Advance Soil Chemistry/Master
كيمياء تربة متقدم /ماجستير

Origin of surface charge in soil مصدر شحنة السطح للتربة

Lecture 1 المحاضرة الأولى

أ.د.هيفاء جاسم حسين Prof.Dr.Hayfaa J.Hussein

قسم علوم التربة والموارد المائية/كلية الزراعة

جامعة البصرة

Department of Soil Science and Water Resources

College of Agriculture

University of Basrah

الأهداف Objectives

١. التعرف على مصدر الشحنات على سطوح الترب
٢. التفاعلات التي تحصل على السطوح وعلاقتها مع محلول التربة
٣. قابلية الترب على مسك العناصر المغذية وتحررها
٤. قابلية الترب على مسك الماء
٥. تفاعل التربة مع المواد العضوية بمختلف أنواعها
٦. أخرى

Origin of surface charge in soil مصدر شحنة السطح للتربة

١. الاحلال المتماثل Isomorphic substitution

٢. تأين المجاميع الهيدروكسيلية Ionic Dissolution

٣. التأين Ionization

مصدر الشحنة السالبة

. هنالك صفتين مهمة يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار في تفاعلات الترب

١))المساحة السطحية Surface area

٢)) شحنة السطح Surface charge

ان المساحة السطحية ترتبط بصورة مباشرة بحجوم دقائق التربة وان معظم المساحة السطحية الكلية للترب المعدنية تعزى الى حجوم دقائق الطين

اما شحنة السطح فأنها تنتج من التفاعلات التالية:-

الاحلال المتماثل A)):Isomorphic Substitution

أن مصدر الشحنة السالبة لمعادن الطين هو **الاحلال المتماثل** ويقصد به

((استبدال ايون موجب في الشبكة البلورية للمعدن بأيون اخر مقارب له في الحجم ولكن يختلف عنه في التكافؤ او الشحنة)).

وتحدث هذه العملية عادة في مرحلة تبلور المعدن ولكن لا يحصل اي تشوه في التركيب المعدني . مثلا يحصل استبدال ايونات المغنسيوم والالمنيوم محل ايونات السليكون في طبقة التتراهيدرا مما يتسبب في فائض الشحنة السالبة.

لابد من الاشارة الى ان عملية الاحلال المتماثل بين الايونات في التركيب البلوري للمعادن يعتمد على نصف قطر الايون ونصف قطره المتأدرت مما يؤثر على طبيعة التركيب البلوري للمعادن وتمدده.

ان السبب الرئيسي للإحلال المتماثل هو ان الذرات في التركيب البلوري للمعادن تعمل على الدخول بين سطوح الذرات مما تضعف من قوة الاصرة بين الذرات وبالتالي يصبح التركيب الداخلي لمعادن الطين غير متوازن في الشحنة ويحصل الاحلال المتماثل .

أن الشحنة السالبة الناتجة من الاحلال المتماثل تكون عادة موزعة بشكل متجانس على سطوح الطين المعدنية لا تعتمد الشحنة على قيمة درجة تفاعل التربة لذا يطلق عليها **pH-Independent charge الشحنة غير المعتمدة على قيمة pH**

Or Permanent Charge or Constant Charge او الشحنة الدائمة

- ان هذا النوع من الشحنات يحصل في معادن(2:1:1),(2:1)
- ولكن بكميات قليلة في معادن (١:١) وغالبا ما تحصل في مرحلة التبلور لطبقات Crystallizationالمعادن السليكاتية .
- لقد وضع Sposito(1989)صيغة Formulaلحساب الشحنة الدائمة للتراكيب المعدنية وكالاتي :-

- $O'p = - (X/Mr)$
- Where O'p= Permanent Structure charge
- X= Layer charge/ unit formula
- Mr= relative molecular mass

Example 1: Calculate the permanent charge foe smectite or montmorillonite of $Si_8(Al_{3.33}Mg_{0.67})O_{20}(OH)_4.nH_2O$. And a layer charge unit formula of 0.5 eq (table 1).

Solution:

- Mr= (8x28.1)+(3.33x27)+(0.67 x 24.3)+(20 x16) +(4x16)+(4x1)
- = 719 gm
- **O'p = - (X/Mr)**
- **= - (0.5/719)**

  = - 0.0006954eq/gm= -69.5meq/gm

  = -69.5 cmol/kgm = -0.695mol/kg

Table 1: Major phyllosilicate minerals in soils

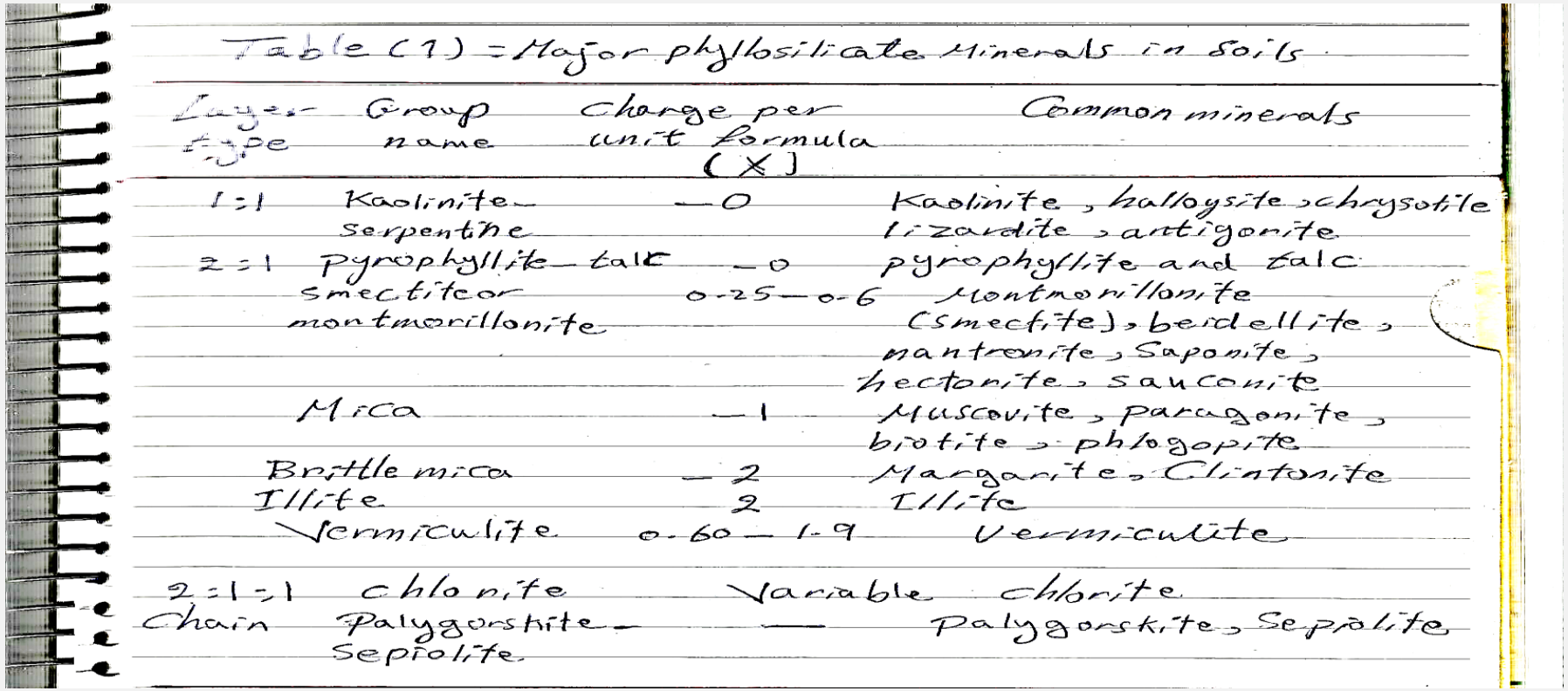


Table (1) = Major phyllosilicate Minerals in Soils

Layer type	Group name	Charge per unit formula (X)	Common minerals
1:1	Kaolinite-serpentine	—0	Kaolinite, halloysite, chrysotile lizardite, antigonite
2:1	Pyrophyllite-talc	—0	pyrophyllite and talc
	smectite or montmorillonite	0.25—0.6	Montmorillonite (smectite), beidellite, nantronite, Saponite, hectonite, sauconite
	Mica	—1	Muscovite, paragonite, biotite, phlogopite
	Brittle mica	—2	Margarite, Clintonite
	Illite	2	Illite
	Vermiculite	0.60—1.9	Vermiculite
2:1:1 Chain	chlorite	Variable	chlorite
	Palygorskite-Sepiolite	—	Palygorskite, Sepiolite

Ionic Dissolution((B)) تأين المجاميع الهيدروكسيلية

ان المصدر الثاني للشحنة السالبة على سطوح معادن الطين هو الشحنة غير المشبعة الموجودة على سطوح دقائق الطين unsatisfied valance
Broken bonds او ما يطلق عليها بالأواصر المكسرة
حيث ان اي ايون موجود في داخل الشبكة البلورية متوازن كهربائيا ومشبع من جميع الجهات بينما الايونات الموجودة في الحواف تكون غير مشبعة وغير متوازنة كهربائيا .
فأن ايونات الهيدروجين الموجود ضمن مجموعة الهيدروكسيل pH عند قيم المرتفع
سوف تتأين تاركة سطح الطين حاملا شحنة سالبة هذا النوع من الشحنات OH- يطلق عليها
pH-dependent charge الشحنة المعتمدة على قيمة ال pH

وعبر عن الشحنة المتغيرة Variable charge (δH) بالصيغة التالية :-

$$\delta_H = m_H - m_{OH}$$

Where m_H = mole/l of H^+ ions complexed by surface groups

m_{OH} = mole/l of OH^- ions complexed by surface functional groups

أن مجموع الشحنات الدائمة δp والشحنات المتغيرة δ_H يطلق عليها بالشحنة السطحية الفعلية (الحقيقية) δi **(Intrinsic Surface Charge)**

$$\delta i = \delta p + \delta_H$$

فاذا كان $\delta_H > \delta p$

فأن السطح يصبح ذات شحنة متغيرة ويطلق على التربة riable charged soil(Sposito,1989)

بينما اذا كانت

$$\delta_H < \delta p$$

فان التربة تصبح ذات شحنة دائمة ويطلق عليها Permanent charged soil

أن المجاميع الهيدروكسيلية ليس فقط تتأين وتفقد ايون H^+ من مجموعة الهيدروكسيل OH^- ، بل ربما تكتسب ايون الهيدروجين +H وفي هذه الحالة يطلق عليها Protonation of exposed OH groups . هذه الحالة مهمة في الترب الحامضية والمعتدلة وتصبح التربة ذات شحنة موجبة Positive .

ويمكن تلخيص تفاعلات التأين Dissociation واكتساب البروتون Protonation بما يلي:-

Alkaline medium : - Al-OH + OH^- $\longleftrightarrow$ -Al-O^- + H_2O

Acid medium : - Al-OH + H^+ $\longleftrightarrow$ -Al-OH_2^+

يتضح مما ذكر سابقا بأن ايونات H+ و-OH هي السبب في شحنة السطح بالإضافة الى جهد السطح الكهربائي Electric surface potential . ان هين الايونيين يطلق عليهما

Potential determining ions

Ionization((C)) التأين

- يعزى هذا النوع من الشحنات الى المادة العضوية ، حيث تحتوي المادة العضوية
- على مجاميع فعالة يطلق عليها Functional groups
الفينولية OH, الكربوكسيلية COOH
حيث تتأين هذه المجاميع الى التحلل عند ال pH المرتفع مسببة شحنة سالبة

R-COOH R-COO- + H+ (pH =4-7)

Carboxylic group

R-OH R-O- + H+ (pH>7)

Phenolic group

pH -dependent charge

هذا النوع من الشحنة متغيرة و معتمدة على درجة التفاعل

Ionization(C) التأين

- كما يمكن للمادة العضوية ان تسبب في شحنة موجبة من خلال المجاميع الامينية
- $R\text{-}NH_2 + H_2O \longleftrightarrow R\text{-}NH_3^+ + OH$

ولكن بصورة عامة فان المجاميع الكريوكسيلية تتأين عند pH =3

اذن في اغلب الترب الحامضية والقلوية تكتسب المادة العضوية شحنة سالبة .

اذن بصوره عامة ان الشحنة الموجودة على سطح التربة هو محصلة الشحنة الدائمة والمتغيرة اعتمادا على طبيعة الترب وتكوينها .

pH independent charge (permanent)

Isomorphic substitution: substitution of one element for another in ionic crystals without changing the structure of the crystal

a. Substitution of Al^{+++} for Si^{++++} in tetrahedral

b. Mg^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++} for Al^{+++} in octahedral

Leaves a net negative charge (permanent)

pH dependent charge: positive charge developed at low pH and excess negative charge formed at high pH

Gain or loss of H+ from functional groups on the surface of soil solids.

a. Hydroxy (-OH)

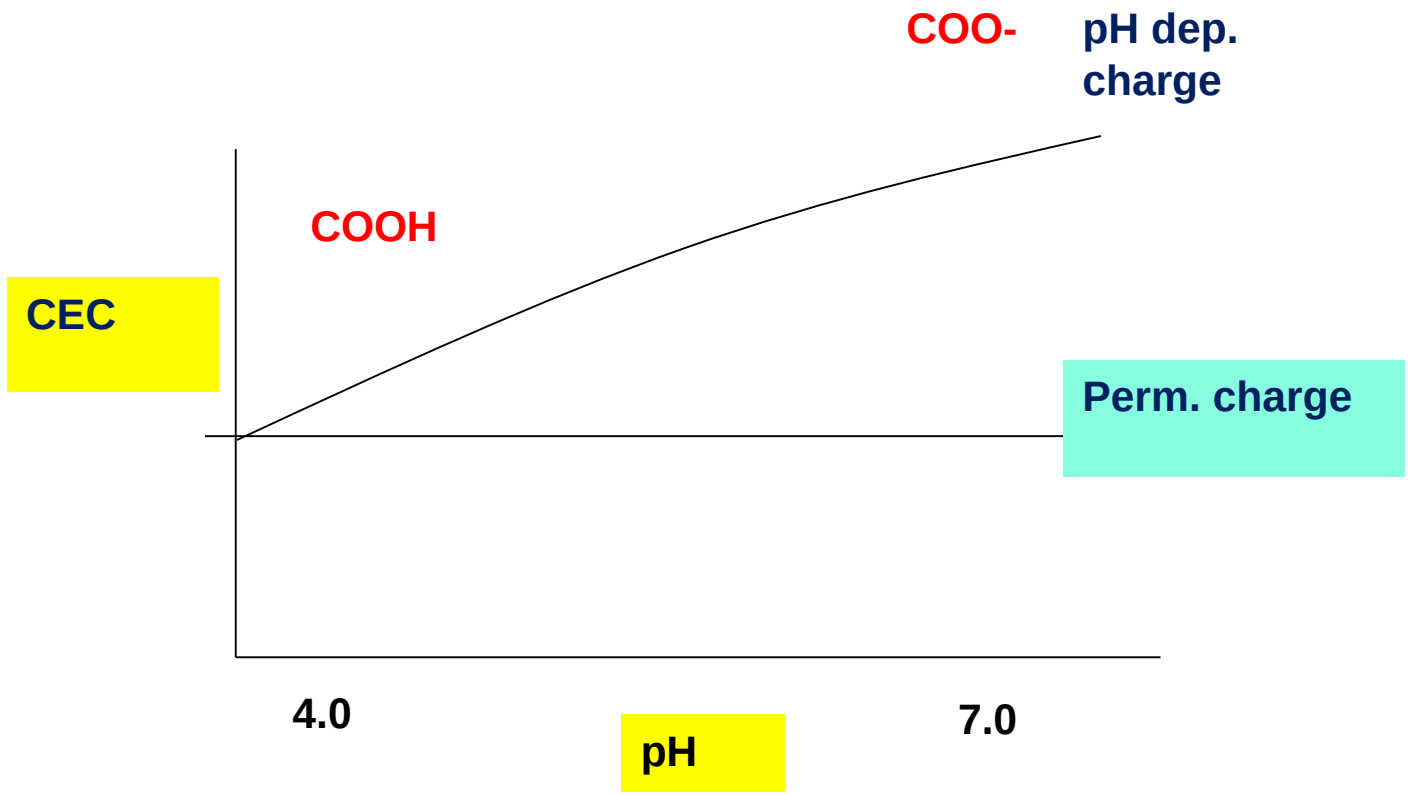
b. Carboxyl (-COOH)

c. Phenolic ($-C_6H_4OH$)

Hydroxy (-OH)

Carboxyl (-COOH)

Phenolic (-C_6H_4OH) higher pH



Creation of Clay Colloid Charge

Types of charge

- Permanent

  (due to isomorphous substitution)

- pH-dependent

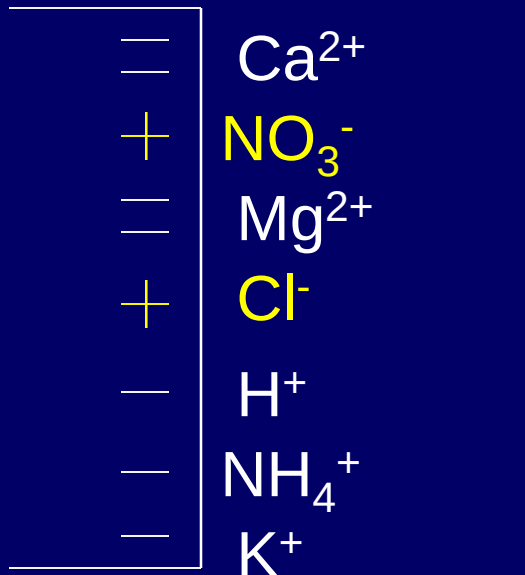
  (variable, due to edges)

Ion exchange

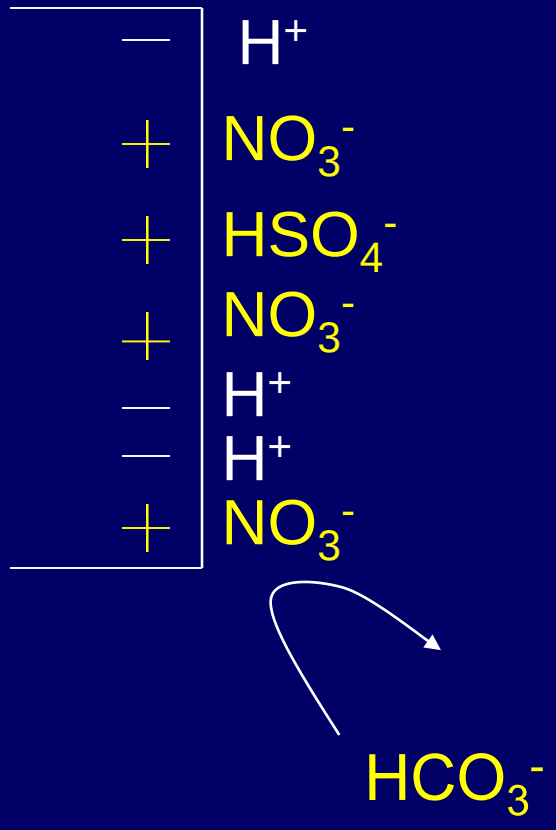
- The substitution of one ion for another on the surface or in the interstitial spaces of a crystal
  - Cation exchange (e.g., Ca^{2+} for K^{+})
  - Anion exchange (e.g., $H_2PO_4^{-}$ for NO_3^{-})

Ion exchange vs. CEC

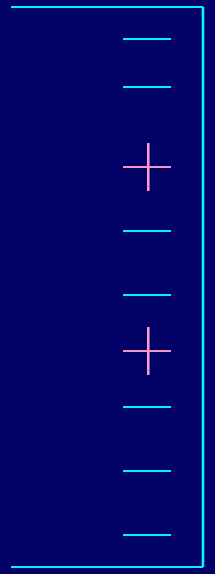
Sandy loam



VERY acidic soil



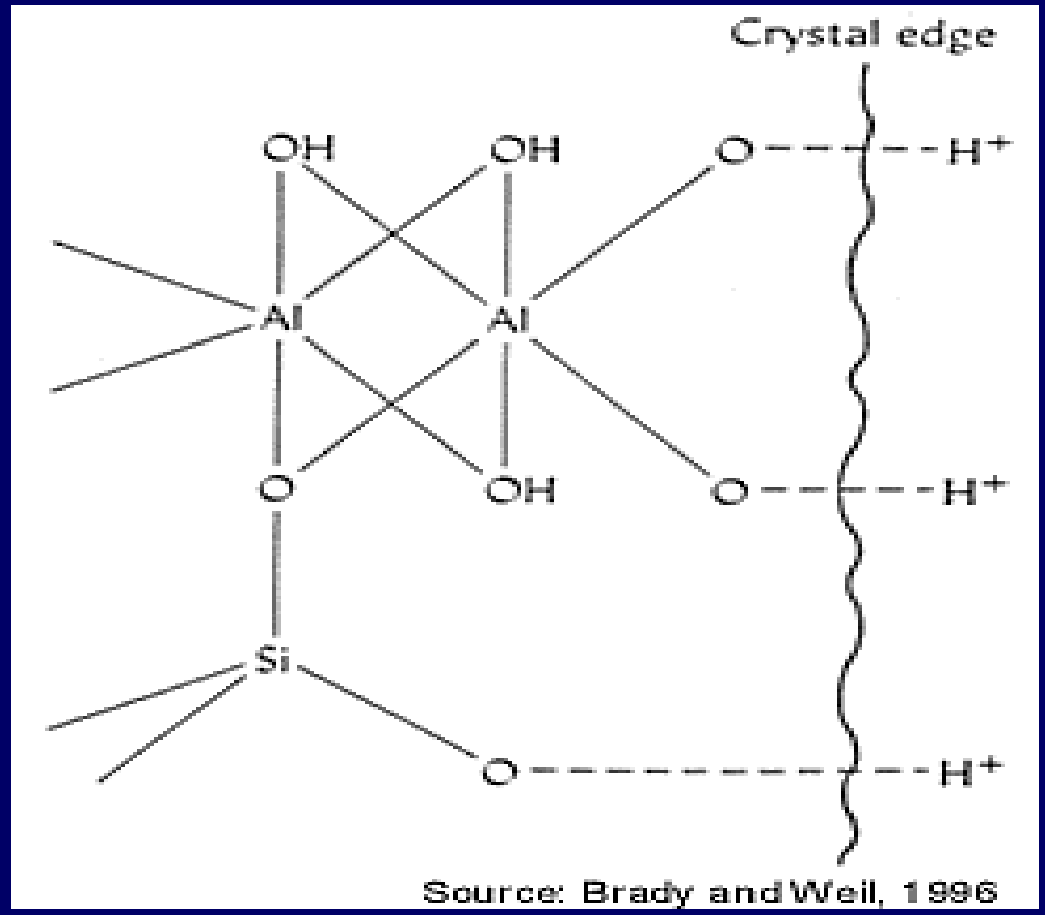
How many charges are there to fill???



CEC = 7;
AEC = 2

Source of charge on 1:1 clays

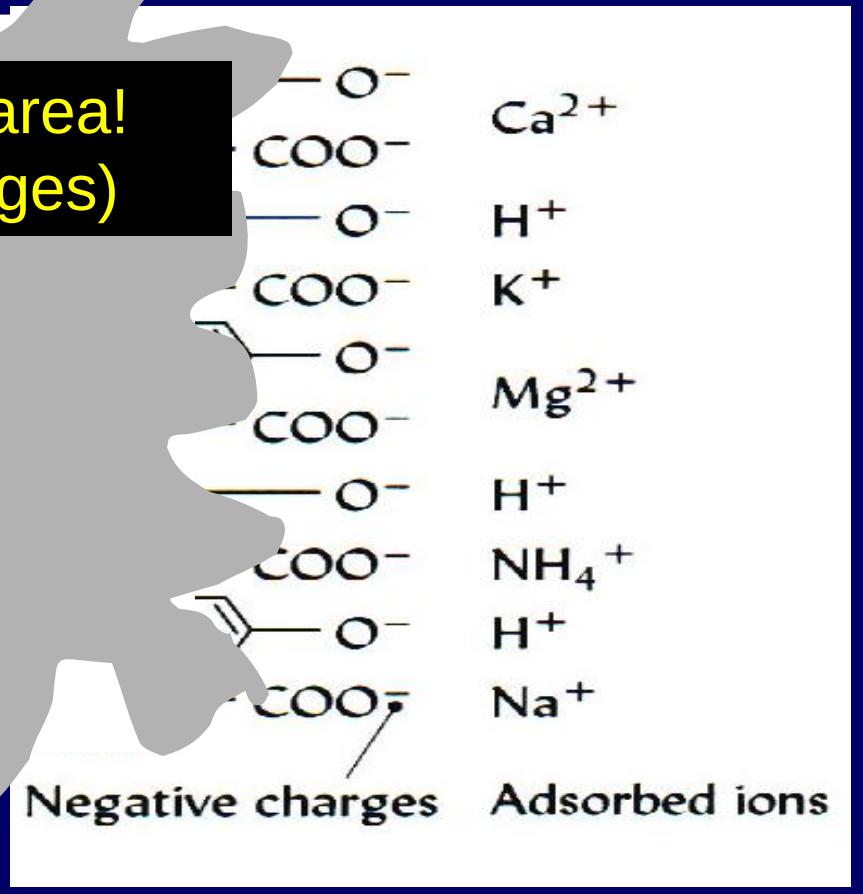
Broken edge of a kaolinite crystal showing oxygen atoms as the source of NEGATIVE charge



Negative charges on humus

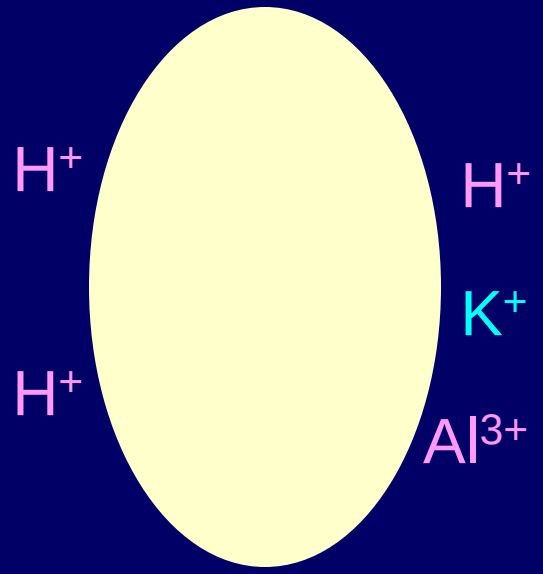
ENORMOUS external surface area!
(but no internal surface – all edges)

Central unit of a
humus colloid
(mostly C and H)



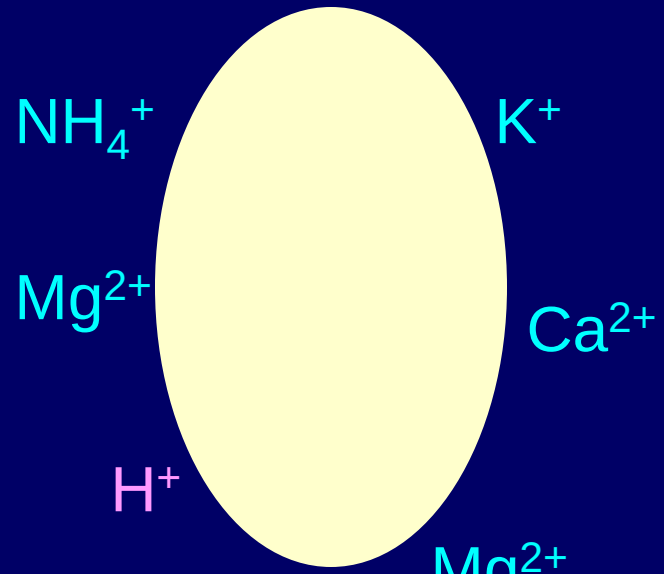
Adsorbed cations: area

Humid region soil



Low pH (acidic)

Arid region soil



High pH (basic)

الخلاصة RECAP

١. سطوح الترب تحمل شحنات سالبة وموجبة بفعل الاحلال المتماثل وتأين المجاميع الهيدروكسيلية وتأين ايونات الهيدروجين

٢ .هنالك شحنات تعتمد على قيمة درجة تفاعل التربة والأخرى لا تعتمد على درجة تفاعل التربة وتؤثر على طبيعة الايونات الممتزة على السطح

٣. نوع الشحنات الموجودة على سطوح معادن التربة المعدنية تختلف عن المادة العضوية

Do u have any questions