Mesopotamia J. of Agric. ISSN: 2224-9796 (Online) مجـلـة زراعــة الـرافـديــن
Vol. (41) No. (1) 2013 ISSN: 1815-316 X (Print) المجلد (41) العدد (1) 2013

دراسة توزيع أكاسيد و هيدروكسيدات المنغنيز في بعض الترب الكلسية في محافظة نينوى باستخدام طرائق استخلاص مختلفة

عادل مولود صالح محمد طاهر سعيد خليل
قسم علوم التربة والموارد المائية /كلية الزراعة والغابات / جامعة الموصل / العراق
Adel_Mawlood@yahoo.com

الخلاصة

تم تحليل أربعين عينة تربة جمعت من ثمانية مقدات تمثل مناطق الفاضلية وقرة تبة والحمدانية في محافظة نينوى / العراق ، وقد تم اختيار ثلاثة طرائق لاستخلاص المنغنيز وهي طريقة حامض الخليك الثلجي.GAc و طريقة DCB وطريقة DTPA، وقد أظهرت النتائج تفوق طريقة حامض ألخليك الثلجي في استخلاص المنغنيز المرتبط مع كربونات الكالسيوم والممتز على سطوح الطين ولمختلف ترب مناطق الدراسة ، إذ تراوحت معدلاتها من 38.78 - 47.74 ملغم.كغم$^{-1}$ تربة ، أما طريقة DCB الفعالة في استخلاص المنغنيز الموجود على صورة قشرة سوداء والموجود على هيئة كتل متصلبة للمنغنيز والحديد كانت في المرتبة الثانية وتراوحت معدلات نسب الاستخلاص من 11.78 - 39.9 ملغم.كغم$^{-1}$ تربة ، في حين سجلت طريقة DTPA أقل مستويات الاستخلاص للمنغنيز الجاهز وتراوحت معدلات نسب الاستخلاص من 0.9 - 3.34 ملغم.كغم$^{-1}$ تربة.

كلمات دالة : مقد ، GAc ، DCB ، DTPA

تاريخ تسلم البحث 2011/6/2، وقبوله 13/ 2012/2

المقدمة

يوجد في صخور القشرة الأرضية والتربة أكثر من ثلاثين تركيبا معدنيا من أكاسيد و هيدروكسيدات المنغنيز و تكون العديد منها في الظروف الغدقة وفي قاع البحار والبحيرات ، وعادة يكون وجودها على هيئة خليط مع الرواسب ودقائق التربة والتي يجعل من الصعب فصلها ودراسة تركيبها البلوري . لكن في السنوات الأخيرة تحققت نتائج هامة في دراسة تراكيبها البلورية وخصائصها المورفولوجية . حيث درس Sanz وآخرون (1966) الخصائص المورفولوجية لبعض تراكيب المنغنيز المتكونة في التربة وخاصة المتكونة في ظروف الترب رديئة الصرف وذات المحتوى العالي من كربونات الكالسيوم في البيئات شبه الجافة ، و شخصت ثلاثة أنواع من العقد هي (1) Aggregate morphology الغنية بالمنغنيز ولونها بني إلى اسود، متوسط أقطارها اقل من 0.3 ملم ، (2) Compound morphology الغنية بالمنغنيز والحديد ولونها بني محمر وهي اكبر أنواع العقد و أقطارها تصل أكثر من 2 ملم و (3) Typical or annular morphology وهي عقد غنية بالحديد مع كمية من المنغنيز وذات ألوان شبيهة بالصدأ وتتوسط إحجامها بين النوعين السابقين. بناءًا على الاستنتاج الذي توصل إليه كل من Richardson و Hole (1979) فان توزيع المنغنيز في مقد التربة يعتمد بالأساس على تذبذب مستوى الماء الأرضي وارتفاع المنغنيز الذائب بالخاصية الشعرية على هيئة منغنيز ثنائي Mn^{2+} حيث يؤدي إلى تكوين بقع ملونة mottles وأغلفة coatings للمنغنيز وعقد nodules كما أوضح McKenzie (1989) إن المعادن الحاملة للحديد والمنغنيز هما معدن Siderite ومعدن Rhodochrossite قد تكونت تحت ظروف الأكسدة والاختزال وهذا ما أكده أيضا Matsunaga و آخرون (1993) . أما أهم معادن اكاسيد المنغنيز ذات التراكيب الأنبوبية هي معدن Pyrolusite و معدن Ramsedillite ومعدن Nsuitite و مجموعة معادن Hollandite . أما معادن أكاسيد المنغنيز ذات التراكيب الطبقية فتشمل معادن Lithiophorite و Birnessite و Busirite ، الهدف من البحث هو دراسة ومقارنة طرائق استخلاص مختلفة للمنغنيز ومن خلالها التعرف على طبيعة ونوع الأكاسيد والتراكيب المعدنية للمنغنيز ونمط توزيعها في المقدات وظروف نشوءها في ترب الدراسة.

البحث مستل من رسالة ماجستير للباحث الأخير

مواد البحث وطرائقه

جمعت أربعون عينة تربة من ثمانية مقدات ترب وبواقع ثلاثة مقدات من كل من منطقة الفاضلية و منطقة قرة تبة و مقدين من منطقة الحمدانية. قدرت بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعينات الترب حسب الطرائق الواردة في (Carter ،1963)، تم استخلاص المنغنيز بثلاث طرائق مختلفة كما يأتي:

1- تم استخلاص المنغنيز باستخدام محلول DTPA (di-ethylene tri-amine penta acetic acid) حسب الطريقة الموصوفة من قبل Lindsay و Norvell (1978) وتتلخص الطريقة بإضافة 40 مل من محلول DTPA 0.005 مولاري إلى 20 غم من التربة الجافة هوائياً. ترج العينة لمدة ساعتين وترشح باستخدام ورق ترشيح Whatman رقم3 ، ومن ثم تقدير المنغنيز في المستخلص باستخدام جهاز الامتصاص الذري (NOVA 350 AA) وبالاعتماد على المنحنى القياسي الذي تم تحضيره من سلسلة المحاليل القياسية للمنغنيز في محلول الاستخلاص DTPA وبتراكيز (20, 16, 12, 8, 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.1, 0) جزء بالمليون . تستخدم هذه الطريقة في استخلاص المنغنيز الجاهز.

2- ويستخلص المنغنيز باستخدام طريقة دايثايونات- سترات - بيكاربونات الصوديوم DCB الموصوفة من قبل Mehra و Jackson (1960) ، وتتلخص الطريقة بإضافة 2.5 مل من محلول بيكاربونات الصوديوم 1 مولاري و30 مل من محلول سترات ثلاثية الصوديوم 0.3 عياري إلى 5 غم من التربة الجافة في أنبوبة طرد مركزي سعة 50 مل . يسخن الخليط في حمام مائي إلى درجة 85 مئوية ، ثم يضاف إليه غرام واحد تقريباً من مسحوق دايثايونات الصوديوم ويرج ثم يفصل الراشح بالطرد المركزي و يجمع في دورق حجمي سعة 100مل. تكرر العملية ثلاث مرات و يكمل الحجم الى 100 مل بمحلول سترات ثلاثية الصوديوم ، ويقاس المنغنيز المستخلص بواسطة جهاز الامتصاص الذري باستخدام المحاليل القياسية ألسابقة. هذه الطريقة فعالة في استخلاص المنغنيز القابل للأختزال بواسطة الدايثايونايت.

3- وأخيرا تم استخلاص المنغنيز باستخدام حامض ألخليك الثلجي حسب طريقة Bladel و Meloche (1963) وتتلخص بإضافة 50 مل من حامض ألخليك الثلجي 25% إلى 1 غم من التربة الجافة ، يرج المعلق لمدة 60 دقيقة و يفصل الراسب بالطرد المركزي ويرشح باستخدام ورق ترشيح Whatman رقم3، وتم تقدير المنغنيز بالطريقة اللونية وذلك بنقل 25 مل من الراشح إلى قنينة حجميه سعة 50 مل، وأضيف إليها 2 مل من حامض النتريك المركز و5 مل من حامض الفوسفوريك المركز ، ثم أضيف 0.3 غم من مسحوق بيرايودات البوتاسيوم KIO_4 ، سخن المحلول إلى درجة الغليان مع استمراره لمدة 5 دقائق بعد ظهور اللون الأرجواني، برد المحلول وأكمل الحجم بالماء المقطر. حضرت سلسلة من المحاليل القياسية باستخدام حامض ألخليك الثلجي و بتراكيز (0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.25, 0.2, 0.15, 0.1, 0.05, 0)جزء بالمليون ، وذلك بإضافة حجوم تتراوح من 0.5- 50 مل من محلول المنغنيز القياسي 10جزء بالمليون على التوالي في قناني حجميه سعة 100 مل ثم أكمل الحجم بحامض الخليك الثلجي ، وبعدها أخذ 25 مل من كل منها في قناني حجميه سعة 50 مل وأتبعت في كل منها نفس الخطوات السابقة حتى ظهور اللون الأرجواني. تم قياس تركيز المنغنيز المستخلص باستخدام جهاز Spectrophotometer عند طول موجي 540 نانوميتر. هذه الطريقة فعالة في استخلاص المنغنيز المرتبط مع كربونات الكالسيوم و المنغنيز الممتز على أسطح الطين.

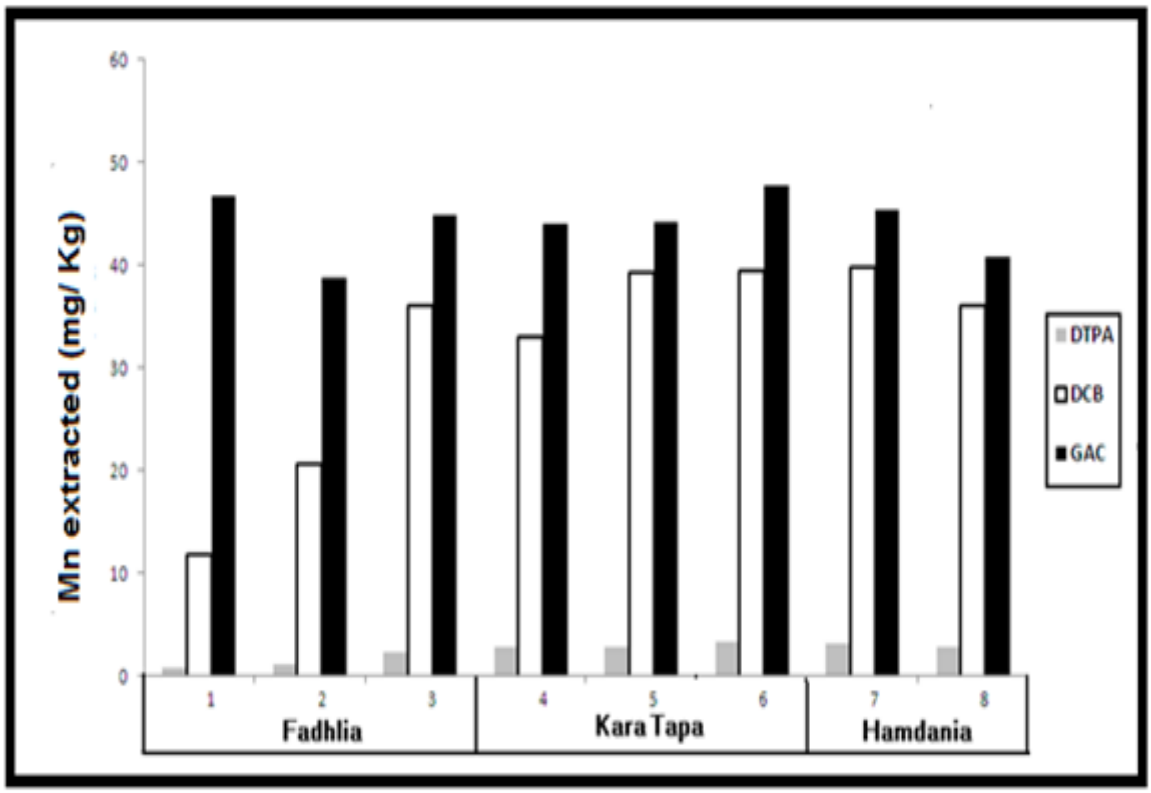
النتائج والمناقشة

أظهرت متوسطات المنغنيز المستخلصة من ترب الدراسة أن طريقة حامض ألخليك الثلجي كانت أكثر الطرائق كفاءة في استخلاص المنغنيز وقد تراوحت معدلاتها بين 38.78 - 47.74 ملغم.كغم$^{-1}$ تربة.وقد ظهرت اقل القيم في مقد الفاضلية2 في حين ظهرت أعلى القيم في مقد قرة تبة6 إما بقية المقدات فقد تراوحت متوسطات قيم المنغنيز فيها بين هاتين القيمتين الجدول (1) .بصورة عامة يمكن القول أن الفرو قات بين قيم المنغنيز المستخلصة بطريقة حامض الخليك الثلجي كانت محدودة شكل (1). إما توزيع المنغنيز مع العمق في مقدات ترب الدراسة وعلى الرغم من عدم وجود سلوك محدد لتوزيع المنغنيز إلا أن النتائج أظهرت أن المنغنيز قد تركز في الأعماق تحت السطحية لمقدات الفاضلية3,2,1 أما في مقدات قرة تبة6,5,4 فقد ظهرت أعلى القيم في الآفاق السطحية في حين عادت التراكيز إلى الارتفاع في الآفاق تحت السطحية لمقدات الحمدانية ، ويمكن تفسير ذلك بإن غالبية ترسبات المنغنيز قد ظهرت في منطقة الفاضلية والتي تقع مقداتها المدروسة في سفح جبل الفاضلية وعلى منحدر تتراوح درجة انحداره بين 6% - 20% مما يساعد على عمليات الانجراف لمكونات التربة ومن بينها المنغنيز الى منطقة قرة تبة الأقل انحدارا من 2% - 5% مما

الجدول (1) : تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على تركيز للمنغنيز المستخلص بطرائق مختلفة .

Table (1) : Effect of some physiochemical factors on concentration of manganese extracted by different methods

متوسط المنغنيز المستخلص ب Mn rate extracted by			كربونات الكالسيوم CaCO3	طين وغرين Clay & silt	المادة العضوية O. M..	الميل Slope %	العمق Depth cm	الموقع Location.
GAc.	DCB	DTPA						
mg.Kg-1			gm.Kg-1					
46.72	11.78	0.9	187	762	14	20	0 - 32	الفاضلية 1 Fadhlia 1
			330	787	11		32 - 70	
			350	822	10		70 - 150	
			310	822	10		150 - 170	
			275	725	8		170 - 200	
38.78	20.76	1.2	210	660	17	12	0 - 20	الفاضلية 2 Fadhlia 2
			255	765	11		20 - 90	
			400	910	9		90 - 120	
			362	858	9		120 - 150	
			352	858	9		150 - 170	
44.96	36.14	2.3	281	485	13	6	0 - 15	الفاضلية 3 Fadhlia 3
			402	874	15		15 - 45	
			415	741	10		45 - 85	
			385	822	9		85 - 110	
			375	822	9		110 - 165	
44.01	33.02	2.9	200	811	14	5	0 - 15	قرة تبة 4 Kara-Tapa 4
			280	755	12		15 - 50	
			235	800	11		50 - 110	
			275	829	8		110 - 130	
			250	879	7		130 - 160	
44.16	39.36	2.94	205	770	13	3	0 - 15	قرة تبة 5 Kara-Tapa 5
			240	827	11		15 - 50	
			340	853	9		50 - 110	
			300	832	7		110 - 130	
			175	835	7		130 - 160	
47.74	39.52	3.34	270	782	12	2	0 - 10	قرة تبة 6 Kara-Tapa 6
			230	808	12		10 - 20	
			345	825	10		20 - 75	
			250	833	8		75 - 135	
			205	879	7		135 - 175	
45.36	39.9	3.2	210	757	13	1	0 - 20	حمدانية 7 Hamd-ania 7
			250	787	11		20 - 55	
			270	861	10		55 - 100	
			235	860	7		100 - 135	
			190	884	7		135 - 170	
40.9	36.16	2.82	280	762	14	0.5	0 - 30	حمدانية 8 Hamd-ania 8
			330	840	13		30 - 50	
			305	825	9		50 - 110	
			295	860	8		110 - 150	
			205	884	7		150 - 180	



الشكل (1) : تراكيز المنغنيز المستخلصة بطرائق (DTPA و DCB و .GAc)
Fig.(1) : Concentrations of Mn extracted by (DTPA, DCB, GAc.) methods.

يساعد على تجمع المنغنيز في الآفاق السطحية.إما منطقة الحمدانية والتي غالبا ما تكون مستوية من - 1% 0.5% فان عمليات الغسيل المستمرة وعبر فترات زمنية طويلة أدت إلى غسل المنغنيز إلى الآفاق تحت السطحية لهذه الترب . جاءت طريقة الاستخلاص بطريقة DCB بالمرتبة الثانية من حيث كفاءة الاستخلاص وعادة ما تستخدم هذه الطريقة في استخلاص الاكاسيد الأخرى الموجودة في التربة. تراوحت معدلات قيم اكاسيد المنغنيز المستخلص بهذه الطريقة من 11.78 ملغم.كغم$^{-1}$ في مقد الفاضلية1 إلى 39.9 ملغم.كغم$^{-1}$ في مقد الحمدانية7 باستثناء مقدي الفاضلية2,1 فقد كانت قيم المنغنيز المستخلصة بهذه الطريقة متقاربة إلى حد ما أما المنغنيز المستخلص بهذه الطريقة في مقدات ترب الدراسة لم يلاحظ وجود سلوك محدد له ولكافة الأعماق. بشكل عام ظهرت أقل قيم معدلات المنغنيز في مقدي الفاضلية2,1 و تراوحت من 11.78- 20.76 ملغم.كغم$^{-1}$ بينما بلغت القيم المستخلصة بطريقة حامض ألخليك الثلجي ولنفس المقدات من 38.78- 46.72 ملغم.كغم$^{-1}$ وهذه الكميات تمثل ضعفين إلى ثلاثة أضعاف الكميات المستخلصة بطريقة DCB . أن التباين الذي ظهر في توزيع المنغنيز يعود لأسباب عديدة منها ظروف الأكسدة والأختزال والتي ترتبط برطوبة التربة وحركة الصرف لهذه الترب والذي يعتمد على نحدار الأرض، كما يتضح من النتائج أن هنالك علاقة عكسية بين محتوى الطين والغرين والمنغنيز المستخلص بطريقة DTPA و DCB .أما بقية مقدات ترب الدراسة والمتمثلة بمنطقتي قرة تبة والحمدانية فكانت معدلات قيم المنغنيز المستخلصة متقاربة فيما بينها وتراوحت من 33.02 - 39.9 ملغم.كغم$^{-1}$ وكذلك مع قيم المنغنيز المستخلص بطريقة .GAc من 40.09- 47.74 ملغم.كغم$^{-1}$ الشكل (1). أما الاستخلاص بطريقة DTPA فقد أظهرت النتائج إن المنغنيز المستخلص بهذه الطريقة يمثل المنغنيز الجاهز Available Mn والذي يمكن أن يمتصه النبات إذ أن الكميات المستخلصة بهذه الطريقة كانت قليلة جدا وتراوحت من 0.2 - 5.6 ملغم.كغم$^{-1}$. أظهرت مقدات الفاضلية أقل التراكيز وتراوحت من 0.9 - 2.3 ملغم.كغم$^{-1}$ وارتفعت الكميات المستخلصة لتصل إلى أعلى قيمها في مقدات قرة تبة فوصلت إلى المدى من 2.9 - 3.34 ملغم.كغم$^{-1}$ ثم عادت هذه القيم وانخفضت قليلا في مقدات الحمدانية لتصل إلى المدى من 2.82- 3.2 ملغم.كغم$^{-1}$. يمكن تفسير سبب ظهور أقل قيم النغنيز المستخلص بهذه الطريقة في مقدات الفاضلية على الرغم من هذه المقدات أظهرت قيم مرتفعة بطريقتي الاستخلاص بحامض ألخليك الثلجي وطريقة DCB إلى أن صور المنغنيز الموجودة في مقدات الفاضلية كانت في الغالب على شكل خليط من

رواسب وتجمعات لاكاسيد المنغنيز مع اكاسيد الحديد وهذا ما أكدته الدراسات السابقة على ترسبات المنغنيز في هذه المناطق Saleh (1979) وصالح و الدباغ (2000) و الخاتوني (2002) بصورة عامة يلاحظ أن توزيع المنغنيز المستخلص بطريقة DTPA الجدول (1) يتركز في الآفاق السطحية والآفاق تحت السطحية ولجميع مقدات ترب الدراسة ثم تنخفض قي الآفاق السفلى ويمكن تفسير ذلك بارتباط هذه الصورة من صور المنغنيز مع المادة العضوية التي ترتفع في الآفاق السطحية وتنخفض تدريجيا في الآفاق تحت السطحية وتنخفض أكثر في الآفاق السفلية . و تشير النتائج إلى أن المادة العضوية لم تلعب الدور المؤثر على المنغنيز المستخلص بطريقة DTPA أنما كان الدور لمفصولي الطين والغرين

STUDY OF MANGANESE OXIDES AND HYDROXIDES DITRIBUTION IN SOME CALCAREOUS SOILS IN NINEVEH PROVINCE EXTRACTED BY DIFFERENT DISSOLUTION METHODS.

Adel Mawlood Salih Mohammed Tahir Said Khalil
College of Agriculture and Forestry / University of Mosul / Iraq
Adel_Mawlood@yahoo.com

ABSTRACT

Forty soil samples from eight profiles were chosen to represent Al-Fadhilia , Kara-Tapa and Al-Hamdania regions, in Nineveh Province . Three selective dissolution methods were used to extract the different manganese phases DTPA , DCB and GAc. The results indicated that GAc, method was effective in extracting manganese adsorbed on calcium carbonates and clay surfaces ranged 38.78 - 47.74 $mg.Kg^{-1}$ soil, DCB method was effective in dissolving manganese oxides especially in the thin black deposits and in Mn-Fe concretions was in second order ranged 11.78 - 39.9 $mg.Kg^{-1}$ soil , while DTPA method was the lowest in extracting available manganese ranged 0.9 - 3.34 $mg.Kg^{-1}$ soil.

Key words : Profile , GAc. , DCB , DTPA .

Received : 2/6/ 2011 , Accepted :13 /2 /2012

المصادر

الخاتوني، فليح حسن عباس حمزة (2002) الجيوكيمياء الرسوبية للمنغنيز وأهميته البيئية في مناطق مختارة من شمال العراق. رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة الموصل.

صالح، نايف سلطان وسالم محمود الدباغ (2000) التركيب المعدني وتوزيع بعض العناصر الكيميائية النادرة في ترب وسط حوض مخمور/ شمال العراق. مجلد وقائع المؤتمر العلمي السابع لبحوث التعليم التقني، أيار 2002، صفحه 198- 213 .

Bladel, W. J. and V. W. Meloche (1963) .Elementary Quantitative Analysis Theory and Practice, 2nd ed. Harper and Row. Inc. New York 458p.

Carter, M. R. (1993) Soil Sampling and Methods of Analysis. Lewis Publishers, Canadian Society of Soil Science CRC .Press .Inc. Canada

Lind say, W. L. and W. Norvell (1978).). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal. 42: 421 – 428.*

Mastsunaga, T., G. Gunten Karametaxas, H. R. Von and P. C. Litchner (1993). Redox chemistry of iron and manganese minerals in river recharged aquifers: a model interpretation column experiment, *Geochemicia and Cosmochimica* Acta *57, 1691 - 1704.*

McKenzie, R. M. (1989). Manganese oxides and hydroxides, in Minerals In Soil, Environments. (Eds) J. B. Dixon and S. B. Weed) pp 439 - 465 *Soil Science Society of America* : Madison, W I).

Mehra, O. P. and M. L. Jackson (1960). Iron oxide removal from soils and by a dithionite citrate system *buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Minerals : 7, 317 - 327.*

Richardson, J. L. and F. D. Hole (1979). Mottling and iron distribution in a Glossoboralf-Haplaguoll hydro sequence on glacial moraine in *American Journal, 48: 113 - 118.*

Saleh, A. M. (1979). Study of The Soil in Al-Fadhilia Area in Relation to Land Use (Nineveh Province), M. Sc. Dissertation, College of Agriculture and Forestry, Mosul university.

Sanz, A., M. T. Gonzalez, Garcia Gonzalez, C. Vizcayno and R. Rodriguez (1996). Iron-Manganese nodules in semi-arid environment, *Australian Jouurnl of Soil Researches, 34: 623-634.*