جامعة الموصل
كلية الزراعة والغابات

تأثير نوعية المياه في السلوك الفيزيوكيميائي لأيوني الكالسيوم والمغنسيوم لترب مشروع ري الجزيرة الشمالي / نينوى / العراق

عـبد القـــادر عـــبش ســـباك الحـديـــــدي

اطروحـــــة دكـــــتوراه

علـــوم التربـــة والمـــوارد المائيـــة

(كيمياء ومعادن التربة)

إشراف

الدكتور محمد علي جمال العبيدي
أستاذ مساعد

الدكتور عامر وديع عبد الكريم
أستاذ مساعد

١٤٣٣هـ ٢٠١٢م

الخـــــلاصـــــــة

لدراسة تأثير نوعية المياه في السلوك الفيزيوكيميائي لامتزاز وتحرر وترسيب الكالسيوم والمغنسيوم تم اختيار عدة مواقع من مشروع ري الجزيرة الشمالي فضلاً عن موقع من منطقة الرشيدية وآخر من منطقة الشرقاط وأجريت على هذه الترب سلسلة من التجارب المختبرية وبعض الحسابات التقليدية والثرموديناميكية وكما يأتي:

١- تقدير كمية الكالسيوم والمغنسيوم الممتز وحسابها.

٢- تشخيص المعادن في مفصولي الطين والرمل باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية.

٣- تقدير كمية الكالسيوم والمغنسيوم المتحرر من عينة التربة وحسابها ككل ومن مفصولاتها الثلاثة (الطين والغرين والرمل) بطريقة الاستخلاص المتعاقب باستخدام حامض الستريك (٠.٥×١٠^{-٢}) مولر وكلوريد الأمونيوم (١) مولر قبل وبعد إزالة معادن الكاربونات.

٤- تقدير كمية الكالسيوم والمغنسيوم المتحرر من ذوبان المعادن ومواقع التبادل وحسابها باستخدام نوعيات مختلفة من المياه الطبيعية بحسب طريقة الإزاحة الامتزاجية الهادئة miscible displacement.

٥- استخدام الدوال الحركية في وصف امتزاز الكالسيوم والمغنسيوم وتحررهما من خلال تأثير الزمن على معامل سرعة الامتزاز والتحرر.

٦- الكشف عن الأنواع الأيونية المتوقع تشكلها في عينات المياه الطبيعية والمستخلص المائي لعينات الترب المدروسة بالاستعانة بمخططات برنامج V. Minteq A_2.

٧- تحديد مستوى ترسيب كاربونات الكالسيوم لعينات المياه الطبيعية ومياه صناعية بتراكيز الكتروليتية مختلفة باستخدام البرنامج الحاسوبي (WATSUIT) والذي يأخذ بنظر الاعتبار ترسيب كل من الكلس والجبس عند مرور مياه الري داخل التربة.

٨- حساب كمية الأيونات المتحررة والمترسبة من خلال تطبيق معادلة توازن الكتلة.

٩- تشخيص المعادن المتحكمة بذوبانية الكالسيوم والمغنسيوم باستخدام مخططات الإذابة.

وأظهرت النتائج :

١- تشابه تفضيل الترب لامتزاز الكالسيوم والمغنسيوم ضمن التربة الواحدة باستثناء تربة الشرقاط التي كان لها تفضيل عالٍ لامتزاز الكالسيوم مقارنة بالمغنسيوم ويمكن ترتيب الترب حسب كمية الكالسيوم والمغنسيوم الممتزة كالآتي:

الرشيدية > تل طلب > العلكانة > البوثة > الشرقاط

٢- أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية لمفصول الطين سيادة معادن الكاوولينايت والألايت والبلايكورسكايت والكلورايت والسمكتايت لكافة المواقع باستثناء الرشيدية حيث كانت السيادة لمعدن الفيرميكولايت مع اختفاء معدني الكلورايت والبلايكورسكايت أما بالنسبة لمفصول الرمل فأظهرت ترب مشروع ري الجزيرة سيادة معدن الكالسايت أما الرشيدية والشرقاط فقد كانت السيادة لمعدن الكوارتز مع ظهور معدن الدولومايت في تربة الرشيدية فقط.

٣- نتائج تحرر الكالسيوم والمغنسيوم بطريقة الاستخلاص المتعاقب أظهرت أن كمية الكالسيوم والمغنسيوم المتحرر من عينة التربة (ككل) قبل إزالة كاربونات الكالسيوم كانت أكبر من الكمية المتحررة بعد إزالة الكاربونات وأن الكمية المتحررة عند الاستخلاص بحامض الستريك (٠.٥ × ١٠$^{-٢}$) مولر كانت أكبر من الكمية المتحررة عند الاستخلاص بكلوريد الأمونيوم (١) مولر، أما بالنسبة للمفصولات الثلاثة (الطين والغرين والرمل) فقد سلكت سلوكاً مشابهاً للترب من حيث كمية التحرر قبل وبعد إزالة الكاربونات وأيضاً كمية التحرر عند استخدام حامض الستريك أو كلوريد الأمونيوم باستثناء مفصول الطين حيث أظهرت النتائج تفوق كمية الكالسيوم والمغنسيوم المتحرر بعد إزالة الكاربونات عند الاستخلاص بكلوريد الأمونيوم.

٤- أظهرت الترب اختلافاً في كمية وسلوكية الكالسيوم والمغنسيوم المتحرر من ذوبان المعادن ومن مواقع التبادل، حيث أظهرت النتائج أن كمية الكالسيوم والمغنسيوم المتحررة نتيجة لذوبان المعادن الحاملة لها كانت أكبر من الكمية المتحررة من مواقع التبادل وأن عملية التحرر من ذوبان المعادن تستمر لغاية الحجم المسامي (PV) العاشر في حين نلاحظ توقف عملية التحرر من مواقع التبادل عند الحجم المسامي الثالث أو الرابع.

٥- أظهرت النتائج أن معادلة دالة القوة (الأسية) كانت أفضل المعادلات الحركية المطبقة في وصف عملية امتزاز الكالسيوم والمغنسيوم في التربة، في حين كانت معادلة الانتشار هي الأفضل في وصف تحرر الكالسيوم والمغنسيوم نتيجة لذوبان المعادن الحاملة لها، إذ أعطت أعلى معامل تحديد (R^2) وأقل خطأ قياسي.

٦- أظهرت مخرجات برنامج V. Minteq A_2 عند استخدام نوعيات مختلفة من المياه ترسيب المعادن الملحية التالية (الكالسايت والدلومايت المنتظم وغير المنتظم والاركونايت) عند استخدام ماء الري وماء البزل، وترسيب (الكالسايت والدولومايت المنتظم) عند استخدام ماء البئر، في حين أدى استخدام المياه الكبريتية إلى ترسيب معادن (الكالسايت والدولومايت المنتظم وغير المنتظم والاركونايت والفايترايت والجبس).

وأظهرت نتائج معاملة ترب مشروع ري الجزيرة بهذه المياه اختلاف في قدرة هذه المياه على ترسيب المعادن من الترب فنلاحظ تفوق المياه الكبريتية في كمية المعادن المترسبة وأعدادها أما بالنسبة للترب نلاحظ تفوق تربة منطقة العلكانة بكمية المعادن المترسبة، وأظهرت نتائج معاملة الترب بمحاليل ذات تركيز الكتروليتي (١٥ و٣٠) مليمول شحنة.لتر$^{-1}$ إلى أن زيادة التركيز الالكتروليتي للمحاليل المارة خلال جسم التربة أدى إلى زيادة في كمية وأعداد المعادن الملحية المترسبة.

٧- أظهر استخدام البرنامج التنبؤي (WATSUIT) أن أعلى كمية من كاربونات الكالسيوم والجبس المترسب حصل عند استخدام مياه كبريتية والتي تراوحت بين (١.٧٤- ٤٨.٧٧) و(١٣.٢١ – ١٨٢.٧٥) مليمول شحنة.لتر$^{-1}$ على التوالي ولكافة أعماق الطبقة الجذرية. وأظهرت النتائج أن زيادة التركيز الالكتروليتي للمحاليل أدت إلى حصول زيادة في كمية كاربونات الكالسيوم المترسبة وتراوحت بين (٥.٢٣ – ١٢٧.٧٦) مليمول شحنة. لتر$^{-1}$ للمحلول السابع ذات تركيز الكتروليتي (٣٠) مليمول شحنة.لتر$^{-1}$.

٨- أظهرت نتائج التوازن الأيوني أن التحرر التراكمي للكالسيوم والمغنسيوم من ذوبان المعادن Sm^{Ca+Mg} تراوحت بين (٠.١٠ – ٢.٠٢) مليمول.كغم$^{-1}$ عند الدورة الخامسة للري في حين أدى زيادة الري بهذه المياه وصولاً إلى الدورة العاشرة زيادة في كمية التحرر وتراوحت من (٠.١٨ – ٢.٧٠) مليمول.كغم$^{-1}$ عند استخدام ماء الري والمياه الكبريتية، في حين أدى استخدام ماء البئر إلى انخفاض في كمية Sm^{Ca+Mg} من (٠.١٦ – ٠.١٠) مليمول.كغم$^{-1}$ مع زيادة عدد دورات الري، أما كمية الكاربونات المترسبة Sp^{HCO3} فقد تراوحت بين (٢.٧٠ – ٥.٣٢) مليمول.كغم$^{-1}$ عند الدورة الخامسة للري وأيضاً أدت الزيادة في عدد دورات الري إلى زيادة في كمية الكاربونات المترسبة وتراوحت بين (٢.٩٨ – ٥.٥٠) مليمول.كغم$^{-1}$ عند استخدام ماء الري والمياه الكبريتية، في حين نلاحظ أن كمية الكاربونات المترسبة عند استخدام ماء البئر كانت نفسها عند الدورة الخامسة والعاشرة للري.

٩- أوضحت مخططات الإذابة بأن معدن الكالسايت هو المعدن المتحكم بإذابة الكالسيوم وأن معادن الدولومايت والكالسايت الحامل للمغنسيوم هي المتحكمة بذوبانية المغنسيوم.

Summary

To study the effect of irrigation water quality on physiochemical behavior of adsorption, releasing and precipitation of calcium and magnesium, several locations at Al-Jazeera northern Irrigation Project, Al-Rashidia and Al-Shirkat were selected. A series of laboratory experiments were carried out followed by some chemical and thermodynamic calculation using some special software package programs.

These investigations included:

1- Determination and calculation of the adsorbed calcium and magnesium.
2- Identification of minerals in the sand and clay separates using XRD technique.
3- Determination and calculation of the released calcium and magnesium from bulk soil samples and their separates (clay, silt and sand) by successive extraction using citric acid (0.5×10^{-2}M) and ammonium chloride (1 M) before and after the removal of carbonate minerals.
4- Determination and calculation of the released calcium and magnesium from dissolution of minerals and exchange sites using different qualities of natural waters according to the missible displacement method.
5- Employment of kinetic function to describe the release and adsorption of calcium and magnesium.
6- Find out ionic species in natural water samples and soil water extracts using V. Minteq A_2 software.
7- Assess level of calcium carbonate precipitation for natural and synthetic waters using WATSUIT model which accounts for the dissolution/precipitation of calcite and gypsum.
8- Calculating the amount of ions released and precipitated from mass balance equation.

9- Identification of minerals which control the solution of calcium and magnesium using solubility diagrams.

The results of the above experiments and calculations revealed the following:

1- The studied soils showed a similar preference for calcium and magnesium adsorption with the exception of soils at Shirkat site which showed a high preference for calcium adsorption. The soils can arranged according to the amount of Ca and Mg adsorbed as follows:

Al-Rashidia > Tal – Talab > Al-Elkana > Al-Botha > Al-Shirkat

2- XRD for clay separates revealed the dominance of kaolinite, illite, palegoskite, chlorite and smectite minerals with the exception of soils at Al-Rashidia where vermiculite came first. Calcite mineral was dominant in sand fraction of soils at Al-Jazerra irrigation project, whereas, quartz was dominant at Al-Rashidia and Al-Shirkat in addition to dolomite appearance at Al-Rashidia soils.

3- The amount of Ca and Mg released from bulk samples with successive extraction before the removal of calcium carbonate. The amount extracted with citric acid was more than the amount extracted with ammonium chloride. The behavior of sand and silt fractions were similar while clay fraction reveals a larger amount of Ca^{+2} and Mg^{+2} released extracted with NH_4Cl after the removal of carbonate.

4- The studied soils revealed differences in amount and behavior of Ca and Mg released from dissolution of minerals and exchange sites. The results indicated that the amount of Ca and Mg released due to minerals dissolution was greater than the amount release from exchange sites. The former process continued up to (10 pv) and the later to the third or fourth (pv).

5- The results indicated that the power function was the best kinetic equation to describe Ca^{+2} and Mg^{+2} adsorption, while diffusion

equation was preferable to describe Ca and Mg release due to mineral dissolution.

6- The outputs of V. Minteq A_2 program showed that there were four salt minerals precipitated namely (Calcite, ordered and disordered dolomite and aragonite) when irrigating with irrigation and drainage waters, calcite and ordered dolomite when well water was employed, calcite, ordered and disordered dolomite, aragonite, vaterite and gypsum when sulfate waters was employed. Irrigating soils with electrolyte concentration (15 and 30 mmo_cl^{-1}) increased amount and number of minerals precipitated.

7- Using WATSUIT model to predict precipitation, revealed that the highest amounts of lime and gypsum precipitated took place when irrigating with sulfate waters ranging between (1.74-48.77) and (13.21-182.75) $mmol_cl^{-1}$ respectively at all quarters of the root zone. Increasing electrolyte concentration to 30 $mmol_cl^{-1}$ leads to an increase in the amounts of $CaCO_3$ precipitated being (5.23-127.76) $mmol_cl^{-1}$.

8- Ionic balance results indicated that the cumulative amount of Ca^{+2} and Mg^{+2} released during dissolution of soil minerals ($Sm^{Ca + Mg}$) after 5 and 10 irrigation cycles ranged between (0.10 – 2.02) and (0.18 – 2.70) mmol kg^{-1} respectively when irrigating with irrigation and sulfate waters. A decrease in the ($Sm^{Ca + Mg}$) took place when irrigating with well waters from (0.10 – 0.16) mmol kg^{-1} with successive irrigation cycles. The amount of carbonate precipitated Sp^{HCO3} after 5 and 10 irrigation cycles ranged between (2.70 – 5.32) and (2.98 – 5.50) mmol kg^{-1} when irrigating with irrigation and sulfate waters. With well waters no differences took place with successive irrigation cycles.

9- The outputs of solubility diagrams indicated that calcite was the mineral controlling calcium dissolution while the minerals controlling magnesium activity were dolomite and Mg bearing calcite minerals.

University of Mosul
College of Agriculture
and Forestry

EFFECT OF IRRIGATION WATER QUALITY ON THE PHYSIOCHEMICAL BEHAVIOR OF CALCIUM AND MAGNESIUM IONS IN SOIL OF AI- JAZEERA NORTHERN IRRIGATION PROJECT / NINAVAH / IRAQ

Abd Al-Kader Abash Sbak Al-Hadede

PhD. Thesis

Soil Science and Water Resources

(Soil Chemistry and Mineralogy)

Supervised by

Dr. Mohamed A. Al-Obaidi
Assist. Professor

Dr. Amer W. Abdul-Kareem
Assist. Professor

2012 AD **1433 AH**