثم تُقدر الحموضة. قيمة الـ pH هنا أكبر بـ ١-١,٥ من الحموضة عند أسطح المعادن حيث تحدث التفاعلات. غالباً يُتغلب على أثر التخفيف بواسطة تقدير الحموضة في معلق التربة في محلول ملحي مثل كلوريد البوتاسيوم أو الكالسيوم. غالباً ما تُقدر الحموضة في ماء مقطر أو محلول ملحي مخفف، وعند عدم الإشارة إلى الطريقة، فإن المعتمد هو التقدير في ماء مقطر.

تتأثر حموضة التربة بالتغيرات في جهد الأكسدة والاختزال التي تحدث عند توالي تشبع التربة. غالباً ما تسبب ظروف الاختزال ارتفاع الـ pH، بينما تؤدي الأكسدة إلى الانخفاض. الاختلاف قد يصل إلى وحدتين خلال عام لترب مشبعة. أكسدة كبريتيد الحديد (Pyrite FeS_2) في مادة الأصل للتربة قد يستفاد منه في التعرف على الانخفاض في الحموضة.

يوجد في التربة عدد من الميكانيكيات التي تضبط حموضة التربة لمقاومة التغير، وتشمل أيونات Hydroxylaluminium وغاز ثاني أكسيد الكربون والكربونات وتفاعلات التبادل الكاتيوني. بالرغم مما سبق، إلا أن حموضة التربة تتغير بدرجة معنوية بسبب تغيرات محلية في التربة. وربما يحدث تذبذب في اليوم يزيد عن الوحدة كما يحدث اختلافات في أجزاء متعددة من الموقع. يزداد pH التربة مع العمق في المناطق الرطبة حيث تغسل القواعد أسفل القطاع، ويمكن أن يقل مع العمق في المناطق الجافة حيث البخر يؤدي إلى تراكم الأملاح في الآفاق السطحية. وكنتيجة لذلك فليس من المناسب التعبير عن حموضة التربة بدقة تزيد عن ٠,٢.

كاتيونات العناصر الثقيلة غالباً ما تكون متحركة في الظروف الحامضية، ويعمل ارتفاع الرقم الهيدروجيني إلى انخفاض تيسرها، إلا أن أنيونات الموليبدات تصبح أكثر تيسراً مع زيادة الـ pH. غالباً ما تتراوح حموضة التربة ما بين ٤-٨,٥، حيث يتحكم في ذلك الألومنيوم عند الرقم المنخفض بينما تكون كربونات الكالسيوم هي المتحكم عند ارتفاع الرقم الهيدروجيني. ذكر Brady أن

حموضة الترب في المناطق الرطبة تتراوح ما بين ٥-٧، وما بين ٧-٩ في المناطق الجافة. ومع ذلك أعلى مدى للـ pH يتراوح ما بين ٢-١٠,٥. في ظروف المناطق المعتدلة كما في بريطانيا (باردة ممطرة)، تتراوح الحموضة ما بين ٤-٨. وأعلى pH لأغلب ترب المناطق المزروعة بالمحاصيل ٥,٦ في الترب المعدنية و ٥,٥ في الترب العضوية، ويبلغ في ترب الحشائش ٦، وفي الترب المعدنية و ٥,٥ في الترب العضوية. يمكن رفع رقم حموضة التربة بإضافة الجير، ولكن لا يمكن جعل تربة منطقة حامضية أكثر قاعدية من ذلك.

المادة العضوية:

الصفة الرئيسية التي تميز التربة عن الصخر المجوى (Regolith) هو وجود الكائنات الحية الدقيقة وبقايا الكائنات الحية والدبال. فتحتوي جميع الترب مادة عضوية بالرغم من اختلافها في محتوى ونوع المادة العضوية. تؤثر الغرويات العضوية في التربة بدرجة كبيرة وأساسية على الخصائص الكيميائية للتربة، ويمكن تقسيمها إلى مواد دبالية وغير دبالية (non-humic and humic). تمثل non-humic مواد حيوية كيميائية غير متغيرة عن صورتها التي كانت عليها في الكائن الحي سواء كان نباتاً أو حيواناً مثل الأحماض الأمينية والكربوهيدرات والأحماض العضوية والدهون والشمع. في المقابل يمثل الدبال (Humus) سلسلة من الأحماض صفراء إلى سوداء اللون ذات وزن ذري كبير، تتكون بواسطة تحليل الكائنات الحية الدقيقة لبقايا الكائنات الحية (نبات وحيوان)، ولا تشبه أي جزء من المادة العضوية غير المتحللة (ساق، ورق، ثمار، الخ). تملك المادة العضوية مجاميع فعالة عديدة تشمل كاربوكسيل Carboxyl هيدروكسيل الفينوليكي Phenolic hydroxyl والكاربونيل Carbonyl و Ester. يعتبر الدبال ذو ثبات، فيحتوي دبال التربة بعض المركبات الكيميائية العضوية المرتبطة بـ humic polymers. تحتوي الدبال من العناصر كما يلي: ٤٤-٥٣% كربون، ٣,٦-٥,٤% هيدروجين، ١,٨-٣,٦% نيتروجين و ٢,٤٠-٤٧% أكسجين.

يمكن تقسيم الدبال معملياً (كما تُصنف) إلى ثلاثة أقسام: Humin و Humic و Fulvic. حيث لا يذوب الهيومن في القواعد أو الأحماض، بينما يذوب الهيومك في القواعد ولا يذوب في الأحماض، أما الفولفيك فيذوب في كليهما. تختلف فيما بينها في محتواها من الكربون والأكسجين والحموضة السعة التبادلية الكاتيونية والوزن الذري، فترتيبها كما يلي: humin > humic acid > fulvic. ومن حيث محتواها من النيتروجين فيتناقص بصورة عكسية. أحماض الـ Humic ذات وزن ذري يتراوح ما بين ٢٠٠٠٠-١٠٠٠٠٠، بينما تكون أحماض الـ Fulvic ذات وزن ذري منخفض، وتتشابه مع الـ Humic acids في المكونات الأساسية. أحماض Fulvic ربما تحوي مكونات متحللة لأحماض Humic. كما تمثل Humins مكونات من الـ Humic المدمصة على أسطح المعادن.

تعتمد طرق تقدير محتوى التربة من المادة العضوية على نسبة الفقد في الوزن بعد الحرق في فرن عند حرارة ٣٧٥°م لمدة ١٦ ساعة أو بواسطة أكسدة الكربون بإضافة حمض دايكرومات Dichromate ثم معايرة الزائد من حمض الدايكرومات. تحوي المادة العضوية ٥٨-٦٠% كربون عضوي (المادة العضوية % = ١,٦٧ × الكربون العضوي %). دائماً يكون محتوى التربة من المادة العضوية في قطاع التربة أعلى في الآفاق السطحية، إلا أن ترب Podzols and Vertisols قد يحدث نقل للمادة العضوية إلى أسفل القطاع.

معادن الطين:

تنتج معادن الطين عن تجوية الصخور، وتؤثر بدرجة كبيرة على خصائص التربة الفيزيائية والكيميائية. يأتي تأثيرها على خصائص التربة الكيميائية نتيجة للمساحة السطحية الكبيرة والشحنة السالبة على أسطحها. أيضاً يعتمد قوام التربة على نسبة الطين والسلت والرمل. ويمثل الطين الحبيبات الأقل من ٢ ميكرون، وفي أغلب الأحوال تقع معادن الطين في هذا المدى، مع وجود معادن أخرى أيضاً. تعتبر معادن الطين أحد أنواع المعادن السليكاتية Silicate minerals وتسمى السليكات الورقية Phyllosilicate، ويتكون بنائها من اتحاد ما بين وحدة ألومنيوم ثماني السطوح Al-OH octahedra (gibbsite sheet) ووحدة سليكا رباعية السطوح Si-O tetrahedral (silica sheet) بالإضافة إلى وحدة البروسيت Brucite sheet (Mg or Fe-OH) في بعض معادن الطين.

يشمل أغلب أنواع معادن الطين مجموعة الكاؤلينيت Kaolinites والتي تتكون من وحدة سليكا رباعية السطوح مرتبطة مع وحدة ألومنيوم ثمانية السطوح، فتكون نسبة الألومنيوم: السليكون (١:١) (Si:Al). ويتكون الاليت من وحدتي سليكا رباعية السطوح تحصران بينهما وحدة ألومنيوم ثمانية السطوح فتكون النسبة 2:1 Si:Al، ومثلها مجموعة السيمكتيت (أشهر المعادن التابعة لها المنتموريللونيت Montmorillonite).

يحدث الإحلال المتماثل (Isomorphous substitution) في جميع المعادن باستثناء مجموعة الكاؤلينيت. ويزيد الإحلال المتماثل الشحنة السالبة للمعدن، حيث يحل الألومنيوم ثلاثي التكافؤ محل السليكون رباعي التكافؤ أو المغنسيوم ثنائي التكافؤ محل الألومنيوم ثلاثي التكافؤ. في مجموعة الكاؤلينيت يكون الارتباط شديداً بين وحدات التركيب لها (١:١) بواسطة روابط هيدروجينية بين أيونات الهيدروجين والأكسجين في الصفائح المتجاورة. لذا فإن المساحة السطحية لتلك المعادن تكون منخفضة (١٠٠-٥٠ م^٢ جم^{-١}) مقارنة بمعادن الطين الأخرى، كما أن السعة التبادلية الكاتيونية تكون منخفضة أيضاً (٣-٢٠ سنتي مول كجم^{-١}) لانخفاض الإحلال المتماثل. ترتبط وحدات تركيب معدن الاليت بواسطة كاتيون البوتاسيوم، ويتميز بارتفاع السعة التبادلية الكاتيونية والمساحة السطحية مقارنة بمجموعة الكاؤلينيت (١٠-٤٠ سنتي مول كجم^{-١}، ١٠٠-٢٠٠ م^٢ جم^{-١}). تتميز مجموعة السيمكتيت بين

معادن الطين بمساحة سطحية هي الأكبر بين معادن الطين (٧٠٠-٨٠٠ م^٢ جم^{-١})، ويعود ذلك إلى الروابط الضعيفة بين وحدات تركيبه مما يسمح بتخلل محلول التربة بينها. كما تتميز بسعة تبادلية كاتيونية عالية أيضاً (٨٠-١٢٠ سنتي مول كجم^{-١})، ويرجع ذلك إلى المساحة السطحية الكبيرة والإحلال المتماثل. وأخيراً تتميز معادن الفيرومكيوليت Vermiculites بمساحة سطحية كبيرة نسبياً (٣٠٠-٥٠٠ م^٢ جم^{-١}) وسعة تبادلية تتراوح ما بين ١٠٠-١٥٠ سنتي مول كجم^{-١}.

نادرًا ما توجد معادن طين نقية في التربة، حيث أثناء ترسبها ترتبط مع غرويات عضوية وأكاسيد متأدته. معقدات الغرويات العضوية المعدنية تلعب دوراً هاماً في التحكم بتركيز الأيونات في محلول التربة.

ظروف الأكسدة والاختزال في التربة:

غالباً ما تتفاوت ظروف الأكسدة والاختزال في التربة والتي تؤثر أساساً على عناصر الكربون والنيتروجين والأكسجين والكبريت والحديد والمنجنيز، ولكن عناصر مثل Ag, As, Cr, Cu, Hg, and Pb يمكن أن تتأثر أيضاً بظروف الاختزال والأكسدة. تتحكم الإلكترونات الحرة بالاتزان ما بين الاختزال والأكسدة، ويعبر عنه بجهد الأكسدة pE والذي يعبر عن سالب لوغاريتم النشاط الإلكتروني أو Eh. وحدة جهد الأكسدة والاختزال يتميز بأنه يسمح بمعاملتها كمواد متفاعلة أو نواتج، مما يجعل بالإمكان تكوين معادلة ذات اتزان كيميائي وثابت أتان. معامل التحويل (Eh (mV)=59.2 pE. القيم الموجبة الكبيرة سواء لـ pE أو Ph تعني سيادة الأنواع المؤكسدة، بينما القيم المنخفضة أو السالبة تعني سيادة الأنواع المختزلة.

جهد الأكسدة والاختزال (Eh) يقدر باستخدام إلكترود وآخر متصل بجهاز لقياس millivolt، ولكن يصعب الحصول على قراءات دقيقة. بالرغم من أن ظروف أكسدة التربة غالباً تعطي قيمة تتراوح ما بين +٣٠٠-٨٠٠ ملليفولت (mV) (pE 5.1-13.5) ولكن غالباً ما تكون القراءات ما بين +١١٨-(-٤١٤) ملليفولت. يمكن أن تستخدم قياسات Eh كتقدير لمعرفة هل الظروف أكسدة أم اختزال، ولكن الألوان المتعددة للتربة تعطي دليلاً جيداً لظروف الأكسدة والاختزال. اللون الأحمر والبني يدل على ظروف أكسدة، بينما يدل اللون الأخضر الأزرق على ترب مختزلة. ومع ذلك فإن اللون السائد لبعض مواد الأصل قد يغطي على التغيرات في اللون الذي يحدث في الترب.

غالباً تكون تفاعلات الأكسدة والاختزال في التربة منخفضة التكرار ولكن يمكن تحفيزها بواسطة الكائنات الحية الدقيقة التي تكون قادرة على العيش في جميع ظروف الحموضة وجهد الأكسدة المختلفة التي يمكن أن توجد في التربة (pH 3-10 and -6.0 to +12.7 pE). يستهلك تنفس الكائنات الحية الدقيقة وجذور النباتات كميات كبيرة نسبياً من الأكسجين، وعندما ينخفض مستوى الأكسجين في التربة سواءً للتنفس أو تشبع التربة أو انضغاطها تبدأ الكائنات الحية تنفس لا هوائياً مما يؤدي إلى

اختزال العناصر الحساسة (Mn, Cr, Hg, Fe, Cu and Mo). عندما يختزل الحديد الثلاثي إلى حديدوز ثنائي يحدث زيادة بسيطة في حموضة التربة للتربة الحامضية، وانخفاض بسيط في التربة القاعدية. تتراوح حموضة التربة المشبعة ما بين ٧,٢-٦,٧. عندما يبدأ pE بالارتفاع، تبدأ أكسدة الحديدوز الثنائي قبل المنجنيز الثنائي.

يوجد تأثير مشترك لجهد الأكسدة وحموضة التربة على صور الحديد والمنجنيز. حيث تزيد ذوبانية كلاً من أكاسيد الحديد والمنجنيز مع انخفاض الـ pH or Eh، ولكن أكاسيد المنجنيز أكثر ذوبانية من الحديد. ومع ارتفاع pH or Eh ترسب أكاسيد الحديد قبل أكاسيد المنجنيز. أقل تغير في Eh or pH يؤدي إلى ذوبان أو ترسب أكاسيد الحديد والمنجنيز. توجد أكاسيد الحديد والمنجنيز كأغلفة محيطية بجسيمات التربة، أو تملأ الفجوات أو تتجمع على شكل عقد صغيرة Nodules. ترسب الحديد يكون في البدء على صورة أكاسيد حديد متأدته هلامية (أمورية) (Ferrihydrite, $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$) الذي يتحول تدريجياً مع الزمن إلى صورة أكثر استقراراً مثل الجيوثيت. يصاحب ترسب Ferrihydrite أيونات أخرى مثل Cu, Mn, Mo, Ni, V and Zn، لذا يعمل كمادة كاسحة تدمص كلاً من العناصر الثقيلة والأيونات مثل HPO_4^{2+} and AsO_4^{3-} .

تتأثر العناصر الثقيلة بصورة غير مباشرة بظروف الاختزال. حيث تختزل أيونات الكبريتات إلى Sulphide عند $\text{pE} < -2$ ، مما يقود إلى ترسب كبريتيدات العناصر الثقيلة مثل FeS_2 , HgS , CdS , CuS , MnS and ZnS . عندما تؤدي ظروف الاختزال إلى تحلل أكاسيد الحديد والمنجنيز المتأدته، تنطلق العناصر الثقيلة التي حدث لها ترسيب مصاحب لمحلل التربة. بعض أنواع البكتيريا مثل *Thiobacillus ferrooxidans* and *Metallogenium spp.* ذات دور في ترسيب أكاسيد الحديد والمنجنيز المتأدته على التوالي. أكثر صور معادن أكاسيد الحديد استقراراً في التربة يشمل الجيوثيت (α -Goethite FeOOH) والذي يعتبر أكثر أكاسيد الحديد شيوعاً في المناطق المعتدلة والاستوائية وتحت الاستوائية، بينما يعتبر الهيماتيت (α - Fe_2O_3) Haematite الذي يوجد بشكل أكبر في المناطق الاستوائية، وأخيراً معدن Lepidocrocite (γ - FeOOH). صور أكاسيد المنجنيز المتأدته في التربة تشمل Birnessite, hollandite and lithiophorite.

ثالثاً: إدمصاص الملوثات بواسطة التربة ومكوناتها:

أهم العمليات الكيميائية التي تؤثر في سلوك وتيسر الملوثات في التربة تكون ذات علاقة بإدمصاصها من الطور السائل إلى الطور الصلب. تتحكم تلك العمليات بتركيز الملوثات ومعقداتها في محلول التربة، ومن هنا يبرز دورها في امتصاص النباتات للملوثات أو تسربها للمياه الجوفية ومن ثم وصولها للإنسان أو الكائنات الحية عن طريق السلسلة الغذائية. توجد عدد من الميكانيكيات التي تحكم إدمصاص الملوثات، وتشمل التبادل الكاتيوني (إدمصاص غير نوعي، أو إدمصاص فيزيائي)، الإدمصاص النوعي، المعقدات

العضوية، والترسيب المصاحب، والانتشار والترسيب على أسطح غرويات التربة. وبالرغم من إمكانية قياس عمليات الإدمصاص وحساب منحنيات الإدمصاص إلا أنه يصعب تحديد الميكانيكية الخاصة التي تكون مسئولة عن مسك وحفظ الملوثات في أي تربة.

(١) التبادل الكاتيوني (Cation Exchange):

أغلب العناصر الثقيلة (باستثناء As, Sb and Se كعناصر لافلزنية و Mo and V كعناصر فلزنية) توجد في محلول التربة ككاتيونات، لذا يعتمد إدمصاصها على كثافة الشحنة السالبة على أسطح غرويات التربة. حيث يحدث معادلة لشحنة الأسطح السالبة بواسطة شحنات أيونات موجبة. وتمثل عملية التبادل الأيوني انطلاق كاتيون من أسطح التبادل لغرويات التربة إلى محلول التربة وإحلال كاتيون محله. وتعتبر عملية التبادل الكاتيوني: (١) عكسية (Reversible، ٢) يتحكم بها الانتشار (Diffusion، ٣) Stochiometric، وفي أغلب الأحيان يوجد تفضيل لأيون دون آخر (٢٠). تخضع عملية التفضيل لعدد من العوامل منها تكافؤ الكاتيون، حيث الأعلى تكافؤ يكون ذو قدرة على الإحلال أكبر. يضاف إلى ذلك أن زيادة قطر التأدرت -عكس نصف القطر- للكاتيون يضعف قدرته على الإحلال. كما تعتبر زيادة تركيز الكاتيون في محلول التربة، تزيد من قدرته على الإحلال. يصف البعض التبادل الكاتيوني بأنه تكوين معقدات Outer-sphere مع مجاميع سطحية.

تتراوح السعة التبادلية الكاتيونية للترب ما بين بضع إلى ٦٠ سنتي مول كجم^{-١}، وتزيد في الترب العضوية للتربة عن ٢٠٠ سنتي مول كجم^{-١}. وتزيد السعة الكاتيونية بكثير عن السعة الأنيونية، بسبب وجود الشحنات السالبة على أسطح غرويات التربة. وتنقسم الشحنات السالبة على أسطح غرويات التربة إلى نوعين: (١) شحنات دائمة (Permanent charge (independent of pH) وتنشأ عن الإحلال المتماثل للأيونات الرئيسية في معادن الطين ١:٢، وكذلك تأثير الحواف على معادن الطين. (٢) الشحنة المعتمدة على الرقم الهيدروجيني (pH-dependent) كما في الأكاسيد المتأدرة والغرويات العضوية. حيث يحدث إنطلاق لبروتونات من مجاميع الكربوكسيل ص ١٤، وهيدروكسيل الفينول على polymers ومجاميع الهيدروكسيل والأكسجين على أسطح بلورات الأكاسيد والهيدروكسيدات وحواف بلورات الكاؤولينيت. عندما تكون شحنة المعدن تساوي الصفر (PZC (Point of zero charge، وتكون بالنسبة لـ Ferrihydrite الحديثة التكوين عند pH=٨,٥، وبالنسبة لأكاسيد الألمونيوم عند pH=٨,٣. لذا فإن الأكاسيد المتأدرة تشارك بالقليل من السعة التبادلية الكاتيونية للتربة عند pH > ٨.

تملك مجاميع الكربوكسيل في المادة العضوية humic polymers (ثابت الاتزان -التحلل- (dissociation constant) قيم ٣-٥، بينما تكون لمجاميع الفينول أكبر من ٧. بعض مجاميع

الأمونيا NH_3 تبدأ عند قيم $\text{pH} > 3$. لذا فإن جميع مواقع الإدمصاص على الغرويات العضوية معتمدة على الرقم الهيدروجيني، عند سعة تبادلية كاتيونية بين ١٥٠-٣٠٠ سنتي مول كجم^{-١}. وبالرغم من محتوى المادة العضوية في التربة غالباً أقل بكثير من الطين، إلا أن مساهمة المادة العضوية في السعة التبادلية الكاتيونية في التربة تكون كبيرة للسعة التبادلية العالية للمادة العضوية عند $\text{pH} < 5$.

(٢) الإدمصاص النوعي:

يشمل الإدمصاص النوعي التبادل للكاتيونات الثقيلة وأغلب الأنيونات مع مجاميع سطحية لتكون روابط تساهمية جزئياً مع أيونات الشبكة البلورية (٢٣)، مما يؤدي إلى إدمصاص أيونات أكبر بكثير مما يتوقع من السعة التبادلية الكاتيونية للتربة. على سبيل المثال، (٢٤) أوضح أن سعة الإدمصاص لأكاسيد الحديد والألمونيوم الأمورفية للزنك كانت على التوالي ٧ و ٢٦ أكبر من السعة التبادلية الكاتيونية لكل منهما عند $\text{pH}=7.6$. الإدمصاص النوعي يعتمد كثيراً على الرقم الهيدروجيني ويكون مرتبطاً بتأدرت أيونات العناصر الثقيلة (٢٤). أغلب العناصر الثقيلة قادرة على تكوين معقدات هيدروكسيدات ذات قدرة على أن تُدمص على نطاق أوسع، لذا فإن ثابت الإنحلال لتفاعل كالتالي: $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH}^+ + \text{H}^+$ يحدد سلوك الإدمصاص لعناصر مختلفة. يزداد الإدمصاص النوعي مع انخفاض قيم ثابت الإنحلال، ولكن في حالة النحاس والرصاص حيث تكون القيمة ذاتها لثابت الإنحلال، يؤدي الحجم الأيوني الأكبر للرصاص إلى أن يُدمص بصورة أقوى. أعطى (٢٤) تصوراً لترتيب إدمصاص العناصر الثقيلة كما يلي:

$\text{Cd}(\text{pK}=10.1) < \text{Ni}(\text{pK}=9.9) < \text{Co}(\text{pK}=9.7) < \text{Zn}(\text{pK}=9.0) < \text{Pb}(\text{pK}=7.7) < \text{Hg}(\text{pK}=3.4)$
يُعتقد أن الأكاسيد المتأدرة للألمونيوم والحديد والمنجنيز هي المكونات الرئيسية في التربة التي يحدث عليها إدمصاص نوعي.

بالإضافة إلى الإدمصاص على أسطح المعادن، يمكن للعناصر الثقيلة أن يحدث لها انتشار داخل بلورة المعدن مثل الجيوثيت (Goethite) وأكاسيد المنجنيز (Mn oxides) وإليت (Illites) وسميكتيت (Smectites) وغيرها (٢٤). يزداد معدل الانتشار نسبياً للعنصر الثقيل داخل بلورة المعدن مع الـ pH حتى تصل إلى حد حيث $\text{M}^{2+} = \text{MOH}^+$ على سطح المعدن. بعد ذلك الرقم الهيدروجيني يصبح $\text{M}^{2+} > \text{MOH}^+$ وينخفض معدل الانتشار. مثال ذلك، الحد الأعلى لمعدل انتشار الـ Co, Ni and Zn يقل بحيث $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd}$ ويكون مرتبطاً بالقطر الأيوني ($\text{Ni}=0.69\text{\AA}$; $\text{Zn}=0.74\text{\AA}$; $\text{Cd}=0.97\text{\AA}$). لذا فإن إدمصاص الجيوثيت للعناصر الثقيلة يتبع ثلاث خطوات، الأولى هي الإدمصاص السطحي، ثم الانتشار داخل المعدن، والثالثة إدمصاص وتثبيت على مواقع داخل بلورات المعدن (٢٤).

٣) الترسيب المصاحب Coprecipitation:

يُعرف الترسيب المصاحب كترسيب متزامن لعناصر كيميائية مع عناصر أخرى بواسطة أي ميكانيكية وأي معدل (تعريف Sposito). ويشمل ثلاثة أنواع هي الإدمصاص وتكوين المحلول الصلب و Inclusion.

Inclusion: مثاله، تكون كبريتيد النحاس CuS كطور صلب صغير منعزل في السليكات الأولية (جدول ١-٤ من كتاب Sposito)، هنا لا يوجد توافق بين البناء الذري للعنصر الثقيل والعناصر المكونة للمعدن المضيف (Host mineral)، لذا يكون وجودهما معاً مرفولوجياً فقط.

الترسيب المصاحب الذي يحدث عندما يوجد توافق محدود في البناء بين العنصر الثقيل والعنصر الأساسي للمعدن المضيف، يُنتج خليط متجانس من كلا العنصرين عند سطح المعدن حيث تماس المعدن مع محلول التربة، وتسمى تلك العملية الإدمصاص Adsorption. ومثال ذلك أنيونات الفوسفات والموليميدات والبورات داخل الأكاسيد والحديد والنيكل داخل المادة العضوية.

Solid-solution formation: يحدث عندما يكون التوافق كبيراً بين العنصر الثقيل والعنصر الرئيسي للمعدن المضيف، وتكون فرصة الانتشار عالية، هنا يحدث إحلال للعنصر الأساسي بالعنصر الثقيل، ويكون الترسيب المصاحب متجانس. يشجع حدوث ذلك حجم وتكافؤ العنصر الثقيل مقارنة بالعنصر الرئيسي. مثاله، عندما يحدث ترسيب لمعادن السليكات الثانوية وإحلال لعناصر Ni, Cu and Zn محل الألمونيوم، أو عندما يحل الكادميوم محل الكالسيوم في بناء بلورة الكالسييت عند ترسيبه. ويسمى ذلك بالإحلال المتماثل ويحدث أيضاً في السليكات الأولية.

بالإضافة إلى الترسيب المصاحب، إحلال الكالسيوم بالكادميوم يمكن أن يحدث على سطح الكالسييت أيضاً، وعندما يتشبع سطح الكالسييت، يترسب المتبقي من الكادميوم في محلول التربة على شكل كربونات كادميوم $CdCO_3$.

معقدات عضوية Organic complexation:

Ligand: مركب عضوي يستطيع الارتباط بعنصر عبر أكثر من رابطة، ويسمى الجزيء العضوي مع العنصر مركب مخلبي (Chelate).

بالإضافة للتبادل الكاتيوني، تدمص الأحماض العضوية Humic acids العناصر الثقيلة لتكون معقدات. المركبات العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض يمكن أن تكون معقدات ذائبة، مما يمنع العناصر الثقيلة من أن تُدمص أو تترسب. ويتبع ثبات تلك المعقدات مع العناصر الثقيلة الترتيب التالي: $Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn$. وتعتبر مجاميع الكاربوكسيل Carboxyl العامل الرئيس في أحماض Fulvic and Humic للارتباط بالعناصر الثقيلة، حيث اتضح أن الحد الأعلى لإدمصاص أي عنصر يقارب عدد مجاميع الكاربوكسيل.

٤) الإدمصااص الاختياري للعناصر الثقيلة:

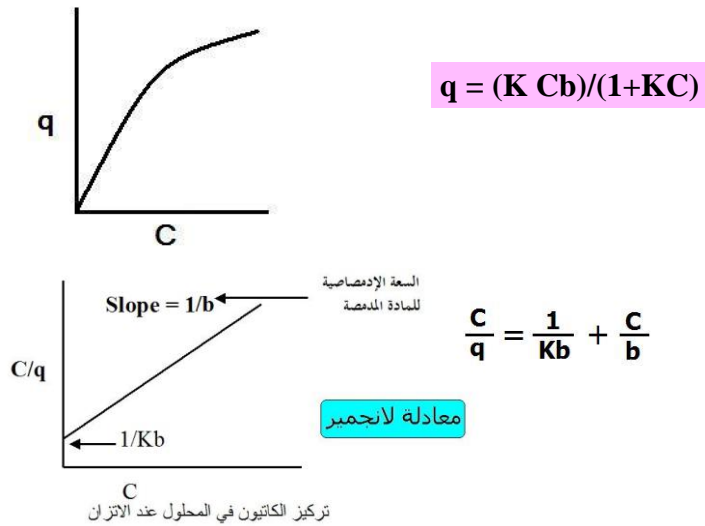
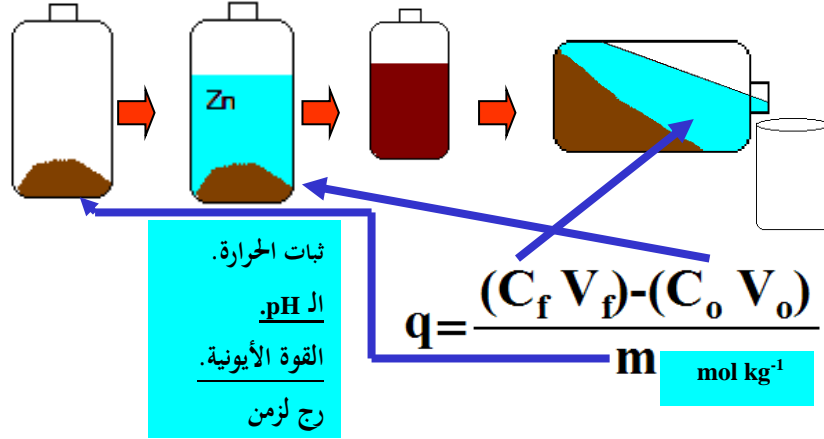
يختلف ترتيب العناصر المدمصة لكل معدن. ويعتمد ذلك على قاعدة HSAB (the Lewis hard-soft acid-base)، حيث تفضل أحماض Lewis القوية التفاعل أو تكوين معقدات مع قواعد Lewis القوية، بينما تفضل الأحماض الضعيفة التفاعل مع القواعد الضعيفة. وتعني القوية أنها ذات شحنات سالبة عالية وقطر أيوني صغير وقطبي ضعيف، بينما الضعيفة عكس ذلك. لذا تشمل أحماض Lewis القوية: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} . وتشمل القواعد القوية Cu^+ , Ag^+ , As^+ , Cd^{2+} , TI^+ , Pb^{2+} , Pt^{2+} . وتوجد عناصر ثقيلة التي لا يمكن أن تصنف في أيٍّ منهما وهي: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} and Pb^{3+} . تكوين المخلبيات قد يعقد قاعدة HSAB، فمثلاً يتفاعل الكلوريد Cl^- مع Cd ليقبل كمية الكاديوم المدمص. يعتبر الماء قاعدة قوية جداً، بينما تتفاعل معادن الطين كقواعد ضعيفة وتتفاعل أكاسيد الحديد كقواعد قوية، لذلك تفضل معادن الطين التفاعل مع الكاديوم (يسلك كحمض ضعيف) عن الزنك أو النيكل واللدان يعتبران أحماض قوية نسبياً مقارنة بالكاديوم، لذا يكون تفاعلهما المفضل مع أكاسيد الحديد التي تعتبر قواعد أقوى. كما تعتبر مواقع مجموعة Siloxane functional على معدن المونتموريللونيت (Montmorillonite) أقوى من مجموعة الهيدروكسيل Hydroxy functional على حواف معدن الكاولينيت (Kaolinite) والتي تميل لإدمصااص الكاديوم (ذي السلوك الحمضي الضعيف).

٥) الوصف الكمي للإدمصااص Quantitative description of adsorption:

أشهر معادلتين يمكن بهما وصف إدمصااص الأيونات (ومنها العناصر الثقيلة)، هما معادلتا Langmuir and Freundlich.

معادلة لانجمير Langmuir:

إجراء عمليات الإدمصاص



معادلة لانجمير :Langmuir

$$q = \frac{K Cb}{1+KC}$$

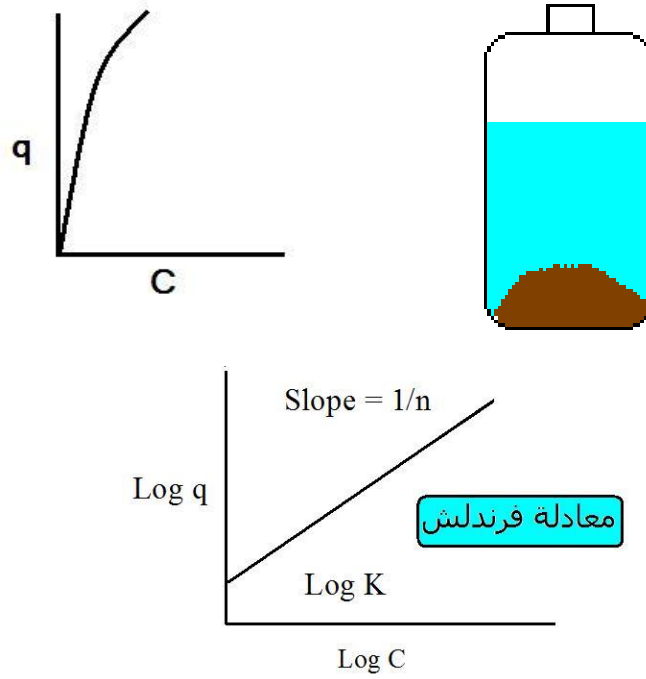
q : كمية الكاتيون المدمصة في وزن معين من التربة (mol/kg).

C : تركيز المحلول عند الاتزان (mol/L).

K : ثابت له علاقة بقوة الارتباط.

b : الكمية العظمى من المادة المدمصة التي يمكن إدمصاصها.

$$(C/q) = (1/Kb) + (C/b)$$



معادلة فرنديلش :Freundlich Equation

$$q = K_a C^{1/n}$$

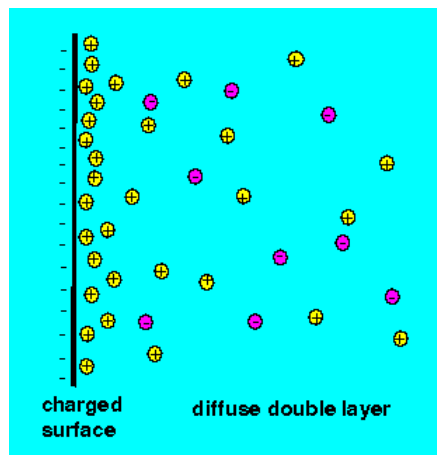
q : كمية الكاتيون المدمصة في وزن معين من التربة (mol/kg).

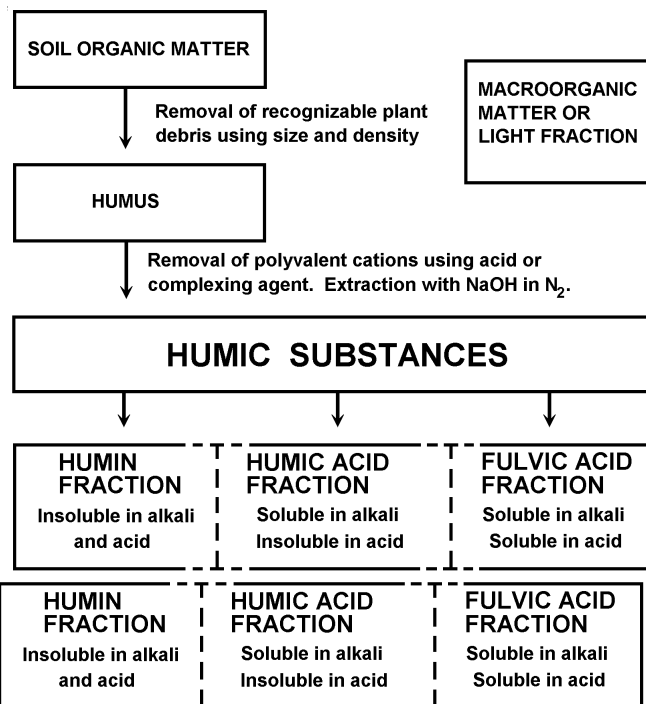
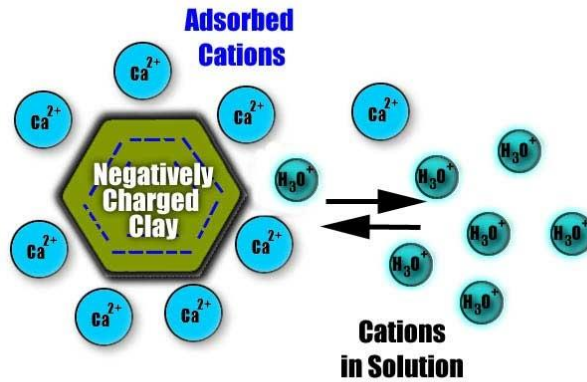
C : تركيز المحلول عند الإتزان (mol/L).

K_a : معامل التوزيع.

n : عامل التصحيح.

$$\text{Log } q = \text{log } K_a + (1/n) \text{ log } C$$





Molecular weight decreasing				
10 ⁶ ?	100,000	10,000		1000
Cation exchange capacity (c mol kg ⁻¹) and acidity increasing				
100?	300	500		1000
Carbon content (g kg ⁻¹) decreasing				
550	620	560	520	430
Oxygen content (g kg ⁻¹) increasing				
340	290	360	440	510
Nitrogen content (g kg ⁻¹) decreasing				
46	55	41		7
Hydrogen content (g kg ⁻¹) variable				
55	29	67	33	50