جامعة الموصل
كلية الزراعة والغابات

الامتزاز التنافسي لايونات الكالسيوم و المغنسيوم و الصوديوم و البوتاسيوم في الترب الكلسية شمالي العراق

قارمان قادر مولود سيان

اطروحـــــة دكـــــتوراه

علـــوم التربـــة والمـــوارد المائيـــة

بإشراف

الدكتور محمد علي جمال العبيدي

أستاذ

1445هـ **2023** م

الخلاصة

تم دراسة ظاهرة التبادل الايوني للانواع الايونية الكالسيوم و المغنسيوم والصوديوم و البوتاسيوم لاربع ترب تختلف في محتواها من الطين و المادة العضوية من اصل 33 تربة من المواقع الحقول الزراعية في محافظات دهوك , اربيل و سليمانية شمالي العراق. أجريت على هذه الترب سلسلة من التجارب المختبرية تضمنت:

- تشخيص المعادن المتحكمة بالذوبان باستخدام مخططات الاذابة.
- استخدام برنامج V.Minteq A_2 لكشف الانواع الايونية المتوقع تشكيلها في المستخلصات المائية لعينات التربة.
- تشخيص المعادن الطينية باستخدام تقنيات حيود الاشعة السينية.
- اجراء اتزان تبادلي منفرد و متعدد للأنظمة تبادل ثنائي (Binary) و متعدد (.Multi) وبطريقتي اتزان الوجبة (Batch equilibrium) , والازاحة الامتزاجية الهادئة (Miscible displacement) على درجة حرارة ثابتة 298^{o} كلفن.
- حساب ثوابت و معاير التبادل الايوني باستخدام معامل فانسلو(K_v), كابون (K_G), وفق الدخل الكيميائي معادلة لانكماير, فريندلخ الخطية (K_d), وغير الخطية (K_f).
- حساب ثابت كابون المعدل وتحديد موقع الامتزاز وطاقة الامتزاز الحرة حسب المدخل الديناميك الحراري.
- حساب معامل سرعة الامتزاز للانواع الايونية الاربعة حسب المدخل الحركي باستخدام المعادلات الحركية الرتبة صفر والرتبة الاولى والانتشار و ايلوفيج و متعدد الرتب.

وقد أشارت النتائج الى مايلي:

- سيادة معدن الكالسايت , الدولومايت, الالايت و الالبايت المتحكمة باذابة ايونات الكالسيوم و المغنسيوم و البوتاسيوم والصوديوم على التوالي.

- اظهرت مخرجات برنامج V.Mineteq A_2 المحلول الترب ترسيب المعادن الملحية التالية: (انهايدرايت, اراكونايت, كالسايت, دولومايت المنتظم وغير المنتظم, جبسايت و فاتيرايت) في المواقع (8 , 13, 33) ماعدا موقع تربة رقم (6) لانخفاض درجة تفاعل الى (6.8).
- كشف حيود الاشعة السينية بان المعادن الطينية السائدة للترب الاربع ترتبت حسب الترتيب الاتي: السمكتايت. والكلورايت والالايت الكاوولينايت و الباليكروسكايت.
- اظهرت دراسة التبادل الايوني وطبيعته بطريقة الوجبة (Batch Technique) لنظام التبادل الثنائي. بان معامل الاختيارية فانسلو(K_v) للانواع الايونية الاربعة (الكالسيوم ، المغنسيوم ، البوتاسيوم و الصوديوم) كمايلي: (Na–K) > (Na–Ca) > (Na–Mg) > (K–Na) > (K–Ca) > (K–Mg) > (Ca–K) > (Mg–K) > (Ca–Na) > (Mg–Ca) > (Ca–Mg) > (Mg–Na).
- معامل التفضيل للايونات بطريقة الازاحة الامتزاجية اكثر مقارنة بطريقتي الوجبة اذ بلغ معدل القيم لايونات الكالسيوم، المغنسيوم، البوتاسيوم و الصوديوم في طريقة الازاحة الامتزاجية (22.09 – 14.18 – 9.15 – 5.02) $Kg.L^{-1}$ على التوالي بينما بطريقة الوجبة كانت (9.42– 4.86 – 2.21 – 1.79) $Kg.L^{-1}$ وكان تفضيل للايونات للامتزاز بالترتيب التالي (Ca < Mg < Na < K).
- معامل التوزيع حسب طريقة الوجبة (Kd) (Batch Equilibrium). لجميع أنواع الترب (الكالسيوم ، المغنسيوم ، البوتاسيوم و الصوديوم) كمايلي:

(Ca–Mg) (18.70) > (Mg–Na) (17.90) > (Mg–Ca) (17.69) > (Ca–Na) (15.59) > (Mg–K) (14.31) > (Ca–K) (14.26) > (K–Na) (6.50) > (K–K) (6.32) > (K–Ca) (5.83) > (Na–Mg) (4.09) > (Na–Ca) (4.01) > (Na–K) (3.38).

كانت ترتيب معامل التوزيع حسب طريقة ازاحة الامتزاجية لجميع أنواع الترب كالاتي:

Ca – Na < Mg– Ca (12.44) < Mg– Na (12.60) < Ca –Mg (12.96) < (11.26)

K –Mg < K – Ca (4.43) < Mg– K (9.95) < Ca – K (10.66) < (3.85)

Na–Mg < Na – K (2.68) < Na – Ca (3.29) < K – Na (2.74) < (2.48)

- قيم الحد الأقصى للامتزاز (b) وثابت طاقة الربط (KL) لمعادلة لانكمايرالخطية كانت اقل قيمة في الترب المشبعة بالكالسيوم و اعلى قيمة في التربة المشبعة الصوديوم مع قيم طاقة ربط منخفضة.
- ازدادت قيم معامل التفضيل لكابون KG المعدل بزيادة السعة التنظيمية لجهد الايون وقلت بزيادة السعة التبادلية الايونية وتراوحت في نظام التربة المشبعة بالبوتاسيوم عند اظافة ايونات الكالسيوم، المغنسيوم، والصوديوم (0.680)، (0.630) و (0.080) اما في نظام التربة المشبعة بالصوديوم فقد تراوحت عند اظافة ايونات الكالسيوم، المغنسيوم، والبوتاسيوم (0.710)، (0.720) و (0.200)$^{0.5}$ ($moleL^{-1}$).
- اختلفت قيم معامل سرعة الامتزاز لمعادلة الرتبة الاولى باختلاف مواقع الترب ونوع التشبع الايوني وان اعلى معامل سرعة امتزاز كان في تربة دهوك –اتروش (0.0011) min^{-1}, والمشبعة بالمغنسيوم في نظام تربة التبادلي Mg–Ca ، واقلها في التربة اربيل –كرتك (0.0011) $mint^{-1}$ والمشبعة بالبوتاسيوم في نظام تربة التبادلي K–Na .

Summary

The ion exchange phenomenon of calcium, magnesium, sodium, and potassium ionic species was studied for four soils that differed in their content of clay and organic matter out of 33 soils from agricultural field sites in the governorates of Duhok, Erbil, and Sulaymany in northern Iraq. A series of laboratory experiments were conducted on these soils, including:

- Identification of minerals that control solubility using solubility charts.
- IdentificatioUsing the V.Minteq A_2 program to detect ionic species expected to be formed in water extracts of soil samples Identification of clay minerals using X-ray diffraction techniques of minerals that control solubility using solubility charts.
- Identification of clay minerals using X-ray diffraction techniques.
- Conducting single and multiple exchange equilibrium for binary and multi exchange systems using the two methods of batch equilibrium and miscible displacement at a constant temperature of 298^{o} K.
- Calculation of ion exchange constants and calibrations using vanslow coefficient (K_v), Gapone (K_G), according to the chemical input of the linear (K_d) and non-linear (Kf) Langmuir- Freundlich equations.
- Calculating the rate constant of Gapon and determining the adsorption site and free adsorption energy according to the thermodynamic input.
- Calculation of the adsorption velocity coefficient for the four ionic species according to the kinetic input using zero-order, first-order, diffusion, Elovig and multi-order kinetic equations.

The results indicated the following:

- The dominance of Calcite, Dolomite, Ilite and Albite minerals that control the dissolution of Calcium, Magnesium, Potassium and Sodium ions, respectively.
- The outputs of the V.Mineteq A_2 soil solution program showed the deposition of the following salt minerals: (Anhydrite, Aragonite, Calcite, regular and irregular Dolomite, Gypsum and Vaterite) in sites (8, 13, 33) except for soil site No. (6) due to low degree react to (6.8).

- X-ray diffraction revealed that the dominant clay minerals of the four soils are arranged in the following order: Smectite. Chlorite, kaolinite, and palycroscite.
- A study of the ion exchange and its nature by the methods of (Batch Technique) for the binary exchange system showed that the vanslow coefficient (K_v) for the four ionic types (Calcium, Magnesium, Potassium and Sodium) is as follows: (Na-K) < (Na-Ca) < (Na-Mg) < (K-Na) < (K-Ca) < (K-Mg) < (Ca-K) < (Mg-K) < (Ca-Na) < (Mg-Ca) < (Ca) -Mg) < (Mg-Na).
- The coefficient of preference for the ions in the miscible displacement as the average values for calcium, magnesium, potassium and sodium ions in the miscible displacement method were (5.02 - 9.15 - 14.18 - 22.09) $Kg.L^{-1}$, respectively, while the Batch method was (1.79). - 2.21 - 4.86 -9.42) $Kg.L^{-1}$ had a preference for adsorption ions in the following order (K > Na > Mg > Ca).
- Distribution coefficient according to the Batch method (K_d) (Batch Equilibrium). For all types of soils (calcium, magnesium, potassium and sodium) as follows: (Ca-Mg) (18.70) > (Mg-Na) (17.90) > (Mg-Ca) (17.69) > (Ca-Na) (15.59) > (Mg-K) (14.31) > (Ca-K) (14.26) > (K-Na) (6.50) > (K-Mg) (6.32) > (K-Ca) (5.83) > (Na-Mg) (4.09) > (Na-Ca) (4.01) > (Na-K) (3.38). The order of the distribution coefficient according to the method of displacement of miscibility for all types of soils was as follows: (Ca – Mg) (12.96) > (Mg – Na) (12.60) > (Mg – Ca) (12.44) > (Ca – Na) (11.26) > (Ca – K) (10.66) > (Mg – K) (9.95) > (K – Ca) (4.43) > (K –Mg) (3.85) > (K – Na) (2.74) > (Na – Ca) (3.29) > (Na – K) (2.68) > (Na–Mg) (2.48).
- The adsorption maximum values (b) and the binding energy constant (KL) of the linear Langmuir equation were lowest in calcium saturated soils and highest in sodium saturated soils with low binding energy values.
- The values of the preference coefficient for the modified K_G Gapone increased with the increase in the regulatory capacity of the ion potential and decreased with the increase in the ion exchange capacity and ranged in the soil system saturated with potassium when adding calcium, magnesium, and sodium ions (0.680), (0.630) and (0.080) either in the soil system saturated

with sodium. It ranged when adding calcium, magnesium, and potassium ions (0.710), (0.720) and (0.200) 0.5 (moleL^{-1}).

- The values of the adsorption velocity coefficient for the first-order equation differed according to the different soil locations and the type of ionic saturation. The highest adsorption velocity coefficient was in the Dohuk-Atrosh soil min^{-1} (0.0011), which was saturated with magnesium in the (Mg-Ca) exchange soil system, and the lowest was in the Erbil-Girtik soil. (0.0011) mint^{-1} and potassium-saturated in K-Na exchange soil system.

University of Mosul

College of Agriculture and Forestry

Competitive Adsorption of Calcium, Magnesium, Sodium and Potassium Ions in Calcareous Soils in Northern of Iraq.

Carman Qader Maulood Syan

Ph.D Thesis
Soil Science and Water Resources

Supervised by

Dr. Mohammed Ali Jamal Al-Obaidi

Professor

2023 A.D. **1445 A.H.**