

الحموض الهيومية المستخلصة من مواد متنوعة ودراسة معقداتها مع المونتموريللونيت Montmorillonite

أكرم البلخي⁽¹⁾ و فلاح أبو نقطة⁽²⁾ و محمد سعيد الشاطر⁽²⁾

الملخص

درست مجموعة من الخصائص الكيميائية والطيفية والحرارية لحموض هيومية HA مستخلصة من مواد عضوية مختلفة: زبل المزرعة Fm والبيوغاز Bio والكومبوست Com ونوعين من الفرشة الغابية، لأشجار صنوبرية (PI)، ومتساقطة الأوراق (DI). وكذلك دراسة معقداتها الهيومية مع فلز المونتموريللونيت المشبع بالكالسيوم Ca-Montmorillonite باستخدام طرائق التحليل الوزني الحراري Differential Thermal Analysis Thermo (DTA) Analysis والتحليل الحراري التفاضلي (TGA).

أفضت الدراسة إلى النتائج الآتية:

- ظهور فروق معنوية في نسبة C و H و N إذ كانت أعلى في الحموض الهيومية المستخلصة من: Bio و Fm يليهما PI، ثم DI وأخيراً Com.
- أظهرت النتائج قيماً متقاربة لـ E_d/E_c في سائر الحموض الهيومية وبلغت (5.00 و 5.54 و 5.25 و 5.81 و 5.44) في كل من Bio و Fm و Com و PI و DI، على التوالي.
- كما أظهرت نتائج التحاليل الحرارية الوزنية والتفاضلية زيادة في درجة ثباتية سائر الحموض الهيومية المرتبطة مع المونتموريللونيت، مقارنة بالحموض الهيومية وحدها، وكان هذا التأثير واضحاً في الحموض الهيومية المستخلصة من Com المرتبطة مع المونتموريللونيت مقارنة بالحموض الهيومية للمواد الأخرى المرتبطة مع المونتموريللونيت.

الكلمات المفتاحية: الحموض الهيومية، البيوغاز، الكومبوست، المونتموريللونيت.

(1) طالب دكتوراه (2) أستاذ، قسم علوم التربة، كلية الزراعة، جامعة دمشق، دمشق، سورية

Characterization of the humic acids extracted from different materials and study their complexes with montmorillonite

A. AL balkhi⁽¹⁾, F. Abunukta⁽²⁾, M. S. AL shater⁽²⁾,

ABSTRACT

Some chemical, spectral and thermal characteristics of some humic acids (HA) extracted from: Farm manure (Fm), biogas(Bio), compost (Com), forest litters of pine (Pl) and of descendant forest (Dl), and their complexes with Ca-montmorillonite were studied by TGA and DTA analysis.

This study showed:

A significant difference in C,H,N contents of humic acids extracted from farm manure and Biogas, which were higher than in other. There were no significant differences in E_4/E_6 of all humic acids, which were (5.25, 5.54, 5.00, 5.81, 44) for Farm manure, Biogas, Compost, forest litters of pine, and descendant forest, respectively.

TGA and DTA results showed an increase in the stability degree of all humic acids with montmorillonite. This effect is more marked in humic acids of Com with Ca-montmorillonite compared with humic acids of others.

Key Words: Humic acids, Biogas, Compost, Montmorillonite.

⁽¹⁾ Ph. D. Student ⁽²⁾ Prof. Dept. of Soil Sciences. Faculty of Agriculture, Damascus University, Syria.

المقدمة

أضحى من الثابت علمياً أن للمادة العضوية عموماً والدبال خاصة، دوراً حاسماً في تحسين مجمل الخصائص الفيزيائية والكيميائية والخصوبية للتربة، كما يرفعان من طاقتها الإنتاجية، فضلاً عن صيانة هذه الإنتاجية واستدامتها عبر الاستعمال المديد (فارس، 1999؛ الشاطر والقصيبي، 2000؛ أبو نقطة، 2004). ونظراً لانخفاض محتوى تربة المناطق الجافة وشبه الجافة والتربة السورية خاصة، من هذه المواد العضوية لأسباب عديدة ترجع للأحوال المناخية الجافة السائدة وضعف الغطاء النباتي وارتفاع معدل تفكك تلك المواد وتمعدنها في أراضي المنطقة وللاستعمال غير المرشد، لذلك فإن توجيه البحوث نحو أولية رفع محتوى الأراضي السورية من تلك المواد يعدُّ أمراً بالغ الأهمية.

وقد اهتم الباحثون بتوصيف المادة العضوية من خلال تحديد تركيبها الكيميائي الدقيق وذلك عن طريق إذابتها بالحموض أو القلويات أو بالمذيبات العضوية، ودراسة مكوناتها، وتفاعلاتها مع معادن الغضار، وتحديد هويتها باستخدام طرائق التحليل الطيفي والحراري المختلفة. (Abounukta، 1969، Khan و Schnitzer 1972، Butler *et al*، 2001؛ Mondini *et al*، 2003).

وفي دراسات سابقة، أشار كل من Giuquiani (1988)، Brecht (1989)، والشاطر والقصيبي، (1997)، إلى المحتوى المرتفع للأسمدة العضوية ومخلفات البيوغاز من العناصر الخصوبية الرئيسة N و P و K وكذلك من الكربون العضوي ودورها في تخصيب التربة.

وذكر Khan و Schnitzer (1972)، أن الحموضة الكلية Total acidity في الحموض الهيومية المستخلصة من تربة بودزولية تراوح من 5 إلى 6 مليمكافئ/غرام مادة جافة، وأن محتوى الحموض الفولفية من المجموعات الوظيفية يبلغ ضعفين إلى ثلاثة أضعاف محتواها في الحموض الهيومية إلا أنهما متقاربان في محتواهما من مجموعة الهيدروكسيل الفينولية.

وحظيت دراسة التحليل الضوئي الطيفي Spectrophotometry للمركبات الدبالية باهتمام العديد من الباحثين، فقد ذكر Flaig *et al* (1975)، أن كثافة الامتصاص الضوئي تعدُّ إحدى أهم الخصائص الفيزيائية التي تميز المواد الدبالية عن بعضها، وتعدُّ تابعاً لوزنها الجزيئي الذي يعكس درجة تدبّلها، وتعدُّ النسبة E_4/E_6 مؤشراً تشخيصياً مهماً لامتصاص الضوء في المجال المرئي. حيث تبلغ قيمتها من 7 إلى 8 في الحموض الهيومية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً مقارنة بالحموض نفسها ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة التي تراوحت فيها هذه النسبة من 3.42 إلى 4.45.

حظيت دراسة المعقدات العضوية الغضارية ياهتمام واسع في الآونة الأخيرة، إذ تؤدي الكاتيونات المختلفة دور جسور تربط الحموض الهيومية بمعادن الغضار وخاصة ذات السطوح النوعية العالية كالمونتموريلونيت والفيرميكوليت والتي تمكنها من ادمصاص وتثبيت المواد العضوية وكذلك الكاتيونات، كما تستخدم هذه المعقدات في تنقية مياه الصرف الصحي والصناعي وفي مجال استصلاح التربة، فضلاً عن أهمية هذه المعقدات في رفع درجة ثبات المواد الدبالية ومقاومتها للتفكك الحيوي، إضافة إلى تحسين الخصائص الفيزيائية للتربة وبنيتها. (Tan، 1998؛ Bakhti et al، 2001؛ Rennert et al، 2003).

ولعل دراسة المعقدات العضوية الغضارية باستخدام الطرائق الحرارية تُعدُّ من أهم الطرائق الفيزيائية المستخدمة في دراسة آلية تفاعلات المواد الدبالية مع معادن الغضار إذ تميز هذه التقانة الأنواع المختلفة لحالات ادمصاص المواد الدبالية على سطوح معادن الغضار بوجود كاتيونات مختلفة من خلال الذرى Peaks التي تعكس حدوث تفاعل ماص للحرارة أو ناشر لها مميّزاً لنوع الغضار أو الارتباط الحاصل بين المواد الدبالية ومعادن الغضار عند درجات حرارة محددة (Kumada، 1987).

الهدف من البحث

يهدف هذا البحث إلى توصيف بعض المخلفات العضوية الطبيعية والحموض الهيومية المستخلصة منها، إضافة إلى دراسة تفاعلات حموضها الهيومية مع المونتموريلونيت باستخدام طريقة التحليل الوزني الحراري (TGA) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA).

مواد البحث وطرائقه

أولاً: مواد البحث:

- أ – المواد العضوية: استعملت لغرض هذا البحث المواد العضوية الآتية:
 - 1 – المواد العضوية المجففة:
 - زبل المزرعة Farm manure: زبل أبقار، أنتج في حفرة فنية وخمر مدة 90 يوماً ويرمز له بـ Fm
 - سماد البيوغاز Biogas manure، حضر في مخمر خاص (النموذج الهندي) ويعود لمخلفات أبقار مخمرة لاهوائياً 25 يوماً ويرمز له بـ Bio.
 - سماد الكومبوست Compost (سماد قمامة مدينة دمشق) ويرمز له بـ Com.
 - مخلفات عضوية غابية، جرى تحضيرها واستخلاصها من الجزء المتدبّل Humified للفريشة الغابية Litter لأشجار صنوبرية (PI)، ولفريشة متساقطة الأوراق (DI).

2 - حموض هيومية (Humic acids) (HA): مستخلصة من المواد العضوية المجففة السابقة باستخدام محلول من NaOH ذي 0.1 N، ثم حمضت بـ HCl حتى $PH=2$ ، ومنقاة من الشوارد وخاصة الصوديوم الكلور باستخدام أغشية نصف نفوذة. (Sparks، 1999).

ب - المونتموريللونيت Montmorillonite: جرى فصل هذا المعدن من تربة طينية من موقع محجة في محافظة درعا، وقدرت السعة التبادلية له بطريقة أسيتات الصوديوم وبلغت 70 مليمكافئ/ 100 غرام.

ج - المعقد العضوي الغضاري: HA-Ca-Montmorillonite: جرى تحضير هذا المعقد عن طريق إشباع المونتموريللونيت بالكالسيوم Ca أولاً، ثم أُذيبَ 1 غرام من HA في لتر من محلول $CaCl_2$ 0.5 M ومزج مع 10 غ من المونتموريللونيت المشبع بالكالسيوم، وجرى التحريك مدة 24 ساعة ثم جرى التنقيط وأخذ الراسب وغسل بالماء المقطر وجفف بالمبخر الدوراني Rotary Evaporator. (Li et al، 2003).

ثانياً: طرائق الدراسة:

بعد إنتاج المواد العضوية الرئيسية واستخلاص الحموض الهيومية (HA) جرى تحديد الخصائص الكيميائية والطيفية والحرارية لها.

1 - التركيب العنصري: الكربون والأزوت والهيدروجين:

حدد محتوى مواد البحث من العناصر السابقة باستخدام جهاز التحليل العنصري Erba micro analyser ANA 1500. أما الأكسجين فحسب بالتفاضل من 100%. جرى تقدير الفوسفور والبوتاسيوم والكلين بالترميز ثم الإذابة بـ H_2SO_4 0.2 N (Saunders and Williams، 1955). أما الحموضة الكلية (TA) ومجموعة الكربوكسيل COOH فقدرتا بطريقتي مءات الباريوم $Ba(OH)_2$ 0.2 N وأسيتات الكالسيوم $Ca(CH_3COO)_2$ 0.2 N على التوالي (Schnitzer and Khan، 1972). وحسبت مجموعة هيدروكسيل الفينول OH تفاضلياً، أما مجموعة الكربونيل فحددت بطريقة فرايتز ورفاقه (Fritz et al، 1959). وحُدِّد المحتوى من الرماد بالترميز على درجة حرارة $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ لأربع ساعات (Fares، 1976).

ويبين الجدول (1) الخصائص الكيميائية والخصوبية للمواد العضوية المجففة.

2 - التعنيم Extinction أو نوصان الضوء E_4/E_6 :

جرى تعيين الكثافة البصرية E_4/E_6 للحموض الهيومية HA عن طريق قياس الامتصاص Absorbtion عند الطولين الموجيين 400 و 600 nm .

3 - الخصائص الحرارية: درست الخصائص الحرارية (التحليل الوزني الحراري Differential Thermo Gravimetric Analysis (TGA) والتحليل الحراري التفاضلي Thermal Analysis (DTA) للمواد العضوية المجففة وحموضها الهيومية HA ولمعداتها مع المونتموريللونيت باستخدام جهاز التحليل الوزني الحراري والتفاضلي TG-DTA1600، والتسخين حتى درجة حرارة 600 C بالنسبة للمواد العضوية وحموضها الهيومية HA وحتى حرارة 1000 C بالنسبة للمعدنات العضوية الغضارية.

الجدول (1) الخصائص الكيميائية والخصوبية للمواد العضوية المجففة

C/N	الرماد Ash %	البوتاسيوم الكلي % K	الفوسفور الكلي % P	الآزوت الكلي % N	الكربون العضوي % C	السعة التبادلية cmolc/kg	EC مستخلص dS/m 10:1	PH معلق 10:1	المواد العضوية
13.27	33.21	1.28	0.70	2.51	33.31	54.21	4.25	8.0	Fm
12.77	31.54	1.39	0.69	2.67	34.10	60.42	4.00	8.0	Bio
17.83	54.90	0.60	0.25	1.20	21.40	35.11	4.50	8.1	Com
15.92	51.40	0.55	0.38	1.57	25.01	40.12	0.20	6.0	Pl
13.64	60.12	0.73	0.45	1.66	22.65	37.15	0.30	6.5	DI

على الرغم من تباين طريقتي تخمير كل من زبل المزرعة وسماد البيوغاز، فقد تميزا برقم حموضة واحد (8.0) وبتقارب ناقلتيهما الكهربائيتين EC = 4 ديسيسيمينس/م وكذلك بتقارب محتواهما من الكربون العضوي والعناصر الخصوبية الأخرى N و P و K والرماد. أما بالنسبة للمواد العضوية الأخرى، فقد تميز الكومبوست برقم حموضة عال نسبياً (8.1) مقارنة بـ (6.0 و 6.5) لفرشة الصنوبريات ثم لمتساقطة الأوراق. ولدى تقويم نسبة C/N في المواد العضوية، تميز زبل المزرعة والبيوغاز وامتساقطة الأوراق بنسبة C/N منخفضة إلى حد ما مقارنة بغيرها وبلغت في كل من Bio و Fm و com و Pl و DI (13.27 و 12.77 و 17.83 و 15.92 و 13.64) على التوالي.

النتائج والمناقشة

أولاً: التركيب العنصري والمجموعات الوظيفية للحموض الهيومية Humic Acids:

يظهر الجدول (2) محتوى الحموض الهيومية من C و H و N و O إضافة إلى الحموضة الكلية والمجموعات الوظيفية، ويظهر التحليل الإحصائي (LSD) عدم وجود فروق معنوية في التركيب العنصري والمجموعات الوظيفية بين الحموض الهيومية لكل من Fm والـ Bio وربما يعود ذلك لكونهما من أصل واحد. إلا أن الفروق كانت معنوية بين حموض Fm والـ Bio مقارنة بالـ HA للمواد الثلاث الأخرى، وبلغ محتوى الكربون في HA كل من Bio و Fm و Com و Pl و DI (52.87 و 53.75

و47.52 و50.44 و48.33) على التوالي. إلا أن الفروق لم تكن معنوية بين Com وPl وDI، وبلغت أعلى نسبة للكربون في Com (47.52). وكذلك الأمر ذاته بالنسبة لمحتوى الـHA كافة من العناصر الأخرى H وN (الجدول 2). أما بالنسبة لمحتوى الـHA لسائر المواد من الحموضة الكلية والمجموعات الوظيفية الأوكسجينية ومن خلال اختبار LSD، تظهر نتائج الجدول (2) عدم وجود فروق معنوية بين Bio وFm وCom، إلا أن الفروق كانت معنوية بين كل من Bio وFm مقارنة بكل من Com وPl وDI، وبلغت الحموضة الكلية في كل من Bio وFm وCom وPl وDI 4.35 و4.63 و3.24 و3.80 و3.62 مليمكافئ/غرام) على التوالي. وبلغ محتوى الـHA من Bio وFm من مجموعات الـCOOH وOH وC=O (1.49، 1.60 و2.96، 3.03 و2.44، 2.65 مليمكافئ/غرام) على التوالي. وكانت هذه القيم مرتفعة إلى حد ما مقارنة بالقيم العائدة للحموض الهيومية للمواد الثلاث الأخرى Com وPl وDI، (الجدول 2). ويمكن أن يعزى ذلك إلى التخمين الجيد لكل من الـBio وFm مما انعكس على ارتفاع محتوى حموضهما الهيومية من الحموضة الكلية والمجموعات الوظيفية.

الجدول (2) التركيب العنصري والمجموعات الوظيفية للحموض الهيومية.

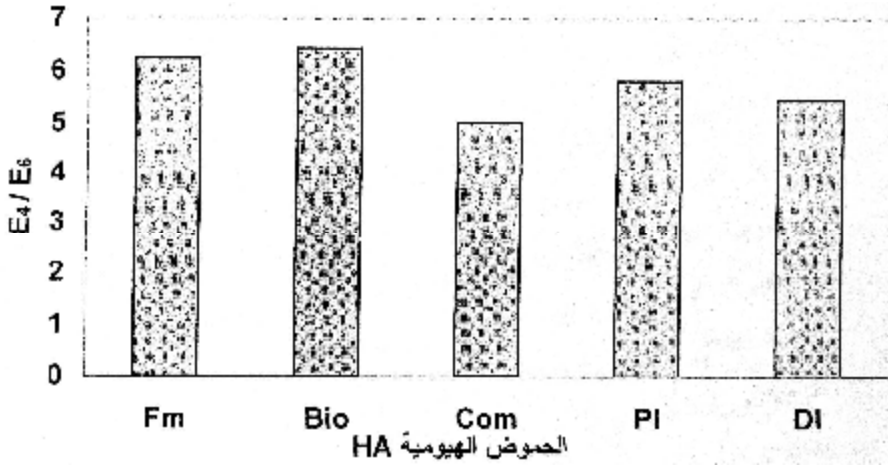
المواد Ash %	مجموعة الكربونيل C=O	مجموعة هيدروكسيل الفينول OH	مجموعة الكربوكسيل COOH	الحموض الكلية TA	O %	N %	H %	C %	الحموض الهيومية Humic Acids
	عيني مكافئ/غرام (meq/g)								
3.63	2.44	2.96	1.49	4.45	37.26	4.34	5.53	52.87	Fm
3.45	2.65	3.03	1.60	4.63	35.82	4.51	5.92	53.75	Bio
6.53	1.74	2.17	1.17	3.34	45.16	3.12	4.20	47.92	Com
4.50	2.00	2.55	1.25	3.80	41.34	3.55	4.77	50.00	Pl
4.31	1.85	2.45	1.17	3.62	43.71	3.80	4.46	48.33	DI
2.71	0.28	0.40	0.20	0.61	7.94	0.73	0.60	2.51	LSD %5

ثانياً: النسبة E₄/E₆:

لطرائق التحليل الطيفي المختلفة للحموض الهيومية أثر كبير في بيان نوع الروابط والجسور والمجموعات الوظيفية والتغيرات التي تطرأ عليها نتيجة تباين طرائق الاستخلاص والفصل والتنقية واختلاف مصدر المادة (فارس، 1992).

تعدُّ النسبة E₄/E₆ مؤشراً لطبيعة امتصاص الضوء في المجال المرئي، إضافة إلى كونها ميزة تصنيفية مهمة تساعد في تمييز الحموض الهيومية عن الفولفية وذلك للطبيعة

اللونية القاتمة للمواد الدبالية التي تستدعي توصيفها من خلال هذه النسبة التي تتعلق بمحتوى الحموض الهيومية من الكربون وكذلك بوزنها الجزيئي. (1996 Chen *et al*). يوضح الشكل (1) قيم النسبة E_4/E_6 للمواد المختلفة، ويلاحظ من خلاله تشابه في هذه النسبة لحموض هيومية تابعة لزبل المزرعة Fm والبيوغاز Bio حيث بلغت 6.25 و6.44 في كل منهما على التوالي، في حين بلغت 5.81 و5.44 في الحموض الهيومية العائدة لكل من PI وDI على التوالي. إلا أن أخفض نسبة E_4/E_6 كانت 5.0 في Com، ويمكن أن يعزى ذلك إلى المحتوى المنخفض للكومبوست من الكربون. وتتفق هذه النتائج إلى حد ما مع ما أورده كل من Tan، 1996، Chen *et al*، 1998.

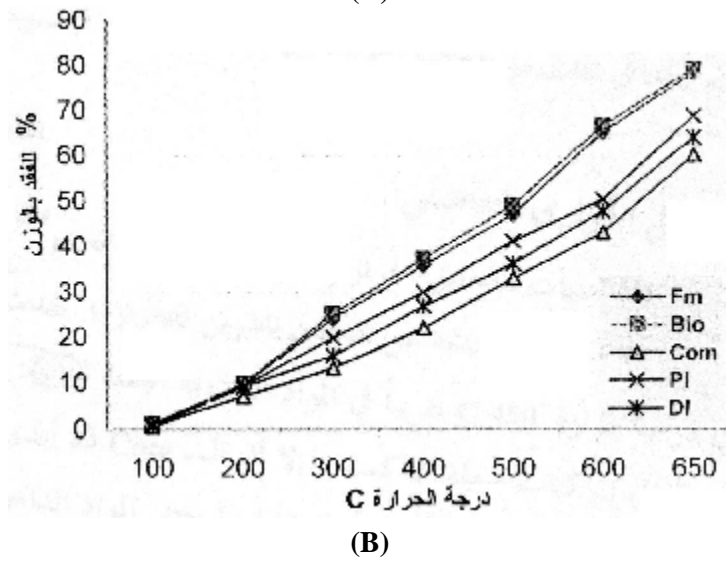
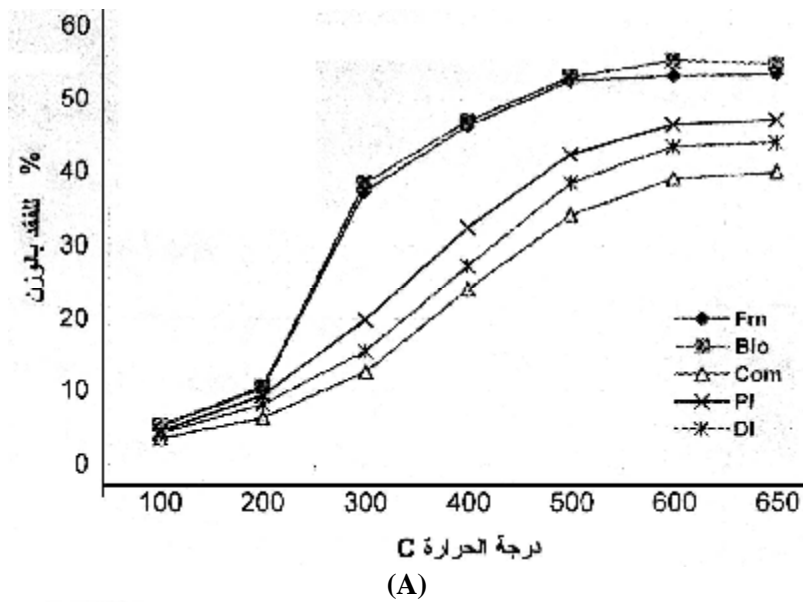


الشكل (1) النسبة E_4/E_6 للحموض الهيومية

ثالثاً: الخصائص الحرارية:

أ - التحليل الوزني الحراري للمواد العضوية وحموضها الهيومية:

يبين الشكل (2) منحنيات التحليل الحراري الوزني للمواد العضوية المجففة (A)، ولحموضها الهيومية (B). ويلاحظ فيه وفي مدى من درجات حرارة حتى 200 C تقارب في النسبة المئوية للفقد في الوزن بحدود 10% في كل من المواد العضوية المجففة والحموض الهيومية، وكانت أدنى نسبة فقد في الـ Com 5% و7% على التوالي. وتكمن آلية التفكك في هذه المرحلة من درجات الحرارة في نزع جزيئات الماء وتفاعلات نزع الكربوكسيل (Tan، 1998). وكذلك بداية تفكك مجموعة هيدروكسيل الفينول (OH).



الشكل (2) منحنيات التحليل الوزني الحراري TGA للمواد العضوية المجففة (A)، ولحموضها الهيموية (B).

وفي مدى من درجات الحرارة تراوح من 200 إلى 300 C ارتفعت نسبة الفقد في المواد العضوية المجففة لتبلغ 37.33 و 38.21 % في كل من Fm و Bio على التوالي، ولتراوح من 15 إلى 19 % في كل من Pl و Dl على التوالي، لتبقى بحدود 12 % في الـ Com. أما بالنسبة للحموض الهيومية HA فقد ارتفعت النسبة لتصل إلى 25 % تقريباً في كل من Fm و bio وأقل من ذلك 13 و 19 و 15% لكل من Com و Pl و Dl على التوالي. ويمكن أن تعزى زيادة نسبة الفقد في المواد العضوية إلى تفكك بعض المواد العضوية وخاصة الحموض الفينولية والسكريات البسيطة والمتعددة والسييلوز وبعض الهيميسيلوز، (Nauke، 1968).

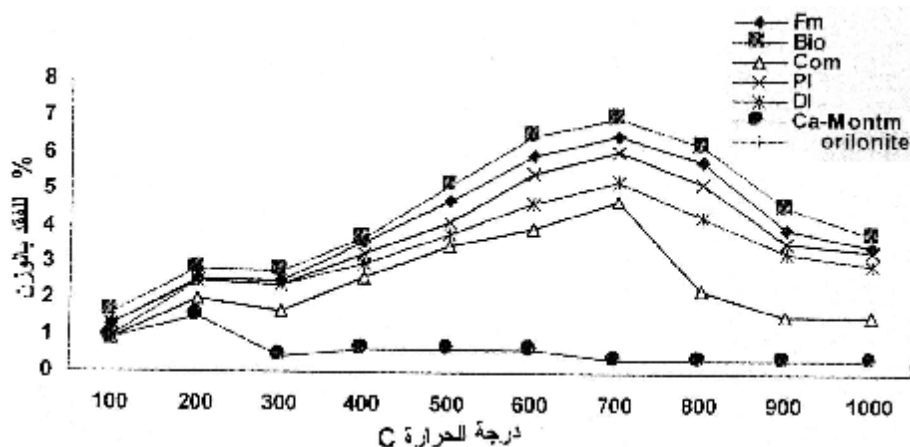
وفي مدى من درجات الحرارة يقع بين 300 و 400 C، يزداد تفكك المواد العضوية لتصل نسبة الفقد 46-47 % بالنسبة لكل من Fm و Bio، إلا أنها تبقى دون 30 % بالنسبة لـ Com و Pl و Dl، ويمكن أن تعزى زيادة نسبة الفقد في كل من Fm و Bio إلى ارتفاع محتواهما من الكربون وانخفاض نسبة الرماد فيهما. أما بالنسبة للحموض الهيومية فقد بلغت نسبة الفقد عند هذا المدى من درجة الحرارة 37 و 36 % في كل من Fm و Bio وأقل من ذلك 22 و 29 و 26% في كل من Com و Pl و Dl على التوالي. وفي هذه المرحلة يشير Paulik و Weltner، 1958 إلى حدوث تفاعلات تفكك للجنين (الخشبيين) والحموض الهيومية وتحرر مجموعتي الكربوكسيل والهيدروكسيل الفينولي بشكل كامل عند درجة 400 C.

أما في مدى من درجات الحرارة بين 400 و 500C، فإن فقد الوزن يعود إلى تفكك المركبات العطرية المتكثفة ذات المحتوى المنخفض من الأكسجين والعالي من الكربون والهيدروجين (Wendlandt، 1974)، لتصل نسبة الفقد 50 % تقريباً في كل من Fm و Bio و 34 و 43 و 38 % في كل من Com و Pl و Dl على التوالي، وفي مدى من درجات الحرارة ما فوق 500C فإن تفكك المواد العضوية المجففة يسلك مساراً أقرب إلى الثبات والاستقرار (الشكل 3)، أما ثبات التفكك الحراري للحموض الهيومية فلم يأخذ بالاستقرار النسبي إلا بعد درجة الحرارة 650C

2 - التحليل الوزني الحراري لمعدّات الـ HA مع المونتموريللونيت:

يظهر الشكل (3) منحنيات التحليل الوزني الحراري لمعدّات الـ HA مع المونتموريللونيت، ويلاحظ فيه وفي مدى من درجات الحرارة حتى 200 C تقارب في نسبة الفقد بالوزن في معدّات HA مع المونتموريللونيت للمواد جميعها وبلغت 2.5 % تقريباً، مقارنةً بنسبة الفقد للمونتموريللونيت وحده (1.54 %). ومع ارتفاع درجات الحرارة حتى 700 C ازداد الفقد في الوزن وبلغت نسبة الفقد في كل من المعدّات الآتية: Bio، Fm، Com، Pl و Dl (6.55، 6.89، 4.80، 6.11 و 5.00%) على التوالي. في

حين استقرت نسبة الفقد عند 0.4 % في المونتموريللونيت وحده. ويمكن أن يعزى ذلك إلى فقد مجموعات الكربوكسيل وهيدروكسيل الفينول في معقدات HA مع المونتموريللونيت للمواد جميعها.

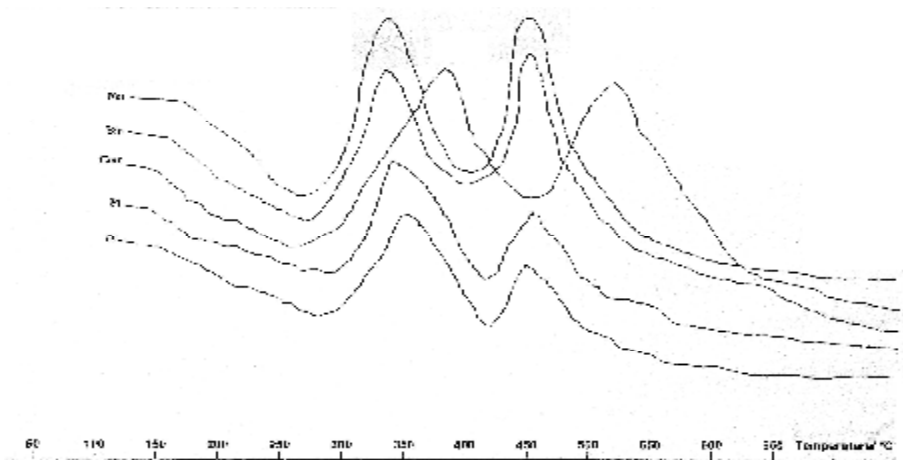


الشكل (3) منحنيات التحليل الوزني الحراري TGA لمعقدات الـ HA مع المونتموريللونيت.

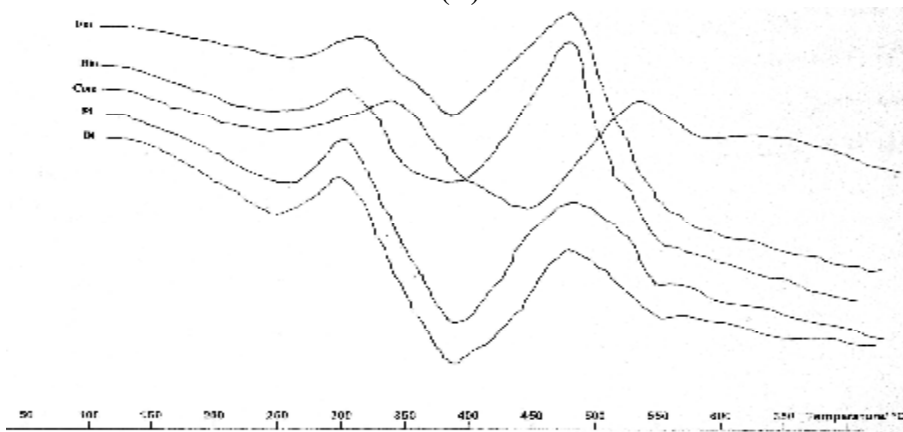
أما في مدى من درجات الحرارة تراوح من 700 إلى 1000°C فإن جميع المنحنيات تتجه إلى الاستقرار وهذا ربما يعود إلى التفكك التام لـ HA المرتبطة مع المونتموريللونيت. وقد أشار Bakhti *et al*, 2001 إلى أن فقد الوزن في المونتموريللونيت وفي مدى من درجات الحرارة بين 30 و 300°C يعود إلى نزع جزيئات الماء، أما في المدى من درجات الحرارة بين 640 و 730°C فيعود إلى فقد الماء البنيوي أو البلوري.

ب - التحليل الحراري التفاضلي:

يبين الشكل (4) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي للمواد العضوية المجففة (A)، ولحموضها الهبومية (B)، ويلاحظ فيه وجود قمم ناتجة عن تفاعلين ناشرين للحرارة؛ يحدث الأول في درجة حرارة 300°C والآخر في درجة حرارة 450°C تقريباً في المواد العضوية المجففة الآتية: Fm و Pl و DI، وربما يعود ذلك إلى احتراق المركبات سهلة التأكسد، إلا أن الـ Com قد أبدى تفاعلين ناشرين للحرارة عند درجتين حرارة 325 و 500°C ربما يعود ذلك لطبيعة بعض المواد الداخلة في تركيب الـ Com.



(A)



(B)

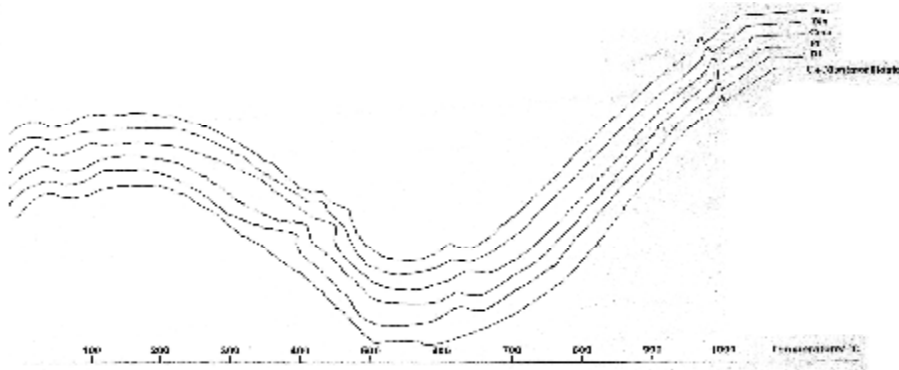
الشكل (4) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTA للمواد العضوية المجففة (A)، ولحموضها الهيومية (B).

أما بالنسبة للحموض الهيومية المستخلصة من المواد العضوية السابقة فيلاحظ من الشكل (B4) ظهور تفاعلين ناشرين للحرارة للـ Com في درجتي حرارة 330 و 525 C، وفي درجتي حرارة 300 و 500 C بالنسبة لباقي الحموض الهيومية الأخرى.

أما منحنى الـ DTA للمونتوريللونيت (Ca-Montmorillonite) (الشكل 5)، فيظهر تفاعلين ماصين للحرارة يحدث الأول في درجة حرارة 80 C والآخر في درجة حرارة 580 C، وتفاعلاً ناشراً للحرارة يتميز بظهور قمة في درجة حرارة 950 C بالنسبة

للمونتموريللونيت وحده، إلا أن Bakhti *et al*، 2001، قد أشار إلى حدوث التفاعل الماص الآخر في مدى من درجات الحرارة يراوح من 650° إلى 730°C، وربما يعود ظهور التفاعل الماص للحرارة الآخر في درجة حرارة 580°C إلى وجود نسبة نحو 15% من معدن الكاؤولنيت Kaolinite في غضار التربة المستخلص منها المونتموريللونيت (Abounukta و douglas، 1983) إذ يتميز الكاؤولنيت بظهور تفاعل ماص للحرارة في درجة حرارة 520°C.

أما بالنسبة لمعدقات HA مع المونتموريللونيت، ومن خلال الشكل السابق (5)، فإن جميع منحنيات DTA لمعدقات HA مع المونتموريللونيت حافظت على تفاعل ماص للحرارة في درجة 80°C تقريباً، إلا أنه وفي مدى من درجات حرارة بين 400° و 425°C ظهر تفاعل ناشر للحرارة، ويلاحظ أيضاً زيادة ثبات تفكك الحموض الهيومية المرتبطة مع المونتموريللونيت، والذي تمثل بظهور تفاعل ناشر للحرارة عند حرارة 630°C من معدقات PI و DI و 640°C لـ معدقات Bio و Fm و 660°C لمعدقات Com، بدلاً من تفاعل ماص للحرارة، وهذا ما يميز وجود HA مرتبطة مع المونتموريللونيت من عدمه.



الشكل (5) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTA لمعدقات الـ HA مع المونتموريللونيت.

الخلاصة

تميزت مخلفات البيوغاز وزيل المزرعة بمحتوى عال نسبياً من الكربون والآزوت ومن الحموضة الكلية والمجموعات الوظيفية مقارنة بالكومبوست والمواد الأخرى. إن استخدام الطرائق الحرارية والطيفية في دراسة المعدقات العضوية الغضارية يمكن من التعرف على سلوكها في التربة وطبيعة ارتباط المادة العضوية بمعادن الغضار التي ترفع من درجة ثباتيتها وتقلل من سرعة تمعدنها.

المراجع REFERENCES

- أبو نقطة، فلاح. 2004، أساسيات في علم التربة، جامعة دمشق، سورية.
- الشاطر محمد سعيد والقصيبي عبد الله. 1997. فعالية امتصاص اليرسيم للفوسفور المضاف بصورة سويف فوسفات الثلاثي أو فرشة الغنم، مجلة باسل الأسد لعلوم الهندسة الزراعية، العدد الثالث 37 - 48 .
- الشاطر محمد سعيد والقصيبي عبد الله. 2000. تقييم كفاءة استصلاح التربة الطينية المالحة تحت نخيل التمر بواحة الاحساء. المجلة العلمية لجامعة الملك فيصل للعلوم الأساسية والتطبيقية، العدد الأول المجلد الأول، الاحساء. المملكة العربية السعودية.
- فارس، فاروق. 1992 . أساسيات علم الأراضي، منشورات جامعة دمشق، سورية.
- فارس، فاروق . 1999 . تقانات الاستعمالات الملائمة بيئياً والمجدية اقتصادياً للمتبقيات الزراعية النباتية وإمكانية تطبيقها في حدود الاقليم، الندوة الإقليمية عن تقنيات استعمال المخلفات الزراعية و تدويرها في البيئة، المنظمة العربية للتنمية الزراعية، دمشق .
- Abou Nukta, F. 1969. The humus fractions characterization in chestnut soil. TCXA, N. 154, Moscow.
- Abou Nukta, F, and L. A. Douglas. 1983. Mineralogy of soils of Houran basin, 23 th Science Week, Syria.
- Bakhti, A.; Z.Derriche; A. Iddou and M.Larid. 2001. A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites. Europ. J. Soil.Sci. 52: 683-692.
- Brechelt, A. 1989. Wirung verschied ener organischer dungemittelavf dieeffizienz der VA- mykorrhiza. J. Agronomy and Crop Sci, 158: 280 - 286 .
- Butler, T. A; L. J. Sikora; P. M. Steinhilber, and L.W.Douglass. 2001. Compost age and sample storage effects on maturity indicators of bio solids compost. JEQ. 30:2141-2148.
- Chen, Y.; B. Chepetz, and Y. Hadar. 1996. Formation and properties of humic substances originating from compost. Academic and professional. Bologan. P. 382-395.
- Fares, F. 1976. These Doct. d'Etat. I. N. P. L. France, No: CNRS 12649.
- Flaig, W.; H. Beutespacher and E. Reitz. 1975. Chemical composition and physical properties of humic substances. Springer-Verlag, New York. P. 1-211.
- Fritz, J. S.; S. S. Ymamura. and E. C. Baradford. 1959. Anal. Chem., 31, (260).
- Giuguiani, P. L.;C. Marucehini and M. Businelli. 1988. Chemical properties of soils amended with compost of urban waste Plant and Soil, 109: 73 - 78 .
- Kumada, K. 1987. Chemistry of soil organic matter. Japan. Sci. Soc. Press, Tokyo.

- Li.H; G.Sheng; B.Teppen;T.Johnston and S.Boyd. 2003. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. SSSAJ. 67(1): 122-131.
- Mondini, C; M. T. Dellabate; L. Leita and A. Benedetti. 2003. An integrated chemical, thermal, and microbiological approach to compost stability evaluation. JEQ. 32: 2379-2386.
- Nauck, W. 1968. Die untersuchung des naturstoffestrsener inhaltsstoffe. Chemiker-zeitung. 92: 261-280.
- Paulik, F., and M. Weltner. 1958. Uber die derivative thermogravi metrische analysevontorfen und trofbestandteilen-acta chim. Acad. Hung. Tomus, 16, Fasc, 2, 159.
- Rennert.T; T.Mansfeldt; K.Totsche and K.Greef. 2003.Sorption and transport of iron cyanide complexes in goethite coated sand. SSSAJ. 67(3): 756-764.
- Saunders, W. M. and E. G. Williams. 1955. Observation on the determination of organic phosphorus in soil. J. Soil Sci. 6: 254-267.
- Schnitzer, M., and S. U. Khan 1972. Humic substances in the environment, New York.
- Sparks. L. D. 1999. Soil physical chemistry. Second edition. University of delaware, New York. Tan, K. H. 1998. Principles of soil chemistry. Third edition,Marcel Dekker. Inc New York.
- Wendlandt, W. W. 1974. Thermal methods of analysis. Part1. Insrsci. Pup, John Willy and Sons. New York.

Received	2005/07/20	إيداع البحث
Accepted for Publ.	2005/09/14	قبول البحث للنشر