أمتزاز الحديد المتماثل حرارياً من مصادر مختلفة للحديد في تربة كلسية

أكرم عبد اللطيف حسن الحديثي أحمد رياض عبد اللطيف العاني*
كلية الزراعة-جامعة الأنبار

الخلاصة

أجريت تجربة مختبرية لدراسة تأثير مصادر الحديد المخلبية المصنعة من تفاعل حامض الهيوميك + الفولفيك المستخلصة من البتموس مع كبريتات الحديد والتي أضيفت بصورة هيومات وفولفات الحديد (Fe-HA+FA) وأسمدة الحديد المضافة بصورة Fe DTPA و $FeSO_4.7H_2O$ على امتزاز الحديد المتماثل حرارياً. أضيفت مصادر الحديد المختلفة المعدنية والمخلبية الصناعية والمخلبية الطبيعية بواقع سبعــة تراكيـز هي 10 و40 و80 و120 و200و300 و400 مايكرو غرام Fe سم$^{-3}$ وبواقع مكررين لكل تركيز إذ أضيف 20 مل من كل تركيز الى 1غم تربة وحسبت الكمية الممتزة من الحديد واستعملت معادلة لانكمير لوصف امتزاز الحديد. أوضحت النتائج أن أضافة هيومات وفولفات الحديد (Fe HA+FA) أدى الى انخفاض امتزاز الحديد بزيادة التركيز المضاف مقارنة بالمصدر المعدني($FeSO_4.7H_2O$) والمصدر المخلبي الصناعي(Fe DTPA) حيث بلغت أوطأ سعة أمتزازية للحديد 6200 (ملغم كغم$^{-1}$) عند إضافة المصدر المخلبي المصنع هيومات وفولفات الحديد مقارنة بالمصدر المعدني ($FeSO_4.7H_2O$) اذ بلغت السعة الامتزازية له7734.92ملغم كغم$^{-1}$ بينما اتخذ المصدر المخلبي الصناعي FeDTPA موقعا متوسطا بين المصدر المخلبي المصنع والمصدر المعدني إذ بلغت سعته الامتزازية العظمى 6800 ملغم كغم$^{-1}$. كما حصل أعلى امتزاز للحديد المضاف من المصدر المعدني مع أعلى طاقة ربط (K) في حين أخذ المصدر المخلبي الصناعــي (Fe-DTPA) مكانا وسطا بين المصدر المعدني والمخلبي الطبيعي للحديد من حيث الامتزاز الأعظم وطاقة الربط.

Adsorption isotherm of Iron from various sources in calcareous soil

Akram A. H. AL-Hadethi Ahmed R. A. AL-Ani
Collage of agri.-Univ. of Anbar

Abstract

An experiment was conducted in the laboratory to study the effect of artificial chelating source of iron fertilizer made from the interaction between humic+fulvic acid (extracted from peatmoss) with Iron sulfate which added as humate and fulvate (Fe-HA+FA);and Iron fertilizers added in form of Fe DTPA and $FeSO_4.7H_2O$ on the adsorption of thermally symmetrical Iron. The various iron sources (the mineral, artificial chelating and natural chelating) were applied in 7 concentrations (10, 40, 80, 120, 200, 300 and 400 µg Fe ml^{-1}) in two replicate each 20 mL of each concentration was applied to 1 g soil. Adsorbed amount of iron was estimated and iron adsorption was demonstrated using Langmuir adsorption model. Results shp[w7.[ed that applying (Fe-HA+FA) decreased iron adsorption as the applied concentration

* البحث مستل من أطروحة دكتوراه للباحث الثاني

increased in comparison to ($FeSO4.7H_2O$) and (Fe-DTPA). The lowest iron maximum adsorption capacity reached 6200 mg kg^{-1} by applying Fe-HA+FA, while adding ($FeSO4.7H_2O$)increased the capacity to 7734.92 mg Kg^{-1}. The Fe-DTPA was in the middle by showing maximum adsorption capacity of 6800 mg Kg^{-1}. Also highest bonding energy (K) and highest adsorption maximum for the applied Iron was from $FeSO4.7H_2O$ while Fe-DTPA was in the middle in term of adsorption maximum and bonding energy between both mineral source and the natural chelating source of Iron

المقدمة

يحتل عنصر الحديد المرتبة الرابعة بعد كل من عنصر الأوكسجين والسليكون والألمنيوم من حيث كميته في القشرة الأرضية، إذ يوجد على صورة أكاسيد وهيدروكسيدات وفوسفات ويشكل نسبة قدرها 4.2% من القشرة الأرضية. وتتراوح نسبة عنصر الحديد 0.42% في الترب الرملية والى أكثر من 5.58% في الترب الطينية. وتعد معادن الهيماتايت (Fe_2O_3) والمكنتايت (Fe_2O_4) والسدرايت ($FeCO_3$) والبايرايت (FeS_2) والليمونايت ($Fe_6O_3.3H_2O$) من اهم معادن الحديد في التربة. وذكر (16) ان محتوى الترب من الحديد الكلي يتراوح من 200-100000 ملغم كغم$^{-1}$. تظهر حالات نقص عنصر الحديد على النباتات المزروعة في الترب الكلسية والذي يعرف بنقص المادة الخضراء الناتج عن الكلس (Lime-induced chlorosis) ويعود سبب ذلك الى قلة امتصاص النبات للحديد بالنظر الى ارتفاع محتوى الكلس في الترب العراقية ومعظم ترب المناطق الجافة وشبة الجافة وارتفاع درجة التفاعل (pH)، لذا فان جاهزية العناصر الصغرى ومنها الحديد تكون منخفضة لانه يتعرض للعديد من تفاعلات الاحتجاز مثل الامتزاز والترسيب رغم ان التركيز الكلي للحديد الكلي في معظم الترب الكلسية يزيد بشكل كبير عن احتياجات النبات. ان الدور الذي تؤديه أيونات الكالسيوم في تحسين تهوية التربة تعمل على توفير ظروفا لأكسدة الحديدوز وهي الصورة الأكثر جاهزية من الحديديك لذلك تقل جاهزية الحديد للنبات بسب ترسيبه (8).

ان ظاهرة الاصفرار تظهر في الترب ذات المستوى المنخفض من الحديد وتعد البيكاربونات واحده من اهم العوامل المؤثرة في تفاقم ظاهرة الاصفرار الحديدي وبالأخص في الترب ذات المستوى المنخفض من الحديد والمرتفع في تركيز البيكاربونات في محلول التربة وهي عبارة عن فشل النباتات في تكوين أو حجز الكلوروفيل والذي بدوره ينعكس سلبا في نمو وحاصل العديد من النباتات(14و5). أوضح كل من 12 و13 و9 ان احتجاز الحديد يتأثر بعدة عوامل منها خصائص التربة الكيميائية (CEC وpH وOM) والمعدنية التي تشمل نوع ومحتوى المعادن الأولية والثانوية والفيزيائية (محتوى الطين) والقدرة الامتزازية ومستوى ومصدر الحديد المضاف معدني أم مخلبي. من المسالك المهمة في احتجاز الحديد في الترب الكلسية هو عملية الامتزاز الفيزيائي أو الكيميائي على سطوح معادن الكاربونات الفعالة (الكالسيت والدولومايت والمغنسايت) بالدرجة الأساسية، وقد أشارت عدد من الدراسات إلى وجود علاقة ارتباط موجبة بين امتزاز الحديد المضاف على هيئة معدنية بدرجة كبيرة مع محتوى ونشاط معادن الكاربونات السائدة في الترب الكلسية. إذ أشار كل من 11 و19

الى اختفاء الحديد في المصدر المعدني عن طريق ترسيبه على هيئة مركبات كاربونات وهيدروكسيدات ذلك العنصر.

أكد 9 عند دراستهم لثمان ترب كلسية وجود علاقة ارتباط موجبة بين امتزاز الحديد المعدني ($FeSO_4$) والحديد المخلبي (Fe DTPA وFe HEDTA وFe EDTA) ومحتوى معادن الكاربونات الكلية كما أشاروا الى ان امتزاز الحديد المعدني يفوق امتزاز الحديد من المصادر المخلبية. وقد بين 4 ان إضافة الحديد بهيئة $FeSO_4$ الى بعض الترب الكلسية قد أدى الى امتزاز الحديد بمقدار 100% وبعد إضافة حامض الهيوميك والفولفيك مع المصدر المعدني أدى الى انخفاض امتزاز الحديد بمقدار 87%. وبين (6) ان امتزاز الحديد من المركب المعدني ($FeSO_4$) قد زاد بنسبة 42% مقارنة بالمركب المخلبي (Fe EDDHA). وبناء على كل ما تقدم ولقلة الدراسات حول سلوكية عنصر الحديد من المصادر المختلفة في الترب الكلسية فقد طمحت هذه الدراسة الى دراسة امتزاز بعض مصادر الحديد المختلفة في تربة كلسية.

المواد وطرائق العمل

تم أجراء تجربة مختبريه استخدمت فيها تربة كلسية ذات نسجة طينية من منطقة أبي غريب (كلية الزراعة–جامعة بغداد) والمصنفة ضمن مجاميع الترب العظمى TypicTorrifluvent (10) وفق نظام التصنيف الامريكي الحديث (18) لدراسة تأثير أضافة مصادر مختلفة من الحديد على امتزاز الحديد في تربة كلسية. أخذت نماذج من تربة الدراسة من الطبقة السطحية 0–30 سم وجففت التربة هوائياً وطحنت ونخلت بمنخل قطر فتحاته 2 مم. وأجري عليها التحاليل الكيميائية والفيزيائية المطلوبة والموضحة في جدول 1.

فصلت الأحماض الدبالية (الهيومك+الفولفيك) بحسب الطريقة الموصوفة في (15) باستعمال محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH 0.1 مولاري بدلا من هيدروكسيد الصوديوم بنسبة 10:1 (مخلفات عضوية متحللة: KOH) رجت المحاليل في جهاز الرجاج لمدة 24 ساعة بعدها رشحت باستخدام ورق الترشيح والتنقية باستعمال جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) بسرعة 4000 دورة. دقيقة$^{-1}$، الجزء المترسب هو الهيومين والذي أهمل. أما الراشح فقد جمع وبقي كما هو كمستخلص (حامض الهيومك+ حامض الفولفيك) وحفظ في أوعية بلاستيكية كبيرة. قدرت النسبة المئوية للرطوبة وذلك بأخذ كمية معلومة الوزن من مستخلص حامض الهيوميك+ الفولفيك وتجفيفها على درجة حرارة 40 درجة م.

تم تحضير هيومات وفولفات الحديد (Fe-HA+FA) وذلك بإضافة الحديد المعدني ($FeSO_4$ $7H_2O$) الى حامض الهيوميك +حامض الفولفيك بنسبة 6:1 على أساس الوزن (6 حامض هيوميك+حامض الفولفيك: 1 حديد معدني)، يستخدم هذا المصدر للحديد في كل معاملات التجربة لاحقاً. وقد أضيف المصدر المعدني $FeSO_4.7H_2O$ والمصدر المخلبي Fe DTPA والمصدر العضوي المصنع Fe HA+FA بواقع سبعة تراكيز هي 10 و40 و80 و120و020 و300 و400 مايكرو غرام مل$^{-1}$ وبواقع مكررين لكل تركيز إلى وزن معلوم من تربة الدراسة والمجففة هوائيا ومنخولة بمنخل قطر فتحاته 2 مم إذ أضيف 20 مل من كل تركيز الى 1 غرام تربة

ورج المحلول لمدة ساعتين وبعد ذلك أجريت عملية الترشيح وقدر الحديد باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption spectrophotometer) ونوع الجهاز (SHIMADZU-AA6300). وحسب الحديد الممتز وذلك بطرح الكمية المتبقية في المحلول من الكمية الكلية المضافة. استخدمت معادلة لانكماير لوصف العلاقة بين الحديد الممتز وتركيز الحديد في محلول الاتزان.

جدول 1 بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لتربة الدراسة

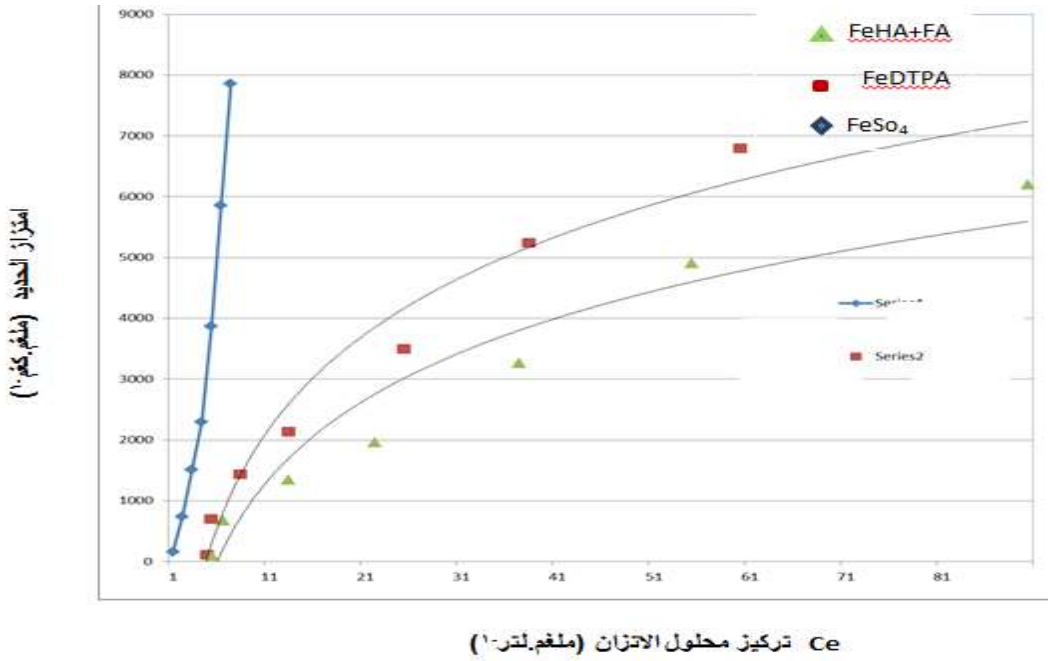
مفصولات التربة غم كغم$^{-1}$			صنف النسجة	المادة العضوية (غم كغم$^{-1}$)	(pH)	التوصيل الكهربائي (ديسي سيمنز م$^{-1}$)	CEC (سنتي مول كغم$^{-1}$ تربة)	الحديد الجاهز (ملغم كغم$^{-1}$ تربة)	الحديد الذائب (ملغم كغم$^{-1}$ تربة)
الرمل	الغرين	الطين							
368	80	552	Clay	15.6	7.4	4.3	17.2	8.4	0.76

النتائج والمناقشة

الامتزاز المتماثل حراريا للحديد

ان تحديد امتزاز الحديد باستخدام عدة تراكيز من مصادر مختلفة وهي المصدر المعدني ($FeSO_4.7H_2O$) والمصدر المخلبي الصناعي والمخلبي الطبيعي عند تفاعله مع التربة المستخدمة في التجربة سيعطي صورة واضحة عن طبيعة التفاعل. بين شكل 1 العلاقة بين تراكيز الحديد في محلول الاتزان وبين كمية الحديد الممتزة على التربة المضاف من المصادر المختلفة (0–400 ملغم لتر$^{-1}$). ويلاحظ من الشكل ان امتزاز الحديد من المصدر المعدني من نوع H (H-shaped isotherm) ويعبر هذا المنحنى عن العلاقة القوية بين المادة الممتزة وسط الامتزاز كما في حالة تكوين معقدات داخلية (inner sphere complexes) أي ان الأيون المعدني يمكن ان يرتبط بسطح معادن الطين وتكون التفاعلات قوية لان الأواصر تكون أيونية والامتزاز هنا غير عكسي ولا يتأثر بالقوة الأيونية للطور السائل.

أما امتزاز الحديد من المصدرين المخلبيين (FeDTPA و HA+FA Fe) فهو مشابه لنوع L (L-shaped isotherm)، وفي هذا المنحنى يقل الميل بزيادة تركيز المحلول حيث تقل مواقع الامتزاز الخالية نتيجة ملأ هذه المواقع باستخدام التركيز المخفف. ويمكن تفسير ذلك بان سطح الامتزاز له قابلية كبيرة لامتزاز أيونات المحلول عند التركيزات المنخفضة، أي ان في التراكيز المنخفضة يزيد الامتزاز ثم يبدأ الامتزاز بالانخفاض بزيادة التركيز. لذا أوضحت نتائج شكل 1 وجدول 2 العلاقة بين امتزاز الحديد (ملغم كغم$^{-1}$) وتركيزه في محلول الاتزان (ملغم لتر$^{-1}$) إذ لوحظ عند إضافة المصدر المعدني للحديد ($FeSO_4.7H_2O$) أدت إلى زيادة امتزاز الحديد بزيادة التركيز فأن السعة الامتزازية كانت أعلى مقارنة بإضافة المصدر المخلبي (FeDTPA) والمصدر المخلبي المصنع هيومات وفولفات الحديد (Fe HA+FA) حيث يلاحظ بانه عند إضافة المصدر المخلبي الصناعي (FeDTPA).



شكل 1 العلاقة بين تركيز محلول الاتزان (ملغم لتر$^{-1}$) وامتزاز الحديد (ملغم كغم$^{-1}$)

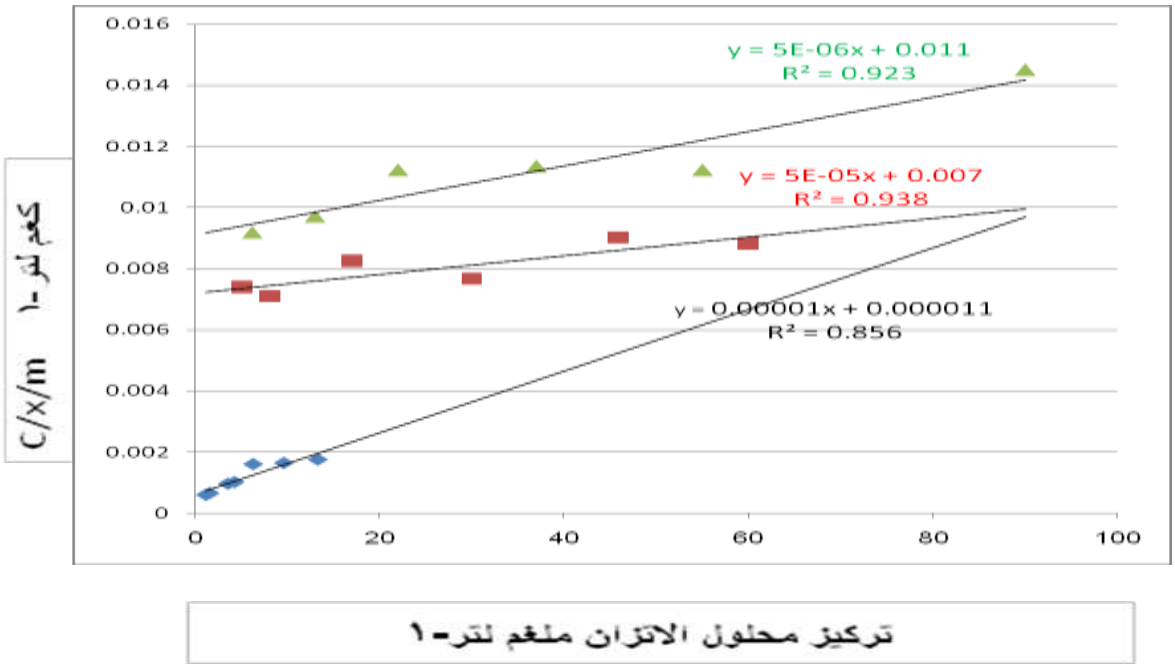
جدول 2 بيانات تجربة الامتزاز

مصدر الحديد	التركيز المضاف (ملغم لتر$^{-1}$)	تركيز محلول الاتزان(C) (ملغم لتر$^{-1}$)	الكمية الممتزة x/m (ملغم غم$^{-1}$)	C/X/M
$FeSO_4.7H_2o$	10	0.12	197.6	0.000607287
	40	0.52	789.6	0.000658561
	80	1.52	1569.6	0.0009684
	120	2.4	2352	0.001020408
	200	6.23	3875.4	0.001607576
	300	9.56	5808.8	0.001645779
	400	13.254	7734.92	0.001713528
Fe DTPA	10	4.555	108.9	0.041827365
	40	5	700	0.007142857
	80	8.0125	1439.75	0.005565202
	120	13	2140	0.006074766
	200	25	3500	0.007142857
	300	38	5240	0.007251908
	400	60	6800	0.008823529
Fe HA+FA	10	5.1	98	0.052040816
	40	6.2	676	0.009171598
	80	13	1340	0.009701493
	120	22	1960	0.01122449
	200	37	3260	0.011349693
	300	55	4900	0.01122449
	400	90	6200	0.014516129

ان امتزاز الحديد قد انخفض مقارنة مع المصدر المعدني ($FeSO_4.7H_2O$) وكذلك فان المصدر المخلبي المصنع هيومات وفولفات الحديد (Fe HA+FA) قد انخفض عند أضافته إلى تربة الدراسة مقارنة بامتزاز الحديد عند إضافة المصدر المعدني (كبريتات الحديدوز) فقد بلغت أعلى سعة امتزازية للحديد ولأعلى تركيز

7734.92 ملغم كغم$^{-1}$ عند إضافة المصدر المعدني ($FeSO_4.7H_2O$) وأوطأ سعة امتزازية للحديد ولأعلى تركيز 6200 ملغم كغم$^{-1}$ عند إضافة المصدر المخلبي المصنع هيومات وفولفات الحديد (Fe HA+FA) بينما اتخذ المصدر المخلبي الصناعي (FeDTPA) موقعا وسطا بين المصدر المعدني ($FeSO_4.7H_2O$) والمصدر المخلبي المصنع (Fe HA+FA) إذ بلغت السعة الامتزازية للحديد 6800 ملغم كغم$^{-1}$. وعند إخضاع هذه النتائج لمعادلة لانكماير فان نتائج شكل 2 توضح العلاقة بين تركيز الحديد في محلول الاتزان و C/x/m (كغم لتر$^{-1}$) فقد لوحظ ان معامل الارتباط (r) لمصدر الحديد المخلبي (Fe DTPA) قد تفوق على معامل الارتباط (r) للمصدر المعدني ($FeSO_4.7H_2O$) ومعامل الارتباط (r) للمصدر المخلبي المصنع هيومات فولفات الحديد (FeHA+FA) بينما كان أقل معامل ارتباط (r) للمصدر المعدني كبريتات الحديدوز حيث بلغت قيمتها 0.938 و 0.923 و 0.856 تربة على الترتيب.

ويبن جدول 3 مؤشرات امتزاز مصادر الحديد المختلفة في تربة الدراسة فقد كان الامتزاز الأعظم (b) لمصدر الحديد المعدني ($FeSO_4.7H_2O$) 100000ملغم Fe كغم$^{-1}$ وبطاقة ربط (k) 0.909 لتر ملغم$^{-1}$ إذ تفوق عن المصدر المخلبي الصناعي (Fe DTPA) والمصدر المخلبي المصنع هيومات فولفات الحديد (Fe HA+FA) فقد بلغ الامتزاز الأعظم (b) 20000 ملغمFe كغم$^{-1}$ وبطاقة ربط (k) 0.0071 لتر ملغم$^{-1}$ والامتزاز الأعظم (b) 16666ملغمFe كغم$^{-1}$ وبطاقة ربط (k) 0.0054 لتر ملغم$^{-1}$ لكل من Fe DTPA و Fe HA+FA على الترتيب. من جدول 3 نلاحظ أيضا أن الامتزاز الأعظم العالي للمصدر المعدني تبعة لطاقة ربط عالية أيضا في حين كان أقل امتزاز أعظم للحديد عند أضافته من المصدر Fe HA+FA مع أقل طاقة ربط(K) وهذه النتائج جاءت متماشية مع الباحثين (7 و2 و1 و3 و17).



شكل 2 العلاقة بين تركيز محلول الاتزان (ملغم لتر$^{-1}$) و C/x/m (كغم لتر$^{-1}$) تبعا لمعادلة لانكمير

جدول 3 مؤشرات امتزاز الحديد من المصادر المختلفة في تربة الدراسة من معادلة لانكمير.

مصادر الحديد	الامتزاز الأعظم(b)	طاقة الربط (k)
$FeSO_4.7H_2O$	100000	0.909
Fe DTPA	20000	0.0071
Fe HA+FA	16666	0.0054

المصادر

1-التميمي، هيفاء جاسم حسين، 1997. السلوك الكيميائي لأسمدة المغذيات الصغرى المخلبية والمصنعة من الحوامض الدبالية وكفاءتها في بعض الترب الكلسية. أطروحة دكتوراه. كلية الزراعة. جامعة البصرة. العراق.

2-جارالله، عباس خضير عباس، 2005. تقييم الواقع الخصوبي للحديد واستجابة نبات الحنطة في بعض ترب السهل الرسوبي. أطروحة دكتوراه. كلية الزراعة. جامعة بغداد. العراق.

3-الحديثي، أكرم عبد اللطيف، 1997. دور الأحماض الدبالية المضافة في تركيز وتحرر بعض العناصر الغذائية في الترب الكلسية. أطروحة دكتوراه. كلية الزراعة. جامعة بغداد.

4-الحديثي، أكرم عبد اللطيف وإبراهيم بكري عبد الرزاق وحمد الله سليمان راهي، 2002. تأثير الأحماض الدبالية في تفاعلات امتزاز الحديد في الترب الكلسية. مجلة العلوم الزراعية العراقية. 33(6): – 5158.

5-السامرائي، إسماعيل خليل، 2002. دور الأسمدة الحيوية في معالجة اصفرار نقص الحديد في نباتات الحنطة. مجلة الزراعة العراقية. (8): 7-16.

6-الغريري، فاضل عواد كريدي، 2003. سلوك وكفاءة أسمدة الحديد في الترب الكلسية تحت ظروف الزراعة المحمية. رسالة ماجستير. كلية الزراعة. جامعة بغداد.

7-الكنة، فاضل رشيد عثمان، 2006. دراسة سلوكية الحديد في بعض ترب محافظة نينوى وأثرها في نمو وحاصل الذرة الصفراء. Zea *Mays* *L*.أطروحة دكتوراه. كلية الزراعة والغابات. جامعة الموصل.

8-النعيمي، سعد الله نجم عبد الله، 1999. الأسمدة وخصوبة التربة. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي – جامعة الموصل.

9- Al-Uqaili, J. K., A. A. Al-Hadethi and A. k. A. Jarallah, 2002. Adsorption – desorption of iron in some calcareous soils. Basrah J. Agric. Sci. 15(2): 49 – 64.

10- Buringh, P. 1960. Soils and Soil Conditions in Iraq .H. Veenman&N.V. ،Zone, Wageningen, TheNetherlands. Min. Agric. Baghdad, Iraq.

11- Chang, H., T. W. Healy, and E. Matigevic, 1983. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents.III.Adsorption on spherical colloidal hematite particles. J. Coll. Inter. Sci. 92: 469 – 478.

12- Lindsay, W. L., J. F. Hodgson, and W. A. Norvell, 1967. The Physicochemical equilibrium of metal chetates in soils and their influence on the availability of metal cations. Trans. Cong. Int. Soc. Soil Sci. P. 305 – 316.

13- Lindsay, W. L., and W. A. Norvell, 1969. Equilibrium relationships of Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, and H^{+} with EDTA and DTPA in soils . Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33: 62 – 68.

14- Marschner, H. V. ;Romhdd and M. Kissel, 1986. Different strategies in higher plants in mobilization and uptake of iron J.Pl. (3):553-559.

15- Page, A, L., R. H. Miller and D. R. Keeney (Eds), 1982. Methods of Soil Analysis.Part.2.chemical & microbiological Properties. Am .Soc. of Agr., S.S.S.Am.Inc.,Madison, Wisc, USA.

16- Sauchelli, V. 1969. Trace element in Agriculture. Van nostr and reinhold Co. London.

17- Siebner-Freibach, H., Y. Hadar, and Y. Chen, 2004. Interaction of iron chelating agents with clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. J. 68: 470 – 480. (Abstract).

18- Soil Survey Staff (SSS). 2006. Key to Soil taxonomy. 10^{th} edition.USA.

19- Tamura, H., E. Matijevic, and L. Meites, 1983. Adsorption of Ca^{2+} ion on spherical magnetite particles. J. Coll. Inter. Sci. 92: 303 – 314.