

دراسة المعادن المتحكمة بذوبانية الكالسيوم والمغنيسيوم والحديد وعلاقتها بإدارة التربة باعتماد مخططات الإذابة

شذى ماجد نفاوه

أستاذ مساعد

dr_shathamajid@yahoo.com

قسم علوم التربة والموارد المائية – كلية الزراعة – جامعة بغداد

المستخلص

تم اختيار ثلاث عينات مختلفة من الصخور الكلسية الأولى (كلسايت C) والثاني (دولومايت D) والثالث (كلسايت دولومايت C, D). عوملت هذه الصخور في بيئة ملحية تحتوي على تراكيز مختلفة (0.2، 0.05 مولار) من كلوريد المغنيسيوم $MgCl_2$ لعينات صخر الكلسايت والتراكيز نفسها من محلول كلوريد الكالسيوم لعينات صخر الدولومايت ومزيج من الملح واليونيون والتراكيز نفسها اعلاه لمزيج المعدنين معا. في معاملة اخرى تم تحضين العينات المعدنية نفسها مع مركبات الحديد المعدنية $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ومركبات الحديد المخيلية Fe-EDDHA بتركيز 20 مايكروغرام غرام⁻¹. تمت عملية التحضين في جو مشبع بغاز CO_2 لغرض التسريع من عملية اذابة الكاربونات. بعدها عرضت هذه المعاملات لدورات متعاقبة من التجفيف والترطيب لمدة 120 يوم. وقد اشارت النتائج الى ان زيادة التركيز الملحي لمحلول كلوريد الكالسيوم المضاف لمعدن الدولومايت والكالسايت ادى الى زيادة التركيز الايوني لكل من ايوني الكالسيوم والمغنيسيوم والفعالية الايونية والجهد الايوني لكليهما وان الطور المتحكم بالذوبانية هو معدن الكالسايت والدولومايت. وبينت النتائج ان المعدن المتحكم بمركبات الحديد من حيث الإذابة والترسيب من خلال الكشف بمخططات الإذابة الخاصة بمركبات الحديد هو معدن السدرايت $FeCO_3$ لذلك كانت التوصية بأضافة اسمدة الحديد المخيلية افضل من المعدنية في التربة الكلسية لمعالجة نقص الحديد في النباتات النامية فيها. كان ترتيب المعادن الثلاثة في عملية التحضين من الناحية الذوبانية كالآتي الكلسايت – الدولومايت – (الكلسايت دولومايت) وازدادت الذوبانية بزيادة التركيز الملحي. وكان الطور المتحكم بالذوبانية هو معدن كلسايت – دولومايت ومعدن الايكايت لمعدن الكلسايت المتزن مع المحاليل الملحية بينما كان معدن الكلسايت – دولومايت هو المتحكم بذوبان معادن الكاربونات الحاوية على المغنيسيوم في حين اظهرت نتائج ومنحنيات الإذابة ان معدن السدرايت المترسب اثناء عملية التحضين مع مركبات الحديد المعدني كان المتحكم بذوبانه وترسيب معادن الكاربونات المحضنه مع مركبات الحديد المعدني والمخيلي.

كلمات مفتاحية: مخططات الإذابة، دورات ترطيب وتجفيف، معادن كاربونات.

The Iraqi Journal of Agricultural Sciences –1715-1726: (6) 48/ 2017

Nafawaah

STUDY OF MINERALS THAT CONTROLLED CALCIUM, MAGNESIUM AND IRON SOLUBILITY AND THEIR RELATION SHIPS WITH SOIL CONSERVATION USING SOLUBILITY DIAGRAMS

S.M. Nafawaah

Assist.Prof.

dr_shathamajid@yahoo.com

Dept. of Soil Sci. and Water Resources –College of Agriculture -Univ. of Baghdad

ABSTRACT

Three different calcareous rocks consist mainly of calcite C, dolomite D and its combination C,D were chosen. Rocks Samples Were treated with different concentration of salt Solutions, included $CaCl_2$ (0.2,0.05 molar) (applied to dolomite samples), $MgCl_2$ (applied to calcite samples), and combination of these two salts which applied for both (D-Dolomite and C-Calcite). Other samples from carbonate minerals were treated and incubated with $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ and Fe-EDDHA at $20Mg^{-1}$ mineral. These treated samples subjected to sequence of wetting and drying for 120 days under saturated CO_2 atmosphere. At the end of incubation period these samples were air dried and used to conduct the following examinations by using solubility diagrams. Application of solubility diagrams of indicated that the solubility of $CaCO_3$ minerals were controlled by calcite – dolomite and Ikite minerals. Whereas, the diagrams which consider the activity of Mg^{2+} against pH show that the solubility–precipitation reaction of magnesium carbonate minerals where controlled by calcite– dolomite and Ikite minerals. On other side Sidrate $FeCO_3$ Minerals controlled solubility of different source of iron ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + Fe-EDDHA) in cubated with carbonate minerals.

Keywords: solubility diagrams, wetting and drying cycles, carbonate minerals.

*Received:2/11/2016, Accepted:20/3/2017

المقدمة

تشكل الصخور الكربونية حوالي 20% من الرواسب الجيولوجية وتكمن اهميتها كونها مصدر مهم للعديد من المعادن والعناصر المهمة في التربة. حيث يوجد ما يقارب 70 معدنا كربونيا رئيسي ولا يزال هناك الكثير من المعلومات المهمة حول الصفات الجيولوجية والحيوكيميائية والجيوفيزيائية لهذه المعادن غير معلومة (20). وتتصف هذه المعادن بتعقيدها وتفاعلاتها الكيميائية والحيوكيميائية والجيوفيزيائية مع الاطوار الاخرى في المياه والتربة ومن ثم الى تنوع خصائصها الذوبانية (21) وتتأثر الذوبانية بالضغط الجزئي لغاز ثنائي اوكسيد الكربون PCO_2 ودرجة تفاعل الوسط pH وجذري الكربونات CO_3^{2-} والبيكاربونات HCO_3^- والمساحة السطحية النوعية للمعدن وزمن التفاعل وفعالية الكالسيوم والقوة الايونية (14 ، 20) وان دور غاز CO_2 في الازابة عن طريق اتران ذوبانه في الماء مع صيغته الغازية في الهواء الجوي وهذه الصيغة المائية لغاز CO_2 تكون في حالة اتران مع معادن الكربونات الصلبة، مما يسمح بظهور اطوار كربونية متدرجة في ذوبانيتها ومن ثم يؤدي الى ظهور معادن مختلفة لمعادن كربونات الكالسيوم مثل الكلسايت $CaCO_3$ والدولومايت $CaMg(CO_3)_2$ ، والاركونايت $CaCO_3$ والسديرايت $FeCO_3$ ، والمغنسايت $MgCO_3$. وتقسّم معادن الكربونات في التربة الى كربونات مورثة وكربونات بيدروجينية وان التمييز بين الكلسايت والدولومايت يعد امرا مهما جدا في مجال نشوء التربة وخصوبتها وان مدى تحرر ايني الكالسيوم والمغنيسيوم يعتمد على مدى الاتران بين هذين المعدنين. وان اتران الازابة لهذه المعادن يعتمد على البيئة المحيطة بها كالقوة الايونية للمحلول البيئي وتركيز CO_3^{2-} في هذه البيئة فقد اشار Razaei واخرون (21) الى ان تأثير القوة الايونية على اتران الازابة لأطوار المعادن الكربونية كونها عملية مزج بين الطور الصلب لها والمحلول الملحي المحيط بها وهذا المزج ما هو الا عملية كيميائية تعتمد على درجة التشبع التي يسيطر عليها الاختلاف في القوة الايونية وضغط CO_2 والفعالية الايونية $Ca^{++} Mg^{++}$. ونظرا لاهمية هذا الموضوع فقد كان الهدف من هذه الدراسة هو تشخيص المعادن المتحكمة باذابة الكربونات وتحرر ايونات الكالسيوم

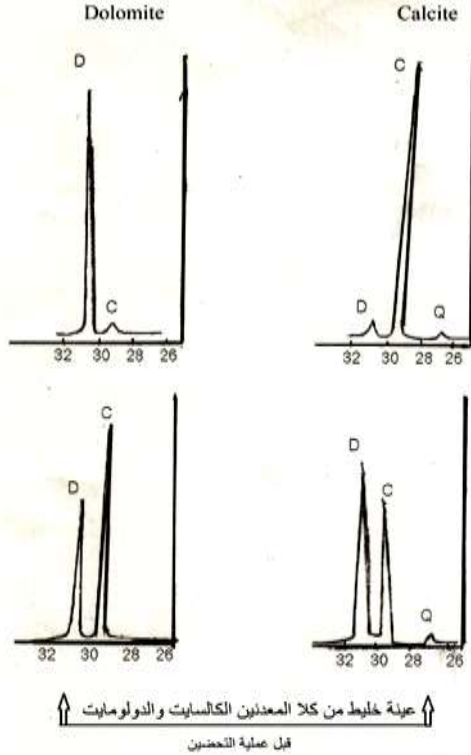
والمغنيسيوم والحديد باستعمال مخططات الازابة ومقارنتها بنتائج حيود الاشعة السينية ومدى تأثير البيئة الملحية على هذه المعادن وبيان تأثير العامل البيوجيني وذلك لسيادة الظروف البيئية الملحية لتراب وسط وجنوب العراق ، ولما له تأثير على سلوك الترب الكلسية والتأثير على الانتاج الزراعي فيما بعد .

المواد وطرائق العمل

جمعت ثلاثة نماذج صخرية لمعادن الكالسايت والدولومايت وعينه تشمل المعدنين معا من مكاشف صخرية تقع في منطقة وادي حوران ووادي نجمة عند الكيلو 160 غرب العراق . وتم اجراء التحليلات الكيميائية لها وتحليل الاشعة السينية XRD قبل عملية التحضين (شكل 1) وقد تم معاملتهما بمحاليل ملحية مختلفة التركيز (0.05 M , 0.2 M) حيث اضيف هذين التركيزين من كلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنيسيوم الى عينات صخر الدولومايت والكالسايت وكانت الإضافة محاليل كلوريد الكالسيوم الى صخر الدولومايت ومحاليل كلوريد المغنيسيوم الى صخر الكالسايت ولكلا المحلولين الى العينه الصخرية التي تحتوي على كلا المعدنين حيث الصخر الاخر يحتوي على كلا المعدنين بشكل متعاقب ، جمعت الصخور وطحنت بهاون ياقوتي خاص للقيام بهذا الغرض ومن ثم اخذت عينه ممثله للصخر الحاوي على كلا المعدنين على شكل مسحوق وحضنت مع كلا الملحّين معاً. وبمعاملة اخرى تم تحضين العينات الصخرية الثلاثة نفسها مع مركبات الحديد المعدنيه $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ومركبات الحديد المخيلية $Fe-C_14H_{23}O_{10}N_3$ وبتركيز $20Mgm\ gm^{-1}$ حيث تم تحضين العينات المعدنية ضمن بيئات الجيولوجية لمدة 120 يوما تحت دورات ترطيب وتجفيف، وجو مشبع بغاز CO_2 وبنظام مغلق . حيث اعتمد نظام خاص اعد بصورة خاصة لهذه التجربة البحثية حيث وفر نظام مغلق يتكون من صندوق مغلق وبداخله رفوف معدنية وضع عليها علبة بلاستيكية حاوية على المعادن المحضنه وذات غطاء مقبب من الاعلى ليسهل تبادل غاز CO_2 داخل منظومة التفاعل المغلقة تماماً. وقد تم السيطرة على الجو المشبع بغاز CO_2 بمنظومة اشبه بحاويه (ترمز) يحتوي على حنفيه ومغلق تماماً ممثلي بحامض مخفف التركيز حيث تفتح الحنفيه وينزل الحامض

جدول 1 . التحليل الجيوكيميائي لعينات الصخور قيد الدراسة

كالساييت	دولومايت- كالساييت	دولومايت	الصخر/القياس	
11.2	12.4	41.7	الفضالة المعدنية CaO MgO Fe ₂ O Na ₂ O K ₂ O Sr Mn	
552.0	457.9	300.00		
0.1	81.4	201.8		
1.0	1.2	4.2		
0.8	0.4	0.3		
0.7	0.8	3.1		
22	74	67		
90	100	308		
> 200	11.10	1.80		Ca/Mg
8.01	9.05	9.18		Fe/Mn
980.1	640.22	-	الكالساييت	
-	340.78	990.1	الدولومايت	
			غم كغم ⁻¹	
			غم كغم ⁻¹	



شكل 1 | مخططات حيود الأشعة السينية للمعادن الرئيسية في العينات الصخرية المدروسة

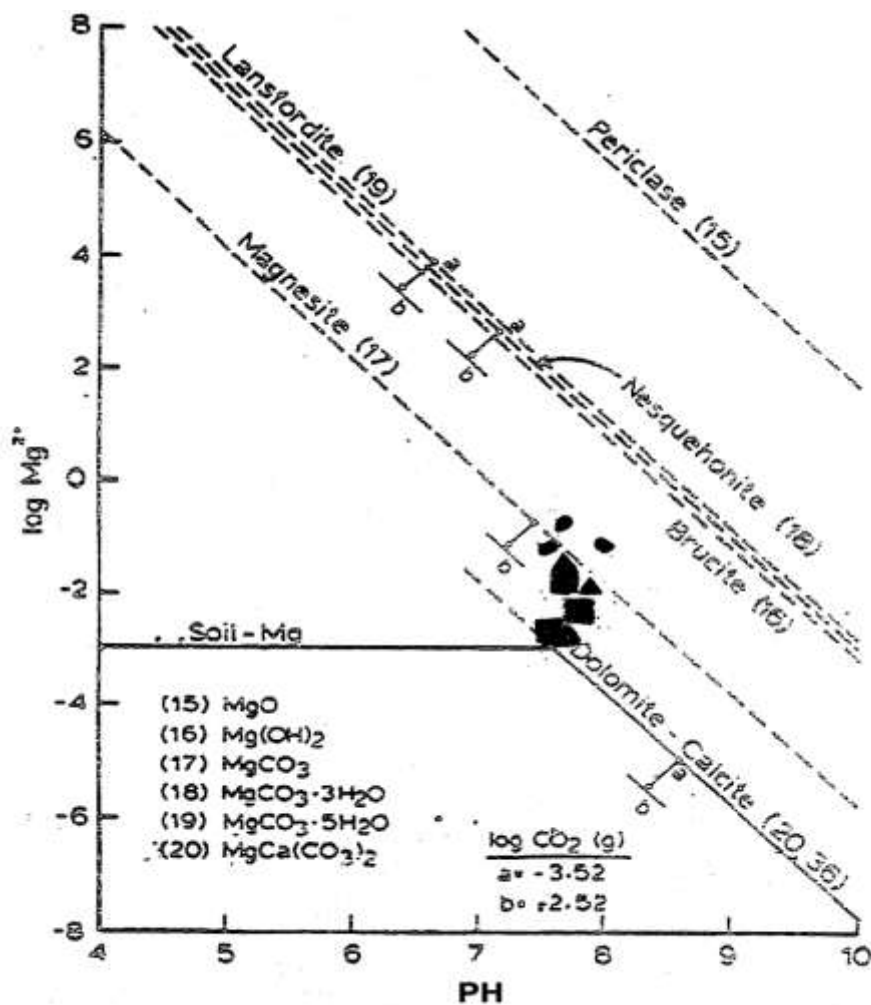
النتائج والمناقشة

تشير النتائج المبينة في الجدول 2 الى المعايير الكيميائية والثرموديناميكية لتأثير الاملاح في ذوبانية وترسيب معادن الكربونات . لقد ادت عملية التحضين لمعدن الكالساييت مع محلول كلوريد المغنيسيوم الى رفع قيمة القوة الايونية لمحلول الاتزان من $10^{-3} \times 65$ الى $10^{-3} \times 70$ مول لتر⁻¹، الامر الذي ادى تحرر الكالسيوم من هذا المعدن والمعبر عنها بالفعالية الايونية للكالسيوم في محلول الاتزان من (10

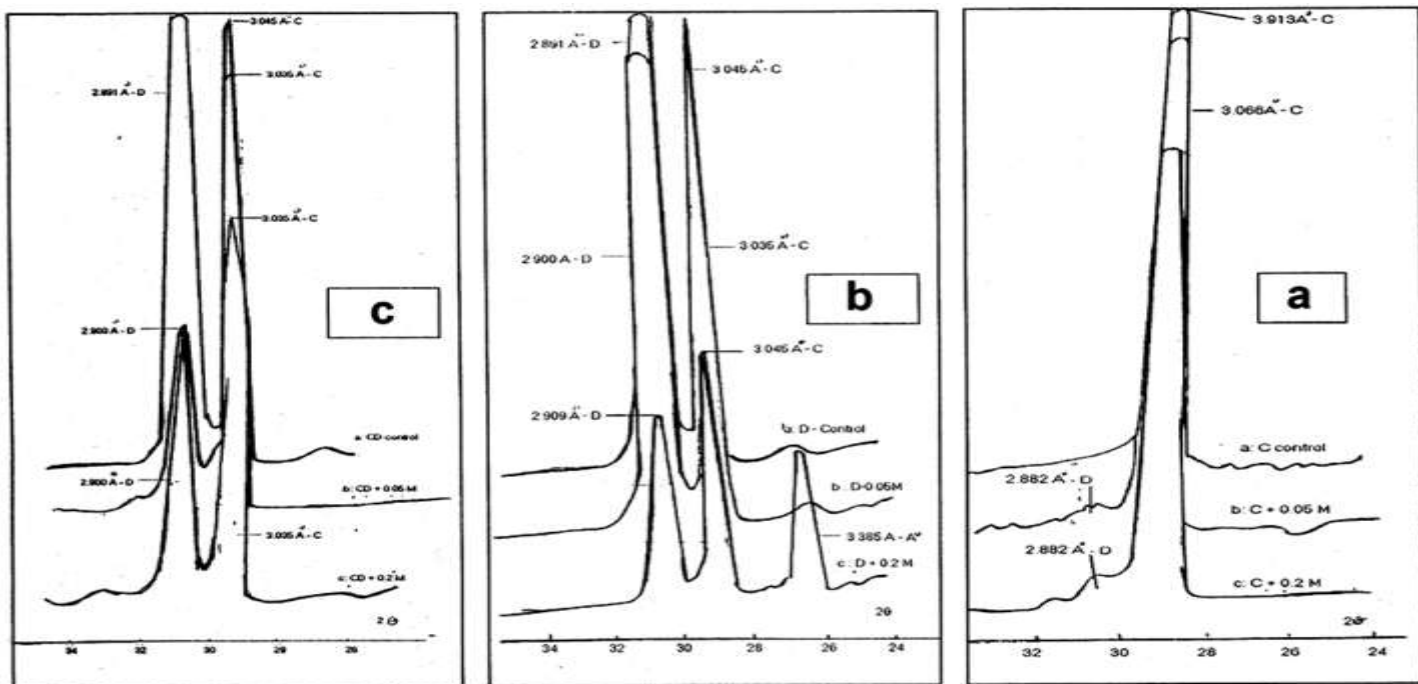
على شكل قطرات على صخر كربوناتي من الكالساييت في اناء بلاستيكي اعد لهذا الغرض وبمرور الوقت يؤدي الى تحرير غاز CO₂ بالتعاقب داخل منظومة التفاعل المغلقة ، ويضاف الحامض الى الحاويه بمدد زمنية منظمه للسيطره على استمرار التحرر للغاز ويضاف الماء المقطر الى العينات المحضنه بمدد زمنية ثابتة لكل 72 ساعه وبحجم ثابت لتكون دورات الترطيب والتجفيف المتعاقبه بشكل متجانس ، ويتم الاستدلال على التشبع التام تقريبا داخل منظومة التفاعل بغاز CO₂ عن طريق ادخال شمعة مضيئه حيث بأنطفائها يدل على التشبع النسبي داخل منظومة التفاعل المغلقة والجزء المتقرب هو في غطاء العلب البلاستيكية الحاوية على العينات المعدنية وليس في سطح منظومة التفاعل ، وتم اجراء التحاليل الكيميائية للصخور جدول 1 في الدراسة و اجراء تحليل حيود الاشعة السينية (شكل 1) .

الحسابات الخاصة لمخططات الازابه

يتبين من قيم الجدول 2 بعض مخرجات out put لبرنامج Soil solution والمبني على الاسس المقترحة من قبل Adams (1) والمتضمنة بعض المعايير الثرموديناميكية لعدد من العينات المعدنية المحضنة في البيئه الملحية . اذ استعملت مخططات الازابه ل Lindsay (18) لهذه الايونات من خلال العلاقة بين درجة تفاعل الوسط و Log (Ca²⁺) او Log (Mg²⁺) لرواشح محاليل الاتزان في بيئه التحضين اذ تم حساب المؤشرات الثرموديناميكية والمتمثلة بالقوة الايونية والفعالية الايونية ومعامل الفعالية المعدنية قيد الدراسة من خلال تطبيق برنامج مقترح من قبل Wolt (26) حيث يتم فيه حساب القوة الايونيه حسب الصيغه المقترحة من قبل Jurinak و Griffin (15) والفعالية الايونيه ومعامل الفعالية باعتماد معادلة Debye-Huckel وجهد الايون Pi وتحسب من العلاقة بين pH المستخلص و Log ai وقد اعتمدت مدة التحضين 120 يوماً التي ذكرت في Lindsay (18) .



شكل 2: يوضح مخططات الإذابة لمعادن كربونات المغنيسيوم (18)



شكل 3 (a, b, c) مخططات حيود الأشعة السينية لمعاملات معادن الكربونات مع بيئة الاملاح (20)

C : كالسيت : D : دولومايت : CD : كالسيت + دولومايت : Q : كوارتز : A : اركونايت

بعد عملية التحضين مع بيئة الاملاح

مع ما أشار اليه باحثون اخرون Al-Eraby (5) و Lindsay (18) من ان ترسيب المغنيسيوم بشكل معدن الدولومايت والمغناسايت يتطلب درجة تفاعل تربة قاعدي ($pH > 7.5$). ايضا تتفق النتائج مع ما حصل عليه Lippman (19) الذي وجده ترسيبا للمغنيسيوم عند ترسيب ايونات Mg^{2+} في محلول التربة بشكل معدن Nesquehite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) او معدن Mg-bearing calcite كما اشار اليه الباحثون (2، 5، 9). اما بالنسبة لكلا المعدنين معا في بيئة التحضين الملحية وكلا الملح، فأنا نجد بالنسبة لايونات الكالسيوم في محلول الاتزان فكانت اسفل خط الاشباع لمعاملة المقارنة في حين وقعت المعاملتان الملحية في المنطقة المحصورة بين خطي الاشباع لمعدني الايكايت والاركونايت . ويمكن تفسير ذلك طبقا لتأثير دورات الترطيب والتجفيف في سلوك المعدنين معا في البيئة الواحدة من جهة ، والى تأثير التركيز الايوني المشترك لكلا الملح في عملية الاحلال في كلا المعدنين. يلاحظ من الشكل 2 ظهور النقاط اسفل خط الاشباع لمعدن الايكايت وفوق خط الاشباع لمعدن الاركونايت. اما معاملة المقارنة فقد استقرت اسفل خط الاشباع لمعدن الكالسايت، اي تحول المعدن هنا من حالة التبلور الكامل الى حالة التخرثر البلوري اثر دورات الترطيب والتجفيف والتأثير الملحي لكلا الملح وعاد بناء البلوري باتجاه الكالسايت. اما بالنسبة لايونات المغنيسيوم ، فكان موقع النقاط اسفل خط الاشباع لمعدن المغناسايت وفوق خط الاشباع لمعدن Dolomite – Calcite وللأسبب السابق نفسه اي نتيجة للاحلال المتبادل لايونات Mg^{2+} و Ca^{2+} ما بين محلول الاتزان والتراكيب المعدنية لكلا المعدنين معا. اذ يمكن الحكم هنا بأن المعدن المسيطر هو تخرثر او تجمع بلوري متكامل لبيورات من $MgCO_3$ و $CaCO_3$ وباتجاه تكون معدن دولومايت – كالسايت نتيجة لدورات الترطيب والتجفيف وعمليات الانحلال والبناء لكلا المعدنين. وهذه النتيجة جاءت متطابقة مع عدد من الباحثين (4، 5، 6، 9، 22) الذين توصلوا الى النتيجة نفسها ولدرجة التفاعل نفسها . ايضا يتضح من النتائج ان عملية البناء البلوري لمعدن الكالسايت كانت اكثر استقرارا لما هي عليه لمعدن الدولومايت – الكالسايت ، وهذه تعتمد على بيئة التخليق

ان تعرض الدولومايت للتجوية واحتمالات التحول يمكن ان تعزى الى احتمالية تغير نسبة Ca/Mg خلال مدد التحضين كمعدن ثانوي واحلال الكالسيوم محل المغنيسيوم باتجاه تكوين معدن ثانوي ذو تركيب بلوري معدني يشير الى احتمالية تكون معادن تركيبه $CaCO_3$ و Ca ويكون ذو خواص جيوكيميائية تختلف عن معدن الدولومايت المتعارف عليه $\{Ca Mg(CO_3)_2\}$ والكالسايت $CaCO_3$ معا. اما التأثير العام لخليط الملح معا في المعدنين سوية فقد ادى الى زيادة فعالية ايونات الكالسيوم من 2.0×10^{-4} الى 10×10^{-4} مول لتر⁻¹ مع انخفاض في فعالية المغنيسيوم من 3.6×10^{-4} الى 12.0×10^{-4} مول لتر⁻¹. الامر الذي يترتب عليه انخفاض في جهد الكالسيوم من 3.70 الى 1.62 ، وارتفاع في جهد المغنيسيوم من 2.44 الى 2.92 . ومن ثم يمكن الاستدلال على الوصول الى الاتزان وانخفاض حاد في تراكيز المغنيسيوم مما يؤدي الى ظهور طور معدن الكالسايت الحامل للمغنيسيوم ، وهذه النتائج متفقة مع ما حصل عليه بعض الباحثين (5، 6، 7، 9، 18، 23). بينت نتائج مخططات الازابة الموضحة في (الشكل 2 و 4) العلاقة الخطية بين Ca^{2+} - Log و pH ، Log Mg^{2+} و pH على التوالي. فقد رسمت على اساس البيانات الموضحة في جدول 2 والمتضمن المؤشرات الترموديناميكية لايونات الكالسيوم والمغنيسيوم . اذ يبين الشكل 2 مخطط الازابة لمعدن الكاربونات (كالسايت، دولومايت ، كالسايت + دولومايت) . وقد امكن تشخيص معدن الايكايت $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ ومعدن الاركونايت $CaCO_3$ والكالسايت $CaCO_3$ كمعدن متحكم في ذوبانية وترسيب ايونات Ca^{2+} وايونات Mg^{2+} في محلول الاتزان جعلت من معدن المغناسايت معدنا مسيطرا ومتحكما، غير ان فحوص XRD (شكل 3) لم تتمكن من تشخيصه كمعدن متكامل لعدم وصوله درجة تبلور عالية، او يمكن ان يكون بشكل تخرثر (Flocculation) او تجمع ملحي لكاربونات المغنيسيوم . ولكون درجة ذوبانية المغناسايت عالية جدا لذلك لم يصمد هذا التجمع ولم يحصل ترسيب كامل له بسبب عدم ملائمة درجة تفاعل وسط التحضين ، اذ يتطلب لترسيب هذا المعدن درجة تفاعل عالية القلوية ومشروط بتوفر تراكيز عالية من $CO_3^{=}$ في الوسط . وجاءت هذه النتيجة مطابقة

اشارت اليه الدراسات المذكورة انفا فيما يخص معدن الدولومايت ومن ثم اعتماد مخططات الازدابة المقترحة من قبل Lindsay (18) لغرض تأكيد النتائج. تشير النتائج في (الجدول 3) الى بعض المعايير الترموديناميكية لايونات الحديد المحضنة مع معادن الكاربونات، الى ان اضافة الحديد الى بيئة التحضين مع العينات المعدنية لمعادن الكاربونات ادت الى زيادة تركيز الحديد من 8.30×10^{-4} الى 9.20×10^{-4} مول لتر⁻¹ للحديد المعدني، والى 10^{-4} $8.50 \times$ مول لتر⁻¹ للحديد المخلي عند تحضينه مع معدن الكالساييت. كما ان قيم الفعالية قد ازدادت من $10^{-4} \times 3.56$ في معاملة المقارنة الى 4.12×10^{-4} في معادلة الحديد المعدني و 3.91×10^{-4} في معادلة الحديد المخلي. ويمكن تفسير ذلك بأن الحديد المضاف للعينات المحضنة يكون عرضة لتفاعلات الامتزاز من قبل معادن الكاربونات وللترسيب المباشر بتفاعله مع جذر الكاربونات في بيئة التحضين والنتائج من تعرض معادن الكاربونات للذوبان والانحلال تحت جو مشبع بغاز CO_2 ، واعادة ترسيبها كمعادن ثانوية بصفات جيوكيميائية ومعدنية تختلف عن طبيعة المعدن الاصلي. اذ اثبت AL-Kaysi (11) من خلال دراسته التي استعمل فيها الميكروسكوب الماسح الالكتروني المرتبط بمنظومة لتحليل الاشعة السينية وحاسبة الكترونية (SEM-EDXRA)، ان الحديد يتعرض لتفاعلات امتزاز وترسيب مشترك مع معادن الكاربونات فضلا عن ترسيب مستقل في وسط التوازن خلال تعرض التربة لعمليات متعاقبة من الترطيب والتجفيف في الترب الكلسية كما اشار اليه الباحثون (3، 5، 20). ومن ثم فإن هذا السلوك يعكس اثره الواضح والكبير في جاهزية الحديد المضاف للتربة، والتي تقل بمرور الزمن خلال فترات التحضين. ان طبيعة التفاعلات الفيزيوكيميائية التي تحدث اثر عملية التحضين هي تفاعل جذر الكاربونات الناتج اثر عملية التجوية مع ايونات الحديد مكونة اولا تخثرا ملحيا من $FeCO_3$ ، ثم تبدأ الاجنة البلورية بالنمو والانتظام وفقا للنظام البلوري المعدني لتكون في النهاية معدن السيدررايت، الامر الذي يحد من فعالية ايونات الحديد في محلول الاتزان. اما باضافة مركبات الحديد المعدني والمخلي الى بيئة التحضين مع معدن الدولومايت، فقد ادت المعاملات الى زيادة التركيز من

الايونية ضمن البيئة الكيميائية لوسط التفاعل. وقد يكون عند التراكيز العالية من Ca^{2+} احلال كامل لجميع المواقع التي تشغلها ايونات Mg^{2+} ، وبذلك يتكون معدن الدولومايت ولكن بتركيبية كيميائية جديدة $Ca_2Ca(CO_3)_2$ ، ويشخص في فحوص XRD (شكل 3) على انه معدن دولومايت. وجاءت هذه النتائج متفقة مع نتائج XRD الا في بعض المواقع إذ لوحظ:

- ظهور معدن الايكات $(CaCO_3 \cdot 6H_2O)$ ضمن مخططات الازدابة ولم يظهر في XRD (شكل 3) بسبب التحولات السريعة لهذا المعدن اثر عمليات الترطيب والتجفيف اذ يفقد $6H_2O$ من ماء التآدرت متحولا الى معدن الاراكونايت الذي شخص فعلا في فحوص XRD.

- لم يشخص معدن المغناسايت في فحوص الاشعة السينية، ولعل السبب احتمالية وجوده بكميات ضئيلة دون القدرة التحسسية للجهاز. كما يحتمل ان عملية الترسيب لل $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (المغناسايت) او $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (نسكيوهونايت) لم تكن بالحقيقة سوى تراكيب ملحية غير متبلورة وبذلك لم تشخص في جهاز XRD. وقد كشفت عنها من خلال اعتماد مخططات الازدابة اذ شخصت هذه المعادن التي لها علاقة في ديناميكية ايونات Ca^{2+} و Mg^{2+} في وسط التحضين.

- شخص معدن دولومايت- كالسايت معدنا انتقاليا من الكالسايت نحو الدولومايت، في حين شخص من خلال فحوص XRD كمعدن دولومايت وباكثر من حيود وبشدة عالية وقد يعزى ذلك الى الاحلال الحاصل ل Mg^{2+} محل Ca^{2+} وبنسبة اكثر من 25%.

وهذه النتيجة مهمة جدا في هذه الدراسة لكون الدراسات السابقة جميعها كما اشار اليها الباحثون (5، 6، 18، 19، 20) كانت تعتمد المؤشرات الكيميائية في اظهار هذه النتيجة وتشير الى الحاجة الى فحوص التحليل المعدني والفحص الاشعاعي (XRD) للتعرف على ترسيب معدن الدولومايت في ظروف الترب الكلسية القاعدية. اذ جاءت هذه الدراسة المعدنية والخاصة بمعادن الكاربونات (الكالسايت والدولومايت) ومن خلال اعتماد مخططات الازدابة، تأكيدا لترسيب الدولومايت بشكل معدن ثانوي في بيئة لها درجة تفاعل قاعدي وتحت ظروف الترب الكلسية، وتعزيزا لما

4.49 x 10⁻⁴ في معاملة الحديد المعدني والى 10 x 3.47⁻⁴ في معاملة الحديد المخلي. اما بالنسبة لمعامل الفعالية الايونية لايون الحديد فقد كان 0.43 في معاملة المقارنة وارتفع الى 0.45 في معاملة الحديد المعدني والى 0.46 في معاملة الحديد المخلي . وبالمعنى الكيميائي اصبح ما يقارب 45% من الحديد بشكل فعال في محلول الاتزان له القدرة على الدخول في التفاعلات الفيزيوكيميائية . اما اضافة الحديد الى العينة المعدنية الحاوية على كلا المعدنين (الكالسايت والدولومايت)، فقد ادت الى خفض قيم الجهد الايوني للحديد بفعل الترسيب العالي الناتج من تجوية كلا المعدنين في بيئة التحضين نتيجة تفاعل الحديد مع جذر الكاربونات الناتج من انحلالهما اثر عملية التحضين . ويمكن ان نستنتج ان الحديد المضاف في هذه الظروف يتعرض للترسيب بشكل معدن السيدرايت ومعدن Fe(OH)₂ اثر عملية التحضين كما اشار اليه الباحثون (17 ، 22 ، 23). بينت النتائج الموضحة في (الشكل 4) ان معدن السيدرايت هو المعدن المتحكم في فعالية ايونات الحديد في بيئة التحضين من حيث الذوبان واعادة الترسيب. وقد استقرت النقاط المعبرة عن معاملة الحديد المعدني (Δ) فوق خط الاشباع لمعدن السيدرايت .

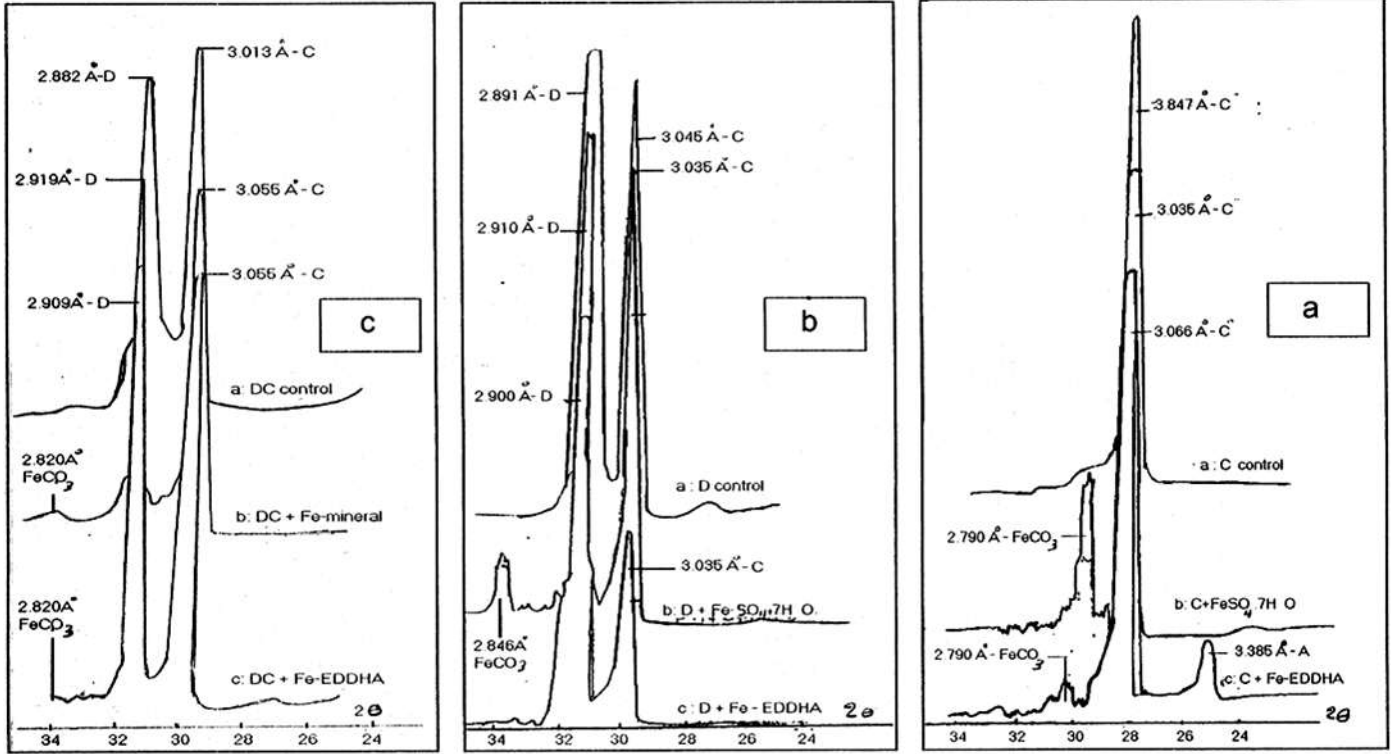
6.50 x 10⁻⁴ مول لتر⁻¹ في معاملة المقارنة الى 10⁻⁴ x 7.10 مول لتر⁻¹ في معاملة الحديد المعدني والى 10⁻⁴ x 7.50 مول لتر⁻¹ في معاملة الحديد المخلي. مما تقدم نستنتج ان الحديد الجاهز في محلول الاتزان في معاملة الحديد المخلي كان اعلى مما هو عليه في معاملة الحديد المعدني . ويعود تفسير هذا الى سرعة ذوبان مركب FeSO₄.7H₂O في المحلول مما يؤدي الى سرعة تحرر Fe²⁺ الى محلول الاتزان ، والذي مع وجود ايونات CO₃⁼ في محلول الاتزان يترسب مكونا معدن السيدرايت. لقد اظهرت مخططات الازدابة (الشكل 4) ان معدن السيدرايت المترسب في معاملة الحديد المخلي لم تكن بدرجة التبلور والبناء المعدني نفسه لمعدن السيدرايت في حالة الحديد المعدني. ويعزى السبب في ذلك الى قلة كفاءة المركب المخلي في تجهيز ايونات الحديد وبسرعة تحرره نفسها في حالة الحديد المعدني . وجاءت هذه النتائج متفقة مع ما حصلت عليه ، Altmimi (13) من خلال مقارنتها بين كفاءة استعمال المركبات المعدنية والمخيلية لعنصر الحديد كمصادر سمادية في الترب الكلسية والقاعدية . كذلك ادت اضافة مركبات الحديد الى معدن الدولومايت الى زيادة الجهد الايوني للحديد من 3.55 x 10⁻⁴ في معاملة المقارنة الى

جدول 3. بعض المعايير الثرموديناميكية للحديد في محاليل الاتزان مع معادن الكاربونات

نوع المعدن المحضن	مركب الحديد وتركيزه (20مايكروغرام مل ⁻¹)	تركيز الحديد في محلول الاتزان (مول لتر ⁻¹)	الايصالية الكهربائية (dSm ⁻¹)	الفوه الايونية لمحلول الاتزان (مول لتر ⁻¹)	معامل فعالية الحديد	فعالية الحديد (10 ⁻⁴ مول لتر ⁻¹)	الجهد الايوني للحديد (pH)	درجة التفاعل
كالسايت	مقارنة	8.30	5.40	70.0	0.43	3.560	6.3	
	معدني	9.20	5.00	65.0	0.45	4.122	7.5	
	مخلي	8.50	5.10	66.0	0.46	3.910	7.0	
دولومايت	مقارنة	6.50	5.60	73.0	0.43	2.790	6.2	
	معدني	7.10	4.90	64.0	0.45	3.195	6.3	
	مخلي	7.50	5.10	66.0	0.44	3.375	6.9	
كالسايت + دولومايت	مقارنة	2.10	5.80	75.0	0.43	0.900	6.2	
	معدني	6.80	5.00	65.0	0.45	3.060	6.5	
	مخلي	7.60	4.90	64.0	0.45	3.440	6.3	

والمضاف بشكل اسمدة ، مما يقلل من جاهزية الحديد للنبات ، لذلك يجب ان تؤخذ هذه النقطة بنظر الاعتبار عند وضع التوصيات السمادية لهذا العنصر في مثل هذه التربة .

سماد كبريتات الحديدوز تم استخلاصه بعد اسبوع واحد من الاضافة (5 ملغم كغم⁻¹) في حين تم استخلاص 70% من سماد Fe- DTPA عند المستوى نفسه والمدة الزمنية نفسها في التربة الكلسية . وهذا يؤكد تأثير خصائص هذه التربة ودور الترسيب السطحي بواسطة $CaCO_3$ للحديد الذائب



شكل 5 (a , b , c) مخططات حيود الأشعة السينية لمعاملات معادن الكربونات مع بيئة مركبات الحديد

C : كالسايث D : دولومايث CD : كالسايث + دولومايث A : اركونايت

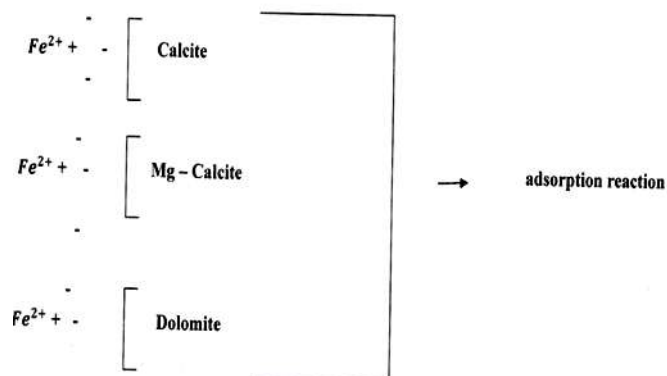
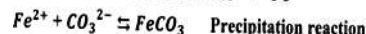
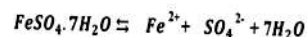
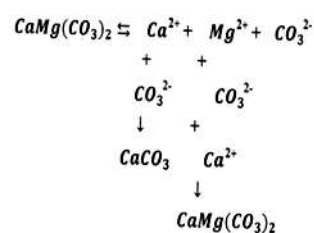
التبلور المعدني لتحويلات معادن الكربونات اثر عملية التحضين مع مركبات الحديد المعدنية والمخيلية ، ادت الى حصول تدهور وهدم في البناء البلوري لمعدن الدولومايث نتج منه تحرر جذر CO_2^{2-} الى محلول الاتزان وبوجود ايونات الحديدوز المتأينة من الحديد المعدني والمخيلي ادت الى تكوين معدن السيدرات اثر اتحادهما معا . وتبين النتائج ايضا بأن مركبات الحديد المعدنية المعرضة للامتزاز والترسيب اعلى مما هي عليه في معاملة مركبات الحديد المخيلية. وقد يعزى السبب في ذلك الى التباين الحاصل في سرعة تحرر ايونات الحديدوز من المركبات السمادية ، وسرعة اتحادهما مع جذر الكربونات تحت نظام متوازن ودورات متعاقبة من الترطيب والتجفيف. ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعلات الحاصلة بما يأتي :

اكما اتفقت هذه النتائج مع Al-Rabiy (10) و Altmimi (13) اللذان اكدا من خلال دراستهما امكانية استعمال الاسمدة المخيلية لمعالجة نقص الحديد في التربة الكلسية ، اذ تفوقت الاسمدة المخيلية عن الاسمدة المعدنية بقدرتها التجهيزية مع مرور الوقت . كما جاءت هذه النتائج متطابقة من الناحية العلمية مع نتائج فحوص XRD اذ لوحظ ان هناك توافقا كبيرا بين ما تم الحصول عليه منها ومن منحنيات الازابة حول طبيعة المعادن المتحكمة في سلوك الحديد المحضن مع معدن الكالسايث كما اشار اليه الباحث Nafawa (20) . وأوضح النتائج في (الشكل 4) بأن المعدن المتحكم في اذابة وترسيب عنصر الحديد هو معدن السيدرايت . اذ استقرت النقاط المعبرة عن هذه المعاملة فوق خط الاشباع لكلا المعاملتين ، في حين ظهرت معاملة المقارنة تحت خط الاشباع . اذ تشير النتائج الى ان عملية

FeO وهيدروكسيد الحديد المتبلور $Fe(OH)_2$. وهذه النتائج تتفق مع ما توصل اليه Altmimi (13) و Lindsay (18) في دراستهم لكفاءة جاهزية المركبات السمادية لعنصر الحديد في الترب الكلسية . ان تحضين كلا المعدنين معا وفي ظروف الاتزان وتعاقب دورات الترطيب والتجفيف ولمدة 120 يوما ادت الى ارتفاع pH المحلول ، وهذا له اثر ملحوظ في خفض نشاط ايونات الحديدوز المتحرر من مركبي الحديد الى محلول الاتزان من خلال تكوين وسيادة الازدواجات الايونية المتأدته بصيغة : $FeOH^+$ و $Fe(OH)_2$ و $FeOH^{3-}$. فضلا عن تأثيرات جهد الاكسدة والاختزال تحت الجو المشبع بغاز CO_2 في السلوك الفيزيوكيميائي لمعادن الكربونات كما اشار اليه Nafawa (20) . مما تقدم يمكن ان نستنتج بأن تعرض المعاملات لدورات متعاقبة من الترطيب والتجفيف وصولا الى نهاية مدة التحضين (120 يوما) ، قد دفع المصادر السمادية المعدنية الى المزيد من الذوبان والانحلال مع احتفاظ الازدواجات المعدنية بالقدرة التجهيزية المتوازنة نسبيا لعنصر الحديد . ويمكن ان يعزى هذا التباين الى سرعة تحرر الحديدوز من السماد المعدني الى بيئة الترسيب او التخليق والذي سرعان ما يتأكسد ويترسب عند الظروف القاعدية كما توصل اليه عدد من الباحثين (16 ، 24 ، 25) ، مما يؤكد اهمية المصدر السمادي وتأثيره في تجهيز النبات بالمغذيات .

REFERENCES

- 1.Adams ,F, 1971. Ionic Concentration and activities in Soil Solution. Soil Sci . Soc .Am . Proc 35:420-426 .
- 2.Ahmed,H.M.2006.The Thermodynamic and Solubility Kinetic of Calcium Carbonate in Some Calcareous Soils . Ph.D . Dissertation. College of Agriculture and Forestry-University of Mosul.
- 3.Ahmad,N,M.Y. Nadeem,M.Ibrahim and S.A.Anwar.2006. Effect of calcium carbonate concretions on phosphorus availability to the crops. Agric Res, 44:203-208.
- 4.Al-Busaidi A.S. and p . Cookson .2003. Salinity –Predation ships in calcareous soils .J. Agri Cultural Marine Sci 8:41-46.
- 5.Al-Erabi,A.K.2002. The Stat and Behaviour of Magnesium Ions in Saline Soils .M.Sc. Thesis College of Agriculture - University of Baghdad.



وجاءت هذه النتائج متفقة مع ما حصل عدد من الباحثين (9 ، 13 ، 18) . كما ان نتائج مخططات الازدواجية هذه تدعم النتائج التي تم الحصول عليها من خلال فحوص XRD (شكل 5) . اذ بينت الفحوص ظهور اكثر من حيود لمعدن السيدرايت في معاملة الحديد المعدني ، في حين ظهرت اثار للحيود الاول له في معاملة الحديد المخليبي . وهذا يشير الى ان طور السيدرايت هو المتحكم في ذوبانية الحديد في المعاملة الاخيرة عند بدأ التكوين ، او قد يكون بشكل تجمع او تخثر لمجموعة من الاجنة البلورية لمعدن السيدرايت غير انها لم تصل الى البناء البلوري المعدني المتكامل . وقد ايدت هذه النتائج ما توصل اليه باحثون اخرون (2 ، 11 ، 12 ، 13 ، 17 ، 20 ، 23) . والتي اكدت افضلية استعمال الازدواجية المعدنية لقدرتها العالية في زيادة انتاج المحاصيل مقارنة بالاسمدة المعدنية لعنصر الحديد في الترب الكلسية القاعدية . كما اظهرت نتائج هذه الدراسة ان الحديد المتحرر من الازدواجية المعدنية يتعرض الى تفاعلات الترسيب والامتزاز السريعة جدا ، الامر الذي يؤكد اهمية استعمال الازدواجية المعدنية بدل الازدواجية لمعالجة نقص الحديد في النباتات النامية في الترب الكلسية . ويوضح (الشكل 4) استقرار النقاط المعبرة عن الحديد المعدني فوق خط الاشباع الخاص بمركب $FeCO_3$ ولأوكسيد الحديد المتبلور

6. Al-Kaysi, S.C. 1990. The Effect of Soil drying and wetting on some carbonate mineral properties and its effect on phosphorus adsorption. The Conference of science council : 2(1):29-36.
7. Al-Kaysi, S.C. 1983. Physical and Chemical Characterization of Carbonate Minerals in Iraqi Soils. Ph.D. Dissertation . Univ of Newcastle . England .
8. Al-Kaysi, S.C. 2000. The influence of the forms of the carbonate minerals on particle size distribution of soil before and after carbonate removal . Iraqi J. of Agric. Sci. 31: 585-586 .
9. Al-Qazwini, D.F. 2014. Evaluation of Phosphorus Availability Using Thermodynamic Criteria in Calcareous Soils-M.Sc. Thesis, College of Agriculture - Al-Qasim Green University.
10. Al-Rabiy, I.M.R. 2002. Effects of Iron Application, Sort of Salt and Organic Matter on Soil Extractable-Fe. MSc. Thesis, College of Agriculture-University of Baghdad.
11. Al-Sinjari, M.A. 2000. Study the Effect of Calcium Carbonate on Surface Charge Properties of Selected Soils From North Iraq. M.Sc. College of Agriculture and Forestry-University of Mosul.
12. Al-Sultani, Z.A. 2015. Effect of Water Quality on The Physiochemical Behaviour of Calcium Carbonate in Some Middle Euphrates Regions By Using the Thermodynamic and Kinetic Parameters. M.Sc. Thesis, College of Agriculture - Al-Qasim Green University
13. Altmimi, H. J. 1997. The Chemical Behaviour of some Micro-nutrients prepared From Humic Aids and Its Activity in Calcareous Soils . Ph.D . Dissertation. College of Agriculture-University of Basra.
14. Bui, E.N; R.H. Loepert and L.P. Wilding .1990. Carbonate Phases in calcareous Soils of the West United States .Soil Sci Soc. Am. J. 54:39-45 .
15. Griffin, R.A., and J. Jurinak. 1973. The interaction of phosphate with calcite Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38:75-79.
16. Hernandez- Apaolaza, L. and Juan J. Lucena .2001. Fe (III) – EDDHA and EDDHMA. Sorption on Ca- mantmorimite ferrihydrite and Peat. J. Agri. Food. Chem., 49:5258- 5264.
17. Leslie, A.S, and p. Barak. 2000. Solubility and dissolution kinetics of dolomite in Ca-Mg-HCO₃-CO₃ Solution at 25°C and 0.1 Mpa Carbon Dioxide . Soil Sci .Soc. Am. J. 64:1959-1968.
18. Lindsay, W.L. 1979. Chemical Equilibria in Soils . John Wiley and Sons .Inc. N.Y.
19. Lippman F. 1973. Sedimentary Carbonate Minerals. Springer .New York..
20. Nafawa, S.M. 2002. The Physiochemical Behavior of Carbonate Minerals and Its Effect on Phosphorus Reaction in Soil . Ph.D. Dissertation. College of Agriculture-University of Baghdad.
21. Razaeei, M., E. Sanz and E. Rezaeei. 2004. Simulation of Dissolution in The Salt Water Mixing zone of Carbonate Aquifers. European Union Project (SALTRANS), Barcelona, Spain .
22. Sanchez , V.D.C. and A.G. Luis. 2009. Calcite and Aragonite Precipitation Under Controlled in Stantaneous Super saturation : Elucidating the role of CaCO₃ Saturation state and Mg/Ca ration on calcium carbonate polymorphism .J. Sedimentary .Res. 79(6): 363-376 .
23. Sherman, L.A. and .P., Barak. 2002. Solubility and dissolution kinetics of dolomite in Ca- Mg- HCO₃/CO₃ Solution at 25°C and 0-1 MPa carbon dioxide- Soil Sci Soc. Am. J. 64: 1959- 1968 .
24. Sparks. D.L. 2002. Carbonate in Soil. Adv. in Agron. 75: 190- 192.
25. Sposito ,G. 2008. The Chemistry of Soils . Oxford Univ.
26. Wolt. 1988. Soil solution: A computer program for computations of ion activities of soil solution components. University of tennessees, Knoxville.