الأكسدة البايولوجية للكبريت في بعض الترب الكلسية لشمال العراق

محمد علي جمال العبيدي رائدة إسماعيل عبد الله الحمداني رند عبد الهادي الطائي
قسم علوم التربة والمياه/كلية الزراعة والغابات/جامعة الموصل-العراق

الخلاصة

تم دراسة تأثير الزمن في تحولات الكبريتات الناتجة من الأكسدة الإحيائية للكبريت الزراعي المضاف إلى تربتين كلسيتين Calciorthid ذات نسجة طينية ولأخرى مزيجية رملية بمستويات صفر، ٥، ١٠، ٢٠ غم كبريت. كغم$^{-1}$ تربة باستخدام تقنيات الاتزان المستقر Batch technique بعد تحضينه لعدد زمنية (١، ٧، ١٤، ٢١، ٢٨ و ٣٥) يوماً على درجة حرارة ثابتة ٢٩٨°ك لفن تحت مستوى رطوبي ثابت ٣٣٠ كيلوباسكال باستخدام الراتنجات المشبعة بـ OH وقد تم وصف عملية الأكسدة الإحيائية للكبريت باستخدام معادلة الانتشار ذات التقطع المكافئ ومعادلة ايلوفج ودالة القوة وقد أبدت جميع المعادلات المذكورة أعلاه وصفاً رياضياً عالي المعنوية ($r > 0.95$) بين الكمية المتحررة بالزمن إلا أن معادلة الانتشار أعطت أفضل وصف رياضي وبلغ معامل سرعة التحرر للهيدروجين من ٢١ إلى ٧٨ يوم$^{-1/2}$ في التربة الطينية ومن ١٩ إلى ٦٩ يوم$^{-1/2}$ للتربة المزيجية وإن معامل سرعة انتشار جذر الكبريتيات نحو المستودع الراتنجي تراوحت من ٩ إلى ٣٦ يوم$^{-1/2}$ في التربة الطينية ارتفعت هذه القيمة من ١٩ إلى ٤٧ يوم$^{-1/2}$ في التربة المزيجية.

المقدمة

تمتاز ترب المناطق الجافة وشبه الجافة عموماً ومنها الترب العراقية خصوصاً بمحتوى عالٍ من معادن الكاربونات ودرجة تفاعل قاعدية مما يكسبها صفة نقص جاهزية العديد من العناصر الضرورية لنمو النبات. لذا بات من الضروري البحث عن بعض المصلحات لرفع جاهزية هذه العناصر الغذائية ومن أهم هذه المصلحات هو الكبريت والذي عند إضافته إلى التربة فإنه يتأكسد كيميائياً أو بايولوجياً ليكون حامض الكبريتيك (Tabatabai، ١٩٩٤ و Ribeiro وآخرون، ٢٠٠١) والذي يؤدي إلى خفض مؤقت في درجة تفاعل التربة مما يسبب زيادة في إذابة بعض المركبات الحاملة للعناصر الغذائية.

يعد الكبريت سماد يقدم أفضل الحلول لمشكلة نقص العناصر الغذائية خصوصاً في ظروف الترب الكلسية (Boswell و Friesen، ١٩٩٣) ومع تزايد الطلب لاستخدام الكبريت المعدني كمصدر سمادي ومصلح كيميائي يتطلب وبدقة تحديد الظروف التي تجعل معدل تحولات الكبريت البايولوجية لكي يكون بصيغة قابلة للامتصاص من قبل النبات، يجب أن يتحول إلى صيغة ذائبة عبر عملية أكسدة بايولوجية إلى صيغة جذر الكبريتات وهذا يتم بفعل عمليات إحيائية وبدرجة أقل بكثير بوساطة عمليات غير إحيائية (Lee وآخرون، ١٩٨٧ و Tabatabai، ١٩٩٤ و Prassad و Power، ٢٠٠٠ و Ribeiro وآخرون، ٢٠٠١ و Garicia، ٢٠٠٤). وتعد دراسة أكسدة الكبريت في الترب الكلسية مهمة جداً ولهذا توجد دراسات عديدة أجريت في ترب كلسية سلطت الأضواء على عملية معدنة الكبريت وأكسدته بايولوجياً بنوعيه المعدني والعضوي. وأثر ذلك في خصائص الترب الكميائية خصوصاً درجة التفاعل وأثر ذلك على الحالة الخصوبية للترب (Hillal، ١٩٧٨ و Dawood، ١٩٨٠ و Lindeman وآخرون، ١٩٩١ و العبيدي وآخرون، ١٩٩٤). إلا أن هذه الدراسات لم تسلط الضوء على إدخال الزمن كعامل فيزيائي في دراسة تحولات وأكسدة الكبريت بايولوجياً في التربة وفق مفهوم الحركيات الكيميائية لذا بات من الضروري التوجه نحو هذا المدخل لفهم معدل سرعة الأكسدة البايولوجية للكبريت. فقد حصل Blair (١٩٨٧) على معدل سرعة الأكسدة البايولوجية للكبريت في حقول استرالية بلغ ٥٤ مايكروغرام كبريت S لكل سم^{2}.يوم$^{-1}$ وقد وصف حديثاً هذه التحولات بمعادلات الحركيات الكيميائية وهي معادلة الرتبة صفر ومعادلة الرتبة الأولى. حصل كل من Ellert و Bettany (١٩٩٢) على وصف لأكسدة الكبريت بايولوجياً وفق معادلة الرتبة الأولى أما في العراق فإن دراسة معدل سرعة الأكسدة البايولوجية للكبريت فكانت قليلة جداً فقد حصل المنصوري (٢٠٠٠) على تفوق لمعادلة دالة القوة على معادلات الرتبة الأولى والرتبة صفر والانتشار وايلوفج. والبياتي وآخرون (٢٠٠٤) حصلوا على نتائج أشارت إلى تفوق معادلة دالة القوة (متعدد الرتب multiorder) تعد

تاريخ تسلم البحث ٢٠٠٨/٩/١٤ وقبوله ٢٠٠٨/١٢/٣١

أفضل معادلة بين المعادلات المذكورة أعلاه في وصف أكسدة الكبريت بايولوجياً تحت ظروف رص مختلفة من وسط العراق حيث بلغت قيم معامل سرعة الأكسدة من ٠.٠٠١ إلى ٠.٠٢٨ ملغم $SO_4^=$. كغم$^{-1}$. أسبوع$^{-1}$ حيث أشار العبيدي وآخرون (٢٠٠٦) بأن معامل سرعة الأكسدة الإحيائية للكبريت في تربة كلسية من شمال العراق ٠.٧٠ ملغم.كغم$^{-1}$. يوم$^{-1}$ حسب معادلة متعدد الرتب، كما أظهرت النتائج وجود مرحلتين من الأكسدة البايولوجية للكبريت الأولى بطيئة لغاية ٢٨ يوم تعقبها مرحلة سريعة وإن تفاعلات الأكسدة الإحيائية للكبريت كانت من النوع الباعث للحرارة.

ويعد استخدام الراتنجات اتجاهاً حديثاً لاستخلاص العناصر الغذائية وطريقة واعدة في مجال اختبارات الخصوبة القياسية للعناصر المغذية كما أنها تعد طريقة لمحاكات موقف تلك العناصر وتتبعها في البيئات الأرضية المختلفة. كما أن هذه التقنية سوف تحقق قياساً موقعياً للجاهزية بعيداً عن مشاكل وأخطاء الطرق التقليدية السابقة وبذلك تعد أكثر واقعية ومحاكات لجذور النباتات (Yang وآخرون، ١٩٩١ ، Sherif وآخرون، ٢٠٠١ و الحمداني، ٢٠٠٥). وتمتاز هذه المستودعات الراتنجية بكون مواد عضوية ذات سعة تبادلية عالية لها القدرة على امتزاز مايتحرر من أنواع أيونية إلى محول التربة من خلال تفاعلات استبدالية مشابهة لما يحدث للنظام الجذري الذي يقوم بامتصاص المغذيات من محلول التربة عن طريق تحرير counter ions مثل H^+ أو OH^- أو HCO_3^- وقد استخدم هذا الأسلوب حديثاً في مراقبة حركة العناصر الغذائية في التربة (Haibara وآخرون، ١٩٩٠) لدراسة وتطوير التوصيات السمادية للترب الاستوائية بالاستناد على المعالم الحركية في وصف قدرة تجهيز المغذيات (Doberman وآخرون، ١٩٩٧).

ونظراً لأهمية الأكسدة الإحيائية للكبريت في ظروف الترب الكلسية بات من الضرورة إدخال هذه التقنية كمدخل حديث بعيداً عن الطرق التقليدية واستخدامها بمعايير حركية لدراسة سرعة الأكسدة الإحيائية للكبريت في تربتين مختلفتي النسجة من شمال العراق.

مواد البحث وطرائقه

أجريت تجربة مختبرية على تربتين مختلفتي النسجة مأخوذة من الأفق السطحي (صفر- ٣٠ سم) والمصنفة ضمن رتبة Aridsol الأولى ذات نسجة طينية (Calci-camborthiols) والأخرى ذات نسجة مزيجية (Calciorthids) من مدينة الموصل حسب دليل المسح العام ١٩٩٩ (Soil Survey Staff، ١٩٩٩) جففت عينات الترب ثم طحنت ومررت من خلال منخل فتحاته ٢ ملم وأجري لها تحليل كيميائي وفيزيائي حسب الطرائق الواردة في Rowell (١٩٩٦) (الجدول ١).

الجدول (١): بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية للترب.

الصفة	الوحدة	التربة		الصفة	الوحدة	التربة	
		المزيجية	الطينية			المزيجية	الطينية
الرمل	غم. كغم$^{-1}$	٣١٢	٢٢٤	درجة تفاعل التربة		٧.٦	٧.٨
الغرين	غم. كغم$^{-1}$	٤٠٠	٢٠٣	التوصيل الكهربائي	$ds.m^{-1}$	٠.٢٤	٠.٣٧
الطين	غم. كغم$^{-1}$	٢٨٨	٥٧٣	معادن الكاربونات	غم. كغم$^{-1}$	٢٤٤	٢٤٥
النسجة		مزيجية	طينية	المادة العضوية	غم. كغم$^{-1}$	١٨.١	٢٢.٤
السعة الحقلية	غم. كغم$^{-1}$	١٧٧	٢٥٠	السعة التبادلية للأيونات الموجبة	سنتي مول.كغم$^{-1}$	١٩.٨	٣٥.٥

مُزج الكبريت الزراعي (٩٥% S) قطر حبيباته < ٠.٥ ملم مع التربة بالمستويات صفر، ٥، ١٠، ٢٠ غم S. كغم$^{-1}$ تربة ثم أضيف لها الماء اللازم للوصول إلى الطرق المثلى (السعة الحقلية) بشكل رذاذ باستعمال مرشة مع مزيج التربة بصورة مستمرة خلال عملية رش الماء وضعت التربة في علب بلاستيكية سعة ١ كغم في المختبر مع المحافظة على رطوبة التربة عند السعة الحقلية وتعديلها إلى المستوى نفسه عند فقدان ٥٠% من قابلية التربة على الاحتفاظ بالماء ولثلاث مكررات لكل نموذج وبإتباع التصميم العشوائي الكامل.

ولأجل متابعة التغيير في الكبريتات تم استخدام الراتنجات في أصابع بوليستر أعدت لهذا الغرض وضع فيها ١ غم من الراتينج المشبع بالهيدروكسيل ودفنت بالتربة داخل الأصص البلاستيكية بعدد خمسة

كبسولات على مدى خمسة أسابيع. إذ تم إخراج الكبسولات بعد كل مدة زمنية ١، ٧، ١٤، ٢١، ٢٨، ٣٥ يوماً وإفراغها في ٢٥ مل من حامض الهيدروكلوريك ٢ مولار وفق ما ذكرهُ Sherif و Hedia (٢٠٠١) والحمداني (٢٠٠٥) بعدها قدرت الكبريتات بطريقة العكارة Turbidimetry حسب Rowell (١٩٩٦). كذلك تم قياس درجة التفاعل عقب كل فترة زمنية في معلق ١:١ .

تم التعبير عن الكبريتات الناتجة من الأكسدة البايولوجية بوحدات ملغم SO_4. كغم$^{-1}$ تربة وأخذت القيم التجميعية لإخضاعها إلى عدد من المعادلات الحركية Kinitec equations لوصف تحرر الهيدروجين من مستويات الكبريت المضاف خلال مدة التحضين المختبري وكانت المعادلات المطبقة بصيغها الخطية كالآتي:

الكبريتات	درجة تفاعل التربة
معادلة الرتبة صفر:	
$[SO_4]_t = [SO_4]_o - Kt$……(1)	$[pH]_t = [pH]_o - Kt$
معادلة المرتبة الأولى:	
$\ln[SO_4]_t = \ln[SO_4]_o - Kt$……(2)	$\ln[pH]_t = \ln pH_o - Kt$
معادلة الإنتشار:	
$\frac{[SO_4]_t}{[SO_4]_0} = a + K\sqrt{t}$ ……(3)	$\frac{pH_t}{pH_0} = a + K\sqrt{t}$
معادلة إيلوفج:	
$[SO_4]_t = [SO_4]_O + K \ln t$……(4)	$pH_t = pH_O + K \ln t$
٥- دالة القوى (متعدد الرتب):	
$\ln [SO_4]_t = \ln[SO_4]_O + K \ln t$……(5)	$\ln pH_t = \ln pH_O + K \ln t$

حيث يعبر $[SO_4]_t$ عن الكمية التجميعية للكبريتات المتحررة عند الزمن t ، pH_t قيمة درجة تفاعل التربة عند الزمن t ، $[SO_4]_0$ الكبريتات المتحررة عند الزمن صفر و pH_O درجة تفاعل التربة عند الزمن صفر واللتان تم استخراجهما من المعادلة التالية:

$$\frac{1}{[SO_4]_t} = \frac{1}{[SO_4]_o} + \frac{1_0}{t} \qquad \frac{1}{pH_t} = \frac{1}{pH_o} + \frac{1_0}{t} \quad \text{(6)} \ \ldots\ldots$$

والتي أمكن إستخراجها من قيمة قاطع الخط المستقيم.

K- تعبر عن ميل الخط المستقيم والمعبر عنه معامل سرعة الأكسدة الإحيائية للكبريت أو الهيدروجين المنتج.

تم تحديد أفضل المعادلات الحركية توصيفاً باعتماد أعلى قيمة R^2 وأقل SE .

النتائج والمناقشة

تشير النتائج المبينة في الجدول (٢) إلى أن إضافة الكبريت بالمستويات ٥، ١٠، ٢٠ غم كبريت.كغم$^{-1}$ أدى إلى انخفاض معنوي في درجة تفاعل التربة من ٧.٨٢ في معاملة المقارنة للتربة الطينية إلى ٧.٣٥ و ٧.٣١ و ٦.٩٦ بعد مرور ٣٥ يوماً وبنسبة انخفاض قدرها ٦٪ و ٦.٥ و ١١٪ على التوالي لها التربة المزيجية فقد انخفضت قيم درجة التفاعل من ٧.٩٨ في معاملة المقارنة إلى ٧.٥، ٧.٤١، ٦.٨٨ المذكورة أعلاه مسجلة انخفاض قدره ٦.٠ و ٧.١ ، ١٣.٨٪ على التوالي. وقد يعود السبب في ذلك إلى أكسدة الكبريت البايولوجية والكيميائية بفعل بكتريا من جنس Thiobacillus مكونة حامض الكبريتيك ولذي

يعمل بدوره على زيادة فعالية البروتونات وخفض درجة تفاعل التربة (Lindeman وآخرون، ١٩٩١ و Tabatabi، ١٩٩٤).

أما تأثير الزمن على الأكسدة البايولوجية للكبريت فيتضح من الجدول (٢) أن درجة التفاعل للتربتين بدت منخفضة عن معاملة المقارنة بعد شهر واحد تقريباً من إضافة الكبريت مما يؤكد أن حوالي شهراً واحدا قد يكون كافياً لأكسدة الكبريت وإظهار تأثيره في درجة تفاعل التربة فقد ذكر راهي وآخرون (١٩٩٤) والبياتي وسعادة (٢٠٠٢ أ) أن قيم pH وصلت إلى أدنى مستوى لها بعد أسبوعين من تحضين التربة عند إضافة الكبريت بمقدار ١٠٠٠ ملغم.كغم$^{-1}$ في حين توصل كل من البياتي وآخرون (٢٠٠٤) إلى أن أربعة أسابيع مدة كافية لأكسدة الكبريت تحت ظروف الحضن على ٣٠° م والبياتي والخفاجي (٢٠٠٢) اللذين أشارا إلى أن درجة تفاعل التربة وصلت أدنى مستوى لها بعد ٦٥ يوماً من إضافة الكبريت. بينما أشارت الحمداني (٢٠٠٥) إلى أن أفضل مدة حضن للكبريت حقلياً كان بعد ٣٠ يوماً في تربة كلسية شمال العراق.

الجدول (٢): تأثير إضافة الكبريت في درجة تفاعل التربة.

النسجة	فترة الحضانة (يوم)	درجة التفاعل عند مستوى الكبريت المضاف			
		S_0	S_1	S_2	S_3
الطينية	١٤	٧.٨٢	٧.٧٨	٧.٧٦	٧.٦٥
	٢١	٧.٧٦	٧.٣٥	٧.٣٦	٧.٣٣
	٢٨	٧.٧٧	٧.٣٥	٧.٣١	٧.٣٠
	٣٥	٧.٦٥	٧.٣٥	٧.٣١	٦.٩٦
المزيجية	١٤	٧.٩٨	٧.٨٩	٧.٨٣	٧.٦٦
	٢١	٧.٨١	٧.٦٩	٧.٦٢	٧.٠٢
	٢٨	٧.٨٥	٧.٥٠	٧.٢٨	٦.٩٧
	٣٥	٧.٨٨	٧.٥٠	٧.٤١	٦.٨٨

الجدول (٣): تأثير إضافة الكبريت في الكبريتات المتحررة ملغم.كغم$^{-1}$.

النسجة	مستوى الكبريت غم.كغم$^{-1}$	مدة الحضانة (يوم)				
		٧	١٤	٢١	٢٨	٣٥
الطينية	صفر	١٦٥	١٧٠	١٧٣	١٧٦	١٧٧
	٥	٢١١	٢٥٨	٢٦٥	٢٧٢	٢٧٥
	١٠	٢٢٠	٢٦٠	٢٧٦	٢٩٩	٣٠٣
	٢٠	٣٠٢	٣١٠	٣١٢	٣٢٢	٣٣٠
المزيجية	صفر	١٤٦	١٥١	١٥٢	١٥٤	١٥٧
	٥	١٩٩	٢٣٠	٥٢٠	٢٦٠	٢٦٢
	١٠	٢١٦	٢٦١	٢٧٥	٢٨٣	٢٨٨
	٢٠	٢٤٤	٢٨٠	٢٩٣	٢٩٦	٢٩٨

وتشير النتائج الموضحة في الجدول (٣) إلى أن إضافة الكبريت الزراعي أدت إلى زيادة معنوية في تركيز الكبريتات الذائبة في تربتي الدراسة وقد سجلت أعلى كمية كبريتات متحررة في التربة الطينية ٣٣٠ ملغم $SO_4^{=}$. كغم$^{-1}$ بينما سجلت التربة المزيجية قيمة أقل بلغت ٢٩٨ ملغم $SO_4^{=}$. كغم$^{-1}$ وإن معاملة المستوى العالي من الكبريت S_3 أعطت أعلى التراكيز الذائبة من الكبريتات وقد تفوقت معنوياً على المعاملات S_0، S_1، S_2 بنسب زيادة قدرها ٨٦٪ و ٢٠٪ و ٨.٩٪ للتربة الطينية و ٨٩.٩٪ و ١٣.٧٪ و ٣.٥٪ للتربة المزيجية. إن هذه النتائج تتفق مع ماوجده راهي وآخرون (١٩٩٤) و العبيدي وآخرون (٢٠٠٧) الذين وجدوا أن محتوى التربة من الكبريتات الذائبة يزداد مع مستوى الكبريت مما يقودنا وبشكل واضح إلى زيادة فعالية الأكسدة البايولوجية بزيادة مستوى الكبريت المضاف إلا أن كفاءة الاستفادة تكلف أعلى مايمكن عند المستوى الأول ٥ غم.كغم$^{-1}$ وتقل بزيادة الدفعة السمادية الكبريتية مما يشير بوضوح إلى أن المستوى الأول هو الأفضل لكفاءته المرتفعة في الأكسدة البايولوجية. Dawood وآخرون (١٩٨٠) حيث سجل الـ pH أقل انخفاضاً وقدرها ١١٪ و ١٣.٨٪ للتربتين الطينية والمزيجية مما يؤكد أهمية النسجة في الأكسدة.

وصف تحرر الهيدروجين والكبريتات على أسس الحركيات الكيميائية: لقد تم وصف تحرر الهيدروجين والمعبر عنه بوحدات الـ pH والكبريتات بوحدات ملغم SO_4. كغم$^{-1}$ بهدف كشف مدى صلاحية المعادلات الرياضية المعتمدة على أسس الحركيات الكيميائية الرتبة صفر، الرتبة الأولى، الانتشار ذات القطع المكافئ الناقص ومعادلات تجريبية ايلوفج ومعادلة متعدد الرتب (القوة). وقد بدت جميع المعادلات المذكورة أعلاه صلاحية عالية في وصفها لعملية التحرر سواء للهيدروجين أو الكبريت من خلال قيم معامل التحرر R^2 العالي والمعنوي (الجدولين ٤ و ٥) مما يقودنا إلى الاستنتاج إلى إمكانية استخدام أي من هذه المعادلات في وصف عملية التحرر. وهذا يتفق مع ما توصل إليه كل من Sing (١٩٨٤) و Hodegs و Johnson (١٩٨٧) و Janzen و Bettany (١٩٨٧) و Chenge وآخرون (١٩٩٩) و Wer وآخرون (٢٠٠٠) و Satton وآخرون (٢٠٠١) ولأجل كشف أفضل المعادلات وصفاً فقد اعتمد تحليل المربعات الصغرى بأخذ أعلى معامل تحديد R^2 وأقل خطأ قياسي SE كما موضح في (الجدولين ٤ و ٥) والتي أمكن ترتيب المعادلات من ناحية أفضليتها في وصف عملية الأكسدة الإحيائية لدرجة التفاعل (ايلوفج > الانتشار > الرتبة الأولى > متعدد الرتب > الرتبة صفر) أما الكبريتات فكان الترتيب كالآتي: (الانتشار > دالة متعدد الرتب > ايلوفج > الرتبة صفر > الرتبة الأولى).

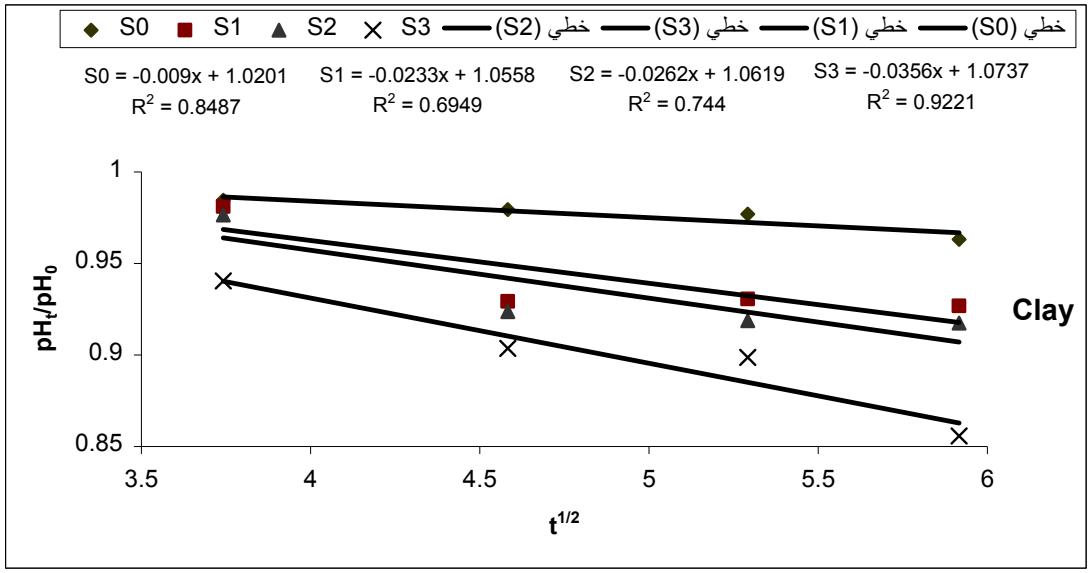
الجدول (٤): قيم معامل التحديد R^2 والخطأ القياسي SE للمعادلات الحركية المستخدمة في توصيف تأثير الزمن على درجة تفاعل التربة.

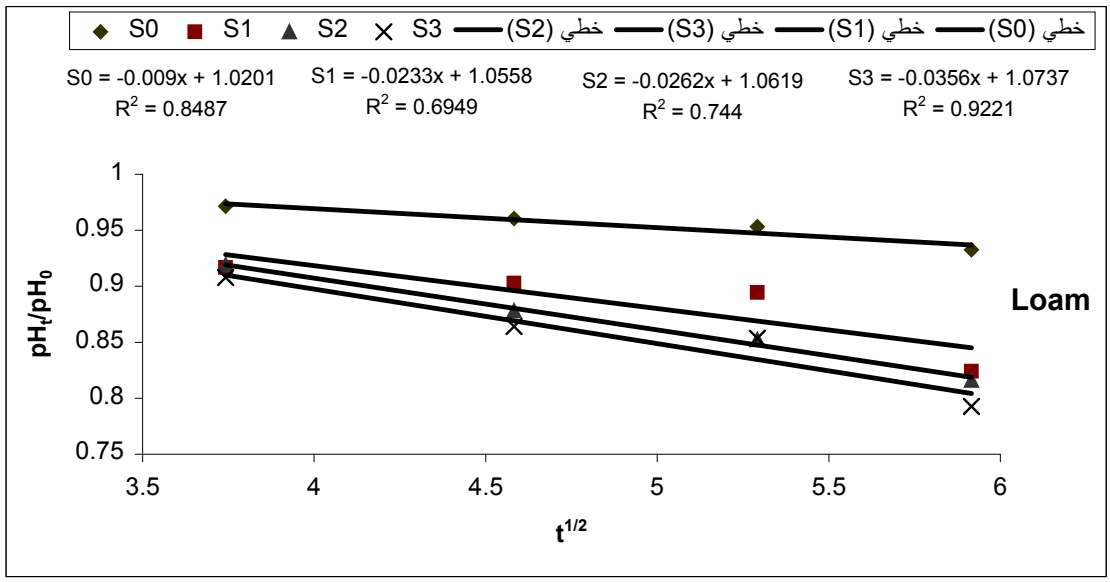
النسجة	مستوى الكبريت المضاف غم.كغم$^{-1}$	المعالات الحركية									
		معادلة متعدد الرتب		معادلة ايلوفج		معادلة الانتشار		معادلة الرتبة الأولى		معادلة الرتبة صفر	
		R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
طينية	صفر	٠.٩٩	٠.٣٧٩	٠.٩٩	٠.٠٠٢	٠.٩٨	٠.٠٠٤	٠.٩٩	٠.٠٨٠	٠.٩٤	١.٢٨٥
	٥	٠.٩٠	٩.٣٨١	٠.٨٨	٠.٠٤٢	٠.٨٢	٠.٠٤٢	٠.٨٥	٠.٢٠٨	٠.٧٣	١٥.٣٨٨
	١٠	٠.٩٩	٣.٩٨٩	٠.٩٨	٠.٠١٨	٠.٩٦	٠.٠٢١	٠.٩٧	٠.١٠٥	٠.٩٢	١٠.٨١٢
	٢٠	٠.٨٨	٤.٢٥٣	٠.٨٩	٠.٠١٣	٠.٩٤	٠.٠٠٩	٠.٨٣	٠.٥٩٧	٠.٩٧	١.٩١٣
مزيجية	صفر	٠٩٦	٠.٩١٧	٠.٩٦	٠.٠٠٦	٠.٩٨	٠.٠٠٦	٠.٨٣	٠.٥١٤	٠.٩٤	١.٠٨٠
	٥	٠.٩٨	٤.٠٦٣	٠.٩٧	٠.٠٢١	٠.٩٤	٠.٠٢٦	٠.٩٥	٠.١٣٧	٠.٨٨	١٠.٥٠٧
	١٠	٠.٩٥	٧.١٠٥	٠.٩٤	٠.٠٣٣	٠.٨٩	٠.٠٣٥	٠.٩٢	٠.١٥٣	٠.٨١	١٤.٣٠٢
	٢٠	٠.٩٢	٧.١٩٠	٠.٩١	٠.٠٢٨	٠.٨٤	٠.٠٣٢	٠.٨٦	٠.٢١٩	٠.٧٦	١٢.٦٩١
المعدل		٠.٩٥	٠.٠١٨	٠.٩٤	٠.٠٢٦	٠.٩٢	٠.٢٥٢	٠.٩٠	٤.٦٦	٠.٨٧	٨.٤٩

الجدول (٥): قيم معامل التحديد R^2 والخطأ القياسي SE للمعادلات الحركية المستخدمة في توصيف تأثير الزمن على الكبريتات المتحررة.

النسجة	مستوى الكبريت المضاف غم.كغم$^{-1}$	المعالات الحركية									
		معادلة متعدد الرتب		معادلة ايلوفج		معادلة الانتشار		معادلة الرتبة الأولى		معادلة الرتبة صفر	
		R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
طينية	صفر	٠.٨٠	٠.٠٣٩	٠.٨٠	٠.٠٠٥	٠.٨٨	٠.٠٠٤	٠.٩٤	٠.١٠٦	٠.٨٨	٠.٠٣٠
	٥	٠.٧٥	٠.١٢٧	٠.٧٥	٠.٠١٧	٠.٦٣	٠.٠١٩	٠.٦٢	٠.٥٠٠	٠.٦٣	٠.١٥٣
	١٠	٠.٧٩	٠.١٢٤	٠.٨٠	٠.٠١٦	٠.٦٨	٠.٠١٩	٠.٦٥	٠.٤٤٤	٠.٦٨	٠.١٥٥
	٢٠	٠.٩٠	٠.١٠٥	٠.٩٠	٠.٠١٥	٠.٩٣	٠.٠١١	٠.٧٢	٠.١٧٢	٠.٩٣	٠.٠٩٢
مزيجية	صفر	٠.٨٩	٠.٠٠٧	٠.٨٩	٠.٠٥٣	٠.٩٢	٠.٠٠٥	٠.٩٨	٠.٠٥٨	٠.٩٥	٠.٠٣٦
	٥	٠.٦٩	٠.٠٣٢	٠.٧٠	٠.٢٣٦	٠.٧٥	٠.٠٢٥	٠.٨٠	٠.١٦٧	٠.٨٠	٠.١٩٣
	١٠	٠.٩٨	٠.٠٠٨	٠.٩٨	٠.٠٥٣	٠.٩٩	٠.٠٠٤	٠.٩٧	٠.٢١٠	٠.٩٩	٠.٠٣٨
	٢٠	٠.٨٩	٠.٠٢٣	٠.٩٠	٠.١٥٩	٠.٩٢	٠.٠١٦	٠.٦١	٠.١٤٥	٠.٩٣	٠.١٢٧
المعدل		٠.٨٣	٠.٠١٣	٠.٨٤	٠.٠٥٨	٠.٨٤	٠.٠٦٧	٠.٨١	٠.١٠٢	٠.٨٥	٠.٢٢٥

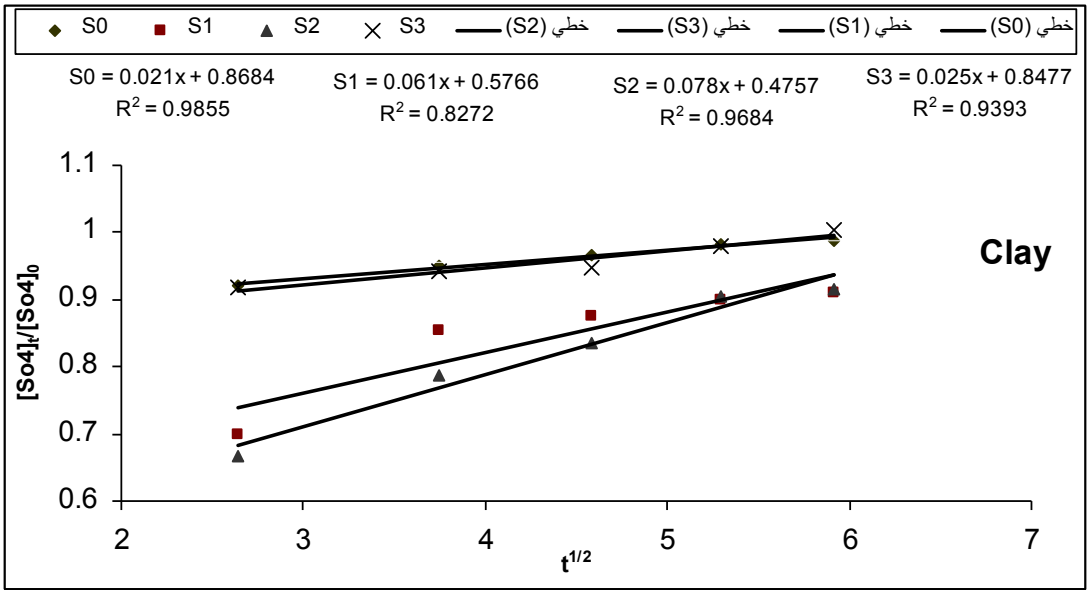
ونعرض في الشكلين (١ و ٢) العلاقات الخطية لتحرر الهيدروجين والكبريتات حسب معادلة الانتشار والتي ثبت نجاحها في وصف عملية التحرر مما يؤكد بأن نواتج عملية الأكسدة الإحيائية للكبريت تعتمد في تواجدها في طور التربة السائل على قانوني فكس الأول والثاني Fick's law مما يعطها قوة انحدار في التركيز يؤهلها إلى التحرك نحو المستودع الرائتجي. كما أن إعطاء معادلة متعدد الرتب multi order وصف جيد ومقبول مما يعطي دلائل واضحة على وجود عوامل أخرى غير تركيز المادة المتفاعلة يؤدي إلى تغير مسار التفاعل الأمر الذي يحفزنا نحو مزيد من الدراسات لكشف ماهية وطبيعة هذه العوامل (Sparks، ١٩٩٢).

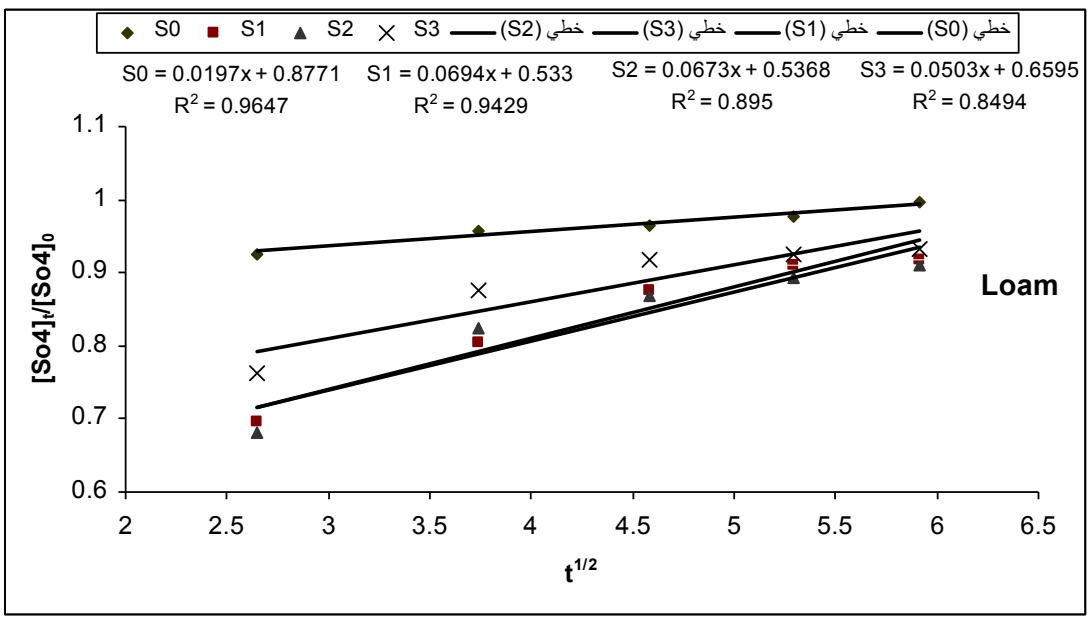




الشكل (١): العلاقة بين مؤشر $\frac{pH_t}{pH_0}$ لزمن التفاعل حسب معادلة الانتشار ذات القطع المكافئ الناقص.

معامل سرعة التحرر: نعرض في الجدول (٦) قيم معامل سرعة تحرر الكبريتات والهيدروجين المحسوبة بوساطة معادلة الانتشار ذات القطع المكافئ الناقص وذلك لأفضليتها في عملية الوصف الرياضي إذ بلغ معامل سرعة الانتشار لأيون الهيدروجين من ٢١ إلى ٧٨ يوم$^{-1/2}$ في التربة الطينية ومن ١٩ إلى ٦٩ يوم$^{-1/2}$ في التربة المزيجية.





الشكل (٢): العلاقة بين مؤشر $\frac{[SO_4]_t}{[SO_4]_0}$ المتحرر كدالة للجذر التربيعي لزمن التفاعل حسب معادلة الانتشار ذات القطع المكافئ الناقص.

أما معامل سرعة انتشار جذر الكبريتات فقد تراوح من ١٩ إلى ٣٦ يوم$^{-1/2}$ في التربة الطينية وإن هذه القيمة ازدادت في التربة المزيجية من ١٩ إلى ٤٧ يوم$^{-1/2}$ مما يعكس بوضوح أهمية نسجة التربة في زيادة الكمية المتحررة بسبب ظروف التهوية الجيدة بالتربة المزيجية مقارنة بالتربة ثقيلة القوام (الطينية).

الجدول (٦): تأثير الكبريت المضاف على معامل سرعة الانتشار للكبريتات المتأكسدة ودرجة تفاعل التربة.

مستوى الكبريت المضاف	معامل سرعة الانتشار $t^2/1 \times 10^{-3}$			
	درجة تفاعل التربة		الكبريتات	
	الطينية	المزيجية	الطينية	المزيجية
صفر	٩	١٩	٢١	١٩

S_1	٢٣	٣٨	٦١	٦٩
S_2	٢٦	٤٦	٧٨	٦٧
S_3	٣٦	٤٧	٥٠	٢٥

BIOLOGICAL OXIDATION OF SULFUR IN SOME CALCARIOUS SOILS IN NORTHERN OF IRAQ

M. A. Al-Obaidi R. A. Al-Hamadani Rand A. Al-Tae'e
Soil & Water Dept., College of Agric. & Forestry, Mosul Univ., Iraq.

ABSTRACT

A study was conducted to evaluate sulfate release kinetics in two different texture of calcareous soil (clay and loamy sand) amended with different levels of agricultural sulfur and to select the best mathematical models which describes the mechanism of biological oxidations of sulfur under different time of incubation. Agricultural sulfur was mixed with soils at rates (0, 5, 10, 20) $gm.S^{-1}.\ kg^{-1}$ soil. Water was added to raise the soil moisture content to field capacity, the soil samples were incubated at 298° K. Sulfate release was monorated by using anion capsule resin (OH-resin) inserted in soil for 1, 7, 14, 21, 35 day. Five kinetics models (zero order, first order, parabolic diffusion, Elovich and power function). Were applied to describe sulfate and hydrogen release rate coefficient, in order to select the best model the results showed a significant increase in the accumulated sulfate release with sulfur treatments with increasing. The results showed a significant increase in accumulated H and $SO_4^=$ release with sulfur treatment with increasing incubation period. The result showed also that parabolic diffusion equation was the best one to describe the rate coefficient of H^+ and $SO_4^=$ that range from 21 to 78 in clay soil and 19 – 69 $day^{-1\backslash 2}$ in loamy soil for hydrogen release while the rate coefficients of $SO_4^=$ release were ranged from 9 to 36 and 19 to 47 $day^{-1\backslash 2}$ for clay and loamy soils respectively.

المصادر

البياتي، علي حسين ، عبد الكريم حمد حسان و محمد علي جمال العبيدي (٢٠٠٤). دراسة حركيات تحرر الكبريتات من الكبريت الزراعي المضاف للتربة عند مستويات رص مختلفة. مجلة الزراعة العراقية، ٩(٢): ٦٥-٧٤.

البياتي، علي حسين إبراهيم وسعادة كاظم الخفاجي (٢٠٠٢). الفترة الزمنية اللازمة لأكسدة الكبريت الزراعي عند مستويات رص مختلفة. مجلة العلوم الزراعية العراقية، ٣٣(٢): ١٩-٢٦.

الحمداني، رائدة إسماعيل عبد الله (٢٠٠٥). تأثير الكبريت في تطاير الأمونيا من سمادي اليوريا ومخلفات الأغنام في تربة كلسية. أطروحة دكتوراه، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل.

العبيدي، محمد علي جمال ، مازن فيصل سعيد و لزكين احمد ميروين موحداني (٢٠٠٦). حركيات أكسدة الكبريت الزراعي في تربة كلسية من شمال العراق. مجلة زراعة الرافدين المجلد (٣٤) العدد (٤): ٢٥-٢٩.

راهي، حمد الله سليمان ، محمد علي جمال العبيدي و إسماعيل إبراهيم خضير (١٩٩٤). تأثير مستوى الكبريت الزراعي ورطوبة التربة على تحولات الفسفور تحت ظروف التربة الكلسية. مجلة العلوم الزراعية، ١٥(٢): ٦٦-٧٦.

Blair, G. J. (1987). Sulfur supply to crops and pastures from elements proc. Int. Symp. On Elemental sulfur Agric. V: pp–483.

Boswell, C. C. and D. K. Friesen (1993). Elemental sulfur fertilizers and their use on crops and pastures. Fer. Res. 35: 127–149.

Chenge, Y.C., R.Y. Peny, Jcc. Su and Dy- Lo (1999). Mechanisum and Kinetics of elemental suffer oxidation by Thiobacillus Thiooxidanus in bath for mentor-Environ. Technol. 20(9): 933-942.

Dawood, F.A. (1980). Sulfur waste material for calcareous soils acidulation. Ph.D. Dissertation, University of Arizona, Tucson, Az. USA.

Doberman, A. P., Govarts and H. U. Neue (1997). Scale dependent correlation among properties in two tropical Iowland rice fields. Soil Sci. Am. J. 61:1202–1213.

Ellert, R. H. and J. R. Bettany (1992). Temperature dependence of met nitrogen and sulfur mineralization. Soil Sci. Soc. Am. J. 56: 1133–1141.

Garcia, R. (2004). Sulfur mineralization. Natural resources conservation service. Soil conservation and water quality specialist. E-mail: rgarcia@nrcs.usda. gov.

Haibara, K., Y. Aiba and Y. Kawashima (1990). Use of exchange resin to study the elements in forest soil. Jecol. 40: 19–25.

Hilal, M. and R. Al–Badrawy (1980). Use of elemental sulfur in Iraqi Agriculture. 1- sulfur oxidation to sulfate in relation to green manure and phosphate fertilization. Agri. Res. Cent. Tech. Bul. No. 35.

Hodegs, S. C. and G. C. Johnson (1987). Kinetics of sulfate adsorption and desorption by cacil soil using missible displacement. Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 323–331.

Janzen, H.H., J.R. Bettany (1987). The effect of temperature and water potential on sulfur oxidation in soil. Soil. Sci. 144: 81-89.

Lee, A., J. H. Watkinson, G. J. Orbell, Bagyaraj and D. R. Lauren (1987). Factors Influencing dissolution of phosphate rock and oxidation of elemental sulfur in some New Zealand soils. New Zealand J. Agric. Res. 30: 377–385.

Lindeman, W.C., J.J. Aburto, W.M. haffner and A.A. Bono (1991). effect of sulfur source on sulfur oxidation. Soil. Sci. Soc. Am. J. 55: 85-90.

Prassad, R. and J. F. Pouler (2000). Soil fertility management for sustainable. Agriculture. New York. USA.

Riberro, R. and J. E.S. , L. E. Dias, V. H. Alvornz, J. W. V. Mello and W. L. Deniels (2001). Dynamic of sulfur fraction in Brazilian in soils sumbnitted to consecutive harvest of sorghum. Soil Sci. Soc. Am. J. 65: 787–794.

Rowell, D. L. (1996). Soil science methods and applications. Langman Group (UK) limited.

Satton, N. A., R.J. Norman and J.T. Gilmour (2001). oxidation rate of commercial elemental sulfur products applied to an alkaline silt loamfrem Arkansas. Soil Sci. Soc. Am. J. 65(1): 239-243.

Sherif, F. K. and M. R. Hedia (2001). Evaluation of resin capsules for monitoring availability and movement of nutrients in Egyptian soil. Alex. J. Agric. Res. 46(3): 119–128.

Sing, B. R. (1984). Sulfate sorption by acid forest soils. 4. Kinetics and effect of temperature and moisture. Soil Sci. 136: 440–447.

Soil Survey Staff (1999). Soil Taxonomy. Basic system of soil classification for making and interpreting soil survey. Agr. Hand book. No 436: USA. Printing office Washington. D. C.

Sparks, D. (1992). Kinetic of soil chemical processes. Acad. Press. Inc. NewYork. Pp, 2–31.

Tabatabai. M.A. (1994). Sulfur oxidation and reduction in soil method of soil analysis part2 Microbiological and biochemical properties Book series No_5 Soil Sci. Soci. Amer., Madison, WS. USA.

Watkinson, J.H. (1989). Measurement of the oxidation rate of elemental sulfur in Soil. Austr. J. Soil. Res. 27: 365-375.

Wer, G.; J. Schonauj; T. Yamark, to, and M. Inooue. Zool (2001). Amodel of oxidation of an elemental sulfur fertilizer I soil. 166: 607-613.

Yang, J. E., E. O. Skogley, B. E. Schaff and A. H. Freguson. (1991). Phytoavalibility soil test development and vertification of theory. Soil Sci. Soc. Am. J. 55: 1358–1365.