تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي على امتزاز المنغنيز في بعض الترب مختلفة المحتوى بكربونات الكالسيوم

هشام ميواك
قسم علوم التربة، كلية الزراعة، جامعة حلب

الملخص

هدف البحث إلى دراسة سلوك امتزاز كاتيون المنغنيز في بعض الترب ذات محتوى مختلف من كربونات الكالسيوم بتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي، من خلال عملية التوازن باستخدام نظام الدفعات batch equilibrium process. وبينت النتائج أن امتزاز أيونات Mn^{+2} يزداد بزيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي، وأن الامتزاز عند pH الحمضي القوي يكون منخفضا. وأن كمية امتزاز المنغنيز الكلية تزداد بشكل عام مع الرقم الهيدروجيني للمحلول، وبالتالي ينخفض تركيز المنغنيز في المحلول النهائي مع زيادة الرقم الهيدروجيني. وأن سلوك الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن يرتبط بشكل واضح مع سلوك امتزاز المنغنيز الكلي من المحلول وبشكل خاص مع كمية المنغنيز المثبت. وأشار التحليل الإحصائي إلى أن الرقم الهيدروجيني للتربة ومحتوى أكاسيد الحديد الحرة غير السيليكاتية وغير المتبلورة وكربونات الكالسيوم وكربونات الكالسيوم الفعالة قد تلعب أدوارًا مهمة في تحديد مقدار ونسبة امتزاز المنغنيز، عند تغير الرقم الهيدروجيني للمحلول، في الترب الجيرية والترب الناشئة على صخور بازلتية.

الكلمات المفتاحية: المنغنيز، batch experiment، الرقم الهيدروجيني، خصائص التربة.

Effect of pH of the initial solution on manganese adsorption in some soils with varying calcium carbonate content

Hisham Miwak

Dept. Of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, University of Aleppo

Abstract

The aim of this research was to study the adsorption behavior of manganese cations in some soils with changing the initial solution pH, using a batch equilibrium process. The results showed that the adsorption of Mn^{+2} ions increases with increasing pH of the initial solution, while adsorption is low at strongly acidic pH. The total amount of manganese adsorbed generally increases with pH, and consequently, the manganese concentration in the final solution decreases with increasing pH. The pH of the equilibrium solution is clearly correlated with the adsorption behavior of total manganese from the solution, and particularly with the amount of manganese fixed. Statistical analysis indicated that soil pH, content of non-silicate and amorphous free iron oxides, calcium carbonate, and active calcium carbonate may play important roles in determining the amount and percentage of manganese adsorption as the pH of the solution changes, in calcareous soils and soils formed on basaltic rocks.

Keywords: manganese, batch experiment, contact time, soil properties.

المقدمة والدراسة المرجعية:

توجد العناصر الغذائية المعدنية الأساسية التي يتم امتصاصها من قبل جذور النباتات في محلول التربة على شكل أيونات، ويتوقف امتصاص جذور النباتات للأيونات على كل من حركتها في التربة ومحلولها وكذلك على فيزيولوجيا الجذور، وبالتالي تؤثر طبيعة حركة هذه الأيونات في التربة ومحلولها على نمو وتطور النباتات وإنتاجيتها وجودة المنتج.

تحتوي معظم أنواع الترب الطبيعية على تراكيز منخفضة من كاتيونات العناصر، وإن الاختلاف في تركيزها يعود في المقام الأول إلى طبيعة المادة الأم التي تشكلت منها تلك الترب[1]. ويعد المنغنيز من المغذيات الصغرى الضرورية لنمو النبات، يمتصه النبات بشكل أيوني Mn^{+2}، وتبلغ كمية المنغنيز في القشرة الأرضية حوالي 0.11 % ويتراوح محتوى المنغنيز الكلي في التربة عادةً بين 20 و 3000 جزء بالمليون (0.002–0.3 %) ولكن جزء صغير فقط من هذا المحتوى يكون متوفراً للنبات. ويوجد بمختلف الصخور الأولية ويتحرر منها بواسطة التجوية، ومن المعادن التي تحتوي على أكاسيد المنغنيز البسيطة ومنها MnO_2 Pyrolusite وغيرها. ويُعتبر لمنغنيز الثنائي الشحنة الشكل الأكثر شيوعاً للمنغنيز الموجود في محلول التربة وغالباً يقوم بتكوين مركبات المنغنيز المعقدة مع المواد العضوية. ويعتمد تركيز المنغنيز الثنائي الشحنة في محلول التربة إلى حدّ كبير على درجة الحموضة، حيث تقل مستويات المنغنيز مئة مرة مع ارتفاع رقم الحموضة درجة واحدة، وعلى ذلك تزداد كمية المنغنيز المتوفرة للنبات بانخفاض رقم الحموضة في التربة، بينما تزداد احتمالية حدوث نقص المنغنيز في الترب القاعدية. من جانبٍ آخر يصبح تركيز المنغنيز ساماً للمحاصيل الحساسة، إذا انخفض رقم الحموضة في التربة كثيراً (أقل من 5)[2].

يوجد المنغنيز بثلاث صور من حالات التكافؤ في نظام محلول–الطور الصلب للتربة هي أيونات ثنائية التكافؤ Mn^{+2} وتكون ذائبة في محلول التربة ومدمصة على سطوح الطين والمادة العضوية ويزداد تركيز Mn^{+2} في الترب الحمضية ذات درجة التفاعل المنخفضة، المنغنيز الثلاثي التكافؤ ويكون على صورة أوكسيد Mn_2O_3 ويزداد تركيزه في الترب ذات درجة التفاعل القريبة من

التعادل والمنغنيز رباعي التكافؤ ويكون على صورة أوكسيد خامل MnO_2 ويزداد تركيزه بالترب ذات درجة التفاعل أكثر من 6.

يعد الامتزاز تقنية لفصل المواد من الغاز أو الطور السائل على سطح المادة المازة[3]. وهذه إحدى طرائق آليات الفصل الانتقائي التي يمتز فيها واحد أو أكثر من مكونات الخليط على السطح. وتسمى المواد المستخدمة لامتزاز المكونات كمادة مدصة بينما المواد المذابة هو المكون الذي يتم امتزازه. ويمكن تصنيف الامتزاز على أنه امتزاز فيزيائي وامتزاز كيميائي، حيث يتم تصنيفه وفقًا لقوى الترابط بين المادة المازة والمواد المدمصة. ويحدث الامتزاز الفيزيائي بسبب قوة الجذب لفان ديرفالس الضعيفة، بينما يحدث الامتزاز الكيميائي بسبب الترابط الكيميائي بين المادة المازة والمواد المدمصة. وعندما يوجد فرق في التركيز بين المادة المازة والمواد المدمصة، فإن جزيئات المواد المدمصة في المحلول تتحرك وترتبط على سطح المادة المازة. وللتبسيط، ينطوي الامتزاز على ترابط الجزيئات بين المادة المازة والمواد المدمصة. وبشكل عام، تمتلك معظم المواد الصلبة خصائص المادة المازة ولكن أداء الامتزاز يختلف باختلاف مجموعاتها الوظيفية.

ذكر[4] أن الرقم الهيدروجيني الأولي للمحلول هو عامل مهم جداً لامتزاز كاتيون العنصر في التربة، حيث أن الرقم الهيدروجيني، إما أن يؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر على العديد من آليات احتفاظ كاتيون العنصر بالترب، وأن الجانب المهم لتأثير الرقم الهيدروجيني على حركة كاتيون العنصر، السعة التنظيمية للترب، وقد أقر العديد من الباحثين بأن امتزاز كاتيونات العناصر يتناسب طردياً مع الرقم الهيدروجيني للتربة.

تدمص كاتيونات العناصر من خلال عمليتي التبادل الأيوني والامتزاز النوعي. ويتأثر الامتزاز بالرقم الهيدروجيني، ولكن هذا يمكن أن يختلف باختلاف أنواع معادن الطين. إذ يعتمد التبادل الكاتيوني للعناصر على كثافة القوة الأيونية لسطوح غرويات التربة وعلى الشحنات النسبية لأنواع كاتيون العنصر في محلول التربة. وقد تكون الشحنة السالبة السطحية تعتمد على الرقم الهيدروجيني (المادة العضوية في التربة) أو دائمة (بعض المعادن الطينية)[5].

خلص[6] إلى أن امتزاز كاتيونات العناصر يعتمد بشكل كبير على التركيب المعدني للمواد المازة وأنواع كاتيونات العناصر المستخدمة في الاختبار. وبين[7] أن امتزاز كاتيونات العناصر مرتبط بتوفر المواقع النشطة على سطوح مواد الامتزاز.

وجد[8] أن قدرة التربة على امتزاز كاتيونات العناصر M^+ تزداد مع زيادة الرقم الهيدروجيني، لأن H^+ أو H_3O^+ تحتل مواقع امتزاز أكثر عند قيم الرقم الهيدروجيني المنخفضة. واقترح[9] أن ينظر الى الامتزاز التبادلي كتنافس بين M^+ وH^+ أوH_3O^+ على مواقع الامتزاز الموجودة على

السطح. كما افترض[10] أن الرقم الهيدروجيني هو القوة الرئيسية التي تتحكم بامتزاز كاتيونات العناصر، وحقيقة وجد أن الزيادة في الامتزاز مع زيادة الرقم الهيدروجيني ترتبط خطياً بثابت التحلل الأول للعنصر $K_1= (MOH^+)/(M^{+2}).(OH^-)$ والذي يشير الى أن الأنواع المتحلمأة MOH^+ تكون ممتزة بشكل تفضيلي أكثر من غير المتحلمأة M^+.

لاحظ[11] أن كفاءة الامتزاز تزداد مع ارتفاع الرقم الهيدروجيني (2، 6، 10) عند استخدام محلول لكاتيونات عناصر الكروم والكادميوم والنحاس والحديد والرصاص، وذلك بسبب انخفاض التنافس مع أيونات الهيدروجين مع زيادة الرقم الهيدروجيني.

بين[12] أن انخفاض الامتزاز عند قيم الرقم الهيدروجيني المنخفضة يكون على الأرجح بسبب زيادة تنافس أيونات الهيدروجين على مواقع الامتزاز. وأن الزيادة المستمرة في امتزاز كاتيونات العناصر بوساطة غرويات التربة بعد الرقم الهيدروجيني 6 يمكن أن يفسر بترسيب كاتيون العنصر.

هدف البحث:

يهدف البحث إلى دراسة سلوك امتزاز كاتيون المنغنيز في الترب المختارة بتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي، باستخدام نظام توازن الدفعات batch equilibrium system.

المواد وطرائق العمل:

تم اختيار أربع مواقع في محافظة حلب (اليابسة، عفرين، الكتخ، كفر جنة)، حيث أخذت عينة ترابية مركبة من الطبقة السطحية للتربة (0–30 سم) من كل موقع، وجففت ونخلت على منخل 2 مم، وحددت الخصائص الأساسية للتربة التالية: جرى تحديد النسب المئوية لمكونات التربة باستخدام الهيدرومتر. وتم تقدير الرقم الهيدروجيني والناقلية الكهربائية. وقدر محتوى التربة من الكربونات الكلية المعبر عنها بكربونات الكالسيوم بالطريقة الحجمية، والمادة العضوية بطريقة تيورين تعديل (Walkley–Black, 1947)، والسعة التبادلية الكاتيونية بخلات الصوديوم، وأكاسيد الحديد الأمورفية باستخدام مستخلص Tamma وأكاسيد الحديد الحرة غير السليكاتية (غير المتبلورة والمتبلورة) بطريقة (Mehra and Jackson, 1960)، وهذه التحاليل موضحة في[13]. ويعرض في الجدول 1، خصائص هذه الترب.

الجدول 1: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للترب المدروسة.

التحليل الميكانيكي %				pH		$CaCO_3$ %		OM	الحديد ملغ/كغ		CEC
الرمل	السلت	الطين	القوام	H_2O	KCl	الكلية	الفعالة	%	Fe_o	Fe_d	مليمكافئ/ كغ تربة
الموقع الأول: اليابسة											
40	32.5	27.5	طينية لومية	8.06	7.3	8.24	2.37	1.25	1050	4937.5	248.69
الموقع الثاني: عفرين											
45	17.5	37.5	رملية طينية	8.2	7.3	11.12	4.5	1.3	1382.5	5187.5	478.92
الموقع الثالث: الكتخ											
47.5	15	37.5	رملية طينية	8.14	7.5	49.04	15.1	0.6	262.5	5375	275.56
الموقع الرابع: كفر جنة											
65	17.5	17.5	رملية لومية	8.14	6.87	27.44	6.5	0.9	805	5312.5	553.91

OM المادة العضوية Fe_o أكاسيد الحديد الأمورفية Fe_d أكاسيد الحديد الحرة اللاسيليكاتية
CEC السعة التبادلية الكاتيونية

يلاحظ من الجدول 1، أن قوام تربتي عفرين والكتخ رملية طينية وتربة كفر جنة رملية لومية، بينما تربة اليابسة طينية لومية، وذلك حسب مثلث القوام الأمريكي. وتراوح الرقم الهيدروجيني بين 8.06–8.14 في الترب المدروسة، ولذلك يعتبر تفاعل التربة قاعدي. أما بالنسبة للكربونات الكلية فتعتبر تربة اليابسة فقيرة وتربة عفرين متوسطة وتربتي الكتخ وكفر جنة عالية المحتوى بالكربونات الكلية. كما أن محتوى المادة العضوية تراوح بين 0.6 و 1.25 %، وبالتالي تعتبر تربتي الكتخ وكفر جنة فقيرة جدا بالمادة العضوية، أما تربتي اليابسة وعفرين فتعتبران فقيرة المحتوى بالمادة العضوية.

تجربة الامتزاز batch:

تم دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي عند قيم pH مختلفة (3 و 4 و 5 و 6 و 7 و 8) على عملية امتزاز أيونات المنغنيز (II) وجرعة المادة المازة 1 غ/100مل، وتركيز أيونات المنغنيز (II) الأولي 100 ملغ/ل. وتم إجراء تجربة batch في درجة حرارة الغرفة (22 ± 2 درجة مئوية) لمعرفة تأثير ذلك على كفاءة امتزاز المنغنيز من خلال تطبيق محلول صنعي مضافا إليه كاتيون المنغنيز. وتم تحضير محلول صنعي (محلول أم) 0.01 مول كلوريد الكالسيوم (القوة الأيونية

لهذا المحلول 25 مليمول)[14]، ومن ثم أضيفت كبريتات المنغنيز $MnSO_4.H_2O$، بالتركيز المطلوب. وأن أنيونات هذه الأملاح في المحاليل المائية لا تشكل أي معقدات أنيون–كاتيون العنصر ولا تتحلل مائيا، لذلك لايلاحظ تأثيرها على عملية التبادل الأيوني.

وضعت التربة في أنبوب الطرد المركزي سعة 100 مل بمعدل 1 غ من التربة + 50 مل من محلول المنغنيز الصنعي، وتم تعديل pH المحلول بواسطة حمض النتريك 0.1 مول وهيدروكسيد الصوديوم 0.1 مول (حسب ماذكر أعلاه). ثم رجت العينات بشكل مستمر (185 دورة في الدقيقة) لمدة 24 ساعة، ثم عرضت الأنابيب لطرد مركزي 3500 دورة في الدقيقة لمدة 20 دقيقة للحصول على الرائق. ومن ثم تم تقدير تركيز المنغنيز في الرائق بواسطة جهاز الامتصاص الذري ماركة Zeenet 700، وكذلك قياس الرقم الهيدروجيني.

تحليل البيانات

تم حساب كمية المنغنيز المدمص (q_t و q_e) في كل غرام من التربة (ميكروغرام/غ و ملغ/غ) في الزمن t وعند التوازن على التوالي، من انخفاض تركيز كاتيون العنصر في المحلول النهائي من خلال النظر في حجم الامتزاز والكمية المستخدمة من المادة المازة[15] على النحو التالي:

$$q_t = (C_0 - C_t) * \frac{V}{M} \qquad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{M * 1000} \qquad (2)$$

q_t هي كمية كاتيون العنصر المدمص في وحدة الكتلة من المادة المازة (ملغ/غ) عند الزمن t

q_e هي كمية كاتيون العنصر المدمص في وحدة الكتلة من المادة المازة (ملغ/غ) عند التوازن

C_0 هو تركيز كاتيون العنصر في المحلول الأولي (جزء في المليون)

C_t هو تركيز كاتيون العنصر في المحلول عند الزمن t (جزء في المليون)

C_e هو تركيز كاتيون العنصر في المحلول النهائي (جزء في المليون)

M كمية المادة المازة المستخدمة غ

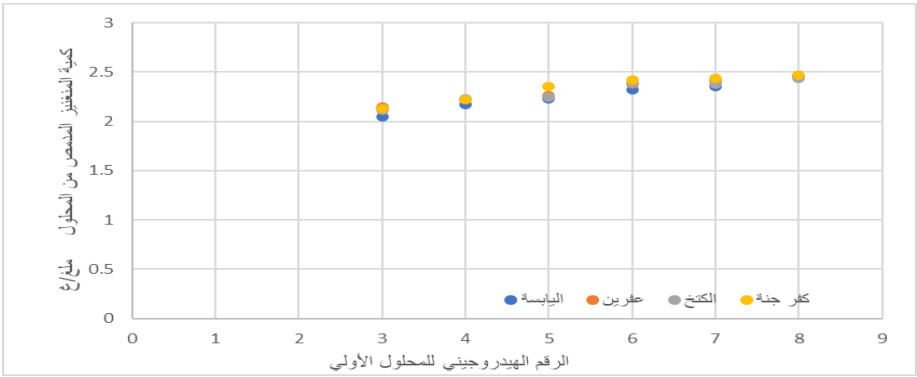
V حجم محلول كاتيون العنصر ليتر

النتائج والمناقشة:

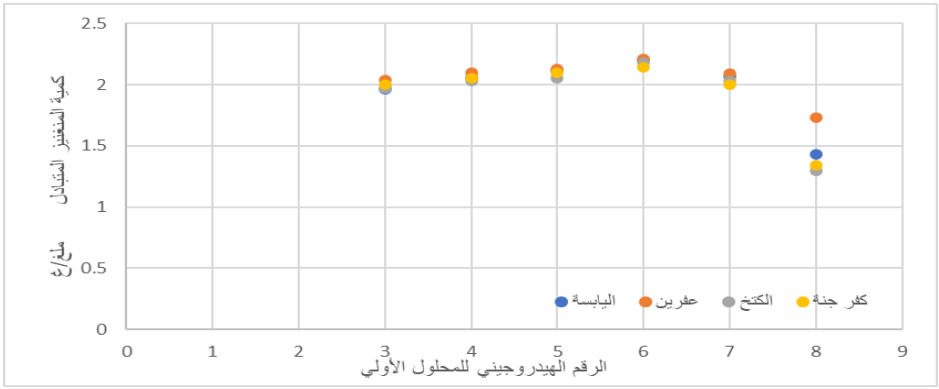
وفقًا للدراسات المرجعية، فإن الرقم الهيدروجيني للوسط له تأثيرا كبير على عمليات الامتزاز[16]. والواقع أن الرقم الهيدروجيني يؤثر على شحنة سطح المادة المازة، كما أن له تأثيرًا

مباشرًا على أيونات الفلز في المحلول[17]. في هذه الدراسة، اختبرت قيم pH مختلفة، وهي 3 و 4 و 5 و 6 و 7 و 8 في ظل الظروف التجريبية التالية: تركيز المنغنيز في المحلول الأولي 100 ملغ/ل، زمن التوازن 24 ساعة، أيونات الخلفية $CaCl_2$ 0.01 مول/ل.

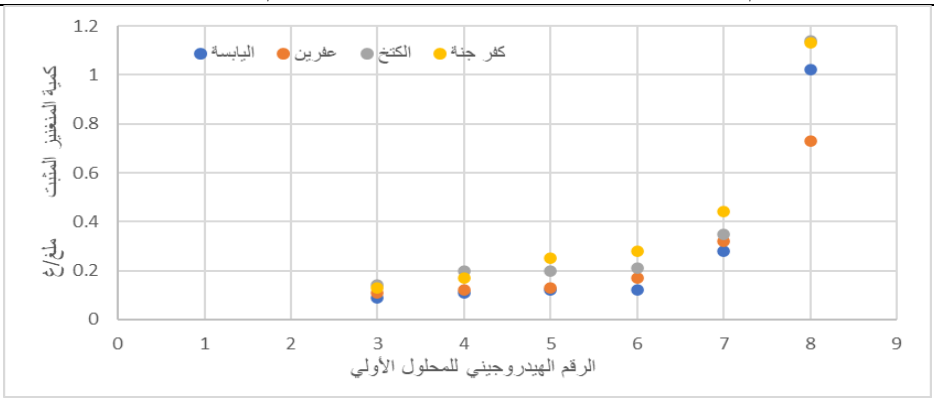
توضح الأشكال 1 و 2 و 3، تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي على كمية المنغنيز المدمص والمتبادل والمثبت (المترسب) في الترب المدروسة.



الشكل 1: تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي على كمية المنغنيز المدمص بواسطة الترب المدروسة.



الشكل 2: تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي على كمية المنغنيز المتبادل في الترب المختارة.



الشكل 3: تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي على كمية المنغنيز المثبت في الترب المختارة.

أظهر تحليل الحركية أن امتزاز أيونات Mn^{+2} على الترب قيد الدراسة يزداد بزيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي (الشكل 1). وأظهرت حركية الامتزاز عند pH الحمضي القوي أن امتزاز أيونات Mn^{+2} يكون منخفضا. في الواقع، يؤدي الوجود الوفير لـ H^{+} إلى زيادة بروتونية لسطوح التربة، والتي تمنع امتزاز أيونات Mn^{+2} على سطوح التربة[18]. أي أن قابلية ذوبان المنغنيز تميل إلى الزيادة عند انخفاض الرقم الهيدروجيني عن 6، وبالتالي ينخفض الامتزاز على السطوح التبادلية لغرويات التربة مع انخفاض الرقم الهيدروجيني، وذلك بسبب منافسة كاتيونات الهيدروجين مع كاتيونات المنغنيز من بلوغ مواقع الامتزاز على سطح غرويات التربة. ومع ارتفاع درجة الحموضة الأولية للمحلول، تقل المنافسة على المواقع النشطة وتضعف قوى التنافر الكهربائي وتزداد الشحنة السالبة، مما يسهل نقل أيونات الفلز من المحلول إلى المادة المازة (مما يزيد من عملية الامتزاز) [19]، لتصبح تفاعلات التبادل الأيوني أكثر أهمية من تفاعلات الترسيب وتشكيل المعقد للمنغنيز عند pH 5–6 (الشكلين 2 و 3). وتزداد تفاعلات الترسيب وتشكيل المعقد للمنغنيز عند الرقم الهيدروجيني أعلى من السابق بسبب ترسب أيونات Mn^{+2} في شكل $Mn(OH)_2$ (الشكل 3)، وهذا يتوافق مع [20]. ولذلك تم اختيار قيمة الرقم الهيدروجيني المثلى لتكون 6.0.

كما يلاحظ أن كمية امتزاز المنغنيز الكلية تزداد مع الرقم الهيدروجيني للمحلول، وبالتالي ينخفض تركيز المنغنيز في المحلول النهائي مع زيادة الرقم الهيدروجيني، وهذا يتوافق مع [20]. أما كمية امتزاز المنغنيز القابلة للتبادل فتزداد حتى الرقم الهيدروجيني 6 ثم تتناقص مع زيادة الرقم الهيدروجيني أكثر من 6. بينما كمية امتزاز المنغنيز المثبتة فتزداد تدريجياً وبشكل قليل حتى الرقم الهيدروجيني 6 ثم تزداد بشكل أكبر مع زيادة الرقم الهيدروجيني أكثر من 6. وهذا يتوافق مع العديد

من الباحثين [20].

يبين الشكل 4، تغيرات الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن مع الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي لجميع الترب المستخدمة في الدراسة.



الشكل 4: تغيرات pH لمحلول التوازن مع الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي لجميع الترب المختارة.

يلاحظ أن الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن يزداد عن الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي ويكون بين 7.02–7.48، عندما يكون هذا الأخير في مدى يتراوح بين 3 حتى 7، أما عندما يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي 8 فإن الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن ينخفض إلى 7.51— 7.78. ويعود السبب في ذلك إلى أنه ربما يكون المنغنيز مذبذب التفاعل كما الزنك، حيث في الحالة الثانية، عند الرقم الهيدروجيني 8، تتشكل أيونات $MnOH^+$ التي تدمص على سطوح معقد الامتزاز وتزيح أيونات الهيدروجين (الحموضة الكامنة) إلى المحلول، ولذلك ينخفض الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن عن 8. أما في الحالة الأولى، عندما يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي 3، يزداد الرقم الهيدروجيني للمحلول من 3 إلى 6 خلال عشر دقائق، وبعد نصف ساعة أخرى يرتفع الرقم الهيدروجيني للمحلول إلى 7 (قياسات وملاحظات مخبرية). وإن سبب ارتفاع الرقم الهيدروجيني السريع خلال الدقائق العشرة الأولى يعود إلى تفاعل البروتونات H^+ مع جزء من كربونات الكالسيوم وتشكل الأزواج الأيونية لبيكربونات الكالسيوم حسب التفاعل التالي:

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow CaHCO_3^+$$

أو يمكن أن يستمر التفاعل حسب التالي:

$$CaHCO_3^+ + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + Ca^{++}$$

وبالتالي تختفي البروتونات من المحلول خلال العشر الدقائق الأولى ويصبح المحلول كما لو كان ماء مقطرا رقمه الهيدروجيني 6. وإن ارتفاع الرقم الهيدروجيني اللاحق إلى 7 ربما يعود إلى السعة

التنظيمية لكربونات الكالسيوم الموجودة في التربة وتأثير الأملاح الموجودة في المحلول. وبالنتيجة تقل كمية امتزاز المنغنيز القابلة للتبادل قليلاً بسبب منافسة كاتيونات الكالسيوم للمنغنيز على مواقع الامتزاز ، وكذلك تقل كمية المنغنيز المثبتة قليلا بسبب انخفاض كمية كربونات الكالسيوم التي تفاعلت مع البروتونات. ولذلك عندما يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي 3–5، يكون سلوك امتزاز المنغنيز بعد عشر دقائق من التفاعل مشابهاً لسلوك الامتزاز عند الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي 6. وعند الرقم الهيدروجيني 6 تكون أيونات المنغنيز موزعة بين الأنواع الأيونية غير المستقرة والشكل غير العضوي المستقر، حسب المعادلة التالية:

$$Mn^{++}_{(aq)} + 2H_2O_{(1)} \leftrightarrow Mn(OH)_{2(aq)} + 2H^{+}_{(aq)}$$

$$Mn(H_2O)_{4}{}^{++}_{(aq)} + H_2O_{(1)} \leftrightarrow Mn(H_2O)_2OH^{+}{}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$$

وبالتالي تتنافس H^+ بشدة وتدمص على مواقع الامتزاز وتزيح الأيونات القلوية الأرضية إلى المحلول، ولذلك يزداد الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن. وعند الرقم الهيدروجيني 7 تتشكل أيونات الهيدروكسيد $Mn(OH)_3^-$ وتسود تفاعلات تشكيل معقد المنغنيز، ولذلك يزداد الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن. وهذا يتوافق مع [21]، والذي ذكر أنه من الصعب استنتاج آلية الامتزاز من تغيرات الرقم الهيدروجيني، لأن مواقع سطح التربة الأخرى يمكن أن تدمص H^+/OH^- المتحررة بوساطة امتزاز المنغنيز.

بالمقارنة للشكل السابق مع الأشكال 1 و 2 و 3، يلاحظ أن سلوك الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن ينطبق تماماً مع سلوك امتزاز المنغنيز الكلي من المحلول وبشكل خاص مع كمية المنغنيز المثبت، أي يرتبط الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن مع كمية المنغنيز المدمصة من المحلول (الجدول 3).

الجدول 2: معاملات الارتباط لأشكال المنغنيز مع pH محلول التوازن.

	$Mn_{adtotal}$	Mn_{Exch}	Mn_{Fix}
$pH_{equ.}$	0.88^{**}	-0.75^{**}	0.89^{**}

الجدول 3: معاملات الارتباط بين الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن مع بعض خصائص الترب المدروسة.

$CaCO_3$	$CaCO_3$activ	OM	Fe_d	pH_{H2O}	pH
0.83	0.80^{**}	-0.78^{**}	-	0.75^{**}	3
0.69	0.67^{*}	-0.66*	0.69^{*}	0.80^{**}	4
0.68	0.65^{*}	-0.67^{*}	0.73^{**}	0.75^{**}	5
0.67	0.63^{*}	-0.64^{*}	-	0.79^{**}	6
0.64	0.62^{*}	-0.62^{*}	0.76^{**}	0.78^{**}	7
0.73	0.63^{*}	-0.75^{**}	0.70^{**}	-	8

ملاحظة: الإشارة – تعني أن معامل الارتباط أقل من 0.55.

يشير التحليل الإحصائي (الجدول 4) إلى أن الرقم الهيدروجيني للتربة ومحتوى أكاسيد الحديد الحرة اللاسيليكاتية والأمورفية وكربونات الكالسيوم وكربونات الكالسيوم الفعالة قد تلعب أدواراً مهمة في تحديد مقدار ونسبة امتزاز المنغنيز، عند تغير الرقم الهيدروجيني للمحلول، في الترب الجيرية والترب الناشئة على صخور بازلتية. وقد يستدل من هذه النتائج أن الفعالية الزراعية لأسمدة المنغنيز سوف تنخفض لأن المستويات المرتفعة من الكربونات تزيد كمية المنغنيز المثبتة في التربة. ويمكن استخدام هذه المعلومات كأساس لوضع توصيات لتطبيق معدلات أسمدة المنغنيز أيضاً.

الاستنتاجات:

1_ يزداد امتزاز أيونات Mn^{+2} على الترب قيد الدراسة بزيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي ضمن المجال المدروس.

2_ يكون امتزاز أيونات Mn^{+2} عند pH الحمضي القوي منخفضا.

3_ تزداد تفاعلات الترسيب وتشكيل هيدروكسيد المنغنيز عند الرقم الهيدروجيني أعلى من 7.

4_ تزداد كمية امتزاز المنغنيز الكلية مع زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول، وبالتالي ينخفض تركيز المنغنيز في المحلول النهائي مع زيادة الرقم الهيدروجيني.

5_ يزداد الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن عن الرقم الهيدروجيني للمحلول الأولي في الترب الكلسية.

6_ يرتبط بشكل واضح سلوك الرقم الهيدروجيني لمحلول التوازن تماماً مع سلوك امتزاز المنغنيز الكلي من المحلول وبشكل خاص مع كمية المنغنيز المثبت.

7_ يلعب الرقم الهيدروجيني للتربة ومحتوى أكاسيد الحديد الحرة اللاسيليكاتية والأمورفية وكربونات الكالسيوم وكربونات الكالسيوم الفعالة أدواراً مهمة في تحديد مقدار ونسبة امتزاز المنغنيز، عند تغير الرقم الهيدروجيني للمحلول، في الترب الجيرية والترب الناشئة على صخور بازلتية.

المراجع العلمية

1. McLean J. E., Bledsoe B. E., 1992: **Behavior of metals in soils**. **EPA Ground Water**. Issue, EPA 540-S-92-018: 25pp.

2. Brouder S. et al., 2003: **Purdue University Cooperative Extension Service**. Agronomy Guide AY-276-W.

3. Yusuff A. S., L. T. Popoola, O. O. Omitola, A. O. Adeodu, and I. A. Daniyan, 2013: **Mathematical Modelling of Fixed Bed Adsorption Column for Liquid Phase Solute: Effect of Operating Variables**. International Journal of Scientific & Engineering Research 4, no. 8: 811-822.

4. Tiwari R. P., P. Bala Ramudu, R. K. Srivastava, M. K. Gupta., 2007: **Sorption and desorption studies of metallic zinc on an alluvial soil**. Iran. *J. Environ. Health. Sci. Eng., Vol. 4, No. 3, pp. 139-146.*

5. Evans L.J., 1989: **Chemistry of metal retention by soils**. Environ. Sci. Technol., 23: 1046-056.

6. Sheta A. S., A. M. Falatah M. S. Al-Sewailem., E. M. Khaled., A. S. H. Salam., 2003: **Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite**. Microporous Mesoporous Mater. 61: 127-136.

7. Saxena, S. and D'Souza, S.F. (2006) Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral. Environment International, 32, 199-202.

8. Fan, Q., Jiang H., Hongxi X., Changwei L., Ying L. S., Ying S., Lili S., 2007-**Competitive adsorption, release and speciation of heavy**

metals in the Yellow River sediments, China. Environ Geol. 53:239–251.

9. Hsu P. H., 1989–**Aluminum oxides and oxyhydroxides**. In: Dixon JB, Weed SB (eds) Minerals in soil environments. ASA and SSSA, Madison, pp 331–378.

10. Schwertmann U, Taylor RM., (1989). **Iron oxides. In: Dixon JB, Weed SB (ed) Minerals in soil environments**. ASA and SSSA, Madison, pp 379–438.

11. Agbozu I. E., Emoruwa F. O., 2014: **Batch Adsorption of heavy metals Cu, Pb, Fe, Cr, Cd, from aqueous solutions using coconut husk**. Afr. J. Environ. Sci. Tecnol. Vol. 8(4), pp. 239-246.

12. Horsfall M and SPIFF AI., 2004- **Studies on the effect of pH on the sorption of Pb2+ and Cd2+ ions from aqueous solutions by *Caladiumbicolor* (Wild cocoyam) biomass**. *Elec. J. Biotechnol.* 7 (3) 313-323.

13. Page, A. L.; Miller R. H.; and Keeney D. R.(1982). Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.2nd edition Agronomy No.9. ASA, Madison, Wisconsin USA.

14. Haynes R. J., and R. Naidu., 1998: **Influence of lime, fertilizer and applications on soil organic matter content and soil physical conditions: A review**. Nutr. Cycling Agroecosyst. 51:123–137.

15. Buasri A. P., Yongbut N., Chaiyut and K. Phattarasirichot., 2008 : **adsorption equilibrium of zinc ions from aqueous solution by using modified clinoptilolite**. Chiang Mai*. J. Sci. 35(1): 56-62.*

16. Chouchane T, Boukari A (2022) Impact of influencing parameters on the adsorption of nickel by kaolin in an aqueous medium. Anal Bioanal Chem Res. 9(4):381–399.

17. Dawodu FA, Akpomie KG (2014) Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay. J Mater Res Technol 3(2):129–141.

18. Fu T, Niu Y, Zhou Y, Wang K, Mu Q, Qu R, Chen H, Yuan B, Yang H (2019) Adsorption of Mn(II) from aqueous solution by silica-gel supported polyamidoamine dendrimers: experimental and DFT study. J Taiwan Inst Chem Eng. 97:189–199.

19. Niu Y, Qu R, Liu., Mu L, Bu B, Sun Y., Chen H, Meng Y, Meng L, Cheng L, (2014) Thiol-functionalized polysilsesquioxane as efficient adsorbent for adsorption of Hg(II) and Mn(II) from aqueous solution. Mater Res Bull 52:134–142.

20. Chouchane Toufik, Atmen. Boukari, Ouahida Khireddine, Sana Chibani and Sabiha Chouchane, 2023: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of batch adsorption of Mn(II) ions on blast furnace slag (BFS) and kaolin (KGA). *Journal of Engineering and Applied Science.* 70:58. P.20.

21. Chairidchai P., G. S. P. Ritchie, 1990: **Zinc Adsorption by a Lateritic Soil in the Presence of Organic Ligands**. Soil Sci. Soc. Am. J. 54:1242-1248.