الفصل الثاني - الغلاف الجوي وكيمياء الغلاف الجوي

2-The Atmosphere and Atmospheric Chemistry

(1-2) الغلاف الجوي Atmosphere

الغلاف الجوي للكرة الأرضية عبارة عن خليط من عدة غازات أهمها غاز الأوكسجين ، وغاز النتروجين ، وهما يكونان نحو 21 % و 78 % من وزن الهواء على الترتيب ، فضلاً عن بعض الغازات الأخرى التي توجد بنسبة أقل مثل غاز ثاني اوكسيد الكاربون الذي يوجد في الهواء بنسبة 0.03 % ، و بعض الغازات الخاملة الأخرى مثل :الهليوم ، النيون والأركون ،والكريبتون،الهيدروجين، ثاني اوكسيد النتروجين والأوزون والتي توجد في الغلاف الجوي للأرض بنسب ضئيلة جدا. وخليط الهواء بتركيبه السابق حيوي جدا بالنسبة لجميع الكائنات الحية ،فتحتاج النباتات إلى كل من غازي ثاني أوكسيد الكاربون والنتروجين في صنع غذائها واستكمال نموها ، بينما تحتاج كل الكائنات الحية بجميع أنواعها إلى غاز الأوكسجين لأداء وظائفها الحيوية لأنة ضروري في أكسدة الغذاء المزود للطاقة. أما غاز النتروجين فهو غير فعال كيمياويا ولكنه ضروري لحياة الكائنات العضوية لتكوين الأحماض الامينية التي يتحول فيها غاز النتروجين إلى أملاح ذائبة، أما ثاني أوكسيد الكاربون فهو مهم في التخليق الضوئي بوجود أشعة الشمس والكلوروفيل أما غاز الاركون فيعود وجوده إلى التحلل لنظير البوتاسيوم .

إن تركيب الهواء أبهر علماء وفلاسفة الطبيعة منذ العصور القديمة آذ اعتبر الإغريق الهواء أحد عناصر الحياة الأربعة :النار،التربة،الماء و الهواء.وبقي الحال كذلك حتى أواخر القرن السابع عشر، لقد وصف روبرت بويل ، الهواء بأنه كتلة من الأبخرة الغامضة وبذلك أعتبر الهواء لأول مرة مزيجاً من الغازات ومع أن من المعروف إن الأوكسجين والنتروجين هما العنصران الرئيسان للهواء الا أنه لم يكن واضحا آنذاك هل أن الهواء مزيجا أم لا إذ اعتقد همفري ديفيد (1778-1829) أن الهواء مركب ولولا كونه مركب لانفصل المكون الأثقل (الأوكسجين)عن النتروجين وتكونت طبقات من غاز النتروجين العليا و الأوكسجين السفلى،ولم يُعِر اهتماما لعملية المزج التي تسببها التيارات الهوائية.

أن العلماء ادركو إن الهواء هو مزيج من الغازات وليس مركباً وجاء هذا الإدراك مستنداً على الأسباب الاتيه:

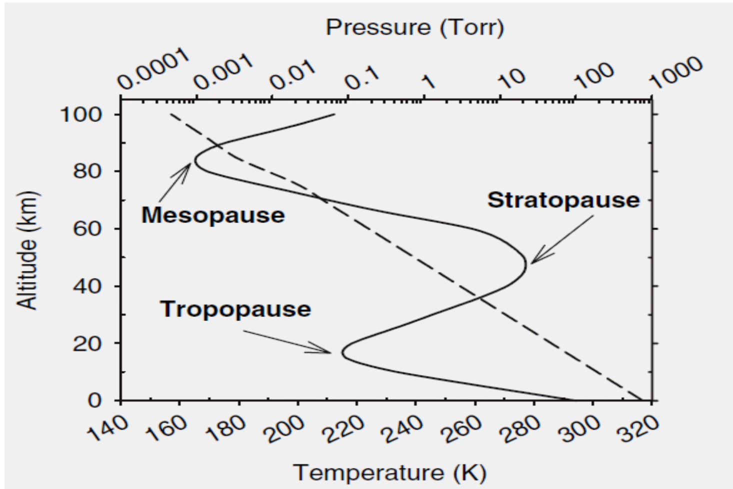
1- نسبة الأوكسجين إلى النتروجين تتغير من مكان إلى أخر

2- لو كان الهواء مركبا لكانت صيغته $N_{15}O_4$ وهو أمر بعيد الاحتمال.

3 -الصفات الفيزيائية للهواء مطابقة لمواصفات مزيج الأوكسجين و النتروجين اللذان يكونان 99% من الهواء .

4- من الممكن فصل الأوكسجين عن النتروجين بينما ذلك غير ممكن لو كان الهواء مركب من الأوكسجين والنتروجين.

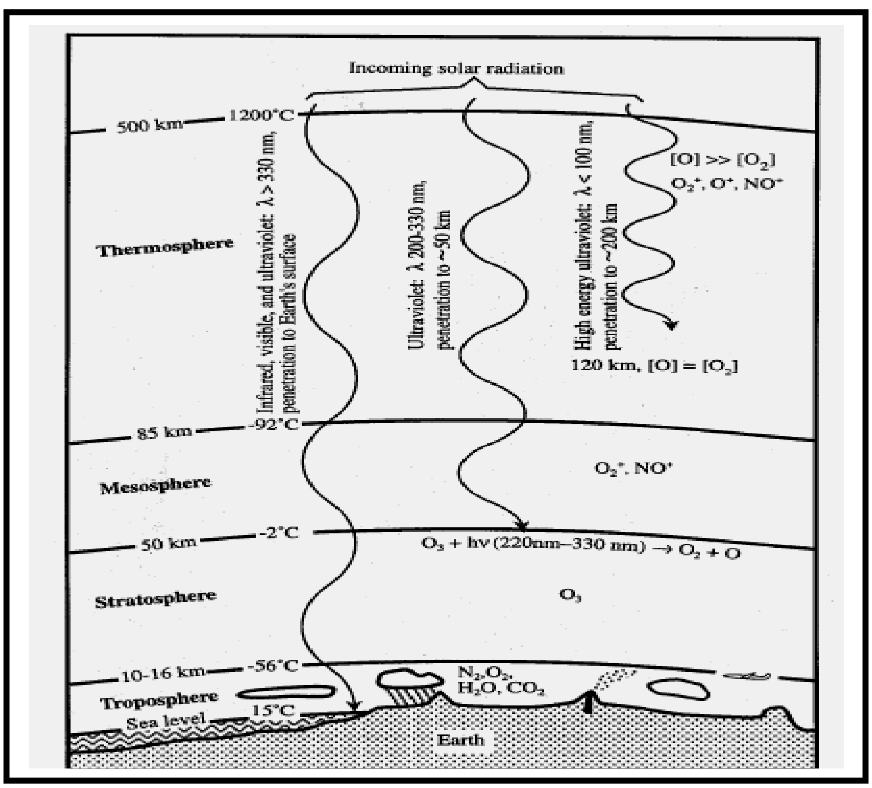
5- لا يحصل أي تغيير في الحجم أو أي إطلاق حرارة عند مزج الأوكسجين مع النتروجين مما يوحي بعدم تكوين المركب. وبالطبع فإننا نعرف اليوم إن الهواء مزيج من غازات متعددة وليس فقط الأوكسجين و النتروجين. والغلاف الجوي يتكون من عدة طبقات طبقة فوق أخرى، وتحدد هذه الطبقات حسب ما تحتويه الطبقة من غازات وحسب ضغطها ودرجة حرارتها .كما إننا نعرف اليوم إن الغلاف الجوي يتكون من مزيج من الغازات التي تتغير تراكيزها مع الارتفاع فوق سطح البحر، وهذه التغييرات تحدد مناطق الضغط المنخفض ومناطق الضغط المرتفع، والتي لها علاقة مباشرة بالطقس وحركة الرياح.والضغط ينخفض تصاعديا كلما ارتفعنا فوق سطح البحر انخفاض الضغط مع الارتفاع في الهواء ودرجة حرارة الجو أشد تقلبا أفقيا من تغيير الضغط الجوي، فهي تتغير في اتجاه القطبين، وتوالي الليل والنهار، والفصول، ويؤثر فيها جو المحيط والجو القاري. فدرجة الحرارة لا تنخفض بشكل تدريجي كما هو الحال بالنسبة للضغط بل تنخفض تارة وترتفع تارة أخرى، وهو ما يحدد طبقات الغلاف الجوي وكما مبين في الشكل (2 -1).



الشكل (2-1) علاقة طبقات الغلاف الجوي ومناطق الضغط الجوي وتغير درجات الحرارة خلال هذه الطبقات

يتكون الغلاف الجوي من أربع:طبقات تختلف في خواصها الفيزيوكيميائية وكما مبين في الشكل(2-2) وهي :

1-طبقة الغلاف السفلي Troposphere(الطبقة التي نعيش فيها)
2-طبقة الغلاف الزمهريري (العليا) Stratosphere (فوق السفلي)
3-طبقة الغلاف الوسطى Mesosphere
4-طبقة الغلاف الحراري Thermosphere



الشكل (2-2)ا لمناطق الرئيسة للغلاف الجوي

وينصب اهتمام العلماء عموماً وبشكل رئيس على الطبقتين الأولى والثانية.

(2- 1 -1) طبقة الغلاف السفلي التروبوسفير :Troposphere

الطبقة القريبة من سطح الأرض بسمك حوالي 8 -16 كم فوق القطب الشمالي والقطب الجنوبي وحوالي 17 كم فوق خط الاستواء. تحدث فيها التقلبات المناخية من رياح وأمطار وغيوم..الخ لذا تسمى بالغلاف المتغير والتي تقتصر على هذه الطبقة وتحتوي هذه الطبقة على بخار الماء والإيروسولات الموجودة في الغلاف الجوي كما تحتوي على ثلاث أرباع وزن الغازات في الغلاف الجوي.وتتناقص درجة الحرارة في التروبوسفير بالاتجاه للأعلى بمعدل حوالي 6.5 درجة مئوية لكل كيلومتر وهذه الطبقة معنية بالتلوث أذ تتركز فيها حوالي ٪ 99 من الملوثات الجوية .والجدول(2 -1) يبين التركيب الطبيعي للهواء الجاف النقي بالغلاف الجوي على مستوى سطح البحر في هذه الطبقة بدون ملوثات:

الجدول (2 -1) مكونـــات الهـــــواء الطبيـــعي الجـــــاف النقي بالغلاف الجوي

ت	المكـــــــــون	النســبة المئوية (وزن / وزن)	النســبة المئوية (حجم / حجم)
1	النيتروجين	75.527	78.088
2	الأوكسجين	23.430	20.949
3	ثاني اوكسيد الكربون	0.0456	0.0318
4	آمونيا	10×1^{-6}	10×1^{-6}
5	الغازات النادرة	1.2837	0.93321
6	الهيدروجين	10×3.48^{-6}	10×5^{-5}
7	اكاسيد النتروجين	10×7.63^{-5}	10×5^{-5}
8	الأوزون	10×6^{-6}	10×2^{-6}

(2- 1-2) طبقة الغلاف الزمهريري (العليا) الستراتوسفير(طبقة الأوزون):Stratosphere

وهي الطبقة التي تعلو التروبوسفير وتمتد من ارتفاع 21 إلى 50 كيلو متر تقريبا فوق سطح الأرض. وتتميز هذه الطبقه بخلوها من التقلبات المختلفة أو العواصف. ويوجد بها حزام يعرف بطبقة الأوزون (Ozone layer) أو (Ozonosphere layer)هي جزء من الغلاف الجوي لكوكب الأرض والذي يحتوي بشكل مكثف على غاز الأوزون O_3. وهي متمركزة بشكل كبير في الجزء السفلي من طبقة الستراتوسفير من الغلاف الجوي للأرض وهي ذات لون أزرق. يتحول فيها جزء من غاز الأوكسجين إلى غاز الأوزون بفعل الأشعة فوق البنفسجية القوية التي تصدرها الشمس وتؤثر في هذا الجزء من الغلاف الجوي نظرا لعدم وجود طبقات سميكة من الهواء فوقه لوقايته واتي تسبب حدوث في تفاعلات كيمو ضوئيةPhotochemical Reactions والتي يتحول فيها الأوكسجين الجزيئي إلى ذري بفعل الطاقة الشمسية

$$O_2 + h\,v \rightarrow O. + O.$$

ثم يتفاعل الأوكسجين الذري .O مع الأوكسجين الجزيئي ليكون الأوزون O_3

$$O_2 + O. \rightarrow O_3 \quad \text{(Ozone)}$$

ولهذه الطبقة أهمية حيوية بالنسبة لنا فهي تحول دون وصول الموجات فوق البنفسجية القصيرة الموجه بتركيز كبير إلى سطح الأرض لان هذا النوع من الأشعة له تأثير ضار على الكائنات الحية .وجزيئات الأوزون غير ثابتة إذ تتفكك إلى الأوكسجين الذري و الأوكسجين الجزيئي والطاقة المخزنة في الأواصر الكيميائية لجزيء الأوزون تُطلق على شكل حرارة ترفع حرارة هذه لطبقة من 50درجة تحت الصفر إلى ْ 3 درجة فوق الصفر تقريبا. ولا توجد في هذه الطبقة سحب أو أتربة ولا تتأثر بالرياح والاضطرابات الهوائية التي تحدث في التروبوسفير. وتكون اقل كثافة من الطبقة الجوية السفلى فان تركيبها مشابه مع فارقين رئيسيين

1-حجم بخار الماء فيها أقل بحوالي 1000 مرة من حجم بخار الماء في الطبقة الجوية السفلى.

2-حجم الأوزون اكبر حوالي 1000 مرة من حجم الأوزون في الطبقة الجوية السفلى.

(2- 1 -3) طبقة الغلاف الوسط الميزوسفير Mesosphere :

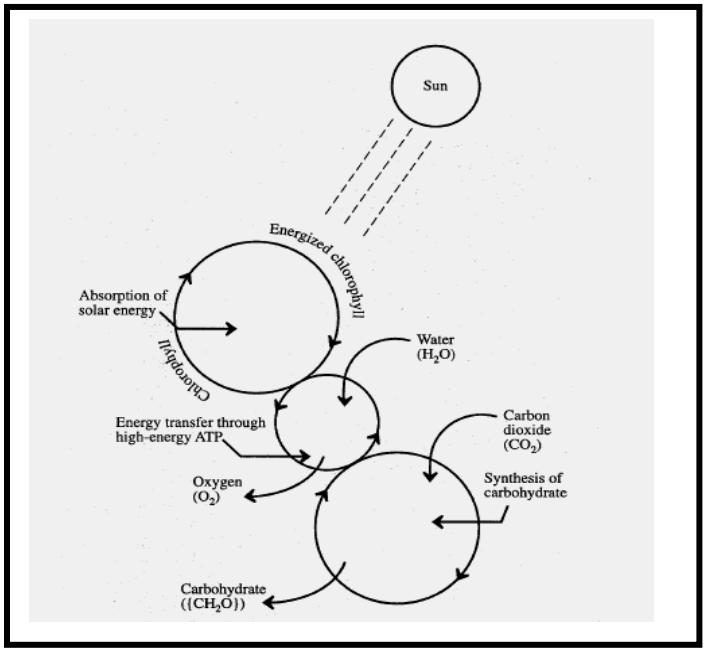
فوق طبقة الستراتوسفير وتصل إلى ارتفاع 80-90 كم فوق سطح الأرض لا يوجد فيها بخار الماء ولكن يوجد فيها أوزون.ومكوناتها الغازية خفيفة وشديدة التخلل (الهيدروجين والهليوم).

(2- 1-4) طبقة الغلاف الحرارية الثرموسفير Thermosphere:

هي أعلى طبقات الغلاف الجوي حيث يبدأ في التلاشي تدريجياً إلى حدود الغلاف الجوي ومن ثم إلى الفضاء الخارجي. ترتفع طبقة الثرموسفير فوق سطح البحر إلى ارتفاع يتراوح بين 500 كم، عندما تكون الشمس نشيطة ، وبين 750 كم عندما تكون الشمس هادئة . وبذلك يتراوح سمكها فوق حد ميزوبوز بين 670 -420 كم على التوالي .ولا يوجد بينها وبين الطبقة الجوية التي تليها حد حراري، ولذلك تحدد قمتها بحد ثرموبوز على أساس تركيبها الغازي. تثبت درجة حرارتها عند درجة الحرارة93 ْ مئوية لعدة كيلومترات في أسفلها ثم تتزايد تدريجياً مع الارتفاع خلالها، إذ تبلغ نحو 700 ْ مئوية عند ارتفاع 300 كم، لكنها قد تناهز1700 ْ مئوية عندما تكون الشمس نشيطة وتظل درجة الحرارة على وضعها حتى نهاية طبقة الثرموسفير وخلال الطبقة الجوية التي تليها وأن أسمها قد أشتق من كلمة Thermo الإغريقية والتي تعني حار للدلالة على شدة الحرارة فيها. من أهم ميزات طبقة الثرموسفير احتوائها في أجزائها السفلى، بين 90 - 300 كم ، ما يعرف بالأقاليم المتأينة والتي عادة ما تعرف بالطبقة المتأينة أيونوسفيرIonosphere .

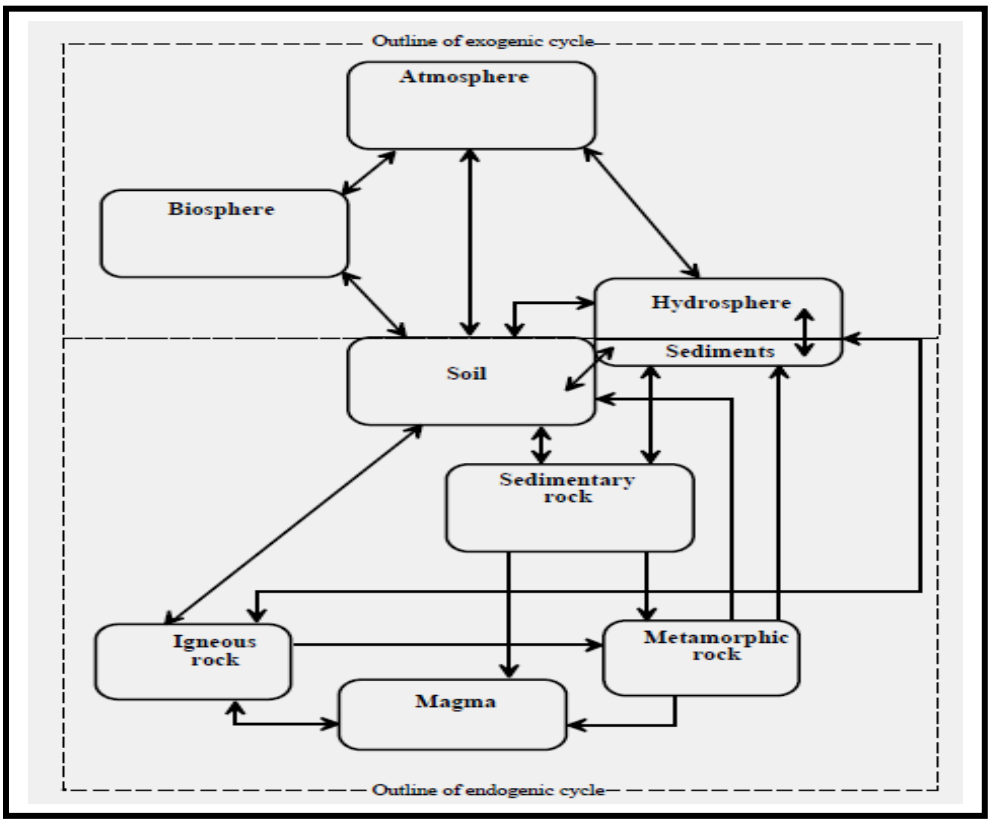
(2-2) الدورات الطبيعية Natural Cycles :

إن كمية المادة على كوكب الأرض ثابتة والمادة القادمة إلى كوكب الأرض على سبيل المثال (النيازك) او ألخارجه منه مثل (الأقمار الصناعية وغيرها) يمكن إهمالها وعليه فالكرة الأرضية نظام مغلق ولذا فان المواد الكيمياوية الضرورية للحياة يجب أن تدور بصورة مستمرة في المحيط الحيوي Biosphere (يمثل المنطقة الضيقة التي تقوم فيها الحياة على كوكب الأرض وهي محددة مابين قشرة الأرض والفضاء المائي والطبقات الدنيا من المحيط الحيوي Biosphere وتسمى دورات العناصر في المحيط الحيوي للكرة الأرضية بالدورات البايوجيوكيميائية biogeochemical cycles- بايو نسبة إلى الحياة ، جيو- نسبة إلى (الماء والصخور) وكيميائية- نسبة إلى التفاعلات الكيميائية وتكون المواد ودورات المواد Matter and Cycles of Matter بشكل ثابت وتنتقل الطاقة Energy وتتحول بشكل منتظم وكما مبين الشكل (2-3)



الشكل **(2-3) قوة الطاقة الشمسية Solar-Energy-Powered Hydrologic Cycle**

وهناك ثلاث أنماط من الدورات الطبيعية :
1-الدورة المائية (الهيدرولوجية).
2- الدورات الغازية .
3 - الدورات الرسوبية.
تأتي الطاقة الضرورية لهذه الدورات في الغالب من الشمس ولو إن جزءاً من هذه الطاقة يضاف إليها من الطاقة الباطنية(الداخلية) للأرض وتتواصل هذه الدورات مع بعضها كما تعتمد الواحد منها على الأخرى. وكما مبين في الشكل (4-2)



الشكل (2-4) المخطط العام للدورات الخارجية والداخلية
General Outline Of Exogenic And Endogenic Cycles

الأنواع (species) الكيميائية التي تأخذها الكائنات وتستخدمها للمحافظة على وظائفها(الحياة، النمو، التكاثر) تسمى المغذيات (nutrients) والعناصر الكيميائية الضرورية للحياة تعرف بالعناصر الجوهرية (الضرورية) أو العناصر الحيوية (bioelement) وقد تم تشخيص حوالي 30 عنصرا حيوياً حتى ألان ولو إنها ليست على نفس الدرجة من الأهمية وتقسم إلى العناصر المغذية الكبيرة (macro nutrients) و العناصر المغذية الصغيرة (micro nutrients). وهناك حاجة اكبر إلى كميات اكبر من المغذيات الكبيرة من العناصر الضرورية الأخرى.وهذه العناصر هي (الهيدروجين الأوكسجين،الكاربون،النتروجين ،الفسفور،الكالسيوم ،الكبريت ،البوتاسيوم والمغنيسيوم وكل الكائنات الحية مكونه من تركيب (مزيج)من بعض أومن كل هذه العناصر التسعة.أما المغذيات الصغيرة فهي موجودة بكميات ضئيلة في الكائنات الحية وأهمها هي(الفناديوم ،الكروم ،المولبدينيوم ،المنغنيز،الحديد، الكوبلت ،النيكل، النحاس، الزنك، القصدير،البورون ،البورون،السليكون ،الارسين ،السلينيوم،الفلور،الكلور،واليود)وهناك عناصر أخرى مثل الكادميوم ،الجرمانيوم، الباريوم والبروم) تم تشخيصها كمغذيات صغيرة محتملة وكما مبين في الجدول (2 -2).

الجدول (2 -2) ملخص وظائف بعض العناصر الضرورية والأنواع الكيميائية المرتبطة بها

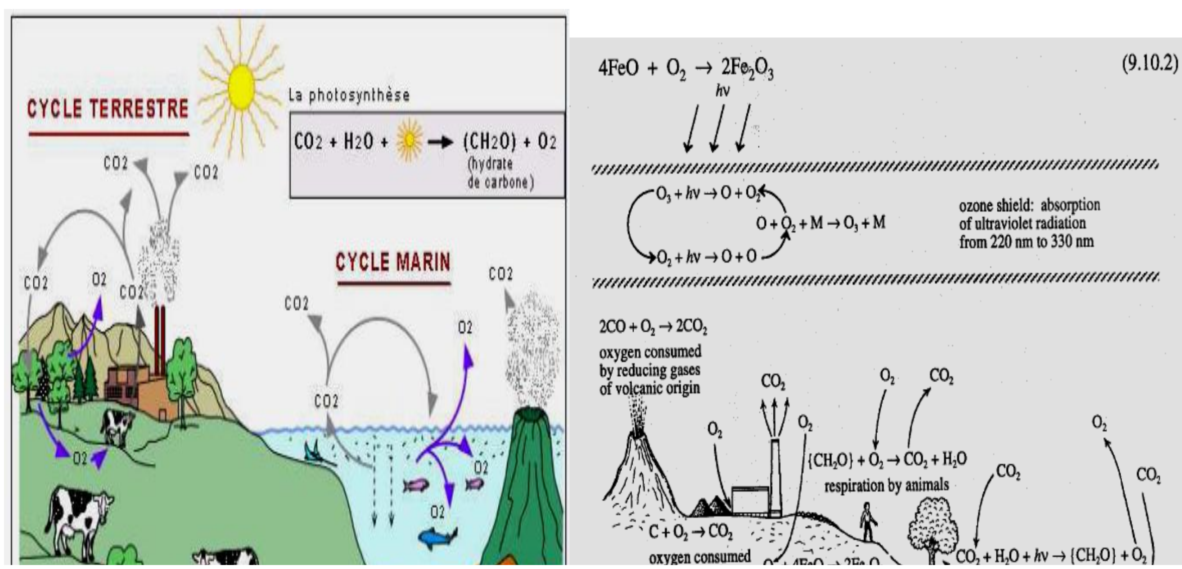
العنصر	الرمز	الأهمية والوظيفة
المغذيات الكبيرة macro nutrients		
الكالسيوم	Ca^{+2}	مكون العظام القشرة والميناء ،تكوين نمو الخلية ،تنشيط الأنزيمات إثناء تقلص العضلات
الكلور	Cl^{-}	مهم لتوازن الانيونات والكاتيونات والتوازن الاوسموزي (مكون يساهم في تكوين حامض الهيدروكلوريك في العصارة المعدية)ويساهم في نقل (ثاني اوكسيد الكاربون في الدم)
المغنيسيوم	Mg^{+2}	جزء من بنية الكلوروفيل، مكون للعظام والأسنان ،عامل مساهم في الكثير من الأنزيمات.
النتروجين	NH_4 ، NO_3^{-}	ضروري لتخليق البروتينات ،الأحماض النووية.
الفسفور	H_3PO_4, PO_4^{-2}	ضروري لتخليق ATP (ادينوسين ثلاثي الفوسفات)احماض نووية،وبعض البروتينات ،ويساهم في تكوين العظام وبنية الاسنان.
البوتاسيوم	K^{+}	مهم لتوازن الكاتيونات والانيونات و وللتوازن الاوسموزي عامل مساعد في التخليق الضوئي
الصوديوم	Na^{+}	نفس وظائف البوتاسيوم
الكبريت	SO_4^{-2} , S	ضروري لتخليق البروتينات ومركبات عضوية اخرى.
المغذيات الصغيرة (micro nutrients)		
الكوبلت	فيتامين B_{12}	نمو خلايا الدم
النحاس	هيموسيانين بلاستوسيانين سايتوكروم مؤكسد تايروسينات	ناقل للأوكسجين في بعض اللافقريات " ناقل الإلكترون في التخليق الضوئي ناقل الإلكترون في التنفس ضروري لتخليق الميلانين
الفلور	فلوريد الكالسيوم	يساهم في بناء مينا الاسنان وتكوين العظام
اليود	الثايروكسين	هرمون يسيطر على سرعة الايض الغذائي
الحديد	الهيموكلوبين والمايوكلوبين	مسؤوله عن نقل الأوكسجين في الجسم و ناقل للأوكسجين في التخليق الضوئي و في التنفس
المنغنيز	فوسفات المنغنيز	ضروري لنمو العظام
المولبدينيوم	نترات المولبدينيوم	اختزال النترات الى النتريت إثناء تخليق الأحماض الامينية وفي النباتات ضروري لتثبيت النتروجين
الزنك	كاربونات وهيدروكسيدات الزنك	للتنفس الهوائي للنباتات ونقل ثاني اوكسيد الكاربون في دم الفقريات.

سنعرض في هذا الفصل العناصر الحيوية التي تساهم في الدورات الغازية والرسوبية كما نناقش الخصائص الفيزيائية والكيميائية واستعمالات هذه العناصر فضلا عن دوراتها الطبيعية وتأثيراتها البيئية نتيجة لتدخل الإنسان.

(1-2-2) دورة الأوكسجين The Oxygen cycle

نظراً لفعاليته وتواجده في كل مكان على الكرة الأرضية، فإنَّ دورة الأوكسجين معقدة للغاية، وبما أن الأوكسجين غالباً ما يكون موجوداً على شكل مركب في قشرة الأرض وفي الفضاء المائي لذا يمكن اعتباره خامل كيمياوياً. لذا فإننا نبحث في هذا الفصل كيمياء الأوكسجين في الغلاف الجوي فقط.

إنَّ الكميات المنتجة والمستهلكة من الأوكسجين الجوي $\mathbf{O_2}$ (الشكل2-5) هي في حالة توازن ديناميكي، ولولا هذا التوازن لتغير تركيز الأوكسجين في الغلاف الجوي بشكل مستمر. وكما سنرى في العمليات اللاحقة فإنَّ دورتي الأوكسجين والكاربون متصلتان ومترابطتان مع بعضهما البعض.والحياة على الكرة الأرضية تعتمد على الأرجح على قابلية هاتين الدورتين على التوازن فيما بينهما.



الشكل (2-5) دورة الأوكسجين The Oxygen cycle

التنفس الخلوي -Cellular Respiration

هي سلسلة عمليات بايوكيميائية تتأكسد من خلالها المركبات العضوية (الطعام) لتحرر طاقة على شكل ثالث فوسفات الادينوسين. ومعظم الكائنات الحية تستخدم الأوكسجين لهذا الغرض فيما عدا بعض انواع البكتريا التي تستخدم النترات أو الكبريتات كعامل مؤكسد:

$$C_6H_{12}O_{6\,(S)} + 6O_{2\,(g)} \rightarrow 6CO_{2\,(g)} + 6H_2O_{\,(l)} + \text{طاقة}$$

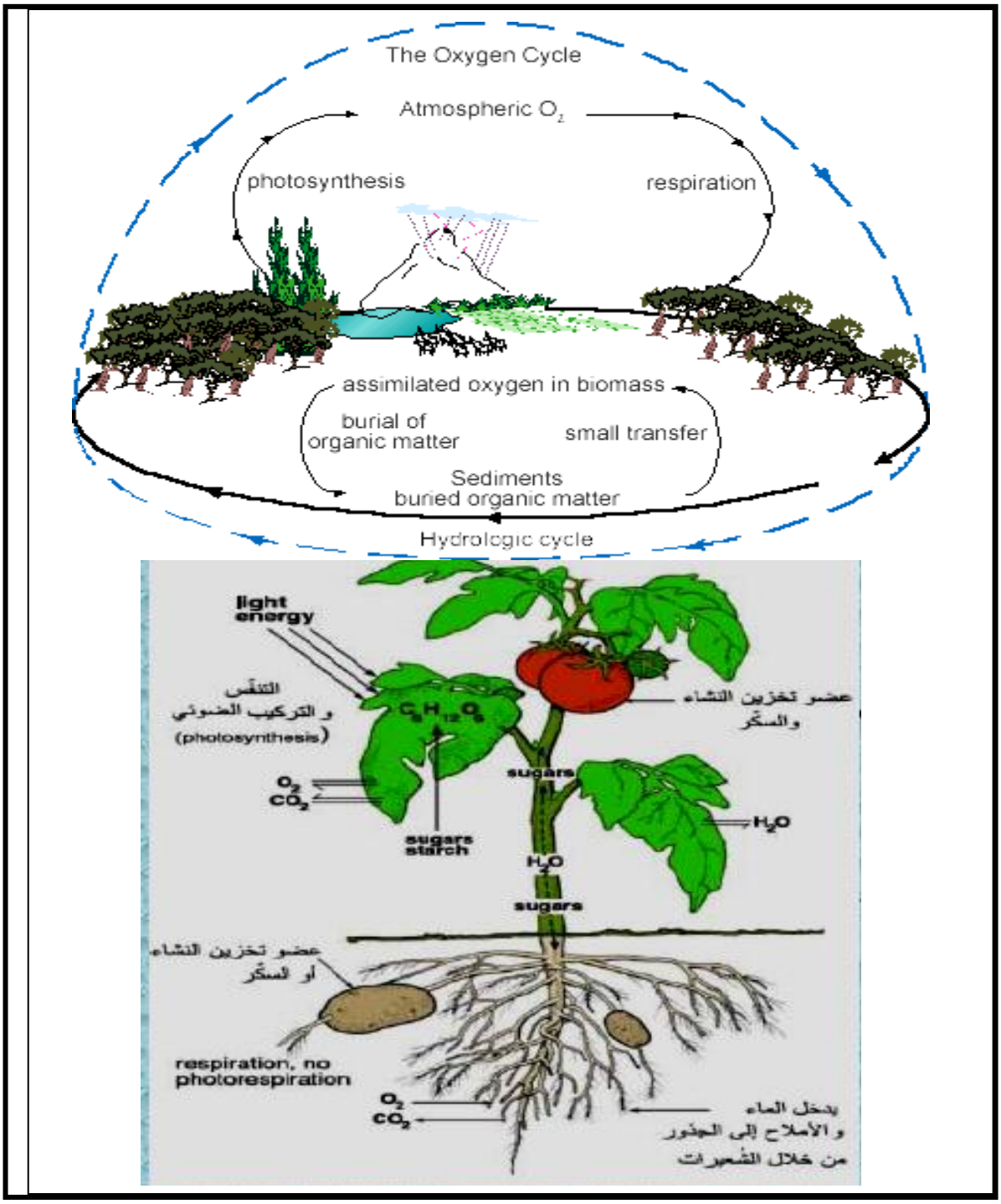
وتحدث عملية التنفس في كل الكائنات الحية. وفي كل خلية حيث أنها الطريقة الوحيدة التي تحصل الخلية من خلالها على الطاقة. ومع أن المعادلة المذكورة أعلاه تعطي خلاصة شاملة للعملية إلا أنها مضللة إلى حد ما من حيث أنها توحي بأنها تحدث في خطوة كيميائية واحدة بينما هي في الواقع على درجة كبيرة من التعقيد.

التخليق (البناء)الضوئي:

هي عملية تحدث في النباتات الخضراء والأعشاب البحريّة , و الطحا لب إذ تستعمل الطاقة الضوئية لإجراء سلسلة من التفاعلات الكيميائية التي تؤدي في النهاية إلى تكوين الكاربوهيدرات وكما مبين في الشكل (2-6) وبالإمكان تلخيص عملية التخليق الضوئي بالمعادلة:

ضوء الشمس + الماء + ثاني أوكسيد الكربون+ الكلوروفيل الأوكسجين + السكر

$$6CO_{2\,(g)} + 6H_2O_{(l)} \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_{6\,(S)} + 6\,O_{2\,(g}$$



الشكل (2-6) التنفس والتخليق (البناء)الضوئي في النبات

والكلوكوز الناتج عن هذه العملية يمكن تحويله إلى كاربوهيدرات أكثر تعقيداً كالسليلوز والنشا، وتشكل الكاربوهيدرات حوالي (60-90)% من المادة الصلبة في كوكبنا وتهيئ مصدراً لغذاء الحيوان. ويمكن أن نلاحظ من المعادلتين السابقتين أن التنفس هو في الواقع العملية المعكوسة للتخليق الضوئي.

الفصل الثاني ــ

إنَّ التخليق الضوئي هي عملية أكثر تعقيداً مما تعكسه آلية التفاعل هذه، فيمكن تقسيمها في الواقع إلى تفاعلات في الضوء أو في الظل. خلال تفاعل الضوء يستخدم ضوء الشمس لتجزئة الماء إلى أيونات الأوكسجين وأيونات الهيدروجين والكترونات.

$$12H_2O \xrightarrow{h\nu} 6O_2 + 24H^+ + 24e^-$$

التفاعل الضوئي :

يعتمد هذا التفاعل على قابلية الكلوروفيل على التقاط الطاقة من ضوء الشمس بينما لا يتطلب تفاعل الظل وجود ضوء الشمس حيث تستخدم الفوتونات والإلكترونات لتحويل ثاني اوكسيد الكاربون إلى كاربوهيدارت.

تفاعل الظل: $24e^- + 24H^+ + 6CO_2 \rightarrow 6H_2O + C_6H_{12}O_6$

الاحتراق: يمكن تعريف الاحتراق بأنه الاتحاد السريع لمادة ما مع الأوكسجين مصحوباً بإنتاج الحرارة والضوء في أغلب الأحيان.وبالرغم من أن البعض من تفاعلات الاحتراق تحدث بصورة تلقائية وسريعة غير أن معظمها تحتاج إلى كمية من الطاقة قبل أن يبدأ التفاعل وفيما يلي بعض الأمثلة الشائعة لتفاعلات الاحتراق في الصناعة وفي المحيط البيئي:

احتراق كبريتيد الهيدروجين:

1) $2H_2S_{(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2SO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

احتراق الميثان:

2) $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

احتراق البيوتان:

3) $2C_4H_{10(g)} + 13O_{2(g)} \rightarrow 8CO_{2(g)} + 10H_2O_{(g)}$

احتراق الاوكتان:

4) $2C_8H_{18(l)} + 25O_{2(g)} \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O$

احتراق الهيدرازين (وقود الصواريخ) :

5) $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

احتراق المغنيسيوم :

6) $2Mg_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(S)}$

احتراق الفسفور الأبيض :

7) $P_{4(S)} + 3O_{2(g)} \rightarrow P_4O_6$

استعمال الحديد كعامل مساعد في تحضير الامونيا ammonia عملية هابرHaber process.

8) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

$$4NH_3 + 5O_{2(g)} \xrightarrow{Pt/Rh} 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}\ 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

صناعة الفولاذ(الكاربون):

9) $2C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)}$

وعندما يكون تزويد الأوكسجين محدوداً أي غير كافٍ يحدث احتراق غير كامل للمادة المشتعلة مما يؤدي إلى تكوين أول أوكسيد الكاربون.

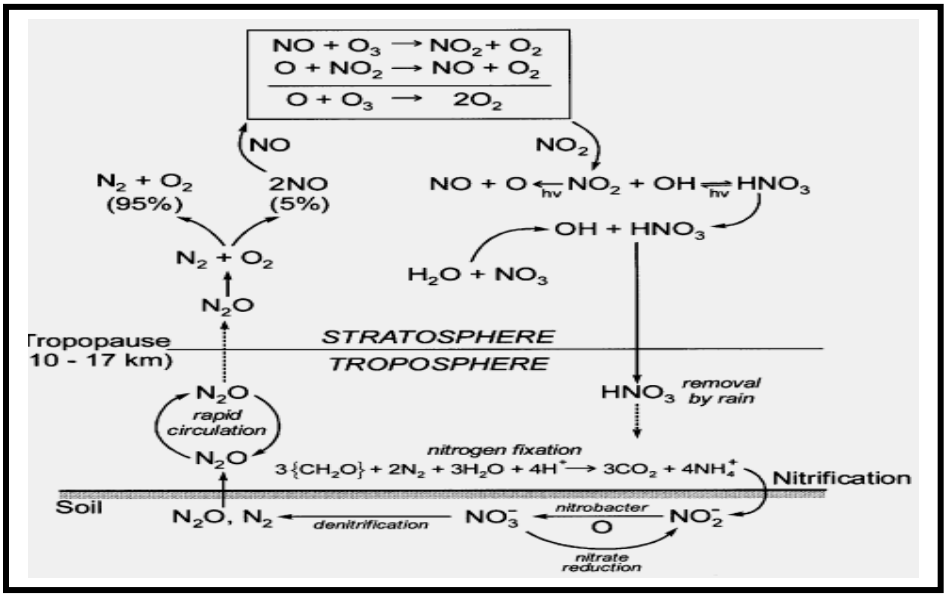
التفاعلات في الطبقة الجوية السفلى:

الطبقة الجوية السفلى هي الطبقة الداخلية للغلاف الجوي وتمتد عند خط الاستواء إلى حوالي 17 كم فوق سطح البحر وإلى حوالي 8كم فوق القطبين الشمال والجنوبي وهي تحتوي على 75% تقريباً من كتلة الهواء الموجودة على الكرة الأرضية.وتتحكم الذرات والجذور الحرة (على الرغم من وجودها بتركيز قليل) إلى حد كبير بالطرائق الكيميائية التي تؤدي إلى تكوين وإزالة الملوثات الغازية في الطبقة الجوية السفلى.

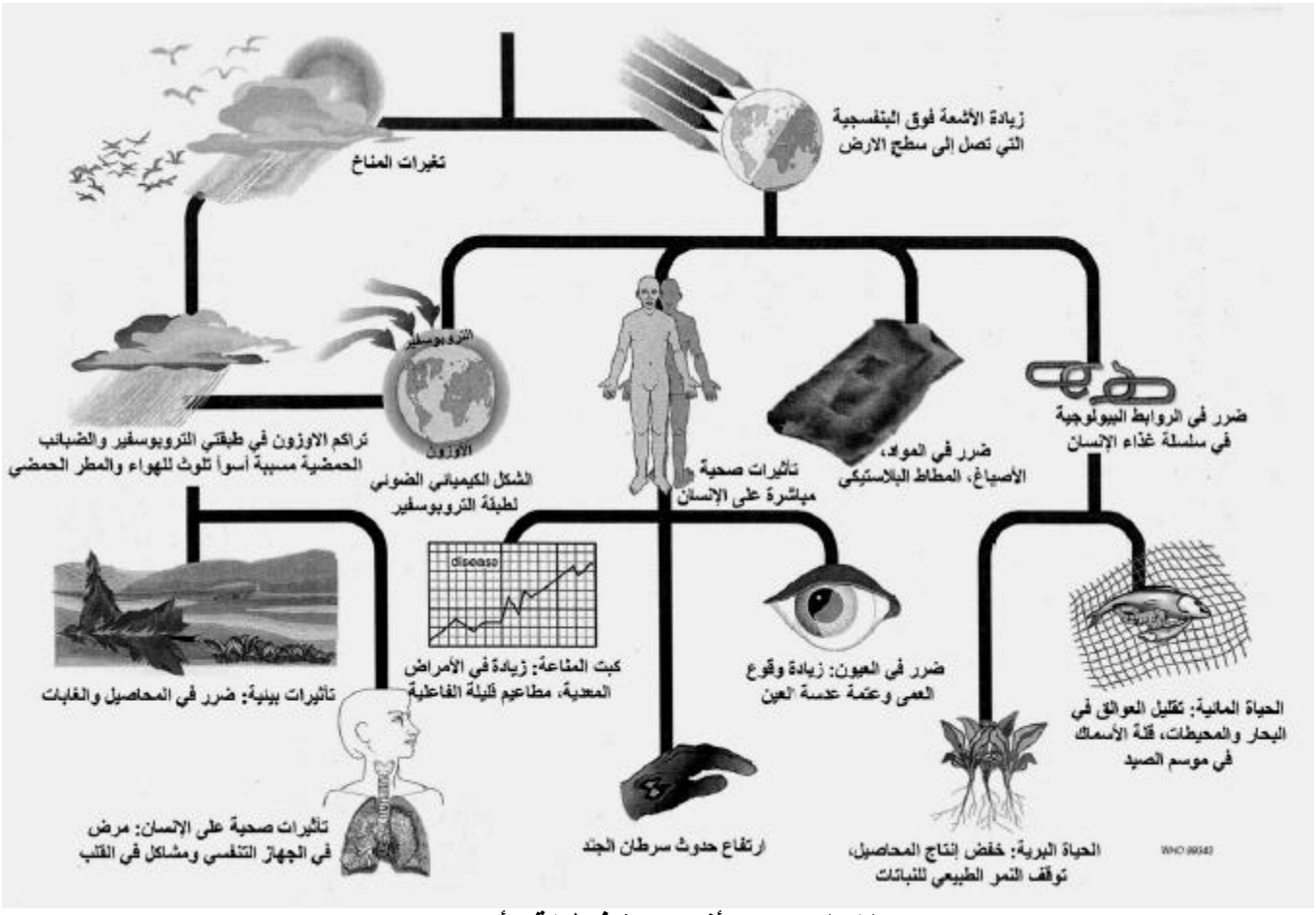
ويعرف الجذر الحر بأنها ذرة أو مجموعة ذرات ذات عدد الكتروني فردي والبعض من الجذور الحرة قد تحمل شحنة كهربائية تؤدي إلى تغيير خواصها.إنَّ الفعالية العالية للجذور الحرة هي السبب في قلة تركيزها، وكذلك عن أهميتها كوسيط للتفاعلات في الطبقة الجوية السفلى.وتؤشر الجذور الحرة بنقطة إلى جانب الرمز الكيمياوي، وتدل النقطة على وجود عدد فردي من الالكترونات في المدار الخارجي للنواة. ومن بين الأمثلة للجذور الحرة في الغلاف الجوي:جذرالهيدروكسيل •OH، جذر الأوكسجين •O ويعد جذر الهيدروكسيل الأكثر أهمية من بين هذه الجذور، وهو يتكون بشكل مستمر عبر سلسلة من التفاعلات الكيميائية الضوئية.

الأوزون Ozone :

تتكون جزيئة الأوزون من ثلاث ذرات من الأوكسجين O_3 ، غاز سام يوجد في طبقتين من طبقات الغلاف الجوي والمبينه في الشكل (2 -7) طبقة التروبوسفير التي تمتد من سطح الأرض حتى ارتفاع 17-10- كيلومتراً، وطبقة الستراتوسفير التي تعلوها وتمتد حتى ارتفاع 50 كيلومتراً.ويتكون الأوزون في التروبوسفير - أي عند سطح الأرض - نتيجة التفاعل الكيميائي الضوئي بين الملوثات المنبعثة من وسائل النقل بخاصة بين أكاسيد النيتروجين والهيدروكاربونات، عند تكوين ما يعرف بالضباب الدخاني. وهذا النوع من الأوزون يشكل خطراً على البيئة وصحة الإنسان .أما في طبقة الجو العليا الستراتوسفير) فيتكون الأوزون من التفاعلات الطبيعية بين جزيئات الأوكسجين وذراته، التي تنتج من انشطار جزيئات الأوكسجين بامتصاص الإشعاع فوق البنفسجي ذو الطول الموجي الأقل من 242 نانومتر. وفي الوقت نفسه تتفكك جزيئات الأوزون إلى جزيئات وذرات من الأوكسجين بامتصاص الإشعاع فوق البنفسجي ذي الأطوال الموجية فيما بين 280 - 320 نانومتر) الإشعاع فوق البنفسجي وتوجد في حالة من التوازن في هذه التفاعلات، أي بين تكوين أوزون الستراتوسفير من جزيئات الأوكسجين وتفكك جزيئاته بالأشعة فوق البنفسجية .وتوجد أغلب كميات الأوزون في طبقة معينة من ارتفاع بين 25 و40 كيلومتراً) ولا يتعدى تركيزه 10 أجزاء في المليون حجماً. وتعد طبقة الأوزون ضرورية لحماية الحياة على الأرض، فهي تعمل مرشحاً طبيعياً يمتص الأشعة فوق البنفسجية التي تقضى على الكثير من أشكال الحياة، وتلحق أضراراً بالغة بصحة الإنسان.وكما مبين في الشكل(2-7)



الشكل (2-7) دورة النتروجين وعلاقتها بالأوزون



الشكل(2-8) تأثيرات نفاذ طبقة الأوزون

الأوزون نوع من الاوكسجين عالي الطاقة ويتواجد بالدرجة الأولى في الطبقة الجوية العليا. وهناك جزيئات قليلة من الأوزون في الطبقة الجوية السفلى، وهي نادراً ما تصطدم بفوتونات الأشعة الفوق بنفسجية، غير أنها عندما تواجهها يتحلل الأوزون ضوئياً إلى الأوكسجين الذري وثنائي الأوكسجين:

$$O\bullet + O_2 \qquad (\lambda = 320nm) \xrightarrow{h\nu} O_3$$

ويتحد جذر الأوكسجين في الغلاف الجوي مع ثنائي الأوكسجين وثنائي النتروجين ليعيد تكوين الاوزون مع ثنائي الأوكسجين الذي يتحلل من جديد وهكذا تتكرر الدورة.

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O\bullet + O_2$$

وتمتلك ذرات الأوكسجين الطاقة الكامنة للتفاعل مع الماء مكونة جذر الهيدروكسيل:

$$2\ \bullet OH \xrightarrow{h\nu} O\bullet + H_2O$$

ويتكون جذر الهيدروكسيل أيضاً بوساطة التحليل الضوئي لمركبات الكاربونيل بوجود أول أوكسيد النتروجين NO:

$$CHO\bullet + H\bullet \xrightarrow{h\nu} HCHO$$

$$H\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet \quad ; \quad HO_2\bullet + NO \rightarrow NO_2 + \bullet OH$$

وجذور الهيدروكسيل قليلة جداً في الطبقة الجوية السفلى غير إنها على درجة من الفعالية بحيث أنها تكون الطريقة الرئيسية لإزاحة معظم الجزيئات القابلة للأكسدة في هذه المنطقة من الغلاف الجوي بما فيها الميثان وأول اوكسيد الكاربون وثاني اوكسيد الكبريت.

وعلى الرغم من ندرة الاوزون في الطبقة الجوية السفلى فإن تفاعلاتها مهمة، خاصة في المناطق الحضرية. ويتكون اوزون المناطق الجوية السفلى بتفاعل ثاني اوكسيد النتروجين مع أشعة الشمس مكوناً ذرات الأوكسجين التي تتفاعل بدورها مع جزيئات الأوكسجين بوجود مادة ثالثة (M) ويتكون ثاني اوكسيد النتروجين نتيجة لتأكسد اول اوكسيد النتروجين الذي ينبعث بكثرة من مصادر الاحتراق:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$
$$O\bullet + O_2 \rightarrow O_3 + (M)$$

وعلى الرغم من أن هذه العمليات لا يمكن أن تنتج من الأوزون أكثر مما هو موجود أصلاً (ما يسمى بالحالة المستقرة) فإنَّ التفاعلات الآتية تحدث بوجود الهايدروكاربون الفعال RH:

$$RH + OH + O_2 \rightarrow RO_2 + H_2O$$
$$RO_2 + NO + O_2 \rightarrow \text{carbonyl} + 2NO_2 + HO_2$$
$$HO_2 + NO \rightarrow + NO_2 + OH$$

المعادلة الشاملة: $RH + 2NO + 2O_2 \rightarrow \text{carbonyl} + 2NO_2 + H_2O$

وكما يتبين من هذه المعادلة الشاملة فإنَّ ثاني اوكسيد النتروجين يُنتج دون استهلاك الأوزون مما يؤدي إلى اضطراب أو تخلخل الحالة المستقرة والتي تعود من جديد بتحليل جزء من ثاني اوكسيد نتروجين NO_2 إلى NO و O_3. وبالنظر لوجود العديد من الهيدروكاربونات الفعالة في الغلاف الجوي تحدث تفاعلات مختلفة مع أكاسيد النتروجين والجذور الحرة.

وفي الظروف المناسبة يتكون في الغلاف الجوي ما يسمى الضباب ألدخاني الفوتوكيميائي Photochemical smog والمتطلبات الرئيسية لتكوين هذا الضباب ألدخاني هي:

1- أشعة الشمس القوية.
2- ظروف جوية مستقرة.
3- وجود أكاسيد النتروجين.
4- وجود الهيدروكاربونات، وعلى الأخص الغير المشبعة منها.

التفاعلات في الطبقة الجوية العليا:

الطبقة الجوية العليا هي طبقة الغلاف الجوي الثانية. وعلى الرغم من أنها أقل كثافة من الطبقة الجوية السفلى، إلا أن تركيبها مشابه لها فيما عدا استثناءين رئيسيين:

1- حجم بخار الماء فيها اقل بـ1000 مرة منه في الطبقة السفلى.
2- حجم الأوزون فيها أكبر بـ1000 مرة منه في الطبقة السفلى.

ويمتص الأوزون في الطبقة الجوية العليا أشعة الشمس فوق البنفسجية، ويمنع وصول الأشعة فوق البنفسجية من فئة C المميتة بالنسبة للبشر من الوصول إلى سطح الأرض كما يقلل من اختراق الأشعة فوق البنفسجية من فئة B المضرة للكائنات الحية.

إنَّ الظروف الجوية في هذه الطبقة مستقرة جداً لذا فإنَّ المواد الغريبة التي تدخل إليها قد تثبت لمدة طويلة جداً فيها. إنَّ المشاكل البيئية في هذه المنطقة تتميز بهذه الميزة وعلى رأسها مشكلة نفاذ الأوزون.

وعلى الرغم من وجوده بكميات قليلة جداً إلا إنه يعد المركب الأهم في الطبقة الجوية العليا. إنَّ أهميته تكمن في قابليته على امتصاص كل الأشعة ذات الطول ألموجي مابين (240-290) نانوميتر، المضرة بالنسبة للحيوان والنبات. نتيجة لذلك فإنَّ الاهتمام بالتلوث في الطبقة الجوية العليا يتركز على مدى الضرر الذي قد يلحق بطبقة الأوزون. حيث يعد نضوب الأوزون بحق أكبر التهديدات التي تتعرض لها البيئة. وقد سُجلت أول إشارة واضحة لتلف طبقة الأوزون (في

الطبقة الجوية العليا) فوق القطب المتجمد الجنوبي من قبل جو فارمان في عام 1982. وهناك الآن دلائل على نضوب الأوزون في كل مكان، عدا المناطق الاستوائية. وتظهر ثقوب الأوزون حيث ينخفض تركيزه إلى حوالي 200 مايكروغرام/م^3 بشكل متكرر في مناطق القطب المتجمد الجنوبي وخاصة في فصل الربيع حيث يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى إطلاق الغازات الفعالة وما يتبع ذلك من تفاعلات كيميائية.

إن كيمياء هدم الأوزون معقدة، ولو أنَّ بالإمكان تبسيطها لتسهيل فهمها، حيث أن تكوين واستهلاك الأوزون ناتج عن التفاعلات الآتية:

$$2O\bullet \quad (\lambda = 242\ nm) \xrightarrow{h\nu} O_2$$

(1) تكوين الأوزون:

$$O\bullet_{(g)} + O_{2\,(g)} + (M) \rightarrow O_{3\,(g)} + (M)$$

(2) استهلاك الأوزون:

$$O\bullet_{(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{h\nu} O_3$$

$$O_3 + O\bullet \rightarrow 2O_{2\,(g)}$$

إنَّ ذرات الأوكسجين الحرة الناتجة عن التفاعل (1) أي تكوين الأوزون فعالة جداً ويتفاعل البعض منها مع جزيئات أوكسجين أخرى مكوناً الأوزون. ويحدث هذا فقط بوجود جزئ آخر (M) لاحتواء الطاقة الحركية الناتجة من هذا التفاعل. وعادة ما يكون الجزئ الآخر النتروجين بالإضافة إلى إنتاج الأوزون فإنَّ هذا التفاعل يزود الجزئ (M) بالطاقة مما يؤدي إلى تعجيل حركته، وبازدياد سرعة جزيئات الغاز ترتفع حرارته وبذلك يتم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ويتحول الأوكسجين إلى أوزون وترتفع حرارة الغلاف الجوي.

التفاعل بين الغلاف الجوي و الغلاف المائي

تسيطر التفاعلات مابين الغلاف الجوي و الغلاف المائي على تركيب المذيب المائي المستعمل من مستخلصات السائل المائي الى محيط المعادن الصخري لذا فانه تحت الضغط الجوي الاعتيادي يتحول الأوكسجين الى غاز الأوكسجين المائي

$$O_{2\,(g)} \rightarrow O_{2(aq)}$$

في الجدول (2-3) يوضح مقدار ذوبانية الغازات في درجة 20 º م ومثلا فيما يخص ثاني اوكسيد الكاربون الذائب في الماء وصيغته H_2CO_3 وتُكتب الوفرة فيها على شكل (CO_2) ومن دراسة معادلات تفكك حامض الكاربونيك الاتية:

$$H_2CO_{3(aq)} \rightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)}$$

$$HCO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow CO_2 + H^+{}_{(aq)}$$

نتوصل إلى أن :

1- PH للماء المتوازن مع ثاني اوكسيد الكاربون الجوي يكون 5.64 والتي تعد حامضي.

2- زيادة تركيز ثاني اوكسيد الكاربون يحصل في التربة نتيجة تفاعلات النباتات والعضويات الحية الدقيقة بوجود الضغط يصبح PH لماء التربة 4.65 وهذا يوضح دور ثاني اوكسيد الكاربون من التفاعل بين الغلاف الجوي والغلاف المائي .

الجدول (2-3)) قابلية ذوبان الغازات في الماء النقي

الغازات	الذوبانية (مول /لتر)
النتروجين	$5.3\ x10^{-4}$
الأوكسجين	$2.8\ x10^{-4}$
الاركون	$x10^{-4}1.31$
ثاني اوكسيد الكاربون	$x10^{-4}1.2$

ويمكن تطبيق نفس الحالة على غاز ثاني اوكسيد الكبريت SO_2 .
ان ثاني اوكسيد الكبريت الذائب يمر بمراحل متعددة وتحت ظروف التجوية المناخية وكما مبين في المعادلات الآتية :

$$SO_{2(g)} + H_2O \rightarrow H_2SO_{3\_(aq)}$$
$$H_2SO_{3\_(aq)} \rightarrow H^+_{\_(aq)} + HSO_3^-{}_{(aq)}$$
$$HSO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow H^+_{\_(aq)} + SO_3^{-2}$$

يكون الـ PH <6.2 ولكن تحت الظروف الجوية وفي المناطق السكنية الصناعية يصبح PH=4.9 وبالتالي يكون أكثر حامضية بالنسبة لغاز ثاني اوكسيد الكاربون وبالتالي يصبح أكثر تفككا إلى H^+, ومن HSO_3^- تفكك H_2CO_3 ويمكن القول بان المناطق الصناعية ذات الأمطار SO_2 .ويوضح دور الإنسان في التأثيرات المناخية وبالنتيجة يجعل الغلاف الجوي أكثر حامضية ويتبع ذلك دور الأكسدة إلى جانب وجود الأوكسجين المذاب المؤدي إلى توسع حالة محلول SO_2 في المطر التي تتأكسد كالأتي:

$$HSO_3^- + 1/2\ O_2 \rightarrow HSO_4^-{}_{\_(aq)}$$

إذ إن ارتباط ايون الهيدروجين في HSO_4^- يكون ضعيف جداً ولذلك يتكون SO_4^{-2} كالأتي :

$$HSO_4^- \rightarrow H^+_{\_(aq)} + SO_4^{2-}{}_{\_(aq)}$$

والمعادلة الآتية توضح التفاعل الشامل

$$SO_{2(aq)} + H_2O + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2SO_{4\_(aq)} \rightarrow 2\ H^+_{\_(aq)} + SO_4^{2-}{}_{\_(aq)}$$

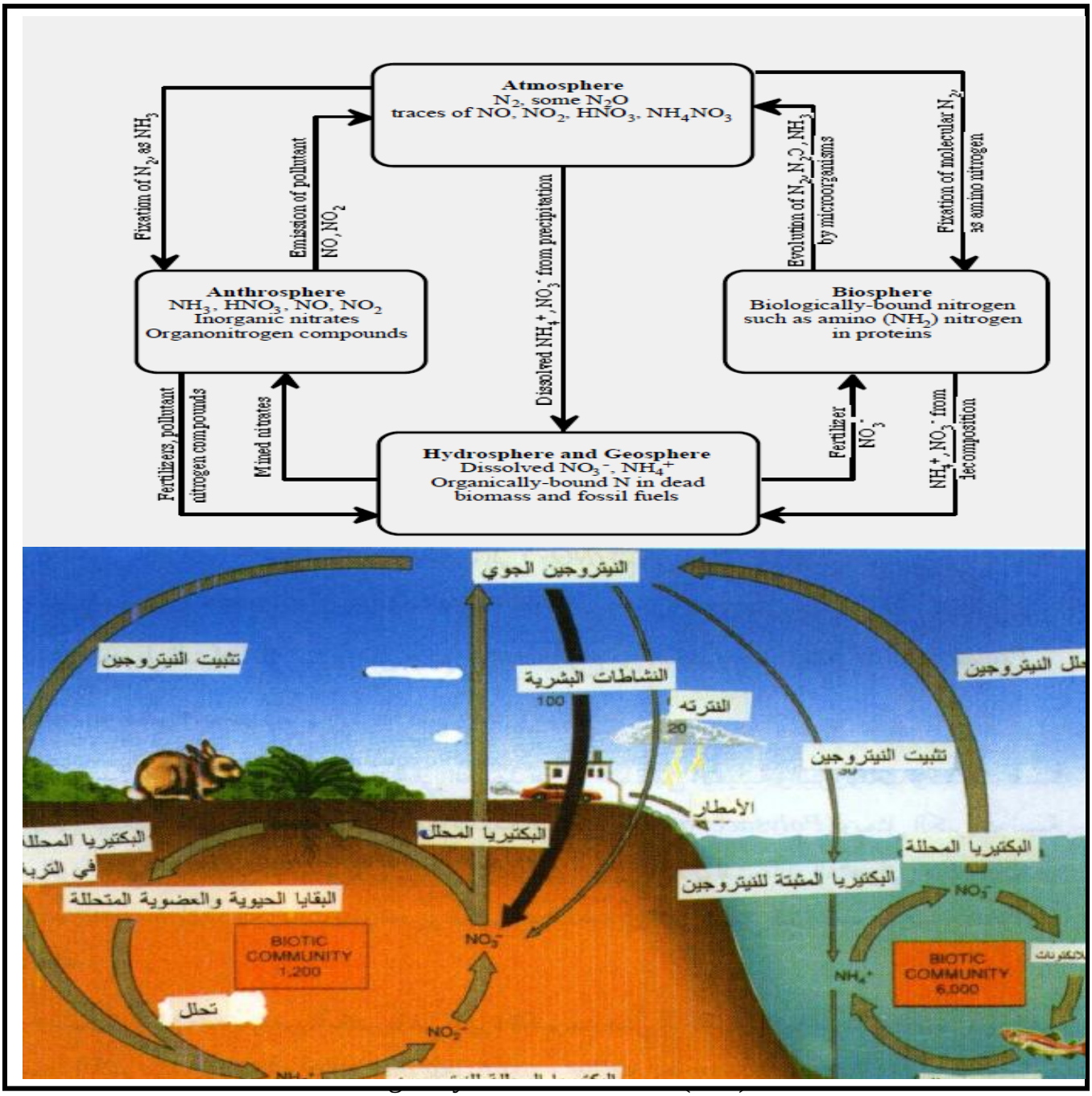
إن حامض الكبريتيك المذكور في المعادلة أعلاه هي نتيجة الوضع الكوني اذ أن الصخور الكبريتيدية المعرضة للجو (محصلة التفاعلات الكيميائية الأخرى).
إن حامضية ماء المطر (PH=5-6) يكون نتيجة لدور ثاني اوكسيد الكاربون حسب معادلات التوازن المذكور أعلاه .أما الحامضية العالية من امتصاص ثاني اوكسيد الكبريت (PH=6) ويرجع سببها الى وجود الامونيا (المتكون في طبقات الجو العليا)من فطيرات الماء في الغلاف الجوي ونتيجة لذلك يتكون كبريتات الالمونيوم المستعمل في الأسمدة الكيمياوية.

(2-2-2) دورة النتروجين: The nitrogen cycle

غاز النتروجين (N_2) هو العنصر الكيميائي الرئيسي في الغلاف الجوي، لذا فإن الغلاف الجوي يكون أكبر مستودع للنتروجين، كما موضح في (الشكل2-9).والجدول (2-4) فيوضح الصفات الفيزيائية والكيميائية للنتروجين. أما الجدول (2 -5) يوضح تركيز النتروجين في النظم البيئية والبيولوجية

الجدول (2-4)الصفات الكيميائية والفيزيائية للنتروجين

الصفة	القيمة
الرقم الذري	7
الوزن الذري	14.0067
النظائر الطبيعية	^{14}N (99.6%), ^{13}N (0.37%)
النظائر المشعة	^{12}N , ^{13}N
أرقام التأكسد	$N_2 \rightarrow 0$
	$N_2O \rightarrow +1$
	$NO, N_2F_4 \rightarrow +2$
	$NO_2^-, NCl_3 \rightarrow +3$
	$N_2O_4 \rightarrow +4$
	$NO_3 \rightarrow +5$



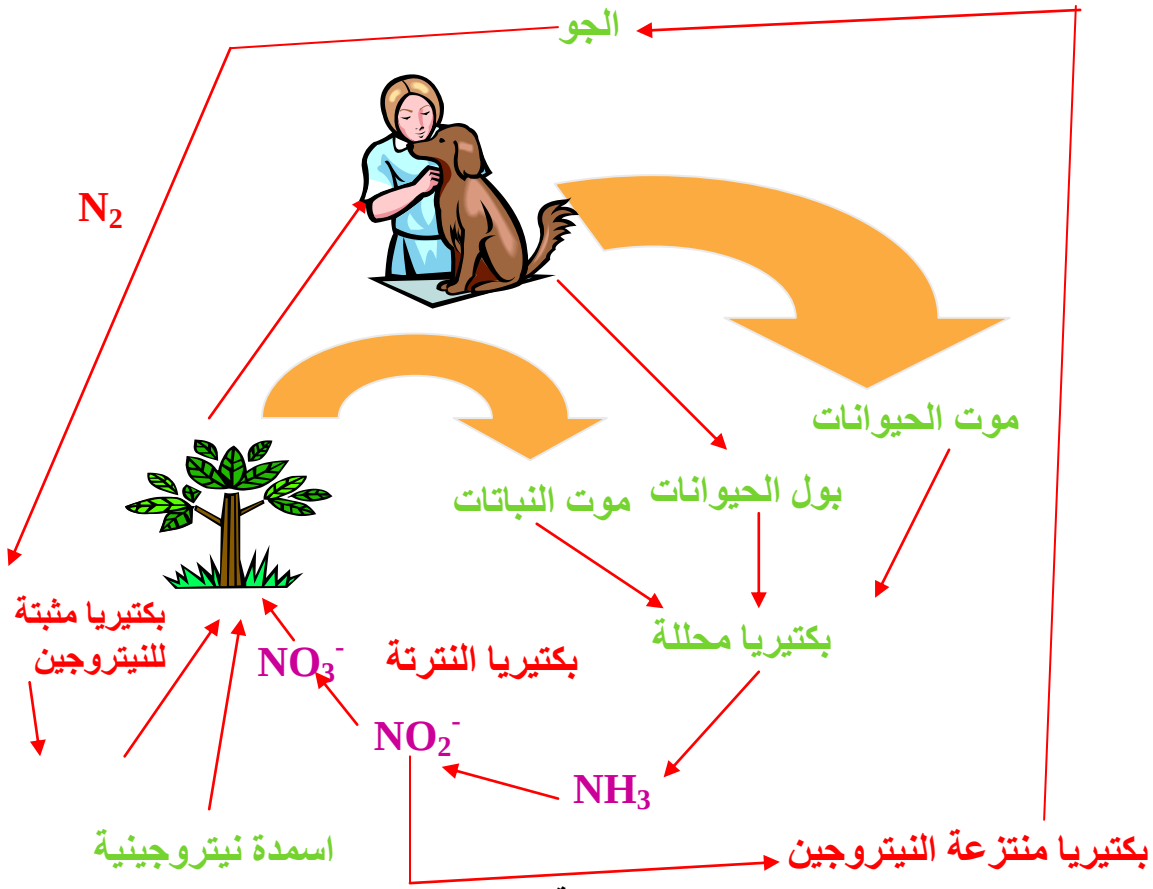
(الشكل2-9) دورة النتروجين: The nitrogen cycle

يتحول جزء من ثنائي النتروجين (جزيئة N_2) في التربة وفي المياه إلى أمونيا (NH_3) وأمونيوم (NH_4^+) ومركبات عديدة أخرى، $NH_3 - N_2 - N_2O - NO - N_2O_3 - NO_2 - N_2O_5$

وتعرف هذه العملية بعملية تثبيت النتروجين (Nitrogen fixation) وهي تحصل في غياب الأسمدة الكيمياوية التي تعد المصدر الرئيسي للنتروجين في الكائنات الحية.وتلعب بكتريا وطحالب متخصصة في تثبيت النتروجين دور الوسيط في عملية التثبيت البيولوجي للنتروجين. وعلى اليابسة وغالباً ما تعيش هذه البكتريا على عُقد في جذور البقوليات حيث تستخدم الطاقة من النباتات للقيام بعملها. أما في مياه الأنهار (والبحيرات العذبة) فتقوم السيانوبكتريا (طحالب زرقاء– خضراء اللون) بتثبيت النتروجين. وتساهم في تثبيت النتروجين الشكل(2-10)عمليات كيميائية معقدة تشمل تحويل مادة مستقرة جداً

(ثنائي النتروجين N_2) إلى مواد أقل استقراراً وتتطلب اشتراك الدورات الطبيعية للعديد من العناصر ومن ضمنها الكاربون، الأوكسجين، الكبريت، الفسفور والحديد لتهيئة الظروف الثرموديناميكية الضرورية لذلك، ويمكن تلخيص عملية تثبيت النتروجين باستخدام المعادلة الآتية

$$3CH_2O + 3H_2O + 2N_2 + 4H^+ \rightarrow 3CO_2 + 4NH_4^+:$$



الشكل(2-10):عملية تثبيت النتروجين

وبعد أن يتم تثبيت النتروجين في التربة أو النظام المائي فإنه قد يتبع اتجاهين مختلفين:-

1- أن يتأكسد إلى طاقة في عملية تسمى النترتة الميكروبية (microbial nitration).

2- أن يتم تمثيله بوساطة مركب عضوي في عملية تسمى تمثيل الأمونيا.

وتحول النباتات أيونات الأمونيوم إلى أيون النترات التي تستخدمها لإنتاج الأحماض الأمينية ومن ثم إلى بروتينات.

$$4NH_4^+ + 6O_2 \rightarrow 4NO_2^- + 8H^+ + 4H_2O$$

$$4NO_2^- + 4O_2 \rightarrow 4NO_3$$

$$\text{light} \rightarrow \text{protein } NO_3^- + CO_2 + \text{green plants} + \text{sun}$$

$$N_2 + \text{special bacteria or certain alga} \rightarrow \text{protein}$$

$$NH_3 + CO_2 + \text{green plants} + \text{sun light} \rightarrow \text{protein}$$

عندما تموت وتتعفن النباتات والحيوانات تتكسر الجزيئات العضوية المعقدة إلى أيونات وجزيئات أقل تعقيداً في عملية تدعى (ammonification). فعلى سبيل المثال تتحول اليوريا $(NH_4)_2CO_3$ إلى آمونيا وثاني أوكسيد الكاربون:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$

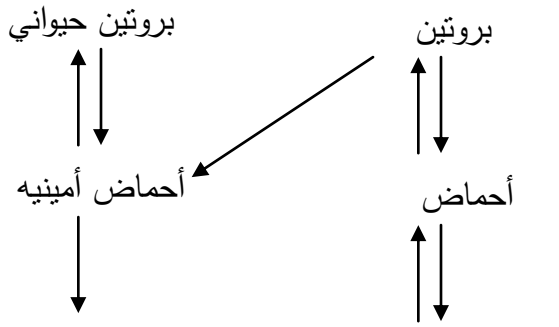
يعود النتروجين المثبت كبروتينات في أجسام الكائنات الحية إلى شكله الأصلي كغاز نتروجين في الهواء. وتبدأ عملية نزع النتروجين (denitrification) هذه عندما تؤكل أو تموت النباتات التي تحتوي على النتروجين المثبت.

$$\text{Protein(Organismic N)} + \text{bacteria} \rightarrow \quad NH_3$$
$$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H^+ + 2H_2O$$
$$2NO_2^- + O_2 \xrightarrow{\text{bacteria}} 2NO_3^-$$

يواجه النتروجين المثبت في النباتات الميتة والحيوانات وبراز الحيوانات البكتريا التي تستعمل النترات لتحل محل الأوكسجين الثنائي كمصدر للطاقة التنفسية:

$$5CH_2O + 4NO_3 + 4H^+ \rightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 7H_2O$$

ثنائي النتروجين (N_2) هو عموماً النهائي لعملية نزع النتروجين غير أن (N_2O) ينتج أيضا من هذه العملية ولو بكميات أقل بكثير (حوالي 10%).وتتلخص التفاعلات الكيميائية في دورة النتروجين في المخطط الأتي:



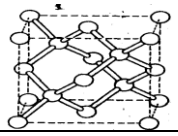
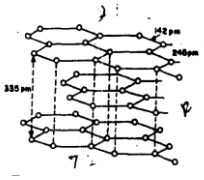
الجدول (2 -5) تركيز المواد النتروجينية في النظم البيئية والبيولوجية

الموقع	التركيز
قشرة الأرض	20ppm جزء من المليون
ماء البحر	15 mg/dm^3
ثنائي النتروجين الذائب N_2	0.7 mg/dm^3
ماء الشرب	
نترات	0.01-10.0 mg/dm^3 ملغم/لتر
أمونيا NH_4	0.5 mg/dm^3
جسم الانسان	26000
الغلاف الجوي	
N_2	78.09%
N_2O	310 ppb
NO	0-6 ppb
NO_2	40-50 (back ground) 0.2-5 في المناطق الحضرية
الدقائق المحمولة في الهواء	
أيونات N_2O^-	2-10 mg/m^3
أيونات الأمونيوم NH_4^+	2-6 mg/m^3

(2-2 -3)دورة الكاربون: The Carbon Cycle

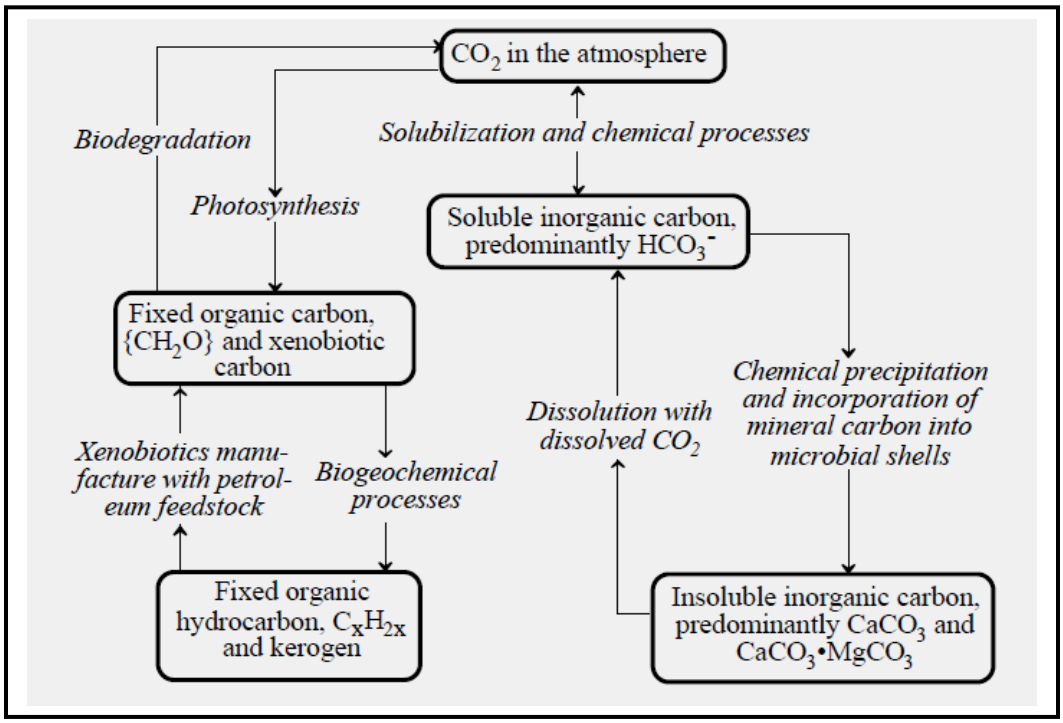
تفاعل الكاربون في الهواء أو يحترق في الهواء فيتفاعل مع الأوكسجين ليعطي غاز أول أكسيد الكاربون وثاني أكسيد الكاربون $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ و $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ، الجدول (2-6) يوضح الصفات الفيزيائية والكيميائية للكاربون أما الجدول (2 -7) يوضح تركيز الكاربون في النظم البيئية والبيولوجية.

الجدول (2-6) يوضح الصفات الكيميائية والفيزيائية للكاربون

الصفة	القيمة
الرقم الذري	6
الوزن الذري	2.0107 و.ك.ذ
التوزيع الالكتروني[	$[He]\ 2S^2\ 2p^2$
درجة الانصهار	3547.1درجة مئوي
درجة الغليان :	4830 درجة مئوي
الكثافة بدرجة 298 كلفن (غم/ سم^3):-	
الماس 	3.53
الكرافيت	2.25
النظائر الطبيعية	^{12}N (98.93%), ^{13}N (1.07%)
النظائر المشعة	الكاربون C^{12} بنسبة 98,9% والكاربون C^{13} بنسبة 1,1%
السالبية الكهربية	2.55
انصف القطر الذري	77.2
أرقام التأكسد:	4-،4،2
CH_4	-4
كرافيت 	صفر
أول أوكسيد الكاربون	2-
رابع فلوريد الكاربون، ثالث فلوريد الكاربون، رابع كلوريد الكاربون، ثاني أوكسيد الكاربون، الكاربونات CO_3^{-2}	+4

الجدول (2-7) تركيز الكاربون في النظم البيئية والبيولوجية

الموقع	التركيز
قشرة الأرض	200ppm جزء من المليون
ماء البحر	
لاعضوي	26-30 mg/dm^3
عضوي	1-2 mg/dm^3
ماء الشرب (بالوزن)	1-1000 mg/dm^3 ملغم/لتر (على شكل HCO_3^-)
	0.01-10 mg/dm^3 ملغم/لتر (على شكل CO_2)
جسم الانسان	230000 ملغم/لتر
الغلاف الجوي	
أول أوكسيد الكاربون	0.05-0.04 جزء من المليون
ثاني اوكسيد الكاربون	370 جزء من المليون
الميثان	1.7-1.3 جزء من المليون
هايدروكاربونات خالية من الميثان	5-1 جزء من المليون
في الجزيئات المحمولة في الهواء	كاربون عضوي 3 مايكروغرام/$م^3$
	كاربون لاعضوي 5 مايكروغرام/$م^3$



الشكل(2-11):دورة الكاربون The Carbon Cycle

تتضمن دورة الكاربون، كما مبين في الشكل (2-11) أربعة مستودعات رئيسية:
1- ثاني اوكسيد الكاربون في الغلاف الجوي.CO_2 in the atmosphere
2- ثاني أوكسيد الكاربون الذائب في المحيطات وفي الأوساط المائية الأخرى
Soluble inorganic carbon,predominantly HCO_3
3- المركبات العضوية في العضويات الحية أو الميتة حديثاً (النباتات والحيوانات).
4- كاربونات الكالسيوم في حجر الكلس والكاربون في المواد العضوية المطمورة مثل السماد العضوي، الفحم الحجري، فحم المستنقعات (مواد نباتية متحجرة) والفحم والنفط والغاز الطبيعي.
تمتص العمليات الطبيعية في الغلاف الجوي أو تبعث إليه مئات المليارات من الأطنان من الكاربون على شكل غاز ثاني أوكسيد الكاربون (CO_2) سنوياً. وتعتمد دورة الكاربون إلى حد كبير على:
1- تحويل ثاني أوكسيد الكاربون إلى مركبات كاربون عضوية (في الأحياء العضوية) بوساطة التخليق الضوئيPhotosynthesis.
2- وكذلك إطلاق ثاني أوكسيد الكاربون أثناء عملية تنفس الهواء.
3- تحلل وتعفن الحيوانات والنباتات.
4- امتصاص وإطلاق ثاني أوكسيد الكاربون في المحيطات.
5- استخراج المعادن من الرسوبيات.
وعلى الرغم من ضخامة هذا التدفق السنوي للكاربون إلا إنه يعد طفيفاً مقارنة بالكميات الهائلة من المخزون في مستودعات الكاربون المختلفة. فعلى سبيل المثال يحتوي الغلاف الجوي على حوالي 765 مليار طن من الكاربون على شكل غاز ثاني أوكسيد الكاربون، كما إنَّ هناك حوالي 1020 مليار طن مذابة في سطح المحيطات. بينما تقدر كميات الكاربون الموجودة على الأرض بأشكالها المختلفة بحوالي 6680 مليار طن (ومنها على سبيل المثال سليلوز الجذوع والأغصان). غير إن أضخم الاحتياطيات من الكاربون موجود في أعماق البحار حيث تقدر بحوالي 38000 مليار طن، وفي الوقود المخزون في باطن الأرض (نفط وفحم) والذي تقدر كميته بـ5000 مليار طن.
يمكن تصنيف العضويات إلى عضويات منتجة وأخرى مستهلكة. فالعضويات المنتجة وهي على اليابسة النباتات الخضراء وفي البحار الطحالب المجهرية أحادية الخلية التي تنتج غذائها من المواد المتوفرة في محيطها. فهي تستخلص الكاربون على شكل غاز ثاني أوكسيد الكاربون من الغلاف الجوي وتنتج منه الكاربوهيدرات والسكر بوساطة عملية التخليق الضوئي التي يمكن اختصارها بالمعادلة الآتية:

$$6CO_2 + 6H_2O + \text{energy} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

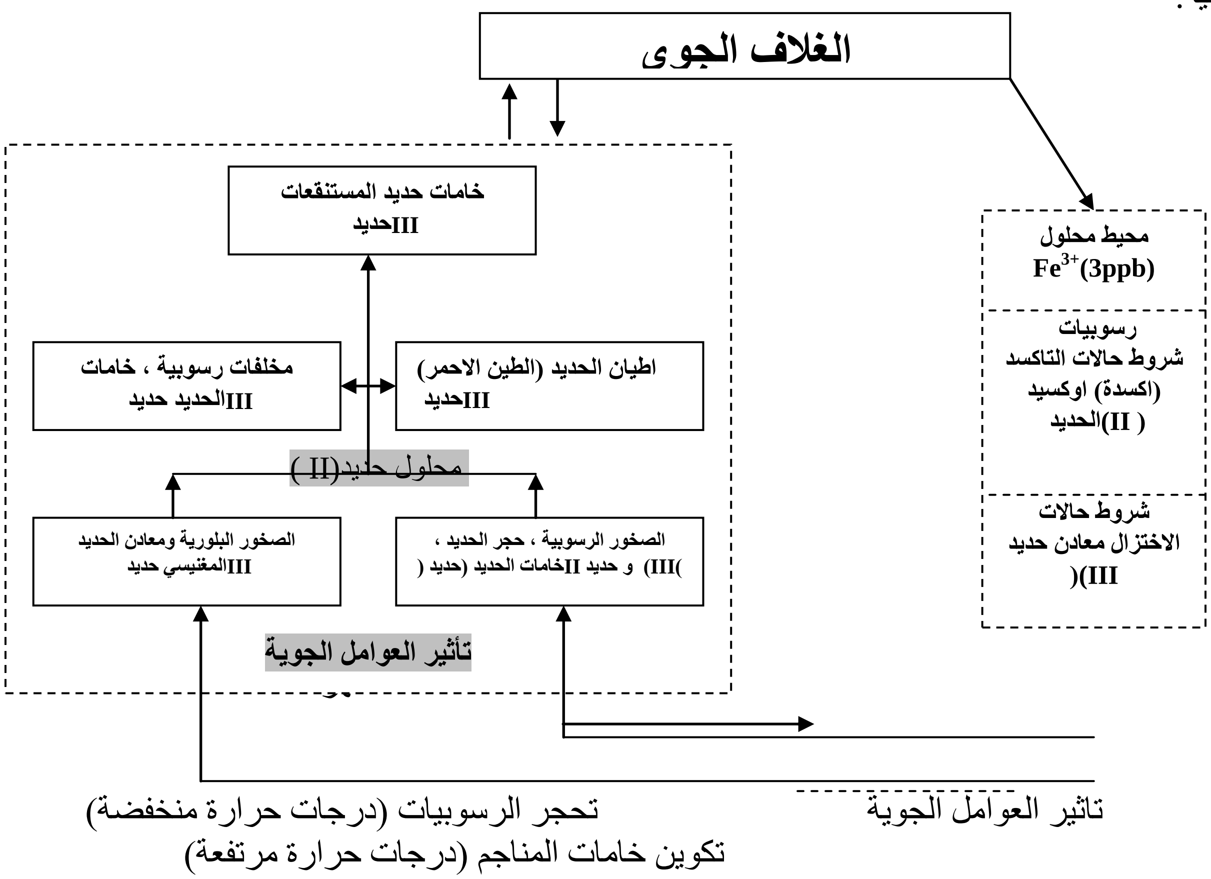
وقد يتحول السكر إلى مركبات عضوية أكثر تعقيداً (كاربوهيدرات) مثل النشا والسليلوز.
أما العضويات المستهلكة فهي تتغذى على العضويات المنتجة أو عضويات مستهلكة أخرى، فعلى سبيل المثال تستهلك الحيوانات والنباتات الكاربوهيدرات والسكريات في تجديد خلاياها (من خلال الأيض). وتحرر هذه العضويات الطاقة من المركبات العضوية التي تنتجها كيفما ومتى ما تحتاج إليها وتسمى هذه العملية بالتنفس الهوائي:

$$\underset{\text{سكر كلوكوز}}{C_6H_{12}O_{6\,(S)}} + 6O_{2\,(g)} \xrightarrow{h\nu} 6CO_{2\,(g)} + 6H_2O_{(l)} + \text{طاقة}$$

والتنفس الهوائي هو في الواقع نقيض أو عكس عملية التخليق الضوئي ويعد هذا الترابط بين التخليق الضوئي والتنفس الهوائي جزءاً مهماً ومتميزاً في دورة الكاربون على الكرة الأرضية.وعندما تموت النباتات أو الحيوانات تتحد المركبات العضوية التي تُكوِّن أنسجتها أثناء عملية التعفن مع الأوكسجين لتكون ثاني أوكسيد الكاربون الذي قد يعود إلى الفضاء الجوي، غير أن جزءاً قليلاً من هذه المركبات العضوية لا يتعرض للتأكد بل يُخزن كراسب حيث يتحول إلى فحم أو نفط.

(2-2 -4) دورة الحديد The iron cycle

الحديد عبارة عن فلز يوجد بكثرة في الطبيعة ويدخل في العديد من الصناعات مثل صناعة السيارات وفي المباني والمصانع وغيرها .ويوضح الشكل (2-12)دورة الحديد ،وكما يبين الجدول (2-8) تركيز الحديد في النظم البيئية والبايولوجية:



الشكل (2-2 1) دورة الحديد في النظم البيئية والبيولوجية

الجدول (2-8) تركيز الحديد في النظم البيئية والبايولوجية

الموقع	التركيز
قشرة الأرض(بالوزن)	%0
ماء البحر على السطح	0.0.1-0.1 مايكروغرام /لتر
ماء البحر في الأعماق	0.4-0.1 مايكروغرام /لتر
ماء النهر	670 مايكروغرام /لتر
ماء الشرب	200مايكروغرام /لتر ملغم/دسم^3
جسم الانسان -	معدل 60 ملغم/دسم^3
	في الدم 450 ملغم/دسم^3
الغلاف الجوي (الدقائق المحمولة في الهواء	0.5 مايكروغرام /م^3

تنتقل دقائق الغبار التي تحتوي على الحديد بوساطة الرياح من والى قشرة الأرض أو قد تترسب على الأرض أو المحيطات عن طريق الأمطار.أما دورة الحديد بين الأرض والمحيطات فغالبا ما تحدث من خلال نقل المواد الصلبة العالقة وذلك بسبب قابلية الذوبان المنخفضة لمركبات الحديد.وعلى اليابسة توجد مركبات الحديد في حالتين تاكسديتين مهمه هما الحديدوز (II) و الحديديك (III) Fe^{3+}

$$Fe_{26} = [Ar]_{18}\ 4S^2\ 3d^6$$
$$Fe\ (II) = [Ar]_{18}\ 4S^0\ 3d^6$$
$$Fe^{3+} = [Ar]_{18}\ 4S^0\ 3d^5$$

ولكي نفهم خواص الحديد وسلوكه ومن ضمنها قابليته على التحرك في قشرة الأرض علينا إن نطلع على الظروف البيئية التي تؤثر في حالة التأكسد مركبات الحديدوز(II)على العموم تكون أكثر قابلية للذوبان ولكنها اقل استقرارا من مركبات الحديديك (III) مع إن الاستقرار النسبي يعتمد إلى حد كبير على الظروف البيئية. ان تغيرا طفيفا في تركيز ايونات الهيدروجين أي (الأس ألحامضي pH) (فعالية البروتونات) أو عملية(التأكسد والاختزال)(Redox) قد تسبب تأكسد (II) إلى (III) أو اختزال (III) إلى (II) وما ينتج عن ذلك من تأثير على قابلية الذوبان وبالتالي على قابلية الحركة.كما ان كلاً من الحديد الحر (عدد تأكسد0) و الحديدوز(II) هما عموما غي حالة غير مستقرة في الغلاف الجوي المحيط بالأرض والغني بالأوكسجين. وقد يتأكسد إلى ألحديديك (III).

$$4Fe^0 + 3O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 6O^{2-}$$
$$4Fe^{2+} + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2O^{2-}$$

وتجرى عملية تأكسد الـ Fe(II) الى Fe (III) بوتيرة بطيئة ، غير إن هذا التفاعل يتسارع عند درجة الحامضية (pH7-8) بوساطة ازاحة الـ Fe(III) من خلال الترسيب ويترسب الحديد في التربة الرطبة على شكل هيدروكسيد الحديد (III) $Fe(OH)_3$ الذي قد يتراكم في باطن التربية المشبعة بالماء أو التربة القلوية .ان إزاحة ايونات الهيدروكسيد من خلال الترسيب مع الـ Fe(III) يؤدي إلى حموضة التربة .

هيدروكسيد الحديد (III) يذوب في الحوامض ، غير انه عند مكوثه على سبيل المثال في تربة مشبعة بالماء يتحول إلى شكل اقل قابلية للذوبان :

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3.3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

مركبات الحديد (III) لاتذوب في الماء طالما هناك وجود للأوكسجين . غير انه تحت ظروف انعدام الهواء يتحول الحديد (III) غير القابل للذوبان ال حديد (II) القابل للذوبان . تحتوي المياه الجوفية على كميات ملموسة من الحديد (II) إذ توجد هناك كمية محدودة من الأوكسجين الذائب ونسبة عالية من ثاني اوكسيد الكاربون.أما مياه الأنهار التي تتعرض للهواء بشكل جيد ، فيوجد الحديد دائماً على شكل حديد (III) (الغير قابلة للذوبان) في محطات معالجة المياه عن طريق تصفية أولية للمواد العالقة.ثم تستعمل التهوية لأكسدة الحديد Fe(II) القابل للذوبان وتحويله إلى Fe(III) (غير القابل للذوبان، الذي بدوره يزاح عن طريق التصفية .وقد حددت تعليمات مياه الشرب للاتحاد الأوروبي الحد الأقصى المسموح به لتركيز الحديد في الماء الصالح للشرب بـ 0.2 ملغم/لتر ولو إن التركيز المنشود هو 0.05 ملغم /لتر .

يلعب نظام Fe^{+2}/Fe^{+3} دوراً مهماً في العديد من التفاعلات البيئية كما موضح من الأمثلة الآتية أدناه .ومهما يكن فان هناك في النظم الطبيعية (عدا الحديد)العديد من الأنواع المذابة التي تؤثر على سلوك مركبات لحديد من خلال التفاعل معها لذا فان نظام Fe^{+2}/Fe^{+3} معقد للغاية

مثال (1) دورة الكبريت

$$SO_4^{-2} + 9H^+ + 8e \rightarrow HS^- + 4H_2O$$
$$8Fe^{+2} - 8e \rightarrow 8Fe^{+3}$$

$$8Fe^{+2} + 9H^+ + SO_4^{-2} \rightarrow HS^- + 8Fe^{+3} + 4H_2O$$

تمثل ايونات الفلزات الانتقالية كالحديد (Fe^{+2}) في الغلاف الجوي محفزات كيميائية مهمة لإنتاج الجذور الحرة .وقد تدخل ايونات الفلز الانتقالي هذا إلى قطرات المطر بتراكيز ضئيلة لان دقائق الغبار التي يحملها الهواء تلعب دور النواة التي قد يتكثف عليها بخار الماء .ويتفاعل (Fe^{+2}) بقوة مع غاز الأوكسجين لأنه يحمل أربعة الكترونات d غير مزدوجة والتي تُمنح بسهوله مكونه مجموعة واهبة(di oxygen adduct) حسب المعادلة الآتية:

$$Fe^{+2} + O_2 \rightarrow (FeO_2)^{+2}$$

وبإمكان هذا المركب ان يتحلل لينتج ايون فوق الاوكسيد Super oxide ion (O_2)$^-$ الذي أما إن يتفاعل مع بروتون ليكون جذر الهيدروروكسيل (OH^-) أو مع بروتونين مكونا بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 .وبإمكان بيرو كسيد الهيدروجين ان يتفاعل بدوره مكوناً جذر الهيدروكسيل كما موضح في المعادلات الآتية:

تكون ايونات الحديد(III) (معادلة 3) في الظروف الجوية الاعتيادية معقدا ت Fe^{+3} $(OH)^-$ الذي يعيد تكوين ايون Fe^{+2} بوساطة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية من الشمس

$$Fe^{+3} + OH^- + h\nu \rightarrow OH^- + Fe^{+2}$$

وبوساطة آلية التفاعل هذا وتفاعلات أخرى غيرها تمكن الحديد Fe^{+2} و بوجود ضوء الشمس وجزيئة الأوكسجين أن يحفز دورات تكوين جذور حرة فعالة.

(2-2 -5) دورة الكبريت: The Sulfur Cycle

يمثل الشكل (2-13) التحولات المختلفة للكبريت الموجود في الغلاف الجوي والفضاء المائي وقشرة الأرض والجدول(2-9) يبين تركيز الكبريت في المحيط البيئي والبايولوجي .

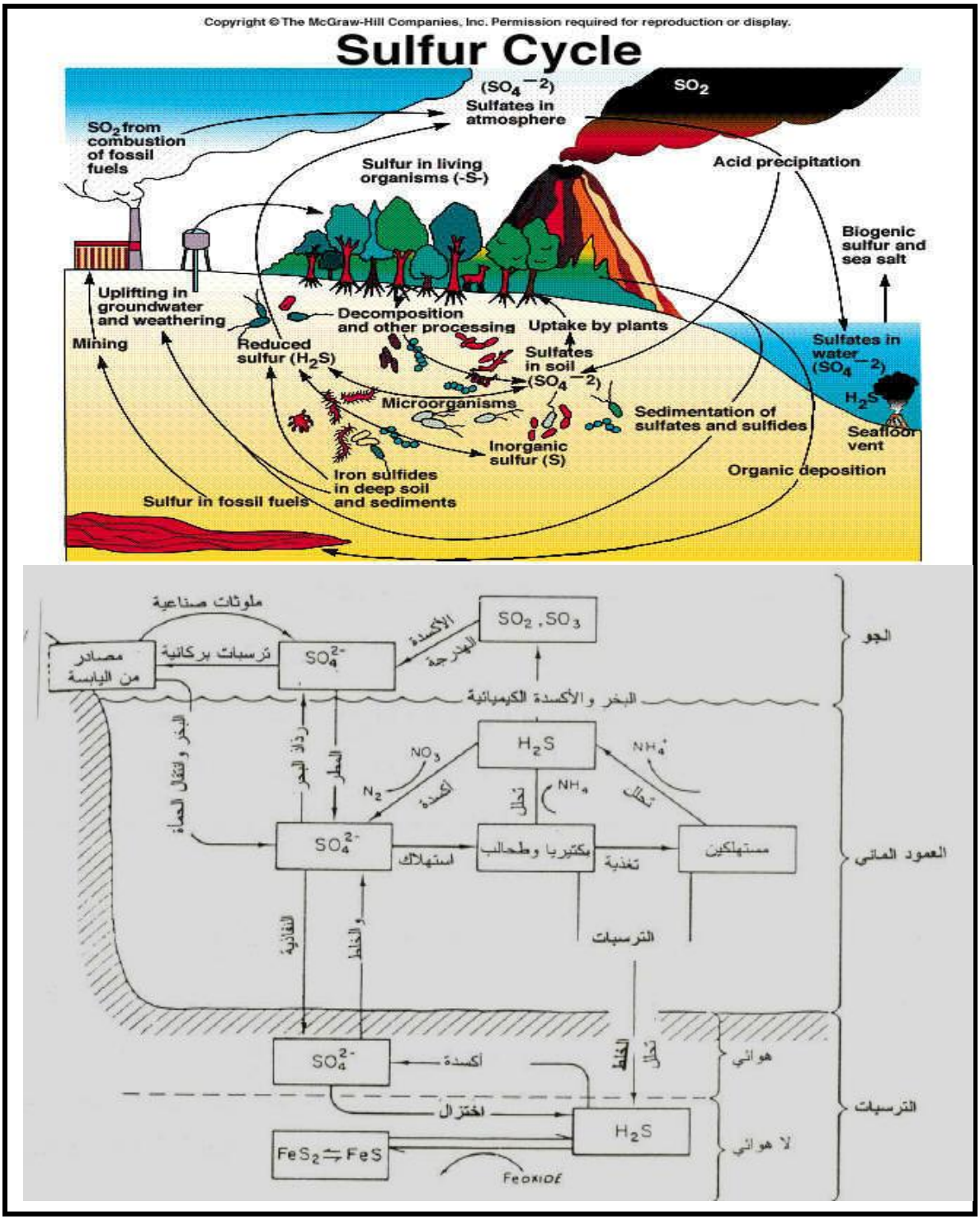
الجدول (2-9) تركيز الكبريت في المحيط البيئي والبايولوجي

الموقع	التركيز
قشرة الأرض	260 Ppm
ماء البحر	905 ملغم/دسم^3
ماء النهر	1-100 ملغم/دسم^3
ماء الشرب	1-9100 ملغم/دسم^3 ك (كبريتات)
جسم الإنسان	1-3 Ppb

يوجد معظم الكبريت على - مستوى الكرة الأرضية-على اليابسة (في قشرة الأرض الصخرية)وفي البحار فضلا عن كميات ضئيلة في الفضاء الحيوي والغلاف الجوي ،وعلى العكس من البطء الشديد للغاية الذي تتميز به الدورة الرسوبية للكبريت (التآكل ،الترسيب ،ظهور الصخور التي تحتوي على الكبريت)فان عمر معظم مركبات الكبريت في الهواء قصير نسبيا (أيام معدودة) .وقد توسعت دورة الكبريت بشكل كبير بعد الثورة الصناعية ثم ازدادت من جديد بعد الحرب العالمية الثانية نتيجة للاستهلاك المتزايد للوقود وزيادة استخراج المعادن وكذلك إنتاج الأسمدة ،وتميل مركبات الكبريت في التفاعلات التي تحصل في الطبيعة إلى ان تُختزل إلى مركبات الكبريتيدات (Sulfides) بينما تتأكسد تلك المركبات في العمليات التي يقوم بها الإنسان الى كبريتات وكبريتيت(Sulfites& Sulfates)

وكما هو الحال في دورة النتروجين تلعب الأحياء المجهرية دورا مهما في الدورة البايوكيميائية للكبريت

وهناك في الحقيقة أوجه تشابه معينه بين دورتي هذين العنصرين .أهم مركب كبريتي منتج حيويا (من أعادة التوليد الحيوي هو ثنائي مثيل الكبريتيد الناتج من تحلل ثنائي مثيل ثنائي بربروبيونات (dimethyl sulfanoprppipnate) مختصره (DMSP) وهو مركب عضوي تنتجه كائنات مائية (من حيوانات ونباتات الفايتوبلاكتون Phytoplacton) لتنظيم الارتشاح الغذائي أو التناضح (الاسموزية) خلال موسم ازدهارها وتنتج هذه الكائنات مركب (DMSP) لكي تحمي نفسها من التأثيرات السلبية لارتفاع نسبة الملوحة والانجماد .



الشكل (2-13) دورة الكبريت: The Sulfur Cycle

أما في المحيط الأرضي فان ثنائي هيدروجين الكبريتيد (H_2S) يعد أهم مركب كبريتي يُنتج بايوجينيا(biogenetic).يتأكسد هذان الغازان الى (SO_2) ومن ثم الى كبريتات (Sulfates):

$$H_2S \rightarrow S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow SO_4^{-2}$$

وقد ترتبط دورة الكبريت بدورة الكاربون بشكل يجعل من الممكن إجراء بعض التفاعلات التي تحتاج إلى طاقة فعلى سبيل المثال تحرر الطاقة خلال عملية تأكسد الكربوهيدرات $[C_x(H_2O)_4]$ بوساطة الأحياء المجهرية بينما تحتاج عملية اختزال الكبريتات إلى طاقة

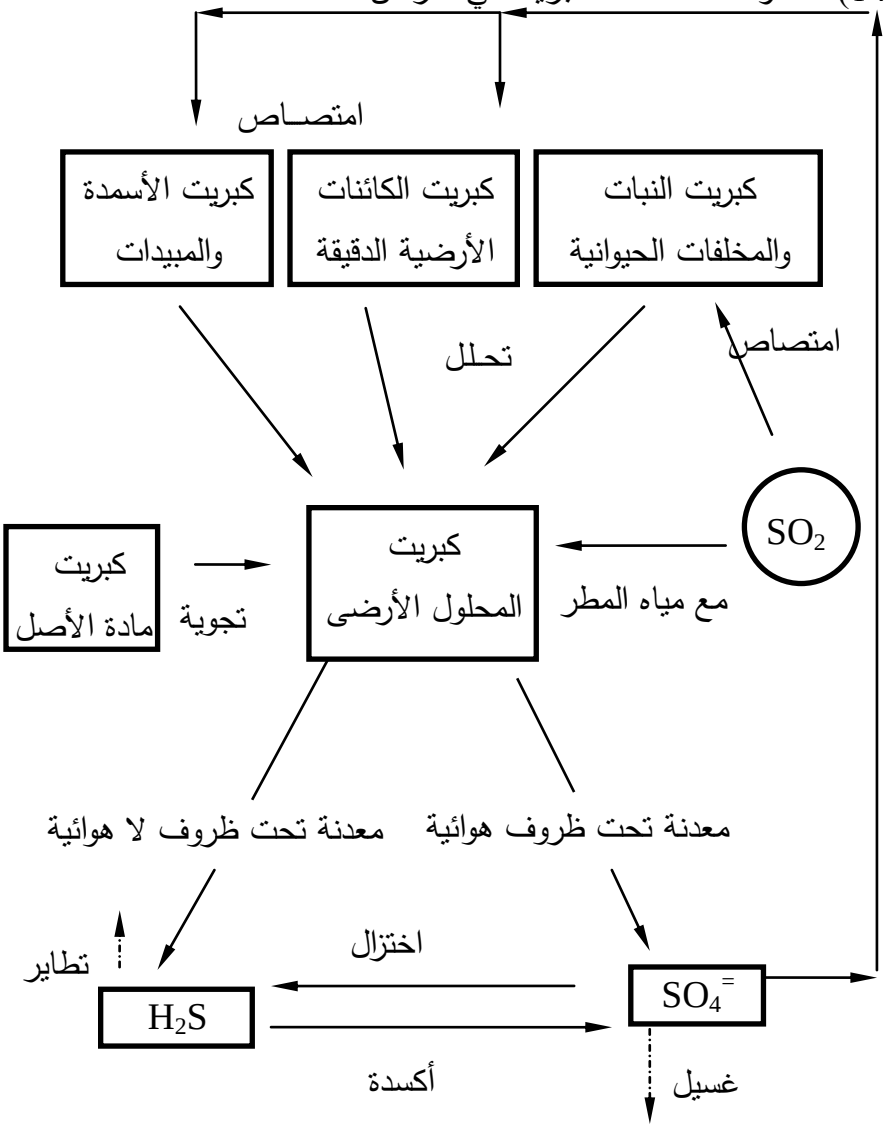
$$SO_4^{-2} + 2\{CH_2O\} + 2H^+ \rightarrow H_2S + CO_2 + 2H_2O$$

ويتكون H_2S اعتياديا في ظروف ينعدم فيها الهواء under anaerobic في المستنقعات البحرية وفي أعماق كبيرة وقد ينفذ H_2S كغاز أو يتفاعل مع ايونات المعادن في الرسوبيات ليكون مركبات الكبريتيد السلفاهيدريل SH– غير القابلة للذوبان

$$S^= + H_2O + CO_2 \rightarrow SO_4^= + \text{Organic matter(thiobacilli)}$$

$$H_2SO_4 \rightarrow \Leftrightarrow H_2S + 2O_2 \qquad S^= + 2H^+$$

ويمثل الشكل (2-14) التحولات المختلفة للكبريت في الأرض



الشكل (2-14) التحولات المختلفة للكبريت في الأرض

وهذه التحولات ناتجة من العديد من العمليات المختلفة والتي تشمل :

1- معدنة الكبريت العضوي:

يعد الكبريت العضوي فى حيينه صورة غير ميسرة للنبات . وبتحلل المادة العضوية وحدوث عملية المعدنة للكبريت يتحول إلى كبريتيد الهيدروجين ، ثم إلى كبريتات . ومن ثم يصبح فى صورة صالحة للنبات . وعملية معدنة الكبريت مثلها مثل عملية معدنة النيتروجين تتوقف على نسبة الكاربون إلى الكبريت C / S ratio فى المادة العضوية بالأرض ، حيث وجد أن عملية المعدنة تسود إذا كانت هذه النسبة أقل من 200، بينما إذا زادت عن 400 يحدث تمثيل Immobilization للكبريت الذائب فى المحلول الأرضي داخل أجسام الكائنات الأرضية الدقيقة والقائمة بعملية التحلل ، فى حين تتساوى عملية المعدنة للكبريت مع عملية التمثيل لنفس العنصر إذا انحصرت نسبة الكاربون إلى الكبريت ما بين 200 و400 . ويمكن توضيح عملية المعدنة هذه بأن الكبريت يوجد فى المركبات العضوية فى صورة مجموعة ، وبعملية المعدنة ينفرد الكبريت فى صورة H_2S ، وتحت الظروف الهوائية سرعان ما يتأكسد إلى الكبريتات -SO_4^{2} ، بينما تحت الظروف اللاهوائية يتأكسد H_2S إلى الكبريت العنصرى (S) بوساطة بكتريا ذاتية التغذية الكيماوية Chemotropic sulphur bacteria مثل Biggiatoa,Thiothrix ، وتحت الظروف الهوائية تقوم نفس البكتيريا بأكسدة الكبريت العنصرى (S) إلى حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، كما يمكن أيضاً للكبريت العنصري (S) أن يتأكسد بوساطة البكتريا الذاتية التغذية الكيماوية مثل Thiobacillus ويمكن تمثيل تلك العملية بالمعادلة التالية :

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S + E$$

$$2S + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 2H_2SO_4 + E$$

$$\text{net: } 2H_2S + 4O_2 \rightarrow 2H_2SO_4 + E$$

وهنا يجب ملاحظة أن ناتج عملية الأكسدة للكبريت هو تكوين حمض الكبريتيك الذي يؤدى إلى زيادة حموضة الأرض ، وهذه العملية تحدث أيضاً عند إضافة الكبريت للأراضي القاعدية بغرض خفض رقم الـpH لها . أيضاً فى الأراضي التي تحتوى على كبريتوز الحديد FeS وعند توافر ظروف التهوية الجيدة يحدث أكسدة لهذا المركب ، ويتكون الكبريت العنصري والذي سرعان ما يتأكسد إلى الكبريتات ، ويتم هذا التأكسد كيميائياً أو بوساطة الكائنات الدقيقة حسب المعادلة التالية :

$$2FeS + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2 + S$$

ويؤدى غمر الأرض بالماء إلى نشوء ظروف التهوية السيئة ، وبالتالي تسود ظروف الاختزال ، ويتم اختزال الكبريتات بوساطة بكتريا من جنس Desulfovibrio إلى كبريتور الهيدروجين H_2S ويتحد جزء منه مع الحديد ويتكون كبريتور الحديد والجزء الأخر يمكن أن يحدث له فقد إلى الغلاف الجوى .

2- أكسدة الكبريت:

من دورة الكبريت نجد أنه بعد حدوث عملية المعدنة للكبريت يتحول إلى H_2S تحت الظروف اللاهوائية ، ويمكن أن يُفقد جزء من الكبريت الأرضي على هذه الصورة للغلاف الجوى . بينما تحت الظروف الهوائية يتكون أنيون الكبريتات -SO_4^{2} ، وهذا الأنيون متحرك في التربة لزيادة قابلية ذوبان أملاحه فى التربة ، وعلى ذلك من المتوقع حدوث فقد للكبريت من التربة على هذه الصورة عن طريق غسيل هذا الأنيون مع مياه الصرف . وتعتبر الكبريتات هى الصورة التي يمتص الكبريت عليها،وبعد امتصاص النبات للكبريتات يحدث اختزال لها وتدخل في تكوين المركبات العضوية التي يدخل الكبريت فى تكوينها . أيضاً يمكن أن يحدث تمثيل للكبريت داخل أجسام الكائنات الدقيقة الموجودة بالأرض ، ثم يعود الكبريت العضوي مرة أخرى للأرض مع المخلفات النباتية والحيوانية وتعاد الدورة مرة أخرى .

تعد التربة مصدر وحوض للعديد من أنواع الكبريت فضلا إلى كونها الوسط التي تتم فيه الدورة العضوية-اللاعضوية للكبريت وغالبا ما يتواجد الكبريت بشكله العضوي في المناطق الرطبة ويتركز عادة في سطح التربة ويتأكسد هذا الكبريت –المرتبط عضويا –بصورة تدريجية ويُلتقط بسرعة من قبل النباتات او يتسرب إلى التربة أما الكبريت

اللاعضوي فانه يوجد –دون استثناء تقريبا- على شكل كبريتات في باطن التربة ولو إننا نجد الجبس (كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$)في المناطق القاحلة في الطبقة العليا من التربة مكونا قشرة تغطي سطح التربة

$$SO_2\ ,\ SO_3 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4\ ,\ CaCO_4.2H_2O$$

وتعاني التربة في مناطق كثيرة من العالم من نقص الكبريت ، حيث تستعمل الأسمدة مثل كبريتات الامونيوم [$(NH_4)_2SO_4$] لتزويد التربة بالكبريت ،وبصورة خاصة في المناطق الزراعية .أن الاستنزاف المستمر للمواد المغذية (المغذيات) من التربة نتيجة التوسع الكبير في زراعة المحاصيل عالية الغلة وذلك بسبب الزيادة السكانية الكبيرة في العالم يجعل مواصلة بحث ودراسة دورة الكبريت أمرا حيويا للغاية.

إيجازا لما تقدم فان دورة الكبريت تشمل الخطوات والعمليات الرئيسة الآتية:

1-اختزال الكبريتات (SO_4^{-2}) الى مجموعة (HS^-) في البروتينات .

2-إطلاق أو تحرر أل(HS^-) ليكون (H_2S)أثناء التحلل .

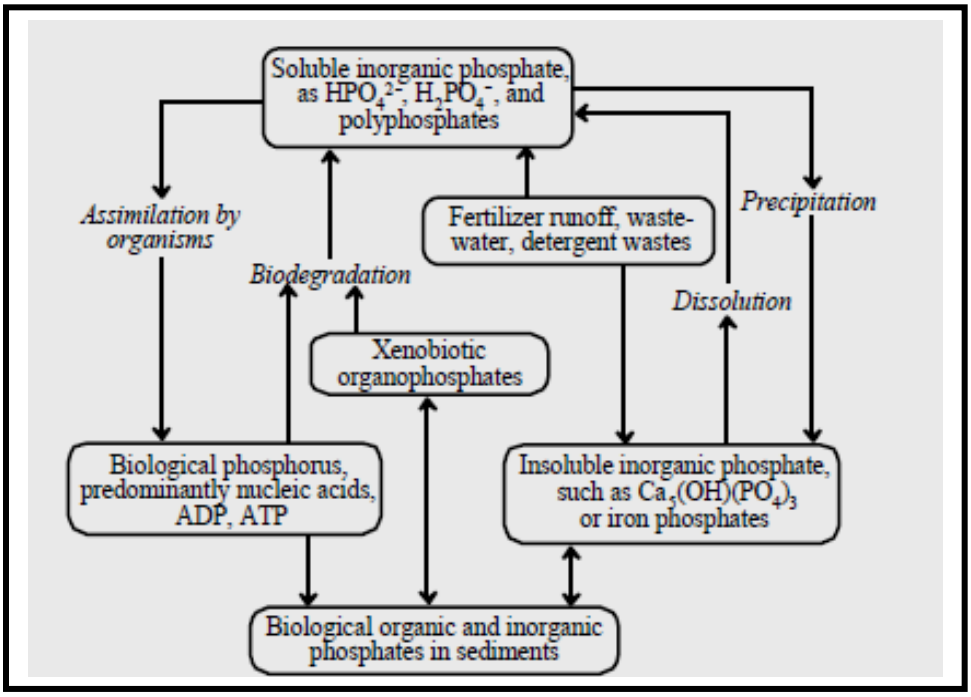
3-تأكسد (H_2S) ليكون الكبريت (S) وال (SO_4^{-2}).

4-اختزال الكبريتات (SO_4^{-2}) بوساطة التنفس اللاهوائي للبكتريا المختزلة للكبريت خصوصا في المحيط البحري.

5- التأكسد اللاهوائي لل (H_2S) والكبريت (S) بوساطة بكتريا التغذية الضوئية (Phototrophic Bacteria).

(2-2 -6) دورة الفسفور The phosphorus cycle

عنصر الفسفور (P) ،العدد الذري 15 ،نصف القطر الذري pm93 .الوزن الذري (العدد الكتلي) 30.9737 ونقطة الغليان 280.5°) للفسفور الأبيض ونقطة الانصهار44.15° (للفسفور الأبيض)الكثافة 1.82 غم / سم3 ،أعداد الأكسدة-3 ، +3 ،+5 , السالبية الكهربية 2.19 ويعد الفسفور عنصر مهم جدا في المنظومة الحية ، إذ يدخل في تركيب الأنسجة العصبية والعظمية سُمي بالفسفور نسبة لأسمه اليوناني القديم (المادة المحدثة للضوء) يتحرك الفسفور ضمن الفضاء المائي وقشرة الأرض والكائنات في دورة الفسفور كما مبين في الشكل (2-15).



الشكل (2-15) دورة الفسفور The phosphorus cycle

الفصل الثاني ــ
إن دورة الفسفور بين الفضاء الجوي وبقية أجزاء البيئة المحيطة ضعيفة نسبياً وتقتصر على نقل الغبار لان قابلية تحرك مركبات الفسفور الموجودة في الطبيعة ضعيفة نسبياً وذلك لضعف قابلية ذوبانها و تطايرها .ونتيجة لذلك فأن دورة الفسفور الجيو كيميائية بين اليابسة والمحيطات تحصل بالدرجة الرئيسة من خلال نقل المواد المعلقة من الصخور والرسوبيات إلى الكائنات الحية وبالعكس.إن العمليات الجرثومية في التربة والمياه مهمة في دورة الفسفور،أذ إن الفسفور يُعد أهم المحددات (limiting) في الماء و بالأخص لنمو طحالب التركيب الضوئي و الفسفور عنصر محدد بايولوجيا بمعني ان تركيزه يحدد النمو البايولوجي .أذ نرى ان تغير تركيز الفسفور في المحيطات ينعكس على درجة تحديد النمو البايولوجي .اذ نرى إن تركيز الفوسفات ضئيل على السطح أذ يكون التخليق على أعلى درجات ثم يزداد مع أزدياد العمق مؤديا إلى تناقص الاستيعاب البايولوجي والتركيب الضوئي .

إن قابلية الذوبان الضعيفة لمركبات الفسفور اللاعضوية تعني أن الفسفور غير متاح أو لايتوفر دائما كمغذي أذ انه مثله مثل النتروجين يجب ان يكون موجودا بشكله اللاعضوي البسيط لكي تتمكن النباتات من استيعابه .ان ايونات الاورثو فوسفات (PO_4^{3-})وفوسفات الهيدروجين(HPO_4^{2-}) فضلا عن ثنائي هيدروجين الفوسفات ($H_2PO_4^{1-}$) هي الأكثر تواجدا في التربة .أن ايون الاورثو فوسفات غير قابل للذوبان نسبيا لأنه كبير الحجم وثلاثي الشحنة مما يجعله شديد الانجذاب الى الكاتيونات وصعب الإزاحة من المواد الصلبة بوساطة الماء ،أما مركبات فوسفات الهيدروجين فأنها أكثر قابلية للذوبان وذلك بسبب ضعف شحناتها مقارنة بشحنة الاورثو فوسفات .في المحيط المتعادل تقريبا يكون الاورثو فوسفات أكثر فائدة للنبات لأنه في التربة الحامضية يتفاعل ايون (PO_4^{3-}) مع الألمنيوم (III) أو الحديد (III) مكونا مركبات فوسفات الألمنيوم و فوسفات الحديد غير القابلة للذوبان .أما في التربة القلوية يتفاعل ايون الفوسفات مع كاربونات الكالسيوم مكونا $Ca_5(PO_4)_3(OH)_4$Calicum hydroxyl apatite غير القابل للذوبان أيضاً،ونتيجة لهذه التفاعلات تفتقر العديد من أنواع التربة إلى الفوسفات المفيد بايولوجياً لذا تُستعمل في الغالب مركبات فوسفات الهيدروجين الأكثر قابلية للذوبان كمغذيات في الأسمدة الكيميائية ،مع ان الفسفور القابل للذوبان نادراً ما يبتعد عن جزئي السماد ويمكن الحصول على الأسمدة الفوسفاتية بمعالجة الصخور الفوسفاتية بحامض الكبريتيك المركز لإنتاج سماد السوبر فوسفات .

$$\underline{Ca\,(H_2PO_4)_2} + 2Ca\,SO_4.H_2O_{(s)} \rightarrow Ca_3\,(PO_4)_{2\,(s)} + H_2SO_{4\,(aq)} + 4H_2O$$

(سماد السوبر فوسفات)

معالجة فوسفات الصخور بحامض الفسفوريك يحصل عليه من $\underline{Ca\,(H_2PO_4)_2}$ أما السوبر فوسفات الثلاثي قد تخضع ايونات الفوسفات لتفاعلات التكثيف مكونه ثنائي وثلاثي الفوسفات و بولي فوسفات ($P_3O_{10}^{-5}, P_2O_7^{-4}$). أو بولي (متعدد) الفوسفات أكثر قابلية للذوبان من الاورثو فوسفات البسيط .لذا فهي تُضاف كمواد بانية للمنظفات .إن وجود كاتيونات الكالسيوم Ca^{+2} والمغنيسيوم Mg^{+2} في الماء العسر تمنع المنظفات من إزالة الأوساخ والشحوم من الملابس .وتتفاعل المواد البانية مع هذه الايونات ثنائية التكافؤ مما يمنع ترسيب جزيئات المنظف ويسمح له ان ينظف بشكل فعال .ويعد متعدد فوسفات الصوديوم $Na_5\ P_3O_{10}$ مادة بانية فعالة وتجارية في نفس الوقت فهي تتحلل في المحيط البيئي إلى فوسفات الصوديوم الموجود في الطبيعة ويعد من مغذيات النباتات .ان استعمال مركبات الفوسفات كمواد بانية (في صناعة المنظفات أدى إلى تراكم هذه المواد في المياه والنم الكثيف للطحالب والبكتريا في البحيرات .

ومن الممكن إنتاج منظفات خالية من الفوسفات إلا انه يحتاج إلى كمية اكبر من المنظف وقد أجريت محاولات لاستبدال الفوسفات بمواد أخرى مثل السليكات ،البورات ،الكاربوكسيلات والزيولات غير انه لم يتسنى إيجاد بديل ملائم إذ أن هذه البدائل أما أن تكون غير فعالة كالفوسفات أو تسبب ضررا بيئياً .

الفسفور وتأثيره على النظام البيئي

توجد مركبات الفسفور في المياه غير الملوثة بتركيز ضئيل عموماً ،غير ان كميات إضافية من الفسفور قد تتسرب إلى منظومة المياه من مصادر أخرى منها :

1-تأكل ألتربه نتيجة لقطع الأشجار والزراعة.

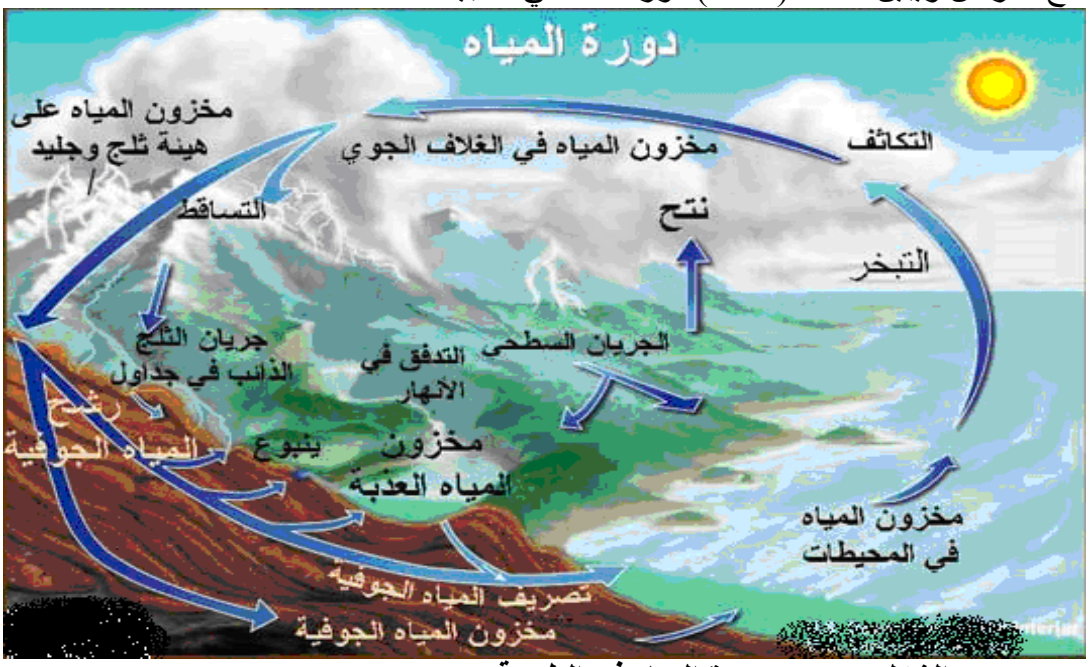
2-المنظفات والمواد التي تستعمل متعدد (بولي) الفوسفات.

3-الأسمدة الحيوانية(المياه القادمة من الحقول والمزارع).

4- معالجة المياه.
5-مواد مكافحة الآفات الزراعية التي يدخل في تركيبها الفوسفات العضوي.
غالباً ما يؤثر على نمو النباتات من النظام المائي فوجود الفسفور الذائب في الماء يحفز النمو السريع للطحالب في البحيرات والمياه الضحلة مما يؤدي إلى حجب كمية الضوء وبالنتيجة إلى خفض التركيب الضوئي أي تقليل كمية الأوكسجين المنتجة وعندما تموت الطحالب تستهلك عملية التفسخ الأوكسجين مما يزيد الوضع سوءا.إن هذه العملية يمكن تعريفها بالتغذية المفرطة أي الإشباع المفرط للبحيرات والمياه الضحلة والأنهار بالمواد الغذائية التي تؤدي إلى تعجيل نمو الطحالب والبكتريا وبالتالي تقليل كمية الأوكسجين الذائب في الماء.ان هذه التغذية المفرطة قد أدت إلى مشاكل بيئية في مناطق متعددة من العالم ومنها انكلترا و الولايات المتحدة وغيرها.ولكن بما ان الطحالب هي جزء من السلسلة الغذائية في المياه فأن وجود كمية من الفوسفات ضروري لاستمرار حياة الأسماك والنباتات والأحياء المائية الأخرى.
لذا فان المطلوب هو التوازن بين المواد المغذية ، الطحالب ،النباتات والأحياء المائية الأخرى.
يمكن التخلص من الفوسفات بمعالجتها في محطات مياه الصرف الصحي بإضافة اللايم ،الألمنيوم ،او مركبات الحديد لترسيب مركبات الفوسفات .فضلاً عن ذلك فقد أُستعملت الكيمياويات التي تحتوي على الفوسفات العضوي لفترات طويلة لإنتاج مواد مكافحة الحشرات باعتبارها مواد غير ثابتة ،لكن على الرغم من أنها قد صُممت لتتحول إلى مواد غير مضره وقابلة للذوبان في الماء فأن البعض منها كان على درجة عاليه من السمية وأدى إلى إصابات خطيرة ومميتة بين المزارعين.

(2-2 -7) دورة المياه water cycle (The hydrologic cycle)

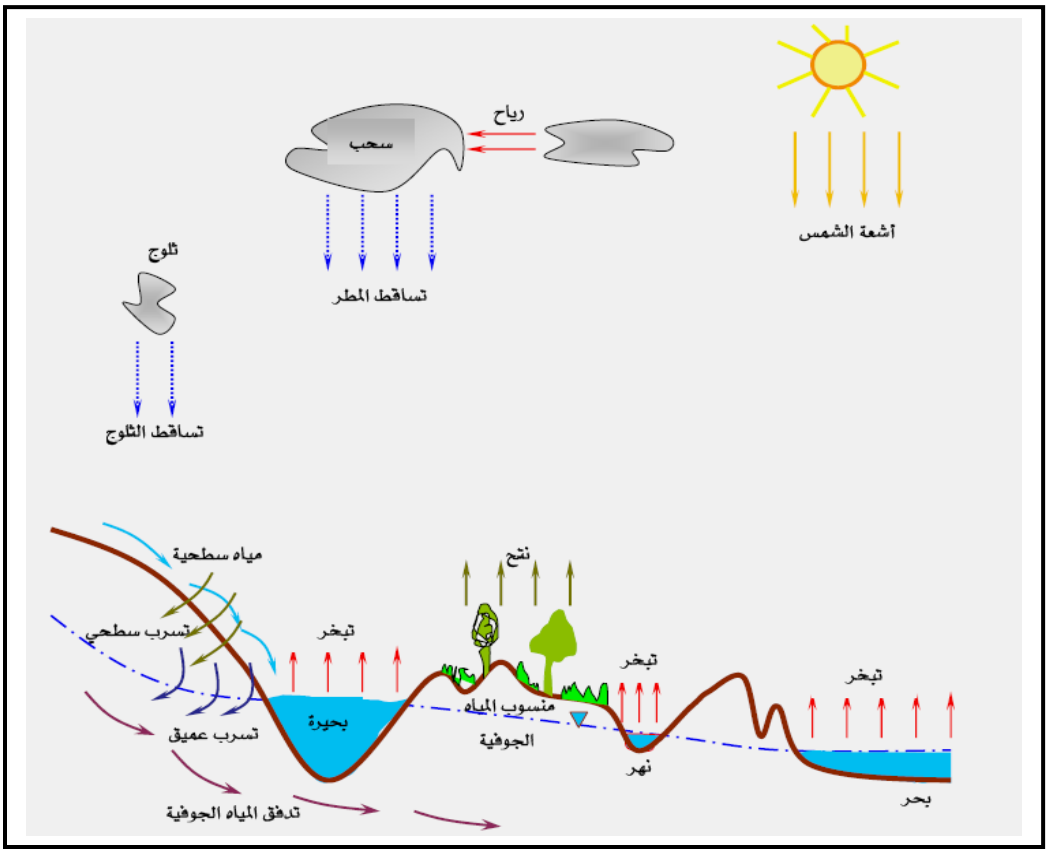
يتحرك الماء بصورة مستمرة في دورة الماء أو(الدورة الهيدرولوجية). (The Hydrologic Cycle) في الغلاف الحيوي من خلال عمليات (التبخير، التكثيف(عملية تحول الماء من حالته الغازية (بخار) إلى سائل، الارتشاح تبخر الماء من أوراق النبات تبخر الماء من أوراق النبات إلى الغلاف الجوي) ،التعرق ،الترسيب بأشكاله المتعددة (مياه الأمطار ، ضباب،ندى،ثلوج)وذلك بسبب سهولة تحول الماء إلى أطواره المختلفة أو حالاته المختلفة تحت الظروف السائدة على سطح الأرض ويبين الشكل (2-16) دورة الماء في الطبيعة .



الشكل (2-16) دورة المياه في الطبيعة The hydrologic cycle

تمثل الشمس المحرك الأساسي لدورة الماء حيث تقوم بتسخين المياه في المحيطات التي تتبخر (تتحول) إلى بخار ماء داخل الجو. وتقوم التيارات الهوائية المتصاعدة بأخذ بخار الماء إلى أعلى داخل الغلاف الجوي وتأتي حوالي 85% من الماء الذي يدخل الغلاف الجوي كبخار من المحيطات وهي كمية تعادل سمك متر واحد تقريبا من كافة المحيطات

سنوياً.أما ال15% المتبقية فتاتي من مصادر المياه على الأرض ويمكث بخار الماء لمدة 10 أيام تقريبا في المستودع الجوي وهذه الفترة تتغير حسب الموقع من خطوط العرض (مدة أطول عند خطوط العرض المرتفعة ومدة اقصر عند خطوط العرض المتوسطة). ومن المهم أن ندرك أن الغلاف الجوي ككل غير مشبع ببخار الماء كليا على الرغم من وجود بعض المواقع المشبعة ،ان النسبة بين ضغط بخار الماء المقاس و ضغط البخار في حالة الإشباع-في درجة حرارة معينه تسمى الرطوبة النسبية.ويتغير الماء من الحالة المائية (إلى حالة الرطوبة المائية) إلى الحالة السائلة ، حيث درجات الحرارة الباردة التي تتسبب في تكثيف بخار الماء، وتحويله إلى سحاب . تقوم التيارات الهوائية بتحريك السحب حول الكرة الأرضية، وتصطدم ذرات السحاب وتنمو وتسقط من السماء كأمطار، ويسقط بعض من هذه الأمطار كجليد، ويمكن أن يتراكم كأنهار جليدية. وفي ظل الظروف المناخية الحارة يتعرض الجليد إلى الذوبان، خصوصاً عندما يحل فصل الربيع، وتتدفق المياه المذابة على سطح الأرض، وتجري كمياه أمطار .جليدية مذابة. وتسقط أغلب مياه الأمطار داخل المحيطات، أو على سطح الأرض حيث تسيل على سطح الأرض كمياه أمطار جارية نتيجة للجاذبية الأرضية. يدخل جزء من مياه الأمطار الجارية إلى مجاري الأنهار ويتحرك نحو المحيطات. وتسيل مياه الأمطار السطحية والمياه الجوفية لتشكل مياهاً عذبة في البحيرات والأنهار. ومع أن مياه الأمطار لا تذهب كلها إلى الأنهار إلا أن الكثير منها يتسرب إلى داخل الأرض كارتشاح. يبقى جزء من هذه المياه قريباً من سطح الأرض، ويمكن أن يسيل مرة أخرى إلى داخل مجاميع المياه السطحية (والمحيطات) لتشكل مياهاً جوفية. وتجد بعض من المياه الجوفية فتحات على سطح الأرض حيث تخرج منها كينابيع من المياه العذبة. وتقوم الجذور النباتية بامتصاص المياه الضحلة، ثم تترشح من خلال أسطح الأوراق النباتية، لتعود مرة أخرى إلى الغلاف الجوي. تتسرب بعض من هذه المياه إلى داخل الأرض، وتتعمق داخلها لتتزود بها الطبقات الصخرية المائية (صخور سطحية مشبعة)، التي تقوم بتخزين كميات هائلة من المياه العذبة لفترات طويلة من الزمن. ومع ذلك تظل المياه متحركة على مدى الزمن، ويعود بعض منها مرة أخرى إلى المحيطات حيث تبدأ وتنتهي الدورة كما مبين في الشكل (2-17)



الشكل (2-17) التوازن في الحركة بين الماء و الهواء و اليابس

يتغير شكل سطح الأرض باستمرار وبمرور الزمن بفعل عوامل مختلفة ولا يظهر تأثيرها ألهدمي أو البنائي والذي يتميز بكونه تأثير تراكمياً واضحاً إلا بمرور السنين والثبات فى شكل سطح الأرض هو فى الحقيقة ثبات ظاهري فقط أما الحقيقة فشكل سطح الأرض في تغير مستمر بفعل العوامل الطبيعية المختلفة.

العوامل الطبيعية التي تؤثر على شكل سطح الأرض تشمل:

1- عوامل خارجية (او سطحية) وتشمل تأثير الغلاف الجوى والمائي والحيوي.

وهي تستمد نشاطها من طاقة الشمس وتعمل هذه العوامل الخارجية في الوصول إلى المستوى القاعدي للتعرية وهذه العوامل هي :

- عامل هدم - وهو التعرية.
- عوامل بناء - الترسيب.

المستوى القاعدي للتعرية: هو المستوى المسطح الذي يتساوى مع سطح البحر وتحاول التعرية الوصول إليه.

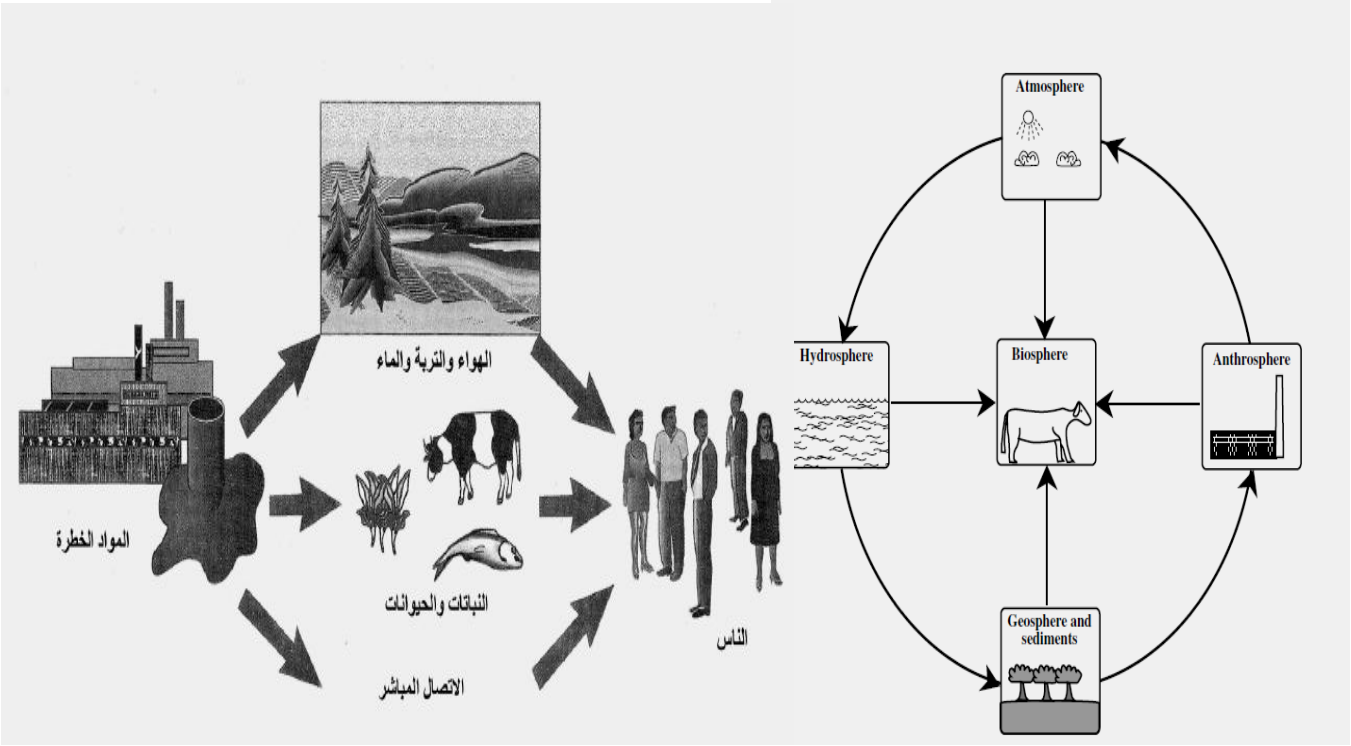
التعرية: ويقصد بها أثر العوامل الخارجية على تفتيت الصخور ثم إزاحة الفتات من مكانها معرضة سطح جديد من الصخور لهذه العملية مرة أخرى . وتنقل عوامل النقل كالمياه والرياح والسيول والأنهار هذه الفتات والتي يكون لها أثر هدمي وهو ما يسمي بالنحت وتحمل السيول هذا الفتات حيث تترسب في طبقات فتتكون الصخور الرسوبية وتشمل التعرية ثلاث مراحل:

- التجوية.
- النحت والنقل بواسطة الرياح والماء .
- تحرك الصخور والرواسب بالجاذبية.

2- عوامل داخلية وتشمل الحرارة الكامنة والضغط الداخلي وأثرهما (زلازل ، براكين)

(2-2 -8) التفاعل بين الهواء الجوي والفضاء المائي ودورة الماء :

النظام البيئي يتكون من مكونات حية وأخري ميتة أو جامدة. فعلم البيئة هو دراسة الكائنات الحية وعلاقتها بما حولها تأثيرها علاقتنا بالأرض . والنظام البيئي هو كل العوامل الغير حية والمجتمعات الحية للأنواع في منطقة ما. والطبيعة تقوم تلقائيا بعملية التدوير للأشياء التي استعملت لتعيدها لأشياء نافعة . و سلسلة الطعام فوق الأرض وهي صورة لإظهار تدفق الطاقة الغذائية في البيئة، ففيها تتوجه الطعام من كائن لآخر ليعطي طاقة للحيوان الذي يهضم الطعام وكل سلسلة طعام تبدأ بالشمس. والحيوانات بما فيها الإنسان لا يمكنها صنع غذائها . فلهذا لابد أن تحصل على طاقاتها من النباتات أو الحيوانات الأخرى. لهذا تعتبر الحيوانات مستهلكة . وفي نهاية حياة الحيوان تحلله بواسطة الميكروبات والنباتات أيضا ليصبحا جزءا من الأرض بالتربة ليمتصها النباتات من جديد لصنع غذاء جديد . وهذا ما نسميه سلسلة الغذاء.. ومن العوامل الطبيعية في النظام البيئي ولها تأثيرها ضوء الشمس والظل ومتوسط الحرارة والتوزيع الجغرافي والرياح والارتفاعات والمنخفضات وطبيعة التربة والمياه .ومن العوامل الكيماوية المؤثرة علي النظام البيئي مستوي المياه والهواء في التربة ومعدل ذوبان المغذيات النباتية في التربة والمياه ووجود المواد السامة بهما وملوحة المياه للبيئة البحرية والأكسجين الذائب بها . وفي البيئة نجد كائنات حية تصنع المواد وأخرى تلتهم الغذاء وثالثة تعيش متطفلة وتحلل المواد وكما مبين في الشكل (2-18).



الشكل(2-18):طريقة انتقال الملوثات في المحيط الحيوي

(2-2 -9) نقل الطاقةِ في الغلاف الجوّي Energy Transfer In The Atmosphere

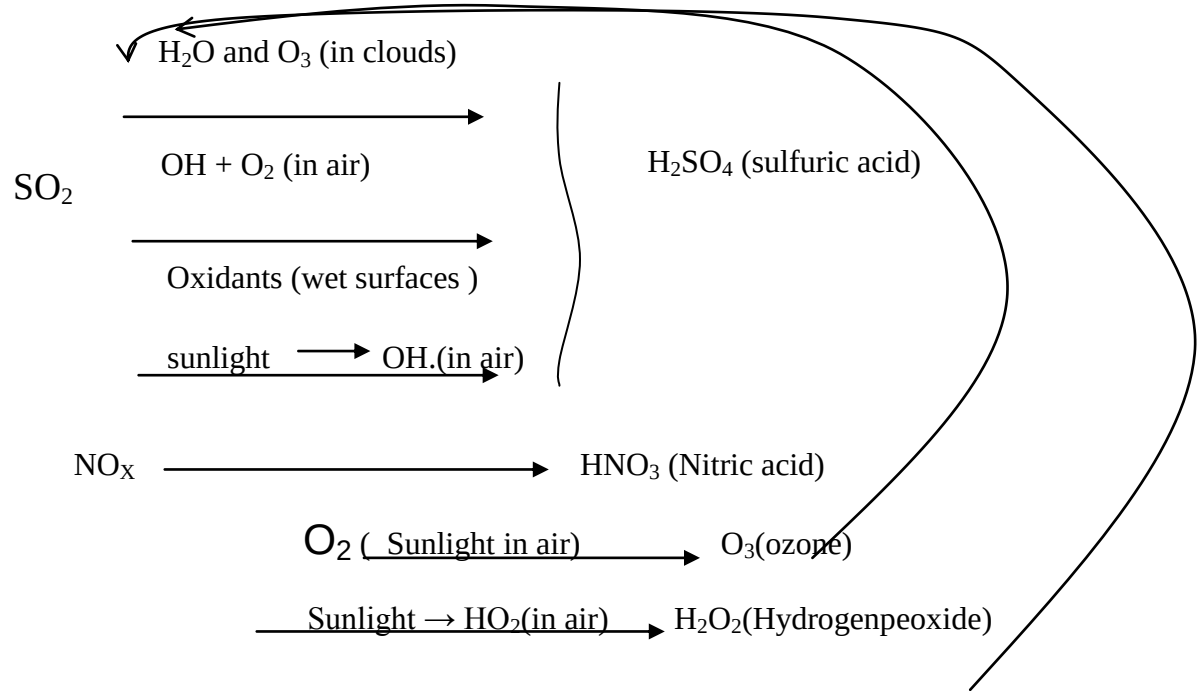
إن كمية الطاقة التي تخرج من الأرض يجب أن تكون مساوية للكمية التي تصل إليها إذا كنا نرغب في أن تظل درجة حرارة الأرض ثابتة في المتوسط . وعندما تكون كمية الطاقة التي تصل إلى الأرض أكبر من الكمية التي تخرج منها، فإن درجة الحرارة على سطح الأرض ترتفع. إما إذا كانت كمية الطاقة التي تخرج من الأرض أكبر من تلك التي تصل غليها، فإن متوسط درجة الحرارة على كوكب الأرض ينخفض.

هنالك قدر كبير من الأدلة التي تُشير إلى أن درجة حرارة المناخ على كوكب الأرض قد ارتفعت بصورة ملحوظة خلال القرن الماضي. كما أن هنالك العديد من الدراسات العلمية التي تشير إلى أن هذا الارتفاع في درجة الحرارة يُعزى إلى زيادة في كمية غازين من الغازات التي تُسبب الاحتباس الحراري وهما الميثان وثاني أكسيد الكربون. ويمكن أن تُعزى الزيادة في كمية غاز ثاني أكسيد الكربون إلى الزيادة الكبيرة في حرق الوقود الأحفوري بينما يتسبب حرق النباتات وطرح النفايات وزراعة الأرز في حقول شاسعة وتربية الأبقار داخل حظائر التغذية الجماعية في إنتاج كميات ضخمة من غاز الميثان.

ويُمثل ذوبان الجليد وارتفاع مستوى سطح المحيطات والبحار وزيادة حدة العواصف والأعاصير دليلاً آخر على ارتفاع درجة حرارة كوكب الأرض. وليست هذه هي المرة الأولى التي يحدث فيها ذلك في التاريخ، إذ أن السجلات الجيولوجية تُشير إلى أن كوكب الأرض قد شهد عصورا جليدية وعصورا شديدة الحرارة في الماضي السحيق. إن الفرق الذي يُلاحظ هذه المرة يتمثل في السرعة التي يحدث بها هذا التغيير. ويُعزي العديد من العلماء هذا التغيير السريع إلى نشاط الإنسان. ومنذ أن زاد استخدام الوقود الأحفوري خلال القرن الماضي ظل معدل زيادة درجة الحرارة في ارتفاع مستمر. إن التغييرات المناخية الطبيعية تحدث خلال فترة طويلة نسبياً من الزمن بحيث تسمح للكائنات بتكييف نفسها على درجات الحرارة الجديدة وعلى أنماط تكثف بخار الماء وسقوط الأمطار. وفي الحقيقة فإن العديد من علماء

الجيولوجيا يعتقدون أن حالات الانقراض الجماعي التي حدثت في الماضي كانت بسبب عدم قدرة الكائنات الحية على تكييف نفسها على السرعة التي حدثت بها تغييرات الظروف المناخية.

بما أن النظام البيئي يتبع الدورات التدويرية كالدورة الكيماوية الحيوية حيث تأخذ الكائنان الحية موادها الغذائية لتعيش وتنمو ثم تعيدها للبيئة بعد موتها وتحللها .كما نجد أن الكاربون له دورته في البيئة حيث يتكون ثاني أكسيد الكاربون الذي يتصاعد في الجو أو يذوب في الماء .ويعد الكاربون المادة البنائية الأساسية للنشويات والدهون والبروتينات والأحماض النووية وغيرها من المواد العضوية الضرورية للحياة .وهناك أيضا دورة النيتروجين التي يصنع منها البروتين والأحماض الأمينية . كما أن تثبيت النيتروجين من الجو للتربة يخصب النباتات . وهذا يتم عن طريق بكتريا التربة أو الماء .كما نجد تدوير الفوسفور في ذوبانه في الماء وتكوين العظام وفي الأحياء وقشرة الأرض . ونجد دورة الكبريت الذي يتصاعد من البراكين أو تحلل المواد العضوية في شكل غاز كبريتيد الهيدروجين و في شكل كبريتات كما في رذاذ مياه البحر أو من خلال الأنشطة البشرية.ودورة المياه لها أثرها في تشخيص المغذيات في أو خارج النظام البيئي مبين في الشكل(2-19) التفاعلات الكيميائية في الغلاف الجوي بتحويل (SO_2, NO_X)وOCS لمركبات حامضية (acidic compounds).



Acid formation from NO_X and SO_2, it is about > 50 % for SO_2, > 30%
OCS + NO_X

الشكل(2-19) تشخيص المغذيات في أو خارج النظام البيئي