

مختبر الجيولوجيا البيئية

المسألة رقم (١)

البيئات الجيولوجية حسب جهد الأكسدة والأختزال والدالة الحامضية (*Eh & pH environments*)

لفهم العلاقة بين جهد الأكسدة والاختزال والدالة الحامضية في البيئات الجيولوجية وأثرها على استقرارية الأطوار المعدنية وثباتها أو تغيرها إلى أطوار أخرى في ظروف العمليات التحويلية المتأخرة والتتجوية وغيرها من العمليات التي تؤثر على مدى استقرار الطور المعدني، ولذلك من الضروري معرفة حدود جهد الأكسدة والاختزال وكذلك حدود الدالة الحامضية في الطبيعة.

حدود الدالة الحامضية:

تتراوح حدود الدالة الحامضية في البيئات الطبيعية بين 4 إلى 9 ، وتبلغ في مناطق معينة اقل من 4 كما هو الحال في المحاليل الحاوية على غازات بركانية مذابة، أو تلك الناتجة من تجوية خامات الكبريتيدات. أو انها تبلغ اكثراً من 9 كما هو الحال مع المحاليل التي تكون في تماس مع الصخور فوق القاعدية. الا ان مثل هذه الحالات تكون نادرة ومحدودة حيث ترتفع الدالة الحامضية المنخفضة ($pH < 4$) وتنخفض الدالة الحامضية المرتفعة ($pH > 9$) بسبب تفاعل المحاليل الحاملة لمثل هذه القيم من الدالة الحامضية مع محاليل اخرى ذات قيم دالة حامضية مختلفة (مثل تفاعل محاليل ناتجة من تجوية صخور فوق قاعدية مع محاليل ذات دالة حامضية اعتيادية أو منخفضة قليلاً عن الاعتيادية) او تفاعل هذه المحاليل مع الصخور المجاورة . ولذلك تستقر حدود الدالة الحامضية تقريباً بين 4 و 9 في الطبيعة.

ويمكن ان نعبر رياضياً عن هذه الحدود بالمعادلتين ادنى:

pH = 4lower limit (equation 1)

pH = 9 upper limit (equation 2)

حدود جهد الأكسدة والاختزال في الطبيعة

تُحدَّد قيم جهد الأكسدة والأختزال في الأوساط المائية بقيم محسوبة نظرياً، من خلال اعتماد تفاعلات الأكسدة والاختزال.

وقد وجد ان أي عامل مؤكسد قوي يوجد في الطبيعة فان تماسه مع الماء (الذى يمثل عادة وسط التفاعلات) يؤدى الى تفاعله مع الماء وتحرر الأوكسجين، وبما ان الأخير مستقر في الظروف الطبيعية لذلك يعد الأوكسجين هو العامل المؤكسد الأقوى في الطبيعة، وتمثل معادلة تفكك الماء وتحرر الأوكسجين هي الحد الأعلى لجهد الأكسدة في الطبيعة :



اما الحدود الدنيا لجهد الاكسدة والاختزال في الطبيعة ، فان أي عامل مخزنل قوي يوجد في الطبيعة سوف يحرر غاز الهيدروجين عند تماسه وتفاعلاته مع الماء، ولذلك تمثل معادلة اختزال أيون الهيدروجين الناتج من تفكك الماء وتحرر غاز الهيدروجين هي الحد الأدنى لجهد الاكسدة والاختزال في الطبيعة، ويعبر عنها بالمعادلة التالية:



العلاقة بين جهد الأكسدة والأختزال والدالة الحامضية

من خلال تطبيقات قوانين التيرموديناميك، من الممكن إيجاد العلاقة بين الدالة الحامضية وجهد الأكسدة والاختزال في الطبيعة لأي مجموعة من الأطوار المعدنية التي تخضع لظروف معينة من الدالة الحامضية وجهد الأكسدة، فضلاً عن الظروف التيرموديناميكية مثل الحرارة والضغط والتركيز ونشاط الماء. ويعبر عن هذه العلاقة رياضياً ومن خلال الرسم باستخدام معادلة نريست (Nerest).

فعلى سبيل المثال يمكن رسم العلاقة بين الدالة الحامضية وجهد الأكسد والأخترال عند الحدود الدنيا والعليا كما موضح أدناه:

E: oxidation potential

E° : standard oxid. Poten.

$$K = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \quad \dots \dots \dots \text{equilibrium constant}$$

n : reaction electrons

الحد الأعلى لجهد الأكسدة في الطبيعة يتمثل بمعادلة تفكك الماء وتحرير الأوكسجين:



$$E = 1.23 + 0.059/2 * \log [O_2]^{0.5} [H^+]^2$$

$[O_2] = 0.2 \text{ atm.}$

$$E = 1.23 + 0.059/2 \cdot \log[0.2]^{0.5} + 0.059/2 \cdot \log[H^+]^2$$

$$Eh = 1.23 - 0.01 - 0.059 \text{ pH}$$

أما الحد الأدنى لجهد الأكسدة في الطبيعة فيتمثل بالمعادلة التالية:



$$E = 0.00 + 0.059/n * \log [H^+]^2 / [H_2]$$

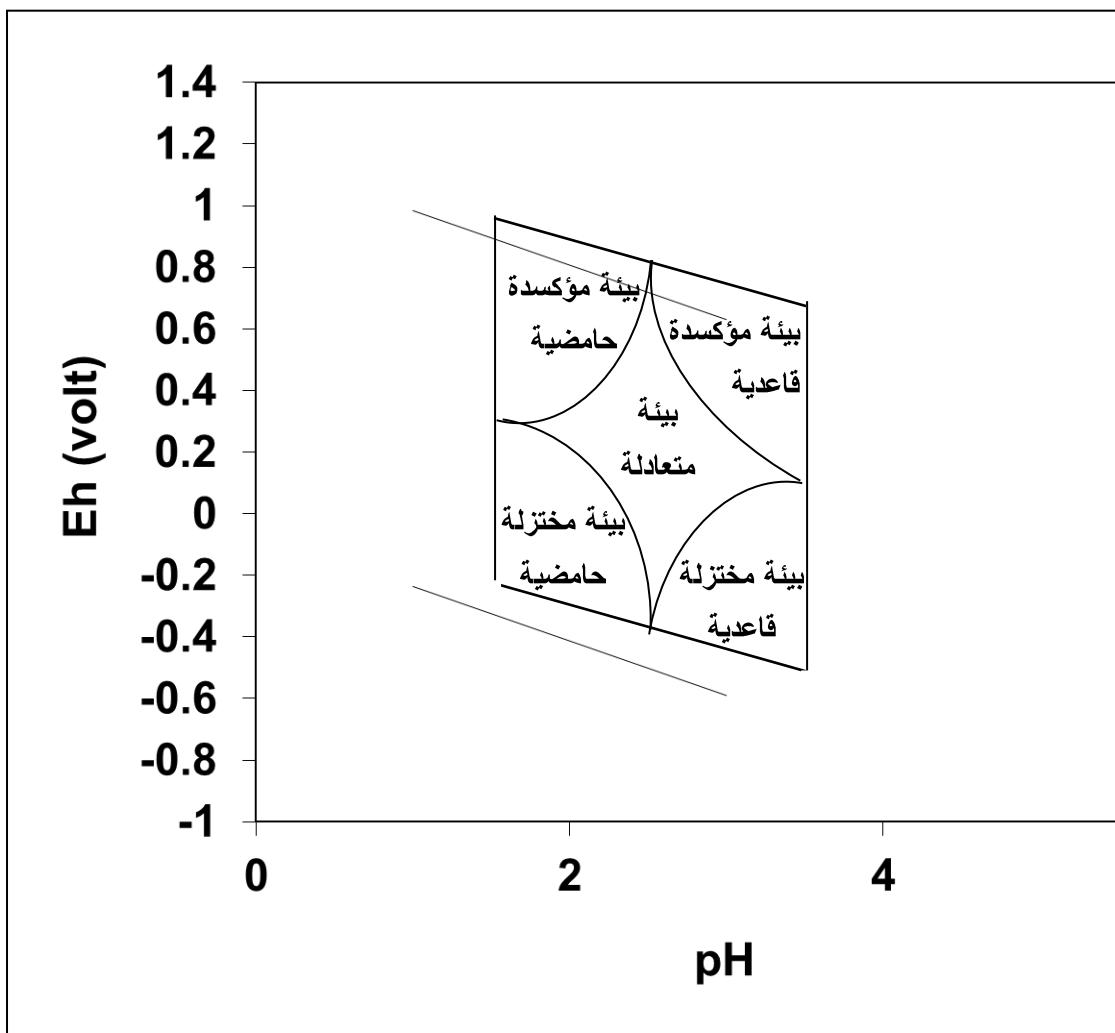
$[H_2]$ = at the surface, H_2 pressure no more than 1 atm.

$$E \equiv 0.059/2 * 2 * \log[H^+] - 0.0$$

$Eh = -0.059 \text{ pH} \dots \text{lower limit}$ (equation 4)

وعلى ضوء المعادلات الأربعية اعلاه يمكن رسم الحدود الدنيا والعليا للدالة الحامضية وجهد الأكسدة والأختزال في الطبيعة:

الحد الأدنى		الحد الأعلى	
pH	Eh	pH	Eh
4	- 0.236	4	0.984
7	- 0.413	7	0.807
10	- 0.590	10	0.630



مختبر الجيولوجيا البيئية
مسألة رقم (2)
تلوث المسطحات المائية بالغازات المذابة
The Pollution of Soluble Gases in Surface Water

تحوي المياه بشكل عام ومنها المياه السطحية على نسب متباعدة من أيونات وجزور بعض العناصر الضرورية والمفيدة لأدامة الحياة سواءً في المياه أو عند استخدام المياه لأغراض أخرى كالشرب والزراعة. كما توجد أيونات لعناصر أخرى تقع تراكيزها ضمن الحدود التي لا تحدث تأثير سلبي عند استخدام المياه وتسمى الحدود الطبيعية أي ان المياه فيها عديمة التلوث. ولكن عند تغيير هذه التراكيز فانها تدخل ضمن الحدود الملوثة التي تحدث ضرراً بسيطاً كان أو كبيراً تبعاً لنوع العنصر عند استخدام المياه.

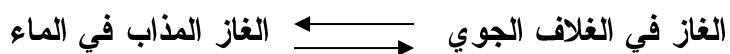
مصادر العنصر في المياه

هناك مصادر عديدة تعمل على تغذية المياه السطحية بالعناصر بشكل مستمر أو بين فترات وأخرى ، أهمها:

1. التعرية: تلعب التعرية وبالأخص عملية التجوية الكيميائية دوراً كبيراً في في حركة العناصر من أطوارها الصلبة إلى الماء بشكل أيونات أو جذور مذابة أو مركبات بشكل غرويات أو مركبات بشكل دقائق عالقة. وتقترن عملية اضافة هذه العناصر إلى المياه مع شدة عملية التجوية.
2. الغازات: تمتلك الغازات بشكل عام قابلية الذوبان في المياه ولكن بتراكيز متباعدة تعتمد على نوع الغاز ، تعمل عملية ذوبان الغاز في المياه إلى تحويل طور الغاز الجوي إلى طور الغاز السائل (أي المذاب في الماء)، ومن ثم يتفكك الغاز إلى أيونات أو جذور.
3. البراكين: تتفاث البراكين كميات كبيرة جداً من الغازات والمواد الصلبة (الرماد البركاني) إلى المسطحات المائية مما يؤدي إلى زيادة تركيز العناصر المختلفة في المياه نتيجة قابلية ذوبان الغازات وتحلل المكونات البركانية الدقيقة.

أ. حساب كمية الغازات المذابة في المسطحات المائية:

كثير من الغازات المكونة للغلاف الجوي لها القابلية على الذوبان في المسطحات المائية (الأنهار والبحيرات والبحار والمحيطات) وتعتمد قابلية الذوبان على عدة عوامل مثل نوع الغاز ودرجة الحرارة واهما هي تركيز الغاز في الغلاف الجوي الذي يعبر عنه بالضغط الجزيئي لذلك الغاز. يتحول الغاز كما ذكر سابقاً من حالة الغاز في الجو (الأتموسفير) إلى حالة الغاز المذاب في الماء وتكون هذه العملية متوازنة ومتعاكسة (أي ان مقدار ما يذوب منه يعادل مقدار ما يتبخّر منه) وهذه العملية تخضع للعوامل اعلاه (نوع الغاز ودرجة الحرارة الخ)، ولها قيمة ثابتة في الظروف القياسية التي تسمى بثابت هنري K_H لذلك الغاز.



ولذلك يمكن تحديد قابلية الذوبان بالأعتماد على الضغط الجزيئي للغاز وعلى ثابت هنري الذي يمثل كمية الغاز المذابة نسبة إلى ضغطه الجزيئي.

$$\text{ثابت هنري (mole/l atm)} = [\text{كمية الغاز المذابة mole/l}] / [\text{الضغط الجزيئي للغاز atm}] \\ (mole l^{-1} atm^{-1})$$

وفيما يلي قيم ثابت هنري لأهم الغازات المعروفة:

6.79×10^{-4}	$= N_2$
1.34×10^{-3}	$= O_2$
1.43×10^{-3}	$= Ar_2$
3.79×10^{-2}	$= CO_2$
1.24	$= SO_2$
58.0	$= NH_3$

مثال:- إحسب كمية غاز الأوكسجين والنتروجين المذابين في بحيرة الثرثار بالأعتماد على ثابت هنري الخاص بذوبان كل منهما؟

$$\text{الضغط الجزيئي للأوكسجين} = 0.2 \text{ atm.}$$

$$\text{الضغط الجزيئي للنتروجين} = 0.80 \text{ atm.}$$

$$\text{كمية النتروجين المذابة} = 6.79 \times 10^{-4} \times 0.8 = 5.3 \text{ مول / لتر}$$

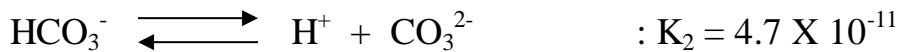
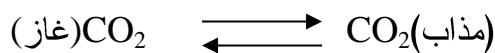
$$\text{كمية الأوكسجين المذابة} = 1.34 \times 10^{-3} \times 0.2 = 0.26 \text{ مول / لتر}$$

ب. حساب الدالة الحامضية للمسطحات المائية

من الممكن حساب الدالة الحامضية التي يسببها كمية الغاز المذاب بالماء نتيجة تماسه المستمر مع الغلاف الجوي من جراء تفاعل الماء مع الغاز المذاب وتحrir أيون الهيدروجين. ويتحكم في هذه العملية فضلاً عن العوامل التي ذكرت سابقاً ثابت التأين للأطوار التي تنشأ من تفاعل الماء مع الغاز المذاب.

مثال:- إحسب الدالة الحامضية للمياه نتيجة تماستها مع الغلاف الجوي الذي يحتوي على CO_2 من غاز atm. 0.00033

يعد غاز ثاني أوكسيد الكاربون أكثر تعقيداً من غازي N_2 و O_2 وذلك بسبب تفاعله مع الماء وحسب المعادلات التالية:



من ملاحظة قيم ثابت التأين K_1 و K_2 نجد ان الأول اكبر بكثير من الثاني بحوالى 10000 مرة وهذا يشير الى ان طور جذر البيكاربونات في الوسط المائي هو الشائع بالنسبة لطور الكاربونات. ولسهولة الحسابات وبسبب التأثير الضئيل لثابت التأين الثاني لذلك سوف نهمل K_2 من الحسابات.

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$K_1 = [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

من الناحية الكيميائية والثيرموديناميكية (الдинاميكية الحرارية) فان لا يوجد فرق بين كل من غاز ثاني أوكسيد الكاربون المذاب وكمية حامض الكاربوني المكون:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2]$$

$$[\text{CO}_2] = 3.8 \times 10^{-2} \times 0.00033$$

$$[\text{H}^+]^2 = 4.5 \times 10^{-7} \times 3.8 \times 10^{-2} \times 0.00033$$

$$[\text{H}^+] = 2.3 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 5.64$$

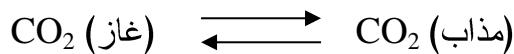
على الرغم من ان كمية (ضغط جزيئي) لغاز ثنائي أوكسيد الكاربون المنخفضة في الغلاف الغازي فان قيمة الدالة الحامضية الناجمة عن ذوبان الغاز هي اقل من 7 ولذلك يظهر تأثير ذوبان هذا الغاز على الصخور والمعادن المكونة لها خلال عمليات التجوية وخلال الزمن الجيولوجي، اذا تعلم المحاليل ذات القيمة المنخفضة من الدالة الحامضية على اذابة بعض المعادن للصخرة .

مثال:- إحسب الدالة الحامضية لمياه الأمطار الساقطة على منطقة بركان فعال يبعث عدد من الغازات من بينها غاز ثنائي أوكسيد الكاربون، بالأعتماد على المعلومات الآتية:-

$$\text{الضغط الجزيئي لـ } \text{CO}_2 \text{ في جو المنطقة} = 0.03 \text{ atm.}$$

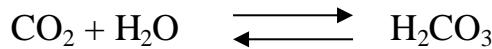
$$\text{ثابت التحلل الأول } K_1 \text{ لحمض الكاربونيک} = 4.5 \times 10^{-7} \text{ H}_2\text{CO}_3$$

$$\text{ثابت هنري لذوبان } \text{CO}_2 = \text{CO}_2 \text{ مول/لتر/ضغط جوي} = 3.8 \times 10^{-2}$$

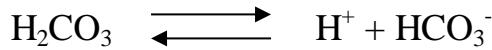


الكمية المذابة من غاز CO_2 في مياه الأمطار :-

$$\text{كمية } \text{CO}_2 \text{ الذائبة مول/لتر} = \text{ثابت هنري} \times \text{الضغط الجزيئي لـ } \text{CO}_2 \text{ (atm)} = 0.03 \times 3.8 \times 10^{-2} = 0.114 \times 10^{-2} =$$



كمية الذائبة CO_2 = كمية حامض الكاربونيک H_2CO_3 المتكون.



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} ; \quad 4.5 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.114 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 5.13 \times 10^{-10}$$

$$[\text{H}^+] = 2.30 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4.64$$

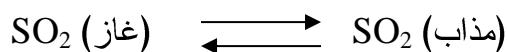
مثال: احسب الدالة الحامضية لمياه الأمطار الساقطة فوق منطقة بركان ينبع منه عدة غازات من ضمنها غاز SO_2 , وبالاعتماد على المعلومات الآتية:

$$\text{الضغط الجزيئي لغاز } \text{SO}_2 \text{ في جو المنطقة} = 10^{-3} \text{ جو}$$

$$\text{ثابت التأين الأول } K_1 \text{ لحامض الكربتوز} = 1.27 \times 10^{-3} = \text{H}_2\text{SO}_3$$

$$\text{ثابت التأين الثاني } K_2 \text{ لحامض الكربتوز} = 6.24 \times 10^{-8} = \text{H}_2\text{SO}_3$$

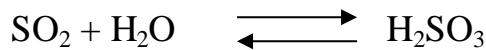
$$\text{ثابت هنري لذوبان } \text{SO}_2 \text{ في الماء} = 1.24$$



الكمية المذابة من غاز SO_2 في مياه الأمطار :-

$$\text{كمية } \text{SO}_2 \text{ الذائبة مول/لتر} = \text{ثابت هنري } X \text{ الضغط الجزيئي لـ } \text{SO}_2 \cdot (\text{atm})$$

$$= 1.24 \times 10^{-3} = 10^{-3} \times 1.24 =$$



كمية SO_2 الذائبة = كمية حامض الكربتوز H_2SO_3 المتكون.

ومن ملاحظة قيم ثابت التأين تبدو ان قيمة ثابت التأين الأول أكبر من الثاني بحوالى 100000 مرة ولذلك نهمل الثاني K_2 لسهولة الحسابات وعدم تأثيره على قيمة الدالة الحامضية.



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} ; 1.27 \times 10^{-3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{1.24 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1.5748 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = 1.255 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2.9$$

مختبر الجيولوجيا البيئية

مسألة رقم (3)

توزيع العناصر الفلزية بين مياه الأنهار الملوثة والرواسب

Distribution of Metals between Polluted Stream Water and Sediments

يعتمد توزيع العناصر بين المياه والرواسب بشكل كبير على حركتها بين هذين الوسطين. وكما سبق الاشارة في مختبرات سابقة الى حالات انتقال العناصر بشكل عام، فان من العوامل المؤثرة على انتقال وحركة العناصر هو الدالة الحامضية (pH) وجهد الأكسدة والأختزال (Ec) لاسيما في الرواسب وانطقة التربة المعرضة الى تأثير حركة المياه السطحية والجوفية عموديا وافقيا والمياه الموجودة في مسامات التربة والرواسب. وعادة مثل هذه الأوضاع من الحركة تتم في البيئات الثانوية التي تمثل بيئات التجوية الكيميائية والترسيب الثانوي وتكون الأطوار المعدنية نتيجة العمليات الجيوكيميائية المختلفة مثل التحلل والأكسدة والتميؤ وغيرها.

وهناك عوامل مؤثرة على الدالة الحامضية وجهد الأكسدة والأختزال يجب أخذها بالأعتبار عند تفسير ومناقشة حركة العناصر بين الطور المعدني الصلب والوسط المائي، ومنها:-

1. طبيعة الوسط المائي: مثلا بيئه المياه السطحية تختلف عن بيئه المياه الجوفية فالاولى تكون تحت ظروف مؤكسدة بينما الثانية تكون تحت ظروف اخترالية ، كما تختلف هذه المياه عن المياه في مسامات التربة والرواسب.

2. آلية النقل : تباين حركة العناصر بشكل عام فهي إما تكون بهيئة أيونات أو ضمن جذور أو مركبات (معقدات) ذاتية عضوية وغير عضوية أو بهيئة عوالق وغرويات لأطوار معدنية أو مركبات غير ذاتية عضوية أو غير عضوية. وتحتلت هيئات النقل هذه بخلاف الدالة الحامضية وجهد الأكسدة والأختزال.

3. نوعية الصخور: تؤثر نوعية الصخور التي تلامسها المحاليل على محتواها من العناصر القليلة، مثل ذلك ترسيب العناصر القليلة المذابة في المياه الحامضية عند ملامستها للصخور الجيرية بسبب تعادل المياه. بينما تعمل الرواسب الحاوية على أطوار كبريتيدية على خفض الدالة الحامضية للمحلول وزيادة ذوبان الرواسب.

4. وجود الأحياء الدقيقة: **microorganisms**: بعض الأحياء الدقيقة (مثل البكتيريا) لها القدرة على اختزال الكبريتات إلى كبريتيد. أو أكسدة المادة العضوية التي تمتز العناصر الفلزية وتحرير العناصر إلى المحلول.

5. نوعية الأحياء الدقيقة: بعض الأحياء الدقيقة لها القدرة على ترسيب الأيونات لبعض العناصر الثقيلة في تركيبها الداخلي وآخرى لها القدرة على ثبيت الأيونات على الأطوار المعدنية التي تنمو عليها.

6. الأيونات المشتركة: وجود بعض العناصر ضمن المحاليل تخفض من حركة نفس هذه العناصر من الطور المعدني الصلب إلى المحلول.

7. تكوين الجذور المعقدة: تكون بعض المعدنات ذاتية وبعضها غير ذاتية لنفس العنصر.

8. نوع التربة أو الرواسب: مثلاً وجود طبقات طينية التي تتكون من مجموعة من المعادن الطينية أو وجود مواد عضوية ضمن أنطقة التربة أو الرواسب تعمل على رفع تركيز العناصر الثقيلة بسبب امتصاص الأخيرة على المعادن الطينية والمادة العضوية.

9. نسبة الغازات المذابة: بعض الغازات المذابة تؤثر على قيم الدالة الحامضية مثل غاز CO_2 مما يؤدي إلى زيادة قابلية المحلول على إذابة الفلزات.

10. الصفات الفيزيائية للوسط (التربة أو الرواسب): وتشمل المسامية (زيادة المسامية تعني زيادة المساحة السطحية للطور المعدني لتلامس المحلول) والنفذية (تعني امكانية حركة المحلول ضمن المسامات مما يؤدي إلى استمرار التبادل الأيوني بين الحبيبات والمحلول) والحجم الحبيبي (كلما كانت الحبيبات ناعمة كانت المساحة السطحية عالية مما تسمح بتبادل أيوني أكبر). أما الصفات الفيزيائية للوسط المائي (المحلول) فتتمثل بسرعة الجريان (المحاليل البطئية الجريان تكون ذات تبادل أيوني أقل من السريعة الجريان) ولزوجة المحلول (المحاليل الخفيفة، أي ذات الحمولة الواطئة تكون ذات قابلية تبادل أيوني عالية نسبة إلى المحاليل ذات اللزوجة العالية).

تؤثر بعض أجسام الخامات أو العروق أو تجمعات لعناصر فلزية على نوعية المياه ومحتوها من العناصر الفلزية المذابة. فإذا كانت هذه التجمعات أو الأجسام تتكون من مركبات فلزية كبريتيدية، فعند تعرضها إلى عملية تجوية بفعل مياه الأنهر فإن تأكسد الكبريتيدات ستحول المياه إلى مياه حامضية (ذات دالة حامضية منخفضة قد تصل إلى دون

(4)، وهذه الصفة الكيميائية للمياه تجعلها قادرة على اذابة الفلزات وتحويلها الى حالة أيونية، مما يساعد على حركتها ونقلها بواسطة الأنهر الى موقع ترسيبها في البحار أو البحيرات حيث تتغير الدالة الحامضية وتقترب من حدود التعادل. ولذلك ينخفض تركيز هذه الأيونات بسبب ترسيبها ومغادرتها لمياه النهر مما يرفع من تركيزها في الرواسب.

المسألة

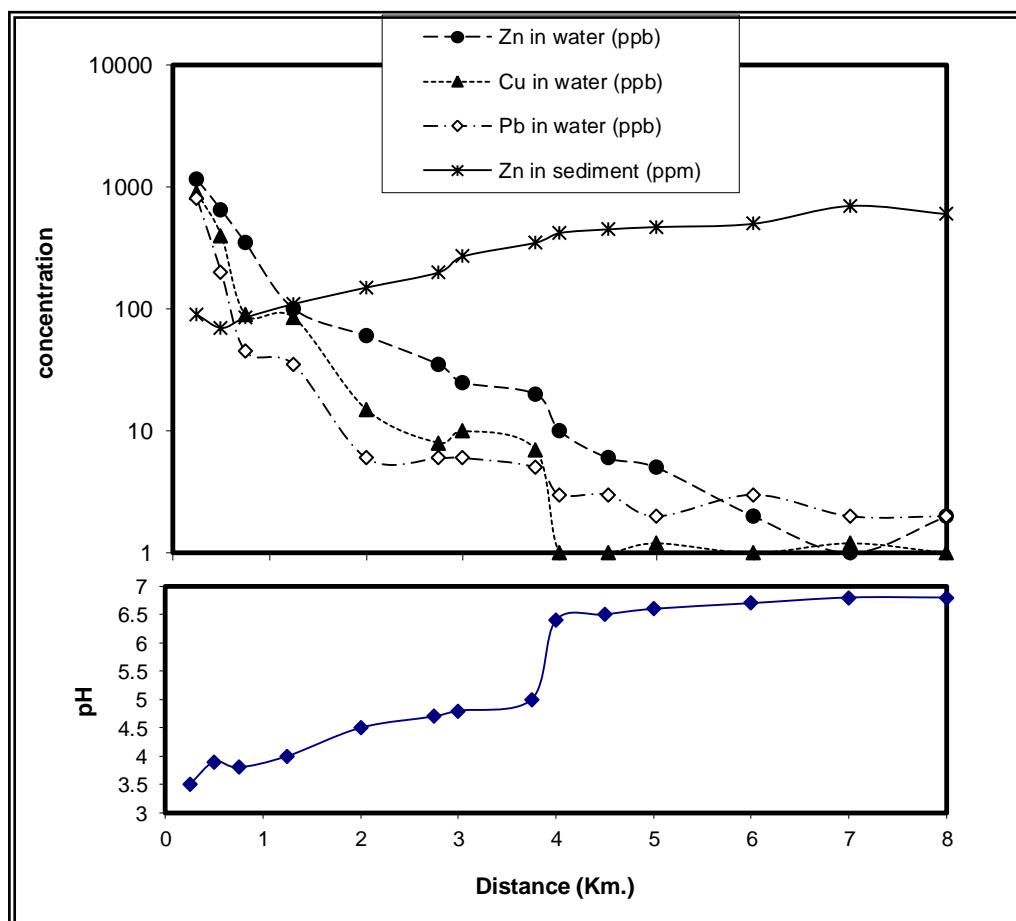
تتناول المسألة الحالية دراسة محتوى مياه نهر يصب في بحيرة في أحد مناطق كندا وتمر خلال مسيرته على جسم كثلي من كبريتيدات الفلزات والذي يسبب في عملية أكسدة هذه المركبات مما يخفض من قيمة الدالة الحامضية لمياه النهر الى $pH=3.5$. ولذلك تؤثر مياه النهر على مكونات الجسم الكبريتيدى وتعمل على اذابة الفلزات وتحركها من الجسم الى مياه النهر. يمر النهر عبر مسافة 8 كيلومتر عبر بحيرات صغيرة وتصب فيه روافد صغيرة مما تعمل على تخفيف حامضية المياه ورفع دالتها الحامضية، الأمر الذي ينعكس على محتوى المياه من الفلزات المذابة.

ويوضح الجدول الآتي تركيز بعض الفلزات (Pb, Cu, Zn) في مياه النهر ، وتم اختيار عنصر Zn في الرواسب لمقارنة تركيزه بين المياه النهر والرواسب، فضلا عن قيم الدالة الحامضية على طول مسار النهر من موقع الجسم الكبريتيدى الى مصبه في البحيرة.

Distance Km.	pH	Zn in water (ppb)	Zn in sediment (ppm)
0.25	3.5	1150	90
0.5	3.9	650	70
0.75	3.8	350	85
1.25	4	100	110
2	4.5	60	150
2.75	4.7	35	200
3	4.8	25	270
3.75	5	20	350
4	6.4	10	420
4.5	6.5	6	450
5	6.6	5	470
6	6.7	2	500
7	6.8	1	700
8	6.8	2	600

المطلوب:

1. وضح من خلال الرسم تغير الدالة الحامضية على طول مسار النهر؟
2. وضح من خلال الرسم تركيز الفلزات في المياه ومحتوى الرواسب من Zn على طول مسار النهر؟
3. وضح اسباب تباين تركيز الفلزات في المياه وأثره على الرواسب؟
4. وضح هل يمكن اعتماد البيانات الجيوكيميائية كوسيلة لتعقب مصادر التلوث الطبيعية؟



مختبر الجيولوجيا البيئية

مسألة رقم (4)

توزيع العناصر الفلزية في مياه البحيرات

Distribution of Metals in Lakes

ت تكون المياه بشكل رئيس من الأيونات الموجبة cations مثل (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) والأيونات السالبة Anions والجذور مثل ($\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , NO_3^- & K^+). و ت تباين تراكيز هذه المكونات التي تعكس الصفات الكيميائية و نوعية المياه. فضلا عن هذه الأيونات توجد تراكيز ضئيلة من أيونات عناصر أخرى ومنها الفلزات مثل (Fe , Cu , Zn , Mn , Ni) ، و توجد هذه العناصر بأكثر من حالة تأكسد تبعا لظروف الأكسدة و الأختزال في البيئة، و عادة ما تكون أعداد التأكسد العالية تعكس الظروف المؤكسدة التي تكون فيها هذه الأيونات ضمن أطوار صلبة بينما أعداد التأكسد الواطئة تكون في حالة أيونية حرة.

يؤخذ محتوى المياه من الأوكسجين المذاب كمؤشر على ظروف الأكسدة و الأختزال، اذ تشير كمية الأوكسجين المذاب المرتفعة في الطبقات العليا من مياه البحر و البحيرات الى ان الظروف تكون من النوع المؤكسدة ، حيث تكون العناصر الفلزية بشكل أطوار صلبة إما تترسب في قاع البحار و البحيرات التي تنمو فيما بعد بشكل عقد أو تمتاز دقائق هذه الأطوار على العوالق أو الغرويات (بسبب اختلاف الشحنة السطحية بينها) التي تتكون في مياه البحر خلال عملية الترسيب للمكونات التي تبلغ حدود الإشباع، ولذلك من المتوقع ان تكون تراكيز هذه العناصر الفلزية واطيء نسبة الى تراكيزها في طبقات المياه السفلية التي يكون محتواها من الأوكسجين المذاب واطيء مما تعكس الظروف الأختالية، وفي مثل هذه الظروف تكون العناصر الفلزية بحالة ذائبة فتبقي في المياه بشكل أيونات حرة.

كما تلعب المادة العضوية دورا في تكوين مركبات عضوية فلزية التي تساهم في سحب هذه الفلزات من مياه البحر، ويكون النشاط العضوي للأحياء عادة في الطبقات العليا من مياه البحر حيث الحرارة والضوء والأوكسجين اكبر مما في الطبقات السفلية.

و تجدر الاشارة هنا الى ان ظروف الأكسدة و الأختزال ليست هي العامل الرئيس الوحيد على تكوين الأطوار والمركبات للعناصر الفلزية، بل ان هناك عوامل رئيسة أخرى مثل الدالة الحامضية وحدود استقرارية الأطوار المكونة فضلا عن عوامل أخرى مثل درجات الحرارة ودرجة الأشباح ونوع الجذور العضوية السالبة والموجبة. وهذه العوامل

تحكم بتوزيع وانتشار العناصر الفلزية وحركتها خلال المحاليل في البيئات الجيولوجية المختلفة.

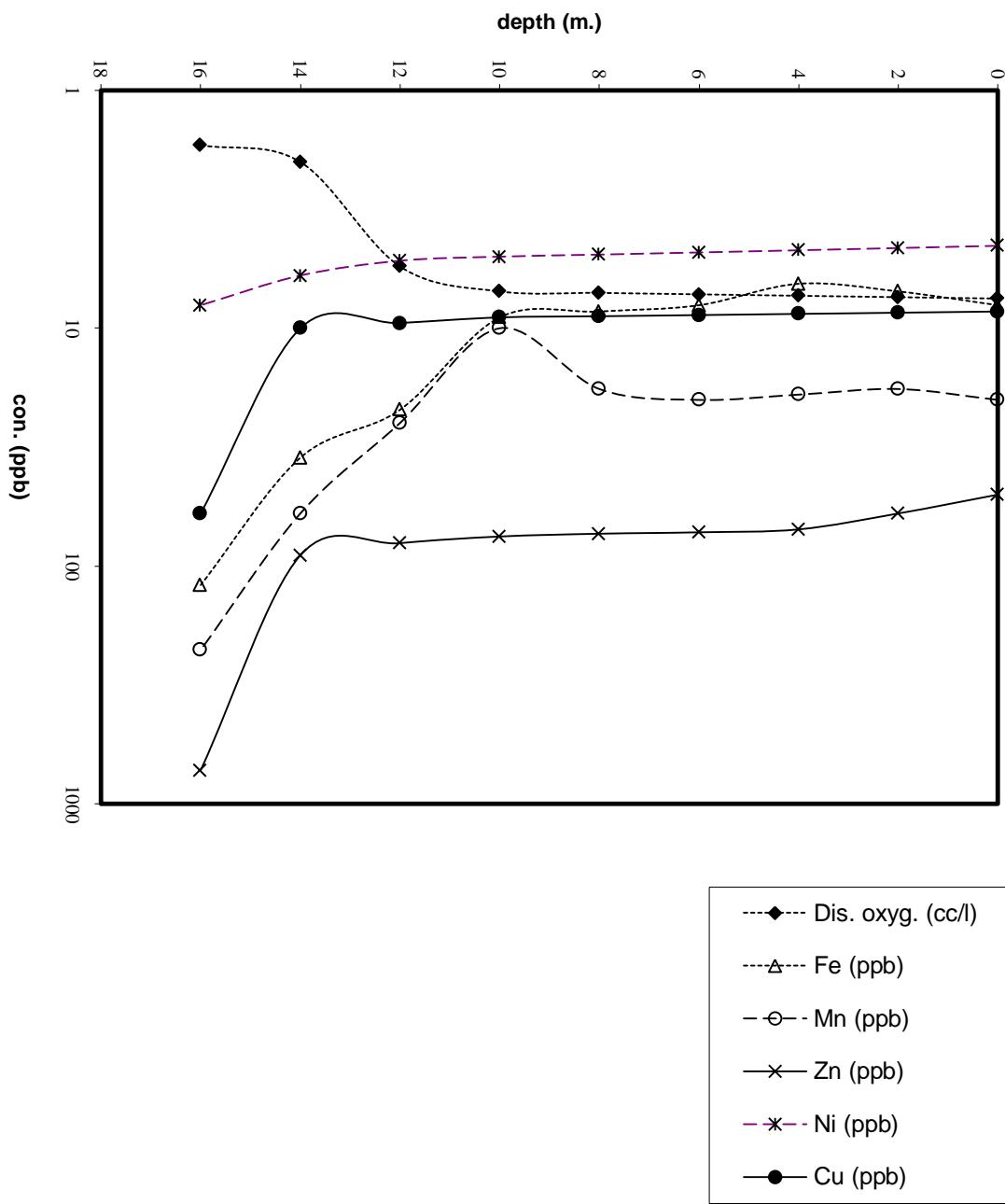
المسألة:

تم اخذ عينات من مياه بحيرة في كندا من أعماق متباعدة من سطح الماء الى عمق 16 متراً وتم تحليل العناصر الفلزية Cu, Ni, Zn, Mn, Fe فيها فضلاً عن كمية الأوكسجين المذاب (dissolved oxygen)، وكما موضح في الجدول الآتي:-

Depth (m)	Dis. oxyg. (cc/l)	Fe (ppb)	Mn (ppb)	Zn (ppb)	Ni (ppb)	Cu (ppb)
0	7.5	8	20	50	4.5	8.5
2	7.4	7	18	60	4.6	8.6
4	7.3	6.5	19	70	4.7	8.7
6	7.2	8	20	72	4.8	8.8
8	7.1	8.5	18	73	4.9	8.9
10	7	9	10	75	5.0	9
12	5.5	22	25	80	5.2	9.5
14	2	35	60	90	6	10
16	1.7	120	225	720	8	60

المطلوب:

1. وضح من خلال الرسم توزيع العناصر الفلزية مع زيادة عمق المياه في البحيرة.
2. بين علاقة هذا التوزيع مع كمية الأوكسجين المذابة في مياه البحيرات.
3. حدد بشكل تقريري انطقة الاكسدة والاختزال والمرحلة الانتقالية بينهما.



مختبر الجيولوجيا البيئية

مسألة رقم (5)

امتصاص العناصر الأثرية من قبل النبات

Intaking the Trace Elements by Plants

ان المحتوى الجمالي للعناصر الثرية في أنواع مختلفة من التربة يوفر معلومات محدودة عن كمية هذه العناصر الموجودة بصيغة قابلة للانتقال الى النباتات. غير ان الأهم من المحتوى الأجمالي هو المدى المتحرك من هذا المحتوى بتأثير العوامل الكيميائية والحياتية والتتجوية الذي يتم خزنه في التربة بشكل متوفّر (available). وهذا الشكل المتوفّر يتمثل بالمصادر الآتية:

- العناصر الموجودة في المحاليل بشكل أيونات أو مركبات مذابة ، التي يمكن استخلاصها من خلال معالجة التربة بالماء طبيعياً أو صناعياً.

- أيونات العناصر المتبادلة الموجودة في المعقدات العضوية واللاعضوية التي يمكن استخلاصها بمحاليل الأملاح المتعادلة مثل خلات الأمونيا.

- أيونات العناصر المتبادلة والمرتبطة بشكل أوثق في مكونات التربة التي يمكن استخلاصها بالحومض المخففة بفعل نشاط جذور النباتات وما تفرزه من حومض عضوية خلال مرحلة نمو الجذر. مثل ذلك حامض الخليك المخفف.

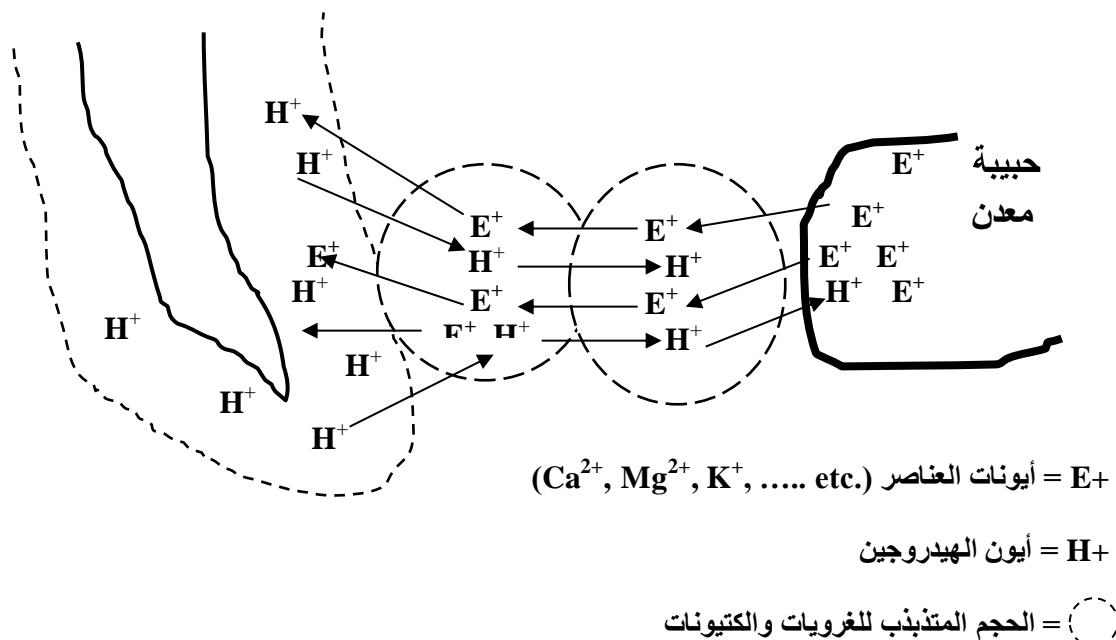
- العناصر الموجودة في المكونات العضوية واللاعضوية وفي الأكسيد التربة أو أملاح غير ذاتية التي تحتاج الى ظروف ومواد ذات فعالية شديدة لاستخلاصها مثل EDTA او كزارات الأمونيوم الحامضية.

- العناصر الموجودة في المعادن الثانوية وبصيغة ثابتة.

يعتمد وجود العناصر الأثرية بأي شكل من الشكل المذكورة على خواص العنصر الأثري وطبيعة وكمية المعادن الطينية والمواد العضوية والأملاح والدالة الحامضية pH وجهد الكسدة والأختزال Eh للتربة وكذلك بعض الخواص الفيزيائية للتربة مثل درجة النصح والمسامية والنفاذية والحجم الحبيبي. مثل ذلك عند تحرير عنصر النحاس بفعل عمليات التجوية فإنه يدخل بسرعة الى المعقدات العضوية للترب الحامضية وبالتالي فهو متوفّر بنسبة عالية للعمليات الحياتية للنباتات. ففي بعض الترب تشكّل نسبة النحاس الداخلة في المعادن العضوية حوالي 90% من النحاس الدائب مقارنة مع نسبة الخارصين البالغة 75%.

وبشكل عام فإن الآفاق السفلية من الترب ذات التصريف الحر تشهد معدلات منخفضة من العناصر الثرية المتحركة ، ولكن الآفاق السطحية التي تتأثر بعمليات التجوية تؤدي الى حركة وانتقال العناصر الأثرية. أما في الترب ذات التصريف الرديء فتؤدي الى تكوين شوائب كيميائية-حياتية لمركبات بعض العناصر الأثرية.

ميكانيكية انتقال العناصر بين التربة والنبات عبر الجذور



إذا تم نمذجة منطقة معينة وتحليل نطاق التربة وقياس تركيز العناصر الأثرية فيها وفي النباتات التي تنمو على سطح التربة، نجد ان هناك تغير في تركيز العناصر بين التربة والنباتات. ولغرض المقارنة بينهما نختار نبات معين ونحسب تركيز بعض العناصر الأثرية في رماد هذه النباتات (حرق النبات وحساب التركيز فيها). ومن خلال الرسم مثلاً بين تركيز العناصر الأثرية في التربة والنبات نجد بذلك تباين في تركيز عنصر ما بين التربة والنباتات وذلك حسب قابلية العنصر للنقل والحركة من التربة إلى النبات، وهذا لا يعتمد على سلوك العنصر فقط وإنما على قابلية النبات لأمتصاص ذلك العنصر. ويوضح الجدول الآتي تباين تركيز بعض العناصر الأثرية حسب نوع النبات:

الحشائش grasses	أوراق الشجيرات القصيرة herbs	أوراق الشجيرات shrubs	أوراق النفضيات deciduous	الصنوبر conifers	العنصر Tr. Ele.
850	666	1585	2303	1127	Zn
119	118	223	249	133	Cu
33	44	85	54	75	Pb
54	33	91	87	57	Ni
25	23	25	16	21	V
34	19	15	7	5	Mo
19	10	14	5	8	Cr
10	11	10	5	6	Co

ان اختلاف تركيز العنصر في النبات يعكس احياناً على صفات النبات من حيث لون وشكل الأوراق أو الأزهار أو طول الساق وشكل الثمرة، فمثلاً وجود تجمع معدني غني بعناصر Cu-Mo يعطي تغير في شكل أوراق زهرة البايافير ، أو وجود معادن الحديد وما تحتويه من عناصر Ni, Cu, Mn, Cr تؤدي إلى تغير في لون أوراق بعض النباتات. وقد تصل زيادة امتصاص العنصر الثري من قبل النبات إلى حد السمية toxic الذي يظهر تأثيره على اجزاء النبات:

العنصر	الصفة الرئيسية الظاهرة
Al	قصر في الجذور وظهور بقع ملونة في أجزاء مختلفة من النبات
B	قصر في العقل، وتشوه و عدم اكتمال نمو بعض الأجزاء
Cr	اصفار الوراق
Co	ظهور بقع على الأوراق تمثل اجزاء ميتة بيضاء اللون
Cu	ضعف في النمو وظهور بقع لأجزاء ميتة بيضاء اللون على الأوراق السفلية
Fe	ضعف الجذور و عدم اكتمال نمو بعض الأجزاء وظهور بقع ملونة
Mn	احمرار الأوراق ، تشوه شكل الوراق وموت حافات الأوراق
Mo	عدم اكتمال النمو واصفار الأوراق
Ni	تشوه النبات وظهور بقع لأجزاء ميتة بيضاء اللون على الأوراق
Zn	ضعف نمو الجذور وظهور بقع لأجزاء ميتة بيضاء اللون على الأوراق

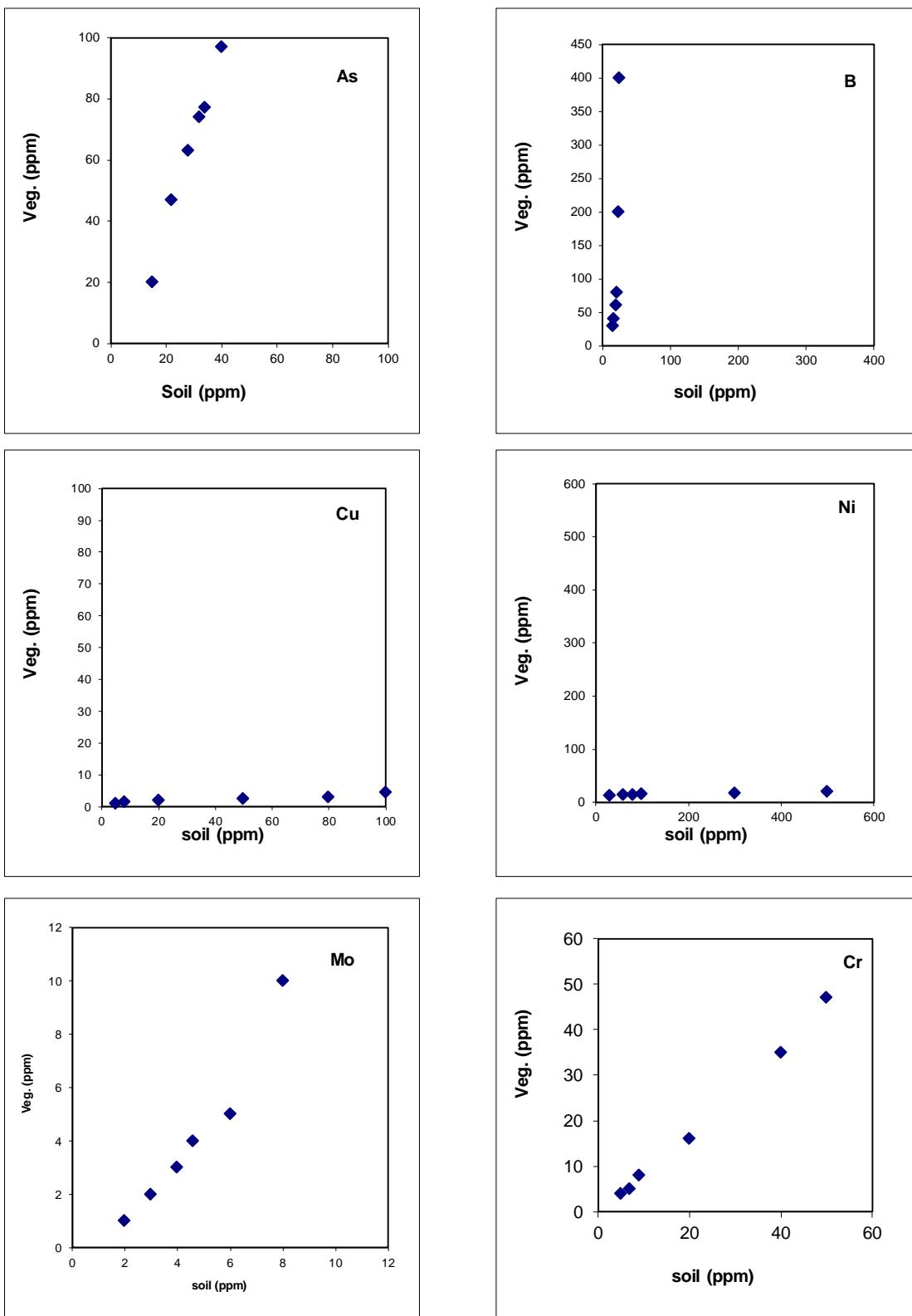
المسألة

تم تحليل 6 نماذج تربة لمنطقة معينة و 6 نماذج رماد جنس معين من النبات ينمو على سطح التربة ، وتم قياس تراكيز بعض العناصر الأثرية وكما مدون في الجدول الآتي:

As ppm		Mo ppm		Cu ppm		Ni ppm		B ppm		Cr ppm	
Soil	Veg.	Soil	Veg.	Soil	Veg.	Soil	Veg.	Soil	Veg.	Soil	Veg.
15	20	2	1	5	1	30	12	15	30	5	4
22	47	3	2	8	1.5	60	13	17	40	7	5
28	63	4	3	20	2	80	14	20	60	9	8
32	74	4.6	4	50	2.5	100	15	22	80	20	16
34	77	6	5	80	3	300	17	24	200	40	35
40	97	8	10	100	4.5	500	20	25	400	50	47

المطلوب:

1. أوجد من خلال الرسم توزيع العناصر الأثرية بين التربة والنبات؟
2. وضح التشابهية والأختلاف في سلوك هذه العناصر بين التربة والنبات؟
3. رتب العناصر حسب قابليتها على امتصاص من قبل هذا الجنس من النبات؟



مختبر الجيولوجيا البيئية

المسألة (6)

تأثير الطبوغرافية على شكل تلوث التربة

The Effect of Topography on the Soil Pollution

المسألة

تم اختيار 70 إنموذج بشكل شبكة تغطي منطقة منحدر باتجاه الشرق تغطيها التربة وتحتوي صخورها على عرق لرواسب النحاس. تم تحديد 7 مسارات بالأتجاه غرب - شرق، المسافة بين مسار وأخر 100 متر مرتبة المسارات من الجنوب الى الشمال بالترتيب T1 الى T7 ، وتم اختيار 10 نماذج من كل مسار بمعدل 100 متر بين موقع إنموذج وأخر مرتبة من الغرب الى الشرق بالترتيب S1 الى S10.

معدل الانحدار الطبوغرافي باتجاه الشرق يبلغ 10 متر لكل 100 متر ، وسمك التربة يبلغ 50 سم عند المحطات S3 ويبلغ 75 سم عند المحطات S6 و حوالي 100 سم عند المحطات S9. يبلغ معدل تركيز النحاس في الطبقة الصخرية حوالي ppm 25 بينما يبلغ تركيز النحاس في روابض عرق النحاس حوالي ppm 2500. ويوضح الجدول الآتي تركيز النحاس لنماذج التربة وفق توزيعها على المسارات .

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
T1	19	20	20	23	47	75	450	400	320	220
T2	20	23	22	80	120	750	950	900	630	255
T3	22	80	622	1150	1850	1800	1219	808	808	410
T4	75	1006	2050	2102	2350	2307	1711	1250	911	375
T5	18	55	98	1020	1724	1813	1405	1100	750	410
T6	20	21	45	78	112	533	708	900	655	361
T7	19	18	25	40	60	74	87	89	210	320

المطلوب:

1. وضح علاقة شكل التوزيع الناتج بالأنهار الطبوغرافي.
2. من خلال البيانات الجيوكيميائية المتمثلة بتركيز النحاس حدد موقعياً بشكل تقريري موضع عرق النحاس.
3. ارسم مقطع لأحد المسارات الذي يظهر أكثر تباين في تراكيز النحاس وموضع عرق النحاس.

الحل:

