حركيات امتزاز وتحرر الزنك تحت ظروف الحقل وعند مستويات مختلفة من الجبس في التربة[1]

مجبل محمد عبيد الجميلي* وجسام سالم الجبوري* ومحمد علي جمال العبيدي**

*كلية الزراعة – جامعة تكريت **كلية الزراعة والغابات _ جامعة الموصل

الخلاصــة

اجريت هذه الدراسة في مختبرات كلية الزراعة /جامعة تكريت وباستعمال اعمدة التربة الغير مستثارة وعلى (4) ترب ذات مستويات مختلفة من الجبس هي 18,14,8,5% لغرض تقييم سلوك عنصر الزنك في عمليات الامتزاز والتحرر تحت ظروف الحقل وعن طريق استخدام معادلات حركيات رياضية هي معادلة الرتبة الاولى والرتبة الثانية والرتبة الثالثة ومعادلة Elovich. اظهرت نتائج الدراسة ان عملية الاتزان الديناميكي قد تحققت بعد مرور 35 دقيقة وان عملية امتزاز الزنك في ظروف الحقل تأثرت بمحتوى الترب من الطين والمادة العضوية بينما تأثرت عملية تحرر الزنك بمحتوى الترب من كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ والجبس $CaSO_4.2H_2O$. كما اظهرت نتائج حركيات الامتزاز والتحرر تفوق معادلتي الرتبة الاولى ومعادلة Elovich في وصف امتزاز وتحرر الزنك في الترب الجبسية فقد حققنا افضل معامل تحديد احصائي R^2 تراوح ما بين(85 – 88 %).

الكلمات المفتاحية:
حركيات امتزاز، الزنك حركيات تحرر الزنك.

للمراسلة :
مجبل محمد عبيد الجميلي
قسم علوم التربة والموارد المائية – كلية الزراعة – جامعة تكريت– العراق.
البريد الالكتروني:
Dr.mijbilaljumaily@yahoo.com

Kinetics of Zinc Adsorption and Desorption Under Field Conditions on Soils With Different Gypsum Content

Mijbil. M. A. Al Jumaily*; Jassam .S.J.Aljubori* and Muhammad.A.J.Al-ubaidiy**
*College of Agric.- Tikrit Uni. ** College of Agric. & Forestry- Mosul Uni.

ABSTRACT

This study was carried out at Agricultur College Lab./Tikrit University to evaluate Zn adsorption / desorption behavior under field conditions by using disturbed soil colums (4) soils different in Gypsum content , 5,8,14,18 % Gypsum .pattern of Zn adsorption and desorption were investigated by using four Kinetic model .first order ,second order ,third order and Elovich equations. Results showed that the dinemic equilibirium accured after 35 minutes and Zn adsorption was affected by soils clay and organic matter content,while Zn desorption affected by calcium carbonate and Gypsum content.Result also showed that first order and Elovich equations were that best fitted model describing Zinc adsorption and desorption in soils studied.which have highest correlation coefficient (R^2) values ranged between "85-88 %" .

Key words:
Kinetic zinc adsorption, Kinetic zinc desorption.

Correspondence:
Mijbil M. Al-Jumaily
Soil and water sources Sciences dep.- College of Agric - Tikrit Uni. **IRAQ**
E-mail:
Dr.mijbilaljumaily@yahoo.com

المقدمة:

يعد الامتزاز من اهم التفاعلات الكيميائية التي تجري في التربة لانها تحد من حركة العناصر الغذائية والمعادن والمبيدات والمركبات العضوية الاخرى (Dandanmozd و Hossienpur، 2010) ويعد الزنك من العناصر الغذائية الضرورية للنبات (Fasaei و Jarrah، 2013) وغالباً ما تتأثر جاهزيته بالعديد من العوامل منها pH التربة ونوع معادن الطين والسعة التبادلية الكاتايونية (Arias وآخرون، 2005).

[1] البحث مستل من اطروحة دكتوراه للباحث الاول

كما ويؤثر وجود كل من الكلس $CaCO_3$ والجبس $CaSO_4.2H_2O$ على جاهزية عنصر الزنك ويعقد مسار جاهزيته في التربة من خلال الامتزاز المباشر او رفع pH محلول التربة (القيسي ، 2000) ان ظاهرة امتزاز وتحرر العناصر الغذائية في التربة واهميتها للنبات تم وصفها باستخدام العديد من المعادلات ومنها معادلات Gunary, Temkin , Freundlich Langmier, وغيرها (Ali وآخرون، 2013) وكذلك وتعتبر دراسة حركيات تفاعلات الامتزاز والتحرر مدخلا مهما لايضاح اتجاه وميكانيكية التفاعل الكيمياوي لعميات الامتزاز والتحرر (Thajeel ، 2013) كما ويمكن عن طريقها التنبؤ بمصير العنصر النهائي في نظام التربة في المراحل المبكرة من عدم الاتزان (Sposito ، 1984) وعن طريق بعض المعادلات الرياضية يمكن معرفة خطوات وميكانيكية عملية الامتزاز (Mohammadi وآخرون ، 2010) ، ومن الضروري معرفة معدل سرعة امتزاز العنصر او تحرره لغرض التنبؤ بالظروف التي تؤدي الى امتزازه على الطور الصلب او نزوله الى محلول الاتزان ومدى جاهزيته للنبات في التربة ولان عمليات احتجاز العنصر من قبل التربة تشمل التبدل الايوني والامتزاز والترسيب فلا بد من مطابقة النتائج المستحصلة من خلال معادلات حركيات واتزان مختلفة (Singh و Pandeya ، 1998) لغرض تشخيص نوع التفاعل كما ان البحث في كمية العنصر التي يتم التنبؤ بامتزازها مع الزمن تعتبر مفيدة لتقدير تاثير احتجاز العنصر على جاهزيته في التربة (Lock و Janssen، 2003) ومن المعادلات الرياضية المستخدمة في دراسة سلوك حركيات الزنك هي معادلة الرتبة الاولى والرتبة الثانية والرتبة الثالثة وايلونج والاسية وغيرها (Kafia و Surchi، 2011) ان الهدف من هذا البحث هو معرفة ظروف امتزاز وتحرر الزنك عند مستويات مختلفة من الجبس في التربة .

المواد وطرائق العمل:

1- تم جلب العينات الخاصة بهذه الدراسة من حقول كلية الزراعة /جامعة تكريت ومن مواقع مختلفة تمثل (4) ترب ذات مستويات مختلفة من الجبس وهي 8,14,18، 5 % .جففت هوائياً وطحنت ومررت بمنخل قطر فتحاته 2 ملم واجريت عليها عمليات تحليل فيزيائي وكيميائي مفصل وموضح في الجدول (1) .

2- اعمدة التربة:

أ- لغرض دراسة حركيات امتزاز وتحرر الزنك تحت ظروف الجريان الثابت للماء اجريت هذه التجربة وعلى الترب قيد الدراسة.

ب- استعملت انابيب بلاستيكية بقطر 6 سم وبارتفاع 26 سم ومن مواقع اخذ العينات التي تم ترطيبها مسبقآ غرزت هذه الانابيب داخل التربة للحصول على نماذج تربة طبيعية وكان ارتفاع عمود التربة 19 سم وبواقع مكررين لكل نوع تربة

ت- تم تثبيت اعمدة التربة على محمل خشبي

ث- اضيف الى التربة محلول $ZnCl_2$ وبتركيز 0.01 مولاري وبحجم 500 مل لكل عمود تربة مع الحفاظ على ارتفاع ثابت لعمود الماء (5 سم).

ج- جمع الراشح النازل من الاسفل بحاويات بلاستيكية سعة 100 مل وعلى فترات زمنية 10,10,10,5.....دقائق (حتى الحجم المسامي التاسع وانقطاع الجريان) وتم قياس تركيز الزنك في الراشح .

ح- وفي اليوم التالي اضيف الى نفس الاعمدة محلول $CaCl_2$ وبتركيز 0.01 مولاري وبحجم 500 مل لغرض ازاحة الزنك الممتز

خ- جمع الراشح النازل من الاسفل بحاويات بلاستيكية سعة 100 مل وعلى فترات زمنية 10,10,10,5.....دقائق (حتى الحجم المسامي الحادي عشر وانقطاع الجريان) وتم قياس تركيز الزنك في الراشح

د- تم اعتماد المعادلات التالية لغرض تقسيم عملية امتزاز وتحرر الزنك

1- معادلة الرتبة الاولى :-

$$\ln qt = \ln q_0 - kt$$

2- معادلة الرتبة الثانية

$$1/qt = 1/q_0 - k_2 t$$

3- معادلة الرتبة الثالثة

$$1/qt - 1/q_0^2 = 2 k_3 t$$

4- معادلة Elovich

$$qt = q_0 - k_e \ln t$$

(Fasaei و Jarrah، 2013)

حيث ان :

q_0 = كمية الزنك الممتزة عند الزمن صفر

qt = كمية الزنك الممتزة عند الزمن t

K = معامل الامتزاز

واعتمدت المعادلة التالية لغرض حساب قيمة الخطأ القياسي للمعادلات

$$S.E = (\Sigma (q - q^*)^2 / n-2)^{-0.5}$$

حيث ان:-

q = كمية الزنك الممتزة والمقاسة عملياً. ملغ.كغم

q^* = كمية الزنك المحسوبة من معادلة الخط المستقيم ملغ.كغم

n = عدد الملاحظات

النتائج والمناقشة:

استخدمت في دراسة حركيات امتزاز وتحرر الزنك اعمدة تربة بلاستيكية تحتوي على نماذج تربة غير مستثارة ممثلة للحقول التي اخذت منها لغرض التعرف على سلوك عنصر الزنك في ظروف الحقل عن طريق المحافظة على ارتفاع ثابت لعمود الماء (5 سم) ، نلاحظ من الجدول (2) ان الاتزان الديناميكي لمحلول التربة والطور الصلب وفي مرحلة الامتزاز قد استقر عند الزمن التجميعي 35 دقيقة ولجميع الترب تقريباً وقد تراوحت سعة امتزاز الترب ما بين - 376.72 402.53 ملغ.كغم ويبدو من النتائج الاولية لحساب الامتزاز والتحرر ان تفوق التربة الاولى في سعة الامتزاز ربما يعود الى تفوقها في محتواها من الطين وتفوق التربة الثانية في سعة الامتزاز عن التربتين الثالثة والرابعة ربما يعود الى محتواها من المادة العضوية . وهذا يعني ان في ظروف الحقل الطبيعي تكون عمليات الامتزاز النوعي هي السائدة ضمن زمن التماس قيد الدراسة 85 دقيقة مع وجود الامتزاز الغير نوعي non-Specific على مستوى محدود ومعين .وهذا يتفق مع ما ذكره العديد من الباحثين عن دور معادن الطين والمادة العضوية في زيادة سعة الامتزاز للتربة (Shukla ، 2002) (Mcbride ، 1989) ، اما في عملية تحرر الزنك بان عملية الاتزان الديناميكي ما بين محلول التربة والطور الصلب قد تحقق عند الزمن التجميعي 35 دقيقة ايضا ولجميع الترب وان الكميات المتحررة من الزنك اخذت التسلسل التالي للترب قيد الدراسة

الرابعة > الثانية > الثالثة > الاولى

0.1133 < 36.19 < 43.89 < 44.37 ملغ.كغم

ومن الجدير بالاهتمام ان هذا الترتيب للترب الاربعة هو نفس ترتيب محتواها من كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وهذا يعني ان عملية التبادل الايوني للكالسيوم مع الزنك تتم اولا مع الزنك الممتز على كاربونات الكالسيوم او الممتز فيزيائياً وبأقل طاقة ربط . اما الاحتمال الثاني فهو عملية تفاعل داخل محلول التربة وكما يلي :-

$$CaCl_2 + ZnCO_3 \rightarrow CaCO_3 + ZnCl_2$$

ونظراً لوجود الجبس $CaSO_4.2H_2O$ وبكميات كبيرة فلا نستبعد تفاعل الزنك مع الكبريتات ليكون معدن الـ Zincosit ($ZnSO_4$) والذي سيتفاعل داخل محلول التربة وكما يلي :-

$$CaCl_2 + ZnSO_4 \rightarrow CaSO_4 + ZnCl_2$$

ونظراً للذوبانية العالية لكل من $ZnSO_4, ZnCO_3, ZnCl_2$ فان الكميات المتحررة من الزنك ربما كانت تعبر عن الكميات المغسولة من هذه الاملاح (Lindsay، 2001).

كما توضح الاشكال (1– 8) مسار حركة امتزاز الزنك للترب الاربعة وحسب المعادلات المستخدمة لتقييم عملية الامتزاز وطبقا للجدول (3) فان معادلة الرتبة الاولى ومعادلة Elovich قد حققنا افضل معامل تحديد احصائي R^2 (0.85) و (0.88) . ان مسار عملية تحرر الزنك للترب الاربعة وطبقاً للجدول (3) فان معادلة الرتبة الاولى ومعادلة Elovich قد حققنا افضل معامل تحديد احصائي R^2 (0.92) و (0.84) على التوالي .

فقد توصل Reyhantabar وآخرون (2011) الى ان معادلة Elovich والمعادلة الاسية هما افضل من يصف عملية امتزاز الزنك في الترب الكلسية بينما اشار Ma و Liu (1997) بان عملية امتزاز وتحرر الزنك في الترب الكلسية تتبع معادلتي الرتبة الثانية ومعادلة الانتشار بينما كانت تتبع معادلة دالة القوة Power Function من بين سبع معادلات حركيات رياضية استخدمت لتقييم عملية امتزاز الزنك في الترب الكلسية (Fasaei و Jarrah، 2013) .

جدول (1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للترب قيد الدراسة

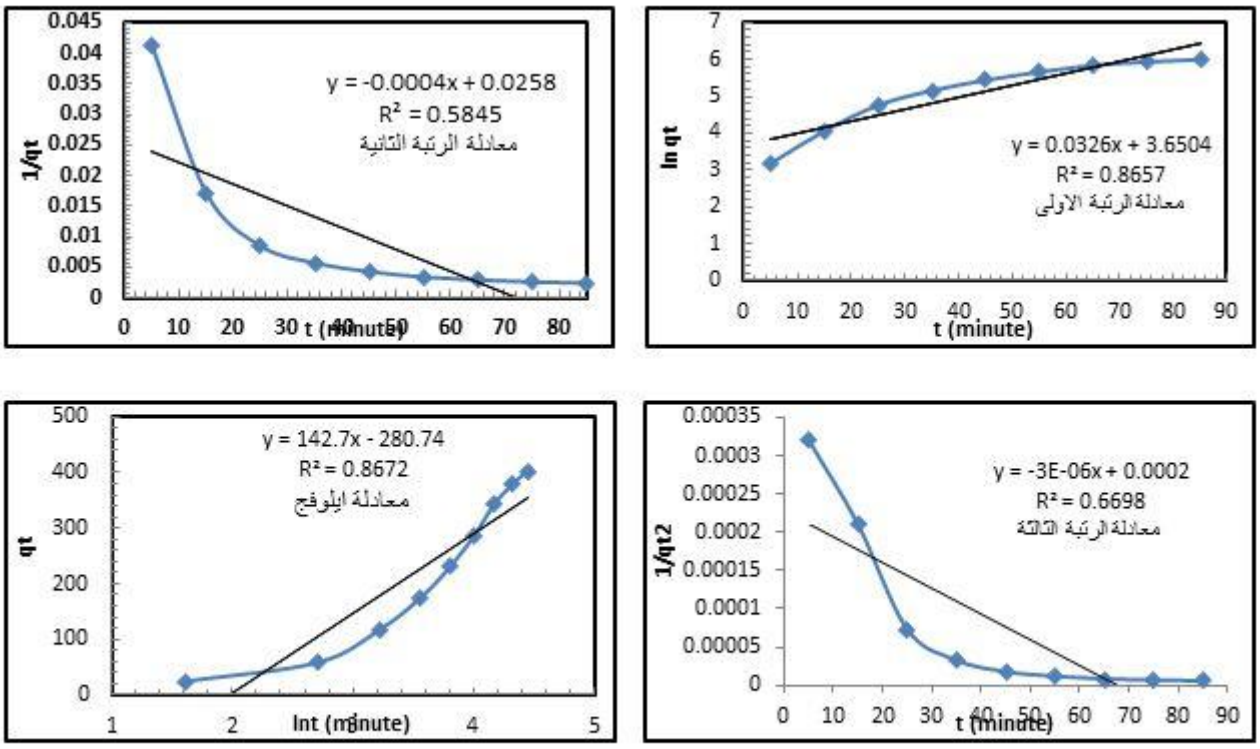
نوع التربة	pH	E.C $ds.m^{-1}$	CEC سنتي.مول $كغم^{-1}$	O.M	$CaSO_4$	$CaCO_3$		الطين	الغرين	الرمل	النسجة
						الكلية	النشطة	غم.$كغم^{-1}$			
الاولى	7.38	2.25	16	11	50	130	90	220	126	652	رملية طينية مزيجية
الثانية	7.58	2.46	14	18	80	150	98	160	240	600	رملية مزيجية
الثالثة	7.54	2.68	15	16	140	140	104	170	130	700	رملية مزيجية
الرابعة	7.30	2.87	15	13	180	170	118	190	180	630	رملية مزيجية

جدول (2) حسابات الكميات الممتزة والمتحررة من الزنك في اعمدة التربة

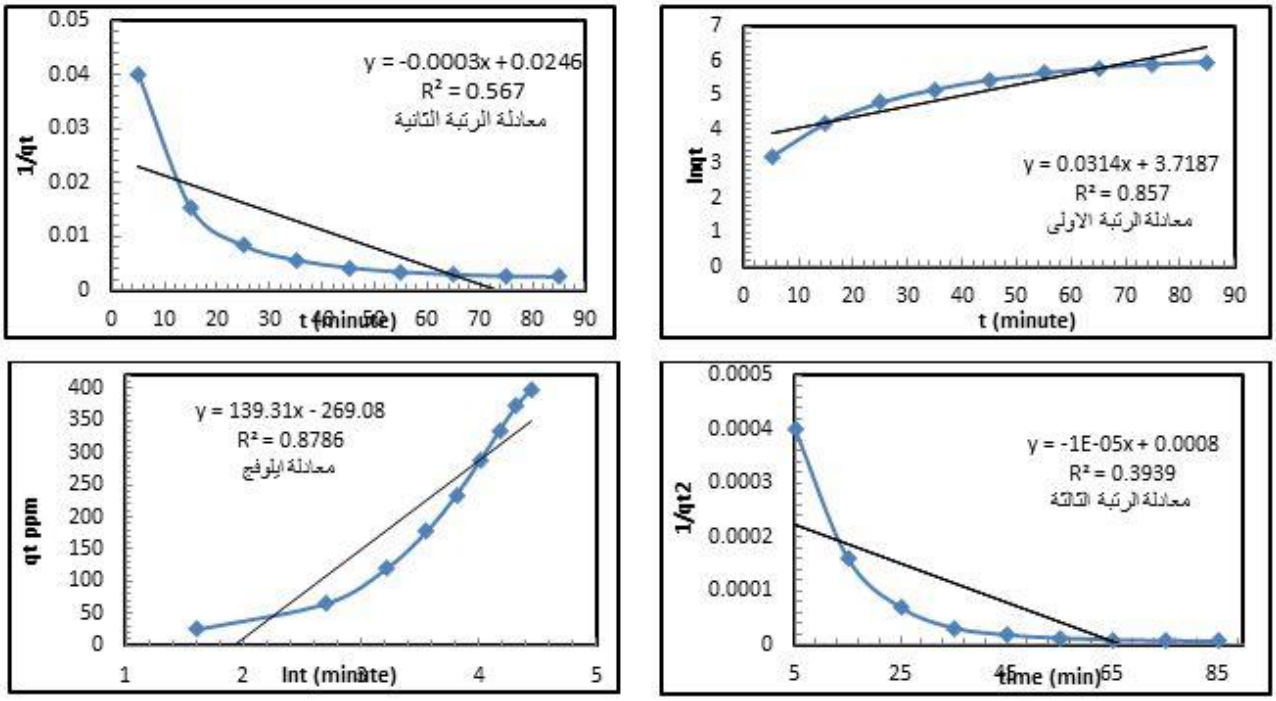
حالة ايون الزنك	التربة الاولى		التربة الثانية		التربة الثالثة		التربة الرابعة		الزنك التجميعي دقيقة
	مجموع الزنك الممتز او المتحرر ملغ.كغم	مجموع الزنك المضاف او المزاح ملغ.كغم	الزنك الممتز او المتحرر ملغ.كغم	مجموع الزنك المضاف او المزاح ملغ.كغم	الزنك المضاف او المزاح ملغ.كغم	مجموع الزنك المضاف او المزاح ملغ.كغم	الزنك المضاف او المزاح ملغ.كغم	مجموع الزنك المضاف او المزاح ملغ.كغم	
امتزاز	24.13	24.13	24.83	24.83	28.07	28.07	22.16	22.16	5
	33.99	58.12	40.52	65.35	36.61	64.68	35.30	57.46	15
	58.84	116.96	54.91	120.26	44.17	108.85	48.29	105.79	25
	56.88	173.84	56.88	177.14	49.71	158.56	58.84	164.59	35
	56.88	230.72	56.63	233.77	55.91	214.47	58.85	223.44	45
	56.88	287.6	53.38	287.15	49.38	263.85	53.60	277.04	55
	56.88	344.48	47.50	334.65	46.23	310.08	44.47	321.51	65
	33.94	378.42	38.26	372.91	45.24	355.32	36.21	357.72	75
	24.11	402.53	25.00	397.91	21.40	376.72	27.60	385.32	85
تحرر	0.0037	0.0037	0.190	0.190	0.588	0.588	0.553	0.553	5
	0.0049	0.0086	1.488	1.678	3.225	3.813	1.249	1.802	15
	0.0068	0.0154	7.130	8.808	4.528	8.341	5.74	7.54	25
	0.0071	0.0225	7.854	16.66	3.006	11.347	4.53	12.08	35
	0.0071	0.0296	6.507	23.16	4.107	15.45	2.99	15.07	45
	0.0071	0.0367	4.573	27.74	5.628	21.08	5.30	20.38	55
	0.0059	0.0426	5.254	32.99	4.543	25.62	4.86	25.25	65
	0.0061	0.0487	4.21	37.20	3.906	29.53	5.51	30.76	75
	0.0106	0.0593	4.242	41.44	4.132	33.66	5.50	36.26	85
	0.023	0.0823	1.033	42.48	2.009	35.67	5.83	42.10	95
	0.031	0.1133	1.412	43.89	0.523	36.19	2.27	44.37	105

جدول(3)معامل التحديد الاحصائي (R^2) والخطأ القياسي (S.E) لمعادلات الحركيات الاربعة

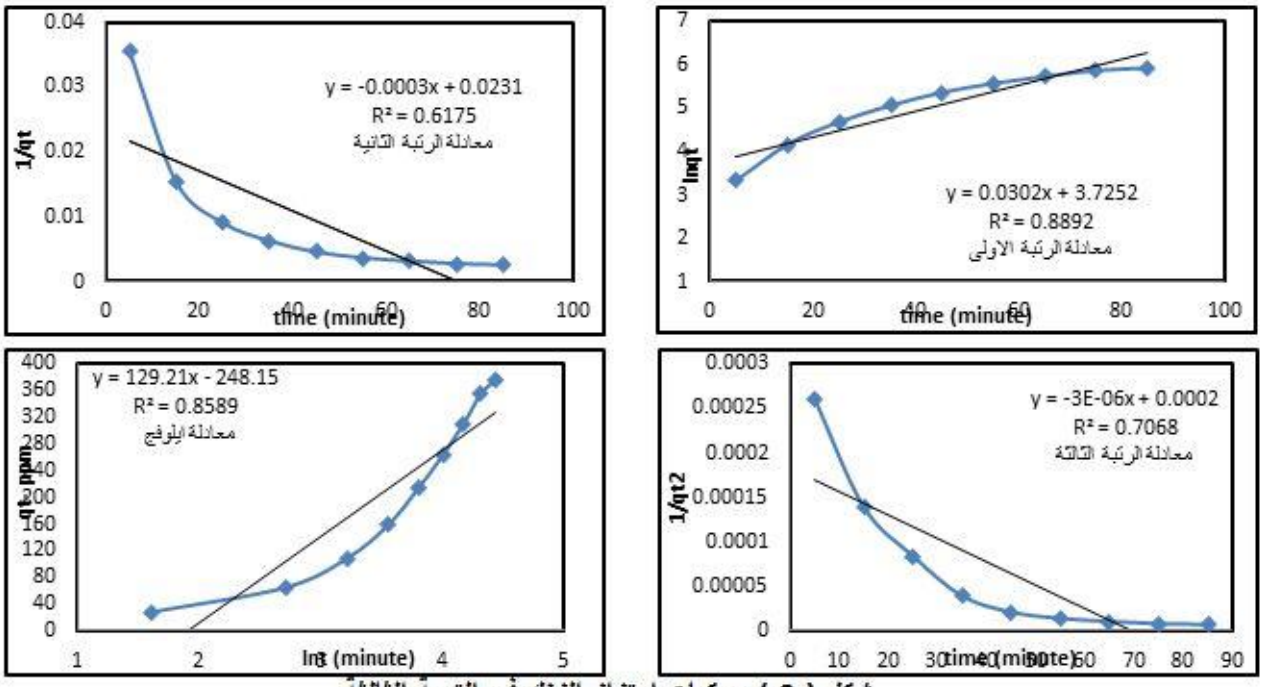
حالة التربة	حالة ايون الزنك	نوع التربة	معادلة الرتبة الاولى		معادلة الرتبة الثانية		معادلة الرتبة الثالثة		معادلة ايلوفج	
			R^2	S.E	R^2	S.E	R^2	S.E	R^2	S.E
	امتزاز	الاولى	0.86	0.3756	0.58	0.0452	0.66	0.0354	0.87	115.50
		الثانية	0.85	0.3758	0.56	0.0384	0.39	0.0037	0.87	45.10
		الثالثة	0.88	0.2797	0.61	0.0365	0.70	0.0354	0.85	44.19
		الرابعة	0.86	0.3797	0.57	0.0467	0.54	0.0009	0.86	45.21
	تحرر	الاولى	0.92	4.1046	0.57	299.51	0.43	2.29	0.84	0.5678
		الثانية	0.85	0.8642	0.45	2.4713	0.31	2.0829	0.88	4.7423
		الثالثة	0.86	0.5500	0.39	1.0825	0.27	1.4807	0.86	4.8083
		الرابعة	0.86	0.5075	0.53	1.5487	0.29	2.6481	0.88	4.5844



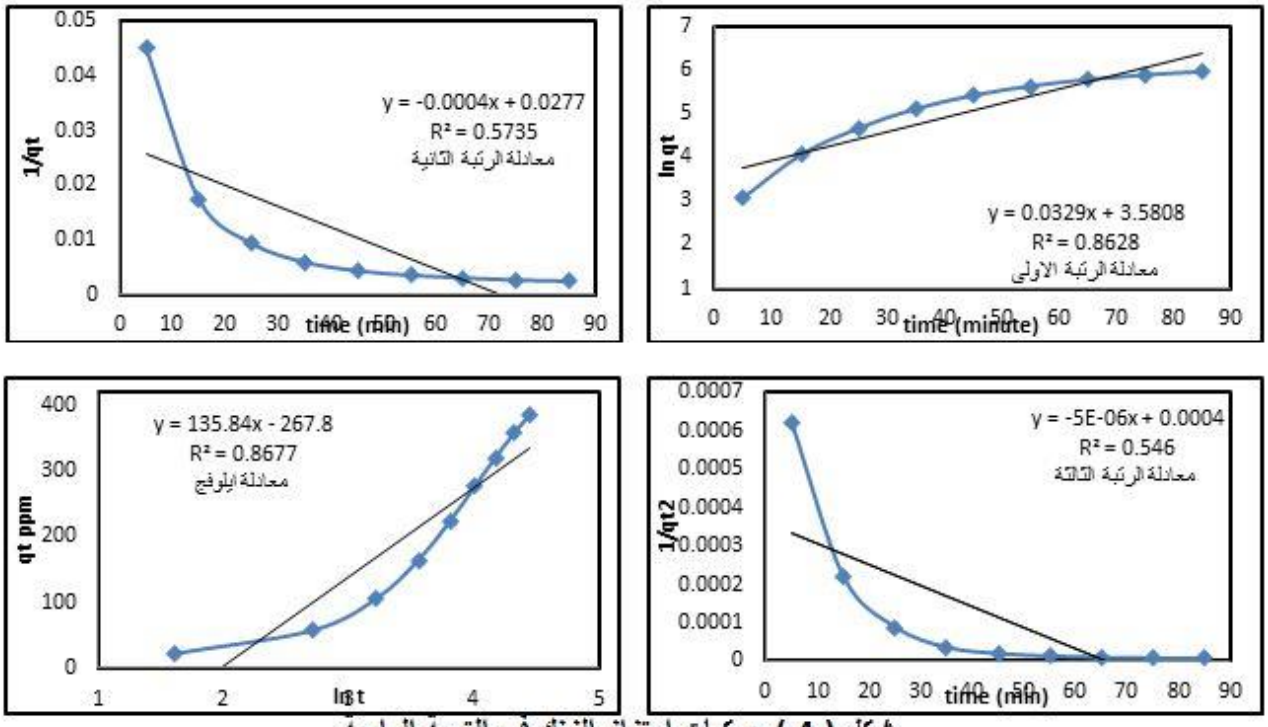
شكل (1) حركيات امتزاز الزنك في التربة الاولى



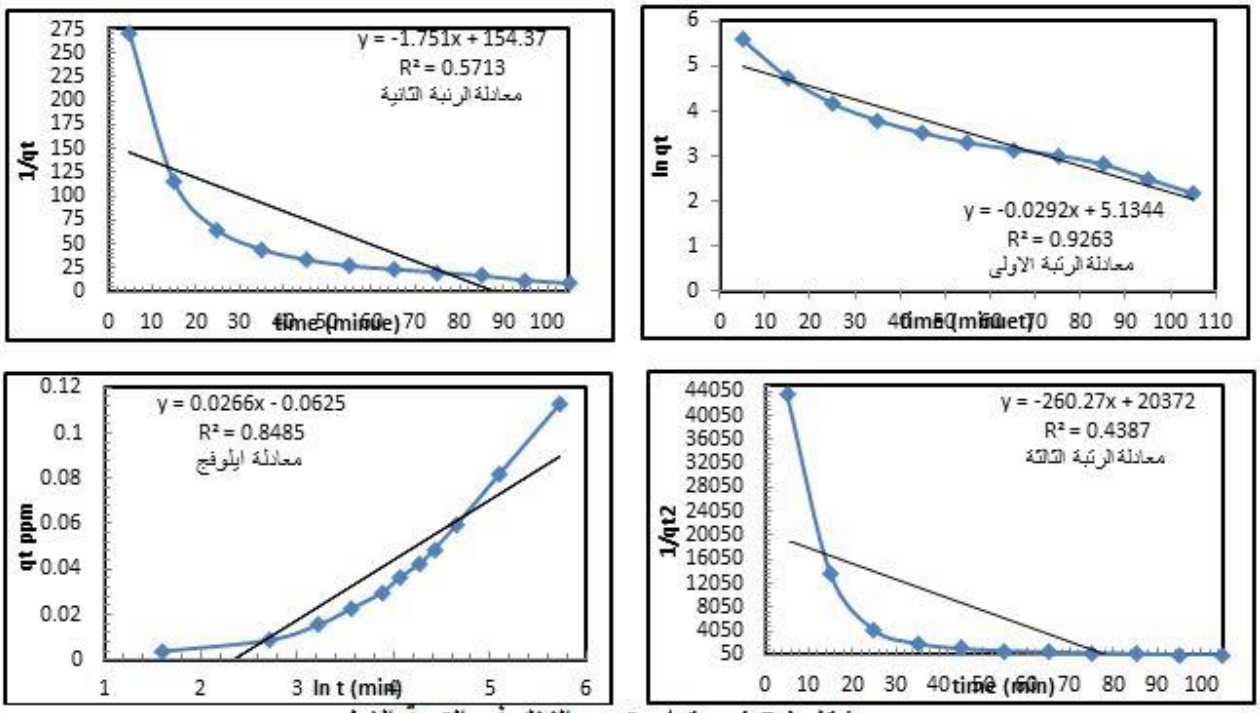
شكل (2) حركيات امتزاز الزنك في التربة الثانية



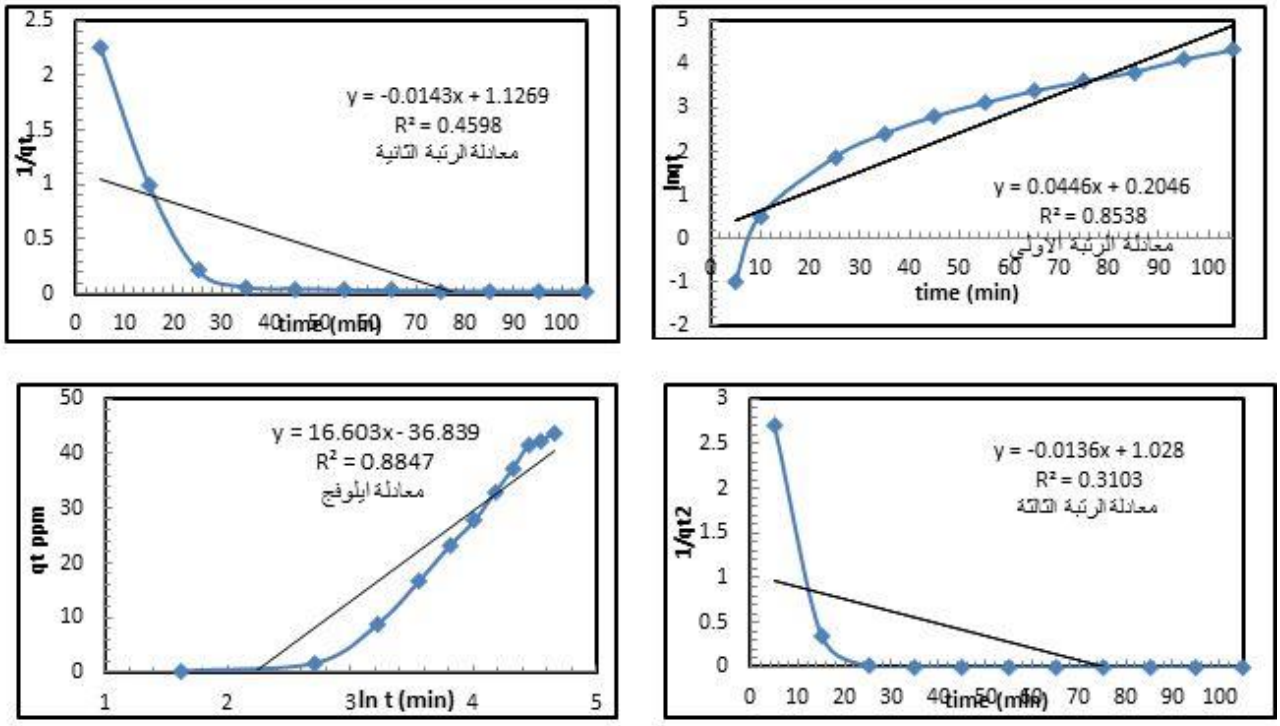
شكل (3) حركيات امتزاز الزنك في التربة الثالثة



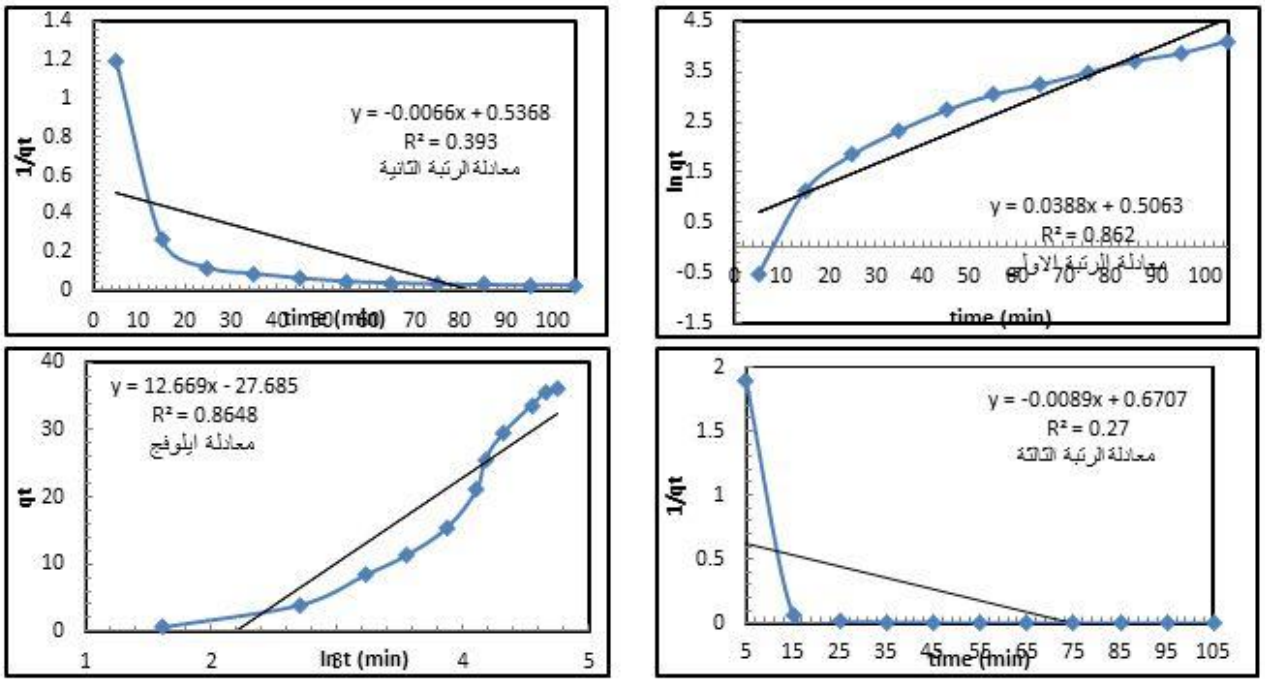
شكل (4) حركيات امتزاز الزنك في التربة الرابعة



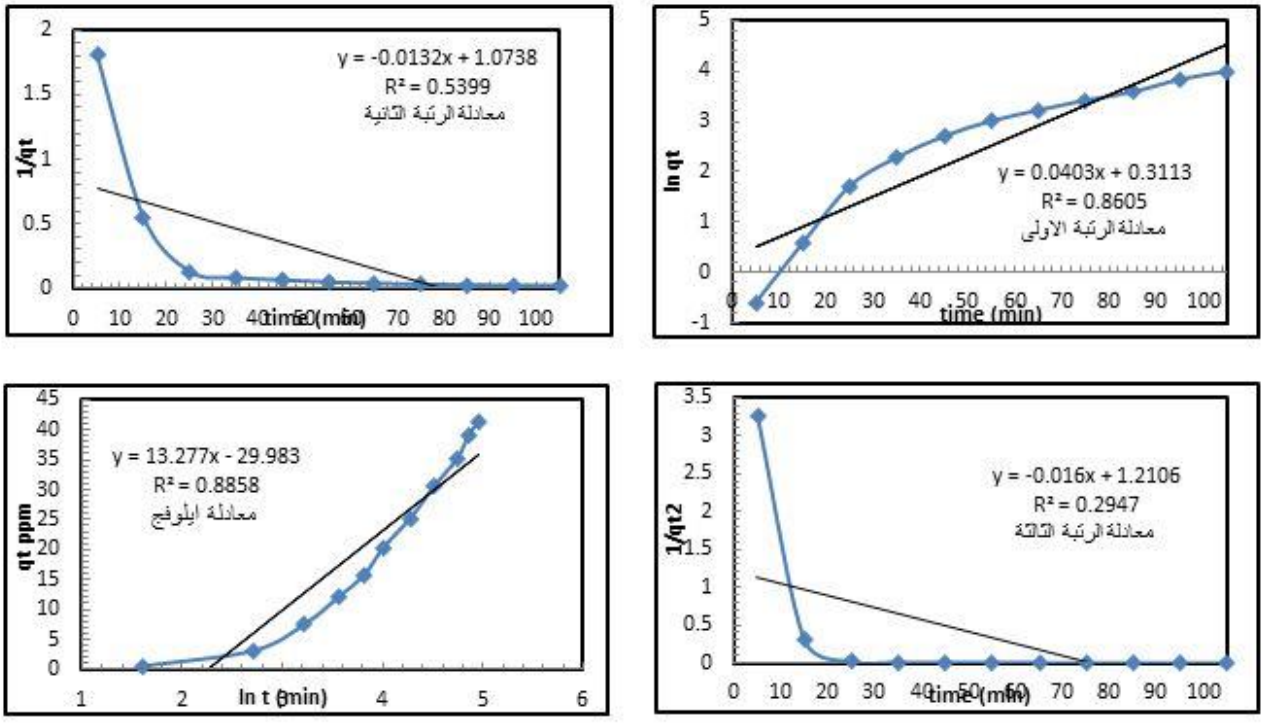
شكل (5) حركيات تحرر الزنك في التربة الاولى



شكل (6) حركيات تحرر الزنك في التربة الثانية



شكل (7) حركيات تحرر الزنك في التربة الثالثة



شكل (8) حركيات تحرر الزنك في التربة الرابعة

المصادر :

القيسي، شفيق (2000) . تاثير الخواص الفيزيائية والكيميائية لمعادلة الكاربونات في بعض الترب العراقية على تثبيت الزنك . المجلة العراقية للعلوم الزراعية 72−53 .

Ali W. ; M. Hussain ; M. Ali ; M. Mubasher and M. Ahmed. (2013) . Evaluation of Freundlich and Langmuir isotherm for potassium adsorption phenomena. Inter. Jornal of Agri . and crop science .pakistan .

Arias M. ; C. Perez –Novo ; F. Osorio and E. Lopez .(2005).Adsorption and desorption of copper and Zinc in the Surface layer of acid soil.J.Colloid interface sci [288]:21-29.

Dandanmozd F. and A. R. Hosseinpur .(2010) .Thermodynamic parameters of Zinc sorption in some Calcareous soils.Jornal of American science.6 (7)

Fasaei R. G. and M. Jarrah . (2013) .Adsorption Kinetics of cadmium and Zinc as influenced by some calcareous soil properties. Inter.J.Agri.crop.sci.Iran.

Fasaei R. G. and M. Jarrah .(2013) .Adsorption Kinetics of cadmium and Zinc as in fluenced by some Calcareous soil properties . International Jornal of Agricul. And cropscience.Iran.5:479-483.

Lindsay W. L. (2001) .Chemical equilibria in soil John wiley and sons ,Inc. NeWYork.

Lock K. and S. R. Janssen .(2003) . influence of aging on metal availability in soils. Review of Envi .cont .Toxic 178:1-21

Ma Y. B. and J. F. Liu . (1997) .Adsorption Kinetic of Zinc in calcareous soil as affected by Ph and Temperature. Commun.soil .sci .plant anal .28:1117-1126

McBride MB. (1989). Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Adv. Soil. Sci(10)1-55

Mohammadi S. ; Z. Karimi ; M. A. Afzali and F. Mansouri . (2010).Removal of pb from aqueous solutions u sing activated Carbon from sea-buKthorn stones by chemical activation.Desalination.262,86-93.

Reyhanitabar A. ; M. Ardalan ; N. Karimian and G. R. savaghebi . (2011) . Kinetic of Zinc sorption by some calcareous soils of Iran .J.Agri-sci .Tech 13:263-272.

Shukla L. M. (2002). sorption of Zn and ed on soil clays Agro chemica.(44)101-106.

Sposito G. (1984) .The surface chemistry of soils. oxford university press. New. York .N.Y.USA.

Surchi S. and M. Kafia .(2011). Agricultural wastes as low cost adsorbent for pbremoval.Kinetics,Equilibrium and thermodynamics.International Journal of chemistry.vol(3)No.3.

Thajeel A. S. (2013) .Isotherm, Kinetic and themodynamic of adsorption of heavy metal ions onto local activated Carbon. Aquatic science and technology. Vol 1 No 2 2168-9148.Macrothink institute.