مقارنة تأثير التسميد بالزنك والحديد والمولبيدنيوم النانوي والعادي في بعض الخصائص الكيميائية لتربة مزروعة بالحمص الشتوي

م. يامن الحسن[1] ا.د. عبد الله العيسى [2] د. محمود الحمدان [3]

الملخص:

نُفذت تجربة حقلية في مركز البحوث العلمية الزراعية بمحافظة حمص، خلال موسمي الزراعة (2024 و2025)م بهدف مقارنة تأثير التسميد بالعناصر الصغرى (الزنك، والحديد، والمولبيدنيوم) في صورها النانوية والعادية (التقليدية) في بعض الخصائص الكيميائية للتربة المزروعة بمحصول الحمص الشتوي. صُمِّمت التجربة وفق تصميم القطاعات العشوائية الكاملة، بخمس عشرة معاملة وثلاثة مكررات. شملت التسميد المنفرد لكل من الزنك (1 كغ/هـ نانوياً و5 كغ/هـ تقليدياً)، والحديد (1 كغ/هـ نانوياً و5 كغ/هـ تقليدياً)، والمولبيدنيوم (50 مل/هـ نانوياً و200 مل/هـ تقليدياً)، بالإضافة إلى معاملات مشتركة ثنائية Zn+Mo(N)، Zn+Mo(M)، Zn+Fe(N)، Zn+Fe(M)، Fe+Mo(N)، Fe+Mo(M) وثلاثية Zn+Fe+Mo(N)، Zn+Fe+Mo(M) بنصف وثلث الكميات. أظهرت النتائج فروقاً معنوية في معظم المؤشرات المدروسة؛ حيث سجلت المعاملات المحتوية على الحديد خاصة Fe(N) و Fe+Mo(N) و Zn+Fe(M) انخفاضاً معنوياً في درجة حموضة التربة (pH) مقارنة بالشاهد، وفي المقابل لم تُحدث المعاملات تغيرات معنوية في الناقلية الكهربائية ($EC5_5$) ومحتوى كربونات الكالسيوم، كما انخفضت المادة العضوية معنوياً في المعاملات النانوية

المحتوية على الحديد Fe(N) وFe+Mo(N)، أما فيما يخص محتوى التربة من العناصر الصغرى المتاحة المدروسة؛ فقد تفوقت معنوياً كل من المعاملة العادية Zn(M) في إتاحة الزنك (3.5 مغ/كغ)، والمعاملة التقليدية Fe(M) في إتاحة الحديد (5.25 مغ/كغ)، والمعاملة التقليدية Mo(M) في إتاحة المولبيدنيوم (0.125 مغ/كغ)، بينما أظهرت المعاملات النانوية المنفردة كفاءة تحويل أعلى رغم الكميات الأقل. تؤكد الدراسة أن الأسمدة النانوية للحديد والزنك والمولبيدنيوم تمثل بدائل واعدة لتحسين الخصائص الكيميائية للتربة وزيادة إتاحة العناصر الصغرى في الأراضي ذات المحتوى المتوسط للعالي من الكربونات.

الكلمات المفتاحية: تسميد نانوي، تسميد تقليدي، خصائص كيميائية للتربة، عناصر صغرى، زنك، حديد، مولبيدنيوم، حمص شتوي.

1- طالب دراسات عليا (دكتوراه)، قسم التربة واستصلاح الأراضي، كلية الزراعة، جامعة حمص
2- أستاذ في قسم التربة واستصلاح الاراضي، كلية الزراعة، جامعة حمص، سوريا
3- باحث في الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية، حمص، سوريا

Comparison of the Effect of Nano and Conventional Fertilization with Zinc, Iron, and Molybdenum on Some Chemical Properties of Soil Cultivated with Winter Chickpea

Yamen Al-Hasan [1] Prof. Dr. Abdulla Alissa [2] Dr. Mahmoud Al-Hamdan[3]

Abstract:

The research was conducted under field conditions at the Agricultural Scientific Research Center in Homs Governorate, during the two growing seasons of 2024 and 2025, with the aim of comparing the effect of fertilization with micronutrients (zinc, iron, and molybdenum) in their nano and conventional forms on some chemical properties of soil cultivated with winter chickpea. The experiment was designed according to a randomized complete block design (RCBD) with fifteen treatments and three replications. The treatments included single fertilization of zinc (1 kg/ha nano and 5 kg/ha conventional), iron (1 kg/ha nano and 5 kg/ha conventional), and molybdenum (50 ml/ha nano and 200 ml/ha conventional), in addition to binary combined treatments (Zn+Mo(N), Zn+Mo(M), Zn+Fe(N), Zn+Fe(M), Fe+Mo(N), Fe+Mo(M)) and ternary treatments (Zn+Fe+Mo(N), Zn+Fe+Mo(M)) at half and one-third of the single rates. The results showed significant differences in most of the studied indicators; treatments containing iron, especially Fe(N), Fe+Mo(N) and Zn+Fe(M), recorded a significant decrease in soil pH compared to the control. In contrast, the treatments did not cause significant changes in electrical conductivity (EC) or calcium carbonate content. Soil organic matter also decreased significantly in the nano

treatments containing iron (Fe(N) and Fe+Mo(N)). Regarding the content of available micronutrients in the soil, the conventional treatment Zn(M) was significantly superior in zinc availability (3.5 mg/kg), the conventional treatment Fe(M) in iron availability (5.25 mg/kg), and the conventional treatment Mo(M) in molybdenum availability (0.125 mg/kg). Meanwhile, the single nano treatments showed a higher conversion efficiency despite the lower amounts applied. The study confirms that nano-fertilizers of iron, zinc and molybdenum represent promising alternatives for improving soil chemical properties and increasing the availability of micronutrients in calcareous soils of medium to high carbonate content.

Keywords: Nano-fertilization, Conventional fertilization, Soil chemical properties, Micronutrients, Zinc, Iron, Molybdenum, Winter chickpea.

(1) Graduate Student (PhD), Department of Soil and Land Reclamation, College of Agriculture, Homs University

(2) Professor, Department of Soil and Land Reclamation, College of Agriculture, Homs University, Syria

(3) Researcher at the General Authority for Scientific Agricultural Research, Homs, Syria

1- المقدمة:

تُعد خصوبة التربة وكيميائيتها حجر الزاوية في الإنتاج الزراعي المستدام، حيث تتحكم في توافر العناصر الغذائية للنبات وقدرة التربة على دعم النمو، ومع ذلك أدى الاستخدام المكثف والمستمر للأسمدة الكيماوية الكبرى (النيتروجين والفوسفور والبوتاسيوم) إلى استنزاف مخزون التربة بالعناصر المغذية الصغرى، مما تسبب في نقصها الواسع في العديد من الأراضي الزراعية حول العالم، وخاصة في الأراضي الكلسية والقلوية (Havlin *et al*, 2017; Alloway, 2008)، ويُعد الحمص (*Cicer arietinum* L.) من المحاصيل البقولية شديدة الحساسية لنقص عناصر الحديد (Fe) والزنك (Zn)، حيث يؤدي نقصها إلى تدهور النمو وانخفاض الإنتاجية والقيمة الغذائية.(Cakmak, 2008; Ahlawat *et al*, 2007) ، وعلى الرغم من أهمية هذه العناصر الصغرى، فإن الأشكال المعدنية التقليدية (العادية) المستخدمة في توفيرها غالباً ما تعاني من انخفاض كفاءة الاستخدام (Hussain *et al*, 2015) ، ويعود السبب الرئيس إلى أن هذه العناصر عند إضافتها للتربة في صورتها التقليدية، تتعرض بسرعة لعمليات التثبيت (fixation) الفيزيوكيميائية؛ حيث تمتز على أسطح غرويات الطين والمادة العضوية، أو تترسب على شكل كربونات (خاصة في الأراضي الكلسية)، أو فوسفات، أو أكاسيد وهيدروكسيدات غير ذائبة (Havlin *et al*, 2017; Alloway, 2008)، وقد أشار Mortvedt and Gilkes, (1993) إلى أن كبريتات الزنك التقليدية سريعة الذوبان ولكنها تتحول بسرعة إلى أشكال غير متاحة في الترب الكلسية، كما أوضحت دراسة (Lucena, 2006) أن فعالية شيلات الحديد تعتمد بشكل كبير على ثباتية المخلب في التربة، والتي قد تختلف باختلاف درجة الـ pH ومحتوى التربة من الكالسيوم، وتجدر الإشارة إلى أن ارتفاع درجة حموضة التربة (pH) في الأراضي الكلسية يقلل بشكل كبير من ذوبانية الحديد والزنك، مما يحد

من توافرهما للنبات والميكروبات، ويُعد المولبيدنيوم (Mo) استثناءً في هذا السياق، حيث يزداد توافره في التربة مع ارتفاع pH، بينما ينخفض في الأوساط الحمضية (Sims, 2000؛ عودة وشمشم، 2008) ، وهذا التفاوت في سلوك العناصر الصغرى في التربة الكلسية يجعل إدارتها تسميدياً أكثر تعقيداً، ويدفع نحو البحث عن صيغ سمادية أكثر كفاءة.

في ظل هذه المعوقات، برزت تقانة النانو كحل واعد يهدف إلى رفع كفاءة استخدام العناصر الغذائية وتقليل الفاقد البيئي (Liu and Lal, 2015; DeRosa *et al*., 2010)، حيث تعتمد فعالية الأسمدة النانوية على المبدأ الأساسي المتمثل في الزيادة الكبيرة في نسبة المساحة السطحية إلى الحجم عند تصنيع المواد على مقياس النانو (أقل من 100 نانومتر)، مما يعزز بشكل مباشر قابلية الذوبان، كما يتيح إمكانية تصميم أنظمة إطلاق متحكم أو مستدام للمغذيات (Pradhan and Mailapalli, 2017; Ghormade *et al*., 2011) ، وقد أظهرت العديد من الدراسات تحسناً ملحوظاً في توافر العناصر الصغرى عند استخدام صورها النانوية مقارنة بنظيراتها العادية بالنسبة لعنصر الزنك، وجد (Sheoran *et al*, 2021) أن استخدام أكسيد الزنك النانوي (ZnO NPs) حسّن كفاءة امتصاص النبات للزنك وقلل من رشحه من التربة، كما أشار (Dimkpa *et al*, 2015) إلى أن الجسيمات النانوية للزنك حسّنت إنتاج بوليمرات خارج خلوية زادت من قدرة التربة على الاحتفاظ بالرطوبة، أما بالنسبة للحديد، فقد بيّنت دراسات (Sharipova *et al*, 2020; He *et al*, 2016) أن جسيمات الحديد النانوية زادت من ذوبانية الحديد وتوافره في الترب القلوية، كما ساهمت في تحفيز بعض العمليات الحيوية المرتبطة بدورة العناصر، وفي سياق المولبيدنيوم، أظهرت دراسة (Taran *et al*, 2014) أن معاملة بذور الحمص بمعلق غروي من جسيمات المولبيدنيوم النانوية أدت إلى تحسين النشاط الميكروبي في منطقة الجذور، بينما أكدت دراسة (Ayi *et al*, 2015) أن الجسيمات النانوية للمولبيدنيوم المحضرة كيميائياً تمتاز بمساحة سطحية عالية تعزز ذوبانيتها،

ومع ذلك حذّرت دراسات أخرى من أن تأثيرات الأسمدة النانوية تعتمد بشكل كبير على الجرعة، وحجم الجسيمات، وخصائص التربة، وقد تؤدي بعض التركيزات العالية إلى تأثيرات سلبية على الكائنات الحية الدقيقة أو تغيرات غير مرغوبة في كيمياء التربة (Kalwani *et al*, 2022; Rajput *et al*, 2018)، رغم هذه النتائج الواعدة، لا تزال هناك فجوة بحثية واضحة فيما يخص التأثير المباشر للأسمدة النانوية للزنك والحديد والمولبيدنيوم – منفردةً أو مشتركةً - على بعض الخصائص الكيميائية للتربة (مثل: pH، المادة العضوية، كربونات الكالسيوم، وتوافر هذه العناصر أنفسها) في نظم زراعية حقلية تحت ظروف محلية محددة، وبخاصة في محصول الحمص الشتوي الذي يتحمل الجفاف نسبياً وينتشر في المناطق شبه الجافة (Pegoraro *et al*, 2018)، وتأتي أهمية هذه الدراسة نظراً لندرة الدراسات التي قارنت بين الصورتين النانوية والعادية لهذه العناصر في التربة ذات المحتوى المتوسط إلى العالي من الكربونات الكلية المزروعة بالحمص.

2- **هدف البحث:** مقارنة تأثير التسميد بالزنك والحديد والمولبيدنيوم في صورها النانوية والعادية، منفردة أو مجتمعة، في بعض الخصائص الكيميائية للتربة المزروعة بمحصول الحمص الشتوي وذلك خلال موسمين زراعيين متتاليين 2024-2025، وتحديد المعاملات الأكثر فعالية في تحسين توافر هذه العناصر، بما يسهم في تطوير برامج تسميدية دقيقة ومستدامة لهذا المحصول في الأراضي شبه الجافة ذات المحتوى المتوسط إلى العالي من الكربونات.

3- مواد وطرائق البحث: نُفِّذ البحث في مركز البحوث العلمية الزراعية الواقع على بعد 5 كم شمال مدينة حمص (إحداثيات: 34.42° شمالاً، 36.43° شرقاً، وارتفاع 482 م فوق مستوى سطح البحر). يقع المركز ضمن المنطقة الأولى للاستقرار المطري، بمتوسط هطول سنوي يبلغ 439 ملم وذلك حسب بيانات محطة الأرصاد الجوية في حمص لعام (2023-

2024)، تميزت تربة موقع التجربة بأنها تربة حمراء طينية متعادلة التفاعل، غير مالحة، محتواها كاف من المادة العضوية، ومتوسطة المحتوى من الكربونات الكلية، وفقيرة في عناصر الزنك والحديد والمولبيدنيوم (جدول 1).

الجدول(1): تحليل بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لتربة الموقع المدروس المأخوذة من عمق (0-30 سم)

الخاصية	2024	2025
رمل %	32	27
سلت %	21	22
طين%	47	51
pH 1:2.5	7.20	7.35
EC_{5_5} dS/ m	0.38	0.43
المادة العضوية %	1.55	1.27
كربونات الكالسيوم %	12	14
الزنك المتاح مغ/ كغ	1.1	1
الحديد المتاح مغ/ كغ	3.6	3.2
المولبيدنيوم المتاح مغ/ كغ	0.07	0.05
الآزوت الكلي %	0.18	0.13
الفوسفور المتاح مغ/ كغ	7	9
البوتاسيوم المتاح مغ/ كغ	211	195

تمت زراعة بذور الحمص المحلي صنف "غاب 5" (*Cicer arietinum* L.) في الموسم الأول في 7 من شهر كانون الثاني 2024 م، وتم الحصاد في 16 من شهر أيار 2024 م، كما

تمت زراعة الموسم الثاني في 10 من شهر كانون الثاني 2025 م، وتم الحصاد في 21 من شهر أيار 2025 م، وتجدر الإشارة إلى أن التجربة الحقلية نُفذت في موسمين زراعيين متتاليين (2024، و2025) في مركز البحوث العلمية الزراعية بحمص، وتم اختيار قطعة أرض أخرى ضمن موقع التجربة نفسه لتطبيق معاملات الموسم الثاني، وليس القطعة ذاتها التي استُخدمت في الموسم الأول، وقد أخذ بالحسبان أن تكون القطعة الجديدة قريبة في خصائصها العامة مع سابقتها، وأضيفت الأسمدة الأرضية الأساسية N, P, K وفق التوصية السمادية المعتمدة خلال تجهيز الأرض قبل الزراعة، و تم تسوية التربة آلياً وفتح خطوط الزراعة، حيث قُسمت أرض التجربة إلى وحدات تجريبية بأبعاد 6x4=24 م^2 بحيث ضمت كل وحدة تجريبية خمسة خطوط بطول 6 م ومسافة بين الخط والآخر 50 سم وبين النبات والأخر 10 سم، وتُركت مسافة 2 م بين القطع التجريبية والمعاملات كممرات خدمة، وكان معدل البذار 90 كغ/هـ، حيث تم وضع البذار يدوياً ضمن حفر بمعدل 1–2 بذرة على مسافة 5–10 بين البذرة والأخرى، ثم فُرّدت النباتات إلى نبات واحد في كل جورة وذلك بعد أسبوعين من الزراعة وطُبق الري التكميلي عند الحاجة مع تجنب الإجهاد المائي، وتم تقديم كافة عمليات الخدمة (تفريد – تعشيب – ري – تسميد – مكافحة....) في مواعيدها وحسب الحاجة.

نظراً لأن محصول الحمص (*Cicer arietinum* L.) المُستَخدم في هذه الدراسة هو محصول شتوي بعلي، فإنه يعتمد اعتماداً رئيساً على مياه الأمطار الموسمية، ولذلك لم يتم اتّباع جدول ري محدد مسبقاً، بل طُبق الري التكميلي عند الحاجة فقط، بالاعتماد على المشاهدة الحقلية الميدانية والكشف الحسي (اللمس) لتقدير محتوى الرطوبة في التربة، وعند انحباس الأمطار وامتداد فترات الجفاف لفترات طويلة، حيث تم أخذ عينات من التربة لتحديد محتواها الرطوبي بدقة، والري عند محتوى رطوبي 80% من السعة الحقلية وإيصال كمية المياه الري إلى 100% من السعة الحقلية، مع الحرص على تجنب فترات الإجهاد المائي الحرج، خاصة خلال

مرحلتي التزهير والعقد، حيث نفذت في هذه التجربة وفي الموسم الثاني فقط 3 ريات إضافية: الأولى بعد شهر من الزراعة، والثانية قبل الإزهار، والثالثة عند مرحلة العقد وذلك نظراً لقلة وتأخر هطول الأمطار، إذ بلغ 158 مم في الموسم الثاني 2025 مقابل 433 مم في الموسم الأول 2024، وذلك خلال موسم نمو محصول الحمص الشتوي المستخدم في هذه التجربة من شهر كانون الثاني لشهر أيار(محطة الأرصاد الجوية السورية، 2025)، وكانت مياه الري غير مالحة وذات درجة حموضة متعادلة إلى حمضية خفيفة، تتراوح بين 6.78 و7.2، بمقدار 400 لتر/ قطعة تجريبية واحدة (بمساحة 24 م^2).

تم الحصول على أسمدة الزنك والحديد والمولبيدنيوم النانوي من الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية في حمص، حيث تم تحضير أسمدة الحديد والزنك النانوي بشكل فيزيائي عن طريق الطحن من أسمدة شيلات الحديدي EDDHA (13%) وأوكسيد الزنك ZnO (80%) في مطاحن خاصة بمخابر هيئة الطاقة الذرية السورية تلاها الغربلة عبر مناخل نانوية ذات فتحات بقطر $\leq$ 100 نانومتر، مما يضمن أن غالبية الجسيمات تقع ضمن المدى الحجمي المطلوب للتطبيقات النانوية (Suryanarayana, 2001)، أما المولبيدنيوم النانوي فحُضّر بطريقة الاختزال الكيميائي في سوائل أيونية، بالاعتماد على الطريقة المطورة من قبل (Ayi *et al*, 2015)، حيث تم استخدام موليبدات الأمونيوم بتركيز $(NH_4)_6Mo_7O_{24}4H_2O$ (54%) كمصدر للموليبدينوم، وبورهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) كمادة مختزلة، في وسط من السائل الأيوني [Emim][ES] عند درجة حرارة 180°م.

استُخدمت الأسمدة التقليدية (العادية) التالية: كبريتات زنك (22%) من شركة الرافدين، وشيلات الحديد (13%) من شركة Max Grow ، ومولبيدات الأمونيوم (54%) من شركة Srichem. طُبقت المعاملات السمادية المفردة بمعدلات: 5 كغ/هـ لكبريتات الزنك، 5 كغ/هـ

لشيلات الحديد، و200 مل/هـ لمولبيدات الأمونيوم، واعتُمدت هذه الجرعات استناداً للتوصية السمادية الحقلية المُثلى المعتمدة من مركز البحوث العلمية الزراعية بحمص لمحصول الحمص الشتوي، والتي تتفق مع ما ورد في الدراسات العامة لمحاصيل البقول في الأراضي الكلسية (Alloway, 2008; Havlin *et al*., 2017)، وفي المقابل خُفّضت الجرعات النانوية للعناصر المدروسة (1 كغ/ هـ للزنك والحديد بشكل منفرد، و50 مل/ هـ للمولبيدنيوم بشكل منفرد) إلى ما يعادل خمس أو ربع الجرعات التقليدية، وذلك تماشياً مع المبدأ الأساسي لتقانة الأسمدة النانوية، الذي يبيّن إمكانية خفض كميات العنصر المضافة إلى 1/5− 1/10 من الجرعة التقليدية مع الاحتفاظ بكفاءة امتصاص عالية (DeRosa *et al*., 2010; Liu and Lal, 2015)، وقد أُخذ في الحسبان عند اعتماد نسبة 1:5 للحديد والزنك، و1:4 للمولبيدنيوم، أن الإضافة تمت أرضياً وليس ورقياً، وبما أن فعالية الأسمدة النانوية في التربة تعتمد على تحررها المنظم والمستدام، فإن تركيز الأيونات المتحررة منها في المحلول الأرضي يكون اقل دفعةً واحدة مقارنة بالذوبان الفوري للأسمدة التقليدية، وهذا يتطلب جرعة أرضية ابتدائية لا تقل عن 1:5 لضمان توفرها المستمر طوال الموسم، أما بالنسبة للمولبيدنيوم تحديداً، فالجرعة الحقلية التقليدية الموصى بها صغيرة أصلاً 200 مل/ هـ نظراً لمحدودية احتياج النبات لهذا العنصر، وكان خفضها إلى ما دون 50 مل/ هـ سيُنتج كمية سائلة أدنى من حد التطبيق العملي المتجانس على القطع التجريبية، لذلك اعتمدت 50 مل/ هـ كجرعة دنيا دقيقة وقابلة للتوزيع الحقلي المتساوي، مع بقائها ضمن إطار المقارنة الاقتصادية للصيغة النانوية، ولم يُقصد من هذه النسب فرض ثابت عددي، بل اختُبرت الجرعة التقليدية الكاملة في مقابل جرعة نانوية مُختزلة اقتصادياً لتقييم كفاءة الصيغة النانوية. أُضيفت المعاملات على مرحلتين: الأولى بعد شهر من الزراعة، والثانية قبيل مرحلة الإزهار. حُضِرَت المحاليل بإذابة العناصر النانوية والعادية (الزنك والحديد والموليبدينوم) في كمية مناسبة من الماء، ووزِّعت بشكل متجانس على

جميع الوحدات التجريبية، ثم اتبعت بعملية ري سطحي اعتيادية، كما هو موضح في الجدول (2).

الجدول (2): معاملات البحث المدروسة

الشكل المضاف	المعاملة السمادية	كمية الإضافة الأرضية	رمز المعاملة
الشكل النانوي	شاهد بدون إضافة	–	C
	سماد الزنك	Zn (1 Kg/h)	Zn(N)
	سماد الحديد	Fe(1 Kg/h)	Fe(N)
	سماد المولبيدنيوم	Mo(50 ml/h)	Mo(N)
	سماد الزنك مع سماد المولبيدنيوم	Zn(0.5Kg/h)+Mo(25ml/h)	Zn+Mo(N)
	سماد الحديد مع سماد المولبيدنيوم	Fe(0.5Kg/h) +Mo(25 ml/h)	Fe+Mo(N)
	سماد الزنك مع سماد الحديد	Zn (0.5 Kg/h)+ Fe(0.5 Kg/h)	Zn+Fe(N)
	سماد الزنك والحديد والمولبيدنيوم معاً	Zn (0.33 Kg/h)+ Fe(0.33 Kg/h)+ Mo(16.6 ml/h)	Zn+Mo+Fe (N)
الشكل العادي	سماد الزنك	Zn (5 Kg/h)	Zn(M)
	سماد الحديد	Fe(5 Kg/h)	Fe(M)
	سماد المولبيدنيوم	Mo(200 ml/h)	Mo(M)
	سماد الزنك مع سماد	Zn (2.5 Kg/h)+ Mo (100	Zn+Mo(M)

	المولبيدنيوم	ml/h)	
	سماد الحديد مع سماد المولبيدنيوم	Fe(2.5 Kg/h) + Mo(100 ml/h)	Fe+Mo(M)
	سماد الزنك مع سماد الحديد	Zn (2.5 Kg/h)+ Fe(2.5 Kg/h)	Zn+Fe(M)
	سماد الزنك والحديد والمولبيدنيوم معاً	Zn (1.66 Kg/h)+ Fe(1.66 Kg/h)+ Mo(66.6 ml/h)	Zn+Mo+Fe (M)

تم تصميم التجربة حسب القطاعات العشوائية الكاملة، وبثلاث مكررات للمعاملة الواحدة، مساحة القطعة التجريبية 24 م2، وتم تحليل نتائج البحث باستعمال برنامج SPSS v20 وذلك لحساب أقل فرق معنوي بين متوسطات معاملات التجربة كافة L.S.D عند مستوى 5% ، وأيضاً تم حساب $LSD_{N\ 0.05}$ ما بين متوسطات المعاملات النانوية والشاهد، و $LSD_{M\ 0.05}$ ما بين متوسطات المعاملات العادية والشاهد.

3-1- التحاليل المنفذة على التربة:

أجريت التحاليل الكيميائية وفقاً للطرق القياسية (عودة وشمشم، 2008)، فُقدِرَ الرقم الهيدروجيني pH التربة باستخدام جهاز pH meter في معلق تربة: ماء بنسبة 1:2.5 (Maclean,1982)، وقُدِّرت الناقلية الكهربائية EC_5 باستخدام جهاز قياس الناقلية الكهربائية conductivity-meter في مستخلص مائي للتربة 1:5 (Baruah,1997)، وقُدّرت الكربونات الكلية بالمعايرة الحجمية (طريقة القياس بالمعايرة) (RichardS,1954)، كما قُدّرت المادة العضوية بطريقة الأكسدة الرطبة باستخدام ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي (Walkley and Black,1934)، وتم تحديد محتوى التربة من العناصر الصغرى (الزنك

والحديد والموليبدينوم) بطريقة مطيافية الامتصاص الذري (Atomic Absorption SpEC5trometry) بعد هضم العينات وفق الإجراء القياسي (Page *et al*., 1982).

4- النتائج والمناقشة:

4-1- درجة تفاعل التربة pH و الناقلية الكهربائية للتربة EC_5 :

تبيّن عند دراسة تأثير إضافة الزنك والحديد والموليبدنيوم النانوي على درجة تفاعل التربة pH الجدول (3) انخفاض pH التربة بشكل معنوي في بعض المعاملات النانوية مقارنة مع الشاهد حسب الموسمين الأول والثاني.

الجدول (3): تأثير استخدام التسميد النانوي والعادي للزنك والحديد والموليبدنيوم في قيم pH وEC_5

EC_5 (dS/m)			pH (1:2.5)			الصفة الخصوبية
المتوسط	2025	2024	المتوسط	2025	2024	الموسم / المعاملات
0.38^{a}	0.40	0.36	7.23^{a}	7.32	7.13	c
0.43^{a}	0.45	0.40	7.22^{ab}	7.33	7.11	Zn(N)
0.43^{a}	0.46	0.39	7.10^{e}	7.16	7.04	Fe(N)
0.40^{a}	0.42	0.37	7.11^{de}	7.19	7.02	Mo(N)
0.43^{a}	0.46	0.40	7.19^{abc}	7.26	7.11	Zn+Fe(N)

0.42^{a}	0.44	0.39	7.19^{abc}	7.28	7.10	Zn+Mo(N)
0.42^{a}	0.45	0.38	7.05^{f}	7.09	7.01	Fe+Mo(N)
0.46^{a}	0.48	0.43	7.16^{c}	7.22	7.09	Zn+Fe+Mo(N)
0.067	0.088	0.071	0.051	0.065	0.059	$LSD_{N\ 0.05}$
0.45^{a}	0.47	0.42	7.20^{abc}	7.27	7.12	Zn(M)
0.41^{a}	0.44	0.38	7.16^{c}	7.26	7.06	Fe(M)
0.43^{a}	0.45	0.41	7.19^{abc}	7.28	7.10	Mo(M)
0.43^{a}	0.44	0.42	7.10^{e}	7.18	7.01	Zn+Fe(M)
0.45^{a}	0.47	0.43	7.21^{ab}	7.31	7.11	Zn+Mo(M)
0.43^{a}	0.45	0.40	7.21^{ab}	7.29	7.12	Fe+Mo(M)
0.47^{a}	0.49	0.44	7.15^{cd}	7.24	7.05	Zn+Fe+Mo(M)
0.093	0.12	0.10	0.050	0.058	0.062	$LSD_{M\ 0.05}$
0.059	0.075	0.064	0.049	0.060	0.058	$LSD_{\ 0.05}$

* يدل الترتيب الأبجدي للحروف على المعنوية بين المعاملات وعندما تتشابه حروف لا يوجد معنوية

حيث سجلت معاملة Fe+Mo(N) أقل قيمة لـ pH ما بين المعاملات المدروسة في الموسمين الأول والثاني (7.01، 7.09) على الترتيب، ومتفوقةً معنوياً على الشاهد الذي بلغ (7.13، 7.32)، كما انخفضت قيم pH معنوياً في معاملة Fe(N) المنفردة لتبلغ (7.04، 7.16)، وفي معاملة Mo(N) المنفردة لتبلغ (7.02، 7.19) مقارنة بالشاهد في الموسمين

الأول والثاني على الترتيب، وفي المقابل لم تختلف معاملة Zn(N) المنفردة معنوياً عن الشاهد، مسجلةً قيم لمؤشر pH للتربة (7.11، 7.33) عند كلا الموسمين، أما بالنسبة للمعاملات المشتركة الأخرى، فلم يلاحظ فروق معنوية بين الشاهد والمعاملتين Zn+Fe(N) وZn+Mo(N). في حين أظهرت المعاملة الثلاثية Zn+Fe+Mo(N) انخفاضاً معنوياً في pH التربة عن الشاهد إذ بلغت (7.09، 7.22) في الموسمين الأول والثاني على التوالي، وفيما يخص بالنسبة للمعاملات العادية للعناصر (الزنك، والحديد، والمولبيدنيوم) الجدول(3)؛ فقد أظهرت النتائج تبايناً في تأثيرها على pH التربة، حيث تفوقت معنوياً معاملة Zn+Fe(M) في خفض pH التربة مقارنة بالشاهد مسجلةً أقل القيم بين المعاملات العادية المدروسة، إذ بلغت (7.01، 7.18) في كلا الموسمين الأول والثاني على الترتيب، تلتها في الانخفاض المعاملة الثلاثية Zn+Fe+Mo(M) محققة قيم pH (7.05، 7.24) وبانخفاض معنوي عن الشاهد، أما عند استخدام المعاملات المنفردة العادية فقد لوحظ انخفاض معنوي في درجة pH التربة عند المعاملة المنفردة للحديد Fe(M) مقارنة بالشاهد حيث بلغت (7.06، 7.26) عند كلا الموسمين على التوالي، في حين لم تختلف معنوياً عن الشاهد كل من المعاملتين المنفردتين Zn(M) و Mo(M)، أما فيما يخص المعاملات المشتركة الثنائية الأخرى Zn+Mo(M) و Fe+Mo(M) أيضاً لم يلحظ وجود فروق معنوية إحصائية مع الشاهد وفق الموسمين الأول والثاني.

يمكن تفسير الانخفاض المعنوي في قيم pH التربة في المعاملات النانوية المحتوية على الحديد (مثل: Fe(N) و Fe+Mo(N)) أو العادية (التقليدية) (مثل: Fe(M) و Zn+Fe(M)) بالاستناد إلى كيمياء التحلل المائي لأيونات الحديد، فعند تحرر أيونات الحديد من مصادرها المختلفة (سواء نانوية أو عادية) في التربة، فإنها – خاصة في الصورة الثلاثية Fe^{3+} السائدة في الظروف المؤكسدة – تخضع لتفاعلات حلمهة قوية تُنتج أيونات H^{+} ، وذلك لانخفاض ثابت

حلمهتها ($pK_a \approx 2.2 < ½\ pK_w$) ، مما يؤدي إلى خفض pH التربة – حيث أن pK_a هو اللوغاريتم السالب لثابت الحلمهة، و pK_w هو اللوغاريتم السالب لحاصل ضرب أيونات الماء (ويساوي 14 عند 25°C). (Stumm and Morgan, 1996; Havlin *et al*., 2017)

في المقابل، فإن عدم وجود انخفاض معنوي في معاملات الزنك النانوي والعادي المنفرد يُعزى إلى ضعف ميل أيونات Zn^{2+} للتحلل المائي ($pK_a \approx 9.0$)، وسرعة امتزازها على غرويات التربة وكربونات الكالسيوم (Alloway, 2008; Stumm and Morgan, 1996)، وتجدر الإشارة إلى أن هذا الانخفاض في pH قد يكون مدعوماً أيضاً بتنشيط غير مباشر لعمليات بيولوجية في التربة تؤدي إلى إفراز أحماض عضوية، خاصة مع وجود المولبيدنيوم الذي قد يعزز هذه التفاعلات أو يؤثر في النشاط البيولوجي دون أن يكون له حلمهة ذاتية.

عند المقارنة بين نمطي التسميد (النانوي والعادي) حسب متوسط الموسمين في درجة تفاعل التربة pH، يتبين أن الصيغ النانوية كانت أكثر فعالية في خفض pH التربة مقارنة بنظيراتها العادية، خاصة في المعاملات التي جمعت الحديد والمولبيدنيوم، فالمعاملة النانوية Fe+Mo(N) سجلت أقل قيمة لـ pH بمقدار 7.05، متفوقةً معنوياً على نظيرتها العادية Fe+Mo(M) التي بلغت 7.21، ويعود هذا التفوق إلى قدرة الجسيمات النانوية على التحرر المنظم والمستدام للعناصر (Pradhan and Mailapalli, 2017)، مما يضمن بقاء أيونات الحديد في المحلول الأرضي لفترات أطول، وبالتالي استمرار تفاعلات الحلمهة المنتجة لأيونات H^+ بشكل تدريجي ومستمر، متفوقة بذلك على التحرر السريع ولكن قصير الأمد للمصادر العادية (التقليدية) في المقابل، كانت المعاملة العادية Zn+Fe(M) الأكثر فعالية في خفض pH بين المعاملات العادية إذ بلغ pH التربة عند هذه المعاملة 7.10 متفوقةً على نظيرتها النانوية Zn+Fe(N) التي بلغت 7.19، ويعزى ذلك إلى التحرر السريع والمباشر للعناصر من المصادر العادية (التقليدية) (شيلات الحديد وكبريتات الزنك) مما يوفر ربما دفعة فورية عالية التركيز من أيونات

الحديد في المحلول الأرضي، وبالتالي يحدث تحلل مائي يخفض pH بشكل أسرع في المدى القصير، أما في الصيغة النانوية(Zn+Fe(N ، فإن التحرر المنظم والمستدام قد يكون أقل فعالية بسبب التنافس بين أيونات الزنك والحديد على مواقع الامتزاز على أسطح غرويات التربة وكربونات الكالسيوم، مما يحد من تركيز الحديد الفعال في المحلول ويقلل من فرص حدوث الحلمهة (Alloway, 2008; Havlin *et al*., 2017).

أظهرت النتائج في الجدول(3) تأثيراً غير معنوي لكافة معاملات التسميد النانوي والعادية لعناصر الزنك والحديد والمولبيدنيوم على الناقلية الكهربائية للتربة (EC_5)؛ ففي المعاملات النانوية سجلت المعاملة الثلاثية Zn+Fe+Mo(N) أعلى قيمة لـ EC_5 في كلا الموسمين (0.43، 0.48 dS/m) على الترتيب، متفوقةً بشكل غير معنوي على الشاهد الذي بلغ (0.36، 0.40 dS/m)، كما ارتفعت بشكل غير معنوي مقارنة بالشاهد قيم EC_5 في المعاملات المنفردة لكل من Zn(N) (0.40، 0.45 dS/m)، ومعاملة Fe(N) (0.39، 0.46 dS/m) في كلا الموسمين الأول والثاني على الترتيب، أما فيما يخص المعاملات الثنائية Zn+Fe(N) و Zn+Mo(N)، وFe+Mo(N)، فقد سجل زيادة غير معنوية في قيم EC_5 مقارنة بالشاهد تراوحت في الموسم الأول ما بين 0.38 لـ 0.40 dS/m ، وما بين 0.44 لـ 0.46 dS/m في الموسم الثاني. في المقابل، سجلت المعاملة المنفردة للمولبيدنيوم Mo(N) أقل قيمة لـ EC_5 بين المعاملات النانوية إذ بلغت (0.37، 0.42 dS/m) وفق الموسمين الأول والثاني على التوالي ولم تختلف معنوياً عن الشاهد، أما عند اضافة أسمدة الحديد والزنك والمولبيدنيوم بشكل غير نانوي الجدول (3)، فقد أحرزت المعاملة الثلاثية Zn+Fe+Mo(M) أعلى قيمة لـ EC_5 في كلا الموسمين (0.44، 0.49 dS/m) على الترتيب، وقد تفوقت بشكل غير معنوي على الشاهد الذي بلغ (0.36، 0.40 dS/m)، كما ارتفعت بشكل غير معنوي مقارنة بالشاهد قيم EC_5 في معاملة Zn+Mo(M) إذ بلغت (0.43، 0.47 dS/m) ، وفي المعاملات الثنائية الأخرى

Zn+Fe(M) و Fe+Mo(M) لم يلحظ وجود فروق معنوية بينها وبين الشاهد، أما بالنسبة للمعاملات المنفردة، فقد تبين وجود زيادة غير معنوية عن الشاهد في قيم EC_5 عند المعاملات Zn(M), Fe(M), Mo(M) وفي كلا الموسمين الأول والثاني.

يُعزى عدم وجود فروق معنوية في قيم EC_5 بين جميع المعاملات والشاهد إلى أن الكميات القليلة المضافة من العناصر الصغرى، غير كافية لإحداث تغيير يُذكر في الملوحة الكلية للتربة (Havlin *et al*., 2017)، علاوة على سرعة امتزاز الأيونات المتحررة (مثل: Zn^{+2}, Fe^{+3}, Fe^{+2} MoO_4^{-2}) على أسطح غرويات التربة، مما يخرجها من المحلول الحر (Stumm and Morgan, 1996)، والقدرة التنظيمية العالية للتربة بفعل كربونات الكالسيوم، والتي تحافظ على القوة الأيونية ضمن نطاق ضيق (Essington, 2015) وبالتالي، فإن آليات الامتزاز والتبادل الأيوني تسهم في منع تراكم الأيونات، في حين أن الزيادات غير المعنوية في قيم EC_5 يمكن أن تعود إلى النشاط الميكروبي المصحوب بإفراز أحماض عضوية و أيونات، وليس إلى تراكم الأملاح المضافة مباشرة، وبشكل عام لم تؤدِ المعاملات المدروسة إلى أي تراكم ملحي، مما يؤكد صلاحيتها للاستخدام دون تأثير سلبي على كيمياء التربة.

عند المقارنة ببين الصيغ النانوية والعادية حسب متوسط الموسمين، فلم تظهر فروق معنوية واضحة بين النمطين، حيث تراوحت القيم في كليهما بين 0.38 و0.47 dS/m، وسجلت أعلى القيم 0.46 dS/m في كل من المعاملة النانوية الثلاثية Zn+Fe+Mo(N) و 0.47 dS/m في المعاملة العادية الثلاثية Zn+Fe+Mo(M) ويشير هذا التقارب إلى أن كلا النمطين لم يسببا زيادة في ملوحة التربة.

5-2-2- المادة العضوية وكربونات الكالسيوم :

أظهرت نتائج التحليل الإحصائي لتأثير التسميد النانوي بالزنك والحديد والمولبيدنيوم في المادة العضوية للتربة والموضحة في الجدول (4) انخفاض قيمها بشكل معنوي في بعض المعاملات النانوية مقارنة بالشاهد حسب الموسمين الأول والثاني.

الجدول (4) : تأثير التسميد النانوي والعادي للزنك والحديد والمولبيدنيوم في محتوى التربة من المادة العضوية وكربونات الكالسيوم.

الصفة الخصوبية	المادة العضوية %			كربونات الكالسيوم %		
الموسم / المعاملات	2024	2025	المتوسط	2024	2025	المتوسط
c	1.50	1.24	1.37^{abc}	11.40	13.82	12.61^{ab}
Zn(N)	1.52	1.25	1.39^{a}	11.51	13.88	12.70^{a}
Fe(N)	1.40	1.15	1.28^{ef}	11.17	13.65	12.41^{ab}
Mo(N)	1.42	1.18	1.30^{de}	11.26	13.76	12.51^{ab}
Zn+Fe(N)	1.49	1.26	1.38^{ab}	11.22	13.70	12.46^{ab}
Zn+Mo(N)	1.48	1.23	1.36^{abcd}	11.47	13.85	12.66^{a}
Fe+Mo(N)	1.34	1.11	1.23^{f}	11.02	13.51	12.27^{b}
Zn+Fe+Mo(N)	1.44	1.20	1.32^{bde}	11.10	13.62	12.36^{ab}
LSDN 0.05	0.082	0.076	0.068	0.41	0.33	0.35
Zn(M)	1.49	1.24	1.37^{abc}	11.24	13.62	12.43^{ab}
Fe(M)	1.47	1.21	1.34^{abcde}	11.36	13.80	12.58^{ab}
Mo(M)	1.45	1.20	1.33^{abcde}	11.31	13.76	12.54^{ab}
Zn+Fe(M)	1.43	1.19	1.31^{cde}	11.05	13.55	12.30^{b}

12.35^{ab}	13.58	11.12	1.37^{abc}	1.25	1.48	**Zn+Mo(M)**
12.50^{ab}	13.72	11.27	1.34^{abcde}	1.22	1.46	**Fe+Mo(M)**
12.39^{ab}	13.60	11.17	1.37^{abc}	1.23	1.50	**Zn+Fe+Mo(M)**
0.41	0.38	0.46	0.068	0.075	0.094	**LSDM 0.05**
0.35	0.34	0.42	0.066	0.075	0.086	**LSD 0.05**

*الترتيب الأبجدي للحروف على المعنوية بين المعاملات وعندما تتشابه حروف لا يوجد معنوية

حيث سجلت معاملة Fe+Mo(N) أقل قيمة للمادة العضوية في الموسمين الأول والثاني (1.34، 1.11)% على الترتيب، إذ انخفضت معنوياً مقارنة مع الشاهد الذي بلغ (1.50، 1.24)% عند كلا الموسمين، تلتها انخفاضاً المعاملة المنفردة Fe(N) مع عدم وجود فرق معنوي بينها وبين المعاملة الثنائية Fe+Mo(N) ، لكن المعاملة المنفردة Fe(N) انخفضت بشكل معنوي مقارنةً بالشاهد لتبلغ (1.40، 1.15)% حسب الموسمين الأول والثاني على التوالي، وفي المعاملة المنفردة Mo(N) انخفض محتوى التربة من المادة العضوية وبلغ (1.42، 1.18)% دون وجود فرق معنوي مع الشاهد في الموسمين الأول والثاني على الترتيب، ولم يلحظ وجود فروق معنوية عن الشاهد وفق الموسمين الأول والثاني بالنسبة لمعاملة Zn(N).

أما عند استخدام المعاملات المشتركة Zn+Fe(N) و Zn+Mo(N) و Zn+Fe+Mo(N)، فلم يسجل وجود فروق معنوية فيما بينها من جانب أو بينها وبين الشاهد في محتوى التربة من المادة العضوية من جانب آخر، حيث تراوحت قيمها في الموسم الأول (1.49، 1.48، 1.44)% على التوالي، وفي الموسم الثاني وصلت إلى (1.26، 1.23، 1.20)% على الترتيب.

من جهة أخرى، وعند الانتقال لتأثير استخدام التسميد العادي لـ (الزنك، والحديد، والمولبيدنيوم) الجدول (4)، فقد أظهرت النتائج عدم وجود فروق معنوية في جميع المعاملات مقارنة بالشاهد،

حيث تراوحت قيم المادة العضوية في المعاملات العادية المنفردة والمشتركة بين (1.43–1.50)% في الموسم الأول و (1.19–1.25)% في الموسم الثاني؛ ففي المعاملات المنفردة، سجلت المعاملات Fe(M) و Mo(M)، و Zn(M)، تغيرات غير معنوية مقارنة بالشاهد لمحتوى التربة من المادة العضوية في الموسم الأول (1.47، 1.45، 1.49)% على الترتيب، وفي الموسم الثاني بلغت القيم (1.21، 1.20، 1.24)% على التوالي وهي أيضاً غير مختلفة معنوياً فيما بينها، كما لم يكن بين المعاملات المشتركة الثنائية والثلاثية Zn+Fe(M) وZn+Mo(M) وFe+Mo(M) و Zn+Fe+Mo(M) اختلافات معنوية مع الشاهد أو فيما بينها؛ حيث بلغ محتوى التربة من المادة العضوية في الموسم الأول حسب المعاملات المشتركة السابقة (1.43، 1.48، 1.46، 1.50)% على الترتيب، وفي الموسم الثاني (1.19، 1.25، 1.22، 1.23)%.

يمكن تفسير الانخفاض المعنوي في محتوى المادة العضوية في المعاملات النانوية المحتوية على الحديد (مثل Fe+Mo(N) و Fe(N)) من خلال آليات تحفيز كيميائي سطحي، إذ أنّ جسيمات الحديد النانوية، بمساحتها السطحية النوعية العالية، توفر مواقع نشطة تحفز تفاعلات أكسدة المركبات العضوية المعقدة في التربة، مما يسرع من تمعدنها (Hochella Jr *et al*, 2008; Garrido-Ramírez *et al*, 2010) ، وفي المقابل، فإن عدم تحقيق أي من المعاملات التقليدية (العادية) أو المعاملات المحتوية على الزنك (نانوي أو عادية) لانخفاض معنوي يُعزى إلى انخفاض الكفاءة التحفيزية للمصادر التقليدية الحديد والمولبيدنيوم لأكسدة المركبات العضوية، وضعف قدرة الزنك (بصورتيه النانوية والتقليدية) أصلاً على تحفيز هذه الأكسدة، بالإضافة إلى سرعة تثبيت أيونات هذه العناصر على أسطح غرويات التربة وكربونات الكالسيوم عبر الامتزاز الكيميائي والتبادل الأيوني، مما يحد من تركيزها الفعال في المحلول ويمنعها من المشاركة في تفاعلات التحلل (Hussain *et al*., 2015; Havlin *et al*.,

(Alloway, 2008 ;2017، وتجدر الإشارة إلى أن هذا الانخفاض في المادة العضوية قد يكون مدعوماً أيضاً بنشاط بيولوجي في التربة يسهم في تمعدنها، خاصة في المعاملات المحتوية على الحديد والمولبيدنيوم.

عند المقارنة بين تأثير نمطي التسميد (النانوي والعادي) حسب متوسط الموسمين في محتوى التربة من المادة العضوية الجدول (4)، يتبين أن الصيغ النانوية كانت أكثر فعالية في خفض قيمها مقارنة بنظيراتها العادية في معظم المعاملات، خاصة في المعاملة التي جمعت الحديد والمولبيدنيوم؛ فالمعاملة النانوية Fe+Mo(N) سجلت أقل قيمة للمادة العضوية 1.23% منخفضة معنوياً مقارنة مع نظيرتها العادية Fe+Mo(M) التي بلغت 1.34%، كما انخفضت محتوى التربة من المادة العضوية في المعاملة النانوية Fe(N) إلى 1.28%، على الرغم من أن هذا الانخفاض كان أكثر من نظيرتها العادية – كما في المعاملة Fe(M) – إلا أنه بقي غير معنوي 1.34%، كما انخفض محتوى المادة العضوية في تربة المعاملة Mo(N) بشكل غير معنوي مقارنة مع نظيرتها العادية Mo(M)، ويعود هذا الانخفاض في محتوى التربة من المادة العضوية للصيغ النانوية إلى قدرة الجسيمات النانوية على التحرر المنظم والمستدام للعناصر، (Pradhan and Mailapalli, 2017)، مما يضمن بقاء الحديد في المحلول الأرضي لفترات أطول ويزيد من تفاعلاته الكيميائية مع المادة العضوية، كما تقاربت القيم في معاملات الزنك بين النمطين (النانوي والعادي) مع عدم وجود فروق معنوية فيما بينها، فيما انخفض بشكل معنوي محتوى التربة من المادة العضوية عند استخدام معاملة Zn+Fe(M) إذ بلغ 1.31% مقارنة مع نظيرتها النانوية Zn+Fe(N) التي بلغت 1.38%، يُعزى ذلك إلى التحرر السريع والمباشر للحديد من مصدره العادي (شيلات الحديد) مما يوفر تركيزاً فورياً عالياً يحفز تفاعلات أكسدة المادة العضوية (Lucena, 2006)، بينما في الصيغة النانوية Zn+Fe(N) قد يؤدي

التنافس بين أيونات الزنك والحديد على مواقع الامتزاز في التربة إلى تقليل فعالية الحديد في هذه التفاعلات (Havlin *et al.*, 2017).

بيّنت التحاليل الإحصائية عند دراسة تأثير إضافة الزنك والحديد والمولبيدنيوم النانوي في محتوى التربة من كربونات الكالسيوم الموضحة في الجدول (4) عدم وجود فروق معنوية بين جميع المعاملات النانوية مقارنة بالشاهد في كلا الموسمين الأول والثاني، فبالرغم من تسجيل معاملة Fe+Mo(N) أقل قيمة لكربونات الكالسيوم بين المعاملات النانوية المدروسة في الموسمين الأول والثاني (11.02، 13.51)% على الترتيب، إلا أنّ هذا الانخفاض كان غير معنوي مقارنة مع الشاهد الذي بلغ (11.40، 13.82)%، كما انخفضت قيم كربونات الكالسيوم بشكل غير معنوي في معاملة Fe(N) المنفردة لتبلغ (11.17، 13.65)% مقارنة بالشاهد وفق كلا الموسمين، كما لم تختلف معنوياً كل من معاملتي Mo(N) و Zn(N) المنفردتان مع الشاهد ليبلغا في الموسم الأول (11.26، 11.51)% على الترتيب، وفي الموسم الثاني (13.76، 13.88)% على التوالي، وأما فيما يخص المعاملات المشتركة الثنائية معاملتي Zn+Fe(N) و Zn+Mo(N) فلم نلاحظ فروق معنوية فيما بينها إذ بلغ محتوى كربونات الكالسيوم في التربة في الموسم الأول (11.22، 11.47)% على الترتيب، وفي الموسم الثاني (13.70، 13.85)%على التوالي دون فرق معنوي مع الشاهد، و كذلك انخفض محتوى التربة من كربونات الكالسيوم بشكل غير معنوي مقارنة بالشاهد في المعاملة الثلاثية Zn+Fe+Mo(N)، إذ بلغت قيمها (11.10، 13.62)% حسب الموسمين الأول والثاني على الترتيب.

أما بالنسبة للمعاملات العادية للعناصر (الزنك، والحديد، والمولبيدنيوم) الجدول(4)، فقد أظهرت النتائج أيضاً عدم وجود فروق معنوية بين جميع المعاملات والشاهد في كلا الموسمين؛ ففي المعاملات المنفردة، بلغت قيم كربونات الكالسيوم لمعاملات Zn(M)، و Fe(M) ، و

Mo(M) (11.24، 11.36، 11.31)% على الترتيب في الموسم الأول، و(13.62، 13.80، 13.76)% في الموسم الثاني على التوالي، وجميع المعاملات المنفردة السابقة كانت غير معنوية مقارنة مع الشاهد أو فيما بينها، أما بالنسبة للمعاملات المشتركة الثنائية، فقد انخفض محتوى التربة من كربونات الكالسيوم بشكل غير معنوي مقارنة بالشاهد عند المعاملتين Zn+Fe(M) و Zn+Mo(M) و Fe+Mo(M)، إذ بلغت القيم في الموسم الأول (11.05، 11.12، 11.27)% على التوالي، وفي الموسم الثاني (13.55، 13.58، 13.72)% على الترتيب، في حين سجلت المعاملة الثلاثية Zn+Fe+Mo(M)، انخفاضاً غير معنوياً في محتوى التربة من كربونات الكالسيوم مقارنة بالشاهد، حيث بلغت (11.17، 13.60)% وفق الموسمين الأول والثاني على التوالي.

عند المقارنة بين التسميد النانوي والعادي لعناصر (الزنك، والحديد، والموليبدنيوم) حسب متوسط الموسمين الجدول (4)، يلاحظ وجود تقارب في القيم بشكل كبير، حيث لم تظهر فروق معنوية بين أي من المعاملات النانوية ونظيرتها العادية، فعلى سبيل المثال: بلغت قيمة كربونات الكالسيوم للمعاملة النانوية Fe+Mo(N) 12.27% وانخفضت بشكل غير معنوي مقارنة مع نظيرتها العادية Fe+Mo(M) التي بلغت 12.5%، كذلك انخفض بشكل غير معنوي محتوى التربة من كربونات الكالسيوم عند المعاملتين النانويتين المنفردتين Fe(N) و Mo(N) مقارنة مع نظيراتها العادية Fe(M)، و Mo(M)، كذلك لم نلاحظ فروق معنوية ما بين المعاملة الثنائية النانوية Zn+Fe(N) ونظيرتها العادية Zn+Fe(M)، هذا التقارب يؤكد أن كلا النمطين (النانوي والعادي) كان لهما تأثير متشابه وغير معنوي على محتوى التربة من كربونات الكالسيوم خلال فترة الدراسة.

يمكن أن يعزى هذا التأثير غير المعنوي في محتوى التربة من كربونات الكالسيوم بين جميع المعاملات والشاهد، إلى محدودية كمية الحموضة المتولدة قياساً إلى المخزون الكلي من

الكربونات، فتفاعل إذابة كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) يتطلب استهلاك أيونات H^+، وحتى في المعاملات التي سجلت انخفاضاً معنوياً في pH (مثل: Fe+Mo(N)) ، تبقى البروتونات الناتجة عن حلمهة أيونات الحديد قليلة جداً ولا تكفي لإحداث تغيير يُذكر في المحتوى الكلي للكربونات، وذلك بفعل السعة التنظيمية العالية (Buffering Capacity) للتربة ذات المحتوى المتوسط للمرتفع من الكربونات، والتي تمتص أي تغيرات بسيطة في حموضة المحلول الأرضي، وتحافظ على ثبات المحتوى الكربوني (Havlin *et al*, 2017; Stumm and Morgan, 1996)، وقد يكون للأحماض العضوية الضعيفة الناتجة عن النشاط البيولوجي في التربة دور محدود جداً في إذابة سطحية للكربونات، لكنه غير كافٍ لإحداث فروق معنوية على مستوى التحليل الكلي (العيسى، 2007).

5-2-3- الزنك والحديد والمولبيدنيوم المتاحة :

يتبيّن من نتائج الجدول (5) وجود تأثير معنوي للتسميد النانوي والعادي بالزنك والحديد والمولبيدنيوم في محتوى التربة من العناصر الصغرى المتاحة (الزنك، والحديد، والمولبيدنيوم)، إذ ازداد معنوياً تركيز هذه العناصر لدى معظم المعاملات مقارنة بالشاهد، مع تفاوت واضح في حجم هذه الزيادة تبعاً لنوع العنصر والتداخلات فيما بينها.

الجدول (5): تأثير استخدام التسميد النانوي والعادي للزنك والحديد والموليبدنيوم على الزنك المتاح والحديد المتاح والموليبدنيوم المتاح

الصفة الخصوبية	الزنك المتاح مغ/ كغ			الحديد المتاح مغ/ كغ			الموليبدنيوم المتاح مغ/ كغ		
الموسم / المعاملات	2024	2025	المتوسط	2024	2025	المتوسط	2024	2025	المتوسط
c	0.8	0.6	0.7^{h}	3.1	2.6	2.85^{g}	0.06	0.04	0.05^{de}
Zn(N)	2.5	2.2	2.35^{b}	3.2	2.8	3.0^{f}	0.05	0.04	0.045^{e}
Fe(N)	0.9	0.8	0.85^{fg}	4.2	3.6	3.9^{c}	0.06	0.04	0.05^{de}
Mo(N)	0.8	0.7	0.75^{gh}	3.2	2.7	2.95^{fg}	0.09	0.07	0.08^{bc}
Zn+Fe(N)	1.4	1.2	1.3^{de}	3.4	3.1	3.25^{e}	0.05	0.04	0.045^{e}
Zn+Mo(N)	1.3	1.1	1.2^{e}	3.1	2.7	2.9^{fg}	0.07	0.05	0.06^{cde}
Fe+Mo(N)	0.9	0.8	0.85^{fg}	3.3	3.1	3.2^{e}	0.07	0.06	0.065^{cde}
Zn+Fe+Mo(N)	1	0.9	0.95^{f}	3.2	2.8	3.0^{f}	0.06	0.04	0.05^{de}
$LSD_{N\ 0.05}$	0.129	0.136	0.114	0.175	0.163	0.132	0.037	0.034	0.025
Zn(M)	3.7	3.3	3.5^{a}	3.1	2.7	2.9^{fg}	0.05	0.04	0.045^{e}
Fe(M)	1	0.7	0.85^{fg}	5.6	4.9	5.25^{a}	0.05	0.04	0.045^{e}
Mo(M)	0.9	0.7	0.8^{gh}	3.1	2.6	2.85^{g}	0.14	0.11	0.125^{a}
Zn+Fe(M)	2.1	1.7	1.90^{c}	4.4	3.8	4.1^{b}	0.06	0.05	0.055^{c}

de									
0.095^{b}	0.09	0.10	3.15^{e}	3	3.3	1.95^{c}	1.9	2	**Zn+Mo(M)**
0.10^{a}	0.09	0.11	4.05^{b}	3.9	4.2	0.85^{fg}	0.8	0.9	**Fe+Mo(M)**
0.075^{b} cd	0.07	0.08	3.7^{d}	3.5	3.9	1.35^{d}	1.2	1.5	**Zn+Fe+Mo (M)**
0.028	0.03 7	0.03 1	0.13	0.164	0.172	0.088	0.117	0.108	**$LSD_{M\ 0.05}$**
0.025	0.03 3	0.03 4	0.129	0.15	0.16	0.101	0.125	0.115	**$LSD_{0.05}$**

* يدل الترتيب الأبجدي للحروف على المعنوية بين المعاملات وعندما تتشابه حروف لا يوجد معنوية

الزنك المتاح:

حققت المعاملة المنفردة بالزنك النانوي Zn(N) أعلى زيادة معنوية بين المعاملات النانوية، إذ بلغ محتوى التربة من الزنك المتاح (2.5، 2.2) مغ/كغ في الموسمين الأول والثاني على الترتيب، متفوقةً معنوياً على الشاهد الذي سجل (0.8، 0.6) مغ/كغ في كلا الموسمين، كما سجلت المعاملتان الثنائية Zn+Mo(N) و Zn+Fe(N) زيادة معنوية مقارنة مع الشاهد، إذ بلغت في الموسم الأول (1.3، 1.4) مغ/كغ وفي الموسم الثاني (1.3، 1.1) مغ/كغ على التوالي، أما المعاملات النانوية الأخرى Fe(N) ، Mo(N)، Fe+Mo(N)، Zn+Fe+Mo(N) فلم تختلف معنوياً عن الشاهد، ويلاحظ أن الزيادة في تركيز الزنك بالتربة

تناقص بانخفاض الكمية المضافة منه في المعاملات المشتركة الثنائية والثلاثية مقارنة مع الإضافة المنفردة للزنك.

بالمقابل عند دراسة تأثير إضافة العناصر المدروسة العادية (التقليدية) في محتوى التربة من الزنك المتاح، لوحظ تفوق معنوي للمعاملة المنفردة بالزنك العادي Zn(M) على جميع المعاملات المدروسة (النانوية والعادية) مسجلةً في الموسمين الأول والثاني (3.7، 3.3) مغ/كغ على التوالي، تلتها المعاملة الثنائية Zn+Fe(M) التي بلغت في الموسمين (2.1، 1.7) مغ/كغ على التوالي، ثمّ المعاملة Zn+Mo(M) التي سجلت (2.0، 1.9) مغ/كغ على الترتيب، وكل هذه المعاملات حققت فروقاً معنوية مقارنة بالشاهد.

تعكس الزيادة الكبيرة في محتوى التربة من الزنك المتاح عند المعاملة المنفردة للزنك العادي Zn(M) قابلية كبريتات الزنك العالية للذوبان في الماء، مما يؤدي إلى تحرر سريع لأيونات الزنك في المحلول الأرضي (Mortvedt and Gilkes, 1993)، وفي المقابل يمكن تفسير زيادة محتوى التربة من الزنك المتاح في المعاملة المنفردة بالزنك النانوي Zn(N) بالرغم من قلة الكمية المضافة مقارنةً بمصدر الزنك العادي، من خلال الخصائص الفيزيوكيميائية للجسيمات النانوية؛ إذ تزداد مساحة سطحه النوعية بشكل كبير، مما يزيد من معدل ذوبانه وسرعة تحرر أيونات Zn^{2+} في المحلول الأرضي مقارنة بالجسيمات الكبيرة (Liu and Lal, 2015; DeRosa *et al*, 2010)، وهذا التحرر الأولي السريع نسبياً للجسيمات النانوية يرفع التركيز اللحظي للزنك المتاح رغم صغر الكتلة الكلية المضافة، إضافة إلى ذلك، فإن صغر حجم الجسيمات يمنحها قدرة أعلى على الحركة والانتشار في مسام التربة الدقيقة، فتصل إلى مناطق لا تصلها الجسيمات العادية الكبيرة بسهولة، مما قد يقلل من فرص تثبيتها على سطح الغرويات أو ترسيبها على شكل مركبات غير ذائبة، خاصة في الأراضي ذات المحتوى المتوسط إلى العالي من الكربونات كما في هذه التجربة حيث تكون قابلية ذوبان الزنك منخفضة أصلاً

(Havlin *et al*, 2017)، علاوة على ذلك، تظهر بعض التركيبات النانوية سلوكاً أشبه بالتحرر المنظم والمستدام، مما يضمن بقاء الزنك متاحاً على مدى زمني أطول ويحد من فقده بعمليات الامتزاز أو الترسيب الفوسفاتي التي تحدث عادة عند إضافة كميات كبيرة دفعة واحدة من الأسمدة التقليدية (Pradhan and Mailapalli, 2017; Kottegoda *et al*, 2011) ، أما المعاملات العادية الأخرى الخالية من مصدر مباشر للزنك Fe(M) ، وMo(M)، و Fe+Mo(M)، و Zn+Fe+Mo(M) فلم تحقق زيادات معنوية في الزنك المتاح، حيث تراوحت قيمها بين (0.9− 1.5) مغ/كغ في الموسم الأول و (0.7− 1.2) مغ/كغ في الثاني، وذلك لغياب الإضافة المباشرة للزنك في المعاملات السابقة، ومن جانب آخر يمكن أن يعزى انخفاض قيم الزنك المتاح في المعاملات النانوية المشتركة الثنائية والثلاثية مقارنة بالمعاملة المنفردة Zn(N) إلى أن الكمية المضافة من الزنك في تلك المعاملات كانت نصف وثلث الكمية في المعاملة المنفردة (0.5 كغ/هـ في الثنائية و 0.33 كغ/هـ بالثلاثية مقابل 1 كغ/هـ بالمنفردة)، مما يُفسر منطقياً انخفاض التركيز الناتج، بالإضافة إلى احتمالية حدوث تنافس على مواقع الارتباط سواء على مستوى أسطح غرويات التربة أو على مستوى مواقع النقل في أغشية الخلايا الجذرية (Havlin *et al.*, 2017).

الحديد المتاح:

عند دراسة تأثير استخدام التسميد النانوي للعناصر (الزنك، والحديد، والمولبيدنيوم) بشكل منفرد أو بشكل ثنائي أو ثلاثي، في محتوى التربة من الحديد المتاح، فقد تفوقت المعاملة المنفردة بالحديد النانوي Fe(N) معنوياً على الشاهد مسجلةً في الموسمين الأول والثاني على التوالي (4.2، 3.6) مغ/كغ مقارنة بالشاهد الذي بلغ (3.1، 2.6) مغ/كغ للموسم الأول والثاني على التوالي ، تلتها المعاملة الثنائية Fe+Mo(N) التي سجلت في الموسم الأول والثاني على التوالي (3.3، 3.1) مغ/كغ، ثم المعاملة الثلاثية Zn+Fe+Mo(N) التي كانت في الموسم

الأول والثاني على التوالي (3.2، 2.8) مغ/كغ وكلاهما (أي الثنائية والثلاثية) حققتا زيادة معنوية مقارنة بالشاهد، بينما لم يسجل وجود اختلافات معنوية بين المعاملات Zn(N)،وMo(N)، وZn+Fe(N)، وZn+Mo(N) وبين الشاهد؛ حيث تراوحت قيم الحديد المتاح في هذه المعاملات السابقة، في الموسم الأول بين (3.4-3.1) مغ/كغ وفي الموسم الثاني (2.7−3.1) مغ/كغ.

من جهة أخرى، وفيما يخص محتوى الحديد المتاح في التربة تحت تأثير التسميد العادي (التقليدي) للزنك والحديد والمولبيدنيوم، فقد حققت المعاملة المنفردة بالحديد العادي (التقليدي) Fe(M)أعلى القيم ما بين معاملات التجربة كافة (نانوية وعادية) في الموسمين الأول والثاني (5.6، 4.9) مغ/كغ على التوالي، وبفارق معنوي كبير عن الشاهد، تلتها المعاملة الثنائية Zn+Fe(M) التي سجلت (4.4، 3.8) مغ/كغ على التوالي بالنسبة للموسمين الأول والثاني، ثم Fe+Mo(M) التي بلغت (4.2، 3.9) مغ/كغ على الترتيب عند كلا الموسمين، وكلاهما حققتا زيادة معنوية مقارنة بالشاهد وبقية المعاملات، باستثناء معاملة Fe(M) التي تفوقت معنوياً عليهما، بينما كانت الزيادة في المعاملة Zn+Fe+Mo(M) معنوية أيضاً إذ بلغت قيمتها (1.5، 1.2) مغ/كغ بالنسبة للموسمين الأول والثاني على الترتيب، ولكن بدرجة أقل من بقية المعاملات [Fe(M)، و Zn+Fe(M) ، و Fe+Mo(M)].

يمكن تفسير التفوق المعنوي لمعاملة Fe(M) بأن الحديد أضيف في صورة مخلّبة (شيلات) تمنع تثبيته وترسّبه، وتحافظ عليه في صورة ميسرة للامتصاص (Lucena, 2006)، وفي المقابل فإن التفوق المعنوي للمعاملة المنفردة بالحديد النانوي Fe(N) (رغم قلة الكمية المضافة مقارنة بنظيرتها غير النانوية في بعض الحالات) يُعزى إلى أن استخدام شيلات الحديد النانوية يوفر ميزة إضافية تتمثل في بقاء الحديد مرتبطاً بالمخلب العضوي مما يحميه من الترسيب (Lucena, 2006)، كما أن تحضيرها على مقياس النانو يزيد من مساحة سطحها

الفعالة، مما يحسّن من قابلية انتشارها ووصولها إلى مواقع الامتصاص في التربة (Sharipova *et al*, 2020; Ghormade *et al*, 2011)، غير أن انخفاض قيم الحديد المتاح في المعاملات المشتركة سواء النانوية أو العادية مقارنة مع المعاملة المنفردة للحديد النانوي والعادي بالرغم من أن الكمية المضافة من الحديد في هذه المعاملات كانت نصف وثلث الكمية في المعاملة المنفردة، وبالإضافة إلى العامل الكمي فإن وجود عناصر أخرى مثل الزنك قد يؤدي إلى منافسة على مواقع الارتباط أو تفاعلات تبادلية تؤثر على استقرارية هذه الشيلات وتحرر الحديد منها (Lucena, 2006; Havlin *et al*, 2017)، من جهة أخرى، يمكن أن تؤدي نفس خاصية زيادة مساحة السطح لجسيمات شيلات الحديد النانوية–والتي تمنحها قدرة أعلى على الانتشار– إلى زيادة تفاعلها مع المواد العضوية في التربة، مما قد يؤدي إلى تكوين معقدات عضوية– معدنية تحافظ على الحديد في صورة ميسرة وتمنع تحوله إلى أشكال غير قابلة للذوبان (Pitambara *et al*, 2019; Cui *et al*, 2017).

المولبيدنيوم المتاح:

بيّنت نتائج التحليل الإحصائي أن المعاملة المنفردة بالمولبيدنيوم النانوي Mo(N) كانت الأكثر تأثيراً بين المعاملات النانوية في زيادة المحتوى من المولبيدنيوم المتاح، حيث زادت المعاملة Mo(N) تركيز المولبيدنيوم المتاح في الموسمين الأول والثاني إلى (0.09، 0.07) مغ/كغ على التوالي، مقابل (0.06، 0.04) مغ/كغ على التوالي للشاهد، بزيادة معنوية عنه، بينما لم تحقق باقي المعاملات النانوية Zn(N)، Fe(N)، Zn+Fe(N)، Zn+Mo(N)، Fe+Mo(N) ، Zn+Fe+Mo(N) فروقاً معنوية عن الشاهد، حيث تراوحت قيم المولبيدنيوم المتاح في الموسمين بين (0.05–0.07) مغ/كغ و(0.04–0.05) مغ/كغ على التوالي. يمكن إرجاع هذا التفوق في إتاحة المولبيدنيوم في التربة بالمعاملة Mo(N) إلى أن الجسيمات النانوية للمولبيدنيوم المحضرة بطريقة الاختزال الكيميائي تمتاز بمساحة سطحية

عالية، مما يعزز من ذوبانيتها وتحرر أيونات المولبيدات في المحلول الأرضي (Ayi *et al*, 2015)، كما أن النشاط السطحي المرتفع لهذه الجسيمات يزيد من تفاعلها مع الأحماض العضوية التي تفرزها الجذور أو الميكروبات، فتتشكل معقدات عضوية تحافظ على المولبيدنيوم في الصورة المتاحة وتحميه من التثبيت على كربونات الكالسيوم (Schwarz *et al*, 2009; Mendel, 2013).

أما فيما يخص تأثير التسميد العادي (التقليدي) لعناصر الزنك والحديد والمولبيدنيوم على محتوى التربة من المولبيدنيوم المتاح؛ فقد كانت معاملة المولبيدنيوم العادي (التقليدي) المنفرد Mo(M) الأكثر معنوية بين المعاملات المدروسة حيث سجلت في الموسمين الأول والثاني (0.14، 0.11) مغ/كغ على الترتيب، تلتها المعاملة الثنائية Fe+Mo(M) التي بلغت (0.11، 0.09) مغ/كغ على التوالي عند كلا الموسمين، ثم Zn+Mo(M) التي سجلت (0.10، 0.09) مغ/كغ على الترتيب عند الموسمين الأول والثاني، وكلها سجلت فروق معنوية مقارنة بالشاهد، ولكن دون فروق معنوية فيما بينها، ويعود ذلك إلى أن أملاح المولبيدات المستخدمة (مولبيدات الأمونيوم) عالية الذوبان في الماء، مما يؤدي إلى زيادة سريعة في تركيز أيونات المولبيدات MoO_4^{2-} في المحلول الأرضي (Havlin *et al*., 2017)، إلا أن سرعة تحررها قد تجعلها عرضة للامتزاز أو التفاعل مع كربونات الكالسيوم لتكوين رواسب قليلة الذوبان مع مرور الوقت (Stumm and Morgan, 1996; Havlin *et al*, 2017)، وهو ما قد يفسر انخفاض قيمها في المعاملات المشتركة مقارنة بالمنفردة.

عند المقارنة بين نمطي التسميد النانوي والعادي (التقليدي) حسب تأثيره على محتوى التربة من الزنك والحديد والمولبيدنيوم المتاحين وفق متوسط الموسمين الجدول(5)، يتبين أن محتوى التربة من الزنك المتاح كان أعلى في المعاملات العادية خاصة Zn(M) و Zn+Fe(M) و Zn+Mo(M) مقارنة بنظيراتها النانوية، حيث تفوقت معنوياً المعاملات Zn(M) و

Zn+Fe(M) و Zn+Mo(M) على نظيراتها النانوية Zn(N) و Zn+Fe(N) و Zn+Mo(N) وبنسب (48.9، 46.2، 62.5)% على الترتيب، ويعكس هذا الفرق قابلية الذوبان الفورية للأملاح العادية (كبريتات الزنك) مقابل التحرر البطيء والمستدام للجسيمات النانوية، حيث توفر المعاملة الأخيرة إتاحة أقل في المدى القصير ولكنها قد تدوم لفترة أطول (Pradhan and Mailapalli, 2017)ومع ذلك، فإن كفاءة التحويل (كمية الزنك المتاح مقارنة بالكمية المضافة) تكون أعلى في المعاملات النانوية؛ إذ أن الكمية المضافة من الزنك النانوي أقل بعدة مرات من العادي (التقليدي)، لكنها استطاعت رفع تركيز الزنك المتاح إلى 2.35 مغ/كغ، وهو ما يمثل كفاءة عالية تفوق العادي (التقليدي)، وهذا يعود إلى الخصائص النانوية المذكورة آنفاً: مساحة السطح الهائلة، وسرعة الذوبان العالية، وقلة الفقد بالترسيب (Nair *et al*, 2010; Thul *et al*, 2013)، وفي المقابل كان الحديد المتاح أعلى في المعاملات العادية أيضاً، حيث ازداد محتوى التربة من الحديد المتاح زيادة معنوية عند المعاملات العادية Fe(M) و Zn+Fe(M) و Fe+Mo(M) بشكل أكبر مقارنة مع نظيراتها النانوية Fe(N) و Zn+Fe(N) و Fe+Mo(N) وبنسب (34.6، 32.2، 26.6)%، و يمكن تفسير ذلك بأن الشكل المخلبي للحديد في الأسمدة العادية مثل: Fe-EDTA يتمتع بثباتية عالية تحافظ على الحديد في المحلول الأرضي (Lucena, 2006)، بينما قد تؤدي عملية إضافة الشكل النانوي للشيلات إلى تغيير في خصائصها الفيزيائية مما قد يؤثر على معدل تحرر الحديد أو ثباتية المركب المخلبي، كما أن زيادة مساحة السطح قد تزيد من سرعة التحلل أو التفاعل مع مكونات التربة (Ghormade *et al*, 2011)، مما يقلل من مدى فعالية المخلب، ومع ذلك، فإن تحضير الشيلات على مقياس النانو قد يمنحها قدرة أفضل على الانتشار والوصول إلى مواقع الامتصاص الدقيقة في التربة، مما يجعلها مصدراً فعالاً للحديد على المدى الطويل. أما بالنسبة للمولبيدنيوم المتاح، فقد تفوقت معنوياً المعاملات العادية في

زيادة محتوى التربة من المولبيدنيوم المتاح Mo(M) و Fe+Mo(M) و Zn+Mo(M) على نظيراتها النانوية Mo(N) و Fe+Mo(N) و Zn+Mo(N) وبنسب (64، 65، 63.2)% على الترتيب، ويُعزى هذا إلى أن المصادر العادية (مولبيدات الأمونيوم) عالية الذوبان وتحرر أيونات المولبيدات بسرعة، في حين أن الجسيمات النانوية قد تكون أقل ذوباناً أو تخضع لامتزاز أسرع على سطح التربة بسبب صغر حجمها الكبير ونشاطها السطحي، مما يقلل من تركيزها اللحظي في المحلول (Ayi *et al*., 2015)، إلا أن الجسيمات النانوية للمولبيدنيوم قد تكون أكثر مقاومة لعوامل التثبيت طويلة الأمد، مثل تفاعلها مع كربونات الكالسيوم، نظراً لتحررها المنظم والمستمر (Pradhan and Mailapalli, 2017)، مما يجعلها خياراً مناسباً في الأراضي الجيرية لضمان بقاء المولبيدنيوم متاحاً طوال موسم النمو (Mendel, 2013; Sims, 2000)، خاصة وأن الكمية المضافة من المولبيدنيوم النانوي أقل بأربع مرات من العادي (التقليدي).

5- الاستنتاجات:

1. أظهرت المعاملات المحتوية على الحديد (خاصة Fe(N) و Fe+Mo(N) و Zn+Fe(M))انخفاضاً معنوياً في درجة حموضة التربة مقارنة بالشاهد.
2. لم تسجل أي من المعاملات النانوية أو التقليدية تغيرات معنوية في قيم EC_5 و محتوى التربة من كربونات الكالسيوم.
3. انخفض محتوى المادة العضوية معنوياً في المعاملات النانوية المحتوية على الحديد Fe(N)و Fe+Mo(N) .
4. تفوقت المعاملات التقليدية المنفردة Zn(M) ، Fe(M)، Mo(M) في رفع تركيز الزنك والحديد والمولبيدنيوم المتاح على التوالي، بينما أشارت النسب المحسوبة إلى كفاءة تحويل

أعلى محتملة (كمية العنصر المتاح مقارنة بالكمية المضافة) للنظائر النانوية رغم انخفاض الجرعات، مما يعكس فعاليتها الاقتصادية والبيئية.

6- المقترحات:

- يُوصى باستخدام أسمدة الحديد النانوية (خاصة Fe(N) و Fe+Mo(N)) نظراً لدورها في خفض pH التربة، وزيادة إتاحة الحديد، مع مراقبة تأثيرها على تمعدن المادة العضوية.
- يُوصى باستخدام كبريتات الزنك التقليدية Zn(M) بجرعة 5 كغ/هـ للحصول على إتاحة فورية وعالية للزنك في التربة، خاصة عند الحاجة إلى تصحيح النقص بسرعة، وفي حال توفر الأسمدة النانوية، يمكن استخدام الزنك النانوي Zn(N) بجرعة أقل (1 كغ/هـ) حيث أظهر كفاءة تحويل أعلى واستدامة أطول في الإتاحة، مما يقلل من الفاقد والجرعات المطلوبة.
- إجراء دراسات طويلة الأمد لرصد مصير الجسيمات النانوية في التربة، وتأثيراتها التراكمية على التوازن الكيميائي للتربة.

7- المراجع العلمية:

عودة، محمود؛ وسمير شمشم. (2008). *خصوبة التربة وتغذية النبات*. منشورات جامعة حمص - كلية الهندسة الزراعية.

العيسى، عبد الله (2007). *ميكروبيولوجيا التربة*. منشورات جامعة حمص- كلية الهندسة الزراعية.

محطة الأرصاد الجوية في سوريا. (2025).المعطيات المناخية للموسم الزراعي 2025 في منطقة البحث. حمص، سوريا.

Ahlawat, I. P. S., Gangaiah, B., & Ashraf, Z. A. (2007). Nutrient management in chickpea. In S. S. Yadav, R. Redden, W. Chen, & B. Sharma (EdS.), *Chickpea breeding and management* (pp. 213–232). CAB International.

Alloway, B. J. (2008). *Zinc in soils and crop nutrition* (2nd ed.). International Zinc Association (IZA) and International Fertilizer Industry Association (IFA).

Ayi, A. A., Anyama, C. A., & Khare, V. (2015). On the synthesis of molybdenum nanoparticles under reducing conditions in ionic liquidS. *Journal of Materials, 2015,* Article 372716. https://doi.org/10.1155/2015/372716

Baruah, T. C., & Barthakur, H. P. (1997). *A text book of soil analysis*. Vikas Publishing House.

Cakmak, I. (2008). Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? *Plant and Soil, 302*(1), 1–17. https://doi.org/10.1007/s11104-007-9466-3

Cui, H., Yi, Q., Yang, X., Wang, X., Wu, H., & Zhou, J. (2017). EffEC5ts of hydroxyapatite on leaching of cadmium and phosphorus and their availability under simulated acid rain. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 5*(4), 3773–3779. https://doi.org/10.1016/j.jEC5e.2017.07.026

DeRosa, M. C., Monreal, C., Schnitzer, M., Walsh, R., & Sultan, Y. (2010). NanotEC5hnology in fertilizers. *Nature NanotEC5hnology, 5*(2), 91. https://doi.org/10.1038/nnano.2010.2

Dimkpa, C. O., McLean, J. E., Britt, D. W., & Anderson, A. J. (2015). Nano-CuO and interaction with nano-ZnO or soil bacterium provide evidence for the interference of nanoparticles in metal nutrition of plants.

EC5otoxicology, 24(1), 119–129. https://doi.org/10.1007/s10646-014-1364-x

Essington, M. E. (2015). *Soil and water chemistry: An integrative approach* (2nd ed.). CRC Press.

Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., & Mora, M. L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. *Applied Clay Science, 47*(3-4), 182–192. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044

Ghormade, V., Deshpande, M. V., & Paknikar, K. M. (2011). PerspEC5tives for nano-biotEC5hnology enabled protEC5tion and nutrition of plants. *BiotEC5hnology Advances, 29*(6), 792–803. https://doi.org/10.1016/j.biotEC5hadv.2011.06.007

Havlin, J. L., Tisdale, S. L., Nelson, W. L., & Beaton, J. D. (2017). *Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management* (8th ed.). Pearson India Education Services.

He, S., Feng, Y., Ni, J., Sun, Y., Xue, L., Feng, Y., Yu, Y., Lin, X., & Yang, L. (2016). Different responses of soil microbial metabolic activity to silver and iron oxide nanoparticles. *Chemosphere, 147*, 195–202. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.055

Hussain, A., Arshad, M., Zahir, Z. A., & Asghar, M. (2015). ProspEC5ts of zinc solubilizing bacteria for enhancing growth of maize. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences, 52*(4), 915–922.

Hochella, M. F., Jr., Lower, S. K., Maurice, P. A., Penn, R. L., Sahai, N., Sparks, D. L., & Twining, B. S. (2008). Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. *Science, 319*(5870), 1631–1635. https://doi.org/10.1126/science.1141134

Kalwani, M., Chakdar, H., Srivastava, A., Pabbi, S., & Shukla, P. (2022). EffEC5ts of nanofertilizers on soil and plant-associated microbial communities: Emerging trendS and perspEC5tives. *Chemosphere*, *287*, 132107. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132107

Kottegoda, N., Munaweera, I., Madusanka, N., & Karunaratne, V. (2011). A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood. *Current Science*, *101*(1), 73–78.

Liu, R., & Lal, R. (2015). Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. *Science of the Total Environment*, *514*, 131–139. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.104

Lucena, J. J. (2006). Synthetic iron chelates to corrEC5t iron deficiency in plants. In L. L. Barton & J. Abadía (EdS.), *Iron nutrition in plants and rhizospheric microorganisms* (pp. 103–128). Springer. https://doi.org/10.1007/1-4020-4743-6_5

Maclean, E. O. (1982). Soil pH and lime requirement. In A. L. Page (Ed.), *MethodS of soil analysis, part 2: Chemical and microbiological properties* (2nd ed., pp. 199–244). American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.

Mendel, R. R. (2013). The molybdenum cofactor. *Journal of Biological Chemistry*, *288*(19), 13165–13172. https://doi.org/10.1074/jbc.R113.455311

Mortvedt, J. J., & Gilkes, R. J. (1993). Zinc fertilizers. In A. D. Robson (Ed.), *Zinc in soils and plants* (pp. 33–44). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0878-2_3

Nair, R., Varghese, S. H., Nair, B. G., Maekawa, T., Yoshida, Y., & Kumar, D. S. (2010). Nanoparticle material delivery to plants. *Plant Science, 179*(3), 154–163. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.04.012

Page, A. L., Miller, R. H., & Keeney, D. R. (EdS.). (1982). *MethodS of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties* (2nd ed.). American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.

Pegoraro, R. F., Almeida Neta, M., Costa, C., Sampaio, R. A., Fernandes, L. A., & Neves Rodrigues, M. (2018). Chickpea production and soil chemical attributes after phosphorus and molybdenum fertilization. *Ciência e AgrotEC5nologia, 42*(5), 474–483. https://doi.org/10.1590/1413-70542018425017518

Pitambara, Archana, & Shukla, Y. M. (2019). Nanofertilizers: A rEC5ent approach in crop production. In *NanotEC5hnology for agriculture: Crop production & protEC5tion* (pp. 25–58). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9370-0_2

Pradhan, S., & Mailapalli, D. R. (2017). Interaction of engineered nanoparticles with the agri-environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 65*(38), 8279–8294. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02528

Rajput, V. D., Minkina, T., Sushkova, S., Tsitsuashvili, V., Mandzhieva, S., Gorovtsov, A., Nevidomskaya, D., & Gromakova, N. (2018). EffEC5t of nanoparticles on crops and soil microbial communities. *Journal of Soils and Sediments, 18*(6), 2179–2187.

RichardS, L. A. (1954). *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. U.S. Department of Agriculture, Agriculture Handbook No. 60.

Schwarz, G., Mendel, R. R., & Ribbe, M. W. (2009). Molybdenum cofactors, enzymes and pathways. *Nature, 460*(7257), 839–847. https://doi.org/10.1038/nature08302

Sharipova, A., Psakhie, S., Gotman, I., & Gutmanas, E. (2020). Smart nanocomposites based on Fe–Ag and Fe–Cu nanopowders for biodegradable high-strength implants with slow drug release. *Physical MesomEC5hanics*, *23*(2), 128–134. https://doi.org/10.1134/S102995992002007X

Sheoran, P., Grewal, S., Kumari, S., & Goel, S. (2021). Enhancement of growth and yield, leaching reduction in Triticum aestivum using biogenic synthesized zinc oxide nanofertilizer. *Biocatalysis and Agricultural BiotEC5hnology*, *32*, 101938. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.101938

Sims, T. (2000). Soil fertility evaluation. In M. E. Sumner (Ed.), *Handbook of soil science* (pp. D113–D153). CRC Press.

Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters* (3rd ed.). John Wiley & Sons.

Suryanarayana, C. (2001). MEC5hanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1–2), 1–184. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9

Taran, N. Y., Gonchar, O. M., Lopatko, K. G., Batsmanova, L. M., Patyka, M. V., & Volkogon, M. V. (2014). The effEC5t of colloidal solution of molybdenum nanoparticles on the microbial composition in rhizosphere of Cicer arietinum L. *Nanoscale Research Letters, 9*(1), 289. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-289

Thul, S. T., Sarangi, B. K., & Pandey, R. A. (2013). NanotEC5hnology in agroEC5osystem: Implications on plant productivity and its soil environment. *Expert Opinion on Environmental Biology, 2*(1), 3-7.

Walkley, A., & Black, I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, *37*(1), 29–38.