

تقييم عملية امتزاز الزنك باستعمال ثوابت العلاقة بين الشدة والسعة (Q / I) لاربعة نماذج ترب جبسية

مجبل محمد عبيد الجميلي^{1*} و جسام سالم الجبوري* ومحمد علي جمال العبيدي**

* كلية الزراعة جامعة تكريت ** كلية الزراعة والغابات جامعة الموصل

الخلاصة

اجريت هذه الدراسة على أربعة نماذج ترب ذات محتوى مختلف من الجبس 50 ، 80 ، 140 ، 180 غم جبس.كغم⁻¹ جبس اخذت عينات ممثلة لهذه الترب من مواقع مختلفة لحقول جامعة تكريت وذلك لتقييم عملية امتزاز الزنك بأستعمال ثوابت العلاقة بين عملي الشدة والسعة (Q / I) . قسمت نماذج الترب الى قسمين ، تربة طبيعية وتربة مغسولة بمحلول 0.01 مولاري من حامض HCl . اضيف 40 مل من محلول كلوريد الزنك وبالتركيز التالية (0 ، 1 ، 2 ، 3 ، 4 ، 5 ، 10 ، 25 ، 50 ، 100 ، 500 ، 1000) ملغم.لتر⁻¹ زنك الى 2 غم تربة .

وقد بينت نتائج الدراسة بأن هناك زيادة في جهد السعة التنظيمية للترب تتفق مع الزيادة في كميات الجبس في التربة حيث تراوحت هذه القيم ما بين (2.32 – 3.28) مول.غم⁻¹ للترب الطبيعية اما في الترب المغسولة فقد تراوحت قيم السعة التنظيمية ما بين (0.5 – 0.97) مول.غم⁻¹ وقد ادى هذا الى زيادة قيم الزنك المتحرك Labile Zinc للترب الطبيعية والمغسولة حيث تراوح ما بين (0.33 – 0.40) و (0.26 – 0.30) مول.كغم⁻¹ على التوالي . كما ادت زيادة كمية الجبس في التربة الى زيادة قيمة الطاقة الحرة الاستبدالية عند AR_{Zn°} لكل من الترب الطبيعية والمغسولة حيث تراوحت ما بين (-21.95 الى -22.33) و (-18.7 الى -19.97) كيلو.جول.مول⁻¹ على التوالي . اما قيم الطاقة الحرة لجبس فقد تراوحت ما بين (-30.56 الى -31.41) كيلو.جول.مول⁻¹ للترب الطبيعية وما بين (-26.80 الى -28.41) كيلو.جول.مول⁻¹ للترب المغسولة .

الكلمات المفتاحية:

الشدة والسعة ، السعة التنظيمية ، الطاقة الحرة للاستبدال .

للمراسلة:

مجبل محمد عبيد الجميلي

Dr.m.m.aljumaily@tu.edu.iq

The Evaluation of Zinc Adsorption by Using The Constants of (Q / I) Relationship For Four Gypsoferous Soils

Mijbil M. A. Al-Jumaily*, Jassam S. J. Aljubori* & Muhammad A. J. Al-ubaidiy**

*College of Agri. / University of Tikrit.

** College of Agri. and Forests / University of Mosul.

ABSTRACT

Keyword: intensity and quantity , buffering capacity , exchangeable free energy.

Correspondence:

In.prof. Mijbil M. A. Al-Jumaily

Dr.m.m.aljumaily@tu.edu.iq

This study has been conducted on four soil samples having different gypsum content 50 , 80 , 140 , 180 gm gypsum.kg soil⁻¹. samples represents these soils have been taken from different sites of Tikrit university fields to evaluate Zinc adsorption using the constants of the relationship between intensity and quantity Q/I . Samples were divided into two parts . natural soil and washed soil with 0.01 molar of HCl solution.

Fourty ml of ZnCl₂ has been added at concentration. (0 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 10 , 25 , 50 , 100 , 500 , 1000) mg.L⁻¹ to 2 mg soil . Results showed increase in soil Buffering capacity with values ranged between (2.32 – 3.28) mole.gm⁻¹ for natural soil , while the values of washed soils ranged between (0.5 – 0.97) mole.gm⁻¹ , this results caused washed soils , the values ranged between (0.33 – 0.4) and (0.26 – 0.30) mole.kgm⁻¹ respectively . The increase in gypsum content of soil also caused increase in the value of exchangeable free energy at AR_{Zn°} for both natural and washed soils , the values ranged between (-21.95 to -22.33) and (-18.7 to -19.97) K.Jole.mole⁻¹ ,respectively . Values of Gibbs free energy ranged between (-30.56 to -31.41) and (-26.80 to -28.41) K.Jole.mole⁻¹ for natural and washed soils respectively .

¹ بحث مستل من اطروحة دكتوراه للباحث الاول

المقدمة :

عرف (Maskina et, al (1980) العلاقة بين عامل الكمية Quantity والشدة Intensity للايون بانها العلاقة بين كمية الايون المتحرك Labile ion الموجود في طور التربة الصلب وشدته في طور التربة السائل . وقد استخدم مفهوم AR_{Zn} المعبر عن فعالية ايون الزنك الى مجموع فعالية ايوني الكالسيوم والمغنيسيوم في محلول التربة السائل المتزن مع طور التربة الصلب كمقياس لشدة ايون الزنك ويعكس عامل الشدة الجهد الكيميائي لايون الزنك المتحرك الى الجهد الكيميائي لايوني الكالسيوم والمغنيسيوم المتحركين في محلول التربة (Diatto et al.,2000) (Kannan and Veemaraj , 2009) (Karthikeyan et, al, 2005) . كما وتعرف هذه العلاقة احياناً بقابلية التربة على تعويض ما يستنزف من العنصر الغذائي من التربة سواء بالغسل او الازالة البايولوجية مما سيؤدي الى الأخلال في كميته الى الحد الذي يدعو الى ذوبان العنصر من الاحتياطي المخزون والموجود في الطور الصلب وتحرر كمية منه الى محلول التربة المتزن مع طورها الصلب (Sinha and Prasad , 1977) . ويمكن ان تعرف Q / I على انها نسبة كمية العنصر في الطور الصلب الى تركيزه في محلول التربة بينما يعبر مقدار التغير فيها $\Delta Q / \Delta I$ عن السعة التنظيمية للتربة Buffering capacity وهي استجابة التربة لتعويض مايفقد من العنصر في محلول الأتزان . كما عرفها (Lee and Doolittle (2006 بأنها نسبة العنصر المستخلص بمادة DTPA diethylene triamine penta acetic acid الى تركيز الذائب منه في محلول التربة . ويمكن أن نعبر عن العلاقة ما بين Q و I بالمعادلة الخطية التالية :-

$$Q = K_d I + b \dots\dots(1)$$

حيث أن :-

Q = كمية العنصر المستخلص بمادة DTPA $mg.kg^{-1}$

I = تركيز العنصر في محلول الأتزان $mg.L^{-1}$

K_d = معامل التوزيع Distribution Coefficient $L.kg^{-1}$

b = ثابت

(Dang et. Al , 1994)

لذلك وحسب مفهوم (Lee and Doolittle (2006 فإن الكمية الجاهزة لأي عنصر تمثل كمية العنصر في الحيز الغير مستقر Labil pool والمتمثلة بقاطع الخط المستقيم (b) في المعادلة مضافاً اليها تركيز العنصر بمحلول التربة مضموراً بمقدار التغير بتركيز العنصر ما بين الطور الصلب والسائل .

وبشكل عام فإن القيم المنخفضة لمعامل التوزيع K_d تشير الى أن معظم كمية العنصر تبقى ضمن محلول التربة وقابلة للانتقال ضمن العمليات الكيميائية وتغذية النبات بينما القيم المرتفعة تشير الى حركة اقل للعنصر في محلول التربة واحتجاز اعلى الطور الصلب (Jalali and Moharrami , 2007) . وبما ان توزيع الايونات الموجبة على مواقع التبادل في الطور الصلب تأخذ بنظر الاعتبار نسب الأيونات المختلفة في الطور السائل فان العلاقة المثالية لـ Q / I تتضمن معرفة المتغيرات التالية :-

- 1- عامل الكمية واذي يمثل الفقد او الاكتساب في الايون الثقيل المتبادل $\Delta [EXM]$.
- 2- عامل الشدة والذي يعبر عن الفعالية النسبية للايون الثقيل ويرمز لها ARM .
- 3- عامل الايون الثقيل المتحرك او الايون الثقيل في الحيز غير المستقر Labil pool EXM° .
- 4- الفعالية الأيونية للايون الثقيل عند الاتزان ARM° .
- 5- المواقع المتخصصة للايون الثقيل EXMs .
- 6- السعة التنظيمية للايون الثقيل PBC_M .

كما ويطلق على العلاقة بين عاملي الشدة والسعة احياناً بمعامل التوزيع او الانتشار (K_d) Distribution coefficient ويعرف بأنه النسبة ما بين تركيز العنصر المستخلص بمادة DTPA الى نسبة الذائب منه في محلول التربة المتزن (Lee and Doolittle , 2006) . ويتأثر معامل التوزيع (K_d) بالتركيز الابتدائي للمحلول حيث ان قيم (K_d) تقل عكسياً مع زيادة التركيز الابتدائي للعنصر وهذا يعتمد على مواصفات مواقع الامتزاز فالقيم المرتفعة لـ (K_d) تكون مرتبطة بالقدرة العالية للمواقع على امتزاز العناصر الثقيلة حيث يكون لها طاقة ارتباط عالية كما أن الامتزاز يصبح غير نوعي عند التراكيز العالية حيث تصبح مواقع الامتزاز مشغولة وتؤدي الى انخفاض قيمة (K_d) (Lee and Doolittle , 2004) . وهناك بعض الشروط والمعايير الواجب توفرها لغرض قياس قيم K_d ومن اهمها انه يمكن قياس K_d لجميع الاوساط المائية الطبيعية ويجب ان لا تتجاوز القوة الايونية (0.1 M) ولا تتجاوز ملوحة الوسط 15 dS.m^{-1} كما ويجب استخدام تراكيز واطئة من العناصر الصغرى او الثقيلة . وان قيمة pH الملائمة تقع بين 4 – 10 . وقد ذكر Sposito (1989) بأنه يمكن الحصول على قيم K_d من تجارب الاعمدة او عن طريق استخدام مفهوم الوجبة Batch technique وذلك بأستخدام العلاقة التالية :-

$$K_d = \frac{S}{C} \quad \dots\dots\dots(2)$$

حيث أن :-

S = تركيز العنصر الممتز بوحدة mg.kg^{-1}

C = تركيز العنصر الثقيل في المحلول او الوسط المائي بوحدة mg.L^{-1} .

وقد اجريت هذه الدراسة على اربعة نماذج تربة ذات محتوى مختلف من الجبس وذلك لتقييم عملية امتزاز الزنك حسب ثوابت العلاقة بين عاملي الشدة والسعة باعتماد العلاقة بين الفعالية النسبية للايون على المحور السيني والكمية الممتزة للعنصر بالسنتي مول . كغم⁻¹ على المحور الصادي.

المواد وطرائق العمل :

1 - تهيئة عينات التربة للتحليل:

اخذت عينات ممثلة للمواقع من حقول جامعة تكريت للتربة ذات محتوى مختلف من الجبس (50 ، 80 ، 140 ، 180) غم . كغم . جبس ، جففت النماذج هوائياً ونعمة بمطرقة خشبية ومررت عبر منخل قطر فتحاته 2 ملم ، تم اجراء التحاليل الفيزيائية والكيميائية لعينات التربة حسب الطرائق القياسية المذكورة في **Gregorich و Carter (2008)** وبيبين جدول (1) نتائج هذه التحاليل تم تقسيم كل نوع تربة إلى قسمين قسم طبيعي وقسم مغسول حيث تم إزالة قسم الكاربونات وقسم كبير من الجبس باستعمال محلول 0.02 molar HCl حيث تم غسل 250 gm من كل نوع تربة ب (3) Liter من المحلول وعلى (6) دفعات ومن ثم اجراء جميع التحاليل الخاصة بالزنك على كل تربة بشكل منفصل.

2- الزنك الذائب في الماء:

تم تقدير الزنك الذائب باستعمال جهاز Automic absorption spectrophotometer

3- المعايير الترموديناميكية لعملية الامتزاز :

اضيف 40 مل من محلول كلوريد الزنك وبالتركيز التالية (0 ، 1 ، 2 ، 3 ، 4 ، 5 ، 10 ، 25 ، 50 ، 100 ، 500 ، 1000) ملغم.لتر⁻¹ زنك الى 2 غم تربة ورجت النماذج الموضوعة في حاويات بلاستيكية سعة 50 مل لمدة ساعة واحدة وتركت لليوم التالي للاتزان ، رشحت النماذج وتم قياس EC ، PH وتركيز الزنك في محلول الاتزان لغرض اجراء الحسابات الترموديناميكية التالية :

4- الطاقة الحرة لجيبس (ΔG) :

تم حساب المعايير الترموديناميكية لعملية الامتزاز باعتماد ميل الخط المستقيم بعلاقة Q/I قيمة K لـ
 $\Delta G = - R T \ln K \dots\dots\dots(1)$

5- الطاقة الحرة الاستبدالية ($-\Delta G$) :

تم حساب قيم الطاقة الحرة الاستبدالية بين ايوني الزنك والكالسيوم حسب المعادلة المقترحة من قبل Woodruff (1955) وكالاتي :

$$-\Delta G = 2.303 RT \log AR^{\circ}_{Zn} \dots\dots\dots(2)$$

6- القوة الأيونية (I) Ionic Strength

حسبت القوة الأيونية في محاليل الاتزان بوحدة mole L^{-1} والتي يتم حسابها بطريقة غير مباشرة من الايصالية الكهربائية حسب الصيغة الآتية التي افترضها Griffin and Jurinak (1973):

$$I = 0.013 \times EC \dots\dots\dots(3)$$

حيث ان :-

$$EC = \text{التوصيل الكهربائي لمحلول الاتزان } dS.m^{-1}$$

4-4- معامل الفعالية (f_i) Ion activity coefficient :

تم حساب معامل فعالية الأنواع الأيونية في محاليل الاتزان حسب معادلة (Davies) المحورة طبقاً لما أورده Sposito (2008):

$$-\log f_i = \frac{AZi^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \dots\dots\dots(4)$$

حيث إن :

$$-\log f_i = \text{اللوغاريتم السالب لمعامل الفعالية الأيونية}$$

$$A = \text{مقدار ثابت (0.509)}$$

$$Z_i^2 = \text{مربع شحنة الأيون}$$

$$I = \text{القوة الأيونية}$$

4-5- الفعالية الأيونية a_i

حسبت فعالية الأنواع الأيونية في محاليل الاتزان وفق معادلة Lewis:

$$a_i = c_i \times f_i \dots\dots\dots(5)$$

النتائج والمناقشة :

1- المدخل الترموديناميكي :

لقد رسمت العلاقة بين عاملي الشدة والكمية لترتب الدراسة على نحو تتخذ فيه العلاقات سلوكاً خطياً تقع عليه معظم النقاط وبمعامل ارتباط عالٍ ومعنوي. ان انحدار الخطوط المستقيمة والمتمثل بميل زاوية الخط المستقيم يمثل السعة التنظيمية لجهد أيون الزنك مما يعني اختلاف السعة التنظيمية لهذا الجهد في ترب الدراسة وكذلك فان تقاطع الخطوط المستقيمة مع المحور الصادي يمثل كمية أيون الزنك القابل للتححرر او المتحرك (Labile) ومن خلال هذه العلاقات يتضح اختلاف الترب من حيث قيم الزنك المتحرك وان تباين الترب في قيم معامل الانحدار وقيم الزنك المتحرك يرتبط باختلاف خواص الترب والنسجة والتركيب

المعدني (جدول 1 و 2) ومحتواها من الزنك الذائب والمتبادل (Sposito, 1989) . وان شكل هذه الخطوط وسلوكيتها لعلاقة عامل الكمية (Q) وعامل الشدة (I) يعد صفة مميزة لكل تربة ويمكن استخدام هذه العلاقة للتمييز بين قدرة الترب على امتزاز أو تحرر الزنك . وان معظم المتخصصين بكيمياء التربة وصفوا منحنيات (Q / I) اعتماداً على اساس ان الخط المستقيم لهذه المنحنيات يخضع لمعادلة كابون التبادلية Beckett (1964) .

توضح الاشكال (1 ، 2) العلاقة بين عاملي السعة الذي يمثل كمية أيون الزنك الممتز على طور التربة الصلب C. $\text{mole}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ كدالة لنسب فعالية أيون الزنك في محلول التربة المتزن والمعبر عن شدة الجهد الكيميائي Chemical potential لأيون الزنك المتحرك نسبة الى الجهد الكيميائي لايونات (الكالسيوم + المغنيسيوم) المتحركة نحو محلول التربة. ويتضح من الاشكال المذكورة اختلاف الترب في قيم معامل الانحدار وقيم القاطع وهذا يرتبط باختلاف النسجة والتركيب المعدني ومحتوى الترب من معادن الكاربونات والجبس و من صور أيون الزنك المختلفة . كما ان الجزء العلوي من المنحنى والذي يكون خطياً يسمح بتقدير نسبة فعالية أيون الزنك عن الاتزان $\text{AR}^\circ_{\text{Zn}}$ وكذلك قدرة التربة على التنظيم ضد استنزاف أيون الزنك . كما يتضح من الاشكال (1 ، 2) بان الجزء المستقيم فيه يعبر عن أيون الزنك المتبادل الذي يتحرر من المواقع سهلة الجاهزية اما الجزء المنحني فيشير بوضوح الى أيون الزنك الذي يتحرر من المواقع الممسوكة بقوة اكبر وهذه المواقع تدعى بالمواقع المتخصصة (Diatta et al.,2000) Specific sites .

جدول (1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للترب الجبسية قيد الدراسة

النسجة	الرمل	الغرين	الطين	CaCO ₃		CaSO ₄	O.M	CEC سنطي مول . كغم ⁻¹	E.C دسي سمنز . م ⁻¹	pH	نوع التربة
				النشطة	الكلية						
	غم.كغم ⁻¹										
S.C.L	652	126	220	90	130	50	11	16	2.25	7.38	الاولى
S.L	600	240	160	98	150	80	18	14	2.46	7.58	الثانية
S.L	700	130	170	104	140	140	16	15	2.68	7.54	الثالثة
S.L	630	180	190	118	170	180	13	15	2.87	7.30	الرابعة

جدول (2) الايونات الذائبة للترب الجبسية قيد الدراسة . تربة : ماء (1 : 1)

SO ₄ ⁻	HCO ₃	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	نوع التربة
سنطي مول . لتر ⁻¹							
3	0.34	0.88	0.086	0.24	0.58	2.8	الاولى
3.4	0.42	0.74	0.074	0.22	0.8	3.2	الثانية
3.6	0.32	0.82	0.108	0.168	1.02	3.08	الثالثة
3.8	.36	0.92	0.088	0.205	1.12	3.64	الرابعة

2- السعة التنظيمية لجهد أيون الزنك Zn PBC

تشير النتائج المبينة في الجداول (3 ، 4) الى ان قيم السعة التنظيمية لجهد أيون الزنك تتراوح ما بين $\text{mole} \cdot \text{gm}^{-1}$ (3.28 - 2.32) وبمعدل قدره (2.91) $\text{mole} \cdot \text{gm}^{-1}$ بالنسبة للترب الطبيعية الجبسية وهي في حالة الامتزاز ، اما

بالنسبة للترب المغسولة فقد تراوح جهد السعة التنظيمية لأيون الزنك ما بين $(0.97 - 0.50) \text{ mole.gm}^{-1}$ وبمعدل قدره $(0.76) \text{ mole.gm}^{-1}$. ويلاحظ من الجداول اعلاه بأن هناك زيادة في جهد السعة التنظيمية تتوافق مع زيادة كميات الجبس في الترب و ان اختلاف خصائص الترب الكيميائية والفيزيائية ادى الى اختلاف قيم السعة التنظيمية لجهد أيون الزنك. تعد هذه القيمة معيارا لقدرة الترب في الحفاظ على جهد الايون النزر ضد أي عملية استنزاف من طوري التربة السائل والصلب وعلى الرغم من ان سرعة تحرر هذا العنصر من الطور غير المتبادل الى الطور المتبادل لا يمكن قياسه من علاقات السعة والشدة الا انه يمكن قياس قدرة التربة للحفاظ على التغير الذي يحصل للأيون النزر مما يجعلها تعطي مؤشرا للتحرر (Sparks , Beckett , 1964) . أن قيم جهد السعة التنظيمية للترب الجبسية قبل وبعد عملية الغسل جاء متناسبا مع سعة الامتزاز لهذه الترب مما يعني ان الكميات الممتازة من أيون الزنك قابلة لأن تعود الى محلول الاتزان .

جدول (3) ثوابت قيم السعة التنظيمية للترب الطبيعية قيد الدراسة في حالة الامتزاز

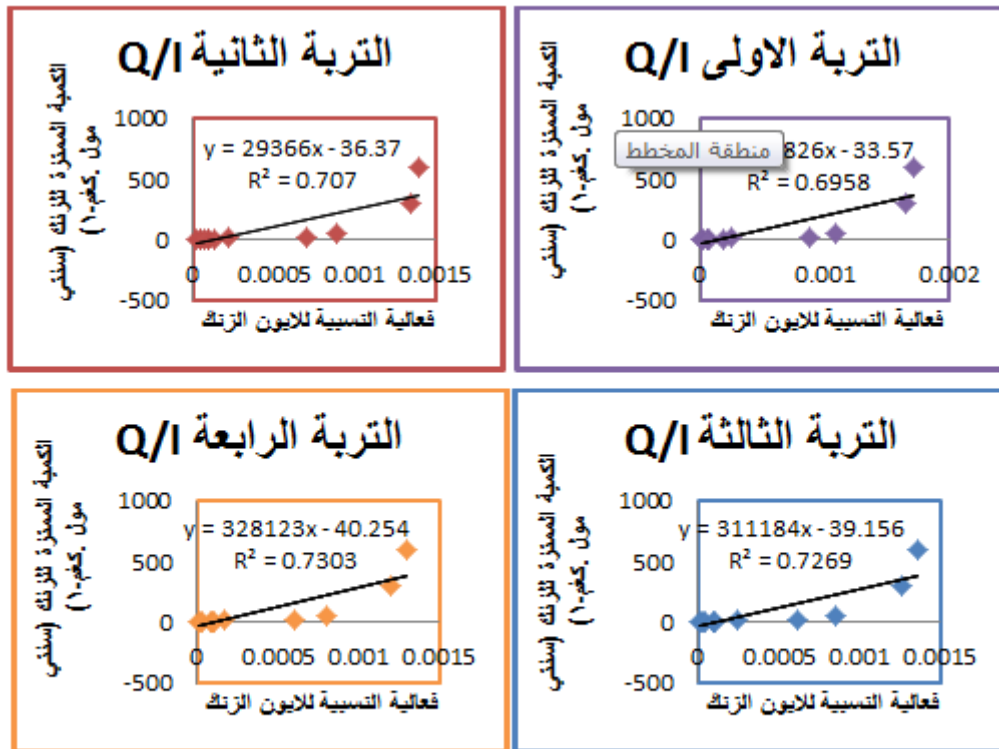
نوع التربة	معادلة الخط المستقيم Q / I	جهد السعة التنظيمية للزنك mole.gm^{-1}	الزنك المتحرك L.Zinc mole.Kg^{-1}	الطاقة الحرة الاستبدالية -ΔG عند $\text{AR}^\circ_{\text{Zn}}$ K.J.mole^{-1}	الطاقة الحرة لجبس -ΔG K.J.mole^{-1}
الأولى	232826x-33.57	2.32	0.33	-21.95	-30.56
الثانية	293661x-36.37	2.93	0.36	-22.13	-31.14
الثالثة	311184x-39.15	3.11	0.39	-22.33	-31.28
الرابعة	328123x-40.25	3.28	0.40	-22.33	-31.41
المعدل					
		2.91	0.37	-22.18	-31.09

جدول (4) ثوابت قيم السعة التنظيمية للترب المغسولة قيد الدراسة في حالة الامتزاز

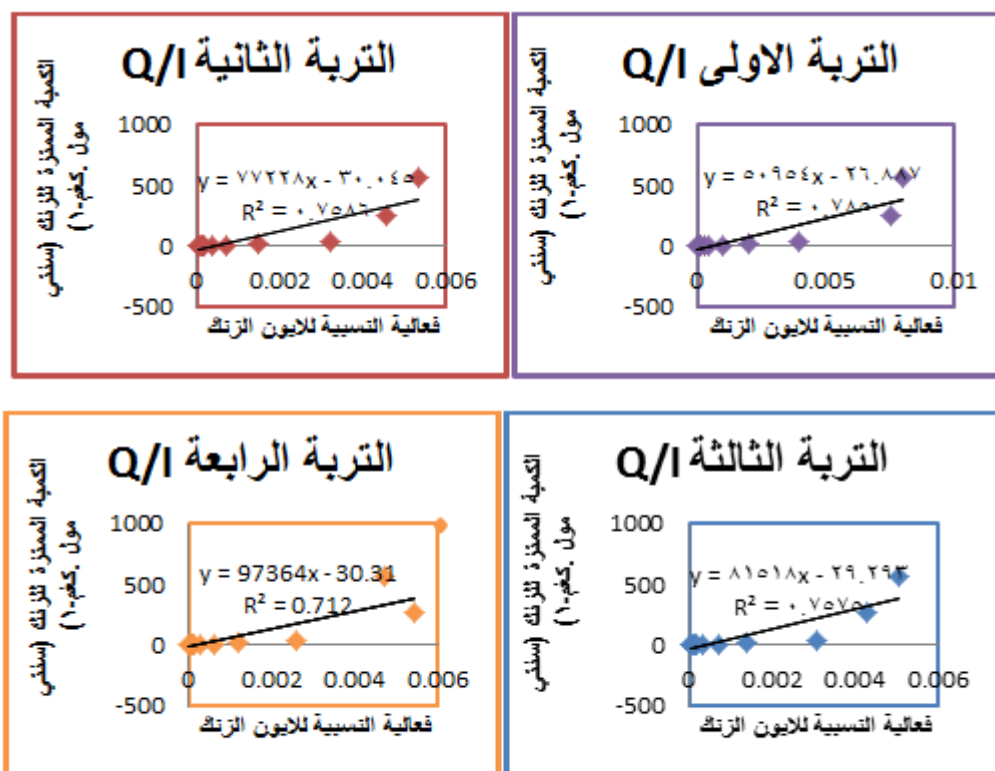
نوع التربة	معادلة الخط المستقيم Q / I	جهد السعة التنظيمية للزنك mole.gm^{-1}	الزنك المتحرك L.Zinc mole.Kg^{-1}	الطاقة الحرة الاستبدالية -ΔG عند $\text{AR}^\circ_{\text{Zn}}$ K.J.mole^{-1}	الطاقة الحرة لجبس -ΔG K.J.mole^{-1}
الأولى	50954x-26.887	0.50	0.26	-18.70	-26.80
الثانية	77228x-30.045	0.77	0.30	-19.48	-27.83
الثالثة	81518x-29.293	0.81	0.29	-19.68	-27.97
الرابعة	97364x-30.313	0.97	0.30	-19.97	-28.41
المعدل					
		0.76	0.28	-19.45	-27.75

3- الطاقة الحرة الاستبدالية ($-\Delta G$) عند AR°_{Zn}

يعد هذا المعيار الترموديناميكي تعبيراً عن حالة الزنك في طور التربة السائل ومعقد التبادل وتشير النتائج التي حصلنا عليها في الجدولين (3 ، 4) بان الطاقة الحرة كانت سالبة مما يشير وبوضوح الى ان عملية امتزاز الزنك هي عملية تلقائية Spontaneous ولا تحتاج الى عوامل مساعدة. وقد تراوحت هذه القيمة بين (21.95- الى -22.33) وبمعدل (-22.18) $KJ.mole^{-1}$ للترب الاربعة الجبسية وهي في حالتها الطبيعية في حالة الامتزاز ، وبين (-18.70 الى -19.97) وبمعدل (-19.45) $KJ.mole^{-1}$ للترب الاربعة الجبسية وهي في حالتها المغسولة في حالة الامتزاز. ان الاختلافات في قيم الطاقة الحرة للترب تعود بالدرجة الاساس الى اختلاف النسبة التي تعكس اختلاف الترب في مفصولاتها الناعمة ونوع معادن الطين التي ترتبط مباشرة بمتغير نسب فعالية أيون الزنك الى فعالية الكالسيوم والمغنيسيوم (AR°_{Zn}) والذي يكون في حالة تغير مستمر مرتبط بتغير ظروف محلول التربة والذي يتجدد بتغير نسب عنصر الزنك بمحلول الاتزان . وتستخدم عادة المعادلة التي اقترحها Woodruff (1955) في حساب الطاقة الحرة الاستبدالية استنادا الى قيم ثابت الاتزان AR°_{Zn} لنسب لفعالية الايونية لايون الزنك عندما لا يحدث كسب او فقد له . وتعد هذه الطاقة دالة ترموديناميكية اكثر شمولية لكشف تلقائية التفاعل لكونها تمثل محصلة عاملين هما التغير في السعة الحرارية ΔH وعامل التغير في عشوائية التفاعل ΔS لقد تم استخدام هذه الدالة في معرفة التغير الحاصل في قيم الطاقة الحرة للاستبدال نتيجة ارتفاع الحرارة والذي يرتبط مباشرة بتغير النسبة بين فعالية ايون الزنك وفعالية الكالسيوم والمغنيسيوم والتي تتغير بدورها بتغير ظروف اتزان محلول التربة مع طورها الصلب وهذا راجع الى تأثير الحرارة على سرعة تفاعلات الامتزاز التي تحصل بعد اضافة ايون الزنك الى التربة . النتائج التي حصلنا عليها تتفق مع ما اشار اليه Sparks and Liebhart (1981) ، والذان اشاروا الى نوع المعادن الموجودة في التربة وتغيرات درجة الحرارة ستؤثر على فعالية الايونات في طور التربة السائل. كما تشير النتائج الموضحة في الجدول الى ان جميع قيم الطاقة الحرة لمحلول الاتزان سالبة مما يدل على تلقائية التفاعل الترموديناميكي .



شكل 1 : العلاقة بين الفعالية النسبية للزنك والكمية الممتزة منه للترب في حالتها الطبيعية



شكل 2 : العلاقة بين الفعالية النسبية للزنك والكمية الممتازة منه للترب المغسولة

4- الزنك المتحرك (Zn Labile pool) (-Δ Zn)

ان قيم أيون الزنك للحيز غير المستقر والمحسوبة من امتداد منحنيات علاقة Q/I عند مرحلة الاتزان عندما تكون قيمة $AR^{\circ}Zn$ تساوي صفراً وباتجاه القيم السالبة (-Δ) على المحور الصادي وحسب رأي (Daitta et al., 2000) فإن هذه القيمة تعطي مؤشراً مهماً لمفهوم (Phyto-available) ومفهوم (Bio-available) للعناصر الصغرى في التربة. تشير النتائج المبينة في الجدولين (3، 4) الى قيم الزنك المتحرك في ترب الدراسة الجبسية في حالة الامتزاز والتي تراوحت ما بين (0.33 الى 0.4) $mole.kg^{-1}$ وبمعدل قدره (0.37) $mole.kg^{-1}$ اما بعد عملية غسل الترب بالحامض وفي حالة الامتزاز فقد تراوحت قيم الزنك المتحرك ما بين (0.26 الى 0.30) $mole.kg^{-1}$ وبمعدل قدره (0.28) $mole.kg^{-1}$. ان اختلاف قيم الزنك المتحرك في الترب قيد الدراسة يرجع الى اختلاف قيم السعة التنظيمية لجهد أيون الزنك الذي تأثر بدوره بطبيعة النسجة وتباين خواص الترب الفيزيوكيميائية واختلاف كمية المعادن الاولية والثانوية السائدة في الترب ونوعيتها والتي تلعب دور مهم في عمليات امتزاز الزنك وخاصة محتوى الترب من معادن الكاربونات والجبس (Ashraf et al, 2008) (Hashime and Bagherejad, 2009) حيث نلاحظ بأن قيم الزنك المتحرك تأثرت بسعة امتزاز التربة فكلما زادت الكميات الممتازة من الزنك زادت قيم الزنك المتحرك. كما نلاحظ من الجداول اعلاه انخفاض واضح لقيم الزنك المتحرك بعد عملية الغسل. كما تبين انه كلما قلت كمية الزنك المتحرك كلما زادت قوة ارتباطه بمواقع التبادل على نحوٍ يصعب معه تحرره وان طاقة ربطه بالتربة تعتمد على كمية مواقع الامتزاز السائدة في التربة ونوعيتها وفي مواقع لا تكون متماثلة حتى في التربة الواحدة. ووضح Beckett and Nafady (1976) بان قيم الحيز غير المستقر تعطي مقياساً لنسبة الايون المرتبط بالمواقع غير النوعية وان القيم العالية من العنصر المتحرك تعني التحرر العالي للأيون الى طور التربة السائل وان الترب التي تحتوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز تمتاز بنشاط عالٍ. ولهذا فان الايون الثقيل المنجذب لها خلال عملية الامتزاز للترب ذات العدد المحدود من مواقع الامتزاز تحتاج الى طاقة اكبر لاجل ان تحرر الى طور التربة السائل وهذا ما نلاحظه واضحاً في انخفاض قيم الزنك المتحرك في الترب المغسولة وربما يكون الزنك في

ظروف مثل هذه التربة قد تعرض الى تفاعلات احلال او ترسيب بما اثر سلباً على كمية الزنك المتحرك وتتفق هذه النتائج مع ما ذكره (Girija , et , al (2013) من انه عند ظروف لـ pH المرتفع لمحلل التربة فإن الصيغ الأيونية $Zn(OH)^+$ و $ZnHCO_3^-$ هي الأكثر تواجداً في محلول التربة نسبة الى Zn^{+2} وهذه الصيغ تلعب دور هام في تفاعلات الامتزاز في التربة لأنها تميل الى الامتصاص الكيميائي Chemisorption بسماعها للزنك بالتداخل مع اسطح المعادن ككاتايون احادي التكافؤ كما تلعب الكبريتات دور مهم في ترسيب الزنك بصيغة (Zincosite) $ZnSO_4$ وما يساعد على هذه التفاعلات هو انكشاف سطوح الامتزاز النوعي بعد ازالة الجبس .

5 - الطاقة الحرة لجبس ($-\Delta G$) Gibbs free energy

ان المسار الفيزيوكيميائي للأيونات في اي وسط تفاعل هي محصلة نهائية للمؤثرات الفيزيائية والكيميائية المصاحبة لأنتقال الأيون من صورة الى اخرى ومن طور تفاعل الى طور اخر وغالباً ما يصاحب انتقال الأيون من الطور السائل الى الطور الصلب تحرر طاقة ويمكن قياس هذه الطاقة بأستعمال معادلة Vant's - Hoff التقليدية :-

$$\Delta G = - RT \ln K$$

وتوضح الجداول (3 ، 4) قيم الطاقة الحرة المصاحبة لعملية امتزاز الزنك في التربة الجبسية وطبقاً لعلاقة Q / I حيث نلاحظ من الجداول اعلاه بأن قيم الطاقة الحرة المصاحبة لعملية امتزاز الزنك في التربة الجبسية الطبيعية قد تراوحت ما بين (-30.56 الى -31.41) وهي اعلى القيم التي تم الحصول عليها حيث تراوحت قيم الطاقة الحرة للتربة المغسولة ما بين (-26.80 الى -28.41) ان الارتفاع في قيم الطاقة الحرة للتربة الطبيعية يوضح بأن الكميات الممتزة من عنصر الزنك في هذه التربة هي اعلى من التربة الاخرى من حيث سعة الامتزاز وطاقة الربط . ان عملية الامتزاز وبنوعيه الفيزيائي والكيميائي يكون مصحوباً بتحرر طاقة حرة تعكس طبيعة عملية الامتزاز ونوع الامتزاز السائد وتزداد قيم الطاقة الحرة بزيادة الامتزاز النوعي حيث اجمع العديد من الباحثين بأن الامتزاز النوعي يمتاز بطاقة ربط عالية وان هذا الارتباط يعتمد على الترتيب الالكتروني لمجموعة السطح والأيون الموجب وان هذا النوع من الامتزاز يكون من النوع المعتمد على درجة تفاعل التربة ويشمل الغرويات العضوية وغير العضوية (McLean and Bledsoe , 1992) لذلك فإن من اهم اسباب انخفاض قيم الطاقة الحرة للتربة المغسولة في عملية الامتزاز هو ازالة قسم من معادن الكاربونات والجبس والتي قللت من سعة امتزاز هذه التربة للزنك .

المصادر

- Ashraf M. S. ; A. M. Ranjha ; M. Yaseen and N. Ahmad .2008 Zinc adsorption behavior of different textured calcareous soils using Freundlich and Langmuir models. paki. J. Agric. Sci. 45:6-10 .
- Beckett P. H. T. (1964) Potassium-Calcium exchange equilibria in soils; specific adsorption sites for potassium. Soil Sci., 97:376-383.
- Beckett P. H. T. and M. H. M. Nafady . 1967 Studies on soil potassium: VI. The effects of K-fixation and release on the form of the K: (Ca _ Mg) exchange isotherm. J. Soil Sci. 18:244-262.
- Carter M. R. and E. G. Gregorich . 2008 . Soil sampling and methods of analysis . Lewis publishers . Canadian society of soil sci . CRC press .Inc . Canola .
- Dang Y. P. ; R. C. Dalal ; D. G. Edwards and K. G. Tiller . 1994 . Zinc buffer capacity of vertisols. Aust, J. Soil Res. 32:1231-1241
- Diatla J. B. ; W. Kocalkowski and W. Z. Grzebisz. 2000. Copper distribution and quantity intensity parameters of highly contaminated soils in the vicinity of a copper plant. Polish Journal of Environmental Studies 9(5): 355-361.

- Girija V. V. ; R. K. Rattan and S. P. Datta .2013.** A Systematic approach to determine Zinc availability in soils of divergent characteristics. Indian, Agri. Res. Inst. New Delhi - 110012 . India
- Griffin R. A. and J. Jurinak . 1973.** The Interaction of phosphate with calcite. Soil . Sci. Soc.Am.J .37:847–850.
- Hashemi S. S. and M. Baghernejad .2009.** Zinc sorption by acid, calcareous and Gypsiferous soil as related to soil mineralogy. Iran Agriculture Research 1(27): 1-2 .
- Jalali M. and S. Moharrami . 2007.** Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. Geoderma; 140: 156- 163.
- Kannann and T. Veemaraj . 2009.** Removal of Lead(II) Ions by Adsorption onto Bamboo Dust and Commercial Activated Carbons A Comparative Study, Ejournal of Chemistry, 6(2), 247-256.
- Karthikeyan G. ; N. M. Andal and K. Anbalagan .2005.** Adsorption studies of iron(III) on chitin, J. Chem. Sci. 117 (6) 663–672.
- Lee J. H. and J. J. Doolittle . 2006 .** Investigation of cadmium and Zinc interaction in soils using desorption isotherm. Korean. J. Envi. Agric. 25 (2) : 157-163
- Lee J. H. and J. J. Doolittle . 2004.** Determination of soil Phosphorus and Zinc Interactions using Desorption Quantity-Intensity Relationships. Korean J. Soil Sci. Fert. 37(2), 59-65.
- Maskina M. S. and N. S. Randhawa and M. K. Sinha . 1980.** Relation of growth and zinc uptake of rice to quantity, intensity and buffering capacity factors of zinc in soils. Plant Soil (54): 195-205.
- McLean J. E. and B. E. Bledsoe . 1992.** Behavior of Metals in Soils. EPA. Ground Water Issue / 540 / S – 92 / 018.
- Sinha M. K. and B. Prasad . 1977.** Effect of chelating agents on the kinetics of diffusion of zinc to a simulated root system and its uptake by wheat. Plant and soil. 48 : 599 – 612.
- Sparks D. L. . 1998.** Kinetic of sorption / release reactions on natural particles . In (structure and surface reactions of soil particles) P.M Huang .N, Senesi and J.Buffle . eds) P.P 413–448 . John weley and sons. New York
- Sparks D. L. and W. C. Liebhardt . 1981.** Effect of Long-term Lime and Potassium Applications on Quantity-Intensity (Q/I) Relationships in Sandy Soil .Soil. Sci. Soc. Am.J.Vol. 45 No. 4, p. 786-790
- Sposito G. . 1989.** The chemistry of soil .oxford University press, New York.
- Sposito G. . 2008.** The chemistry of soils. 2th ed. Oxford University press, Inc: Madison, New York. Pp. 195-218.
- Woodruff M. C. 1955 b.** The energies of replacement of calcium by potassium in soils. Soil Sci. Am Proc. 19:167-1771.