

الجلسة العملية الأخيرة (التاسعة والعاشر)

2019/5/8

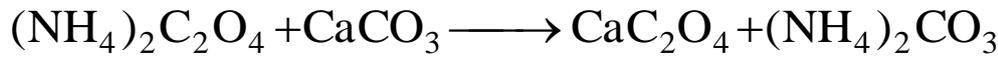
تقدير بعض الخصائص الكيميائية والخصوبية للتربة

1 - تقدير الكلس الفعال **Active Lime**:

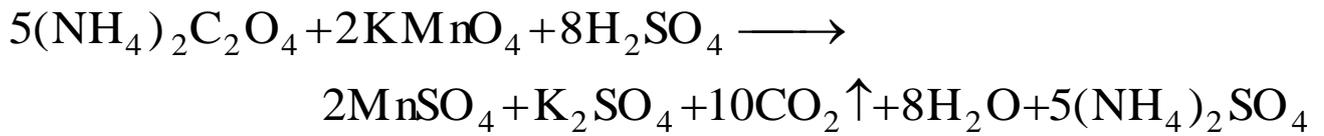
تزداد فعالية كربونات الكالسيوم في التربة بازدياد نعومة حبيباتها، ويدعى بالكلس الفعّال **Active lime** ذلك الجزء من حبيبات كربونات الكالسيوم التي تماثل في أبعادها حبيبات الطين (> 0.002 مم) والمتمتعة بسطوح كبيرة تكسبها نشاطا كيميائيا يمكنها من التفاعل مع أوكزالات الأمونيوم خلال زمن معين من الرج.

1-1- المبدأ:

يُقدّر الكلس الفعّال بطريقة دورينو - غالية Drouineau - Galet التي تعتمد على معاملة التربة بكمية زائدة من أوكزالات الأمونيوم تكفي للتفاعل مع الحبيبات الناعمة من كربونات الكالسيوم وتزيد:



وبمعايرة الحجم الزائد من الأوكزالات رجعياً بمحلول معروف النظامية من برمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي يمكن معرفة كمية أوكزالات الأمونيوم المستهلكة في التفاعل، وبالتالي يمكن حساب النسبة المئوية للكلس الفعّال في التربة:



1-2- الأدوات: (للاطلاع)

زجاجة رج، هزاز ميكانيكي، كأس زجاجي سعة 100 مل، قمع زجاجي، ورق ترشيح، ماصة سعة 10 مل، سحاحة، دورق مخروطي سعة 250 مل، أسطوانة مدرجة سعة 100 مل، ميزان حرارة، قارورة غسل، ميزان كهربائي.

1-3- الكواشف: (للاطلاع)

- أوكزالات الأمونيوم (0,2N): يذاب 14,211 غ من أوكزالات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ بقليل من الماء المقطر في دورق معياري سعة 1 لتر، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة المحددة.

- برمنغنات البوتاسيوم (0,2 N) : يذاب 6,321 غ من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في حوالي 800 مل من الماء المقطر، ثم يُغلى المحلول لمدة ربع ساعة ويترك ليبرد، بعدئذ يرشّح المحلول في دورق معياري سعة 1 لتر ويكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر المغلي والمبرد.
- أوكزالات الصوديوم (0,2N): يوزن 6,700 غ من أوكزالات الصوديوم $Na_2 C_2 O_4$ المجففة على درجة $110^{\circ}C$ ، ثم تذاب بقليل من الماء المقطر في دورق معياري سعة 500 مل ويكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر. يستخدم المحلول الناتج في ضبط نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم.
- حمض كبريت ممدد (1:10): يوضع حوالي 200 مل ماء مقطر في دورق معياري سعة لتر ثم يضاف بحذر 91 مل من حمض الكبريت المركز. وبعد أن يبرد المحلول يكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة.

4-1- طريقة العمل: (للاطلاع)

- 1 - زن 2 غ تربة وضعها في زجاجة رج.
- 2 - أضف 50 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم (0,2 N)، ثم رج على هزاز ميكانيكي لمدة ساعة.
- 3 - رشّح مستقبلاً الراشح في كأس زجاجي (اطرح الجزء الأول من الراشح، أو أعد ترشيحه إذ كان عكراً).
- 4 - خذ بالماصة 10 مل بالضبط من الراشح وضعها في دورق مخروطي وأضف إليها 55 مل من حمض الكبريت الممدد، ثم سخن المحلول حتى $70 - 80^{\circ}C$.
- 5 - عاير الزائد من أوكزالات الأمونيوم والمحلول ساخن بواسطة برمنغنات البوتاسيوم (0,2 N) حتى ظهور اللون الوردي وثباته لمدة نصف دقيقة ثم سجل الحجم المستهلك من البرمنغنات وليكن (B) مل.
- 6 - خذ بالماصة 10 مل بالضبط من محلول أوكزالات الأمونيوم (تجربة شاهد) وعاملها معاملة الراشح نفسها وسجل الحجم المستهلك من البرمنغنات وليكن (A) مل.
- 7 - خذ بالماصة 10 مل بالضبط من محلول أوكزالات الصوديوم 0,2 N في دورق مخروطي وعاملها معاملة الراشح نفسها، وسجل الحجم المستهلك من محلول برمنغنات البوتاسيوم في هذه المعايرة، ثم أحسب نظامية محلول البرمنغنات من العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

حيث: N_1 , V_1 - تعبّر عن نظامية محلول أوكزالات الصوديوم وحجمه.
 N_2 , V_2 - تعبّر عن نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم وحجمه.

5-1- الحساب

$$\text{Active lime (\%)} = [(A - B) \times N] \times \frac{V}{v} \times \frac{50}{1000} \times \frac{100}{W}$$

حيث

- A - حجم برمنغنات البوتاسيوم (مل) المستهلك في معايرة 10 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم (الشاهد).
B - حجم برمنغنات البوتاسيوم (مل) المستهلك في معايرة 10 مل من مستخلص التربة.
N - نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم.

V ، v - الحجم الكلي للمستخلص (مل)، والحجم المأخوذ على الترتيب.
 W - وزن عينة التربة (غ).

50: الوزن المكافئ للكلس الفعّال (للتحويل من ميلي مكافئ إلى مع)

1-6-مثال:

نفرض أنّه تمّ وزن 2 غ تربة وأضيف إليها 50 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم وبعد الرج والترشيح أُخذَ من المستخلص 10 مل ولزم لمعايرته 7.8 مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم (0,2 N)، كما لزم 9.9 مل من محلول البرمنغنات لمعايرة 10 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم فيكون:

$$\text{Active lime (\%)} = [(A - B) \times N] \times \frac{V}{v} \times \frac{50}{1000} \times \frac{100}{W}$$

$$\text{Active lime} = \frac{[(9,9 - 7,8) \times 0,2] \times 50 \times 50 \times 100}{10 \times 1000 \times 2} = 5,25\%$$

2-المادة العضوية Organic Matter:

تعريف المادة العضوية: هي مجموع البقايا النباتية والمخلفات الحيوانية المختلفة التي تصل إلى التربة، وكذلك الأحياء الدقيقة الموجودة فيها، سواء كانت هذه البقايا متحللة كلياً أو جزئياً أو في طريقها إلى التحلّل.

تتراوح نسبة المادة العضوية في التربة الزراعية من أقل من 1% وحتى 10% من وزن التربة.

2-1-طرائق تقدير المادة العضوية في التربة:

2-1-1-طريقة الحرق الجاف Dry Combustion:

تعتمد هذه الطريقة على تسخين عينة التربة ضمن حاضنة عند درجة حرارة 105 °C، وذلك لحساب نسبة الماء الهيجروسكوبي، ثم حرقها ضمن مرمدة عند درجة حرارة 700 °C، وتستخدم هذه الطريقة في الترب العضوية وغير الكلسية وذلك بسبب تفكك الكربونات الكلية في التربة الكلسية بدرجات الحرارة المرتفعة ويحصل فقد في وزن التربة ويحتسب خطأً على أنّه فقد في المادة العضوية للتربة.

• حيث نأخذ كمية من التربة في جفنة معلومة الوزن ونزنها ثم نجففها في الفرن على درجة حرارة 105 م° لمدة عدة ساعات للتخلص من محتواها الرطوبي، ونزنها، ومن ثم نقوم بحرقها في مرمدة على درجة حرارة 700 م° لمدة 6 ساعات، ونزنها، فيكون: (TOM) نسبة المادة العضوية الكلية Total Organic Matter في التربة (%)

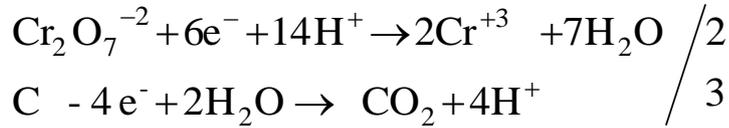
$$\%TOM = \frac{(M1 - M2)}{M1 - M0} \times 100$$

حيث:

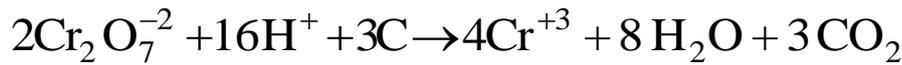
- M0: وزن الجفنة الفارغة.
- M1: وزن الجفنة مع عينة التربة الجافة عند درجة 105 مئوية قبل الحرق.
- M2: وزن الجفنة مع عينة التربة بعد الحرق .

2-1-2- طريقة الأكسدة الرطبة بواسطة ديكرومات البوتاسيوم حسب Walkley and Black:

مبدأ الطريقة: تعتمد هذه الطريقة على إضافة كمية زائدة من محلول ديكرومات البوتاسيوم معلومة الحجم والنظامية إلى وزن محدد من التربة في وسط شديد الحموضة، حيث يتم أكسدة الكربون العضوي كما يلي:



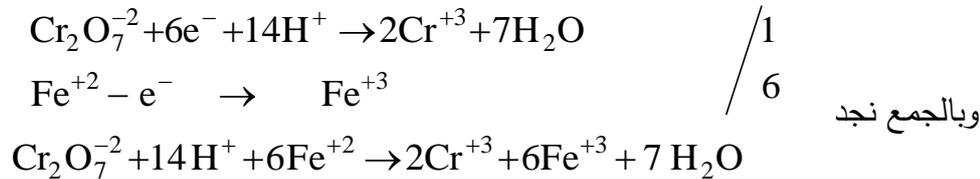
بالجمع نجد:



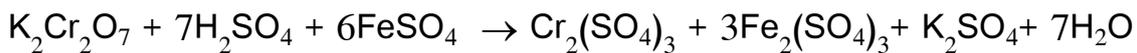
أو جزيئياً:



ثم يُعاير الفائض من ديكرومات البوتاسيوم بواسطة محلول معلوم النظامية من مادة مرجعة مثل سلفات الحديدي FeSO_4 أو ملح مور $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بوجود مشعر داي فينيل أمين الذي يتحول لونه من أزرق بنفسجي إلى أخضر في نهاية المعايرة. أو مشعر الفيروئين الذي يتحول لونه من البرتقالي إلى البني في نهاية المعايرة:



أو جزيئياً:



وبمعرفة حجم ديكرومات البوتاسيوم المتفاعلة مع الكربون العضوي يمكن حساب النسبة المئوية للكربون العضوي وكذلك النسبة المئوية للمادة العضوية.

2-1-2-1 الكواشف: (للاطلاع)

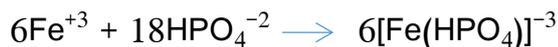
1 - محلول ديكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$ 1N): تجفف كمية من ديكرومات البوتاسيوم عند درجة حرارة $105^\circ C$ لمدة ساعتين، ثم توضع في مجفف زجاجي حتى تبرد، ثم يذاب 49.04 غ منها في حجم مناسب من الماء المقطر، ثم يُكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر، ويمزج حتى تمام الذوبان.

2 - محلول حمض كبريت مع سلفات الفضة: قم بإذابة 25 غ من سلفات الفضة Ag_2SO_4 في لتر من حمض الكبريت المركز.

ملاحظة: يضاف محلول سلفات الفضة من أجل ترسيب الكلور على شكل مركب ضعيف الانحلال $AgCl$ وعدم تأكسده إلى الكلور الجزيئي وفق التفاعل التالي:



3 - حمض فوسفور مركز H_3PO_4 (85 %): يمكن أن يضاف له قليل من فوسفات الصوديوم وقلور الامونيوم، فيكون تغيّر اللون شديد الوضوح. ويضاف حمض الفوسفور من أجل ربط شوارد الحديد الثلاثي الناتجة عن عملية الأكسدة، والموجودة أصلاً في المحلول بمعدّد ثابت عديم اللون لا يؤثر على وضوح نقطة نهاية المعايرة حسب التفاعل التالي:

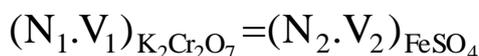


4 - مشعر داي فينيل أمين (Diphenylamine Indicator) : يذاب 1 غ داي فينيل أمين في 100 مل من حمض الكبريت المركز. أو مشعر الفيروئين $(C_{12}H_8N_2)_3FeSO_4$: محلول أحمر اللون، كما يمكن تحضيره في المخبر كما يلي: ضع 0.8 غ من أورثو فينا نترولين في دورق معياري سعة 50 مل، ثم أضف إليها 20-25 مل من الماء المقطر وحرك جيداً ثم أضف 0.35 غ من كبريتات الحديد المائيّة $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ وحرك ثم أكمل الدورق بالماء المقطر واخلط المزيج جيداً. (تزيد صلاحية هذا الدليل على سنة واحدة).

5 - محلول سلفات الحديدي 0.5 N : يذاب 140 غ سلفات الحديدي المائيّة النقيّة $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ، أو 48.5 غ من $FeSO_4 \cdot 15H_2O$ ، في كمية قليلة من الماء المقطر ، ثم يضاف 15 مل من حمض الكبريت المركز ويبرد المحلول ، ثم يخفف إلى لتر بالماء المقطر .

ملاحظة: تجب معايرة محلول سلفات الحديدي المحضّر في الفقرة رقم 5 بوساطة محلول عياري من ديكرومات البوتاسيوم في وسط حمضي شديد، وذلك لمعرفة نظاميته المضبوطة كما يلي:

ينقل 10 مل بالضبط من محلول ديكرومات البوتاسيوم ذي النظامية المضبوطة 1 N إلى دورق مخروطي، ثم يضاف إليها بوساطة مخبار مدرج 20 مل محلول حمض الكبريت مع سلفات الفضة، ثم يحرك الدورق، ويتترك ليبرد. يضاف بعدها حوالي 150 مل ماء مقطر بحذر، ثم يضاف 1 مل مشعر داي فينيل أمين، ويعاير بعدها بوساطة محلول سلفات الحديدي ذي النظامية التقريبية حتى الحصول على اللون الأخضر، ثم تحسب نظاميته المضبوطة من القانون:



حيث: N_1, V_1 - نظامية وحجم ديكرومات البوتاسيوم .
 N_2, V_2 - نظامية وحجم كبريتات الحديدي.

2-2-1-2- طريقة العمل (للاطلاع)

- 1 - زن 1 غ تربة مطحونة ومنخولة في منخل أقطار ثقوبه 0.25 مم، وانقلها إلى دورق مخروطي سعة 500 مل.
- 2 - أضف 10 مل من محلول ديكرومات البوتاسيوم N_1 بوساطة سحاحة (محلول رقم 1).
- 3 - أضف 20 مل من حمض الكبريت المركز-سلفات فضة، بوساطة سلندر، ويحذر (محلول رقم 2)، ثم حرك المحتويات بهدوء.
- 4 - أترك المحلول يبرد لمدة نصف ساعة تقريباً.
- 5 - أضف 150 مل ماء مقطر، مل حمض فوسفور مركز (محلول رقم 3).
- 6 - أضف 1 مل مشعر داي فينيل أمين (محلول رقم 4)، ثم عاير بوساطة محلول سلفات الحديدي المقيس مسبقاً، حتى تحول اللون من أزرق بنفسجي إلى أخضر، ثم سجل حجم سلفات الحديدي المستهلك في المعايرة.

2-2-1-3- الحساب:

إن عدد ميليماكفئات الكربون العضوي يساوي عدد مليماكفئات ديكرومات البوتاسيوم المتفاعلة فعلاً مع الكربون العضوي أي:

$$(N \cdot V)_{OC} = (N \cdot V)_{K_2Cr_2O_7} - (N \cdot V)_{FeSO_4}$$

حيث:

$(N \cdot V)_{OC}$ - ميليماكفئ كربون عضوي.

$(N \cdot V)_{K_2Cr_2O_7}$ - ميليماكفئ ديكرومات البوتاسيوم (المضافة للتربة) = حجم المحلول × نظاميته.

$(N \cdot V)_{FeSO_4}$ - ميليماكفئ كبريتات حديدي = حجم المحلول × نظاميته.

وبالتالي فإن عدد ميليماكفئات الكربون في العينة المدروسة يساوي:

$$OC(\text{meq}) = (N \cdot V)_{K_2Cr_2O_7} - (N \cdot V)_{FeSO_4}$$

ومن ثمَّ نحسب محتوى العينة من الكربون العضوي من القانون التالي:

$$TOC (\%) = (A - B) \times N \times \frac{100}{W_s} \times \frac{100}{75} \times 0.003$$

والمادة العضوية من القانون:

$$TOM (\%) = (A - B) \times N \times \frac{100}{W_s} \times \frac{100}{75} \times \frac{100}{58} \times 0.003$$

$$\%TOM = \%TOC \times \frac{100}{58}$$

أي أن العلاقة بين الكربون العضوي والمادة العضوية هي:

أو

$$TOM = TOC \times 1.724$$

حيث:

A هو حجم سلفات الحديدي لمعايرة الشاهد (جميع الكواشف المستخدمة في التجربة دون تربة).

B هو حجم سلفات الحديدي لمعايرة عينة التربة.

N نظامية سلفات الحديدي المقيسة.

Ws - وزن التربة بالغرام.

100/75 هو معامل تصحيح كمية الكربون العضوي المتأكسد وفق هذه الطريقة.

100/58 لأن كمية الكربون العضوي تعادل تقريباً 58 % من المادة العضوية.

0.003 - معامل التحويل من ميليمكافئ إلى غرام باعتبار المكافئ الغرامي للكربون مساوياً 3.

ملاحظة: يُضاف حجم زائد من ديكرومات البوتاسيوم في حال احتواء التربة على نسبة عالية من المادة العضوية.

الجدول رقم (1) تصنيف التربة حسب محتواها من المادة العضوية إلى الدرجات التالية:

الدرجة	التصنيف	المحتوى من المادة العضوية %
1	فقيرة جداً	> من 0.5
2	فقيرة	0.6-1.5
3	متوسطة المحتوى	1.6-2.5
4	غنية	2.6-4.0
5	غنية جداً	أكبر من 4.0

مثال تطبيقي: لتقدير محتوى التربة من المادة العضوية تم وزن 1 غ تربة في دورق مخروطي سعة 500 مل وأضيف إليه 10 مل من محلول ديكرومات البوتاسيوم 1N و 20 مل حمض كبريت مركز (مع سلفات الفضة) وبعد تمام التفاعل وإضافة الماء المقطر ومشعر الفيروئين، تمّت المعايرة بمحلول سلفات الحديدي، فكان الحجم المستهلك منها في نهاية المعايرة (اللون البني) مساوياً 15 مل. وأنّ الحجم المستهلك من سلفات الحديدي في تجربة الشاهد مساوياً 21 مل والمطلوب:

احسب: 1- النسبة المئوية للكربون العضوي الكلي في التربة

2- محتوى التربة من المادة العضوية الكلية.

3- هل تحتاج هذه التربة إلى تسميد عضوي؟ ولماذا؟

الحل: 1- النسبة المئوية للكربون العضوي الكلي في التربة

حساب نظامية سلفات الحديدي من قانون مور: $(N.V)_{FeSO_4} = (N.V)_{K_2Cr_2O_7}$

$$N_{FeSO_4} = 10 \times 1 / 21 = 0.48$$

$$TOC (\%) = (A - B) \times N \times \frac{100}{W_s} \times \frac{100}{75} \times 0.003 = (21 - 15) \times 0.48 \times \frac{100}{1} \times \frac{100}{75} \times 0.003$$

$$= 1.15$$

3- النسبة المئوية الكلية للمادة العضوي في التربة.

$$\%TOM = TOC \times 1.724 =$$

$$TOM (\%) = 1.15 \times 1.724 = 1.99$$

4- تحتاج التربة للتسميد العضوية بكميات قليلة لأنها متوسطة المحتوى بالمادة العضوية

3- تقدير سعة التبادل الكاتيوني Determination of Cation Exchange Capacity

من المعلوم أنّ غرويات التربة (الطين والدُّبال) تحمل شحنات كهربائية سالبة يمكنها أن تتعادل كهربائياً عن طريق ادمصاص هذه الغرويات لعدد مكافئ من الشحنات الموجبة (الكاتيونات). ويدعى العدد الأعظمي من الكاتيونات التي يمكن أن يحتفظ بها وزن معين من التربة بصورة متبادلة بالسعة التبادلية أو سعة التبادل الكاتيوني للتربة **Soil Cation Exchange Capacity** ، ويعبّر عنها بعدد ميلي مكافئات

الكاتيونات المتبادلة (المدمصة) في 100 غرام من التربة الجافة (ميلي مكافئ/100غرام)^(*) ، ويرمز لها اختصاراً بـ "C.E.C." أو " T " .

3-1-1- تقدير سعة التبادل الكاتيوني بطريقة كلور الكالسيوم Calcium Chloride Method

3-1-1- المبدأ:

تقوم هذه الطريقة على إشباع التربة بمحلول كلوريد الكالسيوم (CaCl_2 ; 1 N, pH = 7)، ثم يُغسلُ الزائد من كلوريد الكالسيوم بالماء المقطّر. وفي المرحلة الثانية يُزاح الكالسيوم المدمص باستخدام محلول من كلوريد الصوديوم (NaCl, 1N)، ثم تُعاير كميته في الرشاحة الناتجة التي تكون معبرةً عن سعة التبادل الكاتيوني للتربة المختبرة.

3-1-2- طريقة العمل (للاطلاع)

- 1 - زن 4 غ تربة جافة وضعها في دورق مخروطي سعة 250 مل، ثم انقع التربة بـ 25 مل من كلوريد الكالسيوم ليوم كامل.
- 2 - أنقل التربة كميّاً إلى قمع زجاجي مزود بورقة ترشيح بمساعدة محلول كلوريد الكالسيوم.
- 3 - رشّح حوالي 75 مل من محلول كلوريد الكالسيوم عبر التربة الموجودة على ورقة الترشيح خلال ساعتين، بحيث يصبح مجموع الكمية الكلية المضافة من كلوريد الكالسيوم مساوٍ لـ 100 مل، وفي نهاية عملية الترشيح هذه تصبح التربة مشبعة بأيونات الكالسيوم (Ca - Soil).
- 4 - اغسل الزائد من كلوريد الكالسيوم بالماء المقطّر، ثم اختبر تمام عملية الغسل بواسطة محلول من نترات الفضة.
- 5 - رشّح الآن خلال التربة 100 مل من محلول كلوريد الصوديوم (1N) على عدة دفعات حيث تصبح التربة في نهاية هذا الترشيح مشبعة بأيونات الصوديوم (Na - Soil)، بينما تتحرر أيونات الكالسيوم المدمصة إلى المحلول. استقبل الرشاحة الناتجة في دورق معياري سعة 100 مل، ثم أكمل الحجم حتى العلامة بمحلول كلوريد الصوديوم.
- 6 - قدّر كمية الكالسيوم في الرشاحة الأخيرة عن طريق المعايرة بالفرسينات، أو بجهاز التحليل باللهب، أو بجهاز الامتصاص الذري AAS وعبر عنها بالميلي مكافئ/100 غ تربة جافة فتكون القيمة الناتجة مساوية للسعة التبادلية للتربة المختبرة.

(*) كما يعبر حديثاً عن سعة التبادل الكاتيوني بـ $\text{C mol (+) / Kg Soil}$ حسب نظام S.I. ، حيث : $\text{C mol (+) / Kg} = \text{meq / 100 g}$.

$$\text{CEC (meq /100g Soil)} = \frac{A \times N \times V \times 100}{v \times W}$$

3-1-3- الحساب

حيث

A , N - حجم الفرسين (EDTA) المستهلك في المعايرة (مل)، ونظاميته على التوالي .
V , v - الحجم الكلي لراشح كلوريد الصوديوم (مل)، والحجم المأخوذ منه للمعايرة على الترتيب.
W - وزن عينة التربة (غ).

3-1-4- مثال:

نفرض أنه استهلك 15 مل من محلول الفرسين (EDTA ; 0,01N) في معايرة أيونات الكالسيوم الموجودة في 10 مل من رشاحة كلوريد الصوديوم، فيكون:

$$\text{CEC} = \frac{15 \times 0,01 \times 100 \times 100}{10 \times 4} = 37,5 \text{ meq /100g Soil}$$

4-المراجع:

- عودة، محمود وشمشم، سمير (2007): خصوبة التربة وتغذية النبات، الجزء العملي، منشورات جامعة البعث كلية الزراعة.

----- نهاية الجلسة العملية الأخيرة -----

د. عصام شكري الخوري، د. حيدر هاشم الحسن