جامعة حماه
كلية الهندسة الزراعية

خصوبة التربة وتغذية النبات
الجلسة العملية الرابعة

تقدير الكربونات الكلية أو الكلس الفعال

Determination of Total Carbonate and Active Lime

مقدمة

تحتوي الترب عادةً على أنواع مختلفة من الكربونات مثل كربونات الكالسيوم (كالسيت Calcit)، وكربونات المغنزيوم (ماغنزيت Magnezit)، وكربونات الكالسيوم والمغنزيوم (دولوميت Dolomit)، وكربونات الصوديوم وغيرها .... ويختلف محتوى الترب من الكربونات الكلية باختلاف المناخ السائد والصخور الأم المكونة للتربة وعوامل عديدة أخرى، **فقد لا تؤلف الكربونات الكلية إلا آثاراً في بعض الترب كترب المناخات الرطبة، في حين قد تصل نسبتها في البعض الآخر إلى 50 % أو أكثر من وزن التربة الجافة كما في ترب المناخات الجافة. وتحتل كربونات الكالسيوم المكان الأول بين أنواع الكربونات من حيث نسبة تواجدها في التربة، وتدعى بالترب الكلسية Calcareous soils تلك الترب التي تحتوي على نسبة عالية من الكربونات الكلية، يكون معظمها على شكل كربونات كالسيوم ويمكن القول إن معظم ترب المناطق الجافة عبارة عن ترب كلسية.**

ومما لا شك فيه أن **كربونات الكالسيوم تساعد عند وجودها في التربة بنسبة بسيطة على زيادة تحبب التربة وتحسين بنائها، لكن ارتفاع نسبتها يترافق غالباً مع تدني خصوبة التربة وانخفاض إنتاجيتها، ويعود ذلك إلى تأثير كربونات الكالسيوم السلبي في إتاحة العناصر الغذائية وجاهزيتها للنبات، فكثير من العناصر الغذائية كالفوسفور والحديد والمنغنيز والزنك والبورون تصبح أقل جاهزية للنبات مع ارتفاع محتوى التربة من كربونات الكالسيوم.**

وتزداد فعّالية 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 نشاطاً كيميائياً يمكِّنها من التفاعل مع أوكزالات الأمونيوم خلال زمن معين من الرج.

2-2-1- تقديرالكربونات الكلية Determination of Total Carbonate

تُقدَّر الكربونات الكلية في التربة بطرائق شتى أهمها الطريقة الحجمية وطريقة الكالسيمتر.

2-2-1-1- الطريقة الحجمية Volumetric Method

المبدأ

تعتمد هذه الطريقة على إضافة كمية زائدة من حمض كلور الماء المعلوم النظامية إلى وزن محدَّد من التربة، فيتفاعل جزء منه مع الكربونات الموجودة في التربة ويعاير الجزء الزائد عن التفاعل رجعياً بواسطة محلول معلوم النظامية من هيدروكسيد الصوديوم:

$$CaCO_3 + 2HC\ell \longrightarrow CaC\ell_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$HC\ell + NaOH \longrightarrow NaC\ell + H_2O$$

ومن معرفة كمية الحمض المستهلكة في التفاعل مع الكربونات يمكن حساب النسبة المئوية للكربونات في التربة. وفي الواقع تشمل هذه الطريقة تقدير الأنواع المختلفة من الكربونات الموجودة في التربة رغم التعبير عن النتيجة بما يعادل **كربونات الكالسيوم**.

الأدوات:

دورق مخروطي سعة 250 مل (عدد 2)، ماصة، مخبار مدرج سعة 100 مل، قمع، ورق ترشيح، سحّاحة، قارورة غسل، ميزان، مجفف زجاجي Dessicator .

الكواشف

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0,5 N): يذاب 20 غ من هيدروكسيد الصوديوم النقي بالماء المقطر في دورق معياري سعة لتر، ثم يمدّد الحجم بالماء المقطر حتى العلامة عندما يبرد المحلول. بعدئذ تحدّد نظامية المحلول الناتج بالضبط بمعايرته بمحلول فتالات البوتاسيوم الحامضية بوجود دليل الفينول فتالين.

محلول فتالات البوتاسيوم (0,1 N): يجفف 6 - 8 غ من فتالات البوتاسيوم الحامضية $KHC_8H_4O_4$ النقية في الفرن على درجة 110^oC لمدة 2 - 3 ساعة. وبعد التبريد في مجفّف زجاجي يوزن 5,1035 غ وتوضع في دورق معياري سعة 250 مل، ثم تذاب بالماء المقطر ويكمّل الحجم بالماء المقطر أيضاً حتى العلامة.

محلول حمض كلور الماء (1 N): يضاف 83 مل من حمض كلور الماء المركز(HCℓ37% ; SP.gr .1,19) إلى حوالي 200 مل من الماء المقطر في دورق معياري سعة لتر، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر حتى العلامة. بعد ذلك تعين نظامية المحلول الناتج بالضبط بواسطة المعايرة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المعروف النظامية بوجود الفينول فتالين كدليل.

دليل الفينول فتالين (% 1): يذاب 1 غ من الفينول فتالين في 100 مل من الايتانول.

محلول كلوريد الكالسيوم (1 N): يذاب 55 غ من كلوريد الكالسيوم $CaC\ell_2$ في لتر من الماء المقطر.

طريقة العمل

1 - اطحن حوالي 10 غ من التربة الجافة هوائياً (< 2 مم) في جرن خزفي.

2 - زن 1-5[*] غ تربة جافة (< 0,150 مم) وضعها في دورق مخروطي سعة 250 مل.

3 - أضف 10 [**]مل بالضبط من حمض كلور الماء (1 N) وحرّك جيداً.

4 - اترك الدورق لليوم التالي، أو سخّن على نار هادئة حتى ^oC (60 - 50) لإتمام التفاعل ثم دعه حتى يبرد. تأكد من كون الوسط حمضي بواسطة ورق عباد الشمس.

5 - أضف 50 مل ماء مقطر بواسطة مخبار مدرج.

6 - رشِّح في دورق مخروطي سعة 250 مل ناقلاً التربة، بمساعدة الماء المقطر، نقلاً كمياً إلى ورقة الترشيح، ثم أغسل التربة بمحلول كلوريد الكالسيوم (1 N) على عدة دفعات للتخلص من الهيدروجين المدمص نتيجة إضافة الحمض.

7 - أضف 2 - 4 قطرات من دليل الفينول فتالين إلى الراشح ، ثم عاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المعروف النظامية حتى ظهور اللون الوردي وثباته لمدة 15 ثانية. سجِّل الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم.

الحساب

$$CaCO_3(\%) = [(V_{HC\ell} \times N_{HC\ell}) - (V_{NaOH} \times N_{NaOH})] \times \frac{50}{1000} \times \frac{100}{W}$$

حيث: $V_{HC\ell}$, $N_{HC\ell}$ - حجم محلول حمض كلور الماء (مل)، ونظاميته.

V_{NaOH} , N_{NaOH} - حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم (مل) ونظاميته.

W - وزن عينة التربة (غ).

مثال:

---

[*] تحدّد الكمية المطلوبة من التربة لهذا الاختبار اعتماداً على نتائج الكشف الكيفي عن الكربونات في التربة.

[**] يضاف الحمض آخذين بعين الاعتبار أن 10 مل من HCℓ 1 N تتفاعل، كحد أقصى، مع 0,5 غ من $Ca\ CO_3$.

نفرض أنه استهلك 30 مل من NaOH، 0.50 N في معايرة الحجم الزائد من حمض كلور الماء $HC\ell$ ، 0.97 N، وأنّ وزن عينة التربة كان 3 غ والحجم المضاف من الحمض 25 مل، فيكون:

$$CaCO_3 = [(25\times 0,97)-(30\times 0,50)]\times\frac{50}{1000}\times\frac{100}{3}=15,42\%$$

2-2-1-2- طريقة الكالسيمتر Calcimeter Method

المبدأ

تعتمد هذه الطريقة على تعيين حجم CO_2 المنطلق من مفاعلة وزن معين من التربة بحمض $HC\ell$ ، ومن ثم مقارنته بحجم CO_2 المنطلق من مفاعلة وزن محدّد من $CaCO_3$ النقية بحمض $HC\ell$ ضمن ظروف مماثلة من الضغط الجوي ودرجة الحرارة.

فإذا علمنا أن جزيئاً غرامياً واحداً (100 غ) من $CaCO_3$ النقية تحرّر 22,4 لتراً من CO_2 في الشرطين النظامين، أمكننا اعتماداً على حجم CO_2 المنطلق من عينة التربة معرفة كمية الكربونات الكلية التي تحويها هذه العينة معبراً عنها على صورة كربونات كالسيوم.

تمتاز هذه الطريقة بسهولتها وسرعتها، كما أنها تعطي نتائج جيدة شريطة ضبط الجهاز المستعمل بعد كل سلسلة من التجارب.

الأدوات: جهاز الكالسيمتر Calcimter، ميزان حسّاس، داورق مخروطية (250 مل) أنابيب اختبار سعة 7 مل.

1 - أنبوب على شكل حرف (U)
دُرِّج أحد فرعيه بالسم 3.
2 - أسطوانة زجاجية فارغة.
3 - صنبور.
4 - وعاء التفاعل.
5 - زجاجة تحوي محلولاً ملوناً.

شكل رقم (1) جهاز الكالسيمتر Calcimeter

الكواشف

كربونات الكالسيوم: مسحوق من كربونات الكالسيوم النقية $CaCO_3$.

حمض كلور الماء (4 mole / L): يوضع في دورق معياري سعة (1) لتر حوالي 400 مل من الماء المقطر، ثم يضاف تدريجياً (430) مل من حمض كلور الماء المركز ($1,19 / cm^3$ و% 38 HCl) ويكمل الحجم بالماء المقطر إلى لتر.

طريقة العمل

1- اضبط جهاز الكالسيمتر على الرقم صفر لكافة السحاحات المستخدمة في القياس وذلك من خلال وضع وعاء الاحتباس الحاوي على الماء المقطّر في الوضع العلوي (الصمام في الوضع العمودي وضعية إزالة الهواء). أضف عند الحاجة قليلاً من الماء المقطر إلى وعاء الاحتباس حتى يرتفع مستوى الماء إلى الـ (0) في السحاحة.

2- زن (0,200) غ و (0,400) غ بالضبط من كربونات الكالسيوم النقية، وضع كل منها في دورق مخروطي سعة (250) مل.

3- زن (0,5 – 10) غ تربة (تبعاً لنسبة الكربونات الكلية المتوقعة فيها والتي يمكن معرفتها من الاختبار الكيفي) وضعها في دورق مخروطي سعة (250) مل.

4- خذ في أنبوب اختبار (7) مل من حمض كلور الماء، ثم ضع أنبوب الاختبار في الدورق المخروطي مع الحرص على عدم انسكاب أي جزء من الحمض على العينة المراد تحليها (استعمل ملقط مناسب).

5- ضع الدورق في المكان المخصص له بعد إغلاقه بشكل محكم، ثم ضع الصمّام في الوضعية الأفقية (وضعية القياس).

6- اقلب الدورق رأساً على عقب حتى تصبح العينة على تماس مباشر مع حمض كلور الماء.

7- كرّر الخطوات 4، 5، 6 على كافة العينات المختبرة كما في ذلك عينات كربونات الكالسيوم النقية.

8- سجل القراءة الناتجة في كل عمود بعد مرور 30–60 دقيقة، مع الحرص على تحريك دورق التفاعل من حين لآخر.

9- استعمل ماء الصنبور ومن ثم الماء المقطر في تنظيف الدوارق المخروطية وأنابيب الاختبار بعد كل استعمال.

ملاحظة: ينصح بإجراء اختبار على عينة من كربونات الكالسيوم النقية في كل سحاحة قبل إجراء الاختبار على العينات المدروسة وذلك بهدف إشباع الماء المقطر في السحاحة وبغاز CO_2 قبل الشروع بالقياس في تقليل من الخطأ الحاصل.

الحساب

حدِّد كمية الكربونات الكلية في العينة اعتماداً على العلاقة التالية:

$$Ca\,CO_3\,(\%) = \frac{W_1 \times V_2 \times 100}{W_2 \times V_1}$$

حيث:

W_1 – وزن عينة من كربونات الكالسيوم النقية والجافة تماماً (غ). W_2 – وزن عينة التربة (غ).

V_1 – حجم الغاز المنطلق من العينة المستعملة من كربونات الكالسيوم (مل).

V_2 – حجم الغاز المنطلق من عينة التربة (مل).

الكيفي للكربونات الكلية في التربة

- خذ (2 – 5) غ تربة جافة هوائياً في جفنة خزفية ورطّب ببضع قطرات من الماء لطرد الهواء ثم أضف بضع قطرات من حمض كلور الماء الممدد (10 %).
- حدِّد المحتوى التقريبي للتربة المختبرة من الكربونات الكلية اعتماداً على الجدول التالي:

الجدول رقم (1): تقدير محتوى التربة من الكربونات الكلية بالتحليل الكيفي

طبيعة التفاعل مع حمض كلور الماء	محتوى التربة التقريبي من الكربونات الكلية (%)	وزن التربة المقترح أخذه للتحليل الكمي (غ)
لا يوجد فوران	1 >	10
فوران ضعيف – متوسط الشدة فقاعات صغيرة – متوسطة الحجم	5 – 1	5
فوران متوسط – قوي الشدة فقاعات متوسطة – كبيرة الحجم	15 – 5	2
فوران شديد يستمر لفترة طويلة فقاعات كبيرة الحجم	25 – 15	1
فوران شديد جداً يستمر لفترة طويلة، فقاعات كبيرة الحجم	25 <	0.5

تقييم التربة حسب محتواها من الكربونات الكلية:

- إذا احتوت التربة على أقل من 5% كربونات كلية فتعدّ منخفضة المحتوى جداً.
- ما بين 5.1 – 10 % منخفضة المحتوى.
- ما بين 10.1 – 15 % متوسطة المحتوى.
- ما بين 15.1 – 20 % عالية المحتوى.
- أكثر من 20 % تعدُّ التربة عالية المحتوى جداً.

2-2-2 - تقدير الكلس الفعّال Determination of Active Lime

المبدأ:

يقدّر 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:

$$(NH_4)_2C_2O_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaC_2O_4 + (NH_4)_2CO_3$$

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:

$$5(NH_4)_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O + 5(NH_4)_2SO_4$$

الأدوات: زجاجة رج، هزّاز 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.

الكواشف:

أوكزالات الأمونيوم (0,2 N): يذاب 14,211 غ من أوكزالات الأمونيوم $(NH_4)_2 C_2 O_4 . H_2O$ 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 يغلى المحلول لمدة ربع ساعة ويترك ليبرد، بعدئذ يرشَّح 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 (10 : 1): 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.

طريقة العمل

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 $^\circ C$ 80 - 70.

5 - عاير الزائد من أوكزالات الأمونيوم والمحلول ساخن بوساطة 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 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: V_1 , N_1 - تعبّر عن نظامية محلول أوكزالات الصوديوم وحجمه.

V_2, N_2 - تعبّر عن نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم وحجمه.

الحساب:

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

حيث

A - حجم برمنغنات البوتاسيوم (مل) المستهلك في معايرة 10 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم.

B - حجم برمنغنات البوتاسيوم (مل) المستهلك في معايرة 10 مل من مستخلص التربة.

N - نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم.

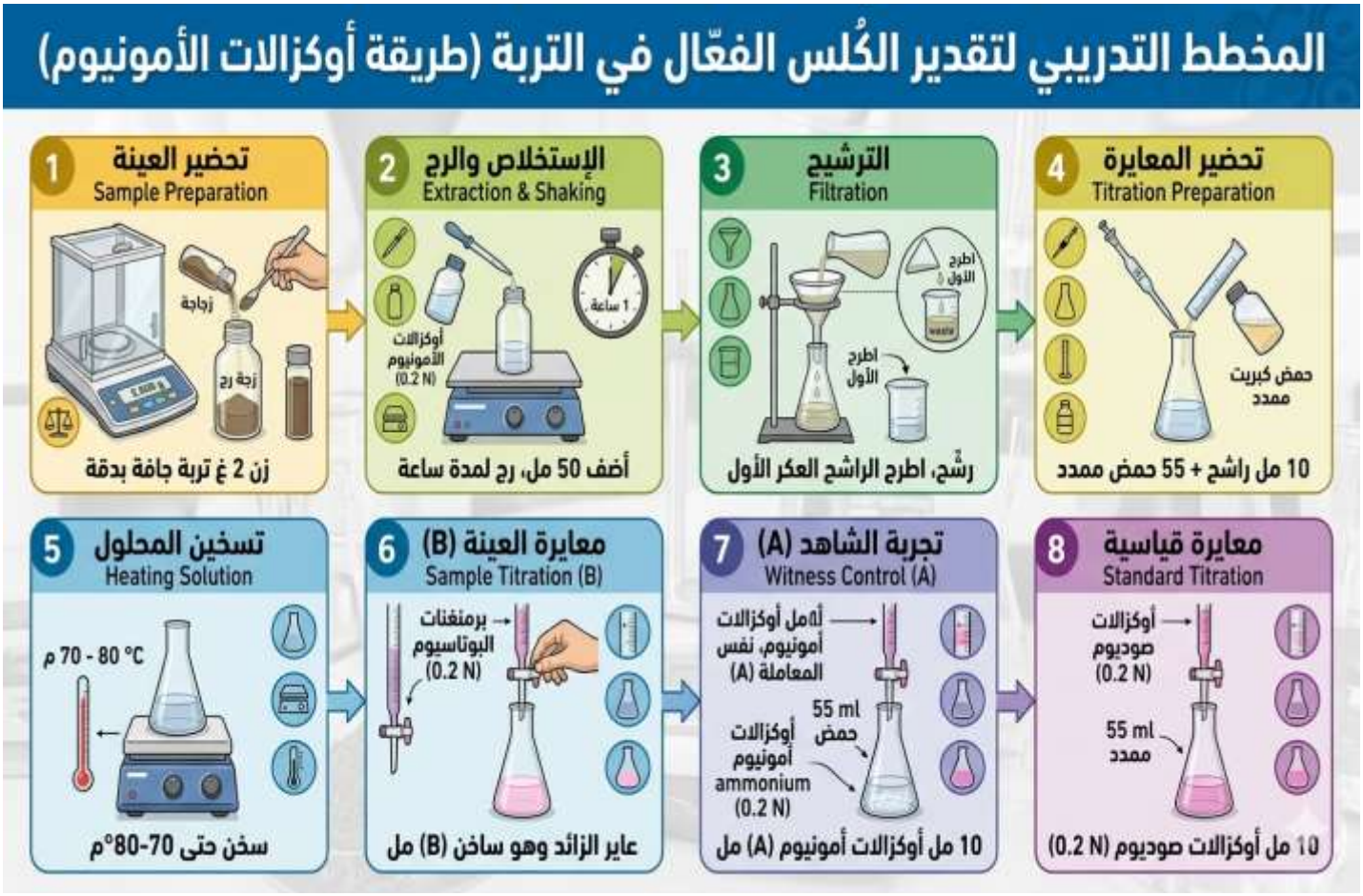
v, V - الحجم الكلي للمستخلص (مل)، والحجم المأخوذ على الترتيب.

W - وزن عينة التربة (غ).

مثال

نفرض أنه لزم لمعايرة 10 مل من المستخلص 7.8مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم (0,2 N)، كما لزم 9,9 مل من محلول البرمنغنات لمعايرة 10 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم فيكون:

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



نهاية الجلسة الرابعة

المرجع: عودة، محمود وشمشم، سمير (2011): كتاب خصوبة التربة وتغذية النبات – كلية الهندسة الزراعية بجامعة حمص.

- تمَّ تطوير المخطّطات بالاستعانة بالذكاء الصنعي.