تأثير القوة الايونية والتراكيب الملحية في سلوكية امتزاز وطاقة الربط للخارصين في بعض الترب الكلسية

اسود حمود اسود[1] شفيق جلاب سالم القيسي[2]

[1] جامعة ديالى – كلية الزراعة
[2] جامعة بغداد – كلية الزراعة
البحث مستل من اطروحة الباحث الاول

الخلاصة

أجريت تجربة مختبرية باستعمال ثلاثة أنواع من الترب لتقييم تأثير كل من التركيب الملحي والقوة الأيونية لمحلول التوازن وصور الخارصين المضاف للامتزاز الايزوثيرمي. تم تعديل التركيب الأيوني للترب المدروسة بغسلها بمياه بزل معامله بثلاث تراكيب ملحية مختلفة وهي $CaCl_2$ و $MgCl_2$ و NaCl الى مستويين من الملوحة اولاً 8 ديسي سيمنز م$^{-1}$ ثم عدل الاخير بالماء المقطر الى 4 ديسي سيمنز م$^{-1}$. عملية غسل الترب استمرت لحين الوصول الى حالة التوازن بين المحاليل المستخدمة وراشح الغسل. جففت الترب بعدها وطحنت ونخلت بمنخل قطر فتحاته 2 ملم وقد استخدمت هذه الترب بالتجربة ، أضيف 25 مل من التراكيب الملحية تحتوي على التركيز (10 و20 و30 و40 و50) ملغم Zn لتر$^{-1}$ مضافة بصيغة $ZnSO_4.7H_2O$ الى 5 غم من التربة وبعد عملية الرج لمدة 24 ساعة تم تقدير كمية الخارصين في الراشح ومن ثم تم احتساب قيم الامتزاز الأعظم Xm وطاقة الربط k. أظهرت النتائج حصول ارتفاع في قيم Xm من 281 الى 293 مايكرو غرام$^{-1}$ Zn وانخفاض في قيمة k من 0.040 الى 0.017 مل مايكروغرام$^{-1}$ Zn وذلك مع ارتفاع الـ EC من 4 الى 8 دسي سيمنز م$^{-1}$. وقد انخفضت قيم Xm وk بالترتيب التالي $NaCl < MgCl_2 < CaCl_2$ لقيم Xm و $NaCl > MgCl_2 > CaCl_2$ لقيم k. كما اوضحت النتائج ان قيم Xm كانت تزداد بالترتيب الاتي: تربة بغداد > دهوك > الصحراء الغربية حيث سجلت القيم الاتية وعلى التوالي 297 و285 و281 مايكروغرام$^{-1}$ تربة وفقاً لمعادلة Langmuir وهذه تتوافق مع محتوى الترب من معادن الكربونات.

الكلمات المفتاحية : القوة الايونية ،الامتزاز الاعظم ، طاقة الربط

Effect of ionic strength and salt composition on the behaves of adsorption and binding energy of zinc from some calcareous soils.

Aswad H. Aswad[1] Shafeeq G.S .Al –Kaysi[2]

[1] University of Diyala - College of Agriculture
[2] University of Baghdad - College of Agriculture

Abstract

The laboratory experiment was conducted using three types of soils to assess the impact of each of the salt composition, ionic strength of equilibrium solution and added zinc forms in each of the soluble, available and adsorption isotherms of zinc in soil. The ion composition of the soils was modified using drainage water treated with three different salts, namely; $CaCl_2$, $MgCl_2$ and NaCl, the final salinity levels of these prepared solutions adjusted with distilled water to 4 , 8 dS m^{-1} level of salinity. Drained soils air dried and crashed to pass from 2 mm sieve which was used in the following experiments. 25 ml of prepared saline waters containing different concentrations of Zn^{2+}(10, 20, 30, 40, and 50) *mg* Zn L $^{-1}$ added as $ZnSO_4.7H_2O$ to 5 grams of soil and after the shaking process and left for 24 hours both maximum adsorption capacity (Xm) and bonding energy (k) were calculated according to Langmuir adsorption isotherm. Obtained data indicated as average that Xm values rised from 281 to 293 mg kg $^{-1}$ and k values decrease from 0.040 to 0.017 *mg* L^{-1} respectively with EC increase from 4 to 8 dS m^{-1}. Xm and k values for the different salts indicate an decrease in following order $CaCl_2$> $MgCl_2$> NaCl treatment for Xm and NaCl> $MgCl_2$> $CaCl_2$ treatment for k values. Results have shown Xm values increase in following order Baghdad > Dohuck> Western desert 297 ,285 and 281 *mg*.soil this is values was intrusive proportional to soil content of carbonate minerals.

Key word : Ionic strength, Maximum, Binding energy .

المقدمة

تقدر نسبة الترب التي تعاني من نقص الزنك بحوالي 10 – 30 % من إجمالي ترب العالم (Suzuki وآخرون ،2006). يتراوح المحتوى الكلي للزنك في الترب ما بين (10 – 300) ملغمZn^{+2} كغم$^{-1}$ تربة، وبمتوسط عام 80 ملغم كغم$^{-1}$ (Lindsay،1979) وان مديات الزنك الذائبة وذات التأثير المباشر في تغذية النبات منخفضة و تتراوح بين (0.002 و 0.2) ملغم Zn^{+2} لتر$^{-1}$ (Katyl وآخرون، 1983)، لذلك فان الزنك الذائب في الماء من أي مصدر سمادي للخارصين مضاف الى التربة ذات أهمية كبيرة في تغذية النبات (Khoshgoftarmanesh وآخرون، 2009). وتقل جاهزية الزنك نتيجة تأثير عوامل التربة الرئيسة التي من أهمها كل من الـ pH والمحتوى العالي من معادن الكاربونات والتراكيز العالية للصوديوم والكالسيوم والمغنسيوم و محتوى الفسفور في محلول التربة (AL-Kaysi، 1999وChatterjec وMandal،1985). عملية الامتزاز من وجهة نظر Langmuir (Langmuir،1918) هو حصول امتزاز فيزيائي وحسب وجهة نظره أن التغير في مقدار الطاقة الحرة للامتزاز ستكون صفر ($\Delta G=0$) وذلك لافتراض انه لا يوجد تداخل بين المادة الممتزة والمادة ألمازة، في حين أكدت دراسة أخرى (Gier وJohns،2000) استبعاد ذلك في نظام التربة وغالباً ما يكون الامتزاز هو خليط من أمتزاز فيزيائي وكيميائي قد يكون نوعي (متخصص) أو غير نوعي كما أن كماً كبيراً من الايونات التي تختفي من وسط التوازن تتعرض لتفاعلات الترسيب ولاسيما عند التراكيز العالية من الإضافة وأكد أيضا أن مثل هذا السلوك يمكن أن يمثل بشكل جيد على وفق معادلة لانكماير المبسطة للامتزاز الايسوثيرمي. مكونات التربة المهمة في الامتزاز هي معادن الكاربونات و معادن الطين و اكاسيد الايونات المعدنية المائية والمادة العضوية في التربة . إن حركة الايونات في نظام التربة هي عملية معقدة تتأثر بالخواص الكيميائية والفيزيائية لكل من الجزء الصلب والسائل وما يحتويه من ايونات أخرى (Miretzky آخرون،2006)، وبذلك يمكن أن يتأثر احتجاز العناصر retention الى حد كبير بتركيز الايونات الموجودة في تركيب محلول التربة والقوة الايونية لذلك لابد من مراعاة هذه الظروف عند دراسة عمليات امتزاز الايونات من معادن التربة ، كما أن عملية الامتزاز تتأثر بكل من القطر الايوني وكثافة الشحنة (Pate وآخرون،1989)، ونتيجة لذلك فان تغير القوة الأيونية والتركيب الملحي للمحلول سوف تؤثر في امتزاز العناصر. نتيجة لتلك التأثيرات فان استخدام Q/I في وصف عملية امتزاز الزنك يكون محدودا وقد يكون غير دقيق لذلك استخدم الباحثون معادلات رياضية مبنية على أسس الديناميكية الكيميائية أو الأسس التجريبية لوصف امتزاز ايون االخارصين (الراوي،1998). من بين المعادلات المستخدمة في تقيم سعة التربة على أمتزاز الخارصين هي مايلي:

معادلة لانكماير **Langmuir equation**

استخدمت هذه المعادلة لأول مرة في امتزاز الزنك في نظام التربة من قبل Udo وآخرون(Temman) واستخدمت بعد ذلك من قبل عدد من الباحثين منهم (الراوي،1998) و(جار الله، 2000) يمكن التعبير عن تلك المعادلة رياضيا كالتالي:

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{1}{b}C$$

X/m = مقدار امتزاز Zn^{2+} (ميكروغرام Zn غم$^{-1}$ تربة)
c = تركيز Zn^{2+} عند الاتزان الديناميكي (ميكروغرام Zn لتر$^{-1}$)
k = ثابت له علاقة بقوة الربط (مل ميكروغرام Zn)
b = ثابت له علاقة بالامتزاز الأعظم.

المواد وطرائق العمل :نفذت تجربة دراسة امتزاز وطاقة الربط للخارصين باختيار ثلاثة مواقع مختلفة من ترب العراق متباينة في كل من التركيب المعدني، والمحتوى الكلي من معادن الكاربونات، ومفصولات التربة. تضمنت هذه المواقع كل من بغداد – كلية الزراعة و الانبار – الصحراء الغربية و دهوك – سرسنك. جلب ماء بزل ذات ايصالية كهربائية له 6 دسي سيمنز م$^{-1}$ ورفعت الايصالية الكهربائية الى 8 دسي سيمنز م$^{-1}$ من خلال إضافة أملاح $CaCl_2$ و $MgCl_2$ وNaCl مع التحريك المستمر لحين وصول الايصالية الكهربائية الى القيمة 8 دسي سيمنز م$^{-1}$ ثم خفضت الايصالية الكهربائية له الى مستوى 4 دسي سيمنز م$^{-1}$ باستخدام الماء المقطر قدرت الايصالية الكهربائية باستخدام جهاز Conductivity Bridge حسب الطريقة الواردة في (Page وآخرين،1982) وتم حساب القوة الايونية حسب المعادلة I=Ec *0.013 (Griffin وJurinak ،1973). هذه المعاملة كانت من أجل الحصول على مياه متباينة في إيصاليتها الكهربائية (4 و 8 دسي سيمنز م$^{-1}$) وكذلك في محتواها من أيونات الصوديوم والكالسيوم والمغنسيوم مع ثباتية قيم الايصالية الكهربائية عند المستوى 4 و8 دسي سيمنز م$^{-1}$ لكل معاملة ملحية. جدول (1) يبين بعض الصفات الكيميائية للمياه المحضرة

جدول 1 . بعض الصفات الكيميائية للمياه المحضرة عند EC 4 و 8 ديسي سيمنز$^{-1}$ للمعاملات الملحية المختلفة

الصفة		الوحدة	المعاملات الملحية					
			NaCl		$CaCl_2$		$MgCl_2$	
الايصالية الكهربائية		دسي سيمنز م$^{-1}$	4	8	4	8	4	8
القوة الايونية		مول لتر$^{-1}$	0.052	0.104	0.052	0.104	0.052	0.104
الايونات الذائبة	الكالسيوم	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	11	20	16	29	10	18
	المغنيسيوم	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	8	15	9	19	16	30
	الصوديوم	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	22	42	12	30	13	31
	البوتاسيوم	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	0.8	1.0	0.7	1.2	0.7	0.9
	الكلورايد	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	20	52	21	55	19	50
	الكبريتات	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	13	16	9	14	11	16
	البيكاربونات	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	10	13	8	10	8	15
	الكاربونات	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil

تم غسل عينات التربة بطريقة الغسل المتقطع بالمياه المحضرة لحين الوصول الى مستوى ايصالية كهربائية والجدول (2 و3 و4) يبين قيم الايصالية الكهربائية التي تم الوصول اليها للترب المغسولة ، قدرت الايصالية الكهربائية باستخدام جهاز Conductivity Bridge في معلق 1:1حسب الطريقة الواردة في (Page وآخرين،1982) وتم حساب القوة الايونية حسب المعادلة I=Ec *0.013 (Griffin وJurinak، 1973) . تم بعد ذلك أخراج الترب المعاملة وتعريضها للتجفيف الهوائي، تم بعد ذلك طحن هذه الترب ومررت من منخل قطره فتحاته 2 ملم وحفظت في أوعية من التفلون لاستخدامها في التحاليل اللاحقة. تم اجراء التحاليل الكيميائية والفيزيائية لترب الدراسة والجدول (2 و3 و4) يبين قيم الصفات. تم اضافة 25 مل من التراكيب الملحية المستعملة في عملية الغسل بتراكيز مختلفة من الخارصين (10 و20 و30 و40 و 50) ملغم Zn لتر$^{-1}$ الى 5 غم تربة مغسولة بالتراكيب المحلية المستعملة بالاستخلاص باستعمال كبريتات الخارصين $ZnSO_47H_2O$ رجت العينات لمدة 24 ساعة بواسطة جهاز Shaker فصل الراشح بواسطة جهاز الطرد المركزى لمدة عشر دقائق ثم وصفت العلاقة بين الخارصين الممتز في محلول الاتزان باستعمال معادلة لانكماير وتم استخراج الثوابت k و Xm باستعمال الصيغة الخطية الاتية :

$$C/X = 1/kXm + C/Xm$$ إذ ان :

X : تركيز الخارصين الممتزة لكل وحدة وزن تربة (مايكروغرامZn.غم$^{-1}$تربة)

C : تركيز الخارصين المقاسة في محلول الاتزان (مايكروغرامZn.مل$^{-1}$)

Xm : ثابت المعادلة ويعبر عن الامتزاز الاعظم (مايكروغرامZn.غم$^{-1}$تربة)

k : ثابت المعادلة ويعبر عن طاقة الربط (مل . مايكروغرام Zn^{-1})

جدول 2 . الصفات الفيريائية والكيميائية لتربة دهوك

$MgCl_2$		$CaCl_2$		NaCl		الوحدة	الصفة	
5.8	2.6	6.0	2.5	6.2	2.9	دسي سيمنز م$^{-1}$	الايصالية الكهربائية	
0.076	0.034	0.078	0.033	0.080	0.037	مول لتر$^{-1}$	القوة الايونية	
7.80	8.00	7.70	8.00	7.90	8.20	--------	درجة التفاعل	الايونات الذائبة
15	7	23	12	20	10	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الكالسيوم	
25	14	17	7	13	7	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	المغنيسيوم	
14	6	16	7	35	13	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الصوديوم	
1.3	0.7	1.2	0.6	1.1	0.7	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	البوتاسيوم	
32	12	34	13	36	16	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الكلورايد	
16	7	17	8	17	9	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الكبريتات	
16	6	18	6	16	7	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	البيكاربونات	
Nil	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الكاربونات	
6.56						غم كغم$^{-1}$	Fe_2O3	
11.7						غم كغم$^{-1}$	المادة العضوية	
200						غم كغم$^{-1}$	مكافئ كاربونات الكالسيوم	
C.L						النسجة		

جدول 3 . الصفات الفيريائية والكيميائية لتربة بغداد

$MgCl_2$		$CaCl_2$		NaCl		الوحدة	الصفة	
5.7	2.8	5.9	2.8	6.5	3.2	دسي سيمنز م$^{-1}$	الايصالية الكهربائية	
0.074	0.370	0.077	0.037	0.085	0.042	مول لتر$^{-1}$	القوة الايونية	
7.80	8.10	7.90	8.00	8.10	8.30	-------	درجة التفاعل	الايونات الذائبة
15	7	11	12	21	11	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الكالسيوم	
25	8	10	8	18	9	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	المغنيسيوم	
15	8	20	10	25	11	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الصوديوم	
0.8	1.0	0.9	1.0	1.0	0.6	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	البوتاسيوم	
30	13	26	14	41	17	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الكلورايد	
12	6	12	6	19	8	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الكبريتات	
18	9	19	10	12	9	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	البيكاربونات	
Nil	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	الكاربونات	
1.12						غم كغم$^{-1}$	FeO_3	
10.4						غم كغم$^{-1}$	المادة العضوية	
235						غم كغم$^{-1}$	مكافئ كاربونات الكالسيوم	
Si.C.L						النسجة		

جدول 4 . الصفات الفيريائية والكيميائية لترب الصحراء الغربية

الصفة		الوحدة	NaCl		$CaCl_2$		$MgCl_2$	
الايصالية الكهربائية		دسي سيمنز م$^{-1}$	2.4	5.5	2.1	5.1	2.2	5.2
القوة الايونية		مول لتر$^{-1}$	0.031	0.072	0.027	0.066	0.029	0.068
الايونات الذائبة	درجة التفاعل	-----	8.00	7.70	7.90	7.50	7.90	7.60
	الكالسيوم	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	7	17	10	25	7	18
	المغنيسيوم	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	6	9	5	12	11	20
	الصوديوم	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	13	25	5	14	4	11
	البوتاسيوم	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	0.5	1.1	0.7	1.2	0.7	1.4
	الكلورايد	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	14	34	10	32	11	33
	الكبريتات	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	5	14	7	13	7	15
	البيكاربونات	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	6	11	6	12	5	10
	الكاربونات	ملي مكافئ لتر$^{-1}$	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil
FeO_3		غم كغم$^{-1}$	1.94					
المادة العضوية		غم كغم$^{-1}$	2.1					
مكافئ كاربونات الكالسيوم		غم كغم$^{-1}$	184					
النسجة			S.L					

النتائج والمناقشة :

يستدل من النتائج المشار إليها في جدول (5) أن قيم الامتزاز الاعظم X_m في سبعة معاملات من مجموع تسعة كانت تزداد مع زيادة قيم الايصالية الكهربائية لوسط التوازن وقد ارتفعت كمعدل من 264 الى 297 مايكروغرام Zn غم$^{-1}$ تربة وبنسبة زيادة بلغت 12.5%. هذه الزيادة يمكن أن تعزى لأكثر من سبب منها أن زيادة التركيز الملحي ادى الى انكماش سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة (علي و القيسي،2011) مما يسهل من قدرة أيونات الخارصين على الاقتراب أكثر من مواقع الامتزاز الفعالة active adsorption sites عند السطح وبالتالي تؤدي الى زيادة امتزاز الخارصين، انضغاط الطبقة الكهربائية المزدوجة يعطي فرصة أكبر في أمتزاز كميات أكبر من الخارصين الموجودة في وسط التوازن. كما أن زيادة التركيز الملحي في وسط التفاعل يمكن أن تسهم في قلة استقرار معادن الكاربونات التي تسهم بدور فعال في امتزاز وتثبيت الخارصين من خلال تحلل معادن الكاربونات وترسيبها مرة اخرى (AL Mamooree وAL Kaysi،2011 وKearsey،2012) تمتاز هذه المعادن بمساحة سطحية أعلى (AL Kaysi وNafawa ،2006) وفي الوقت نفسه يمكن تسهم هذه العملية في رفع نسبة الكالسايت الحامل للمغنسيوم Mg bearing calcite (Mamooree AL Kaysi وAL Kaysi،2011 وKearsey،2012 و Kearsey،2012) الذي يتصف بقدرة أكبر في أمتزاز Zn بالمقارنة مع معدن الكالسايت (AL Mamooree وAL Kaysi،2011). لقد أكد Shahwan و آخرون(2005) أن كاربونات المغنسيوم تتصف بقدرة عالية لامتزاز كل من الرصاص والخارصين وأنها تتفوق كثيراً في سعتها الامتزازية على بقية معادن الكاربونات. كما قد تسهم زيادة نسبة الشوائب في الكاربونات المترسبة من الايونات المختلفة وعلى وجه الخصوص الحديد الذي يعمل على زيادة عدد المواقع الفعالة على أسطح الكاربونات مما تؤدي في زيادة قدرتها على امتزاز الخارصين. أن التأكيد على دور معادن الكاربونات عند مناقشة سعة الترب على امتزاز Zn هو بسبب القدرة العالية والدور الكبير لمعادن الكاربونات في أمتزاز هذا العنصر(AL Kaysi،1999 وShahwan و آخرون،2005)). تشير نتائج جدول (5) الى أن اعلى زيادة في قيمة X_m قد تمت ملاحظتها في معاملة كلوريد الكالسيوم لتربة دهوك عند زيادة قيمة الـ EC من4 الى 8 وبنسبة زيادة بلغت 25.5% ولعل سبب ذلك هو محتوى التربة العالي من الحديد جدول(2) مما أعطى فرصة اكبر لامتزاز كمية اكبر من أيونات الحديد كشوائب على أسطح معادن الكاربونات (الكالسايت) ويحتمل أن هذا التواجد للحديد الممتز أو المترسب على أسطح معادن الكاربونات يمكن أن يسهم في زيادة عدد المواقع الفعالة لامتزاز ايونات الزنك المتواجدة في وسط التوازن. ما تم الحصول علية من نتائج حول زيادة سعة تربة دهوك في امتزاز الخارصين والذي أعزي لمحتواها العالي من اكاسيد الحديد يتوافق مع ما ذكر سابقاً وهذه

جدول(5) قيم Xm وk المحسوبة من معادلة لانكماير المبسطة لمعاملات التربة المختلفة.

الترب	المعاملات الملحية	قيم الايصالية الكهربائية (دسي سيمنز م$^{-1}$)			
		4		8	
		X_m	k	X_m	k
دهوك	NaCl	250	0.076	266	0.024
	$CaCl_2$	267	0.021	335	0.005
	$MgCl_2$	324	0.016	265	0.009
متوسط المعاملات		280	0.038	289	0.013
بغداد	NaCl	280	0.062	308	0.025
	$CaCl_2$	338	0.021	292	0.014
	$MgCl_2$	280	0.040	282	0.030
متوسط المعاملات		299	0.041	294	0.023
الصحراء الغربية	NaCl	261	0.065	303	0.028
	$CaCl_2$	261	0.023	306	0.008
	$MgCl_2$	270	0.036	281	0.014
متوسط المعاملات		264	0.041	297	0.017
المتوسط العام		281	0.040	293	0.017
متوسط المعاملات الملحية	NaCl			278	0.047
	$CaCl_2$			300	0.015
	$MgCl_2$			284	0.024

ستكون فعالة في امتزاز الخارصين وهذا يتوافق مع فرضية موديل التعقيد السطحي المشار إليه من قبل كل من Pokrovsky و Schott ، (2002) اذ أشارا أن امتزاز الكاتيونات الثنائية على سطح معادن الكاربونات عند درجات التفاعل المتعادلة والقلوية تكون بصيغة $>MeOH_2^+$ التي يمكن أن ترتبط مع صيغ الحديد الممتزة أو المترسبة على أسطح معادن الكاربونات. على النقيض من ما ورد حول تأثير معاملة كلوريد الكالسيوم في تربة دهوك لوحظ و في التربة نفسها (تربة دهوك) أن هنالك تأثيراً سلبياً لمعاملة $MgCl_2$ مع زيادة قيمة الايصالية الكهربائية من 4 الى 8 دسي سيمنز م$^{-1}$ إذ انخفضت قيمة X_m من 324 مايكرو غرام Znغم$^{-1}$ تربة الى 265 مايكرو غرام Znغم$^{-1}$ تربة ولعل السبب هو إحلال المغنيسيوم بدل الكالسيوم وتكوين معدن الكالسايت الحامل للمغنسيوم(26و9) . إحلال Mg ضمن البناء البلوري لمعدن الكلسايت وعلى ضوء دراسة سابقة لكل من Al-Mamooreeو Al-Kaysi (2011) تكون أعلى عند مستوى EC 8 دسي سيمنز م$^{-1}$ بالمقارنة مع المستوى 4 دسي سيمنز م$^{-1}$ يسبب زيادة تركيز المغنيسيوم المضاف. هذا الإحلال من المحتمل كان على حساب الحديد المتواجد كشوائب أصلاً على أسطح معادن الكاربونات وبما أن القدرة الامتزازية للمواقع الفعالة الملوثة بالحديد تتفوق كثيراً على ما يمكن أن يمتز من ايونات الخارصين على المواقع الأخرى لذلك إزاحة الحديد من هذه المواقع في تربة دهوك هو الذي تسببت في حفظ ألقدره الامتزازية للخارصين في هذه التربة. حالة التناقض الأخرى في النتائج هي لمعاملة كلوريد الكالسيوم في تربة بغداد حيث لوحظ انخفاض في طاقة الامتزاز القصوى (X_m) من 338 الى 292 مايكرو غرام Zn غم$^{-1}$ تربة مع زيادة قيمة الـ EC من 4 الى 8 دسي سيمنز م$^{-1}$. هذا التناقض في السلوك ليس من السهل إيجاد تعليل محدد له بسبب كون نظام التربة من النظم المعقدة جداً، حيث أشار Bohn و آخرون(2001) أن طبيعة التفاعلات في نظام التربة معقدة جداً ومن الصعب جدا إعطاء اتجاه محدد لمثل هذه التفاعلات ولذلك لا نستبعد وجود مثل هذا السلوك المتناقض في تأثير القوة الأيونية على قدرة التربة على امتزاز الزنك. يحتمل في حالة هذه التربة (تربة بغداد) التي تحتوي أصلا على مستوى عالي من معادن الكاربونات بالمقارنة مع تربة دهوك أو الصحراء الغربية (الجداول 2 و3 و4) حصول ترسيب إضافي لكم اكبر من معادن الكاربونات (الكالسايت) بسبب زيادة تأثير الايون المشترك (Bohnوآخرون،2001 وعلي والقيسي،2011) هذا الترسيب من المحتمل انه عمل على التقليل من عدد المواقع الفعالة بسبب زيادة ربط أو التغليف للمواقع الفعالة المتواجد على أسطح المعادن السلكاتية على وجه الخصوص . أثر التركيب الملحي في قيم Xm عند قيم الايصالية الكهربائية 4 و 8 دسي سيمنز م$^{-1}$ وكانت كمعدل عام لأنواع الترب الثلاثة لمعاملات أملاح الصوديوم والمغنسيوم والكالسيوم هي على التوالي 263.6 و 291.3 و 288.6 مايكرو غرام Zn غم$^{-1}$ تربة عند EC 4 و 292.3 و 276.0 و 311.0 مايكرو غرام Zn غم$^{-1}$ تربة عند EC 8. عند EC 4 يلاحظ أن أعلى سعة لامتزاز Zn كانت لمعاملة $MgCl_2$ وهذا يتفق مع ما وجده كل من Al-Kaysi، (1999) و Shahwan و آخرون(2005) و Al-Mamooree وAl-Kaysi (2011) اذ أكدت جميع هذه الدراسات القدرة العالية لكاربونات المغنيسيوم على امتزاز Zn بالمقارنة مع كاربونات الكالسيوم. عند قيم EC المرتفعة (Al-Mamooree وAl-Kaysi، 2011) بشكل واضح يلاحظ تفوق معاملة $CaCl_2$ في كميات الخارصين الممتزة وهذا يمكن أن

يعزى لكل من تأثير نوع الايون والقوة الأيونية في تحقيق أعلى انضغاط للطبقة المزدوجة (علي والقيسي،2011) مما يزيد في إمكانية امتزاز الزنك ضمن الأسطح الخارجية للمعادن (طبقة الايونات المتبادلة) أو امتزاز متخصص في مواقع محددة. كما أن زيادة التركيز ألايوني للكالسيوم في وسط التوازن سيعمل على التقليل من ذوبانية الكالسايت (تأثير الايون المشترك في قابلة الذوبان – Mendham) وهذا يعني ترسب كميات أضافية من الزنك في هذه المعاملة، هذا الترسيب قد يكون ضمن محلول التوازن أو على سطح معادن التربة (Al-Mamooree وAl-Kaysi (2011) مع الأخذ بنظر الاعتبار أن معادلة لانكماير للامتزاز الايزوثيرمي يمكن إن تصف كل من حالة الامتزاز على السطح وكذلك ترسيب العنصر في وسط التوازن (Al-Kaysi،1983). قيم Xm للمعاملات المختلفة يتضح منها أنها كانت تزداد بالترتيب الآتي: تربة بغداد > دهوك > الصحراء حيث سجلت القيم الآتية وعلى التوالي 297 و 285 و 281 مايكرو غرام Zn غم$^{-1}$ تربة وهذه تتوافق مع محتوى هذه الترب من معادن الكاربونات جدول(4،3،2) اذ كان محتواها من هذه المعادن هو 235 و 200 و 184 غم كغم$^{-1}$ تربة وعلى التوالي. هذه النتائج تؤكد ما أشار إليه كل من Al-Kaysi (1983) و Shahwan و آخرون (2005) حول السعة العالية لمعادن الكاربونات على امتزاز Zn. قيم k وكما هو موضح من معادلة لانكماير(Langmuir،1918) فأنها تشير الى طاقة الربط وان لهذا المعامل اهمية لكونه يرتبط بسرعة تحرر العنصر الممتز. القيم الملاحظة كانت بشكل عام منخفضة وتراوحت في حدها الأدنى 0.005 مل مايكرو غرام$^{-1}$ Zn في معاملة كلوريد الكالسيوم عند EC 8 لتربة دهوك الى الحد الاعلى 0.076 مل مايكرو غرام$^{-1}$ Zn في معاملة كلوريد الصوديوم عند EC 4 لتربة دهوك وكمعدل عام لجميع الترب كانت القيمة 0.039 مل مايكرو غرام$^{-1}$ Zn. الملفت للنظر أن كل من ادنى القيم وأعلاها لطاقة الربط قد سجلت في التربة نفسها مع تباين كل من قيم الايصالية الكهربائية و نوع المعاملة الملحية. من المعروف أن المادة العضوية يمكن أن تضعف من الطاقة الربط k للايونات على المواقع الفعالة للامتزازفي التربة التي هي بحد ذاتها منخفضة في حالة الترب الكلسية بسبب التغليف لدقائق التربة (Al-Kaysi،1983) في حين على النقيض من ذلك أن وجود الحديد المترسب في وسط التوازن وخصوصاً المترسب حديثاً ضمن وسط التوازن بشكل منفصل أو مع معادن الكاربونات يتسم بمساحة سطحية عالية (علي والقيسي،2011) وهو يسهم في امتزاز كم اكبر من الايونات وبطاقة ربط عالية (Al-Kaysi،1983). احتواء تربة دهوك على اعلى مستوى من المادة العضوية وأكاسيد الحديد جدول(3) بالمقارنة مع تربة بغداد جدول(4) و تربة الصحراء الغربية جدول(5) يمكن أن يكون السبب في هذا التباين في قيم k اعتمادا على مدى تفعيل دور كل منها مع تباين قيمة الـ EC ونوع المعاملة الملحية

المصادر

1. الراوي ، علي احمد عطيوي . (1998) . التفاعلات الكيميائية للزنك وجاهزيته في الترب المروية بمياه مالحة . اطروحة دكتوراه – كلية الزراعة – جامعة بغداد .
2. جار الله، رائد شعلان. (2000). امتزاز الزنك في مفصولات التربة وعلاقته بالتركيب المعدني واكاسيد الحديد الحرة في بعض ترب السهل الرسوبي. رسالة ماجستير. كلية الزراعة. جامعة بغداد.
3. علي، نور الدين شوقي و القيسي، شفيق جلاب. (2011). كيمياء التربة (مترجم).وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، قسم علوم التربة والموارد المائية، كلية الزراعة، جامعة بغداد. تأليف كارسن سبوسيتو، (2008)، الطبعة الثانية.
4. Al-Kaysi, S. C. (1999). Physical and chemical properties of carbonate minerals of some Iraqi soils and their effect on zinc fixation. 2. Zinc fixation. Iraqi J. of Agric. Sci. 30 (2):53-72.
5. Al-Kaysi, S.C. (1983). Physical and chemical characterization of carbonate minerals in Iraqi soils. Ph. D. Thesis, Dept. of Soil Sci. Newcastle Upon Tyne, U.K.
6. Al-Kaysi, S.C. and S. M. Nafawa, (2006). Geochemistry of carbonate minerals in saturated CO_2 environment. I: Equilibrate with different salt concentrations. Iraqi J. of Soil Sci., 6 (1):80-92.
7. Al-Mamooree, A. D. and S.C. Al-Kaysi. (2011). Role Ca/Mg ratio and precipitated pattern in mineral composition and weight of precipitated carbonate minerals in soil and this effected in zinc sorption – desorption. I- mineral composition and weight of precipitated carbonate minerals. Iraqi J. of Soil Sci., 11(1):103 - 114.
8. Al-Mamooree, A. D. S. (2012). Role of precipitation pattern, Ca/Mg ratio and ionic strength in properties of carbonate minerals and it is effect in zinc adsorption. . Ph. D. Thesis, Dept. of Soil Sci. and Water Resources, College of Agriculture, University of Baghdad, Iraq
9. Bohn, H.L., B. L. McNeal, and G. A.O'onnor, (2001).Soil chemistry. John Wiley and Sons, Inc.
10. Chatterjec, A. K., and LN. Mandal,. (1985). Zinc sources for rice in soil at different moisture regimes and organic matter levels. Pl soil 87: 393-404.
11. Griffin, R. A., and Jurinak, J. J. (1973). Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. Soil Sci. 116, 26-30.

12. Gier, S. and W. D. Johns,. (2000). Heavy metal adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Appl. Clay Sci., 16:289-299.
13. Kabata- Pendias, A., and H. Pendias,. (1984). Trace elements in soils and plants. CRC. Press, Boca Rotana, Florida.
14. Katyal, J. C., and N. S. Randhawa. 1983. Micronutrients. Fert. & Plant Nut. Service. LWDD. FAO. Bull. 7
15. Kearsey, T., R.J. Twitchett, and A.J. Newell, (2012). The origin and significance of pedogenic dolomite from the upper permian of the Urals Russia. Geological Magazine, 129:291-307.
16. Khoshgoftarmanesh, A. H., A. Sadrarhami, H. R. Sharifi , A. D. fiuni, and R. Schulin,. (2009). Selecting Zinc-Efficient wheat genotypes with high grain yield using a stress tolerance index . Agronomy Journal (2009) 101: 6: 1409-1416.
17. Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem.Soc.,40:1361-1403.
18. Lindsay, W.L. (1979). Chemical equilibria in soil. J. Wiley and Sons, Inc., New York.
19. Mendham J., RC. Denny, JD. Barnes, MJK Thomas,. (2000) Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis. 6 th ed. Addison Wesley Publisher, New York 69-71.
20. Miretzky, P. X M. Coles, and C. Alejandro,. (2006). Experimental Zn(II) retention in a sandy loam soil by very small columns.Chemosphere 65 (2006): 2082–2089.
21. Page, A.L.; R.H. Miller and D.R. Keeney. (1982). Methods of soil analysis. Part (2) 2nd .ed. Agronomy series 9. Amer. Soc. of Agron. Madison. Wisconsin. USA
22. Paquette, J. and R. J. Reeder. (1995). Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. Geochim Cosmochim. Acta. 59:735-749.
23. Pate, F. D., T. J. Hutton, and K. Norrish, (1989) .Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. Applied Geochemistry. Vol. 4.pp.303-316.
24. Pokrovsky,O.S. and J. Schott, (2002) Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. Environ. Sci. Technol., 36:426-432.
25. Shahwan, T., B. Zunbul, O. Tunusoglu, and A. Eroglu,. (2005). ASS, XRPD, SEM/EDS and FTIR characterization of Zn^{2+} retention by calcite, calcite- kaolinite, and calcite – elinoptilolite minerals. J. colloid interface Sci., 286:471-478.
26. Suzuki, M. T. Takahshi, S. Tsukamoto, S. Watanabe, J. Matsuhashi, N. Yazaki, S. Kishimoto, H. Kikuchi, S. Mori , and N. K. Nishizawa. (2006). Biosynthesis and secretion of mugineic acid family phytosiderophores in zinc- deficient barley. Plant J. 48: 85- 97.
27. Temmam, M., J. Paquette, and H. Vali, (2000). Mn and Zn incorporation into calcite as function of chloride aqueous concentration Geochim Cosmochim. Acta. 64:2417-2430.
28. Udo, E. J., H. L. Bohn, and T. C. Tucker. (1970). Zinc adsorption by calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34: 405- 407.