

تلوث التربة والمياه



تأليف

د. سلوى هادي أحمد

مدرس

قسم هندسة البيئة

كلية الهندسة | جامعة تكريت

د. محمود فاضل الجميلي

أستاذ مساعد

قسم علوم الأرض التطبيقية

كلية العلوم | جامعة تكريت

2018 م

1439 هـ

حقوق الطبع محفوظة للمؤلفين

أسم الكتاب: تلوث التربة والمياه

أسم المؤلفين: الدكتور محمود فاضل الجميلي

الدكتورة سلوى هادي أحمد

عدد الصفحات: 425

رقم الإيداع في دار الكتب والوثائق ببغداد 677 لسنة 2018

قال تعالى



إهداء

إلى كل طالب علم...

مقدمة الكتاب

بسم الله والصلاة والسلام على خير خلق الله محمد بن عبد الله وعلى آله وصحبه ومن والاه.

تم بحمد الله تأليف هذا الكتاب " تلوث التربة والمياه " والذي يقع في 15 عشر فصل. تقدم الفصول الأول والثاني والثالث أساسيات التلوث البيئي، الكيمياء البيئية والخصائص الفيزيائية والكيميائية الأساسية للتربة والمياه الجوفية والمياه السطحية. وتغطي الفصول الرابع والخامس والسادس والسابع والثامن والتاسع المصادر الطبيعية والبشرية للعناصر الغذائية والمعادن الثقيلة والنويدات المشعة والملوثات العضوية، فضلا عن الخصائص الفيزيائية والكيميائية والسلوك، والسمية في البيئة الطبيعية. وتقدم الفصول العاشر والحادي عشر والثاني عشر والثالث عشر والرابع عشر والخامس عشر عمليات النقل والتبادل والتحول، مثل التأفق، التشتت، والحركية للامتزاز والتحلل الكيميائي الحيوي. ويولي اهتمام خاص للوصف الرياضي ونمذجة هذه العمليات. ويختتم كل فصل بمجموعة من التمارين لتعزيز محتوى الفصل.

المؤلفان

المحتويات

1. الفصل الأول. مقدمة عامة.....	1
1.1. لمحة تاريخية.....	1
2.1. التلوث البيئي.....	2
3.1. الملوثات البيئية.....	5
1.3.1. تصنيف الملوثات.....	5
2.3.1. خلفية التراكم.....	6
3.3.1. المصادر البشرية.....	7
4.1. التأثيرات الإيكولوجية.....	10
5.1. التغير المكاني والزمني ومفهوم المقياس.....	12
6.1. الخطوط العريضة لهذا الكتاب.....	13
التمارين.....	15
2. الفصل الثاني. أساسيات الكيمياء البيئية.....	16
1.2. مقدمة.....	16
2.2. وحدات التحليل.....	17
3.2. النشاط.....	20
4.2. خلفية الديناميكا الحرارية.....	22
5.2. الأطوار وتحولات الطور.....	25
1.5.2. الأطوار.....	25

26.....	2.5.2 أعتبارات الديناميكا الحرارية في تحولات الاطوار
26.....	3.5.2 معامل التقسيم
28.....	4.5.2 التقسيم بين الطور الذائب و الطور الممتز
30.....	5.5.2 الإنفلاتية
35.....	6.2 التوازن الكيميائي والحركية
35.....	1.6.2 التوازن
40.....	2.6.2 الحركية
42.....	7.2 تفاعلات الذوبان - الترسيب
44.....	8.2 التعقيد
46.....	9.2 تفاعلات حامض - قاعدة
46.....	1.9.2 مقدمة
47.....	2.9.2 الحوامض
48.....	3.9.2 القواعد
50.....	4.9.2 التنظيم
52.....	10.2 تفاعلات الاكسدة والاختزال
52.....	1.10.2 مقدمة
53.....	2.10.2 حالة الاكسدة
54.....	3.10.2 جهد الأكسدة والأختزال
58.....	4.10.2 مخططات pH-Eh

التمارين.....	59
3. الفصل الثالث. الحيز البيئي.....	63
1.3 المقدمة.....	63
2.3 التربة.....	64
1.2.3 تعريف التربة.....	64
2.2.3 مصادر تلوث التربة.....	67
3.2.3 ماء التربة.....	70
4.2.3 تعرية التربة.....	71
5.2.3 الظروف الفيزيوكيميائية في التربة.....	72
3.3 المياه الجوفية.....	75
1.3.3 تعريف المياه الجوفية.....	75
2.3.3 مصادر تلوث المياه الجوفية.....	77
3.3.3 الظروف الفيزيوكيميائية في المياه الجوفية.....	78
4.3 المياه السطحية.....	80
1.4.3 تعريف المياه السطحية.....	80
2.4.3 رواسب القاع.....	81
3.4.3 مصادر تلوث المياه السطحية.....	82
4.4.3 الظروف الفيزيوكيميائية في المياه السطحية.....	85
التمارين.....	88

90.....	4. الفصل الرابع. مكونات الطور الصلب.
90.....	1.4 مقدمة.
92.....	2.4 المكونات غير العضوية.
92.....	1.2.4 التركيب والتكوين.
94.....	2.2.4 أكاسيد \ هيدروكسيدات الألمنيوم والحديد.
95.....	3.2.4 المعادن الطينية.
102.....	4.2.4 الاسبستوس أو الحرير الصخري.
104.....	5.2.4 المواد النانوية (متناهية الصغر).
106.....	3.4 المكونات العضوية.
106.....	1.3.4 التركيب والتكوين.
108.....	2.3.4 التفاعل مع الطور السائل.
110.....	3.3.4 التفاعل مع الأسطح المعدنية.
112.....	4.3.4 تحليل المادة العضوية.
116.....	4.4 الامتزاز من قبل التربة والرواسب.
117.....	التمارين.
119.....	5. الفصل الخامس. مكونات الطور الذائب الرئيسية.
119.....	1.5 مقدمة.
124.....	2.5 الصوديوم.
126.....	3.5 البوتاسيوم.

128.....	4.5 الكالسيوم
130.....	5.5 المغنيسيوم
131.....	6.5 الحديد
135.....	7.5 المنغنيز
138.....	8.5 الألمنيوم
141.....	9.5 الكلورايد
143.....	10.5 الكربون غير العضوي
149.....	11.5 الكبريتات والكبريتيد
153.....	التمارين
156.....	6. الفصل السادس. المواد المغذية
156.....	1.6 مقدمة
159.....	2.6 النيتروجين
159.....	1.2.6 الدور البيئي ووجود النيتروجين
161.....	2.2.6 دورة النيتروجين
164.....	3.2.6 المصارف والمصادر الخارجية
166.....	3.6 الفسفور
166.....	1.3.6 الدور البيئي وتواجد الفسفور
169.....	2.3.6 دورة الفسفور
170.....	3.3.6 المصارف والمصادر الخارجية

التمارين.....	173
7. الفصل السابع. الفلزات الثقيلة.....	175
1.7 المقدمة.....	175
2.7 الزنك.....	179
3.7 النحاس.....	181
4.7 الرصاص.....	182
5.7 الكاديوم.....	184
6.7 النيكل.....	185
7.7 الكروم.....	186
8.7 الزئبق.....	187
9.7 الزرنيخ.....	190
10.7 السيلينيوم.....	192
التمارين.....	195
8. الفصل الثامن. النويدات المشعة.....	198
1.8 مقدمة.....	198
2.8 النويدات المشعة الطبيعية.....	204
1.2.8 النويدات المشعة الأرضية.....	204
2.2.8 النويدات المشعة الكونية.....	210
3.8 النويدات المشعة من صنع البشر.....	212

212.....	1.3.8 الإنتاج والإطلاقات.
215.....	2.3.8 إطلاقات عرضية.
216.....	3.3.8 الاسلحة النووية.
219.....	4.3.8 السلوك البيئي والآثار المترتبة على نويدات مشعة مختارة من صنع الإنسان.
221.....	التمارين
223.....	9. الفصل التاسع. الملوثات العضوية.
223.....	1.9 المقدمة.
229.....	2.9 البترول والمشتقات.
232.....	3.9 الهيدروكربونات العطرية أحادية الحلقة.
234.....	4.9 الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.
237.....	5.9 الهيدروكربونات الكلورة.
238.....	1.5.9 الهيدروكربونات الكلورة الأليفاتية.
239.....	2.5.9 سداسي كلور هكسان الحلقي.
240.....	3.5.9 سداسي كلوروبنزين.
241.....	4.5.9 ثنائي كلور ثنائي فينيل ثلاثي كلوراينان.
242.....	5.5.9 ثنائي الفينيل متعدد الكلورة.
244.....	6.9 الديوكسينات.
245.....	7.9 مواد مستجدة مثيرة للقلق.
246.....	1.7.9 المبيدات الحشرية المستخدمة حاليا.

248.....	2.7.9 المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية
249.....	3.7.9 المواد الكيميائية المنظمة للغدد الصماء
250.....	4.7.9 اللدائن الدقيقة
251.....	التمارين
254.....	10. الفصل العاشر. الأنظمة والموديلات
254.....	1.10 نهج الأنظمة
261.....	2.10 دور الموديلات الرياضية
264.....	3.10 تصنيف الموديلات الرياضية
267.....	التمارين
268.....	11. الفصل الحادي عشر. انتقال المادة
268.....	1.11 توازن الكتلة
276.....	2.11 التأفق
276.....	1.2.11 معادلة التأفق
285.....	2.2.11 حساب الحمل والخلط
287.....	3.11 الانتشار والتشتت
287.....	1.3.11 الانتشار الجزيئي
288.....	2.3.11 الانتشار المضطرب والتشتت الميكانيكي
294.....	3.3.11 التشتت الطولي
301.....	4.3.11 التشتت المستعرض

303.....	5.3.11 التثنت العددى
307.....	4.11 جريان متعدد الموائع
313.....	التمارين
316.....	12. الفصل الثانى عشر. انتقال الراسب والترسيب
316.....	1.12 مقدمة
317.....	2.12 معادلة النقل
318.....	3.12 إجهاد القص السفلى
324.....	4.12 ترسيب الرواسب
328.....	5.12 تعرية الرواسب
330.....	6.12 تعرية التربة والترسيب طويل الأمد
335.....	التمارين
337.....	13. الفصل الثالث عشر. التحول الكيمىائى
337.....	1.13 مقدمة
338.....	2.13 توازن الامتصاص والحركية
349.....	3.13 الإنتاج الأحيائى والتفسخ
357.....	التمارين
362.....	14. الفصل الرابع عشر. تبادل الغاز
362.....	1.14 قانون هنرى
363.....	2.14 موديل الغشاء الرقيق

368.....	3.14 إعادة التهوية.....
372.....	4.14 تبادل غاز مسيطر عليه على الجانب المائي.....
373.....	5.14 تبادل غاز مسيطر عليه على الجانب الهوائي.....
374.....	6.14 تبادل الغاز في البيئة تحت السطحية.....
377.....	التمارين.....
379.....	15. الفصل الخامس. معايرة الموديل والتحقق من فعاليته.....
379.....	1.15 مقدمة.....
384.....	2.15 معيار أداء الموديل.....
391.....	3.15 الاعتبارات المؤثرة على اختيار موديل.....
392.....	التمارين.....
394.....	المصادر.....
395.....	ملحق 1.....
496.....	ملحق 2.....

الفصل الأول

معلومات عامة

1.1 لمحة تاريخية

أحدث النمو السريع لسكان العالم والسعي لتحقيق الرخاء المادي توسع هائل في الإنتاج الصناعي والزراعي في العقود الأخيرة. وقد أدت الزيادة المصاحبة في استهلاك الطاقة وتوليد النفايات إلى زيادة كبيرة في الضغط على البيئة الطبيعية وإلى تغيرات في تكوين الغلاف الجوي والتربة وموارد المياه العذبة والبحار والمحيطات. وقد أدى ذلك بدوره إلى زعزعة النظم الإيكولوجية الطبيعية وتدهور نوعية البيئة (أي قدرة البيئة على دعم جميع الاستخدامات المفيدة المناسبة من جانب البشر والحياة البرية). وقد جعلت الكثافة السكانية المتزايدة المجتمع البشري أكثر عرضة للتغير الطبيعي للبيئة، وخاصة للتغير البيئي.

إن الكثير من التلوث لا يلاحظه أحد، وكثيرا ما يصعب الكشف عن التدهور البيئي الناتج عن ذلك. ونتيجة لذلك، تم تجاهل القضايا البيئية منذ زمن طويل. غير أن الوعي العام والقلق بشأن حالة البيئة المحلية والعالمية قد نما بشكل كبير في السنوات الأربعين الماضية. وقد اجتذب تلوث الهواء والماء والتربة اهتماما خاصا بسبب تأثيره السلبي المباشر على المناظر الطبيعية الأرضية والنظم الإيكولوجية (مثل الأنهار والبحيرات والأراضي الرطبة والأعشاب والغابات والمراعي) والتراث الثقافي (مثل المباني المدرجة والمواقع التراثية)، والصحة البشرية. النشيرة الأولى البارزة التي دعت إلى الانتباه في التعاطي المستمر مع مبيدات الحشرات الخطرة مثل ثنائي كلور ثنائي فينيل ثلاثي كلوروايثان (DDT) dichloro diphenyl trichloroethane كانت من قبل عالم الأحياء راشيل كارسون (1962). وبعد عشر سنوات، أدى نشر كتاب "حدود للنمو" من قبل نادي روما إلى إثارة النقاش حول القضايا البيئية. واستنادا إلى واحد من نماذج المحاكاة الحاسوبية الأولى، توقع المؤلفون أن الزيادة المتسارعة في عدد سكان العالم والنمو المصاحب للاستهلاك والتلوث البيئي من شأنه أن يؤدي إلى انخفاض كبير في قدرة الأرض على الحفاظ على الحياة في المستقبل في غضون فترة زمنية 100 عام. إن التنبؤات المتشائمة التي قدمت في "حدود للنمو" لم تتحقق، ولكن افتراضات الكتاب وأساليبه

ونتأجه ولدت نقاشا قويا بين العلماء والجمهور. وبينما ركز النقاش البيئي في السبعينيات على النمو السكاني والفلزات الثقيلة ومبيدات الآفات، فقد توسع في الثمانينيات والتسعينات ليشمل الضباب الدخاني والأمطار الحامضية والنشاط الإشعاعي وثقب الأوزون وتأثير الاحتباس الحراري والتنوع البيولوجي.

في العالم العلمي، بدأت العديد من التخصصات الفرعية للعلوم الطبيعية (مثل البيئة والجغرافيا الطبيعية والجيولوجيا والجيوكيمياء والهيدرولوجيا وعلوم التربة) والهندسة (الهندسة المدنية والهندسة الزراعية) بحوث موجهة بيئيا، والتي تطورت إلى فرع جديد لعلم بيئي متعدد التخصصات. وأدى ذلك إلى إنشاء عدد من المجالات الدولية المتخصصة في مجال التلوث البيئي، مثل التلوث البيئي (1970؛ إلزيفير)، وتلوث المياه والهواء والتربة (1971؛ كلوير، تسمى الآن سبرينغر)، ومجلة جودة البيئة (1972؛ والجمعية الأمريكية للعلم الزراعي، وجمعية علوم المحاصيل الأمريكية، وجمعية علوم التربة في أمريكا).

في الوقت نفسه، أنشأت بلدان كثيرة إدارات أو وكالات حكومية لتزويد صانعي القرار بالمعلومات المناسبة اللازمة لوضع سياسات فعالة لحماية وتحسين نوعية البيئة عن طريق منع التلوث البيئي ومكافحته والحد منه. وفي عام 1972، أنشأت الأمم المتحدة برنامج الأمم المتحدة للبيئة ومقره في نيروبي، كينيا. وفي عام 1991، أنشأ الاتحاد الأوروبي الوكالة الأوروبية للبيئة في كوبنهاغن، الدانمرك. وعلى الرغم من تحقيق الكثير من أجل الحد من التلوث البيئي والتحكم فيه في العالم الغربي، فقد أظهر تقييم الأمم المتحدة للنظم الإيكولوجية للألفية (2005) أنه يلزم على الصعيد العالمي إجراء تغييرات كبيرة للتخفيف من الآثار السلبية للضغط المتزايد على النظم الإيكولوجية، ولكن هذا لا يحدث حاليا.

2.1 التلوث البيئي

قبل مناقشة القضايا المتعلقة بالتلوث البيئي، سيكون من المفيد توضيح بعض المصطلحات. يُستخدم التلوث *pollution* والتلوث *contamination* بصورة مترادفة في تعريف إدخال مواد من قبل البشر بحيث تكون ضارة أو سامة على الناس والنظم الإيكولوجية. هذه المواد (تدعى ملوثات *pollutants* أو ملوثات *contaminants*) هي لهذا السبب بشرية المنشأ، أي أنها تنتج عن الأنشطة البشرية. ولكن، بشرية المنشأ لا تعني أن جميع الملوثات هي من صنع الإنسان أو مواد كيميائية

اصطناعية، مثل ثنائي كلورو ثنائي فينيل ثلاثي كلوروايثان (دي. دي. تي) أو البلوتونيوم؛ أيضا يمكن للمركبات الكيميائية التي تحدث بشكل طبيعي في البيئة أن تكون بشرية المنشأ. في الواقع، ينطوي التلوث البيئي الأكثر انتشارا على مركبات "طبيعية" (على سبيل المثال، ثاني أكسيد الكربون) والأسمدة (مثل النترات). وعلاوة على ذلك، لا يقتصر التلوث على المواد، بل يمكن أن يشير أيضا إلى نفايات الطاقة، مثل الحرارة والضوء والضوضاء. وفي جميع الحالات، يغير التلوث السلامة الكيميائية أو الفيزيائية أو البيولوجية أو الإشعاعية للتربة والمياه عن طريق قتل الأنواع أو تغيير معدل نموها أو التدخل في سلاسل الأغذية أو التأثير سلبا على صحة الإنسان ورفاهيته.

لوحظ أن بعض الخبراء يميزون بين التلوث pollution والتلوث contamination. فهم يستخدمون مصطلح التلوث contamination في الحالات التي يكون فيها الملوث موجودا في البيئة، ولكن لا يسبب أي ضرر، في حين أنهم يستخدمون مصطلح التلوث pollution في الحالات التي تكون فيها الآثار الضارة واضحة. ومع ذلك، فإن التمييز بين التلوث contamination والتلوث pollution قد لا يكون واضحا، لأن الآثار الضارة قد تكون موجودة ولكن غير مرصودة. إن التعريف المذكور أعلاه للتلوث pollution والتلوث contamination يتجنب هذه المشكلة، لذلك في هذا الكتاب يتم استخدام المصطلحين بالتبادل.

تتوزع الأنشطة البشرية بشكل غير متساو حول العالم؛ سطح الأرض أيضا متغير بطبيعته. ونتيجة لذلك، تتفاوت شدة التلوث البيئي وعواقبه من مكان لآخر. ومن أصل سطح الأرض البالغ 136 مليون كم²، يستعمل نحو 10 في المائة كأراضي صالحة للزراعة، و 25 في المائة من المراعي المنتجة ومن الغابات التي يمكن تحويلها إلى أراض زراعية. وقد أدى السعي إلى تحقيق غلات زراعية أعلى من أي وقت مضى، والتي تحققت بفضل الابتكار التكنولوجي وزراعة المناطق الهامشية، إلى تدهور واسع النطاق للأراضي الزراعية. وفي نصف القرن الماضي، تدهورت 40 في المائة من الأراضي الزراعية في العالم بسبب التعرية المتسارعة بسبب الرياح والمياه، والتملح، والضغط، واستنزاف المغذيات، والتلوث، والتحضر. وعلاوة على ذلك، فإن الاستعمال الزائد للأسمدة ومبيدات الآفات يلوث المياه الجوفية والمياه السطحية عن طريق الترشيح وتلوث التربة في المناطق الطبيعية المجاورة للأراضي الزراعية عن طريق الترسيب الجوي. وتؤدي الأحمال المتزايدة من المغذيات في الأسمدة إلى إغناء التربة والمياه السطحية: وهو الإغناء المفرط للمغذيات، متصاحب مع نمو سريع للغطاء النباتي. وفي

العقود الأربعة الماضية، برز التحميل المفرط للمغذيات باعتباره أحد أهم الدوافع المباشرة لتغير النظام الإيكولوجي في النظم الإيكولوجية الأرضية والمياه العذبة والبحرية. وفي كثير من الحالات، فإن المياه الجوفية الملوثة باستخدام الأسمدة الزائدة تعرض إمدادات مياه الشرب إلى الخطر. وهذا أمر يثير قلقاً خاصاً في البلدان التي تشكل فيها المياه الجوفية المصدر الرئيسي لمياه الشرب.

من الواضح أن الضغط على البيئة الطبيعية أعلى في المناطق الحضرية. إن المدن والمناطق الحضرية مع كثافتها السكانية، والاستهلاك الكبير للطاقة، والنقل والأنشطة الصناعية، تعرض أسوأ مشاكل التلوث البيئي. وقد تكون بعض الأنشطة الصناعية والتجارية في المناطق الحضرية قد تسببت في تلوث التربة المحلي من خلال انسكاب أو إلقاء المواد الكيميائية. إذا تم التخلي عن هذه الأنشطة وكانت الأراضي الملوثة أو التي يحتمل أن تكون ملوثة متاحة لتطوير البناء، يشار إلى الأرض عموماً كمواقع براونفيلد (وهو مصطلح يستخدم في التخطيط الحضري لوصف الأراضي المستخدمة سابقاً لأغراض صناعية أو بعض الاستخدامات التجارية)، أو ببساطة، براونفيلد *brownfield*. ومن الأمثلة على هذه البراونفيلدس هي مواقع المصانع المهجورة ومحطات البنزين ومؤسسات التنظيف الجاف. وقد تتعدّد عملية إعادة تطوير هذه المواقع بسبب التلوث الفعلي أو المحتمل. وتستهلك المناطق الحضرية عادة المزيد من الطاقة والموارد الطبيعية الأخرى وتنتج المزيد من النفايات للفرد من المناطق الريفية. تسبب الانبعاثات الصناعية للمواد الملوثة إلى الغلاف الجوي أو إلى داخل المياه السطحية وإلقاء النفايات الصناعية والمنزلية على مواقع التخلص من النفايات مشاكل تلوث بيئي تتجاوز حدود المدينة. وعلاوة على ذلك، يؤدي استغلال الموارد الطبيعية اللازمة للحفاظ على مستوى المعيشة في المناطق الحضرية إلى حدوث انسكابات وانبعاثات للملوثات البيئية في أماكن أخرى، على سبيل المثال أثناء التعدين وصهر خامات المعادن.

يتوقف مدى انتشار الملوثات المنبعثة في البيئة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للملوث نفسه، وقدرة التربة على الاحتفاظ به، وطبيعة ومعدل نقل الوسط الذي ينتقل من خلاله (هواء، مياه). ويعزى السلوك المعقد للملوثات في البيئة في المقام الأول إلى تغير العمليات على أو بالقرب من سطح الأرض في المكان والزمان على حد سواء. ومع ذلك، يمكن أن يتوضح ذلك من خلال المبادئ الأساسية للفيزياء والكيمياء.

3.1 الملوثات البيئية

1.3.1 تصنيف الملوثات

عموماً، هناك نوعان أساسيان من الملوثات. ملوثات أولية *primary pollutants* تسبب آثار ضارة في الشكل الذي يتم فيه إطلاقها إلى البيئة وملوثات ثانوية *secondary pollutants* تتشكل كنتيجة لعملية كيميائية في البيئة، وغالبا تتشكل من مواد أقل ضررا. كما حدد أعلاه، تصبح المواد ملوثات إذا كانت ضارة أو سامة وأدخلت إلى داخل البيئة من قبل البشر، أو كنتيجة للأنشطة البشرية. هناك العديد من المواد التي لا تعتبر عادة ملوثات ولكن قد تسبب التلوث إذا تم إطلاقها في البيئة بكميات مفرطة أو في وقت ومكان غير مناسبين. فالحليب وعصير الفواكه والسكر، على سبيل المثال، لا تعتبر ملوثات عموماً، ولكن إذا تم إطلاقها مباشرة في مياه سطحية فإنها تضر بالحياة المائية، لأن أكسدة المواد العضوية تستنزف الأوكسجين المذاب في الماء. من ناحية أخرى، فإن العديد من المواد التي يعتقد عموماً أنها ملوثات قد تحدث بشكل طبيعي في التربة والمياه: على سبيل المثال الفلزات الثقيلة، النترات، والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات polycyclic aromatic hydrocarbons. ويمكن تصنيف الملوثات بطرق عديدة استناداً إلى خواصها الفيزيائية والكيميائية، الوفرة، الثبات في البيئة، التأثير على النظم الإيكولوجية أو السمية. يتبع هذا الكتاب تقسيماً فرعياً شائعاً يستند إلى معايير متعددة، وهو ما يميز المجموعات الملوثة التالية: مكونات الطور الصلب، مكونات الطور المذاب الرئيسية، المغذيات، الفلزات الثقيلة، النويدات المشعة والملوثات العضوية. وتتكون المكونات الرئيسية المذابة من مواد غير عضوية وفيرة مثل الأيونات الذائبة في رطوبة التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية، والتي تشكل الجزء الأكبر من المواد الصلبة الذائبة الكلية. المغذيات هي تلك المركبات الضرورية للحياة النباتية والحيوانية. الفلزات الثقيلة وتشمل الفلزات وأشباه الفلزات بكتلة ذرية عالية، والتي تتصاحب مع التلوث والسمية المحتملة. النويدات المشعة هي عناصر لها نواة غير مستقرة تتفكك تلقائياً، وبالتالي تنبعث منها الإشعاعات المؤينة. والملوثات العضوية هي مواد تتكون من الكربون (C) والهيدروجين (H) والأوكسجين (O)، وعدد قليل من العناصر الأخرى. وباستثناء النويدات المشعة الاصطناعية والمركبات العضوية الصناعية، فإن كل هذه المواد تحدث بشكل طبيعي في البيئة، ولكنها تعتبر ملوثات رئيسية لأنها مركزة بدرجة كبيرة وتنتشر على نطاق واسع في البيئة نتيجة للأنشطة البشرية. وسيناقش في الفقرات القادمة التواجد الطبيعي للمواد في البيئة.

2.3.1 خلفية التراكيز

المواد الموجودة في البيئة هي إما من منشأ طبيعي أو منشأ بشري (أي من صنع الانسان). إن وجود تراكيز قابل للكشف من مواد كيميائية في البيئة لا يشير بالضرورة إلى وجود التلوث. كثير من المواد، مثل المغذيات والفلزات الثقيلة، تحدث بشكل طبيعي في التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية كنتيجة حتمية لتواجدها الطبيعي في القشرة الأرضية. ويدعى التركيز الطبيعي للمادة (بدون تدخل البشر) في المياه أو التربة بخلفية التركيز **background concentration**. قد تتباين خلفية التراكيز في المكان والزمان على حد سواء. ولذلك من المهم التمييز بين التواجد الطبيعي للمواد وإلى أي مدى قد إزدادت هذه المواد بفعل النشاطات البشرية. وعلى الرغم من صعوبة ذلك في كثير من الأحيان، فإن هذه الفروق ضرورية لضمان اتخاذ قرارات متعمقة بشأن إدارة التربة والمياه.

وقد درس الجيوكيميائيون منذ فترة طويلة الوفرة النسبية للعناصر في القشرة الأرضية. ويرد في جدول 1.1 معدل تركيب صخور القشرة القارية. ويرد في ملحق 1 العدد الذري، الأوزان الذرية والأسماء الكاملة للعناصر. ومع ذلك يرتبط التركيب المعدني للتربة الطبيعية والمياه ارتباطاً غير مباشراً مع معدل التراكيز المدرجة في جدول 1.1. تحت عمق 16 كم تتكون القشرة الأرضية في الغالب من صخور نارية، وبالتالي فإن متوسط تركيب القشرة يقترب من الصخور النارية. ولكن في القشرة القريبة من سطح الأرض، تسود الصخور الرسوبية فوق الصخور النارية. يمكن تقسيم الصخور الرسوبية إلى صخور مقاومة، متميئات، مترسبات ومتبخرات. الصخور المقاومة **resistates** هي صخور مترتبة إلى حد كبير من معادن متبقية غير متغيرة كيميائياً بسبب تجوية الصخور الأم (كوارتز SiO_2 بصورة رئيسية)، مثل الحجر الرملي، المدملكات والغري واكي. المتميئات **hydrolysates** هي صخور مترتبة بشكل رئيسي من معادن غير ذائبة نسبياً نتجت خلال تجوية الصخرة الأم (معادن طينية بشكل رئيسي)، مثل الطفل. المترسبات **precipitates** هي صخور نتجت من ترسيب كيميائي لمعادن مذابة من محلول مائي، مثل الحجر الجيري (CaCO_3) أو الدولومايت (Mg, CaCO_3). تتشكل المتبخرات **evaporites** عندما تترسب المعادن الذائبة بسبب تبخر الماء الحاوي على هذه المعادن، على سبيل المثال، هالايت (NaCl)، أو الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). لأن الترسيب الكيميائي هو العملية الأساسية لتشكل كل من المترسبات والمتبخرات، يكون التمييز بين الصخر المترسب والصخر المتبخر اعتباطي إلى حد ما وغالباً ما تظهر المتبخرات متداخلة مع المترسبات. قد يختلف التركيب المعدني لكل من

الصخور النارية والصخور الرسوبية أختلافا كبيرا من مكان إلى آخر. الاختلاف في التركيب المعدني للصخور النارية هو نتيجة العمليات الجيولوجية أثناء التكوين. على النقيض من ذلك، فإن الاختلاف في تكوين الصخور الرسوبية هو أساسا نتيجة العمليات الجيومورفولوجية للتجوية التفاضلية والفرز الميكانيكي أثناء نقل نواتج التجوية. وفي الوقت نفسه، فإن الاختلاف الطبيعي في تركيب المياه الطبيعية يعزى إلى حد كبير إلى الاختلافات في التركيب الكيميائي والتجوية في الأساس. في حين يعكس تركيب التربة البقايا الصلبة المستقرة تقريبا من صخر الأساس، ويعكس تركيب المياه الطبيعية الجزء القابل للتجوية بسهولة من صخر الأساس. وتبعاً لذلك، يمكن أن تظهر خلفية التراكيز للمواد المختلفة في التربة والمياه تباينا واسعا في الحيز الجغرافي.

ومع ذلك، عادة ما تكون خلفية التراكيز منخفضة مقارنة بالتراكيز الناتجة عن المدخلات البشرية المنشأ. الاستثناءات هي مواقع بالقرب من مكاشف خام أو ينابيع بركانية، حيث يمكن إثراء التربة والمياه في هذه المواقع، على سبيل المثال، الفلزات الثقيلة أو النشاط الإشعاعي.

3.3.1 المصادر البشرية

يمكن للأنشطة البشرية أن تعزز تركيز المواد الملوثة في التربة والمياه بصورة مباشرة أو غير مباشرة. قد تحدث إطلاقات مباشرة للملوثات من موقع واحد أو مصدر نقطي **point source**، مثل أنبوب تصريف نفايات سائلة، أو تسرب حاوية بنزين إلى التربة، أو مكشف طبيعي لعرق معدني غني بالعناصر الثقيلة. ويقتصر التلوث حول مصدر نقطي في الغالب على شكل شبيه بالريشة **plume** في اتجاه المصب من المصدر. ويتوقف مدى انتشار واجهة الشكل الشبيه بالريشة من المصدر على عمر مصدر التلوث وسرعة التدفق والاحتجاز على طول مسارات التدفق. إن التشتت المتعادم مع اتجاه التدفق يكون محدود عموماً. بشكل عام، يتم مراقبة المصادر النقطية بسهولة نسبياً والتحكم فيها، لأنها غالباً ما يتم تحديدها بأنها ناجمة عن فرد أو منظمة بعينها.

جدول 1.1 : معدل التركيب المعدني لصخور قشرة الأرض القارية (عن Wedepohl, 1995)

العنصر	معدل التركيز	العنصر	معدل التركيز
O	47.2 %	Hf	4.9 ppm
Si	28.8 %	Gd	4.0 ppm
Al	7.96 %	Dy	3.8 ppm
Fe	4.32 %	Cs	3.4 ppm
Ca	3.85 %	Be	2.4 ppm
Na	2.36 %	Sn	2.3 ppm
Mg	2.2 %	Er	2.1 ppm
K	2.14 %	Yb	2.0 ppm
Ti	4010 ppm	As	1.7 ppm
C	1990 ppm	U	1.7 ppm
P	757 ppm	Ge	1.4 ppm
Mn	716 ppm	Eu	1.3 ppm
S	697 ppm	Ta	1.1 ppm
Ba	584 ppm	Mo	1.1 ppm
F	525 ppm	Br	1.0 ppm
Cl	472 ppm	W	1.0 ppm
Sr	333 ppm	I	800 ppb
Zr	203 ppm	Ho	800 ppb
Cr	136 ppm	Tb	650 ppb
V	98 ppm	Tl	520 ppb
Rb	78 ppm	Lu	350 ppb
Zn	65 ppm	Tm	300 ppb
N	60 ppm	Sb	300 ppb
Ce	60 ppm	Se	120 ppb
Ni	56 ppm	Cd	100 ppb
La	30 ppm	Bi	85 ppb
Nd	27 ppm	Ag	70 ppb
Cu	25 ppm	In	50 ppb
Co	24 ppm	Hg	40 ppb
Y	24 ppm	Te	5 ppb
Nb	19 ppm	Au	2.5 ppb
Li	18 ppm	Pd	0.4 ppb
Sc	16 ppm	Pt	0.4 ppb
Ga	15 ppm	Re	0.4 ppb
Pb	14.8 ppm	Ru	0.1 ppb
B	11 ppm	Rh	0.06 ppb
Th	8.5 ppm	Os	0.05 ppb
Pr	6.7 ppm	Ir	0.05 ppb
Sm	5.3 ppm	-----	-----

ppm = جزء من المليون و ppb = جزء من المليار. لا يتضمن هذا الجدول عناصر ذات متوسط تركيز يقل عن 0.05 جزء من المليار (على سبيل المثال، Ne، Kr، Xe)، وعناصر مشعة قصيرة العمر.

قد تدخل المواد الكيميائية البيئة أيضا عبر منطقة واسعة. ومن الأمثلة على ذلك ترسب الغلاف الجوي المعزز بشريا للمركبات الحامضية (المطر الحامضي)، التدهور الجوي العالمي للنويدات المشعة بعد اختبار القنبلة النووية في خمسينات وستينات القرن الماضي والحوادث النووية، الأسمدة المترسقة من الحقول الزراعية، والجريان السطحي الملوث من شوارع المدينة، وترسب الملوثات المتصاحبة مع الرواسب على السهول الفيضية. يقال لتحرر ملوث ما يحدث على مساحة واسعة أنه يمتلك مصدر غير نقطي *non-point source* أو مصدر منتشر *diffuse source*. وعادة ما تكون تدرجات تركيز الملوثات في التربة والمياه الناشئة عن المصادر المنتشرة تدريجية. وبالإضافة إلى ذلك، قد تحدث مصادر نقطية صغيرة نسبيا في العديد من الأماكن المختلفة التي لا يمكن تمييزها بشكل فردي: على سبيل المثال، تصريف مياه صرف منزلية إلى داخل مياه جوفية حضرية (على سبيل المثال عن طريق خزانات الصرف الصحي) أو مياه سطحية، أو عدد كبير من حاويات متسربة في موقع واسع لرمي الفضلات. وقد يكون الأثر المترتب على موقع واحد ضئيلا، ولكن الأثر التراكمي لجميع المواقع المصدرية يمكن أن يكون كبيرا. وحقيقة أن مزيج الملوثات في المياه الجوفية أو المياه السطحية يجعل من المستحيل تحديد مساهمة كل مصدر على حدة، وبالتالي فإن مجموع مواقع المصادر المرجعية المختلفة يعمل كمصدر منتشر.

بالإضافة إلى التلوث البيئي المباشر بسبب مصدر نقطي أو انبعاثات مصدر منتشر، قد يؤدي إطلاق بعض المواد في البيئة أيضا إلى تلوث غير مباشر. على سبيل المثال، زيادة ترسب المركبات الحامضية قد يزيد بشكل فعال من معدل التجوية الطبيعية لصخر الأساس. وبالتالي، فإن ذلك يزيد من المعدل الذي عنده تتحرر المعادن، بما في ذلك الفلزات الثقيلة، من صخر الأساس إلى التربة والمياه. ويعتمد مدى غنى المواد الملوثة في المياه والتربة بفعل الأنشطة البشرية على خلفية التركيز، الكمية المتحررة، نوع المصدر وميل الملوث للتشتت في البيئة. يتراوح الإغناء بين أقل من مرتبة واحدة للقيمة إلى حوالي عدة مراتب للقيمة. ومن الواضح أن مادة ما ذات خلفية تركيز أقرب إلى الصفر هي أكثر حساسية للإغناء من مادة ذات خلفية تركيز أكبر. ويكون الإغناء أيضا أكبر عندما يتم إطلاق كميات كبيرة من ملوث من مصدر نقطي وفي حال كان الملوث محتجز عند موقع إطلاقه أو بالقرب منه. إذا تم إطلاق الملوث فوق مساحة أكبر (مصدر منتشر) أو في حال كان الملوث ينتشر بسرعة فوق مساحة أكبر أو حجم أكبر، يتخفف الملوث ووفقا لذلك يكون الإغناء أصغر.

4.1 التأثيرات الإيكولوجية

قد يكون لوجود الملوثات في البيئة آثار سلبية على صحة البشر والنظم الإيكولوجية على حد سواء. وتدرس الآثار على الكائنات الحية (بما في ذلك البشر) والنظم الإيكولوجية بأكملها من قبل علماء من مختلف المجالات ذات الصلة بالعلوم الطبيعية. علم السموم **Toxicology** هو دراسة طبيعة وآليات الآثار الضارة للمواد على الكائنات الحية، وعادة الجنس البشري. علم السموم البيئية **Ecotoxicology** هو دراسة طبيعة وآليات الآثار السامة للمواد الكيميائية على الكائنات الحية، وخاصة على السكان والمجتمعات داخل نظم إيكولوجية محددة. علم الإيكولوجيا الإشعاعية **Radioecology** هو دراسة نقل النويدات المشعة من خلال النظم الإيكولوجية الطبيعية والزراعية وآثار النشاط الإشعاعي البيئي على النباتات والحيوانات، والبشر. جميع التخصصات الثلاثة تأخذ بعين الاعتبار التفاعلات بين المواد الكيميائية وبيئتها، ومسارات انتقالها، وآثارها الضارة. وبالإضافة إلى ذلك، فإن هذه التخصصات تقيم المخاطر **hazards** (أي احتمال إحداث ضرر) والمخاطر **risks** (أي احتمال وقوع الضرر) فيما يتعلق بالتعرض للمواد الكيميائية السامة، وكما أنها تطور طرق التشخيص والوقاية والعلاج.

يستعمل مصطلح السمية **toxicity** على نطاق واسع للإشارة إلى القدرة على التسبب في ضرر لكائن حي. هناك طرق مختلفة يمكن من خلالها قياس السمية، ولكنها تقريبا تقيم كلها نسبة إلى نتيجة معينة أو نقطة نهاية معينة. في البداية، قاست معظم اختبارات السمية عدد الكائنات الحية التي قتلت بجرعة معينة أو تركيز مادة كيميائية يجري اختبارها. غالبا ما تستعمل الجرعة حيث يمكن تحديد الجرعة الغذائية من اختبار كيميائي بدقة؛ على سبيل المثال، في حالة الحيوانات البرية، عادة ما تسجل جرعة الدواء المعطاة (مأخوذة عن طريق الفم، عن طريق الجلد أو تحقن). بالنسبة للكائنات المائية أو حيث يتم إعطاء جرعة المادة الكيميائية التجريبية على الوسط المحيط، تقيس الاختبارات عادة تركيز المادة الكيميائية في المياه المحيطة. ويصف متوسط الجرعة القاتلة (LD50) **median lethal dose** ومتوسط التركيز القاتل (LC50) **median lethal concentration** مستوى التعرض (الجرعة أو التركيز) الذي يقتل 50 في المائة من السكان. في السنوات الأخيرة، كان هناك ابتعاد عن استخدام نقاط النهاية القاتلة في اختبار السمية نحو قياس الآثار بدلا من الموت. ومن الأمثلة على هذا آثار هي التغيرات في النمو (على سبيل المثال، كتلة حيوية أو طول جسم)، والتكاثر (على سبيل المثال،

عدد النسل)، أو العمليات الكيميائية الحيوية أو الفسيولوجية (على سبيل المثال، تركيب الإنزيم أو التنفس). ويصف متوسط الجرعة / التركيز (ED50 / EC50) مستوى التعرض الذي يسبب تأثير محدد على 50 في المئة من السكان.

في النظم الطبيعية، كثيرا ما تتعرض الكائنات الحية لأكثر من ملوث واحد في نفس الوقت. وكثيرا ما يفترض أن سمية تركيبات المواد الكيميائية هي مادة مضافة تقريبا، وفي كثير من الحالات يكون ذلك صحيحا. ومع ذلك، في بعض الحالات، السمية الناتجة عن أكثر من مادة كيميائية واحدة تكون مادة غير مضافة. وجود مواد كيميائية أخرى قد يقلل من سمية (تتأثر)، أو يزيد من سمية (تآزر أو تحفيز) مادة كيميائية.

عند تقييم الأثر الإيكولوجي للمادة الكيميائية، لا يكفي النظر في سميتها؛ فمن الضروري أيضا النظر في **توافرها الأحيائي bioavailability**. التوافر الأحيائي يعني معدل ومدى إمكانية امتصاص مادة ما أو امتزاجها إلى داخل أنسجة الكائنات الحية وبالتالي التأثير على فسيولوجيتها. وربما يكون العامل الأهم هو تحديد إلى أي مدى سوف يدخل ملوث في تربة أو مياه إلى السلسلة الغذائية. تدخل المواد الكيميائية السلسلة الغذائية عبر مجموعة متنوعة من المسارات. تمتص النباتات الخضراء والطحالب وبعض البكتيريا الملوثات من التربة أو المياه. بعد ذلك، عندما تأكل الحيوانات أو البشر هذه النباتات كجزء من نظامها الغذائي، قد تتحول المواد الكيميائية الممتصة إلى مستويات غذائية أعلى. وقد تصبح المواد الغذائية أيضا ملوثة بسبب، على سبيل المثال الترسيب الجوي، استعمال مبيدات الآفات أو إنتاج الأطعمة. وبالإضافة إلى ذلك، قد تدخل الملوثات أجسام البشر والحيوانات من خلال مياه الشرب، واستنشاق الغبار الملوث جوا، أو عن طريق الجلد. الملوثات التي لا يتم تخزينها في أنسجة الجسم تترك الجسم في البول والبراز. ويشار إلى المدى الذي تتراكم فيه الملوثات بمرور الوقت في أنسجة الكائنات الحية (مثل الأوراق والجذور والعظام ودهون الجسم) من خلال أي طريق، بما في ذلك التنفس أو الابتلاع أو الاتصال المباشر على أنه **تراكم أحيائي bioaccumulation**. بعض الملوثات لها نصف عمر أحيائي قصير (أي الوقت الذي يستغرق لإزالة 50 في المائة من كمية مادة في نسيج معين أو عضو أو أي نوع آخر من الكائنات الحية المحددة كنتيجة للعمليات البيولوجية)، مما يعني أنها تفرز بعد وقت قصير من تناولها ولا تتاح لها الفرصة للتراكم الأحيائي. ملوثات أخرى لها نصف عمر أحيائي طويل وتتراكم في أنسجة الكائن الحي. في حين أن التراكم الأحيائي يشير إلى

تخزين الملوثات في كائن حي منفرد، فإن مصطلح **التضخم الأحيائي** *biomagnification* يستعمل عادة للتراكيز المتزايدة حيث يمر الملوث عبر السلسلة الغذائية.

5.1 التغير المكاني والزمني ومفهوم المقياس

هذا الكتاب يتعامل مع التحليل والتنبؤ بتشكيل وديناميكية أنماط الملوثات المكانية في بيئتنا وتأثيرها على البيئة. لدراسة استجابة البيئة الطبيعية المعقدة وغير المتجانسة مكانيا إلى الإجهادات واسعة النطاق من الملوثات البيئية يجب أن يكون النهج متعدد التخصصات، ودمج مختلف التخصصات الفرعية لعلوم الأرض وعلوم الحياة، مثل الجيوكيمياء والهيدرولوجيا وعلوم التربة، الجيومورفولوجيا، علم الأرصاد الجوية، علم السموم الإيكولوجية، والإحصاءات الكلاسيكية والمكانية، وعلوم المعلومات الجغرافية. إن موديلات جريان المياه وانتقال المادة المذابة التي طورها علماء المياه وعلماء التربة وعلماء الجيوكيمياء هي أدوات محاكاة أساسية لتقييم التغيرات الزمنية والمكانية المحتملة في مصير وحركة الملوثات في التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية. الإحصاءات الكلاسيكية هي ذات قيمة في التحقق من صحة الموديلات وتقييم عدم اليقين في البيانات، في حين أن الإحصاءات المكانية مفيدة لدراسة التباين المكاني والتركيب المكاني من خلال تحليل كل من الاتجاهات المكانية والارتباط المكاني. وتفيد نظم المعلومات الجغرافية (GIS) كوسيلة لتخزين البيانات المكانية المرتبطة بالتلوث البيئي ومعالجتها واسترجاعها وعرضها.

التغير المكاني والزمني هما من المسائل الرئيسية في دراسات البيئة. وتؤثر خصائص الاختلاف المكاني والزمني على أي مقياس *scale* مكاني وزمني يتم اختياره لوصف منهجي للمصادر والعمليات التي تحكم أنماط المواد الكيميائية في البيئة. وينشأ مفهوم المقياس من فكرة أن خصائص الظواهر أو العمليات تختلف عند قياسها على مديات مكانية أو زمنية مختلفة أو مستويات مختلفة من الدقة. ويشير الامتداد *extent* إلى حجم أو نطاق منطقة الدراسة أو مدتها الزمنية؛ وتشير *الدقة resolution* إلى تفاصيل القياس، التي يتم تحديدها من خلال كل من الفاصل الزمني للمعينة (المسافة أو الفارق الزمني بين عينتين) وما يسمى بدعم العينة، أي الحجم المادي أو نطاق العينة (مساحة أو حجم أو كتلة). وبالتالي الامتداد والدقة كلاهما خصائص للمقياس، ولكن عادة يشير المقياس إلى الامتداد المكاني والزمني. يتم تعريف جميع القضايا البيئية ضمن إطار مكاني وزمني، وبالتالي يمكن التحري

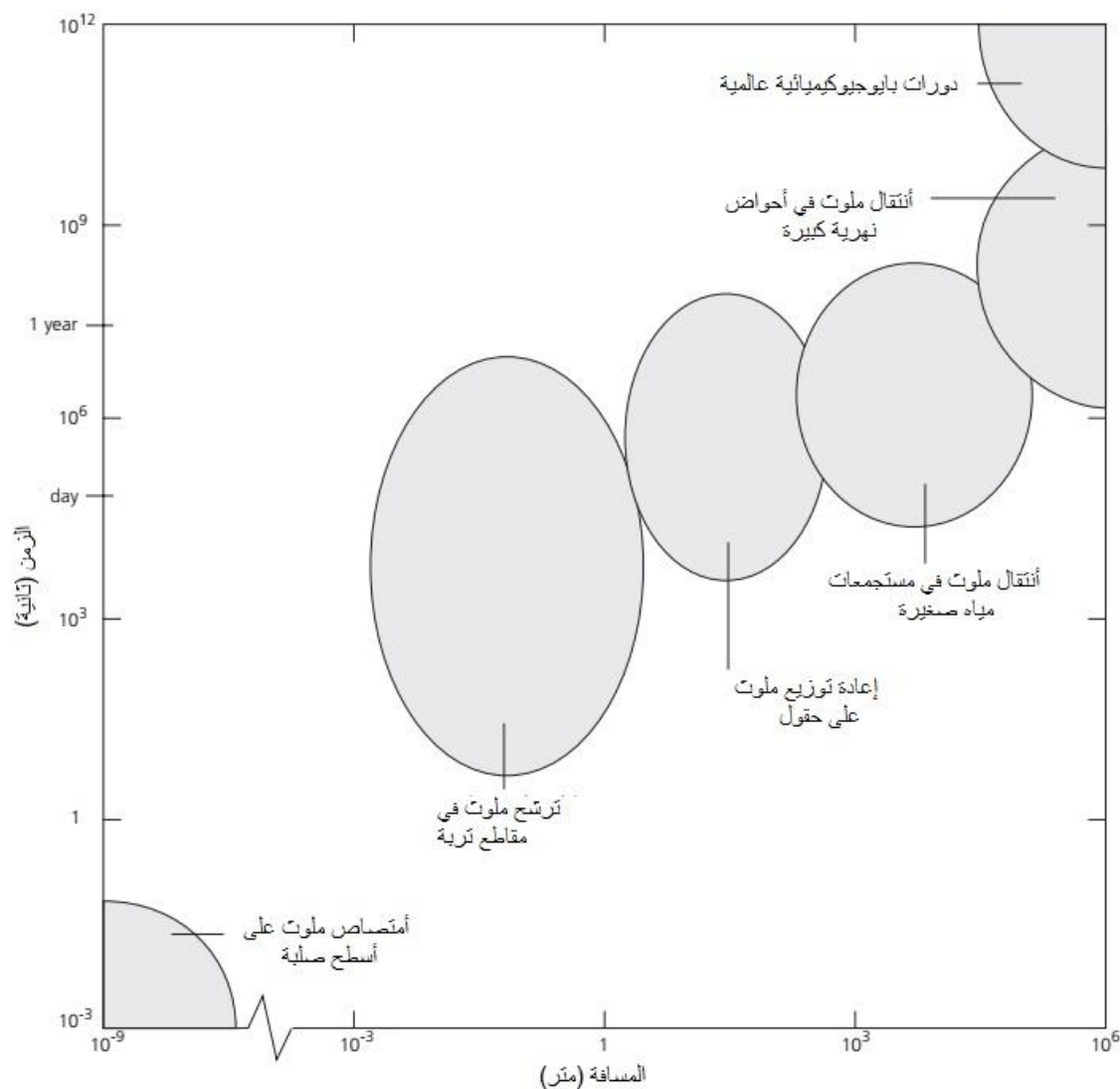
عنها على مستويات مختلفة، اعتماداً على أهداف البحث: الإدارة، والتخطيط، أو الترميم. على سبيل المثال، يمكن مراقبة نوعية مياه النهر أو محاكاتها على مدى من مقاييس زمنية من ساعات أو أيام (على سبيل المثال، دراسات استجابة تركيز الفسفور إلى حدث هطول مطري غزير في مستجمع صغير)، أشهر وسنوات (على سبيل المثال، دراسات تباين موسمي أو على أساس سنوي لحمل الفوسفور لحوض نهري). وفي حالة استعمال سجلات تاريخية، يمكن تمديد الجدول إلى عقود أو، إذا استعملت وثائق من سجلات رواسب، حتى لقرون أو آلاف السنين أو أكثر (على سبيل المثال، الدراسات المتعلقة بتغير المناخ أو دورات الفسفور العالمية). وبالمثل، يمكن التحري عن نوعية التربة على نطاق بضعة نانومتترات (مقياس تفاعل، مثل دراسات ظواهر الامتصاص عند حواف المعادن الطينية)، وستنمتترات (على سبيل المثال، دراسات التوزيع العمودي لمغذيات التربة خلال مقطع التربة)، وعشرات الأمتار (على سبيل المثال، مسح التربة في حقل أو في موقع صناعي ملوث) أو عشرات أو مئات الكيلومتترات (على سبيل المثال، رسم خرائط تلوث التربة الإقليمية أو فوق الإقليمية). وعموماً يضاهي المقياس المكاني مع استمرارية الصفات التي لوحظت على ذلك المقياس، وبالتالي مع النطاق الزمني. وهذا يعني أن الميزات على مستوى نظام مثل التباين المكاني للفلزات الثقيلة في حوض تصريف تستمر على نطاق زمني أطول من السمات الصغيرة الحجم مثل تراكيز الفلزات الثقيلة في ماء مسام التربة. ويوضح الشكل 1.1 العلاقة العامة بين المقاييس المكانية والزمانية.

من الملائم أن نلاحظ أن أنماط وعمليات مختلفة تهيمن على مقاييس مختلفة. قد تكون الأنماط التي تبدو مهمة جداً على نطاق معين غير هامة على نطاق آخر.

6.1 الخطوط العريضة لهذا الكتاب

يهدف هذا الكتاب إلى إعطاء مقدمة واسعة للمفاهيم الأساسية لعمليات وأنماط الملوثات في التربة والمياه العذبة (المياه السطحية والمياه الجوفية) بمقاييس تتراوح بين مقاييس جزيئية إلى مقياس إقليمي للنظم الإيكولوجية ومستجمعات المياه (أحواض التصريف، أحواض الأنهار، وخطوط تقسيم المياه). وهو لا يتعامل مع تلوث الهواء. بعد مقدمة موجزة للكيمياء البيئية وميزات الحجرات أو الأجزاء البيئية من تربة ومياه جوفية ومياه سطحية، تتناول الفصول 4 إلى 9 من هذا الكتاب المصادر والخصائص الفيزيائية والكيميائية للملوثات الرئيسية في التربة والمياه. وهذا يوفر المعرفة الأساسية اللازمة لفهم

وتقييم وجود وسلوك الملوثات في البيئة. وتتناول الفصول 10 إلى 15 المزيد من التفاصيل عن عمليات تشتت الملوثات والنمذجة الرياضية للتلوث. الأسئلة الرئيسية التي تناقش في الفصول 1 إلى 3 هي:



شكل 1.1: مضاهاة بين مقياس مكاني وزمني في بحث بيئي

- أي من العمليات الهيدرولوجية والجيومورفولوجية والبيوكيميائية والبيولوجية هي مسؤولة عن أنماط الملوثات المكانية الملاحظة في البيئة؟
- كيف تتطور هذه الأنماط مع الوقت؟

• كيف يمكن لعوامل المناظر الطبيعية الأرضية، مثل خصائص التربة، واستخدام الأراضي، أو تدرج المنحدر، أو شبكة الأنهار، أو التركيب النباتي أن تتحكم في تدفق الملوثات المنبعثة عن طريق التربة والمياه؟

• ما هي آثار التغير البيئي على العمليات التي تتحكم في نقل الملوثات ومصيرها؟

هذه الأسئلة مهمة في كل من البحوث الأساسية وإدارة المياه والتربة. كما أنها تساعدنا على تحسين فهمنا للنماذج المكانية لتلوث التربة والمياه، والتنبؤ بتغيراتها المستقبلية، وتحديد المخاطر البيئية المحتملة.

التمارين

1. عرف المصطلحات الآتية:

أ. التلوث pollution

ب. التلوث contamination

ج. الملوثات الثانوية Secondary pollutants

د. خلفية التركيز Background concentration

هـ. مصدر منتشر Diffuse source

و. الوفرة الأحيائية Bioavailability

س. التراكم الأحيائي Bioaccumulation

2. صف طريقة لتحديد تراكيز خلفية العناصر الثقيلة في التربة.

3. صف سيناريوهين واقعيين مختلفين للتنمية المكانية المستقبلية في دائرة نصف قطرها حوالي 10 كم حول بلدة منزلك وتحديد القضايا ذات الصلة المتعلقة بتلوث التربة والمياه الجوفية.

4. صف دور الجغرافيا الطبيعية والتخصصات ذات الصلة من علوم الأرض في البحوث البيئية.

5. لماذا يرتبط المقياس المكاني عموماً بالمقياس الزمني في البحوث البيئية؟

6. اشرح لماذا تكون الحراثة عملية هامة لنقل مغذيات التربة على مقياس مقطع التربة وليس على مقياس حوض نهر كامل.

الفصل الثاني

أساسيات الكيمياء البيئية

1.2 مقدمة

تخضع الجزيئات، الايونات والحبيبات الصلبة لعمليات تحول كيميائية وفيزيائية التي توزع الكتلة داخل أو بين الاطوار، على سبيل المثال، تطاير مادة كيميائية من المياه إلى الهواء، أو ذوبان كاربونات الكالسيوم (CaCO_3). إن معرفة المبادئ الأساسية للكيمياء أمر ضروري لنكون قادرين على قياس عمليات التحول هذه وتقييم توزيع تراكيز المواد الكيميائية في الزمان والمكان واصطفاء انواعها **speciation** الكيميائية. ويشير الاصطفاء النوعي إلى ظهور أشكال مختلفة، سواء كانت كيميائية أو فيزيائية، لعنصر ما. الاصطفاء النوعي لعنصر ما يحدد سميته ووفرتة الاحيائية ويسيطر على انتقاله ومصيره في التربة والمياه. يوجز هذا القسم أساسيات الكيمياء البيئية التي سيتم تطبيقها في الفصول اللاحقة. في هذا الفصل سيتم فقط تغطية التفاعلات الكيميائية بين الأيونات البسيطة نسبيا والجزيئات وبين الاطوار. يتم التعامل مع التفاعلات الكيميائية على الأسطح الصلبة في الفصلين 4 و 13.

تؤدي التفاعلات الكيميائية إلى انهيار مادة كيميائية وتشكيل مادة كيميائية أخرى. هذه العملية لا محالة تتطوي على كسر اواصر كيميائية أو تشكيلها بين ذرات. تشمل الأنواع المختلفة من الاواصر الكيميائية اواصر تساهمية، والتي فيها تتشارك الذرات إلكترون واحد أو أكثر، والاواصر الايونية، التي فيها الشحنات الكهربائية المعاكسة على الذرات المجاورة تؤدي إلى قوة الترابط، والاواصر الهيدروجينية، حيث تكون ذرة الهيدروجين المشحونة جزئيا بشحنة موجبة عند حافة جزيء يرتبط على نحو ضعيف مع ذرة جزيء آخر مشحونة بشحنة سالبة قليلا. إضافة إلى ذلك، قد تساهم أيضا قوى جذب فاندرفالز الضعيفة بين الجزيئات في الترابط.

معظم المواد الكيميائية غير العضوية هي شوارد يمكن أن تذوب في مدى متفاوت في الماء لتشكيل الايونات. تدعى الايونات المشحونة بشحنة موجبة (على سبيل المثال، Na^+ أو Ca^{2+}) كاتيونات **cations** وتدعى الايونات المشحونة بشحنة سالبة (على سبيل المثال، Cl^- أو HCO_3^-) انيونات

anions. ويمكن أيضا أن تذوب المواد العضوية في الماء لتشكل كاتيونات عضوية أو أنيونات عضوية. ومع ذلك، فإن معظم السوائل العضوية هي ليست شوارد وتذوب في الماء كجزيئات غير أيونية.

2.2 وحدات التحليل

لقد واجهنا بالفعل مصطلح التركيز **concentration** في الفصل السابق، ويجري استعماله لتحديد كمية من مادة موجودة في كمية معينة من تربة أو مياه. ويمكن عرض تركيز المواد الكيميائية في التربة والمياه في وحدات مختلفة. رغم أن وحدات النظام الدولي الرسمية للتركيز هي مول 1 م^3 أو مول 1 كغم ، إلا أن هذه ليست شائعة الاستعمال. الوحدات الأكثر شيوعا مدرجة في جدول 1.2،

جدول 1.2 : وحدات تركيز المواد في التربة والمياه

الوصف	الوحدة
ملغم لكل لتر ماء (محلول مائي)	mg/l
ملغم لكل كيلوغرام تربة أو ماء	mg/kg
جزء من المليون وزنا"	ppm
جزء من المليار وزنا"	ppb
ملي مول لكل لتر ماء	mmoles/l
مولارية، مول لكل كيلوغرام ماء	M
ملي مول لكل كيلوغرام تربة أو ماء	mmoles/kg
عيارية، مكافئات * لكل لتر ماء	N
ملي مكافئ لكل لتر ماء	meq/l
ملي مكافئ 100 غم 100	meq/100g

* وحدة النظام الدولي الرسمية للمكافئات هي مولات الشحنة (مولك molc). على سبيل المثال، ملي مكافئ 1 لتر يساوي ملي مولك 1 لتر.

بالنسبة لعينات المياه العذبة المخففة، تكون الوحدة ملغم 1 لتر تساوي عدديا ملغم 1 كغم ، لأن كثافة الماء هي $1\text{ غم } 1\text{ سم}^3$. بالنسبة للعينات ذات الكثافة العالية، على سبيل المثال مياه البحر (الكثافة $\approx 1.023\text{ غم } 1\text{ سم}^3$)، تكون إعادة الحساب ضرورية لتحويل النتائج من تركيز بالحجم إلى تركيز بالوزن. لإعادة احتساب النتائج من ملغم 1 لتر إلى ملي مول 1 لتر يجب تقسيم الأرقام على الكتلة المولية أو الوزن الجزيئي، وهي الكتلة بالغرامات ل 1 مول من الجزيئات أو الذرات ($1\text{ مول} =$

6.002×10^{23} جزيئات = عدد أفوكادور). يمكن حساب الكتلة المولية عن طريق جمع الأوزان الذرية للذرات التي تشكل الجزيء (أعطيت الأوزان الذرية في ملحق 1). على سبيل المثال، الكتلة المولية للنترات (NO_3^-) هي $14 \times 1 + 3 \times 16$ (الوزن الذري للنيتروجين) + (الوزن الذري للأوكسجين) = 62. لتحويل النتائج من مليمول \text{لتر} إلى مليكافى \text{لتر} يتم ضرب التركيز بالمليمول \text{لتر} في شحنة العدد الذري للأيونات. على سبيل المثال، 1 مليمول \text{لتر} من Ca^{2+} يساوي 2 مليكافى \text{لتر}.

تستعمل وحدات ملغم \text{لتر} (ماء) و ملغم \text{كغم} في الغالب للإشارة إلى التراكيز البيئية للمواد الكيميائية. ومع ذلك، تكون المولارية (مليمول \text{لتر}) أو المولالية (مول \text{كغم}) مفضلة للتقييم الكيميائي للتراكيز في المحاليل، بحيث أي معادلة كيميائية متوازنة تعطي معلومات متعلقة بحساب العناصر المتفاعلة مباشرة من حيث مولات المتفاعلات والنواتج. غالبا ما تستعمل وحدة مليكافى \text{لتر} للتحقق ما إذا كانت شحنات الكاتيونات والأنيونات توازن بعضها البعض.

مثال 1.2 تحويل وحدات التركيز

تركيز الفوسفات PO_4^{3-} هو 23 مايكروغرام \text{لتر}، احسب التركيز في مليكافى \text{لتر}.

الحل

أولاً، أحسب الكتلة المولية للفوسفات PO_4^{3-} : 1 مول PO_4^{3-} يتألف من 30.97 غم من الفسفور و 4×16 غم من الأوكسجين (انظر ملحق 1)، وبذلك تكون الكتلة الكلية 94.97 غم \text{مول}.

وهكذا، 23 مايكروغرام \text{لتر} تتوافق مع $23 \div 94.97 = 0.242$ مايكرومول \text{لتر} = 0.242×10^{-4} ملي مول \text{لتر}. للحصول على التركيز في مليكافى \text{لتر}، أضرب التركيز في مليمول \text{لتر} بشحنة أيون الفوسفات. وهكذا، $0.242 \times 10^{-4} \times 3 = 7.26$ مليكافى فوسفات \text{لتر}.

بالإضافة إلى وحدات التركيز المذكورة أعلاه، هناك عدد من المتغيرات الإضافية المتعلقة بتراكيز المواد الموجودة في المياه ذات الصلة بالدراسات البيئية؛ وهي تشمل الرقم الهيدروجيني، المواد الصلبة الذائبة الكلية، التوصيلية الكهربائية (EC) وجهد الأكسدة والاختزال (Eh).

يعرف الرقم الهيدروجيني pH على أنه معكوس لوغاريتم "التركيز المؤثر" لأيونات الهيدروجين. تعتبر المياه ذات رقم هيدروجيني > 7 حامضية وذات رقم هيدروجيني < 7 تعتبر قاعدية. يكون الرقم الهيدروجيني للمياه النقية 7 عند 25 درجة مئوية، ولكن عندما يتعرض إلى ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي، ينخفض الرقم الهيدروجيني إلى حوالي 5.2. المعدل الطبيعي للرقم الهيدروجيني في المياه السطحية هو 6.5 إلى 8.5؛ وللمياه الجوفية هو 6 إلى 8.5.

إن المواد الصلبة الذائبة الكلية (TDS) تمثل التركيز الكلي للمعادن المذابة في المياه ويتم تحديدها من خلال تبخير حجم معروف من العينة المرشحة في فرن يسخن إلى 105 درجة مئوية. الموصلية الكهربائية (EC) هو مقياس لقدرة المياه على توصيل الكهرباء، وبالتالي مقياس للتركيز الأيوني للمياه. وتساهم مكونات الطور المذاب الرئيسية أكثر من غيرها في الموصلية الكهربائية؛ وتراكيزها الأعلى، تعني موصلية أعلى. لذلك، وجد عموماً أن الموصلية الكهربائية هي مقياس جيد لتركيز المواد الصلبة الذائبة الكلية (TDS) والملوحة. يعبر عن الموصلية الكهربائية بوحدة مايكروسيمنز / سم تمتد من 1 إلى 2 أضعاف تركيز TDS في ملغم / لتر ويمكن تقديرها بدقة أكثر بإستعمال:

$$\text{الموصلية الكهربائية} \approx 100 \times \text{مليمكافى (كاتيونات أو أنيونات)} \dots\dots\dots (1.2)$$

وتزداد الموصلية الكهربائية بدرجة كبيرة مع درجة الحرارة، والتي يمكن أن يكون لها تأثير مربك على محاولات مقارنة الموصلية الكهربائية عبر مياه مختلفة أو مواسم مختلفة. لإزالة هذا التعقيد والسماح بإجراء مقارنات، يتم معايرة الموصلية الكهربائية إلى درجة حرارة 25 درجة مئوية.

يعرف جهد الأكسدة والاختزال Eh بأنه قدرة نظام ما أو أنواع على استهلاك الإلكترونات أو التبرع بها؛ يتم قياسه بوحدة فولت أو مليفولت. كلما كان جهد الأكسدة والاختزال أكثر سالبية نسبة للجهد القياسي، كلما زاد ميل النظام إلى فقدان الإلكترونات وازداد جهد الاختزال للنظام. وعلى العكس من ذلك، يشير جهد أكسدة واختزال أكثر موجبا إلى بيئة مؤكسدة، مما يعني وجود تقارب أكبر للإلكترونات وميل أقل للتبرع بالإلكترونات.

3.2 النشاط

لأن الأيونات الذائبة في محلول مائي تؤثر على بعضها البعض من خلال القوى الكهروستاتيكية بينها، فإن تركيز الأيونات الذائبة ليس هو المقياس الصحيح لتفاعليتها. لذلك، بدلا من التراكيز الكلية، ينبغي استخدام تركيز "ظاهري" لحساب التفاعلات الكيميائية في المحاليل المائية. يتم تصحيح هذا التركيز الظاهري، المسمى بالنشاط $activity$ ، للآثار غير المثالية في محاليل مائية ناشئة عن قوى كهروستاتيكية بين جميع الأيونات الذائبة في الماء. وهو مرتبط بالتركيز المولي:

$$[x_i] = \gamma_i m_i \dots\dots\dots(2.2)$$

حيث $[x_i]$ = نشاط الايون i (مول \ لتر)، γ_i = معامل النشاط $[-]$ ، و m_i هي التركيز المولي للايون i (مول \ لتر). ويعتمد معامل النشاط γ_i على القوة الايونية، وهو مقياس للتركيز الكلي للايونات الذائبة:

$$I = 0.5 \sum m_i z_i^2 \dots\dots\dots(3.2)$$

حيث I = القوة الايونية و z_i = شحنة الايون i . وعادة ما تكون القوة الايونية للمياه العذبة أقل من 0.02 ومياه المحيطات حوالي 0.7. معامل النشاط لا يعتمد فقط على القوة الايونية ولكن أيضا على الشحنة المحددة للايون، وعلى درجة الحرارة والضغط. يتم جدولة معاملات النشاط في الكتب الكيميائية كدالة لقوة ايونية وشحنة محددة، أو يمكن تقديرها من عدة موديلات نشاط، مثل معادلة ديبي-هوكل الموسعة:

$$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \dots\dots(4.2)$$

حيث A و B هما ثابتا مستقلة الحرارة و a_i = نصف قطر الايون المائي [وحدة طول]. قيم A و B و a_i مدرجة في جدول 2.2. يمكن استخدام معادلة ديبي-هوكل الموسعة لتقدير قيم معامل النشاط إلى أقصى قوة ايونية تبلغ حوالي 0.1 أو مجموع تركيز مواد صلبة ذائبة لحوالي 5000 ملغم \ لتر. ومع ذلك، فمن الجدير بالذكر أنه في المياه العذبة الطبيعية عادة ما يكون معامل النشاط قريب من واحد ويمكن إهمال تأثير القوة الايونية لحسابات تقريبية. في المياه المالحة، مثل مياه المحيطات، عادة يكون من الضروري استخدام معاملات نشاط في حسابات التوازن. تتطلب الدراسات المتعلقة

بمياه مالحة أكثر، مثل المحاليل الملحية موديلات نشاط أخرى أكثر تطوراً، على سبيل المثال موديل بيتزر Pitzer.

جدول 2.2 : قيم A و B و a_i المستعملة في معادلة ديبي - هوكل الموسعة

أيون	$a_i (10^{-8} \times)$	$B (10^8 \times)$	A	الحرارة (درجة مئوية)
$\text{NH}_4^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Ag}^+$	2.5	0.3241	0.4883	0
$\text{K}^+, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	3.0	0.3249	0.4921	5
$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{HS}^-, \text{BrO}_3^-$	3.0	0.3258	0.4960	10
$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{HSO}_3^-, \text{Hg}_2^{2+}$	4.5 – 4.0	0.3262	0.5000	15
$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$	4.5	0.3273	0.5042	20
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ra}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	5.0	0.3281	0.5085	25
$\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	6.0	0.3290	0.5130	30
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	8.0	0.3297	0.5175	35
$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ والعناصر الأرضية النادرة ثلاثية التكافؤ	9.0	0.3305	0.5221	40
$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	11.0	0.3321	0.5319	50
		0.3338	0.5425	60

مثال 2.2 حساب القوة الأيونية والنشاط

تحتوي عينة مياه جوفية على 4.05 مليمول HCO_3^- \ لتر، 1.54 مليمول Cl^- \ لتر، 1.17 مليمول SO_4^{2-} \ لتر، 2.1 مليمول Na^+ \ لتر، 0.2 مليمول K^+ \ لتر، 3.8 مليمول Ca^{2+} \ لتر، 0.43 مليمول Mg^{2+} \ لتر، 0.2 مليمول Fe^{2+} \ لتر، و 0.03 مليمول Mn^{2+} \ لتر. أحسب أنشطة هذه الأيونات عند 20 درجة مئوية.

الحل

يرد في الجدول أدناه موجز لحساب الأنشطة. أولاً، أحسب القوة الأيونية باستخدام المعادلة (3.2). القوة الأيونية للمحلول هي 9.58×10^{-3} . بعد ذلك، أحسب معاملات النشاط بإستعمال المعادلة (4.2). من الجدول 2.2، يمكن الحصول على قيم A و B عند 20 درجة مئوية، وكذلك نصف قطر الأيونات ذات الصلة (a). ويمكن بعد ذلك حساب الأنشطة بضرب معامل النشاط بالتركيز المولي المذكور أعلاه.

الايون	الشحنة	التركيز المولي	المساهمة في القوة الأيونية	نصف قطر الايون المائي	لو غاريتم معامل النشاط	معامل النشاط	النشاط
	z	m_i (مول/لتر)	$0.5 m_i z_i^2$	a_i (10^{-8} سم)	$\log \gamma_i$	γ_i	$[x_i]$ مول/لتر
HCO_3^-	-1	$4.05 \cdot 10^{-3}$	$2.03 \cdot 10^{-3}$	4	-0.0437	0.90	$3.66 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	-1	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$0.77 \cdot 10^{-3}$	3	-0.0450	0.90	$1.39 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	-2	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-3}$	4	-0.1749	0.67	$0.78 \cdot 10^{-3}$
Na^+	1	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	4	-0.0437	0.90	$1.90 \cdot 10^{-3}$
K^+	1	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$0.10 \cdot 10^{-3}$	3	-0.0450	0.90	$0.18 \cdot 10^{-3}$
Ca^{2+}	2	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$3.80 \cdot 10^{-3}$	6	-0.1655	0.68	$2.60 \cdot 10^{-3}$
Mg^{2+}	2	$0.43 \cdot 10^{-3}$	$0.43 \cdot 10^{-3}$	8	-0.1571	0.70	$0.30 \cdot 10^{-3}$
Fe^{2+}	2	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$0.20 \cdot 10^{-3}$	6	-0.1655	0.68	$0.14 \cdot 10^{-3}$
Mn^{2+}	2	$0.03 \cdot 10^{-3}$	$0.03 \cdot 10^{-3}$	6	-0.1655	0.68	$0.02 \cdot 10^{-3}$
الكلي			$9.58 \cdot 10^{-3}$				

لاحظ أن معاملات النشاط للأيونات أحادية التكافؤ أكبر بكثير من معاملات الأيونات ثنائية التكافؤ.

4.2 خلفية الديناميكا الحرارية

في النظم الطبيعية، قد يكون للطاقة أشكال مختلفة: على سبيل المثال، حرارة، إشعاع، حركة، كهرباء، أو آواصر كيميائية. الديناميكا الحرارية Thermodynamics هي علم توزيع الطاقة بين المواد في نظام. يشير مصطلح النظام كما هو مستخدم هنا إلى جسم يتألف من مواد صلبة وغازات وسوائل (بما في ذلك المواد المذابة المحتواة في السوائل) التي من المحتمل أن تتفاعل مع بعضها البعض. وتشكل مبادئ الديناميكا الحرارية أساس لتقييم كمي لعمليات تحول فيزيائي وكيميائي. فهي تسمح لنا بالتنبؤ بالاتجاه الذي يميل إليه النظام، وتراكيز التوازن النهائي وأطوار التفاعلات والنواتج في ذلك النظام. وتدعى الطاقة الكيميائية المخزنة في مادة أو جزيء في درجة حرارة ثابتة وضغط بالمحتوى الحراري **enthalpy**. يتضمن المحتوى الحراري الطاقات الداخلية المتصاحبة مع القوى

داخل الجزيئات نتيجة للأواصر الكيميائية والتجاذبات داخل الجزيئات، فضلا عن الطاقات الخارجية المتصاحبة مع القوى بين الجزيئات نتيجة للأواصر الكيميائية والتجاذبات بين الجزيئات. ويعبر عن المحتوى الحراري على النحو الآتي:

$$H = U + PV \dots\dots\dots(5.2)$$

حيث H = المحتوى الحراري [كتلة \times وحدة طول² \ وحدة زمن²]، U = الطاقة الداخلية [كتلة \times وحدة طول² \ وحدة زمن²]، P = الضغط [كتلة \ وحدة طول \times وحدة زمن²]، V = الحجم [وحدة طول³]. وحدة المحتوى الحراري (الإنثالي) في المعادلة (5.2) هي كيلوجول \ كغم، ولكن في معظم الأحيان يتم التعبير عن الإنثالي بوحدة كيلوجول \ مول.

وينص القانون الأول للديناميكا الحرارية، المعروف أيضا باسم قانون حفظ الطاقة، على أن الطاقة الإجمالية لنظام ما وما يحيط به تبقى ثابتة. وهذا يعني أن، بشكل عام، تشكيل الجزيئات يأخذ طاقة ويكون التفاعل ماص للحرارة **endothermic** (يزداد المحتوى الحراري)؛ على سبيل المثال، تشكل الجلوكوز من ثاني أكسيد الكربون والماء من خلال التمثيل الضوئي في النباتات الخضراء يتطلب طاقة في شكل أشعة الشمس. على العكس من ذلك، يتم تحويل الطاقة الصادرة عن كسر الأواصر الكيميائية إلى أشكال أخرى من الطاقة (على سبيل المثال، الحرارة والكهرباء، أو تكوين آواصر كيميائية أخرى)، ويكون التفاعل باعثة للحرارة **exothermic** (ينخفض المحتوى الحراري). هناك استثناءات قليلة لهذه القاعدة العامة: على سبيل المثال، تشكل O_2 من ذرتي أكسجين وتشكل N_2 من ذرتي نيتروجين هي تفاعلات باعثة للحرارة.

إن انحلال الجزيئات أيضا يدل على زيادة في مستوى الاضطراب، والذي يشار إليه باسم العشوائية **entropy**. وهكذا، ينعكس نظام غير منظم وأكثر عشوائية للجزيئات أو الذرات في عشوائية متزايدة. إن الغازات لديها عشوائية (انتروبيا) أكثر من السوائل، والتي بدورها تمتلك عشوائية أكثر من المواد الصلبة. القانون الثاني للديناميكا الحرارية ينص على أنه في نظام ما عند درجة حرارة وضغط ثابتين، تزداد العشوائية أو تبقى نفسها. في نهاية المطاف، تصبح الطاقة موزعة بالتساوي على النظام. وبالتالي، إن توزيع الطاقة في نظام معين من خلال تفاعلات وتغيرات الطور يسعى للتوازن بين الحد الأدنى من المحتوى الحراري (الإنثالي) والحد الأقصى من الاضطراب (العشوائية (الانتروبيا)). ويمثل هذا

التوازن الحد الأدنى من طاقة جيبس الحرة *Gibbs free energy*، الذي يعتمد على التركيب الكيميائي، الضغط ودرجة الحرارة. في درجة حرارة وضغط ثابتين، يتم التعبير عن كمية طاقة جيبس الحرة (يشار إليها أيضا باسم "الطاقة الحرة") كميًا بالفرق بين المحتوى الحراري والعشوائية، مضروبًا في درجة الحرارة المطلقة:

$$G = H - TS \dots\dots\dots (6.2)$$

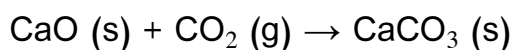
حيث G = الطاقة الحرة المعبر عنها في جول [كتلة \times وحدة طول² \ وحدة زمن²]، H = المحتوى الحراري [كتلة \times وحدة طول² \ وحدة زمن²]، T = درجة الحرارة القصوى $[\theta]$ (بوحدة كلفن = 237.15 + درجة مئوية)، S = العشوائية [كتلة \times وحدة طول² \ وحدة زمن² $\times \theta$]. هذا تعبير عام للقانون الثالث للديناميكا الحرارية، الذي ينص على أن العشوائية لبلورة كريستال نقية هو صفر عند الصفر المطلق (كلفن 0). من الصعوبة بمكان تقييم ومراقبة العشوائية كميًا من الطاقة الحرة التي يتم تحريرها واستهلاكها في تحول طور أو تفاعل كيميائي. لذلك، هي أكثر ملاءمة للتعبير عن المعادلة (6.2) من حيث التغير في الطاقة الحرة (ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS \dots\dots\dots (7.2)$$

عند التوازن، يكون التغير في الطاقة الحرة صفر. إذا كان التغير في الطاقة الحرة سالبًا، فإن التفاعل أو مرحلة الانتقال تكون تلقائية؛ إذا كان التغير في الطاقة الحرة موجبًا، يكون التفاعل غير تلقائي.

مثال 3.2 التغير في طاقة جيبس الحرة

تتكون كربونات الكالسيوم الصلبة من التفاعل بين أكسيد الكالسيوم الصلب وغاز ثاني أكسيد الكربون:



أحسب التغير في الطاقة الحرة لتشكيل مول واحد من كربونات الكالسيوم عند 25 درجة مئوية وفقًا لهذا التفاعل، على فرض أن $\Delta H = -178.2$ كيلوجول لكل مول و $\Delta S = -160.6$ جول لكل مول. هل هذا تفاعل تلقائي؟.

الحل

هذا تطبيق مباشر للمعادلة (7.2):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -178.2 - 298.15 \times -0.1606 = -130 \text{ kJ/mol}$$

لاحظ أنه يجب حساب تحويل جول إلى كيلوجول في الحساب.

قيمة ΔG سلبية، مشيرة إلى أن التفاعل يمضي قدما بشكل تلقائي. من المعادلة (7.2) يمكن أيضا أن نرى أن ΔG تصبح صفر عند درجة حرارة أعلى من 25 درجة مئوية. وبالتالي، إذا كانت درجة الحرارة مرتفعة بما فيه الكفاية، فإن التفاعل أعلاه يمضي قدما في الاتجاه المعاكس، أي أن كربونات الكالسيوم سوف تتحلل إلى أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون.

5.2 الأطوار وتحولات الطور

1.5.2 الأطوار

يمكن أن تتواجد المواد في ثلاث حالات: صلبة وسائلة وغازية. الطور **phase** هو حالة متميزة ومتجانسة من مادة ما مع عدم وجود حد واضح يفصلها إلى أجزاء. كقاعدة، هناك دائما طور غاز واحد فقط، بحيث تختلط المواد الغازية بشكل كامل. قد يكون هناك أكثر من طور سائل (على سبيل المثال النفط والماء). السوائل من مادة معينة واحدة دائما تمتزج بشكل كامل، باستثناء الهليوم السائل الذي قد يتواجد في طورين. قد تتواجد العديد من المواد في أطوار صلبة مختلفة؛ على سبيل المثال، قد يتواجد الكربون في كل من طور الماس والجرافيت، وقد يتواجد ثاني أكسيد السيليكون في طور بلوري (كوارتز) أو غير متبلور، زجاجي. تتواجد المواد الكيميائية التي تذوب في الماء في ما يسمى بالطور المذاب **dissolved phase**، والتي تسمى أيضا الطور القابل للذوبان أو الطور المائي. في بعض الأحيان يستعمل مصطلح الطور السائل **liquid phase** للإشارة إلى الطور المذاب، ولكن تجدر الإشارة إلى أن هذا المصطلح يتجاهل الفرق بين السوائل النقية والمحاليل المائية. الطور الصلب **solid phase** عبارة عن مصطلح عام ولكنه غير محدد لجميع المواد الكيميائية الموجودة في التربة ومواد الرواسب الصلبة، أو في المواد الصلبة العالقة في المياه. وهناك أيضا مصطلحات أخرى مختلفة تحدد مكونات معينة للطور الصلب. يشير مصطلح الطور الممتز **adsorbed phase** إلى مواد كيميائية ممتزة على أسطح صلبة أو مواد عالقة. ويشار أيضا إلى مواد متصاحبة مع مواد

صلبة عالقة في المياه، أي ممتزة على أو مدمجة في جسيمات عالقة، بأنها الطور الحبيبي *particulate phase* أو الطور المعلق.

2.5.2 اعتبارات الديناميكا الحرارية في تحولات الأطوار

قد تتواجد المواد الكيميائية في أطوار متعددة في نفس الوقت. ويدعى الانتقال بين الأطوار بتحول الطور. ويبين الجدول 3.2 أهم التحولات الطورية للمواد الكيميائية في التربة والمياه والهواء. وتميل المواد الكيميائية إلى تحقيق التوازن بين الأطوار المختلفة، مما يؤدي في النهاية إلى توزيع التوازن. كما رأينا في الفقرة السابقة، تتميز حالة التوازن هذه بتغير صفري في الطاقة الحرة ($\Delta G = 0$). إن الإستنتاج من المعادلة (7.2) هو:

$$\Delta H = T\Delta S \dots\dots\dots (8.2)$$

يتغير المحتوى الحراري أصلاً بسبب تغير في الحجم (انظر المعادلة 5.2). ولأن الغازات لها عشوائية أكثر من السوائل، والتي بدورها لها عشوائية أكثر من المواد الصلبة، فإنها تأخذ الطاقة (بمعنى تغير في المحتوى الحراري) لتحويل مادة صلبة إلى سائلة، وبعد ذلك إلى غاز بدون تغير في درجة الحرارة. على العكس من ذلك، خلال تحولات الطور نحو طور بعشوائية أقل، يتم تحرير هذه الطاقة مرة أخرى. وتدعى هذه الطاقة بالحرارة الكامنة؛ وهي تصبح واضحة كزيادة في درجة الحرارة عندما تنخفض العشوائية، على سبيل المثال أثناء التكثيف. الحرارة الكامنة المحددة لانصهار مادة ما هي مقدار الحرارة المطلوبة لتحويل وحدة كتلة من مادة صلبة إلى سائلة بدون تغير في درجة الحرارة؛ الحرارة الكامنة المحددة للتبخير هي مقدار الحرارة المطلوبة لتحويل وحدة كتلة من سائل إلى بخار بدون تغير في درجة الحرارة. وتدعى درجات الحرارة الكامنة المعبر عنها لكل مول من مادة ما بالمحتويات الحرارية (إنثالبيات) للانصهار والتبخير، على التوالي. يتم جدولة الحرارة الكامنة المحددة أو المحتويات الحرارية للانصهار والتبخير في العديد من الكتب المنهجية الفيزيائية والكيميائية. وعادة تعتبر التحولات الطورية من أو إلى الطور المائي كتفاعلات كيميائية.

3.5.2 معامل التقسيم

لقد لوحظ في كثير من الأحيان تجريبياً أنه في تراكيز صغيرة تكون نسبة التراكيز في طورين في توازن ثابتة. هذا الثابت يدعى أيضاً بمعامل التجزئة أو التقسيم *partition coefficient*:

$$C_{\text{phase1}} / C_{\text{phase2}} = K \dots\dots(9.2)$$

حيث C_{phase1} و C_{phase2} يشيران إلى تركيز في طورين مختلفين [كتلة \times لتر³] و K = معامل التقسيم [-]. ويعرف معامل التقسيم أيضا بمعامل التوزيع **distribution coefficient**. بالنسبة للتقسيم بين الأطوار الغازية والمائية، تعرف معادلة التوازن (9.2) بقانون هنري ومعامل التقسيم (K) بثابت قانون هنري (K_H).

جدول 3.2 : التحولات الطورية وصفة المركب التي تحدد تقسيم التوازن بين طورين

طور 1	تحويل الطور	طور 2	صفة مركبة
صلب نقي	انصهار ← → انجماد	سائل نقي	نقطة انصهار
صلب نقي	تسامي ← → تكثف	غاز	ضغط البخار
سائل نقي	تبخر ← → تكثف	غاز	ضغط البخار
صلب نقي	ذوبان ← → ترسيب	محلول مائي	ذوبانية مائية
سائل نقي	ذوبان ← → محلول سابق	محلول مائي	ذوبانية مائية
غاز	ذوبان ← → تطاير	محلول مائي	ثابت تقسيم هواء - ماء (ثابت قانون هنري)

ومن الحالات الخاصة لمعامل التقسيم هو معامل تقسيم أوكتانول - ماء *octanol-water* **partition coefficient** K_{ow} ، الذي يشيع استخدامه للمركبات العضوية. ويعرف معامل تقسيم أوكتانول - ماء K_{ow} بأنه النسبة بين تركيز مادة كيميائية في الأوكتانول ($C_8H_{17}OH$) وفي الماء عند التوازن وعند درجة حرارة محددة، وهو مقياس لميل مادة كيميائية إلى تجزئة نفسها بين الطور المائي والطور العضوي. الأوكتانول هو مذيب عضوي يستخدم كبديل للمواد العضوية الطبيعية. تفضل المركبات العضوية غير القطبية الكارهة للماء الأوكتانول (قيمة كبيرة من K_{ow})، ولكن المركبات العضوية القطبية المحبة للماء تفضل الماء (قيمة صغيرة من K_{ow}). وتتوافر قيم K_{ow} للعديد من المواد الكيميائية من الأدبيات (مثل وكالة حماية البيئة EPA، 2013) وهي مفيدة في تقدير البارامترات الأخرى، مثل القابلية للذوبان في الماء ومعامل التوزيع لامتناز مركبات عضوية على مادة عضوية. بالإضافة إلى ذلك، غالبا ما يستخدم معامل التجزئة أو التقسيم لوصف تجزئة المواد الكيميائية بين المستويات الغذائية المختلفة للسلسلة الغذائية.

4.5.2 التقسيم بين الطور المذاب والطور الممتز

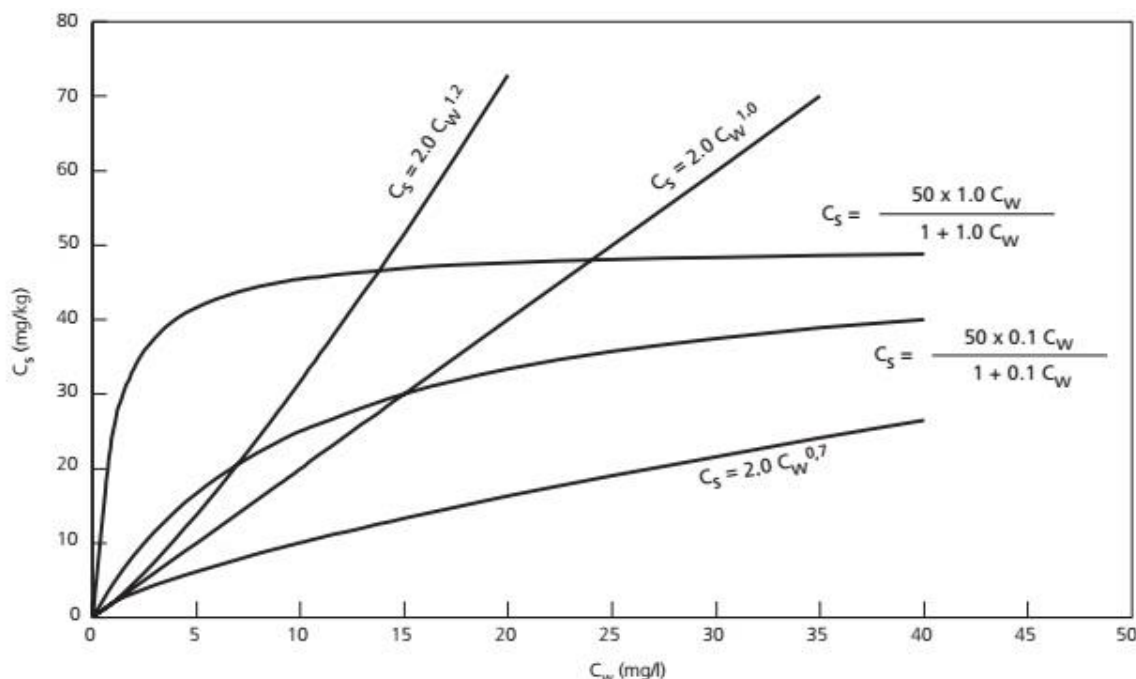
عندما يخلط محلول مائي من مادة كيميائية مع عالق من مواد صلبة، فإن الكتلة الكلية للمادة الكيميائية تتوازن بين الطور المذاب والطور الممتز. إذا تم تكرار هذه التجربة من خلط محلول مع وسط صلب لتركيز أولية مختلفة C_i في نفس درجة الحرارة (ما يدعى اختبار مجموعة تحليلية)، فإن قيم تركيز المادة الكيميائية على المواد الصلبة C_s المرسومة مقابل التركيز المتوازن C_w تشكل أمتزاز متساوي الحرارة *isotherm*. يمكن أن يكون خط تساوي الحرارة خطي، محدب، أو مقعر، أو مجموعة معقدة من هذه الأشكال. والعلاقات التجريبية الأكثر شيوعا المعتمدة هي خط تساوي الحرارة فريندليخ *Freundlich isotherm*:

$$C_s = K \times C_w^n \dots\dots\dots (10.2)$$

خط تساوي الحرارة لانكماير *Langmuir isotherm*

$$C_s = \frac{Q^\circ KC_w}{1+KC_w} \dots\dots\dots (11.2)$$

حيث C_s = تركيز المادة الكيميائية الممتزة على المادة الصلبة [كتلة \ كتلة]، C_w = التركيز المتوازن للمادة الكيميائية في المحلول [كتلة \ وحدة طول³]، K = معامل تقسيم يعكس مدى الامتصاص، n = أس عادة يتراوح بين 0.7 و 1.2، Q^0 = القدرة الامتصاصية القصوى للمواد الصلبة. ويبين شكل 1.2 بعض أمثلة لخطوط فريندليخ ولانكماير لتساوي الحرارة.



شكل 1.2: أمثلة على خطوط تساوي الحرارة فريندليخ ولانكماير

خط فريندليخ لتساوي الحرارة مع أس $n = 1$ هو حالة خاصة، بحيث يصبح خط تساوي الحرارة خطي. وتكون المعادلة الناتجة مماثلة للمعادلة (9.2) وترتبط تركيز المواد الصلبة مع تركيز المذاب باستخدام معامل التوزيع:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad \dots\dots\dots(12.2)$$

حيث K_d = معامل التوزيع [وحدة طول³ \ كتلة]. تشير القيم المتزايدة لمعامل التوزيع K_d إلى نسب أكبر ممتزة على المواد الصلبة. وتعتمد قيمة K_d على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للممتز **adsorbent** (أي الطبقة الاساس التي عليها تمتز المادة) وهي مستقلة نظريا عن كمية الممتز، ولكن كما هو مبين في الفقرة السابقة، فهي ثابتة فقط عند تراكيز صغيرة من المادة الممتزة **adsorbate** (أي المادة التي تصبح ممتزة).

مثال 4.2 معامل التوزيع

تم إضافة عشرة غرامات من الرواسب التي لا تحتوي على أي كاديوم إلى 10 لتر من محلول مائي يحتوي على 60 مايكروغرام \ لتر من الكاديوم. تم تحريك الماء، بحيث تبقى الرواسب في حالة تعليق. بعد الوصول إلى التوازن كان تركيز الكاديوم في المحلول (C_w) 20 مايكروغرام \ لتر. أحسب معامل التوزيع K_d .

الحل

يتم إعادة توزيع التركيز الأولي بين الطور المذاب (C_w) والطور الممتز (C_s). يبقى التركيز الكلي C_{tot} مساوياً للتركيز الأولي 60 مايكروغرام \ لتر (= 0.06 ملغم \ لتر) ويساوي:

$$C_{tot} = C_w + C_s SS$$

حيث SS = تركيز الراسب المعلق [كتلة \ وحدة طول³]. جمع هذه المعادلة مع معادلة (12.2) يعطي:

$$C_{tot} = C_w + K_d \times C_w SS$$

وبالتالي،

$$K_d = \frac{C_{tot} - C_w}{C_w SS}$$

تركيز الراسب العالق هو 10 غرام لكل 10 لتر، وهو 0.001 كغم \ لتر. وبالتالي فإن معامل التوزيع K_d هو:

$$K_d = 0.06 - 0.02 / 0.02 \times 0.001 = 2000 \text{ l / kg}$$

5.5.2 الإنفلاتية

هناك طريقة أخرى للتنبؤ بتوزيع المواد الكيميائية بين الأطوار المختلفة، وهي مفهوم الإنفلاتية *fugacity*. وتعني الإنفلاتية ميل المادة إلى الهروب من الطور الذي تكون فيه. ومفهوم الإنفلاتية

مشابه لمفهوم النشاط ويستند إلى الجهد الكيميائي الذي يعرف بأنه الزيادة في الطاقة الحرة مع كل زيادة للمادة:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad \text{.....(13.2)}$$

حيث μ_i = الجهد الكيميائي المعبر عنه بوحدة كيلوجول /مول [كتلة × وحدة طول² / وحدة زمن² × مول]، و n_i = كمية المادة i [مول]. عند درجة حرارة ثابتة، يرتبط التغير التدريجي في الجهد الكيميائي لمركب غازي مع التغير المقابل في الضغط:

$$d\mu_i = \frac{V}{n_i} dP_i \quad \text{..... (14.2)}$$

حيث V = حجم الغاز [وحدة طول³]، P_i = الضغط الجزئي **partial pressure** ل i [كتلة / وحدة طول × وحدة زمن²]. الضغط الجزئي للغاز هو الضغط الذي يمكن أن يبذله إذا احتل الحجم الكلي بنفسه. ويمكن استخدام قانون الغاز المثالي **ideal gas law** لتحويل الضغط الجزئي إلى ما يقابلها من مولات لكل وحدة حجم:

$$\frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \quad \text{..... (15.2)}$$

حيث R = ثابت الغاز (= 8.3144 جول / مول × كلفن = 0.08211 ضغط جوي / مول × كلفن)، و T = درجة حرارة (كلفن). تصبح المعادلة (14.2):

$$d\mu_i = \frac{RT}{P_i} dP_i \quad \text{..... (16.2)}$$

تكامل المعادلة (16.2) يعطي:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left[\frac{P_i}{P_i^0} \right] \quad \text{..... (17.2)}$$

حيث μ_i^0 = الجهد الكيميائي القياسي [كتلة × وحدة طول² / وحدة زمن² × مول]، و P_i^0 = ضغط البخار القياسي (أي الضغط الجزئي الذي سيكون لمادة ما في حجم غاز بالتوازن مع طور صلب أو سائل نقي عند 1 ضغط جوي) [كتلة / وحدة طول × وحدة زمن²]. وبما أن الكيميائيين يهتمون في الغالب بالظروف التي تسود في ظل الظروف البيئية العادية بالقرب من سطح الأرض، فإن الظروف القياسية عادة ما يتم اختيارها عند 25 درجة مئوية (= 298.15 كلفن) وضغط جوي واحد. ومن

الصعب تحديد القيمة المطلقة للجهد الكيميائي القياسي، وبالتالي للجهد الكيميائي. ومع ذلك، هذه المسألة أقل أهمية، لأن التغير والاختلافات في الجهد الكيميائي هي الأكثر أهمية. تنطبق المعادلة (17.2) على الغازات المثالية. وبما أن الغازات لا تتصرف بشكل مثالي في جميع الظروف، فإن الانفلاتية fugacity التي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالضغط قد تم تعريفها بحيث تصبح المعادلة (17.2):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left[\frac{f_i}{f_i^0} \right] \quad \dots\dots (18.2)$$

حيث f_i = الإنفلاتية لمركب i [كتلة \ وحدة طول \times وحدة زمن²]، و f_i^0 = الإنفلاتية القياسية [كتلة \ وحدة طول \ وحدة زمن²]. وبالنسبة للغازات، تكون الإنفلاتية:

$$f_i = \theta_i x_i P \quad \dots\dots (19.2)$$

حيث θ_i = معامل الإنفلاتية $[-]$ ، x_i = الجزء المولي من i في المزيج أو المحلول $[-]$ ، و P = الضغط الكلي [كتلة \ وحدة طول \times وحدة زمن²]. إن معامل الانضغاط يصحح لعدم إضفاء الطابع المثالي على الغاز، ولكن في ظل ظروف بيئية عادية فهو قريب جداً من 1، لذلك:

$$f_i \cong P_i \quad \dots\dots\dots (20.2)$$

وتتعلق قابلية المادة الكيميائية في الطور السائل أو الصلب بضغط البخار عن طريق:

$$f_i = \gamma_i x_i P_i^0 \quad \dots\dots\dots (21.2)$$

حيث γ_i = معامل النشاط $[-]$. وبالنسبة للسائل النقي أو الصلب، فإن كل من الجزء المولي x_i ومعامل النشاط γ_i يساويان 1. قد يكون معامل النشاط في محلول سائل (مثل الماء) مختلفاً عن 1. بالنسبة لمحاليل مركبات عضوية غير قطبية في مذيبات قطبية مثل الماء، فإن معاملات النشاط أكبر بكثير من 1. يمكن استخدام المعادلة التالية لتحويل الجزء المولي x_i إلى التركيز المولي m_i :

$$m_i = \frac{x_i}{V_{mix}} \quad \dots\dots\dots (22.2)$$

حيث V_{mix} = الحجم المولي للمزيج أو المحلول (لتر \ مول). وبالتالي:

$$f_i = \gamma_i m_i V_{mix} P_i^0 \quad \dots\dots\dots (23.2)$$

بالنسبة للمحاليل المائية للمركبات العضوية التي تكون بالكاد ذائبة أو متوسطة الذوبان، قد يتم إهمال مساهمة المذيبات العضوية في الحجم المولي. وهذا يعني أننا قد نفترض أن الحجم المولي يكون مساويا للحجم المولي للمياه، والذي يصل إلى 0.018 لتر ١ مول. وعادة ما تمتلك السوائل العضوية أحجام مولية 0.2 لتر ١ مول.

من المعادلة (23.2) يمكن أن نرى أن الإنفلاتية ترتبط خطيا بالتركيز المولي. وعموما، يمكن كتابة العلاقة بين التركيز والإنفلاتية في مرحلة معينة على النحو التالي:

$$m_{i,j} = Z_{i,j} f_i \quad \dots\dots\dots (24.2)$$

حيث m_{ij} = التركيز المولي للمركب i في الطور j [كتلة ١ وحدة طول³]، Z_{ij} = سعة الإنفلاتية للمركب i في الطور j [وحدة زمن² ١ وحدة طول²]، عادة ما يعبر عنها بوحدات مول ١ ضغط جوي \times م³. كل مادة تميل إلى التراكم في حجرات مستقلة حيث تكون سعة الإنفلاتية Z كبيرة. وفي حالة التوازن، يكون التغير في الطاقة الحرة صفرا، مما يعني أن الجهد الكيميائي متساوي في كل طور. وهذا يعني بدوره أن الإنفلاتية في كل طور هي نفسها. إن الإنفلاتية للنظام كله، الذي يتألف من أطوار مختلفة، هو:

$$f_i = \frac{M_i}{\sum_j (Z_{i,j} V_j)} \quad \dots\dots\dots (25.2)$$

حيث M_i = العدد الكلي للمولات للمركب i في النظام و V_j = حجم الطور j [وحدة طول³]. ومن خلال الجمع بين قانون الغاز المثالي (معادلة 15.2) و معادلة (24.2) مع $m_{ij} = n_i / V$ ، يمكن أن يتبين ما يلي:

$$Z_{air} = \frac{1}{RT} \quad \dots\dots\dots (26.2)$$

حيث Z_{air} = ثابت سعة الإنفلاتية للهواء. ويعتمد ثابت سعة الإنفلاتية للأطوار الأخرى على معامل تقسيم المركب بين تلك الأطوار والماء وثابت قانون هنري للمركب. ثابت سعة الإنفلاتية للماء هو:

$$Z_{water} = \frac{1}{K_H} \quad \dots\dots\dots (27.2)$$

حيث Z_{water} = ثابت سعة الإنفلاتية للماء، K_H = ثابت قانون هنري [وحدة طول² \ وحدة زمن²].
بالنسبة للراسب، ثابت سعة الإنفلاتية هو:

$$Z_{sed} = \frac{\rho_s K_d}{K_H} \dots\dots\dots (28.2)$$

حيث Z_{sed} = ثابت سعة الإنفلاتية للراسب، ρ_s = الكثافة الكلية للراسب [كتلة \ وحدة طول³] و K_d = معامل التوزيع [وحدة طول³ \ كتلة] (أنظر معادلة 12.2). ويمكن بعد ذلك حساب عدد المولات للمركب في كل طور من خلال:

$$M_{i,j} = Z_{i,j} f_i V_j \dots\dots\dots (29.2)$$

مثال 5.2 الإنفلاتية

فكر في نظام إيكولوجي لبركة تتألف من 10 000 000 متر مكعب من الهواء، و 50 000 متر مكعب من المياه، و 400 متر مكعب من الرواسب القاعية. تسربت عشر لترات من البنزين العضوي السائل إلى داخلها. أحسب تقسيم التوازن بين الهواء والماء والرواسب باستخدام طريقة الإنفلاتية. أعطيت البيانات ذات الصلة في الجدول أدناه.

خصائص البنزين	
ضغط البخار	0.125 ضغط جوي
ثابت قانون هنري	5.55×10^{-3} ضغط جوي. م ³ \ مول
الوزن الجزيئي	78.11 غم \ مول
الكثافة النوعية	873.81 كغم \ م ³
خصائص الراسب	
الكثافة الكلية	1100 كغم \ م ³
معامل التوزيع للبنزين	0.6 لتر \ كغم

الحل

أولاً، أحسب المقدار الكلي للبنزين المتحرر معبر عنه بالمولات:

$$10 \text{ لتر} \times 873.81 \text{ غم \ لتر} \times 78.11 \text{ غم \ مول} = 112 \text{ مول}$$

ثانياً، أحسب سعة الإنفلاتية للأطوار الثلاثة المدروسة. بالنسبة لطور الهواء، استخدم معادلة (26.2):

$$Z_{air} = 1 = RT \setminus 1 = 298.15 \times 8.21 \times 10^{-4} = 40.9 \text{ مول } \setminus \text{ ضغط جوي } \setminus \text{ م}^3$$

بالنسبة لطور الماء (طور مذاب) استخدم معادلة (27.2):

$$Z_{water} = 1 = H \setminus 1 = 5.55 \times 10^{-3} \setminus 1 = 180 \text{ مول } \setminus \text{ ضغط جوي } \setminus \text{ م}^3$$

بالنسبة لطور الراسب (طور ممتز)، استخدم معادلة (28.2):

$$Z_{sed} = \frac{\rho s.Kd}{H} = 1100 \times 0.6 \times 10^{-3} \setminus 5.55 \times 10^{-3} = 119 \text{ مول } \setminus \text{ ضغط جوي } \setminus \text{ م}^3$$

ثالثاً، أحسب الإنفلاتية للنظام ككل باستخدام معادلة (25.2):

$$f = 112 \setminus 400 \times 119 + 5 \times 10^4 \times 180 + 40.9 \times 10^7 = 2.68 \times 10^{-7} \text{ ضغط جوي}$$

وأخيراً، من المعادلة (29.2) يمكن حساب كمية البنزين في الاطوار الثلاثة المختلفة:

$$M_{air} = 40.9 \times 10^7 \times 2.68 \times 10^{-7} = 110 \text{ مول}$$

$$M_{water} = 180 \times 5 \times 10^4 \times 2.68 \times 10^{-7} = 2.4 \text{ مول}$$

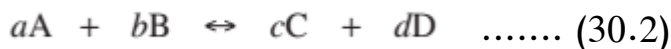
$$M_{sed} = 119 \times 400 \times 2.68 \times 10^{-7} = 0.013 \text{ مول}$$

وهكذا، فإن معظم البنزين موجود في الهواء. مع ذلك، فإن تراكيز البنزين في الاطوار المختلفة تتناسب مع سعة الإنفلاتية، وبالتالي، يتم العثور على التركيز الأعلى للبنزين في الماء (0.048 مايكرومول \setminus لتر).

6.2 التوازن الكيميائي والحركية

1.6.2 التوازن

يصف التوازن الكيميائي لنظام مغلق حالة استقرار الديناميكيا الحرارية القصوى، والتي تعني عدم توفر طاقة كيميائية لتغيير التوزيع النسبي للكتلة بين المتفاعلات والنواتج في تفاعل ما والتوصل إلى التركيب الكيميائي النهائي المتوقع. فكر في تفاعل معكوس حيث تتفاعل مكونات A و B (متفاعلات) لإنتاج مكونات C و D (نواتج):



حيث تمثل الأحرف الكبيرة المركبات الكيميائية والأحرف الصغيرة المعاملات المتكافئة. وعلى غرار المعادلة (17.2)، يمكن التعبير عن التغير في الطاقة الحرة لكل مول إضافي يتفاعل مع نظام ما نحو التوازن على النحو التالي:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \dots\dots (31.2)$$

حيث ΔG^0 = التغير المعياري في الطاقة الحرة عند 25 درجة مئوية و 1 ضغط جوي [كتلة × وحدة طول² \ وحدة زمن²]، والذي هو ثابت لتفاعل معين، و Q = حاصل التفاعل [-]. ويمكن حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية لتفاعل معين من الطاقات الحرة للتشكيل (أي الطاقة اللازمة لإنتاج مول واحد من مادة من العناصر في شكلها الأكثر استقراراً) للمواد المشاركة في التفاعل:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ products} - \sum \Delta G_f^0 \text{ reactants} \quad \dots\dots (32.2)$$

حيث ΔG_f^0 = الطاقة الحرة للتشكيل، مدرجة بالنسبة للظروف القياسية (25 درجة مئوية و 1 ضغط جوي) في العديد من الكتب المنهجية الكيميائية والبيوكيميائية أو الهيدروكيميائية. حاصل التفاعل Q هو:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots\dots\dots (33.2)$$

حيث تشير [A] و [B] و [C] و [D] إلى أنشطة المواد الكيميائية A و B و C و D. يلاحظ أن الأقواس المعقوفة تشير إلى الأنشطة. وكما لوحظ من قبل، قد يتم إهمال تأثير القوة الأيونية للمياه العذبة المخففة، بحيث لحسابات تقريبية، يمكن تقريب الأنشطة من خلال التراكيز. ويعبر عن الأنشطة المتعلقة بالأنواع المذابة في مول 1 لتر؛ المواد الصلبة النقية والمذيب (H₂O) لها أنشطة تساوي 1؛ يتم التعبير عن الغازات (سواء في المرحلة الغازية أو الذائبة) بوحدات الضغط الجزئي. ويشار إلى حاصل التفاعل أيضاً كناتج نشاط الأيون. إذا كان ΔG موجبا، فإن التفاعل (المعادلة 30.2) يسير إلى اليسار حتى يصبح ΔG صفرا. وعلى العكس من ذلك، إذا كان ΔG سالبا، فإن التفاعل يستمر إلى اليمين حتى يصبح ΔG صفرا. إذا كان ΔG صفرا، يكون النظام في حالة توازن وتحدث التفاعلات

المنقمة والعكسية في المعادلة (30.2) بنفس المعدل، وبالتالي لا يتغير التركيب الكيميائي للنظام. وهكذا عند التوازن، ما يلي صحيحا:

$$\Delta G^0 + RT \ln Q = 0 \quad \dots\dots (34.2)$$

وبالتالي:

$$\Delta G^0 = -RT \ln Q \quad \dots\dots (35.2)$$

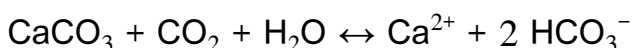
عند التوازن، حاصل التفاعل Q يساوي ثابت التوازن K *equilibrium constant*:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{-\Delta G^0 / RT} \quad \dots\dots(36.2)$$

وتعرف هذه المعادلة (36.2) أيضا بقانون فعل الكتلة *mass action law*، ولذلك يشير بعض المؤلفين إلى ثابت التوازن K باعتباره ثابت فعل الكتلة. ويمثل ثابت التوازن التوزيع المتوقع النهائي للكتلة بين المواد المتفاعلة والنواتج عند درجة حرارة وضغط معينين. اعتمادا على التفاعل، تشير إلى ثابت التوازن K على أنه أ) ثابت الحموضة أو التفكك في تفاعلات حامض - قاعدة، ب) ثابت التعقيد في تفاعلات التعقيد، ج) ثابت التحلل في تفاعلات التحلل الصلب، د) ثابت الامتزاز في تفاعلات الامتزاز أو ه) ثابت هنري في انحلال الغاز. وعادة ما تستمد قيم هذه الثوابت من التجارب المختبرية وحسابات الديناميكا الحرارية.

مثال 6.2 حساب ثابت التوازن من بيانات طاقة جيبس الحرة

فكر في تفاعل الكالساييت مع ثاني أكسيد الكربون:



طاقة جيبس الحرة للتشكل بالنسبة للمتفاعلات ونواتج التفاعل عند 25 درجة مئوية هي:

$$\Delta G^0_{f\text{CaCO}_3} = -1128.8 \text{ كيلوجول } \backslash \text{ مول}$$

$$\Delta G^0_{f\text{CO}_2} = -394.4 \text{ كيلوجول } \backslash \text{ مول}$$

$$\Delta G^0_{fH_2O} = -237.1 \text{ كيلوجول } \backslash \text{ مول}$$

$$\Delta G^0_{fCa^{2+}} = -553.6 \text{ كيلوجول } \backslash \text{ مول}$$

$$\Delta G^0_{fHCO_3} = -586.8 \text{ كيلوجول } \backslash \text{ مول}$$

احسب ثابت التوازن من البيانات الواردة أعلاه.

الحل

طاقة جيبس الحرة للتفاعل هي:

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0_{Ca^{2+}} + 2 \Delta G_f^0_{HCO_3^-} - \Delta G_f^0_{CaCO_3} - \Delta G_f^0_{CO_2} - \Delta G_f^0_{H_2O}$$

$$\Delta G_r^0 = -553.6 - 2 \times 586.8 + 1128.8 + 394.4 + 237.1 = 33.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

$$33.1 = -(8.3144 \cdot 10^{-3})(298.15) \ln K$$

$$\ln K = -13.35$$

$$K = e^{-13.35} = 1.59 \cdot 10^{-6}$$

لأن الظروف البيئية الطبيعية عادة ما تحيد عن الظروف القياسية عند 25 درجة مئوية و 1 ضغط جوي، فإن ثابت التوازن K يحتاج إلى تصحيح. الاختلافات في الضغط ليس لها سوى تأثير صغير على قيم ثابت التوازن، وبالتالي تهمل هذه الاختلافات عموماً. ومع ذلك، فإن الاختلافات في درجة الحرارة لها تأثير كبير على ثابت التوازن. ولتصحيح ثابت التوازن K لدرجة الحرارة، يتم استخدام معادلة فانن هوف Van 't Hoff (التي يمكن اشتقاقها من خلال الجمع بين المعادلتين 7.2 و 36.2):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad \dots\dots (37.2)$$

حيث K = ثابت التوازن $[-]$ ، T = درجة الحرارة المطلقة (كلفن K)، ΔH_r^0 = إنثالبي التفاعل القياسي (كيلوجول \backslash مول)، و R هو ثابت الغاز (جول \backslash مول \times كلفن). تكامل المعادلة (37.2) وتحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى لوغاريتم أساس -10 ينتج:

$$\log K_T = \log K_{25^\circ\text{C}} + \frac{\Delta H_r^0}{2.303 R} \cdot \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) \quad \dots\dots (38.2)$$

حيث K_T = هي ثابت التوازن عند درجة حرارة T (كلفن K) $[-]$ ، T = درجة الحرارة المطلقة $[\theta]$ ، ΔH_r^0 = إنثالبي التفاعل القياسي (كيلوجول ١ مول). إنثالبي التفاعل ΔH_r^0 هو سالب للتفاعلات الباعثة للحرارة وموجب للتفاعلات الماصة للحرارة. ولإشتقاق المعادلة (38.2)، كان من المفترض أن تغير درجات الحرارة لها تأثير ضئيل على التفاعل الحراري، والذي هو عموماً صحيح بالنسبة لدرجات الحرارة التي توجد عادة في الطبيعة.

مثال 7.2 الإعتداد على درجة حرارة ثابت التوازن

حساب ثابت التوازن لتفاعل الكالسايت مع ثاني أوكسيد الكربون (انظر المثال 6.2) عند 15 درجة مئوية.

المحتويات الحرارية للتشكيل بالنسبة للمتفاعلات ونواتج التفاعل هي

$$\Delta H_f^0 \text{CaCO}_3 = -1206.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 \text{CO}_2 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 \text{Ca}^{2+} = -542.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 \text{HCO}_3^- = -692.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

الحل

المحتوى الحراري للتفاعل هو

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0 \text{Ca}^{2+} + 2 \Delta H_f^0 \text{HCO}_3^- - \Delta H_f^0 \text{CaCO}_3 - \Delta H_f^0 \text{CO}_2 - \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta H_r^0 = -542.8 - 2 \times -692.0 + 1206.9 + 393.5 + 285.8 = -40.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

لاحظ أن ΔH_r^0 هو سالب، وبالتالي فإن التفاعل هو باعث للحرارة، وهو ما يعني أن يتم فقدان الحرارة عندما يذوب الكالسايت. استخدم المعادلة (33.2) لحساب لوغاريتم K عند 15 درجة مئوية:

$$\begin{aligned} \log K_{15^\circ\text{C}} &= \log K_{25^\circ\text{C}} + \frac{\Delta H_r^0}{2.303 R} \cdot \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{288.15} \right) \\ \log K_{15^\circ\text{C}} &= \log(1.59 \cdot 10^{-6}) + \frac{-40.6}{2.303 \cdot 8.3144 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{288.15} \right) \\ &= -5.42 \\ K_{15^\circ\text{C}} &= 10^{-5.42} = 3.80 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

القيمة الأكبر ل K عند 15 درجة مئوية يعني أن التوازن يتحول إلى اليمين مع انخفاض درجة الحرارة. وهذا يعني أن ذوبان الكالساييت يزيد مع انخفاض درجة الحرارة.

2.6.2 الحركية

حركية التفاعل تشير إلى معدل حدوث التفاعلات الكيميائية. في التفاعل الكيميائي العام في معادلة (30.2)، عادة ما يفترض أن معدل التفاعل يتناسب مع ناتج نشاط كل مادة مشاركة في التفاعل الذي يرفع إلى قوة الأس. ونتيجة لذلك، يمكن كتابة معدل التفاعلات المتقدمة، والعكسية، والكاملة كما يلي:

$$r_1 = k_1[A]^\alpha[B]^\beta \dots\dots\dots (39.2) \quad \text{معدل التفاعل المتقدم:}$$

$$r_2 = k_2[C]^\gamma[D]^\delta \dots\dots\dots (39.2) \quad \text{معدل التفاعل المعكوس:}$$

صافي معدل التفاعل:

$$r_n = k_1[A]^\alpha[B]^\beta - k_2[C]^\gamma[D]^\delta \dots\dots\dots (39.2) \text{ج}$$

حيث r = معدل التفاعل [كتلة \ وحدة طول³ \ وحدة زمن]، k_1 = ثابت معدل التفاعل المتقدم، k_2 = ثابت تفاعل معدل التفاعل العكسي (البعد يعتمد على الأسس). تعرف رتبة التفاعل **reaction order** الكلي على أنها مجموع الأسس في صيغة المعدل. بالنسبة للمعدل في التفاعل المتقدم (معادلة 39.2أ)، تكون رتبة التفاعل بالنتيجة تساوي $\alpha + \beta$. يجب أن يتم اشتقاق الأسس ورتبة التفاعل تجريبياً.

في غياب أدلة تجريبية، غالباً ما يفترض أن التفاعلات في معظم الموديلات البيئية تتبع حركات من الدرجة الأولى، أي أن معدل التفاعل يتناسب مع نشاط أو تركيز المتفاعل إلى القوة الأولى:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^{1.0} = -k[A] \quad \dots\dots\dots(40.2)$$

حيث k = ثابت معدل تفاعل الرتبة الأولى [1 وحدة زمن]. لاحظ أن هذه المعادلة الحركية تمثل عملية غير معكوسة ويمكن تطبيقها في الحالات التي يكون فيها التفاعل العكسي ليس له تأثير كبير، أي لتفاعل من الشكل:



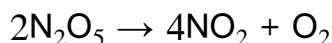
الحل التحليلي لهذه المعادلة التفاضلية من الدرجة الأولى (40.2) يقرأ:

$$A(t) = A_0 e^{-kt} \quad \dots\dots\dots(42.2)$$

حيث A_0 = التركيز الأولي (النشاط) ل A عند $t = 0$. وتشير العلامة السالبة أمام ثابت المعدل إلى أن المادة الكيميائية يجري إزالتها، أي أن التركيز ينخفض بمرور الوقت ويذهب إلى الصفر في الحد الأقصى.

مثال 8.2 رتبة التفاعل

فكر في تحلل N_2O_5 :



قانون معدل هذا التفاعل هو

$$\text{rate} = -k [N_2O_5]$$

وبالتالي، فإن التفاعل هو من الرتبة الأولى فيما يتعلق بتركيز N_2O_5 . إذا كان ثابت معدل تفاعل الرتبة الأولى $k = 0.062$ \ ثانية، أحسب الوقت اللازم لخفض التركيز الأولي بنسبة 90%.

الحل

من المعادلة (42.2)، نحن نرى أن تركيز N_2O_5 ينخفض تصاعدياً مع الزمن:

$$[N_2O_5](t) = [N_2O_5](t = 0) e^{-kt}$$

وبعد فترة زمنية معينة، انخفض التركيز إلى 10 في المائة من قيمته الأولية، وبالتالي:

$$[N_2O_5] (t) / [N_2O_5] (t=0) = 0.1 = e^{-kt} = e^{-0.062 t}$$

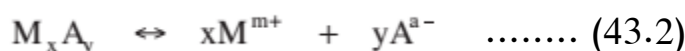
$$-0.062 t = \ln(0.1) = -2.303$$

$$t = 37.1 \text{ s}$$

لذلك، فإنه يستغرق 37.1 ثانية لخفض تركيز N_2O_5 إلى 10 في المئة من قيمته الأولية.

7.2 تفاعلات الذوبان - الترسيب

تمثل تفاعلات الذوبان والترسيب مسيطر مهم على انتقال المواد الكيميائية بين الأطوار الصلبة والمذابة. وكما ذكر سابقا، فإن بعض المركبات تذوب في الماء كجزيئات، في حين تتفكك المعادن المنحلة بالكهرباء وتذوب كأيونات. تأمل معادلة التفكك الآتية:



حيث M = الكاتيون بشحنة $m+$ و A = الأنيون بشحنة $a+$ ، x و y يشيران إلى الثوابت المتكافئة. في محلول مائي على تماس مع فائض من معدن صلب غير ذائب، سيذوب المعدن حتى يتشبع المحلول ولا يمكن أن تذوب مادة صلبة أكثر. ويصطلح على تركيز المحلول المشبع عند درجة حرارة وضغط معينين بالقابلية الذوبانية **solubility** للمادة. في هكذا محلول مشبع، يتحقق التوازن، والذي يعني أن التفاعل المتقدم في المعادلة (43.2) له نفس معدل التفاعل المتخلف. وحيث أن نشاط المادة الصلبة M_xA_y هي 1 حسب التعريف (أنظر الفقرة السابقة)، فإن ثابت التوازن لهذا التفاعل هو:

$$K_s = [M^{m+}]^x [A^{a-}]^y \dots\dots\dots (44.2)$$

حيث K_s = ثابت التوازن لتفاعلات الذوبان - الترسيب، ويشار له أيضا بناتج الذوبانية **solubility product**. يزداد ناتج الذوبانية مع قابلية الذوبان للمعدن. من المهم التأكيد على أن الذوبانية وناتج الذوبانية يشيران إلى حالة توازن معكوسة. ولكن، غالبا ما تتميز تفاعلات الذوبان بمعدلات تفاعل بطيئة، بحيث تسود ظروف "عدم التوازن". ويمكن تقييم مدى واتجاه التحول عن التشبع باستعمال دليل التشبع (S/I) الذي يعرف بانه:

$$SI = \log \left(\frac{Q}{K_s} \right) \dots\dots\dots (45.2)$$

حيث Q = حاصل التفاعل (أنظر معادلة 33.2) $[-]$ ، و K_s = ناتج الذوبانية $[-]$. إذا كان SI أقل من صفر ($Q/K_s < 1$) فإن النظام يكون غير مشبع وقد يتحرك نحو التشبع من خلال الذوبان. وعلى النقيض من ذلك، إذا كان SI أكبر من صفر ($Q/K_s > 1$) فإن النظام يكون فوق التشبع وينبغي أن يتحرك نحو التشبع عبر الترسيب.

مثال 9.2 دليل التشبع SI

يحتوي راسح من رماد فحم على 0.03 ملغم \ لتر باريوم (Ba^{2+}) و 90 ملغم \ لتر كبريتات (SO_4^{2-}). القوة الأيونية هي 0.06. أحسب دليل التشبع SI للبارايت ($BaSO_4$) على فرض أن لوغاريتم ناتج الذوبانية $\log K_s$ للبارايت = 9.97 - عند 25 درجة مئوية.

الحل

أولاً، أحسب تراكيز الباريوم والكبريتات بوحدة مول \ لتر:

الوزن الذري للباريوم = 137.33، إذن تركيز الباريوم هو 0.03 (ملغم \ لتر) \ 1000 (ملغم \ غم) \ 137.33 (غم \ مول) = 4.37×10^{-7} مول \ لتر.

الكتلة المولية للكبريتات = $32.07 + 16.00 \times 4 = 96.07$ ، إذن تركيز الكبريتات هو 90 (ملغم \ لتر) \ 1000 (ملغم \ غم) \ 96.07 (غم \ مول) = 1.56×10^{-3} مول \ لتر.

ثانياً، أحسب أنشطة الباريوم والكبريتات بوحدة مول \ لتر:

استعمل معادلة (4.2) لحساب لوغاريتم معاملات النشاط. تقرأ القيم A (= 0.5085) و B (= 0.3281) من جدول 3.2، فضلاً عن قيم الأيون المحددة a_{Ba} (= 5.0) و a_{SO_4} (= 4.0). عند ملء المعادلة (4.2) نحصل على $\log \gamma_{Ba^{2+}} = -0.355$ و $\log \gamma_{SO_4^{2-}} = -0.377$. وبالتالي، معاملات النشاط هي $\gamma_{Ba^{2+}} = 0.44$ و $\gamma_{SO_4^{2-}} = 0.42$. نشاط الباريوم هو 4.37×0.44

10^{-7} مول \ لتر = 1.92×10^{-7} مول \ لتر ونشاط الكبريتات هو $0.42 \times 1.56 \times 10^{-3}$ مول \ لتر = 6.55×10^{-4} مول \ لتر.

ثالثاً، أحسب معامل التفاعل Q ، ويشار له أيضاً بناتج نشاط الايون (API):

$$IAP = Q = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.26 \cdot 10^{-10}$$

أخيراً، أحسب دليل التشبع (معادلة 41.2):

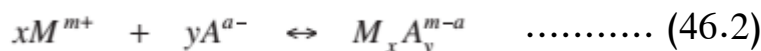
$$SI = \log \left(\frac{Q}{K_s} \right) = \log Q - \log K_s = \log(1.26 \cdot 10^{-10}) - (-9.97) = -9.90 + 9.97 = 0.07.$$

هذا يعني أن المحلول فوق التشبع بقليل بالبارايت. من المرجح أن يترسب البارايت لحين الوصول إلى التوازن (دليل التشبع = 0).

8.2 التعقيد

إن تشكيل معقدات **complexes** عضوية وغير عضوية لا يسيطر على ناتج الذوبانية فقط ولكن أيضاً على التركيز الكلي للأيون في محلول مائي. هكذا معقدات قد تقلل إلى حد كبير من نشاط الايونات، وبالتالي تعزيز التركيز الكلي للمواد في المحلول. تركز هذه الفقرة على المعقدات غير العضوية.

أمثلة على معقدات مائية هي $PbHCO_3$ ، $CdCl$ ، $CaOH$ ، $CaSO_4$. ويمكن وصف تكوين المعقدات المائية عن طريق التوازنات من نوع:



قانون فعل الكتلة المصاحب يعطي:

$$K = \frac{[M_xA_y^{m-a}]}{[M^{m+}]^x[A^{a-}]^y} \quad \dots\dots\dots (47.2)$$

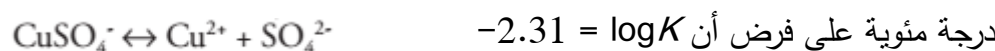
ويصطلح على ثابت التوازن K لتفاعلات التعقيد بثابت الاستقرار. يمكن الحصول على ثوابت الاستقرار من قواعد بيانات واسعة مثل قاعدة بيانات WATEQ / PHREEQE أو كتب هيدروكيمياء منهجية. التركيز الكلي للعنصر M يساوي مجموع التراكيز المولية لجميع أنواع M :

$$\sum M^{m+} = m_{M^{m+}} + m_{M_x A_y^{m-a}} + m_{M_p B_q^{m-b}} + \dots \quad (48.2)$$

حيث m تشير إلى التراكيز المولية [مول \ كغ]. حتى في المياه العذبة العادية، قد يكون جزء كبير (تصل إلى عشرات من النسب المئوية) لبعض الأيونات الذائبة، مثل SO_4 و HCO_3 ، موجودة في شكل معقدات مائية.

مثال 10.2 التعقيدات

في عينة مياه جوفية كان التركيز الكلي للنحاس المذاب هو 10^{-6} مول \ لتر وتركيز الكبريتات هو 1.5 مليمول \ لتر. قوة الأيون هي 7.2×10^{-3} . أحسب نشاط كبريتات النحاس $CuSO_4$ عند 25



بالنسبة للتفاعل تجاهل تشكيل معقدات أخرى من النحاس ومعقدات موجبة أخرى مع الكبريتات وأفترض أن معامل النشاط ل $CuSO_4$ هو واحد.

الحل

أولاً، استعمل المعادلة (4.2) لحساب معاملات النشاط للنحاس ($a_{Cu^{2+}} = 6.0$) وللكبريتات ($a_{SO_4} = 4.0$):

$$\log \gamma_{Cu^{2+}} = -0.148 \Rightarrow \gamma_{Cu^{2+}} = 0.711$$

$$\log \gamma_{SO_4^{2-}} = -0.155 \Rightarrow \gamma_{SO_4^{2-}} = 0.699$$

(ليس من الضروري حساب معامل نشاط $CuSO_4$ ، لأننا نفترض أن معامل النشاط ل $CuSO_4$ يساوي 1).

$$K = \frac{[Cu^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CuSO_4]} = \frac{\gamma_{Cu^{2+}} \{Cu^{2+}\} \gamma_{SO_4^{2-}} \{SO_4^{2-}\}}{\{CuSO_4\}} = 10^{-2.31} = 4.90 \cdot 10^{-3}$$

قد نفترض أن إجمالي كمية النحاس موزعة بين Cu و CuSO_4 . وهذا يعني أن مجموع تراكيز النحاس وكبريتات النحاس في مول ١ لتر تساوي 10^{-6} مول ١ لتر. وبالتالي،

$$\{\text{Cu}^{2+}\} = 10^{-6} - \{\text{CuSO}_4\}$$

و

$$\frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}(10^{-6} - \{\text{CuSO}_4\})\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}\{\text{SO}_4^{2-}\}}{\{\text{CuSO}_4\}} =$$

$$\frac{0.711 \times (10^{-6} - \{\text{CuSO}_4\}) \times 0.699 \times 0.0015}{\{\text{CuSO}_4\}} = 4.90 \cdot 10^{-3}$$

$$7.45 \cdot 10^{-4} \times (10^{-6} - \{\text{CuSO}_4\}) = 4.90 \cdot 10^{-3} \{\text{CuSO}_4\}$$

$$7.45 \cdot 10^{-10} - 7.45 \cdot 10^{-4} \{\text{CuSO}_4\} = 4.90 \cdot 10^{-3} \{\text{CuSO}_4\}$$

$$4.15 \cdot 10^{-3} \{\text{CuSO}_4\} = 7.45 \cdot 10^{-10}$$

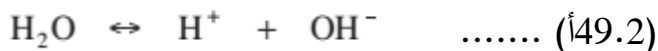
$$\{\text{CuSO}_4\} = 1.79 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

وهذا يعني أن ما يقرب من 18 في المئة من إجمالي النحاس المذاب يتواجد في شكل CuSO_4 .

9.2 تفاعلات حامض - قاعدة

1.9.2 مقدمة

لتفاعلات حامض - قاعدة أهمية كبيرة لتشكيل، تغيير وذوبانية المعادن وبالتالي تكوين المياه الطبيعية. عادة ما تمضي هذه التفاعلات بشكل سريع جداً، بحيث يتم الوصول الى حالة التوازن بسرعة. لذلك، ثابته التوازن مؤثرة جداً للتنبؤ بتركيب المحاليل المعرضة لتفاعلات حامض - قاعدة. وعادة ما تقاس قوة المحلول الحامضي من خلال رقمه الهيدروجيني ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$). إن الرقم الهيدروجيني للمحلول هو متغير رئيسي يحدد إلى حد كبير اتجاه وشدة التغير في المعادن. إن الرقم الهيدروجيني في محلول مائي هو التوازن الناتج عن جميع التفاعلات المترابطة التي تتضمن أزواج حامض - قاعدة مترافقة، بما في ذلك التفكك، أي التأين الذاتي، للمياه:



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; \quad pK_w = 14 \quad \dots\dots (49.2\text{ب})$$

حيث K_w = ثابت تفكك التوازن للماء عند 25 درجة مئوية. ويقال على المحلول المائي أنه متعادل إذا كانت $[\text{H}]$ تساوي $[\text{OH}] = 10^{-7}$ ، وبالتالي فإن الرقم الهيدروجيني لمحلول متعادل يساوي 7. بما أن K_w يتغير مع درجة الحرارة، فإن تعادل الرقم الهيدروجيني أيضا يتغير قليلا مع درجة الحرارة. وكما ذكر سابقا، فإن المحاليل الحامضية لها رقم هيدروجيني أقل من 7 والمحاليل القاعدية لها رقم هيدروجيني أكثر من 7.

2.9.2 الحوامض

الحامض *acid* هو مادة كيميائية تنتج أيونات هيدروجين، أي بروتونات (H^+)، عندما تذوب في الماء. عندما يفقد حامض ما بروتون فإن يشكل قاعدته المترافقة:



حيث HA = حامض و A^- = القاعدة المترافقة. ثابت التوازن لهذا التفاعل (50.2) هو:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots (51.2)$$

حيث K_a = ثابت تفكك التوازن للحامض، ويشار له أيضا بثابت الحموضة *acidity constant*. لأن ثوابت الحموضة للأحماض المختلفة تختلف بشكل كبير (أكثر من 1060)، غالبا ما يستخدم مقياس لوغاريتمي، مماثل للرقم الهيدروجيني:

$$pK_a = -\log(K_a) \quad \dots\dots (52.2)$$

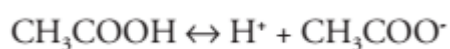
الحامض القوي ينفصل تماما في محلول مائي (مثل حامض الهيدروكلوريك: HCl) ولديه K_a كبيرة ($K_a < 1$; $pK_a > 0$)، في حين أن الحامض الضعيف ينفصل جزئيا فقط (على سبيل المثال حمض الخليك، CH_3COOH) وله K_a صغيرة ($K_a > 0.001$; $pK_a < 3$). الحامض الاضعف يعني أن قاعدته المترافقة تكون أقوى؛ وحامض أقوى يعني أن قاعدته المترافقة تكون أضعف.

مثال 11.2 حوامض ضعيفة

في محلول حامض الخليك (CH_3COOH)، عثر على تراكيز توازن $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10$ مليمول \لتر و $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.422$ مليمول \لتر. أحسب الرقم الهيدروجيني pH لهذا المحلول و pK_a لحامض الخليك.

الحل

بالنسبة لتفاعل التفكك لحامض الخليك



H^+ و CH_3COO^- ينتجان بكميات متساوية، وبالتالي

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.422 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[0.422 \cdot 10^{-3}] = 3.375$$

ثابت الحموضة K_a هو

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.422 \cdot 10^{-3})^2}{10 \cdot 10^{-3}} = 1.78 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log(K_a) = -\log(1.78 \cdot 10^{-5}) = 4.75$$

3.9.2 القواعد

على العكس من ذلك، فإن تعريف القاعدة **base** هو أنه يولد أيونات هيدروكسيد (OH^-) أو يأخذ أيونات H^+ عندما يذوب في الماء مشكل حامضه المترافق:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \dots\dots\dots (53.2\text{ب})$$

حيث $B =$ قاعدة، $BH^+ =$ الحامض المترافق، و $K_b =$ ثابت القاعدية basicity constant. وعلى غرار تعريفات الأحماض الضعيفة والقوية، فإن القاعدة القوية هي قاعدة تتفكك تماما (على سبيل المثال هيدروكسيد الصوديوم: NaOH)، والقاعدة الضعيفة، هي قاعدة تذوب جزئيا (على سبيل المثال هيدروكسيد المغنيسيوم: $(Mg(OH)_2)$).

القواعد تعادل الحوامض في تفاعل التعادل، مما يؤدي إلى إنتاج ماء وملح مذاب:



بشكل عام، تتحرك تفاعلات حامض- قاعدة في الاتجاه الذي يعطي الحامض الأضعف والقاعدة الأضعف.

مثال 12.2 القواعد الضعيفة

0.1 مليمول \ لتر NH_3 يذوب في ماء مقطر. أحسب الرقم الهيدروجيني الناتج على فرض أن $pK_b = 4.75$ للتفاعل



الحل

يمكن التعبير عن تركيز NH_3 المتبقي (في مليمول \ لتر) بعد تفكك التفاعل أعلاه كما يلي

$$[NH_3] = 0.1 \cdot 10^{-3} - [OH^-]$$

لأن تفكك NH_3 ينتج كميات متساوية من NH_4^+ و OH^- ، قد نكتب ثابت القاعدية K_b

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[OH^-]^2}{1.0 \cdot 10^{-4} - [OH^-]} = 10^{-4.75} = 1.78 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-]^2 = 1.78 \cdot 10^{-5} (1.0 \cdot 10^{-4} - [OH^-])$$

$$[OH^-]^2 + 1.78 \cdot 10^{-5} \cdot [OH^-] - 1.78 \cdot 10^{-9} = 0$$

بعد ذلك، أستعمل الطريقة التربيعية مع $a = 1$ ، $b = (1.78 \times 10^{-5})$ ، $c = (-1.78 \times 10^{-9})$

لحل هذه المعادلة وحساب تركيز OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-1.78 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1.78 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 1.78 \cdot 10^{-5}}}{2} = 5.20 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

وأخيرا، أحسب تركيز H^+ والرقم الهيدروجيني باستعمال المعادلة (45.2ب):

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5.20 \cdot 10^{-5}} = 1.92 \cdot 10^{-10}$$

وبالتالي، الرقم الهيدروجيني هو:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[1.92 \cdot 10^{-10}] = 9.72$$

4.9.2 التنظيم

المحاليل المنظمة **Buffered solutions** هي المحاليل التي تكون بالكاد حساسة للتغيرات في رقمها الهيدروجيني نتيجة لإضافة كميات معتدلة من أحماض قوية أو قواعد قوية. الرقم الهيدروجيني لهكذا محاليل يتم التحكم فيه عبر توازنات معكوسة تشمل أحماض ضعيفة (HA) وأملاحها المترافقة (MA، حيث M هو كاتيون). لأن HA هو حامض ضعيف، فإنه يتفكك جزئياً فقط عند التوازن. يحتوي المحلول أيضاً على A^- من ملح مذاب، والذي يلغي التفكك الطفيف للـ HA عن طريق تحويل التوازن في المعادلة (50.2) إلى اليسار. يتتبع تركيز ايون الهيدروجين H^+ للمحلول المنظم من المعادلة (51.2):

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \dots\dots\dots (55.2)$$

وبالتالي:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \dots\dots\dots (56.2)$$

إذا تم إضافة حامض قوي إلى محلول منظم، يتحرك التفاعل (50.2) إلى اليسار؛ إذا تم إضافة قاعدة قوية، يتحرك التفاعل إلى اليمين. وهكذا، بما إن المحلول يمكن أن يتحول استجابة إلى إضافة كل من حامض أو قاعدة، فإن التغير في الرقم الهيدروجيني سيكون صغيراً.

مثال 13.2 المحلول المنظم

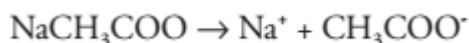
يحتوي محلول منظم على 100 مليمول ١ لتر حامض خليك (CH_3COOH) و 100 مليمول ١ لتر خلات الصوديوم (NaCH_3COO). تم إضافة 2 مل من 10 مول ١ لتر حامض هيدروكلوريك إلى هذا المحلول المنظم. ما هو تغير الرقم الهيدروجيني؟ pK_a لحمض الخليك هو 4.75

الحل

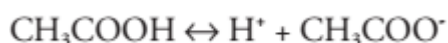
أولاً، أحسب الرقم الهيدروجيني للمحلول المنظم قبل إضافة الحامض القوي. استخدم المعادلة (51.2):

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

يتم اشتقاق أيون الخلات من كل من خلات الصوديوم وحامض الخليك. يتفكك الملح (خلات الصوديوم) تماماً:



في المقابل، يتأين الحامض الضعيف (حامض الخليك) قليلاً:



يغير التركيز العالي لأيون الخلات الذي توفره خلات الصوديوم توازن الحامض الضعيف إلى اليسار، مخفضاً تركيز أيون الهيدروجين. وبالتالي، فإن المحلول الذي يحتوي على حامض ضعيف بالإضافة إلى ملح لحامض ضعيف هو دائماً أقل حامضية من المحلول الذي يحتوي على نفس التركيز من حامض ضعيف وحده. إن تفكك حامض الأسيتيك صغير بحيث يمكننا تقريب تركيز CH_3COOH عن طريق التركيز الأولي لحامض الأسيتيك (= 0.100 مول ١ لتر) وتركيز CH_3COO^- عن طريق التركيز الأولي للـ NaCH_3COO (= 0.100 مول ١ لتر). ولأن كلا التراكيز متساوية، يصبح

مصطلح اللوغاريتم في المعادلة (50.2) صفراً، وبالتالي فإن الرقم الهيدروجيني يساوي قيمة pK_a . وهكذا، فإن الرقم الهيدروجيني هو 4.75.

ثانياً، أحسب الرقم الهيدروجيني بعد إضافة محلول حامض الهيدروكلوريك. كمية حامض الهيدروكلوريك المضاف هي:

$$0.0020 \text{ l} \times 10 \text{ mol l}^{-1} = 0.020 \text{ mol HCl}$$

استهلك أيون الهيدروجين بشكل كامل تقريباً بواسطة أيون الخلات لتشكيل حامض الخليك. بواسطة التقريب:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.100 + 0.020 = 0.120 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.100 - 0.020 = 0.080 \text{ mol l}^{-1}$$

استعمل المعادلة (50.2) لحساب الرقم الهيدروجيني الجديد:

$$pH = pK_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 4.75 - \log \frac{0.120}{0.080} = 4.57$$

وبالمقارنة، فإن إضافة 0.020 مول حامض هيدروكلوريك إلى 1.0 لتر ماء مقطر يؤدي إلى رقم هيدروجيني 1.70.

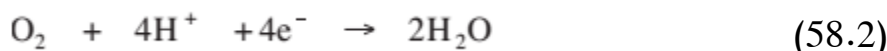
10.2 تفاعلات الأكسدة والاختزال

1.10.2 مقدمة

تشكل تفاعلات الأكسدة والاختزال (redox) فئة رئيسية من تفاعلات جيوكيميائية وبيوكيميائية تتحكم في شكل الأنواع مثل الأوكسجين والحديد والكبريت والنيتروجين والمواد العضوية وتوزيعها في الماء والرواسب. تتضمن تفاعلات الأكسدة والاختزال انتقال الإلكترونات بين الذرات. وتعرف المختزلات **Reductants** والمؤكسدات **oxidants** على أنها مانحات إلكترون ومستقبلات إلكترون، على التوالي، وبطريقة مشابهة يمكن اعتبار الأحماض والقواعد كمانحات ومستقبلات للبروتونات. على سبيل المثال، يمكن كتابة تفاعل الأكسدة لأيون الحديدوز (Fe^{2+}) إلى أيون الحديدك (Fe^{3+}) على النحو التالي:



حيث e^{-} يمثل الإلكترون. لا توجد إلكترونات حرة، لذلك فإن تفاعلات الأكسدة تقتصر دائما بتفاعل أختزال متزامن: على سبيل المثال، أختزال الأوكسجين (O_2):



وتؤدي إضافة ما يسمى بالنصف التفاعلي (2.57) و (2.58) وموازنتها وفقا لعدد الإلكترونات على كل جانب من المعادلة إلى معادلة الأكسدة والاختزال الكاملة التالية للأكسدة الحديد (مختزل) بواسطة الأوكسجين (مؤكسد):



وهكذا، فإن المؤكسد هو مادة تسبب الأكسدة عن طريق قبول الإلكترونات من مختزل، في حين يجري أختزال نفسها. العديد من تفاعلات الأكسدة والاختزال تجري ببطء شديد. وهذا يعني أن تراكيز المواد القابلة للأكسدة والاختزال قد تحيد بشكل جيد جدا عن تراكيز التوازن المتوقعة من ناحية الديناميكا الحرارية، وأنه، إلى جانب التوازن الديناميكي الحراري، يجب النظر في حركية التفاعل.

2.10.2 حالة الأكسدة

إن انتقال الإلكترون بين الذرات يسبب تغير في حالة الأكسدة **oxidation state** للمفاعلات والنواتج. وتمثل حالة الأكسدة الشحنة الافتراضية التي قد تكون للذرة إذا تم تفكك الجزيء أو الأيون. ويتم هذا التنازل الافتراضي للإلكترونات إلى ذرة ما وفقا للقواعد التالية:

1. حالة الأكسدة لمادة أحادية الذرة تساوي شحنتها الكهربائية.
2. في مركب تساهمي، تكون حالة الأكسدة لكل ذرة هي الشحنة المتبقية على الذرة إذا تم منح كل زوج إلكترون مشترك بالكامل إلى الذرة المشحونة بشحنة سالبة أكثر (أي الذرة التي لها أكبر ميل لقبول الإلكترونات) من الذرتين اللتين تتشاركهم.
3. بالنسبة للجزيئات، فإن مجموع حالات الأكسدة يساوي صفر، وبالنسبة للأيونات، فإنها تساوي شحنتها التقليدية.

يشار إلى حالة الأكسدة بالأرقام الرومانية: على سبيل المثال، الحديد (II) للحديد الحديدي والحديد (III) للحديد الحديدي. وبما أن O هو مشحون بشحنة سالبة للغاية و H هو مشحون بشحنة موجبة، فإنه كقاعدة عامة يمكن افتراض أن O هو دائما في حالة الأكسدة -2 (إلا في O₂) وأن H هو دائما في حالة الأكسدة +1 (باستثناء H₂) ، مما يبسط حساب حالة الأكسدة لعناصر أخرى.

مثال 14.2 حالة الأكسدة

أشتقاق حالة الأكسدة للكروم (Cr) في الكرومات (CrO₄²⁻).

الحل

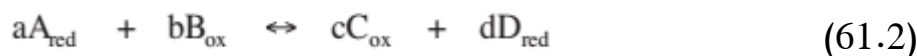
لأن الاوكسجين هو في حالة الأكسدة -2، فإن الشحنة السالبة الكلية نتيجة لذرات الاوكسجين الأربعة هي (-8). طرح الشحنة السالبة الكلية لأيون الكرومات (-2) يعطي صافي شحنة (-6) لذرات الاوكسجين الأربعة. وبالتالي، حالة الأكسدة لذرة الكروم يجب أن تكون (+6).

3.10.2 جهد الأكسدة والاختزال

تتميز النظم الطبيعية بتوازن متعدد، ويتمثل ميل النظام إلى تبرع أو قبول الإلكترونات من خلال جهد الأكسدة والاختزال *redox potential*، على غرار الرقم الهيدروجيني، الذي يمثل ميل النظام إلى تبرع أو قبول البروتونات. فرق الجهد أو القوة الدافعة الكهربائية التي تطورت من خلال تفاعل الأكسدة والاختزال مرتبطة بالطاقة الحرة للنظام:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (60.2)$$

حيث E = الجهد [كتلة × وحدة طول² وحدة زمن² × كولوم] ، ΔG = التغير في الطاقة الحرة [كتلة × وحدة طول² وحدة زمن²] ، n = كمية الإلكترونات المنقولة في التفاعل [مول] ، F = ثابت فاراداي [كولوم / مول] ، أي شحنة 1 مول من الإلكترونات ($F = 96.490$ شحنة / مول). كل تفاعل أكسدة واختزال مثل المعادلة (59.2) يمكن أن يكتب في شكله العام:



حيث تشير الحروف السفلية red و ox إلى المختزلات والمؤكسدات المشاركة في التفاعل على التوالي. تغير الطاقة الحرة لهذا التفاعل هو (أنظر المعادلتين 35.2 و 36.2):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C_{\text{ox}}]^c [D_{\text{red}}]^d}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b} \quad (62.2)$$

الجمع بين المعادلتين (60.2) و (62.2) يعطي:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_{\text{ox}}]^c [D_{\text{red}}]^d}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b} \quad (63.2)$$

حيث E^0 = الجهد القياسي [كتلة × وحدة طول² / وحدة زمن² × شحنة كهربائية]، الذي هو الجهد مع جميع المواد الموجودة في وحدة نشاط عند 25 درجة مئوية و 1 ضغط جوي. يعرف جهد الأكسدة والاختزال لنظام جهد أكسدة واختزال معين على أنه الجهد نسبة إلى جهد قطب هيدروجين، والذي هو قطب عنده التوازن:



يتأكد على سطح بلاتينيوم رقم هيدروجيني = 0.0 و $P_{H_2} = 1$ ضغط جوي. يقاس جهد الأكسدة والاختزال لنظام ما نسبة إلى قطب الهيدروجين في خلية أكسدة واختزال، كما موضح في شكل 1.2. في محلول رقمه الهيدروجيني = 0، يبقب غاز H_2 على قطب البلاتينيوم على الجانب الأيسر. في الحجرة الموجودة على الجانب الأيمن، يوجد قطب بلاتينيوم في المحلول يجرى له قياس جهد أكسدة واختزال. يتم قياس جهد الأكسدة والاختزال بواسطة جهاز قياس فرق الجهد متصل بكل من القطبين، ويتم إغلاق الدائرة الكهربائية بواسطة جسر ملحي. الظروف عند القطب المرجعي هي:

$$[B_{\text{ox}}] = [H^+] = 1 \text{ mol l}^{-1} \quad (65.2)$$

و

$$[D_{red}] = P_{H_2} = 1 atm \quad (65.2 \text{ ب})$$

وبما إن كل من $[B_{ox}]$ و $[D_{red}]$ يساويان واحد، تصبح المعادلة (63.2):

$$Eh = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_{ox}]^c}{[A_{red}]^a} \quad (66.2)$$

تعرف المعادلة (66.2) بمعادلة نيرنست Nernst. وعند درجة الحرارة القياسية البالغة 25 درجة مئوية ومع لوغاريتمات الأساس 10 بدلا من لوغاريتمات طبيعية، تصبح المعادلة (66.2):

$$Eh = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C_{ox}]^c}{[A_{red}]^a} \quad (67.2)$$

حيث $Eh =$ جهد الأكسدة والاختزال. لقد تم جدولة جهد الأكسدة والاختزال القياسي E^0 لمعظم أنصاف التفاعلات. بالاتفاق، تتوافق إشارة جهد الأكسدة والاختزال القياسي مع لوغاريتم ثابت التوازن K للتفاعل المكتوب كتفاعل اختزال (مثل معادلة 58.2). يلاحظ أن الإشارة تتغير إذا كان التفاعل مكتوب كتفاعل أكسدة. وبالنتيجة، تكون إشارة جهد الأكسدة والاختزال سالبة إذا كان النظام يختزل، ولكن موجبة إذا كان النظام يتأكسد. على سبيل المثال، جهد الأكسدة والاختزال القياسي E^0 لنصف تفاعل 57.2 هو 0.77 - فولت ولنصف تفاعل 58.2 هو 1.23 + فولت. يتم الحصول على E^0 لتفاعل جهد أكسدة واختزال كامل (معادلة 59.2) من خلال إضافة كلتا القيمتين، التي تؤدي إلى جهد قياسي 0.46 + فولت. تعني الإشارة الموجبة أن التفاعل (59.2) يمضي تلقائيا إلى اليمين إذا كانت جميع الأنشطة تساوي واحد.

نظريا، يمكن قياس جهد الأكسدة والاختزال لمحلول مائي باستعمال نظام القطب (شكل 1.2).

مثال 15.2 حساب تنوع الأكسدة والاختزال باستعمال معادلة نيرنست

عينة مياه جوفية ذات رقم هيدروجيني 6.0 تحتوي على $[Fe^{2+}] = 10^{-3.22}$ و $[Fe^{3+}] = 10^{-5.69}$ عند 25 درجة مئوية. أحسب فعالية المنغنيز Mn^{2+} إذا كانت العينة في توازن مع أوكسيد المنغنيز MnO_2 . جهود الأكسدة والاختزال القياسية للتفاعلات المعنية هي



الحل

أحسب Eh باستعمال معادلة نرنست (معادلة 66.2) وانشطة أنواع الحديد:

$$Eh = 0.77 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.77 - 0.0592 \log \frac{10^{-3.22}}{10^{-5.69}} =$$

$$0.77 - 0.0592 \times 2.47 = 0.624 \text{ V}$$

معادلة نرنست للتفاعل الثاني المتضمن أنواع المنغنيز هي

$$Eh = 1.23 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^{+}]^4}$$

لاحظ أن MnO_2 و H_2O لا تؤخذان بنظر الاعتبار في هذه المعادلة، حيث يمتلكان وحدة نشاط

حسب التعريف. يمكن إعادة كتابة هذا التفاعل كما يلي (لاحظ أن $\text{pH} = -\log[\text{H}^{+}]$)

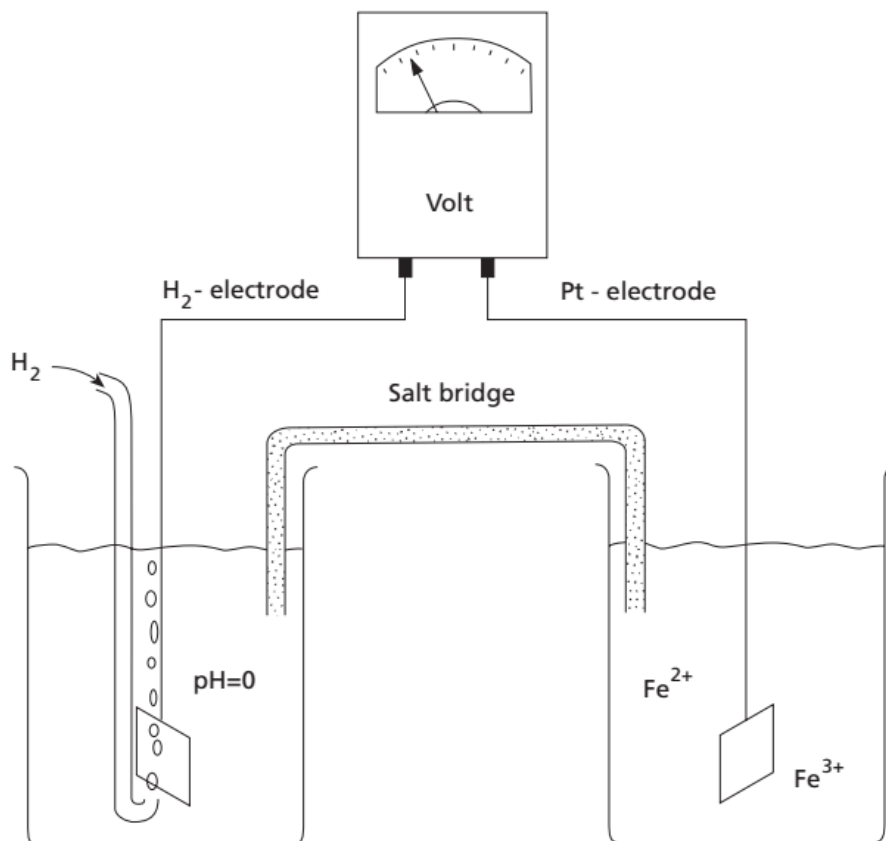
$$Eh = 1.23 - 0.030 (\log[\text{Mn}^{2+}] + 4\text{pH}) = 1.23 - 0.030 \log[\text{Mn}^{2+}] - 0.118 \text{pH}$$

وهكذا،

$$1.23 - 0.030 \log[\text{Mn}^{2+}] - 0.118 \text{pH} = 0.624 \text{ V}$$

$$\log[\text{Mn}^{2+}] = \frac{0.624 - 1.23 + 0.118 \times 6.0}{-0.030} = -3.41$$

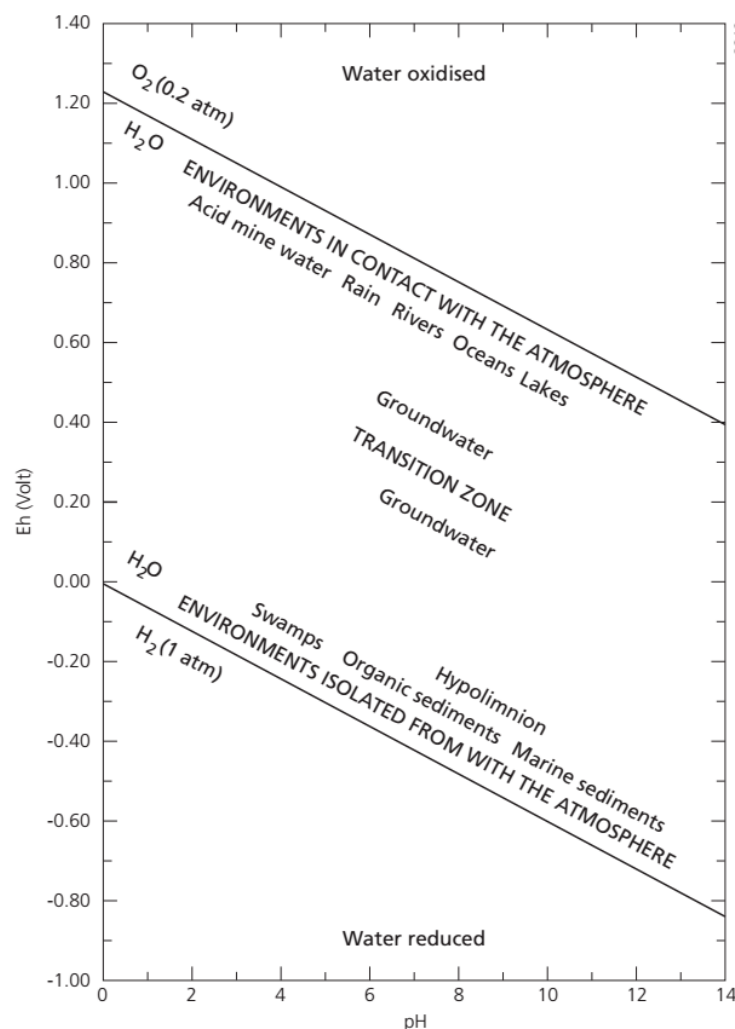
$$[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-3.41} \text{ mol l}^{-1}$$



شكل 1.2 تمثيل تخطيطي لخلية أكسدة اختزال لقياس جهد الأكسدة والاختزال.

4.10.2 مخططات الرقم الهيدروجيني - جهد الأكسدة والاختزال

يمكن تلخيص الظروف البيئية التي تتحكم في استقرار وذوبانية العديد من المواد بشكل ملائم من خلال اثنين من المتغيرات الرئيسية، وهي الرقم الهيدروجيني وجهد الأكسدة والاختزال (Eh)، وترسم في مخطط $pH-Eh$. وهو رسم بياني ثنائي الأبعاد يتم فيه رسم الرقم الهيدروجيني على المحور الأفقي وجهد الأكسدة والاختزال Eh (أو بي pe) على المحور العمودي. بالتالي، يشار إلى مجالات الاستقرار أو الهيمنة لكل من الأنواع المذبذبة والمعادن بوصفها دالة للرقم الهيدروجيني pH وجهد الأكسدة والاختزال Eh، حيث يمكن التعرف على الأنواع المستقرة السائدة مباشرة وبسهولة. ويبين الشكل 2.2 استقرار المياه ومديات الرقم الهيدروجيني وظروف الأكسدة والاختزال في البيئات الطبيعية.



شكل 2.2 استقرارية المياه ومديات الرقم الهيدروجيني وجهد الأكسدة والاختزال لبيئات طبيعية مختلفة.

التمارين

1. تركيز عنصر الكالسيوم في عينة مياه عذبة هو 100.2 جزء من المليون. أعد حساب هذا التركيز في:
 - أ. ملغم / لتر.
 - ب. مليمول / لتر.
 - ت. مليمكافئ / لتر.

2. افترض التركيب التالي لمياه ينبوع

الكاتيون	التركيز ملغم / لتر	الانيون	التركيز ملغم / لتر
Na^+	8.7	Cl^-	2.3
K^+	1.1	HCO_3^-	255
Ca^{2+}	43.7	SO_4^{2-}	5.5
Mg^{2+}	21.6	NO_3^-	4.8
H^+	$10^{-4.5}$ (pH=7.5)		

- أ. حول هذه التراكيز إلى ملليمكافى / لتر.
 - ب. تحقق ما إذا كانت شحنات الكاتيونات والانيونات توازن بعضها البعض. أي الايونات يمكن إهماله بالنسبة لهذا التحقق؟.
 - ت. قدر الموصلية الكهربائية لهذا المحلول.
 - ث. أحسب القوة الأيونية لهذا المحلول.
 - ج. أحسب معاملات النشاط للأيونات المختلفة عند 25 درجة مئوية. مالذي يمكن استنتاجه؟.
3. صف التلقائية لتفاعل كيميائي من حيث المحتوى الحراري enthalpy والعشوائية entropy ودرجة الحرارة.
4. أ. عرف الإنفلاتية fugacity.
- ب. اشرح لماذا تكون الإنفلاتيات في كل طور تتساوى في كل طور عند التوازن.
- ج. صف بكلماتك الخاصة كيف يمكن استخدام مفهوم الإنفلاتية لتقدير تقسيم أو تجزئة المواد بين الاطوار.
5. فكر في نظام بيئي بسيط لبحيرة من 10000 م³. تحتوي البحيرة على 1000 كغم من الرواسب و 350 كغم من الأسماك. تم تحرير كمية 1 كغم من الكادميوم إلى داخل هذه البحيرة. احسب التراكيز في الماء (ملغم / لتر) والرواسب (ملغم / كغم) والسمك (ملغم / كغم) على فرض معامل توزيع قدره 70 لتر / كغم لتقسيم مياه - رواسب وعامل تركيز 65 لتر لتقسيم مياه - سمك.

6. تمت دراسة امتزاز السيزيوم (Cs) على الإلايت (معدن طيني) عن طريق اختبار مجموعة تحليلية. خلال هذه التجربة تم إضافة كمية من 8 ملغم من الإلايت إلى محلول 80 مل ذو تركيز سيزيوم أولي معلوم. تم تنظيم المحلول عند رقم هيدروجيني 8.0. بعد الهز لمدة 12 يوما، تم قياس تركيز السيزيوم المذاب. وتظهر النتائج في الجدول أدناه

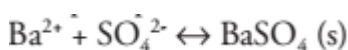
رقم التجربة	تركيز السيزيوم الأولي مايكروغرام \ لتر	تركيز السيزيوم بعد 12 يوم مايكروغرام \ لتر
1	1	0.5
2	2	1.1
3	5	3.1
4	10	7.0
5	20	15.5

أ. أحسب التركيز الممتز بوحدة مايكروغرام \ غرام لكل واحد من التجارب الخمسة بعد 12 يوم.

ب. أرسم خط تساوي الحرارة للسيزيوم.

ت. هل هذا خط فريندلخ لتساوي الحرارة أم خط لونغوير لتساوي الحرارة؟ أشرح اجابتك.

7. تفاعل الترسيب للبارايت (كبريتات الباريوم $BaSO_4$):



يتميز بالخصائص الديناميكية الحرارية التالية: $\Delta G^0 = -56.91$ كيلوجول \ مول؛ $\Delta H^0 = -$ 6.35 كيلوجول \ مول.

أ. هل تفكك كبريتات الباريوم ماص للحرارة أم باعث للحرارة؟

ب. أحسب ناتج الذوبان لكبريتات الباريوم عند 25 درجة مئوية.

ت. أحسب تركيز الباريوم Ba^{2+} في محلول مشبع بكبريتات الباريوم عند 25 درجة مئوية.

ث. أحسب تركيز الباريوم Ba^{2+} في محلول مشبع بكبريتات الباريوم عند 10 درجة مئوية.

ج. اشرح ما يحدث إذا تم إضافة كمية صغيرة من حامض الكبريتيك (H_2SO_4) إلى المحلول المشبع.

8. عينة ماء لديها نشاط كالسيوم (Ca^{2+}) 0.001 مول \ ١ لتر ونشاط كبريتات (SO_4^{2-}) 0.02 مول \ ١ لتر. قيم دليل التشبع للجبسم على فرض أن ناتج الذوبانية للجبسم $= 10^{-4.61}$. ما هو استنتاجك؟

9. محلول في توازن مع الجبسم يحتوي على كمية معينة من معقد كبريتات الكالسيوم CaSO_4^0 . ناقش مالذي يعنيه وجود معقدات كبريتات كالسيوم مائية للكمية الكلية من الكالسيوم في المحلول.

10. فكر في التفاعل: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \quad K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

أحسب الرقم الهيدروجيني لمحلول 0.15 مول \ ١ لتر من كلوريد الامونيوم (NH_4Cl) (تلميح: لاحظ أن $14 = pK_w = pK_b + pK_a$).

الفصل الثالث

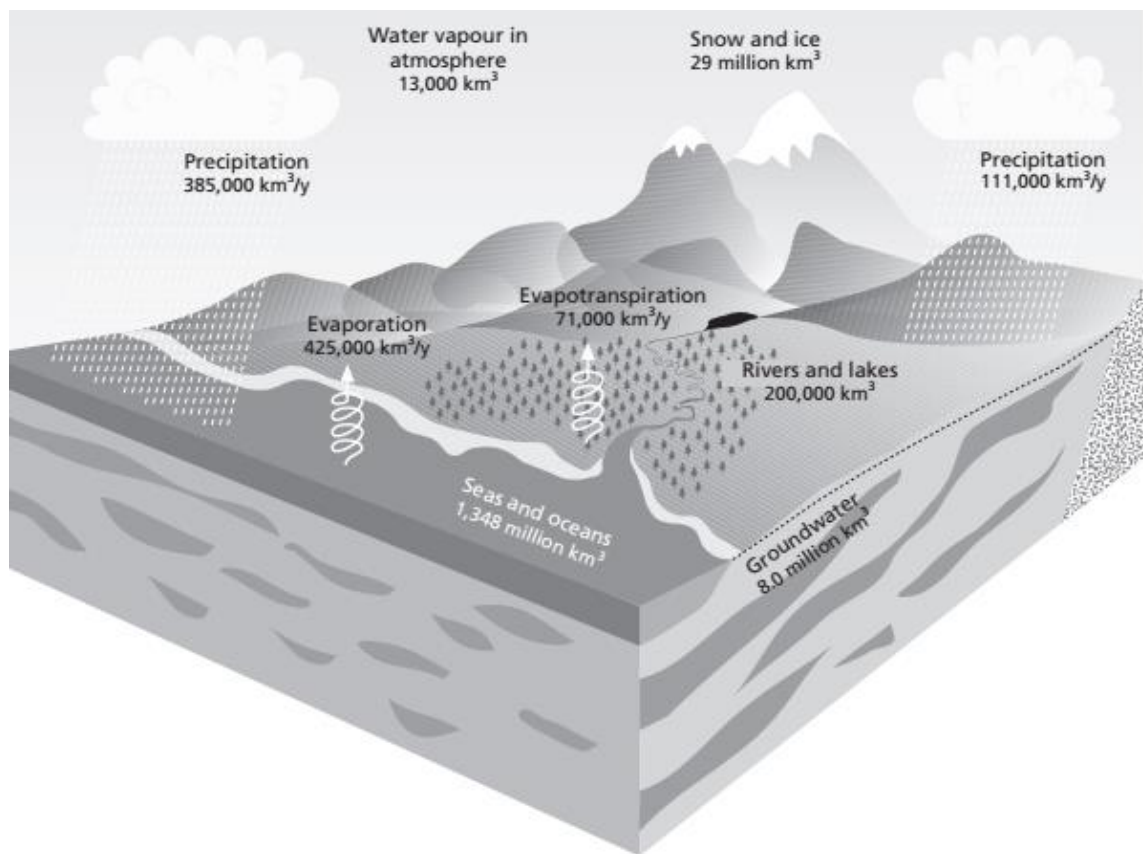
الحجرات البيئية

1.3 المقدمة

إن العمليات الأساسية لانتشار المواد الكيميائية التي تم بحثها في الفصل السابق تلعب دوراً رئيسياً في مصير الملوثات في البيئة في نهاية المطاف. وبما أن طبيعة هذه العمليات وكثافتها متفاوتتان جداً في المكان، فإن دراسات التلوث تجري عادة في حجرات أو مقصورات بيئية تكون متجانسة نوعاً ما فيما يتعلق بالظروف الفيزيائية - الكيميائية السائدة. ويعتمد التقسيم الفرعي الشائع إلى حجرات بيئية *environmental compartments* على الطور الرئيسي الموجود (طور غاز، طور سائل أو طور صلب) والتمييز بين تربة ومياه وهواء. عادة ما يتم تصنيف المياه إلى مياه سطحية تكون على اتصال مع الغلاف الجوي ومياه تحت سطحية (مياه جوفية).

تجدر الإشارة إلى أن العديد من العمليات الفيزيائية والكيميائية تحدث ليس فقط داخل الحجرات البيئية، ولكن عادة أيضاً عند الأسطح البينية بين تلك الحجرات. ومن الأمثلة على هذا عمليات تبادل الأوكسجين بين الغلاف الجوي والمياه السطحية وتلوث التربة بسبب ترسب الملوثات الجوية وترشح الملوثات من التربة الملوثة إلى المياه الجوفية وجريان المياه الجوفية الملوثة إلى التربة أو المياه السطحية. وعموماً، تكون الملوثات في الطور الصلب أو الممتز غير متحركة إلى حد ما، ولا يتم نقلها إلا من خلال التعكير الأحيائي أو عن طريق النقل المعلق أو من خلال حمل القاع في المياه السطحية الجارية، أو عندما يقوم الناس باستبدال التربة. من جهة أخرى، تكون الملوثات في الطور الغازي أو السائل عموماً أكثر اتساماً بالحركة، لذلك يحدث انتقال الملوثات بشكل رئيسي داخل وبين الحجرات البيئية المختلفة في هذه الأطوار. القوة المسيطرة الرئيسية وراء النقل بين الحجرات البيئية هي الدورة الهيدرولوجية *hydrological cycle* (شكل 1.3). إن مياه الغلاف الجوي المستمدة من تبخر المحيطات، وبدرجة أقل، من التبخر النتحى على سطح الأرض، تعود إلى المحيطات وسطح الأرض من خلال التساقط في شكل مطر أو ثلج. يتسلل جزء من الماء الذي يسقط على الأرض إلى التربة وجزء آخر يجري مباشرة إلى الأنهار والبحيرات. وفي التربة، تترشح المياه نحو المياه الجوفية، وفي

غضون ذلك، تتصرف المياه الجوفية إلى الأنهار والبحيرات، والتي بدورها تصب في المحيطات. وبينما يمر الماء من خلال هذه الدورة الهيدرولوجية يقوم بجمع العديد من المواد المذابة ويأخذها على طول مساراته.



شكل 1.3 الدورة الهيدرولوجية

وهكذا فإن الحجرات البيئية المختلفة مترابطة مترابطة وثيقا وتعمل كمجموعة متصلة. يركز هذا الفصل على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الحجرات او المقصورات البيئية والمصادر الرئيسية للتلوث فيها.

2.3 التربة

1.2.3 تعريف التربة

وفقا لقسم الزراعة الامريكية (USDA, 1999)، تعرف التربة على أنها جسم طبيعي يتكون من مواد صلبة (معادن ومواد عضوية)، سوائا وغازات تتواجد على سطح الأرض، تشغل حيز وتتميز

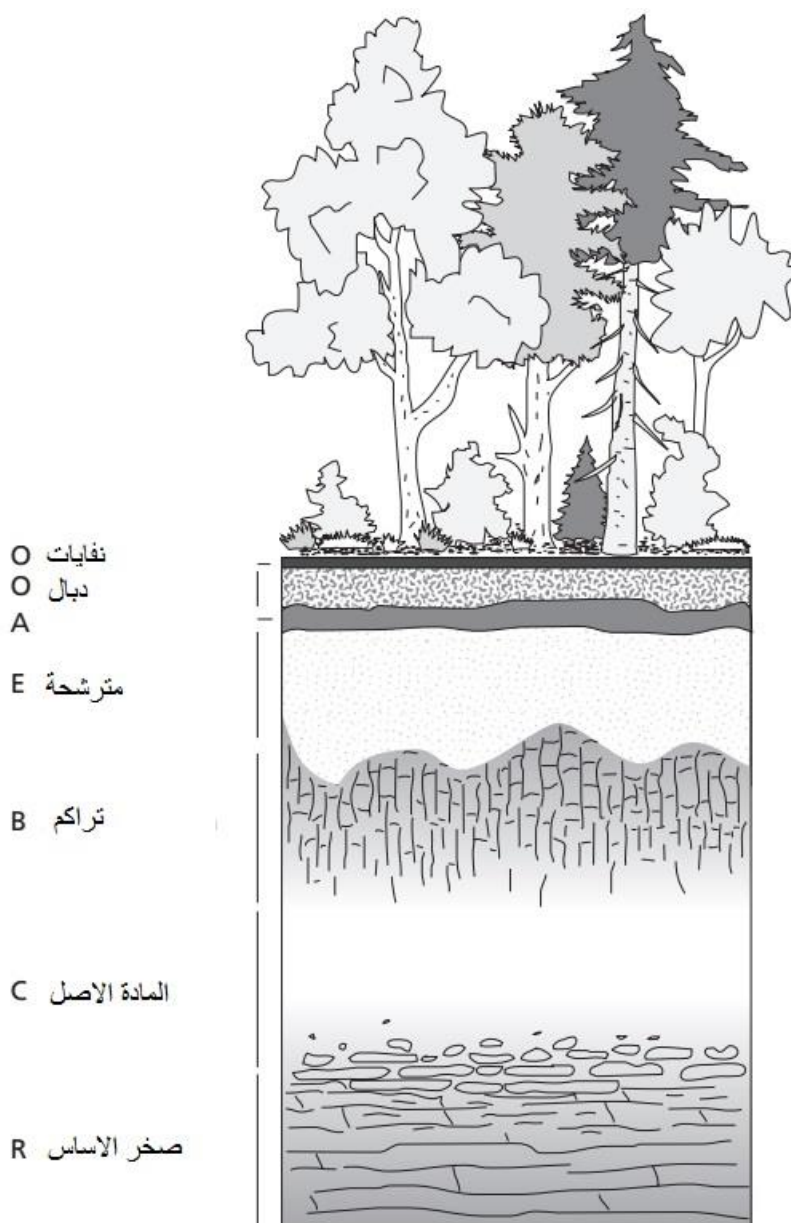
بوحدة أو بكل مما يلي: افاق، أو طبقات يمكن تمييزها عن المادة الأولية كنتيجة إضافات، خسائر إنتقالات وتحولات للطاقة والمادة أو القدرة على دعم النباتات المتجذرة في بيئة طبيعية. إن الحد الأعلى للتربة هو الحد الفاصل بين التربة والهواء والمياه الضحلة والنباتات الحية أو المواد النباتية التي لم تبدأ في التحلل. لا تعتبر المناطق التي يكون سطحها مغطى بشكل دائم بمياه عميقة جدا (أكثر من 2.5 متر) بالنسبة لنمو النباتات المتجذرة أنها تمتلك تربة. ومن الصعب تحديد الحدود السفلى التي تفصل التربة عن غير التربة في الاسفل. وتتكون التربة من آفاق بالقرب من سطح الأرض والتي، على النقيض من المواد الأساسية الموجودة في الاسفل، قد تغيرت من خلال تفاعلات المناخ والتضاريس والكائنات الحية مع مرور الوقت. عادة، تكون تدرجات التربة في حدودها السفلى إلى صخور صلبة أو مواد أرضية خالية تقريبا من حيوانات وجذور أو علامات أخرى للنشاط البيولوجي. لأغراض التصنيف، يتم تعيين الحدود السفلى للتربة بشكل اعتباطي عند 200 سم.

بصرف النظر عن هذا التعريف الواسع للتربة، هناك العديد من التعريفات الأخرى. من وجهة نظر قضايا التلوث، من المناسب أيضا أن يشمل تعريف التربة جميع المواد المعدنية الحبيبية غير المتماسكة وصولا إلى منسوب المياه الجوفية، بدلا من تقييد التعريف إلى المترين العلويين. وقد يمتد سمك المنطقة غير المشبعة من الصفر إلى عشرات الأمتار.

تتكون التربة من مادة مسامية غير متماسكة تتألف من حجر أساس متجوي مكاني التكون (محلي)، يدعى الهشيم أو الثرى regolith أو من راسب منقول. وتتميز التربة بنشاط مكثف للكائنات الحية، بما في ذلك جذور النباتات والفطريات والبكتيريا وديدان الأرض والديدان الخيطية والقواقع والخنافس والعناكب، ولا سيما في الديسيميترات القليلة الأعلى. إن النشاط البيولوجي هو واحد من العوامل المشكلة للتربة المسؤول عن الطبيعة الفيزيائية والكيميائية للتربة عن طريق تحليل المواد العضوية وتحرير المواد المغذية لإعادة استخدامها من قبل النباتات. أما العوامل الأخرى التي تشكل التربة فهي المواد الأم، والمناخ (أساسا الهطول ودرجة الحرارة)، التضاريس (الارتفاع والانحدار) والوقت. ويؤدي التفاعل بين هذه العوامل إلى تطوير مقطع التربة من خلال المكاسب والخسائر والتحولات، ونقل مواد التربة التي تتكون من معادن غير عضوية من مختلف الأحجام الحبيبية ومادة عضوية من مادة نباتية ميتة. وتحدث مكاسب مادة التربة نتيجة لمدخلات، مثلا، مياه أمطار أو ري، نفايات عضوية من نباتات وحيوانات، نيتروجين من التثبيت الميكروبي، رواسب مياه أو رياح، أملاح من المياه الجوفية وأسمدة

من الزراعة. وتتشأ الخسائر من التبخر والنتح وترشح الماء، ترشح المواد القابلة للذوبان في المياه الراشحة، امتصاص المواد المغذية وغيرها من المواد الكيميائية بواسطة النباتات المحصودة أو المزروعة، أكسدة الكربون العضوي إلى ثاني أكسيد الكربون وإزالة النتجة من النترات. وتشمل التحولات طائفة واسعة من التفاعلات الكيميائية الحيوية: على سبيل المثال، تحلل المادة العضوية، أو تغيير أو ذوبان معادن التربة، وترسب المعادن التي تشكلت حديثاً. ويحدث الانتقال من خلال نشاط الحفر للحيوانات وجذور النباتات (اضطراب حيائي)، تمدد وانكماش مواد التربة نتيجة لدورات الانجماد - الدفاء والترطيب - الجفاف، أو الإذابة، التحريك ولاحقاً ترسب الاطيان والكاربونات أو أكاسيد الحديد أعمق في المقطع الجانبي. إن تكوين التربة متأصل في التجوية، بما في ذلك التفكك الفيزيائي للجسيمات إلى أحجام أصغر (التجوية الفيزيائية) وذوبان أو تغير كيميائي في المعادن (التجوية الكيميائية).

يؤدي الاختلاف في العوامل والعمليات التي تشكل التربة أعلاه إلى تشكيل مقاطع التربة المختلفة التي تتكون من آفاق مختلفة للتربة كما ذكر أعلاه. واستناداً إلى جملة أمور منها وجود وسمك وتكوين الآفاق، تم وصف أكثر من 15000 تربة مختلفة في جميع أنحاء العالم. ومع ذلك، هناك العديد من الميزات العامة الموجودة في هذا المدى الواسع من مقاطع التربة المختلفة. ويوضح الشكل 2.3 صورة عامة لمقطع تربة نموذجي في تربة طفلية في المناطق الرطبة المعتدلة. تتكون طبقة التربة السطحية العلوية من مواد عضوية جديدة، أساساً من نفايات ورقية وتسمى الأفق O. تحت هذا الأفق يكون الأفق الرقيق A الذي يتكون من مواد معدنية غنية بمادة عضوية داكنة (الدبال). وغالباً ما يتم ترشح النطاق أسفل الأفق A، وهو الأفق E، بواسطة المياه التي تزيل معظم المادة العضوية وبعض الاطيان. وتتراكم هذه المادة المرتشحة في الأفق B، الذي تتواجد تحته المادة الأصل والمتغيرة قليلاً. لاحظ أن هذا هو مقطع تربة عمومي في المناطق المناخية الرطبة المعتدلة. هناك العديد من مقاطع التربة المحتملة الأخرى: على سبيل المثال، التربة العضوية (الخث) التي تتشكل حيث تعيق المياه الراكدة تحلل المادة العضوية، بحيث لا يتراكم إلا النبات المتحلل جزئياً في التربة. وفي المناطق المدارية، يسبب هطول الأمطار الزائد وفائض درجات الحرارة إلى غسل وتجوية شديدة للتربة. وعلى العكس من ذلك، ففي المناطق الجافة وشبه الجافة، يؤدي التبخر وما يترتب على ذلك من انتقال المياه في الغالب إلى تراكم الأملاح القابلة للذوبان في الجزء العلوي من مقطع التربة.



شكل 2.3 مقطع تربة عام في تربة طفلية في مناطق رطبة معتدلة.

2.2.3 مصادر تلوث التربة

يحدث إدخال الملوثات إلى داخل التربة عبر العديد من المسارات. ويعتبر التخلص المتعمد من النفايات الصلبة أو السائلة في أكوام أو أحواض المخلفات من أكثر أنواع تلوث التربة وضوحاً. وقد تحتوي نفايات البلدية أو الصناعية أو المناجم أو الرواسب أو التربة الملوثة بالحفر على مجموعة واسعة من الملوثات بما فيها الفلزات والسيانيد (CN^-) والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

(PAHs) ومركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلورة (PCBs) والأسبستوس والميثان (CH_4)، والأمونيا (NH_3)، وكبريتيد الهيدروجين (H_2S)، مما قد يشكل تهديدا للتربة المحيطة غير الملوثة. في الوقت الحاضر، يتم تشتيت الملوثات من مواقع التخلص من النفايات عن طريق عزل مستدام للموقع، ولكن هناك العديد من مواقع التفريغ السابقة حيث هذه العزلة تكون غائبة أو عاطلة. وقد تحدث أيضا إطلاقات لملوثات صناعية في تربة عن طريق الخطأ، على سبيل المثال نتيجة لحوادث الطرق أو انسكابات عرضية من منشآت صناعية. إن المواد السائلة على وجه الخصوص يمكنها بسهولة أن تلوث كميات كبيرة من التربة، لأنها تخترق التربة بسهولة وتشتت فيها. وكثيرا ما تتلوث التربة في مناطق التدريب العسكري وساحات المعارك بالذخائر والرصاص والمتفجرات والوقود ومعادن الخرقة التي تحتوي على مواد مثل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وعنصر الرصاص واليورانيوم المنضب.

في المناطق الزراعية، يشكل استخدام المبيدات والأسمدة مصدرا هاما للملوثات في التربة. وغالبا ما يتم رش المبيدات مباشرة على المحاصيل، في حين يتم رش الأسمدة إما على سطح التربة أو حقنها في التربة عند عمق ضحل. وتشمل المبيدات مجموعة متنوعة من المركبات العضوية (على سبيل المثال ليندين lindane، أيزوبروتورون isoproturon، أترازين atrazine)، والتي بدورها قد تحتوي على معادن ثقيلة (على سبيل المثال، النحاس (Cu) والزنك (Zn) والزرنيخ (As)). تعزز الأسمدة نمو النبات من خلال تعزيز إمدادات المغذيات الأساسية مثل النيتروجين (N)، والفوسفور (P)، والبوتاسيوم (K). يتم تضمين هذه العناصر الغذائية في الأسمدة العضوية، مثل الروث، السماد العضوي، أو حمأة المجاري، أو في الأسمدة الصناعية غير العضوية، على سبيل المثال فوسفات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ أو كلوريد البوتاسيوم (KCl). فضلا عن احتوائها على المغذيات النباتية الرئيسية، غالبا ما يحتوي الروث والأسمدة على معادن ثقيلة مثل الكاديوم (Cd) في الأسمدة الفوسفاتية والنحاس (Cu) في سماد الخنازير. ونتيجة لذلك، أدى تطبيق الأسمدة إلى تلوث طفيف ولكن واسع الانتشار لمعظم الترب الزراعية في العالم الغربي. حمأة مياه الصرف الصحي والسماد العضوي، اللذان يستخدمان كأسمدة ولتعزيز بنية التربة، عادة ما تحتويان على فلزات ثقيلة وكذلك ملوثات أخرى؛ يؤدي نشر حمأة المجاري أو السماد في الأراضي الزراعية إلى إضافة هذه الملوثات إلى التربة. وفي كثير من البلدان الغربية، لا يجوز، في إطار التشريعات الأخيرة، نشر الحمأة إلا إذا كانت خالية نسبيا من

الملوثات. ويؤدي الاستخدام المفرط للأسمدة إلى تراكم العناصر المغذية في التربة، وهو ما قد يؤدي بدوره إلى زيادة تطاير الأمونيا (NH_3) في الغلاف الجوي، وترشيح المواد المغذية إلى آفاق أعمق تتجاوز متناول جذور المحاصيل. تتحكم الخواص الكيميائية لكل من أنواع التربة والمغذيات في مدى ومعدل حدوث الترشح. في المناطق الريفية حيث تكون فيها نظم معالجة الصرف الصحي مفقودة، تشكل خزانات الصرف الصحي مصدرا هاما آخر لتلوث التربة بالمغذيات. وعلى النقيض من استخدام الأسمدة، يمكن اعتبار خزانات الصرف الصحي مصادر نقطية للتلوث.

تتأثر التربة أيضا بمدخلات الملوثات من الغلاف الجوي. وأهم مثال على ذلك هو ترسب المركبات الحامضية الناتجة عن محطات توليد الطاقة والمحطات الكيميائية وحركة المرور (مثل ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، وأكسيد النيتروجين (NO_x)، الذي يتحول إلى حامض الكبريتيك (H_2SO_4) وحامض النيتريك (HNO_3) على التوالي، من خلال التفاعلات الجوية)، والزراعة (أساسا الأمونيا (NH_3))، والتي تتحول إلى حامض النتريك في التربة). وقبل إدخال الوقود غير الخالي من الرصاص، كانت حركة المرور تشكل مصدرا هاما للتلوث بالرصاص. وعلى مقربة من الطرق والطرق السريعة، لا تزال حركة المرور مصدرا للترسب الجوي للبنزين والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAH)، وكلاهما مكون من البنزين. كما تسهم مزيلات الجليد وجسيمات الإطارات المطاطية (التي تحتوي على فلزات ثقيلة) في تلوث التربة في المناطق المجاورة للطرق. كما أن انبعاثات الغلاف الجوي والترسب اللاحق على التربة ينتج أيضا عبر حرق النفايات (أساسا فلزات ثقيلة، أكاسيد النيتروجين، هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات، ومركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور)، وصهر الفلزات (الفلزات الثقيلة). وفي خمسينيات وستينيات القرن الماضي، تسببت تجارب القنابل النووية في الغلاف الجوي المفتوح في حدوث تداعيات إشعاعية في الغلاف الجوي للعالم من النويدات المشعة المختلفة (على سبيل المثال، اليود المشع (^{131}I) السيزيوم المشع (^{134}Cs و ^{137}Cs) والسنتروشيوم المشع (^{90}Sr)). كما تسببت حادث تشيرنوبيل في عام 1986 في تساقط هذه النويدات المشعة في مناطق شاسعة من أوروبا. وقد تسببت حوادث إشعاعية أخرى في تساقط إشعاعي وتلوث تربة على نطاق إقليمي أكبر. وعلاوة على ذلك، جزيئات التربة الملوثة التي أعيد تعليقها في الهواء يمكن أن تترسب في مكان آخر على سطح التربة: على سبيل المثال غبار الرياح من مخلفات المناجم، والصهر، أو الطرق. وتحدث عملية مماثلة في الأنهار، حيث يمكن أن تترسب الرواسب الملوثة على ترب الفيضانات أثناء الفيضان.

ولأن ترسب الرواسب ينطوي أيضا على مدخلات كبيرة من مواد التربة، فإن تربة السهل الفيضي قد تصبح ملوثة على عمق كبير. وأخيرا، قد يكون تسرب المياه الجوفية الملوثة إلى أعلى مصدرا للملوثات في التربة.

3.2.3 ماء التربة

إن الجزء الكامل تقريبا من التربة كما هو محدد هنا ينتمي إلى المنطقة غير المشبعة، وتسمى أيضا نطاق الارتشاح *vadose zone*. وعلى العكس من النطاق المشبع، حيث يتم تقريبا ملء جميع المسام المترابطة بين الحبيبات أو الجسيمات بالمياه، تتواجد المياه في النطاق غير المشبع كطبقة رقيقة على سطح الحبيبات. يمكن أن تتراوح أحجام مسام التربة بين أكبر من 1 سم قطرا إلى أقل من 0.001 ملم قطرا. وغالبا ما يشار إلى المسامات الأكبر من 0.1 ملم في القطر على أنها مسامات كبيرة *macropores*، وتلك التي بين 0.1 و 0.01 ملم في الحجم كمسامات متوسطة *mesopores*، والأصغر من 0.01 مم كمسامات دقيقة *micropores*. النطاق الواقع أسفل منسوب المياه الجوفية، والذي يعرف على أنه العمق الذي يتساوى عنده ضغط الماء المسامي مع الضغط الجوي، ينتمي بالتأكيد إلى المنطقة المشبعة. في المواد خشنة النسيج (رمل أو حصي)، يكون الانتقال بين النطاق المشبع وغير المشبع هو منسوب المياه الجوفية. في المواد ذات المسامية الناعمة (طين، طفل وغرين)، يؤدي الارتفاع الشعيري أيضا إلى تشبع كامل في نطاق فوق منسوب المياه الجوفية تماما. على الرغم من أن بعض الملوثات السائلة العضوية قد تتحرك بشكل مستقل من خلال التربة، إلا أن حركة المياه ومكوناتها المذابة هي الناقل الأكثر أهمية لنقل الملوثات في التربة. في نطاق الارتشاح، تحدث حركة المياه فقط عن طريق المسام المملوء بالماء، وهي مسيرة من خلال قوة الجاذبية والتدرجات في ضغط ماء المسام (أو الامتصاص لأن ضغط ماء المسام في النطاق غير المشبع هو سالب بسبب القوى الشعرية بين الماء وحبيبات التربة). تنتج هذه التدرجات في ضغط ماء المسام عن الاختلافات العمودية والجانبية في محتوى رطوبة التربة، والتي قد تكون كبيرة جدا. تأثير الجاذبية والتبخر على نقل مياه التربة هو السائد، وبالتالي فإن المياه تتحرك أساسا عموديا من خلال التربة. يتم تجديد رطوبة التربة عن طريق تسيل مياه الأمطار ومياه ذوبان الثلوج وعن طريق ارتفاع الخاصية الشعرية من المياه الجوفية، ويتم استنزافها عن طريق التبخر من سطح التربة والنباتات التي ترشح المياه. وإذا أصبح

محتوى رطوبة التربة في المنطقة غير المشبعة كبيراً بما فيه الكفاية، فإن المياه الزائدة تترشح نزولاً إلى المياه الجوفية.

افتترضت الدراسات التقليدية أن تدفق الماء المسامي في نطاق الارتشاح (vadose zone) كانت متجانسة في البعد الأفقي للمكان. ومع ذلك، غالباً ما تكون خصائص التربة التي تحكم تدفق مياه التربة غير متجانسة في الطبيعة، وذلك بسبب، على سبيل المثال، وجود آفاق التربة، الشقوق وقنوات الجذور. وقد تؤدي هذه التغيرات إلى جريان تفضيلي *preferential flow*، مما يعني أن المياه المترشحة لا تميل إلى التحرك كجبهة ترطيب أفقية. وعموماً، يعزى حدوث مسارات جريان تفضيلية في التربة إلى ظاهرتين رئيسيتين هما جريان مسام كبير وجريان اصبعي. بسبب حجمها الكبير، لا تشارك المسامات الكبيرة عموماً في جريان غير مشبع للمياه في التربة. تبدأ المسامات الكبيرة بالنقل عندما تكون مليئة بالمياه تماماً. وهذا يحدث فقط عندما تصبح التربة قرب المسام الكبيرة مشبعة أو عندما يمكن للمياه المحتجزة على سطح التربة أن تجري في مسامات كبيرة مفتوحة. يحدث جريان اصبعي عندما تنقطع المياه المترشحة من خلال الجبهة الرطبة عند نقاط معزولة. يؤدي التسرب السريع في هذه النقاط المعزولة إلى تكوين أصابع ضيقة من التربة المبللة، في حين أن الجزء الأكبر من التربة لا يزال جافاً. ولأن الأصابع ضيقة، فإن المياه المتسللة والمذيبات التي تحملها يمكن أن تتحرك بسرعة إلى أعماق كبيرة. ومن ثم يمكن أن يكون الجريان التفضيلي آلية هامة تؤدي إلى تسرب الملوثات بسرعة من سطح التربة إلى المياه الجوفية. يميل الجريان الاصبعي إلى أن يكون مؤقتاً وعادة ما تختفي الأصابع حالما يتوقف التسرب على سطح التربة.

4.2.3 تعرية التربة

يتم تخزين الهطول المطري الذي لا يتسرب إلى التربة في بركيات أو ثلج أو غطاء جليدي بشكل مؤقت، أو يجري على سطح الأرض عن طريق الجريان فوق الأرض. قد يؤدي الجريان فوق الأرض إلى تعرية التربة إذا أصبح إجهاد القص الناتج عن مياه الجريان كبيراً بما فيه الكفاية لفصل حبيبات التربة السطحية. كما أن التأثير المباشر لقطرات المطر (رذاذ) يفصل جزيئات التربة ويسهم في تعرية التربة. ويعزز تعرية التربة إلى حد كبير عبر الأنشطة الزراعية، وهي عملية رئيسية لتدهور الأراضي في كثير من مناطق العالم. ويزداد مقدار تعرية التربة مع زيادة حجم الجريان فوق الأرض (الذي يعتمد

على سعة التسرب للتربة ومنطقة مستجمعات المياه في أعالي النهر) ومع زيادة ميل المنحدر. ولذلك، عادة ما تحدث تعرية التربة في المناطق المرتفعة أو الجبلية. ومع ذلك، ففي مناطق الأراضي المنخفضة المسطحة ذات التربة الطينية، قد تكون قدرة التسرب منخفضة جدا بحيث يحدث جريان فوق ارضي كبير وبالتالي تتعري التربة.

بما أن العديد من الملوثات تدخل التربة عند او بالقرب من سطح التربة (مثل استخدام الأسمدة أو المبيدات، والترسيب الجوي)، فإن طبقات التربة السطحية المعرضة لتعرية التربة غالبا ما تحتوي على أكبر تركيز للملوثات. وبهذه الطريقة، تنقل الملوثات المرتبطة بالرواسب بشكل جانبي عبر التضاريس الارضية وتتراكم في قيعان الوديان أو تدخل الشبكة النهرية.

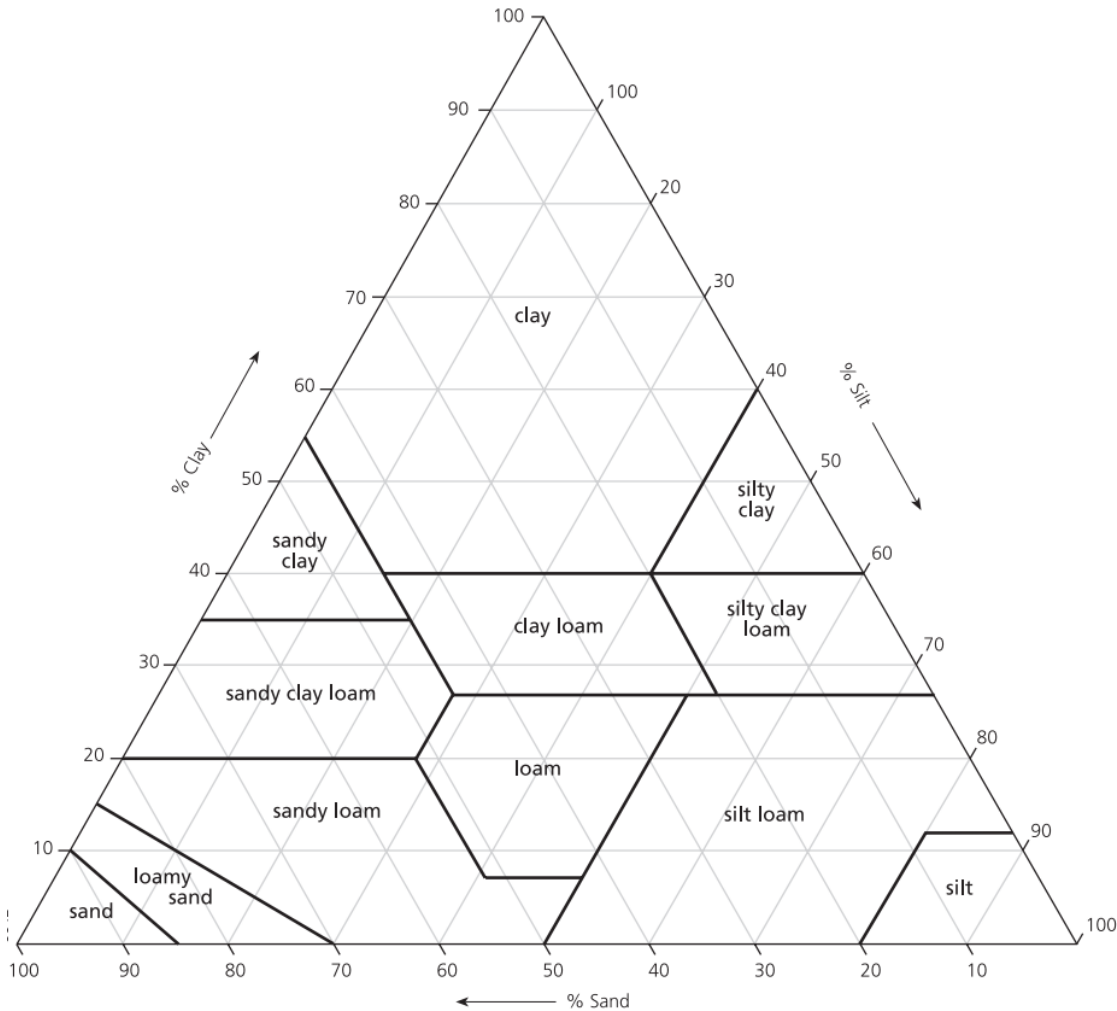
5.2.3 الظروف الفيزيوكيميائية في التربة

ترتبط الظروف الفيزيائية والكيميائية التي تحدث في التربة ارتباطا وثيقا بالعمليات المسؤولة عن تشكل التربة وتختلف بقدر ما موجود من أنواع ترب حول العالم. من أهم العوامل التي تسيطر على العمليات الفيزيائية والكيميائية في التربة هو توزيع حجم الحبيبات في مادة التربة (نسيج التربة Soil texture). جنبا إلى جنب مع محتوى المادة العضوية، يحدد نسيج التربة قدرة التربة على الاحتفاظ بالمياه. المواد الناعمة لديها قدرة أكبر على الاحتفاظ بالماء من المواد الخشنة. كما يلعب نسيج التربة دورا هاما في القدرة على تبادل واستبقاء المواد التي يتم نقلها في محلول التربة.

يمكن وصف وتصنيف تركيب نسيج التربة بطرق كثيرة مختلفة. ويعتبر تصنيف نسيج التربة الذي اعتمدته وزارة الزراعة الأمريكية أحد التصنيفات الأكثر شيوعا استنادا إلى محتوى الطين (حبيبات أقل من 2 مايكرون) والغرين (2-50 مايكرون) والرمال (50 مايكرون - 2 ملم) (شكل 3.3).

لأن معظم الترب غير مشبعة تماما بالماء (وتشمل الاستثناءات الترب الخثية، ترب الارز المغمورة والترب المشبعة بشكل دوري)، يكون طور غاز التربة على اتصال مباشر مع الغلاف الجوي. تنفس الكائنات الحية الدقيقة التي تحلل المواد العضوية وجذور النباتات يقللان من تركيز الأوكسجين في هواء التربة ويزيدان كثيرا من تركيز ثاني أكسيد الكربون مقارنة مع الغلاف الجوي الحر. يذوب ثاني أكسيد الكربون في ماء التربة لتشكيل حامض الكربونيك. جنبا إلى جنب مع المركبات الحامضية المستمدة من ترسب الغلاف الجوي والأحماض العضوية المتشكلة نتيجة لتحلل المواد العضوية، فإن

المركب الأساسي للحامض في التربة هو حمض الكربونيك. هذه الحوامض سوف تقلل من الرقم الهيدروجيني لماء المسام، وليس أنها تعزز التجوية وتحلل المعادن. العمليات التنظيمية هذه تعمل أيضا ضد التغيرات المؤقتة للرقم الهيدروجيني. في حين تحتوي مياه الأمطار على عدد قليل جدا من الأيونات الذائبة، يؤدي تحلل معادن التربة إلى إثراء ماء التربة بالأيونات. يتم استخراج بعض الأيونات (على وجه الخصوص، المواد الغذائية مثل مركبات النيتروجين والفوسفات والبوتاسيوم) بشكل انتقائي من المياه من قبل النباتات، عن طريق امتصاص الجذور. ومن ناحية أخرى، يزيل التبخر والنتح المياه النقية من التربة، بحيث يكون تركيز الأيونات دائما يفوق تركيزها في الهطول المطري الجديد ويميل إلى التفاقم في فترات بدون أمطار. وقد تؤدي الزيادة في التركيز إلى الترسيب الكيميائي للأملاح الصلبة، كما يحدث في كثير من الترب المالحة في المناطق القاحلة وشبه القاحلة.



شكل 3.3 أصناف النسيج المعتمدة من قبل قسم الزراعة الأمريكية.

بالإضافة إلى التجوية وتحلل معادن التربة، أيضا ينظم تبادل ايونات الهيدروجين H^+ على أسطح المعادن والمواد العضوية حموضة محلول التربة. يتم تحديد قدرة التنظيم الاجمالية من خلال وجود معادن التربة القابلة للذوبان والقابلة للتجوية. إن كاربونات الكالسيوم والملح ومحتويات الطين على وجه الخصوص هي التي تتحكم في قدرة التنظيم للترب. الترب المنظمة تكون غنية بهذه المعادن القابلة للتجوية، ويتراوح الرقم الهيدروجيني لهذه الترب ما بين 6.0 و 8.5. إن الترب المنظمة بشكل رديء مثل الترب الرملية والترب العضوية والترب المغسولة بشكل مركز في المناطق الاستوائية تفتقر إلى هذه المعادن القابلة للتجوية. يتكون الصخر الأساس الأصلي الذي تشكلت عليه هذه الترب في كثير من الأحيان من مواد خاملة، مثل رمل الكوارتز النقي تقريبا، الكوارتزيت، أو الغرانيت. تمتلك الترب المنظمة بشكل رديء رقم هيدروجيني واطئ، بقيم تتراوح من 3.5 إلى 6.0. ويلاحظ أنه تحت ظروف طبيعية غالبا ما يصل الرقم الهيدروجيني للتربة السطحية إلى وحدتين رقم هيدروجيني اقل من التربة السفلية، وذلك لأن قدرة التنظيم نضبت أولا في التربة السطحية. وعلى النقيض من ذلك، فإن تطبيق الجير (كربونات الكالسيوم) على التربة الزراعية ربما قد يرفع الرقم الهيدروجيني للتربة السطحية فوق الرقم الهيدروجيني للتربة السفلية.

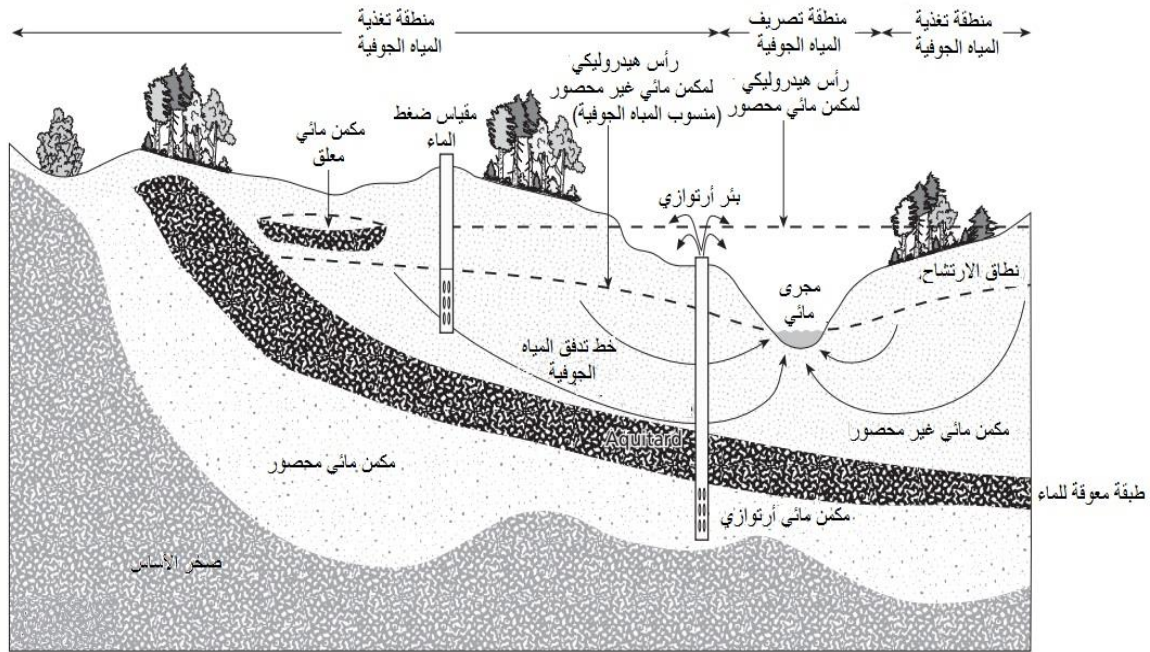
إن تحلل المادة العضوية يسيطر إلى حد بعيد على جهد الاكسدة والاختزال للتربة. يؤدي وجود غاز الأوكسجين في التربة إلى ارتفاع جهد الاكسدة والاختزال. كما ذكر أعلاه، استهلاك الأوكسجين من قبل الكائنات الحية الدقيقة وجذور النباتات يستنفد الأوكسجين في هواء التربة. يتم تجديد الأوكسجين من خلال التبادل المنتشر بين هواء التربة والغلاف الجوي الحر بمعدل يتحدد بشكل كبير عبر محتوى رطوبة التربة. يحدث الانتقال الانتشاري للغازات أسرع بكثير في طور الغاز منه في الطور الذائب. لذلك، في التربة التي تحتوي على نسبة عالية من رطوبة التربة أو في التربة المشبعة بالماء، ينضب الأوكسجين بسرعة، مما يؤدي إلى انخفاض كبير في جهد الاكسدة والاختزال للتربة. ونتيجة لذلك، فإن جهد الاكسدة والاختزال يكون عالي في التربة الرملية ذات التهوية الجيدة والمحتوى العضوي المنخفض. وعلى العكس من ذلك، فإن جهد الاكسدة والاختزال يكون منخفض في التربة المشبعة ذات المحتوى العضوي الكبير، مثل التربة الخثية.

3.3 المياه الجوفية

1.3.3 تعريف المياه الجوفية

تعرف المياه الجوفية بأنها المياه الموجودة في النطاق المشبع تحت منسوب الماء الجوفي. وكما ذكر أعلاه، فإن المسامات بين حبيبات الوسط المسامي تكون مملوءة تماما أو تقريبا تماما بالماء، بحيث تكون جميع المياه في اتصال ويزداد ضغط الماء نسبيا مع العمق. وتجري المياه الجوفية ببطء من أماكن ذات ارتفاع هيدروليكي *hydraulic head* عالي، نعني مقياس طاقة جهد يتكون من مصطلح ارتفاع ومصطلح ضغط، إلى أماكن ذات ارتفاع هيدروليكي منخفض. يتم قياس الارتفاع الهيدروليكي من خلال تحديد موضع المنسوب المائي في بئر غير مضخوخ أو مقياس ضغط الماء الجاري *piezometer* (أنبوب مفتوح عند الأعلى والأسفل ويتم وضعه عموديا في التربة) نسبة إلى سطح مرجعي. ويسمى تكوين الصخر المنتج للمياه والذي يحتوي على مياه جوفية وقادر على نقل مياه جوفية كافية لتكون مصدرا لإمدادات المياه **خزان ماء أرضي** *aquifer*. وعلى الرغم من أن خزانات المياه الأرضية غالبا ما تتكون من طبقة أو مزيج من طبقات من صخور غير متماسكة وخشنة، مثل حصى أو رمل خشن، فإنها يمكن أن تتكون أيضا من صخور مسامية مثل الحجر الرملي أو صخور غير مسامية ولكنها مكسرة مثل الحجر الجيري أو الغرانيت. وتكون الخزانات أو المكامن المائية الأرضية محدودة بطبقة ذات نفاذية قليلة (معوق للماء *aquitard*) أو جسم غير نفاذ من الصخر (ماسك للماء *aquiclude*). إذا لم يكن هناك طبقة معوقة للماء أو ماسكة للماء على قمة المكن المائي، يقال إن المكن المائي غير محصور أو جوفي *phreatic*. ويحد المكن المائي الجوفي من فوق بسطح جوفي، ويعرف بأنه السطح الذي عند كل نقطة فيه يكون الضغط في الماء مساوي للضغط الجوي. وهناك حالة خاصة لمكن مائي جوفي هي المكن المائي المعلق *perched* ، وهو مكن مائي جوفي تشكل على طبقة شبه نفاذة أو غير منفذة والتي تتواجد تحتها مادة غير مشبعة. المكامن المائية المحصورة هي مكامن مائية تكون محصورة بطبقة معوقة للماء أو ماسكة للماء عند كل من القمة والقاع. قد يكون الضغط الهيدروليكي عند قمة مكن مائي محصور أعلى من الضغط الجوي. وتعتبر الخزانات الارتوازية حالة خاصة من المكامن المائية المحصورة وتتميز بارتفاع هيدروليكي أعلى من مستوى سطح الأرض المحلي، بحيث يمكن أن تتدفق المياه من الآبار دون الحاجة إلى المضخات. ويوضح الشكل 4.3 الأنواع المختلفة للمكامن المائية.

يعاد ملء المياه الجوفية عن طريق مياه الترشيح من النطاق غير المشبع. في بعض الحالات، قد تكون المياه السطحية أيضا مصدرا للمياه الجوفية إذا كان مستوى المياه السطحية أعلى من منسوب المياه الجوفية، وبالتالي تتسرب المياه السطحية. ويشار إلى إعادة ملء المياه الجوفية أيضا بالتغذية **recharge**. وكما ذكر آنفا، تجري المياه الجوفية إلى مناطق ذات ارتفاع هيدروليكي منخفض، والتي عادة ما تكون مسطحات مائية سطحية مثل الأنهار والبحيرات والأراضي الرطبة المنخفضة. وفي هذه المناطق تتصرف المياه الجوفية وتصبح مياه سطحية. ويمكن أيضا أن تتصرف المياه الجوفية إلى الغلاف الجوي عن طريق التبخر والنتح، مما يترك خلفها أملاح ذائبة في التربة.



شكل 4.3 أنواع مختلفة للخرانات أو المكامن المائية الأرضية.

إن سرعة جريان المياه الجوفية بطيئة وتتراوح بين الراكدة وعشرات الأمتار في اليوم؛ فهي تتناسب مع التدرج في الارتفاع الهيدروليكي والتوصيل الهيدروليكي **hydraulic conductivity**. يشير التوصيل الهيدروليكي إلى قدرة المادة المسامية على نقل المياه ويتم تحديدها بشكل كبير من خلال نسيج المادة المسامية. إن الرواسب المتكونة من مواد خشنة لديها توصيلية هيدروليكية أكبر من تلك التي تتكون من جسيمات ناعمة. وعند الانحدار المتساوي في الارتفاع الهيدروليكي، تكون سرعة جريان المياه الجوفية أبطأ بكثير في الطين مما هو عليه في الرمل. يعتمد التوصيل الهيدروليكي أيضا على فرز الحبيبات. في المواد رديئة الفرز، تسد الحبيبات الصغيرة المسام بين الحبيبات الأكبر، وبالتالي

تقلل من التوصيل الهيدروليكي. تحتوي مواد التربة المفروزة جيدا على حبيبات ذات حجم متماثل، مما يعطي التربة توصيل هيدروليكي كبير نسبيا مقارنة بالمواد ذات معدل حجم متماثل، ولكن رديئة الفرز. كما ترتبط سرعة جريان المياه الجوفية الظاهرية عكسيا بالمسامية الفعالة **effective porosity** للمادة، أي حجم المسامات المترابطة بالنسبة لحجم الراسب الكلي. وهكذا، تجري المياه الجوفية بشكل أسرع في الرواسب ذات المسامية الصغيرة منها في الرواسب ذات المسامية الكبيرة، لأن نفس الحجم يجب أن يتدفق عبر جزء اصغر من المساحة المقطعية الكلية. وتتراوح القيم النموذجية لمسامية الرواسب بين 0.2 و 0.4.

يخضع جريان المياه الجوفية في أنواع المكامن المائية المختلفة كما ذكر أعلاه الى نفس المبادئ الأساسية، ولكن تستجيب المكامن المائية المختلفة بشكل مختلف الى التغيرات في الارتفاع الهيدروليكي. وفي حالة انخفاض الارتفاع الهيدروليكي في مكن غير محصور، يتم استنزاف المسام وتعبئتها جزئيا بالهواء في النطاق الذي تخليه المياه الجوفية. ولا يمكن أن يحدث هذا التصريف في المكامن المائية المحصورة لأنها ليست في اتصال مباشر مع الغلاف الجوي. بدلا من ذلك، يتم تعويض الفراغ المسامي الذي يتم تحرره بسبب انخفاض الارتفاع الهيدروليكي عن طريق ضغط المكن المائي أو تمدد المياه. وبناء على ذلك، فإن كمية المياه المتحررة عن انخفاض الضغط الهيدروليكي أكبر بكثير في مكن مائي غير محصور عنه في مكن مائي محصور.

2.3.3 مصادر تلوث المياه الجوفية

المصادر الرئيسية لتلوث المياه الجوفية هي أساسا نفس مصادر تلوث التربة وتشمل مدافن القمامة (مطامر النفايات)، الانسكابات العرضية، الزراعة، خزانات الصرف الصحي والترسب الجوي. تتحرك الملوثات الذائبة مع مياه التربة المترشحة إلى المياه الجوفية، في حين أن الملوثات العضوية السائلة قد تصل إلى المياه الجوفية بشكل مستقل. وبالإضافة إلى ذلك، في المناطق التي تتسرب فيها المياه السطحية إلى المياه الجوفية، يشكل تلوث المياه السطحية مصدرا محتملا لتلوث المياه الجوفية.

غالبا ما ترتبط مدخلات الملوثات في المياه الجوفية من النطاق غير المشبع والمياه السطحية ارتباطا وثيقا بالتقلبات في مستوى المياه الجوفية. وكثيرا ما يصاحب ارتفاع مستوى المياه الجوفية ترشيح متزايد والذي من خلاله يتم انتقال الملوثات من التربة إلى المياه الجوفية. وعلاوة على ذلك،

فإن منسوب المياه الجوفية المرتفع يمكنه أيضا التقاط الملوثات الموجودة في التربة لمزيد من النقل. وعلى العكس من ذلك، يؤدي انخفاض منسوب المياه الجوفية إلى تغير ظروف الأكسدة والاختزال في التربة، مما قد يؤثر على ترشيح الملوثات من التربة. ويعتمد ما إذا كان يتم تعزيز الترشيح أو تناقصه على الخصائص الكيميائية للملوثات. مصدر آخر للملوثات في المياه الجوفية هو المدخلات الاصطناعية من المياه الملوثة عن طريق الحقن العميق في الآبار. إحدى تطبيقات الحقن العميق في الآبار هو لخص النفايات السائلة في مكامن مائية عميقة محصورة. وهناك أمر آخر يتمثل في تغذية المياه الجوفية بصورة مصطنعة بالقرب من محطات ضخ مياه الشرب، إما لمواجهة تدهور النظم الإيكولوجية أو إنتاج المحاصيل بعد هبوط منسوب المياه الجوفية وانخفاض التسرب التصاعدي، أو زيادة إنتاجية مياه المكن المائي. وعادة ما يتم الحقن العميق في البئر لتخزين النفايات السائلة في مكامن مائية عميقة (تصل إلى عدة مئات من الأمتار عميقا) والتي تكون محصورة عموديا بطبقات غير منفذة وتحتوي على ماء مالح أو غير صالح للشرب. ومع ذلك، فإن تسرب أو تشتت هذه الملوثات إلى طبقات المياه الجوفية المجاورة قد يؤدي إلى تلوث غير مقصود لأجسام المياه الجوفية الأخرى. أما المجموعات الملوثة المستهدفة للحقن العميق في الآبار فهي المركبات العضوية المتطايرة وشبه المتطايرة (volatile organic VOCs, semi-volatile organic compounds SVOCs) والزيوت والمتفجرات والمبيدات. وفي روسيا والولايات المتحدة الأمريكية، تم التخلص من النفايات المشعة السائلة على هذا النحو. وبالنسبة لتغذية المياه الجوفية الاصطناعية بالقرب من محطات ضخ المياه الجوفية، تستخدم عادة المياه السطحية. وعادة لا يتم معالجة المياه السطحية قبل الحقن، وبالتالي فإن أي ملوثات تحتوي عليها قد تلوث طبقة المياه الجوفية. وعلاوة على ذلك، قد تصبح طبقة المياه الجوفية ملوثة بسبب التفاعلات الكيميائية بين مياه التغذية والمياه الجوفية الأصلية و / أو مادة المكن المائي.

3.3.3 الظروف الفيزيوكيميائية في المياه الجوفية

إن التفاوتات اليومية والموسمية في درجة الحرارة عند سطح التربة يتضائل في مقطع التربة. ونتيجة لذلك، فإن درجات حرارة المياه الجوفية في موقع معين يبلغ 10 أمتار تحت سطح الماء تكون مستقرة نسبيا. وتتباين درجة حرارة المياه الجوفية مع خط العرض، حيث تكون أكثر دفئا بالقرب من خط الاستواء وأكثر برودة بالقرب من القطبين. وعموما، يبلغ متوسط درجة الحرارة السنوية للمياه الجوفية

حوالي درجتين مئوية ($^{\circ}\text{C}$) أعلى من المتوسط السنوي لدرجة حرارة الهواء وتزداد من 1 إلى 5 درجات مئوية (بمعدل حوالي 2.5 درجة مئوية) لكل 100 متر عمقا. قد تحدث زيادات أكبر بالقرب من النشاط البركاني المحلي أو النشاط الحراري الأرضي.

كما ذكر أعلاه، ينتشر الأوكسجين ببطء أكثر بكثير في النطاق المشبع عنه في النطاق غير المشبع. ونتيجة لذلك، ينضب الأوكسجين إذا استهلك عبر تحلل المادة العضوية بشكل أسرع مما يتم تجديده عن طريق الانتشار. على الرغم من أن محتوى المادة العضوية في النطاق المشبع عادة ما يكون أقل بكثير من التربة (الاستثناءات هي الخث والسماد الحيواني، أكثر من 80 في المئة منها تتكون من مادة عضوية)، إلا أن كل الأوكسجين سيستهلك بعد مرور بعض الوقت، وبالتالي يقل جهد الأكسدة والاختزال. وبسبب تدفق المياه الجوفية، فإن هذه العملية تنعكس في عزل مكاني لمياه جوفية غنية بالأوكسجين (هوائية) ومياه جوفية ناقصة الأوكسجين (لاهوائية). ولذلك، توجد المياه الجوفية الغنية بالأوكسجين عادة في الطبقات العليا في مناطق التسرب أو الترشح، حيث يتكون المكنم المائي من مواد خشنة فقيرة بالمادة العضوية. ومع ذلك، تميل الظروف المختزلة إلى أن تسود في المياه الجوفية. وكما رأينا في الفقرة 10.2، فإن التغير في ظروف الأكسدة والاختزال في المياه الجوفية له تأثير هام على الاصطفاء النوعي والقابلية الذوبانية للمواد، ولا سيما الفلزات الثقيلة.

إن عملية تجوية وتحلل المعادن، والتي تحدث في النطاق غير المشبع وتتسارع من خلال وجود الحوامض في محلول التربة، تستمر في النطاق المشبع. ونتيجة لذلك، يزداد تركيز المواد المذابة في المياه الجوفية مع مرور الوقت، وبالتالي في المسافة من نقطة التسرب، حتى يتم الوصول إلى التوازن الكيميائي. بعض المعادن، مثل الكربونات (على سبيل المثال الكالسايت، CaCO_3) والمتبخرات (على سبيل المثال الهالايت؛ كلوريد الصوديوم) تذوب بسرعة، ويتغير التركيب المعدني بشكل كبير في النطاق غير المشبع. إن تجوية المعادن الأخرى، مثل السيليكات (على سبيل المثال الفلسبار والمعادن الطينية)، التي تتقدم ببطء أكثر بكثير، عادة ما يكون لها تأثير طفيف على تركيب المياه. وبالتالي، فإن كمية المواد الذائبة الكلية في المياه الجوفية تعتمد على نوع الصخور.

علاوة على ذلك، فإن تركيب الرواسب له تأثير كبير على أحتجاز الملوثات. كل من المعادن الطينية ناعمة الحبيبات والمواد العضوية قادرين على امتصاص وحجز كميات كبيرة من الكاتيونات والملوثات العضوية.

4.3 المياه السطحية

1.4.3 تعريف المياه السطحية

تشمل المياه السطحية جميع المياه الموجودة على سطح الأرض الموجودة في الأنهار والجداول والقنوات والخنادق والبرك والبحيرات والمستنقعات والأراضي الرطبة والمياه الساحلية والبحرية، وكذلك الثلج والجليد. ولكن في هذا الكتاب، يقتصر تعريف المياه السطحية على المياه العذبة، وبالتالي تستبعد المياه في البحار والمحيطات. ويشكل السطح البيئي للماء والغلاف الجوي الحد الأعلى لحيز المياه السطحية، وبالتالي فإن المياه السطحية تكون عموماً مهواة بشكل جيد. ويتكون الحد السفلي لجسم المياه السطحية الدائم من راسب القاع *bed sediment*، إلا إذا كانت هناك صخور جرداء صلبة موجودة مباشرة تحت سطح الماء.

هناك فرق ملحوظ بين المياه السطحية والمياه الجوفية هو أن ضوء الشمس يمكن أن يخترق المياه السطحية. وهذا يسمح للنباتات الخضراء، بما في ذلك الطحالب والنباتات الكبيرة، في النمو في المياه السطحية، وبالتالي إنتاج كل من الأوكسجين والمواد العضوية عن طريق التمثيل الضوئي. هذه العملية حاسمة في تغيير كيميائية المياه السطحية.

تتغذى المياه السطحية من خلال الجريان الداخلي للمياه الجوفية المتصاعدة، والجريان فوق الأرض المتقطع أو الجريان خلال الأرض (أي الجريان الجانبي الضحل للمياه عبر التربة) من المرتفعات المحيطة بها، وهطول الأمطار الذي يسقط مباشرة على سطح الماء. وفي الجداول، تشكل المياه الجوفية معظم الجريان الأساسي (أي جريان الطقس الجاف). ويمكن أن تستمد نسبة كبيرة من مياه الجداول من الجريان فوق الأرض أو الجريان خلال الأرض أثناء وبعد حوادث سقوط الأمطار مباشرة. تزال المياه عن طريق التصريف إلى مناطق المصب، الترشح (فقط في المواقع التي يكون فيها مستوى المياه السطحية أعلى من منسوب المياه الجوفية) والتبخر. وبالإضافة إلى ذلك، قد تكون البالوعات ومصادر المياه السطحية الاصطناعية موجودة، على سبيل المثال، تصريف مياه الفضلات (الفضلات

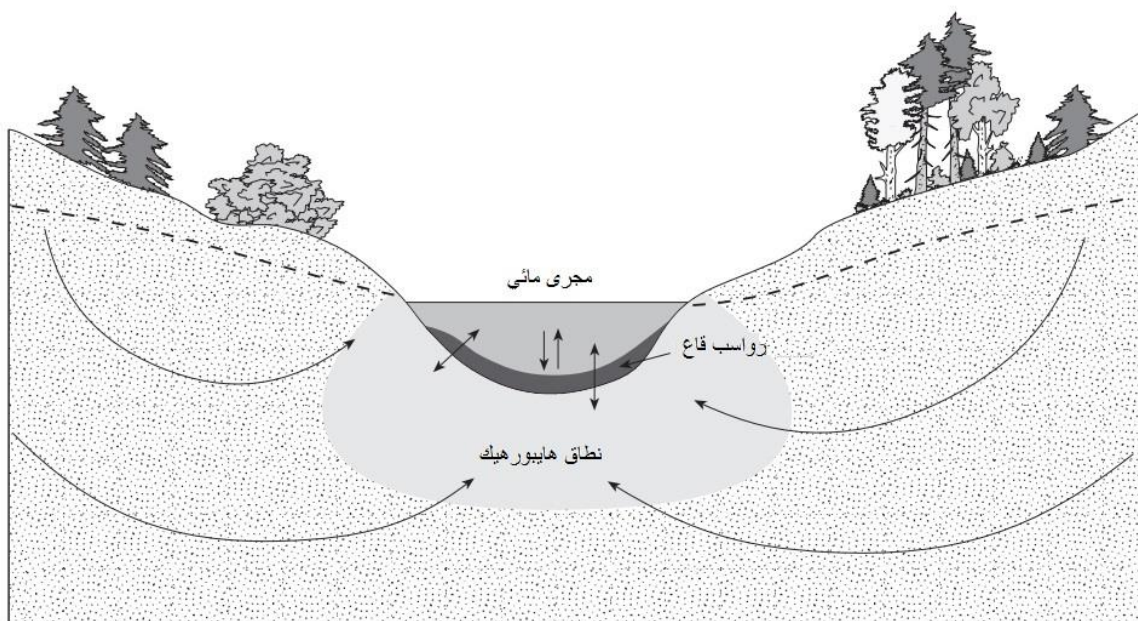
المطروحة بعد المعالجة)، أو استخراج المياه السطحية لغرض العمليات الصناعية أو إنتاج مياه الشرب. ترتبط سرعة جريان المياه السطحية بشكل مؤكد بتصريف المياه وتدرج انحدار منسوب المياه، وترتبط عكسياً مع مساحة المقطع العرضي للجسم المائي عمودياً على جريان المياه ومع خشونة قاع القناة. وجود التموجات والكثبان أو النباتات المائية يزيد من الخشونة ويبطئ جريان المياه. البحيرات لديها مساحة مقطع عرضي كبيرة، وبالتالي فإن سرعة جريان المياه في البحيرات منخفضة عموماً، وتتراوح بين 0.001 و 0.01 م/ثانية (هذه القيم بالقرب من السطح). وإلى جانب وجود مساحة مقطع عرضي كبيرة، تمتلك البحيرات أيضاً مساحة كبيرة نسبياً معرضة للرياح. يولد هبوب الرياح عبر سطح مائي مفتوح أمواج ويحث التيارات. ويزداد هذا التأثير مع المسافة دون عائق والتي يمكن أن تهب عليها الرياح، وهكذا يزداد مع حجم سطح الماء المفتوح. وفي حين أن جريان المياه في الأنهار مدفوع إلى حد كبير بواسطة الجاذبية، فإن الوسيلة الرئيسية لنقل المياه في البحيرات هي التيارات التي تسببها الرياح. وعادة ما تكون معدلات النقل في المياه السطحية أسرع بكثير مما هي عليه في التربة والمياه الجوفية: ففي حين أن مياه التربة أو المياه الجوفية قد لا تتحرك سوى عشرات الأمتار في السنة، فإن المياه السطحية قد تغطي هذه المسافة في بضع ثوانٍ إلى ساعات.

2.4.3 رواسب القاع

تشكل الرواسب المغمورة الموجودة تحت أو بجانب الأنهار والبحيرات، حلقة مهيمنة بين البيئة تحت السطح والمياه السطحية. وهي تتكون من رواسب (معدنية) فتاتية مسامية موصلة هيدروليكية ومادة عضوية، إما أن تكون منقولة (أي أن المادة الرسوبية تنشأ من مناطق المنبع بجيولوجية مختلفة)، وإما أن تكون غير منقولة (أي أن المادة مشتقة من الصخور المحلية). ويشار إلى نطاق رواسب القاع أيضاً بنطاق هايپورهيك *hyporheic zone* (وهي منطقة أسفل وعلى جانب قاع النهر حيث يوجد اختلاط للمياه الجوفية الضحلة مع المياه السطحية) (شكل 5.3).

رواسب القاع هي مناطق نشاط بيولوجي مكثف وعادة ما تحتوي على كميات كبيرة من المواد العضوية. وهي تشمل تدرجات فيزيائية وكيميائية عمودية شديدة الانحدار، وبالنتيجة فإنها قادرة على الاحتفاظ أو تخزين أو إطلاق كميات كبيرة من المغذيات والفلزات الثقيلة. لذلك، قد تلعب رواسب القاع

دورا هاما جدا في السيطرة على نوعية المياه السطحية. كما يحدث تفاعل بين المياه السطحية ورواسب القاع من خلال عمليات تعرية الرواسب وترسبها.



شكل 5.3 التفاعل بين المياه السطحية والمياه الجوفية في منطقة هايبورهيك.

3.4.3 مصادر تلوث المياه السطحية

نظرا لأن الكثير من المياه السطحية قد مرت سابقا من خلال التربة (سطحيا أو جانبيا) أو المياه الجوفية، فإن العديد من مصادر تلوث التربة وتلوث المياه الجوفية قد تكون مصادر تلوث سطحي أيضا. يحتوي الجريان السطحي في المناطق الحضرية على وجه الخصوص على مستويات متزايدة من الملوثات بما في ذلك النيتروجين والفوسفور والفلزات الثقيلة والمركبات العضوية مثل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. إذا كانت مصادر تلوث المياه السطحية مستمدة من مياه جوفية أو مياه جريان سطحي من تربة المرتفعات، فإن الملوثات تدخل جسم المياه السطحية عبر مساحة كبيرة. وهذا يعني أن مصادر الملوثات التي تصل إلى المياه السطحية عبر سطح التربة (الجريان فوق الأرض) أو المياه الجوفية (التسرب نحو الأعلى) هي مصادر منتشرة. وفي المسطحات المائية السطحية القابلة للملاحة، قد يكون الشحن الداخلي أيضا مصدرا منتشرا كبيرا للملوثات نتيجة لإطلاقات المياه المستعملة

وانسكابات النفط والترشيح من الدهانات المضادة للقاذورات. يتم تطبيق هذه الدهانات على هياكل السفينة لمنع الكائنات الحية مثل الطحالب والرخويات من الالتصاق على الهياكل حيث أنها تبطئ حركة السفن وتزيد من استهلاكها للوقود. إن الإطلاق المباشر للملوثات من مصدر محدد أو نقطي يتضمن التصريف من مناطق منجمية وتصريف مياه فضلات البلدية أو الصناعية المعالجة أو غير المعالجة. مياه الصرف الصحي تكون غنية بشكل خاص بالبكتيريا المسببة للأمراض والفيروسات والمواد العضوية، والمغذيات، ولكن قد تحتوي أيضا على مستويات متزايدة من الفلزات الثقيلة، والأملاح الذائبة. ونتيجة لأكسدة المادة العضوية، يقلل تصريف مياه الفضلات غير المعالجة من تركيز الأوكسجين المذاب في المياه المستقبلية بشكل كبير، مما يؤدي إلى قتل الأسماك الضخمة ومخاطر صحية أخرى. تتضمن معالجة مياه الفضلات عدة خطوات، والتي يرد شرحها بمزيد من التفصيل في الإطار 1.3. وعلى الرغم من أنه قد يحسن نوعية المياه المطروحة بعد المعالجة مقارنة بالمياه غير المعالجة، إلا أن تصريف هذه المياه المطروحة قد لا يزال يضع عبئا كبيرا على نوعية المياه السطحية في اتجاه المصب، خاصة إذا كانت مياه الصرف الصحي لم تخضع إلا لمعالجة محدودة.

إطار 1.3 محطات معالجة مياه الفضلات

تحدث تنقية مياه الفضلات في محطات المعالجة خلال مراحل متعددة. إن الغرض من المعالجة الميكانيكية الأولية هو تقليل كمية المواد الصلبة العضوية في الماء من خلال الترسيب والترشيح. ويمكن أن تقلل المعالجة الأولية من الجسيمات الصلبة بنسبة تتراوح بين 30 و 60 في المائة والفضلات المطلوبة للأوكسجين بنسبة تتراوح بين 20 و 40 في المائة. وتشمل المعالجة البيولوجية الثانوية مزيدا من الترسيب والترشيح لمياه الفضلات، بالإضافة إلى التهوية لتسريع أكسدة المادة العضوية بالبكتيريا. ويمكن للمعالجة الأولية والثانوية معا إزالة ما يصل إلى 90 في المائة من الفضلات المطلوبة للأوكسجين. ومع ذلك، فإن معظم أنظمة المعالجة الثانوية تزيل 50 في المائة فقط من النيتروجين، و 30 في المائة من الفوسفور، ونسبة أقل من الفلزات الثقيلة والمركبات العضوية. لإزالة هذه الملوثات المتبقية، يتم تطبيق معالجة ثلاثية، والتي تتضمن الإجراءات التالية:

- تليد وترسيب لإزالة الفوسفور والمواد الصلبة العالقة؛
- امتزاز كيميائي للمركبات العضوية؛

- تصفية متقدمة مثل التناضح العكسي لإزالة المواد العضوية وغير العضوية المذابة؛
- تطبيق المطهرات مثل الكلور، الأوزون، أو الأشعة فوق البنفسجية لقتل البكتيريا المسببة للأمراض وبعض الفايروسات.

على الرغم من أن المعالجة الثلاثية فعالة وعادة يمكن أن تزيل ما يصل إلى 95-98 في المئة من الملوثات، إلا أنها مكلفة للغاية.

في البلدان الغربية الحديثة، ترتبط نسبة عالية من المباني المنزلية والصناعية بأنظمة الصرف الصحي ومحطات معالجة مياه الصرف الصحي. في شمال أوروبا وأوروبا الغربية، بلغ معدل الارتباط بمحطات معالجة مياه الصرف الصحي 80 في المائة في المتوسط في عام 1987 ولا يزال هذا العدد في ازدياد.

يمكن أن تسبب الانسكابات العرضية تلوثا شديدا في المياه السطحية. وقد تحدث بسبب، على سبيل المثال، تسرب مواد كيميائية ومنتجات من منشآت صناعية، وإطلاق مياه مكافحة الحرائق الملوثة أثناء الحد من الحرائق، أو انهيار سدود مخلفات خزانات المناجم. بعض الأمثلة سيئة السمعة هي حادث ساندوز في باسل (نهر الراين)، سويسرا في عام 1986، وانسكاب السيانييد في بايا ماري (نهر تيسا)، رومانيا في عام 2000، وانسكاب البنزين ونيتروبنزين في جيلين (نهر سونغهوا)، الصين في عام 2005. وقد تحدث الانسكابات أيضا على نطاق محلي أكثر: على سبيل المثال، حوادث السيارات.

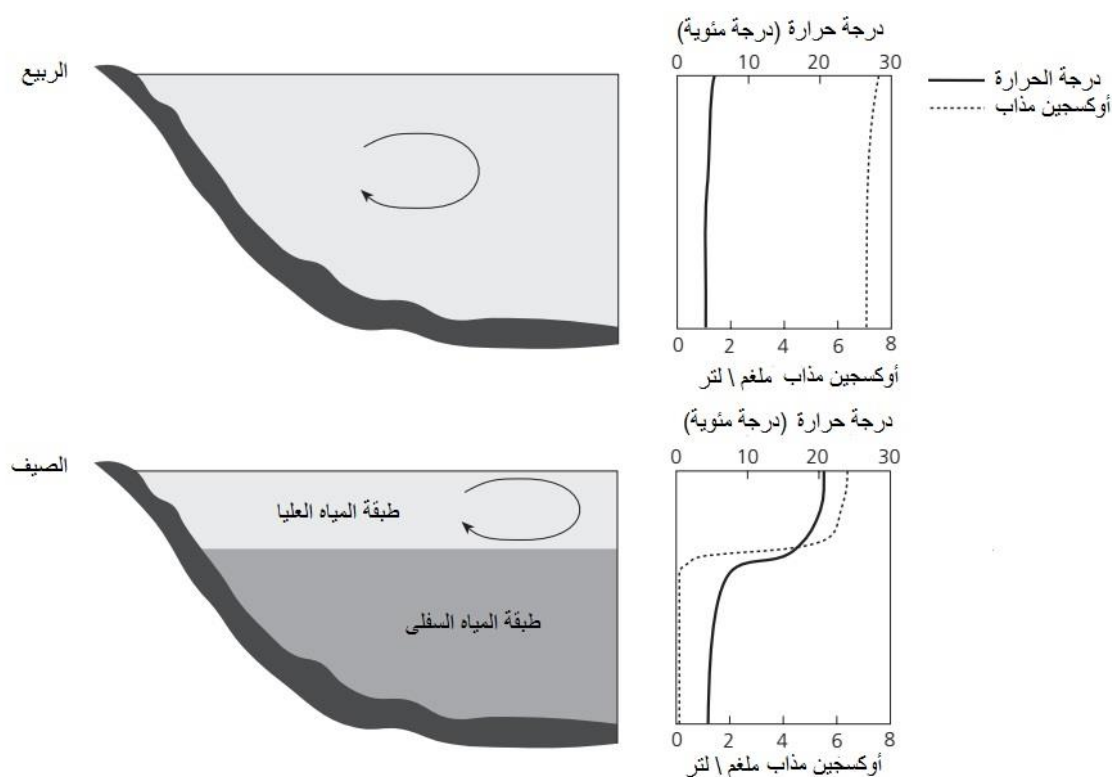
يمكن أن تحتجز الملوثات التي تتصرف إلى المياه السطحية جزئيا في رواسب القاع. في هذه الحالة، تعمل رواسب القاع بمثابة بالوعة للملوثات. وقد يتراكم مخزون كبير من الملوثات على مر السنين، وبمجرد هبوط تراكيز الملوثات في المياه السطحية، يمكن إعادة إطلاق هذه الملوثات من رواسب القاع. وفي مثل هذه الحالات، قد تتصرف الرواسب في القاع كمصدر منتشر للملوثات. ويشار إلى هذا النوع من المصادر أيضا باسم التحميل الداخلي. ويشمل التحميل الداخلي أيضا إطلاق المغذيات والملوثات الأخرى بسبب تحلل المواد العضوية المنتجة داخليا (على سبيل المثال الفضلات من النباتات المائية والطحالب).

4.4.3 الظروف الفيزيوكيميائية في المياه السطحية

من العوامل الهامة في دراسات نوعية المياه السطحية هي درجة حرارة المياه، لأنها تؤثر على العديد من العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية. فهي تؤثر، من بين أمور أخرى، على تركيز الأوكسجين المذاب، معدل النمو ومعدل التمثيل الضوئي للطحالب والنباتات المائية الأخرى ومعدل التحلل للمادة العضوية. وعادة ما تتبع درجة حرارة المياه السطحية أنماط الطقس الموسمية والمحلية، على الرغم من أن مسار درجة حرارة المياه تكون خافتة ومتخلفة عن درجة حرارة الهواء. يمكن أن تكون الأجسام المائية السطحية المعرضة لأشعة الشمس المباشرة أكثر دفئا بمقدار 10 درجات مئوية من المسطحات المائية المظللة. في البحيرات العميقة، قد يحدث التطبق *stratification* العمودي بسبب الاختلافات الصغيرة في الكثافة الناجمة عن الاختلافات في درجة حرارة المياه أو محتوى المادة المذابة. ويحدث التطبق عندما تكون المياه في الطبقة السفلى أكثر كثافة، كما أن تيارات المياه في الطبقة العليا التي تولدها الرياح عادة تكون غير قادرة على أن تسبب دوامات قوية بما فيه الكفاية لاختراق الحدود بين الطبقتين. في مناطق ذات مواسم باردة وحارة متميزة، يكون التطبق في معظمه نتيجة للاختلافات في درجات الحرارة، عندما تسخن الطبقة العليا من البحيرة في الصيف بسبب الإشعاع الشمسي. وبما أن الماء الدافئ أقل كثافة، فإنه يميل إلى الطفو، ويتركز الماء الدافئ على السطح. إذا حدث هذا، يقال إن البحيرة متطبقة حراريا. وتدعى الطبقة العليا الدافئة والممتزجة جيدا بطبقة المياه العليا *epilimnion* وتدعى الطبقة السفلى الباردة بطبقة المياه السفلى *hypolimnion* (شكل 6.3).

بين طبقة المياه العليا و طبقة المياه السفلى هناك نطاق تغير سريع في درجة الحرارة، وهو الإنحدار الحراري *thermocline* أو طبقة المياه الوسطى *metalimnion*، والتي قد تمتد لعدة أمتار. وعادة ما تكون طبقة المياه العليا ممتزجة جيدا بسبب الدوران الناجم عن الرياح، في حين تكون طبقة المياه السفلى معزولة عن تأثيرات الرياح، وبالتالي هي هادئة نوعا ما. الفرق في درجة الحرارة بين طبقة المياه العليا وطبقة المياه السفلى قد تكون كبيرة إلى حد ما. خلال فصل الصيف في المنطقة المعتدلة، ليس استثنائيا ان تصل درجة حرارة طبقة المياه العليا ما بين 15 درجة مئوية و 25 درجة مئوية، في حين تبقى درجة حرارة مياه الطبقة السفلى أقل بكثير من 10 درجة مئوية. خلال التطبق، يحدث تبادل قليل للمواد الكيميائية والحرارة بين طبقة المياه العليا وطبقة المياه السفلى. يحدث التبادل الوحيد من خلال ترسب الجسيمات العالقة، والذي يسبب جريان مادة من طبقة المياه العليا إلى طبقة

المياه السفلى. وعادة ما ينقلب التطبيق الحراري في فصل الخريف، مما يؤدي إلى أن تكون البحيرة ممتزجة بشكل جيد خلال العمق بأكمله (شكل 6.3). خلال فصل الشتاء، قد تتطبق البحيرات لأن الجليد يغطي سطح البحيرة. في فصل الربيع، حيث يذوب الجليد، تتم إزالة هذا التطبيق الشتوي. وعادة ما تكون البحيرات الضحلة ممتزجة جيدا ويمكن أن تدفئ على طول عمقها ولا تظهر إنحدار حراري. في بعض البحيرات الضحلة، يمكن تغذية الطبقة السفلية من مياه الربيع الباردة. في مثل هذه الحالات قد يكون الإنحدار الحراري مفاجئ تماما.



شكل 6.3 التطبيق الحراري للبحيرة.

في المياه السطحية، كما هو الحال في التربة والمياه الجوفية، يستهلك الأوكسجين من خلال تحلل المواد العضوية، ولكن لأن المياه السطحية على اتصال مباشر مع الغلاف الجوي، عادة ما تكون جيدة التهوية. وعلاوة على ذلك، فإن التمثيل الضوئي عن طريق الحياة النباتية والطحالب المائية يضيف أوكسجين إلى المياه السطحية. ونتيجة لذلك، فإن جهد الأكسدة والاختزال في المياه السطحية عادة ما يكون مرتفعاً ($Eh > 700$ ملي فولت). يتم تحديد تركيز الأوكسجين المذاب الكلي الأقصى

في الماء عن طريق الضغط الجوي، وكما ذكر أعلاه، درجة الحرارة. ويحمل الماء البارد أوكسجين مذاب أكثر من الماء الدافئ، وتحتوي الاجسام المائية السطحية عند مستوى سطح البحر على كمية أكبر من الأوكسجين من الاجسام المائية على ارتفاعات عالية. قد تصبح المياه مستنفدة من الأوكسجين بسبب وجود كميات وفيرة من المواد العضوية القابلة للتحلل بسهولة الناجمة عن مدخلات الفضلات المنزلية أو ازدهار الطحالب الواسع. لأن المياه في طبقة المياه السفلى لبحيرة عميقة تكون معزولة عن الغلاف الجوي، فإنه قد تصبح أيضا مستنزفة من الأوكسجين إذا توفرت مادة عضوية كافية للتحلل. في ظل هذه الظروف، ينخفض جهد الأكسدة والاختزال بشكل كبير.

المياه السطحية في الغالب أقل حامضية من مياه الأمطار والمياه الجوفية. تستخرج الكائنات الحية ثاني أوكسيد الكربون المذاب (حامض الكربونيك) من المحلول لعملية التمثيل الضوئي، مما يؤدي إلى زيادة الرقم الهيدروجيني. عندما تحتوي المياه على مستويات عالية من الكربونات (على سبيل المثال، المياه في مستجمعات الحجر الجيري) ونمو الطحالب غير مقيد بنقص المغذيات، يمكن أن يرتفع الرقم الهيدروجيني إلى ما فوق 8. ولذلك، فإن معظم المياه السطحية محايدة إلى قاعدية، باستثناء المسطحات المائية في مستجمعات مياه ذات ترب منظمة بشكل رديء من حيث الرقم الهيدروجيني، على سبيل المثال مستجمعات مياه امطار تتصرف على اراضي بور مرتفعة أو صخر اساس من الغرانيت او الحجر الرملي.

جريان النهر يكون ديناميكي جدا. خلال فترات هطول أمطار قليلة، فإن معظم الأنهار تحمل الحد الأدنى من المياه من خلال قناة النهر. وتسمى هذا الحالة بالجريان القاعدي وهو في معظم الحالات مسيطر عليه عبر تصريف المياه الجوفية. ولذلك، أثناء جريان قاعدي، تعكس مياه مجاري الأنهار عموما تركيب المياه الجوفية القريبة من سطح الأرض، والتي بدورها تحددها الجيولوجيا المحلية. وتحدث زيادات كبيرة في التصريف فوق الجريان القاعدي أثناء هطول الأمطار أو حوادث ذوبان الثلوج. إن الزيادة في التصريف استجابة لأحداث هطول الأمطار هي دالة على شدة هطول الأمطار ومدتها، المساحة السطحية والنفذية لمستجمعات مياه الامطار أعلى النهر، ظروف رطوبة التربة، مناسيب المياه الجوفية، التضاريس ومقاومة السطح للجريان. في مستجمعات مياه الامطار الصغيرة، يمكن أن يكون التصريف قوي إلى حد ما ويمكن أن يتزايد بسرعة حتى بمقدار اثنين أو أكثر من

حجمه خلال فترات هطول الأمطار الغزيرة المطولة أو ذوبان الثلوج. خلال هذه الأحداث، يصبح ماء مجرى النهر مخففاً مع مياه الأمطار ومياه الجريان الأرضي، والتي تحتوي عادة على مواد ذائبة أقل. كما أن زيادة جريان مجاري المياه أثناء أحداث هطول الأمطار قد يؤدي أيضاً إلى تعرية رواسب القاع، مما قد يؤدي إلى تعليق الرواسب والمواد الكيميائية المرتبطة بها. وبالتالي، فإن الرواسب عامل هام في نقل الملوثات في المياه السطحية. ويمكن أن تأتي الرواسب المعلقة من تعرية التلال، ضفاف الأنهار وقيعان الأنهار. ويمارس مصدرها تأثيراً هاماً على معالم حمل الرواسب المعلقة (مثل توزيع حجم الحبيبات والتركيب الجيوكيميائي). يمكن أن تنتقل الرواسب الدقيقة المنقولة في حالة التعليق عبر مسافات طويلة. ويمكن نقل كميات كبيرة من الملوثات غير القابلة للذوبان نسبياً الموجودة في الحبيبات المعدنية الدقيقة أو المادة العضوية الحية أو الميتة في شكل دقائق. ومع ذلك، تميل الحبيبات إلى الاستقرار، وبالتالي فإن الملوثات المرتبطة بالرواسب المنقولة في المياه السطحية يمكن تخزينها مؤقتاً في رواسب القاع أو شبه دائم في السهول الفيضية أو رواسب البحيرات. لذلك، وكما ذكر أعلاه، فإن التفاعل بين المياه السطحية ورواسب القاع من خلال الاحتفاظ والإطلاق والتعرية والترسب هي عملية رئيسية في التحكم في تركيب المياه السطحية.

التمارين

1. اشرح لماذا تعتبر الدورة الهيدرولوجية أهم قوة تقود نقل المواد بين الحجرات البيئية.
2. قم بتسمية أهم مصادر تلوث التربة المنتشرة (غير نقطية non point). كيف يمكن لهذه المصادر أن تسهم أيضاً في تلوث المياه الجوفية والمياه السطحية؟
3. تربة تتألف من 30 في المائة طين، و 60 في المائة رمل، و 10 في المائة غرين. ما هو صنف النسيج وفقاً لنظام قسم الزراعة الأمريكية؟
4. عرف المصطلحات التالية المتعلقة بالمياه الجوفية:
 - أ. تغذية مياه جوفية groundwater recharge.
 - ب. أرتفاع هيدروليكي hydraulic head.
 - ج. خزان مائي أرضي aquifer.

د. طبقة معوقة للماء aquitard

5. اشرح لماذا يعتبر نطاق هايبرهيك مهم لنوعية المياه السطحية.
6. صف تطور طبقة المياه السفلى على طول المواسم.
7. صف الخطوات الثلاث في معالجة مياه الصرف الصحي.
8. قم بتسمية أربعة مواد كيميائية تسيطر على تركيب المياه وتشير إلى الحيز أو الحجرة البيئية حيث يكون لها أكبر تأثير.
9. قم بتسمية ما لا يقل عن ثلاثة اختلافات وأوجه تشابه ذات صلة بين مياه التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية.

الفصل الرابع

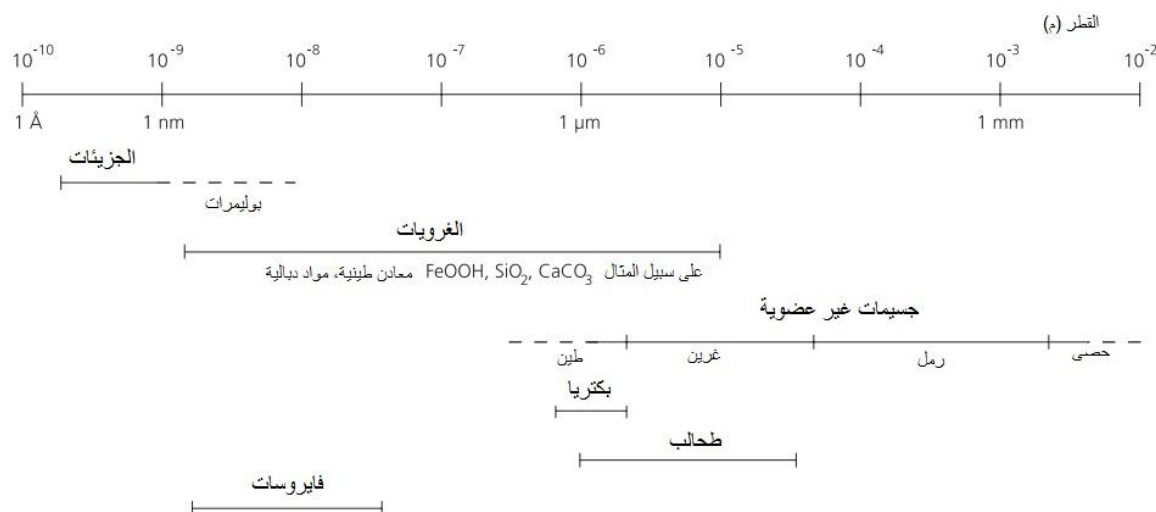
مكونات الطور الصلب

1.4 مقدمة

تتشكل مكونات الطور الصلب في التربة والمياه من مجموعة متنوعة من المكونات. وبناء على تركيبها الكيميائي، يمكن تقسيمها إلى معادن غير عضوية (كثافة نوعية تبلغ حوالي 2.6 غرام/سم³) ومركبات عضوية (كثافة نوعية تزيد قليلاً عن 1.0 غرام/سم³). ويمكن أيضاً تصنيف كلا النوعين من المكونات وفقاً لحجم الجسيمات. ويقدم الشكل 1.4 لمحة عامة عن حجم الجسيمات لجميع المكونات الرئيسية الموجودة في التربة والمياه. لاحظ أن حجم الجسيمات يشكل سلسلة متصلة، من جزيئات إلى حبيبات غير عضوية كبيرة. عند التمييز بين المادة الذائبة والدقائقية، عادة ما يتم اعتماد حجم حبيبي 0.45 مايكرون؛ ويستند هذا الحجم على حجم مسام نوع معين من مرشح غشائي. الغرويات **Colloids** تشكل حالة خاصة متوسطة بين المادة الذائبة والدقائقية. وهي تتكون من جسيمات مشتتة في الماء وتتراوح في حجمها من 1 نانومتر (الحجم الذي عنده تقترب الجسيمات من الأبعاد الجزيئية) إلى حوالي 10 مايكرون. الأمثلة على الجسيمات الغروية البيئية هي المعادن الطينية والمواد الدبالية. المواد النانوية **Nanomaterials** هي جزيئات طبيعية وصناعية يتراوح حجمها من 1 نانومتر إلى 100 نانومتر. ومع ذلك، نلاحظ أن بعض الجسيمات الغروية أصغر من 0.45 مايكرون وهكذا يمكن أيضاً أن تصنف على أنها مادة ذائبة.

اعتماداً على خواصها الفيزيائية والكيميائية، تتفاعل الأجسام الصلبة (بما في ذلك الجسيمات الغروية) مع الطور المذاب عن طريق الامتصاص وتفاعلات الذوبان - الترسيب. وتخضع تقريباً جميع الملوثات والمواد الكيميائية الأخرى إلى الامتصاص أو تفاعلات الذوبان - الترسيب، أو كليهما؛ وغالباً ما يشار إلى معدل ومدى هذه التفاعلات على أنها تفاعلية **reactivity** الطور الصلب (على سبيل المثال راسب ومادة عضوية). العامل الرئيسي الذي يحدد تفاعلية الطور الصلب هو المساحة السطحية، معبر عنها م²/غم. مواد خشنة ذات مساحة سطحية صغيرة هي أقل تفاعلية بكثير من جسيمات دقيقة أو مواد نانوية ذات مساحة سطحية كبيرة؛ وهذه الحالة خاصة بالنسبة لتفاعلات الامتصاص. وعادة ما يتم اعتماد مساحة محددة من 10 م²/غم كمعيار لتقسيم المواد التي ليست

لها أهمية لتفاعلات الامتصاص من المواد التي تتفاعل بشكل كبير مع الطور السائل. وفيما يتعلق بتفاعلات الذوبان، فإن المواد غير العضوية ذات المساحة السطحية الكبيرة تكون دائما ذات قابلية ذوبان منخفضة، حيث أن الحبيبات الصغيرة جدا من معدن قابل للذوبان بسهولة عادة ما تذوب وتختفي بسرعة.



شكل 1.4 مديات حجوم الجسيمات الشائعة في التربة والمياه.

في البيئة تحت السطحية، أي التربة والمياه الجوفية، لا يتغير وضع الطور الصلب عموما وبالتالي قد تحتفظ بالمغذيات والفلزات والملوثات التي يجري نقلها في المحلول؛ بدلا من ذلك، إذا كانت هذه المركبات موجودة في الطور الصلب، فإنه يمكن أن يتم إطلاقها إلى داخل المياه الجوفية الجارية. في المياه السطحية، يمكن نقل المكونات الصلبة بواسطة المياه الجارية كحمل قاع أو رواسب معلقة. وغالبا ما تنتقل الجسيمات الصلبة في المياه السطحية بمعدل أبطأ من المكونات المذابة، حيث يمكن أن تستقر الجسيمات أثناء النقل بسبب الجاذبية. ويرتبط معدل الترسيب بشكل إيجابي مع الكثافة وقطر الجسيمات. كما أن المادة الدقائقية العالقة قد تتكون جزئيا من مادة غروية ذات أحجام حبيبية تقل عن 10 مايكرون، والتي بالكاد تترسب في المياه السطحية. وبناء على ذلك، فإن المادة الغروية تكون متنقلة نسبيا وبالاشتراك مع تفاعلها الكبيرة، قد تكون حاملة هامة للملوثات في كل من التربة والمياه الجوفية. ونلاحظ أن المواد الصلبة العالقة في المياه السطحية ليست فقط ناقلة للملوثات؛ أحيانا قد تعتبر أيضا هي نفسها ملوثات. عندما تكون تراكيز المواد الصلبة العالقة (بما في ذلك الطحالب الحية) مرتفعة، يقل وضوح المياه بشكل كبير، مما يؤثر على التمثيل الضوئي وبالتالي على نمو النباتات

المائية والطحالب. وعلاوة على ذلك، إذا كانت المواد الصلبة العالقة تحتوي على كميات كبيرة من المواد العضوية القابلة للتحلل بسهولة، فإن أكسدة المادة العضوية تستنفد تركيز الأوكسجين المذاب في المياه السطحية، وهو ما قد يؤدي بدوره إلى وفاة الأسماك. وبالنظر إلى دور مكونات الطور الصلب كملوثات وناقلات ملوثات، فمن الواضح أن يكون من المهم فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية والعمليات ذات العلاقة. وهذا سيسلط الضوء على ظاهرة النقل البيئي ومصير الملوثات. وبالتالي، أدناه، سيتم مناقشة التركيب والخصائص الرئيسية للمكونات الصلبة أولاً، قبل المكونات الكيميائية الأخرى في التربة والمياه.

2.4 المكونات غير العضوية

1.2.4 التركيب والتكوين

تتواجد المكونات غير العضوية أساساً في عدد محدود من المركبات مع بنية بلورية محددة، وتدعى المعادن. ويبين الجدول 1.4 بعض الأنواع الشائعة من المعادن الموجودة في التربة والمصنفة وفقاً للمكونات الأيونية. وتنشأ المكونات غير العضوية من التجوية الفيزيائية والكيميائية للمواد الصخرية ويمكن تصنيفها إلى معادن أولية وثانوية. قد تتعرض المعادن الأولية للتجوية الفيزيائية فقط ولم تتغير كيميائياً منذ تشكلها في قشرة الأرض. وقد تتشكل المعادن الثانوية عن طريق الترسيب أو إعادة تبلور العناصر التي تم تحررها من خلال التجوية الكيميائية للمعادن الأولية وعادة ما تكون أحجام الحبيبات أصغر من 2 مايكرون (يشار إليها أيضاً بجزء الطين، انظر أيضاً الشكل 1.4). ويمكن أيضاً تصنيف المكونات غير العضوية وفقاً لذوبانيتها. عادة ما تكون المعادن القابلة للذوبان جداً، مثل النترات والهاليدات وبعض الكبريتات، موجودة فقط كترسبات ثانوية في التربة تحت ظروف جافة (أي أن محتوى رطوبة التربة منخفض). الكربونات والجسيم هي معادن متوسطة الذوبان وتوجد في التربة كمعادن أولية في مادة الصخر الأساس الرسوبي الأم أو كترسبات ثانوية. تحت ظروف طبيعية، يترسب الجسيم تحت تأثير التبخر فقط. يعتمد ذوبان وترسب الكربونات على الرقم الهيدروجيني وضغط ثاني أكسيد الكربون في الطور الذائب. الكبريتيدات (مثل البايرايت) هي معادن ثانوية، تتشكل في ظروف مختزلة عندما يتم اختزال الكبريتات إلى كبريتيد. الكبريتيدات غير قابلة للذوبان عملياً، ولكن تحت ظروف غنية بالأوكسجين يمكن أن يتأكسد الكبريتيد إلى الكبريتات ويذوب. إن العديد من

السيليكات، مثل الكوارتز (لاحظ أن الكوارتز هو أيضا سيليكات!)، السيليكات الهيكلية tectosilicates، السيليكات المفردة nesosilicate، السيليكات السلسلية inosilicate، معادن المايكا والسرينتين هي معادن أولية ويمكن اعتبارها بقايا مادة صخر اساس ناري ومتحول. وتمتلك تفاعلية منخفضة جدا، لأنها تجمع بين قابلية ذوبان منخفضة جدا مع مساحة سطحية صغيرة. أما بقية المعادن المدرجة في الجدول 1.4 فهي أكاسيد ١ هيدروكسيدات حديد (Fe) وألمنيوم (Al) ، ومعادن طينية. هذه المعادن الثانوية قد تمتلك تفاعلية كبيرة وتكون ذات صلة خاصة بالنسبة للتفاعلات بين الطور الصلب والسائل؛ ولهذا السبب، سيتم مناقشة هيدروكسيدات الحديد والألمنيوم والمعادن الطينية بشكل منفصل.

جدول 1.4 بعض المعادن الشائعة الرئيسية في التربة

المجموعة المعدنية	أمثلة عن المعادن الرئيسية	الصيغة الكيميائية
أكاسيد/هيدروكسيدات أكاسيد السيليكون أكاسيد/هيدروكسيدات الحديد أكاسيد/هيدروكسيدات الألمنيوم	كوارتز جيوثايت هيماتايت جبسايت	SiO ₂ FeOOH Fe ₂ O ₃ Al(OH) ₃
سيليكات سيليكات هيكلية سيليكات منفردة سيليكات سلسلية سيليكات صفائحية	فلدسبار (على سبيل المثال، أورثوكليز، بلاجوكليز، ألبايت، زيولايت) أوليفين، غارنت، تورمالين، زركون بايروكسين، هورنبلند، أمفيبول المايكا (على سبيل المثال، بايوتايت، مسكوفاييت)، سيرينتاين، معادن طينية (على سبيل المثال، كاؤولينايت، إلايت، مونت موريلونايت، فيرميكولايت)	السيليكات هي ترتيب لعناصر السيليكون والأكسجين مع مجموعة واسعة من العناصر الأخرى
الكاربونات	كالسايت دولومايت سيدر ايت	CaCO ₃ MgCa(CO ₃) ₂ FeCO ₃
الكبريتات	الجبس	CaSO ₄ .2H ₂ O
الكبريتيدات	بايرايت	FeS ₂
هاليدات	هالايت سيلفايت كارنالايت	NaCl KCl KMgCl ₃ .6H ₂ O, CaCl ₂ .nH ₂ O
الفوسفات	أباتايت فيفيانايت	Ca ₅ (F,Cl,OH)(PO ₄) ₃
النترات	نترات الصوديوم النتر	NaNO ₃ KNO ₃

2.2.4 أكاسيد ١ هيدروكسيدات الألمنيوم والحديد

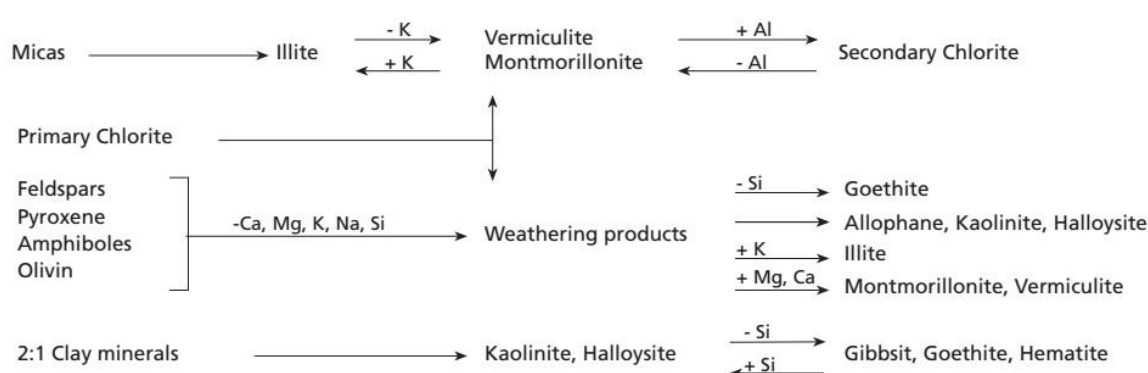
في مناخات معتدلة، تتواجد أكاسيد ١ هيدروكسيدات الألمنيوم والحديد أساسا في شكل جبسايت ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) وجونايت ($\alpha\text{-FeOOH}$) على التوالي. الشكل الرئيسي لأوكسيد الحديد في التربة الاستوائية عموما هو الهيماتايت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). الهيكل المعدني لأكاسيد ١ هيدروكسيدات الألمنيوم والحديد، يشار إليها عادة باسم أكاسيد أحادية نصفية *sesquioxides*، وغالبا ما تكون بسيطة نسبيا. وهي تتألف من رص كثيف من الاوكسجين و / أو ايونات الهيدروكسيل متشبثة معا في ترتيب محدد من كاتيونات الحديد Fe^{3+} و Al^{3+} . قد يمتد الترتيب الداخلي من منتظم تماما، مما يؤدي إلى تركيب بلوري، إلى عدم انتظام نوعا ما في حال كانت هناك شوائب موجودة، مما يؤدي إلى أكاسيد أحادية نصفية عديمة الشكل. تعتمد المساحة السطحية للأكاسيد الأحادية النصفية على الظروف أثناء التكوين ويمكن أن تختلف من عدة عشرات من الأمتار المربعة لكل غرام إلى قيم منخفضة جدا لدرنات وبلورات مجهرية. في داخل البلورات، تحدث محايدة كهربائية، أي أن شحنة الكاتيونات $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ وشحنة الانيونات $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ توازن بعضها البعض. ومع ذلك، على السطح تكون الانيونات $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ غير متوازنة نظير الكاتيونات الفلزية، لأن هذه هي الطبقة النهائية. ونتيجة لذلك، هناك فائض من الأنيونات، مما يتسبب بشحن سطوح الأكاسيد الأحادية النصفية بشحنة سالبة. على سطح البلورة الجافة، يتم الحفاظ على المحايدة الكهربائية عن طريق امتصاص عدد مناسب من الكاتيونات، عموما أيونات هيدروجين H^+ (بروتونات). عند التماس مع الطور المائي، قد تتفصل هذه البروتونات ويتم تبادلها مع الكاتيونات الأخرى، اعتمادا على الرقم الهيدروجيني للمحلول. في هذه الحالة، يعمل السطح كحامض. وبالتالي، فإن الشحنة السالبة لأسطح الأكاسيد الأحادية النصفية تزداد مع زيادة الرقم الهيدروجيني وكذلك القدرة على أمتصاص الكاتيونات بدلا من البروتونات. عند قيم رقم هيدروجيني منخفضة، قد يمتز السطح عددا أكبر من البروتونات مما هو مطلوب للتحييد. في هذه الحالة، فإن السطح يعمل كقاعدة ويحصل على شحنة موجبة. عمليات إزالة البروتون وإضافة البروتون هذه يمكن كتابتها كما يلي:



حيث $MO =$ أوكسجين السطح. ويدعى الرقم الهيدروجيني الذي عنده تكون شحنة سطح المعدن متعادلة (شحنة صفر) بنقطة الشحنة صفر **Point of Zero Charge (PZC)**. نقطة الشحنة صفر للجبسائيت تتغير بين 5.0 و 6.5، نقطة الشحنة صفر للجوثائيت حوالي 7.3، ونقطة الشحنة صفر للهمياتائيت 8.5. وهذا يعني أنه في ظل ظروف حامضية إلى ظروف محايدة (الرقم الهيدروجيني > 7)، لدى كل من جوثائيت وهيماتائيت شحنة سطح موجبة، وبالتالي، هي قادرة على امتزاز الأنيونات. نلاحظ أن الأكاسيد الأحادية النصفية أيضا لها ألفة لأنيونات محددة، وخاصة الفوسفات، من خلال امتزاز محدد.

3.2.4 المعادن الطينية

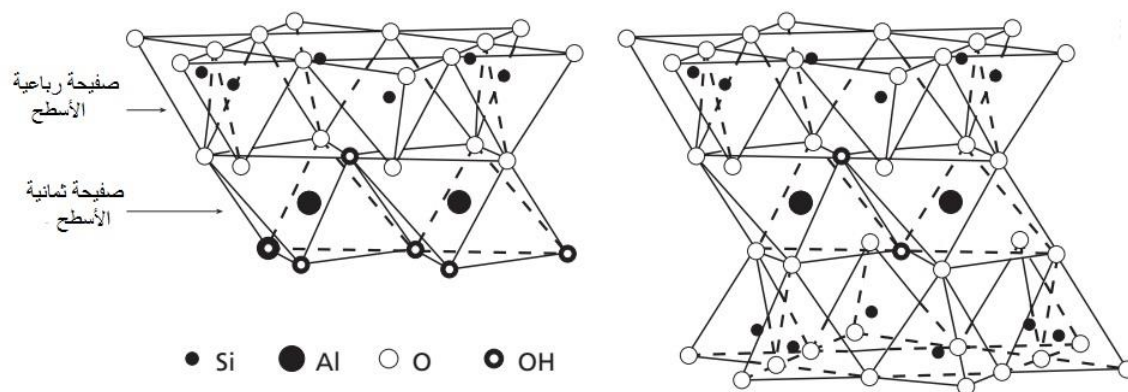
على مقياس الزمن الجيولوجي (أي آلاف إلى ملايين السنين)، تتشكل المعادن الطينية باعتبارها نواتج تجوية كيميائية من معادن قابلة للتجوية نسبيا مثل معادن المايكا، معادن الأوليفين، معادن البيروكسين، معادن الأمفيبول، ومعادن البلاجيوكليس الغني بالكالسيوم. والأمثلة على المعادن الطينية الوفيرة هي الكاؤولينايت، الإلايت، المونتموريلونايت، الفيرميكلولايت، والكلورايت. ويعطي الشكل 2.4 لمحة عامة عن المسارات الممكنة لتشكيل معادن طينية مختلفة. وتنشأ المعادن الطينية في التربة إما من مادة صخر أساس رسوبي الأصل أو في موقع التكون، ويعتمد شكلها النهائي على تكوين المادة الأصل وعلى المناخ. معدن الكاؤولينايت هو بقايا تجوية واسعة تحت ظروف رطبة وحامضية. وهو موجود في الجزء الطيني لجميع أنواع التربة تقريبا. في التربة الاستوائية وشبه الاستوائية، تتشكل معادن الكاؤولينايت الجزء الأساسي من المعادن الطينية، ولكن في ترب المنطقة المناخية المعتدلة تتواجد فقط في كميات صغيرة، مشتقة أساسا من الصخر الأساس الرسوبي الأم.



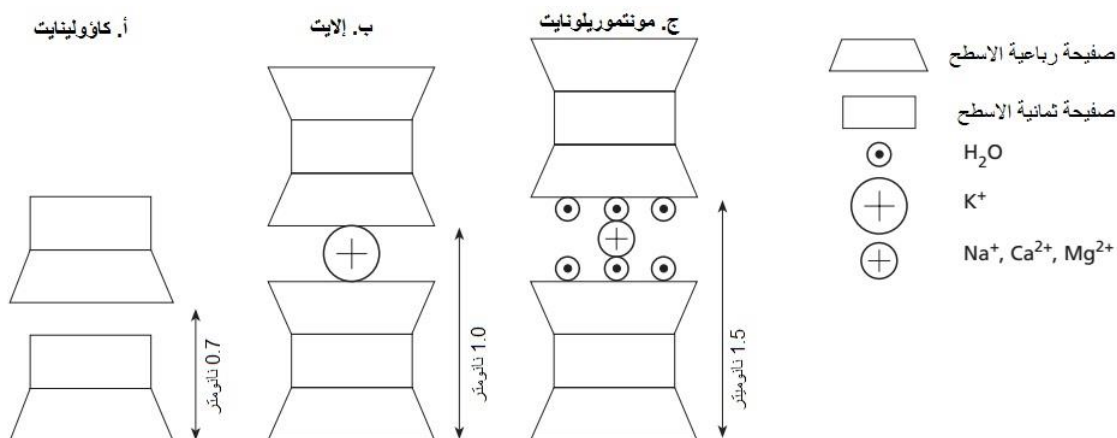
شكل 2.4 نظرة عامة تخطيطية لتشكيل المعادن الطينية من المعادن الأولية.

ينتمي معدن المونتموريلونايت إلى مجموعة السمكتايت، والتي هي اطيان لزجة منتفخة. ويتواجد أساسا في ترب تشكلت من صخور نارية قاعدية (على سبيل المثال البازلت والغابرو). في المناطق المدارية وشبه المدارية، يمكن أن يشكل المونتموريلونايت المعدن الطين الأساس في ترب تشكلت في مادة أصلية غنية بالكالسيوم والمغنيسيوم في ظل ظروف تصريف رديئة. يتواجد معدن الفيرميكولايت في ترب قليلة الحامضية، ولكن نادرا ما يكون المعدن الطين المهيمن في التربة. الإلايت هو المعدن الطيني الأكثر وفرة في تربة المناطق المناخية المعتدلة الرطبة، وخاصة في الرواسب النهرية.

المعادن الطينية هي سيليكات ألومينية ذات تركيب شبكي تتألف من الومينا ثمانية الاسطح متصلة بطبقة أو طبقتين من سيليكات رباعية الاسطح (الشكل 3.4). وتتكون السيليكات رباعية الاسطح من ذرة سيليكون صغيرة نسبيا (Si) مرتبطة بأربع ذرات أو كسجين O_2 أكبر، ثلاثة في الطبقة القاعدية، وواحدة في الطبقة العليا. أما في الالومينا ثمانية الاسطح، ترتبط ذرة الومنيوم مع ست أيونات هيدروكسيل OH، ثلاثة في الطبقة القاعدية وثلاثة في الطبقة العليا. يرتبط ايون الهيدروكسيل في شبكة الالومينا مع أو كسجين الطبقة العليا في شبكة السيليكات ليتم ربط هاتين الشبكتين. يتم تشكيل إما طبقة ثنائية (1:1 معدن طين) أو تركيب ثلاثي الطبقات (2:1 معدن طين)، مما يؤدي إلى مجموعة متنوعة من المعادن الطينية. على سبيل المثال، يوضح الشكل 4.4 التراكيب الشبكية للكاؤولينايت، الإلايت والمونتموريلونايت. يتكون الكاؤولينايت من صفائح مكدسة من وحدة مكونة من طبقتين، وهو بالتالي معدن طين 1:1. معادن الإلايت والمونتموريلونايت كلاهما معادن طينية 1:2 ويتكونان من وحدات متكدسة ثلاثية الطبقات.



شكل 3.4 ترتيب صفائح رباعية الاسطح وثمانية الاسطح في معدن طين 1:1 (يسار) ومعدن طين 1:2 (يمين).



شكل 4.4 تراكيب شبكية من أ) كاؤولينايت (1:1 معدن الطينية)، ب) إلايت (2:1 معدن طين)، ج) مونتموريلونايت (2:1 معدن طين).

ترتبط طبقات الإلايت مع ايونات بوتاسيوم (K^+) غير مائية (غير محاط بجزيئات ماء) غارقة جزئيا في ثقوب سداسية للطبقات رباعية الاسطح. تتفصل طبقات المونتموريلونايت بجزيئات ماء محتوية على كاتيونات كالصوديوم (Na^+)، الكالسيوم (Ca^{2+}) والمغنيسيوم (Mg^{2+}).

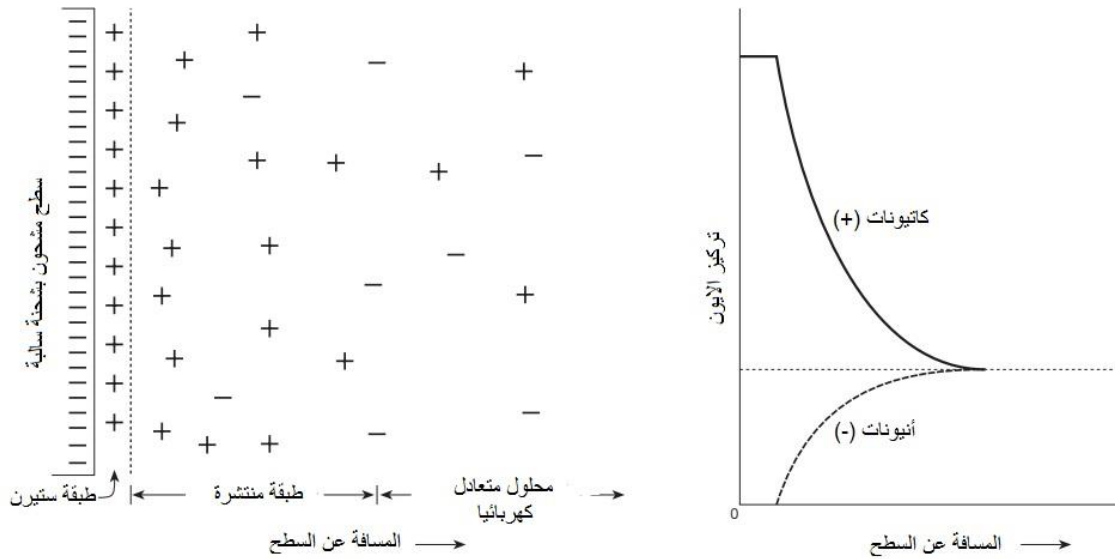
تتشابه ذرات الألمنيوم وذرات السيليكون في الحجم ومع أيونات فلزية أخرى. ولذلك فمن الممكن لذرات السيليكون Si^{4+} والألمنيوم Al^{3+} في التركيب البلوري أن يتم احلالهما بذرات Fe^{2+} و Ca^{2+} أو Mg^{2+} بدون تشويش في التركيب البلوري. يدعى هذا الاستبدال بالاحلال متماثل التبلور *isomorphous substitution* ويؤدي الى شحن غير متوازن يترك معظم جسيمات الطين مشحونة بشحنة سالبة. عملية الاحلال متماثل التبلور بطيئة نوعا ما، وبالتالي فإن الشحنة السالبة الناتجة تكون مستقرة إلى حد ما ويتم تحييدها عن طريق الامتزاج الموجب على سطح المعدن الطيني. كالأكاسيد الاحادية النصفية، تمتلك المعادن الطينية ايضا شحنة اضافية تعتمد على الرقم الهيدروجيني بسبب اضافة البروتون كما هو موضح في المعادلة 1.4. تحدث تفاعلات اضافة البروتون هذه حيث تحدث حالات عدم توازن للشحنة في "اواصر مكسورة" 'broken bonds' لطبقات رباعي السطوح وثمانى السطوح، أي على حواف المعادن الطينية. لا تمتلك اوجه المعادن الطينية عموما اي مجاميع هيدروكسيل حرة لتفاعلات اضافة البروتون، وبالتالي تتواجد شحنة السطح المعتمدة على الرقم الهيدروجيني اساسا على حواف الطين. تمتلك مجاميع سيليكون - هيدروكسيل $Si-HO$ عند حافات طبقة رباعي الاسطح نقطة شحنة صفر واطنة جدا، وبالتالي، فهي مشحونة بشحنة سالبة أو محايدة

تقريبا، حتى عند قيم رقم هيدروجيني منخفض. في المقابل، فإن سلوك حواف الطبقة الثمانية الاسطح إلى حد ما مثل جيبسايت، التي لديها قيمة نقطة شحنة صفر عالية نسبيا (حوالي 7.0). وبالتالي، فمن المرجح ان يكون لحواف الطبقة الثمانية الاسطح شحنة موجبة عند قيم رقم هيدروجيني منخفضة.

معدن الكاؤولينايت وغيره من معادن طينية 1:1 هي بالكاد عرضة لإحلال متماثل التبلور وتطوير شحنة تعتمد على الرقم الهيدروجيني فقط. معدن الكاؤولينايت لديه نقطة شحنة صفرية 4.6، وبالتالي عند رقم هيدروجيني منخفض لديه شحنة سطح قريبة من الصفر أو شحنة موجبة قليلا، ولكن يصبح السطح سالبا قليلا مع زيادة الرقم الهيدروجيني كما تتفصل البروتونات عن هيدروكسيلات السطح. الشحنة الثابتة على معدن طيني 2:1 دائما تساهم أكثر في شحنة السطح الكلية من الشحنة المتغيرة. لدى معدن الإلايت شحنة سالبة ثابتة كبيرة إلى حد ما. الشحنة السالبة لمعدن المونتموريلونايت أكبر من تلك للإلايت.

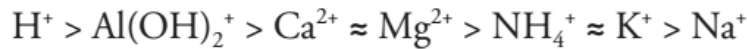
لأن المعادن الطينية هي في الأساس مشحونة بشحنة سالبة، فإنها سوف تكون أساسا مواد ماصة للكاتيونات. يمكن أن يحدث امتزاز الكاتيون عن طريق آليات مختلفة، مما يؤدي إلى درجة مختلفة من الترابط بين السطح المعدني المشحون بشحنة سالبة والكاتيونات. وتشمل آليات الامتصاص والامتزاز هذه تشكيل معقد كروي داخلي، وتشكيل معقد كروي خارجي، والامتزاز في ما يسمى بطبقة منتشرة، وامتزاز محدد. تشكيل معقد سطحي كروي داخلي ينطوي على معقد سطحي متشكل مباشرة بين كاتيون منزوع الماء وتجويف سيلوكسين siloxane (أي الثقوب السداسية من طبقات رباعي السطوح، والتي تشكل بمثابة مواقع تفاعل لتشكيل المعقدات السطحية مع الكاتيونات). وبالتالي الاصرة المتشكلة تكون قوية جدا. ينطوي مركب سطحي كروي خارجي على تشكيل معقد سطحي بين كاتيون مائي وتجويف السيلوكسين. هذه الاواصر المتشكلة هنا أضعف بكثير مما كانت عليه في حالة الكروي الداخلي؛ أيونات المعقد الكروي الخارجي تتبادل بسهولة أكثر مع الأيونات في المحلول. وبالتالي فإن المعقدات الكروية الداخلية والكروية الخارجية المتشكلة مباشرة على سطح المعدن، يشار لها أيضا باسم طبقة ستيرن Stern layer. هذه المعقدات عادة ما تكون غير كافية لتحديد الشحنة السالبة على أسطح المعدن الطيني. لتحقيق توازن هذه الشحنة المتبقية، يحدث امتزاز كاتيوني أيضا في محلول التربة بالقرب من سطح المعدن، ما يسمى بالطبقة المنتشرة *diffuse layer*. في هذه الطبقة المنتشرة، تكون الكاتيونات (أيونات مضادة) هي أكثر وفرة من الأنيونات المنتشرة (الأيونات المشتركة).

وبالتالي فإن هذه الكاتيونات ليست مرتبطة بالسطح، ولكنها تكون في محلول. ويشق اسم الطبقة المنتشرة من ميل الأيونات المضادة إلى الانتشار بعيدا عن نطاق التراكم بالقرب من سطح المعدن نحو منطقة التراكيز الأقل في المحلول الكلي. وبالتالي يمكن الاستنتاج أن التفاعلات بين الكاتيونات والأسطح المعدنية في تماس مع محاليل مائية تحدث في طبقتين، تسمى معا طبقة مزدوجة منتشرة: الطبقة المؤلفة من معقدات سطحية كروية داخلية وخارجية وطبقة الأيون المنتشرة. يوضح الشكل 5.4 توزيع الأيونات في هذه الطبقة المزدوجة المنتشرة.



شكل 5.4 توزيع الايون في الطبقة المزدوجة.

كلما كان تكافؤ الكاتيون أكبر والكاتيون المائي أصغر، كلما كان أمتزاز الكاتيون أقوى. لذلك، يحدث امتزاز الكاتيون تقريبا في الترتيب التالي من التفضيل:



ويشار إلى الكاتيونات الممتزة أيضا باسم الكاتيونات القابلة للتبادل لأنه عندما تحتوي المياه الحرة المتدفقة حول الجسيمات على كاتيونات مختلفة، فإنه قد يتم تبادلها مع تلك الموجودة في المحلول. ويعتمد مدى قدرة المعادن الطينية على تبادل الكاتيونات على مساحة سطحها المحددة وشحنة السطح السالبة، وبالتالي يعتمد جزئيا على الرقم الهيدروجيني. وعادة ما يعبر عن سعة التبادل الكاتيوني (*cation exchange capacity* (CEC) للمعادن الطينية بالمللي مكافئ لكل وحدة كتلة من

التربة الجافة، وغالبا لكل 100 غرام. تختلف سعة التبادل الكاتيوني بالنسبة لمختلف المعادن الطينية (وترد بعض القيم النموذجية لسعة التبادل الكاتيوني للمعادن الطينية الشائعة في الجدول 2.4). وبالتالي، فإن محتوى نوع مختلف من المعادن الطينية يحدد سعة التبادل الكاتيوني للتربة والرواسب.

جدول 2.4 القيم النموذجية لقدرة التبادل الكاتيوني لبعض المعادن الطينية الشائعة.

المعدن الطيني	سعة التبادل الكاتيوني (ملي مكافئ / 100 غم)
كاؤولينايت	10 - 1
إلايت	40 - 20
مونتموريلونايت	120 80
فيرميكيولايت	150 - 120

إلى جانب التفاعلات بين الكاتيونات عند و بالقرب من سطح المعدن الطيني و في المحلول، هناك بعض الظواهر الامتزازية المحددة على حواف المعادن الطينية. تحتوي معادن الإلايت الطينية على كميات كبيرة من البوتاسيوم (K^+) الذي يربط بين الشبكات ثمانية الاسطح ورباعية الاسطح. قد يتطابق مقدار البوتاسيوم K مع مرتين إلى أربعة أضعاف سعة التبادل الكاتيوني المترافقة مع أسطح الإلايت. أيونات البوتاسيوم K^+ هذه تحتجز بشكل تفضيلي للغاية وغير قابلة للتبادل إلى حد كبير في ظل الظروف الطبيعية. ومع ذلك، قد تتبادل بعض ايونات البوتاسيوم K^+ عند حافات الإلايت، مسببة إنفتاح جزئي بين شبكي، وخاصة إذا تم إتصال الإلايت مع محلول محتوي على تراكيز صغيرة جدا من البوتاسيوم K^+ . هذا الانفتاح للفراغ بين الشبكة يؤدي الى مواقع حافات متهرئة *frayed edge sites*: تركيب شبكي مفتوح على حواف المعدن الطيني. إذا زاد تركيز البوتاسيوم K في المحلول، تتحرك أيونات البوتاسيوم K بسرعة الى داخل الحواف المفتوحة، مما يسبب في انهيار الهيكل المفتوح فيما بعد. يتم اصطياد البوتاسيوم الممتز بهذه الطريقة بشكل غير معكوس داخل تركيب شبكة الطين. تدعى هذه الظاهرة بتثبيت البوتاسيوم وتحديدًا لايونات البوتاسيوم وأيضًا للأمونيوم NH_4 والسيزيوم Cs والريبيديوم Rb والتي هي متماثلة الحجم.

هناك ظاهرة امتزاز ثنائية عند حواف المعدن الطيني تتطوي على امتصاص الأنيونات. كما ذكر أعلاه، اعتمادا على الرقم الهيدروجيني للمحلول بسبب تفاعلات اضافة البروتون عند الاواصر المكسورة

لطبقات ثمانية الاسطح ورباعية الاسطح، قد تكون حواف المعدن الطيني مشحونة قليلا بشحنة موجبة. هذه المواقع المشحونة بشحنة موجبة تؤدي إلى امتزاز الأنيونات لتحديد الشحنة الموجبة. ونظرا لأن امتزاز الأنيون يقتصر فقط على حواف المعدن الطيني والتي عادة ما يكون لها مساحة سطحية محدودة، فإن سعة التبادل الأنيوني (*anion exchange capacity* (AEC) أصغر بكثير من سعة التبادل الكاتيوني. امتصاص وامتزاز الأنيونات هو انتقائي جدا، ويعتمد على تكافؤها وحجمها. حجم ايون اكبر يؤدي إلى درجة إمالة أقل، والذي بالمقابل يميل إلى الامتصاص. بالنسبة للأنيونات الشائعة، تشير الأدلة التجريبية إلى الترتيب التالي لتفضيل امتزاز الأنيون عند حواف المعدن الطيني:

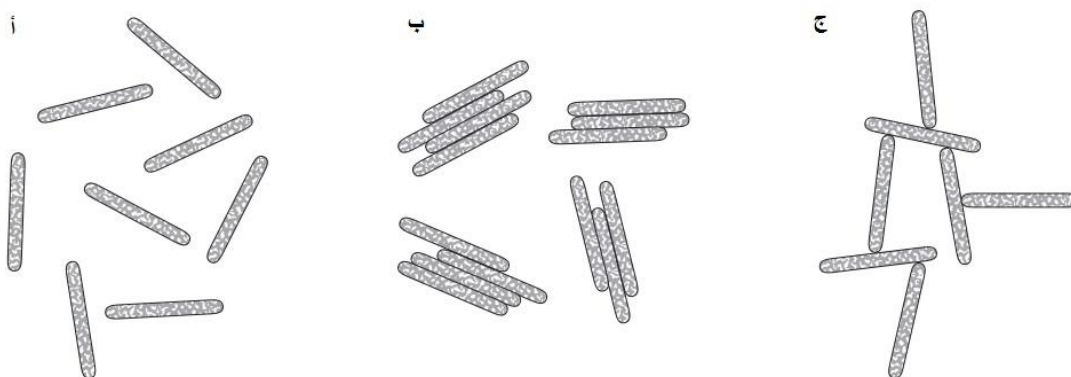


بناء على ذلك، في حالة وجود تراكيز صغيرة جدا من الأنيونات الفوسفاتية (PO_4^{3-})، فلا يتم امتزاز انيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) والكلوريد (Cl^-).

تعتبر قدرة المعادن الطينية على امتزاز الأيونات سمة هامة للاحتفاظ بالمواد ونقلها (الملوثات) من خلال التربة والمياه. وبالإضافة إلى ذلك، لدى المعادن الطينية القدرة على الالتصاق ببعضها البعض، والتي يمكن أيضا أن تعزى إلى عدم توازن الشحنة على أسطح المعدن الطيني. خاصية المعادن الطينية هذه مهمة جدا لخصائص ترسب المعادن الطينية المعلقة في المياه السطحية، وبالتالي، لسلوك النقل للمعادن الطينية والملوثات المرتبطة معها. ويدعى تشكل الندفات أو الركام بالتليبد flocculation أو التخرثر coagulation؛ وهي تؤدي إلى جسيمات أكبر بشكل واضح، والتي تستقر أسرع بكثير من الجسيمات الأصغر، على الرغم من أن كثافة الندفات عادة ما تكون أقل من تلك الكثافة لجسيمات الطين المنفردة. وتدعى العملية العكسية لتكوين عالق غروي بالهوضمة peptisation (أنظر شكل 6.4أ).

يتم تحديد ميل المعادن الطينية إلى التليبد من خلال توازن القوى الجاذبة والنافرة بين الحبيبات الطينية. تتجذب حبيبات الطين لبعضها البعض من قبل قوى فان دير فالز، ولكن هذه القوى الضعيفة تعمل فقط عند مسافة قريبة أقل من حوالي 1.5 نانومتر. الحبيبات تتافر بعضها البعض لأن الأيونات المضادة في الطبقات المزدوجة المنتشرة حول المعادن الطينية لها نفس الشحنة. لأن تراكيز الأيونات هي أعلى في الطبقة المنتشرة مما في المحلول المحيط، يساهم الضغط التناضحي الناتج أيضا في

تتأثر الجسيمات. لبدء التليد، ينبغي السماح لجزيئات الطين بالاقتراب من بعضها البعض بما فيه الكفاية من أجل تجاذب فان دير فالز، أي أقرب من 1.5 نانومتر. إن المسافة التي تكون بها الحبيبات قادرة على الاقتراب من بعضها البعض تحكمها سماكة الطبقة المزدوجة المنتشرة، لأن هذه الطبقة هي السبب الرئيسي في تتافر الحبيبات. ويتعلق سمك الطبقة المزدوجة المنتشرة عكسياً مع متوسط تكافؤ الأيونات المضادة في الطبقة المنتشرة وتركيز الأيون الكلي في المحلول ككل. توجد الكاتيونات ثنائية التكافؤ (على سبيل المثال، المغنيسيوم Mg^{2+} ، الكالسيوم Ca^{2+}) يؤدي إلى طبقة مزدوجة أرق من الكاتيونات أحادية التكافؤ (على سبيل المثال، الصوديوم Na^+ ، البوتاسيوم K^+)، لأن هناك حاجة إلى ضعف عدد الأيونات أحادية التكافؤ للتعاادل الكهربائي. ويؤدي تركيز الأيونات الكلي الأكبر في المحلول إلى طبقة مزدوجة أرق، لأن تركيز أكبر في المحلول الكلي يلغي ميل الأيونات المضادة إلى الانتشار بعيداً عن المعدن الطيني لأن تدرج التركيز بين الطبقة المنتشرة والمحلول الكلي ينخفض (انظر تعريف الطبقة المنتشرة المذكور أعلاه). ونتيجة لذلك، تميل المعادن الطينية إلى التليد بسرعة في المياه المالحة أو قليلة الملوحة حيث تراكيز الأيونات الكلية كبيرة بما فيه الكفاية، حتى لو كانت الكاتيونات في المحلول الكلي هي أحادية التكافؤ في الغالب (Na^+).



شكل 6.4 تليد المعادن الطينية. أ. الهوضمة، ب. تخثر وجها لوجه، ج. تخثر حافة لوجه.

إن آلية التليد الموصوفة أعلاه بسبب قوى فان دير فالز تجلب الركام وجها لوجه (انظر الشكل 6.4ب). وإلى جانب قوى فان دير فالز، يمكن أيضاً أن تتجذب جزيئات الطين لبعضها البعض بواسطة القوى الكهروستاتيكية. حيث تحفز الظروف طبقة رقيقة من الماء الممتز، قد تقترب الحواف الموجبة للحبيبات الطينية قريبة بما فيه الكفاية إلى الوجه السالب لتكوين اصرة كهروستاتيكية فعالة.

ويسمح هذا بتركيب "لا يستطيع الصمود" 'house of cards' مفتوح، استنادا إلى تجاذب حافة مع وجه (الشكل 6.4 ج).

4.2.4 الأسبستوس أو الحرير الصخري

الأسبستوس هو مجموعة من ستة معادن سيليكية ليفية تتواجد بشكل طبيعي في الصخور المتحولة:

- كريسوتايل chrysotile، أو الأسبستوس الأبيض (أفعواني serpentine) الصيغة الكيميائية المثالية هي $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$
- أموسايت amosite، أو الأسبستوس البني (أمفيبول)، أيضا يدعى كومغتونايت/ غرينرايت $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$ cummingtonite/grunerite
- كروسيدولايت crocidolite، أو الأسبستوس الأزرق (أمفيبول)، أيضا يدعى ريبكايت $Na_2Fe^{2+}_3Fe^{3+}_2Si_8O_{22}(OH)_2$ riebeckite
- تريمولايت tremolite: $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
- أكتينولايت actinolite: $Ca_2(Mg,Fe)_5(Si_8O_{22})(OH)_2$
- أنثوفايلايت anthophyllite: $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$

معادن الأسبستوس تكون خاملة كيميائيا ولها قوة شد عالية. يمكن أن تكون منسوجة، مقاومة للحرارة والنار وغير موصلة للكهرباء. وبسبب هذه الخصائص، تم استخدام الأسبستوس في مجموعة متنوعة من المنتجات الصناعية والسلع التجارية، بما في ذلك قرميد السقوف والأرضيات والطلاء وأسلاك العزل الكهربائي والمنسوجات وفرامل السيارات والقوابض.

في شكله الطبيعي، يعرف الأسبستوس على أنه مادة غير سامة وغير ضارة. ويرتبط خطره الصحي على البشر بطبيعته الليفية. عندما تصبح ألياف الأسبستوس محمولة جوا، يمكن استنشاقها عميقا إلى داخل الرئتين. ويمكن أن يسبب استنشاق ألياف الأسبستوس لفترات طويلة تراكم نسيج يشبه الندبة في الرئتين يدعى داء الأسبست asbestosis، مما يؤدي في كثير من الأحيان إلى فقدان وظائف الرئة التي قد تتطور إلى الإعاقة أو الوفاة. قد يسبب الأسبستوس أيضا سرطان الرئة أو أمراض أخرى مثل ورم الظهارة المتوسطة، وهو شكل نادر من السرطان الذي يتطور في بطانة غشاء العديد من الأعضاء الداخلية. وعلى الرغم من أن نوع الأسبستوس أمفيبول (الأموسايت

والكروسيډولايت) تعتبر الأكثر خطورة، إلا أن التعرض لجميع أنواع ألياف الأسبستوس معروف بأنه يمثل خطورة صحية جدية على البشر. ويحدث التعرض الشديد في مجالات تعدين الأسبستوس، وصناعة البناء والتشييد، وإصلاح السفن، ولا سيما أثناء إزالة مواد الأسبستوس بسبب التجديد أو التصليح أو الهدم. وبصفة عامة، كلما زاد التعرض للأسبستوس، زادت فرصة تطور الآثار الصحية الضارة، ولكن أعراض المرض قد تستغرق عدة سنوات لتتطور. وقد حظر الاتحاد الأوروبي وأستراليا جميع استخدامات الأسبستوس واستخراج وتصنيع وتجهيز منتجات الأسبستوس. ومع ذلك، في الولايات المتحدة، لا تزال العديد من المنتجات الاستهلاكية تحتوي بشكل قانوني على كميات ضئيلة من الأسبستوس.

وعلى الرغم من أن التعرض البشري للأسبستوس يرتبط في الغالب بالبيئات الداخلية ومواقع البناء حيث توجد مواد قديمة تحتوي على الأسبستوس أو يجري معالجتها، فإن التربة الملوثة بالأسبستوس قد تشكل أيضا خطرا على صحة الإنسان. ومن المرجح بصفة خاصة أن تكون المباني الصناعية المهجورة ومواقع التخلص من النفايات السابقة ملوثة بالأسبستوس. في مثل هذه المواقع، يمكن أن تكون معادن الأسبستوس عادة موجودة على السطح أو مدفونة عند عمق ضحل. ألياف الأسبستوس في التربة ليست خطرة على البشر بطبيعتها عندما تترك غير ملموسة. ومع ذلك، فإن معادن الأسبستوس في التربة قد تصبح محمولة جوا نتيجة لنشاط مكثف مثل الحفر أو الحرث أو حركة المركبات. تميل الألياف إلى أن تتحرر بسهولة أكبر إلى الهواء من تربة جافة، خشنة الحبيبات، جيدة التصريف. ومن المرجح أن الألياف تصبح محمولة جوا إذا كان الأسبستوس موجودا في شكل مادة سهلة التفتت وبتراكيز عالية. وعموما، لا توجد تراكيز خطيرة من ألياف الأسبستوس المحمولة جوا إلا في دائرة نصف قطرها محدودة (حوالي 100 متر) حول نقطة النشاط.

5.2.4 المواد النانوية (متناهية الصغر)

المواد النانوية هي دقائق تتراوح في الحجم بين 1 نانومتر و 100 نانومتر، وتشمل دقائق نانوية nanoparticles وأنابيب نانوية nanotubes وكبسولات نانوية nanocapsules وألياف نانوية nanofibres. ونتيجة لأحجامها الصغيرة للغاية، فإن المواد النانوية لها نسبة سطح إلى حجم كبيرة، كما تختلف كيميائيتها السطحية عن تلك الموجودة في مركباتها الأم. كما أن لها خصائص بصرية

والإلكترونية مميزة. وبناء على تكوينها، يمكن تصنيفها إلى مواد أساسها كربوني ومواد أساسها معدني، ومواد بوليميرية صناعية ذات هيكل شجري Dendrimers ومواد مركبة. وكما يوحي اسمها، تتكون المواد النانوية القائمة على الكربون في الغالب من الكربون، وعادة ما تأخذ شكل جسم كروي مجوف، إهليلجي، أو أنبوبي. وتدعى المواد النانوية الكربونية الكروية والإهليلجية بالفولارينات fullerenes، بينما تسمى المواد النانوية الكربونية الأسطوانية بالأنايبب النانوية. وتدعى الفولارينات الكروية أيضا بكريات باكي buckyballs. المواد النانوية القائمة على الكربون لديها مجموعة متنوعة من التطبيقات المحتملة، بما في ذلك الطلاءات والاعشبة المحسنة والتطبيقات الإلكترونية والطبية. وتشمل المواد النانوية القائمة على المعادن نقاط الكم، الفضة النانوية، والذهب النانوي، وأكاسيد المعادن مثل ثاني أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك. ونقطة الكم quantum dot عبارة عن بلورة شبه موصلة متراسة تضم مئات أو آلاف الذرات ذات خصائص بصرية متفاوتة تعتمد على حجم نقاط الكم. ومن أمثلة مجالات تطبيق المواد النانوية ذات الأساس المعدني هي المحفزات، الخلايا الشمسية، البطاريات، خلايا الوقود، الواقيات الشمسية، مواد الطلاء، ومواد نانوية صيدلانية للعلاج الكيميائي. المواد البوليميرية الصناعية ذات التركيب الشجري هي بوليميرات بحجم النانو سطحها يمتلك نهايات سلاسل عديدة وبعضها يحتوي على تجاويف داخلية. هذه الأشكال يمكن أن تكون مصممة لتنفيذ وظائف كيميائية محددة. ويمكن دمج الجسيمات النانوية مع جسيمات نانوية أخرى أو مع مواد أكبر لتشكيل مركبات، من أجل تعزيز الخصائص الميكانيكية والحرارية والكهربائية.

على الرغم من استخداماتها المفيدة، فإن الحبيبات النانوية أيضا تقدم مخاطر محتملة على صحة الإنسان والبيئة. ومعظمها يترافق مع نسبة سطحها الكبير إلى حجمها، والتي يمكن أن تجعل الحبيبات فعالة جدا. بالإضافة إلى ذلك، لأنها صغيرة جدا، يمكن أن تمر المواد النانوية عبر الأغشية البيولوجية: ومع ذلك، فإن تفاعلاتها مع النظم البيولوجية لا تزال غير مفهومة. وتزيد الخصائص التفاعلية للمواد النانوية من احتمال أن تنتج آثارا سامة غير متوقعة. ومن المعروف أن بعض المواد النانوية، مثل فولارينات الكربون، والأنايبب النانوية الكربونية وأكاسيد المعادن النانوية، تزيد من إنتاج الجذور الحرة، ولا سيما نوع الأوكسجين التفاعلي. هذا هو واحد من الآليات الرئيسية لسمية الجسيمات النانوية على الأنسجة البشرية ومزارع الخلايا. وجود نوع الأوكسجين التفاعلي قد يؤدي إلى الإجهاد التأكسدي،

الإلتهاب، وما يترتب على ذلك من تلف للبروتينات والأغشية والحمض النووي، والتي قد تؤدي في النهاية إلى موت الخلايا.

في الوقت الراهن، لا تزال المخاطر الصحية والآثار البيئية المرتبطة بالمواد النانوية غير معروفة إلى حد كبير. وهذا هو السبب في أن المواد النانوية غالبا ما تصنف على أنها تدعى بالمواد المستجدة المثيرة للقلق.

3.4 المكونات العضوية

1.3.4 التركيب والتكوين

تتكون المادة العضوية في التربة والمياه من كتلة حيوية حية (نباتات وحيوانات وبكتيريا وطحالب وفطريات وفيروسات)، نباتات ميتة وأنسجة حيوانية (قمامة أو بقايا) ومنتجات التحول العضوي. وفي التربة، تشكل الكتلة الحيوية الحية ما معدله حوالي 10 في المائة من المادة العضوية للتربة. ومع ذلك، فإن بعض العلماء لا يصنفون الكتلة الحيوية الحية كمادة عضوية. وبمجرد أن تموت الكتلة الحيوية الحية، تتحلل البقايا بواسطة الكائنات الحية الدقيقة (البكتيريا والفطريات) لتشكيل مواد دبالية *humic substances*، والتي هي مؤقتة ولكنها نواتج متوسطة المقاومة نسبيا تبقى بعد تفسخ شديد. المواد الدبالية هي مركبات عضوية غير متبلورة، غروية، بوليمرية، ذات لون بني داكن، وذات وزن جزيئي عالي. فهي أصغر من 2 مايكرون، وبالتالي لديها مساحة سطحية كبيرة. وعموما، تشكل المواد الدبالية ما بين 60 و 70 في المائة من مجموع المادة العضوية للتربة. يستخدم مصطلح الدبال *humus* في كثير من الأحيان كمرادف للمواد الدبالية. للأسف، هنا أيضا المصطلحات ليست متسقة، لأن العديد من علماء التربة والبيئة يستخدمون أيضا مصطلح الدبال كمرادف للمادة العضوية في التربة، أي جميع المواد العضوية في التربة بما في ذلك المواد الدبالية. وتسمى عملية تشكيل المواد الدبالية بالتدبل *humification*، في حين يشير التمعدن *mineralisation* إلى التكسير الكامل للمركبات غير العضوية، وخاصة الماء وثاني أكسيد الكربون، ولكن أيضا المعادن والمواد المغذية الأخرى التي تشكل جزءا أساسيا من المواد العضوية. وفي ظل الظروف الطبيعية، يعد تمعدن المادة العضوية مصدرا رئيسيا للعناصر المغذية في التربة والمياه. وتعتمد الدرجة التي يتم بها تكسير البقايا

على عوامل بيئية مثل الرقم الهيدروجيني وجهد الأكسدة والاختزال والكائنات الحية الدقيقة المصاحبة لها.

إن تركيب المادة العضوية غير متجانس للغاية ويتكون من العديد من المركبات العضوية. ولهذا السبب لا توجد صيغة كيميائية عامة للمواد العضوية. ومع ذلك، فإن جميع المواد العضوية تتكون في ما بين 45 و 55 في المائة من الكربون (C)، مع كميات أصغر من الأوكسجين (O) والهيدروجين (H) بالإضافة إلى كميات صغيرة من النيتروجين، الفوسفور (P)، الكبريت (S)، الكلور (Cl)، وعدة عناصر أخرى. ويشار إلى الكربون في المادة العضوية باسم الكربون العضوي *organic carbon*. يتكون التركيب الأساسي للمركبات العضوية من ذرات كربون مرتبطة ببعضها في سلاسل متفرعة وغير متفرعة أو حلقات من مختلف الأحجام مع اواصر لذرات الهيدروجين. وهي تشكل، إلى جانب العناصر الأخرى المرتبطة، مجموعة واسعة من المواد العضوية، مثل اللجنين والفينولات والكربوهيدرات (السليلوز والسكريات) والبروتينات والليبيدات (الدهون) والزيوت والشمع. وبسبب تركيبها المعقد، غالبا ما تصنف المواد الدبالية وفقا لطريقة كلاسيكية تنطوي على المعالجة مع محلول هيدروكسيد الصوديوم. ويسمى الجزء من الدبال الذي هو غير قابل للذوبان في هيدروكسيد الصوديوم المخفف بالدبالين. إن الجزء الذي يذوب في المحلول يتكون من أحماض دبالية *humic acids* وأحماض فولفيك *fulvic acid*، ولكن الأحماض الدبالية تترسب عندما يتم جعل المحلول حامضي. وتتميز أحماض الفولفيك عن الأحماض الدبالية من أوزانها الجزيئية المنخفضة.



في المياه السطحية، يتم التمييز بشكل عام بين المادة العضوية المذابة والمواد العضوية الحبيبية. تتألف المادة العضوية الحبيبية المتواجدة طبيعيا من بقايا مستعصية بشكل كبير لنباتات مائية وارضية خشبية؛ يتراوح تركيز المادة العضوية الحبيبية عموما بين 10 و 20 ملغم \ لتر. وعادة ما يفترض أن المادة العضوية الذائبة تشبه تقريبا المادة العضوية القابلة للذوبان الموجودة في التربة. وعموما، يتراوح تركيز المادة العضوية المذابة في الأنهار من حوالي 5 ملغم \ لتر في المناطق المعتدلة والجافة وشبه الجافة، وحوالي 10 ملغم \ لتر في المناطق الاستوائية، إلى حوالي 40 ملغم \ لتر في المناطق شبه القطبية. وعادة ما تكون تراكيز المادة العضوية المذابة في المياه الجوفية أصغر من تلك الموجودة في المياه السطحية. إن وجود المادة العضوية المذابة الملونة في المياه السطحية والمياه الجوفية قد يلون الماء من الأصفر الباهت إلى البني الداكن، على الرغم من أن اللون ليس له صلة مباشرة بالتركيز

الفعلي للمادة العضوية المذابة. تتكون المادة العضوية المذابة الملونة إلى حد كبير من أحماض دبالية وفولفية غروية، ويمكن أن تؤثر بشكل كبير على وضوح المياه. ومن بين البيئات التي تحدث فيها المياه الملونة بشكل مكثف هي المستنقعات والبرك.

على غرار المعادن الطينية، فإن المادة العضوية الحبيبية في التربة والمياه لها أيضا سطح مشحون بشحنة سالبة. ونظرا للحجم الصغير والمساحة السطحية الكبيرة للمواد الدبالية، فإن المواد العضوية تكون فعالة جدا وقادرة على التفاعل بشكل مكثف مع كل من الطور السائل وغيره من مكونات الطور الصلب. قبل مناقشة آليات التفاعل هذه، من المفيد إجراء بعض التعليقات على التركيب الكيميائي المشترك للمركبات العضوية من أجل فهم أفضل لطبيعة هذه التفاعلات. وكما ذكر أعلاه، فإن ذرات الكربون ترتبط ببعضها البعض لجعل هياكل الكربون تتألف من سلاسل و / أو حلقات. في سياق تفاعل المادة العضوية مع الطور السائل والمواد الصلبة الأخرى، تعد ما تسمى المجاميع الوظيفية المرتبطة بالهيكل مهمة. هذه الوحدات الفرعية الكيميائية تعرض سلوك مماثل أو أكثر في مجموعة متنوعة من هياكل الكربون التي تعلق عليها. ويبين الشكل 7.4 بعض المجاميع الوظيفية الشائعة الموجودة في المركبات العضوية البيئية. وتناقش الفقرة التالية أهمية هذه المجاميع للتفاعل بين المادة العضوية والطور السائل.

2.3.4 التفاعل مع الطور السائل

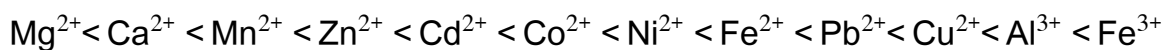
يحتوي عدد من المجاميع المميزة لسلاسل البوليمر المبينة في الشكل 7.4 على OH، ولا سيما مجاميع الهيدروكسيل (OH^-) والكربوكسيل (COOH^-). هذه المجموعات الوظيفية، والتي هي حامضية ضعيفة إلى معتدلة، هي الأكثر نشاطا. معظمها قد يتفكك وفقا لدرجة الحموضة ومجموع تركيز الأيونات في المحلول الكلي. وبالتالي، فإن شحنة السطح لمكونات المادة العضوية هي سالبة ومتغيرة، تماما كما هو الحال في شحنة السطح المتغيرة للاكاسيد الاحادية النصفية والمعادن الطينية. ونتيجة لذلك، قد يحدث تبادل للكاتيونات أيضا، ويمكن أن تسهم المادة العضوية بشكل كبير في سعة التبادل الكاتيوني الكلية للتربة أو الرواسب. وتتراوح سعة التبادل الكاتيوني للمواد العضوية الغروية عادة ما بين 100 و 300 ملي مكافئ / 100 غرام.

التركيب الكيميائي	الاسم	أسماء بديلة
$R-OH$	Hydroxy group	Alcohol, phenol if $R=$ 
$R-SH$	Mercapto group	Thiol, mercaptan
R_1-O-R_2	Ether	
R_1-S-R_2	Sulphide	Thioether
$R_1-N \begin{array}{l} \nearrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{array}$	Amino group	Primary amine if $R_2=R_3=H$, secondary amine if $R_3=H$, tertiary amine, aniline if $R_1=$ 
$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C-R_2 \end{array}$	Carbonyl group	Ketone, aldehyde if $R_2=H$
$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C-OH \end{array}$	Carboxy group	Carboxylic acid
$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C-O-R_2 \end{array}$	Ester	Carboxylic acid ester
$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C-S-H \end{array}$	Thioester	Carboxylic acid thioester
$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C-N \begin{array}{l} \nearrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{array} \end{array}$	Amide	
$R-C \equiv N$	Cyano group	Nitrile
$R_1-N^+ \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O^- \end{array}$	Nitro group	

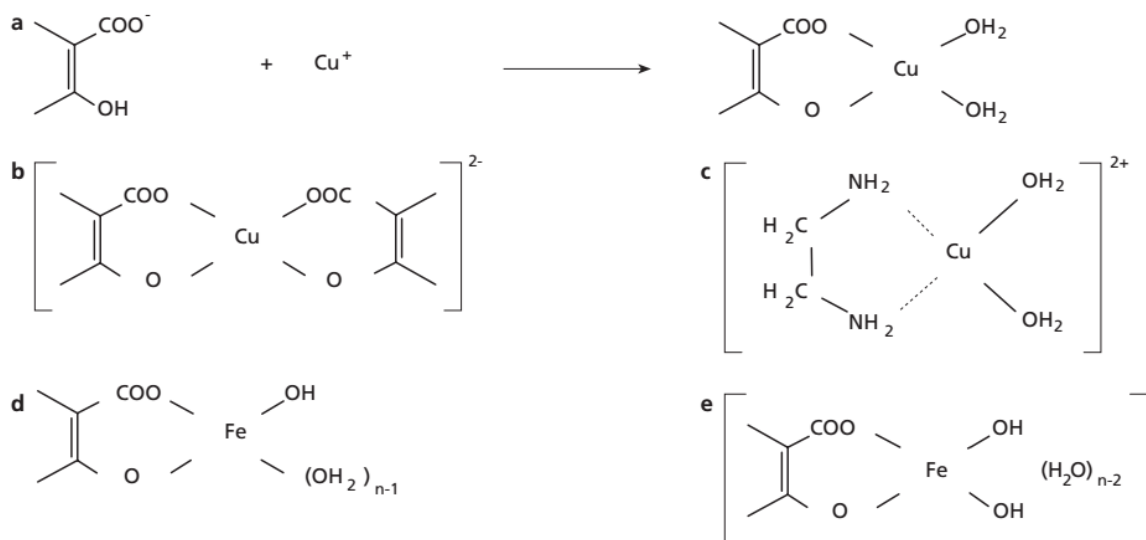
شكل 7.4 بعض المجاميع الوظيفية الشائعة للمواد الكيميائية العضوية البيئية.

ومن الخصائص الهامة الأخرى للبنية الكيميائية لسلاسل البوليمر للمواد الدبالية هو مزيج خاص من المجموعات النشطة المختلفة التي تكون قادرة على تشكيل معقدات مع بعض الفلزات. عندما ترتبط المواد العضوية بمعدن عبر اثنين أو أكثر من سطوح التماس، فإنه عادة ما يشار إلى هذه المواد العضوية المعقدة بالليغاندات **ligands** (إتحاد أيون مع مركبات أخرى لتشكيل مركب أكثر تعقيدا) ويسمى الليغاند مع فلز معقد بالمخلب **chelate**. أمثلة عن الليغاندات الطبيعية هي الأحماض الأمينية، وحامض الستريك، والبوليفينول، والأحماض الدبالية والفولفيك. احد الليغاندات الاصطناعية المعروفة جيدا هو إي دي تي أي EDTA (حامض أثيلين ثنائي أمين رابع الخليك). تشكل الليغاندات تراكيب حلقية عن طريق الترابط مع الفلز (انظر الشكل 8.4)، مما يجعل المخلب مستقرا جدا؛ الفلزات

المعقدة وفقا لذلك لا يمكن تبادلها مثل الفلزات التي تمتاز بانتظام على أسطح المواد العضوية، الأكاسيد الاحادية النصفية أو المعادن الطينية. يتم تحديد استقرار مخلب ما بواسطة الليغاند المخلوب ومجموع تركيز الأيونات والرقم الهيدروجيني في المحلول وأيون الفلز. عموما، يزداد استقرار المخلب مع زيادة الرقم الهيدروجيني ويقل مع زيادة تركيز الأيونات في المحلول. وبالإضافة إلى ذلك، فإن استقرار المخلب أكبر مع فلزات في ما يقرب من الترتيب التالي:



بعض المعقدات الفلزية العضوية قابلة للذوبان في الماء بشكل كبير. القابلية للذوبان، ومن ثم، قابلية التحرك البيئي للحديد والالمنيوم، الفلزات النزرة (على سبيل المثال المنغنيز والنحاس والزنك) وغيرها من الفلزات الثقيلة السامة المحتملة (على سبيل المثال الكاديوم والرصاص، والزرنيق) يمكن أن تتعزز بشكل كبير من خلال تشكيل مثل هذه المعقدات. ولذلك، فإن المواد العضوية المعقدة حاسمة في تجهيز المغذيات الدقيقة إلى النباتات، والتوافر البيولوجي للفلزات الثقيلة، وترشيح الفلزات في التربة.



شكل 8.4 معقدات مخلب نحاس وحديد مع مجاميع الكربوكسيل والفينول لأحماض الفولفيك والأحماض الأمينية.

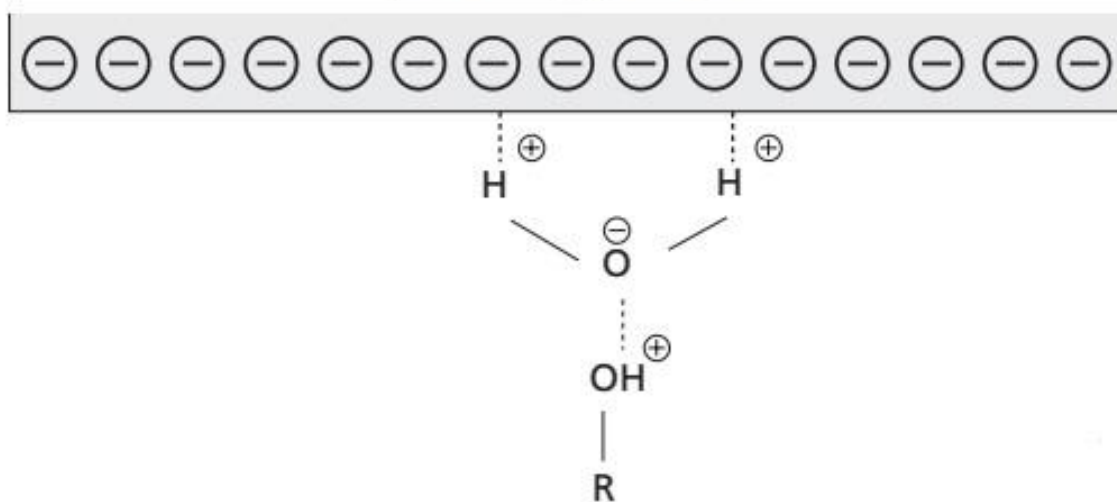
3.3.4 التفاعل مع الأسطح المعدنية

إلى جانب التفاعل مع الطور السائل من خلال التبادل الكاتيوني وتشكيل المخالب، تميل المواد العضوية أيضا إلى التفاعل بقوة مع الأسطح المعدنية مثل تلك الاسطح المعدنية لحبيبات الكوارتز،

الأكاسيد الأحادية النصفية والمعادن الطينية. وهذا يسبب تقريبا تغطية جميع أسطح الحبيبات المعدنية بغشاء عضوي. بسبب مساحة سطوحها الكبيرة، تمتاز المعادن الطينية معظم المادة العضوية. وبالتالي، فإن محتوى المادة العضوية في التربة أو الرواسب يتناسب عادة مع محتوى الطين.

يحدث امتصاص وامتزاز الجزيئات العضوية على الأسطح المعدنية عبر آليات مختلفة. يتم إزالة المذيبات العضوية المشحونة بشحنة موجبة، مثل الأحماض الأمينية على سبيل المثال (عند قيم رقم هيدروجيني تحت نقطة شحنة الصفر) والبيبتيدات المتعددة، بسهولة من الطور المذاب عن طريق التبادل الكاتيوني. المجموعات النشطة للهيدروكسيل أو الكربوكسيل لها خاصية ثنائية القطب مثل جزيئات الماء، مما يعني أن مراكز الشحنة الموجبة والسالبة لا تتوافق. ذرات الهيدروجين H من المجموعات الوظيفية وجزيئات الماء تمتلك كمية كبيرة من شحنة موجبة وذرات الأكسجين O شحنة سالبة. ويؤدي ذلك إلى تشكيل ما يسمى بالواصر الهيدروجينية بين ذرات H والسطح المعدني المشحون بشحنة سالبة، وغالبا عبر جزيئات H_2O (انظر الشكل 9.4). وكثيرا ما تتعلق الجزيئات الدبالية الكبيرة على الأسطح المعدنية بواسطة اواصر هيدروجينية متعددة.

سطح مشحون بشحنة سالبة



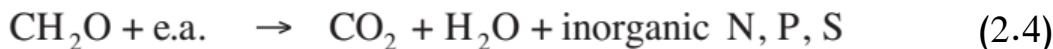
شكل 9.4 رسم تخطيطي لاصرة هيدروجين بين مجموعة هيدروكسيل و سطح معدني.

امتصاص وامتزاز المركبات العضوية يغير خصائص الامتصاص والامتزاز للسطح المعدني. إذا كان الجزيء العضوي يمتص في موضع حيث يترك مجاميعه الوظيفية النشطة أو مواقع الخلب مكشوفة، فإنه سيميل إلى أخذ كاتيونات من المحلول إلى الطور الحبيبي. إذا كان يمتص على الطور

المعدني في مثل هذه الطريقة حيث تعاق مواقعها التفاعلية، يصبح أقل فعالية في التقاط الكاتيونات. وإلى جانب المناطق القطبية كما هو موضح أعلاه، غالبا ما يكون للجزيئات العضوية الكبيرة أيضا مناطق غير قطبية. إذا كانت هذه الجزيئات الكبيرة مرتبطة بالمعادن، يصبح سطح المعدن أقل قطبية. وهذا يجعل السطح المعدني مذيب أفضل للملوثات العضوية غير القطبية أو الكارهة للماء. وجود هذه الاغلفة العضوية هام بشكل خاص لأنه يعزز التماسك بين الجسيمات المعدنية. وهذا يؤدي إلى تكوين الركام المستقر في التربة. في المياه السطحية، تعزز المعقدات المعدنية العضوية عملية التليد. لاحظ أيضا أن الكائنات الحية الدقيقة الحية تسهم أيضا بنشاط في عملية تخثر التربة أو الرواسب من خلال التغذية. وبالتالي يأخذ الركام المتشكل شكل الكريات البرازية. في المياه الجوفية وعلى قيعان البحيرات والأنهار، تشكل الكائنات الدقيقة أيضا ما يسمى بالأغشية الحيوية *biofilms* التي تتألف من اتحاد من البكتيريا والطحالب والفطريات، مغروسة في نسيج كاربوهيدراتي يحتوي سكر أحادي مسامي خارجي تعمل بمثابة غراء. وتشكل الأغشية الحيوية طبقات رقيقة على المواد الخشنة مثل الرمال والحصى، وقد تحتوي على شوائب من جسيمات غير عضوية. قد يتآكل الغشاء الحيوي من قاع البحيرة أو النهر وهكذا يشكل ركام عضوي هش. بينما تستقر أو تترسب هذه الندفات أو الشوائب، فإنها تصطدم باستمرار مع حبيبات أصغر ومادة عضوية مذابة وتأسرها، وبالتالي تنمو أكبر.

4.3.4 تحليل المادة العضوية

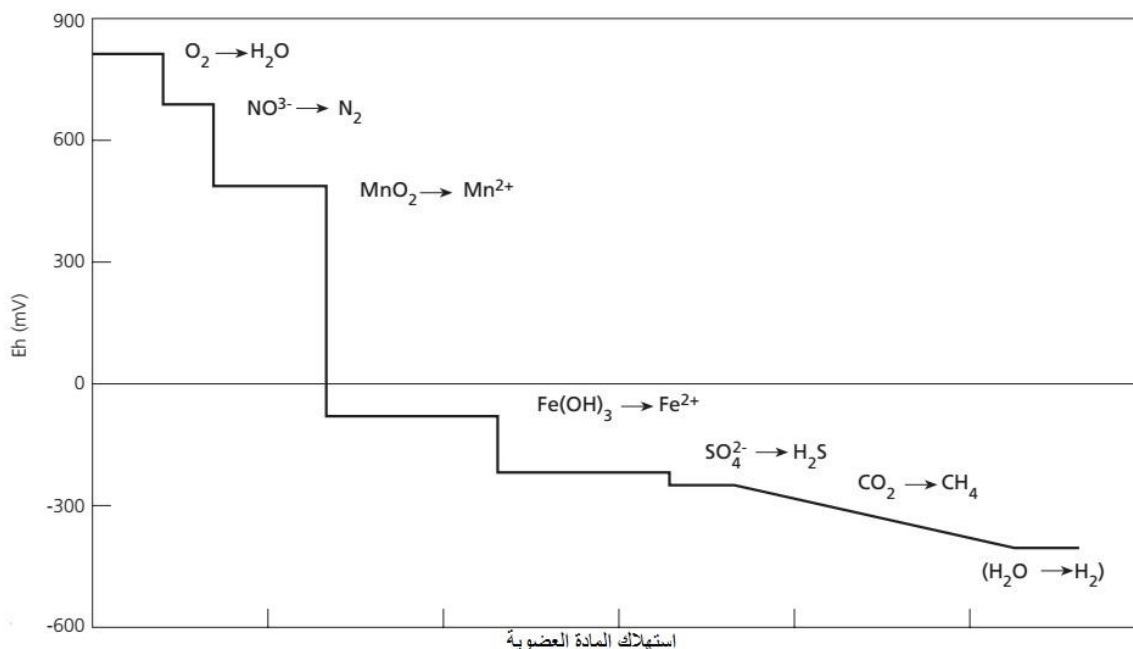
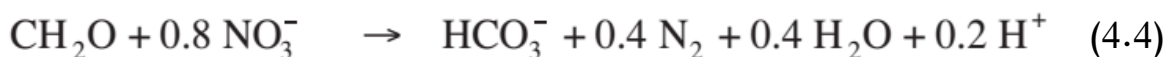
يتم تحليل المادة العضوية من خلال الأكسدة، والتي تتضمن العديد من الكائنات الحية الدقيقة التي تكسر الجزيئات العضوية من خلال تفاعلات أنزيمية متعددة. وقد تبين أعلاه أن هذه التفاعلات تنتج عددا من المركبات العضوية المتوسطة (مثل الأحماض الدبالية والفولفية)، ولكن في النهاية تتمعدن أو تتحلل المادة العضوية بالكامل إلى ثاني أكسيد الكربون وماء، بالإضافة إلى بعض المعادن غير العضوية الأخرى. ومع ذلك، قد تختلف معدلات تفسخ المركبات العضوية المتنوعة بشكل كبير، وقد يكون التفسخ الكامل عملية بطيئة جدا تستغرق عدة عقود أو - في حالة المواد الدبالية المستعصية - آلاف السنين. بسبب تركيبها المعقد، لا توجد صيغة كيميائية عامة للمادة العضوية. ومع ذلك، فمن الممكن كتابة معادلة مبسطة عامة للتفاعل، الذي ينطوي فقط على المواد المتفاعلة الأولية والنواتج النهائية:



حيث يشير CH_2O إلى المادة العضوية و e.a. إلى مستقبلات الإلكترون المختلفة (مؤكسدات) المتوفرة في النظام (على سبيل المثال الأوكسجين (O_2), النترات (NO_3^-) والكبريتات (SO_4^{2-})). وفي التربة ذات التهوية الجيدة والمياه السطحية، يكون الأوكسجين هو المتلقي السائد للإلكترون:



ومع ذلك، في العديد من البيئات، تكون كمية الأوكسجين محدودة، ويتم استخدام المؤكسدات الأخرى تباعاً. ويبين الشكل 10.4 تسلسل تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تعمل في جهود أكسدة واختزال منخفضة. أولاً، إذا تم استنفاد الأوكسجين، تتولى أنواع الميكروبات المختزلة للنترات تحلل المادة العضوية، وذلك باستخدام النترات كمؤكسد. يتم اختزال النترات عن طريق النترت (NO_2^-)، أوكسيد النترت (NO_x) وأوكسيد النتروز (N_2O) لتحرير النتروجين (N_2). وتسمى هذه العملية إزالة النتروجين **denitrification** ويمكن كتابة هذا التحول الشامل على النحو التالي:

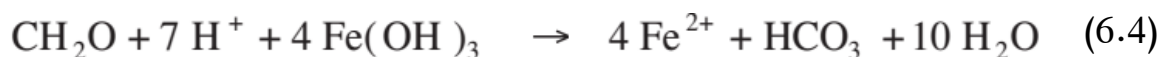


شكل 10.4 تطور جهد الأكسدة والاختزال (Eh) كدالة لاستهلاك المادة العضوية.

ليست كل النترات تتحول إلى غاز نيتروجين حر، لأن كل من (أكسيد النيتريك وأكسيد النيتروز) هي أيضا غازات، والتي يمكن أن تهرب بشكل سابق لأوانه من النظام. إذا تم استنفاد النترات، تقوم البكتيريا المختزلة للمغنيز باستعمال المغنيز (IV) Mn كمستقبل رئيسي للإلكترون (مؤكسد):



بعد ذلك، تقوم البكتيريا المختزلة للحديد باختزال الحديد (III) Fe إلى حديدوز (II) Fe:



فيما بعد، تستعمل الأنواع البكتيرية الأخرى الكبريتات كمؤكسد وتختزل الكبريتات إلى كبريتيد:



كبريتيد الهيدروجين، وهو غاز عديم اللون مع رائحة بيض فاسد، قد يتطاير من النظام أو ينفصل. العديد من الكبريتيدات تكون بالكاد قابلة للذوبان في الماء، لذلك سوف تترسب سريعا ككبريتيد فلزي. وفي نهاية المطاف، إذا استخدمت الكبريتات أيضا، فإن البكتيريا المنتجة للميثان تواصل التحلل في ظروف لا هوائية:



وبالتالي الميثان المنتج يكون معروف أيضا كغاز مستنفعات. ويرافق تسلسل التفاعلات أعلاه انخفاض في جهد الأكسدة والاختزال (الشكل 10.4)، والتي يمكن ملاحظتها كتدرجات تدرجية في جهود الأكسدة والاختزال، المتفاعلات، ونواتج التفاعل، في، على سبيل المثال، الترب العضوية المشبعة بالماء، رواسب قيعان الأنهار والبحيرات، وعلى طول مسارات جريان المياه الجوفية.

ذكر أعلاه أن معدل التحلل للمادة العضوية قد يختلف اختلافا كبيرا تبعا لطبيعة المركبات العضوية. إن تكسر المادة العضوية الممتزة على الأسطح المعدنية يكون أبطأ. وعلاوة على ذلك، يحكم معدل تحلل المواد العضوية من خلال الظروف البيئية مثل طبيعة وتركيز المؤكسد، درجة الحرارة والرقم الهيدروجيني. تحلل المواد العضوية تحت ظروف غنية بالأكسجين يسير بشكل أسرع وينتج المزيد من الطاقة للبكتيريا من التحلل في بيئات معدومة الأكسجين. بشكل عام، تزداد معدلات التحلل مع زيادة درجة الحرارة وزيادة الرقم الهيدروجيني، على الرغم من أن تأثير الرقم الهيدروجيني قد يكون

صغير عند رقم هيدروجيني فوق 5. وغالبا ما يتم التحكم في معدل تحلل المواد العضوية بشكل كبير من خلال محتوى النيتروجين. تحتاج الميكروبات إلى النيتروجين لبناء البروتينات، والنيتروجين غالبا ما يكون عنصرا مقيدا لنموها. وفي هذا السياق، فإن النسبة الكتلية للنيتروجين الكلي إلى الكربون العضوي أو نسبة $N:C$ هي معامل مهم يحدد معدل التحلل. تتطلب البكتيريا نسبة $N:C$ حوالي 1:6؛ بقايا ذات نسب $N:C$ 1:20 أو أقل (على سبيل المثال أوراق خضراء يافعة، بقايا طحالب) لديها نيتروجين كافٍ لتحلل سريع نسبيا. بقايا ذات نسب $N:C$ أكثر من 1:30 (على سبيل المثال القش، إبر الصنوبر) تتحلل ببطء.

في المياه السطحية، يؤدي تحلل المادة العضوية إلى انخفاض تركيز الأوكسجين المذاب. وقد يؤثر ذلك سلبا على النظام الإيكولوجي المائي، خاصة إذا كانت المادة العضوية من مصدر بشري (مثل الفضلات المطروحة بعد المعالجة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي أو تصريف مياه المجاري غير المعالجة). وعادة ما يقاس استنزاف الأوكسجين باستخدام اختبار متطلب الأوكسجين البيوكيميائي القياسي (BOD) *biochemical oxygen demand*. وتشير نتيجة هذا الاختبار إلى كمية الأوكسجين المذاب المعبر عنه غم / م³ المستهلكة بواسطة عينة مياه عند احتضانها في الظلام عند 20 درجة مئوية لمدة خمسة أيام، وهي مقياس لتركيز المادة العضوية القابلة للتحلل بسهولة (كل من المذابة والحبيبية). في الواقع، لا يمكن أن يعزى متطلب الأوكسجين البيوكيميائي بشكل كامل إلى انحلال المادة العضوية، لأن المواد الأخرى المؤكسدة تساهم أيضا في متطلب الأوكسجين البيوكيميائي: النيتروجين القابل للتأكسد على وجه الخصوص. لذلك، غالبا ما يتم التمييز بين متطلب الأوكسجين البيوكيميائي للمادة الكربونية (CBOD) وذلك المتطلب الأوكسجيني البيوكيميائي للمادة النيتروجينية (NBOD). ويمكن أن يستكمل اختبار متطلب الأوكسجين البيوكيميائي من خلال اختبار متطلب الأوكسجين الكيميائي (COD) *chemical oxygen demand* الذي يقيس كمية الأوكسجين المستهلكة في الأكسدة الكاملة للمادة الكربونية، وبالتالي المادة غير القابلة للتحلل البيولوجي أيضا. في الأنهار والبحيرات، يرجع جزء كبير من استهلاك الأوكسجين إلى تحلل المواد العضوية المترسبة في رواسب القاع. إن متطلب أوكسجين الرواسب *sediment oxygen demand* (SOD) هو معدل استهلاك الأوكسجين المذاب في جسم مائي (نهر أو بحيرة أو محيط) بسبب تحلل المواد العضوية الرسوبية. ويتم التعبير عن متطلب أوكسجين الراسب غم أوكسجين م² يوم. وغالبا

ما يكون متطلب الأوكسجين البيوكيميائي، ومتطلب الأوكسجين الكيميائي، ومتطلب أوكسجين الراسب، معاملات مهمة لموازنة الأوكسجين المذاب للمياه السطحية، كما أن تحديدها يوفر معلومات حاسمة لمراقبة نوعية المياه.

4.4 الامتزاز والامتصاص عبر التربة والرواسب

في الفقرات السابقة، لوحظ أن كلا من العناصر غير العضوية والعضوية في التربة والرواسب لديها أو يمكن أن يكون لها مواقع سطح مشحونة بشحنة سالبة وهكذا هي قادرة على امتصاص الكاتيونات. وتتفاوت سعة التبادل الكاتيوني للمعادن الطينية من أقل من 10 ملي مكافئ 100 غرام (كاؤولينايت) إلى أكثر من 100 ملي مكافئ 100 غرام (مونتوريلاونايت وفيرميكولايت) (انظر الجدول 2.4) وتتراوح سعة التبادل الكاتيوني بين المواد العضوية بين 100 و 300 ملي مكافئ 100 غرام. عادة ما يكون لسعة التبادل الكاتيوني للاكاسيد الاحادية النصفية قيمة أصغر بكثير، وعادة ما تكون أقل من 3 ملي مكافئ 100 غرام تربة. وتساهم كل هذه المكونات في سعة التبادل الكاتيوني للتربة ككل. ومن الواضح أن سعة التبادل الكاتيوني للتربة ترتبط ارتباطا وثيقا بالمواد العضوية ومحتوى الطين. وتعتبر سعة التبادل الكاتيوني خاصية مهمة للتربة والرواسب في إدارة التدوير والاحتفاظ بالمغذيات والملوثات المنقولة بالماء. إن البوتاسيوم (K^+) والكالسيوم (Ca^{2+}) والمغنيسيوم (Mg^{2+}) والأمونيوم (NH_4^+) القابلة للتبادل هي مصادر غذائية رئيسية للنباتات. ويتم إعاقة خسارة هذه المغذيات بواسطة الترشيح بشكل كبير كونها تحتجز على مواقع التبادل الكاتيوني. وعلاوة على ذلك، تتم إزالة الفلزات (مثل الكاديوم (Cd^{2+}) والزنك (Zn^{2+}) والنيكل (Ni^{2+}) والرصاص (Pb^{2+}) والنحاس (Cu^{2+}) إلى حد كبير من الطور الذائب، حيث أنها تمتاز على مواقع التبادل الكاتيوني. التركيب الكاتيوني الفعلي الذي يتم امتزازه على معقد التبادل يعتمد على التركيب الكيميائي للمحلول الكلي. بشكل عام، تسيطر ايونات الكالسيوم على سعة التبادل الكاتيوني، ما عدا في التربة الحامضية والملحية. في التربة الحامضية، يتم اشغال معقد التبادل بشكل كبير بالبروتونات (H^+) وأنواع الألمنيوم ($Al(OH)_2^+$ و / أو Al^{3+}). في التربة المالحة، يشغل الصوديوم (Na^+) جزءا كبيرا من سعة التبادل الكاتيوني. وغالبا ما تسمى ايونات الكالسيوم Ca^{2+} و Mg^{2+} و Na^+ و K^+ القابلة للتبادل بالقواعد القابلة للتبادل، لأن التربة ذات سعة التبادل الكاتيوني المشبعة تماما بهذه الكاتيونات تتفاعل كقاعدة

عن طريق قبول H^+ ، وبالتالي فإنها تحييد الرقم الهيدروجيني للمحلول الكلي. وتسمى نسبة هذه الكاتيونات على سعة التبادل الكاتيوني بتشبع القاعدة **base saturation**.

التمارين

1. عرف المصطلحات التالية:
 - أ. الجسيمات الغروية Colloidal particles
 - ب. المواد النانوية Nanomaterials
 - ج. الاسبستوس Asbestos
 - د. الاكاسيد الاحادية النصفية Sesquioxides
 - هـ. الطبقة المنتشرة Diffuse layer
 - و. سعة التبادل الكاتيوني CEC
 - س. تشبع القاعدة Base saturation
 - ح. المادة الدبالية Humic substance
 - ط. المادة العضوية الذائبة DOM
 - ي. المخلب Chelate
 - ك. الغشاء الحيوي Biofilm
 - ل. المتطلب الاوكسجيني البيوكيميائي BOD
2. قم بتسمية آيتين رئيسيتين مسؤولة عن شحنة السطح للجسيمات الصلبة.
3. على فرض نقطة شحنة صفر للمواد التالية

المادة	نقطة الشحنة صفر
Al_2O_3	9.1
$Al(OH)_3$	5.0
Fe_2O_3	6.7
$Fe(OH)_3$	8.5
كوارتز (SiO_2)، فلدسبار	2.4 – 2.0
معادن طينية: كاؤولينايت	4.6
مونتموريلونايت	2.5

- أ. حدد ما إذا كانت شحنة سطح المعادن المذكورة أعلاه سالبة أو موجبة عند الرقم الهيدروجيني = 5.4.
- ب. ماذا سيحدث إذا ارتفع الرقم الهيدروجيني إلى 6.8؟
4. لماذا سعة التبادل الكاتيوني للكوارتز والفلدسبار أصغر بكثير من سعة التبادل الكاتيوني للاكاسيد الاحادية النصفية والمعادن الطينية؟
5. صف الاختلافات في التركيب والخصائص الفيزيائية والكيميائية للمعادن الطينية 1:1 و 2:1.
6. صف بإيجاز عملية تثبيت البوتاسيوم في المعادن الطينية الإلاينية.
7. اشرح لماذا تميل جزيئات الطين إلى التلبد مع زيادة ملوحة الماء.
8. ما هو الفرق بين تحلل وتمعدن المادة العضوية؟
9. يؤدي تحلل المادة العضوية في رواسب قاع البحيرة إلى طبقات متطبقة تتميز بهيمنة تفاعلات الأكسدة والاختزال. سمك هذه الطبقات هو في حدود بضعة سنتيمترات في رواسب القاع الغنية بالمادة العضوية.
- أ. اشرح لماذا يؤدي تحلل المواد العضوية إلى تشكيل مثل هذه الطبقات.
- ب. ما هي المواد التي تعمل كمؤكسدات في الطبقات المتعاقبة؟
- ج. كيف يمكن التعرف على هذه الطبقات من حيث وجود المؤكسدات او المختزلات أو نواتج التفاعل؟
10. صف دور نسبة كاربون : نايتروجين في تحلل المادة العضوية.
11. صف كيف يتغير التشبع القاعدي مع انخفاض الرقم الهيدروجيني للتربة.

الفصل الخامس

مكونات الطور المذاب الرئيسية

1.5 مقدمة

تتضمن مكونات الطور المذاب الرئيسية تلك المواد التي تكون وافرة كأيونات مذابة في المياه الطبيعية وهي الكالسيوم (Ca^{2+}) والمغنيسيوم (Mg^{2+}) والصوديوم (Na^+) والبوتاسيوم (K^+) والحديد (Fe^{2+}) والمنغنيز (Mn^{2+}) وأنواع الكربونات (H_2CO_3 ، HCO_3^- ، CO_3^{2-})، والكلوريد (Cl^-)، والكبريتات (SO_4^{2-}). جنبا إلى جنب مع السيليكا الذائبة (SiO_2)، هذه الأيونات تمثل عموما معظم المواد الصلبة الذائبة (TDS) في المياه تحت السطحية والسطحية. قد يتواجد الألمنيوم (Al^{3+}) كأيون مذاب أيضا، ولكن فقط في ظروف حامضية بشكل استثنائي. وحيث أنها تتواجد في المياه الطبيعية، عادة لا تعتبر هذه المكونات الرئيسية الذائبة ملوثات. ومع ذلك، قد تسبب تلوث التربة والمياه، لأنها غالبا ما تتحرر الى البيئة جنبا الى جنب مع مواد التلوث الاخرى. وبالتالي، قد تكون المكونات الرئيسية المذابة مؤشرا هاما للتلوث عندما تتواجد في تراكيز غير طبيعية، لذلك قد تساعد معرفة سلوكها وأنماطها في تفسير ظهور وتشتت الملوثات الأخرى، الأكثر ضررا.

تحتوي مياه الأمطار على عدد قليل جدا من الأيونات الذائبة، ينشأ معظمها من غازات الغلاف الجوي (مثل ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وحامض الهيدروكلوريك) ومن الهباء الجوي الناتج عن الانبعاثات البركانية والانبعاثات الكيميائية الحيوية من التربة والمياه. ويؤدي ذوبان هذه الغازات والهباء الجوي إلى تعزيز تراكيز الصوديوم وأنواع الكربونات، والكبريتات، والكلور، ويؤدي إلى خفض درجة الرقم الهيدروجيني في مياه الأمطار. وعلاوة على ذلك، يجلب رذاذ الملح من البحار والمحيطات كميات كبيرة من الصوديوم والكلور الى داخل الغلاف الجوي. وقد تصل هذه المواد أيضا إلى سطح الأرض بشكل مستقل عن هطول الأمطار، عن طريق ترسب جسيمات الهباء الجوي الجافة وامتزاز الغازات الجوية. وبمجرد أن تتسرب مياه الأمطار إلى التربة، يتأثر تركيبها بعمليات التبادل بين المياه ومواد التربة من خلال الذوبان، الامتصاص والامتزاز، امتصاص النبات والتركيز بسبب التبخر. وبشكل عام، فإن المصدر الرئيسي للأيونات في المياه الجوفية ومياه الأنهار هو التجوية

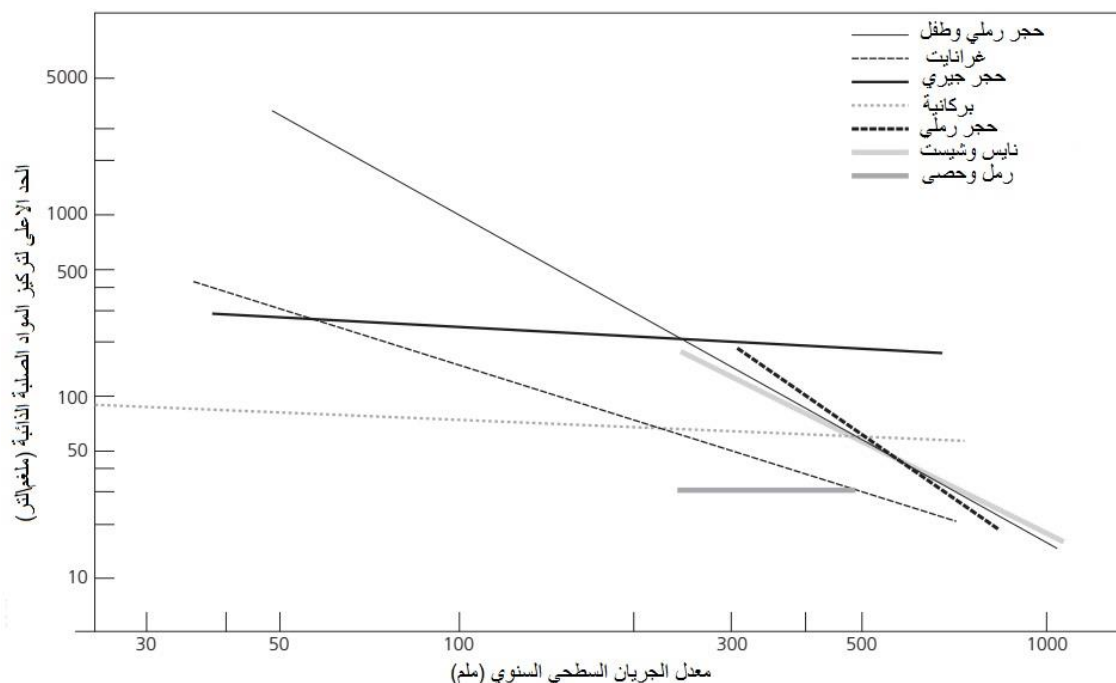
وذيوان الصخور والمعادن. بعض المعادن، مثل الكربونات (على سبيل المثال الطباشير، والحجر الجيري، والدولوميت، والمارل) والمعادن التبخرية (على سبيل المثال الملح الصخري أو الهاليت والجبس) تذوب بسهولة في الماء؛ والبعض الآخر، مثل السيليكات (على سبيل المثال الكوارتز، الفلسبار، والمعادن الطينية) تذوب ببطء أكثر من ذلك بكثير. ولذلك، فإن تركيب المياه يعكس كل من الوضع الجيولوجي في حوض التصريف وزمن البقاء. ويقدم الجدول 1.5 لمحة عامة عن المصادر الرئيسية ومديات التراكيز المثالية للمكونات المذابة الرئيسية في مياه الأمطار غير الملوثة والمياه العذبة.

جدول 1.5 مديات تراكيز مثالية للمكونات الرئيسية المذابة في المياه العذبة غير الملوثة ومصادرها.

المكون الذائب	مدى التركيز المثالي		المصدر
	ملغمول \ لتر	ملغم \ لتر	
صوديوم	0.1 – 2.0	0.2 – 46	فلدسبار، ملح صخري، زيولايت، غلاف جوي
بوتاسيوم	0.01 – 0.2	0.4 – 8.0	فلدسبار، مايكا
كالسيوم	0.05 – 5.0	2 – 200	حجر جير، جبسم، فلدسبار، بايروكسين، أمفيبول
كلوريد	0.05 – 2.0	1.8 – 70	صخر ملحي، غلاف جوي
بيكاربونات	0 – 5	0 – 305	حجر جير، مادة عضوية
كبريتات	0.01 – 5.0	1 – 480	جبسم، كبريتيدات، غلاف جوي
حديد	0 – 0.5	0 – 28	سيليكات، جيوتايت، هيماتايت، سيديرايت، بايرايت
سيليكات	0.02 – 1	1.2 – 60	سيليكات

هناك عامل آخر إضافة إلى جيولوجيا حوض التصريف الذي يحكم تركيب المياه هو الكمية الإجمالية لهطول الأمطار السنوي، لأنه يحدد درجة التخفيف. ويوضح الشكل 1.5 هذا التأثير لتركيب مياه مثالي كدالة لمتوسط الجريان السطحي السنوي من أحواض تصريف في الولايات المتحدة ذات جيولوجيا مختلفة. ويوضح هذا الشكل أن تراكيز المواد الصلبة الذائبة الكلية تتخفض انخفاضاً حاداً مع متوسط الجريان السطحي السنوي في مستجمعات المياه التي يسيطر عليها صخر أساس من غرانايت، حجر رملي، طفل، شيست ونايس. وهذا يدل على أن معدلات التجوية لهذه الصخور هي في ترتيب زمن بقاء المياه داخل مستجمعات المياه. أما في مستجمعات المياه التي يهيمن عليها الرمل والحصى، أو الصخور البركانية، أو الحجر الجيري، فإن التركيز الأقصى للمواد الصلبة الذائبة الكلية يعتمد قليلاً جداً على متوسط الجريان السطحي السنوي. الرمال والحصى هي مقاومة جداً للتجوية، وبالتالي فإن تراكيز المواد الصلبة الذائبة الكلية تبقى صغيرة. في هذه الحالة، يتم تنظيم تركيب مياه

الجريان السطحي إلى حد كبير من خلال كيمياء مياه الأمطار، والتبخّر، وامتصاص النباتات. وعلى النقيض من ذلك، فإن الصخور البركانية والحجر الجيري (خصوصا الحجر الجيري) أكثر عرضة للتجوية ومعدلات التجوية سريعة بالنسبة لزمن بقاء المياه؛ وبالتالي فإن تراكيز المواد الصلبة الذائبة الكلية تكون أكبر من تلك للرمال والحصى، ومستقلة تقريبا عن متوسط الجريان السطحي السنوي.



شكل 1.5 تراكيز مكونات ذائبة مثالية كدالة لمتوسط الجريان السطحي السنوي من أحواض تصريف في الولايات المتحدة.

بما أن المكونات المدرجة في الجدول 1.5 تشمل أغلبية الأيونات الذائبة في المياه، ينبغي لها - تقريبا - أن تخضع لمبدأ المحايدة الكهربائية، مما يعني أن مجموع شحنة الكاتيونات والانيونات يوازن بعضها بعضا. وبالتالي فإن هذا المبدأ يتيح فرصة لإجراء فحص أولي لتحليل تركيبة المياه، وذلك بحساب الاختلال في توازن الشحنة باستخدام:

$$IB = (Cations - Anions) / (Cations + Anions) \quad (1.5)$$

حيث IB = أختلال التوازن الأيوني [-] (يعبر عنه عادة كنسبة مئوية)؛ تشير الكاتيونات والانيونات إلى تراكيز كل من الكاتيونات والانيونات معبر عنها بالمللي مكافئ لكل وحدة حجم (مللي مكافئ 1 لتر). ونظرا للأخطاء التحليلية في المختبرات، فإن اختلالات توازن أيوني تصل إلى ± 2 في المائة

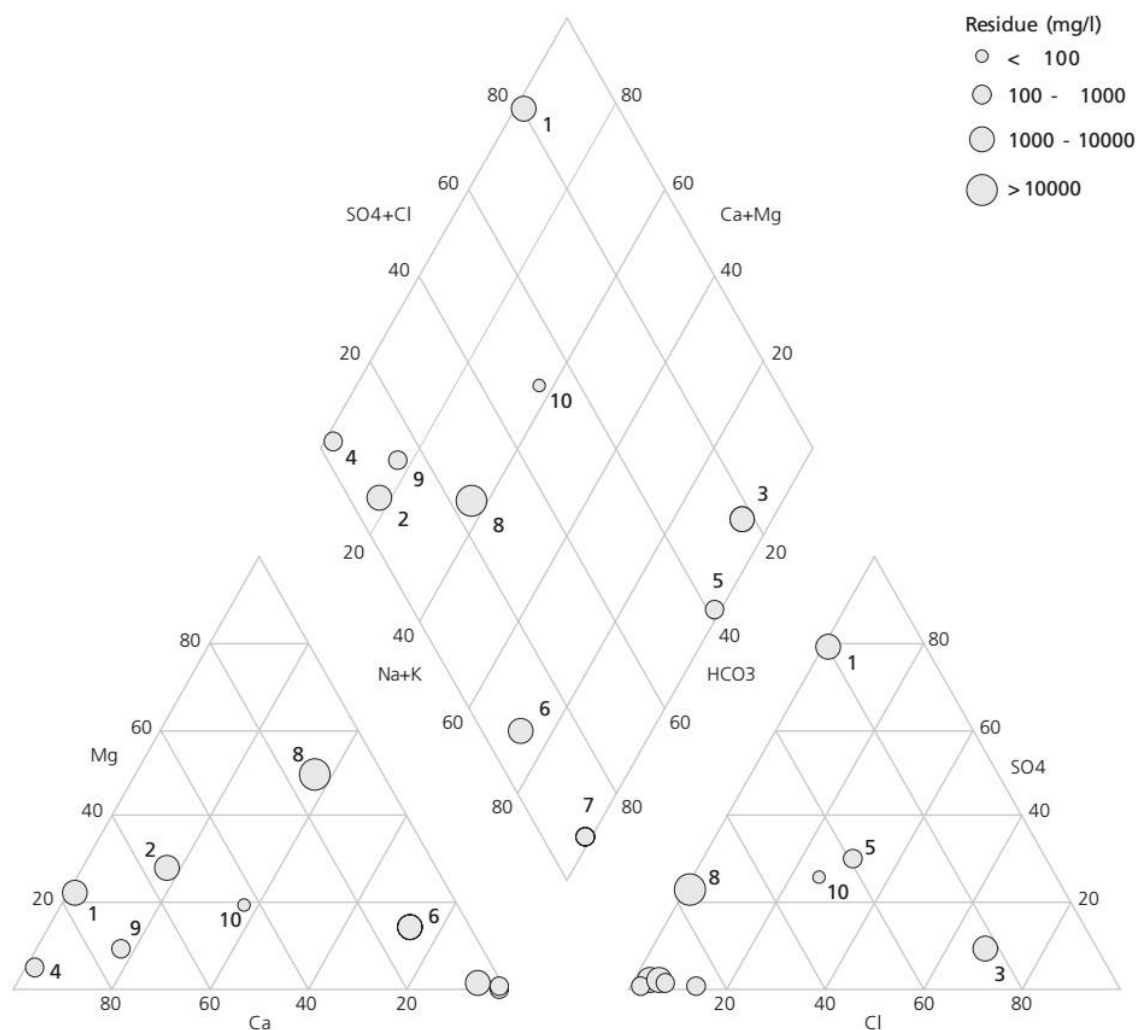
تكون معتادة. ومع ذلك، تعتبر عينات مياه ذات عدم توازن شحنة مطلق أكبر من 5 في المئة غير دقيقة. لاحظ أن بعض الأيونات غير الكاتيونات والأنيونات المذكورة أعلاه يمكن أن تساهم بشكل كبير، مثل NO_3^- في مياه جوفية غنية بالأكسجين، NH_4^+ في مياه جوفية مختزلة، أو H^+ و Al^{3+} في مياه حامضية. من الواضح، إذا كان هذا هو الحال، ينبغي أيضا أن تؤخذ هذه الأيونات في الاعتبار عند حساب اختلال التوازن.

غالبا ما تكون نتائج التحاليل المجدولة غير كافية لمزيد من التفسير لتركيب مياه عينات مختلفة، لأنه من الصعب الحصول على نظرة عامة فورية من خلال البيانات. لذلك، لتسهيل تفسير تركيب المياه، غالبا ما يتم عرض التراكيز في المياه بيانيا. إن الرسوم البيانية الشائعة المفيدة في عرض نتائج التحليل لتركيب المياه هي رسوم ستيف Stiff و بايرر Piper البيانية. ويبين الشكلان 2.5 و 3.5 بعض الأمثلة على هذه الرسوم البيانية التي تبين تركيب مختلف المياه المعدنية المعبأة في زجاجات أوروبية على النحو المبين في الجدول 2.5. يتم تشييد مخططات ستف من خلال التعبير عن تراكيز الكاتيونات والأنيونات في مليمكافى لكل لتر، والتي ترسم لاحقا على ثلاثة محاور كما هو مبين في الشكل 3.5. ميزة مخططات ستف هي أن أنواع المياه المختلفة تصبح واضحة في أشكال مختلفة من الرسم البياني، والتي يمكن بسهولة التعرف عليها. وعلاوة على ذلك، يتم تصور التراكيز المطلقة من خلال عرض الرسم البياني. يتكون مخطط بايرر من رسمين بيانيين يعرضان الإسهام النسبي لمختلف الكاتيونات والأنيونات إلى إجمالي الشحنة الموجبة والسالبة، ورسم بياني معيني يجمع مساهمات هذه الكاتيونات والأنيونات. يتم إنشاء مخطط بايرر البياني من حساب المساهمات النسبية لإجمالي الشحنة لكل من الكاتيونات والانيونات ورسمها في مخطط بياني ثلاثي. بعد ذلك، يتم استقراء نقاط البيانات من كلا المثلثين إلى الشكل المعيني باتباع خطوط موازية للحدود الخارجية حتى تتقاطع. حجم النقطة في المثلثين والمعين يمثل الكمية الإجمالية للمواد الصلبة الذائبة أو التوصيل الكهربائي للعينة. موقع النقطة في المعين يكشف عن نوع المياه.

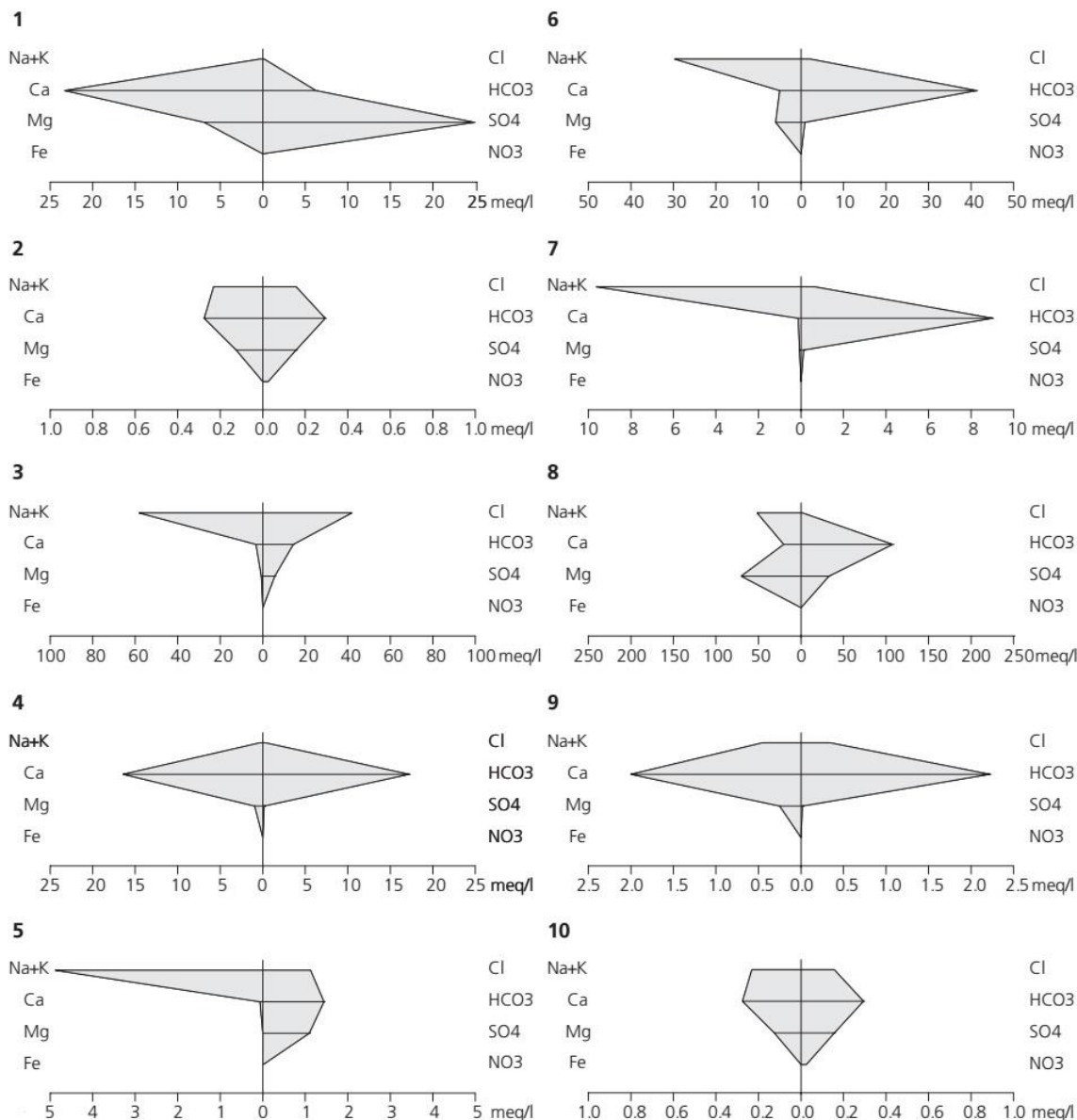
في الفقرات اللاحقة، سيتم مناقشة المصادر والدور البيئي وبعض السمات الهامة للسلوك الكيميائي للمواد المذابة الرئيسية بالإضافة إلى الألمنيوم في المياه العذبة.

جدول 2.5 تركيب عشر مياه معدنية معبأة في زجاجات من أوروبا.

التسلسل	الموقع	Ca ²⁺ ملغم/لتر	Mg ²⁺ ملغم/لتر	Na ⁺ ملغم/لتر	K ⁺ ملغم/لتر	HCO ₃ ⁻ ملغم/لتر	Cl ⁻ ملغم/لتر	SO ₄ ²⁻ ملغم/لتر	NO ₃ ⁻ ملغم/لتر
1	فرنسا	467	84	7	3	377	7	1192	----
2	ألمانيا	347	108	119	11	1817	40	36	----
3	ألمانيا	62	9	1295	69	876	1486	277	----
4	إيطاليا	330	11.1	5.1	2.4	1047	12.2	7.1	3.9
5	البرتغال	1.2	0.1	111	1.9	87.8	39.7	53.2	----
6	فرنسا	100	71	635	82	2507	82	47	----
7	السويد	2.2	0.5	220	1.5	548	23	7.3	----
8	سلوفينيا	398	859	1170	22	6605	50.8	1574	0.5
9	هولندا	40	3.1	10	0.8	135	12	0.7	0.3
10	بلجيكا	5.5	1.5	5	0.5	18	5.5	7.5	1.5



شكل 2.5 مخطط بايير لعشر عينات مياه معدنية معبأة في زجاجات من أوروبا (أنظر جدول 2.5).



شكل 3.5 مخطط ستيف لعشر عينات مياه معدنية معبأة في زجاجات من أوروبا (انظر جدول 2.5).

2.5 الصوديوم

الصوديوم (Na) هو الأكثر وفرة من مجموعة الفلزات القلوية (انظر الجدول الدوري للعناصر؛ الملحق ا). كجميع الفلزات القلوية، يتواجد كل الصوديوم في حالة التأكسد $1+ (Na^+)$ تحت ظروف طبيعية. ويعد الصوديوم واحد من العناصر المفيدة والضرورية للنباتات والحيوانات؛ فهو مهم بشكل خاص للحفاظ على الضغط التناظفي osmotic في الخلايا. فهو أساسي لتبادل المياه بين الخلايا

والوسط بين خلوي. وعلى الرغم من الصوديوم هو عنصر أساسي، فإنه سام في تراكيز أو كميات كبيرة. في البشر والحيوانات، يؤدي التناول المفرط المزمّن للصوديوم إلى ارتفاع ضغط الدم، والذي يمكن أن يؤدي إلى مشاكل صحية خطيرة على المدى الطويل. تحمل الكائنات الحية المختلفة للصوديوم يعرض مدى واسع، ولكن تحمل أنواع مستقلة قد يكون محدودا. وهذا يعني أن زيادة تركيبيه في تراكيز الصوديوم سوف تؤدي إلى تغيرات في تركيب الأنواع. مياه الشرب التي تحتوي على تراكيز مرتفعة من الصوديوم أكثر من حوالي 200 ملغم \ لتر لديها طعم مالح غير مقبول.

يشتق الصوديوم من تجوية الفلسبار الحامل للصوديوم الموجود في الصخور النارية (على سبيل المثال ألبايت، $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) أو ذوبان رواسب المتبخرات. وبالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تكون مياه البحر والمياه المالحة في المناطق الساحلية مصدرا هاما من مصادر الصوديوم، إما عن طريق المدخلات المباشرة نتيجة للفيضانات أو عن طريق مدخلات الغلاف الجوي (رذاذ الملح). لأن مصدر الصوديوم الرئيسي هو ملح البحر (كلوريد الصوديوم)، إما في مياه البحر أو في معادن المتبخرات، فإن تركيز الصوديوم غالبا ما يتناسب بقوة مع تركيز الكلوريد.

في التربة والمساحات المائية السطحية المغلقة (أي البحيرات دون منفذ) قد يحدث إغناء للصوديوم في المحلول من خلال التبخر. وتحدث عملية تكديس الملح هذه (تسمى الملوحة) بشكل مكثف في ظل ظروف طبيعية في المناطق القاحلة وشبه القاحلة. ويمكن أن تتضخم نسبة الملوحة على الأراضي الصالحة للزراعة المروية عند إعادة استخدام مياه الري. كما يمكن أن تغير الأنشطة البشرية الأخرى تراكيز الصوديوم في المياه السطحية والمياه الجوفية. ويحدث الانتشار الأكثر اتساعا للصوديوم في البيئة من خلال استخدام ملح الطرق لإزالة الجليد عن الطرق خلال فترات الشتاء. ويؤدي إطلاق مياه الصرف الصحي للبلدية والصناعية عموما إلى ارتفاع تراكيز الصوديوم في اتجاه انحدار مجرى النهر من التصارييف. وعلاوة على ذلك، يمكن أن يكون لإطلاقات مياه الصرف الصحي والمحطات الملاحية التي تضخ أو تتدفق من آبار النفط آثار إقليمية ملحوظة على تراكيز الصوديوم في المياه السطحية أو المياه الجوفية. وفي المناطق الساحلية، قد يؤدي ضخ المياه المخصصة لمياه الشرب أو للحفاظ على مستويات المياه الجوفية في المناطق المنخفضة إلى تسرب المياه الجوفية المالحة أو قليلة الملوحة إلى خزانات المياه العذبة.

إن الفعالية البيئية للصوديوم تكون محدودة. الصوديوم قابل للذوبان بسهولة في الماء وليس هناك تفاعلات ترسيب مهمة تسيطر على تراكيز الصوديوم في المياه الطبيعية. وعلاوة على ذلك، فإنه لا يشارك في تفاعلات الأكسدة والاختزال، بما أن - كما ذكر أعلاه - جميع الصوديوم في حالة الأكسدة +1. لأن الصوديوم هو كاتيون، فإنه يشارك في تفاعلات الامتزاز والامتصاص على أسطح المعادن والمواد العضوية، وخاصة المعادن ذات سعة تبادل كاتيوني كبيرة مثل المعادن الطينية. ومع ذلك، فإن ألفة الأسطح المعدنية للصوديوم، كأيون أحادي التكافؤ، هي أقل بكثير من الأيونات ثنائية التكافؤ. وفقا لذلك، الصوديوم هو متنقل او قابل للحركة جدا في التربة والمياه.

3.5 البوتاسيوم

كما الصوديوم، البوتاسيوم (K) هو فلز قلوي يتواجد فقط في حالة الأكسدة +1 في ظل ظروف طبيعية. البوتاسيوم هو عنصر غذائي أساسي لكل من النباتات والحيوانات: هناك حاجة لانقسام الخلايا ويشارك في تفاعلات الانزيم المختلفة. وكما الصوديوم، يلعب البوتاسيوم دورا هاما في تنظيم المياه في الخلايا. فهو يحافظ على الضغط التناظري وهكذا يساعد على منع الجفاف واحتباس السوائل الزائدة. في الحيوانات، البوتاسيوم هو أيضا مسؤول عن انتقال النبضات العصبية وتقلصات العضلات. وبالمقارنة مع المغذيات الأخرى (وخاصة النيتروجين والفوسفور)، يظهر البوتاسيوم التراكيز الأكبر في الأنسجة الحية.

المصادر الرئيسية للبوتاسيوم في التربة والمياه هي تجوية المعادن الحاملة للبوتاسيوم، وتحلل البقايا العضوية، واستعمال الأسمدة. البوتاسيوم هو أقل شيوعا بقليل من الصوديوم في الصخور النارية ولكن أكثر وفرة في الصخور الرسوبية. المعادن الرئيسية التي تحتوي على البوتاسيوم من الصخور السيليكية هي فلدسبار أورثوكليز الحامل للبوتاسيوم والميكروكلين (microcline) $(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)$ ومعادن مايكا متنوعة (موسكوفيت وبايوتايت). ومع ذلك، معدل تجوية بوتاسيوم فلدسبار، منخفضة بالمقارنة مع الفلسبارات الأخرى. في الصخور الرسوبية، يتواجد البوتاسيوم في الحبيبات غير المتغيرة من بوتاسيوم فلدسبار ومعادن المايكا وفي المعادن الطينية، وخاصة الإلايت. وعلى الاغلب يتراوح إجمالي محتوى البوتاسيوم في التربة بين 0.2 و 3.3 في المائة. وكما هو مبين في الفقرة 3.2.4 يظهر البوتاسيوم ميل قوي ليكون مدمج في التركيب الشبكي للإلايت. ولذلك، فإن ترسب الرواسب الدقيقة بما في ذلك

معادن الإلايت الطينية هي مصدر هام للبوتاسيوم في مناطق السهل الفيضي. مصدر النشاط البشري الرئيسي للبوتاسيوم هو استخدام الاسمدة. لأن البوتاسيوم هو مغذي أساسي، تحتوي الأسمدة على كمية كبيرة من البوتاسيوم. على الأراضي الصالحة للزراعة، يتم تطبيق أسمدة البوتاسيوم إلى حد 300 كيلوغرام بوتاسيوم / هكتار اعتماداً على نوع المحصول وخصائص التربة.

على النقيض من المعادن المحتوية على البوتاسيوم، تكون أملاح البوتاسيوم قابلة للذوبان في الماء بسهولة، لذلك لا تخضع لتفاعلات ذوبان - ترسيب، إلا عندما يتبخر الماء تحت ظروف شبه قاحلة وقاحلة وتترك الأملاح وراءها. إن الآليات الرئيسية التي تتحكم في تراكيز البوتاسيوم في التربة والمياه هي الامتصاص والامتزاز على المعادن الطينية وامتصاص النبات. يلعب امتزاز البوتاسيوم على المواد العضوية دوراً طفيفاً فقط في الاحتفاظ بالبوتاسيوم. بسبب ألفته القوية مع المعادن الطينية الإلايتية، يتم الاحتفاظ بالبوتاسيوم جزئياً بشكل لا رجعة فيه في الرواسب (تثبيت البوتاسيوم). عموماً، هناك توازن بين المجاميع التالية من البوتاسيوم:

$$(2.5) \quad \text{بوتاسيوم ثابت} \longleftrightarrow \text{بوتاسيوم قابل للتبادل} \longleftrightarrow \text{بوتاسيوم مذاب}$$

يتم الوصول إلى التوازن بين البوتاسيوم المذاب والقابل للتبادل (الممتز) بسرعة نسبياً، في حين يتم الوصول إلى التوازن بين البوتاسيوم الممتز على أسطح المعدن الطيني والبوتاسيوم الثابت بين الشبكات الطينية بشكل أبطأ بكثير. محتوى البوتاسيوم القابل للتبادل في التربة يزيد عموماً مع زيادة محتوى الطين. في الترب الرملية الحامضية، فإن محتوى البوتاسيوم القابل للتبادل لا يصل إلا إلى بضعة ملغرامات بوتاسيوم لكل 100 غرام من التربة؛ في الترب الطينية القاعدية يصل إلى حوالي 100 ملغم بوتاسيوم لكل 100 غرام من التربة (= 0.1 في المئة). بسبب تثبيت البوتاسيوم في المعادن الطينية، نادراً ما يتواجد البوتاسيوم في تراكيز كبيرة جداً في المياه الطبيعية وتركيزه هو عادة أقل بكثير من تركيز الصوديوم. بسبب امتصاص البوتاسيوم القوي نسبياً في التربة، يتحرك البوتاسيوم عموماً ببطء من خلال التربة.

العامل المهم الثاني (بعد الامتصاص والامتزاز وتثبيت K على المعادن الطينية) الذي يتحكم في توفر البوتاسيوم لمحلل في مياه تحت سطحية هو التدوير البايولوجي للبوتاسيوم. يأتي البوتاسيوم الممتص من قبل النباتات من البوتاسيوم المذاب والبوتاسيوم القابل للتبادل. وعادة ما يكون البوتاسيوم

الثابت غير متاح للامتصاص من قبل النباتات. عندما يكون البوتاسيوم القابل للتبادل والمذاب متوفران بكميات كبيرة بما فيه الكفاية، قد تحدث رفاهة استهلاك من قبل النباتات، مما يعني أن النباتات تأخذ البوتاسيوم بكميات فائضة. ويبلغ متوسط محتوى البوتاسيوم في المادة النباتية الحية حوالي 0.3 في المائة، ولكن التراكيز في المواد النباتية الجافة والرماد هي أكبر بكثير (1.5-4 في المائة). يصبح البوتاسيوم الذي امتصته النباتات متاحا مباشرة بعد وفاة النباتات أو عندما تسقط الأوراق وأجزاء أخرى في نهاية موسم النمو. ويتم تحرير البوتاسيوم الموجود في القمامة بسهولة في شكل مذاب خلال موسم طور السبات. يترشح البوتاسيوم المتحرر الى داخل التربة حيث يتم امتزازه على مواقع تبادل كاتيونية للمعادن الطينية وإعادة تدويره خلال موسم النمو اللاحق. قد يفقد جزء صغير من البوتاسيوم من التربة بسبب الترشيح إلى المياه الجوفية أو الجريان السطحي إلى المياه السطحية. في التربة الزراعية، يتم تصدير جزء من البوتاسيوم عن طريق حصاد المحاصيل وإزالة مخلفات المحاصيل.

4.5 الكالسيوم

الكالسيوم (Ca) هو الأكثر وفرة من بين الفلزات القلوية الأرضية؛ في ظل ظروف طبيعية يتواجد الكالسيوم فقط في حالة الأكسدة +2. الكالسيوم هو عنصر أساسي لأشكال الحياة النباتية والحيوانية: هناك حاجة للسلامة البدنية والأداء الطبيعي لأغشية الخلايا، وأنه يلعب دورا حيويا في الخلايا التي تنقسم. في البشر والحيوانات، يستخدم الكالسيوم أيضا لبناء العظام والأسنان والسيطرة على نشاط العضلات ونقل الإشارات العصبية. وبالإضافة إلى ذلك، فإنه يلعب دورا في تخثر الدم وتنظيم نشاط القلب. الكالسيوم غير سام، ولكن بتركيز كبيرة منه في مياه الشرب يعتبر غير مرغوب فيه، لأنه يسبب تشكيل قشرة المرجل (أي رواسب جيرية) في الكثير من المعدات المنزلية مثل المراجل والغسالات والغلايات. ويسمى مجموع الأيونات التي يمكن أن تترسب في شكل "حبيبات صلدة" من الماء بالعسرة *hardness*. وعادة ما يتم الإشارة إلى العسرة بشكل ملغم CaCO_3 لكل لتر أو ملي مكافئ \ لتر أو في درجات العسرة. درجة ألمانية واحدة تتوافق مع 17.8 ملغم CaCO_3 \ لتر ودرجة فرنسية واحدة تتوافق مع 10 ملغم CaCO_3 \ لتر. العسرة المؤقتة هي مشاركة أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم التي تتوازن بواسطة البيكاربونات وهكذا يمكن أن تترسب ككربونات؛ والعسرة الدائمة هي مشاركة أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم في فائض من البيكاربونات. لتجنب تشكيل قشرة أو تكلس المرجل، عادة ما يتم إبقاء عسرة مياه الشرب أقل من 150-200 ملغم \ لتر.

الكالسيوم هو مكون مهم للعديد من المعادن الصخرية النارية، وخاصة البلاجوكليس، البايروكسين، والأمفيبول. تجوية الصخور النارية تكون بطيئة، لذلك تراكيز الكالسيوم في المياه التي كانت على تماس مع الصخور النارية تكون منخفضة عموماً. وعلاوة على ذلك، يوجد الكالسيوم عادة في العديد من الصخور الرسوبية في شكل كالكسايت وأراغونايت (كل منهما CaCO_3)، ودولومايت (Ca,MgCO_3)، وجبسم ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، أو أنهيدرايت (CaSO_4). يتكون كل من الحجر الجيري والطباشير في الغالب من كربونات الكالسيوم (الكالكسايت) وكربونات الكالسيوم هو أيضاً عامل لصق رئيسي بين جزيئات الحجر الرملي والصخور الرسوبية الأخرى. ويعد الكالسيوم هو أيضاً مكون للمونتموريلونايت. بسبب المدى الواسع من المعادن الحاملة للكالسيوم، يتوفر الكالسيوم بكثرة في الترب والمياه، إلا في الرمال النقية (تتكون إلى حد كبير من معادن الكوارتز) وفي الترب الحامضية المترشحة. وعادة ما يتراوح محتوى الكالسيوم في الترب بين 0.1 و 1.2 في المائة، ولكن في الترب الحاملة لكربونات الكالسيوم أو الحاملة لكبريتات الكالسيوم، غالباً ما تكون محتويات الكالسيوم أكبر بكثير وفي الترب الرملية والترب الحامضية المترشحة (ترب اللاتيرايت) غالباً ما تكون أصغر. وفي الترب الحامضية المترشحة هذه، قد يحدث نقص في الكالسيوم من أجل النمو النباتي، على الرغم من أن نقص الكالسيوم نادر الحدوث. ولذلك، نادراً ما يتم استخدام أسمدة الكالسيوم. ومع ذلك، فإن مصدر الكالسيوم الرئيسي الناجم عن النشاط البشري هو الجير (كربونات الكالسيوم)، وهو سماد يستعمل لزيادة درجة الحموضة و / أو لإزالة المنغنيز والألمنيوم السام في الترب الزراعية، أو ترب الغابات، أو مياه البحيرات. في هذه الحالة، الكربونات هو عامل مؤثر.

هناك آليتان رئيسيتان تسيطران على تراكيز الكالسيوم في الماء: ذوبان وترسيب الكالكسايت، وتبادل كاتيوني على أسطح جزيئات التربة المشحونة بشحنة سالبة. وعلاوة على ذلك، تشكل أيونات الكالسيوم مجاميع أو معقدات مع بعض الأنيونات العضوية، ولكن هذه المعقدات بالكاد تؤثر على تراكيز الكالسيوم في المياه الطبيعية. ونظراً لأن الجزء الأكبر من تراكيز الكالسيوم مسيطر عليه من خلال ذوبان وترسيب الكالكسايت، فإن تراكيز الكالسيوم غالباً ما تكون مرتبطة بأكثر أنواع الكربونات وفرة في المياه الطبيعية: البيكربونات (HCO_3^-). يتم تنظيم قابلية الكالكسايت للذوبان ليس فقط من خلال تركيز الكالسيوم ولكن أيضاً من خلال توازن الكربونات، والذي بدوره يتحكم بالضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون (pCO_2) ودرجة الحموضة. بما أن أيونات الكالسيوم هي ثنائية التكافؤ، فإنها تلتصق بقوة

أكبر بمواقع شحنة السطح من أيونات أحادية التكافؤ. لأن الكالسيوم هو عموماً الأيون ثنائي التكافؤ المهيمن في المياه السطحية والمياه الجوفية، تحتل أيونات الكالسيوم Ca^{2+} معظم المواقع السطحية. قد يسبب تبادل الكاتيون تغيرات في النسبة بين الكالسيوم وغيرها من الكاتيونات المذابة. ومع ذلك، في النظم التي يكون فيها الماء على اتصال مع مساحة واسعة لسطح صلب، فإن نسبة $Ca:Na$ تميل إلى أن تظل ثابتة نسبياً.

5.5 المغنيسيوم

المغنيسيوم (Mg) هو فلز قلوي أرضي وله حالة أكسدة واحدة فقط مهمة: Mg^{2+} . وهو مكون أساسي لتغذية النبات والحيوان. ويستخدم حوالي خمس المغنيسيوم الذي تستهلكه النباتات لإنتاج الكلوروفيل. ويقود النقص في المغنيسيوم إلى شحوب يخضوري بين وريدي *interveinal chlorosis*، أي تلون مصفر لأنسجة الأوراق بين العروق الداكنة، وخاصة الأوراق القديمة، لأن المغنيسيوم ينتقل من الأوراق القديمة إلى الأنسجة الأصغر سناً. وعلاوة على ذلك، المغنيسيوم هو منشط للعديد من الإنزيمات في كل من النباتات والحيوانات. في البشر والحيوانات، يستخدم المغنيسيوم لبناء العظام والأوتار العضلية، وجنبا إلى جنب مع الكالسيوم يلعب دوراً في تنظيم نشاط القلب. كما يسهم المغنيسيوم في عسرة المياه الكلية وبالتالي فهو غير مرغوب فيه بتركيز كبيرة في مياه الشرب (انظر أعلاه).

يتواجد المغنيسيوم عادة في المعادن الملونة الداكنة الموجودة في الصخور النارية مثل البلاجوكليس، البايروكسين، أمفيبول، ومعادن المايكا الداكنة اللون. في الصخور المتحولة، يتواجد المغنيسيوم أيضاً كمكون للكلورايت و السرينتين. الشكل الرسوبي الرئيسي للمغنيسيوم هو الدولومايت، حيث يوجد الكالسيوم والمغنيسيوم بكميات متساوية. وعلاوة على ذلك، يتواجد المغنيسيوم في معظم الصخور الكربونية بكميات كبيرة مثل الدولومايت والمغنيسايت ($MgCO_3$)، والأنواع المائية من كربونات المغنيسيوم (نيسكوهونايت $nesquehonite$ $(MgCO_3 \cdot 3H_2O)$)، و لانسفوردائيت $lansfordite$ $(MgCO_3 \cdot 5H_2O)$)، و بروسايت $brucite$ $(Mg(OH)_2)$. ومن الواضح أن ذوبان هذه الصخور الكربونائيتية يجلب أيضاً المغنيسيوم إلى المحلول، ولكن العملية غير قابلة للإنعكاس بسهولة. بما أن جميع أنواع كربونات المغنيسيوم هي أكثر قابلية للذوبان من الكالسايت، قد تكون هناك حاجة إلى درجة كبيرة من التشبع قبل أن تترسب. ونتيجة لذلك، قد يكون الراسب الذي يتشكل من محلول قد

هاجم حجر جيرى حامل للمغنيسيوم هو كالسيت نقي تقريبا، وبالمقابل، في راسب أو صخر حامل للمغنيسيوم يميل كل من تركيز المغنيسيوم ونسبة المغنيسيوم : الكالسيوم إلى الزيادة على طول مسار جريان المياه الجوفية. المغنيسيوم يكون موجود أيضا بين شبكات المونتموريلونايت. سلوك التبادل الكاتيوني للمغنيسيوم هو مشابه للكالسيوم. يتم امتزاز كل من الايونين بقوة على مواقع سالبة الشحنة من معادن طينية وجسيمات عضوية. وعموما، يزداد محتوى المغنيسيوم القابل للتبادل مع زيادة محتوى الطين والغرين. تحتوي كل من الترب الرملية البودزولية podsol والترب الحامضية المترشحة على القليل جدا من المغنيسيوم.

المصادر البشرية للمغنيسيوم نادرة عموما. في حالة نقص المغنيسيوم في المحاصيل الزراعية، يتم تعديل محتوى المغنيسيوم في التربة من خلال استعمال الجير الدولومايتي أو كبريتات المغنيسيوم البوتاسيوم أو كبريتات المغنيسيوم.

6.5 الحديد

الحديد هو فلز انتقالي، وبعد الألومنيوم، هو العنصر الفلزي الثاني الأكثر وفرة في القشرة الخارجية للأرض. ومع ذلك، فإن تراكيز الحديد في المياه الطبيعية صغيرة عموما. في النباتات، يترافق حوالي ثلاثة أرباع الحديد (Fe) مع الكلوروبلاست chloroplasts (أي الكريات الخضراء داخل الخلايا النباتية المسؤولة عن التمثيل الضوئي). وهو يلعب دورا هاما في تفاعلات الأكسدة والاختزال للنباتات. النباتات التي تعاني من نقص الحديد تظهر شحوب يخضوري بين وريدي مثالي. في الحيوانات، الحديد هو جزء من الهيموغلوبين، الناقل للأوكسجين في خلايا الدم الحمراء. على الرغم من أن الحديد غير سام، فهو مكون غير مرغوب فيه في مياه الشرب، لأن له تأثير سلبي على الطعم، وهو قد يسد أنظمة التوزيع ويمكن أن ينتج بقع صدئة بنية اللون عبيدة على النسيج والسيراميك. لذلك، أثناء إعداد مياه الشرب يتم إزالتها عادة عن طريق التهوية (انظر أدناه).

تتواجد كميات كبيرة نسبيا من الحديد في مجموعة واسعة من المعادن الصخرية النارية، بما في ذلك معادن البايروكسين، الأمفيبول، البايوتايت، الماغنتايت، والاوليفين. في هذه المعادن، يتواجد الحديد بشكل كبير في حالة أكسدة حديدوزية (Fe^{2+} أو $Fe(II)$)، ولكن يمكن أن يكون موجود أيضا في حالة تأكسد حديديكي (Fe^{3+} أو $Fe(III)$). عندما يتم تجوية هذه المعادن الأولية، يعاد ترسيب

الحديد المتحرر بسرعة. تحت ظروف مختزلة، يكون الحديد في حالة الأكسدة الحديدوزية؛ إذا كان الكبريت متوفر، يتشكل كل من البايرايت أو الماركسايت (كلاهما FeS_2). عندما يكون الكبريت أقل توافراً، قد يترسب السيديرايت (FeCO_3) أو الفييفيانايت ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) vivianite. تحت ظروف مؤكسدة، يكون الحديد في حالة تأكسد حديديكي وتتكون الرواسب من أكاسيد حديديك، أو أكسي هيدروكسيدات، أو هيدروكسيدات. تتكون الرواسب الحديثة في الغالب من هيدروكسيد الحديد غير المتبلور (Fe(OH)_3). مع الوقت، يخضع هيدروكسيد الحديد (Fe(OH)_3) إلى التقادم مما يؤدي إلى تشكيل معادن بلورية أكثر استقراراً من أكاسيد هيدروكسيدات الحديد (III)، مثل الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) أو الجيوثايت ($\alpha\text{-FeOOH}$). الحديدوز Fe^{2+} أكثر قابلية للذوبان بكثير من الحديد (Fe^{3+}). وبالتالي، فإن السيطرة الأكثر وضوحاً على ذوبان الحديد هو تفاعل الأكسدة من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} وتفاعل الاختزال العكسي. يحدث تفاعل الأكسدة خاصة في منطقة تصريف المياه الجوفية، حيث المياه الجوفية التي تحتوي على Fe^{2+} تصادف الأوكسجين المذاب من الغلاف الجوي، ويمضي التفاعل بسرعة كبيرة. يترسب الحديد Fe^{3+} أولاً كهيدروكسيد حديديك غير متبلور. وبالتالي، عندما يتم أخذ عينات من مياه جوفية غنية بالحديدوز Fe^{2+} من بئر، تكون العينة صافية أولاً ولكن سرعان ما تصبح عكرة وبنية اللون من ترسب Fe(OH)_3 . يمكن كتابة معادلة التفاعل على النحو التالي:



عملية أكسدة الحديد (II) تؤدي إلى تشكيل أشرطة من الرواسب الغنية بالحديد (III) في النطاق حول منسوب المياه الجوفية. في المياه الجوفية الغنية بالأوكسجين، يتم استهلاك الأوكسجين بشكل مستمر من قبل العديد من تفاعلات الأكسدة، وخاصة تحلل المواد العضوية. وإذا تجاوز معدل استهلاك الأوكسجين معدل انتشار الأوكسجين من الغلاف الجوي إلى المياه الجوفية، يصبح الأوكسجين المذاب مستنفداً. ويستكمل تحلل المادة العضوية باستخدام مواد مؤكسدة أخرى، مثل النترات والمنغنيز. إذا تم استنفادها أيضاً، فإن الحديد ثلاثي التكافؤ أيضاً ينفذ كمؤكسد لتحلل المواد العضوية وبالتالي يختزل إلى Fe^{2+} ، الذي يتم تحرره إلى داخل المحلول.

بالإضافة إلى الاعتماد على جهد الأكسدة والاختزال، يعتمد ذوبان الحديد بقوة على الرقم الهيدروجيني. في المحاليل الحامضية، يمكن أن يتواجد الحديد ثلاثي التكافؤ على شكل Fe^{3+} .

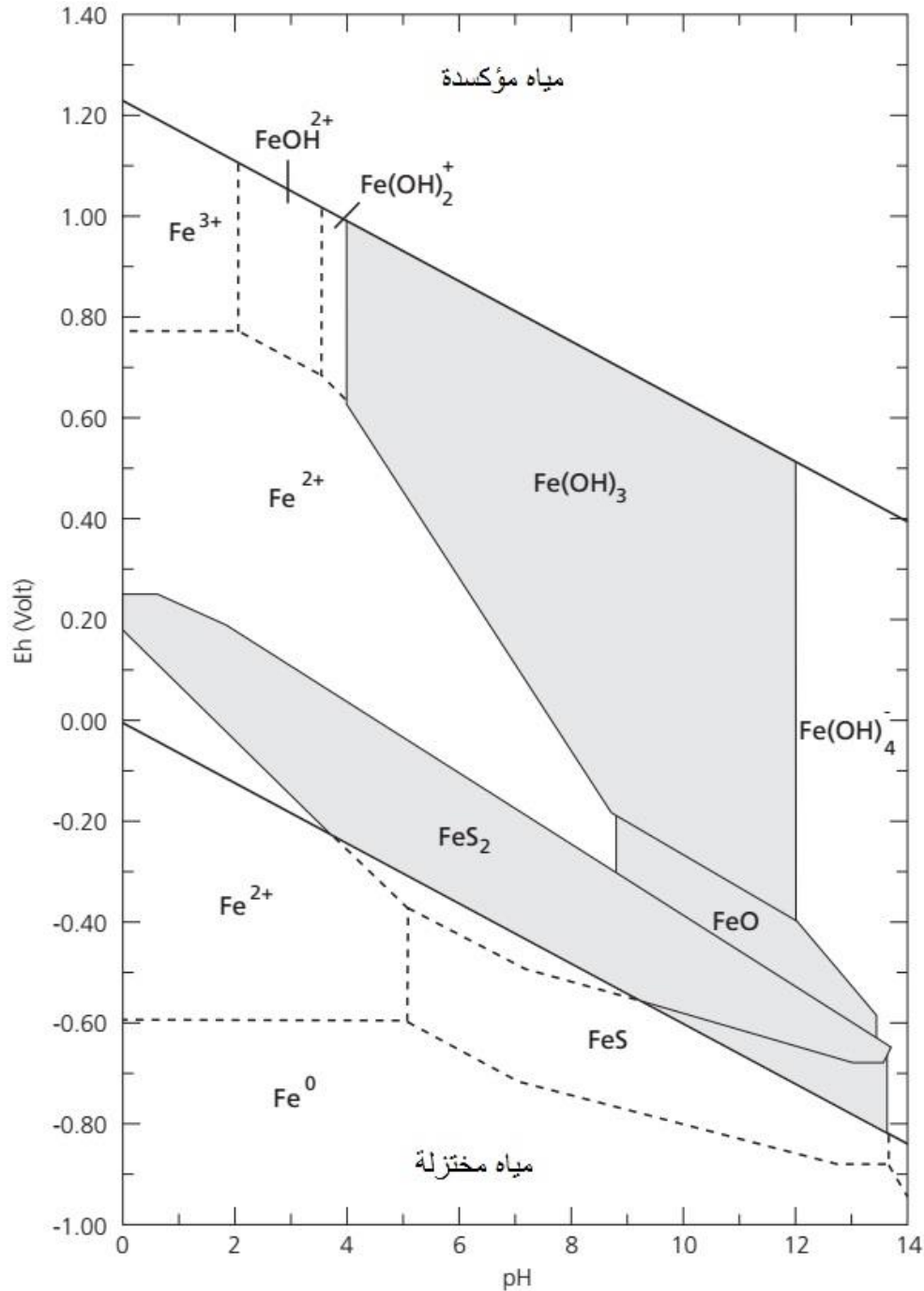
Fe^{2+} ، $Fe(OH)_2^+$ وفي أشكال هيدروكسيد بوليمرية. ومع ذلك، فوق الرقم الهيدروجيني 4.8، يكون النشاط الكلي لهذه الأيونات أقل من 10 ميكروغرام \ لتر. تحت ظروف مختزلة، يكون الشكل الأكثر شيوعاً للحديد المذاب هو الحديدوز Fe^{2+} ، وهو أكثر قابلية للذوبان بكثير من الحديدك Fe^{3+} . يمكن أن يصل مدى التراكيز إلى 50 ملغم \ لتر، ولكن يتم التحكم فيها من خلال ذوبان البايرايت، الماركسايت، والسيديرايت، كما ذكر أعلاه.

لأن ذوبان الحديد يعتمد على كل من الرقم الهيدروجيني وجهد الأكسدة والاختزال، يمكن لاستقرار الأشكال الصلبة والمذابة من الحديد ان توصف بشكل ملائم في مخططات الرقم الهيدروجيني - جهد الأكسدة والاختزال pH-Eh. ويبين الشكل 4.5 مجالات استقرار أنواع الحديد في نظام يحتوي على مقدار كلي ثابت من انواع الكبريت الذائب وثاني أكسيد الكربون (كربون غير عضوي) كلاهما 1 مليمول \ لتر (أي ما يعادل 96 ملغم SO_4^{2-} \ لتر و 61 ملغم HCO_3^- \ لتر. تكون الأنواع الصلبة التي تشير إليها المناطق المظللة مستقرة ثيرموديناميكيا في مجالاتها المحددة. لا يؤثر نشاط الحديد على الحدود بين الأنواع المذابة. وقد تم رسم الحدود بين الأنواع الصلبة والأنواع المذابة لنشاط الحديد الذائب من 56 ميكروغرام \ لتر، ولكن إذا تواجد المزيد من الحديد، فإن مجالات الأنواع الصلبة سوف تزداد.

يؤكد الشكل 4.5 أن هناك مجال واحد من مخطط pH-Eh يكون فيه الحديد قابلاً للذوبان نسبياً: في ظل ظروف معتدلة الاختزال، خاصة عند رقم هيدروجيني منخفض. وتبين المقارنة مع الشكل 3.2 أن هذه الظروف قد تسود في المياه الجوفية والترتبات الحامضية البودزولية وترتبات الخث، وفي طبقة الماء السفلى من البحيرات. مجال الذوبان العالي عند رقم هيدروجيني عالي هو خارج النطاق الذي هو شائع في المياه الطبيعية. في ظل الظروف المحددة للشكل 4.5، لا يتم الوصول إلى تشبع السديرايت ($FeCO_3$). للحصول على تشبع سيديرايت ونطاق طور صلب مستقر للسديرايت في مخطط pH-Eh يتطلب نشاطاً أعلى لنوع الكربون غير العضوي.

على الرغم من أن الحديد غير قابل للذوبان جداً تحت ظروف مؤكسدة في التربة، فإن وجود الليغندات ligands العضوية يمكن أن يبقّي كميات كبيرة من الحديد (Fe) في شكل قابل للحركة. وهذا مسار رئيسي لامتصاص النبات للحديد وحتى أن بعض النباتات تنتج ربيطات أو ليغندات

ligands تخلب حديد التربة. ولذلك، فإن معظم النباتات ليست ناقصة الحديد. تشكيل المخالب chelates هو أيضا عملية هامة لترشيح الحديد في التربة البودزولية.



شكل 4.5 مخطط pH-Eh لاستقرار أنواع الحديد الذائبة والصلبة عند 25 درجة مئوية وضغط جوي 1. نشاط أنواع الكبريت 96 ملغم/لتر ككبريتات وأنواع ثاني أكسيد الكربون 61 ملغم/لتر كبيكربونات. تم رسم الحدود لنشاط الحديد الذائب من 10^{-3} مليمول/لتر (= 56 ميكروغرام/لتر).

7.5 المنغنيز

كما الحديد، المنغنيز (Mn) هو فلز انتقالي وكيميائيته تشبه كيميائية الحديد. ومع ذلك، يمكن أن يتواجد المنغنيز في 3 حالات تأكسد، $2+$ ، $3+$ و $4+$ أو $Mn(II)$ ، $Mn(III)$ و $Mn(IV)$. في الكائنات الحية، يشارك المنغنيز في العديد من نظم الإنزيم ويساعد مع العمليات الأيضية للبروتينات والكربوهيدرات والدهون، مع بناء العظام والأنسجة الضامة، وأيضاً مع تخثر الدم. في النباتات ذات الأوراق العريضة، يسبب نقص المنغنيز شحوب يخضوري (أصفرار الأوراق) بين وريدي للأوراق الأصغر سناً. قد يصبح المنغنيز ملحوظ في مياه الشرب بتركيز أكبر من 0.05 ملغم/لتر عن طريق منح لون أو رائحة أو طعم غير مرغوب فيه إلى الماء. ومع ذلك، فإن الآثار على صحة الإنسان ليست مصدر قلق حتى يكون تركيز المنغنيز حوالي 0.5 ملغم/لتر. التعرض الطويل الأمد لتركيز عالية من المنغنيز قد تكون سامة للجهاز العصبي. وكما الحديد، عادة ما تتم إزالة المنغنيز بواسطة التهوية خلال إعداد مياه الشرب.

بسبب حالات تأكسده الثلاث، يمكن للمنغنيز تشكيل مجموعة واسعة من أكاسيد مختلطة التكافؤ. يوجد المنغنيز ثنائي التكافؤ كمكون ثانوي في العديد من معادن الصخور النارية، مثل الأوليفين والبايروكسين والأمفيبول، وفي الحجر الجيري الرسوبي والدولومايت. يتحرر المنغنيز ثنائي التكافؤ إلى المحلول أثناء التجوية وهو أكثر استقراراً من الحديدوز Fe^{2+} . ويوضح الشكل 5.5 مخطط pH-Eh لأنواع منغنيز في نظام محتوى على كمية إجمالية ثابتة من 1 مليمول \ 1 لتر كبريت مذاب و 1 مليمول \ لتر من أنواع كربون غير عضوي. من الشكل 5.5 يمكن أن يرى أنه يتم التحكم بشكل كبير في تركيز Mn^{2+} المذاب بواسطة الرقم الهيدروجيني. ولذلك، قد تحتوي المياه الجوفية الحامضية على أكثر من 1 ملغم/لتر من المنغنيز. مقارنة مع الشكل 4.5 يتوضح أن المنغنيز ثنائي التكافؤ Mn^{2+} لديه مجال استقرار أكبر من الحديد ثنائي التكافؤ Fe^{2+} . وهذا يعني أنه إذا انخفض جهد الأكسدة والاختزال، يتم اختزال الأنواع الصلبة من المنغنيز إلى Mn^{2+} مذاب عند جهد أكسدة واختزال أعلى من اختزال هيدروكسيد الحديد إلى حديدوز Fe^{2+} مذاب. إذا زاد جهد الأكسدة والاختزال مرة أخرى، يتم أكسدة الحديدوز Fe^{2+} أولاً والمنغنيز Mn^{2+} فيما بعد. لهذا السبب، المنغنيز هو أكثر حركية أو انتقال من الحديد وأكثر عرضة للترشيح والنقل. وفقاً للشكل 5.5، يتأكسد المنغنيز (II) إلى الأنواع

في ظل الظروف التي تحدث بشكل طبيعي، يسود تشكل MnO_2 ، وفيه يمتلك المنغنيز حالة أكسدة +4. إن أنواع المنغنيز ثلاثي التكافؤ غير مستقرة عموماً وتشكيلها يقود عادة إلى تفاعلات

لاحقة تحول المركب إلى عنصرين، مما يعني أن اثنين من أيونات المنغنيز ثلاثي التكافؤ قد يتفاعلان ويشكلان أيون منغنيز ثنائي التكافؤ واحد وأيون منغنيز رباعي التكافؤ واحد. على سبيل المثال: يحتوي Mn_3O_4 على ذرتي منغنيز ثلاثي التكافؤ وذرة منغنيز ثنائي التكافؤ؛ وبالتالي، فإن تفاعل تحول المركب Mn_3O_4 إلى عنصرين يؤدي إلى ذرة واحدة منغنيز رباعي التكافؤ التي تشكل أكسيد منغنيز MnO_2 متبلور وايونين منغنيز ثنائي التكافؤ التي تصبح متاحة مرة أخرى للأكسدة من قبل O_2 . وتقرأ معادل التفاعل:



يترسب أكسيد المنغنيز بشكل تفضيلي على أسطح أكسيد منغنيز موجودة، مما يؤدي إلى تشكيل عقيدات حول نواة مركزية. إن الطلاءات أو الجزيئات المنفصلة الصغيرة من أكسيد المنغنيز شائعة جدا في التربة ورواسب القاع. إن وجود مياه تحت سطحية في تماس مع رواسب المنغنيز هذه تحت ظروف مختزلة باعتدال قد تظهر تراكيز منغنيز Mn^{2+} ذائبة معززة تصل إلى حوالي 1 ملغم/لتر، حتى عند رقم هيدروجيني محايد. كما تتواجد تراكيمات من أكاسيد المنغنيز في ترب لاتييرايت مترشحة حامضية في مناطق استوائية وفي البقع الداكنة على صخور في اقاليم جافة. وعادة ما تحتوي العقيدات المنغنيزية والاعشبية على كميات كبيرة من الحديد المترسب معا وأحيانا فلزات أخرى أيضا، وخاصة الكوبالت والرصاص والزنك والنحاس والنيكل والباريوم. بسبب جهود الأكسدة والاختزال التي يتأكسد عندها الحديد والمنغنيز (قارن الأشكال 4.5 و 5.5)، فإن الانطقة التي يترسب فيها الحديد والمنغنيز قد تظهر مفصولة مكانيا.

المنغنيز الممتص من قبل النباتات يتراكم معظمه في الأوراق. وبمجرد أن تموت أجزاء النبات أو تسقط الأوراق، يتم تحرر المنغنيز إلى المحلول في الجريان السطحي أو رطوبة التربة. وبناء على ذلك، فإن المنغنيز المتحرر قد يسبب زيادات مؤقتة في تراكيز المنغنيز في مياه الأنهار خلال فصل الخريف. وعلى غرار الحديد، يمكن أن تلعب المخالب دورا هاما في النقل البيئي للمنغنيز في بعض الحالات. لاحظ، مع ذلك، أن أيون المنغنيز Mn^{2+} هو أكثر استقرارا بكثير من الحديدوز Fe^{2+} تحت ظروف غنية بالأكسجين، ويمكن أيضا أن ينتقل في تراكيز أكبر بدون تعقيد عضوي.

من المصادر البشرية المحتملة للمغنيز في مياه مجاري الانهار هو تصريف مياه المناجم الحامضي. قد تحتوي تصارييف هذه المياه المنجمية أيضا على كميات كبيرة من الحديد والفلات الأخرى. وعادة ما يستمر المغنيز في الماء لمسافات أبعد باتجاه المصب من موقع التصريف من الحديد. باتجاه المصب من التدفق، يتم تخفيف الحموضة، وبالتالي فإن الرقم الهيدروجيني يزداد تدريجيا. يتم إزالة الحديد من الماء أولا، بسبب ترسب هيدروكسيد الحديد. فيما بعد (وبالتالي بعد مسافة أكثر) يختفي المغنيز أيضا من المحلول.

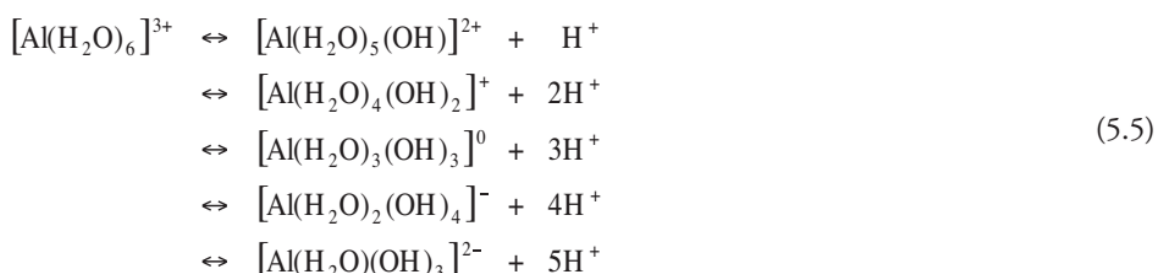
8.5 الألمنيوم

يعتبر الألومنيوم (Al)، ثالث أكثر العناصر وفرة بعد الأوكسجين والسيليكون، وهو إلى حد بعيد الفلز الأكثر شيوعا في قشرة الأرض. في الطبيعة هو دائما موجود تقريبا في حالة أكسدة +3 جنبا إلى جنب مع عناصر أخرى، وهناك العديد من المركبات المختلفة التي تحتوي على الألمنيوم. في حين أن الألمنيوم وافر في البيئة، عادة ما تكون الأشكال المتواجدة طبيعيا مستقرة تحت رقم هيدروجيني قريب من التعادل، لذلك نادرا ما يتواجد في المياه الطبيعية في تراكيز أكبر من بضع عشرات أو مئات المليغرامات لكل لتر. وبسبب هذا، لا يعتبر الألمنيوم عادة مكونا رئيسيا للطور المذاب. ومع ذلك، في ظل ظروف درجة حموضة قصوى، قد يصبح الألمنيوم قابل للذوبان وبسبب سميته قد يكون معامل ذا صلة في دراسات التقييم البيئي. ولهذا السبب، تتم مناقشة أهم الخصائص الكيميائية للألمنيوم أدناه.

لا يبدو أن الألومنيوم عنصر نزر أساسي وليس له دور بيولوجي معروف. في ظل ظروف حامضية، يتواجد الألمنيوم في شكل قابل للذوبان ويمكن أن يمتص من قبل النباتات والحيوانات. بعض النباتات (السرخس والشاي، على سبيل المثال) تتراكم طبيعيا كميات عالية من مركبات الألومنيوم في أوراقها. ومع ذلك، فإن الألمنيوم في تراكيز كبيرة يكون سام لمعظم النباتات لأنه يمنع نمو الجذور. الألمنيوم المذاب في مياه سطحية منخفضة الرقم الهيدروجيني له تأثير ضار على الأسماك والكائنات المائية الأخرى. البشر لديهم حواجز فعالة للغاية لاستبعاد الألومنيوم. فقط جزء صغير جدا من الألمنيوم في النظام الغذائي يمتص من المعدة والأمعاء، وفي الأفراد الأصحاء يفرز معظم هذا الألمنيوم الممتص بواسطة الكلى. عندما يتم تجاوز الحواجز الطبيعية التي تحد من امتصاص الألمنيوم، أو إذا كانت قدرة الكلى على إفراز الألومنيوم ضعيفة، يتراكم هذا الفلز في الجسم وقد يسبب آثارا صحية ضارة.

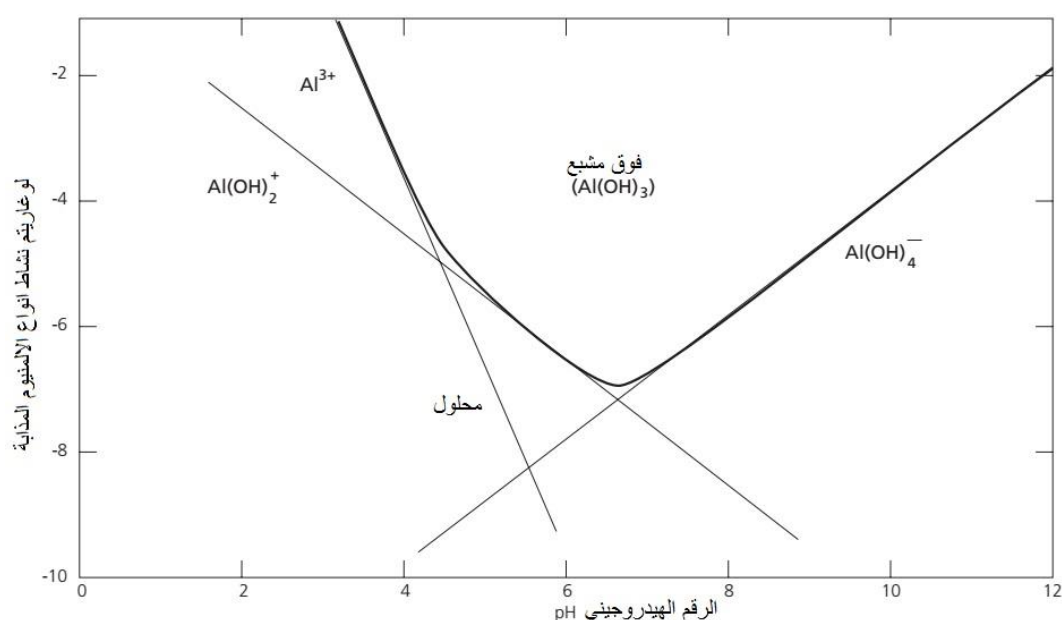
يتواجد الألمنيوم بكميات كبيرة في العديد من معادن الصخور النارية والرسوبية، مثل الفلدسبار، أمفيبول، المايكا، والمعادن الطينية. عند تجوية هذه المعادن، عادة ما يتم الاحتفاظ بالألمنيوم في المعادن الطينية الصلبة التي تشكلت حديثاً (انظر أيضاً الشكل 2.4)، وبعضها قد يكون غني جداً بالألمنيوم. إن الجيبسايت ($Al(OH)_3$) هو معدن شائع في الترب الحامضية البودزولية في المناطق المعتدلة وشبه القطبية وفي الترب شديدة التأثير بالتجوية في المناطق الاستوائية. الجيبسايت هو أيضاً المكون الرئيسي للبوكسايت، الخام الذي ينتج منه الألومنيوم.

يتم التحكم في قابلية ذوبان الألمنيوم بقوة بواسطة الرقم الهيدروجيني للمحلول. ويمكن توضيح سيطرة الرقم الهيدروجيني هذه على الأشكال المختلفة لأنواع الألمنيوم من خلال معادلة التوازن التالية:



مع تناقص الرقم الهيدروجيني ينتقل توازن التفاعل إلى اليسار. ويبين الشكل 6.5 قابلية الذوبان للألمنيوم وهيمنة أنواع الألمنيوم كدالة للرقم الهيدروجيني. عند الرقم الهيدروجيني أقل من حوالي 4، يكون الكاتيون Al^{3+} هو الشكل السائد للألمنيوم في المحلول وعلى مواقع تبادل الكاتيون للمعادن الطينية والمواد العضوية. يشكل أيون الألمنيوم Al^{3+} دائماً ترتيب ثماني السطوح مع ستة جزيئات ماء ($Al(H_2O)_6^{3+}$)، شبيه بستة أوكسجينات أو هيدروكسيلات في المعادن الطينية. إذا زاد الرقم الهيدروجيني، تنفصل جزيئة ماء واحدة أو أكثر وتصبح أيونات هيدروكسيل (OH^-). في مدى الرقم الهيدروجيني 4.5 إلى 7.5، فإن الشكل القابل للذوبان السائد للألمنيوم هو ($Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) أو، إذا تم تجاهل جزيئات ماء الاماهة، هيدروكسيد الألمنيوم ($Al(OH)^{2+}$). في مدى الرقم الهيدروجيني 4.5 إلى 6.5، يتم تشكل الجيبسايت غير القابل للذوبان تقريباً. الحد الأدنى للذوبان حوالي 27 ميكروغراماً/لتر للجيبسايت الطبيعي بالقرب من الرقم الهيدروجيني 6. فوق الرقم الهيدروجيني المحايد، يكون الشكل المذاب السائد للألمنيوم هو الأنيون ($Al(OH)_4^-$).

بالإضافة إلى الرقم الهيدروجيني، وجود أنواع مذابة أخرى قد تسيطر على ذوبان الألمنيوم. في محاليل ذات تركيز فلورايد أعلى من حوالي 0.10 ملغم/لتر، يزداد ذوبان الألمنيوم. في محاليل مع كمية كبيرة من السيليكا الذائبة، تقل ذوبانية الألمنيوم بشكل كبير بسبب تكوين أنواع من المعادن الطينية. على الرغم من أن ذوبانية الألمنيوم عند رقم هيدروجيني قريب من التعادل تكون منخفضة جداً، فإنه في مثل هكذا محاليل قد يتم الكشف عن الألمنيوم في تراكيز تصل إلى حوالي 1 ملغم/لتر. ويمكن أن تعزى تراكيز الألمنيوم هذه إلى وجود الألمنيوم الغروي أو الحبيبي إما في شكل هيدروكسيدات المنيوم أو سيليكات المنيوم (معادن طينية). وبالتالي فإن هذا الألمنيوم ليس في طور ذائب.



شكل 6.5 النسبة المئوية لإجمالي الألمنيوم لأنواع مختلفة من الألمنيوم والذوبانية الكلية للألمنيوم كدالة للرقم الهيدروجيني.

المصدر البشري الرئيسي للألمنيوم في المياه السطحية هو تصريف مياه المناجم الحامضية. قد تحتوي هذه المياه على عدة مئات أو حتى آلاف المليغرامات من الألمنيوم لكل لتر. إذا كان الرقم الهيدروجيني لمياه المجرى المائي يزداد باتجاه المصب من نقطة التصريف، يتم إزالة الألمنيوم تدريجياً من المحلول من خلال ترسب الجيسايت. وعلاوة على ذلك، فإن ترسب المركبات الحامضية من الغلاف الجوي، التي هي في الأصل بشرية المصدر بشكل كبير، قد يؤدي إلى انخفاض قيم الرقم

الهيدروجيني في مستجمعات مياه رديئة التنظيم من حيث الرقم الهيدروجيني. في ترب هذه المستجمعات الحامضية، يتم تحريك الألمنيوم إلى داخل محلول التربة وبعض الألمنيوم يدخل شبكة الصرف الصحي. وهكذا فإن هطول الأمطار والترسب الحامضي يمكن أن يسهم بشكل كبير في تلوث التربة والمياه بالألومنيوم.

9.5 الكلوريد

الكلور (Cl^-) هو الهالوجين الثاني الأكثر وفرة في قشرة الأرض (بعد الفلور)، على الرغم من أن أكثر من 75 في المئة من الكمية الكلية موجودة ككلوريد مذاب (Cl^-) في المحيطات. يمكن أن يتواجد الكلور في حالات تأكسد مختلفة، ولكنه يوجد في التربة والمياه بشكل كامل تقريبا على هيئة أيون كلوريد (حالة تأكسد -1). كما الصوديوم، يستخدم الكلور للمحافظة على الضغط التناظفي في الخلايا وتحقيق التوازن بين شحنات الخلايا الكاتيونية. تحمل النباتات للكلور يمكن ان يختلف بشكل واسع. في البشر والحيوانات، الكلور هو مكون اساسي للأحماض الهاضمة في المعدة، وبالتالي هو مهم في عملية الهضم.

معادن الصخور النارية والتي فيها الكلوريد مكون مهم هي ليست شائعة. وغالبا ما يتواجد الكلوريد كشوائب فقط. الصخور الرسوبية، وعلى وجه الخصوص الهاليت (كلوريد الصوديوم)، هي مصدر مهم جدا للكلور. في المناطق الساحلية، قد يتم تزويد الكلور من خلال افتتاح مياه مصبات الانهار أو مياه البحر أو من خلال الاقتحام تحت السطح للمياه الجوفية المالحة. مصدر مهم آخر للكلوريد في هذه المناطق هو مساهمة الغلاف الجوي. يتكون رذاذ الملح على طول الخط الساحلي عندما تتكسر الأمواج؛ قد تتعلق جزيئات الملح الصغيرة المعلقة عندما تتبخر قطرات مياه البحر الصغيرة تاركة وراءها الهباء. يتم نقل هباء ملح البحر هذا نحو الداخل بفعل الرياح وتترسب على سطح الأرض عن طريق الترسيب الجاف أو عن طريق التساقط (ترسب الرطب). يتراجع ترسب الكلوريد بشكل حاد مع زيادة المسافة عن الشاطئ. ويمكن أن تصل معدلات ترسب الكلوريد بالقرب من الشاطئ إلى ما يقرب من 100 كيلوغراما هكتارا سنة، ولكن على بعد 200 كيلومتر من المناطق الساحلية الأخرى سينخفض المعدل إلى حوالي 20 كيلوغراما هكتارا سنة. المصادر البشرية الرئيسية للكلوريد في التربة هي ملح الطرق، والأهم من ذلك، الأسمدة الزراعية. بعض الأسمدة (وخاصة كلوريد البوتاسيوم (KCl) وحمأة

المجاري) تحتوي على كميات كبيرة من الكلوريد، ولكن عادة لا يضاف الكلوريد كتحسين أساسي للتربة، حيث أن نقص الكلوريد في التربة نادر جدا. في أسمدة كلوريد البوتاسيوم، الكلوريد هو أنيون موازنة للبوتاسيوم الأساسي؛ في حمأة المجاري، يكون الكلوريد موجود عادة كملوث. أما في المياه السطحية، فإن أهم المصادر البشرية هي ترشيح الكلورايد من الأصل البشري المنشأ من التربة في مستجمعات المياه، ومياه الري، وتصريف مياه الفضلات المنزلية والصناعية ومياه المناجم.

إطار 1.5 الكلورايد باعتباره كاشف طبيعي لحساب التبخر النتحي

في مناطق الترشيح، يمكن تحديد معدل التبخر النتحي نسبة إلى معدل التساقط بسهولة نسبيا من خلال مقارنة تركيز الكلوريد في هطول الامطار مع تركيز الكلوريد في المياه الجوفية. يمكن حساب معدل التبخر النتحي (ملم/سنة) على النحو التالي:

$$E = P \frac{\{Cl\}_{gw} - \{Cl\}_{rain}}{\{Cl\}_{gw}} \quad (1.5)$$

حيث E = معدل التبخر النتحي (ملم/سنة)، P = الهطول السنوي (ملم/سنة)، $\{Cl\}_{gw}$ = تركيز الكلورايد في المياه الجوفية (ملغم/لتر)، و $\{Cl\}_{rain}$ = تركيز الكلورايد في مياه المطر (ملغم/لتر). ولا ينطبق هذا الحساب إلا على الحالات التي تكون فيها المدخلات البشرية المنشأ للكلوريد والترسب الكلوريدي الجاف ضئيلة، وبالتالي في مناطق طبيعية غير ساحلية. وفي مناطق حيث تكون فيها هكذا مدخلات إضافية كبيرة، ينبغي حسابها كما يلي:

$$E = \frac{P \{Cl\}_{gw} - \{Cl\}_{rain} - 100 I}{\{Cl\}_{gw}} \quad (1.5ب)$$

حيث I = مدخلات كلورايد إضافية من مصادر بشرية (على سبيل المثال، استعمال الأسمدة) والترسيب الجاف (كغم/هكتار/سنة). تم إدراج العامل 100 لتصحيح الوحدات المختلفة (كغم/هكتار/سنة ← ملغم/م²). من الصعب قياس المدخلات الإضافية وغالبا ما تكون غير معروفة، مما يجعل حساب معدلات التبخر النتحي من تراكيز الكلورايد في المياه الجوفية غير موثوق بها للغاية.

الكلورايد هو أيون قابل للذوبان جدا ومتحرك وهو حامل عمليا (أي غير فعال أو مقاوم للتغير)، وهو ما يعني أن لديه ميل ضئيل جدا للتفاعل مع أي شيء في التربة والمياه. وهو لا يشارك في تفاعلات الأكسدة والاختزال، ولا يشكل بالكاد أملاح قابلة للذوبان، ولا يشكل معقدات مهمة مع أيونات أخرى ما لم تكن تراكيز الكلورايد كبيرة جدا، ولا يكاد يمتزج على الأسطح المعدنية، ولا يلعب دورا حيويا في الدورات البيوكيميائية. لذلك، في التربة، يتم ذوبان معظم الكلورايد في محلول التربة. ومع ذلك، في ترب حامضية ذات أطياف كاؤولينايتية قد يكون الرقم الهيدروجيني أقل من نقطة الشحنة صفر وبالتالي قد تظهر هذه الترب بعض الامتزاز للكلورايد، على الرغم من أن الكميات صغيرة في الغالب. في المناطق القاحلة، قد يترسب الكلورايد ويتراكم في التربة السطحية بسبب التبخر الزائد.

بما أن الكلورايد هو أيون مقاوم للتغير، فإنه كثيرا ما يستخدم كمنتج أو كاشف طبيعي لدراسة معدلات التبخر النتحي، أو جريان المياه، أو التشتت. على سبيل المثال، في مناطق الترشح، يمكن تحديد معدلات التبخر النتحي (ملم/سنة) بسهولة نسبيا عن طريق قياس تراكيز الكلورايد في المياه الجوفية (انظر الإطار 1.5). وعلاوة على ذلك، يتم حقن الكلوريد في بعض الأحيان في المياه الجوفية أو المياه السطحية لقياس معدلات جريان المياه. أما الكواشف الأخرى الشائعة الاستخدام فهي أيونات أخرى مقاومة للتغير توجد بشكل طبيعي في نظام المياه، مثل يوديد (I^-) والبروميد (Br^-) والنظائر البيئية مثل التريتيوم، والملوثات الأخرى من جميع الأنواع، والأصباغ التي يتم إضافتها عمدا إلى الماء، مثل رودامين rhodamine ويورانين uranine.

10.5 الكربون غير العضوي

يتكون الكربون غير العضوي من أنواع ثاني أكسيد الكربون المذاب، التي تشمل حامض الكربونيك (H_2CO_3)، وكربونات الهيدروجين أو البيكربونات (HCO_3^-)، والكربونات (CO_3^{2-}). وغالبا ما يشار إلى هذه الأنواع الثلاثة معا باسم الكربون غير العضوي الكلي **total inorganic carbon** (**TIC**). الكربون غير العضوي هو عنصر غذائي أساسي للنباتات الخضراء التي تستهلكه لبناء الجزيئات العضوية من خلال التمثيل الضوئي. وتأخذ النباتات الأرضية ثاني أكسيد الكربون من الغلاف الجوي، إلا أن النباتات المائية والعوالق النباتية (بما في ذلك الطحالب والدياتومات وبكتيريا التمثيل الضوئي) تستخلص أنواع ثاني أكسيد الكربون المذابة في الماء لاستخدامها في عملية التمثيل

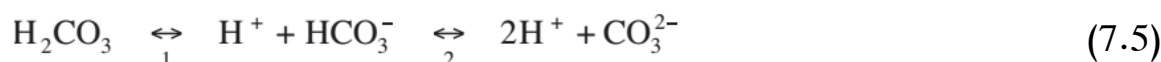
الضوئي. وتأخذ الفورامنيفيراً أنواع ثاني أكسيد الكربون المذاب لبناء قشورها الجيرية. في الحيوانات والبشر، يساعد الكربون غير العضوي الذائب على الحفاظ على التوازن الحامضي في المعدة والأمعاء.

المصادر الرئيسية لأنواع ثاني أكسيد الكربون المذاب في المياه السطحية أو المياه الجوفية هي ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي وثاني أكسيد الكربون الناتج من تنفس وتحلل المادة العضوية في التربة أو الرواسب أو المياه. إن محتوى CO_2 في الغلاف الجوي هو حوالي 0.03 في المئة حجماً. يمكن إثراء الهواء في المنطقة غير المشبعة من التربة بشكل كبير بثاني أكسيد الكربون بسبب التنفس من قبل النباتات وتفاعلات الأكسدة في التربة. وفي المناطق البركانية، يمكن أيضاً استخراج ثاني أكسيد الكربون من تفريغ جبة الأرض أو إزالة الكربون المتحول للصخور الكربونائيتية. وثمة مصدر هام آخر للكربون غير العضوي هو ذوبان الصخور الكربونية بواسطة مركبات حامضية. ويتمثل المصدر الرئيسي البشري المباشر للكربون غير العضوي في استخدام الأسمدة الكلسية (الكالسيت $(CaCO_3)$ أو الدولومايت $(Ca,MgCO_3)$) لزيادة الرقم الهيدروجيني للتربة الزراعية أو الغابات أو مياه البحيرة. ويعتمد المعدل الذي يتم فيه استخدام الجير على التربة على سعة التبادل الكاتيوني ودرجة الحموضة للتربة، غير أن تراكيز الكربون غير العضوية المذابة في المياه الجوفية والمياه السطحية يمكن أن تعزز بشكل كبير الانبعاثات البشرية المنشأ للكربون العضوي أو المركبات الحامضية. تتحلل المركبات العضوية إلى ثاني أكسيد الكربون الذي يذوب بسهولة في الماء. وقد تؤدي انبعاثات مركبات الأحماض في التربة أو الماء عن طريق الانبعاثات البشرية المباشرة أو عن طريق الترسيب الجوي ("المطر الحمضي") إلى زيادة الكربون غير العضوي المذاب إذا كانت هذه الأحماض تتفاعل مع المواد الصلبة الكربونائيتية وتذوبها. وإذا لم تكن هذه الكربونات متاحة للتفاعل، فإن انخفاض الرقم الهيدروجيني استجابة لانبعاثات الأحماض يؤدي إلى إزالة أنواع ثاني أكسيد الكربون المذاب من المحلول (انظر أدناه).

إن أنواع ثاني أكسيد الكربون هي مواد متفاعلة هامة تتحكم في الرقم الهيدروجيني للمياه الطبيعية. عندما تكون المياه في حالة توازن مع طور غاز يحتوي على ثاني أكسيد الكربون، مثل الغلاف الجوي، يذوب ثاني أكسيد الكربون ليصل إلى حد ذوبان محدد يعتمد على الضغط ودرجة الحرارة. عند الضغط الجوي 1 و 25 درجة مئوية، تنطبق معادلة قانون الكتلة التالية:

$$\frac{pCO_2}{[H_2CO_3]} = K_H = 10^{1.43} \quad (6.5)$$

حيث K_H = ثابت التوازن (قانون هنري) (وحدة ضغط جوي \times لتر ١ مول) لذويان ثاني أكسيد الكربون؛ pCO_2 = الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون في طور الغاز (أي نسبة حجم ثاني أكسيد الكربون مضروبا في الضغط الكلي المعبر عنه بوحدات الضغط الجوي مقسوما على 100) (وحدة ضغط جوي)، $[H_2CO_3]$ = نشاط حامض الكربونيك (مول ١ لتر). وبما أن هذا هو محلول مخفف، فإن نشاط H_2CO_3 هو تقريبا نفس تركيز H_2CO_3 . ويستكمل تفكك حامض الكربونيك المذاب في خطوتين:

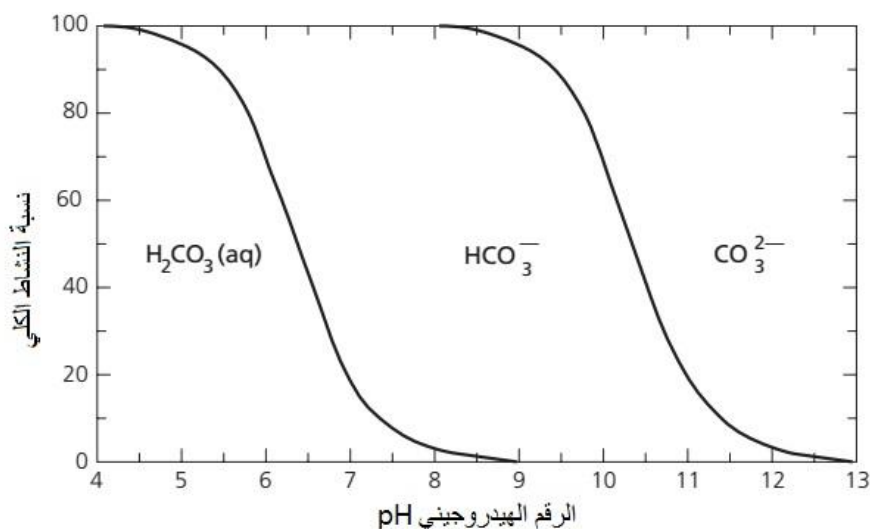


ومن الواضح أن توازن تفاعلات التفكك هذه يعتمد على الرقم الهيدروجيني. مع زيادة تراكيز H^+ (انخفاض الرقم الهيدروجيني) يتحول التوازن إلى اليسار. ويلخص الشكل 7.5 العلاقات بين الرقم الهيدروجيني وأنواع ثاني أكسيد الكربون المذاب. في المياه الطبيعية تكون أنواع ثاني أكسيد الكربون المذاب مسؤولة وحدها تقريبا عن القلوية *alkalinity*، أي القدرة على تحييد الحامض. على الرغم من أن الفوسفات الذائبة و OH^- يمكن أن تسهم إلى حد محدود، فإنه عمليا تكون فقط أنواع ثاني أكسيد الكربون المفككة (HCO_3^- و CO_3^{2-}) مهمة للقلوية. عند قيم رقم هيدروجيني أقل من 8.3، فإن أقل من 1% من أنواع ثاني أكسيد الكربون تكون موجودة ككاربونات CO_3^{2-} (انظر الشكل 7.5)، لذا فإن القلوية تتطابق تقريبا مع تركيز HCO_3^- .

معادلات قانون الكتلة للتوازنين المقترنين في المعادلة (7.5) عند الغلاف الجوي 1 و 25 درجة مئوية هي:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1 = 10^{-6.35} \quad (8.5)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 = 10^{-10.33} \quad (9.5)$$



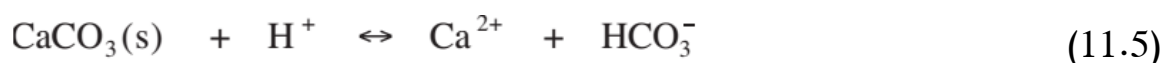
شكل 7.5 النسبة المئوية لأنشطة أنواع ثاني أكسيد الكربون المذاب عند 25 درجة مئوية و 1 ضغط جوي كدالة للرقم الهيدروجيني.

والى جانب معادلات قانون الكتلة (7.5) و (8.5) و (9.5)، تطبق معادلة قانون الكتلة لتفكك الماء (انظر المعادلة 49.2) وتقييد الحيادية الكهربائية. وهكذا، بالنسبة لثاني أكسيد كربون يذوب في مياه نقية يطبق ما يلي:

$$C_{H^+} = C_{HCO_3^-} + 2C_{CO_3^{2-}} + C_{OH^-} \quad (10.5)$$

حيث تمثل المصطلحات C التراكيز الأيونية (مول/لتر)، التي تساوي تقريبا الأنشطة الأيونية. ونظرا لهذا التقييد ومعادلات قانون الكتلة المذكورة أعلاه، هناك خمس معادلات مع ستة متغيرات (الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون وخمسة أنواع مذابة). لذلك، إذا تم إعطاء متغير واحد، يتم تثبيت تراكيز أنواع مختلفة من ثاني أكسيد الكربون أيضا. وكما ذكر أعلاه، يبلغ متوسط محتوى ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي الحر حوالي 0.03 في المائة حجما؛ وبالتالي فإن قيمة pCO_2 تساوي $10^{-3.53}$. وبالتالي، فإن المياه النقية التي هي على تماس مع الغلاف الجوي الحر لديها رقم هيدروجيني 5.65. من الواضح تؤثر أيونات أخرى على الرقم الهيدروجيني للمحلول، ولكن إذا كانت هذه التراكيز ضئيلة، فإن الرقم الهيدروجيني لمياه تكون على تماس مع الهواء هي تقريبا هذه القيمة؛ وهذا يحدث في مياه الأمطار في غياب التلوث الجوي.

إذا كانت المياه على اتصال مع فائض من الكالسايت صلب، يتم توسيع معادلات قانون الكتلة المذكورة أعلاه مع المعادلة التي تمثل ذوبان الكالسايت:

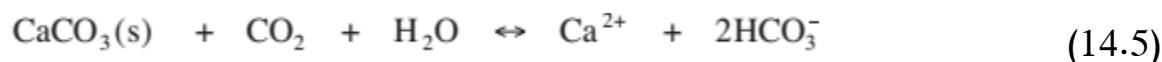


$$\frac{[\text{Ca}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = K_s = 10^{2.0} \quad (12.5)$$

الآن مبدأ المحايدة الكهربائية يفرض أن

$$2C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{H}^+} = C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{OH}^-} \quad (13.5)$$

جنباً إلى جنب مع المعادلات المذكورة أعلاه، هذه المعادلات الإضافية تسمح لنا بحساب تراكيز أنواع ثاني أكسيد الكربون في محلول في توازن مع الكالسايت. الهيدروجين H^+ المطلوب لذوبان الكالسايت هو تقريباً مشتق تماماً من حامض الكربونيك، أي ثاني أكسيد الكربون المذاب. عندئذ معادلة التفاعل الكلية هي:



في المسطحات المائية التي تكون على اتصال مع الكالسايت الصلب والغلاف الجوي الحر، سيبقى ضغط ثاني أكسيد الكربون الجزئي ثابتاً عند الغلاف الجوي $10^{-3.5}$ ويكون تركيز HCO_3^- المقابل عند الرقم الهيدروجيني 8.3 هو 1 مليمول/لتر (= 61 ملغم/لتر). ومع ذلك، نلاحظ أن التوازن بين طور الغاز وطور السائل هو عملية بطيئة نسبياً، لذلك قد لا تكون المسطحات المائية المعرضة للغلاف الجوي الحر دائماً في حالة توازن مع الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون؛ وهذا أمر محتمل على وجه الخصوص إذا كان ثاني أكسيد الكربون في الماء ينتج أو يستهلك بشكل مزمّن بكميات كبيرة. في المياه السطحية مع غطاء نباتي مائي أو طحالب وفيرة، تستهلك عملية التمثيل الضوئي الكثير من CO_2 الذائب، وبالتالي فإن التوازن في المعادلة (14.5) يتحول إلى اليسار. ثم يتم تجديد غاز ثاني أكسيد الكربون المذاب جزئياً من الغلاف الجوي. وقد يؤدي استهلاك ثاني أكسيد الكربون في الماء إلى تشبع زائد، يليه ترسب الكالسايت. تحدث هذه العملية على وجه الخصوص في

البحيرات المعزولة ويؤدي إلى تشكيل رواسب جيوية (طين عضوي داكن Gytja) على قاع البحيرة. في النطاق غير المشبع أو في مناطق بركانية، حيث الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون أعلى، يتحول التوازن في المعادلة (14.5) إلى اليمين ويذوب المزيد من الكالساييت. إذا كانت هذه المياه في اتصال مع الغلاف الجوي الحر، يدفع اختزال الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون التوازن في المعادلة (5.14) إلى اليسار مرة أخرى ويترسب الكالساييت. وبناء على ذلك، فإن تفريغ غاز ثاني أكسيد الكربون من المياه المترشحة سابقاً يؤدي إلى تشكيل الهوابط والصواعد في الكهوف وتشكيلات الترافرتاين الضخمة (الكالساييت) بالقرب من الينابيع.

في حالة وجود جسم مائي معزول عن الغلاف الجوي الحر، على سبيل المثال في مياه جوفية عميقة، ينخفض الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون كما يذوب الكالساييت، لأن ثاني أكسيد الكربون لا يتم تجديده. ذوبان الكالساييت يستهلك أيونات الهيدروجين (انظر المعادلة 11.5)؛ ونتيجة لذلك، يزداد الرقم الهيدروجيني ويتحول التوازن الكربوني في المعادلة (11.5) إلى اليمين. ويعطى تركيز إجمالي الكربون غير العضوي الكلي في هكذا مياه جوفية معزولة من تركيز الكربون غير العضوي الكلي في النطاق حيث أصبحت المياه معزولة عن طور الغاز بالإضافة إلى كمية الكربون غير العضوي الكلية المستمدة من ذوبان إضافي للكالساييت. وفي حالة المياه الجوفية العميقة، يكون النطاق الذي تصبح فيه المياه معزولة عن الغلاف الجوي هو عادة نطاق الجذر. لأن ذوبان الكالساييت يؤدي إلى زيادة في أيونات الكالسيوم Ca^{2+} التي تساوي الزيادة في أيونات البيكربونات HCO_3^- ، يمكن حساب تركيز الكربون غير العضوي الكلي من التوازن الكتلي التالي:

$$TIC = TIC_{root} + \Delta Ca^{2+} \quad (15.5)$$

حيث TIC = تركيز الكربون غير العضوي الكلي في جسم المياه الجوفية المعزول (مول \ لتر)،
 TIC_{root} = تركيز إجمالي الكربون غير العضوي في نطاق الجذر (مول \ لتر)، و ΔCa^{2+} = زيادة تركيز الكالسيوم الناتج من ذوبان الكالساييت (مول \ لتر). وفي حالة عدم وجود إمدادات من ثاني أكسيد الكربون من الطبقات الأعمق أو من تحلل المادة العضوية، كما هو الحال عادة في الطبقات الجوفية العميقة، يتم استنفاد ثاني أكسيد الكربون الأولي من منطقة الجذر بسرعة. في مثل هذه

البيئات، يحدث انخفاض في الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون جنبا إلى جنب مع تراكيز منخفضة للكالسيوم Ca^{2+} ورقم هيدروجيني عالي.

من الجدير بالذكر أن ذوبان الكالسايت بواسطة حامض الكربونيك ينتج نسبة مولية كالسيوم : بيكاربونات $Ca^{2+}:HCO_3^-$ 0.5، أي لكل مول $CaCO_3$ يذوب، يتم إنتاج أيونين بيكاربونات HCO_3^- (انظر المعادلة 14.5). إذا تم ذوبان الكالسايت بواسطة حامض آخر (على سبيل المثال حامض الكبريتيك (H_2SO_4) المستمد من التلوث الجوي، أو مياه فضلات منجمية حامضية، أو أكسدة البايريت)، فإن النسبة المولية $Ca^{2+}:HCO_3^-$ تبلغ 1.0 (انظر المعادلة 11.5). وهذا يعني أن نسبة مولية كالسيوم : بيكاربونات أكبر من 0.5 قد تكون مؤشرا على التحمض في المياه التي يتم فيها التحكم في تركيز الكالسيوم Ca^{2+} عن طريق ذوبان وترسب الكالسايت. من الواضح أنه في حالة ذوبان الدولومايت $(Ca,MgCO_3)$ أو الجبس $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ المساهمان أيضا في تركيز الكالسيوم المذاب، تصبح هذه العلاقة أكثر تعقيدا.

11.5 الكبريتات والكبريتيد

الكبريتات (SO_4^{2-}) هي النوع المذاب السائد وأكثر شكل مؤكسد للكبريت (S). كما يمكن أن يظهر الكبريت في حالات أكسدة تتفاوت من -2 إلى $+6$ ، سلوكه الكيميائي محكوم بقوة بتفاعلات الأكسدة والاختزال. بالإضافة إلى التواجد ككبريتات، يمكن أيضا للكبريت أن يتواجد طبيعيا على شكل كبريتيد (S^{2-}) الذي هو حالة تأكسد -2 ، وبدرجة أقل، في حالة تأكسد متعادلة (S^0) وفي شكل السلفايت (SO_3^{2-}) ، حالة التأكسد $+4$). الكبريت هو مكون لبعض الأحماض الأمينية، وبالتالي يشكل جزءا أساسيا للبروتينات: محتوى الكبريت في المواد البروتينية يمكن أن يصل إلى 8 في المئة. ولذلك فهو عنصر غذائي مهم لكل من النباتات والحيوانات. الكبريتات هي أيضا مادة مؤكسدة في التحلل الميكروبي للمادة العضوية، في حال تم استنفاد الأوكسجين في ظل ظروف لاهوائية. في هذه العملية، يتم اختزال الكبريتات إلى كبريتيد، والتي إما تترسب وإما تشكل غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S الذي هو غاز سام لكثير من النباتات (على سبيل المثال مرض أكيوتشي *Akiochi* في بعض الأرز).

تتواجد المعادن المحتوية على كبريتات على نطاق واسع في رواسب المتبخرات. وأهمها هي الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) والأنهيدرايت (CaSO_4 ؛ بدون مياه متبلورة). في الصخور الرسوبية الأخرى والصخور النارية، يتواجد الكبريت عادة ككبريتيدات فلزية. الشكل الأكثر وفرة والمنتشر على نطاق واسع لكبريتيد فلزي هو البايرايت pyrite (FeS_2)، وهو شائع في الفحم وصخر الأردواز. إذا كانت الكبريتيدات الفلزية تتلامس مع ماء مؤكسج، فإنها تتأكسد إلى SO_4^{2-} الذي يذوب بسهولة. وفي التربة، يشكل تحلل مادة التربة العضوية، بما في ذلك البروتينات، إمدادات هامة من الكبريت S إلى النباتات.

وهناك مصدر هام آخر للكبريت في التربة والمياه هو ترسب الكبريتات من الغلاف الجوي من مصادر بركانية أو بشرية. وتؤدي الثورات البركانية، واحتراق الوقود، وصهر الخام إلى انبعاث ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) الذي يتأكسد بسهولة إلى حامض الكبريتيك (H_2SO_4)، وهو المركب الرئيسي لهباء الكبريتات في الغلاف الجوي. ولذلك، فإن هذه الهباء الجوي يسهم أيضا إسهاما كبيرا في ترسب الحامض، وأدى إلى تدهور النظم الإيكولوجية الحرجية على نطاق واسع في أوروبا وأمريكا الشمالية. وفي أوروبا الوسطى على وجه الخصوص، حيث استخدم الفحم البني الغني بالكبريت (اللجنائيت) منذ فترة طويلة لتوليد الكهرباء والتدفئة، وتسبب ترسب الأحماض في سقوط أعداد كبيرة من أشجار الغابات. ووصل معدل ترسيب الكبريت في المناطق الجبلية الأكثر تضررا بالموت التدريجي للغابات إلى 150 كيلوغراما هكتارا سنة. كما أدى الترسيب الجوي للكبريتات SO_4^{2-} إلى زيادة كبيرة في تراكيز هذه الكبريتات في مياه الجريان السطحي من مستجمعات مياه الأمطار في البلدان الصناعية. وتشمل المصادر البشرية الأخرى للكبريتات الأكسدة المعززة للكبريتيدات أو الكبريت العضوي في، على سبيل المثال، اكوام المناجم ومواقع التخلص من الفضلات المنزلية.

وعلى النقيض من الكبريتيدات، تكون الكبريتات قابلة للذوبان بشكل عام، حيث تمتلك نواتج ذوبان أكبر من 5. الاستثناءات هي كبريتات الباريوم ($K_s = 10^{-9.97}$)، كبريتات الرصاص ($K_s = 10^{-7.79}$)، كبريتات السترونشيوم ($K_s = 10^{-6.5}$) وكبريتات الكالسيوم ($K_s = 10^{-4.58}$). الكبريتات لا تمتز على الأسطح المعدنية والعضوية، بل بالاحرى تنتقل في المحلول. وهي تميل إلى تشكيل معقدات مع الكاتيونات. في المياه الطبيعية، أهم معقدات الكبريتات هي كبريتات الصوديوم NaSO_4^- وكبريتات الكالسيوم CaSO_4^0 (سائل)، وتحت ظروف حامضية (رقم هيدروجيني أقل من 4)، HSO_4^- . تتشكل

أقوى المعقدات مع كاتيونات ثنائية التكافؤ أو ثلاثية التكافؤ. بالنسبة لكبريتات الكالسيوم المائية، فإن ثابت التوازن هو:

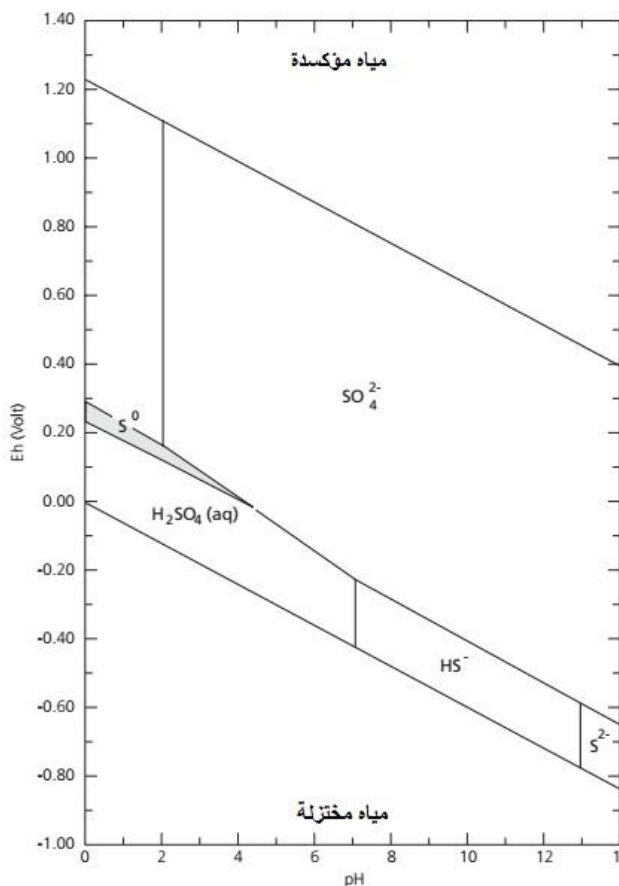
$$\frac{[\text{CaSO}_4^0]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{2.31} \quad (16.5)$$

هذا يعني أن المحلول الذي يحتوي على $10^{-2} - 10^{-3}$ مول\ لتر من الكبريتات SO_4^{2-} ($\approx 100 - 1000$ ملغم\ لتر) تحتوي على كميات كبيرة من هذا المعقد، وبالتالي فإن ذوبان كبريتات الكالسيوم CaSO_4 هو عادة أكبر بكثير (حتى أكثر من ثلاث مرات) مما يمكن توقعه من ناتج ذوبان الجبس لوحده. في غياب الصوديوم، يكون تركيز الكبريتات في توازن مع الجبس حوالي 1480 ملغم\ لتر ويزيد مع زيادة تراكيز الصوديوم.

في ظل ظروف مختزلة، يتم اختزال الكبريتات إلى كبريتيد (انظر المعادلة 7.4). إن اختزال الكبريتات إلى كبريتيد غالبا ما يتحقق بواسطة البكتيريا التي تستخدم الكبريتات كمصدر للطاقة في بيئات فقيرة بالأكسجين. يسبب كبريتيد الهيدروجين رائحة بيض فاسد في الماء؛ وهذا ملاحظ في المياه التي لديها فقط بضعة أعشار من المليلغرامات لكل لتر كبريتيد هيدروجين في المحلول. ويبين الشكل 8.5 مجالات هيمنة أنواع الكبريت عند التوازن كدالة للرقم الهيدروجيني وجهد الأكسدة والاختزال عند درجة حرارة 25 درجة مئوية وضغط جوي واحد. لاحظ أن تفاعلات الأكسدة والاختزال المنطوية على أنواع الكبريت تكون بطيئة عموما، ما لم تحكمها كائنات حية دقيقة، وبالتالي فإن المحلول قد لا يكون بالضرورة في حالة توازن.

يبين الشكل 8.5 أنواع الكبريت في غياب المكونات الأخرى. وكما ذكر أعلاه، فإن الكبريتيدات الفلزية بالكاد تكون قابلة للذوبان، لذلك فإنها تميل إلى الترسيب بسرعة في حال كانت الكاتيونات الفلزية موجودة في المحلول. لأن الحديد هو الفلز الأكثر شيوعا في محلول تحت ظروف مختزلة، فإن الكبريتيد الفلزي المتشكل الأكثر وفرة هو ثنائي كبريتيد الحديد (البايرايت). في الرواسب، يتم تشكل البايرايت في الغالب في خطوتين: أولا يتشكل كبريتيد الحديد FeS مؤقت الاستقرار، والذي يتحول في وقت لاحق إلى FeS_2 عن طريق التفاعل الكلي:





شكل 8.5 حقول هيمنة أنواع الكبريت في التوازن عند 25 درجة مئوية و 1 الضغط الجوي. إجمالي نشاط الكبريت المذاب هو 1 مليمول/لتر (= 96 ملغم/لتر كبريتات)

إن تشكل الكبريتيدات الفلزية أيضا يحكم قابلية ذوبان العديد من الفلزات الثقيلة في ظل ظروف مختزلة. مع زيادة جهد الأكسدة والاختزال، يعاد أكسدة الكبريتيدات الفلزية وذوبانها. يمكن تلخيص تفاعل الأكسدة الكلي للبايريت بالمعادلة التالية:



هذه المعادلة توضح التحمض القوي الذي يحدث عندما يتأكسد البايريت. في المياه الجوفية العميقة، يكون تركيز الأوكسجين المذاب محدود لأن الأوكسجين لا يمكن تجديده عن طريق التبادل مع الغلاف الجوي الحر. وبما أن المياه الجوفية المهواة في توازن مع الضغط الجزئي لأوكسجين الغلاف الجوي تحتوي على حوالي 0.33 مليمول/لتر (= 10.6 ملغم/لتر) أوكسجين O_2 ، فإن الزيادة القصوى في الكبريتات الناجمة عن الأكسدة الكاملة للبايريت وفقا للمعادلة (18.5) هي 0.18

مليمول ١ لتر (= 17.3 ملغم ١ لتر) كبريتات. ومن الواضح أن الأوكسجين يستهلك أيضا من خلال تحلل رواسب المواد العضوية، لذلك هذه الأرقام هي القيم القصوى. ويبقى الرقم الهيدروجيني عادة دون تغيير بسبب تخفيف الرواسب، أي تبادل الكاتيونات وذوبان الكربونات. ولذلك، فإن أكسدة البايرايت والتلاشي اللاحق للكالسايت غالبا ما تسبب زيادة في تراكيز الكالسيوم والبيكاربونات (انظر المعادلة 11.5). إذا تم تصريف الرواسب المحتوية على البايرايت و / أو تعرضها للهواء، فإن أكسدة البايرايت لا يعيقها تحديد الأوكسجين. الأكسدة البطيئة للكبريتيدات المعدنية في هذه الرواسب هي غير بيولوجية حتى يصل الرقم الهيدروجيني إلى حوالي 4. تحت هذا الرقم الهيدروجيني بكتيريا فيروكسيدانز ثيوباسيلوس *Thiobacillus ferrooxidans* هي المؤكسدات الأكثر نشاطا. وهذا يؤدي إلى زيادة سريعة في الحموضة، مما يسبب هبوط في الرقم الهيدروجيني إلى قيم حوالي 2 وارتفاع تراكيز الكبريتات SO_4^{2-} . وتسمى التربة الغنية بالكبريتيدات والتي أصبحت شديدة الحامضية بعد أن يجري تصريفها وتهويتها بالترب الكبريتية الحامضية. وعلاوة على ذلك، أكسدة البايرايت وغيره من الكبريتيدات الفلزية هي المسؤولة في المقام الأول عن الحموضة القصوى للتصريف الحامضي للمنجم. وقد تؤدي الحموضة القوية الناتجة عن أكسدة الكبريتيدات إلى تراكيز سامة من الألومنيوم والحديد والمنغنيز وكبريتيد الهيدروجين (H_2S).

التمارين

1. فكر في عينات المياه المعدنية المعروضة في الشكل 5.2.
 - أ. أحسب اختلال توازن الشحنة لهذه العينات.
 - ب. هل تعتقد أن التحليلات موثوقة؟
 - ج. أحسب عسرة هذه العينات في ملغم ١ لتر وفي الدرجات الألمانية للعسرة.
2. ما هي ميزة تصور نتائج التحليل في مخططات باير و ستيف؟
3. ما هو الأصل الطبيعي لأيونات الصوديوم والبوتاسيوم والمغنيسيوم والكبريتات المذابة في المياه الجوفية غير الملوثة؟
4. أشرح لماذا يؤثر تثبيث البوتاسيوم على توافر البوتاسيوم لامتصاص النبات.

5. في أي رقم هيدروجيني يكون الألومنيوم أقل ذوبان؟ ما الذي يمكن أن يكون سبب وجود الكميات القابلة للكشف في الماء؟

6. يتم قياس تركيز الكلوريد في الهطول المطري ب 4.7 ملغم/لتر ويكون الهطول المطري السنوي 800 مم.

أ. أحسب معدل التبخر النتحي المحلي إذا كان تركيز الكلوريد في المياه الجوفية هو 15 ملغم/لتر.

ب. ما هي الافتراضات الواردة في الحساب أعلاه؟

7. ما هو الفرق بين القلوية والكربون غير العضوي الكلي؟ عادة ما يتم الإشارة إلى كل من القلوية والكربون غير العضوي الكلي بوحدة ملغم/لتر أو مليمول/لتر من البيكربونات. لماذا؟

8. يذوب الكالساييت (CaCO_3) في التربة والرواسب نتيجة للأحماض الموجودة في المياه المترسقة. هذه الأحماض (على سبيل المثال حامض الكربونيك (H_2CO_3) وحامض النيتريك (HNO_3)) قد تكون موجودة طبيعياً أو بشرية المنشأ. ويسمى تجهيز الأحماض الإضافية ذات المنشأ البشري وعواقبها على التربة والمياه بالتحمض.

أ. إعطي معادلة التفاعل لذوبان الكالساييت بواسطة حامض الكربونيك (H_2CO_3).

ب. أعطي معادلة التفاعل لذوبان الكالساييت بواسطة حامض النيتريك (HNO_3).

ج. هل يقود التحمض إلى انخفاض في الرقم الهيدروجيني في الترب المحتوية على كالسايت؟

يدرج الجدول أدناه نتائج التحليل لتراكيز الكالسيوم والبيكربونات في مياه جوفية ضحلة (أقل من 10 أمتار تحت السطح) في طبقة مكمية رملية غير محصورة تحت حقول من العشب.

رقم العينة	كالسيوم ملغم \ لتر	بيكربونات ملغم \ لتر
1	61	182
2	204	488
3	98	234
4	105	236
5	305	753
6	124	298

- د. ما هو معدل النسبة المولية كالسيوم : بيكاربونات للعينات المذكورة أعلاه؟
- هـ. ما الذي يمكن أن تستنتجه حول مساهمة التحمض في اذابة الكالسايت في المنطقة؟
9. إعطي معادلة نصف التفاعل لاختزال الكبريتات إلى كبريتيد. ماذا سيحدث لأيون الكبريتيد في البيئات المختزلة؟

الفصل السادس

المواد المغذية

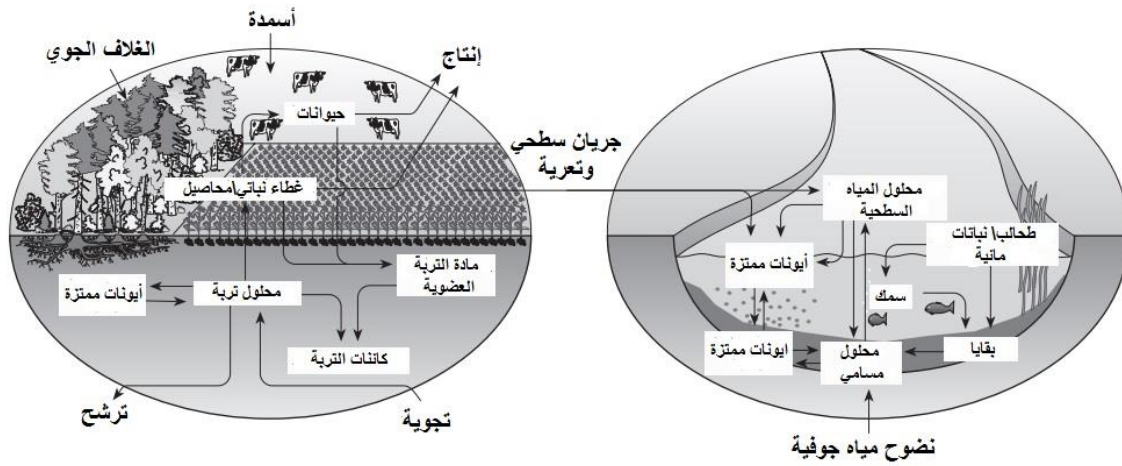
1.6 مقدمة

تعرف المغذيات Nutrients بأنها المواد الخام التي يتم هضمها من قبل الكائنات الحية لتعزيز النمو والتطور والتكاثر. وتتباين أنواع المغذيات المطلوبة والكميات التي تستهلك للأنواع النباتية والحيوانية المختلفة. عموماً، تشمل المواد المغذية البروتينات والكربوهيدرات والدهون والأملاح غير العضوية والمعادن، والمياه. ومع ذلك، فإن مصطلح "المغذيات" يطبق بشكل شائع أكثر على عناصر أساسية مثل النيتروجين والفوسفور. تحتاج النباتات ما لا يقل عن ستة عشر عنصراً أساسياً للنمو. وهي تستخدم الأوكسجين والكربون والماء من الهواء والتربة. المغذيات الرئيسية **macronutrients** الأولية هي النيتروجين (N)، والفوسفور (P)، والبوتاسيوم (K). وتشمل المغذيات الثانوية الكالسيوم (Ca)، والمغنيسيوم (Mg)، والكبريت (S). يتم امتصاص المغذيات الدقيقة Micronutrients بكميات أقل وتشمل الكلوريد (Cl) والبورون (B) والحديد (Fe) والمنغنيز (Mn) والموليبدنوم (Mo) والنحاس (Cu) والزنك (Zn). بعض النباتات تحتاج إلى بعض العناصر الأخرى، وغالباً ما تسمى بالعناصر المفيدة، مثل الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) والسيليكون (Si) والصوديوم (Na) والفناديوم (V). ويركز هذا الفصل أساساً على النيتروجين والفوسفور.

كثيراً ما تتحرف احتياط المغذيات في التربة والمياه عن تلك التي تحتاجها النباتات؛ ولهذا السبب ، غالباً ما يعوق النمو الامثل للنبات لأنه لا يكفي توفر واحد أو أكثر من هذه العناصر الغذائية. ولأن المغذيات الأولية كالنايتروجين والفوسفور والبوتاسيوم مهمة جداً لنمو النبات، فهي غالباً ما تكون العناصر الغذائية المحددة وهي المكونات الرئيسية للأسمدة. في معظم الحالات، تكون المغذيات الأكثر تحديداً هي النايتروجين أو الفوسفور. النسبة المولية نايتروجين : فسفور **N:P ratio** "المثلى" للنباتات، والتي فيها يكون النايتروجين والفوسفور في توازن ولا يكون النايتروجين ولا الفوسفور هو المحدد، هي حوالي 1:16. وهذا يتوافق مع نسبة كتلة 7.2:1، على الرغم من أن بعض الخبراء يستخدمون كتلة نسبة نايتروجين: فسفور 10:1. وهذا يعني أن كتلة نسبة نايتروجين : فسفور أكبر من 10 تشير إلى

تحديد الفسفور. في هذه الحالة، يتم التحكم في نمو النبات إلى حد كبير من خلال تركيز الفسفور. نسبة نايتروجين : فسفور أقل من 7.2 تشير إلى تحديد النايتروجين، مما يعني أن النايتروجين يسيطر على نمو النبات. نقص المغذيات الثانوية كالسيوم، المغنيسيوم، الحديد، والسيليكون هي أقل شيوعاً، على الرغم من أن النباتات قد تمتص كميات كبيرة من هذه العناصر.

سمة مهمة للمغذيات هي أنها تخضع لدورة سريعة نسبياً داخل النظم الإيكولوجية. وتشمل تدوير المادة المغذية **Nutrient cycling** جميع العمليات التي يتم من خلالها نقل المغذيات من كائن حي إلى آخر (انظر الشكل 1.6).



شكل 1.6 نظرة عامة تخطيطية لتدوير المادة المغذية في النظم الإيكولوجية الأرضية والمائية.

يتم تناول المغذيات من قبل النباتات الخضراء والطحالب والأشنيات من محلل التربة أو المياه السطحية، حيث تدخل الشبكة الغذائية وتصبح جزءاً من المادة العضوية الحية. كما يتم تحويل المواد الغذائية إلى مستويات غذائية **trophic levels** أعلى (أي موقع الكائنات الحية في السلسلة الغذائية أو الشبكة الغذائية) عن طريق الرعي والافتراس، إلى أن تموت المادة العضوية (الكل أو أجزاء من كائن حي أو قمامة أو براز) وتصبح بقايا. يتم تحليل المادة العضوية الميتة من قبل الكائنات الدقيقة (البكتيريا والفطريات)، والتي تستخدم المادة العضوية للتغذية. في نهاية المطاف، يتم تعدين المواد العضوية، مما يجعل المواد الغذائية متاحة مرة أخرى للنباتات الخضراء والطحالب والأشنيات. تأتي المدخلات المحلية الإضافية من المغذيات من الترسيب الجوي، والأسمدة، والنفايات البشرية. وبالإضافة إلى ذلك، قد يأتي النايتروجين في التربة من تثبيت نايتروجين الغلاف الجوي من قبل بعض بكتيريا

التربة، وقد يتم تحرير الفسفور بواسطة المعادن غير العضوية الذائبة قليلاً. يتم سحب المغذيات من التدوير المحلي بسبب حصاد المحاصيل، والترشح إلى آفاق تربة أعمق خارج متناول جذور النباتات، وتحرر المركبات الغازية إلى الغلاف الجوي (فقط النيتروجين)، والتخزين في الخث أو الرواسب العضوية الأخرى، أو الجريان السطحي الجانبي والتعرية إلى مناطق المصب. معظم مصادر المادة المغذية المحلية والبالوعات هي جزءاً من دورة المادة المغذية على مقياس إقليمي أو عالمي.

إن تدوير المغذيات هي عملية طبيعية، ولكن يمكن تعزيزها أو تسريعها من خلال تدخلات المغذيات الخارجية ذات المنشأ البشري، مثل الأسمدة والنفايات. ومن الواضح أن هذا التحسين مقصود في الزراعة، لزيادة الإنتاج الزراعي، ولكن المغذيات ذات الأصل البشري قد تدخل أيضاً النظم الإيكولوجية الطبيعية عبر مسارات هيدرولوجية أو جوية مختلفة (مثل الجريان السطحي، الترسيب الجوي وتصريف المياه الجوفية). ويشار إلى تعزيز دورة المغذيات الناتجة أيضاً باسم الإثراء الغذائي *eutrophication*.

يمكن وصف حالة النظام الإيكولوجي من حيث حالته الغذائية، أي درجة إثراءه الغذائي أو عدم وجوده. وتستخدم ثلاثة تسميات: (1) النظم قليل التغذية *oligotrophic*، أي انخفاض إنتاجية النظم الإيكولوجية. (2) النظم التغذوية المتوسطة *mesotrophic*، أي النظم الإيكولوجية متوسطة الإنتاجية، و (3) النظم الإيكولوجية المغذية *eutrophic*، أي النظم الإيكولوجية ذات الإنتاجية العالية. في النظم الإيكولوجية الأرضية والمائية، يؤدي الإغناء بالمغذيات إلى زيادة إنتاج الكتلة الحيوية وفقدان التنوع البيولوجي. وعلاوة على ذلك، في المياه السطحية، قد تؤدي زيادة مستويات المغذيات إلى النمو المفرط للأعشاب المائية والطحالب (العوالق النباتية *phytoplankton*). ويعرف النمو المفرط للعوالق النباتية أيضاً باسم ازدهار الطحالب. هذا الإنتاج المتزايد للنباتات المائية له عدة عواقب على استخدامات المياه:

1. الاختلافات النهارية الكبيرة في الأوكسجين المذاب: من خلال العوالق النباتية اليومية المنتجة للأوكسجين من خلال عملية التمثيل الضوئي، ولكنها في الليل تستهلك الأوكسجين من خلال التنفس. يؤدي التواجد الزائد للطحالب إلى استنفاد سريع للأوكسجين المذاب، والذي بدوره يمكن أن يؤدي إلى موت الأسماك.

2. تستقر العوالق النباتية والأعشاب الضارة في الجزء السفلي من نظام المياه وتخلق متطلب أوكسجين رواسب (SOD). في البحيرات والخزانات العميقة، هذا يؤدي إلى انخفاض قيم الاوكسجين المذاب في طبقة المياه السفلى.

3. إن النمو الواسع للنباتات المائية المتجذرة يتداخل مع قدرة حمل القناة، التهوية والملاحة.

4. عائق جمالي وترفيهي: قد تظهر حصيرة طحلبية، كتل طحالب متحللة، روائح وتغير اللون.

5. عائق الصحة العامة: بعض أنواع الطحالب الزرقاء (البكتيريا الزرقاء cyanobacteria) تفرز سموم يمكن أن تكون ضارة للكبد. ازدهار هذه الطحالب في الصيف قد تجعل المسطحات المائية السطحية غير مناسبة للسباحة.

يسبب تدوير المغذيات تباين كبير في تراكيز المغذيات في الطور الذائب في محلول التربة أو المياه السطحية خلال الفصول. في المنطقة المناخية المعتدلة، يتم امتصاص العناصر الغذائية بكميات كبيرة من النباتات في بداية موسم النمو خلال فصل الربيع، بحيث يتم تقليل التراكيز بشكل كبير. ولهذا السبب، فإن تراكيز المغذيات في المياه السطحية ومحلول التربة تكون عموماً أقل في فصل الصيف عنها في فصل الشتاء. خلال فصل الخريف، عندما تنتج النباتات الكثير من البقايا، تزداد التراكيز مرة أخرى. كيميائياً النيتروجين والفوسفور مختلفة تماماً. وهذا يسبب اختلافات مكانية ملحوظة بين النيتروجين والفوسفور فيما يتعلق بتواجدها، والتنوع، والتنقل، والتوافر البيولوجي. في الفقرات التالية سيتم شرح الخصائص الكيميائية للنيتروجين والفوسفور بمزيد من التفصيل.

2.6 النيتروجين

1.2.6 الدور البيئي ووجود النيتروجين

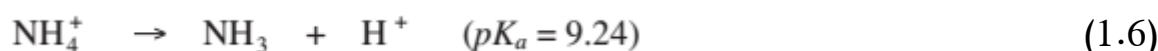
يمكن أن يتواجد النيتروجين في حالات أكسدة $5+$ و $3+$ و 0 و $3-$ ، ويتواجد في البيئة كمركبات غازية كنيتروجين حر (N_2) وأكسيد النيتريك (NO_x) وأكسيد النيتروز (N_2O) والامونيا (NH_3) أو النترات (NO_3^-) أو النتريت (NO_2^-) أو الأمونيوم (NH_4^+) أو كنيتروجين عضوي (في شكل مواد نباتية أو مركبات عضوية أخرى). وهو مكون أساسي للأحماض النووية والبروتينات، والكلوروفيل النباتي. والأشكال المذابة الرئيسية من النيتروجين هي الأمونيوم والنترات. ويبين الجدول 1.6 بعض

النطاقات المثالية لتراكيز أنواع النيتروجين في التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية، التي تشمل اختلافات في كل من المكان والزمان في الحالات غير الملوثة والملوثة. يوضح هذا الجدول أن هناك اختلافات كبيرة (عدة رتب في القيمة) في التراكيز.

جدول 1.6 مديات التركيز المثالية للنيتروجين في التربة، المياه الجوفية والمياه السطحية.

مياه فضلات ملغمًا لتر	مياه سطحية ملغمًا لتر	مياه جوفية ملغمًا لتر	محلول تربة ملغمًا لتر	تربة غمًاغم	
----	17 – 0.56	----	----	9.7 – 0.8	نيتروجين كلي
2.5 – 0.04	10.5 – 0.04	مقدار ضئيل – 35	280 – 1.3	----	NO ₃ ⁻
45 – 1.5	7.5 – 0.004	مقدار ضئيل – 9	28 – 1.4	----	NH ₄

الأمونيوم قابل للذوبان جدا في الماء، ولكنه أيضا يمتز بسهولة على مواقع تبادل الكاتيونات المشحونة بشحنة سالبة للجسيمات الغروية (المعادن الطينية والمواد العضوية). تثبت الأمونيوم *Ammonium fixation* هو العملية التي من خلالها تأسر المعادن الطينية (وخاصة الإلايت، الفيرميكيولايت والمونتوريولونايت) الأمونيوم بإحكام بين الشبكات المعدنية. معظم هذا الأمونيوم الثابت يرتبط بشكل غير معكوس ولا يمكن تبادله مع المحلول الكلي. كمية تثبت الأمونيوم هي أقل بكثير بالمقارنة مع الكميات الممتازة على مواقع التبادل الكاتيوني. الأمونيوم هو حامض ضعيف وتحت ظروف قاعدية يتحول إلى أمونيا متطايرة:



وعلى غرار الأمونيوم، تكون النترات قابلة للذوبان في المياه، ولكن لأن النترات لا تتفاعل مع جزيئات التربة، فإنها تتحرك نوعا ما وتنتقل بسهولة في اتجاه المصب مع رطوبة التربة أو المياه الجوفية أو المياه السطحية حتى يتم امتصاصها بواسطة الكائنات الحية أو تتحول من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال.

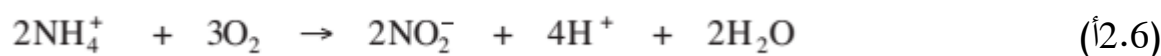
على الرغم من أن النيتروجين هو نيتروجين مائي مغذي رئيسي غير عضوي، فهو كأي مادة، سام للنباتات والحيوانات والبشر بتركيز عالية. ومن المعروف أن ارتفاع مستويات النترات أو النتريت في مياه الشرب يسبب اضطرابات دموية قاتلة في الرضع دون ستة أشهر من العمر، وتسمى

ميثوغلوبينيميا الدم methemoglobinemia أو "متلازمة زرقة الطفل"، حيث تقل قدرة حمل الأوكسجين من الدم. تراكيز عالية من الأمونيوم في محلول التربة تكون سامة للنباتات. وعلاوة على ذلك، فإن الأمونيا الحرة المكونة من الأمونيوم تحت ظروف قاعدية في المياه السطحية تكون شديدة السمية بالنسبة للأسماك. وقد نوقش أعلاه دور النيتروجين كعامل رئيسي في عملية الإغناء الغذائي ونمو الطحالب.

2.2.6 دورة النيتروجين

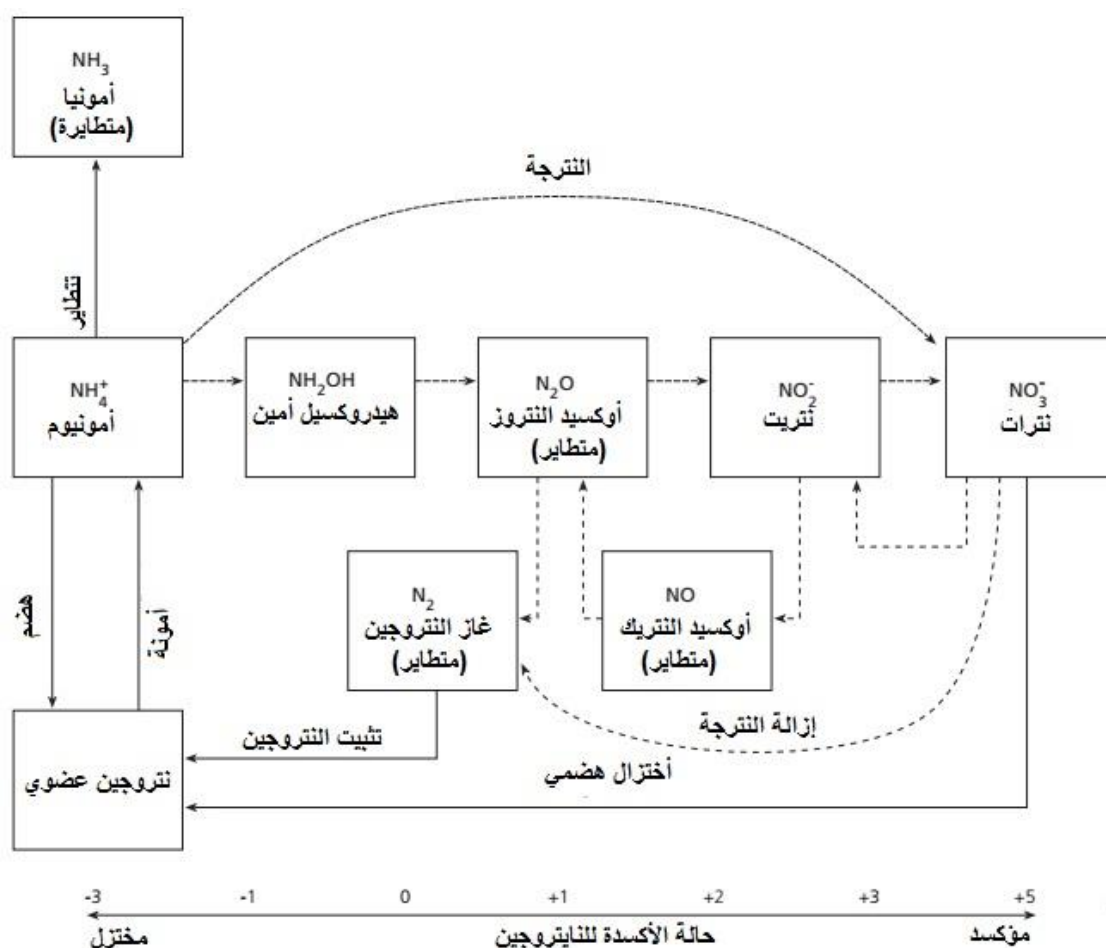
المنتجات الأولية (كالنباتات الخضراء والطحالب والاشنات) وبعض البكتيريا تمتص النيتروجين أساسا في شكل نترات مائية أو أمونيوم. لأن الأمونيوم هو في الأساس سام داخل الخلايا، فإنه يتم هضمه إلى نيتروجين عضوي بسرعة كبيرة. بعض النباتات (مثل البسلة والبرسيم، وبعض النباتات الأخرى) تستضيف البكتيريا المثبتة للنيتروجين أو البكتيريا الزرقاء، والتي هي قادرة على تثبيت النيتروجين (N_2) من الغلاف الجوي. هذه العملية تدعى بتثبيت النيتروجين *nitrogen fixation*. لهذا السبب، يتم تضمين البقوليات عادة في دورات المحاصيل الزراعية على التربة الرديئة الخصوبة لزيادة كمية نيتروجين التربة وتقليل الحاجة إلى استخدام الأسمدة. يتم توفير النيتروجين العضوي من خلال التحلل والتمعدن اللاحق للمادة العضوية عن طريق بكتيريا عضوية التغذية (أي البكتيريا التي تستمد كربون خليتها من الكربون العضوي) والفطريات. يتم أكسدة النيتروجين العضوي أولا إلى أحماض أمينية وأخيرا إلى أمونيوم (أمونة *ammonification*).

في ظل ظروف غنية بالأكسجين، تتسبب البكتيريا ذاتية التغذية في أكسدة الأمونيوم (حالة أكسدة 3-) إلى نترات (حالة أكسدة +5) في عملية نترجة *nitrification* متعددة الخطوات (انظر الشكل 2.6). ويمكن تلخيص عملية النترجة الكلية كعملية من خطوتين:



بكتيريا نيتروسوموناس *Nitrosomonas* تنجز الخطوة الأولى، وهي أكسدة الأمونيوم إلى نترت، وبكتيريا نيتروباكتريز *Nitrobacter* تنجز الخطوة الثانية، وهي الأكسدة النهائية إلى نترات. النترت هو فعال جدا، وخطوة التفاعل الثانية (المعادلة 2.6ب) تسير بسرعة كبيرة. لهذا السبب، يتواجد النترت

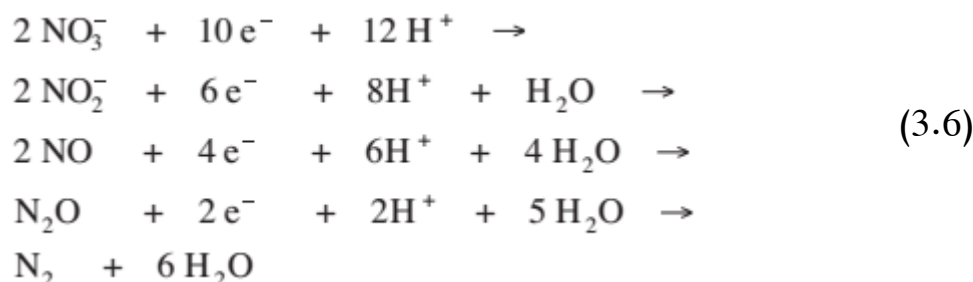
عموما فقط في كميات صغيرة في التربة وأنواع النيتروجين الأولية في المحاليل المائية هي النترات والأمونيوم. يتطلب تفاعل النترجة أوكسجين، وبالتالي لا يحدث التفاعل إلا في التربة الجيدة التهوية أو المياه السطحية. وعلاوة على ذلك، لأن تفاعل النترجة يتم من قبل البكتيريا الحية، يعتمد معدل التفاعل إلى حد كبير على العوامل البيئية مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة. في درجات حرارة أقل من 10 درجة مئوية يتم تثبيط التفاعل. بين 10 درجة مئوية وحوالي 32 درجة مئوية يزداد معدل التفاعل مع درجة الحرارة. ويكون الرقم الهيدروجيني الأمثل للنترجة بين 6.6 و 8. يتباطأ التفاعل عند الرقم الهيدروجيني أقل من 6 ويصبح في حالة من الركود عند الرقم الهيدروجيني أقل من 4.5.



شكل 2.6 نظرة عامة تخطيطية لدورة النيتروجين في النظم الايكولوجية.

في ظل ظروف مختزلة طفيفة، على سبيل المثال بسبب تحلل المواد العضوية بواسطة بيولوجية (انظر الفقرة 4.3.4) أو أكسدة البايرايت (انظر الفقرة 11.5)، فإن عملية إزالة النترجة

denitrification تكسر النترات (حالة الأكسدة +5) إلى N_2 (حالة الأكسدة 0) من خلال وسائط بما في ذلك النتريت وأكسيد النيتريك وأكسيد النيتروز:



يتم تفاعل الاختزال هذا بواسطة البكتيريا كذلك، وبالتالي هو متوقف على درجة الحرارة. لاحظ أن عملية إزالة النتروجين هي ليست عكس عملية النترجة. النواتج الوسيطة وأكسيد النيتريك وأكسيد النيتروز هي غازات يمكن أن تتطاير من النظام قبل اكتمال تفاعل إزالة النتروجين. كل من أكسيد النيتريك وأكسيد النيتروز هما غازات دفيئة، وبالتالي فإن انبعاثاتهما تساهمان في الاحترار العالمي.

تستخدم الكائنات الحية الدقيقة كميات كبيرة من النيتروجين غير العضوي الذي يصبح بالتالي جزءا من المادة العضوية. وتسمى هذه العملية السكون **immobilization** وهو التفاعل المعاكس للتمعدن. جنبا إلى جنب مع امتصاص النبات، السكون هو عملية اختزال هضمي. ويتحرك السكون بشكل أسرع من التمدن عندما يكون النتروجين محدودا بالنسبة للكربون العضوي. وهذا يعني أن نسبة كاربون : نايتروجين (انظر الفقرة 4.3.4) تحدد في ما إذا يهيمن تمعدن أو سكون. بالنسبة لكتلة حيائية مايكروبية في التربة فإن النسبة المثالية للكاربون : نايتروجين هي 1:20. وبالتالي، إذا كانت نسبة كاربون : نايتروجين أقل من 20، يسود التمدن ونسبة كاربون : نايتروجين أكبر من 20 تسفر عن سكون واضح. النيتروجين المقيد غير متوفر بشكل مؤقت لامتصاص النبات. وتعتبر الأمونة والنترجة ونزع النتروجين وهضم النترات والأمونيوم عمليات رئيسية لدورة النيتروجين. وعموما، تثبيت النيتروجين وتنتاير الأمونيوم هي ضئيلة نسبيا بالمقارنة مع تدفقات النيتروجين الأخرى. الشكل 2.6 هو مخطط تخطيطي لكامل دورة النايتروجين بما في ذلك تثبيت النايتروجين، الأمونة، النترجة، ونزع النتروجين.

لقد عززت الأنشطة البشرية إلى حد كبير دورة النتروجين العالمية الطبيعية بعدة طرق. أولاً، يؤدي احتراق الوقود الأحفوري حالياً إلى إضافة 20-30 مليون طن سنوياً من أنواع النتروجين التفاعلية إلى الغلاف الجوي. وثانياً، تكون محاصيل البقوليات مسؤولة عن 40 مليون طن إضافية سنوياً من غاز النتروجين يجري تثبيتها بشكل طبيعي من الغلاف الجوي. ثالثاً، وقد مكن اختراع عملية هابر-بوش الكيميائية في عام 1913 التثبيت الاصطناعي (أي غير البيولوجي) لغاز النتروجين من الغلاف الجوي إلى أمونيوم (NH_4^+) لإنتاج الأسمدة الاصطناعية. ونتيجة لذلك، ارتفع معدل تثبيت النتروجين الاصطناعي العالمي من حوالي 5 مليون طن سنة بعد الحرب العالمية الثانية إلى حوالي 80 مليون طن سنة في الوقت الحاضر. وهذا يعني أنه في الوقت الحاضر يتم تثبيت المزيد من النتروجين اصطناعياً من قبل البشر أكثر من عمليات التثبيت الطبيعية في النظم الإيكولوجية الأرضية.

3.2.6 المصارف والمصادر الخارجية

يبين الشكل 2.6 أن تطاير الأمونيا، أكسيد النترين وأكسيد النيتروز هي مصارف في دورة النتروجين للنظم الإيكولوجية. وتشمل المصارف الأخرى حصاد الكتلة الحيوية المحتوية على النتروجين والترشح أو الجريان السطحي للنتروجين المذاب إلى مناطق المصب. يحدث الترشيح أساساً في شكل نترات، لأن، كما ذكر أعلاه، النترات متحركة جداً. بالإضافة إلى تثبيت النتروجين بواسطة بكتيريا التربة، مصادر خارجية أخرى هامة من مصادر النتروجين هي مدخلات الأسمدة، تدفق المياه الملوثة من مناطق المنبع، وترسب الغلاف الجوي. وتعتمد مدخلات الأسمدة على خصوبة التربة الأولية ونوع المحصول وغلة المحصول المقصود، وغيرها من مصارف محتملة في دورة النتروجين. وفي نظم الزراعة المكثفة، يمكن أن تتراوح مدخلات النتروجين من خلال الأسمدة من 50 إلى أكثر من 250 كغم نتروجين هكتاراً سنة. وتستمد المدخلات الناتجة عن ترسب الغلاف الجوي من انبعاثات النتروجين من خلال الصناعة وحركة المرور (أساساً أكاسيد النتروجين) والزراعة (أساساً الأمونيا (NH_3)). وقد زادت المعدلات الحالية لترسب نتروجين الغلاف الجوي في أوروبا وأمريكا الشمالية بعامل قدره 5-20 مقارنة بالأعوام ما قبل الصناعة (25-100 كغم نتروجين هكتاراً سنة بالمقارنة مع 5-10 كغم نتروجين هكتاراً سنة). في المناطق ذات الزراعة المكثفة، يكون الشكل المهيمن لترسب نتروجين الغلاف الجوي هو ترسب نتروجين الأمونيا. وفي عام 2001، بلغ متوسط إجمالي

ترسب النيتروجين في هولندا 32 كغم نيتروجين/هكتار/سنة، منها حوالي 70 في المائة من نيتروجين أمونيا.

يحدث أعظم انبعاث للأمونيا (83 في المائة) أثناء تحلل الروث. ويرتبط تطاير الأمونيا من الروث ارتباطا إيجابيا بالرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة ومحتوى الرطوبة في السماد. حالما تكون في الغلاف الجوي، الأمونيا هي واحدة من أهم الغازات التي تعادل حامض النيتريك في الغلاف الجوي وحامض الكبريتيك المتولدين على التوالي من أكسدة أكاسيد النيتروجين (NO_x) وثاني أكسيد الكبريت (SO_2). وتؤدي هذه العملية إلى تشكيل رذاذات الأمونيوم ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ و NH_4NO_3). تشكل رذاذ كبريتات الامونيوم يكون غير قابل للانعكاس. تشكل نترات الامونيوم قابل للعكس ويتباطأ مع زيادة درجة الحرارة. ويمكن أن تذاب كل من الأمونيا ورذاذات الأمونيوم في قطرات الرطوبة في الغيوم.

تصل الامونيا ومشتقاتها الى سطح الارض عبر ميكانيكيات مختلفة:

- ترسيب جاف: إزالة الغازات والهباء الجوي من الغلاف الجوي دون تدخل الهطول (المطر والثلج والبرد).
- ترسيب رطب: غسل الغازات والهباء الجوي من الغلاف الجوي بمحلول عن طريق هطول الأمطار.
- ترسيب خفي: إزالة الغازات والهباء الجوي من الغلاف الجوي من خلال الانتشار عبر سطح بيني بين الهواء والسطح الرطب، في ضباب وقطرات ندى.

وعلى النقيض من ثاني أكسيد النيتروجين، فإن نطاق نقل الأمونيا في الغلاف الجوي محدود ويتركز الترسب الجاف أساسا حول مصادر الانبعاثات المحلية: حوالي 20 في المائة من الأمونيا المنبعثة تترسب ضمن 5 كم عن المصدر. ويتأثر ترسب الغلاف الجوي محليا بخشونة سطح الديناميكية الهوائية الذي تسيطر عليه تضاريس السطح المحلي والغطاء الأرضي. وجود التلال والتحويلات في ارتفاع وتركيب الغطاء النباتي يسبب اضطرابات تدفق هوائي، مما يغير معدلات الترسب الجوي الجاف والرطب. ونظرا لأن الغابات لها سطح ترسيب وخشونة كبيرة، فإن معدل الترسب أعلى على الغابات منه على السطوح النباتية الأخرى. ويعزز معدل الترسب بشكل خاص عندما تحدث تحولات حادة في خشونة السطح: فعلى سبيل المثال، في المنطقة من 50 إلى 100 متر من حافة

الغابة، يمكن أن يكون معدل ترسب نيتروجين الغلاف الجوي أكبر بنسبة 50 في المائة. ويصل النيتروجين المترسب بواسطة ترسب جاف وخفي إلى سطح التربة نتيجة هطول الأمطار عبر المطر المتخلل (أي الهطول الذي يسقط أو ينحدر من مظلة النبات) وجريان المطر عبر الساق. علاوة على ذلك، تتبع معدلات الترسيب في الغلاف الجوي أنماط الطقس المحلية. ومن الواضح أنها تزداد معدلات الترسيب مع كميات متزايدة من هطول الأمطار. بسبب الظروف الجوية الأكثر استقراراً وسرعة الرياح الأقل، تكون معدلات الترسيب أقل في الليل منه خلال النهار. خلال فصل الربيع، عندما يتم استخدام كميات كبيرة من السماد، يكون ترسب الأمونيا هو الأكبر. خلال الخريف والشتاء، بينما تسقط الأشجار النفضية أوراقها، يقل سطح الترسيب، وبالتالي، معدلات ترسب الغلاف الجوي.

بمجرد وصول الأمونيوم إلى التربة، يتم نترتها إلى نترات، وإنتاج حمض النتريك. لكل أيون أمونيوم تتم نترته، يتم تحرير 4 بروتونات (انظر المعادلة 2.6). ونتيجة لذلك، تسهم عملية ترسب رذاذات أو هباء الأمونيوم مساهمة كبيرة في تحمض النظم الإيكولوجية الطبيعية. في نظم إيكولوجية رديئة التنظيم من حيث الرقم الهيدروجيني مثل الغابات الصنوبرية، والأعشاب، والبحيرات قليلة التغذية، وأحواض الخث، تتربط عمليات الإثراء الغذائي والتحمض بشكل وثيق بسبب مدخلات النيتروجين في الغلاف الجوي.

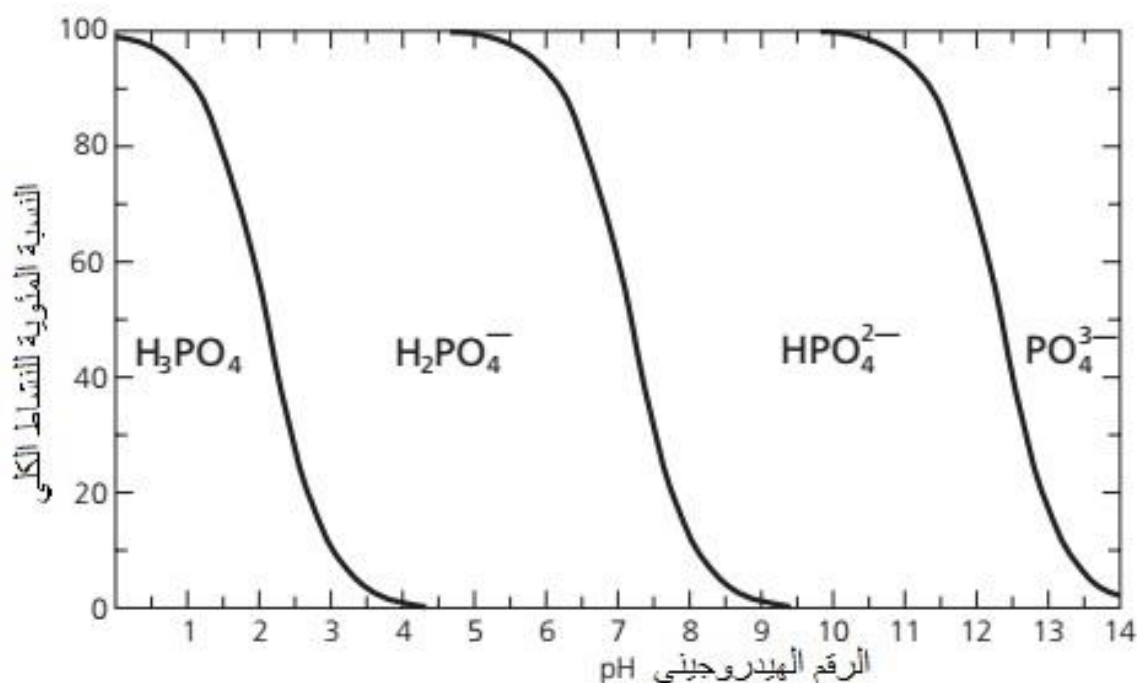
3.6 الفسفور

1.3.6 الدور البيئي وتواجد الفسفور

الفسفور هو المغذي النباتي الرئيسي الثاني. في الكائنات الحية، يشكل الفوسفور جزءاً من البروتينات الحاسمة، مثل الحامض النووي. فوسفات إلى أواصر أستر فوسفات في ثلاثي فوسفات الأدينوزين (adenosine triphosphate) وثنائي فوسفات الأدينوزين (adenosine diphosphate) هي مخزن الطاقة الرئيسي وأواصر نقل الطاقة في الخلايا. ثلاثي فوسفات الأدينوزين هو نيوكليوتيدات عالية الطاقة لديها سكر ريبوز (الأدينوزين) وثلاث مجاميع فوسفات. ويؤدي تكسر ثلاثي فوسفات الأدينوزين إلى إطلاق قدر كبير من الطاقة التي تستخدمها الخلية لأنشطتها المختلفة. لدى ثنائي فوسفات الأدينوزين سكر ريبوز ومجموعتين فوسفات. يستخدم ثنائي فوسفات الأدينوزين لتوليف ثلاثي فوسفات الأدينوزين مع الطاقة المتحررة في التنفس الخلوي. عندما يتم استخدام ثلاثي

فوسفات الاديونوزين للأنشطة الخلوية، يتم إعادة تشكيل ثنائي فوسفات الاديونوزين. في الخلايا النباتية، يتم إنتاج ثلاثي فوسفات الاديونوزين في الميتوكوندريا وصانعات اليخضور. وإلى جانب تحويل الطاقة داخل الخلايا، يلعب الفوسفور دورا في نمو الخلايا، وتحفيز نمو الجذور في وقت مبكر، وفي إنتاج الثمار والبذور. في البشر والحيوانات، يكون الفوسفور ضروري لنمو العظام والأسنان، والتي هي في المقام الأول مصنعة من فوسفات الكالسيوم.

في البيئة، يتواجد الفوسفور كفسفور عضوي، أي كجزء من مواد عضوية حية أو ميتة، أو كمواد فوسفاتية غير عضوية، أي حامض الفوسفوريك (H_3PO_4) وقواعده المترافقة ($H_2PO_4^-$ ، HPO_4^{2-} ، و PO_4^{3-}). وغالبا ما يتم اختصار أورثوفوسفات إلى فوسفات. وعلى غرار حامض الكربونيك، فإن توزيع فصائل الفوسفات هو دالة للرقم الهيدروجيني (انظر الشكل 3.6).

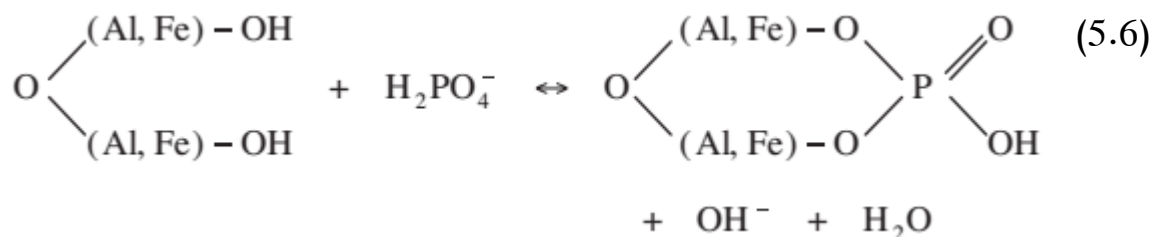
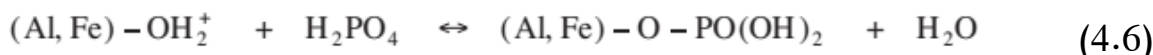


شكل 3.6 النسب المئوية لأنواع الفوسفات كدالة للرقم الهيدروجيني في محلول حامض فسفوريك 10 ملي مولاري.

إن الطريقة الأكثر شيوعا لتحديد أورثوفوسفات هو تفاعل الموليبيديت الأزرق. ومع ذلك، فإن إجراءات إعداد العينات التي تسبق القياس يمكن أن تحول بسهولة أنواع فوسفور أخرى إلى أورثوفوسفات تفاعلي، مما يؤدي إلى المبالغة في تقدير تراكيز الأورثوفوسفات. وعلاوة على ذلك، يمكن لإجراء مورفي - رايلي الموليبيديت الأزرق أيضا أن يحدد أشكال عضوية وغير عضوية مرتبطة بشكل طليق

للفوسفور. وبالتالي، فإن تفاعل الموليبيديت الأزرق ليس محدد لأورثوفوسفات غير عضوي، ولكن أيضا يحدد أشكال تفاعلية أخرى من الفوسفور. الفوسفور الكلي يشمل جميع أنواع الفوسفور (العضوي وغير العضوي) ويتم تحديده من خلال تفاعل الموليبيديت الأزرق بعد هضم عينة المياه أو من خلال القياس المباشر (على سبيل المثال باستخدام مطياف الانبعاث الذري للبلازما المقترنة بالحث (ICP-AES) أو مطياف الكتلة للبلازما المقترنة بالحث (ICP-MS)). يتم تصفية عينات المياه عادة من خلال مرشح غشاء 0.45 مايكرون للتمييز بين الاجزاء المذابة والحبيبية.

المصدر الطبيعي الرئيسي للفوسفور غير العضوي الذائب هو معدن الاباتايت $(Ca_5(F,Cl,OH)(PO_4)_3)$. الفوسفات تكون بالكاد قابلة للذوبان في الماء ولا تتوفر بسهولة لامتصاص النبات. في ظل ظروف حامضية (رقم هيدروجيني < 4.5)، تتفاعل أيونات الفوسفات مع أيونات الألمنيوم والحديد المذابة وترسبها كفوسفات المنيوم وحديدك. وبالإضافة إلى ذلك، تمتص الفوسفات بشكل مفضل على أسطح الأكاسيد الأحادية النصفية وحواف المعادن الطينية. قدرة امتزاز المعادن الطينية للفوسفات هي أقل بكثير من قدرة امتزاز الأكاسيد الأحادية النصفية، بسبب سطح الحافة الصغير للمعادن الطينية. يؤدي الامتزاز الفوسفاتي المحدد على الأكاسيد الأحادية النصفية إلى تبادل ليغاندات OH و OH_2^+ مع الفوسفات (تبادل ليغاند)، كما هو مبين في التفاعلات التالية:



في تفاعل (5.6)، يتشكل تركيب حلقي مع اثنين من جسر الاوكسجين O، وفيه ترتبط الفوسفات بقوة. ويمكن أيضا أن يحدث هذا النوع من الامتزاز المحدد عند رقم هيدروجيني فوق نقطة الشحنة صفر، وبالتالي في مدى واسع من الرقم الهيدروجيني. ونتيجة لذلك، ترتبط أيونات الفوسفات بقوة في التربة المحتوية على أكاسيد أحادية نصفية. في ظل ظروف مختزلة، يتم اختزال الحديد إلى الحديدوز، وهو أكثر قابلية للذوبان. ويؤدي هذا الذوبان الاختزالي لهيدروكسيدات الحديد إلى امتزاز الفوسفات على هيدروكسيدات الحديد ليتم تحريرها إلى المحلول أيضا. في ظل هذه الظروف، يتم

التحكم في تركيز الفوسفات عن طريق ذوبان فوسفات الحديدوز (فيفيانايت؛ $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$). وبما أن ناتج ذوبان الفيفيانايت أعلى بكثير من فوسفات الحديدك، فإن الفوسفات تكون أكثر قابلية للذوبان ولهذا السبب فهي متحركة في بيئات حامضية إلى بيئات لاهوائية محايدة.

في مدى رقم هيدروجيني اعلى (رقم هيدروجيني < 7)، يترسب الفوسفات الى فوسفات الكالسيوم، وذلك أساسا في شكل هيدروكسي اباتايت $(\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3)$ و فلور أباتايت $(\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3)$. ويشار إلى تفاعلات الفوسفات مع الحديد والألمونيوم وأكاسيد احادية نصفية والكالسيوم بشكل جماعي بتثبيت الفوسفات **phosphate fixation**. ونتيجة لتثبيت الفوسفات، يكون تركيز الفوسفات المذاب في الغالب أقل من واحد على عشرين أو أقل من تركيز النيتروجين أو البوتاسيوم. ويبين الجدول 2.6 بعض المديات النموذجية لتراكيز أنواع الفوسفور في التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية، بما في ذلك التغيرات في المكان والزمان في الحالات غير الملوثة والملوثة.

جدول 2.6 مديات تركيز مثالية لأنواع الفسفور في التربة، المياه الجوفية والمياه السطحية.

مياه فضلات ملغمًا لتر	مياه سطحية ملغمًا لتر	مياه جوفية ملغمًا لتر	محلول تربة ملغمًا لتر	تربة غمًا كغم	
----	----	----	----	5.6 – 0.01	فسفور كلي
8 – 3	2.1 – 0.01	6.6 – 0.005	7.8 – 0.02	----	فسفور كلي (> 0.45 مايكرون)
6 – 3	1.9 – 0.003	مقدار ضئيل – 4.2	7.8 – 0.004	----	فسفور تفاعلي (> 0.45 مايكرون)

2.3.6 دورة الفسفور

دورة الفوسفور تشبه تقريبا دورة النيتروجين خلال السلسلة الغذائية. ومع ذلك، فإنها أقل تعقيدا بكثير من دورة النيتروجين، وذلك لأن الفوسفور يحدث في أشكال أقل وليس هناك مركبات غازية متطايرة.

يستخدم الفوسفات الذائب من قبل المنتجات الرئيسية (كالنباتات الخضراء والطحالب والاشنات) وبعض البكتيريا عضوية التغذية. هذه الكائنات تحول الفوسفات غير العضوي إلى فسفور عضوي. ومن ثم، يتم نقل جزء من الفوسفور العضوي إلى السلسلة الغذائية وتترك البقايا خلفها في شكل فئات (على سبيل المثال فوسفور في جذور النباتات). في نهاية المطاف، تموت جميع المواد العضوية الحية وتصبح بقايا. التحلل الميكروبي للمادة العضوية يعزل الفسفور المرتبط عضويا بالفوسفات غير العضوي. معدل دوران الفوسفور العضوي يكون سريع في ظروف مواتية للكائنات الدقيقة. إذا كانت نسبة الكربون : الفسفور العضوي حوالي 200:1 أو أصغر، يتمتع الفسفور بسهولة ويتحرر في المحلول ويصبح متاحا لامتصاص النبات. إذا كانت نسبة الكربون : الفسفور العضوي أكبر من 300:1 (أقل من حوالي 2 غرام ١ كغم فسفور في المادة العضوية)، فإن الكائنات الحية الدقيقة تستخدم معظم الفوسفور وتجمده في خلاياها بدلا من تحريره لامتصاص النبات. ومع ذلك، يبقى جزء من الفسفور في شكل عضوي. بعض الفوسفور العضوي موجود في بوليمرات دبال معقدة، ولكن معظمه (حوالي 60 في المئة) موجود في شكل مركبات جزيئية صغيرة، مثل فوسفات الإينوزيتول inositol phosphates. فوسفات الإينوزيتول هي بكتيرية في الأصل وتتواجد أساسا في شكل أملاح الكالسيوم، الحديد، والالمنيوم الغير قابلة للذوبان. وهي تتمعدن ببطء. عموما، يرتبط الفوسفور العضوي للتربة بشكل جيد بمحتوى المادة العضوية والنيتروجين العضوي، ولكن نسبة الكربون : الفسفور العضوي تعرض تباينا أكبر من نسبة الكربون : النيتروجين، لأن الفسفور العضوي أقل ارتباطا مع بوليمرات الدبال الكبيرة من النيتروجين العضوي.

كما ذكر أعلاه، فإن توافر الفوسفور يكون عموما منخفض، بسبب الفته مع الحديد والالمنيوم والأكاسيد الأحادية النصفية والكالسيوم. يعتمد توافر الفسفور على الرقم الهيدروجيني للتربة، وظروف الأكسدة والاختزال، ومحتوى المادة العضوية. الفوسفور المتوفر لامتصاص النبات هو الأكبر عند قيم رقم هيدروجيني بين 6 و 7، أو تحت ظروف لاهوائية.

3.3.6 المصارف والمصادر الخارجية

المدخل الخارجي الرئيسي للفسفور في التربة الزراعية هو الفسفور في الأسمدة (الأسمدة الصناعية أو السماد العضوي أو الحمأة المجففة) وقد يصل إلى 1000 كغم/هكتار سنة. ويبين الجدول 3.6

الاسمدة الرئيسية ومكونات السماد التي تحتوي على الفوسفور. الأسمدة الاصطناعية هي في البداية قابلة للذوبان للغاية، ولكن الفوسفات تمتاز، تترسب أو تتقيد حركتها على نحو متزايد من قبل الكائنات الحية الدقيقة. قد يسبب استخدام الأسمدة تعزيز الفوسفور في التربة السطحية بشكل كبير على مدى سنوات عديدة، إلى ما يصل إلى 2-3 مرات محتوى الفوسفور الأولي.

الترسب الجوي للفوسفور عادة ما يكون ضئيلاً. ويتراوح ترسب الفوسفور الرطب والجاف عموماً بين 0.2 و 1.5 كغم فسفورا هكتارا سنة. وتستمد مدخلات الغلاف الجوي للفوسفور أساساً من حبيبات التربة المعلقة المتعرية بفعل الرياح، على الرغم من أنه قد تكون هناك مساهمة صغيرة من حرق المواد النباتية والوقود الأحفوري.

جدول 3.6 بعض الأنواع الرئيسية من الأسمدة الفوسفاتية.

السماد	الصيغة الكيميائية	الفوسفور %	الذوبانية
سوبرفوسفات	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8 – 9	عالية
ثلاثي سوبرفوسفات	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	20	عالية
فوسفات أحادي الامونيوم	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	26	عالية
فوسفات ثنائي الامونيوم	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	23	عالية
فوسفات ثنائي الكالسيوم	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18	واطة
فوسفات ثلاثي الكالسيوم	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	12 – 16	واطة

وتعود خسائر الفوسفور الرئيسية إلى حصاد المحاصيل والرعي، مما يؤدي إلى إزالة 5 إلى 40 كغم فسفورا هكتارا سنة. ومع ذلك، إذا كان الرعي مصحوباً بأعلاف تكميلية، عادة ما يكون هناك مدخل صاف من الفوسفور من إفرازات حيوانات الرعي. ولأن الفوسفور له ألفة كبيرة مع معادن التربة، فإنه نادراً ما يحدث ترشح للفوسفور. ومع ذلك، قد يحدث ترشيح الفوسفات في المناطق الزراعية حيث تكون تطبيقات الأسمدة عالية جداً بحيث تصبح قدرة ربط الفوسفات مشبعة. في حالة منسوب المياه الجوفية الضحل، قد يحدث اختراق فوسفات إلى المياه الجوفية. في المياه الجوفية اللاهوائية، يكون الفوسفات أكثر تنقل بكثير، بسبب عدم وجود هيدروكسيدات الحديد.

وهناك مصرف فوسفور آخر في الأراضي الزراعية وهو فقدان التربة بسبب تعرية التربة؛ وهذا قد يصل الى 60 كغم/هكتار/سنة. تعرية التربة تكون أكبر على الأراضي الصالحة للزراعة أكثر من الأراضي العشبية والغابات وتزداد مع زيادة انحدار المنحدر. ومعظم حبيبات التربة المتعرية يتم إعادة ترسيبها عند سفح المنحدرات، وقد تدخل في نهاية المطاف شبكة نهريّة.

والى جانب مدخلات التربة المتعرية، تتألف المصادر الخارجية الرئيسية للفوسفور في المياه السطحية من الفضلات المطروحة بعد المعالجة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي، وتصريف مياه الصرف الصحي غير المعالجة، والإطلاقات الصناعية. يستخدم الفوسفات، وبشكل أولي ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم، كمضاف منظم للغسيل للقضاء على الكالسيوم الحر خلال عملية الغسيل. وقد تساهم المنظفات الفوسفاتية بحوالي ثلث حمولة الفوسفور الكلية من الفضلات المطروحة بعد المعالجة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي. والباقي هو أساسا من البراز البشري والمواد الغذائية المستهلكة. ومنذ إدخال المنظفات الخالية من الفوسفات خلال الثمانينيات وتنفيذ المعالجة الثلاثية للمياه المستعملة، تم تخفيض الأحمال الفوسفورية من محطات معالجة المياه العادمة بشكل كبير. في المياه السطحية، أيضا، تتصاحب الفوسفات أساسا مع المادة الحبيبية، وترسب هذه الحبيبات العالقة يعزز إزالة الفوسفات من عمود المياه. ونتيجة لذلك، قد يتراكم الفوسفور في الرواسب القاعية للأنهار والبحيرات. إذا، كما هو الحال عموما، كان جهد الأكسدة والاختزال في رواسب القاع منخفض، تذوب هيدروكسيدات الحديد المرتبطة بالفوسفات. ولذلك، فإن تراكيز الفوسفات في مياه المسام لرواسب القاع هي أكبر بكثير من تراكيزه في عمود الماء المغطي. وقد يؤدي تدرج التركيز الناتج بين ماء مسام رواسب القاع والمياه السطحية إلى تدفق صاف من الفوسفور من رواسب القاع إلى المياه السطحية. وتسمى هذه العملية التحميل الداخلي *internal loading* ، لأنه يشير إلى إعادة تدوير الفوسفور الحالي في نظام المياه. وقد يستمر التحميل الداخلي في التسبب في إطلاق الفوسفور في المياه السطحية بعد سنوات عديدة من توقف الاطلاقات المباشرة. تأثير التحميل الداخلي هو أكبر في البحيرات الضحلة مما عليه في الأنهار أو البحيرات العميقة. وذلك لأن طول عمود الماء الذي من خلاله يتم توزيع الفوسفور المتحرر يكون أكبر ووقت الإقامة أطول في البحيرات العميقة مما هو عليه في البحيرات والأنهار الضحلة. إن عملية تحميل الفوسفور الداخلي قد تعرقل بشكل خطير إعادة التأهيل البيئي للبحيرات الضحلة التي كان لها تاريخ طويل من تحميل الفوسفور الخارجي.

التمارين

1. عرف المصطلحات الآتية:
 - أ. المواد المغذية الدقيقة Micronutrients.
 - ب. الإثراء الغذائي Eutrophication.
 - ج. تقيد حركة أو سكون النيتروجين Nitrogen immobilisation.
 - د. تثبيت النيتروجين Nitrogen fixation.
 - هـ. تثبيت الامونيوم Ammonium fixation.
 - و. تثبيت الفوسفات Phosphate fixation.
 - س. أمونة Ammonification.
 - ح. نترجة Nitrification.
 - ط. إزالة النيتروجين Denitrification.
 - ي. الحمل الداخلي Internal loading.
2. مياه في بحيرة تحتوي على 0.63 ملغم نيتروجين\ لتر و 0.041 ملغم فسفور\ لتر، هل هذه البحيرة محدودة النيتروجين أم الفسفور؟.
3. قم بتسمية أربع نتائج للإثراء الغذائي على النظم الإيكولوجية المائية.
4. صف مصير النيتروجين الذي تمت إضافته كسماد على الأراضي الصالحة للزراعة.
5. اشرح لماذا ترسب الغلاف الجوي للرذاذ أو الهباء الجوي يكون أكبر بالقرب من حافة الغابة عن ما هو أبعد.
6. هل ترشح النترات من نطاق الجذر أكبر:
 - أ. خلال الصيف أم الشتاء؟
 - ب. في ترب رملية جافة أم ترب طموية رطبة؟
 - ج. في ترب ذات منسوب مياه جوفية ضحلة ام عميقة؟
 - د. في ترب غنية أم فقيرة بالمادة العضوية؟
 أعطي أسباب لإجابتك.

7. هل تطاير الامونيوم أكبر:

أ. خلال الصيف أم الشتاء؟

ب. من ترب حامضية أم متعادلة؟

ج. من ترب غنية أم فقيرة بالمادة العضوية؟

أعطي أسباب لإجابتك.

8. ما هو المصدر الطبيعي الرئيسي للفسفور في التربة؟

9. أشر على مخطط الرقم الهيدروجيني - جهد الأكسدة والاختزال (شكل 3.2) المنطقة حيث يكون الفسفور أكثر انتقالاً.

الفصل السابع

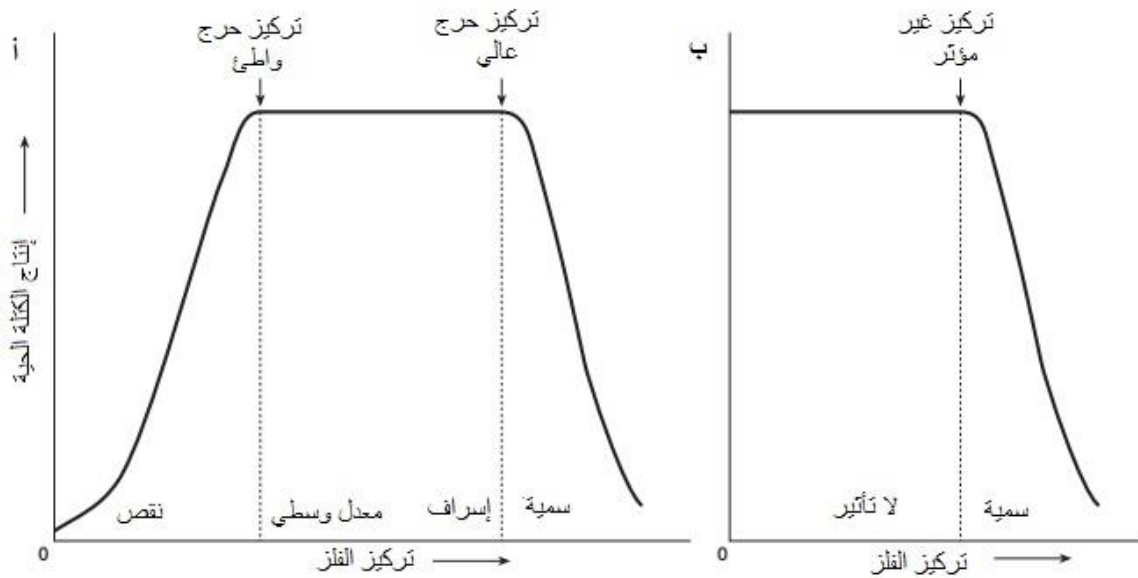
الفلزات الثقيلة

1.7 المقدمة

تطبق عبارة الفلزات الثقيلة heavy metals (أو الفلزات النزرة trace metals) على مجموعة الفلزات وشبه الفلزات (أشباه الفلزات metalloids) التي ارتبطت بالتلوث والسمية المحتملة أو السمية الإيكولوجية؛ وهي عادة ما تشير إلى فلزات شائعة مثل النحاس والرصاص، أو الزنك. يعرف البعض أي فلز ثقيل كفلز ذو كتلة ذرية أكبر من كتلة الصوديوم، في حين أن البعض الآخر يعرفه بأنه فلز ذو كثافة أعلى من 3.5 - 6 غم/سم³. كما هو مذكور أعلاه، يتم تطبيق المصطلح أيضا على أشباه الفلزات (العناصر التي لها الخصائص والمظهر الفيزيائي للفلز ولكن تتصرف كيميائيا بشكل لا فلزي)، مثل الزرنيخ، أو اللافلزات، مثل السيلينيوم، ومن المحتمل بسبب الافتراض الخفي أن "الثقل" و "السمية" هما نوعا ما متطابقان. وعلى الرغم من أن مصطلح الفلزات الثقيلة ليس له أساس سليم أو علمي، فإنه يستخدم هنا بالطريقة التي استخدم بها في الكثير من المؤلفات البيئية العلمية، وهي الإشارة إلى الفلزات أو شبه الفلزات التي تستوفي التعريفات المذكورة أعلاه. وتشمل الفلزات الثقيلة الشائعة الزنك (Zn) والنحاس (Cu) والرصاص (Pb) والكاديوم (Cd) والزرنيق (Hg) والكروم (Cr) والنيكل (Ni) والقصدير (Sn) والزرنيخ (As) والفضة (Ag).

تؤدي العديد من الفلزات، في تراكيزها الطبيعية، دورا أساسيا في العمليات الكيميائية الحيوية، وبالتالي فإنها تكون مطلوبة بكميات صغيرة من قبل معظم الكائنات الحية من أجل نمو سليم في العادة (مثل الزنك والنحاس والسيلينيوم والكروم). ومع ذلك، فإن الفلزات الأخرى ليست ضرورية ولا تسبب اضطرابات نقص إذا كانت غائبة (على سبيل المثال الكاديوم، الرصاص، الزرنيق، القصدير، وشبه الفلز الزرنيخ). ويبين الشكل 1.7 منحنيات الجرعة والاستجابة النموذجية لهذين النوعين من الفلزات النزرة. وإذا ما تم تناولها بكميات مفرطة، فإن جميع الفلزات الثقيلة تقريبا سامة - خاصة للبشر والحيوانات - على الرغم من أن الكائنات الحية قادرة أيضا على التكيف مع نفسها، على الأقل جزئيا، مع مستويات متزايدة من الفلزات. وتتراكم معظم الفلزات الثقيلة في أنسجة الكائنات الحية (التراكم

الأحيائي)، كما يتم تحولها من خلال السلسلة الغذائية (التضخم الأحيائي). تنتج الفلزات عموماً سمية من خلال تشكيل معقدات مع مركبات عضوية (ليغاندا). تفقد الجزيئات المعدلة قدرتها على العمل بشكل صحيح، مما يؤدي إلى خلل في الخلايا المتأثرة أو تموت. ترتبط الفلزات عادة بالمركبات البيولوجية التي تحتوي على الأوكسجين والكبريت والنيتروجين، والتي قد تعطل بعض أنظمة الإنزيم. وهذا ينطبق بشكل خاص على الإنزيمات التي تشارك بشكل مباشر أو غير مباشر في إنتاج ثلاثي فوسفات الـADP. في التسمم الحاد، يمكن لفوائض كبيرة من أيونات الفلزات تعطيل وظيفة الغشاء والميتوكوندريا وتوليد الجذور الحرة. في معظم الحالات يؤدي هذا إلى الضعف العام والشعور بالضيق.



شكل 1.7 منحنيات الجرعة والاستجابة المثالية ل (أ) فلزات نادرة أساسية، و (ب) فلزات نادرة غير ضرورية.

في البيئة، معظم الفلزات الثقيلة موجودة بشكل كاتايونات، على الرغم من أن بعض أشباه الفلزات قد توجد كأيونات أوكسجينية (على سبيل المثال أوكسيد الزرنيخ AsO_4^{3-}). وتتواجد الفلزات الثقيلة بشكل طبيعي في قشرة الأرض كشوائب تستبدل بشكل متشابه بمكونات عناصر كبيرة مختلفة في شبكات العديد من المعادن الأولية والثانوية. محتوى الفلز الثقيل يختلف اختلافاً كبيراً سواء داخل أو بين أنواع مختلفة من الصخور. ويرد في الجدول 1.7 مديات مثالية لتراكيز فلزات ثقيلة في أنواع صخور رسوبية وناارية رئيسية، وكذلك في المياه العذبة. وعادة ما توجد تراكيز قصوى من العناصر النادرة في المناطق القريبة من رواسب خام، والتي غالباً ما تتصاحب مع نشاط بركاني ماضي أو

حاضر. وقد يؤدي ذلك إلى تراكيز طبيعية كبيرة بصورة شاذة في التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية ورواسب الجداول. ومع ذلك، فإن هذا الإثراء الطبيعي للفلزات قد يكون لا يزال ضارا بالكائنات الحية.

جدول 1.7 مديات مثالية لتراكيز فلزات ثقيلة في أنواع صخور الرسوبية ونارية رئيسية، ومياه عذبة

مياه عذبة مايكروغرام \ لتر	الصخور الرسوبية			الصخور النارية			
	طفل \ اطيان ملغم \ كغم	حجر رملي ملغم \ كغم	حجر جيري ملغم \ كغم	غرانيتية ملغم \ كغم	قاعدية ملغم \ كغم	فوق قاعدية ملغم \ كغم	
230 – 0.2	13 (900>)	4.1	2.6	1.5	1.5	1	الزرنخ
3 – 0.01	0.22 (240>)	0.05	0.028	0.09	0.13	0.12	الكاديوم
6 – 0.1	39	35	11	4	200	2980	الكروم
30 – 2	39	30	5.5	13	90	42	النحاس
2.8 -0.0001	0.18	0.29	0.16	0.08	0.01	0.004	الزئبق
27 -0.02	68	9	7	0.5	150	2000	النيكل
120 – 0.06	23	10	5.7	24	3	14	الرصاص
– 0.0004 0.09	6	0.5	0.5	3.5	1.5	0.5	القصدير
100 - 0.2	120	30	20	52	100	58	الزنك

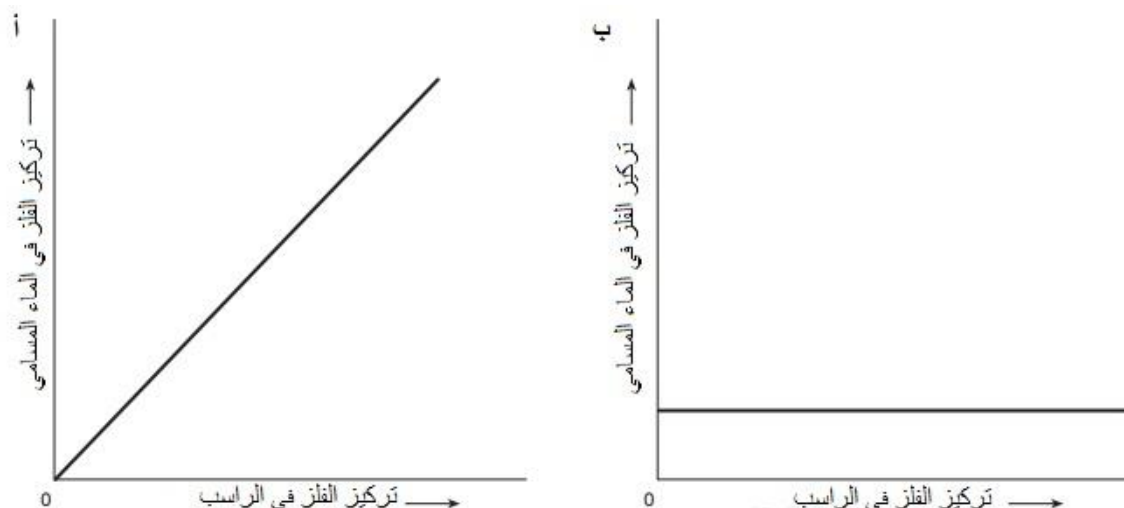
غالبا ما تتصاحب التراكيز البيئية المعززة من الفلزات الثقيلة مع التعدين والصحرة. وتسبب هذه الأنشطة تلوث الهواء وترسب الغلاف الجوي المصاحب للغبار الملوث. من المحتمل أن تكون معظم أكوام وأحواض مخلفات المناجم خطرة، لأن البايرايت المحتوى في الخامات يتأكسد لتشكيل حامض الكبريتيك. ونتيجة لذلك، غالبا ما تكون مياه الصرف من مخلفات المناجم حامضية جدا (الرقم الهيدروجيني أقل من 3) وتحمل كميات كبيرة من الفلزات الثقيلة المتحركة والألومنيوم. وتشمل المصادر البشرية المهمة الأخرى المحتملة للفلزات الثقيلة حمأة المجاري (عندما تنتشر على الأرض)، والأسمدة الفوسفاتية، والسماذ، والتساقط الجوي (من الصحرة، أو من حرق الفحم والبنزين)، والترشيح من مواد البناء (السقوف، المزاريب، الأنابيب، وألواح الرصاص)، وترسب الرواسب النهرية الملوثة، وتصريف الفضلات المنزلية والصناعية المباشرة. وتحتوي أجهزة الكمبيوتر والتلفزيونات والمعدات الإلكترونية الأخرى على مجموعة من المواد النزرة، بما في ذلك الرصاص والزنك والكاديوم والزرنيخ. وفي السنوات العشرين الماضية، انخفضت انبعاثات الفلزات الثقيلة إلى البيئة انخفاضاً كبيراً نتيجة لتحسين تقنيات تنقية الهواء وتنقية المياه، وإعادة تدوير النفايات، وتنفيذ أنظمة بيئية أكثر صرامة.

إن العمليات الجيوكيميائية الرئيسية التي تسيطر على الاحتفاظ بالفلزات الثقيلة في التربة والمياه هي الامتزاز والترسيب. وبالنسبة لهذه العمليات، فإن جهد الأكسدة والاختزال والرقم الهيدروجيني هي المتغيرات الرئيسية التي تحكم توزيع الفلزات بين الأطوار الصلبة والمذابة، وبالتالي تشتتها في البيئة وتوافرها البيولوجي. عموماً، تتحكم العديد من المواد الصلبة في تثبيت الفلزات الثقيلة، ونعني المعادن الطينية، والمواد العضوية والحديد والمنغنيز وهيدروكسيدات وأكاسيد الألومنيوم للامتزاز، والكبريتيدات ضعيفة الذوبان والكربونات ومعادن الفوسفات للترسيب.

في ظل ظروف مؤكسدة، تكون العملية الرئيسية المسيطرة على تنوع الفلزات الثقيلة هي الامتزاز على مواقع تبادل مشحونة بشحنة سالبة لمعادن طينية ومواد عضوية. عموماً، يسبب الامتزاز تقييد حركة الفلزات الثقيلة نسبياً في التربة. تظهر العديد من الفلزات امتزاز محدد وتتنافس بنشاط مع بروتونات من أجل مواقع سطحية. بل قد يتم امتزازها على أسطح المادة العضوية والمعدنية التي يتم شحنها بشحنة موجبة. ومع ذلك، فإن كمية الفلزات الممتزة تنخفض مع انخفاض الرقم الهيدروجيني. سبب آخر لماذا غالباً ما يكون الرقم الهيدروجيني هو العامل الأكثر أهمية لتحديد معامل توزيع الفلزات الثقيلة في التربة والرواسب هو خصوصية الفلزات الثقيلة للأسطح التي يمكن أن تزيل البروتونات. عند رقم هيدروجيني معين، يكون التركيز في الطور المذاب متناسباً تقريباً مع التركيز الممتز على الطور الصلب (انظر الشكل 2.7 أ). وبعض الفلزات (مثل النحاس والرصاص) تميل أيضاً إلى تشكيل معقدات مع مواد عضوية مذابة ومرتسبة، بعضها يكون متحرك. عملية تكوين الليغاند هذه تزداد مع انخفاض الرقم الهيدروجيني. عند ارتفاع قيم الرقم الهيدروجيني، يمكن للفلزات الثقيلة أن تترسب أيضاً ككربونات أو هيدروكسيدات. وعلاوة على ذلك، يمكن إزالة الفلزات الثقيلة من محلول مائي بسبب الترسيب المشترك *coprecipitation* (أي إدراج أنواع إضافية داخل أو على سطح راسب عند تشكيله) باستخدام الكالسايت أو الحديد والألمنيوم وأوكسي هيدروكسيدات المنغنيز. وينبغي أن يكون واضحاً مما سبق أن الرقم الهيدروجيني هو المتغير الرئيسي الذي يحدد تنقل الفلزات الثقيلة في ظروف مؤكسدة، حيث أنه يتحكم في الامتصاص والتعقيد والترسيب. كل هذه العمليات تؤدي إلى انخفاض في حركية الفلزات الثقيلة مع زيادة الرقم الهيدروجيني.

في ظل ظروف مختزلة، تنخفض أيضاً حركية معظم الفلزات إلى حد بعيد بسبب تشكل معادن كبريتيدية تكون بالكاد قابلة للذوبان. في هذه الحالة، يتم التحكم في تركيز الفلزات الثقيلة في الطور

الذائب بواسطة ناتج ذوبانية المعادن الكبريتيدية، مما يعني أن التركيز الكلي للفلزات الثقيلة بالكاد يؤثر على تركيز الفلزات الثقيلة الذائبة (أنظر شكل 2.7ب).



شكل 2.7 العلاقة بين تراكيز الفلزات في الرواسب والمياه المسامية تحت ظروف مؤكسدة (أ) ومختزلة (ب) .

2.7 الزنك

يتم العثور على الزنك بشكل رئيسي في حالة الأكسدة +2 ويتواجد في الخامات الفلزية مثل كبريتيد الزنك (ZnS؛ سفاليرايت). عموماً، الزنك لديه نفس الوفرة في صخور القشرة الأرضية كما النحاس والنيكل (انظر الجدولين 1.1 و 1.7)، ولكن يميل إلى أن يكون أكثر قابلية للذوبان في معظم أنواع المياه الطبيعية. تراكيز الزنك في التربة هي عادة أعلى من جميع الفلزات الثقيلة. ويخضع الزنك لامتزاز محدد في التربة والرواسب، كما أن قوة الاصرة تميل إلى الزيادة مع تقادم الزنك (أي كم مضى على تحرر الزنك القابل للذوبان).

الزنك هو عنصر غذائي أثري ضروري ويشكل جزءاً من العديد من الإنزيمات اللازمة للنمو والتطور وتركيب الحمض النووي. تلعب الأنزيمات الفلزية للزنك دوراً هاماً في العديد من جوانب الأيض الخلوي، بما في ذلك استنساخ الحمض النووي، وإصلاح ونسخ تركيب البروتين، واستقلاب الطاقة. في البشر والحيوانات، يلعب الزنك أدواراً مهمة في وظائف العصبية الحسية، وتصنيع الانسولين، والمناعة، وهو مطلوب في مستويات كافية لضمان والحفاظ على مناعة الجسم والقوة والعافية. معدل تناول الزنك الطبيعي من قبل البشر البالغين من خلال النظام الغذائي يتراوح من 7 ملغم يوم إلى 16 ملغم يوم.

وقد يحتوي الغذاء على مستويات من الزنك تتراوح بين 6 ملغم/كغم مادة جافة (مثل البطاطا) إلى 24 ملغم/كغم مادة جافة (مثل اللحوم والأسماك والدواجن). في البشر والحيوانات، قد يؤدي التعرض على المدى الطويل لمستويات فائضة من الزنك إلى نقص النحاس، وانخفاض وظيفة المناعة، وانخفاض مستويات البروتينات الدهنية عالية الكثافة (الكوليسترول الجيد)، وفقر الدم، ووفاة الأجنة، وتلف الكبد والبنكرياس، والكلية. ومع ذلك، في سياق التلوث، الزنك هو أكثر مسبب للتسمم النباتي بدلا من كونه سام للحيوانات والبشر. إذا كان تركيز الزنك في التربة يتجاوز حوالي 300 ملغم/كغم، وهو الحال في كثير من الأحيان إذا كانت التربة ملوثة، قد يكون الزنك سام لعدة أنواع من الكائنات الدقيقة في التربة. ويؤثر ذلك على تحلل فضلات النباتات ومن ثم تدوير المغذيات في النظم الإيكولوجية الملوثة. البكتيريا المثبتة للنيتروجين في العقيدات الجذرية للبقوليات مثل البرسيم هي عرضة بشكل خاص لسمية الزنك. ونتيجة لذلك، فإن تلوث التربة بالزنك قد يسبب تحولاً ملحوظاً في تركيب أنواع النباتات.

عادة ما يوجد التلوث الأشد بالزنك في مناطق التعدين والصحراء. تتأكسد شظايا من الكبريتيدات في مخلفات المناجم عند التجوية. يمكن كتابة تفاعل أكسدة السفاليريت في شكل مبسط كما يلي:



ويرافق هذا التفاعل أكسدة الباييريت وخلق محاليل حامضية تميل إلى تقليل الامتزاز، وبالتالي زيادة التنقل البيئي للزنك والفلزات الأخرى.

هناك مصادر بشرية أخرى للزنك هي الفولاذ المغلون، وحمأة المجاري، والتخلص من النفايات، والإطلاقات الصناعية. يتم استخدام الفولاذ المغلون في الأسطح، المزاريب، أنابيب الصرف، وأسلاك الأسبجة. التعرض للمطر الحامضي يذوب هذه المواد ببطء، وينتهي الزنك في التربة أو مياه الجريان السطحي. ويستخدم الزنك أيضاً بشكل واسع في المنتجات المحلية مثل منتجات العناية بالبشرة (مستحضرات التجميل، كريمات الطفل، الشامبو). جنباً إلى جنب مع مياه الصرف من الأسطح المغلونة، هذه هي المصادر الرئيسية لتلوث زنك مياه المجاري، والفضلات المطروحة بعد المعالجة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي، وحمأة المجاري. ومن ثم، فإن انتشار حمأة المجاري على الأرض كسماد يزيد تدريجياً من تراكيز الزنك في التربة الزراعية. أما المصادر الرئيسية الأخرى للزنك في الفضلات المنزلية بالإضافة إلى المواد المغلونة المطروحة والمنتجات المحلية المحتوية على الزنك

فهي البطاريات والأصباغ والدهانات. ومن ثم، يمكن أن يؤدي التخلص من النفايات إلى تلوث التربة والمياه الجوفية المحلية حول مكب النفايات.

3.7 النحاس

قد يتواجد النحاس في قشرة الأرض كفلز طبيعي حر أو في حالات الأكسدة +1 أو +2. قد يكون النحاس في المحلول إما كـنحاس في حالة تأكسد +2 وإما كـنحاس في حالة تأكسد +1، ولكن النحاس المؤكسد +2 يهيمن بسبب تفاعلات الأكسدة والاختزال في مياه مهواة وميل أيونات النحاس Cu^+ لعدم التجانس $(2Cu^+ \rightarrow Cu^0 + Cu^{2+})$. أيونات النحاس عرضة للتعقيد، وخاصة مع ليغاندات الكربونائيت والهيدروكسيد. في الماء فوق الرقم الهيدروجيني المحايد، يتشكل المعقد هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_3^-$ ويهيمن زوج أيون قوي لكربونات النحاس $CuCO_3$ (محلول) في المياه الطبيعية المهواة التي تحتوي على أنواع كربونات مذابة. هذه المعقدات هي قابلة للذوبان قليلاً، ويمكن الحفاظ على تركيز النحاس في الماء أقل من 10 مايكروغرام/لتر. وعلاوة على ذلك، قد يسبب الامتزاز والترسيب المشترك مع أوكسي هيدروكسيدات الحديد حتى تراكيز نحاس أقل. وفي ظل ظروف مختزلة وفي معادن الصخر الأساس، يوجد النحاس في معادن كبريتيدية مستقرة نوعاً ما. بعض معادن كبريتيد النحاس الشائعة التي هي مهمة كخامات وأيضاً تحتوي على الحديد، مثل جالكوباييريت $(CuFeS_2)$.

كما الزنك، النحاس هو من المغذيات الدقيقة الأساسية وهو مكون للعديد من أنظمة الإنزيم. وقد يؤدي نقص النحاس في التربة إلى خفض غلة المحاصيل، وخاصة في الحبوب. تحتاج الحيوانات والبشر إلى النحاس لتكون قادرة على استخدام الحديد بشكل صحيح. ويمكن أن يؤدي نقص النحاس في الأعشاب عن 5 ملغم/كجم إلى نقص النحاس في الأغنام والأبقار. النتائج الأكثر ملاحظة عند نقص النحاس في الماشية هي الإسهال، عظام مهشمة، عقم، فقر الدم، انخفاض المكاسب الوزنية وانخفاض الاستجابة المناعية. يحتاج البشر بين 1 ملغم و 3 ملغم كل يوم. يستغرق النحاس عدة أيام لتترك الجسم.

قد يسبب التلوث النحاسي للتربة سمية للنبات. التوافر البيولوجي للنحاس يقل مع زيادة الرقم الهيدروجيني، وبالتالي فإن السمية للنباتات يمكن تخفيفها من خلال تكليس التربة الملوثة بالنحاس، لكي يصل الرقم الهيدروجيني إلى 7. وبالإضافة إلى ذلك، النحاس هو سام للغاية لكائنات التربة

الدقيقة. كما الزنك، قد يؤثر النحاس على تثبيت النيتروجين وتمعدن الفضلات النباتية. على الرغم من أن الأغنام عرضة لنقص النحاس، فهي أيضا الأكثر حساسية لسمية النحاس. عندما يغذى النحاس بأكثر من الحاجة فإنه يميل إلى التراكم في كبد الأغنام. مع الحد الأدنى من الإجهاد، يمكن ان يسبب النحاس المخزون موت الماشية أو الأغنام في غضون ساعات قليلة لبضعة أيام. سمية النحاس للبشر أمر نادر الحدوث، وعادة ما يحدث بعد التعرض لفترات طويلة للنحاس. قد يكون الأطفال الصغار جدا أكثر حساسية للنحاس، والتعرض على المدى الطويل لمستويات عالية من النحاس في الغذاء أو الماء قد يسبب تلف الكبد والموت.

قد ينشأ تلوث التربة والمياه بالنحاس من تعدين النحاس وصهره. يستخدم النحاس أساسا كفلز أو سبيكة في الصفائح المعدنية، الأسلاك، الأنابيب والمنتجات المعدنية الأخرى. ويستخدم على نطاق واسع لأنابيب المياه. تآكل هذه المنتجات المعدنية وكذلك التخلص من الخردة يسمح للنحاس بدخول البيئة إما مباشرة أو بصورة غير مباشرة عن طريق الفضلات المطروحة بعد المعالجة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي، حمأة المجاري، السماد، أو مكب النفايات. وتستخدم المركبات النحاسية بشكل شائع في الزراعة لعلاج الأمراض النباتية أو لمعالجة المياه وكمواد حافظة للخشب والجلود والأقمشة. مثال على مبيد فطريات ذو اساس نحاسي هو محلول بوردو Bordeaux، الذي يحتوي على كبريتات النحاس. ويستخدم على نطاق واسع في زراعة العنب، حيث يتم رش العنب في كثير من الأحيان بعد هطول الأمطار لمنع العفن. يمكن أن يتراكم النحاس المستخدم إلى تراكيز كبيرة في التربة السطحية. وقد يحتوي السماد، وخاصة وحل الخنازير من التربة المكثفة للخنازير، على كميات كبيرة من النحاس، تضاف إلى النظام الغذائي للثروة الحيوانية ككبريتات نحاسية تصل إلى 250 ملغم نحاسا كغم لتعزيز النمو.

4.7 الرصاص

الرصاص موجود بكميات معتدلة في الصخور النارية والرسوبية، ومعظمه في شكل كبريتيد الرصاص (غالينا؛ PbS). ومع ذلك، فإن حركته الطبيعية منخفضة، بسبب الذوبانية المنخفضة لهيدروكسيد الرصاص، وكربونات الرصاص، وفوسفات الرصاص. كما أن امتزاز الرصاص على أسطح الرواسب المعدنية والعضوية وترسيبها المشترك مع أكسيد المنغنيز تميل أيضا إلى الحفاظ

على تراكيز منخفضة في المياه الطبيعية. الأشكال الرئيسية غير العضوية المذابة من الرصاص هي أيون Pb^{2+} الحر، ومعقدات هيدروكسيدية، وأزواج أيونات الكربونات والكبريتات. وتحافظ التوازنات التي تحتوي على كربونات رصاص قاعدية على تركيز رصاص مذاب أقل من حوالي 50 ميكروغرام/لتر في ماء يحتوي على 61 ملغم/لتر بيكاربونات ورقم هيدروجيني بين 7.5 و 8.5. المياه التي تحتوي على قلوية ورقم هيدروجيني منخفض يمكن أن تحتوي على تراكيز أكبر من الرصاص المذاب.

يعتبر الرصاص عنصرا غير اساسي وهو غير متاح بيولوجيا كالفلزات الأخرى. ومع ذلك، فإنه سام للثدييات، بما في ذلك البشر. التعرض لمستويات عالية من الرصاص يمكن أن يسبب ضررا في الدماغ والكلى وقد يؤثر على إنتاج الهيموغلوبين وخصوبة الذكور. الأطفال دون سن السابعة حساسون بشكل خاص حتى الى كميات صغيرة من الرصاص. وعلاوة على ذلك، قد يؤدي التعرض للرصاص إلى زيادة ضغط الدم لدى الرجال في منتصف العمر، ولكن من غير المعروف إذا كان الرصاص يزيد من ضغط الدم لدى النساء. يمكن أن يدخل الرصاص جسمك عند استنشاق الهواء مع الغبار المحتوي على الرصاص أو جزيئات الرصاص. تقريبا كل الرصاص في الرئتين يدخل الدم وينتقل إلى أجزاء أخرى من الجسم. يتم تخزين معظم الرصاص في العظام وتزداد مستويات الرصاص في العظام والأسنان مع تقدم عمر الشخص. في البالغين، جزء صغير فقط من الرصاص الذي يتم تناوله من الطعام أو المشروبات أو الماء أو التربة أو الغبار يدخل الدم من الجهاز الهضمي وينتقل إلى أجزاء أخرى من الجسم. ومع ذلك، عندما يبتلع الأطفال مواد غذائية أو مواد محتوية على رصاص، مثل التربة الملوثة الموجودة في موقع نفايات خطرة أو رقائق من الطلاء المحتوي على الرصاص، يدخل الكثير من الرصاص في الدم.

يأتي الرصاص الذي تستخدمه الصناعة من الخامات المنجمية أو من الخردة المعاد تدويرها. الرصاص لديه مجموعة واسعة من الاستخدامات. استخدامه الرئيسي هو في تصنيع بطاريات التخزين. وتشمل الاستخدامات الأخرى إنتاج المواد الكيميائية، بما في ذلك إضافات البنزين، وأصباغ الطلاء، وأصباغ الخزف المزجج، والمنتجات المعدنية المختلفة (على سبيل المثال، صفيحة رصاص، لحام، أنابيب، وأوزان الصيادين)، والذخائر. ويرجع تلوث الهواء والماء والتربة بالرصاص إلى تشتت هذه المواد الكيميائية في البيئة عبر مسارات مماثلة كما هو موضح للزنك والنحاس. ومع ذلك، فإن المسار عبر الهواء أعتيد أن يكون أكثر أهمية، وخاصة في مناطق حركة سيارات كثيفة. قبل إدخال البنزين

الخالي من الرصاص، كان يتم إضافة رباعي إيثيل الرصاص إلى البنزين لتعزيز الاحتراق بشكل أكثر كفاءة. وقد انبعث محتوى الرصاص من الوقود كجسيمات هباء جوي في غازات العادم التي ترسبت ضمن نطاق محدود نسبيا من المصدر.

5.7 الكاديوم

الكاديوم لديه بعض أوجه التشابه الكيميائية مع الزنك ويحدث فقط في حالة أكسدة +2. ومع ذلك، فهو أقل وفرة بكثير من الزنك. عموماً، يتواجد الكاديوم في معادن خام الزنك مثل سفاليرايت، وأيضاً في بعض خامات النحاس. يتم التحكم في قابلية الذوبان للكاديوم في الماء بشكل رئيسي عن طريق الامتزاز على مواقع تبادل الأيونات الموجبة والترسيب المشترك مع أكاسيد المنغنيز. ومع ذلك، فإن الكاديوم يميل إلى أن يكون أقل امتزازاً من المعادن ثنائية التكافؤ الأخرى، وبالتالي فهو غير مستقر أكثر في التربة والرواسب وأكثر توافراً بيولوجياً.

الكاديوم هو فلز شديد السمية وليس له أي آثار مفيدة للنباتات والحيوانات. إن التعرض البشري العالي للكاديوم نادر الحدوث اليوم، ولكن التعرض الطويل الأمد على مستوى منخفض قد يسبب آثاراً صحية مزمنة ضارة. التأثير السمي الرئيسي في البشر عند التعرض المزمن للفلز هو تلف الكلى، وفي نهاية المطاف، الفشل الكلوي. ويعتقد أيضاً أن العديد من مركبات الكاديوم مسرطنة. إن كمية الكاديوم الطبيعية التي يتم تناولها من قبل البشر تصل إلى حوالي 1-3 ميكروغراماً يوم، والتي لا يبدو أنها تسبب مشاكل صحية. يدخل معظم الكاديوم الجسم عبر الجهاز الهضمي عن طريق تناول المنتجات الغذائية التي تزرع في التربة الملوثة، على الرغم من أن المدخنين قد يحصلون على جزء كبير من كمية الكاديوم من خلال استنشاق دخان السجائر.

الكاديوم المستخدم في الصناعة هو نتيجة ثانوية لتنقية الزنك والرصاص والنحاس. يتم استخدامه للطلاء المعدني، البطاريات القابلة لإعادة الشحن وغير القابلة لإعادة الشحن، والأصباغ المستخدمة في الطلاء، حبر الطباعة، والبلاستيك. المصدر الرئيسي لإطلاق الكاديوم في البيئة العامة هو حرق الوقود الأحفوري (في محطات الطاقة والأفران والمواقد والسيارات وغيرها) وحرق مواد نفايات البلدية. ويمكن أيضاً أن يطلق الكاديوم من مصاهر الزنك أو الرصاص أو النحاس. يصبح الكاديوم متطاير جداً عند درجات حرارة أعلى من 400 درجة مئوية. لذلك، إذا تم تسخين المواد التي تحتوي على

الكادميوم، يتحرر الكادميوم بسهولة كهباء جوي. وعادة ما يترسب هذا الهباء الجوي للكادميوم ضمن عدة عشرات الكيلومترات من المصدر. بيد أن أكبر مصدر للكادميوم في السلسلة الغذائية البشرية هو تطبيق الأسمدة الفوسفاتية التي يوجد فيها الكادميوم كشائبة. وبالإضافة إلى ذلك، يساهم انتشار حمأة المجاري الملوثة في الأراضي الزراعية في امتصاص الكادميوم البشري.

6.7 النيكل

النيكل هو معدن انتقال ذو مغناطيسية حديدية يتقاسم العديد من الخصائص الكيميائية مع الحديد. يتواجد بشكل طبيعي في قشرة الأرض في أشكال مختلفة كأكاسيد وكبريتيدات النيكل. قد يتواجد النيكل في حالات أكسدة -1، 0، +2، +3 و +4. ومع ذلك، فإن الكيمياء المائية للنيكل تهتم بالمقام الأول مع حالة الأكسدة +2. تحدث حالات الأكسدة الأخرى في أكاسيد ومعقدات خاصة. في محاليل قلبية، يمكن أكسدة هيدروكسيد النيكل (Ni(II) إلى أكسيد النيكل (Ni(IV) المائي. كما الزنك، يمتاز النيكل بشكل محدد في التربة والرواسب وتزداد قوة الربط مع تقادم النيكل.

النيكل هو عنصر غذائي ضروري وهو مطلوب فقط بكميات صغيرة جدا. في النباتات، عادة ما تحت أعراض سمية النيكل بسبب نقص الحديد: صفار الاوراق ونخر الورقة. يؤثر النيكل الزائد على امتصاص العناصر الغذائية من خلال الجذور، ونمو الجذور، والتمثيل الغذائي، ويمنع التمثيل الضوئي والنتج. يمكن أن يحل النيكل محل الفلزات الأخرى الموجودة في مواقع نشطة في الانزيمات الفلزية وتعطيل عملها. امتصاصه إلى داخل جسم الإنسان يتأثر بعوامل الاستهلاك، وحموضة الأمعاء، ومختلف المواد المرتبطة أو المتنافسة، بما في ذلك الفلزات الأخرى مثل الحديد والمغنيسيوم والزنك والكالسيوم. فالفائض من النيكل في الأنسجة يمكن أن يسبب ضررا للكروموسومات وتراكيب الخلية الأخرى، ويغير نشاط الهرمونات والأنزيمات، ويؤثر على نفاذية الغشاء ووظيفة المناعة. ونتيجة لذلك، تكون التغيرات في تحمل الجلوكوز، ضغط الدم، الاستجابة للإجهاد، معدل النمو، تطور العظام ومقاومة العدوى ممكنة. كما ارتبط النيكل مع الآثار المسرطنة المحتملة.

بما أن متطلبات الجسم للنيكل منخفضة جدا، فإن التعرض المفرط من البيئة والمؤدي إلى السمية أمر شائع جدا، على سبيل المثال. من التبغ، وزرع الأسنان، وأواني المطبخ الفولاذية المقاومة للصدأ، والعملات، والمجوهرات الرخيصة. المشكلة الأكثر شيوعا هي حساسية الجلد للنيكل بسبب الاتصال

المباشر. ومن ناحية أخرى، فإن السمية عن طريق استهلاك المنتجات الغذائية التي تزرع في التربة الملوثة نادرة جداً وتتطلب 1000 مرة من الكمية المستهلكة عادة في الأغذية.

النيكل المستخدم من قبل الصناعات يأتي من الخامات المنجمية أو من الخردة المعاد تدويرها، وللنيكل مجموعة واسعة من الاستخدامات الصناعية. عندما يسبك مع عناصر أخرى، يضيف النيكل صلابة، قوة، مقاومة للتآكل وخصائص مقاومة كهربائية، مغناطيسية، وحرارية أخرى. وهو يستخدم في المقام الأول في صنع مختلف سبائك الفولاذ (على سبيل المثال الفولاذ المقاوم للصدأ) وفي الطلاء الكهربائي. وتشمل التطبيقات الثانوية استخدامه في السيراميك، والمواد المغناطيسية الدائمة، وبطاريات نيكل-كادميوم.

7.7 الكروم

يتواجد الكروم في البيئة في ثلاث حالات رئيسية: الكروم (0)، الكروم الثلاثي (III) والكروم السداسي (VI). حالة الأكسدة السائدة في البيئة هي الكروم ثلاثي التكافؤ. تحتوي الصخور النارية فوق القاعدية على معظم الكروم. الكرومايت (FeCr_2O_4)، وهو مقاوم للغاية للتجوية، قد يتركز في التربة الواقعة فوق هذه الصخور. يمكن أن يتواجد الكروم الثلاثي كبديل عن الألمنيوم الثلاثي في مجاميع ثمانية السطوح من السيليكات الألومينية. وتعتمد قابلية ذوبان الكروم الثلاثي في التربة على الرقم الهيدروجيني وتتنخفض بشكل كبير عند قيم الرقم الهيدروجيني أكبر من 4.5. وفي المحاليل المائية تكون أشكال الكروم المختزلة هي Cr^{3+} ، CrOH^{2+} ، $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ، $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ ، و $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. إن هيدروكسيد الكروم ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) لديه الحد الأدنى من الذوبان حوالي 5 ميكروغرام/لتر عند الرقم الهيدروجيني 9.0. يمكن أن يشكل الكروم الثلاثي معقدات مستقرة مع ليغاندات عضوية عند قيم رقم هيدروجيني يصل إلى 8.5. هذه المعقدات تتشكل ببطء، وبمجرد تشكيلها، من الصعب كسرها. وجود المعقدات العضوية يمكن أن يؤثر بشكل كبير على التركيز الكلي المذاب للكروم الثلاثي في محلول التربة. الكروم السداسي ليس مستقر ثيرموديناميكياً في التربة إلا في البيئات القلوية المؤكسدة، ويختزل بسهولة إلى كروم ثلاثي. قد يكون الكروم سداسي التكافؤ متواجد كأيونات ثنائي الكرومات Cr_2O_7^- وكرومات CrO_4^{2-} . الكروم السداسي هو أكثر قابلية للذوبان بكثير من الكروم الثلاثي. وعادة ما تكون تراكيز الكروم في المياه الطبيعية التي لم تتأثر بالتخلص من النفايات أقل من 6 ميكروغرام/لتر (انظر

الجدول 1.7). قد يسبب ذوبان وأكسدة الكروم الثلاثي تحت ظروف قاعدية إغناء المياه الجوفية بالكروم السداسي إلى تراكيز أكبر من 100 ميكروغراما لتر.

لا يوجد أي دليل على أن الكروم لديه أي وظيفة فسيولوجية في النباتات. الكروم سام للنباتات الزراعية عند حوالي 5 إلى 100 ميكروغراما غم من الكروم المتوفر في التربة. تمتص النباتات الكروم السداسي أفضل من الكروم الثلاثي، في حين أن الكروم السداسي هو أكثر سمية للنباتات من الكروم الثلاثي. في البشر والحيوانات، يعتبر الكروم الثلاثي من العناصر الغذائية الأساسية التي تساعد على الحفاظ على التمثيل الغذائي العادي للجلوكوز والكوليسترول والدهون. وتشمل علامات نقص الكروم في البشر فقدان الوزن وضعف قدرة الجسم على إزالة الجلوكوز من الدم. لا يعرف الحد الأدنى من متطلبات الإنسان اليومية من الكروم من أجل الصحة المثلى، ولكن تم تقدير الابتلاع اليومي بما يتراوح بين 50 و 200 ميكروغراما يوم بأنه آمن وكافي. فقط جرعات كبيرة جدا من الكروم الثلاثي تكون ضارة. التعرض الطويل الأمد للكروم سداسي التكافؤ قد يسبب تأثيرات ضارة في الكلى والكبد. الكروم السداسي وبعض مركبات الكروم هي أيضا مسرطنات معروفة. لأن كميات صغيرة من الكروم ثلاثي التكافؤ موجودة في العديد من الأطعمة، فإن معظمها يدخل الجسم من المدخول الغذائي. وفي حالة تناول المفرط في تناول الكروم السداسي، فهو ينشأ أساسا عن استخدام المياه الجوفية الملوثة كمياه للشرب.

فلز الكروم (Cr(0)) هو مادة صلبة رمادية اللون مع نقطة انصهار عالية (1857 درجة مئوية). يستخدم بشكل رئيسي لصناعة الفولاذ والسبائك الأخرى. يتم استخدام الكرومات من قبل صناعة الحرايات لعمل الطابوق لأفران التعدين. وتستخدم مركبات الكروم التي تنتجها الصناعة الكيميائية للطلاء بالكروم، وتصنيع الأصباغ، والدباغة الجلدية، ومعالجة الأخشاب، ومعالجة المياه. ويرجع السبب الرئيسي في تلوث التربة والمياه الجوفية بالكروم إلى الترسيب من مواقع التخلص من النفايات والمناطق الصناعية.

8.7 الزئبق

الزئبق هو معدن يتواجد طبيعيا في البيئة في عدة أشكال. الزئبق النقي لديه نقطة انصهار 38.9- درجة مئوية، وبالتالي فهو سائل في درجات الحرارة البيئية العادية بالقرب من سطح الأرض. ومع

ذلك، فهو يمتلك ضغط بخار مرتفع نسبيا عند درجات الحرارة هذه، لذلك هو أيضا متطاير قليلا. هذا الشكل الفلزي الحر، الذي لديه توازن ذوباني من 25 ميكروغراما لتر في نظام مغلق دون طور غاز فوق مدى رقم هيدروجيني - جهد أكسدة واختزال كبير هو الشكل المستقر في معظم أنظمة المياه الطبيعية. ومع ذلك، فإن التركيز الذي سيكون موجودا في الماء في تماس مع الغلاف الجوي الحر من المرجح أن يكون أقل بكثير، بسبب ميل الزئبق للتبخر. ويمكن للزئبق أن يتحد أيضا مع مواد كيميائية أخرى مثل الكلور أو الكربون أو الأوكسجين لتكوين إما مركبات زئبقية عضوية وإما مركبات زئبقية غير عضوية. ويمكن أن تنتج معقدات عضوية مثل ميثيل الزئبق (HgCH_3^+) بواسطة بكتيريا منتجة لغاز الميثان في تماس مع زئبق فلزي في رواسب موجودة في بحيرة أو مجرى مائي. في هذا الشكل، يكون الزئبق في حالة أكسدة $+2$. وكما هو الحال مع الفلزات النزرة الأخرى، يتم التحكم بحركية الزئبق الثنائي في التربة والمياه إلى حد كبير عن طريق تفاعلات الامتزاز مع الممتزات الثابتة أو المتنقلة.

زئبق التربة غير متاح على نحو كاف للنباتات، وهناك ميل إلى تراكم الزئبق في الجذور، مما يشير إلى أن الجذور تشكل عائقا أمام امتصاص الزئبق. ويبدو أن تركيز الزئبق في الأجزاء فوق السطحية من النباتات يعتمد إلى حد كبير على امتصاص الأوراق للزئبق الأولي المتطاير من التربة. وغالبا ما يكون امتصاص الزئبق محدد نباتيا؛ تمتص مركبات الزئبق العضوية بكميات أكبر من الزئبق العنصري. إن العوامل المؤثرة على امتصاص النبات تتضمن المحتوى العضوي للتربة أو الرواسب، سعة التبادل الكاتيوني، محتوى الأكاسيد والكربونات، جهد الأكسدة والاختزال والمحتوى الكلي من الفلز. ميثيل الزئبق محب للدهون ويمكن أن يتراكم في دهون بعض الأسماك. ولهذا السبب، يمكن لمستويات منخفضة من الزئبق في البحيرات والأنهار أن تلوث هذه الأسماك.

يمكن للزئبق أن يدخل بسهولة إلى جسم الإنسان إذا تنفس بخاره أو إذا كان يؤكل في أشكال عضوية في الأسماك الملوثة أو غيرها من الأطعمة. كما يمكن للزئبق أن يدخل الجسم عند تناول الطعام أو الماء الملوث بالزئبق غير العضوي. الزئبق في جميع أشكاله قد يدخل أيضا الجسم مباشرة من خلال الجلد. وبمجرد دخول الزئبق إلى الجسم، قد يمكث أشهر قبل أن يغادر الجسم. ويمكن أن يؤدي التعرض الطويل الأمد للزئبق العضوي أو غير العضوي إلى إلحاق أضرار دائمة بالدماغ والكلية والأجنة النامية. ويحدد شكل الزئبق والطريقة التي يتعرض بها البشر لهذا الزئبق أي من هذه الآثار

الصحية سيكون أكثر خطورة. على سبيل المثال، يعتبر مثل الزئبق العضوي سما عصبيا وقد يسبب ضررا أكبر للدماغ والاجنة النامية مما إلى الكلى، في حين أن الزئبق غير العضوي المبتلع مع الطعام أو الماء الملوث قد يسبب ضررا أكبر للكلى. قد يسبب بخار الزئبق الفلزي الذي يدخل الجسم عن طريق الرئتين ضررا أكبر للدماغ.

في منتصف خمسينات القرن الماضي، تم تشخيص اضطرابات عصبية حادة في عدد من الصيادين الذين يعيشون حول خليج ميناماتا في اليابان. تصرف زئبق محتوي في فضلات مطروحة بعد المعالجة في هذا الخليج، وتحول الزئبق غير العضوي إلى مثل الزئبق من خلال عمل البكتيريا في رواسب الخليج. وقد تراكم مثل الزئبق في السلسلة الغذائية للأسماك في الخليج، الذي أدى إلى صيد الأسماك التي تحتوي على تراكيز عالية من الزئبق. وأسفر الاستهلاك اليومي الكبير للأسماك من السكان المحليين عن تناول يومي من الزئبق تقريبا 2 ملغم يوميا. أدى ذلك إلى ترنج، مدى محدود من الرؤية، فقدان السمع، اضطرابات النطق، ارتجاف، تصلب، واضطرابات نفسية في السكان المتضررين.

يدخل الزئبق إلى البيئة من خلال الانبعاثات الطبيعية والانبعاثات البشرية المنشأ. وتشكل الانبعاثات الطبيعية للزئبق ثلثي المدخلات في حين تشكل الإطلاقات من صنع الإنسان حوالي الثلث، على الرغم من أن الكميات الصادرة عن المصادر البشرية قد انخفضت انخفاضاً كبيراً منذ عام 1970. لأن الزئبق متطاير نوعاً ما، فإنه يمكن أن يتشتت على مسافات بعيدة في الغلاف الجوي. ومن المحتمل أن تؤدي كميات الهروب إلى الغلاف الجوي من عمليات الصهر والاحتراق بالوقود الأحفوري إلى زيادة مستويات الزئبق في البيئة فوق مستويات خلفية ما قبل الثورة الصناعية. وبالإضافة إلى حرق الوقود الأحفوري، فإن مصدر الزئبق الرئيسي في العالم في الوقت الحاضر هو إنتاج واستهلاك النفايات النهائية للمواد التي تحتوي على الزئبق. ويستخدم الزئبق الفلزي في موازين الحرارة، والبارومتر، وبطاريات الخلايا، وغيرها من المنتجات الاستهلاكية الشائعة. ومن أهم مصادر التلوث في التربة الزراعية استخدام المركبات الزئبقية العضوية كتغليف البذور لمنع الأمراض الفطرية في بذور الإنبات. جنبا إلى جنب مع العديد من التطبيقات الزراعية الأخرى للزئبق، تم حظر ذلك في الستينيات. ومن المصادر الهامة لتلوث المياه والرواسب بواسطة الزئبق استخداماته في خلايا التحليل الكهربائي لإنتاج الكلور وهيدروكسيد الصوديوم من محلول كلوريد الصوديوم، وكحافز في إنتاج بعض اللدائن. مصدر

آخر لتلوث الزئبق في المياه السطحية هو استخدامه في تعدين الذهب الحرفي الصغير النطاق في شرق أفريقيا والفلبين ومنطقة الأمازون.

9.7 الزرنيخ

الزرنيخ هو شبه فلز والذي قد يشكل زرنيخيدات arsenides فلزية تكون فيها حالة الأكسدة سالبة. وبالإضافة إلى ذلك، قد تشكل كبريتيدات والتي يمكن العثور عليها في معادن خام الكبريتيد. في المحاليل المائية، الزرنيخات arsenate (حالة أكسدة +5) والزرنيخيت arsenite (حالة أكسدة +3) هي أشكال مستقرة ثيرموديناميكيا. في ظل ظروف مختزلة إلى حد ما، فإن أيون الزرنيخيت غير المشحون HASO_2 (سائل) هو الشكل السائد. تحت ظروف مؤكسدة، يسود أنيون الزرنيخات أحادي التكافؤ H_2AsO_4^- في مدى رقم هيدروجيني بين 3 و 7، في حين أن الأنواع ثنائية التكافؤ HASO_4^{2-} تسود بين الرقم الهيدروجيني 7 والرقم الهيدروجيني 11. يمكن لمركبات الزرنيخ أن تمتاز على أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد (الثلاثي)، الألمنيوم (الثلاثي)، المنغنيز (الثلاثي \ الرباعي)، على المواد الدبالية، والمعادن الطينية. كما الفوسفات، تمتاز الزرنيخات بقوة بواسطة أوكسي هيدروكسيدات الحديد. وعلاوة على ذلك، فإن زرنيخات الحديد والفلزات الأخرى تكون قابلة للذوبان بشكل ضعيف. وهذا يسمح للزرنيخات أن تتراكم في مناطق ترسب الحديد عندما تتضح المياه الجوفية المختزلة صعودا إلى السطح البيئي أكسدة - أختزال. وفي المياه السطحية الموهوة، يؤدي امتزاز أكاسيد الحديد المائية أو الترسيب أو الترسيب المشترك مع الكبريتيد في الرواسب القاعية المختزلة إلى الحفاظ على تراكيز الزرنيخ في الماء عند مستويات منخفضة جدا (عادة أقل من 10 ميكروغرام/لتر). ويشارك الزرنيخ أيضا في العمليات الكيميائية الحيوية. إن إضافة مجموعة المثل بواسطة بايولوجية ينتج معقدات عضوية، مثل حامض ثنائي مثل الزرنيخ $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$ وحامض مثل الزرنيخ $(\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2)$. من الصعب أن يؤكسد حامض ثنائي مثل الزرنيخ ويمكن أن يشكل أنواع الزرنيخ الرئيسية في المياه السطحية. بعض مركبات الزرنيخ متطايرة نسبيا، وهو عامل مهم في الانتشار الطبيعي للزرنيخ في البيئة.

الزرنيخ هو عنصر سام غير أساسي. ونظرا لأن الأهمية السمية للزرنيخ تعزى جزئيا إلى تشابهه الكيميائي مع الفوسفور (على الرغم من أن حالة الأكسدة للفوسفور ليست حساسة لجهد الأكسدة

(والاختزال)، فإنه يمكن أن يعطل بسهولة المسارات الأيضية التي تتطوي على الفسفور. وعادة ما تكون الأشكال العضوية للزرنِيخ أقل سمية من الأشكال غير العضوية. وأكبر مصدر لتناول الزرنِيخ بالنسبة للإنسان هو الغذاء (عادة ما يتراوح تناوله ما بين 25 إلى 50 مايكروغرام يوميا)، مع كميات أصغر تأتي من مياه الشرب والهواء. ومع ذلك، في مناطق ذات تراكيز زرنِيخ مرتفعة طبيعيا في مياه جوفية مستخدمة لغرض مياه الشرب، كما هو الحال في جنوب بنغلاديش وغرب البنغال في الهند، فإن المصدر الرئيسي لتناول الزرنِيخ هو مياه الشرب. بعض الأسماك الصالحة للأكل والمحار تحتوي على مستويات مرتفعة من الزرنِيخ، ولكن هذا في الغالب في أشكال عضوية أقل سمية. الأطفال الصغار الذين يبتلعون كميات صغيرة من التربة أثناء اللعب، قد يتعرضون للزرنِيخ إذا كانوا يتناولون التربة التي تحتوي على مستويات مرتفعة من الزرنِيخ. يتم تحويل معظم الزرنِيخ الذي يتم امتصاصه في الجسم عن طريق الكبد إلى شكل أقل سمية يفرز بكفاءة في البول. وبالتالي، فإن الزرنِيخ ليس لديه ميل قوي للتراكم في الجسم إلا عند مستويات التعرض العالية. تم الاعتراف بالزرنِيخ غير العضوي باعتباره سم الإنسان منذ العصور القديمة. جرعات كبيرة منه يمكن أن تؤدي إلى الموت: تناول يومي من 5 إلى 50 ملغما يوم يعتبر سام وأكثر من 50 ملغما يوم يعتبر قاتل. التعرض الطويل الأمد لمستويات منخفضة من الزرنِيخ قد يسبب انخفاض إنتاج خلايا الدم الحمراء والبيضاء، شذوذ في وظيفة القلب، تلف الأوعية الدموية، الكبد و / أو إصابة الكلى، وضعف وظائف الأعصاب. كما ارتبط الزرنِيخ بسرطان الجلد.

الزرنِيخ موجود في الغازات البركانية وهو مكون شائع للمياه الأرضية الحارة. وفي بعض أنحاء العالم، تحتوي الرواسب المعدنية الطبيعية على كميات كبيرة من الزرنِيخ؛ وهذا قد يؤدي إلى مستويات مرتفعة من الزرنِيخ غير العضوي في التربة والمياه. وقد تم الإبلاغ عن تراكيز مثبتة من الزرنِيخ قدرها 50 ميكروغراما لتر أو أكثر في المياه الجوفية من عدد من الأماكن المائية الكبيرة في أجزاء مختلفة من العالم، بما في ذلك بنغلاديش وجنوب شرق آسيا ومنغوليا الداخلية وبنغلاديش وجنوب غرب الولايات المتحدة الأمريكية ووسط المكسيك والأرجنتين. ومع ذلك، فإن هذه التراكيز المثبتة لها أسباب مختلفة: فضلا عن تواجدها في المياه الأرضية الحارة (كما ذكر أعلاه)، فإنها قد تكون نتيجة للتركيز التبخيري أو التنقلية من مادة المكنن المائي. ومع ذلك، فإن تراكيز الزرنِيخ العالية في المياه الجوفية لا ترتبط بالضرورة بالتراكيز العالية للزرنِيخ في الصخور المصدرية. في طبقات مياه جوفية رسوبية في أحواض

داخلية جافة، يرجح أن تكون التراكيز المرتفعة مرتبطة مع انتزاز desorption (عكس امتزاز) الزرنيخات من الحديد والأكاسيد الأخرى تحت ظروف قلوية أو أكسিজينية، في حين في طبقات مياه جوفية دلتاوية وطموية حديثة، مثلما يحدث في بنغلاديش، فإن تحرك الزرنيخ يحدث في ظل ظروف شديدة الاختزال. وتنتج هذه الظروف عن طريق التحلل بوساطة ميكروبية لرواسب الخث المدفونة، الأمر الذي يؤدي إلى كل من أختزال الزرنيخات إلى الزرنيخيت (الذي يمتاز بقوة أقل من قبل أوكسي هيدروكسيدات الحديد) والذوبان الاختزالي لأوكسي هيدروكسيدات الحديد، مما يؤدي إلى تحرر الحمل الممتز للزرنيخ إلى المياه الجوفية.

تشمل المصادر البشرية للزرنيخ أنشطة التعدين، صهر المعادن، احتراق الوقود الأحفوري، تطبيقات مبيدات الآفات، والمنتجات المنزلية، والتخلص من النفايات. ويستمد نحو 40 في المائة من الانبعاثات البشرية المنشأ من صهر النحاس والمعادن الأخرى التي تطلق الزرنيخ غير العضوي في الغلاف الجوي. توجد مستويات منخفضة من الزرنيخ في معظم أنواع الوقود الأحفوري (النفط والفحم والبنزين)، وبالتالي فإن حرق هذه المواد يؤدي إلى انبعاثات الزرنيخ غير العضوية إلى الهواء. ويشكل احتراق الوقود حوالي 20 في المائة من الانبعاثات البشرية المنشأ. وقد استخدم الزرنيخ كمكون لعدة مبيدات. بعض المنتجات، على الأغلب القاتلة للأعشاب، تحتوي على الزرنيخ العضوي كعنصر نشط، في حين أن المبيدات الأخرى المستخدمة للسيطرة على الأعشاب الضارة والحشرات، أو القوارض، أو لحفظ الخشب، تحتوي على زرنيخ غير عضوي. وفي الماضي، كان الزرنيخ غير العضوي أيضا محتوي في منتجات منزلية مثل الدهانات والأصباغ والأدوية وسموم الفئران. غير أن هذه المنتجات لم تعد تستخدم بشكل عام. ونتيجة للتخلص من هذه المنتجات الزراعية والمحلية، تحتوي بعض مواقع التخلص من النفايات على كميات كبيرة من الزرنيخ وقد تكون مصدرا محليا هاما لتلوث التربة والمياه بالزرنيخ.

10.7 السيلينيوم

السيلينيوم هو عضو في مجموعة الكبريت من العناصر غير الفلزية. على الرغم من كونه رسميا غير فلز، إلا أنه في بعض الأحيان يعتبر السيلينيوم شبه فلز لأنه يتشارك الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، والسامة مع الفلزات الثقيلة. وفي شكله النقي، يتواجد السيلينيوم كبلورات سداسية

بلون رمادي فلزي إلى أسود، ولكن طبيعياً يتواجد عادة في معادن كبريتيدية (مثل البايرايت)، حيث يحل محل الكبريت جزئياً أو يتحد مع معادن الفضة والنحاس والرصاص والنيكل. يتواجد السيلينيوم طبيعياً في خمس حالات أكسدة: -2 ، 0 ، $+2$ ، $+4$ و $+6$. الأنواع الرئيسية هي سيلينات selenate (SeO_4^{2-} أو سيلينيوم (سداسي))، سيلينيت selenite (SeO_3^{2-} أو سيلينيوم (رباعي)) وسيلينيد عضوي organo-selenide (سيلينيوم (ثنائي))، على سبيل المثال سيلينوميثيونين (selenomethionine). وتشبه الخصائص الكيميائية للسيلينيوم الكبريت. وبالتالي، يلعب السيلينيوم دوراً مماثلاً لذلك الدور الذي يلعبه الكبريت في المركبات العضوية. يتحد السيلينيوم مع الفلزات والعديد من اللافلزات مباشرة أو في محلول مائي. وهو يتفاعل مع الأوكسجين لتشكيل عدد من الأكاسيد، والأكثر استقراراً منها هو ثاني أكسيد السيلينيوم.

يتم العثور على السيلينيوم بشكل طبيعي في الصخور النارية والرواسب البركانية والرواسب الخام وفي الصخور الرسوبية مثل الحجر الرملي والحجر الجيري الكربوني والطفل. ويبلغ متوسط تواجد السيلينيوم في القشرة القارية الأرضية 0.12 ملغم/كغم (انظر الجدول 1.1). وعادة ما يوجد في تكوين طفل بحرية كربونية (غنية عضوياً)، بحيث يستضاف السيلينيوم في الأصل من قبل مادة عضوية وبايرايت. يمكن أن يحتوي الطفل الغني بالسيلينيوم على تراكيز سيلينيوم كلية تصل إلى 9.1% . وعادة ما تحول التجوية معظم الأنواع غير العضوية إلى أنواع مؤكسدة أكثر (أي سيلينيت وسيلينات)، وهي قابلة للذوبان جداً في الماء. ومن ثم، فإن تحرر السيلينيوم خلال التجوية مسيطر عليه إلى حد كبير من خلال أكسدة البايرايت.

في معظم أنواع الترب، تم تقدير تراكيز السيلينيوم بين 0.01 و 0.2 ملغم/كغم. ويمكن العثور على تربة طبيعية غنية بالسيلينيوم في مناطق ذات صخور حاملة للسيلينيوم. وقد تصبح التربة أيضاً غنية طبيعياً بالسيلينيوم كنتيجة للنضوح والتبخر اللاحق من مياه جوفية ناتجة عن مكامن مائية حاملة للسيلينيوم. ويحدث هذا عادة في أقاليم شبه قاحلة وينتج عنه تربة قلوية ومالحة. ارتفاع ملوحة التربة والرقم الهيدروجيني يعززان امتزاز السيلينيت والسيلينات على الطين والأكاسيد الأحادية النصفية. يتم امتزاز السيلينيت بقوة أكبر بكثير من السيلينات، لذلك السيلينات هو الشكل الرئيسي المتوفر أحياناً من السيلينيوم. بعض أنيونات التربة، مثل الفوسفات، تتنافس مع أنيونات السيلينيوم من أجل موقع امتزاز وبالتالي تزداد تراكيز السيلينيوم في محلول التربة والوفرة البيولوجية.

في المياه السطحية النظيفة جدا، تتراوح التراكيز المثالية للسيلينيوم الذائب من 0.07 إلى 0.19 ميكروغراما لتر. ونتيجة لسلوكه الجيوكيميائي في الصخور والترب، في المياه الطبيعية، يتواجد السيلينيوم في المقام الأول في اصطفاء نوعي انيوني. وفي المياه السطحية، يمكن أن يمتص السيلينايت من قبل النباتات - بما في ذلك العوالق النباتية - أو يمكن أن يختزل من قبل الكائنات الحية الدقيقة إلى أشكال حبيبية في الرواسب. في النباتات، يتم تحويل سيلينايت إلى سيلينيد عضوي. عندما يتحرر السيلينيوم العضوي يمكن أن يتأكسد إلى السيلينايت. إن العودة إلى السيلينايت بمزيد من الأكسدة تكون بطيئة للغاية ولهذا السبب يعاد تحول كمية قليلة من السيلينايت إلى سيلينايت. السيلينايت المذاب والسيلينيوم العضوي متوفران بيولوجيا للحيوانات، ولكن معدل الامتصاص بطيء جدا. ويؤدي التدوير البايوجيوكيميائي في النظم الإيكولوجية المائية إلى هيمنة السيلينيوم العضوي والسيلينايت.

يتراكم السيلينيوم احيائيا في المواطن المائية، مما يؤدي إلى تراكيز أعلى بكثير في الكائنات الحية منه في المياه المحيطة. يمكن ان تركز العوالق الحيوانية مركبات السيلينيوم العضوي فوق 200000 مرة. يتراكم السيلينيوم غير العضوي احيائيا بسهولة أكبر في العوالق النباتية مما هو عليه في العوالق الحيوانية. قد يحدث مزيد من التركيز من خلال التضخم الأحيائي على طول السلسلة الغذائية.

كميات ضئيلة من السيلينيوم تكون ضرورية للوظيفة الخلوية في الحيوانات والبشر. على عكس الحيوانات، النباتات لا يبدو أنها تحتاج السيلينيوم من أجل البقاء. سمية السيلينيوم العنصري ومعظم السيلينيدات الفلزية هي منخفضة نسبيا، بسبب قابليتها الذوبانية المنخفضة نسبيا والتوافر البيولوجي. على النقيض من ذلك، فإن الأنواع الأكثر مؤكسدة من السيلينيدات والسيلينيدات هي سامة جدا. في البشر، قد تحدث سمية حادة وقاتلة بعد ابتلاع عرضي أو متعمد لجرعات عالية من السيلينيوم. ويشار إلى التسمم بسبب الإفراط في تناول السيلينيوم بالتسمم بالسيلينيوم selenosis. التعرض الطويل الأمد لجرعات صغيرة من السيلينيوم في الغذاء والماء قد يؤدي إلى حدوث تسمم مزمن بالسيلينيوم. الأعراض الأكثر شيوعا للتسمم بالسيلينيوم هي هشاشة وخسارة الشعر والأظافر. قد تشمل الأعراض الأخرى اضطرابات الجهاز الهضمي، التعب، الطفح الجلدي، رائحة نفس كريهة الثوم والضرر العصبي.

المسار الرئيسي للحيوانات هو ابتلاع النباتات أو الرواسب. وتشكل الأشكال العضوية من السيلينيوم الموجود في الحبوب ومحاصيل العلف مصدرا رئيسيا للاستهلاك الغذائي للسيلينيوم. بشكل عام، هناك تباين واسع في تركيز السيلينيوم في النباتات والحبوب. لأن النباتات لا يبدو أنها تحتاج السيلينيوم، يعتمد إدماج السيلينيوم في النباتات إلى حد كبير على تركيز السيلينيوم في التربة. وتشمل المصادر الغذائية الأخرى غير النباتية للسيلينيوم اللحوم العضوية، والمأكولات البحرية، واللحوم العضلية.

وتشمل المصادر البشرية للسيلينيوم التعدين وصهر خامات الكبريتيد وحرق الفحم. بعد حرق الفحم، يتركز السيلينيوم في الرماد المتبقي، وبالتالي فإن مواقع التخلص من الرماد قد تكون مصدرا محليا هاما للتلوث بالسيلينيوم. وتؤدي أنشطة التعدين في كثير من الأحيان إلى زيادة كبيرة في تعرض الباييرايت الحامل للسيلينيوم إلى الغلاف الجوي. وقد تؤدي الأكسدة الناتجة عن الباييرايت إلى زيادة الترشيح وجريان سطحي للسيلينيوم من مواقع التعدين.

وقد اعترف العلماء بأهمية السيلينيوم بوصفه ملوثا بيئيا، ولا سيما في الولايات المتحدة الأمريكية، وكذلك من جانب صانعي السياسات وعامة الجمهور. ومع ذلك، هناك اختلافات واسعة في اللوائح البيئية فيما يتعلق بالسيلينيوم بين البلدان في جميع أنحاء العالم. في أوروبا، لا يعتبر السيلينيوم تهديدا بيئيا. فهو لم يتم إدراجه كمادة كيميائية مقلقة، في حين أن السيلينيوم في الولايات المتحدة الأمريكية في المرتبة 141 في قائمة أولويات ATSDR 2011 للمواد الخطرة.

التمارين

1. أين يمكن للمرء أن يتوقع خلفية تركيز عالية نسبيا من الفلزات الثقيلة في التربة أو المياه؟
2. ما هي المصادر البشرية الرئيسية للفلزات الثقيلة
 - أ. بشكل عام؟
 - ب. في الترب الزراعية؟
 - ج. في المناطق الحضرية؟
 - د. في الغابات؟
 - هـ. في مياه النهر؟
3. اشرح لماذا غالبا ما يحتوي تصريف المناجم الحامضي على تراكيز عالية من الفلزات الثقيلة.

4.

أ. قم بتسمية العمليتين الكيميائيتين الأكثر أهمية التي تحدد التنقل البيئي للفلزات الثقيلة.

ب. ما هي المواد الأخرى التي تشارك في هذه العمليات؟

5.

أ. ناقش حركة الكاديوم والزنك والرصاص مقارنة مع الحديد والمنغنيز بوصفها دالة لظروف الأكسدة والاختزال.

ب. في أي ظروف (رقم هيدروجيني، أكسدة واختزال، مادة المكنن المائي الأرضي) يكون الكاديوم والزنك والرصاص تقريبا متحرك في المياه الجوفية؟

6. أي فلز هو أكثر تنقل تحت ظروف مؤكسدة: الزنك أم الكاديوم؟

7. قم بتسمية خصوصية معينة لكل من العناصر التالية، التي تلعب دورا في سلوكها البيئي.

أ. النيكل

ب. الكروم

ج. الزئبق

د. الزرنيخ

هـ. السيليونيوم

8. يعزى التلوث بالفلز الثقيل لنهر جيول، وهو رافد لنهر ميوس، إلى حد كبير إلى التعرية التاريخية لمخلفات المناجم بالقرب من مناجم الزنك والرصاص في بلومبيرير وكلميس في بلجيكا. ويوجد بالقرب من هذا المصدر جزء بحجم الحبيبات الخشنة (رمل) من رواسب الأنهار ملوث بشكل كبير بالفلزات الثقيلة (الزنك والرصاص والكاديوم). يتدفق نهر جيول إلى نهر ميوس شمال ماستريخت، هولندا. يبلغ طول وادي جيول بين بلومبيرير وتلاقيه مع نهر جيول حوالي 35 كيلومترا. حوالي 100 كم أبعد باتجاه المصب، ينخفض تلوث الجزء الرملي من رواسب ميوس بالفلزات الثقيلة، في حين أن التلوث في الرواسب الكلية لا يزال مرتفعا.

أ. ما هو الاصطفاء النوعي للفلزات الثقيلة عند دخولها إلى نظام النهر؟

ب. ما هو السبب الرئيسي لانخفاض التلوث في جزء حجم الحبيبات الخشنة مع زيادة مسافة المصب عن مصدر التلوث؟

ج. ما الذي حدث للفلزات المتصاحبة مع الجزء الخشن من الحجم الحبيبي؟

الفصل الثامن

النويدات المشعة

1.8 مقدمة

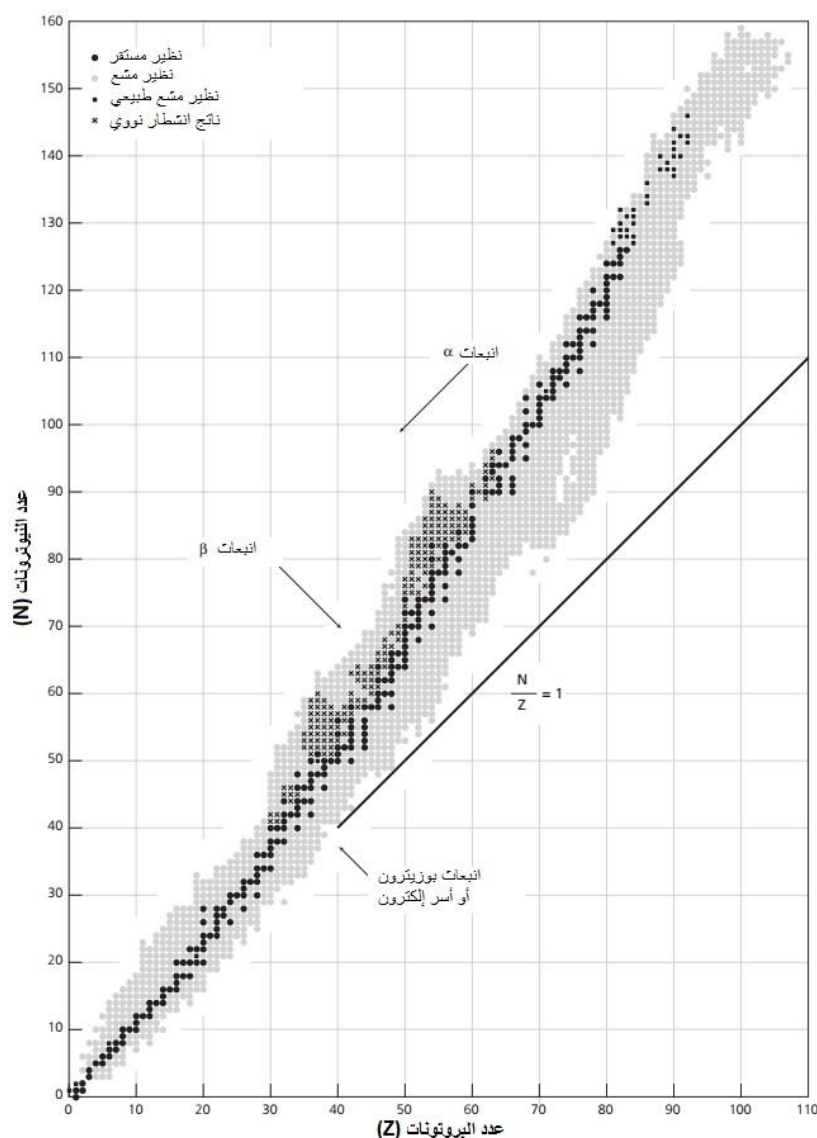
النويدات المشعة هي عناصر لها نوى غير مستقرة تتفكك أو تتغير تلقائياً مع فقدان الطاقة في شكل إشعاع مؤين *ionising radiation* (يعني إشعاع يزيح الإلكترونات المدارية من الذرات، وبالتالي ينتج أيونات). ويعود عدم استقرار النواة الذرية إلى اختلال في عدد البروتونات (Z) والنيوترونات (N) في النوى. النوى المستقرة لديها أعداد نيوترون وبروتون ترتبط ارتباطاً وثيقاً. ويتضح ذلك في شكل 1.8، الذي يظهر أن النوى المستقرة تتواجد فقط ضمن نطاق ضيق من أعداد النيوترونات والبروتونات المتزايدة. تتحلل نوى غير مستقرة، فتشكل نوى مستقرة في نهاية المطاف. تتحلل النوى غير المستقرة جداً بسرعة ولا توجد الآن بكميات قابلة للقياس في البيئة. غير أن النويدات غير المستقرة الأخرى لديها معدل انحلال بطيء ولا تزال موجودة بكميات كبيرة.

تعرف الذرات التي لها نفس عدد البروتونات ولكن أعداد مختلفة من النيوترونات بنظائر *isotopes* عنصر. وعادة ما تدل النظائر المشعة على عدد الكتلة A (أي مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في النواة: $A = Z + N$)، على سبيل المثال ^1H أو $\text{H}-1$ للهيدروجين. على سبيل المثال، الرصاص لديه أربعة نظائر مستقرة ^{204}Pb (1.4%)، ^{206}Pb (24.1%)، ^{207}Pb (22.1%)، ^{208}Pb (53.3%) وثمانية نظائر غير مستقرة ^{202}Pb ، ^{203}Pb ، ^{205}Pb ، ^{209}Pb ، ^{210}Pb ، ^{211}Pb و ^{212}Pb و ^{214}Pb . وتشير النسب المئوية بين قوسين إلى متوسط الوفرة النسبية لكل نظير في رصاص متواجد طبيعياً. وتوجد نظائر الرصاص غير المستقرة في كميات ضئيلة فقط. لاحظ أن الوفرة النسبية للنظائر تختلف لخامات مختلفة، مما يعطي كل منطقة توقع نظير رصاص خاص بها.

التحلل الإشعاعي هو عملية حركية من الدرجة الأولى، مما يعني أن عدد النوى التي تتفكك في الثانية (dN/dt) يتناسب مع عدد النوى N في أي وقت t :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (1.8)$$

حيث λ هي ثابت التفكك أو ثابت التحلل. إن التحلل الإشعاعي هو عملية عشوائية، و ثابت معدل التحلل هو خاصية ثابتة لكل نظير مشع وهو مستقل عن عوامل مثل الضغط ودرجة الحرارة والشكل الكيميائي والوقت. ويقاس عدد التفكك لكل ثانية بوحدة بيكريل (Bq) *Becquerel* ، وسمي نسبة لمكتشف النشاط الإشعاعي في عام 1896. واحد بيكريل Bq يساوي تفكك واحد لكل ثانية واحدة. وهو يحل محل الوحدة القديمة كوري ($1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$) سميت نسبة لماري وبير كوري، مكتشف الراديوم والعنصر المشع.



شكل 1.8 حزمة أستقرارية النوى

إذا كان N_0 هو عدد النوى الموجودة في الوقت $t = 0$ ، عندئذ عن طريق تكامل المعادلة (1.8) نحصل على:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.8)$$

وهكذا، فإن عدد النوى الموجودة ينخفض تصاعدياً مع مرور الوقت. عادة، بالنسبة للنويدات المشعة يعبر عن معدل التحلل على أنه عمر النصف T ، وهو الوقت اللازم لتفكك نصف الكمية الموجودة أولاً $t = 0$. ويمكن بسهولة إظهار ذلك

$$T = \frac{\ln(2)}{\lambda} \approx \frac{0.693}{\lambda} \quad (3.8)$$

يمكن أن تتراوح أعمار النصف لعناصر مختلفة من ملي ثانية إلى مليارات السنين. العناصر ذات نصف العمر القصير هي أكثر إشعاعية من العناصر ذات عمر النصف الطويل. ومن ناحية أخرى، تظل العناصر ذات عمر النصف الطويل مشعة لفترة طويلة. وإلى جانب نصف العمر ومعدل التحلل المرتبط به، فإن عاملاً آخر يحدد الخطر البيئي للنويدات المشعة هو طبيعة وشدة الإشعاع المؤين المنبعث أثناء انحلال النوى الذرية. الأشكال الثلاثة للإشعاعات المؤينة ذات الأهمية الرئيسية للتلوث البيئي هي: (1) إشعاع ألفا **alpha radiation** يتكون من نوى هيليوم موجبة الشحنة، (2) إشعاع بيتا **beta radiation**، يتكون من إلكترونات أو بوزيترونات (أي إلكترونات موجبة الشحنة)، و (3) أشعة غاما **gamma radiation** تتكون من كمية منفصلة من الطاقة الكهرومغناطيسية دون كتلة أو شحنة. وعادة ما يعبر عن الطاقة المتصاحبة مع الإشعاع بميجا- إلكترون- فولت (MeV). واحد إلكترون فولت eV هو الطاقة المكتسبة عندما يتسارع جسيم يحمل شحنة إلكترونية من خلال فرق جهد واحد فولت ($1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$).

جسيمات ألفا هي نوى 4 ذرات هيليوم مستقرة تنبعث في عملية تسمى تحلل ألفا، والذي يحدث فقط في نواة العناصر الثقيلة. في هذه العملية، يؤدي انبعاث α من نواة أولية (Z, A) إلى تشكيل نواة منتج $(Z-2, A-4)$. وعموماً، تتراوح طاقة انبعاث معظم جسيمات ألفا من النشاط الإشعاعي الطبيعي بين 4 و 11 ميغا إلكترون فولت MeV. على طول مسار سفرها، تتفاعل جسيمات ألفا مع المادة عن طريق نقل الطاقة الحركية إلى الإلكترونات المدارية الذرية أثناء الاصطدام. ونتيجة لذلك،

يتم إخراج واحد أو أكثر من الإلكترونات من مدارها، وترك الذرات ككاتيونات. نقل الطاقة خلال كل اصطدام يكون صغير نسبياً، لذلك يبقى جسيم ألفا في خط مستقيم حتى يتم تبديد طاقته. مدى أو مسافة السفر لجسيم ألفا تكون قصيرة جداً وتعتمد على الطاقة الأولية. في الغازات، المسافة المقطوعة هي في حدود عدة سنتيمترات، في حين أن في المواد الصلبة عالية الكثافة يبلغ المدى مئات من المليمترات.

جسيمات بيتا هي إلكترونات وبوزيترونات منبعثة من نواة في عملية تعرف باسم تحلل بيتا، والذي يحدث في كل من العناصر الثقيلة والخفيفة. يبدأ انبعاث الإلكترون (β^-) من خلال تحويل النيوترون إلى بروتون داخل النواة ويؤدي إلى نواة منتج ($A, Z + 1$). من ناحية أخرى، ينتج انبعاث البوزيترون (β^+) عن طريق تحويل بروتون إلى نيوترون داخل النواة ويعطي نواة منتج ($Z - 1, A$). وتبلغ طاقة انبعاث جسيمات بيتا ما بين 0.05 و 4 ميغا إلكترون فولت. والآليات الرئيسية لتفاعل جسيمات بيتا مع المواد هي أساساً نفس جسيمات ألفا. جزيئات بيتا أيضاً تطرد إلكترونات من دروعها الذرية. تعتمد مدياتها على طاقة الانبعاث. في الهواء، المدى يكون حوالي 1 متر للجسيمات التي لديها طاقة انبعاث 0.5 ميغا إلكترون فولت وحوالي 10 م لتلك التي لديها طاقة انبعاثها 3.0 ميغا إلكترون فولت. غير أن الهواء هو وسط امتصاص غير ملائم لجسيمات بيتا. المواد الصلبة تمتص جزيئات بيتا بفعالية أكثر بكثير. مدى جسيمات بيتا في المواد الصلبة هي في حدود بضعة ملليمترات ولا تعتمد بقوة على المادة الممتصة.

تتألف أشعة غاما (أو فوتونات) من موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية قصيرة جداً، وبالتالي، طاقة عالية. ينبعث إشعاع غاما من النوى مع انبعاث جسيم ألفا أو بيتا، أو بسبب الانتقال من حالة طاقة أعلى إلى طاقة أقل. ويمكن أيضاً أن تنتج نتيجة لتصادم وتلاشي لاحق لزوج إلكترون - بوزيترون. مدى الطاقة المثالية لمعظم الفوتونات الناتجة عن التحلل الإشعاعي حوالي 1 كيلو إلكترون فولت إلى 2 ميغا إلكترون فولت، ولكن قد تكون أكبر. تتفاعل أشعة غاما مع المادة بطرق مختلفة. والآليات الرئيسية الثلاث هي امتصاص كهروضوئي، واستطارة كومبتون، وإنتاج زوج إلكترون بوزيترون. ينطوي الامتصاص الكهروضوئي على نقل الطاقة من الفوتون إلى الإلكترون المداري، الذي يتم إخرجه من ذرته. تميل هذه العملية إلى الهيمنة عند طاقات منخفضة أقل من حوالي 500 كيلو إلكترون فولت. وفي استطارة كومبتون، تصطدم أشعة غاما بالإلكترون، حيث تنقل جزءاً من

طاقاتها إلى الإلكترون، بينما تشتت نفسها في طاقة منخفضة. وتميل هذه العملية إلى الهيمنة عند طاقات أعلى من 500 كيلو إلكترون فولت. وفي إنتاج زوج إلكترون - بوزيترون، تختفي أشعة غاما ذات طاقة كافية (تساوي أو تزيد عن 1.02 ميغا إلكترون فولت، وهو ما يعادل طاقة الكتلة المتبقية المكافئة للزوج)، مما يؤدي إلى إنشاء إلكترون وبوزيترون. إن اختراق أشعة غاما أكبر بكثير من جسيمات ألفا أو بيتا. في المواد الصلبة، العمق الذي خلاله يتبدد حوالي 99 في المئة من الطاقة الأولية لأشعة جاما هو في حدود ديسيمتر ويرتبط عكسيا بكثافة المادة الماصة والطاقة الأولية لأشعة غاما.

النشاط الإشعاعي هو طبيعي ومن صنع الإنسان على حد سواء. في الوقت الحاضر، تشمل العناصر المشعة التي تحدث بالقرب من سطح الأرض هي النويدات المشعة التي لها انصاف أعمار في حدود عمر الأرض (حوالي 5 مليارات سنة) أو أطول (مثل اليورانيوم 238 (نصف العمر 4.5 $\times 10^9$ سنة) الثوريوم 232 (نصف العمر 1.4×10^{10} سنة) والبوتاسيوم 40 (نصف عمر 1.3 $\times 10^9$ سنة)) جنبا إلى جنب مع نواتج انحلالها. وهذه تعرف باسم المصادر الأرضية للنشاط الإشعاعي الطبيعي. وبالإضافة إلى ذلك، يمكن أيضا اشتقاق النويدات المشعة من آثار الإشعاع الكوني: على سبيل المثال، تشكيل الكربون المشع الطبيعي، ^{14}C . وتعرف هذه بالأشعة الكونية. ويشار عادة إلى مجموع الإشعاع الأرضي والإشعاع الكوني وجزء الإشعاعي الكوني الذي يصل إلى سطح الأرض على أنه إشعاع الخلفية **background radiation**. وقد تم تعزيز مستويات الإشعاع التي تحدث بصورة طبيعية بشريا من جراء تعدين اليورانيوم الطبيعي وصخور الفوسفات (المستخدمة كأسمدة)، واحتراق الوقود الأحفوري، وإنتاج النويدات المشعة من صنع الإنسان من خلال تفاعلات نووية في معجلات الجسيمات، والمفاعلات النووية، والأسلحة النووية. وأهم مصدر للنشاط الإشعاعي البيئي من صنع الإنسان هو عملية الانشطار النووي **nuclear fission** لبعض العناصر. وتتطوي عملية الانشطار على تفتيت العناصر الثقيلة مثل اليورانيوم أو البلوتونيوم أو الأمريسيوم americium إلى نوى أصغر (مثل السترونشيوم 90 والسيزيوم 137 واليود 131) من خلال القصف بالنيوترونات في مفاعل انشطار نووي. ويستخدم الانشطار النووي أصلا في محطات الطاقة النووية لتوليد الكهرباء، ولكن أيضا في الأسلحة النووية لتوليد قوة متفجرة هائلة. مصدر آخر هو إنتاج النظائر المشعة من خلال تنشيط النيوترونات **neutron activation**، أي عملية أسر نيوترونات في نوى العناصر.

وتنتج بعض هذه النظائر المشعة في مفاعلات نووية لأغراض طبية أو صناعية أو علمية أو عسكرية؛ والبعض الآخر تنشأ عن النفايات المشعة. وبالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تنتج النويدات المشعة عن طريق قصف نوى بجسيمات مشحونة، مثل البروتونات وجسيمات ألفا. ينتشت النشاط الإشعاعي من صنع الإنسان في البيئة بسبب إطلاقات تحت تشغيل عادي لمفاعلات نووية وطرح نفايات مشعة وإطلاقات عرضية وتفجيرات نووية.

تعتبر المواد المشعة خطراً بيئياً لأن إشعاعاتها المؤينة تؤثر على خلايا الكائنات الحية، وخاصة البشر والحيوانات، وذلك أساساً بسبب الأضرار التي يمكن أن تسببها إلى الإنزيمات الحيوية والكروموسومات والهرمونات. وعادة، الخلايا الأكثر تضرراً بسهولة هي تلك التي تنقسم بسرعة أكبر (على سبيل المثال خلايا الدم البيضاء ونخاع العظام، بصيلات الشعر، والأجنة). ويعتمد حجم الأضرار الناجمة عن الإشعاع المؤين على نوع الإشعاع وطاقته وما إذا كان التعرض داخلي أو خارجي. إن الخطر الذي يتعرض له البشر من جسيمات ألفا هو غير مهم في حال كان التعرض خارجياً. في هذه الحالة يتم امتصاص الجسيمات من الطبقة الخارجية للجلد أو الملابس. ومع ذلك، إذا كان التعرض داخلي بسبب استنشاق أو ابتلاع، قد يسبب إشعاع ألفا ضرراً شديداً للأعضاء الداخلية الحساسة. على النقيض من جزيئات ألفا، عند النظر في المخاطر المحتملة من جزيئات بيتا وإشعاع غاما للإنسان فمن الضروري أن يأخذ في الاعتبار كل من التعرض الداخلي والخارجي. ويمكن قياس التعرض للإشعاع على أنه الجرعة الممتصة *absorbed dose*، أي الطاقة التي ينقلها الإشعاع المؤين لكل وحدة كتلة من المواد المشعة. وحدة الجرعة الممتصة هي الغراي (Gy) gray: غراي واحد يساوي جرعة ممتصة لـ 1 جول/كغم و 100 راد (الوحدة القديمة للجرعة الممتصة). الاستخدام الحالي هو بالإشارة إلى التعرض من حيث مكافئات الجرعة *dose equivalents*، والتي تأخذ في الاعتبار عامل النوعية، وهو 1 للإشعاع بيتا وغاما و 10 للإشعاع ألفا الأكثر خطورة. ويعبر عن مكافئ الجرعة بالسيفيرت (Sv) sievert، حيث سيفيرت واحد يساوي الجرعة الممتصة بالغراي مضروباً بعامل النوعية. واحد سيفيرت يساوي أيضاً 100 ريمز (الوحدة القديمة لمكافئ الجرعات). ويختلف معدل الجرعة (أي مكافئات الجرعة لكل وحدة زمنية) لإشعاع الخلفية من منطقة إلى أخرى، تبعاً لتركيب صخر الأساس. وقد تم الإبلاغ عن مستويات إشعاع خلفية أعلى في أجزاء أخرى من العالم: على سبيل المثال، في الهند، يتعرض عدد كبير من الناس لمعدل جرعة سنوي قدره

15 ملي سيفيرت في السنة. وفي أماكن أخرى في أوروبا وأفريقيا وأمريكا الجنوبية، تنتج إشعاعات الخلفية مستويات تصل إلى 50 ملي سيفيرت في السنة.

عند جرعات إشعاعية عالية أكثر من 1 سيفيرت، قد تقتل العديد من خلايا الأعضاء الحيوية، مما يؤدي إلى إصابة الجسم بجراح خطيرة؛ من المرجح أن تكون الجرعات فوق 5 سيفيرت قاتلة في غضون بضعة أسابيع. الجرعات الاوطأ (50 ملي سيفيرت - 1 سيفيرت) لا تسبب إصابة واضحة على الفور، ولكن عددا من الخلايا التي تبقى على قيد الحياة قد تحمل طفرات، مما يعني أن الأضرار التي لحقت الحامض النووي قد تم إصلاحها بشكل غير صحيح. بعض الطفرات المحددة تترك الخلية في خطر أكبر من أن يتم تحفيزها لتصبح سرطانية في المستقبل. عادة ما يكون هناك تأخر من 5 إلى 20 سنة قبل الإصابة بالسرطان بسبب التعرض للإشعاع. ويقدر أن حوالي 10 في المائة من السرطان يعزى إلى التعرض لإشعاع الخلفية.

2.8 النويدات المشعة الطبيعية

1.2.8 النويدات المشعة الأرضية

يمكن تخصيص النويدات المشعة الأرضية إلى مجموعتين. تتكون المجموعة الأولى من نويدات مشعة ثقيلة تتواجد في ثلاث سلاسل تحلل إشعاعي، والتي تتحلل تدريجيا حتى يتم تشكيل نظير رصاص مستقر. معظم النظائر المشعة التي تحدث بشكل طبيعي هي أعضاء في واحدة من سلاسل التحلل الثلاثة هذه. المجموعة الأخرى تتكون من نويدات أخف وزنا والتي لا تنتمي إلى مثل هذه السلسلة.

سلاسل التحلل الإشعاعي الثلاثة المشتملة على النويدات المشعة للمجموعة الأولى هي: (1) سلسلة اليورانيوم التي يتحلل فيها يورانيوم 238 إلى رصاص 206؛ (2) سلسلة الأكتينيوم التي يتحلل فيها يورانيوم 235 إلى رصاص 207؛ و (3) سلسلة الثوريوم التي يتحلل فيها ثوريوم 232 إلى رصاص 208. الشكل 2.8 عبارة عن رسم تخطيطي لهذه السلاسل الثلاث من الانحلال الإشعاعي. ويوجد في الغالب اليورانيوم (U) والثوريوم (Th)، اللذان يشكلان رؤوس هذه السلاسل الثلاثة من التحلل الإشعاعي، في صخور أشباه الفلدسبار القلوية alkali feldspathoidal والصخور الحامضية الغنية بالسيليكا (انظر الجدول 2.8).

Z=80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U
Uranium-Radium $A=4n+2$										234 24.1 d		238 4.5 10^9 y
											234 6.7 h	
		214 26.8 m		218 3.05 m		222 3.382 d		226 1600 y		230 7.5 10^4 y		234 2.5 10^5 y
			214 19.9 m									
		210 22.3 y		214 164 μ s								
			210 5.0 y						a ←	A half-life		
		206 stable		210 138.4 d							b	

Actinium $A=4n+3$										231 25.5 h		235 7.04 10^8 y
									227 21.77 y		231 3.28 10^4 y	
		211 36.1 m		215 1.78 s		219 3.96 s		223 11.43 d		227 18.72 d		
	207 4.77 m		211 2.17 m									
		207 stable										

Thorium $A=4n$									228 5.75 d		232 1.4 10^{10} y	
									228 6.13 h			
		212 10.64 h		216 0.15 s		220 55.6 s		224 3.66 d		228 1.913 y		
	208 3.053 m		212 60.6 m									
		208 stable		212 0.3 μ s								
Z=80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U

شكل 2.8 سلسلة الانحلال الإشعاعي الطبيعي (التفرع الثانوي غير معروض)

إن كل من اليورانيوم والثوريوم هي أكتينيدات actinides، أي مجموعة العناصر (الفلزات الثقيلة) في الجدول الدوري (انظر الملحق 1) من أكتينيوم (Ac) مع عدد ذري 89 إلى لورنسيوم (Lr) مع عدد ذري 103.

جدول 2.8 تراكيز اليورانيوم والثوريوم في أنواع صخور مختلفة

نوع الصخر	يورانيوم		ثوريوم	
	المدى ملغما كغم	المتوسط ملغما كغم	المدى ملغما كغم	المتوسط ملغما كغم
صخور نارية سطحية حامضية	23 – 0.8	5.7	116 – 1.1	22.4
صخور نارية جوفية حامضية	30 – 0.1	6.3	253 – 0.1	27.3
صخور نارية سطحية متوسطة	5.2 – 0.2	2.1	28 – 0.4	6.7
صخور نارية جوفية متوسطة	23 – 0.1	3.2	106 – 0.4	12.2
صخور نارية سطحية قاعدية	3.3 – 0.03	0.9	8.8 – 0.05	2.5
صخور نارية جوفية قاعدية	5.7 – 0.01	0.8	15 – 0.03	2.3
فوق قاعدية	1.6 – 0	0.3	7.5 – 0	1.4
صخور نارية سطحية متوسطة فلسبثويدية قلوية	62 – 1.9	29.7	265 – 9.5	134
صخور نارية جوفية متوسطة فلسبثويدية قلوية	720 – 0.3	55.8	880 – 0.4	133
صخور نارية سطحية قاعدية قلوية	12 – 0.5	2.3	60 – 2.1	8.9
صخور نارية جوفية قاعدية قلوية	5.4 – 0.4	2.3	20 – 2.8	8.4
صخور رسوبية كيميائية	27 – 0.03	3.6	132 – 0.03	14.9
صخور كربوناتية	18 – 0.03	2.0	11 – 0	1.8
صخور رسوبية فتاتية	80 – 0.1	4.8	362 – 0.2	12.4
طين	16 – 1.1	4.0	55 – 1.9	8.6
طفل	80 – 0.9	5.9	39 – 5.3	16.3
حجر رملي ومدملكات	62 – 0.1	4.1	227 – 0.7	9.7
صخور نارية متحولة	148 – 0.1	4.0	104 – 0.1	14.8
صخور رسوبية متحولة	53 – 0.1	3.0	93 – 0.1	12.0

يتواجد اليورانيوم بشكل طبيعي في حالات أكسدة $3+$ ، $4+$ ، $5+$ ، و $6+$ ، ولكن الأكثر شيوعا عثر عليه في حالات أكسدة $4+$ و $6+$ موجودة في ظروف مختزلة ومؤكسدة، على التوالي. في محاليل مائية بدون كربونات، فإن أنواع اليورانيوم (سداسي) القابلة للذوبان UO_2^{2+} ، UO_2H^+ ، $UO_2(OH)_5^+$ و $UO_2(OH)_7^-$ توجد بنسب اعتمادا على الرقم الهيدروجيني. في مياه محتوية على كربونات، تهيمن أنواع اليورانيوم (سداسي) - كربونات المذابة. وتشمل أنواع اليورانيوم (سداسي) - كربونات هذه $UO_2CO_3^0$ ، $UO_2(CO_3)_2^-$ و $UO_2(CO_3)_3^{2-}$. وتهيمن أنواع يورانيوم - كربونات عند وفوق الرقم الهيدروجيني المتعادل ويميل ليسبب انتزاع اليورانيوم (سداسي) من أسطح المعادن وذوبان اليورانيوم (سداسي) الصلب. فضلا عن تشكيل معقدات مع الهيدروكسيل والكربونات، يشكل اليورانيوم (سداسي) أيضا معقدات مع الكبريتات، الفلورايد، والفوسفات. المسار الرئيسي المؤدي إلى تعرض الإنسان لليورانيوم هو يورانيوم التربة المأخوذ من قبل النباتات. يميل اليورانيوم إلى التراكم في العظام ونخاع العظم. غير أن السمية الكيميائية لليورانيوم هي أكثر أهمية من سميته الإشعاعية.

يمكن العثور على الثوريوم في حالات الأكسدة $2+$ ، $3+$ ، و $4+$ ، ولكنه يتواجد في الغالب كهيدروكسيدات الثوريوم (رباعي) في التربة والمياه، على الرغم من أن معقدات الكربونات قد تتواجد أيضا. ويرد في جدول 2.8 بيانات إضافية عن رؤوس سلاسل التحلل ^{238}U ، ^{235}U ، و ^{232}Th ، وبعض نواتج التحلل الهامة. كل سلسلة من هذه السلاسل تشمل كل من ألفا وبيتا مع نصف عمر يتراوح بين أقل من ملي ثانية إلى آلاف السنين. الجزء الأكبر للإشعاع من النويدات في سلاسل التحلل الثلاثة ينبعث من النظائر قصيرة العمر. شريطة عدم انفصال النويدات المشعة في سلسلة بسبب النقل في الطور الغازي أو المائي، فهي توجد في حالة توازن إشعاعي يكون فيه النشاط، أي معدل التحلل، هو نفسه كما النويدات المشعة التي تسبقه. ونتيجة لذلك، فإن التراكيز المولية لأعضاء السلسلة تتناسب مع أنصاف أعمارها. بسبب عمليات الفصل الكيميائية والفيزيائية، نادرا ما يتم العثور على توازن كامل مع رؤوس السلسلة.

جدول 2.8 بيانات عن رؤساء سلسلة الانحلال الإشعاعي (^{238}U ، ^{235}U ، و ^{232}Th) وبعض الأعضاء المهمين من هذه السلسلة.

التراكيز المثالية		طاقة التحلل (ميغا إلكترون فولت)	أسلوب التحلل (-)	النشاط النوعي (بيكريل ١ غم)	الوفرة النظائرية (الوزن %)	نصف العمر	النويدة
المياه العذبة (بيكريل/م ³)	الترب (بيكريل/كغم)						
اليورانيوم							
110 – 8	4.8	4.270	الفا	12.4×10^3	99.28	4.47×10^9 سنة	يورانيوم 238
-----	0.22	4.679	الفا	7.99×10^4	0.71	7.04×10^8 سنة	يورانيوم 235
120 – 9	5.2	4.859	الفا	2.31×10^8	0.0054	2.45×10^6 سنة	يورانيوم 234
الثوريوم							
73 – 4	0.12	4.083	الفا	4.1×10^3	100 ~	4.5×10^{10} سنة	ثوريوم 232
100	-----	4.770	الفا	7.6×10^8	لا يوجد	7.5×10^4 سنة	ثوريوم 230
راديوم							
180 – 7	400 – 4	4.871	الفا	3.7×10^{10}	99 <	1600 سنة	راديوم 226
رادون							
-----	9	5.590	الفا	5.95×10^{15}	-----	3.825 يوم	رادون 222
بولونيوم							
220 – 8	2.6–0.5	5.407	الفا	1.66×10^{14}	-----	138.4 يوم	بولونيوم 210
الرصا							
75	8 – 3	0.064	بيتا	2.8×10^{12}	لا يوجد	22.3 سنة	رصا 210

يظهر المزيد من التحري عن سلاسل التحلل الإشعاعي أن كل سلسلة تتضمن نظير غاز الرادون الخامل. تحتوي سلسلة اليورانيوم على رادون 222، وسلسلة أكتينيوم تحتوي على رادون 219، وسلسلة الثوريوم تحتوي على رادون 220 (ويدعى أيضا ثورون thoron). هذه النظائر هي ذات أهمية خاصة لأنها ونواتج انحلالها توفر أكبر مصدر لجرعة الإشعاع للإنسان. وبما أنها غازات وخاملة كيميائيا، فإنها تميل إلى التشتت بعيدا عن الصخور التي قد شكلتها، إلى المياه السطحية والغلاف الجوي. على الأرجح يهرب الرادون 222 بما أن لديه أطول نصف عمر (3.825 يوم)، ولكن المعدل يعتمد على الظروف السطحية والظروف الجوية المحلية. فالمياه، سواء كانت سائلة أو على شكل غطاء ثلجي أو جليدي، تقلل من هروب غاز الرادون من صخر الأساس إلى الجو، في حين أن الرياح ودرجات الحرارة المرتفعة تعززه. في الجو، يتشتت الغاز بسرعة. وتختلف تراكيز النشاط للرادون 222 ونواتجه القصيرة العمر في الهواء اختلافا كبيرا مكانيا، حيث تكون منخفضة في الهواء البحري (حوالي 0.01 بيكريل/م³)، وترتفع في المناطق ذات الصخور الغرانيتية (حتى حوالي 9 بيكريل/م³). في المباني التي تتسم بالتهوية الرديئة، يمكن للرادون أن يتراكم بسرعة. وبالإضافة إلى ذلك، يهرب الرادون أيضا من مواد البناء غير العضوية، مثل الطابوق والخرسانة ولوح الجبس. ويتراوح متوسط تركيز النشاط الداخلي للرادون 222 ونواتجه القصيرة العمر بين 5 و 25 بيكريل/م³. إن نواتج التحلل المستقرة والطويلة العمر (نظائر الرصاص والبيزموت والبولونيوم) المتكونة بسبب تحلل غاز الرادون في الغلاف الجوي هي فلزات وتميل إلى أن تترسب كهباء أو رذاذ صلب على سطح الأرض. هذا الترسب الجوي يضاف إلى التراكيز النشطة في الماء والتربة بسبب تحلل الرادون 222 الموجود بالفعل.

بالإضافة إلى النويدات المشعة في سلسلة التحلل المذكورة أعلاه هناك أيضا عدد من النويدات المشعة الأرضية التي هي ليست جزءا من سلسلة كونها تتفكك إلى نظائر مستقرة. كما رؤوس سلسلة التحلل، تتميز بحياة نصف طويلة. ويبين الجدول 3.8 بعض هذه النويدات المشعة. أهم النويدات المشعة غير المتسلسلة هي بوتاسيوم 40 و روبيدوم 87. ويبعث البوتاسيوم كل من أشعة جاما وجسيمات بيتا، في حين أن الروبيديوم 87 لا يبعث سوى بيتا. كما اليورانيوم والثوريوم، تراكيزها في الصخور والتربة تختلف إلى حد كبير اعتمادا على نوع الصخور. يتصرف الروبيديوم كيميائيا مثل البوتاسيوم الأكثر شيوعا؛ وكلاهما يتصاحب بشكل رئيسي مع الفلدسبار الحامل للبوتاسيوم، المايكا والطين. بما أن البوتاسيوم هو عنصر غذائي أساسي، فإنه يتم تناوله من قبل النباتات والحيوانات

والبشر. إنسان وزنه 70 كغم يحتوي على حوالي 140 غرام من البوتاسيوم، ومعظمه في العضلات. ينبعث من عنصر البوتاسيوم 40 حوالي 3700 بيكريل ويسلم حوالي 0.15 ملي سيفيرت إلى العظم.

جدول 3.8 النويدات المشعة الأرضية غير المتسلسلة

النوية	نصف العمر (سنة)	الوفرة النظرية (ذرات %)	وفرة العنصر في صخور القشرة (ملغم/كغم)	تركيز النشاط في صخور القشرة (بيكريل/كغم)
بوتاسيوم 40	1.28×10^9	0.0118	2.59×10^4	789
روبيديوم 87	4.8×10^{10}	27.83	90	79
سامريوم 147	1.06×10^{11}	15.0	6.0	0.73
لوتيتيوم 176	3.8×10^{10}	2.59	0.50	3.07×10^{-2}
لانثانيوم 138	1.05×10^{11}	0.0902	30	2.47×10^{-2}

2.2.8 النويدات المشعة الكونية

تنتج النويدات المشعة الكونية نتيجة للتشيع الكوني للغلاف الجوي للأرض. ويتألف الجزء الأكبر من الإشعاع الكوني من جسيمات نووية ذات طاقة عالية جدا: حوالي 70 في المائة من البروتونات و 20 في المائة من جسيمات ألفا و 0.7 في المائة من الليثيوم والبريليوم وأيونات البورون و 1.7 في المائة من الكربون والنيتروجين والأوكسجين و 0.6 في المائة من الأيونات الأخرى مع $Z < 10$. هذه الأيونات هي نوى مجردة، لأن طاقاتها الحركية تتجاوز طاقات ربط جميع الإلكترونات المدارية. عندما تدخل الجسيمات الكونية ذات الطاقة العالية إلى الغلاف الجوي، فإنها تتفاعل مع غازات الغلاف الجوي مثل النيتروجين (N_2) والأوكسجين (O_2) والأرغون (Ar)، وتتلاشى. وهذا يؤدي إلى إنتاج عدد كبير من الجسيمات الثانوية وأشعة غاما. الجسيمات تشمل النويدات المشعة الكونية والنيوترونات. ويمكن أسر هذه النيوترونات بواسطة نواة الغازات الجوية لإنتاج نويدات مشعة أخرى. وتؤدي هذه العملية إلى تشكيل العديد من النويدات المشعة مع نصف عمر يتراوح بين قصير جدا إلى طويل جدا؛ والأمثلة هي التريتيوم (3H)، بيريليوم 7، بيريليوم 10، الكربون المشع (^{14}C)، والصوديوم 22. ويدرج الجدول 4.8 بعض خصائص هذه النويدات المشعة. معدل إنتاج النويدات المشعة الكونية في الغلاف الجوي ثابت إلى حد ما ولكنه يزداد مع الارتفاع (بحوالي أربعة قيم من

مستوى سطح البحر إلى 20 كيلومترا) وخط العرض (بأكثر من ثلاثة أضعاف من خط الاستواء إلى 60 درجة شمالا).

جدول 4.8 خصائص بعض النويدات المشعة الكونية

النوية	نصف العمر	الاشعاع الرئيسي	طاقة التحلل	الهدف الرئيسي	متوسط معدل الإنتاج الجوي ذرات م ² \ ثانية
تريتيوم ³ H	12.323 سنة	بيتا	18.6 كيلو إلكترون فولت	N, O	2500
بيريليوم 7 ⁷ Be	53.29 يوم	كاما	478 كيلو إلكترون فولت	N, O	81
بيريليوم 10 ¹⁰ Be	1.6×10 ⁸ سنة	بيتا	555 كيلو إلكترون فولت	N, O	300
كربون 14 ¹⁴ C	5730 سنة	بيتا	156 كيلو إلكترون فولت	N, O	17000 – 25000
صوديوم 22 ²² Na	3.603 سنة	بيتا + كاما	0.545 ميغا إلكترون فولت، 1.82 ميغا إلكترون فولت، 0.511 ميغا إلكترون فولت، 1.275 ميغا إلكترون فولت	Ar	0.5

على الرغم من أن النويدات المشعة تتشكل في تراكيز صغيرة للغاية، إلا أن المخزون العالمي كبير وقابل للقياس. وعادة ما تتأكسد النويدات المشعة التي تشكلت في الغلاف الجوي وتعلق على الهباء الجوي أو الرذاذ الذي يصل إلى سطح الأرض عن طريق ترسب رطب أو جاف. ومن الواضح أن النويدات المشعة الكونية ذات الأعمار النصفية القصيرة مقارنة بوقت الإقامة في الغلاف الجوي من المرجح أنها تتحلل قبل أن تصل إلى سطح الأرض.

إن التريتيوم Tritium والكربون المشع يشكلان حالة خاصة. فهما أيضا يتأكسدان لتشكل مياه (المعروفة باسم المياه المعالجة بالنيتريتيوم) وثاني أكسيد الكربون، على التوالي، وبعد ذلك تتبع دورات المياه والكربون العالمية، بما في ذلك الامتصاص من قبل النباتات والحيوانات والبشر. ويتراوح متوسط تركيز النشاط الطبيعي في المياه السطحية القارية بين 200-900 بيكريل م³. التراكيز النشطة في أجزاء أخرى من النظم الإيكولوجية، بما في ذلك النباتات والاحياء البشرية، لا تحيد كثيرا عن هذه القيم، بما أنه لا يحدث تخصيص كبير للتريتيوم. التريتيوم عند تراكيز طبيعية لا يساهم بشكل وثيق الصلة في الجرعة المشعة للبشر. يبلغ متوسط التركيز الطبيعي للكربون المشع في الكائنات الحية

227 بيكريل\كغم من الكربون. ويقدر متوسط الجرعة المكافئة السنوية من الكربون المشع بنحو 10 مايكروسيغرت\سنة للجسم البشري بأكمله.

3.8 النويدات المشعة من صنع البشر

بدأ إنتاج النويدات المشعة من صنع الإنسان على نطاق واسع مع تشغيل أول مفاعل نووي في شيكاغو، الولايات المتحدة الأمريكية، في عام 1942، أي أقل من أربع سنوات بعد اكتشاف الانشطار النووي. وبعد ثلاث سنوات، في عام 1945، وقع أول تلوث إشعاعي للبيئة من قبل النويدات المشعة من صنع الإنسان عندما تم اختبار أول قنبلة نووية في نيو مكسيكو، الولايات المتحدة الأمريكية، ونشرت بعد ذلك في هيروشيما وناغازاكي في اليابان. ومنذ ذلك الحين، كانت هناك حالات عديدة للتلوث البيئي من النويدات المشعة التي صنعها الإنسان. وهي تشمل التصارييف السائلة من محطات إعادة معالجة الوقود النووي في إطار التشغيل العادي، والإطلاقات العرضية من المفاعلات النووية، واختبار الأسلحة النووية.

1.3.8 الإنتاج والإطلاقات

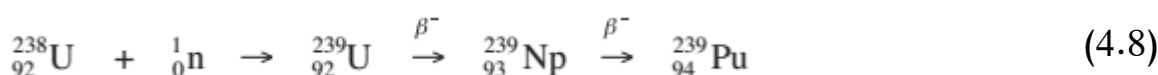
يرتبط حوالى 430 مفاعلا نوويا حاليا بشبكات الكهرباء فى العالم، حيث توفر 16 فى المائة من الطلب العالمي على الكهرباء. وتقع معظم هذه المفاعلات في البلدان الصناعية في العالم. في هذه المفاعلات، يتم إنتاج مجموعة واسعة من النويدات المشعة نتيجة الانشطار النووي للنوى الثقيلة القابلة للانشطار مثل يورانيوم 235 وبلوتونيوم 239. يتكون وقود المفاعلات النووية من قضبان أوكسيد اليورانيوم المخصب (UO_2). يتم تنقية الشكل المركز من أوكسيد اليورانيوم من التعدين لتشكيل ما يسمى الكعكة الصفراء (U_3O_8). فيما بعد، يتم تحويلها إلى غاز سادس فلوريد اليورانيوم (UF_6)، الذي يخضع فيه للتخصيب لزيادة محتوى اليورانيوم 235 من 0.7 في المئة إلى حوالى 3.5 في المئة. ثم تتحول إلى أوكسيد سيراميك صلب (UO_2) للتجميع كعناصر وقود مفاعل. والنتاج الرئيسي للتخصيب هو اليورانيوم المنضب، وهو أساسا نظير اليورانيوم 238، الذي يتم تخزينه إما باعتباره سادس فلوريد اليورانيوم أو U_3O_8 . واليورانيوم المنضب أقل إشعاعا من اليورانيوم الطبيعي. وبسبب الكثافة النوعية الكبيرة جدا لليورانيوم الفلزي (19.0 غم\سم³)، استخدم اليورانيوم المنضب في قضبان القوارب وأجنحة الطائرات وقاذفات قذائف المدفعية.

تتشأ نواتج الانشطار **Fission products** عن انشقاق نوى اليورانيوم 235 أو البلوتونيوم 239 عن طريق قصفها بنيوترونات بطيئة الحركة. وفي عملية الانشطار النووي، تقوم نواة عنصر وقود ثقيل بإمتصاص نيوترون حر بطيء الحركة، وتصبح غير مستقرة، ثم تنقسم إلى ذرتين أصغر حجماً. وتنتج عملية الانشطار لذرات اليورانيوم ذرتين صغيرتين، واحد إلى ثلاث نيوترونات حرة سريعة الحركة، بالإضافة إلى كمية من الطاقة. ولأن مزيد من النيوترونات الحرة تنطلق من حادثة انشطار اليورانيوم مما هو مطلوب لبدء الحدث، وفي ظل ظروف خاضعة للرقابة يبدأ تفاعل سلسلة، مما يؤدي إلى إطلاق كمية هائلة من الطاقة في شكل إشعاع وحرارة. يجب أن تتباطأ النيوترونات السريعة التي تم تحريرها حديثاً قبل أن تمتص من قبل ذرة الوقود التالية. عملية التباطؤ هذه ناجمة عن تصادم النيوترونات مع الذرات من مهدئ نيوترونات، على الأغلب ماء، والذي يتم إدخاله بين قضبان الوقود النووي. وتشمل نواتج الانشطار نظائر مهمة إيكولوجياً مثل اليود المشع 131 (^{131}I)، السيزيوم المشع 137 (^{137}Cs) والسنتروشيوم المشع 90 (^{90}Sr). ويدرج جدول 5.8 بعض خصائص هذه النظائر.

جدول 5.8 خصائص بعض النويدات المشعة ذات الأهمية الإشعاعية البيئية الناتجة عن الانشطار النووي

النوية	نصف العمر	التحلل	طاقة الانحلال (ميغا إلكترون فولت)
اليود المشع 131	8.02 يوم	بيتا كما إلى زينون 131 (^{131}Xe) (مستقر)	0.606 0.364
السيزيوم المشع 137	30.17 سنة	بيتا إلى باريوم 137 (^{137}Ba) كما إلى باريوم 137 (^{137}Ba) (مستقر)	0.514 0.662
السنتروشيوم المشع 90	28.64 سنة	بيتا إلى يوتريوم 90 (^{90}Y) كما إلى زركون 90 (^{90}Zr) (مستقر)	0.546 2.24

وإلى جانب إنتاج النواتج الانشطارية، يعطي الانشطار النووي أيضاً عدداً من النواتج العرضية نتيجة لتفاعلات النيوترونات مع يورانيوم 238 ونواتج انشطاره، ومواد البناء في جدار المفاعل النووي، ومبردات المفاعلات، وشوائب الوقود. أسر نيوترون في يورانيوم 238 يؤدي إلى تشكيل بلوتونيوم 239:



البلوتونيوم 239 وهو ما يدعى بالعنصر التالي لليورانيوم، بمعنى عنصر ذو عدد ذري أكبر من 92 (يورانيوم). ومن الأمثلة الأخرى على العناصر التالية لليورانيوم التي تحدث في المفاعلات النووية بلوتونيوم 238 وبلوتونيوم 240 وبلوتونيوم 241 وأمريسيوم 241 وكوريوم 242 وكوريوم 244. أمثلة نموذجية لنواتج التآكل التي يتم توليدها من خلال تفعيل النيوترونات لمواد البناء في المفاعلات النووية هي الكوبالت 60 (نصف عمر 5.27 سنة) والزنك 65 (نصف عمر 0.67 سنة). وينتج نظير مشع آخر من السيزيوم، هو السيزيوم 134، من خلال تنشيط نيوترونات سيزيوم 133، وهو المنتج النهائي المستقر لسلسلة انحلال نواتج الانشطار بعدد كتلي 133. ويبلغ عمر النصف للسيزيوم 134 هو 2.06 سنة والنشاط في المفاعلات هو تقريبا نصف نشاط سيزيوم 137. ويتولد الكربون المشع (^{14}C) والتريتيوم أيضا بكميات كبيرة في المفاعلات النووية. ويتم إنتاج الكربون 14 عن طريق أسر نيوترون بواسطة نيتروجين مستقر (^{14}N) يليها انبعاث بروتون:



ويمكن أيضا أن يتولد الكربون 14 عن طريق أسر نيوترون وانبعاث ألفا لاحقا بواسطة الأوكسجين 17:



ويتكون التريتيوم بسبب تفاعلات تنشيط النيوترون مع نظائر الليثيوم والبورون المذابة في أو في تماس مع مبرد المفاعل.

كما تنتج النويدات المشعة في أجهزة تحطيم الذرة، أي مسرعات الجسيمات الدائرية. في هذه الأجهزة يتم قصف نوى الذرات مع حزم متسارعة ومركزة من الجسيمات الذرية المشحونة (بروتونات، ديوتريونات ($^2\text{H}^+$)، أو جسيمات ألفا). وهي تستخدم أساسا للبحوث العلمية في الفيزياء النووية وإنتاج نظائر قصيرة العمر للعلاج والتشخيص الطبي (على سبيل المثال تیکنيسيوم 99 technecium (نصف عمر 6.0 ساعة) واليود 131 (نصف العمر 8.04 يوم)). وعموما، فإن الكميات المنتجة صغيرة.

أثناء التشغيل العادي للمفاعلات النووية، يتم إطلاق كميات ضئيلة فقط من النشاط الإشعاعي في الجو والمياه. وتشمل الاطلاقات المحمولة جوا هي التريتيوم والكربون المشع واليود المشع والغازات النبيلة (مثل زينون). الإطلاقات المحمولة جوا لليود 131 هي في حدود 2.5 - 14 غيغابيكيريل لكل

غيغا واط سنة. الإطلاقات السائلة إلى المسطحات المائية هي أكثر أهمية من الناحية الإيكولوجية الاشعاعية. على سبيل المثال، الإطلاقات السائلة للـ 137 من المفاعلات يتراوح بين 15 و 2500 غيغابيكيريل/غيغا واط سنة، اعتمادا على نوع المفاعل. يتم استرداد اليورانيوم والبلوتونيوم في الوقود المستهلك من المفاعلات في مصانع إعادة المعالجة مثل تلك الموجودة في سيلفيلد، المملكة المتحدة، أو لاهاي، فرنسا. أثناء عملية إعادة معالجة الوقود يتم اذابة الوقود عن طريق الأحماض القوية، والتي يتم منها استرداد اليورانيوم والبلوتونيوم. وإذا سمحت الظروف الاقتصادية والمؤسسية، يمكن إعادة تدوير اليورانيوم والبلوتونيوم المسترجع لاستخدامهما كوقود نووي. السائل المتبقي لا يزال مشع للغاية وجزء من هذه النفايات المشعة يتم تحريرها كفضلات مطروحة بعد المعالجة.

الوقود المستنفد من المفاعلات، أو في حال تمت إعادة معالجة الوقود، فإن النفايات الناتجة عن محطات إعادة المعالجة هي نفايات مشعة عالية المستوى. ويخزن الوقود المستهلك في الغالب داخل أحواض المفاعل أو في مرافق تخزين النفايات فوق الأرض. وإطلاق النويدات المشعة من مرافق التخزين هذه لا يكاد يذكر. ومع ذلك، على المدى الطويل يجب أيضا التخلص من هذه المواد بشكل آمن ومعزول عن المحيط الحيوي حتى يتناقص النشاط الإشعاعي الذي تحتويه إلى مستوى آمن. والخيار المفضل حاليا هو التخلص النهائي من النفايات في شكل صلب في تراكيب جيولوجية عميقة ومستقرة.

2.3.8 إطلاقات عرضية

لقد اقترن استغلال الطاقة النووية بعدد من الحوادث، مما أدى إلى تلوث إشعاعي للبيئة. ومعظم هذه الحوادث كانت ذات أهمية محلية أو إقليمية. ومع ذلك، أدى بعضها إلى تلوث قاري أو حتى عالمي من قبل النويدات المشعة المختلفة.

وكان أخطر حادث نووي وقع حتى الآن في تشيرنوبيل. وخلال الانفجار الذي وقع في المفاعل 4 وما أعقبه من حريق استمر لمدة 10 أيام، انتشر التلوث الإشعاعي في منطقة واسعة في أوكرانيا وبيلاروسيا وروسيا وبقية أوروبا. من منظور إشعاعي بيئي، 1760 بيتابيكيريل من نصف عمر اليود 131 كان الأكثر إثارة للقلق في الأسابيع الأولى التالية للحدث. فيما بعد، تحول الانتباه إلى سيزيوم

137 وسنتروشيوم 90، وهما أطول عمرا، والمساهمين الرئيسيين في الجرعات الداخلية والخارجية للبشر على المدى الطويل.

في 11 آذار / مارس 2011، تسبب زلزال بلغت قوته 9.0 درجة تحت سطح البحر قبالة ساحل المحيط الهادئ في توهوكو في تسونامي ضرب ساحل شمال شرق اليابان. تسببت الأمواج، التي كانت تصل إلى حوالي 14 مترا، بفصل محطة فوكوشيما الأولى للطاقة النووية (المعروفة أيضا باسم محطة فوكوشيما داييتشي للطاقة النووية) عن شبكة الكهرباء وتدمير أنظمة طاقة الطوارئ الاحتياطية. وقد نشأت مشاكل تبريد شديدة في المفاعلات النووية من الوحدات 1-3، وأدت هذه إلى انفجارات في المفاعلات الثلاثة في الأيام اللاحقة. وأصبحت درجات الحرارة داخل المفاعل عالية جدا حيث حدث انصهار في الوحدات 1 و 2. ونتيجة لذلك، تحررت المواد المشعة في الغلاف الجوي، والمياه الجوفية، والبحر. معظم الإطلاقات كانت غير خاضعة للرقابة، ولكن تحررت بعض المواد عمدا: على سبيل المثال، للحد من ضغط الغاز أو لتصريف مياه التبريد الملوثة. وقد ترسب معظم السيزيوم 137 المتحرر الى الغلاف الجوي في المحيط الشمالي الشرقي من فوكوشيما.

3.3.8 الأسلحة النووية

تعمل أسلحة الانشطار النووي على غرار الانشطار النووي في المفاعلات النووية، إلا أن العملية غير مقيدة، وبالتالي فإن تفاعل السلسلة يمكن أن يستمر دون عوائق ويتوسع بسرعة. بما أن الذرات التي تخضع الى الانشطار مع كل خطوة من السلسلة تزداد تصاعديا، فإن الطاقة المتحررة بسرعة تصبح كافية لتبخير الرؤوس الحربية، مسببة الانفجار. وعادة ما ينقسم 1-3 في المائة من المواد الانشطارية؛ وبمجرد تبخرها، فإن الذرات تكون متباعدة جدا لتحافظ على تفاعل السلسلة. وثمة عملية أخرى تستخدم في الأسلحة النووية هي الاندماج النووي. تنفجر القنابل الانصهارية (وتسمى أيضا القنابل الهيدروجينية أو القنابل النووية الحرارية) بقوة هائلة باستخدام تفاعلات الانصهار المتسلسل الذاتي غير المنضبط. تحت درجات حرارة عالية للغاية، الديوتريوم ($D = {}^2H$) والتريتيوم ($T = {}^3H$) ينصهران إلى الهليوم لتوفير الطاقة:



من حيث المبدأ، مزيج من الديوتريوم، التريتيوم، وليثيوم 6 مسخن إلى درجة حرارة عالية جدا و محدد بكثافة عالية سيقوم ببدأ تفاعل سلسلة انصهار. وتبدأ العملية الانفجارية مع تفاعل سلسلة الانشطار ليورانيوم 238، والتي تنتج عدة ملايين من الدرجات الحرارية. عندما تصل درجة حرارة الخليط إلى 10 ملايين كلفن، تحدث تفاعلات الانصهار. يسبب الانصهار ارتفاع درجة الحرارة، وتسبب النيوترونات المتحررة في الانصهار مزيدا من انشطار يورانيوم 238 الذي يطلق المزيد من الطاقة وتساقط غبار إشعاعي.

لم يتم نشر الأسلحة النووية إلا مرتين في الحرب. في آب / أغسطس 1945، قامت الولايات المتحدة بتفجير قنبلة انشطارية فوق هيروشيما وناغازاكي في اليابان. وعلى الرغم من أن هذه الأسلحة قتلت عددا كبيرا من الناس، إلا أن المصدر الرئيسي للتلوث من النويدات المشعة التي صنعها الإنسان على نطاق عالمي هو الإطلاقات أثناء تجارب الأسلحة النووية في الجو المفتوح. وفي المجموع، أجرت الولايات المتحدة والاتحاد السوفييتي والمملكة المتحدة وفرنسا والصين 541 اختبار غلاف جوي. في عام 1962، أنهت الولايات المتحدة الأمريكية، اتحاد الجمهوريات الاشتراكية السوفياتية، والمملكة المتحدة الاختبار الجوي؛ لم يجر أي اختبار في الغلاف الجوي منذ عام 1980. ومنذ عام 1980، لم تجر سوى تجارب نووية تحت الأرض. وتشمل مواقع الاختبار الرئيسية لاختبار الغلاف الجوي للأسلحة النووية نوافيا زيمليا (روسيا)، وسيميالاتينسك - 21 (كازاخستان)، وموقع اختبار نيفادا (الولايات المتحدة)، ولوبنور (الصين)، وعدة مواقع اختبار في المحيط الهادئ (جزر بيكيني وإنيويتوك (الولايات المتحدة الأمريكية)، موروروا (فرنسا)، جزيرة كريسماس (المملكة المتحدة)). تم اختبار قنابل الانشطار في نوافيا زيمليا (الاتحاد السوفييتي) وجزر بيكيني وإنيويتوك (الولايات المتحدة الأمريكية). وتسببت انفجارات القنابل النووية الحرارية في إطلاق كميات كبيرة من التريتيوم في الغلاف الجوي، وأطلقت الانفجارات الجوية للقنابل الانشطارية كميات كبيرة من المواد الانشطارية (يورانيوم 238 وبلوتونيوم 239) ونواتج انشطار (مثل اليود 131 والسيزيوم 137 والسنتروشيوم 90 وغيرها الكثير). وقد انتشرت المواد المشعة المتحررة في مناطق واسعة وساهمت في مستوى تلوث خلفي شامل للنواتج الانشطارية الطويلة العمر والنويدات المشعة التالية لليورانيوم في البيئة. ويقدر أن حوالي 12 في المائة من الغبار الذري المتساقط قد ترسب بالقرب من موقع الاختبار، وحوالي 10 في المائة كان تساقط تروبوسفيري ترسب في نطاق ضيق نسبيا حول خط عرض موقع الاختبار، و 78 في المائة كان

تساقط عالمي ترسب في نفس نصف الكرة الأرضية لموقع الاختبار. بلغ إجمالي التساقط العالمي 604 بيتابيكريل من سنتروشيوم 90 و 940 بيتابيكريل من سيزيوم 137 (القيمة غير مصححة بالنسبة للانحلال الإشعاعي). وبما أن معظم الاختبارات أجريت في نصف الكرة الشمالي، فقد ترسب حوالي ثلاثة أرباعها هناك.

وفي مناسبتين، أدت الأسلحة النووية إلى تلويث بيئي بعناصر تلي اليورانيوم بسبب حوادث تحطم طائرات تحمل أسلحة نووية. حدث ذلك بالقرب من بالوماريس، إسبانيا، في يناير 1966، وفي المحيط الأطلسي بالقرب من ثول، غرينلاند، في يناير 1968. وعلاوة على ذلك، أبلغ عن ثمان خسائر في الغواصات النووية. فقدت الولايات المتحدة الأمريكية اثنتان وستة من قبل اتحاد الجمهوريات الاشتراكية السوفياتية. وتضم الغواصات مفاعلات نووية وربما أسلحة نووية أيضا. وقد وقعت معظم الخسائر في شمال الأطلسي.

في الآونة الأخيرة، تزايد القلق بشأن مصدر محتمل آخر للتلوث الإشعاعي بالأسلحة الإشعاعية، ويطلق عليه أيضا القنابل القذرة. وقد اقترحت هذه الأسلحة كسلاح إرهابي محتمل لإثارة الذعر في المناطق المكتظة بالسكان. وهي لا تحتاج إلى مواد من صنف الأسلحة: يمكن استخدام مواد شائعة مثل السيزيوم 137 المستخدم في المعدات الطبية الإشعاعية. وحتى الآن لم يتم نشر مثل هذه الأسلحة.

وكما ذكر أعلاه، يستخدم اليورانيوم الفلزي المنضب أيضا في الأسلحة التقليدية، مثل مخترقات هياكل البناء والقنابل لزيادة عمق الاختراق أثناء الاصطدام. ومن المعروف أن الذخائر التي تحتوي على اليورانيوم المنضب قد استخدمت في العراق خلال حرب الخليج الأولى في عام 1991، وفي البوسنة والهرسك في عام 1995، وفي كوسوفو وصربيا والجبل الأسود في عام 1999. وقد يؤدي تشكيل الهباء الجوي الذي يحتوي على اليورانيوم المنضب أثناء التأثير على الأسطح الصلبة وتآكل المخترقات في التربة إلى ظهور بقع محلية من تلوث اليورانيوم المنضب. ومع ذلك، فإن المخاطر المرتبطة بنقاط التلوث هذه من حيث التلوث المحتمل للمياه والنباتات تعتبر ضئيلة.

4.3.8 السلوك البيئي والآثار المترتبة على نويدات مشعة مختارة من صنع الإنسان

أهم النويدات المشعة من صنع الإنسان من منظور إشعاعي بيئي هي اليود 131، السنتروشيوم 90، السيزيوم 137 والبلوتونيوم 239. وفيما يلي لمحة عامة عن سلوكها في التربة والنباتات ومسارات الابتلاع.

اليود 131

اليود 131 قصير العمر (نصف عمر 8.04 يوم) وبالتالي فهو عالي الإشعاع، ولكن فقط بشكل ملحوظ جدا في الأسابيع الأولى بعد إطلاق النويدات المشعة في البيئة. اليوديد (I^-) هو النوع الأول من اليود في التربة إلا في ظل ظروف استثنائية قاحلة وقلوية. مسار التعرض الرئيسي لليود 131 هو من حليب البقر. الأبقار التي تناولت اليود 131 المترسب على أوراق العشب ينتقل بسرعة إلى حليبها. ويتراكم اليود المشع بسهولة في الغدة الدرقية، وخاصة في البشر الذين يعانون من نقص اليود، وهكذا قد تحفز سرطان الغدة الدرقية. عمر النصف البيولوجي لليود 131 هو ما يقرب من 100 يوم في الغدة الدرقية، 14 يوما في العظام، و 7 أيام في الكلى والأعضاء التناسلية.

السيزيوم 137

السيزيوم يشبه البوتاسيوم كيميائيا ويتواجد ككاتيون CS^+ في التربة والمياه. وهو قابل للذوبان جدا ولكن أيضا يمتاز بسهولة من قبل المعادن الطينية. مباشرة بعد الترسيب الجوي للسيزيوم المشع، يكون متحرك جدا في مياه الجريان السطحي، ولكن الجزء الأكبر من السيزيوم 137 يتم امتصاصه من قبل مواد التربة في التربة السطحية. تثبيت السيزيوم من قبل المعادن الطينية الإلايتية يسبب انخفاض التنقلية والتوافر البيولوجي خلال السنوات الخمس الأولى بعد الترسيب الأولي. بعد هذه الفترة، انخفاض التوافر البيولوجي يلي الانحلال الإشعاعي (نصف العمر 30.17 سنة). أشعة غاما المنبعثة من ناتج انحلال باريوم 137 (انظر الجدول 5.8) هو الأكثر إثارة للقلق من منظور صحي. ويمثل تناول السيزيوم 137 من خلال المحاصيل هو المسار الرئيسي لانتقال المواد الكيميائية إلى سلاسل الأغذية الحيوانية والإنسانية. بما أن السيزيوم يتنافس مع البوتاسيوم، فإن امتصاص السيزيوم 137 يكون أكبر في ترب ذات محتوى بوتاسيوم منخفض. كما البوتاسيوم، يميل السيزيوم إلى أن يمتص في الأنسجة العصبية والعضلية. متوسط عمر النصف البيولوجي للسيزيوم 137 حوالي 45 يوما. وعلاوة على

ذلك، فإن الإشعاع الناجم عن التربة الملوثة بالسيزيوم 137 يسهم بشكل كبير في التعرض للإشعاع الخارجي.

السنتروشيوم 90

كما السيزيوم 137، السنتروشيوم 90 لديه نصف عمر مشع طويل نسبياً (28.64 سنة) ويتم امتصاصه بسهولة من قبل النباتات في شكل Sr^{2+} . وهو يشبه الكالسيوم كيميائياً، وبالتالي يتراكم في العظام ونخاع العظام. بما أن السنتروشيوم لا يمتز على وجه التحديد من قبل المعادن الطينية، فهو منتقل أكثر من السنتروشيوم 137 في التربة والمياه.

البلوتونيوم

البلوتونيوم والعناصر الأخرى التالية لليورانيوم لا توجد بشكل طبيعي، باستثناء كميات صغيرة من البلوتونيوم الناتج عن الانشطار الطبيعي. الانشطار الطبيعي أمر نادر جداً ولا يوجد إلا في عدد قليل من المواقع: على سبيل المثال، المفاعل الطبيعي أوكلو في الغابون. وعموماً، يظهر البلوتونيوم جيوكيميائية معقدة ومتنوعة. قد يغير حالة أكسده بسبب تغيرات طفيفة في جهد الأكسدة والاختزال، وغالباً ما تتواجد حالتين أو أكثر من حالات أكسده. في التراكيز المنخفضة التي تحدث في ظل ظروف طبيعية في التربة والمياه، فإن العملية الرئيسية التي تحدد سلوكه البيئي هو الامتصاص على الحبيبات والأسطح المعدنية الطينية. التلوث السطحي، بدلاً من امتصاصه من قبل الجذور النباتية، هو المسار الرئيسي لتراكم البلوتونيوم في النباتات والمحاصيل. على الرغم من أن هناك بعض الجدل حول ما إذا كان البلوتونيوم هو واحد من المواد الأكثر خطورة المعروفة، ليس هناك شك في أنه سام جداً. ولذلك، فإن سمية البلوتونيوم باعتباره فلز ثقيل متراكم في العظام والكبد من المرجح أن يكون أكبر من سمية الإشعاع، وهو منخفض نسبياً بسبب انصاف العمر الفيزيائي الطويل نسبياً. ومع ذلك، فإن معظم نظائر البلوتونيوم هي بواعث ألفا وقد تحفز سرطان الرئة عند استنشاقه: على سبيل المثال، بسبب إعادة تعليق الهواء من جزيئات التربة الملوثة بواسطة تعرية الرياح.

التمارين

1. عرف المصطلحات الآتية:

أ. النظير Isotope

ب. إشعاع ألفا Alpha radiation

ج. إشعاع بيتا Beta radiation

د. إشعاع كاما Gamma radiation

هـ. الانشطار النووي Nuclear fission

و. تنشيط النيوترون Neutron activation

س. الجرعة الممتصة Absorbed dose

ح. النويدات المشعة الكونية Cosmogenic radionuclides

ط. النويدات المشعة من صنع الإنسان Man-made radionuclides

2.

أ. مالذي يتألف منه إشعاع الخلفية؟

ب. اشرح سبب اختلاف خلفية الإشعاع من موقع لآخر.

3. قم بتسمية ثلاثة سلاسل انحلال طبيعي مشعة من النويدات المشعة الثقيلة.

4.

أ. قم بتسمية النويدات المشعة الأرضية التي ليست عضوا في سلاسل الانحلال هذه.

ب. قم بتسمية النويدات المشعة الكونية.

ج. اشرح لماذا يكون لرؤوس سلاسل التحلل الثلاثة وغيرها من النويدات المشعة الأرضية غير التسلسلية

حياة نصف طويلة جدا في حدود عمر الأرض.

5. يبلغ نصف عمر غاز الرادون 222 3.825 يوما.
- أ. على فرض كمية أولية من 1 غرام من الرادون 222، كم سيترك بعد أسبوع واحد؟
- ب. أي ناتج انحلال يسود عندئذ؟
6. قم بتسمية الحدثين الرئيسيين اللذين تسببا في غبار ذري متساقط عالمي لنواتج الانشطار.
7. في 26 نيسان / أبريل 1986، وقع حادث تشيرنوبيل في أوكرانيا. من منظور إيكولوجي إشعاعي، كانت أهم النويدات المشعة الصادرة هي اليود 131، السيزيوم 137، والسنتروشيوم 90. أي من هذه النويدات المشعة كانت الأكثر قلقا للبشر في المنطقة الملوثة في الحالات التالية؟
- أ. تحضير مياه شرب من مياه بحيرة في منطقة خث في عام 1995.
- ب. زراعة البطاطس على تربة رملية في عام 1990.
- ج. إنتاج الحليب في 5 أيار / مايو 1986.
- إعطي أسباب لإجاباتك
8. هل يتواجد البلوتونيوم 239 بشكل طبيعي في البيئة؟
9. صف الاختلافات بين الآثار الإشعاعية البيئية المحتملة الناجمة عن حادثة تشيرنوبيل النووي وتلك الناجمة عن حادثة فوكوشيما النووي.

الفصل التاسع

الملوثات العضوية

1.9 المقدمة

في فقرة 3.4 رأينا أن المواد العضوية تتكون من مجموعة متنوعة من المركبات المكونة من كربون وأوكسجين وهيدروجين وكميات صغيرة من نيتروجين وفوسفور وكبريت وكلور وعدة عناصر أخرى. إن الاواصر الكيميائية بين ذرات الكربون وبين هذه الذرات والهيدروجين أو عناصر أخرى تتحدد عن طريق الترابط التساهمي، مما يعني أن ذرة كربون تشارك إلكترون واحد أو أكثر مع ذراتها المجاورة. في حالة إلكترون واحد مشترك، توجد اصرة واحدة، ويشار إليها بخط واحد (مثل إيثان $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$: ethane). وإذا كان هناك ذرتان تتشاركان مع الكترونين، تتشكل اصرة مزدوجة (على سبيل المثال: إيثين $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$: ethene)، ومن الناحية المنطقية، تتشكل اصرة ثلاثية عندما تشارك ذرتان مع ثلاثة إلكترونات (مثل: إيثين $\text{CH} \equiv \text{CH}$: ethyne). وهكذا يمكن لسلسلة من جزيئات كربون أن تكون لها اواصر مفردة أو مزدوجة أو ثلاثية في أي موقع اختياري داخل السلسلة. في حال سلسلة ذات بديلين أو أكثر (بمعنى ذرات أو مجموعات غير الهيدروجين) تتألف من أربع ذرات كربون أو أكثر، فإن الذرات المكونة لمادة ما يمكن أن تنتظم مكانيا بأكثر من طريقة واحدة، مما يؤدي إلى ما يسمى الأيزومرات *isomers*. ومن الواضح أنه إذا كانت جزيئات المادة العضوية تتكون من العديد من ذرات الكربون، فقد تحدث فروع متعددة للسلاسل القصيرة أو الطويلة. وعلى الرغم من أن الأيزومرات مبنية من نفس العناصر، إلا أن خصائصها الفيزيائية (مثل نقطة الانصهار، وضغط البخار، والذوبان في الماء، والتفاعل الكيميائي) قد تختلف اختلافا كبيرا.

بدلا من سلاسل، قد تشكل ذرات الكربون أيضا تراكيب حلقية لها أحيانا اواصر مزدوجة. وعادة ما تتكون هذه الحلقات في الغالب من ذرات كربون، ولكنها قد تحتوي أيضا على عناصر أخرى غير الكربون، مثل الأوكسجين أو النيتروجين. وتسمى الجزيئات العضوية وأيزومراتها وفقا للتسمية المنهجية التي تم تلخيصها بإيجاز في المربع 1.9، الذي يعطي أيضا بعض الأمثلة عن هيكل الجزيئات العضوية والإيزومرات. يمكن العثور على مزيد من التفاصيل حول التسميات في أي كتاب كيمياء

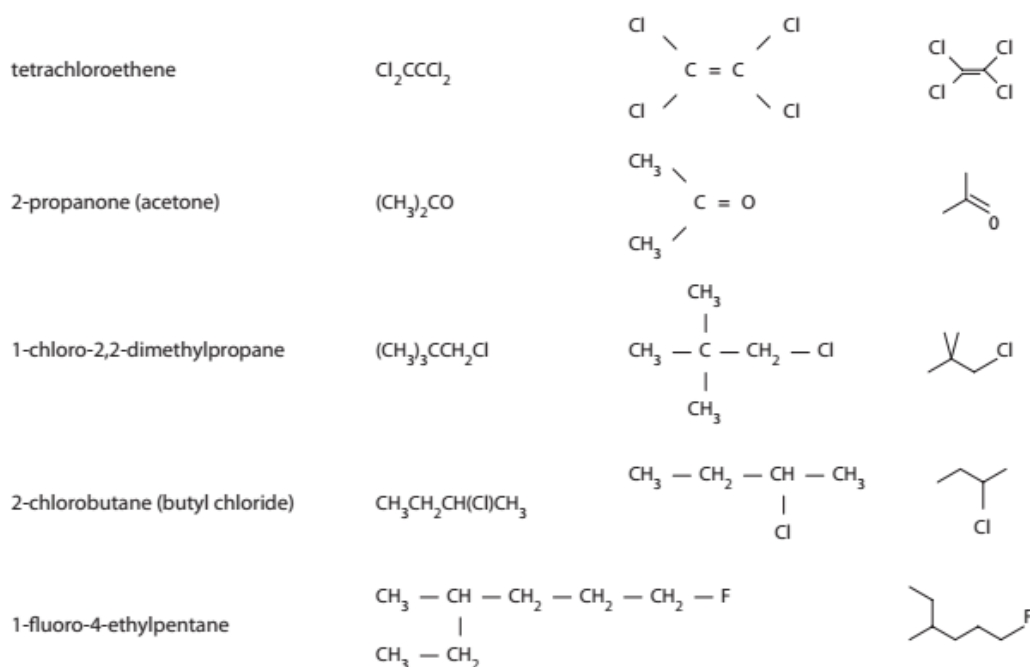
عضوية. وبصرف النظر عن النهج البنيوي الصارم الذي اعتمد في هذا التسمية، فإن المواد الكيميائية العضوية تصنف عادة على أساس مصدرها (مثل المنتجات البترولية) أو استخدامها (مثل المبيدات الحشرية أو مبيدات الأعشاب أو مبيدات الفطريات) أو المواد البلاستيكية أو المذيبات أو بعض موادها الفيزيائية - (مثل المركبات العضوية المتطايرة، والملوثات العضوية الثابتة، أو الهالوجينات العضوية القابلة للامتصاص). ويعكس التصنيف الأخير في كثير من الأحيان الإجراء التحليلي المطبق لتحديد المركبات.

معظم المواد العضوية هي ملوثات محتملة عند دخولها مياه جوفية أو مياه سطحية، لأنها قد تسبب نضوب الأوكسجين المذاب. ومع ذلك، فإن بعض المركبات العضوية سامة مباشرة، وبالتالي يمكن أن تسبب آثارا ضارة مباشرة على الكائنات الحية والنظم الإيكولوجية. وتشمل هذه المركبات العضوية البترول ومشتقاته، والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)، والهيدروكربونات الكلورة chlorinated hydrocarbons. وتشمل الآثار المحتملة للملوثات العضوية على صحة الإنسان هي السرطان، الحساسية، تعطيل جهاز المناعة، الأضرار التي تلحق بالجهاز العصبي والاضطرابات التناسلية. معظم المركبات العضوية المسببة للتلوث هي من صنع الإنسان وتنتج صناعيا، على الرغم من أن عددا من هذه المواد الكيميائية تحدث أيضا بشكل طبيعي، منتجة من خلال التوليف الكيميائي الحيوي، التحلل غير الكامل للمواد العضوية، الانفجارات البركانية، حرائق الغابات أو البرق. وتشمل الاستخدامات المصنعة من المركبات العضوية هي الوقود، المبيدات، الملدنات، المواد المقللة للشد السطحي، المذيبات، الأصباغ، أو المبردات. ويمكن أن تسبب تلوثا بيئيا عند دخولها للبيئة نتيجة للعمليات الصناعية واستخدامات المنتجات وتطبيقاتها والانسكابات والتسريبات واحتراق الوقود وإلقاء النفايات أو حرقها أو النفايات الملوثة بالمركبات العضوية أو استخدام مبيدات الآفات.

إطار 1.9 التسميات للمركبات العضوية

يشير اسم الجذر لمركب عضوي إلى عدد ذرات الكربون في السلسلة المتواصلة الاطول لذرات الكربون التي تحتوي على المجموعة الوظيفية (ميث- (meth-)، إيث- (eth-)، بروب- (prop-)، بيوت- (but-)، بينت- (pent-)، هيكس- (hex-)، هيب- (hept-)، أوكت- (oct-)، نون- (non-)

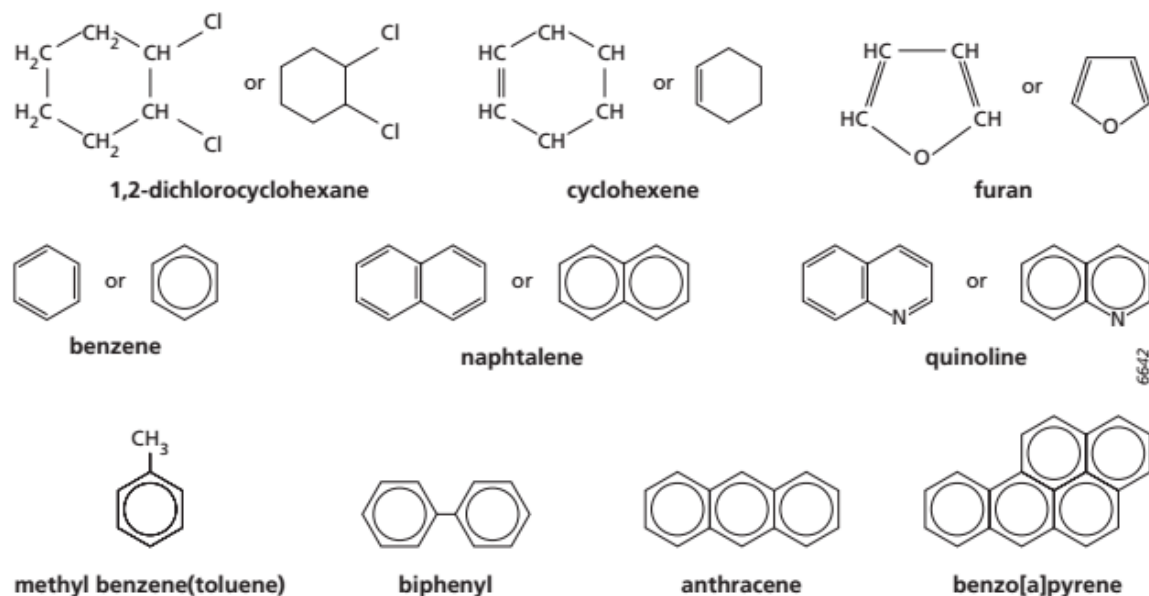
(و ديس - (dec-) من 1 إلى 10 كاربون، على التوالي). تشير البادئة و / أو اللاحقة إلى العائلة التي ينتمي إليها المركب. يعتمد اسم العائلة على المجموعات الوظيفية؛ على سبيل المثال، اللاحقة أين - (ane-) تشير إلى اصرة كاربون واحدة، إين - (ene-) إلى اواصر كاربون مزدوجة، ين - (-) (yne) إلى اواصر كاربون ثلاثية، أنول - (anol-) لمجموعة الكحول أو الهيدروكسيل (-OH)، وأنون - (anone-) إلى مجموعة أوكسيد (= O). ويشار إلى المجموعات الوظيفية التي تتكون من ذرات النيتروجين أو الهالوجينات بواسطة بادئة (مثل نترو - (nitro-) (-NO₂)، كلورو - (chloro-) (Cl)، فلورو - (fluoro-) (-F)). في حالة ظهور مجموعة وظيفية أكثر من مرة، يشار إلى الرقم بالاسم اليوناني للعدد (ثنائي - (di-)، ثلاثي - (tri-)، رباعي - (terta-)، خماسي - (penta-)، الخ). ويشار إلى موقع مجموعة وظيفية من خلال بادئة مع رقم مناسب كمعرف موقع. يتم ترقيم السلسلة الرئيسية في الاتجاه الذي يعطي أقل عدد إلى نقطة التفرع الأولى. وترد الأمثلة في الشكل 1.9.



شكل 1.9 أمثلة على الجزيئات العضوية البسيطة المفتوحة. ترمز المركبات باستخدام ثلاث اصطلاحات مختلفة.

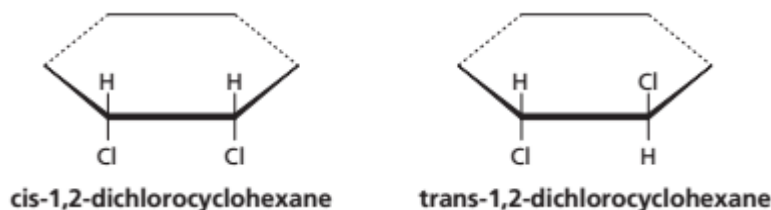
تعين التراكيب الحلقية مسبقا بواسطة سيكلو - (cyclo-)، على سبيل المثال في ثنائي كلورو سيكلو هكسان. الشكل 1.9 ب يصور بعض الأمثلة عن التراكيب الحلقية. التركيب الحلقي سيكلوهيكسا-1,3,5-ترينين cyclohexa-1,3,5-triene (C₆H₆) هو حالة خاصة ويسمى عادة البنزين. حلقات البنزين هي مستقرة جدا، ويشار إلى هذه النوعية بالعطرية. وبالتالي، فإن المركبات التي تشمل تراكيب

البنزين الحلقية يشار إليها بأنها عطرية **aromatic**. التراكيب الحلقية سداسية الشكل، التي يتم فيها استبدال الكربون بالنيتروجين (كما هو الحال في الكينولين quinoline؛ انظر الشكل 1.9ب)، أو تراكيب حلقية خماسية حيث يتم استبدال كربون واحد أو أكثر بمجموعة امونيا أو كبريت أو أكسجين (كما في فيوران furan) هي أيضا عطرية. وتسمى الهيدروكربونات التي ليست عطرية (سلاسل مفتوحة وأيزومراتها حلقية) أليفاتية **aliphatic**.



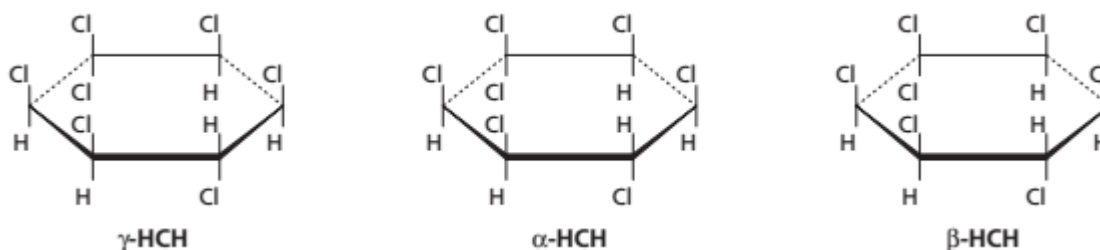
شكل 1.9ب أمثلة على جزيئات عضوية حلقية.

بسبب تناظر الحلقة المستوية، هناك ثلاثة أيزومرات فقط لأي بنزين معين مزدوج الاستبدال: تلك التي تم تحديدها على أنها 1،2؛ 1،3؛ و 1،4. لذلك، يستخدم نظام آخر يعتمد عادة البادئات أورثو-ortho-، أو أو- o- بالنسبة ل 1،2-إيزومر؛ ميتا- meta-، أو أم- m- بالنسبة ل 1،3-إيزومر؛ وبارا- para-، أو بي- p- بالنسبة ل 1،4-إيزومر. البادئات سيس- (cis-) وترانس- trans- تصف الموقع النسبي لاثنتين من البدائل نسبة إلى أصرة كاربون مزدوجة (أو ثلاثية) أو المستوي الحلقي. يستخدم مصطلح سيس في حالة وجود اثنتين من البدائل على نفس الجانب من الأصرة المزدوجة أو المستوي ويستخدم المصطلح ترانس إذا كانت على طرفي نقيض (انظر الشكل 1.9ج).



شكل 1.9 ج أيزومرات سيس وترانس 1,2 - ثنائي كلوروسايكلوهكسين

في الانظمة الحلقية ذات البدائل الأكثر من اثنين، فإن المزيد من الأيزومرات يكون ممكنا. على سبيل المثال، يبين الشكل 1.9 د ثلاثة ايزومرات ممكنة من 1,2,3,4,5,6-سداسي كلوروسايكلوهكسان (HCH). ويعرف γ - الإيزومر باسم الليندين المبيد الحشري.



شكل 1.9 د ايزومرات 1,2,3,4,5,6-سداسي كلوروسايكلوهكسان.

يتم التحكم في تشتت واستمرار المركبات العضوية في البيئة بشكل أساسي من خلال خصائصها الفيزيائية والكيميائية. قد تتواجد الملوثات العضوية في الاطوار الصلبة والسائلة والغازية. بعض المركبات العضوية تتبخر بسهولة وبشكل كامل وتبقى في طور الغاز عندما تتعرض للغلاف الجوي في ضغوط ودرجات الحرارة البيئية العادية. وغالبا ما يشار إلى هذه المركبات - التي غالبا ما تكون سائلة - بالمركبات العضوية المتطايرة (VOCs) **volatile organic compounds**. وتشمل المركبات العضوية المتطايرة الهيدروكربونات النقية (مثل البنزين والتولوين) والهيدروكربونات المؤكسدة جزئيا (مثل الأسيتون) والمركبات العضوية المحتوية على الكلور أو الكبريت أو النيتروجين (مثل كلوريد الميثيلين، وكلوروفورم الميثيل). وتشمل المركبات العضوية شبه المتطايرة **Semi-volatile organic compounds** مجموعة أخرى من المركبات العضوية التي تتبخر ببطء وجزئيا عند تعرضها للغلاف الجوي.

بعض مجاميع المركبات العضوية، على سبيل المثال كربوهيدرات، كحولات، وأحماض عضوية، تحتوي على مجموعات وظيفية قطبية تسمح بتشكيل اواصر هيدروجينية (مثل الهيدروكسيل). وبالتالي، فهي محبة للماء وقابلة للذوبان في الماء. مركبات عضوية قطبية أكثر، ولا سيما تلك التي تحتوي على أوكسجين ونيروجين، تميل إلى أن تكون أكثر قابلية للذوبان في الماء من المركبات العضوية الأقل قطبية. ومع ذلك، فإن معظم الملوثات العضوية هي غير قطبية وغير محبة للماء. عدم القدرة على تشكيل اواصر هيدروجين يمنع الماء من زيادة قابلية ذوبان هذه المركبات والاختلاط معها، وبالتالي فهي مستثناة من الطور المائي. ولذلك، غالبا ما يشار إلى مركبات عضوية سائلة غير محبة للماء، مثل البترول والبنزين، بسوائل الطور غير المائي (***non-aqueous phase liquids* (NAPLs)**). على فرض تراكيب متشابهة من الجزيئات العضوية، فإن المركبات ذات الكتل المولية الأعلى تكون عموما غير محبة للماء أكثر وأقل تطايرا. تميل المركبات العضوية غير المحبة للماء إلى أن تتواجد معلقة على الأسطح الصلبة وكقطرات سائلة على حدا سواء. فهي تتفاعل بقوة مع المواد العضوية المتصاحبة مع الطور الصلب. لوصف ألفة مركب عضوي للماء والمادة العضوية، يستخدم معامل تقسيم الأوكتانول-الماء K_{ow} بشكل شائع.

سلوك سوائل الطور غير المائي غير القابل للامتزاج تحت سطح الأرض يعتمد على كثافتها. سوف تطفو المركبات التي لها كثافات أقل من الطور المائي حسب الخاصية الشعرية في حال كانت هناك كمية كافية من المركب موجودة. تدعى سوائل الطور غير المائي بسوائل الطور غير المائي الخفيفة (***light non-aqueous phase liquids* (LNAPLs)**). تتميز سوائل الطور غير المائي الكثيفة (***Dense non-aqueous phase liquids* (DNAPLs)**) بكثافات أكبر من الطور المائي وستغرق حتى تصل إلى حاجز غير نفاذ.

يتم التحكم في استمرار المركبات العضوية في البيئة إلى حد كبير من خلال معدل تدهورها، والتي يتم تعزيزه من قبل الكائنات الحية الدقيقة (التحلل البايولوجي) أو الضوء (التدهور الضوئي الكيميائي). وتتوزع المواد الكيميائية العضوية في سلسلة، من متفاعلة جدا إلى مواد شديدة الثبات. وهذه الأخيرة، التي يشار إليها بالملوثات العضوية الثابتة (***persistent organic pollutants* (POPs)**)، تتحلل ببطء شديد، وتتراوح أنصاف أعمارها البيئية الطويلة بين شهرين وعدة عقود في المياه والتربة والرواسب. وتشمل الملوثات العضوية الثابتة المواد الكيميائية البشرية مثل مبيدات الآفات

(مثل دي. دي. تي. DDT، ديلدرين dieldrin، ألدرين aldrin، وسداسي كلور البنزين hexachlorobenzene) والمواد الكيميائية الصناعية (على سبيل المثال ثنائي الفينيل متعدد الكلور، ديوكسينات dioxins، وفورانات furans). وعموماً، تكون الملوثات العضوية الثابتة كارهة للماء، ولأنها تستمر في البيئة لفترات طويلة، فإنها عرضة للتراكم الأحيائي عند انتقالها خلال السلسلة الغذائية. وعلاوة على ذلك، فإن معظم الملوثات العضوية الثابتة شبه متطايرة، وبالتالي تميل إلى أن تنتقل مسافات طويلة في الغلاف الجوي وتترسب على نطاق بعيد. وقد أدى ذلك إلى تلوث البيئة العالمية بالملوثات العضوية الثابتة في كل مكان؛ فهي توجد حتى في المناطق النائية حيث لم تستخدم أو تنتج قط (مثل القطب الشمالي والقطب الجنوبي).

تتواجد العديد من المركبات العضوية في تراكيز صغيرة جداً في التربة والمياه، ولكن حتى في هذه المستويات المنخفضة يمكن أن تسبب آثار سمية إيكولوجية شديدة. ولذلك، غالباً ما يشار إلى هذه المركبات على وجه التحديد بالملوثات الدقيقة العضوية **organic micro-pollutants**. على الرغم من أن هذا المصطلح غير واضح التعريف، فإنه يستخدم على نطاق واسع في الأدبيات البيئية. ومع ذلك، ينبغي إدراك أنه لا يغطي جميع المركبات العضوية الملوثة: على سبيل المثال، قد تحدث بعض المركبات العضوية، مثل المكونات البترولية أو ثلاثي كلورو إيثين trichloroethene بكميات كبيرة في التربة أو المياه الجوفية بالقرب من الإطلاقات الضخمة والمحلية.

تغطي الفقرات التالية المصادر والاستخدام والسلوك البيئي والآثار السامة المحتملة لمجموعة مختارة من الملوثات العضوية ذات الصلة بالبيئة. ونظراً للعدد الهائل من المركبات العضوية الملوثة، فمن المستحيل، بل وربما غير مرغوب فيه، تغطيتها كلها هنا.

2.9 البترول والمشتقات

النفط أو النفط الخام هو سائل سميك قابل للاشتعال بني اللون يتكون من التحلل اللاهوائي للمادة العضوية في ظروف ضغط ودرجة الحرارة متزايدة داخل الصخور الرسوبية. وتتحلل المادة العضوية إلى بترول سائل وغاز طبيعي. كل من السائل والغاز يميلان إلى الهجرة من الصخر المصدر (الطفل عادة) من خلال صخور مسامية وصخور نافذة (عادة الحجر الرملي)، حتى تواجه طبقات غير نافذة، حيث تميل إلى التراكم في الأسفل. يتكون النفط الخام من خليط معقد من العديد من المركبات الكيميائية

المختلفة التي تتراوح بين مركبات متطايرة جدا ومركبات خفيفة مثل البنزين والبنزين، إلى مركبات ثقيلة مثل القار والمواد الأسفلتية. وهو يحتوي أساسا على هيدروكربونات (أي المركبات العضوية المكونة من الكربون والهيدروجين فقط) من سلسلة الألكان، التي تشكل عادة نحو 95 في المائة من النفط الخام. هذه المكونات الأليفاتية تكون بالكاد قابلة للذوبان في الماء. ويشمل النفط الخام أيضا شوائب مثل الهيدروكربونات العطرية أحادية الحلقات ومتعددة الحلقات. يتألف الجزء المتبقي من كميات صغيرة من الأوكسجين والنيتروجين والكبريت، ومقادير ضئيلة من عناصر أخرى، مثل الفلزات الثقيلة. يتم استخراج البترول من المكامن عن طريق الحفر والضخ، وبعد ذلك يتم تكريره عن طريق التقطير. وتشمل المنتجات الكيروسين، البنزين، شمع البارافين، الأسفلت، الخ. الهيدروكربونات الأربعة الأخف الميثان (CH_4)، والإيثان (C_2H_6)، والبروبان (C_3H_8)، والبيوتان (C_4H_{10}) كلها غازات تستخدم كوقود. تعتبر سلاسل الألكان ذات خمس ذرات كربون إلى سبع ذرات كربون كلها خفيفة ومتطايرة وتستخدم كمذيبات وسوائل تنظيف جاف. تخط سلاسل الألكان ذات ست ذرات كربون إلى اثني عشر ذرة كربون معا وتستخدم للبنزين. ويتكون الكيروسين من سلاسل تتراوح بين 10 و 15 ذرة كربون، يليه وقود الديزل (10 إلى 20 كربون)، وزيت الوقود الأثقل، مثل تلك المستخدمة في محركات السفن. كل هذه المركبات البترولية سائلة في درجة حرارة الغرفة وتكون أقل كثافة من الماء. لأن النفط لا يختلط مع الماء، فإنه ينتمي إلى مجموعة سوائل الطور غير المائي الخفيفة. سلاسل الألكان بذرات كربون أكثر من 20 (شمع البارافين والقطران، والقار الأسفلتي، على التوالي) هي صلبة.

قد يحدث تلوث بيئي للنفط والمنتجات النفطية أثناء عمليات الاستخراج والتكرير والنقل والتخزين والاستخدام. وتشكل الانسكابات والتسربات أسباب رئيسية للتلوث النفطي في التربة، المياه الجوفية، والمياه السطحية، وتهدد نوعية التربة والمياه، وحياة النبات والحيوان، وصحة الإنسان. إن آثار من النفط في الماء يمكن أن تؤثر بشكل كبير على الرائحة والطعم ويمكن أن تجعل المياه غير صالحة للاستخدام كمياه شرب. على التربة الرملية، قد تحدث آثار سمية نباتية بالفعل عند تراكيز 0.5 ملغم/كغم. وتتعلق الأخطار المحتملة أيضا بالشوائب في البترول والمشتقات مثل البنزين والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات PAHs أو الإضافات إلى المنتجات النفطية مثل MTEB (ميثيل ثلاثي بيوتيل الاثير methyl tertiary-butyl ether) التي حلت محل الرصاص كمادة مضافة للبنزين. في البشر، ابتلاع الزيوت المعدنية، الناتج العرضي الرئيسي في تقطير النفط لإنتاج البنزين، يمكن أن

يعيق امتصاص فيتامين أ. وقد ارتبطت الزيوت المعدنية المستخدمة في زيوت التشحيم مع زيادة خطر الإصابة بسرطان الجلد المهني للعاملين. وبسبب التنوع الواسع في المكونات في المنتجات البترولية والمنتجات النفطية التي تتفاوت في الكثافة والتقلية والتحلل والسمية، يجب أن يؤخذ في الاعتبار تكوين كل زيت أو منتج نفطي فردي من أجل تحديد الأثر البيئي للنفط قيد الدراسة.

يتم التحكم في المصير البيئي للنفط المسكوب من قبل مجموعة متنوعة من العمليات الطبيعية التي تقلل من كمية وسمية النفط في التربة أو المياه، وبالتالي، تخفيف حدة تسرب النفط. وتشمل هذه العمليات التبخر، الاستحلاب، التأكسد، الامتزاز، والتحلل البيولوجي. يحدث التبخر عندما تتطاير المواد الأخف في خليط النفط. وتترك هذه العملية خلفها بقايا تتكون من مكونات النفط الأثقل، والتي قد تخضع لمزيد من التجوية. بعض هذه المكونات هي أكثر كثافة من المياه، لذلك، في المياه السطحية، فإنها قد تغطس إلى أسفل. وقد تتطاير المنتجات البترولية المكررة، مثل الكيروسين والبنزين، تماما خلال عدة ساعات، مما يقلل من التأثيرات السامة على البيئة. ويزداد معدل التطاير مع زيادة سرعة الرياح. في المياه السطحية، يتم تعزيز هذا التأثير من قبل الأمواج والتيارات. عمل الأمواج يسبب أيضا استحلاب، أي تشكيل مستحلبات ماء في نفط. امتصاص المياه في النفط يمكن أن يزيد من حجم طبقة النفط العائمة بما يصل إلى أربع مرات. النفوط الثقيلة، اللزجة جدا تميل إلى امتصاص المياه ببطء أكثر من النفوط الخفيفة الأكثر سيولة. تشكيل المستحلبات يقلل من معدل عمليات التجوية الأخرى، مما يجعل مستحلبات مياه في نفط بقع نفطية ثابتة جدا. أكسدة النفط يؤدي إلى تشكيل مركبات قابلة للذوبان في الماء أو قطران ثابت. يتم تعزيز الأكسدة من أشعة الشمس، ولكن بالمقارنة مع عمليات التجوية الأخرى فإن تأثيرها الكلي على التبيد يكون صغير. حتى في ظل أشعة الشمس المكثفة، يتأكسد النفط ببطء شديد نسبيا: عادة أقل من 0.1 في المئة يوميا. قد تتأكسد بقع النفط السميكة جزئيا فقط، مما يؤدي إلى تشكيل كرات القطران. يمكن لهذه الاجسام الكروية الكثيفة، اللزجة، السوداء التجمع في رواسب قاع البحيرات أو الجداول بطيئة الحركة ويمكن أن تستمر في البيئة لفترة طويلة. في الرواسب والتربة، يتم امتزاز النفط بشكل خاص من قبل المواد العضوية. وبينما تزداد قدرة الرواسب على ربط النفوط مع زيادة محتوى المادة العضوية، فإن السمية النباتية للنفط تكون أقل في التربة العضوية منها في التربة ذات المحتوى العضوي المنخفض. ويحدث التحلل البيولوجي عندما

تتغذى الكائنات المجهرية على النفط. معدل التحلل الحيوي للنفط هو الأمثل في ظل ظروف دافئة مع إمدادات كافية من الأوكسجين والمواد المغذية (وخاصة النيتروجين والفوسفور).

3.9 الهيدروكربونات العطرية أحادية الحلقة

الهيدروكربونات العطرية أحادية الحلقات Monocyclic aromatic hydrocarbons هي مركبات تتكون فقط من كربون وهيدروجين وتحتوي على حلقة بنزين واحدة. إن الهيدروكربونات العطرية أحادية الحلقات الأكثر شيوعا هي البنزين والتولوين والإيثيل بنزين والأيزومرات الثلاثة للزيلين (أو ثنائي ميثيل البنزين): أورثوكسيلين، ميتا-زيلين، و بارا-زيلين (انظر الإطار 1.9)، والتي تتواجد جميعها كسوائل متطايرة صافية، عديمة اللون، غير قابلة للتأكسد مع رائحة حلوة. ويشار إلى هذه المركبات مجتمعة بالمختصر بتكس BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes). ويمكن أن تشكل BTEX نسبة كبيرة من المنتجات البترولية: حوالي 18 في المائة على أساس الوزن في مزيج قياسي من البنزين. يستخدم البنزين في إنتاج المواد الاصطناعية والمنتجات الاستهلاكية، مثل المطاط الصناعي، والبلاستيك، والنايلون، ومبيدات الحشرات، والدهانات. يستخدم التولوين كمذيب للدهانات والطلاء والغراء والزيوت والراتنجات. قد يكون إيثيل بنزين موجود في منتجات استهلاكية مثل الدهانات والأحبار والبلاستيك ومبيدات الآفات، وكمادة مضافة في البترول ووقود الطائرات. يستخدم الزيلين كمذيب في صناعات الطباعة والمطاط والجلود. كما أنها تستخدم كعامل تنظيف ومرقق دهان.

مركبات البنزين، التلوين، إيثيل بنزين وزينين BTEXs هي من بين المكونات الأكثر خطورة للبترول والمذيبات. وباستثناء المخاطر قصيرة الأمد الناجمة عن الانسكابات المركزة، كانت بتكس BTEX مرتبطة بشكل أكثر تواترا بالمخاطر التي تهدد صحة الإنسان من المخاطر التي تتعرض لها النباتات والحيوانات. ويرجع ذلك جزئيا إلى حقيقة أن النباتات والحيوانات تأخذ بتكس BTEX بكميات صغيرة جدا، وتميل بتكس BTEX إلى التطاير بسرعة نسبيا في الغلاف الجوي بدلا من أن تستمر في المياه السطحية والتربة. غير أن بتكس BTEX قد تشكل خطرا على نوعية مياه الشرب عندما تتراكم في المياه الجوفية. وتشمل المخاطر قصيرة الأجل للبتكس BTEX السمية الحادة المحتملة للحياة المائية في المياه السطحية ومخاطر الاستنشاق المحتملة. التعرض الحاد لمستويات عالية من بتكس

BTEX قد يسبب تهيج الجلد والعينين والجهاز التنفسي، وانهيار الجهاز العصبي المركزي. وتشمل المخاطر المحتملة طويلة الأجل للبتكس BTEX الاستنشاق المزمن وتلوث المياه الجوفية. التعرض لفترات طويلة للبتكس BTEX قد يسبب تغيرات في الكبد وآثار سلبية على الكلى والقلب والرئتين، والجهاز العصبي المركزي. البنزين هو الأكثر خطورة ومسرطن للبشر. وتشمل آثاره المزمنة تدمير نخاع العظام، مما يؤدي إلى الحد من خلايا الدم الحمراء والبيضاء. وقد وجد أن العمال المعرضين لمستويات عالية من البنزين في البيئات المهنية لديهم زيادة في نسبة الإصابة بسرطان الدم. التولوين قد يؤثر أيضا سلبا على الإنجاب.

ويشير اختصار بتكس BTEX إلى أن البنزين والتولوين والإيثيل بنزين والزيلين غالبا ما توجد معا في مواقع ملوثة. المصدر الرئيسي للتلوث بالبتكس BTEX هو تسرب البنزين من خزانات تخزين معيوبة تحت الأرض. وهناك مصادر أخرى لتلوث البتكس BTEX هي الإطلاقات من منشآت كبيرة، وانسكابات سطحية، وتسريبات في خطوط الأنابيب. وبمجرد إطلاقها إلى البيئة، فإن البتكس BTEX تكون عرضة للتطاير، الذوبان، الامتزاز والتحلل البيولوجي. على الرغم من أن البتكس BTEX يمكن أن تتصرف باعتبارها سوائل طور غير مائي خفيفة، وهو ما يعني أن الجزء الأكبر من البتكس BTEX يطفو على الماء، فهي يمكن أيضا أن تذوب في الماء. وبالمقارنة مع المكونات الأخرى في البترول، مثل المكونات الأليفاتية، فإن البتكس BTEX قابلة للذوبان جدا في الماء. يمكن أن تمتزج البتكس BTEX بواسطة المواد العضوية في التربة، ولكن لا يتم امتصاصها على جزيئات التربة بقوة مثل المكونات الأليفاتية. إن النبات البكتيري الموجود طبيعيا في التربة قادرة على تحليل البتكس BTEX تحت ظروف هوائية. مثل تحليل مكونات النفط المعدنية الأخرى، يعتمد معدل التحلل البيولوجي على درجة الحرارة والإمداد بالأكسجين والمواد المغذية. التولوين و - إلى حد ما - زيلين يمكن أيضا أن يتحللا في ظل ظروف لاهوائية. في رواسب لاهوائية، يتم التحكم بالتحلل البيولوجي الطبيعي إلى حد كبير من خلال كمية الحديد الثلاثي المتوافر احيائيا، والذي يمكن أن يكون بمثابة مستلم إلكترون. وفي العادة، يشكل الحديد (الثلاثي) ما بين 10% و 30% من الكمية الكلية للحديد الموجود في مواد طبقة المياه الجوفية.

4.9 الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي فئة من أكثر من 100 جزيئة عضوية مختلفة ومستقرة جدا تتكون من كربون وهيدروجين فقط وتحتوي على اثنين أو أكثر من حلقات البنزين المتصلة (انظر الأمثلة في الشكل 1.9 ب). وتتكون هذه الجزيئات أثناء الحرق غير الكامل للفحم والنفط والغاز والقمامة، أو المواد العضوية الأخرى مثل التبغ أو اللحوم المشوية. يتم العثور على الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في قطران الفحم، نفط الخام، كريوسوت وقطران التسقيف. يتم تصنيع بعض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وتستخدم في الأدوية أو لعمل الأصباغ والبلاستيك ومبيدات الآفات. وعادة ما تتواجد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات النقية كمواد صلبة عديمة اللون، بيضاء أو صفراء شاحبة - خضراء اللون. وعادة ما تنقسم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إلى مجموعتين، اعتمادا على خواصها الفيزيائية والكيميائية: هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات ذات وزن جزيئي منخفض، والتي تحتوي على ثلاث حلقات أروماتية أو أقل، وهيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات ذات وزن جزيئي عالي، والتي تحتوي على أكثر من ثلاث حلقات عطرية. معظم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات شبه متطايرة ويزداد التطاير عموما مع انخفاض الوزن الجزيئي. إن الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المحتوية على 6 حلقات بنزين أو أكثر تكون بالكاد متطايرة. وقد حددت وكالة حماية البيئة الأمريكية مجموعة فرعية من 16 مركب من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الأهمية القصوى من منظور بيئي. وتشمل هذه الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الستة عشر (الرقم بين الأقواس يشير إلى عدد حلقات البنزين، ولكن لاحظ أن الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات قد تحتوي أيضا على حلقات إضافية غير البنزين): أسينافتين acenaphthene (2)، أسينافثالين acenaphthalene (2)، أنتراسين anthracene (6)، بنز [a] أنتراسين benz[a]anthracene (4)، بنزو [b] فلورانثين benzo[b]fluoranthene (4)، بنزو [k] فلورانثين benzo[k]fluoranthene (4)، بنزو [ghi] بيرلين benzo[ghi]perylene (6)، بنزو [a] بيرين benzo[a]pyrene (5)، كريسين chrysene (4)، داي بينز [a.h] أنتراسين dibenz[a.h]anthracene (5)، فلورانثين fluorantene (3)، فلورين fluorine (2)، اندينو

[1.2.3-cd] بيرين indeno[1.2.3-cd]pyrene (5)، نفتالين naphthalene (2)، فينانثرين phenanthrene (3)، وبايرين pyrene (4).

تدخل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الغلاف الجوي في الغالب كإطلاقات من البراكين وحرائق الغابات وحرائق الخث وحرق الوقود الأحفوري وفحم الكوك وإنتاج الأسفلت وحرق النفايات وصهر الألمنيوم. في الهواء، تتواجد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الغالب متعلقة على جزيئات غبار أصغر من 1-2 مايكرون. على فترة أيام إلى أسابيع، يمكن أن تتفكك الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عن طريق التفاعل مع أشعة الشمس وغيرها من المواد الكيميائية المحمولة جوا. كما يتم إزالتها من الغلاف الجوي عن طريق الترسيب، ونتيجة لذلك تصل إلى سطح الأرض. ويمكن أن يعاد تطاير وتوزيع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي الأخف قبل أن يتم إعادة ترسيبها. وعلى الرغم من أن مستويات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الهواء والتربة والماء تتعزز بشكل خاص في المناطق الحضرية، فإن الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات موجودة في كل مكان في البيئة، حتى في المناطق النائية، بسبب النقل الجوي البعيد المدى. وبالإضافة إلى ترسيب الغلاف الجوي، تشمل مصادر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إلى البيئات الأرضية الإطلاقات من المنتجات المعالجة بالكربوسوت، انسكابات المنتجات البترولية وتطبيق السماد العضوي.

قد تكون محتويات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات للنباتات والحيوانات الأرضية أكبر بكثير من محتويات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات للتربة التي تعيش عليها النباتات والحيوانات الأرضية، على الرغم من أن محتويات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في النباتات الأرضية غالبا ما تكون مستقلة عن تلك الموجودة في التربة لأن مركبات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات قليلة الذوبان وغير متوفرة بشكل كاف في التربة. من المصادر الرئيسية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في النباتات هو تراكم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المحمولة جوا على أوراق النباتات؛ امتصاص النبات للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عن طريق نظام الجذر غالبا ما يكون ضئيلا. وتتأثر عملية التراكم بمجموعة متنوعة من العوامل. يزداد التراكم مع انخفاض درجة الحرارة المحيطة، ومع زيادة مساحة سطح الورقة وتركيز الدهون في الأنسجة النباتية. تخضع المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات المتطايرة ذات الوزن الجزيئي المنخفض أصلا إلى

ترسب غازي جاف، في حين تتراكم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات غير المتطايرة أساسا على أسطح النباتات في شكل دقائق جافة. وتدخل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المتطايرة النباتات من خلال الانتشار الغازي عن طريق الثغرات المفتوحة، على الرغم من أن امتصاص سطح الورقة الشمعي يمثل جزءا من مجموع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الأنسجة. يعترض سطح الأوراق الشمعي كل من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الغازية والمقيدة بالحيوية. وبسبب قدرتها على اعتراض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من الغلاف الجوي، استخدمت طائفة واسعة من أنواع النباتات، بما في ذلك الأشنات والطحالب والأشجار لتقييم التراكم البيئي للمركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات. الاشنات مرشحات فعالة بشكل خاص بسبب مساحة سطحها الكبيرة، وقدرتها على امتصاص جزيئات عضوية كبيرة، وقدرتها على الحصول على الماء والمواد المغذية من الهواء.

يمكن أن يحدث تلوث المياه السطحية بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من خلال الجريان السطحي من أسطح التربة الملوثة (وخاصة الجريان السطحي في المناطق الحضرية)، وعمليات التصريف المباشر من محطات معالجة المياه والصرف الصحي. وعموما، فإن معظم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ليست متحركة جدا في التربة والمياه، وذلك بسبب قابلية الذوبان المنخفضة نسبيا والألفة القوية لجسيمات المادة العضوية. ونتيجة لذلك، تميل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات للتجزء في داخل الرواسب والتربة. وعادة ما تكون مستويات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أعلى بكثير في الرواسب منها في المياه السطحية، أي في نطاق مايكروغراما كغم بدلا من نانوغراما كغم.

من المحتمل أن تكون الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات خطرة على النباتات بسبب السمية المعززة بالضوء بوجود الأشعة فوق البنفسجية أو أنواع أخرى من الإشعاع الشمسي. تعد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات متحسسات ضوئية جيدة، مشكلة جذور أوكسجين منفردة أو مستثارة مؤذية بيولوجيا. وتشمل آثارها السامة صفار الاوراق، تثبيط التمثيل الضوئي وتناقص تراكم الكتلة الحيوية. كما أن تلوث التربة من قبل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات قد يثبط أيضا نمو الجذور. وترتبط سمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئات المائية أساسا بالمركبات الأكثر قابلية للذوبان، لا سيما المركبات ذات الحلقتين مثل النفثالينات، وبعض الهيدروكربونات

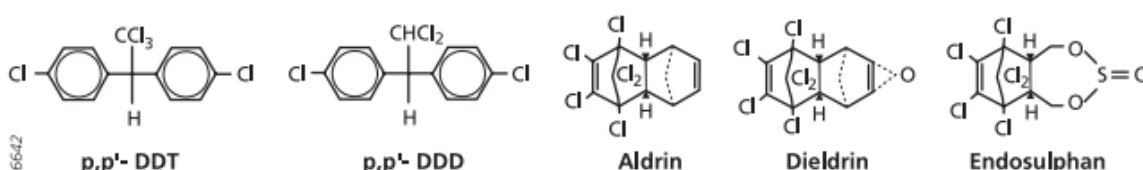
العطرية متعددة الحلقات الاثقل التي تؤثر على اللاقاريات المائية القاعية (أي اللاقاريات التي تعيش على قاع جسم مائي) والأسماك. ونتيجة لذلك، فإن الحيوانات المائية في المياه سيكون لها انخفاض اللياقة البدنية الفردية، ولن تكون قادرة على التطور من خلال مراحل حياتها بنجاح والتكاثر بشكل فعال. ومع ذلك، يبدو أن بعض مركبات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تحفز التكاثر، مما يشير إلى أن لديها عمل يشبه هرمون الاستروجين. ويمكن للكائنات الحية الدقيقة أن تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة أو الماء بعد فترة تتراوح بين أسابيع وأشهر، على الرغم من أن بعض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مقاومة للتحلل. الكائنات الدقيقة تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المنخفض أكثر بسهولة من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي الأعلى. كما ستتحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات غير المستبدلة بشكل أسرع من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المستبدلة بالألكيل alkyl.

وفيما يتعلق بالبشر، ترتبط هذه المركبات عموماً بالمخاطر المزمنة، والتي غالباً ما تكون نتيجة التعرض لمزيج معقد من المركبات العطرية بدلاً من المستويات المنخفضة لمركب واحد. وتشمل الآثار السامة تقلبات الحمض النووي والسرطان. وعموماً، فإن الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الأثقل (4 و 5 و 6 حلقة) لديها إمكانات مسرطنة أكبر من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الأخف (2 و 3 حلقات). ويعزى التعرض البشري إلى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أساساً إلى استنشاق الهواء الملوث في بيئة العمل وفي الهواء الطلق، أو تناول اللحوم المشوية أو المفحمة أو المياه الملوثة أو حليب البقر أو غيرها من المواد الغذائية (مثل الحبوب والخضار والفواكه).

5.9 الهيدروكربونات الكلورة

الهيدروكربونات الكلورة **Chlorinated hydrocarbons**، والمعروفة أيضاً باسم الكلورات العضوية، هي هيدروكربونات مع واحد أو أكثر من بدائل الكلور. ويمكن أن تتكون هذه المركبات من التراكيب الأليفاتية وكذلك العطرية، وتشمل مجموعة واسعة من المركبات. تكون اصرة كلور - كربون قوية وتجعل الكلور العضوي مستقر جداً. وبسبب هذه الخاصية، تم تصنيع مركبات هيدروكربونية مكلورة عديدة واستخدامها على نطاق واسع في التطبيقات الزراعية والصناعية. وعلى وجه الخصوص،

أدى استخدام الكلور العضوي كمبيدات للآفات إلى تلوث واسع النطاق في النظم المائية والتربة. والهيدروكربونات الكلورة التي هي مبيدات الآفات تشمل دي. دي. تي، ألدرين، ديلدرين، هيبتاكلور heptachlor، كلوردان chlordane، ليندين lindane، اندرين endrin والكلورايد السداسي. ويبين الشكل 2.9 التركيبات الكيميائية لهذه المركبات. وتشمل المصادر الأخرى للتلوث البيئي بالمركبات الهيدروكربونية الكلورة التسريبات من المنشآت الكيميائية، والتخلص أو التسرب غير المناسب من حاويات التخزين أو مواقع النفايات، وحرق النفايات المحتوية على اللدائن، ولا سيما البولي فينيل كلورايد.



شكل 2.9 امثلة على بعض مبيدات الكلور العضوي

لأن الكلور العضوي مستقر جداً، فإن هذه الجزيئات تميل إلى أن تستمر في البيئة لفترة طويلة وتتضخم أحياناً في السلسلة الغذائية. وتعتبر مركبات الهيدروكربونات الكلورة شديدة السمية بالنسبة للأسماك واللافقاريات، فضلاً عن أي حيوانات أخرى قد تتغذى عليها. ولبيان تراكمها البيولوجي الكبير وإمكانية تضخمها البيولوجي، نصت وكالة حماية البيئة الأمريكية على أن لا تتجاوز كمية مركبات الهيدروكربونات الكلورة المسموح بها في الماء 0.001 ميكروغراماً/لتر. ومع ذلك، حتى في الجرعات المزمدة المنخفضة، هذه المركبات لديها القدرة على إحداث مشاكل، بما في ذلك اضطراب الهرمون مما يؤدي إلى انخفاض النجاح الإنجابي والأضرار التي تلحق بالجهاز العصبي المركزي. في البشر، فإنها قد تسبب أيضاً تلف الكبد والكلية. وبسبب ثباتها، وميلها إلى التراكم الأحيائي، والسمية للأنواع غير المستهدفة، تم التخلص التدريجي من معظم استخدامات المبيدات الهيدروكربونية الكلورة في البلدان المتقدمة.

1.5.9 الهيدروكربونات الكلورة الأليفاتية

تتألف المواد الكيميائية الأكثر استخداماً من فئة الهيدروكربونات الكلورة الأليفاتية **Aliphatic chlorinated hydrocarbons** من 1 أو 2 من الكربون مع واحد أو أكثر من بدائل الكلور.

وتشمل الأمثلة ثنائي كلورو ميثان (كلوريد الميثيلين methylene chloride)، ثلاثي كلورو ميثان (كلوروفورم)، رباعي كلورو ميثان (رباعي كلوريد الكربون أو رباعي)، 1,2-ثنائي كلورو إيثان (ثنائي كلوريد الإيثيلين ethylene dichloride)، 1,1,1-ثلاثي كلوروإيثان (كلوروفورم الميثيل)، 1,1,1,2-سداسي كلورو إيثان (بيركلوروإيثان perchloroethane)، كلوروإيثين (كلوريد الفينيل)، 1,2,2-ثلاثي كلوروإيثين، 1,1,2,2-رباعي كلورو إيثين (بيركلوروإيثيلين). وتستخدم هذه المركبات كمذيبات عضوية في الصناعات المعدنية والإلكترونية وكسوائل للتنظيف الجاف في مغاسل الملابس. فهي سوائل عضوية غير قابلة للاشتعال، عديمة اللون، متطايرة جدا، مع رائحة حلوة. في وجود الأشعة فوق البنفسجية أو الحرارة الزائدة فإنها تتحلل لتشكيل الفوسجين phosgene الغاز السام (COCl_2). وتتراوح أعمار النصف في الهواء بين بضعة أيام وأسبوع. في المياه السطحية، تتراوح أعمار النصف من أيام إلى أسابيع. وفي التربة والمياه الجوفية، تتفكك ببطء أكثر بكثير بسبب تباطؤ معدل التبخر. جميع المواد الكيميائية المذكورة أعلاه هي أكثر كثافة من المياه، وبما أن ذوبانها المائي محدود، فإنها تتصرف مثل سوائل الطور غير المائي الكثيفة عندما تنسكب بكميات كبيرة. التراكيز الكبيرة من المركبات المذكورة أعلاه قد يسبب التخدير، وتهيج الرئة، والأضرار التي تلحق بالكبد والكلى. رابع كلوريد الميثان هو واحد من الهيدروكربونات الكلورة الأكثر سمية. ويمكن امتصاصه من خلال الجلد؛ التعرض لكميات صغيرة يمكن أن يسبب ضرر شديد بالكبد والكلى. وقد تبين أن الكلوروفورم وثنائي كلوريد الإيثيلين والبيركلوروإيثيلين وثلاثي كلور الإيثين تسبب سرطان الكبد في الجرذان والفئران، ومن المحتمل أن تكون مسرطنة للإنسان أيضا. كلوروفورم الميثيل أقل سمية من الهيدروكربونات الكلورة الأخرى بتركيز منخفضة، ولكن قد يكون مميتا عند استنشاقه بتركيز عالية.

2.5.9 سداسي كلور هكسان الحلقي

الايزومر الأكثر شيوعا من سداسي كلور هكسان الحلقي (HCH) hexachlorocyclohexane هو γ -HCH (والمعروف أيضا باسم ليندين lindane؛ أنظر الشكل 1.9ب). الليندين هو مادة صلبة بيضاء قد تتطاير كبخار عديم اللون مع رائحة عفنة قليلا. ويستخدم الليندين كمبيد حشري في محاصيل الفواكه والخضروات ومحاصيل الغابات. وقد تم التخلص من استخدامه تدريجيا في البلدان المتقدمة خلال أواخر السبعينات، ولكنه لا يزال يستخدم على نطاق واسع في مبيدات الحشرات في بلدان العالم الثالث. أما الأيزومرات الأخرى لسداسي كلور هكسان الحلقي فلا تملك صفة مبيد الحشرات. أثناء

إنتاج الليندين، يتم فصل هذه الأيزومرات وتخزينها. يدخل سداسي كلورو هكسان الحلقي الى البيئة بسبب الاستخدام أو الإطلاقات من مرافق إنتاج الليندين. في الهواء، يمكن أن يكون سداسي كلورو هكسان الحلقي حاضرا كبخار أو متعلق بجزيئات الغبار. ويمكن لليندين أن يستمر في الهواء لمدة تصل إلى 3 أشهر ويمكن ان ينتقل مسافات طويلة في الغلاف الجوي. وفي التربة والرواسب والمياه، تحطم الكائنات الدقيقة سداسي كلورو هكسان الحلقي إلى مواد أقل ضررا. تتحلل ايزومرات سداسي كلور هكسان الحلقي بسرعة في الماء؛ الليندين لا يبقى في الماء أطول من 30 يوما. إن تحلل سداسي كلور هكسان الحلقي في التربة أبطأ بكثير، خاصة في ظل الظروف الهوائية. وفي ظل الظروف اللاهوائية، يمكن أن يحدث التحلل بشكل أسرع. عادة ما يسود الإيزومر - β ، لأنه الأيزومر الأكثر استقرارا. ويتم تثبيت سداسي كلور هكسان الحلقي في التربة أساسا بواسطة المادة العضوية في أعلى 35 سم من التربة.

قد تمتص النباتات كميات كبيرة من سداسي كلور هكسان الحلقي من التربة؛ عادة ما يرتبط تركيز سداسي كلور هكسان الحلقي في الأنسجة النباتية بشكل إيجابي مع تركيز سداسي كلور هكسان الحلقي في التربة. وتختلف العلاقات مع الأنواع النباتية ونوع التربة. وفي أجزاء النبات المختلفة، تكون تراكيز سداسي كلور هكسان الحلقي أعلى في الجذور والبراعم من السيقان والأوراق والفواكه.

تشمل الآثار على صحة الإنسان من التعرض الشديد لليندين ضعف العضلات، الدوخة والغثيان. وأظهرت الحيوانات التي تم تغذيتها بمستويات عالية من سداسي كلور هكسان الحلقي التشنجات وبعضها أصبح في حالة غيبوبة. في مستويات معتدلة، قد لوحظ انخفاض القدرة على التكاث، واضطرابات مقاومة، وآثار على الكبد والكلى. وقد لوحظ وجود سرطان الكبد في القوارض المختبرية التي تناولت سداسي كلور هكسان الحلقي لفترة طويلة من الزمن، ويمكن توقع أن يكون سداسي كلور هكسان الحلقي مسرطنا للإنسان.

3.5.9 سداسي كلوروبنزين

سداسي كلوروبنزين **Hexachlorobenzene (HCB: C₆Cl₆)** يتكون من حلقة بنزين مع 6 مجموعات كلور متعلقة عليها ويتواجد كمادة صلبة بلورية بيضاء. سداسي كلوروبنزين هو من صنع الإنسان ولا يحدث بشكل طبيعي في البيئة. يتشكل كمنتج ثانوي أثناء تصنيع المواد الكيميائية الأخرى.

ويمكن أيضا أن تتشكل كميات صغيرة منه أثناء حرق نفايات البلدية. يستخدم سداسي كلوروبنزين على نطاق واسع كمبيد للفطريات لحماية بذور البصل والذرة والقمح والحبوب الأخرى. كما أنها استخدمت لصنع الألعاب النارية والذخائر والمطاط الصناعي. وهي لم تستخدم تجاريا في البلدان المتقدمة منذ السبعينيات.

سداسي كلوروبنزين ثابت جدا ويمكن أن يبقى في البيئة لفترة طويلة. نصف عمره في التربة والمياه السطحية هو 3-6 سنوات. سداسي كلوروبنزين بالكاد قابل للذوبان في الماء ويرتبط بقوة بالمواد العضوية. ولهذا السبب، فإن النباتات تأخذ سداسي كلوروبنزين بكميات صغيرة جدا فقط. تظهر الدراسات في الحيوانات أن تناول سداسي كلوروبنزين لفترة طويلة يمكن أن يضر الكبد والغدة الدرقية والجهاز العصبي والعظام والكلى والدم والجهاز المناعي. ويصنف سداسي كلوروبنزين باعتباره مادة مسرطنة بشرية محتملة.

4.5.9 ثنائي كلور ثنائي فينيل ثلاثي كلوراينان

ثنائي كلور ثنائي فينيل ثلاثي كلوراينان (Dichlorodiphenyl trichloroethane (DDT (انظر الشكل 2.9) هو مادة صلبة بيضاء بلورية بدون رائحة، ولا تحدث بشكل طبيعي في البيئة. وهو مبيد كلور عضوي تم تطويره خلال الحرب العالمية الثانية للسيطرة على الحشرات للزراعة والمساعدة في القضاء على الحشرات المعروفة بنشر الأمراض مثل الملاريا. وقد حظر في البلدان المتقدمة في عام 1972 ولكنه لا يزال يستخدم في بلدان العالم الثالث. على الرغم من عدم استخدامه لفترة طويلة، فإنه لا يزال موجودا في بيئة البلدان المتقدمة بسبب ثباته. كما تم استخدام دي.دي.تي DDT لقتل الآفات، ولكن تم حظر هذا الاستخدام أيضا. إن دي.دي.تي DDT ليس له استخدام تجاري.

في الهواء، يتحلل دي.دي.تي DDT بسرعة نسبيا تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية. نصف عمر دي.دي.تي DDT حوالي 2 أيام. في التربة والرواسب، يرتبط دي.دي.تي DDT بقوة مع الجزء العضوي ولا يذوب بسهولة في الماء. التحلل الحيوي للدي.دي.تي DDT من قبل الكائنات الدقيقة في التربة يسير ببطء ونصف عمر ال DDT في التربة يتراوح من 5 إلى 8 سنوات، اعتمادا على نوع التربة. الكائنات الدقيقة تحلل الدي.دي.تي DDT إلى دي.دي.إي DDE (ثنائي كلورو ثنائي فينيل

ثنائي كلوروايثلين (dichlorodiphenyldichloroethylene) ودي.دي.دي DDD (ثنائي كلورو ثنائي فينيل ثنائي كلوروايثان (dichlorodiphenyldichloroethane). يتراكم الدي.دي.تي DDT في الأنسجة النباتية والأجزاء الدهنية من الأسماك والطيور والثدييات ولديها إمكانية عالية للتضخم الأحيائي في السلسلة الغذائية. كما أنه يؤثر على الجهاز العصبي. في التعرض الحاد، DDT يكون شديدة السمية على اللافقاريات المائية في تراكيز منخفضة تصل إلى 0.3 ميكروغرام/لتر. حساسية الطيور إلى دي.دي.تي DDT تختلف اختلافا كبيرا. الطيور المفترسة حساسة بشكل خاص، حيث دي.دي.تي DDT ومستقلباته هي المسؤولة عن ترقق قشر البيض وما يترتب على ذلك من زيادة كسر البيض.

في البشر والثدييات، تدخل مركبات دي.دي.تي DDT، دي.دي.إي DDE، أو دي.دي.دي DDD إلى الجسم أساسا عن طريق ابتلاع الأغذية الملوثة. وقد أظهرت الدراسات في الحيوانات التي تتغذى على دي.دي.تي DDT أن دي.دي.تي DDT قد يسبب سرطان الكبد، ولكن الدراسات على العمال المعرضين للدي.دي.تي DDT لم تظهر زيادة حالات السرطان. ومع ذلك، فإن وكالة حماية البيئة الأمريكية تصنف كل من دي.دي.تي DDT ونواتج تكسره ديزدي.إي DDE ودي.دي.دي DDD كمسرطنات بشرية محتملة.

5.5.9 ثنائي الفينيل متعدد الكلور

ثنائي الفينيل متعدد الكلور (Polychlorinated biphenyls (PCBs) $C_{12}H_{10-(x+y)}Cl_{(x+y)}$ ؛ شكل 1.9ب) عبارة عن خلأط تصل إلى 209 مركب مكلور من صنع الانسان. وهي إما سوائل زيتية أو مواد صلبة عديمة اللون إلى أصفر فاتح ولا تحتوي على رائحة. بعض مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور يمكن أن توجد كبخار في الهواء. وينخفض ضغط البخار وقابلية الذوبان في الماء لثنائي الفينيل متعدد الكلور مع زيادة درجة الكلور. ثنائي الفينيل متعدد الكلور لديه استقرار كيميائي عالي جدا، وانخفاض القابلية للاشتعال، وانخفاض التوصيلية الكهربائية وخواص توصيل حراري جيدة. ولهذا السبب، استخدمت مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور على نطاق واسع كمبردات ومواد تشحيم في المحولات والمكثفات، والمبادلات الحرارية، والأنظمة الهيدروليكية. كما أنها تستخدم كمادة مذيبة للبلستيك ومجردات طلاء. العديد من الخلطات التجارية لثنائي الفينيل متعدد الكلور معروفة بالاسم

التجاري أروكلور Aroclor. وقد توقف إنتاج ثنائي الفينيل متعدد الكلور في جميع أنحاء العالم تقريبا بحلول عام 1977. ومع ذلك، فإنها لا تزال توجد في المعدات القديمة وتدمير هذه المخلفات يبقى مشكلة. تدخل مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور البيئة عن طريق التسرب من والحرائق في الاجهزة المحتوية على مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور، والتسرب من مواقع مدافن النفايات، وتصريف مياه الصرف الصحي.

ثنائي الفينيل متعدد الكلور ثابت جدا في البيئة؛ مركبات ثنائي فينيل متعددة الكلور المكلورة اكثر تكون اكثر ثباتا من تلك المكلورة اقل. يمكن ان تتكسر مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور من قبل الكائنات الحية الدقيقة أو كيميائيا تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية. ويمكنها السفر لمسافات طويلة عبر الغلاف الجوي وترسبها في مناطق بعيدة عن مكان إطلاقها. وفي المياه، ترتبط مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور بقوة بالجسيمات العضوية والرواسب القاعية. قد تبقى كمية صغيرة فقط من ثنائي الفينيل متعدد الكلور مذابة. وفي التربة، يتم تثبيت مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور بقوة على المواد العضوية والمعادن الطينية. وبسبب ألفتها القوية مع التربة، تكون مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور ثابتة في الغالب في التربة السطحية. ولكن في التربة الرملية الفقيرة بالمواد العضوية، يمكن أن تنتقل إلى آفاق أعمق. ونظرا لأن مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور المختلفة لها قابلية ذوبان وتطاير مختلفة، فإنه يمكن فصلها مكانيا بسبب التطاير التفاضلي لثنائي الفينيل متعدد الكلور أو الترشيح نحو الاسفل في رطوبة التربة. ونتيجة لذلك، تظل المركبات الأكثر ثباتا في التربة السطحية، في حين أن المركبات المتحركة نسبيا إما تتطاير أو تنتقل نزولا في مقطع التربة.

يعني التثبيت القوي لمركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور على جزيئات التربة أن هناك امتصاصا محدودا جدا للنبات لمركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور من التربة. غير أن الطحالب والأسمك يمكن أن تتناول مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور بكميات كبيرة، ومن خلال هذا المسار، فإن مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور لديها إمكانات عالية للتضخم الأحيائي في السلسلة الغذائية. في الطيور والثدييات، تتراكم مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور في الأنسجة الدهنية بالدرجة الأولى. وتشمل الآثار السامة لثنائي الفينيل متعدد الكلور تلف الكبد والجلد. الفئران التي تم تغذيتها بمستويات عالية من ثنائي الفينيل متعدد الكلور لمدة عامين طورت سرطان الكبد. الحيوانات التي تناولت كميات صغيرة من ثنائي الفينيل متعدد الكلور في الغذاء على مدى عدة أسابيع أو أشهر طورت أنواع مختلفة من

الآثار الصحية، بما في ذلك فقر الدم، وحالات جلد تشبه حب الشباب، وأضرار على الكبد والمعدة والغدة الدرقية. في مستويات التعرض العادية، ثنائي الفينيل متعدد الكلور ليس سام جدا للإنسان. الآثار الصحية الأكثر شيوعا التي لوحظت في البشر المعرضين لكميات كبيرة من ثنائي الفينيل متعدد الكلور هي الحالات الجلدية مثل حب الشباب والطفح الجلدي. وقد أظهرت الدراسات على العمال المعرضين أن هناك تغيرات في الدم والبول والتي قد تشير إلى تلف الكبد. وقد أشارت دراسات قليلة عن العمال إلى أن مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور ترتبط بسرطان الكبد لدى البشر.

6.9 الديوكسينات

ديوكسينات بي-ثنائي بنزو المكلورة (Chlorinated dibenzo-*p*-dioxins (CDDs) هي صنف من 75 مركب مرتبط كيميائيا تحتوي على حلقتين من البنزين مع عدد متفاوت من ذرات الكلور المرتبطة بها والتي ترتبط من خلال ذرتين من ذرات الاوكسجين (شكل 3.9). وهي تعرف عادة باسم الديوكسينات المكلورة. واحد من أكثر الديوكسينات خطورة هو 2,3,7,8-رباعي كلورو ثنائي بنزو-بي ديوزين (انظر الشكل 3.9). في شكل نقي، ديوكسينات بي-ثنائي بنزو المكلورة هي بلورات أو مواد صلبة عديم اللون.



شكل 3.9 أمثلة على الديوكسينات

تدخل مركبات ديوكسينات بي-ثنائي بنزو المكلورة البيئة كمخاليط تحتوي على عدد من المكونات الفردية. ولا يتم تصنيعها عمدا من قبل الصناعة، إلا لأغراض البحث. ويمكن تشكيلها (2,3,7,8-رباعي كلورو ديدينزو-بي ديوزين على وجه الخصوص) خلال عملية تبييض الكلور في مصانع عجينة الورق والورق أو أثناء المعالجة بالكلور في المصانع التي تعالج الفضلات أو مياه الشرب. يمكن أن توجد ديوكسينات بي-ثنائي بنزو المكلورة كملوثات في تصنيع بعض المواد الكيميائية العضوية ويتم إطلاقها في الغلاف الجوي أثناء ترميد الفضلات الصلبة الصناعية والبلدية.

في الغلاف الجوي، قد يتم نقل ديوكسينات-بي-ثنائي بنزو الكلورة إلى مسافات طويلة، وهذا هو سبب تواجد الديوكسينات في كل مكان في البيئة العالمية. عند إطلاقها في مياه الصرف، تتكسر بعض مركبات ديوكسينات-بي-ثنائي بنزو الكلورة من خلال أشعة الشمس، وبعضها تتبخر في الهواء، ولكن معظمها يتعلق بقوة على الجسيمات الصلبة وتستقر في رواسب القاع. وتتمتع ديوكسينات-بي-ثنائي بنزو الكلورة بإمكانيات عالية للتضخم الأحيائي في السلسلة الغذائية، مما يؤدي إلى مستويات قابلة للقياس في الحيوانات. في الحيوانات، التعرض لمستويات منخفضة من 2,3,7,8-رباعي كلوروديبينزو-بي ديوزين يمكن أن يحفز مختلف الآثار السامة، بما في ذلك الأضرار التي تلحق الكبد، وفقدان الوزن، وتعطيل الجهاز المناعي، وانخفاض القدرة على الإنجاب، والعيوب الخلقية بما في ذلك تشوهات الهيكل العظمي وعيوب الكلى، وضعف الاستجابات المناعية. التعرض إلى تراكيز عالية من ديوكسينات-بي-ثنائي بنزو الكلورة قد يسبب أيضا تلف الكبد والتغيرات في استقلاب الجلوكوز والمستويات الهرمونية. وفقا لمنظمة الصحة العالمية، 2,3,7,8-رباعي كلوروديبينزو-بي ديوزين هو مادة مسرطنة للبشر.

7.9 مواد مستجدة مثيرة للقلق

قد أدخل مؤخرا مصطلح "مواد مستجدة مثيرة للقلق" Emerging Substances of 'Concern'، لمجموعة واسعة من المواد الكيميائية - معظمها عضوية - والتي تسبب في الوقت الحاضر قلق علماء السموم البيئية. وتسمى هذه المواد "ناشئة" لأنها لم تدخل إلا مؤخرا في البيئة، ولم تكتشف إلا مؤخرا في البيئة نتيجة لتكنولوجيات تحليلية كيميائية محسنة، أو أن سميتها المحتملة لم يعترف بها إلا مؤخرا. ويستخدم مصطلح "المواد" بدلا من "الملوثات" للاعتراف بأن بعض هذه المواد ذات أصل طبيعي. وهناك قدر كبير من عدم اليقين يحيط بالنقل البيئي والمصير والتأثيرات السمية للمواد المستجدة المثيرة للقلق، نظرا لأنه لا يتم قياسها بشكل روتيني في برامج الرصد البيئي، أو أن آثارها السمية الدقيقة لا تزال غير معروفة. إن عدم وجود أو غياب معلومات ذات صلة بيئيا عن المواد ليس من المستغرب، نظرا للعدد الهائل من المركبات العضوية الجديدة. بحلول عام 2013، تضمنت قاعدة بيانات سجل كاس CAS، وهي قاعدة بيانات المواد الأكثر شمولاً التي تحتفظ بها الدائرة الكيميائية (وهي شعبة من الجمعية الكيميائية الأمريكية)، وصفا لأكثر من 71 مليون مادة عضوية وغير عضوية، وحوالي 12 ألف مادة جديدة تضاف كل يوم.

وتشمل فئات المواد المستجدة المثيرة للقلق مبيدات الآفات المستخدمة حالياً، والمستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية، ومركبات تنظيف الغدد الصماء. كما هو الحال مع تصنيف الملوثات العضوية بشكل عام، فإن فئات مختلفة من المواد المستجدة المثيرة للقلق تتداخل أيضاً: على سبيل المثال، بعض المبيدات والمستحضرات الصيدلانية لها خصائص تحويل الغدد الصماء، ومنتجات العناية الشخصية قد تحتوي على جسيمات نانوية. بالإضافة إلى الفئات المذكورة أعلاه من المواد المستجدة المثيرة للقلق، هي اللدائن الدقيقة، أي جسيمات من الحطام البلاستيكي أصغر من 1 أو 5 مم، باعتبارها قضية بيئية عالمية مستجدة، ولا سيما في البيئة البحرية. ويرد ادناه مناقشة لمختلف فئات المواد المستجدة المثيرة للقلق.

1.7.9 المبيدات الحشرية المستخدمة حالياً

وتشمل المبيدات الحشرية المستخدمة حالياً مبيدات الآفات الزراعية والمنزلية الحديثة، مثل الغليفوسات glyphosate والأترازين atrazine والألاكلور alachlor. على الرغم من استخدامها على نطاق واسع، فهي أقل ثباتاً من المبيدات الماضية مثل دي.دي.تي DDT، ديلدرين dieldrin والدرين aldrin.

غليفوسات، المعروف أيضاً باسمه التجاري روندوب Roundup، هو مبيد للأعشاب المستخدم لقتل الأعشاب عريضة الأوراق والأعشاب في المناطق الزراعية والحضرية. وهذا هو مبيد الأعشاب المستخدم على نطاق واسع في العالم. يعتبر غليفوسات منخفض نسبياً في السمية الحادة: في الفئران، فإن الجرعة المميتة LD50 من الغليفوسات النقي هي 4230 ملغم/كغم. وهو ليس مسرطناً وبالكاد يتراكم أحياناً. على الرغم من كونه مستقر كيميائياً في الماء ولا يخضع لتحلل ضوئي كيميائي، يتحلل غليفوسات ميكروبياً في التربة، الرواسب المائية والمياه. كما أنه يرتبط بسهولة مع الحبيبات. إن آليات امتصاص وامتزاز الغليفوسات إلى التربة والرواسب ليست مفهومة تماماً، ولكن بشكل عام، يتم التحكم في الامتصاص والامتزاز من خلال مواقع ربط الفوسفات المتاحة، مما يعني أنه يتم تشجيع الامتصاص والامتزاز في وجود مجموعات من الطين، أكاسيد أحادية نصفية ومواد عضوية. ونظراً لانخفاض قدرتها على الحركة في التربة، هناك احتمالات ضئيلة لتلوث المياه الجوفية بالغليفوسات. ومع ذلك، يمكن أن يدخل الغليفوسات المياه السطحية والجوفية من خلال الاستخدامات المائية المباشرة أو من

خلال الجريان السطحي أو الترشيح من الاستخدامات الأرضية. في دراسة حديثة في حوض المسيسيبي، تم الكشف عن الغليفوسات وبشكل مستمر في المياه السطحية والمطر والهواء، مما يشير إلى أنه ينتقل بسبب استخدامه الواسع في البيئة.

مبيد أعشاب زراعي آخر معروف هو الأترازين. وعلى الرغم من حظره في الاتحاد الأوروبي منذ عام 2004، فإنه لا يزال واحداً من أكثر مبيدات الأعشاب استخداماً في العالم. وكما هو الحال في الغليفوسات، تصنف منظمة الصحة العالمية الأترازين كمبيد لآفات من غير المرجح أن يعرض خطراً حاداً في الاستخدام العادي. وأن الجرعة المميتة LD50 الحادة عن طريق الفم للفئران هو 1869-3090 ملغم/كجم، مما يدل على سمية منخفضة نسبياً، على الرغم من أن الحيوانات المجترة تبدو أكثر حساسية للتأثير السام الحاد من القوارض. إن مسرطنة الأترازين مثيرة للجدل، لكن وكالة حماية البيئة الأمريكية تصنفه على أنه من غير المرجح أن يكون مسرطناً للإنسان. الأترازين هو مركب معدل للغدد الصماء ويمكن أن يسبب انخفاض مستويات هرمون الاستروجين وعدم انتظامات حيضية في النساء، حتى عندما يتواجد في مياه الشرب بتركيز أقل بكثير من عتبة مياه الشرب من 3 ميكروغراماً لتر. بالنسبة للكائنات المائية، لوحظت آثار خطيرة على التطور الجنسي للضفادع: عند مستويات غالباً ما توجد في البيئة، يتسبب الأترازين في إزالة ذكورة الشرغوف فرخ الضفدع ويحولها إلى خنثى مع مبايض في الخصيتين، وأعضاء صوتية أصغر بكثير ومستويات هرمون التستوستيرون هي عشر الطبيعي. ويشكل التحلل الميكروبي معظم تكسر الأترازين، على الرغم من أن معدل التحلل بطيء. ونتيجة لذلك، الأترازين يمكن أن يستمر في البيئة لفترة طويلة، وخاصة في ظل ظروف جافة أو باردة. لا يمتص الأترازين بسهولة بواسطة جسيمات التربة. على الرغم من كونه قابل للذوبان بشكل معتدل في المياه، فهو واحد من أهم الملوثات المائية في مياه المطر، المياه السطحية، والمياه الجوفية، وخاصة في المناطق التي يتم استخدامه بشكل مكثف.

أما الألاكور، الذي يطلق عليه أيضاً ميتاكلور، فهو مبيد أعشاب آخر يستخدم للسيطرة على الأعشاب السنوية والعديد من أعشاب الأوراق العريضة على الأراضي الزراعية. ويصنف من قبل وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة بأنه سام قليلاً. قد يتسبب في تهيج طفيف للبشرة والعين في الأشخاص المعرضين لمستويات أعلى من المستوى الأقصى للملوث maximum contaminant level (MCL) في مياه الشرب. قد يؤدي التعرض مدى الحياة إلى مستويات أعلى من المستويات القصوى

للملوث إلى تلف الكبد والكلى. ولا تزال آثاره المسرطنة غير مؤكدة. في التربة، تكسر الألاكور يحدث من خلال التحلل البيولوجي. ويتراوح عمر النصف في التربة من حوالي 8 إلى 15 يوما. الألاكور منتقل بشكل كبير إلى حد معتدل في التربة وتتحفز حركته في التربة مع زيادة الكربون العضوي للتربة ومحتوى الطين. ونتيجة لذلك، يتم الكشف عن الألاكور على نطاق واسع في المياه السطحية والمياه الجوفية في المناطق المجاورة للمزارع حيث تم استخدامه. في الماء، يتم فقدان الألاكور من خلال التحلل الضوئي والتحلل البيولوجي، على الرغم من أن التحلل الضوئي يحدث فقط في المياه السطحية الصافية الضحلة. ولا يتراكم الألاكور بيولوجيا في الكائنات المائية.

2.7.9 المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية

المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية هي فئة متنوعة من المواد المستجدة المثيرة للقلق وتشمل عقاقير وصفات طبية وغير طبية، عوامل مستخدمة في الطب والكافيين والنيكوتين، ومكونات المكملات الغذائية والصابون والمكيفات ومستحضرات التجميل والعطور، وواقيات الشمس. وتشمل المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية أيضا المضادات الحيوية البيطرية. وتتمثل أهم المسارات الهامة للمستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية في البيئة هي تصريف المياه العادمة، وتطبيق حمأة المجاري، والسماد الطبيعي كمكيف للتربة والأسمدة، وراشح مكب النفايات. وبالنظر إلى تنوع المركبات الموجودة في المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية، فإنه ليس من الممكن تعميم مصيرها البيئي وآثارها. ومع ذلك، فإن المواد في المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية التي تجتذب معظم القلق، هي المركبات التي هي قابلة للذوبان في الماء، ولا تمتص بسهولة إلى التربة وحببيات الرواسب، وهي قابلة للتحلل ببطء. يمكن عادة تتبع المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية التي يتم إفراغها أو التخلص منها من قبل البشر في مياه الصرف الصحي مثل الكافيين ومضادات الألم (على سبيل المثال ايبوبروفين (ibuprofen) ومضادات الاكتئاب وحبوب منع الحمل والأدوية المستخدمة في معالجة السرطان بالعلاج الكيميائي والمخدرات المنشطة (مثل الكوكايين) باتجاه مجرى النهر في المناطق الحضرية. وتعتمد فعالية معالجة مياه الفضلات في إزالة هذه المركبات من المياه السائلة على نوع معالجة مياه الفضلات والخصائص الفيزيائية والكيميائية للمكونات المحددة في المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية. وتتراوح تراكيز مركبات المستحضرات الصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية في المياه المستقبلية عادة

من نانوغرام لكل لتر (نانوغرام/لتر) إلى مايكروغرام لكل لتر (مايكروغرام/لتر)، وتكون أعلى التراكيز عادة من مسكنات الألم الشائعة والكافيين.

يمكن تعقب المضادات الحيوية البيطرية والهرمونات وغيرها من منظمات النمو الحيواني والتي تستقلب بشكل غير كامل وتفرز في بول المواشي والسماد الطبيعي في التربة والمياه الجوفية تحت المناطق الزراعية المكثفة. وقد يشكل ذلك خطراً على صحة الإنسان إذا استخرجت المياه الجوفية من أجل مياه الشرب. وعلى الرغم من أن تلوث المياه الجوفية بالعقاقير البيطرية في معظم الحالات لا يشكل مصدر قلق صحي شديد، فإن الآثار الصحية والبيئية الطويلة الأجل غير معروفة إلى حد كبير. واحدة من المخاطر البيئية المحتملة هو تطور الكائنات الحية الدقيقة المقاومة للمضادات الحيوية بسبب وجود ملوثات المضادات الحيوية.

3.7.9 المواد الكيميائية المنظمة للغدد الصماء

المواد الكيميائية المنظمة للغدد الصماء Endocrine-Modulating Chemicals (وتسمى أيضاً المواد الكيميائية التي تعطل الغدد الصماء أو مسممات الغدد الصماء) هي مواد تتداخل مع الوظيفة العادية لنظام الغدد الصماء أو الهرمون. وبالتالي، فإنها قد تسبب آثاراً صحية ضارة خطيرة، مثل السرطان، العيوب التناسلية والتطورية، أو تغيير وظيفة المناعة في كائن حي أو سلالة. وتشمل مركبات المواد الكيميائية المنظمة للغدد الصماء هي الهرمونات (مثل الأستروجين الطبيعي والاصطناعي)، المواد المقلدة للشد السطحي في السوائل، مبيدات الآفات، والمواد البلاستيكية، ثنائي الفينيل متعدد الكلور، وديوكسينات / فيورانات. هذه المواد أو مكوناتها تمتلك مجموعة واسعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الحيوية: بعضها محبة للدهون وثابتة، في حين أن البعض الآخر محبة للماء وتتحلل بسرعة. وتشمل طرق التعرض للمواد الكيميائية المعدلة للغدد الصماء هي تناول الدواء، ابتلاع المنتجات الغذائية الملوثة والمياه، الاتصال بالتربة والغبار الملوثين والاتصال بالمنتجات المنزلية البلاستيكية (على سبيل المثال التغليف، الملابس الواقية من المطر، الأحذية، السجاد، ولعب الأطفال).

أما بالنسبة للنظم الإيكولوجية المائية، فإن وجود جميع المواد الكيميائية المنظمة للغدد الصماء هو مصدر قلق، إلا أن أكثر المواد الكيميائية المنظمة للغدد الصماء المتحررة عنها هي الأستروجين

(هرمون أنثوي) التي تحاكي أو تمنع آثار الهرمونات التناسلية الانثوية للفقاريات. المصدر الرئيسي للأوسترولوجينات في المياه السطحية هو الفضلات المطروحة بعد المعالجة من مرافق معالجة مياه الصرف الصحي البلدية والصناعية. المصدر الأساسي الفعلي للأوسترولوجينات الداخلة الى مياه الفضلات هم البشر الذين يفرزون أو يتخلصون من الهرمونات الطبيعية وأوسترولوجينات الصيدليات (مثل حبوب منع الحمل) في المراحض. الأوسترولوجينات المقترنة، والتي تتشكل عندما يزيل الجسم أوسترولوجينات، ليست نشطة أوستيروجينيا. ومع ذلك، في أنظمة معالجة مياه الصرف الصحي، يمكن فصل هذه الأوسترولوجينات المقترنة، وتحرير المركبات الاستروجينية النشطة في التصريف. سيتم إزالة الجزء الأكبر من الأستروجين عن طريق التحلل أو الامتصاص في عملية معالجة مياه الفضلات، ولكن عندما يتم تطبيق حمأة المجاري على الأرض، قد يدخل أوستروجين الصيدليات المياه السطحية من خلال الجريان السطحي وجريان المياه الجوفية. الأوسترولوجينات قابلة للتحلل بسهولة ولها نصف عمر بيئي قصير نسبيا في ظل الظروف الهوائية. وفي ظل الظروف اللاهوائية، تتحلل ببطء.

وبالمثل، فإن الاستروجينات المنشطة الموجودة في الفضلات المطروحة الناتجة عن معالجة مياه الصرف الصحي تتسبب في آثار مؤنثة في الأسماك، أي إنحراف نسب الذكور إلى الإناث وزيادة في الأفراد غير محددى الجنس. وقد تم تأكيد أيضا الاضطراب في تطوير وتعبير الخصائص الجنسية في البرمائيات والزواحف والثدييات في الدراسات المختبرية. ومع ذلك، فإنه لا يزال غير مفهوم جيدا إلى أي مدى تؤثر المواد الكيميائية المنظمة للغدد الصماء على الخصائص الجنسية والقدرات الإنجابية الطبيعية للسكان.

4.7.9 اللدائن الدقيقة

كما لوحظ أعلاه، فإن اللدائن الدقيقة microplastics هي جسيمات بلاستيكية (أي بوليمرات اصطناعية أو عضوية ذات كتلة جزيئية عالية) أصغر من 1 أو 5 مم. ويمكن تقسيمها إلى ثلاث مجموعات وفقا لمصدرها: اللدائن الدقيقة الأولية، اللدائن الدقيقة الثانوية والألياف النسيجية الاصطناعية. اللدائن الدقيقة الأولية هي لدائن دقيقة منتجة إما للاستخدام المباشر، مثل المواد الكاشطة الصناعية أو في مستحضرات التجميل، أو للاستخدام غير المباشر كمواد خام لإنتاج المنتجات البلاستيكية (حبيبات بلاستيكية ما قبل الإنتاج). تدخل اللدائن الأولية البيئة أساسا بسبب الانسكابات

العرضية أثناء النقل أو التخزين. يتم تشكيل اللدائن الدقيقة الثانوية في البيئة كنتيجة لتكسير المواد البلاستيكية الكبيرة. ولما كانت المواد البلاستيكية بالكاد قابلة للتحلل، فإن تكسر اللدائن الى شظايا صغيرة يرجع أساسا إلى التآكل الميكانيكي أو التحلل التأكسدي أو العمليات الضوئية الكيميائية المستندة إلى أشعة الشمس. ألياف المنسوجات الاصطناعية تنشأ من تآكل المنسوجات الصناعية (مثل النايلون والبوليستر والاكريليك) أثناء غسل الملابس المنزلية. يتم نقلها في مياه الشطف، وتنتهي في نهاية المطاف، عن طريق نظام الصرف الصحي، في المياه السطحية.

في السنوات الأخيرة، تم العثور على اللدائن الدقيقة في رواسب المياه الداخلية والبحار في جميع أنحاء العالم. ويمكن بسهولة نقل اللدائن الدقيقة الأولية التي تدخل البيئة المائية بواسطة الأنهار إلى البحار والمحيطات. ومع ذلك، فإن معظم اللدائن الدقيقة الموجودة في المحيطات هي من اللدائن الدقيقة الثانوية، ولكن 80 في المائة من القمامة البلاستيكية التي تنشأ منها تحتوي على مصادر أرضية بما في ذلك القمامة الشاطئية. وبالإضافة إلى كونها ملوثات بنفسها، فإن اللدائن الدقيقة هي أيضا حاملة لنوعين من الملوثات الدقيقة: المضافات البلاستيكية وملوثات ممتزة كارهة للماء. وعلى الرغم من وجود اللدائن الدقيقة في كثير من الأحيان في المسالك الهضمية للكائنات المائية والبحرية المختلفة، لا يعرف إلا القليل عن آثارها على الحياة المائية والنظم الإيكولوجية. الآثار المحتملة لابتلاع اللدائن الدقيقة من قبل الكائنات الحية هي انخفاض المدخول الغذائي بسبب تشبع كاذب، انسداد أو أضرار مادية للجهاز الهضمي، الترشح والتراكم الأحيائي للملوثات الممتصة من قبل الكائن الحي، ونقل هذه الملوثات عبر السلسلة الغذائية.

التمارين

1. عرف المصطلحات الآتية:

أ. الأيزومرات Isomers

ب. العطرية Aromatic

ج. الإليفاتية Aliphatic

د. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات Polycyclic aromatic hydrocarbons

هـ. المركبات العضوية المتطايرة volatile organic compounds

و. الملوثات العضوية الثابتة persistent organic pollutants

س. سوائل الطور غير المائي non-aqueous phase liquids

ح. البتيكس BTEX

2.

أ. إعطي الصيغ الكيميائية للمواد التالية:

1,2-Dichlorocyclohexane –

Biphenyl –

Anthracene –

ب. أرسم تركيب:

3-bromo-2-chloro-2-methylbutane –

1,2,4-trichlorocyclohexane –

cis-1,2-difluoroethene –

m-dichlorobenzene –

3. صف باختصار مصير وسمية 1000 لتر من النفط المسكوب

أ. إلى داخل تربة رملية مع منسوب مياه جوفية ضحل؛

ب. إلى داخل تربة خثية؛

ج. إلى داخل بحيرة.

4.

- أ. ما الذي يمكن قوله عن قابلية ذوبانية الماء للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات؟
- ب. إذا تعرضت رواسب بحيرة مختزلة ملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إلى الهواء، فماذا يعني ذلك بالنسبة لإمتزاز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الرواسب؟
5. صف تأثير الهالوجينات في المركبات العضوية على:

أ. القابلية الذوبانية للماء

ب. الثبات البيئي

6. قم بتسمية ثلاثة من الملوثات العضوية الثابتة التي هي في كل مكان في البيئة العالمية وإعطاء مصادرها الرئيسية.

7. ما هو المصدر الرئيسي للتلوث البيئي بواسطة الهيدروكربونات الكلورة الأليفاتية؟

8. ما هي الخاصية الفيزيائية الرئيسية التي تحدد الفرق في السلوك البيئي للهيدروكربونات الكلورة الأليفاتية و BTEX في المياه الجوفية؟

9. اشرح باختصار مصير ثنائي الفينيل متعدد الكلور والديوكسين الذي تم إطلاقه في مياه المجاري.

10. قم بتسمية ثلاثة من المواد الناشئة المثيرة للقلق واعطي مصادرها الرئيسية.

11. ما هي المصادر الرئيسية للدائن الدقيقة في النظم الإيكولوجية المائية؟

الفصل العاشر

الأنظمة والموديلات

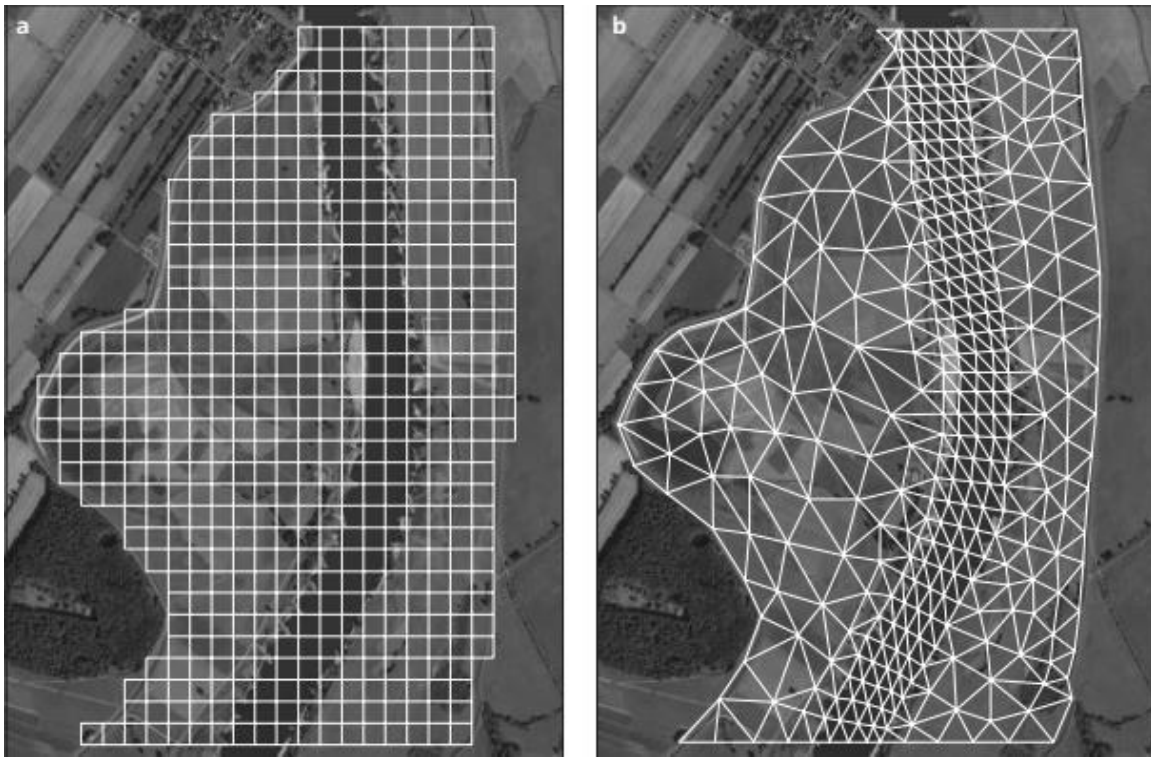
1.10 نهج الأنظمة

تشارك المياه ككاشف في مجموعة واسعة من تفاعلات امتزاز -انتزاز، ذوبان - ترسيب، حامض - قاعدة، أكسدة واختزال. وعلاوة على ذلك، فإن المياه هي الوسيلة الرئيسية لنقل الأيونات الذائبة والجسيمات الغروية والمادة الحبيبية من خلال التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية. ونظرا لدور المياه في تشتت ومصير الملوثات في البيئة، إذا أردنا أن نفهم اتجاه ومعدل التشتت والتغير المكاني والزمني لتراكيز الملوثات في التربة والمياه، فإننا بحاجة إلى فهم الهيدرولوجيا والمسارات الهيدرولوجية.

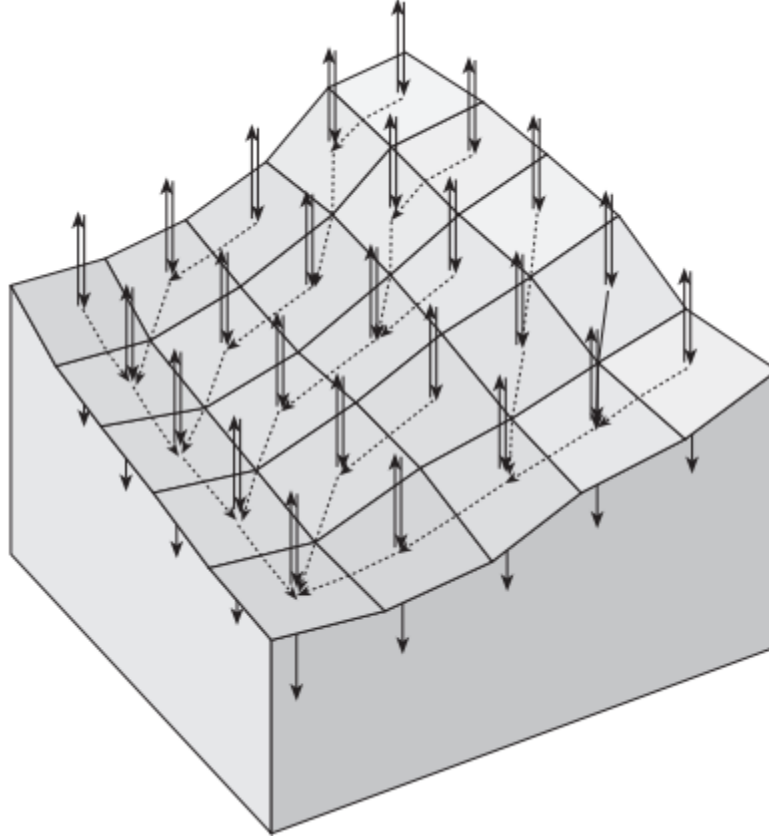
من الطرق المفيدة لدراسة المسارات الهيدرولوجية النظر في الأرض أو جزء منها كنظام ذو حدود محددة بوضوح حيث تتبادل الطاقة والكتلة (المياه) مع محيطها. وبهذه الطريقة، يمكن تطبيق المفاهيم والمبادئ من نظرية الأنظمة *systems theory*، وهي دراسة متعددة التخصصات للتنظيم المجرد للظواهر التي اقترحها عالم الأحياء لودفيغ فون برتالانفي في الأربعينات. وبدلاً من تقليص كيان (مثل التربة) إلى خصائص أجزائه أو عناصره (مثل الحبيبات المعدنية أو المواد العضوية)، تركز نظرية الأنظمة على الوصف الكمي لترتيب العلاقات والعلاقات بين الأجزاء وربطها بالكامل. إن العديد من التخصصات (الفيزياء والكيمياء والبيولوجيا والجغرافيا وعلم الاجتماع، وما إلى ذلك) تستند مفاهيمها ومبادئ التنظيم إلى هذه النظرية.

تستند الأنظمة الهيدرولوجية التصورية إلى مفهوم مستودعات المياه أو المواد التي تعتمد حالتها على كمية متغيرة من الماء أو المادة (حجم أو كتلة) فيها. ويمكن تعريف هذه المستودعات أو الأنظمة الفرعية بطرق عديدة: على سبيل المثال الوحدات الوظيفية (مثل مياه التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية) والوحدات المورفولوجية (مثل وحدة منحدرات التلال وقناة الأنهار والبحيرات ومصبات الأنهار)، أو الوحدات المكانية المنفصلة التي يتم إنشاؤها من خلال فسيفساء منتظمة أو غير منتظمة من المساحة. وكثيراً ما تطبق الوحدات المكانية المنفصلة في النمذجة العددية والنمذجة الهيدرولوجية باستخدام نظم المعلومات الجغرافية (GIS) (شكل 1.10). يتم تحديد العلاقات بين المستودعات من

خلال التدفقات **fluxes** بينها، والتي لديها القدرة على تغيير حالة **state** المستودع. وقد تتأثر المستودعات الموجودة على حدود النظام أيضا بإمكانية وجود مدخلات ومخرجات عبر هذه الحدود. وبسبب التنظيم المكاني وترتيب المستودعات المتميز، فإن النظام الهيدرولوجي غالبا ما يكون على شكل سلسلة من المستودعات (انظر الشكل 2.10). وينبغي للنظام أن يطيع المبادئ الأساسية للديناميكا الحرارية والاستمرارية؛ وبعبارة أخرى، يجب أن يمثل لقوانين حفظ الطاقة، والزخم، والكتلة. وهذا يعني أن تغير الكتلة والطاقة في كل مستودع والنظام بأكمله يساوي مجموع تدفقات المدخلات والمخرجات المتكاملة على مر الزمن.



شكل 1.10 تغطية بالفسيفساء لمنطقة سهل فيضي على طول نهر إلبى بالقرب من بليكد، ألمانيا: أ) نقطية منتظمة لخلايا شبكة مربعة، وتستخدم عادة في نظم المعلومات الجغرافية والنقطية وموديلات الفرق المحدود. ب) شبكة غير منتظمة مثلثة تستخدم عادة في نظم المعلومات الجغرافية الموجهة وموديلات عنصر محدود.



شكل 2.10 رسم تخطيطي لنظام تسلسلي ثنائي الأبعاد للجريان السطحي على سطح طبيعي: تمثل السهام العمودية المدخلات (الهطول المطري) والمخرجات (نتج تبخري وترشح) على سطح التربة. تمثل الأسهم الجانبية التدفق الارضي بين خلايا الشبكة المجاورة.

يتأثر نقل المياه والمواد بآليات تغذية مرتدة عديدة. آلية تغذية مرتدة سلبية *negative feedback* هي آلية التحكم التي تميل إلى مواجهة نوع من عدم التوازن الأولي أو الاضطراب. مثال جيد هو نظام بسيط من خزان بحيرة (مستودع واحد) مع مصرف يصرف مياه زائدة كدالة لحجم البحيرة: تصريف المياه (جريان) يتناسب مع حجم المياه في البحيرة:

$$Q_{out} = k V \quad (1.10)$$

حيث Q_{out} = التصريف من البحيرة [وحدة طول³ وحدة زمن]، k = ثابت [1 وحدة زمن]، و V = حجم الماء في البحيرة [وحدة طول³]. نلاحظ ان الية التغذية المرتدة هذه، أي معدل تغير المستودع، محددة من خلال Q_{out} ، يسيطر عليها من خلال حالة المستودع نفسه (V). ونظرا للجريان الداخلي الثابت إلى البحيرة، يتطور نظام الخزان إلى حالة استقرار *steady state* أو توازن ديناميكي، مما

يعني أن المدخلات والمخرجات في توازن، بحيث لا تتغير حالة النظام (مستوى المياه). إذا أضيفت كمية إضافية من المياه على الفور إلى الخزان، فإن النظام يميل إلى العودة إلى حالة ذات جريان داخلي وخارجي ثابت. ويعرف زمن الاستجابة *response time* للنظام، بحكم تعريفه، بأنه $k \setminus 1$ ، وهو ما يقابل الوقت اللازم لتقليل الفرق بين القيمة الفعلية وقيمة الحالة المستقرة بنسبة 63 في المائة.

وعلى النقيض من ذلك، تثير آلية التغذية المرتدة الإيجابية *positive feedback* بعض التغيرات الأولية لحالة الاستقرار، مما يؤدي إلى حالة "اضطراب" *blow-up*. على سبيل المثال، في حال حدث في الخزان نفسه صدع أو ثقب في السد، فإن قوة التآكل للمياه المتدفقة إلى الخارج يوسع الفجوة، وبالتالي فإن تصريف المياه من خلال الثقب يزداد بسرعة. وهي مسألة وقت قبل انهيار السد بأكمله. وفي نهاية المطاف، عندما يكون الخزان فارغا تقريبا، تسود آلية التغذية المرتدة السلبية، وبالتالي يتم الوصول إلى حالة مستقرة جديدة يساوي فيها معدل التدفق الخارجي التدفق الداخلي. حقيقة أن الأرض امتلكت مياه وغلاف جوي لفترة طويلة جدا تقترح أن نظامنا الأرضي تهيمن عليه آليات التغذية المرتدة السلبية. ومع ذلك، قد تكون آليات التغذية المرتدة الإيجابية مهمة جدا، نظرا لأنها تنطوي على إمكانية إحداث تغييرات جذرية.

إذا أخذنا بنظر الاعتبار الدورة الهيدرولوجية على صعيد عالمي، فقد نفترض وجود نظام مغلق *closed system*، وهو نظام تتبادل فيه الطاقة مع محيطها فقط؛ المياه لا تدخل أو تترك النظام الأرضي. إن الدورة الهيدرولوجية العالمية (انظر الشكل 1.3) مدفوعة بالطاقة الشمسية التي تساهم في التبخر والتحول بواسطة الرياح. وتعود المياه المتبخرة إلى سطح الأرض عن طريق هطول الأمطار، وبعضها يقع على الأرض. في معظم المناطق، يدخل المزيد من المياه إلى الأرض عن طريق هطول الأمطار من أن تتركها المياه عن طريق التبخر. إذا لم يتم تخزين المياه مؤقتا على سطح التربة في شكل ثلج وجليد، يتم تصريف جزء من المياه الزائدة مباشرة إلى الجداول والبحيرات عبر الجريان فوق الأرضي. والباقي يتسلل إلى التربة ويترشح إلى المياه الجوفية، التي تتصرف في النهاية إلى المياه السطحية. الأنهار هي الطرق الرئيسية التي تنقل المياه من الأرض إلى البحر.

على الرغم من إمكانية النظر إلى الدورة الهيدرولوجية العالمية على أنها نظام مغلق، فإن دورة المياه كثيرا ما يتم التحري عنها على نطاق أصغر من نظام مياه جوفية محلي أو حوض تصريف

واحد. إن حوض التصريف كوحدة هيدرولوجية يمكن تصوره كنظام مفتوح *open system* يستلم كتلة (في شكل مياه) وطاقة من الطقس فوق الحوض ويخسرهما عن طريق التبخر وتصريف المياه من خلال مخرج الحوض. ولذلك، يوفر حوض التصريف مجال مفيد لدراسة الظواهر المتعلقة بنقل ومصير الملوثات.

تنقل المياه الجوفية المواد الكيميائية التي أنتجت عبر تفاعلات الذوبان والتجوية الداخلية أو تسلم هذه المواد الكيميائية إلى سطح التربة عن طريق ترسب الغلاف الجوي (مثل الأمطار الحامضية) أو الإنبعاثات الصناعية (مثل استخدام السماد العضوي والأسمدة والمبيدات في الزراعة). تنقل مياه الأنهار المواد التي تنتجها عمليات التعرية على منحدرات التلال وشفاف الأنهار والإنتاج الداخلي للمواد العضوية، وكذلك الأيونات الذائبة المنبعثة من مصادر طبيعية أو بشرية المنشأ. إن الجزء الدقيق من الرواسب، الذي يتكون أساساً من معادن طينية ومواد عضوية، قادر بشكل خاص على ربط مختلف المواد الكيميائية؛ ولذلك يعتبر هذا الجزء ناقلاً هاماً جداً لنقل المغذيات ومجموعة كبيرة ومتنوعة من الملوثات، بما في ذلك الفلزات الثقيلة والملوثات العضوية. وكثيراً ما يشار إلى نقل المواد الكيميائية المرتبطة بالرواسب على أنه نقل حبيبي أو دقائق *particulate transport* والنقل في شكل ذائب على أنه نقل مذاب *solute transport*.

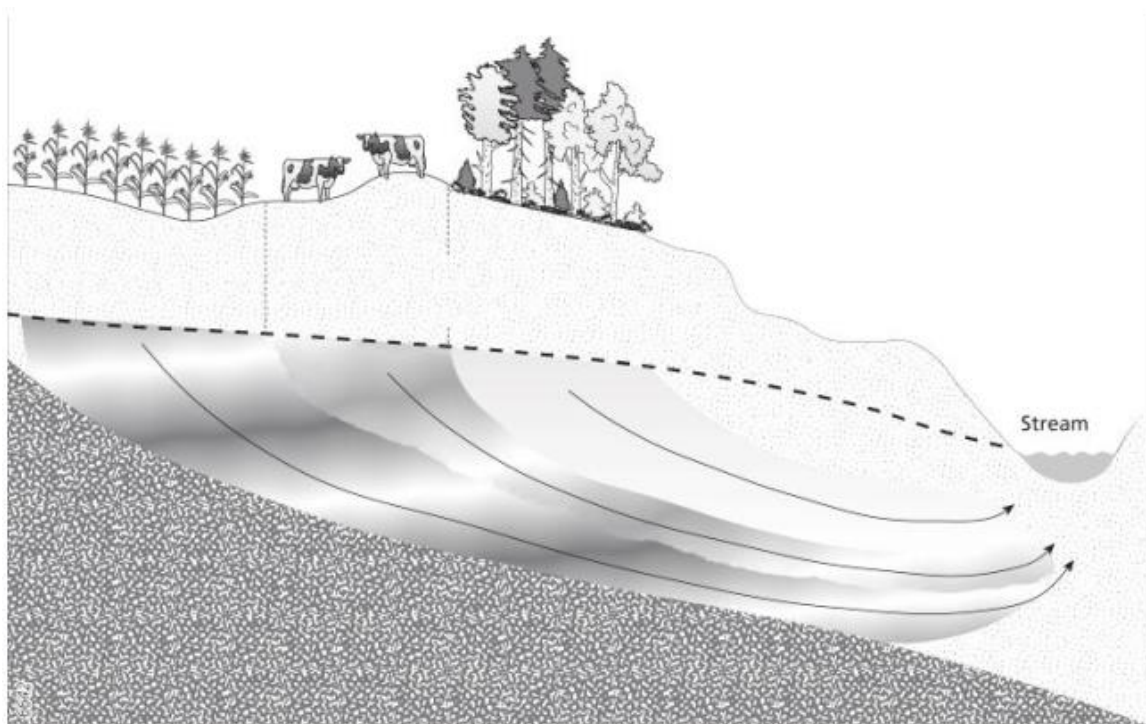
أثناء الانتقال على طول مسارات الجريان السطحي وتحت السطحي، قد تخضع المواد الكيميائية المنقولة لمجموعة واسعة من العمليات الفيزيائية والبايوكيميائية. العمليات الرئيسية هي التحول *transformation* والإعاقة *retardation*، والتي يشار إليها عادة باسم الاحتجاز *retention*. يشير التحول إلى العمليات التي لا رجعة فيها حيث تتغير مادة إلى مادة مختلفة، مثل إزالة النتروجين، التحلل الميكروبي، أو التحلل الفيزيائي. الإعاقة يعني التأخير بسبب، على سبيل المثال، امتصاص وامتزاز على الرواسب، ترسيب كيميائي، انتشار في مياه راكدة، وترسب رواسب؛ يؤدي إلى تخزين مؤقت أو دائم للمواد داخل نظام مستجمعات المياه. ويعد زمن إقامة *residence time* الملوثات في مستودع معين أو نظام فرعي عاملاً حاسماً في تقدير المخاطر البيئية. زمن الإقامة هو معدل الوقت الذي تبقى فيه مادة معينة في مستودع معين. على سبيل المثال، زمن إقامة مياه في بحيرة هو كمية المياه في البحيرة مقسوماً على معدل فقدان المياه بسبب التبخر أو الجريان السطحي عبر مجرى

مائي. وبالمثل، فإن زمن إقامة النترات في جسم مياه جوفية هو كمية النترات في جسم المياه الجوفية مقسوما على معدل فقدان الكتلة بسبب جريان المياه الجوفية وإزالة النتروجين.

نادرا ما تكون معدلات العمليات الفيزيائية والبايوجيوكيميائية ثابتة ولكن يسيطر عليها من خلال الظروف البيئية الفيزيائية والكيميائية. على سبيل المثال، يتم التحكم في معدل إزالة النتروجين عن طريق درجة الحرارة وظروف الأكسدة والاختزال. وتدعى دراسة معدل سرعة العمليات بعلم الحركة (علم الديناميكا) *kinetics*. وكما رأينا أعلاه، فإن معدلات سرعة العمليات غالبا ما تخضع أيضا لآليات التغذية المرتدة المتعددة، مما يعني أن معدلات سرعة العملية تتحكم فيه متغير الحالة نفسه. على سبيل المثال، يتم التحكم في التصريف من بحيرة من خلال مستوى البحيرة (انظر المعادلة 1.10) ويتم التحكم في معدل إزالة النتروجين من خلال تركيز النترات.

عادة ما تبدأ دراسات المصير البيئي للمواد بتحديد المصادر الطبيعية والصناعية المختلفة في النظام قيد الدراسة، أحجامها، وتغيرها المكاني والزمني. وكما لوحظ في الفصل الأول، يمكن أن تأتي الملوثات من مصادر نقطية أو مصادر منتشرة. ويقتصر التلوث حول مصدر نقطي في الغالب على شكل يشبه الريشة *plume* في اتجاه المصب من المصدر مع تدرجات حادة للتركيز عند حافة الشكل الشبيه بالريشة. وعلى النقيض من ذلك، فإن تدرجات تركيز الملوثات في التربة والمياه الناشئة عن المصادر المنتشرة تكون عادة تدرجية. ويستثنى من ذلك إذا كانت معدلات التصريف من المصادر المنتشرة أو العمليات الفيزيائية والبايوجيوكيميائية التي يمكن أن تغير التراكيز غير مستمرة مكانيا أو زمنيا أو منتظمة من خلال العتبات. وتحدث الحدود المكانية الحادة في المياه الجوفية بسبب الانقطاعات في المصادر المنتشرة: على سبيل المثال، عندما تكون هناك قطع أراضي مجاورة لها استخدامات مختلفة للأرض (مثل الأراضي الصالحة للزراعة والغابات)، مما يسبب انقطاعا في تحميل النترات من سطح التربة. وهذا أمر مهم لأن المناظر الطبيعية الأرضية غالبا ما تكون غير مكتملة وغير متواصلة، وتشمل الحدود بين وحدات المناظر الطبيعية الأرضية عدم التجانس المكاني الواضح. وتنتشر هذه الحدود الحادة تحت سطح الأرض على طول ممرات المياه الجوفية (الشكل 3.10). وعموما، فإن هذه الحدود الحادة تحدث في المياه الجوفية أكثر من المياه السطحية، حيث أن الاضطراب الناجم عن التيارات والأمواج يخلط المياه السطحية بشكل أكثر شمولاً. وينشأ الاختلاف المؤقت للمدخلات من المصادر المنتشرة بسبب التغيرات الموسمية في المتغيرات المناخية مثل درجة الحرارة

وهطول الأمطار، والاضطراب المفاجئ بسبب الظروف الجوية القاسية، وزراعة المحاصيل وحصادها، واستخدام الأسمدة ومبيدات الآفات، وإلقاء النفايات.



شكل 3.10 انتشار التغير المكاني والزمني في مياه جوفية.

نظرا لأن المواد يتم الاحتفاظ بها وفقدانها على طول مسارات نقلها، فإن الاحمال من مستجمعات المياه الفرعية الصغيرة والمصادر المختلفة لا تضيف في الغالب ما يصل إلى إجمالي النقل من حوض النهر. وقد رأينا أيضا أن العمليات الفيزيائية والبايوجيوكيميائية تؤدي إلى أنماط مكانية وزمنية لتراكيز المواد في التربة والمياه الجوفية والمياه السطحية، ليس فقط لأن العوامل الخارجية والداخلية تتحكم في معدلات سرعة العملية ولكن أيضا لأن المصادر تختلف في المكان والزمان. إن آثار كل المدخلات والعمليات تجعل نقل ومصير الرواسب والمواد الكيميائية من خلال أحواض التصريف مسألة معقدة. وتنشأ مزايا نهج الأنظمة من كونها تؤكد على العلاقات بين عمليات التحريك والأنماط الناتجة. وهذا يجعل من الممكن ربط الأنماط الملحوظة من الملوثات في التربة والمياه مع أهم العمليات التي تسبب الأنماط.

2.10 دور الموديلات الرياضية

في السنوات الثلاثين الماضية، أدت الزيادة في توافر القدرة الحاسوبية إلى استخدام موديلات حاسوبية هيدرولوجية وكيميائية وبيئية تستخدم على نطاق واسع في إدارة نوعية التربة والمياه فيما يتعلق بمجموعة متنوعة من الآثار البيئية. الموديلات الرياضية التي تحاكي نقل المواد الملوثة تسمح لنا بتقييم مصير وثبات هذه المواد في أجزاء أو حجرات المنظر الطبيعي الأرضي في المكان والزمان والتنبؤ بدقة العمليات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية التي تحدث أثناء النقل. والنتائج الرئيسية لهذه الموديلات هو التركيز الكيميائي لمادة كيميائية واحدة أو أكثر كدالة للمكان أو الزمان أو كليهما. وتستند مبادئ النمذجة الرياضية لانتقال المادة المذابة والمادة الحبيبية إلى نظرية الانظمة.

نحن نبني ونطبق مثل هذه الموديلات البيئية لنقل الملوثات للأسباب التالية:

1. للتنبؤ بأوقات انتقال الملوثات في الأنهار أو المياه الجوفية عندما تحدث الكوارث.
2. تقييم التعرض البشري للملوثات في الماضي أو الحاضر أو المستقبل.
3. التنبؤ بالظروف المستقبلية في إطار سيناريوهات مختلفة من استراتيجيات التغيير والإدارة البيئية وتقييم فعالية الإجراءات الإدارية الممكنة.
4. للحد من تكاليف رصد نوعية التربة والمياه عن طريق استبدال أو استكمال القياسات باهظة الثمن من خلال التنبؤات النموذجية الأرخص.
5. الحصول على فهم أفضل للآليات التي تسيطر على تشتت ومصير المواد الكيميائية في البيئة من خلال قياس تفاعلاتها، اصطفاؤها النوعي وحركتها.

فيما يتعلق بالسبب الأول (لإستباق الإطلاقات العرضية للملوثات إلى البيئة)، يحتاج مديرو الطوارئ إلى أدوات مناسبة يمكن أن تقدم بسرعة معلومات أساسية عن أوقات الانتقال والبقاء للملوثات في التربة والمياه الجوفية والاجسام المائية السطحية. ومن أمثلة هذا الانسكاب العرضي تصريف الملوثات العضوية لنهر الراين أثناء نشوب حريق في مصنع ساندوز الكيميائي في باسل بسويسرا في 1 تشرين الثاني / نوفمبر 1986. تم تخزين ما يقرب من 90 مادة كيميائية مختلفة في هذا المرفق، بما في ذلك مبيدات الآفات الفوسفاتية العضوية (ديسولفوتون، باراثيون، ثيوميتون)، ومبيدات الآفات

التي تعتمد على الزئبق (هيدروكسيد الإيثوكسي ميثيل الزئبقي، وأسيئات فينيل الزئبق)، ومبيدات الآفات الأخرى (الكابتافول، الإندوسولفان، الميتوكسورون). وبينما كان يجري إخماد الحريق، تصرفت 10 الاف إلى 15 ألف متر مكعب من مياه الإطفاء الملوثة إلى النهر وانتقلت في اتجاه مجرى النهر. ولم يقتصر الأمر على آثار إيكولوجية كارثية (مثل وفيات الأسماك في نهر الراين)، فقد أجبرت سلطات المياه في هولندا، على بعد حوالي 1000 كيلومتر من المصانع الكيميائية، على إغلاق كمية المياه المخصصة لإمدادات مياه الشرب لعدد من الايام. لم يكن موديل الإنذار الفوري حول نوعية المياه المتوفر في عام 1986 مناسباً للتعقب عندما تتجاوز تراكيز الملوثات العضوية حدود التدخل في تناول مياه الشرب على المدى القصير. نتيجة لحادث ساندوز تم تحسين موديل إنذار الراين؛ يتم نشر نسخة محسنة حالياً من قبل محطات الإنذار على طول نهر الراين.

ومن الأمثلة الحديثة الأخرى للإطلاقات العرضية انفجار سد في مناجم أزنالكولار في الأندلس، إسبانيا، في نيسان / أبريل 1998، وتسرب السيانييد والفلزات الثقيلة إلى منابع نهر تيسا في بايا ماري وبايا بورسا، رومانيا، كانون الثاني / يناير - آذار / مارس 2000 ، وانسكاب البنزين ونيتروبنزين في نهري سونغهوا و آرمور في أعقاب انفجار في مصنع للبتروكيماويات في جيلين، الصين، في نوفمبر 2005. تسبب انفجار السد في مناجم الزنك أزنالكولار في انسكاب حمأة نفايات المنجم الملوثة بالفلزات الثقيلة في نهر غواديامار الذي لوث مياه النهر وحوالي 5000 هكتار من المستنقعات بما في ذلك أجزاء من حديقة دونانا الوطنية. وبصرف النظر عن الآثار المباشرة، فإن لهذه الانسكابات أيضاً آثار طويلة الأمد على النظام الإيكولوجي للنهر، حيث تحتجز الفلزات الثقيلة في البيئة الطبيعية بسبب امتزاجها بسهولة من قبل الرواسب الناعمة وترسبها على قاع النهر والسهول الفيضية. وعلى الرغم من التنظيف المكثف للمناطق التي غمرتها الفيضانات في حديقة دونانا الوطنية في الأشهر التي تلت حادث أزنالكولار، إلا أن معظم المناطق المغمورة بالمياه لا تزال تظهر تراكيز مرتفعة من الزرنيخ والفلزات الثقيلة الأخرى أعلى بكثير من الحدود المسموح بها. وقد تساعدنا الموديلات البيئية الطويلة الأمد على فهم أين يتم تخزين الملوثات في رواسب الأنهار وكيف تنتشت بعيداً باتجاه المصب في النظام النهري.

من الواضح أن تلوث مياه الأنهار والرواسب، سواء بسبب الإطلاقات العرضية على النحو المبين أعلاه أو للانبعاثات الطويلة الأمد، تترتب عليه آثار تتجاوز بكثير تراكيز المواد الكيميائية في المياه

والرواسب، وذلك لأن الملوثات تتراكم في السلسلة الغذائية. وإذا استطعنا تحديد التوزيع المكاني والزمني للتراكم البيئي للملوثات في المياه والرواسب ومعدلات نقلها إلى شبكة الأغذية عبر مختلف المسارات، فقد نكون قادرين أيضا على تقييم تعرض البشر والكائنات الأخرى للملوثات. وكما تذكر، كان هذا هو الهدف الثاني لتطوير الموديلات الرياضية.

الغرض الثالث - وهو التنبؤ بالظروف المستقبلية في إطار سيناريوهات مختلفة للتغير البيئي واستراتيجيات الإدارة - له أهمية خاصة في دعم القرارات المتخذة في عملية صياغة سير الأمور. ونظرا لوجود الكثير من الشكوك في العوامل التي تحدد انبعاثات الملوثات وتشتتها في المستقبل (على سبيل المثال، الظروف الجوية والمناخية في المستقبل، والتنمية الاجتماعية والاقتصادية، وانبعاثات المواد الخطرة)، فمن غير الواقعي التنبؤ بالتوزيعات المستقبلية لتركيز الملوثات في البيئة. لذلك، بدلا من التنبؤ بالمستقبل، من المعتاد استخدام سيناريوهات؛ يمكن تعريفها على أنها وصف افتراضي واضح بشكل عام لتسلسل الأحداث المستقبلية المحتملة. يمكن أن تكون السيناريوهات بمثابة مدخلات لموديلات رياضية، وبالتالي، المساعدة في الإجابة على الأسئلة "ماذا لو". ومن الأمثلة على هذه الأسئلة: ما هي الآثار على الجريان السطحي للمغذيات من أحواض الأنهار الكبيرة إذا تغيرت أنماط الحرارة وهطول الأمطار بسبب الاحترار العالمي أو إذا تغير استخدام الأراضي بسبب التنمية الاجتماعية والاقتصادية؟ ما هي الآثار على نوعية المياه الجوفية الإقليمية إذا ازداد التحضر؟ إذا كان السؤال ماذا لو متعلق بإجراءات إدارية محتملة، مثل خفض معدلات استخراج المياه الجوفية أو توسيع مرافق معالجة مياه الصرف الصحي، فإن الموديلات قد تساعد أيضا في تقييم تأثير هذه الإجراءات على نوعية المياه.

الغرض الرابع - وهو تخفيض تكاليف رصد نوعية التربة والمياه - يرتبط بارتفاع تكاليف أخذ العينات والتحليل المختبري. إذا تمكنا من التنبؤ بالتركيز البيئي للمواد الملوثة في نقاط أو مواقع غير منمذجة في وقت محدد بدقة كافية، فإننا لسنا بحاجة إلى أخذ عينات في هذه المواقع أو النقاط في الوقت المحدد. وبالتالي تصبح هذه العينات زائدة عن الحاجة في استراتيجيات الرصد ويمكن حذفها دون فقدان المعلومات. وبهذه الطريقة، قد تساعد الموديلات البيئية في التحسين الاقتصادي لشبكات رصد التربة والمياه الجوفية ونوعية المياه السطحية.

الغرض الخامس، من أجل اكتساب فهم أفضل لآليات المراقبة، له أهمية خاصة في إطار البحث والتطوير. تعالج الموديلات التقليدية لنقل الملوثات ديناميكيات متطلب الأوكسجين البيوكيميائي في مياه الأنهار، وتطور الشكل الشبيه بالريشة للملوث لمادة كيميائية واحدة في مياه جوفية. في الآونة الأخيرة، تم بذل الكثير من الجهد في تفاصيل الانعكاسات البيوكيميائية والتفاعلات التي تحدث أثناء النقل وإدماجها في موديلات نوعية المياه. ومن ناحية أخرى، فإن نمذجة النقل الكيميائي غالبا ما تستغرق وقتا طويلا في حال كان الموديل يتضمن التفاعلات فيما بين عدة حجرات بيئية (تربة، مياه جوفية، ومياه سطحية، رواسب وكائنات حية) والمنطقة التي تم عمل الموديل لها كبيرة. ولذلك، يجري البحث عن طرق لتحديد القوى الدافعة بصورة فعالة ولتوسيع نطاق الأوصاف النمذجية على النطاق الإقليمي أو فوق الإقليمي. وقد يؤدي التوصل إلى نظرة أفضل إلى العمليات الرئيسية الحاكمة ومعدلاتها إلى تحسين الموديلات؛ وهذا من شأنه أن يحسن من التنبؤ بالتراكيز الكيميائية أو الأحمال وبالتالي الاستفادة من أغراض أخرى أيضا. ولا ينبغي أن يؤدي وضع موديلات محسنة لنقل الملوثات إلى موديلات أكثر تعقيدا، بل قد يؤدي إلى نماذج أبسط والتي قد تم منها حذف العمليات غير ذات الصلة؛ وهذا من شأنه أن يوفر الجهد الحسابي، وبالتالي الوقت والمال.

3.10 تصنيف الموديلات الرياضية

بشكل عام، يمكن تقسيم الموديلات الرياضية إلى فئتين واسعتين. موديلات فيزيائية *Physical models* تستخدم علم معروف لنمذجة العمليات على أساس سلوك الأنظمة. ومن أمثلة الموديلات الفيزيائية موديلات انتقال المياه الجوفية والمياه السطحية المعتمدة على مبادئ فيزيائية من ميكانيكا الموائع. تستخدم الموديلات التجريبية *Empirical models* عندما لا يكون كافيا ما معروف عن الفيزياء الكامنة، أو عندما يتطلب تطبيق الفيزياء الكامنة قرارا غير عملي مفصل لتوصيف النظام. وتستند هذه الموديلات على الملاحظة التجريبية ومن ثم تجهيز الموديلات عمليا لهذه الملاحظات إما عن طريق التجربة والخطأ أو بواسطة التقنيات الإحصائية. ويعرف الإجراء المناسب بمعايرة الموديل. ومن الأمثلة على الموديلات التجريبية موديلات تصف الاعتماد على درجة حرارة معدل التحلل البيولوجي للمواد الكيميائية العضوية. عمليا، ليس هناك حدود حادة بين موديلات فيزيائية صارمة وموديلات تجريبية كاملة. ومع ذلك، فإن الموديلات البيئية المعقدة غالبا ما تكون مزيجا من الموديلات القائمة على القوانين الفيزيائية والموديلات التجريبية، لذلك يقدم هذا الكتاب كلا النهجين.

ثمة تصنيف هام آخر للموديلات الرياضية البيئية ينطوي على التمييز بين موديلات ديناميكية *dynamic models*، بمعنى موديلات تتطوي على تغير خلال زمن وتفاعلات زمنية متغيرة، وموديلات ساكنة *static models*، بمعنى موديلات تصف حالة مستقرة. إذا كان التفاوت الزمني في حالة النظام ضئيلاً، يمكن اعتبار النظام في حالة مستقرة ويمكن تجاهل البعد الزمني ويكفي موديل ساكن لوصف حالة النظام. على العكس من ذلك، إذا تغيرت حالة النظام بشكل كبير مع الوقت، يكون الموديل الديناميكي ضروري. عند حل موديل رياضي، فإن مدخلات الموديل الرئيسية إلى جانب معاملات الموديل هو ما يسمى بظروف الحدود التي تصف القيم الثابتة أو المتغيرة بمرور الوقت لمتغيرات الحالة عند حدود النظام. يتطلب الموديل الديناميكي أيضاً شروطاً أولية *initial conditions*؛ وهذا يعني ضمناً أنه ينبغي تحديد حالة النظام في بداية فترة الموديل. لا يتطلب الموديل الساكن ظروف أولية، ولكن نظراً لأن عمليات النقل الكيميائي ديناميكية، فإن هذه الموديلات لا تطبق إلا في ظروف خاصة.

وللتلخيص، تتكون الموديلات الرياضية البيئية من خمسة مكونات:

- مجموعة متغيرات الحالة التي تحدد حالة أو ظرف النظام؛
- مجموعة من متغيرات الإدخال أو وظائف قسرية تؤثر على حالة النظام؛
- مجموعة المعادلات الرياضية التي تمثل العمليات داخل النظام والعلاقات بين الوظائف القسرية ومتغيرات الحالة، بما في ذلك تقنية الحل الرياضي؛
- مجموعة الثوابت الفيزيائية العالمية التي لا تخضع للتباين، مثل رقم أفوكادرو أو ثابت الغاز؛
- مجموعة من معاملات أخرى في المعادلات الرياضية، والتي هي إما ثابتة داخل النظام أو تختلف في المكان والزمان.

وهكذا، فإن تعريف الموديل البيئي المستخدم هنا يتضمن أكثر من مجرد برنامج كمبيوتر قابل للتنفيذ.

يتمثل أحد الجوانب الأساسية في النمذجة البيئية في اختيار عدد أبعاد الموديل المكانية. كما يعتمد عدد الأبعاد المكانية (صفر إلى ثلاثة) المختارة لوصف النظام البيئي على التباين المكاني للعوامل الرئيسية التي تحكم حالة النظام. وإذا كان هذا الاختلاف المكاني غير ذي أهمية أو غير ذي صلة،

يمكن اختيار موديل ذي أبعاد صفيرية أو موديل مجمع أو مكدل *lumped model*، يعمل فيه متوسط النظام بشكل مكاني. ومن الأمثلة على موديلات صفيرية البعد المستخدمة على نطاق واسع ما يسمى بموديلات الصندوق *box models* أو موديلات ماكاي *Mackay models* التي تصف متوسط تقسيم الملوثات بين مختلف الحجرات البيئية مثل الرواسب، الماء المسامي، المياه السطحية والمستويات الغذائية المختلفة للسلسلة الغذائية. وتستخدم هذه الموديلات عادة في تقييم المخاطر البيئية؛ فهي تطبق على مناطق أكبر، مثل بحيرة بأكملها أو حوض نهر. وعلى النقيض من ذلك، يأخذ الموديل الموزع *distributed model* في الحسبان الاختلاف المكاني لأنماط الكيانات والعمليات البيئية. وعادة ما تستخدم الموديلات أحادية البعد عندما يسود التغير المكاني في اتجاه واحد: على سبيل المثال، التوزيع العمودي للملوثات خلال مقطع تربة، أو الاختلاف الطولي لنوعية المياه في نهر. بالنسبة لبعض مشاكل نوعية مياه النهر، قد يكون هناك حاجة إلى موديل ثنائي الأبعاد: على سبيل المثال، عند نمذجة تشتت الملوثات على جزء من سهل فيضي محلي. وبالنسبة للجسام المائية السطحية الأكثر تعقيداً، قد تكون هناك حاجة إلى موديل ثلاثي الأبعاد: على سبيل المثال، عندما يحدث التقسيم الطبقي للحرارة في البحيرات العميقة أو تركيز الملح في مصبات الأنهار. ولأن تركيبة المياه الجوفية تختلف عادة عمودياً وأفقياً، فإن موديلات نوعية المياه الجوفية عادة ما تتطلب أيضاً ثلاثة أبعاد.

في السنوات الأخيرة، كان هناك اهتمام متزايد بتطوير موديلات موزعة مكانياً تحاكي أو تتنبأ بمصادر الملوثات ونقلها ومصيرها على مستوى مستجمعات المياه. وفي الوقت نفسه، تم أيضاً تنفيذ موديلات ماكاي لتمثيل تقسيم الملوثات على الحجرات أو المقصورات البيئية بطريقة موزعة مكانياً. وقد استخدمت معظم دراسات الموديلات المذكورة نظام المعلومات الجغرافية، لأن له ميزات ومفيد لإعداد مدخلات موديل من مجموعة بيانات مكانية كبيرة عن خصائص مستجمعات المياه (على سبيل المثال الارتفاع ونوع التربة واستخدام الأرض والهيدرولوجيا) وللمعالجة اللاحقة لمخرجات الموديل. وتستند بعض الموديلات تماماً إلى نظم المعلومات الجغرافية، مما يعني أن هذه الموديلات تعمل كلياً في بيئة نظم المعلومات الجغرافية باستخدام لغة البرمجة المتكاملة. وقد فتحت هذه التطورات الباب أمام العلماء الذين يريدون بناء موديلات بيئية خاصة بهم مصممة خصيصاً لأهدافهم الخاصة والبيانات المتاحة.

التمارين

1. أعطي ثلاث أمثلة على الأقل لآليات التغذية المرتدة التي تسيطر على تحلل المادة العضوية في التربة. حدد ما إذا كانت آليات التغذية الراجعة هذه إيجابية أم سلبية.
2. ما هو الفرق بين نظام مغلق ونظام مفتوح؟
3. لماذا يكون حوض التصريف وحدة ملائمة لدراسة نقل الملوثات ومصيرها؟
4. تركيز النترات في بحيرة ذات حجم 100000 م³ والتي لا تحتوي على تدفق خارجي يحدد من خلال المدخلات عبر الترسيب الجوي والخسائر الناجمة عن إزالة النتروجين. التركيز في البحيرة هو 0.2 ملغم/لتر. يعطى معدل إزالة النتروجين من خلال:
إزالة النتروجين (ملغم/لتر/يوم) = 0.1 (1/يوم) × تركيز النترات (ملغم/لتر)
أ. أحسب زمن الاستجابة لنظام البحيرة هذا.
ب. أحسب كتلة النترات في نظام البحيرة
ج. أحسب زمن الإقامة للنترات في نظام البحيرة.
5. صف الفرق الرئيسي بين المصادر النقطية والمنتشرة وأثرها على جودة المياه السطحية الإقليمية.
6. صف الاختلافات بين الموديلات الفيزيائية والتجريبية والاختلافات بين الموديلات المكننة والموزعة.
7. لماذا لا يتطلب الموديل الثابت ظروف أولية؟
8. إعطاء عدد كاف من الأبعاد المكانية لنموذج نوعية التربة للحالات التالية:
أ. ترشح الفسفور إلى داخل التربة
ب. توزيع مكاني للسيزيوم المشع في مستجمعات المياه الجبلية
ج. امتصاص المبيدات من قبل كائنات التربة في حقل
فسر إجاباتك.

الفصل الحادي عشر

انتقال المادة

1.11 توازن الكتلة

تقاس كميات المكونات الكيميائية بكميات كتلية (على سبيل المثال ملغم أو كغم أو طن) أو وحدات ذات صلة (مولات أو بيكريل في حالة العناصر المشعة). يعبر عن هذه الكميات على هذا النحو، أو كتركيز لكل وحدة كتلة من مياه وصخور وتربة أو رواسب (تركيز كتلة، **mass concentration** على سبيل المثال ملغم/كغم، % (في المئة)، جزء من المليون (ppm)، جزء من المليار (ppb))، أو لكل وحدة حجم (تركيز حجم **volume concentration**، على سبيل المثال ملغم/لتر، مولارية M (= مولات/لتر)). وبما أن المياه العذبة لها كثافة محددة قدرها 1.00 كغم/لتر، فإن تراكيز الكتلة في المياه العذبة تساوي تقريباً تراكيز الحجم. وعلاوة على ذلك، يمكن أيضاً التعبير عن كمية المواد الكيميائية لكل وحدة مساحة (على سبيل المثال بيكريل/م²، طن/هكتار) أو لكل وحدة زمنية (على سبيل المثال كغم/ثانية، طن/سنة). كما يشار إلى كمية المواد الكيميائية أو الرواسب المنقولة في وحدة الزمن كحمل **load**.

إن مجموعة الخيارات المتاحة للتعبير عن كمية المواد تشدد على الحاجة إلى الاستخدام المتسق للوحدات والأبعاد الفيزيائية. فحص دقيق لتناسق الوحدات هو وسيلة بسيطة لكنها قوية لاعتراض الأخطاء في المعادلات الرياضية. لإختبار ما إذا كانت نتيجة الحساب لديها الأبعاد الصحيحة، يجب التحقق من أن الجانبين الأيسر والأيمن من المعادلة يتم حلها بنفس وحدات القياس. بالإضافة إلى إعطاء نظرة ثاقبة إلى التعبير الرياضي، فإن تدقيق مثل هذا يكشف أيضاً عن مصطلحات مفقودة أو زائدة والتي تسبب وحدات زائفة ونتائج خاطئة. على سبيل المثال، يمكن حساب الحمل الكيميائي للنهر من خلال:

$$(1.11) \text{ الحمل} = \text{سرعة التدفق (م}^3 \text{ ثانية}^{-1}) \times \text{مساحة المقطع العرضي (م}^2) \times \text{التركيز (غم م}^{-3})$$

تكون وحدات الحمل (غم/ثانية) بأبعاد [وحدة كتلة/وحدة زمن]. لاحظ أن وحدة التركيز (غم/م³) تساوي (ملغم/لتر). وإذا أردنا أن نعبر عن الحمولة في (طن/سنة)، ينبغي ضرب الحمل في (غم)

ثانية) بمقدار (31,536,000 ثانية\سنة $\times 10^{-6}$ طن\غم = 31,536). إذا كانت مساحة المقطع العرضي لقناة النهر قد حذفت من المعادلة، سيمثل الحمل الوحدات (غم\م² ثانية) بأبعاد [وحدة كتلة\وحدة طول² وحدة زمن]، والتي من الواضح أنها ليست أبعاد الحمل الكيميائي. ومن ناحية أخرى، تجدر الإشارة أيضا إلى أن اتساق الوحدات والأبعاد لا يضمن أن النتيجة صحيحة. على سبيل المثال، في المعادلة (1.11) إذا استخدمنا المساحة السطحية لجزء من النهر بدلا من مساحة المقطع العرضي، فعلى الرغم من أن الوحدات متسقة إلا أن النتيجة لا معنى لها. إذا قمنا بحساب الحمل النيتروجيني غير العضوي في النهر ولكن في المعادلة (1.11) قمنا بملء مجموع تراكيز النترات والأمونيوم في مياه النهر، فمن الواضح أن النتيجة هي أيضا خطأ على الرغم من أن الوحدات هي مرة أخرى متسقة. في هذه الحالة، علينا تحويل تراكيز النترات والأمونيوم إلى تراكيز النيتروجين باستخدام ثوابت متكافئة:

$$(2.11) \text{ حمل النايتروجين (غم نيتروجين\ثانية) = سرعة التدفق (م\ثانية) \times مساحة المقطع العرضي (م}^2\text{) \times (62\14 \times \text{تركيز النترات (غم نترات\م}^3\text{) + (18\14 \times \text{تركيز الامونيوم (غم أمونيوم\م}^3\text{))}$$

مثال 1.11 حساب الحمل

متوسط تركيز أورثو فوسفات السنوي في نهر هو 0.04 ملغم\لتر. ويبلغ متوسط التصريف السنوي للنهر 8.2 م³ ثانية. أحسب الحمولة السنوية من الفوسفور غير العضوي المذاب بالأطنان\سنة.

الحل

أولا، أحسب تركيز الفوسفور غير العضوي من تركيز أورثو فوسفات (مقارنة المعادلة 2.11). الكتلة المولية للأورثو-فوسفات (PO_4^{3-}) هي 31 (من الفسفور P، انظر الملحق الأول) + 4 \times 16 (من الاوكسجين O) = 95. حمل الفوسفور غير العضوي هو:

$$\text{حمل الفسفور غير العضوي المذاب} = 0.04 \times 95 \backslash 31 = 0.107 \text{ غم\م}^3 \text{ ثا} = 0.107 \text{ غم\م}^3 \text{ ثا}$$

$$= 31,536 \times 0.107 = 3.37 \text{ طن\سنة}$$

لاحظ أن التركيز قد يتذبذب كثيرا خلال العام، وغالبا ما يعتمد على تصريف النهر. إذا كان هذا هو الحال، فإن ضرب متوسط التركيز بمتوسط التصريف يعطي نتائج غير دقيقة للحمل السنوي.

في الفصل 10 رأينا أن قانون حفظ الكتلة يفرض أن التغيرات في الكتلة الإجمالية في مستودع، أو حجم التحكم، ينبغي أن تدرس من حيث المدخلات والمخرجات. حجم التحكم هو تربة أو جسم مائي مع حدود محددة بوضوح، وكما ذكر من قبل، يمكن أن تتكون من وحدة وظيفية، وحدة مورفولوجية، أو مربع اعتباطي في أي مكان على الأرض. ويمكن أيضا أن تكون صغيرة مثل شريحة رقيقة متناهية الصغر من المياه في نهر. يمكن النظر إلى المياه على أنها مادة مقاومة للتغير مع مدخلات وتدفقات خارجة فقط من جسم مائي مجاور. وهكذا، تنطبق نفس المبادئ على المواد المقاومة للتغير الأخرى (أي المواد غير المتفاعلة أو الخاملة) التي تنقلها المياه، مثل الكلوريد. وقد تكون التغيرات في الكتلة الكلية للمواد غير القابلة للتغير أيضا نتيجة للتحويل الفيزيائي والبايوكيميائي. توازن الكتلة هو مجرد حساب تفاعلات، مخرجات، مدخلات، وتغير في تخزين الكتلة:

$$(3.11) \text{ التغير في الخزن} = \text{مدخلات} - \text{تدفقات خارجية} \pm \text{تحويلات}$$

إذا نظرنا، على سبيل المثال، إلى نظام تخزين بحيرة بسيط، فإن مصطلح التحويل هو صفر، لأن المياه مادة مقاومة للتغير. وإذا افترضنا أن الكثافة النوعية للمياه لا تزال هي نفسها على مر الزمن، يمكن التعبير عن التوازن الكتلي للمياه في البحيرة بمعادلة الفرق الجبري التالية:

$$(4.11) \Delta V = (Q_{in} - Q_{out}) \Delta t$$

حيث ΔV = التغير في حجم التخزين [وحدة طول³]، Q_{in} = مدخل من تغذية مجاري مياه، مياه جوفية وهطول مطري [وحدة طول³ \ وحدة زمن]، Q_{out} = مخرج من خلال تصريف مجرى مائي، تسرب إلى مياه جوفية وتبخر [وحدة طول³ \ وحدة زمن]، Δt = زيادة الوقت [وحدة زمن]. إذا افترضنا أن المساحة السطحية للبحيرة لا تتغير مع مستوى المياه، يمكن الحصول على التغير في عمق مياه البحيرة H [وحدة طول] بقسمة جانبي المعادلة على مساحة السطح A [وحدة طول²].

$$(5.11) \Delta H = \frac{\Delta V}{A} = \frac{(Q_{in} - Q_{out})}{A} \Delta t$$

ويمكن إجراء معادلة الفرق هذه في معادلة تفاضلية إذا قسمنا جانبي المعادلة بواسطة Δt ونأخذ الحد $\Delta t \rightarrow 0$:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{(Q_{in} - Q_{out})}{A} \quad (6.11)$$

ويعطى جريان المخرج من خلال المجرى المائي بواسطة المعادلة (1.10)، ومن ثم يمكن إعادة كتابة المعادلة على النحو التالي:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{Q_{in}}{A} - \frac{kV}{A} = \frac{Q_{in}}{A} - kH \quad (7.11)$$

حيث H = متوسط عمق المياه [وحدة طول]. ويلاحظ أن هذه المعادلة هي معادلة تفاضلية من الدرجة الأولى، حيث تمثل H متغير الحالة، Q_{in} حالة حدود أعلى النهر (المنبع)، و k معامل ثابت داخل النظام. هذه المشكلة لديها حل تحليلي، شريطة أن Q_{in} إما ثابتة مع مرور الوقت أو موصوفة من خلال دالة مستمرة للزمن. إذا كان Q_{in} ثابتة مع مرور الوقت، فإن الحل التحليلي هو (انظر الإطار 1.11):

$$H(t) = \frac{Q_{in}}{kA} + \left(H_0 - \frac{Q_{in}}{kA} \right) e^{-kt} \quad (8.11)$$

النظام في حالة مستقرة إذا كانت المدخلات والمخرجات في توازن وعمق المياه لا يتغير مع الوقت، وبالتالي:

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad (9.11)$$

وبالتالي، فإن الحل التحليلي للحالة المستقرة بالنسبة لعمق مياه البحيرة في خزان البحيرة يقرأ:

$$H_{eq} = \frac{Q_{in}}{kA} \quad (10.11)$$

مثال 2.11 عمق مياه بحيرة والتصريف

تغذى بحيرة ذات مساحة سطحية 4 هكتار بواسطة مجرى مائي ذو تصريف 3.8 م³/ثا. عمق ماء البحيرة هو 5 م.

أ. على فرض $k = 2 \cdot 10^{-5}$ ثانية هل سيرتفع أم ينخفض منسوب البحيرة؟

ب. أحسب عمق ماء البحيرة بعد زمن الاستجابة.

ج. أحسب إلى أي مدى يجب أن يكون تصريف مجرى الماء المغذي للحفاظ على عمق مياه بحيرة 5 م.

الحل

أ.

استخدم المعادلة (7.11) لحساب التغير في عمق مياه البحيرة:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{3.8}{4 \cdot 10^4} - 2 \cdot 10^{-5} \times 5 = -5 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$$

التغير سلبي، وبالتالي فإن مستوى مياه البحيرة سوف ينخفض.

وهناك طريقة أخرى لحساب عمق التوازن لمياه البحيرة (المعادلة 10.11):

$$H_{eq} = \frac{3.8}{2 \cdot 10^{-5} \times 4 \cdot 10^4} = 4.75 \text{ m}$$

عمق مياه البحيرة الفعلي أكبر من عمق التوازن هذا، مما يعني أنه لتحقيق التوازن تحتاج مياه البحيرة إلى الانخفاض.

ب.

زمن الاستجابة ($k = 1 = 50000$ ثانية = 13.9 ساعة) يعطي الوقت اللازم لتقليل الفرق بين أعماق مياه البحيرة المتوازن والفعلي بنسبة 63 في المئة. وهكذا، بعد 13.9 ساعة يكون عمق مياه البحيرة هو

$$H(13.9 h) = 5 - 0.63 \times (5 - 4.75) = 4.84 \text{ m}$$

ويمكن أيضا حساب ذلك باستخدام المعادلة (8.11):

$$H(50\,000 \text{ s}) = \frac{3.8}{2 \cdot 10^{-5} \times 4 \cdot 10^4} + \left(5 - \frac{3.8}{2 \cdot 10^{-5} \times 4 \cdot 10^4} \right) e^{-2 \cdot 10^{-5} \times 50\,000} =$$

$$4.75 + 0.25 \times 0.37 = 4.84 \text{ m}$$

هذا في الواقع هو نفس النتيجة كما هو الحال في الحساب أعلاه.

ج.

استعمل المعادلة (10.11) لحساب ماذا سيكون التصريف Q_{in} إذا كان $H_{eq} = 5 \text{ m}$.

$$H_{eq} = \frac{Q_{in}}{2 \cdot 10^{-5} \times 4 \cdot 10^4} = 5 \text{ m}$$

$$Q_{in} = 5 \times 2 \cdot 10^{-5} \times 4 \cdot 10^4 = 4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

في أنظمة أكثر تعقيدا، على سبيل المثال عندما نقوم بمحاكاة سلسلة من بحيرات خازنة مع قيم مختلفة للمعامل k ، والتي تتغير مع الوقت، وظرف حدود المنبع Q_{in} التي تتغير مع الوقت، فإن إيجاد حل تحليلي قد يكون معقد جدا أو حتى مستحيل. في مثل هذه الحالات، يجب إيجاد حل عددي **numerical solution** للمعادلة التفاضلية عن طريق التكامل العددي، الذي ينطوي على التقريد في المكان والزمان (أي تقسيم المكان والوقت إلى وحدات منفصلة) واستخطاط محلي للمشكلة على مستوى الوحدات المنفصلة. ويوضح الإطار 2.11 تقنية حل عددي بسيطة للمعادلة (7.11). في الحالات التي يكون فيها المعامل k غير ثابت مع الوقت، يمكن تطبيق قيم مختلفة من k على مختلف الخطوات الزمنية؛ وهذه ميزة هامة للنمذجة العددية خلال الحلول التحليلية.

إن انتقال المواد في التربة والمياه يحكمه أساسا نوعان من العمليات الفيزيائية: التآفق (انتقال أفقي) **advection**، أي الحركة السائبة مع الماء من مكان إلى آخر (يشار إليه أيضا بالانتقال بالحمل convection)، والتشتت **dispersion**، بمعنى خلط عشوائي أو على ما يبدوا عشوائي مع الماء. يمكن أن تتحرك سوائل الطور غير المائي بشكل مستقل عن جريان المياه، وذلك بسبب كثافة

الجريان. ويمكن أيضا ان تنتقل المواد الكيميائية في الطور الغازي أو تنتقل بيولوجيا عن طريق تحرك الكائنات الحية، مثل سباحة الأسماك الملوثة أو حفر حيوانات التربة الملوثة. وعلاوة على ذلك، يمكن أن تخضع المواد إلى تحول كيميائي أو فيزيائي. وينبغي أن يأخذ موديل النقل الكيميائي في الاعتبار كامل هذه العمليات واعتماداتها المعقدة على عوامل بيئية مختلفة. ولأن معاملات الموديل تختلف مكانيا وزمانيا، فإن المعادلات التفاضلية التي تصف النقل الكيميائي نادرا ما يمكن حلها تحليليا؛ بدلا من ذلك، يتم حل المعادلات عادة باستخدام تقنيات عددية.

الإطار 1.11 الحل التحليلي للمعادلة التفاضلية (7.11)

يمكن إعادة كتابة المعادلة (7.11) كما يأتي:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{Q_{in}}{A} - kH = p - qH \quad (1.11)$$

$$p = \frac{Q_{in}}{A}, \quad \text{حيث}$$

$$q = k \quad \text{و}$$

لحل هذه المعادلة التفاضلية، نحدد:

$$H' = He^{qt} \quad (1.11 \text{ ب})$$

إذا قمنا بتفاضل هذه المعادلة فيما يتعلق ب t (بمساعدة قاعدة السلسلة)، نحصل على:

$$\frac{dH'}{dt} = \frac{dH}{dt} e^{qt} + Hqe^{qt} = e^{qt} (p - qH + qH) = pe^{qt} \quad (1.11 \text{ ج})$$

تكامل هذه المعادلة يعطي:

$$H' = \frac{p}{q} e^{qt} + H'_0 \quad (1.11 \text{ د})$$

دمج المعادلات (1.11 ب) و (1.11 د) يعطي:

$$H = \frac{p}{q} + H'_0 e^{-qt} \quad (1.11 \text{ هـ})$$

إذا أخذنا H_0 لتكون القيمة الأولية لـ H عند $t = 0$ ، عندئذ:

$$H'_0 = H_0 - \frac{P}{q} \quad (1.11 \text{و})$$

دمج المعادلات (1.11هـ) و (1.11و) يعطي:

$$H(t) = \frac{P}{q} + \left(H_0 - \frac{P}{q} \right) e^{-qt} \quad (1.11 \text{س})$$

إذا أعدنا القيم ل p و q نحصل على:

$$H(t) = \frac{Q_{in}}{k A} + \left(H_0 - \frac{Q_{in}}{k A} \right) e^{-kt} \quad (1.11 \text{ح})$$

لاحظ ان الحالة المستقرة لمستوى ماء البحيرة يتم الوصول إليه t ← ∞ ،

$$H(\infty) = \frac{Q_{in}}{k A} \quad \text{وبالتالي}$$

يستكشف هذا الفصل خلفية واشتقاق المعادلات الحاكمة التي تستخدم على نطاق واسع في موديلات النقل الكيميائي لمختلف الحجرات أو المقصورات البيئية للتربة والمياه الجوفية والمياه السطحية. من حيث المبدأ، الاوصاف الرياضية للانتقال الكيميائي في هذه الحجرات متطابقة تقريبا: معادلة النقل التي تصف حركة المادة المذابة في المياه الجوفية يمكن أيضا أن تعتمد لبناء موديل خلط مياه الفضلات الصناعية المطروحة بعد المعالجة إلى في النهر. إذا كانت الاختلافات في المعادلات تحدث لحجرات محددة، فسيتم الإشارة إليها.

الاطار 2.11 الحل العددي للمعادلة التفاضلية (7.11): طريقة يولر Euler البسيطة

إذا قمنا بتمثيل الوقت في خطوات زمنية ل Δt ، عندئذ:

$$t_i = t_{i-1} + \Delta t \quad (2.11 \text{أ})$$

مستوى ماء خزان البحيرة عند الخطوة الزمنية t_i هو:

$$H(t_i) = H(t_{i-1}) + \frac{dH}{dt} \Delta t \quad (2.11 \text{ب})$$

دمج المعادلة (2.11ب) مع (7.11) يعطي:

$$H(t_i) = H(t_{i-1}) + \left(\frac{Q_{in}}{A} - kH(t_{i-1}) \right) \Delta t \quad (2.11ج)$$

وباستخدام طريقة التكامل العددي البسيطة هذه، يمكن حساب مستوى البحيرة عند الخطوة الزمنية t_i بشكل واضح من مستوى البحيرة عند الخطوة الزمنية t_{i-1} باستخدام تقدير خطي للمعدل الذي ينخفض فيه مستوى البحيرة عند الخطوة الزمنية t_{i-1} . لاحظ أن طريقة يولر هذه ليست سوى طريقة رقمية بسيطة مع خطأ عددي كبير والتي يمكن تخفيضها باستخدام خطوة زمنية صغيرة بحجم Δt . قد تؤدي قيم كبيرة جدا لـ Δt إلى عدم استقرار عددي: على سبيل المثال، لأن الهبوط في مستوى البحيرة خلال خطوة زمنية واحدة يصبح أكبر من صعود ممكن نتيجة لتدفق المياه إلى الداخل بالإضافة إلى مستوى مياه البحيرة نفسه.

2.11 التآفق

1.2.11 معادلة التآفق

التآفق Advection هو عملية انتقال المواد في محلول أو عالق مع حركة الوسط (عادة مياه). تجري المياه بسبب قوى الجاذبية وتعاق من خلال الاحتكاك الداخلي (اللزوجة) والاحتكاك عند الاتصال بين المياه المتحركة والرواسب التي تجري فوقها أو من خلالها. تم تناول فيزياء حركة المياه في العديد من الكتب المنهجية الهيدرولوجية ويرد موجز لها في الإطارين 3.11 و 4.11. إذا جلبت مادة إلى مياه جارية، فإنها تنتقل في نفس الاتجاه وبسرعة واحدة كما المياه. إن التغير في كتلة المادة في حجم متحكم فيه خلال الوقت بسبب التآفق يساوي الفرق بين التدفق الداخلي للكتلة والتدفق الخارجي للكتلة (انظر الشكل 1.11) ويمكن أن يكتب كمعادلة الفرق التالية:

$$\Delta(VC) = - \Delta(QC) \Delta t \quad (11.11)$$

حيث V = حجم المياه في حجم التحكم [وحدة طول³]، C = التركيز [وحدة كتلة / وحدة طول³]، و Q = التصريف [وحدة طول³ / وحدة زمن]. إن العلامة السلبية على الجانب الأيمن من المعادلة تبين تركيزا متزايدا داخل حجم التحكم إذا كان التدفق الداخلي للكتلة أكبر من التدفق الخارجي

للكثافة. إن تقسيم المعادلة (11.11) بواسطة Δt وتقسيم آخر بواسطة الحجم التزايدى Δx = $\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{-\Delta(QC)}{A\Delta x}$ يعطى:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{-\Delta(QC)}{A\Delta x} \quad (12.11)$$

حيث A = مساحة المقطع العرضي لحجم التحكم [وحدة طول²]. إذا أخذنا الحدود كما $\Delta x \rightarrow 0$ و $\Delta t \rightarrow 0$ ، نحصل على:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{A} \frac{\partial(QC)}{\partial x} \quad (13.11)$$

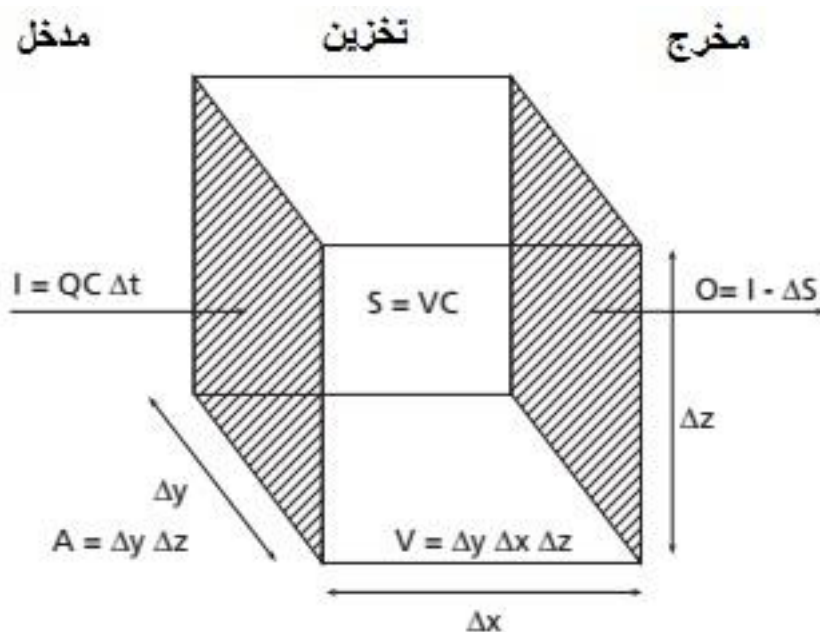
إذا افترضنا أن التصريف Q ثابت خلال Δx ، قد نعيد كتابة المعادلة (13.11) في:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (14.11)$$

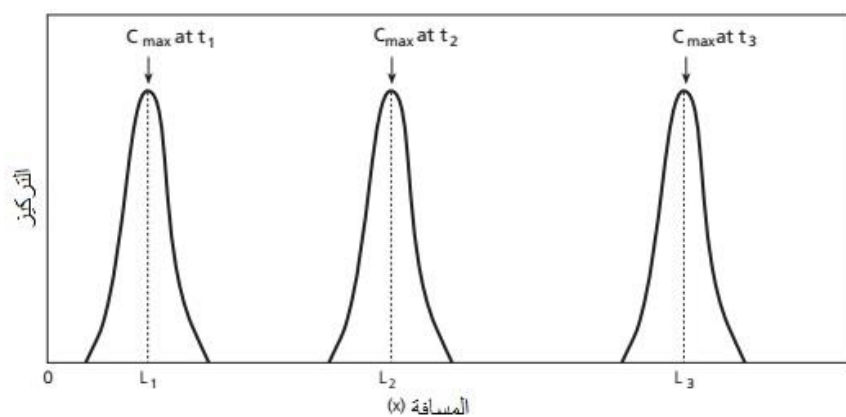
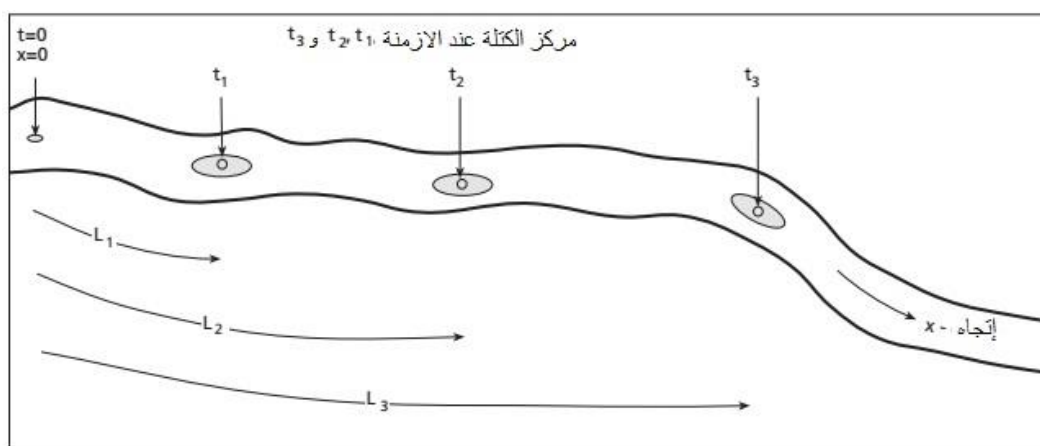
حيث \bar{u}_x = سرعة الجريان حسب متوسط المساحة [وحدة طول\وحدة زمن]. وبالنسبة للحالة الأولية $C(x, t_0) = C_0(x)$ ، يكون الحل التحليلي للمعادلة (14.11):

$$C(x, t) = C_0(x - u_x(t - t_0)) \quad (15.11)$$

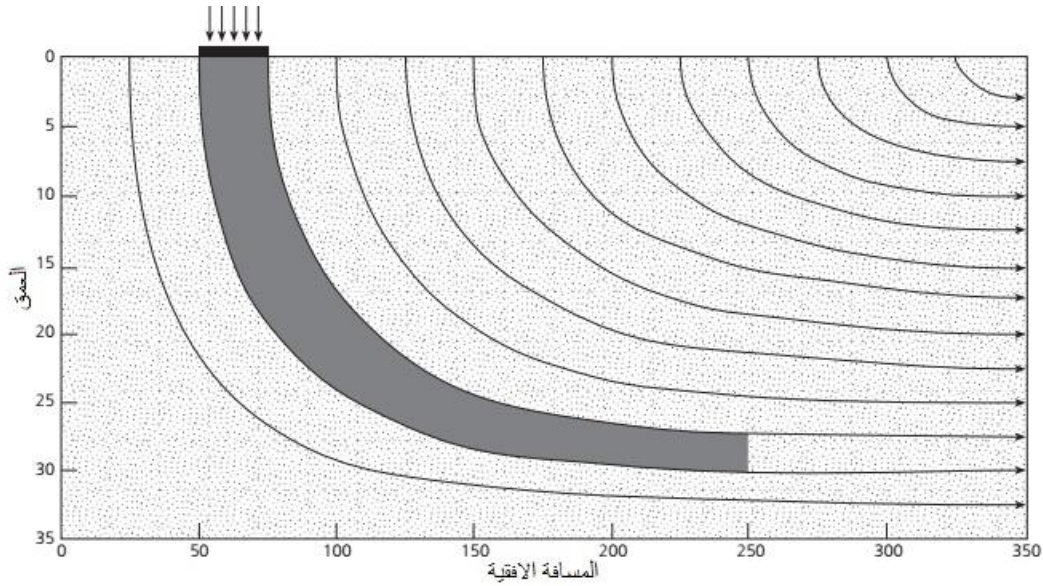
من المهم أن نلاحظ أنه إذا استخدمنا معادلة تأفق أحادي البعد (المعادلة 14.11)، فإننا نفترض أن تركيز الملوث متجانس في جميع أنحاء المقطع العرضي للنهر (أفقيا وعموديا). وإذا استخدمنا معادلة التأفق لحساب انتقال موجة تلوث مع التيار في نهر، فإن شكل الموجة سيبقى دون تغيير (انظر الشكل 2.11). ويبين الشكل 3.11 الانتشار الهبوطي لإدخال مستمر لمادة الى داخل مياه جوفية.



شكل 1.11 توازن كتلة لمادة في حجم تحكم خلال خطوة زمنية Δt .



شكل 2.11 انتشار حقن نبضي مع التيار بسبب التأفق. لاحظ أن شكل وحجم الكيموغرافات يبقى دون تغيير.



شكل 3.11 انتشار مع التيار لإدخال مستمر إلى مياه جوفية بسبب التأفق.

الإطار 3.11 فيزياء جريان المياه الجوفية ومياه التربة

تعتمد المعادلات الحاكمة التي تصف حركة المياه الأرضية والتربة إلى قوانين حفظ الكتلة (الاستمرارية) والعزم (قانون نيوتن الثاني للحركة). تشغل المياه في التربة الحيز المسامي بين حبيبات التربة. تعرف المسامية n porosity على النحو الآتي:

$$\text{المسامية } n = \frac{\text{حجم المسامات}}{\text{الحجم الكلي}} \quad (3.11\text{أ})$$

ويعرف محتوى رطوبة التربة الحجمي θ على النحو الآتي:

$$\text{محتوى رطوبة التربة الحجمي } \theta = \frac{\text{حجم الماء}}{\text{الحجم الكلي}} \quad (3.11\text{ب})$$

لاحظ أن كل من n و θ بدون وحدات و θ تساوي n إذا كانت المسام مشبعة تماماً بالماء. يتم وصف الطاقة الكلية للمياه من خلال الارتفاع الهيدروليكي الذي يتكون من ثلاثة مكونات، وهي علو ارتفاع مستوى الماء بالنسبة لمصبه elevation head ، علو الضغط pressure head ، والطاقة السريعة velocity head وهي المسافة العمودية التي يقطعها سائل للحصول على سرعة معينة. لأن سرعة

جريان مياه الأرض والتربة بطيئة، يمكن تجاهل الطاقة السريعة ويمكن التعبير عن الارتفاع الهيدروليكي على النحو التالي:

$$h = \psi + z = \frac{P}{\rho_w g} + z \quad (3.11 \text{ ج})$$

حيث h = الارتفاع الهيدروليكي [وحدة طول]، ψ = علو الضغط [وحدة طول]، z = الارتفاع [وحدة طول]، ρ = الضغط [وحدة كتلة \times وحدة طول \times وحدة زمن²]، ρ_w = كثافة الماء (= 1000 كغم/م³) [وحدة كتلة \times وحدة طول³]، و g = ثابت التعجيل الأرضي (= 9.8 م/ثا²) [وحدة طول \times وحدة زمن²]. في حالة المياه الجوفية، يمكن تحديد الارتفاع الهيدروليكي في موقع معين تحت مستوى سطح الماء الجوفي عن طريق قياس مستوى المياه في أنبوب (بيزوميتر) مع فتحة أسفل الأنبوب في الموقع حيث يجري تحديد الارتفاع الهيدروليكي وفتحة عند قمة الأنبوب في تماس مع الغلاف الجوي. إذا لم يكن نسيج التربة أو الصخور مشبع تماماً، فإن المسام تكون مشغولة جزئياً بالهواء. وهذا هو المسؤول عن الفرق الأكثر أهمية مقارنة مع الظروف المشبعة، وهي أن علو الضغط ψ يكون سلبياً بسبب الامتصاص الشعري من قبل نسيج التربة. وتصور عادة العلاقة بين علو الضغط (أو علو الشفط) ψ ومحتوى رطوبة التربة θ في منحنى احتباس الماء أو منحنى pF ($pF = -\log \psi$) - ψ .

معادلة الاستمرارية ثلاثية الأبعاد لمياه تحت سطحية هي:

$$-\left[\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right] = \frac{1}{\rho_w} \frac{\partial (\rho_w n)}{\partial t} \quad (3.11 \text{ د})$$

حيث q = معدل التدفق الحجمي لكل وحدة مساحة من التربة (Q/A) [وحدة طول \times وحدة زمن]. لاحظ أن q لا يساوي سرعة التدفق الفعلية للمياه بين المسام. ولإستخلاص سرعة الجريان الفعلية، يجب تقسيم q بواسطة المسامية الفعالة n_{eff} ، أي المسامية المتاحة للجريان:

$$u = \frac{q}{n_{eff}} \quad (3.11 \text{ هـ})$$

حيث u = سرعة الجريان الفعلية للمياه الجوفية أو ماء التربة [وحدة طول\وحدة زمن]. لأن جريان المياه الجوفية بطيء، فهو جريان صفائحي وخالي من الاضطراب.

وفي حالة جريان المياه الجوفية المشبعة، يمكن إعادة كتابة الجانب الأيمن من المعادلة (3.11) على النحو التالي:

$$\frac{1}{\rho_w} \frac{\partial (\rho_w n)}{\partial t} = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (3.11 \text{و})$$

حيث S_s = التخزين المحدد [وحدة طول]، وهو ثابت التناسب المتعلق بالتغيرات في حجم المياه لكل وحدة تغير في الارتفاع الهيدروليكي. وبالتالي، فإن أي تغير في جريان المياه في حيز يؤدي إلى تغير في الارتفاع الهيدروليكي. وفي حالة المكنم المائي غير المحصور، يكون التخزين المحدد مساويا لجزء المسام الذي يمكن أن يشغله الماء بعد. وغالبا ما يكون هذا أقل قليلا من المسامية، لأن نسيج التربة نادرا ما يكون جاف تماما. وفي حالة المكنم المائي المحصور، يكون التخزين المحدد أصغر بكثير ويعتمد على التغيرات في حجم المسام نتيجة للتغيرات في الارتفاع الهيدروليكي، وبالتالي على انضغاط نسيج الصخور.

وفي حالة جريان مياه التربة غير المشبعة، فإن الجانب الأيمن من المعادلة (3.11) يساوي ما يلي:

$$\frac{1}{\rho_w} \frac{\partial (\rho_w n)}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3.11 \text{س})$$

مما يعني أن التغير في جريان المياه في الحيز يؤدي إلى تغيير في محتوى الرطوبة في التربة. يتم تمثيل معادلة العزم من خلال قانون دارسي، الذي يربط معدل الجريان مع الانحدار الهيدروليكي. الشكل أحادي البعد لقانون دارسي للجريان في الاتجاه x يقرأ:

$$q_x = -K_x \frac{\partial h}{\partial x} \quad (3.11 \text{ح})$$

حيث K_x = التوصيل الهيدروليكي [وحدة طول \ وحدة زمن]، والذي يعتمد على توزيع الحجم الحبيبي لنسيج التربة. ويكون التوصيل الهيدروليكي المشبع في حدود 10^{-2} م\ثا للحصى، 10^{-5} م\ثا للرمال، و 10^{-9} م\ثا للطين. في ظروف غير مشبعة، يقلل الهواء في التربة بشكل كبير من اتصال المسام، وبالتالي يقلل أيضا إلى حد كبير من الموصلية الهيدروليكية. وبالتالي، فإن التوصيل الهيدروليكي هو دالة لرطوبة التربة (وبالتالي لعلو الضغط).

ويؤدي الجمع بين قانون دارسي (المعادلة 3.11 ح) ومعادلة الاستمرارية (المعادلة 3.11 د) إلى:

$$(3.11 \text{ ط}) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) = \frac{1}{\rho_w} \frac{\partial (\rho_w n)}{\partial t}$$

هذه المعادلة لديها العديد من الحلول التحليلية لمختلف الحالات المبسطة لكل من جريان المياه الجوفية والجريان غير المشبع. لأن الجريان غير المشبع يتألف إلى حد كبير من تصريف عمودي محكوم بقوى الجاذبية، عادة ما تكون المودييلات غير المشبعة أحادية البعد. بالنسبة لمودييلات موزعة أكثر تعقيدا، يتم حل المعادلات في الغالب عدديا باستخدام رموز مودييلات متاحة، مثل موديل مودفلو MODFLOW، وهو موديل جريان المياه الجوفية ذي الفرق المحدود ثلاثي الأبعاد المستخدم على نطاق واسع.

الإطار 4.11 فيزياء جريان المياه السطحية

تعتمد المعادلات الحاكمة التي تصف جريان المياه السطحية إلى قوانين حفظ الكتلة (الاستمرارية) والعزم (قانون نيوتن الثاني للحركة). صياغة هذه المعادلات الأساسية لجريان أحادي البعد وغير مستقر (ديناميكي) في قناة مفتوحة وإهمال الجريان الداخلي الجانبي (من هطول امطار أو روافد نهريّة) وقص الرياح وفقدان الطاقة بسبب الدوامات يعطي معادلات سانت-فينانت Saint-Venant:

معادلة الاستمرارية Continuity equation

$$(4.11) \quad \frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial t} = 0$$

معادلة الزخم Momentum equation

$$\frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q^2}{A} \right) + g \frac{\partial H}{\partial x} - g (S_0 - S_f) = 0 \quad (4.11\text{ب})$$

حد تسارع موضعي
حد تسارع حملي
حد قوة الضغط
حد قوة الجاذبية
حد قوة الاحتكاك

موجة حركية
 موجة انتشارية
 موجة ديناميكية

حيث Q = تصريف المياه [وحدة طول³ \ وحدة زمن]، A = مساحة المقطع العرضي للقناة [وحدة طول²]، H = عمق المياه [وحدة طول]، g = ثابت التجعيل الأرضي (= 9.8 م \ ثا²) [وحدة طول \ وحدة زمن²]، S_0 = انحدار القاع [-]، و S_f = انحدار الاحتكاك [-]. إذا تغير مستوى المياه أو سرعة الجريان (Q / A) في موقع معين في قناة، فإن آثار هذا التغير تنتشر في اتجاه أعلى النهر. وتتمثل تأثيرات هذه المياه المندفعة الى الوراء من خلال المصطلحات الثلاث الاولى من المعادلة (4.11ب). ويمكن إهمال هذه المصطلحات بالنسبة لجريان فوق أرضي وجريان خلال قنوات ذات مقطع عرضي منتظم تقريبا بموازاة طولها. أما المصطلحات المتبقية فتشمل الموجة الحركية، التي تفترض $S_f = S_0$: قوى الاحتكاك والجاذبية توازن بعضها البعض. يتم وصف العلاقة بين انحدار الاحتكاك ومعدل الجريان بمعادلة جيزي Chezy أو معادلة مانينغ Manning. تقرأ معادلة جيزي:

$$u = C \sqrt{R S_f} \quad (4.11\text{د})$$

حيث u = سرعة جريان حسب متوسط المقطع العرضي [وحدة طول \ وحدة زمن]، C = معامل جيزي [وحدة طول^{0.5} \ وحدة زمن]، R = نصف القطر الهيدروليكي [وحدة طول]، نصف القطر الهيدروليكي يساوي المحيط المترطب مقسوما على مساحة المقطع العرضي. بالنسبة لمعظم الأنهار التي هي أوسع بكثير مما هي عميقة، نصف القطر الهيدروليكي يساوي تقريبا عمق المياه. وتتراوح القيم المثالية لمعامل جيزي بالنسبة إلى الأنهار بين 30-50 م^{0.5} اثا. تقرأ معادلة مانينغ:

$$u = \frac{R^{2/3} S_f^{1/2}}{n} \quad (4.11\text{هـ})$$

حيث n معامل خشونة مانينغ، مع U معبر عنها بالمتري ثانية و R معبر عنها بالمتري. وتتراوح القيم المثالية لمعامل خشونة مانينغ بين 0.012 لقنوات خرسانية ملساء، و 0.040 لمجري مياه متعرجة، إلى 0.100 لقنوات في سهول فيضية ذات غطاء نباتي كثيف. معادلة جيزي ومانينغ تنطبقان فقط على الجريان المضطرب، وهو الحال دائما تقريبا في الأنهار. باستخدام $Q = A \times U$ ، فإن المعادلات (4.11أ) و (4.11ب) يمكن حلها بالنسبة ل Q . لأن معادلات سانت-فينانت هذه ليست قابلة للحلول التحليلية إلا في عدد قليل من الحالات البسيطة، فإنه عادة ما تحل المعادلات عدديا.

مثال 3.11 التآفق

يزداد تركيز الكلوريد في نهر يبلغ متوسط سرعة جريانه 0.80 م/ثا، بسبب زيادة تصريف مياه الفضلات من منجم ملح أعلى النهر عند موقع $x = 0$ كم. عند $x = 4$ كم، يزداد تركيز الكلوريد خطيا من 20 ملغم/لتر إلى 140 ملغم/لتر بين الساعة 4 صباحا (04.00 ساعة) حتى الساعة 4 مساء (16.00 ساعة). أحسب تركيز الكلوريد عند $x = 40$ كم و 8 مساء في نفس اليوم.

الحل

أولا، حول سرعة الجريان من م/ثا إلى كم/ساعة:

$$\bar{u}_x = 0.80 \text{ م/ثا} = 0.80 \times 3600 \text{ ثا} = 2.880 \text{ كم/ساعة}$$

بعد ذلك، افترض أن t_0 هو الوقت الذي يكون فيه تركيز الكلوريد عند الموقع $x = 4$ كم يساوي التركيز عند $x = 40$ كم و 8 مساء. إذا، الطرف الاولي عند $x = 4$ كم و $t = t_0$ هو:

$$C(4, t_0) = C_0(4)$$

استعمل المعادلة (15.11) لتحديد التركيز عند $x = 40$ كم و $t = t_0 + 8$ مساء):

$$C(40, t) = C_0(40 - 2.880 \cdot (t - t_0))$$

لأننا أفترضنا أن $C(4, t_0) = C(40, t)$ ، قد نكتب:

$$C_0(4) = C_0(40 - 2.880 \cdot (t - t_0))$$

$$4 = 40 - 2.880 \cdot (t - t_0)$$

$$2.880 \cdot (t - t_0) = 36$$

$$t - t_0 = 12.5 \text{ h}$$

وبالتالي، فإن الماء يستغرق 12.5 ساعة للانتقال من موقع $x = 4$ كم إلى موقع $x = 40$ كم. ويمكن أيضا حساب ذلك مباشرة من $\Delta x / \bar{u}_x = \Delta t$. من الحساب يبدو أن t_0 هو 12.5 ساعة قبل 8 بعد الظهر = 7.30 قبل الظهر، وهو 3.5 ساعة بعد أن بدأ تركيز الكلوريد في الزيادة. في الموقع $x = 4$ كم، يزداد تركيز الكلوريد من 20 ملغم \ / لتر إلى 140 ملغم \ / لتر في 12 ساعة، وبالتالي 10 ملغم \ / لتر. ساعة. وهذا يعني أنه بعد 3.5 ساعة، زاد التركيز بمقدار 10 ملغم \ / لتر. ساعة $\times 3.5$ ساعة = 35 ملغم \ / لتر. تركيز الكلوريد في الموقع $x = 0$ و $t_0 = t$ هو:

$$C(4, t_0) = 35 + 20 = 55 \text{ ملغم \ / لتر.}$$

وهذا هو أيضا التركيز عند $x = 40$ و 8 مساءً.

2.2.11 حساب الحمل والخلط

في الفقرة 1.11 رأينا أن حمولة المادة في نهر تعرف بأنها نتاج تركيزه وتصريف مياه (انظر المعادلة 1.11)، وبالتالي تمثل كمية المادة المنقولة عن طريق التأفق. في الواقع، هذا الحساب هو صالح فقط لحمولة خاطفة او سريعة. ويمكن تعريف متوسط الحمولة التي تجاوزت نقطة خلال فترة زمنية أطول على النحو التالي:

$$L = \frac{\int_0^{t_1} C(t) \cdot Q(t) dt}{t_1 - t_0} \quad (16.11)$$

حيث L = الحمولة التي تجتاز نقطة في الفترة الزمنية من $t = 0$ إلى $t = t_1$ [وحدة كتلة \ / وحدة زمن]. ولأن التركيز والتصريف يرتبطان عادة، فإن متوسط الحمولة على مدى فترة طويلة، ولنقل سنة واحدة، لا يساوي متوسط التركيز السنوي مضروباً في معدل التصريف السنوي. إذا كان هناك ارتباط إيجابي بين التصريف والتركيز بسبب زيادة مدخلات المواد خلال ظروف جريان عالية، على سبيل

المثال نتيجة لتعرية التربة، فإن الناتج البسيط لمتوسط التصريف والتركيز السنوي يقلل من شأن الحمولة السنوية. إذا كان هناك ارتباط سلبي بسبب التخفيف خلال ظروف الجريان العالية، فإن الناتج البسيط لمتوسط التصريف التركيز السنوي يبالغ في تقدير الحمولة السنوية.

يتيح لنا حساب الحمولة أيضا حساب التراكيز في اتجاه مجرى النهر من مصدر نقطي، على سبيل المثال، تصريف فضلات مطروحة بعد المعالجة أو رافد نهر. وعلى النقيض من التراكيز، يمكن أن تضاف الأحمال. إذا افترضنا خلط فوري لتيارين متقاربين، فإن حمل المصب من ملتقى النهرين (C_3Q_3) هو مجموع الأحمال من كل من تيارات (C_1Q_1) و (C_2Q_2) ، على التوالي). التركيز في اتجاه مجرى النهر هو:

$$C_3 = \frac{C_1Q_1 + C_2Q_2}{Q_1 + Q_2} \quad (17.11)$$

في الواقع، يستغرق مسافة معينة في اتجاه مجرى النهر من ملتقى النهرين لاستكمال خلط على كامل المقطع العرضي للنهر.

يعتبر التأفق من أهم وسائل انتقال المواد في المياه الجوفية والمياه السطحية. لاحظ أنه في جميع المعادلات المتعلقة بالنقل التأفقي الواردة في هذا الفصل، يتم حساب التركيز باستخدام تصريف المياه. وهذا يؤكد على أهمية وجود توازن مائي دقيق، لأنه بدون موازنة مياه متوازنة، يكون من المستحيل الحصول على توازن كتلة دقيق في النقل التأفقي.

مثال 4.11 حساب الحمل والخلط

تطلق محطة معالجة مياه صرف صحي مياه صرفها في مجرى مائي بمعدل ثابت يبلغ 40 لترا ثا. يمتاز المجرى المائي بعمق 0.6 م، وعرض 5.0 م وسرعة تدفق 12 سم/ثا. تركيز الكلوريد في المجرى المائي باتجاه أعلى المجرى المائي من مصب مياه الصرف هو 20 ملغم/لتر وتركيز الكلوريد لمياه الصرف هو 180 ملغم/لتر. أحسب تركيز الكلوريد مباشرة في اتجاه مجرى النهر من مصب مياه الصرف، على افتراض خلط آني أو فوري.

الحل

هذا تطبيق مباشر إلى حد ما للمعادلة (17.11): أولاً، أحسب تصريف المجرى المائي فقط في أعلى المجرى المائي من مصب مياه الصرف:

$$Q_{stream} = 0.6 \text{ م} \times 5 \text{ م} \times 0.12 \text{ م}^3 \text{ ث}^{-1} = 0.36 \text{ م}^3 \text{ ث}^{-1}$$

ثم، أحسب الأحمال الكلوريدية لمياه الصرف والمجرى المائي أعلى المجرى المائي من مصب مياه الصرف:

$$(CQ)_{effluent} = 180 \text{ غم}^3 \text{ م}^{-3} \times 0.040 \text{ م}^3 \text{ ث}^{-1} = 7.2 \text{ غم}^3 \text{ ث}^{-1}$$

$$(CQ)_{stream} = 20 \text{ غم}^3 \text{ م}^{-3} \times 0.36 \text{ م}^3 \text{ ث}^{-1} = 7.2 \text{ غم}^3 \text{ ث}^{-1}$$

مجموع حمولة الكلوريد هو $7.2 + 7.2 = 14.4$ غم³ ث⁻¹؛ يكون التصريف الكلي $0.36 + 0.040 = 0.40$ م³ ث⁻¹. تركيز الكلوريد في اتجاه المجرى المائي من مصب مياه الصرف هو:

$$C_{downstream} = \frac{(CQ)_{effluent} + (CQ)_{stream}}{Q_{effluent} + Q_{stream}} = \frac{7.2 + 7.2}{0.04 + 0.36} = \frac{14.4}{0.4} = 36 \text{ mg l}^{-1}$$

3.11 الانتشار والتشتت

1.3.11 الانتشار الجزيئي

جزيئات تتحرك عشوائياً خلال المياه بسبب ما يسمى بالحركة البراونية Brownian. وحتى إذا بدا أن المياه هادئة تماماً، تتحرك المواد الكيميائية من مناطق ذات تراكيز عالية إلى مناطق ذات تراكيز واطئة. هذه العملية تؤدي إلى زيادة العشوائية وتعرف باسم الانتشار الجزيئي *molecular diffusion*. في الطبيعة، يحدث الانتشار الجزيئي في الأصل من خلال طبقات حدودية صفائحية رقيقة، على سبيل المثال، عند اسطح بينية هواء - مياه أو رواسب - مياه أو في مياه مسامية راکدة. في منتصف القرن التاسع عشر، حدد فيك Fick أن تحول الكتلة من خلال الانتشار الجزيئي كان مرتبطاً خطياً بمساحة المقطع العرضي التي يحدث التحول من خلالها وانحدار التركيز. وفقاً لذلك، يصف قانون فيك الأول كثافة التدفق لانتقال الكتلة على النحو التالي:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (18.11)$$

حيث J = كثافة التدفق [وحدة كتلة / وحدة طول² × وحدة زمن]، D = معامل الانتشار الجزيئي [وحدة طول² / وحدة زمن]، C = التركيز الكيميائي [وحدة كتلة / وحدة طول³]، و x = المسافة التي خلالها يؤخذ التغير في التركيز في نظر الاعتبار. وتعكس الإشارة السالبة أن اتجاه انتقال الكتلة في نفس اتجاه تدرج التركيز، أي عكس اتجاه التغير الموجب في التركيز. ويستمر انتقال الكتلة إلى أن يتم التوصل إلى التوازن، أي أن تدرج التركيز يكون صفر في كل مكان.

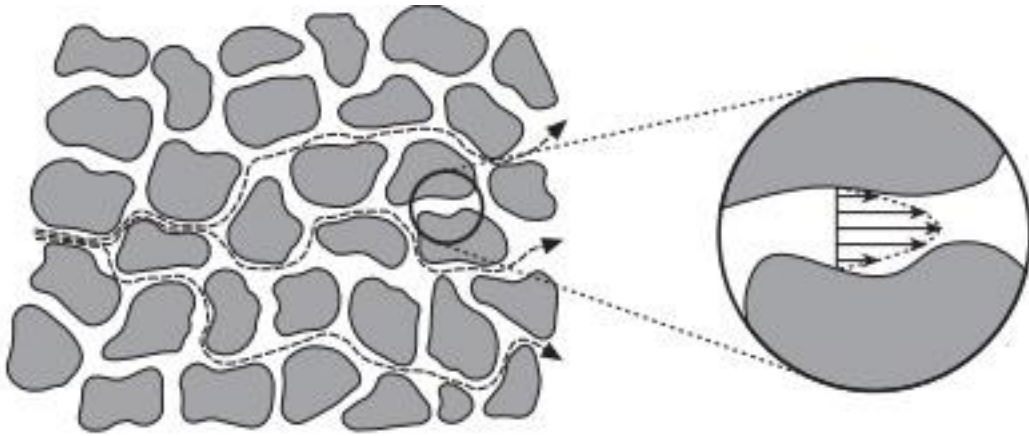
يعتمد معامل الانتشار D على الخصائص الكيميائية والديناميكا الحرارية للمادة قيد الدراسة ودرجة حرارة الماء. يزداد الانتشار الجزيئي في القيمة مع زيادة درجات الحرارة ومع انخفاض حجم الجزيئات. في درجات الحرارة البيئية، فإن معاملات الانتشار الجزيئي لمعظم المواد الكيميائية هي في حدود 10^{-9} م²/ثا، مما يدل على عملية نقل بطيئة جدا. وباستثناء النقل من خلال طبقات الحدود الراكدة (مثل السطح البيني ماء - هواء) وفي مياه مسام الرسوبيات الساكنة، فإن الانتشار الجزيئي عموما ليس عملية انتقال وثيقة الصلة بالمياه طبيعية.

2.3.11 الانتشار المضطرب والتشتت الميكانيكي

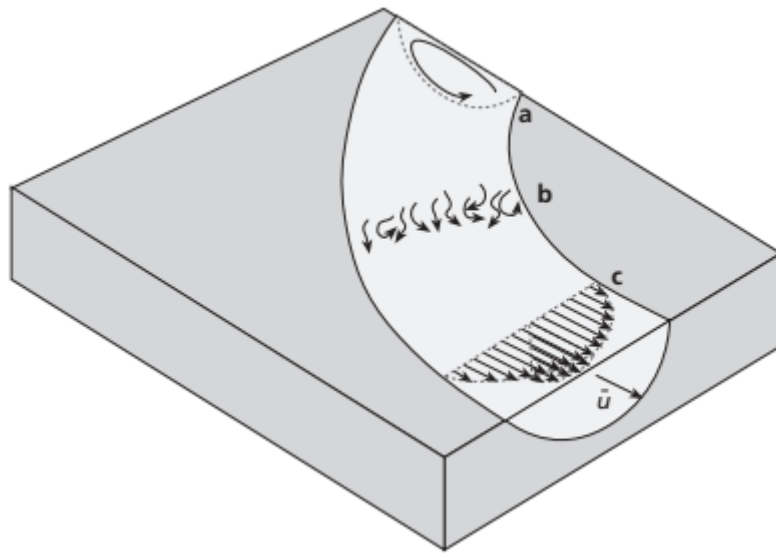
إلى جانب التحرك من خلال الانتشار الجزيئي، تتحرك الجزيئات في المياه السطحية أيضا بسبب دوامات متغيرة باستمرار أو دوامات من مختلف الأحجام اعتمادا على نظام الجريان. ويدعى الاختلاط العشوائي الناجم عن هذا النوع من الاضطراب بالانتشار المضطرب **turbulent diffusion** أو انتشار دوامي. في الواقع، عملية الخلط هذه هي عملية تأفقية تفاضلية على مقياس دقيق. انتقال الكتلة بسبب انتشار مضطرب هو أكبر بعدة مراتب في القيمة من انتقال الكتلة بسبب انتشار جزيئي، ويسهم بشكل كبير في الخلط في الأنهار والبحيرات. في المياه الجوفية، تكون سرعة الجريان المثالية أبطأ بكثير مما عليه في المياه السطحية وليس هناك أي آثار لدوامات.

يحدث الاختلاط أو التشتت أيضا نتيجة اختلافات في أوقات انتقال طرود مياه بين مسارات جريان مياه مجاورة بسبب اختلافات في سرعة الجريان أو في طول مسارات الجريان. على الرغم من أن جريان المياه الجوفية هو صفائحي، إلا أنه عند المقياس المجهرى لا تجري المياه الجوفية مباشرة، إذ يجب أن تأخذ طرقا لا تعد ولا تحصى حول جسيمات التربة، كما هو مبين في الشكل 4.11. ويبين الشكل

4.11 أيضا أن سرعة الجريان تختلف داخل وبين المسامات. عند المقياس الكبير، يطبق نفس المبدء بالنسبة للجريان حول مناطق التربة الاقل نفاذية. وعلاوة على ذلك، في النطاق غير المشبع من التربة، يقود عدم التجانس في النفاذية الفعالة (على سبيل المثال بسبب التطبق الصخاري أو وجود مسامات كبيرة وكسور) إلى اختلافات في أوقات الانتقال على طول مسارات تدفق متوازية. وبناء على ذلك، فإن عدم التجانس على مقياس عياني يسهم بشكل كبير في التشتت. أما في المياه السطحية، فإن تدرجات السرعة، سواء أفقيا أو عموديا، تتجم عن قوى قصية عند حدود الجسم المائي، مثل إجهادات القص عند السطح البيني هواء - ماء (بسبب الرياح) وعند قاع المياه والضفاف (الشكل 5.11).



شكل 4.11 أسباب التشتت الميكانيكي في المياه الجوفية: تغير الجريان حول جزيئات التربة.



شكل 5.11 أسباب التشتت الميكانيكي في الأنهار: أ. جريان حلزوني. ب. تغيرات الجريان على نطاق صغير، ودوامات؛ ج. اختلافات جريان افقية وعمودية.

وبالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تتطور التيارات الثانوية في الأنهار بسبب مورفولوجية القناة: على سبيل المثال، تيارات عائدة إلى مياه خلفية راكدة، دوامات تُحث من خلال تموجات، كُثبان، صخور على قاع نهر، وجريان حلزوني شبيه بلولب فليني في قنوات نهريّة متعرجة. هذه الاختلافات من متوسط سرعة جريان المياه (بسبب تدرجات السرعة) ومسافات الانتقال (بسبب التباين العشوائي أو تعرج مسارات الجريان) تسبب أيضا خلط طرود المياه. ويسمى هذا الخلط بالتشتت الميكانيكي *mechanical dispersion*، وبطريقة مماثلة يؤدي إلى انتقال صاف كتلة المواد الكيميائية من مناطق ذات تراكيز عالية إلى مناطق ذات تراكيز منخفضة. وبالتالي يعتمد التشتت على متوسط سرعة الجريان وتقلبه، ويختلف في المكان والزمان معا. وفي الواقع أن الخلط يحدث في ثلاثة أبعاد وقد يكون حجم التشتت مختلف بالنسبة للاتجاهات المختلفة، أي أن التشتت قد يكون خاضعا لتباين الخواص. في المياه الجوفية، يرجع تباين الخواص في التشتت إلى حد كبير إلى تباين الخواص في الموصلية الهيدروليكية. في مياه النهر، تباين الخواص في التشتت ناجم أساسا عن الاختلافات في تدرجات السرعة الموازية والعمودية على قناة النهر. في كل من المياه الجوفية والمياه السطحية، نميز التشتت الطولي *longitudinal dispersion*، أي الاختلاط في اتجاه الجريان الرئيسي، والتشتت المستعرض *transverse dispersion*، أي خلط عمودي على اتجاه الجريان الرئيسي.

على الرغم من اختلاف الآليات الفيزيائية التي تسبب الاختلاط، فإن وصف انتقال صافي الكتلة عن طريق الانتشار المضطرب والتشتت الميكانيكي مماثل لوصف الانتشار الجزيئي. لذلك، في قانون فيك الأول (المعادلة 18.11) للانتشار الجزيئي، يتم استبدال معامل D بمعامل الانتشار المضطرب ومعامل التشتت. وبالتالي فإن معدل انتقال الكتلة يتناسب مع تدرج التركيز والمعامل D . معاملات التشتت هي أكبر بكثير من معاملات الانتشار المضطرب، والتي هي بدورها أكبر بكثير من معاملات الانتشار الجزيئي. هذه الاختلافات تكشف عن تأثير مقياس مهم: قيمة D تزداد مع زيادة مقياس المشكلة. وهذا هو الحال أيضا إذا أخذنا بعين الاعتبار التشتت الميكانيكي فقط: فمعامل التشتت لانتقال مادة كيميائية في مياه جوفية يكون أكبر بكثير بالنسبة لاختلافات ذات مقياس عياني في نفاذية من اختلافات ذات مقياس مجهري ناجمة عن وجود حبيبات تربة. تأثير هذا المقياس له أيضا تضمينات بعيدة المدى بالنسبة للقرار الذي يؤخذ عنده تدرجات التركيز بعين الاعتبار. على سبيل المثال، في حالة الخلط الطولي الناتج عن تدرجات سرعة جريان عمودية وجانبية في قنوات نهريّة متوسطة وكبيرة

في اتجاه مجرى النهر من تصريف فضلات مطروحة ما بعد المعالجة، فنحن في الغالب نصوغ موديل تراكيز متوسط المقطع العرضي. في هذه الحالة، فإن التماثل الفيكاني Fickian للتشتت غير صحيح عند المقياس المحلي في اتجاه مجرى النهر من الفضلات المطروحة ما بعد المعالجة، على سبيل المثال، لعينة واحد لتر من مياه النهر تم جمعها بالقرب من ضفة النهر. ويقدم الجدول 1.11 خلاصة موجزة لترتيب قيم معاملات التشتت في ظروف مختلفة.

جدول 1.11 القيم النموذجية لمعامل التشتت تحت ظروف مختلفة

الظرف	معامل التشتت (م ² ثا)
الانتشار الجزيئي	10^{-9}
راسب منضغط	$10^{-9} - 10^{-11}$
راسب مضطرب احيائيا	$10^{-8} - 10^{-9}$
بحيرات - عموديا	$10^{-3} - 10^{-8}$
انهار - جانبيا	$10 - 10^{-2}$
أنهار - طوليا	$10 - 1000$
الدلتاوات - طوليا	$1000 - 10000$

إذا وصفنا انتقال الكتلة بسبب التشتت، قد نطبق بالتالي قانون نوع فيكياني. ويعطي الجمع بين هذا مع قانون حفظ الكتلة:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (19.11)$$

هذه المعادلة (19.11) تقول أن مجموع تغيرات التركيز في المكان والزمان يساوي صفر. الجمع بين هذه المعادلة مع المعادلة (18.11) ينتج:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (20.11)$$

هذه معادلة تفاضلية جزئية من الدرجة الثانية وتعرف باسم قانون فيك الثاني. ولحل هذه المعادلة (20.11)، هناك حاجة إلى شرط أولي وشرطين حدوديين (واحد لكل درجة) ولكل مجموعة من الشروط الحدودية والأولية هناك حل. بالنسبة لحقن نبضي من كاشف أو ملوث في داخل جسم مائي عند $t = 0$ ، قد نثير الشرط الأولي التالي:

$$C(x) = 0 \text{ at } t = 0 \quad (21.11)$$

تصاغ شروط الحدود بحيث يكون التركيز المتكامل خلال الطول شبه المحدود يساوي الكتلة M لمادة محقونة ويبقى التركيز عند مسافة مطلقة صفر:

$$C(\infty) = 0 \text{ for all } t \quad (22.11)$$

$$M = A \int_{-\infty}^{\infty} C \, dx \quad (23.11)$$

حيث A = مساحة المقطع العرضي [وحدة طول²]. ويمكن تحقيق تكامل معادلة التشتت (20.11) بطريقتي التجربة والخطأ والحل التحليلي على النحو التالي:

$$C(x,t) = \frac{M}{2 A \sqrt{\pi D_x t}} e^{-x^2 / (4 D_x t)} \quad (24.11)$$

حيث D_x = معامل التشتت الطولي. وتصف هذه المعادلة (24.11) تركيز المادة كدالة للمكان والزمان ويمكن إعادة كتابتها على النحو التالي:

$$C(x,t) = \frac{M}{A \sqrt{2 D_x t} \sqrt{2 \pi}} e^{-x^2 / (2 \cdot 2 D_x t)} \quad (25.11)$$

هذه المعادلة مماثلة لوصف منحنى الكثافة الاحتمالي "جرسي الشكل" لتوزيع غاوس الطبيعي أو المعايير:

$$\phi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2 \pi}} e^{-x^2 / 2 \sigma^2} \quad (26.11)$$

حيث الوسط الحسابي ل $\varphi(x)$ يساوي صفر و $\sigma =$ الانحراف المعياري ل $\varphi(x)$. وهكذا، تصف المعادلة (25.11) توزيع التراكيز كدالة للوقت والمسافة من النقطة التي تم فيها حقن المادة ويتم وصف مقطع التركيز في الجسم المائي من خلال منحنى غاوس بمتوسط $x = 0$ وانحراف معياري

$$\sigma = \sqrt{2D_x t} \quad (27.11)$$

وهذا يعني أن مركز الكتلة يبقى عند نقطة الحقن ويزداد الانحراف المعياري بمرور الوقت. وبالتالي، يصبح منحنى غاوس أوسع مع مرور الوقت.

توازن الكتلة للنظام الذي يحدث فيه كل من التأفق والتشتت هو ببساطة مزيج من معادلة التأفق مع معادلة التشتت، والذي يعطي معادلة التأفق - التشتت:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (28.11)$$

في الواقع، معادلة البعد الواحد (28.11) هذه هي الشكل الأبسط لمعادلة التأفق - التشتت، وتصف التشتت الطولي (في اتجاه جريان المياه). وبالتالي فإن معامل التشتت D_x يشار إليه أيضا بمعامل التشتت الطولي. ونقرأ معادلة التأفق - التشتت ثلاثية الابعاد:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (29.11)$$

حيث تشير x إلى متوسط اتجاه جريان المياه و D_y و D_z تشيران إلى التشتت بشكل عمودي وبشكل افقي عموديا على متوسط اتجاه الجريان، ويشار إليها أيضا كمعاملات التشتت المستعرض. ويمكن أيضا تعريف التأفق والتشتت فيما يتعلق بنظام إحداثيات ديكارتية:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} - \bar{u}_y \frac{\partial C}{\partial y} - \bar{u}_z \frac{\partial C}{\partial z} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (30.11)$$

في هذه الحالة، تعرف معاملات التشتت D_x و D_y و D_z فيما يتعلق بنظام شبكي. تستخدم النسخة ثلاثية الأبعاد لمعادلة التآفق - التشتت عندما ينتشت ملوث من نقطة واحدة إلى جسم مائي كبير ثلاثي الأبعاد، مثلاً في مياه جوفية أو بحيرة عميقة أو دلتا. بالنسبة للأنهار، عادة ما تستخدم النسخة ثنائية الأبعاد على نطاق موقعي (على سبيل المثال، لنمذجة تشتت الرواسب والملوثات على مناطق السهل الفيضي)، وعادة ما تستخدم النسخة أحادية البعد لأمتدادات طويلة من الأنهار.

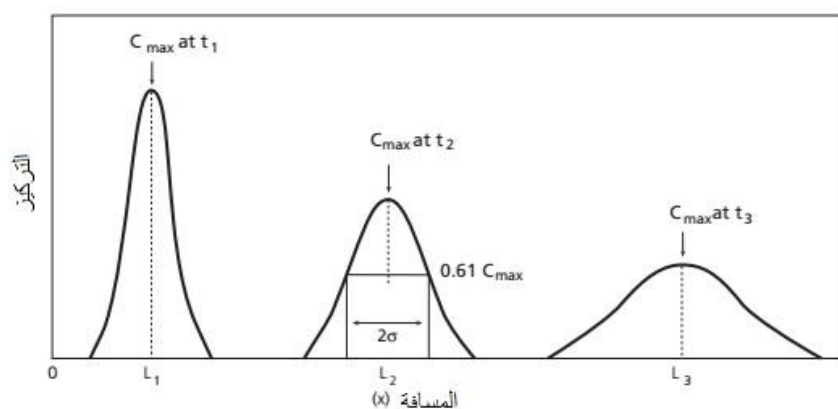
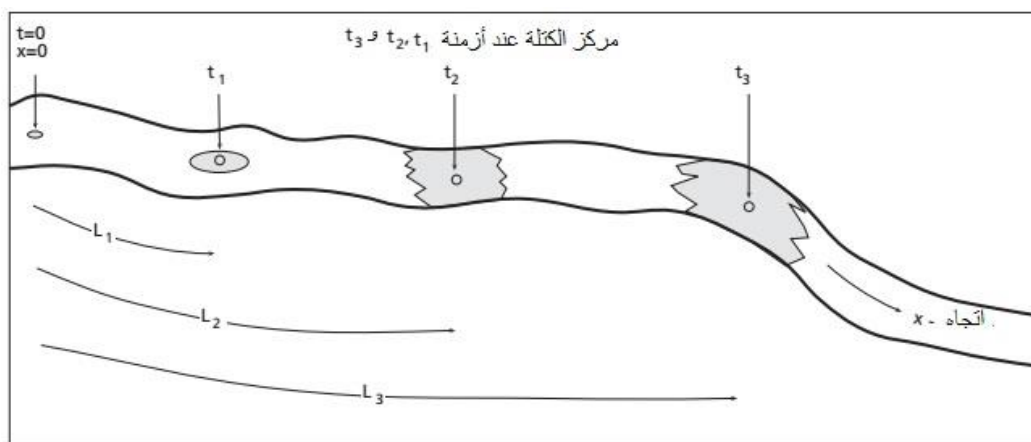
3.3.11 التشتت الطولي

التشتت الطولي longitudinal dispersion هو عملية الخلط في اتجاه متوسط جريان المياه، لذلك نحن بحاجة إلى النظر في كل من التآفق والتشتت. إن الحل التحليلي لمعادلة التآفق - التشتت أحادية البعد لحقن نبضي يكون مماثل لمعادلة التشتت، ولكن في الجانب الأيمن من المعادلة (24.11) يستبدل x^2 مع $(x - u_x)^2$:

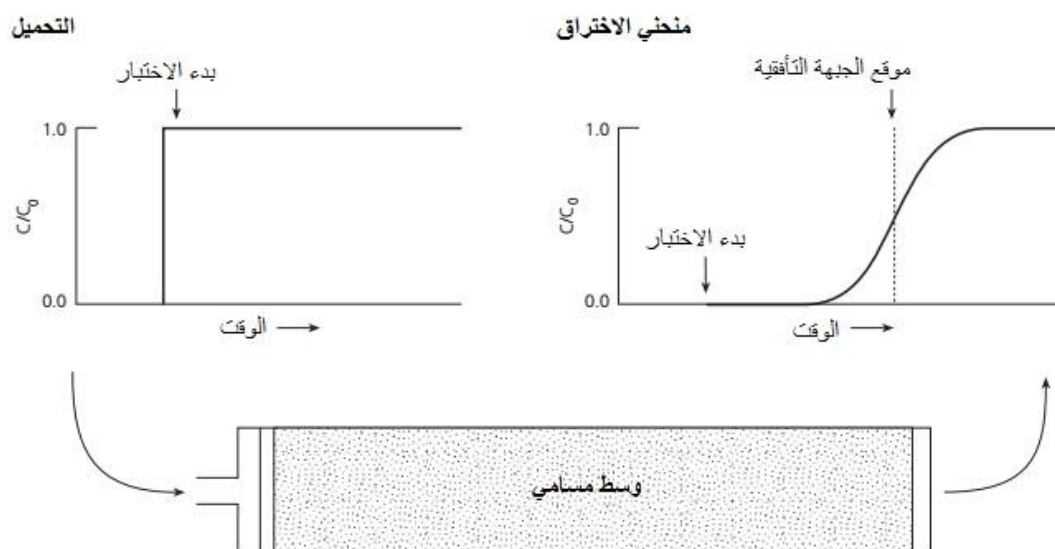
$$C(x, t) = \frac{M}{2A\sqrt{\pi D_x t}} e^{-(x - u_x t)^2 / 4 D_x t} \quad (31.11)$$

إن مركز الكتلة ينتقل عند سرعة u_x وبينما تنتقل الكتلة في اتجاه المصب، يصبح منحنى غاوس أوسع نتيجة للتشتت الطولي. ويمكن أن يتضح ذلك من خلال تطور سحابة منتشرة تتحرك باتجاه أسفل النهر بعد إطلاق نبضي لكاشف في نهر (انظر الشكل 6.11).

في مياه جوفية، يحدث التشتت بطريقة مماثلة، كما يمكن توضيحه من تجربة عمود بسيطة (الشكل 7.11). يملأ عمود براسب نفاذ، ويبدأ الاختبار بجريان داخلي مستمر لكاشف مقاوم للتغير عند تركيز نسبي $C = C_0$ 1 يضاف عبر المقطع العرضي بأكمله عند نهاية الجريان الداخلي. ويبين الشكل 7.11 كيفية تفاوت التركيز النسبي للكاشف مع مرور الوقت في كلا نهايتي العمود. ويظهر منحنى الاختراق breakthrough curve عند نهاية الجريان الخارجي زيادة تدريجية من C إلى C_0 0. ويتبع منحنى الاحتمال التراكمي للتوزيع الغاوسي بسبب جريان الكاشف الداخلي المستمر. كما هو الحال في مثال النهر، يزداد داخل العمود حجم نطاق انتشار الكاشف كلما تتحرك الجبهة تآفقياً أبعد من المصدر. موقع الجبهة المتأفقة عند الاختراق يتوافق مع قيمة $C = C_0$ 0.5.



شكل 6.11 انتشار باتجاه اسفل النهر بسبب تأفق وتشتت حقن نبضة في نهر. لاحظ أن حجم الكيموغرافات لا يزال دون تغيير ولكن شكلها يصبح أوسع أثناء الانتقال باتجاه اسفل النهر.



شكل 7.11 تشتت في عمود مملوء بوسط مسامي. يبدأ الاختبار بإدخال مستمر لكاشف مع تركيز نسبي ل C_0 C عند نهاية الجريان الداخلي. منحنى الاختراق عند نهاية الجريان الخارجي يميز تشتت طولي في العمود.

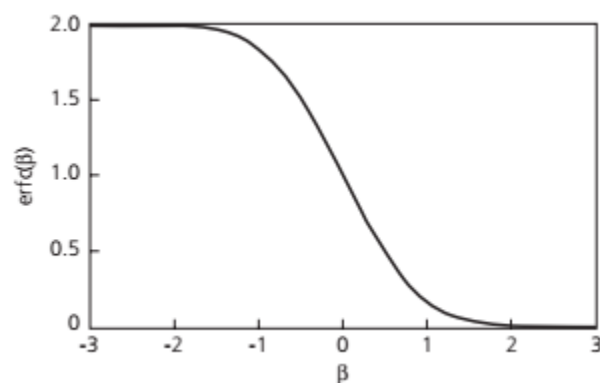
الحل التحليلي لمعادلة تأفق - تشتت أحادي البعد لمصدر مستمر مع حالة أولية $C(x,0) = 0$ وحالة حد $C(0,t) = C_0$ يقرأ:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x - u_x t}{2\sqrt{D_x t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x + u_x t}{2\sqrt{D_x t}} \right) e^{u_x x / D_x} \right) \quad (32.11)$$

حيث C_0 = تركيز التدفق الداخلي المستمر [وحدة كتلة/وحدة طول³] و erfc هي دالة الخطأ التكميلي الذي يساوي واحد ناقص دالة الخطأ (erf)، التي هي جزء لا يتجزأ من التوزيع الغاوسي المعايير (المعادلة 26.11) أو دالة التوزيع التراكمي الغاوسي. تتخفف دالة الخطأ التكميلي $\operatorname{erfc}(\beta)$ من 2 عند $\beta \rightarrow -\infty$ - مارا في 1 عند $\beta = 0$ إلى 0 عند $\beta \rightarrow \infty$ (أنظر الجدول 2.11 والشكل 8.11). يتم جدولة كل من دالة الخطأ ودالة الخطأ التكميلي بشكل جيد ويمكن حسابهما باستخدام معظم جداول البيانات.

جدول 2.11 دالة الخطأ التكميلي $\operatorname{erfc}(\beta)$

β	$\operatorname{erfc}(\beta)$	β	$\operatorname{erfc}(\beta)$	β	$\operatorname{erfc}(\beta)$	β	$\operatorname{erfc}(\beta)$
-3.0	1.999978	-0.95	1.820891	0.05	0.943628	1.1	0.119795
-2.8	1.999925	-0.90	1.796908	0.10	0.887537	1.2	0.089686
-2.7	1.999866	-0.85	1.770668	0.15	0.832004	1.3	0.065992
-2.6	1.999764	-0.80	1.742101	0.20	0.777297	1.4	0.047715
-2.5	1.999593	-0.75	1.711155	0.25	0.723674	1.5	0.033895
-2.4	1.999311	-0.70	1.677801	0.30	0.671373	1.6	0.023652
-2.3	1.998857	-0.65	1.642029	0.35	0.620618	1.7	0.016210
-2.2	1.998137	-0.60	1.603856	0.40	0.571608	1.8	0.010909
-2.1	1.997021	-0.55	1.563323	0.45	0.524518	1.9	0.007210
-2.0	1.995322	-0.50	1.520500	0.50	0.479500	2.0	0.004678
-1.9	1.992790	-0.45	1.475482	0.55	0.436677	2.1	0.002979
-1.8	1.989091	-0.40	1.428392	0.60	0.396144	2.2	0.001863
-1.7	1.983790	-0.35	1.379382	0.65	0.357971	2.3	0.001143
-1.6	1.976348	-0.30	1.328627	0.70	0.322199	2.4	0.000689
-1.5	1.966105	-0.25	1.276326	0.75	0.288845	2.5	0.000407
-1.4	1.952285	-0.20	1.222703	0.80	0.257899	2.6	0.000236
-1.3	1.934008	-0.15	1.167996	0.85	0.229332	2.7	0.000134
-1.2	1.910314	-0.10	1.112463	0.90	0.203092	2.8	0.000075
-1.1	1.880205	-0.05	1.056372	0.95	0.179109	2.9	0.000041
-1.0	1.842701	0	1.000000	1.0	0.157299	3.0	0.000022



شكل 8.11 دالة الخطأ التكميلي $erfc(\beta)$

مثال 5.11 التشتت

يتم ملء عمود أسطواني براسب رملي مشبع تماماً بالماء بتركيز كلوريد 0 ملغم \ لتر. عند زمن $t = 0$ يبدأ جريان مستمر من المياه الى الداخل مع تركيز كلوريد 500 ملغم \ لتر، مع سرعة جريان 60 سم \ يوم. أحسب تركيز الكلوريد عند $x = 35$ سم بعد 12 ساعة، على فرض أن معامل التشتت الطولي $D_x = 5 \times 10^{-3} \text{ م}^2 \text{ يوم}^{-1}$.

الحل

استخدم المعادلة (32.11) لحساب تركيز الكلوريد. أولاً، أحسب شروط دالة الخطأ التكميلي:

الشرط الاول

$$\frac{x - u_x t}{2\sqrt{D_x t}} = \frac{0.35 - 0.6 \times 0.5}{2\sqrt{0.005 \times 0.5}} = \frac{0.05}{0.1} = 0.5$$

استعمل قيم $erfc(\beta)$ المدرجة في جدول 2.11 لتقدير قيمة $erfc(0.5)$:

$$erfc(0.5) = 0.4795$$

في هذه الحالة يتم إدراج قيمة β ، ولكن إذا كانت قيمة β بين قيمتين مدرجتين، يمكن استقراء قيم $erfc(\beta)$.

الشرط الثاني

$$\frac{x+u_x t}{2\sqrt{D_x t}} = \frac{0.35+0.6 \times 0.5}{2\sqrt{0.005 \times 0.5}} = \frac{0.65}{0.1} = 6.5$$

قيمة (6.5) erfc قريبة جدا من الصفر (أنظر جدول 2.11). ومع ذلك، فإن الشرط الأسّي في المعادلة (32.11) كبير ($\approx 1.7 \cdot 10^{18}$). ويظهر الحساب باستخدام بيانات مجدولة أن الشرط الثاني الكامل للمعادلة (32.11) (بما في ذلك دالة الخطأ والشروط الأسية) صغير جدا ويقارب الصفر تقريبا.

استعمل المعادلة (32.11) مع $C_0 = 500$ ملغم \ / لتر لحساب تركيز الكلوريد عند $x = 0.35$ م و $t = 0.5$ يوم.

$$C(0.35, 0.5) = \frac{500}{2} (0.4795 + 0) = 120 \text{ mg l}^{-1}$$

وبوضح هذا المثال أنه في الحالات العملية يكون من الآمن في الواقع تجاهل الشرط الثاني في المعادلة (32.11).

وبالتالي يمكن تقدير معامل التشتت الطولي D_x عن طريق مطابقة منحني غاوس من اختبارات كاشف في أنهار، اختبارات عمود مياه جوفية، وتربة. من الرسم البياني للتركيز مقابل الوقت أو المسافة من الممكن تقدير التباين σ وحساب معامل التشتت الطولي باستخدام المعادلة (27.11) (انظر أيضا الشكل 7.11). ويمكن أيضا تقدير معامل التشتت الطولي في مجاري المياه الطبيعية تجريبيا من خصائص النهر. أقترحت المعادلة التجريبية الآتية:

$$D_x = 0.011 \frac{u_x^2 B^2}{H u_*} \quad (33.11)$$

حيث D_x = معامل التشتت الطولي في م² \ / ثا [وحدة طول² \ / وحدة زمن]، B = عرض قناة النهر [وحدة طول]، H = عمق قناة النهر [وحدة طول]، و u_* = السرعة القصية [وحدة طول \ / وحدة زمن] ومعطاة من خلال

$$u_* = \sqrt{gHS} = \frac{\sqrt{g}}{C} u_x \quad (34.11)$$

حيث g = ثابت التعجيل الأرضي ($= 9.8$ م \(\text{ث}^2\)) [وحدة طول \(\text{ث}^2\)]، S = انحدار النهر
 C ، [-] = معامل جيزي [وحدة طول \(\text{ث}^{0.5}\)] (أنظر المعادلة 4.11 ج). يمكن تقريب سرعة
 القص u_* من خلال:

$$u_* \approx 0.10 u_x \quad (35.11)$$

المعادلة (35.11) هي مجرد تقريب ولا تمثل صراحة "أنطقة ميتة" في النهر.

معامل التشتت في المياه الجوفية هو مجموع معامل الانتشار ومعامل التشتت الميكانيكي، وعادة
 ما يرتبط خطيا بسرعة جريان المياه الجوفية الخطية إذا كان الاختلاط مهيم من خلال التشتت
 الميكانيكي:

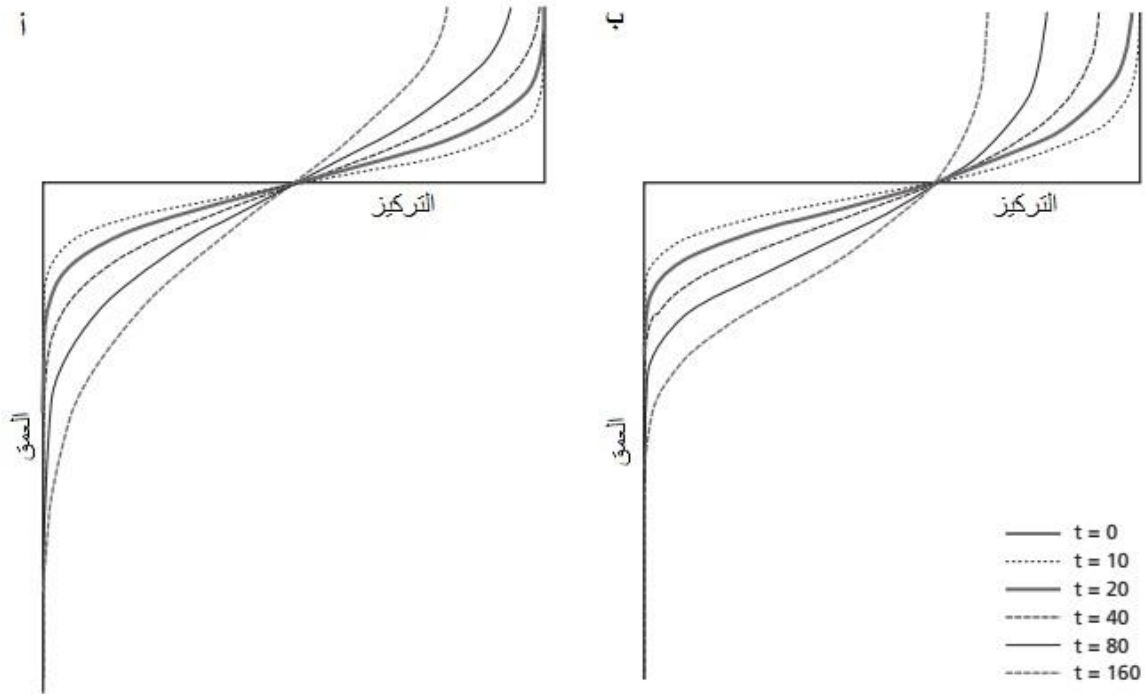
$$D = \alpha \cdot u \quad (36.11)$$

حيث D = معامل التشتت [وحدة طول \(\text{ث}^2\)]، α = تشتت طبقة المياه الجوفية [وحدة طول]،
 و u هي سرعة جريان المياه الجوفية [وحدة طول \(\text{ث}^2\)]، ومع ذلك، عند السرعات المنخفضة
 جدا لجريان المياه الجوفية، قد يساهم الانتشار الجزيئي بشكل كبير في الخلط. يمكن تقدير الأهمية
 النسبية لانتقال الكتلة بواسطة التأفق مقارنة بالتشتت على امتداد معين باستخدام رقم بيجليت **Peclet**
 : **number**

$$Pe = \frac{u_x \Delta x}{D_x} \quad (37.11)$$

حيث Pe = عدد بيجليت [-]، و Δx = بعض طول القطع المميزة [وحدة طول]. ويعبر رقم بيجليت
 عن نسبة النقل عن طريق حركة سوائل أو تأفق إلى انتقال الكتلة بواسطة التشتت. إذا كان عدد بيجليت
 أكبر بكثير من 1، يسيطر التأفق على انتقال الكتلة، وإذا كان أصغر بكثير من 1، يسود التشتت.

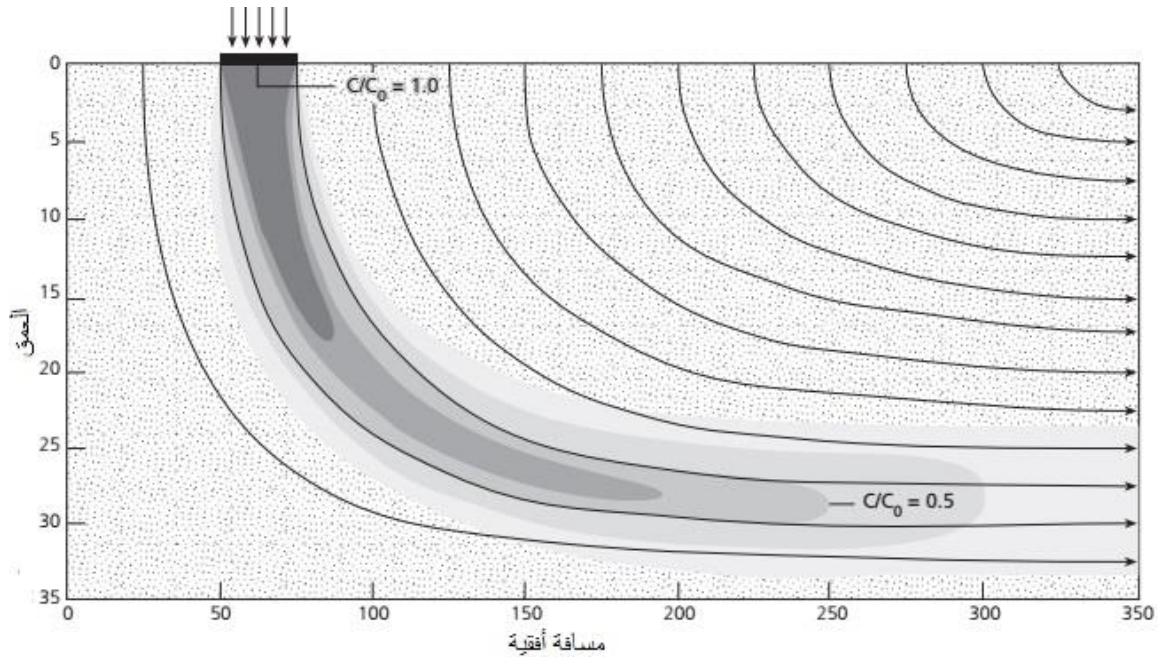
يحدث التشتت الميكانيكي الطولي أيضا في التربة، وذلك أساسا نتيجة للاضطراب الأحيائي. بسبب إعادة تشكيل جزيئات التربة عن طريق حفر ديدان الأرض، أو الحشرات الكبيرة (على سبيل المثال الخلد، فئران) تستبدل وتخفف التربة الملوثة مع التربة غير الملوثة الأعمق. وإذا تلوثت التربة غير الملوثة بترسب طبقة من الرواسب الملوثة، على سبيل المثال بعد الفيضان، تصبح الحدود الأولية الحادة بين التربة غير الملوثة والرواسب الملوثة الحديثة غير واضحة خلال الوقت، كما هو مبين في الشكل 9.11 أ. لاحظ أنه في هذا المثال لا يحدث نقل تأفقي وأن معامل التشتت ثابت في جميع أنحاء التربة. وكما هو الحال في مثال المياه الجوفية، فإن مقاطع عمق تراكيز الملوثات تتبع دالة توزيع تراكمي غاوسي. ولكن في ظل ظروف طبيعية، يميل النشاط البيولوجي المسؤول عن عملية التشتت إلى التضائل مع العمق. وبناء على ذلك، ينخفض الخلط مع العمق ويؤدي إلى انتقال التلوث ببطء أكثر اعمق في التربة (الشكل 9.11 ب).



شكل 9.11 تشتت عمودي في تربة مع (أ) معامل تشتت ثابت فوق مقطع التربة العمودي و (ب) معامل تشتت متناقص مع عمق التربة.

4.3.11 التشتت المستعرض

التشتت المستعرض Transverse dispersion هو عملية الخلط عموديا على متوسط إتجاه الجريان. عندما تنتشر الكتلة في بعدين أو ثلاثة، فإن توزيع الكتلة المنمذجة عموديا على اتجاه الجريان عادة ما تتوزع مع انحراف معياري يزداد بشكل نسبي مع $\sqrt{2t}$ (قارن المعادلة 27.11). وبالتالي فإن تشتت ثنائي الأبعاد للمادة في مجال جريان أحادي الاتجاه يؤدي إلى توزيع بيضوي الشكل للتركيز. معاملات التشتت العرضية المثالية هي أصغر من معاملات التشتت الطولية. في أنظمة المياه الجوفية غير المحصورة أو شبه المحصورة، يؤدي التشتت المستعرض إلى خفض التركيز في كل مكان خلف الجبهة النافقية، في حين أن التشتت الطولي لا يفعل ذلك إلا في مقدمة الشكل الشبيه بالريشة (الشكل 10.11). عموما، في المياه الجوفية لا يحدث التشتت من خلال طبقات محصورة وفي الأنهار فإنه لا يحدث من خلال ضفاف النهر. في الأنهار، يؤدي التشتت المستعرض إلى خلط جانبي عندما تدخل مادة ما النهر من ضفة النهر.



شكل 10.11 انتشار مع اتجاه التيار من مدخلات مستمرة في مياه جوفية بسبب التأفق والتشتت الطولي والمستعرض.

على غرار تقدير معامل التشتت الطولي، يمكن تقدير معامل التشتت المستعرض عن طريق تركيب منحني غاوس على رسم بياني للتركيز مقابل المسافة عموديا على اتجاه التدفق الرئيسي. وعلاوة على

ذلك، استنادا إلى ثروة من التجارب المختبرية والميدانية، يمكن تقدير معامل التشتت المضطرب المستعرض في قناة نهر منتظمة من خلال:

$$D_y = 0.15 H u_* \quad (38.11)$$

حيث H هو عمق النهر [وحدة طول]، و u_* هي سرعة القص $(= \sqrt{gHS})$ ؛ أنظر معادل (34.11) [وحدة طول \ | وحدة زمن]. وتشير التجارب إلى أن عرض قناة النهر يلعب دورا في الخلط المستعرض. بيد أنه من غير الواضح كيف ينبغي إدراج هذا الأثر. في مجاري مياه طبيعية، ينحرف الخلط المستعرض عن السلوك في معادلة (20.11) ويرجع ذلك أساسا إلى حركات حلزونية كبيرة، والتي هي ليست خصائص الانتشار المضطرب. وعلاوة على ذلك، فإن المقطع العرضي نادرا ما يكون ذو عمق منتظم وبخلاف انحدار النهر. وهذه الآثار تعزز الخلط المستعرض، وبالنسبة لمجاري مياه طبيعية يمكن تقدير معامل التشتت المستعرض من خلال:

$$D_y = 0.6 H u_* \quad (39.11)$$

إذا كان المجرى المائي يتعرج ببطء وعدم الانتظام في ضفاف النهر معتدل، فإن المعامل التجريبي 0.6 في المعادلة (39.11) عادة ما يتراوح في حدود 0.4-0.8.

يمكن تقدير طول الخلط، أي المسافة التي تعتبر فيها المادة مختلطة تماما على المقطع العرضي للنهر، عن طريق توظيف معادلة التآفق - التشتت وما يرتبط بها من حل التوزيع الغوسي. ويمكن تقريب القيمة الاسية للمسافة من مصدر نقطي إلى منطقة الخلط المستعرض الكامل عن طريق تسوية الانحراف المعياري الجانبي σ لتوزيع التركيز المستعرض للمادة مع عرض النهر:

$$\sigma = \sqrt{2D_y \Delta t} \approx B \quad (40.11)$$

حيث D_y = معامل التشتت الطولي [وحدة طول² \ | وحدة زمن]، و B = عرض قناة النهر [وحدة طول]، و Δt هي زمن الانتقال بين بداية إطلاق المادة والخلط الكامل في النهر [وحدة زمن] معطاة من خلال $L_m \setminus u_x$ ، حيث L_m = طول الخلط [وحدة طول] و u_x = متوسط سرعة الجريان [وحدة طول \ | وحدة زمن]. لذلك، يمكن تقدير طول الخلط عن طريق:

$$L_m \approx \frac{B^2 u_x}{2D_y} \quad (41.11)$$

مثال 6.11 التشتت المستعرض

مجرى مائي لديه عمق 0.6 متر، وعرض 5.0 متر، وسرعة جريان 12 سم/ثا. قدر طول الخلط لمصدر واحد أُدخل إلى المجرى المائي من ضفة المجرى المائي.

الحل

أولاً، قدر سرعة القص باستخدام المعادلة (35.11):

$$u_* \approx 0.10 u_x = 0.10 \times 0.12 = 0.012 \text{ m s}^{-1}$$

ثانياً، قدر معامل التشتت المستعرض لمجرى مائي طبيعي، باستخدام المعادلة (39.11):

$$D_y = 0.6 H u_* = 0.6 \times 0.6 \times 0.012 = 4.32 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

وأخيراً، قدر طول الخلط باستخدام المعادلة (41.11):

$$L_m \approx \frac{B^2 u_x}{2D_y} = \frac{5^2 \times 0.12}{2 \times 4.32 \cdot 10^{-3}} = 347 \text{ m}$$

معاملات المجرى المائي في هذا المثال هي نفسها كما في المثال 3.11. على الرغم من أننا في ذلك المثال افترضنا الخلط الفوري، في الواقع يستغرق ما لا يقل عن 347 م ليتم خلط الفضلات المطروحة بعد المعالجة عبر عرض المجرى المائي. من أجل وصف انتقال الملوثات بين مدخل المصدر النقطي و L_m ، حيث سحابة التلوث هي ثلاثية الأبعاد، لا يمكن لمعادلة النقل أن تكون مبسطة. أما بالنسبة للمسافات التي تتجاوز L_m ، فإن موديل التشتت الطولي أحادي البعد يكون كافٍ.

5.3.11 التشتت العددي

إذا قمنا بحل معادلة التآفق (المعادلة 14.11) في بعدين باستخدام تقنية عددية، فإننا عادة ما نقدر المسافة عن طريق تحديد نقاط ثابتة في ما يسمى بنظام الإحداثيات الديكارتيّة. وتعرف هذه الأساليب باستخدام شبكة ثابتة بطرق يولريان Eulerian methods (مثل طريقة التكامل العددي

التي سميت نسبت الى عالم الرياضيات ليونارد يولر (1707-1783)؛ انظر الإطار (2.11). وفي هذه الحالة، قد يحدث تشتت ظاهري أيضا كنتاج لتقنية الحل العددي. ويسمى هذا التشتت بالتشتت العددي Numerical dispersion وهو لا يحدث في الواقع. هذا الخلط هو نتيجة لحساب متوسط التراكيز في وحدات مكانية منفصلة (خلايا شبكة أو عناصر موديل) وخطوات زمنية. على سبيل المثال، إذا استخدمنا نظام معلومات جغرافي نقطي ديناميكي ثنائي الأبعاد، قد نحسب متوسط التركيز في خلية شبكة مربعة (x, y) في خطوة زمنية معينة t كدالة للتركيز وسرعة جريان المياه في خلية الشبكة نفسها والخلايا المجاورة لها في الخطوة الزمنية $t-1$. إذا أخذنا بعين الاعتبار حالة بسيطة لحركة تأفقية لمادة مذابة مع حالة ثابتة لجريان مياه في اتجاه x وهو ثابت خلال المكان والزمان، يعطى التركيز في الخلية (x, y) من خلال:

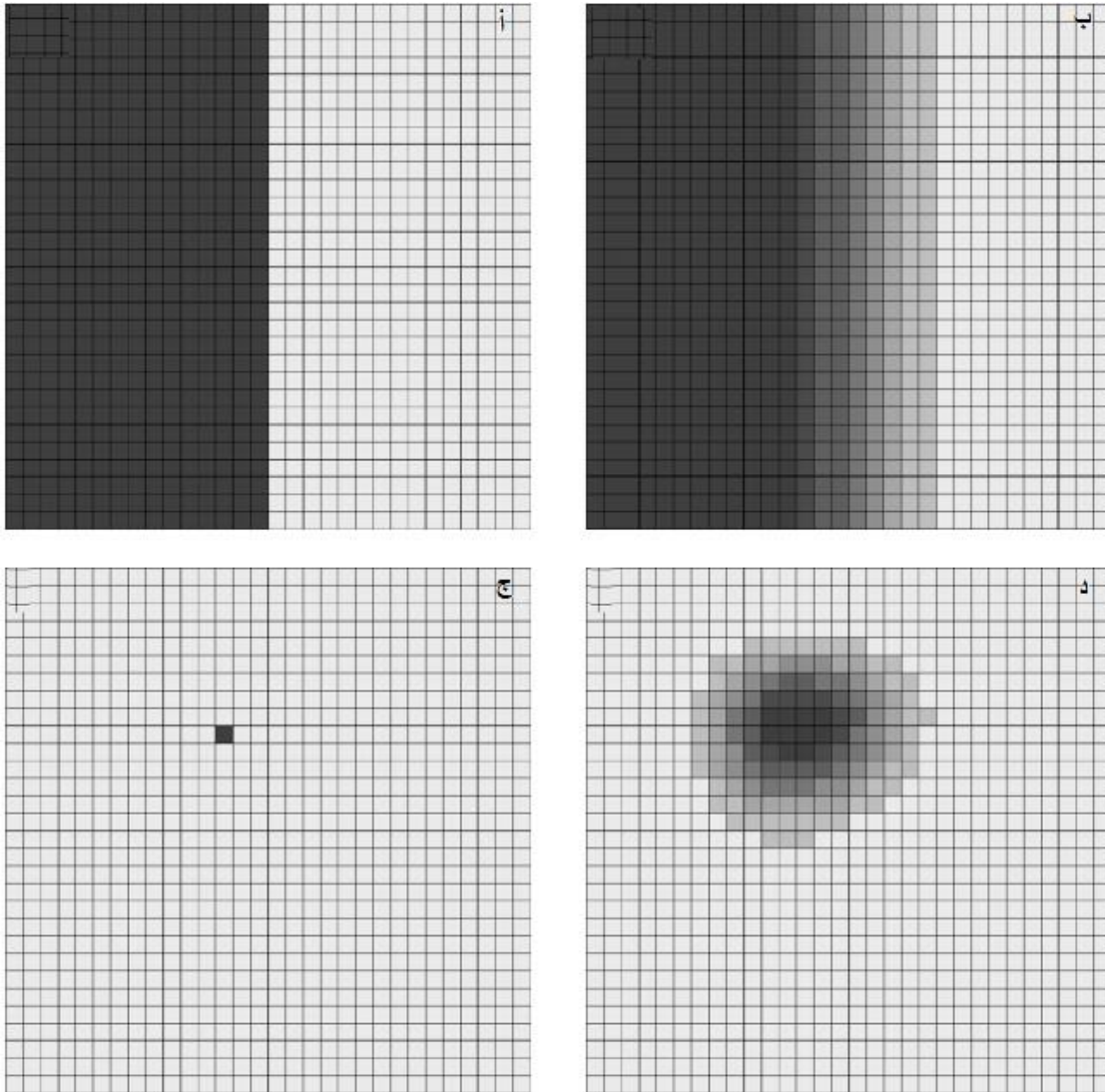
$$C(x, y, t) = \frac{1}{V(x, y, t)} \cdot (C(x, y, t-1) \cdot V(x, y, t-1) + C(x-1, y, t-1) \cdot u_x(x-1, y, t-1) \cdot H(x-1, y, t-1) \cdot \Delta y \cdot \Delta t - C(x, y, t-1) \cdot u_x(x, y, t-1) \cdot H(x, y, t-1) \cdot \Delta y \cdot \Delta t) \quad (42.11)$$

حيث C التركيز [وحدة كتلة \(\backslash\) وحدة طول³]، V = الحجم [وحدة طول³]، u_x = سرعة الجريان [وحدة طول \(\backslash\) وحدة زمن]، H = عمق المياه [وحدة طول]، Δy = عرض التدفق، أي حجم خلية الشبكة [وحدة طول]، و Δt = حجم الخطوة الزمنية [وحدة زمن]. يمثل الحد الأول بين الأقواس الكتلة الموجودة في خلية الشبكة في خطوة زمنية سابقة وتمثل الحدود الثانية والثالثة على التوالي مدخلات الكتلة من خلية المنبع وجريان الكتلة الخارجي إلى خلية المصب. ونظرا لأن مجال الجريان (بمعنى V و H و u_x) ثابت خلال الزمان والمكان و $H \cdot \Delta x \cdot \Delta y = V$ ، فقد نبسط المعادلة (42.11) إلى:

$$C(x, y, t) = C(x, y, t-1) + \frac{u_x \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (C(x-1, y, t-1) - C(x, y, t-1)) \quad (43.11)$$

إذا افترضنا جبهة كتلية من تركيز 1 ملغم/لتر تدخل النظام مع تركيز أولي 0 ملغم/لتر على الجانب الأيسر ($x = 0$) عند $t = 0$ مع سرعة 0.1 م \(\backslash\) ثا في اتجاه x ، فإنه ينبغي أن يستغرق 10 ثانية قبل ان يصل الجزء الأمامي للتركيز إلى 1 متر. (لاحظ أننا نأخذ بنظر الاعتبار النقل التأفقي فقط.) ومع ذلك، إذا كنا نميز النظام بحجم خلية شبكة 1 م وخطوة زمنية 1 ثانية، فإن المعادلة

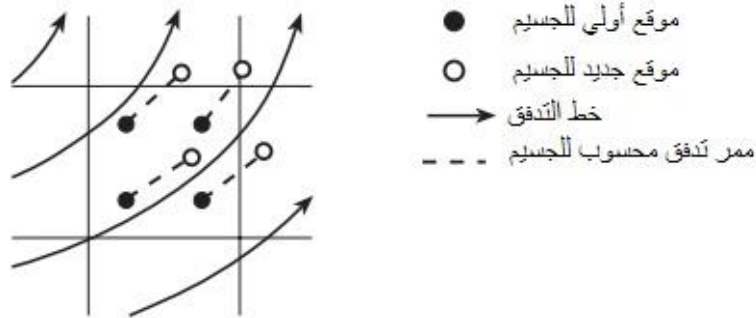
(43.11) توضح أنه بعد 1 ثانية (خطوة زمنية واحدة)، قد ازداد التركيز بالفعل عند $x = 1$ م إلى 1 ملغم/لتر. بعد 150 ثانية، يجب أن تكون الجبهة قد تحركت 15 م، ولكن نتائج موديل بسيط يستند إلى نظم المعلومات الجغرافية تبين أن الجبهة الكتلية غير واضحة إلى حد كبير (الاشكال 11.11 أ و 11.11 ب). في بعدين، يمكن ملاحظة تأثير مماثل إذا اعتبرنا الإطلاق الفوري للمادة من مصدر نقطة محلية في الزاوية اليسرى العليا من النظام، والتي تنتقل في الاتجاه الشرقي / الجنوب الشرقي. في هذه الحالة، ينتشر التركيز في اتجاهين (الاشكال 11.11 ج و 11.11 د).



شكل 11.11 آثار التشتت العددي (أ) حل تحليلي لجبهة كتلية تتحرك من اليسار إلى اليمين بسبب النقل التآققي؛ (ب) الحل العددي؛ (ج) حل تحليلي لحقن النبض تتحرك من الزاوية اليسرى العليا في الاتجاه الجنوبي الشرقي. (د) الحل العددي.

للحد من التأثيرات غير المرغوب فيها للتشتت العددي، غالبا ما يكون من الأفضل تحديد حجم حيز يحتوي على كتلة ثابتة من المائع والسماح لحدود هذه الخلايا بالتحرك استجابة لديناميكيات السوائل. تتحول المعادلة التفاضلية إلى شكل تكون فيه المتغيرات هي مواقع حدود الخلايا بدلا من كمية أو تركيز المادة في كل خلية. وتعرف هذه الطرق بطرق لاغرانجيان Lagrangian أو طرق تتبع الجسيمات. ومن الأمثلة المعروفة على مثل هذه الطريقة طريقة الخصائص method of characteristics (MOC) لنقل المادة المذابة في المياه الجوفية.

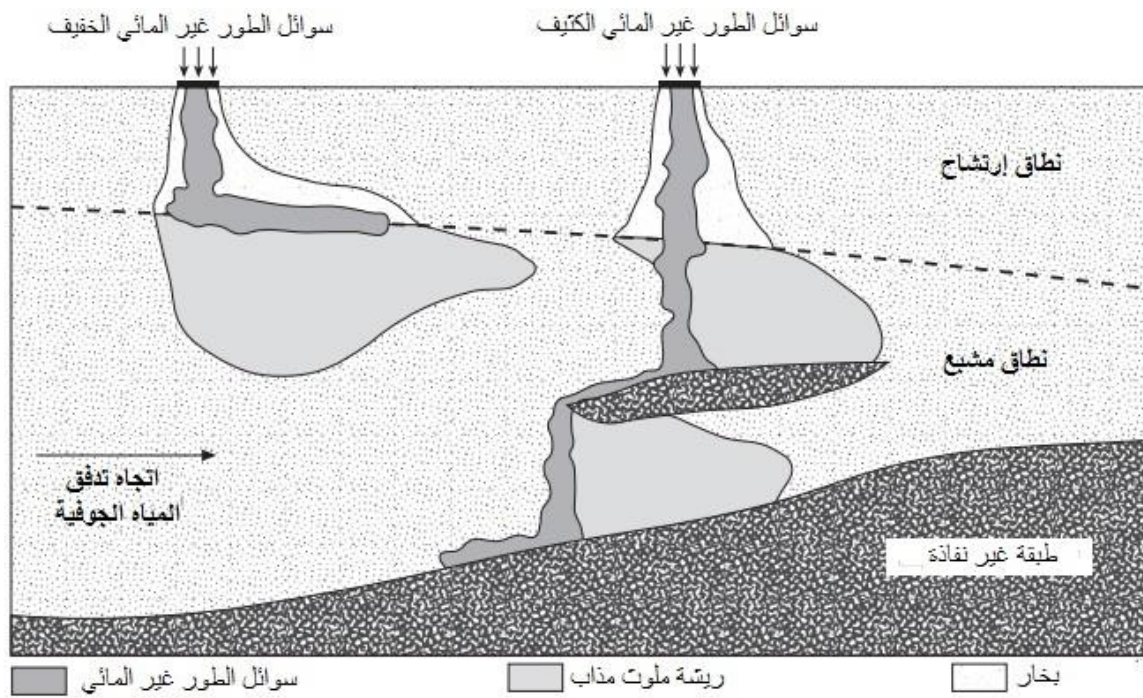
الخطوة الأولى في طريقة الخصائص تتطوي على وضع سرب من الجسيمات أو النقاط القابلة للتتبع في كل خلية شبكة، مما يؤدي إلى مجموعة موزعة بشكل موحد من النقاط فوق مجال الاهتمام. عادة، يتم استخدام أربعة أو تسعة جسيمات لكل خلية شبكة. يتم تعيين كتلة أولية لكل جسيم؛ وهو يعتمد على التركيز الأولي وحجم المياه في خلية الشبكة. لكل خطوة زمنية، يتحرك كل جسيم فردي على مسافة يحددها ناتج حجم الخطوة الزمنية وسرعة التدفق عند موقع النقطة، والتي تشتق من خلال استقراء سرعات التدفق في خلية الشبكة قيد الدراسة والخلايا المجاورة لها (الشكل 12.11). بعد انتقال جميع الجسيمات، يتم حساب التركيز في كل خلية شبكة على أنها الكتلة الإجمالية لجميع الجزيئات الموجودة داخل خلية الشبكة، مقسوما على حجم المياه. ويمثل هذا التركيز متوسط التركيز كنتيجة للانتقال التآفي. بعد ذلك، باستخدام طريقة يولريان، تحل طريقة الخصائص الانتقال نتيجة للتشتت. بدلا من ذلك، يمكن محاكاة التشتت باستخدام طريقة لاغرانجيان. طريقة السير العشوائي، على سبيل المثال، تقارب النقل التآفي بنفس أسلوب طريقة الخصائص، وبعد ذلك يتم تحرك الجسيمات بالتوازي وبالتعامد على حد سواء مع اتجاه الجريان وفقا لتوزيع غاوس ثنائي المتغير بمتوسط صفر وانحرافات معيارية $\sqrt{2D_x \Delta t}$ و $\sqrt{2D_y \Delta t}$ للتشتت الطولي والمستعرض، على التوالي (أنظر أعلاه).



شكل 12.11 طريقة الخصائص

4.11 جريان متعدد الموائع

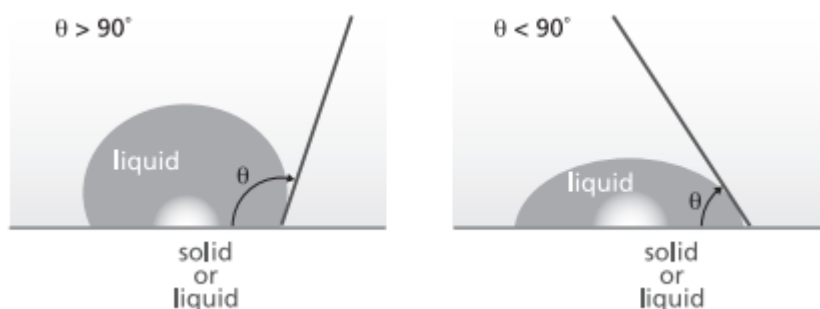
تتطوي بعض مشاكل التلوث على اثنين من السوائل أو أكثر. ومن الأمثلة على ذلك هي المياه الجوفية والسوائل العضوية (سوائل الطور غير المائي الكثيفة وسوائل الطور غير المائي الخفيفة) في النطاق المشبع أو الهواء والماء والسوائل العضوية في النطاق غير المشبع. المشاكل التي تتطوي على انتقال السوائل العضوية أكثر تعقيدا من انتقال المواد الكيميائية المذابة. وتشمل أهم سمات الجريان متعدد السوائل الاختلافات في كثافات السوائل، وقابليتها المحدودة للامتزاج، والتداخل مع بعضها البعض أثناء الجريان. إذا كان السائل العضوي أقل كثافة من الماء، فإن السائل يميل إلى الطفو على الماء، وإذا كان أكثر كثافة من الماء، فإن السائل يميل إلى الغطس. يوضح الشكل 13.11 سلوك سوائل الطور غير المائي الكثيفة وسوائل الطور غير المائي الخفيفة في الأنطقة غير المشبعة والمشبعة.



شكل 13.11 سلوك سوائل الطور غير المائي الكثيف وسوائل الطور غير المائي الخفيف في البيئات تحت السطح

عندما يكون اثنين من السوائل غير القابلة للامتزاج في اتصال مع سطح صلب، سوف ينتشر أحدهما بشكل تفضيلي فوق السطح الصلب على حساب السائل الآخر. يسمى السائل الذي هو أكثر انتشارا فوق السطح الصلب "سائل مرطب" 'wetting fluid'، في حين يدعى السائل الآخر "سائل غير مرطب" 'non-wetting fluid'. وتسمى الدرجة النسبية التي ينتشر فيها السائل على أو يكسو

السطح الصلب "قابلية الترطيب" 'wettability' للسوائل. وتعتمد قابلية الترطيب على خصائص السوائل والسطح الصلب وتكشف عن نفسها في زاوية التماس (زاوية الترطيب)، أي الزاوية المغطاة بالسطح البيني سائل - سائل والسطح الصلب (الشكل 14.11). السائل الذي ينتج زاوية تماس أقل من 90 درجة هو مرطب نسبة إلى الماء والسائل الذي ينتج زاوية تماس أكثر من 90 درجة هو غير مرطب نسبة إلى الماء. وتعتبر السوائل ذات زوايا تماس تتراوح بين 70 درجة و 110 درجة مرطبة بشكل محايد. وعموماً، تنتج سوائل الطور غير المائي زاوية تماس تزيد عن 110 درجة وبالتالي فهي غير مرطبة بنسبة إلى المياه. وهذا يفضي إلى أنه في تربة أو رواسب تحتوي على كل من ماء وسوائل طور غير مائي، ينتشر الماء بشكل تفضيلي عبر الأسطح الصلبة ويحتل مساحات المسام الأصغر، في حين أن سوائل الطور غير المائي تقتصر على المسام الأكبر. وهناك قواعد أساسية لتحديد ما إذا كان السائل هو مرطب أو غير مرطب مدرجة في جدول 3.11.



شكل 14.11 زاوية التماس بين سائل وصلب أو سائل آخر غير قابل للامتزاج. إذا كانت زاوية التماس < 110 درجة، فإن السائل لديه قابلية ترطيب منخفضة (يسار)؛ إذا كانت زاوية التماس أقل من 70 درجة، فإن السائل لديه قابلية ترطيب عالية (يمين).

جدول 3.11 سوائل مرطبة وغير مرطبة في مخاليط مختلفة من هواء، ماء وسوائل طور غير مائي

الخليط	سائل مرطب	سائل غير مرطب
هواء - ماء	ماء	هواء
هواء - سائل طور غير مائي	سائل طور غير مائي	هواء
ماء - سائل طور غير مائي	ماء	سائل طور غير مائي

يؤدي تداخل السوائل أثناء الجريان إلى انخفاض الموصلية الهيدروليكية K_s (انظر الإطار 3.11). بشكل عام، يعتمد التوصيل الهيدروليكي على كل من خصائص المائع (الماء) وخصائص الوسط (مواد المكمن المائي):

$$K_s = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (44.11)$$

حيث K_s = الموصلية الهيدروليكية المشبعة [وحدة طول \ وحدة زمن]، k = النفاذية الذاتية [وحدة طول]، ρ = كثافة المائع [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، g = ثابت التعجيل الأرضي [وحدة طول \ وحدة زمن²]، و μ = اللزوجة الديناميكية [وحدة كتلة \ وحدة طول \ وحدة زمن]. خصائص الوسط هي جزء لا يتجزأ في النفاذية المتأصلة k ، وخصائص المائع تكون محتواة في معاملات الكثافة واللزوجة. لا يعتمد معدل جريان المائع على التوصيل الهيدروليكي فقط، ولكن أيضا - وفقا لقانون دارسي - على الانحدار في الارتفاع الهيدروليكي. يتكون الارتفاع الهيدروليكي من ثلاثة مكونات: علو الضغط، علو الارتفاع، والطاقة السريعة. لأن سرعة الجريان في المياه الجوفية بطيئة، يتم تجاهل الطاقة السريعة، وبالتالي فإن الارتفاع الهيدروليكي يمكن التعبير عنه على النحو التالي:

$$h = \frac{P}{\rho g} + z \quad (45.11)$$

حيث h = الارتفاع الهيدروليكي [وحدة طول]، P = الضغط [وحدة كتلة \ وحدة طول \ وحدة زمن²]، و z = الارتفاع [وحدة طول]. إن الجمع بين المعادلة (43.11) والمعادلة (44.11) وقانون دارسي (المعادلة 3.11 ح) للتدفق أحادي البعد لمائع i في وسط متجانس يعطي:

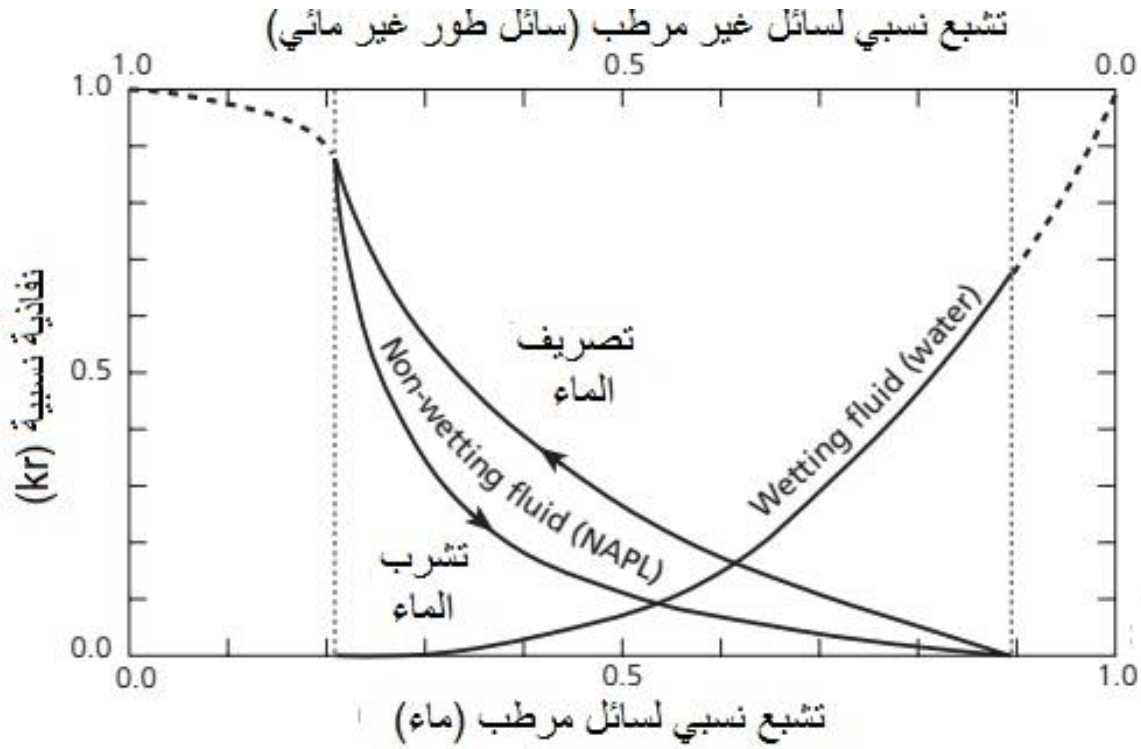
$$q_i = \frac{k_i}{\mu_i} (\nabla P_i + \rho_i g \nabla z) \quad (46.11)$$

حيث q_i = تدفق المائع i لكل وحدة مساحة [وحدة طول \ وحدة زمن]، k_i = النفاذية الفعالة للوسط إلى المائع i [وحدة طول²]، μ_i = اللزوجة الديناميكية للمائع i [وحدة كتلة \ وحدة طول \ وحدة زمن²]

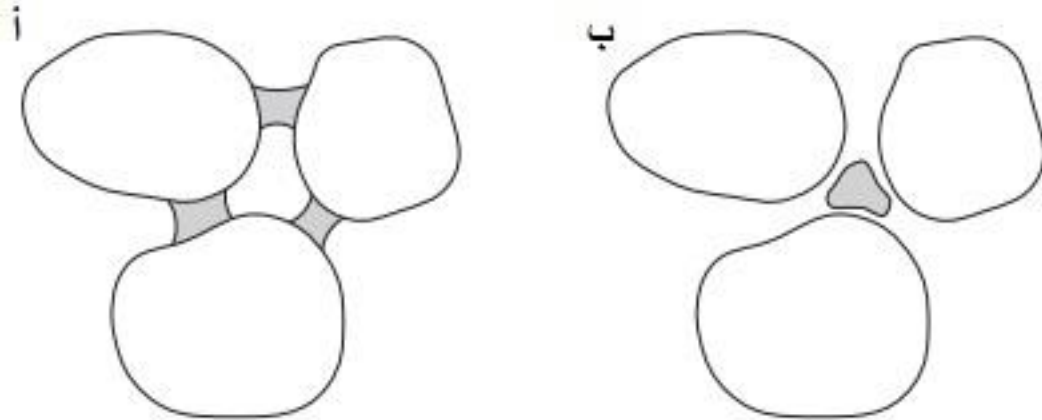
زمن، ∇P_i = التدرج في علو الضغط [وحدة كتلة \ وحدة طول² × وحدة زمن²]، ρ = كثافة المائع i [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، و ∇Z = التدرج في الارتفاع [-]. النفاذية النسبية للمائع i هي:

$$k_{r,i} = \frac{k_i}{k} \quad (47.11)$$

حيث $k_{r,i}$ = النفاذية النسبية للمائع i [-] والتي تتراوح بين صفر وواحد، و k = النفاذية الذاتية [وحدة طول²]. تعتمد النفاذية النسبية $k_{r,i}$ على التشبع النسبي، قابلية الترطيب للمائع، وما إذا كان المائع متشربا إلى أو يتصرف من مادة المكنن المائي. ويبين الشكل 15.11 تأثير التشبع النسبي للسوائل - في هذه الحالة سائل طور غير مائي وماء. تكون النفاذية النسبية مساوية لواحد إذا كان الوسط المسامي مشبع بالكامل بسائل واحد. لاحظ أن النفاذية النسبية نادرا ما تبلغ واحد. وهذا يعني أنه في حالة الجريان متعدد السوائل، فإن نفاذية السوائل لا تعتمد فقط على خواص مسامية مادة المكنن المائي، بل أيضا على خصائص السائل الآخر أو السوائل الأخرى الموجودة في المكنن المائي. وبعبارة أخرى، فإن الوسط الذي يجري من خلاله المائع يتكون من كل من مادة المكنن المائي والسوائل الأخرى. إذا كان كل من سائل الطور غير المائي والمياه موجودان في مكنن مائي، فإن بعض كمية إما سائل الطور غير المائي أو الماء تكون غير قادرة على الجريان تحت عتبة تشبع معينة، لأن السائل غير متصل عبر شبكة المسام تحت عتبة التشبع هذه. وتسمى هذه العتبة بتشبع متبقي، ويكون التشبع المتبقي للمياه أكبر عادة من سائل الطور غير المائي. عند تشبع متبقي للمياه، يتم الاحتفاظ بالماء في أضيق أجزاء المسام (تشبع بندولي) وعند تشبع متبقي لسائل الطور غير المائي، يحتجز سائل الطور غير المائي كفقاعة معزولة في وسط المسام (تشبع منفصل) (انظر الشكل 16.11). ميزة أخرى لمنحنيات النفاذية النسبية المبينة في الشكل 14.11 هو الطابع التخلفي للمنحنى بالنسبة لسائل الطور غير المائي. وبالنسبة لنفس التشبع، فإن النفاذية النسبية لسائل الطور غير المائي عندما تزاح المياه بواسطة سائل الطور غير المائي (تصريف) هي أكبر غير عندما يزاح سائل الطور غير المائي بواسطة الماء (تشرب). وذلك لأن أثناء التصريف يجري سائل الطور غير المائي أساسا من خلال المسام الأكبر التي تساهم أكثر في النفاذية. على النقيض من ذلك، أثناء التشرب، يجري الماء من خلال المسام الأكبر، في حين أن سائل الطور غير المائي تشغل المسام الأصغر.



شكل 15.11 منحنيات نفاذية نسبية مثالية



شكل 16.11 أمثلة على تشبع المائع: أ) تشبع بندوق للماء. ب) تشبع منفصل لسائل الطور غير المائي.

مثال 7.11 الموصلية الهيدروليكية الفعالة

قد أدى تسرب خزان تخزين تحت الأرض إلى تلويث مياه جوفية ضحلة غير محصورة والنفط يطفو فوق منسوب المياه الجوفية. وبعد توقف التسرب، تم احتواء النفط واستعادته عن طريق ضخ المياه الجوفية. تقوم مضخة أعمق بخفض منسوب المياه الجوفية وإنتاج انحدار هيدروليكي. مضخة ثانية

تجمع النفط العائم. وبعد فترة من الزمن، زاد التشبع النسبي للمياه في المنطقة الملوثة بالنفط إلى 50 في المائة. عند هذا التشبع النسبي، النفاذية النسبية هي 0.10 للمياه و 0.12 للنفط. أحسب الموصلية الهيدروليكية الفعالة لمادة المكمن المائي بالنسبة للمياه والنفط، على فرض أن التوصيل الهيدروليكي للمياه هو 3 م³ / يوم. ويرد في الجدول أدناه اللزوجة الديناميكية وكثافة النفط والماء.

الكثافة النوعية (كغم/م ³)	اللزوجة الديناميكية (باسكال ثا)	
1000	0.001	الماء
737	0.07	النفط

الحل

أولاً، استخدم المعادلة (44.11) لحساب النفاذية الذاتية لمادة المكمن المائي المستقلة عن السائل:

$$K_{s,water} = \frac{k\rho g}{\mu} = 3 \text{ m d}^{-1} \Rightarrow \frac{k \times 1000 \times 9.8}{1 \cdot 10^{-3}} = 3$$

$$k = \frac{0.003}{9800} = 3.06 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$$

ثم، أحسب الموصلية الهيدروليكية للنفط:

$$K_{s,oil} = \frac{3.06 \cdot 10^{-7} \times 737 \times 9.8}{0.07} = 0.032 \text{ m d}^{-1}$$

إن التوصيلات الهيدروليكية الفعالة للمياه والنفط (المصححة لوجود السائل الآخر) هي:

$$K_{eff,water} = 0.1 \times 3 = 0.3 \text{ m d}^{-1}$$

$$K_{eff,oil} = 0.12 \times 0.032 = 0.0038 \text{ m d}^{-1}$$

لاحظ أنه بالمقارنة مع الماء، التوصيلية الفعالة للنفط هي أقل بكثير، وذلك أساساً لأن النفط هو أكثر لزوجة. النفط أقل كثافة من المياه، مما يقلل من الموصلية، ولكن ليس لدرجة أن اللزوجة تقله. وبسود التأثير أيضاً في معدلات جريان كلا السائلين (انظر المعادلة 46.11). وبالنظر إلى الانحدار الهيدروليكي الناجم عن الضخ، فإن المياه سوف تجري بمعدل أسرع بكثير من النفط، لأنها أقل لزوجة.

مثال 8.11 التركيز المتبقي

ينتشر تسرب برميل واحد (= 159 لتر) من مادة سائل طور غير مائي كثيف ببطء في مكن مائي ضحل ذو مسامية تبلغ 28 في المائة. ويبلغ التركيز المتبقي لسائل الطور غير المائي الكثيف في مادة المكن المائي 18 في المائة. أحسب الحد الأقصى لحجم المكن المائي بالتر المكعب الذي سيكون ملوث بسائل الطور غير المائي الكثيف.

الحل

تبلغ نسبة الحد الأقصى لحجم المكن المائي الملوث الذي سيشغله سائل الطور غير المائي الكثيف $0.18 \times 0.28 = 0.0505$. وبالتالي، فإن الحد الأقصى لحجم المياه الجوفية الملوثة هو $0.159 \text{ م}^3 / 0.0505 = 3.15 \text{ م}^3$.

التمارين

1. في نهر صغير يبلغ متوسط عرضه 3 أمتار ويبلغ متوسط عمقه 0.75 متر وسرعة جريان التيار 6.5 سم/ثا وتركيز الفوسفات (PO_4^{3-}) 0.23 مغم/لتر. أحسب حمل الفوسفور غير العضوي (P) في هذا النهر بالطن \ سنة.

2. اشرح لماذا غالبا ما تكون الموديلات البيئية العددية أفضل من الحلول التحليلية.

3. تصريف نهر مع مساحة مقطع عرضي 10 م² هو 2 م³/ثا. عند زمن $t = 0$ تم اطلاق كاشف صبغ الى النهر. أحسب الوقت اللازم لوصول الكاشف إلى موقع قياس 500 متر باتجاه اسفل النهر من نقطة الاطلاق، على افتراض أن الكاشف يخضع فقط للتأفق.

4. نهر يمتلك تصريف 16 م³/ثا وتركيز صوديوم 44.5 مغم/لتر. رافد يتصرف إلى هذا النهر عند معدل 3 م³/ثا. تركيز الصوديوم في الرافد هو 16 مغم/لتر. أحسب تركيز الصوديوم في النهر باتجاه اسفل النهر من التدفق الداخلي للرافد.

5. تم ملء تدفق مفاعل ذو مساحة مقطع عرضي 0.8 م^2 براسب رملي ذو تشتتية 0.01 م . الراسب مشبع تماما بالماء مع تركيز كلور $0 \text{ مغم } \backslash \text{ لتر}$. عند زمن $t = 0$ يبدأ جريان داخلي مستمر من المياه مع تركيز كلور $250 \text{ مغم } \backslash \text{ لتر}$ مع سرعة جريان $1 \text{ م } \backslash \text{ يوم}$.

أ. أحسب معامل التشتت.

ب. هل يشير هذا المعامل إلى التشتت الطولي أم المستعرض؟ أعطي سببا لاجابتك

ج. أحسب تركيز الكلور عند $x = 1$ متر بعد 18 ساعة، باستخدام المعادلة (32.11). تم تكرار التجربة مع سرعة جريان ماء $0.5 \text{ م } \backslash \text{ يوم}$.

د. أحسب تركيز الكلور عند $x = 1$ متر بعد 36 ساعة.

هـ. قارن إجابات الأسئلة (ج) و (د) وفسر النتائج.

و. فسر لماذا يرتبط التشتت خطيا بسرعة جريان المياه الجوفية (انظر أيضا الشكل 4.11).

6. في نفس المفاعل المتدفق كما في السؤال 5، الذي فيه تم تحديد سرعة جريان عند $0.75 \text{ م } \backslash \text{ يوم}$ ، تتحرر كتلة من 1 غرام من كاشف حامل بشكل فوري.

أ. أرسم حقل التركيز في المفاعل المتدفق كدالة مسافة بعد 1 يوم.

ب. أحسب التركيز الأقصى بعد 1 يوم.

ج. أرسم تطور التركيز كدالة للزمن عند $x = 1$ متر.

د. أحسب التركيز الأقصى عند $x = 1$ متر.

هـ. أحسب عدد بيكلية للحالة في السؤال د. ما الاستنتاج الذي يمكنك استخلاصه حول مساهمة التشتت في النقل عموما؟ لم يتم أخذ الانتشار الجزيئي بنظر الاعتبار في هذا الحساب.

و. صف نوعيا تأثير الانتشار الجزيئي على الحسابات المذكورة أعلاه (تلميح: انظر الجدول 1.11).

7. قدر طول الخلط في نهر مع الخصائص التالية: عرض $= 4 \text{ م}$ ، عمق المياه $= 1 \text{ م}$ ، انحدار القاع $= 0.0001$ ، ومتوسط سرعة التدفق $= 31 \text{ سم } \backslash \text{ ثا}$.

8. صف مبادئ طريقة الخصائص لتقليل التشتت العددي.

9. بعد إنسكاب 50 لتر من سائل طور غير مائي إلى داخل تربة مشبعة بالماء ذات مسامية 30% ، وصل التشبع النسبي الأقصى لسائل الطور غير المائي في التربة إلى 60% . من شكل 15.11 حدد:

- أ. النفاذية النسبية للتربة فيما يتعلق بالماء.
- ب. النفاذية النسبية للتربة فيما يتعلق بسائل الطور غير المائي.
- ج. يستبدل سائل الطور غير المائي بالماء ببطء (أنظر منحني التشرب في شكل 15.11).
- د. من شكل 15.11 حدد التشبع المتبقي لسائل الطور غير المائي.
- هـ. فسر لماذا سوف لن يستبدل سائل الطور غير المائي بشكل كامل بالماء في التربة الملوثة ولماذا سوف تبقى بقايا سائل طور غير مائي.
- و. أحسب حجم التربة الملوثة عن طريق سائل الطور غير المائي عند التشبع المتبقي.
9. يقع مكب نفايات فوق منسوب المياه الجوفية على تربة تحتية رملية قابل للاختراق. وتوجد طبقة معيقة للماء عند عمق حوالي 40 متراً، وتميل إلى الغرب عند 3%. تجري المياه الجوفية في المكمن المائي غير المحصور شرقاً بسرعة تبلغ 10 أمتار في السنة.
- أ. أرسم تراكيز الكلوريد في الراشح في مقطع عرضي شرق - غرب للمكمن المائي غير المحصور بعد 10 سنوات من بناء المكب.
- وجود تسرب لحاويات مليئة برباعي كلورو ميثان (كثافة نوعية = 1.59 غم/سم³) وتولوين (كثافة نوعية = 0.87 غم/سم³) في المكب.
- ب. في نفس الشكل، أرسم الاشكال الشبيهة بالريشة لرابع كلوريد الميثان والتولوين.
- ج. بناء على معرفتك بالملوثات العضوية (انظر الفصل 9) وسلوك سائل الطور غير المائي تحت سطح الأرض، ناقش مصير رباعي كلورو ميثان والتولوين على المدى الطويل.

الفصل الثاني عشر

انتقال الراسب والترسيب

1.12 مقدمة

تلعب المواد العالقة دوراً هاماً في نوعية المياه السطحية. وتحدد كمية المواد العالقة عكورة المياه، وبالتالي المناخ الضوئي تحت المياه. وعلاوة على ذلك، فإن الرواسب الدقيقة العالقة هي ناقل هام لنقل الملوثات في المياه السطحية، حيث أن العديد من المواد الكيميائية تمتاز على الأسطح المشحونة بشحنة سالبة من المعادن الطينية والمواد العضوية (انظر الفصل 4). وقد تكون الرواسب ملوثة بالفعل نتيجة للانسكابات العرضية أو الترسيب الجوي أو استخدام الأسمدة أو المبيدات على التربة المعرضة للتعرية. وقد يؤدي تعرية التربة وترسيبها (الترسيب) وفقاً لذلك إلى نقل مستمر للملوثات من النظم الإيكولوجية البرية إلى المياه السطحية، ورواسب القاع، والسهول الفيضية. وعلاوة على ذلك، قد تتلوث الرواسب أثناء النقل عن طريق الإطلاقات إلى المياه السطحية والتبادل اللاحق بين الأطوار الذائبة والحبيبية. ولكي نكون قادرين على التنبؤ بمصير المواد الكيميائية المرتبطة بالرواسب، فإنه ليس من الضروري فقط فهم تفاعلات الامتزاز بين جزيئات الرواسب والطور القابل للذوبان، ولكن أيضاً لفهم مصير الرواسب نفسها.

تحدث عمليات التعرية والترسيب بشكل خاص في بيئتين مختلفتين، هما على منحدرات التلال والاجسام المائية السطحية. والمبادئ الأساسية لنقل الرواسب هي نفسها في كلا البيئتين، غير أن عمليات انفصال الرواسب أو تعريتها قد تختلف. وعلى المنحدرات، يعزى جزء كبير من انفصال الرواسب إلى تأثير قطرات المطر التي تسقط على سطح التربة. وبمجرد حدوث الجريان فوق الأرض، يمكن أن تنتقل الرواسب المنفصلة إلى أسفل؛ هذه المياه التي تجري على سطح الأرض تلتطف من تأثير قطرات المطر. مياه الجريان السطحي نفسها يمكن أن تؤدي إلى انفصال الرواسب، وذلك بسبب إجهادات الجريان القصي التي تحدث عند السطح البيئي تربة - ومياه. وفي القنوات النهرية، هذه هي العملية الرئيسية في فرز الرواسب، على الرغم من أن انهيار ضفاف الأنهار وغيرها من أشكال الحركة الكتلية (مثل تدفقات الحطام) يمكن أن يوفر مدخلات كبيرة من الرواسب إلى قناة

نهرية. في البحيرات، يحدث انفصال الرواسب بشكل رئيسي تحت تأثير إجهاد القص السفلي الناجم عن الموجات. وغالبا ما يشار إلى فصل الرواسب من رواسب القاع في الأنهار والبحيرات باسم إعادة التعليق *resuspension*. إذا كانت إجهادات القص صغيرة بما فيه الكفاية، تستقر الرواسب، أي تترسب. ويرد وصف مفصل لمختلف العمليات المعنية في الفقرات التالية، إذا أخذنا بنظر الاعتبار هطول الأمطار أو أحداث الفيضانات (مقاييس زمنية من دقائق إلى أيام). وبعد ذلك، تناقش موديلات التعرية والترسيب على المدى الطويل (مقاييس زمنية من سنوات إلى عقود).

2.12 معادلة النقل

فيما يتعلق ببناء موديل نقل الرواسب على المدى القصير (الأحداث الهيدرولوجية المنفردة)، فإن معادلة التآفق - التشتت ذات البعد الواحد العامة بالنسبة للمياه السطحية، بما في ذلك تعرية وترسب المواد الصلبة العالقة، تنص على ما يلي:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{J_s}{H} \quad (1.12)$$

حيث J_s = صاف تدفق الراسب من المياه الى القاع [وحدة كتلة \ وحدة طول² × وحدة زمن]، H = عمق المياه [وحدة طول]. وكما ذكر أعلاه، فإن معدل التعرية والترسب يحكمه إجهاد القص عند السطح البيئي تربة - مياه. إذا تجاوز إجهاد القص القاعي τ_b قيمة حرجة معينة $\tau_{b,e}$ ، عندئذ تحدث تعرية صافية. إذا انخفض إجهاد القص تحت قيمة حرجة أخرى $\tau_{b,d}$ ، عندئذ يحدث ترسيب صافي. وعموما، هناك أربع حالات:

1. تعرية ($J_s < 0$; $\tau_b > \tau_{b,e}$)؛

2. لا تعرية ولا ترسيب ($J_s = 0$; $\tau_{b,d} \leq \tau_b \leq \tau_{b,e}$)؛

3. ترسيب معاق أو مقيد ($J_s > 0$; $\tau_b < \tau_{b,d}$)؛

4. ترسيب حر ($J_s > 0$; $\tau_b = 0$).

بالنسبة للرواسب المتماسكة، أي الرواسب الدقيقة أو خليط من الرواسب الدقيقة والخشنة التي تلتصق فيها الحبيبات ببعضها البعض، فإن إجهاد القص القاعي للترح للتعرية $\tau_{b,e}$ ، أكبر من إجهاد القص للترح للترسب $\tau_{b,d}$. وهذا يعني أن ترسب وتعرية الرواسب المتماسكة لا يحدث في وقت واحد. وبالنسبة للرواسب غير المتماسكة، قد يكون إجهاد القص القاعي للترح للتعرية $\tau_{b,e}$ ، مساوياً أو أقل من إجهاد القص للترح للترسب $\tau_{b,d}$. في هذه الحالة، قد يحدث الترسيب والتعرية في نفس الوقت، ولا تحدث الحالة 2 (لا تعرية ولا ترسيب).

3.12 إجهاد القص السفلي

في المياه المتدفقة المضطربة يعطى إجهاد القص القاعي من خلال:

$$\tau_b = \rho_w g H S = \rho_w u_*^2 \quad (2.12)$$

حيث τ_b = إجهاد القص القاعي [وحدة كتلة \times وحدة طول \times وحدة زمن²]، ρ_w = كثافة الماء [وحدة كتلة \times وحدة طول³]، g = ثابت التعجيل الأرضي (= 9.8 م \times ثا⁻²) [وحدة طول \times وحدة زمن²]، S = انحدار النهر [-]، H = عمق قناة النهر [وحدة طول]، و u_* = سرعة القص [وحدة طول \times وحدة زمن] (أنظر أيضا المعادلة 34.11).

مثال 1.12 إجهادات القص الحرجة للتعرية والترسيب في الأنهار

نهر لديه قناة بعرض 10 م وهي مستطيلة بشكل منتظم في المقطع العرضي. يشتمل النهر على منحني تقدير مرحلة التصريف التالية الذي يعطي العلاقة بين عمق القناة وتصريف النهر:

$$Q = 3.0 \times H^{1.6}$$

حيث Q = التصريف (م³ \times ثا⁻¹) و H = عمق المياه (م). إجهاد القص الحرج للترسيب = 0.45 نيوتن \times م² وإجهاد القص الحرج للتعرية = 0.95 نيوتن \times م². أحسب التصريف الذي تحته يحدث الترسيب والتصريف الذي فوقه تحدث التعرية.

الحل

يعطى إجهاد القص القاعي τ_b من خلال المعادلة (2.12):

$$\tau_b = \rho_w u_*^2 = 1000 u_*^2$$

يمكن تقدير سرعة القص u_* باستخدام المعادلة (35.11):

$$u_* = 0.10 u_x$$

وبالتالي،

$$\tau_b = 10 u_x$$

$$u_x = \left(\frac{\tau_b}{10} \right)^{0.5}$$

تعطى سرعة الجريان أيضا من خلال:

$$u_x = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{10 H}$$

يمكن إعادة كتابة علاقة مرحلة التصريف في

$$H = \left(\frac{Q}{3.0} \right)^{\frac{1}{1.6}} = 0.503 Q^{0.625}$$

ويعطي الجمع بين المعادلات الثلاثة الأخيرة

$$u_x = \frac{Q}{5.03 Q^{0.625}} = \left(\frac{\tau_b}{10} \right)^{0.5}$$

$$Q^{0.375} = 5.03 \cdot \left(\frac{\tau_b}{10} \right)^{0.5}$$

$$Q = 74.28 \cdot \left(\frac{\tau_b}{10} \right)^{1.333}$$

وبالتالي، فإن التصريف الذي عنده إجهاد القص القاعي يساوي إجهاد القص الحرج للترسيب هو

$$Q = 74.28 \cdot \left(\frac{0.45}{10} \right)^{1.333} = 1.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

والتصريف الذي عنده إجهاد القص القاعي يساوي إجهاد القص الحرج للتعرية هو

$$Q = 74.28 \cdot \left(\frac{0.95}{10} \right)^{1.333} = 3.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

في البحيرات يكون من الصعب تحديد الإجهاد القصي بسبب الموجات التي تسببها الرياح عند السطح البيني بين رواسب القاع والمياه، بسبب حركة المياه المعقدة ثلاثية الأبعاد. ومع ذلك، هناك علاقات بسيطة نسبياً لاستخلاص سرعة جريان المياه عند قاع البحيرة. ويمكن بعد ذلك أن تستخدم هذه العلاقات لإشتقاق إجهاد القص. تتحرك المياه في حركة مدارية (مسار دائري) كلما تمر موجة؛ إذا كانت المياه ليست عميقة جداً، فإن هذه الحركة المدارية تتناقص إلى حركة جيئة وذهابا فوق قاع البحيرة. وبالتالي فإن السرعة القصوى للماء خلال هذه الحركة هي دالة لعمق المياه وفترة وطول وارتفاع الموجة:

$$u_{b,max} = \frac{\pi H_w}{T_w} \frac{1}{\sinh(2\pi H / L_w)} \quad (3.12)$$

حيث $u_{b,max}$ = السرعة القصوى عند القاع [وحدة طول \ وحدة زمن]، H_w = ارتفاع الموجة [وحدة طول]، T_w = فترة الموجة [وحدة زمن]، \sinh = دالة جيب قطع زائد، التي تعرف بانها $\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ ، H = عمق المياه [وحدة طول]، و L_w = طول الموجة [وحدة طول].

ويمكن تقدير خصائص الموجة باستعمال المعادلات التجريبية التالية:

$$T_w = 7.54 \frac{W}{g} k_1 \tanh\left(\frac{\gamma_1}{k_1}\right) \quad (4.12)$$

حيث $\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$ ، دالة ظل قطع زائد، تحدد

$$k_1 = \tanh\left(0.833 \left(\frac{gH}{W^2}\right)^{0.375}\right) \text{ and } \gamma_1 = 0.077 \left(\frac{gF}{W^2}\right)^{0.25}$$

H = عمق المياه (م)، W = سرعة الرياح (م \ ثا)، F = طول موجة المياه بفعل سرعة الرياح (م).

$$H_w = 0.283 \frac{W^2}{g} k_2 \tanh\left(\frac{\gamma_2}{k_2}\right) \quad (5.12)$$

$$k_2 = \tanh\left(0.53 \left(\frac{gH}{W^2}\right)^{0.75}\right), \text{ and } \gamma_2 = 0.0125 \left(\frac{gF}{W^2}\right)^{0.42} \quad \text{حيث}$$

$$L_w = \frac{gT_w^2}{2\pi} \quad (\text{ للمياه العميقة } H > 0.5 L_w) \quad (6.12)$$

$$L_w = \frac{gT_w^2}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi H}{L_w}\right) \quad \text{للمياه الضحلة} \quad (7.12)$$

لاحظ أن المعادلة (7.12) تحتاج إلى حل بشكل تكراري، حيث أن الحد L_w موجود على جانبي المعادلة. ويمكن بعد ذلك العثور على إجهاد القص القاعي الأقصى باستخدام:

$$\tau_b = \rho_w C_f u_{b,\max}^2 \quad (8.12)$$

حيث C_f = معامل احتكاك [-]، الذي يمكن تقديره باستخدام العلاقة التجريبية الآتية:

$$C_f = 0.4 \left(\frac{K_n}{A_b}\right)^{0.75} \quad (9.12)$$

حيث K_n = مقياس خشونة القاع (م)، و A_b = سعة حركة الموجة عند القاع (م).

$$A_b = \frac{H_w}{2 \sinh(2\pi H / L_w)} \quad (10.12)$$

يعرف قياس خشونة القاع K_n بأنه ما يدعى بقيمة D90 لحبيبات الراسب القاعية، أي النسبة المئوية الـ 90 لتوزيع حجم الحبيبات. إذا تم تحديد خشونة السطح السفلي من خلال اللانظلمات، مثل النيم أو النباتات المائية، تضبط قيمة K_n مع قطر حجم الحبيبة المكافئ.

مثال 2.12 إجهاد القص القاعي في البحيرات

قدر إجهاد القص القاعي τ_b لبحيرة ضحلة ذات الخصائص التالية: عمق المياه = 90 سم، وطول موجة المياه بفعل سرعة الرياح = 300 متر، وسرعة الرياح = 17 م/ثا (مقياس بيوفورت لقوة الرياح 7)، و D90 لرواسب القاع = 70 مايكرون. على فرض ان إجهاد القص الحرج لكل من التعرية والترسيب = 0.10 نيوتن/م²، قل فيما إذا كانت الرواسب تترسب أو تتعري.

الحل

أولاً، احسب المعاملات k_1 و k_2 و γ_1 و γ_2 :

$$k_1 = \tanh\left(0.833 \left(\frac{9.8 \times 0.90}{17^2}\right)^{0.375}\right) = \tanh(0.833 \times 0.0305^{0.375}) = \tanh(0.225) = 0.221$$

$$k_2 = \tanh\left(0.53 \left(\frac{9.8 \times 0.90}{17^2}\right)^{0.75}\right) = \tanh(0.53 \times 0.0305^{0.75}) = \tanh(0.039) = 0.039$$

$$\gamma_1 = 0.077 \left(\frac{9.8 \times 300}{17^2}\right)^{0.25} = 0.077 \times 10.17^{0.25} = 0.138$$

$$\gamma_2 = 0.0125 \left(\frac{9.8 \times 300}{17^2}\right)^{0.42} = 0.0125 \times 10.17^{0.42} = 0.033$$

ثانياً، أحسب ارتفاع الموجة H_w وفترة الموجة T_w :

$$H_w = 0.283 \times \frac{17^2}{9.8} \times 0.039 \tanh\left(\frac{0.033}{0.039}\right) = 0.325 \tanh(0.846) = 0.325 \times 0.689 = 0.224 \text{ m}$$

$$T_w = 7.54 \times \frac{17}{9.8} \times 0.221 \tanh\left(\frac{0.138}{0.221}\right) = 2.891 \tanh(0.624) = 2.891 \times 0.554 = 1.60 \text{ s}$$

ولتقدير طول الموجة L_w ، قم أولاً بتقدير أولي باستعمال المعادلة (6.12):

$$L_w = \frac{9.8 \times 1.60^2}{2\pi} = 3.99 \text{ m}$$

في هذه الحالة، عمق المياه H يكون أقل من نصف طول الموجة L_w ، وبالتالي ينبغي استعمال المعادلة (7.12) لتقدير طول الموجة. لأن L_w تظهر على جانبي المعادلة، فإنه ينبغي حلها بشكل تكراري. بالنسبة للتقدير الأول، يتم استخدام التقدير الأولي أعلاه. يستمر التكرار بحيث L_w لم تعد تتغير:

$$L_w = 3.99 \tanh\left(\frac{2\pi \times 0.90}{3.99}\right) = 3.99 \tanh(1.417) = 3.99 \times 0.889 = 3.55 \text{ m} \quad \text{التكرار الأول}$$

$$L_w = 3.99 \tanh\left(\frac{2\pi \times 0.90}{3.55}\right) = 3.99 \tanh(1.593) = 3.99 \times 0.921 = 3.67 \text{ m} \quad \text{التكرار الثاني}$$

$$L_w = 3.99 \tanh\left(\frac{2\pi \times 0.90}{3.67}\right) = 3.99 \tanh(1.541) = 3.99 \times 0.912 = 3.64 \text{ m} \quad \text{التكرار الثالث}$$

$$L_w = 3.99 \tanh\left(\frac{2\pi \times 0.90}{3.64}\right) = 3.99 \tanh(1.554) = 3.99 \times 0.914 = 3.65 \text{ m} \quad \text{التكرار الرابع}$$

$$L_w = 3.99 \tanh\left(\frac{2\pi \times 0.90}{3.65}\right) = 3.99 \tanh(1.549) = 3.99 \times 0.914 = 3.65 \text{ m} \quad \text{التكرار الخامس}$$

بعد التكرار الخامس مع $L_w = 3.65$ م، حققنا التقارب. الآن، يتم حساب اتساع حركة الموجة عند قاع البحيرة باستخدام المعادلة (10.12):

$$A_b = \frac{0.224}{2 \sinh(2\pi \times 0.90 / 3.65)} = \frac{0.224}{2 \sinh(1.549)} = \frac{0.224}{2 \times 2.247} = 0.050 \text{ m}$$

ثم نقدر السرعة القصوى للماء عند قاع البحيرة تبعا لحركة الموجة باستعمال المعادلة (3.12):

$$u_{b,\max} = \frac{\pi \times 0.224}{1.60} \frac{1}{\sinh(2\pi \times 0.90 / 3.65)} = 0.440 \times \frac{1}{2.247} = 0.196 \text{ m s}^{-1}$$

يتم حساب معامل الاحتكاك باستخدام المعادلة (9.12) (لاحظ أن $K_n = D90 = 70$ مايكرون = $70 \cdot 10^{-6}$ متر):

$$C_f = 0.4 \left(\frac{70 \cdot 10^{-6}}{0.050} \right)^{0.75} = 0.4 \times 0.0014^{0.75} = 0.4 \times 7.2 \cdot 10^{-3} = 2.9 \cdot 10^{-3}$$

وأخيرا، أحسب إجهاد القص القاعي τ_b باستخدام المعادلة (2.12):

$$\tau_b = 1000 \times 2.9 \cdot 10^{-3} \times 0.196^2 = 0.111 \text{ N m}^{-2}$$

بما أن إجهاد القص القاعي هو أكبر قليلاً من إجهاد القص للتعرية والترسيب، والتي هي 0.10 نيوتن/م²، فإنه يعاد تعليق بعض رواسب القاع إلى عمود المياه.

4.12 ترسيب الرواسب

إذا كان إجهاد القص عند السطح البيئي تربة - مياه أقل من القيمة الحرجة $\tau_{b,d}$ ، تستقر الرواسب في عمود الماء ويصبح تدفق صافي الراسب J_s (انظر المعادلة 1.12) هو تدفق ترسيب، والذي يمكن صياغته على النحو التالي:

$$J_d = \alpha w_s C_b \quad (11.12)$$

حيث J_d = تدفق الترسيب [وحدة كتلة \ وحدة طول² \ وحدة زمن]، α = عامل تأخير [-]، w_s = أقصى سرعة ترسيب للرواسب العالقة عندما $\tau_b = 0$ [وحدة طول \ وحدة زمن]، C_b = تركيز الراسب العالق تماماً فوق السطح البيئي تربة - مياه [وحدة كتلة \ وحدة طول³]. إذا كان التغير في تركيز الرواسب المعلقة على المقطع الجانبي العمودي صغير (وهذا يشتمل على تيارات مضطربة)، يمكن اعتماد التركيز المتوسط عمودياً (C) ل C_b . لاحظ أنه في هذه الحالة أن إزالة الرواسب من عمود الماء يتبع حركات الدرجة الأولى (تجمع المعادلة 11.12 ($C = C_b$) مع معادلة النقل 1.12). وإذا أخذ الترسيب فقط في نظر الاعتبار، تصبح المعادلة التفاضلية:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{J_s}{H} = -\frac{\alpha w_s}{H} C \quad (12.12)$$

ويوضح الحل التحليلي للمعادلة (12.12) ما يلي:

$$C(t) = C_0 e^{-\frac{\alpha w_s}{H} t} \quad (13.12)$$

حيث C_0 ترسيب الرواسب المعلقة الأولية عند $t = 0$.

إذا لم يحدث أي ترسيب ($\tau_b > \tau_{b,e}$)، فإن α تساوي صفر. في مياه راكدة ($\tau_b = 0$)، α تساوي 1. في حالة الترسيب المعاق أو المقيد ($0 \leq \tau_b \leq \tau_{b,d}$)، يمكن وصف α كدالة لإجهاد القص القاعي، على سبيل المثال علاقة خطية.

$$\alpha = 1 - \frac{\tau_b}{\tau_{b,d}} \quad (14.12)$$

يكون إجهاد القص القاعي للترسيب $\tau_{b,d}$ في حدود $0.06 - 1.0$ نيوتن/م². في بعض الموديلات، يوصف α كعلاقة خطية مع سرعة الجريان المتوسط عموديا (وهو بدوره، يتناسب مع الجذر التربيعي لإجهاد القص القاعي):

$$\alpha = 1 - \frac{u_x}{u_{x,d}} \quad (15.12)$$

حيث $u_{x,d}$ = سرعة الجريان الحرجة للترسيب.

مثال 3.12

مجرى مائي عمقه 120 سم يمتلك متوسط سرعة جريان 0.2 م/ثا. ويبلغ متوسط سرعة الترسيب للرواسب العالقة 5.8 م/يوم وإجهاد القص الحرج للترسيب 1.0 نيوتن/م². أحسب المسافة اللازمة للتقليل من تركيز الرواسب في مياه التيار بنسبة 75 في المئة إذا أمكن إهمال التشتت.

الحل

أولاً، قم بتقدير الإجهاد القصي في المجرى المائي، باستخدام المعادلات (35.11) و (2.12):

$$u_* = 0.1 \times 0.2 = 0.02 \text{ m s}^{-1}$$

$$\tau_b = 1000 \times 0.02^2 = 0.4 \text{ N m}^{-2}$$

وثانياً، أحسب عامل التأخير α ، باستعمال المعادلة (14.12):

$$\alpha = 1 - \frac{0.4}{1.0} = 0.6$$

إذا تم تخفيض تركيز الرواسب بنسبة 75% من القيمة الأولية، فإن النسبة $C(t): C(0)$ تساوي 1 - 0.75 = 0.25. وهكذا، وفقا للمعادلة (13.12):

$$\frac{C(t)}{C(0)} = e^{-\frac{\alpha w_s}{H} t} = 0.25$$

الثابت في الأس هو

$$\frac{\alpha w_s}{H} = \frac{0.6 \times 5.8}{1.2} = 2.9 \text{ d}^{-1}$$

وبالتالي

$$\begin{aligned} e^{-2.9t} &= 0.25 \\ -2.9t &= \ln(0.25) = -1.386 \\ t &= 0.478 \text{ d} = 0.478 \text{ d} \times 86400 \text{ s d}^{-1} = 41299 \text{ s} \end{aligned}$$

خلال هذا الوقت، انتقل الماء لمسافة 5702 ثانية $\times 0.2 \text{ م} = 8260 \text{ م}$. وهكذا، انخفض تركيز الرواسب العالقة بنسبة 75 في المائة على مسافة 8260 مترا.

إذا كان جريان المياه حول الحبيبات صفائحي، يمكن وصف سرعة الترسيب w_s من خلال قانون ستوك. يفترض قانون ستوك أن القوة التصاعدية وفقا لمبدأ أرخميدس وإجهادات القص أثناء الترسيب تكون في حالة توازن مع قوة الجاذبية. بالنسبة للحبيبات الكروية، فإن قانون ستوكس هو:

$$w_s = \frac{1}{18} \frac{(\rho_s - \rho_w) g d^2}{\mu} \quad (16.12)$$

حيث ρ_s = كثافة الحبيبات الصلبة [وحدة كتلة \(\backslash\) وحدة طول³] ρ_w = كثافة الماء [وحدة كتلة \(\backslash\) وحدة طول³]، μ = اللزوجة الديناميكية للماء (= $1.14 \times 10^{-3} \text{ كغم} \backslash \text{م} \times \text{ثا}$) [وحدة كتلة \(\backslash\) وحدة طول³]، g = ثابت التعجيل الأرضي (= $9.8 \text{ م} \backslash \text{ثا}^2$) [وحدة طول \(\backslash\) وحدة زمن²]، و d = قطر الحبيبات. كما ذكر أعلاه، المعادلة (16.12) صالحة فقط للجريان الصفائحي حول الحبيبات. يتم وصف نظام الجريان (جريان صفائحي أو مضطرب) من خلال عدد رينولدز. بالنسبة للجريان حول الحبيبات يتم تعريف عدد رينولدز على النحو التالي:

$$Re = \frac{w_s \rho_w d}{\mu} \quad (17.12)$$

حيث Re = عدد رينولدز [-]. إذا كان عدد رينولدز صغير بما فيه الكفاية ($1 >$) عندئذ يكون الجريان حول الحبيبات صفائحي. إذا كان عدد رينولدز أكبر من 1 (عموماً، هذا هو الحال بالنسبة للحبيبات أكبر من حوالي 100-150 مايكرون) عندئذ يمكن تقريب سرعة الترسيب من خلال:

$$w_s = \sqrt{\frac{4}{3 C_d} \frac{(\rho_s - \rho_w) g d}{\rho_w}} \quad (18.12)$$

حيث C_d = معامل سحب نيوتن [-]، والذي يقدر من خلال:

$$C_d = \frac{24}{Re} + \frac{3}{\sqrt{Re}} + 0.34 \quad (19.12)$$

إذا كان عدد رينولدز يتجاوز 2000 (عموماً، هذا هو الحال بالنسبة للحبيبات الصلبة أكبر من حوالي 1.4 ملم)، عندئذ يصبح C_d مستقلاً عن Re . وفي هذه الحالة، يمكن تقريب سرعة الترسيب بما يلي:

$$w_s = \sqrt{3.3 (\rho_s - \rho_w) g d} \quad (20.12)$$

الحبيبات التي ليست كروية لديها سرعة ترسيب أبطأ إلى حد ما (تصل إلى عامل حوالي 1.4 أقل).

كما يتبين من المعادلات (16.12)، (18.12)، و (20.12)، فإن سرعة الترسيب تعتمد على كل من القطر والكثافة النوعية للحبيبات. وبالنظر إلى التنوع في طبيعة وحجم الحبيبات، فمن المستحيل عملياً صياغة توازن كتلي واحد لجميع المواد العالقة. عادة، يتم تقسيم المادة العالقة على أساس طبيعة وحجم الحبيبات، أو يتم وضع توازن كتلة للفئة الأكثر وفرة من المادة العالقة. وبصرف النظر عن ذلك، من الصعب قياس توزيع حجم الحبيبات وكثافة الحبيبات في المياه الطبيعية بشكل مباشر. سمة هامة للحبيبات الدقيقة هي أنها تميل إلى التآثر لتشكيل ندف. تحدث عملية التآثر في حال كان سمك "الطبقة المنتشرة" المحيطة بالحبيبات، التي يحكمها التركيب الكيميائي للمياه، يقل، مما يتيح للحبيبات الاقتراب من بعضها البعض عن كثب. وتفضل عملية التآثر أيضاً بوجود الأغشية الحيوية اللزجة. قد

تتشكل الندف عندما تتصادم الحبيبات؛ تواتر الاصطدامات بين الحبيبات يزيد مع زيادة الاضطراب، ولكن إجهادات القص الناجمة عن الاضطراب حول الندف نفسها يمكن أن تفكك ندف أكبر. على فرض إجهاد قص مستمر، فإن توزيع حجم الحبيبات في عمود المياه سيحقق حالة مستقرة، والتي فيها يكون تشكيل وتدمير الندف في توازن. زيادة إجهاد القص يزيد من معدل التلبد ويقصر الوقت إلى حالة مستقرة، ولكن يقلل من حجم الندف المتوسطة. كلما تكون الندف مسامية جداً، تكون أقل كثافة بكثير من الحبيبات المستقلة. ومع ذلك، فإن تأثير حجم الحبيبات الأكبر يسود وسرعة ترسب الندف بشكل عام أسرع من سرعة ترسب الحبيبات الفردية. وبالتالي، يؤدي التلبد إلى ترسيب معزز.

5.12 تعرية الرواسب

إذا تجاوز إجهاد القص القاعي عند السطح البيئي تربة - مياه إجهاد القص الحرج للتعرية، يحدث صافي تدفق رواسب من رواسب القاع أو التربة إلى عمود الماء. كما تدفق الترسيب، يمكن صياغة تدفق التعرية بوصفه دالة لإجهاد القص:

$$J_e = M \left(\frac{\tau_b}{\tau_{b,e}} - 1 \right) \quad (21.12)$$

حيث J_e = تدفق التعرية [وحدة كتلة / وحدة طول² × وحدة زمن]، و M = تدفق التعرية عندما $\tau_b = 2\tau_{b,e}$. تماماً كما في حالة الترسيب، يمكن أن يكون موديل تدفق التعرية على شكل دالة خطية لسرعة التدفق بدلاً من إجهاد القص القاعي. ويزداد إجهاد القص القاعي للتعرية $\tau_{b,e}$ مع درجة تماسك الرواسب (التي ترتبط عكسياً بالمحتوى المائي للرواسب)، ومحتوى المادة العضوية، ومحتوى الطين، ونشاط الكائنات الحية في التربة. وتكون قيمة $\tau_{b,e}$ بحدود 0.05 - 0.5 نيوتن م⁻².

المعادلة (21.12) صالحة فقط للرواسب المتماسكة التي يكون فيها إجهاد القص الحرج للتعرية $\tau_{b,e}$ ثابت على المقطع الجانبي للرواسب. أما في المياه السطحية، فإن طبقة الرواسب غير المتماسكة ذات المحتوى المائي العالي (< 50%) تكون موجودة عادة بين الرواسب المتماسكة وعمود الماء. وقد تم وصف معدل التعرية أو إعادة التعليق لهذه الطبقات الرسوبية المتماسكة الناعمة باستخدام التعبير التجريبي التالي:

$$J_e = \varepsilon_f e^{\beta \sqrt{\tau_b - \tau_{b,e}}} \quad (22.12)$$

حيث ε_f = ثابت تدفق إعادة التعليق [وحدة كتلة \ وحدة طول² \ وحدة زمن]، و β = ثابت تجريبي [وحدة طول^{0.5} \ وحدة زمن \ وحدة كتلة^{0.5}]. وعادة ما يزداد إجهاد القص الحرج للتعرية مع العمق، وإذا كان $\tau_{b,e}$ يصبح أكبر، يمكن وصف عملية إعادة التعليق باستخدام المعادلة (21.12). وتتراوح القيم المصاحبة ل ε_f بين 0.07×10^{-5} كغم \ م² \ ثا إلى 0.53×10^{-5} كغم \ م² \ ثا، على التوالي.

على المنحدرات، تحدث التعرية أيضا بسبب تأثير سقوط قطرات المطر؛ ويشار إلى هذا أيضا باسم الانفصال بالرش **splash detachment**. إن تدفق التعرية نتيجة الانفصال بالرش هو دالة للطاقة الحركية لهطول الأمطار وعمق طبقة المياه السطحية واستقرار ركام التربة الموجود على سطح التربة. يمكن أن تنشأ الطاقة الحركية من كل من الأمطار المباشرة والتصريف من الأوراق (المطر المتخلل). يستخدم موديل ليسم LISEM (موديل ليمبورغ لتعرية التربة) (Limburg Soil Erosion Model) المعادلة التالية لتقدير الانفصال بالرش:

$$E_s = \left(\frac{2.82}{A_s} K_e e^{-1.48H} + 2.96 \right) P \quad (23.12)$$

حيث E_s = تعرية الرش (غم \ ثا \ م²)، A_s = استقرارية الركام (متوسط عدد القطرات المطلوبة لخفض الركام بنسبة 50 بالمئة)، K_e = الطاقة الحركية للمطر أو المطر المتخلل (جول \ م²)، H = عمق طبقة المياه على سطح التربة (ملم)، P = كمية الامطار (ملم). ويمكن تقدير الطاقة الحركية للأمطار الحرة وتصريف الأوراق من مظلة النباتات من:

$$K_{e,r} = 8.95 + 8.44 \cdot \log(I) \quad (24.12)$$

$$K_{e,l} = 15.8 \cdot \sqrt{h} - 5.87$$

حيث $K_{e,r}$ = الطاقة الحركية للأمطار (جول \ م²)، $K_{e,l}$ = الطاقة الحركية لتصريف الورقة (جول \ م²)، I = كثافة هطول المطر (ملم \ ساعة)، h = ارتفاع النباتات (م).

6.12 تعرية التربة والترسيب طويل الأمد

تتنبأ موديلات تعرية التربة القائمة على أساس فيزيائي المذكورة أعلاه بخسائر الرواسب ومكاسبها على المقياس الزمني لحادث جريان سطحي واحد. وهذه الموديلات أقل ملائمة للتنبؤ بنقل الرواسب على المدى الطويل لأن ازدياد المقياس من تنبؤات قائمة على أحداث إلى تنبؤات طويلة الأمد، على سبيل المثال، سنوياً، تكون مستهلكة للوقت وعرضة للشكوك. وهناك طريقة أكثر فعالية للتنبؤ بتعرية التربة على المدى الطويل على المنحدرات هي باستخدام الموديلات التجريبية التي تتنبأ بتعرية التربة وترسيبها على أساس التضاريس وخصائص التربة.

واحدة من موديلات تعرية التربة التجريبية الأكثر شعبية والبسيطة هي المعادلة العالمية لفقدان التربة (أوسل) Universal Soil Loss Equation (USLE)، والتي تعتمد على التحليل الإحصائي لبيانات تعرية التربة التي تم جمعها من أراضي تعرية تربة صغيرة في الولايات المتحدة الأمريكية. ويتوقع أوسل فقدان التربة على منحدر بضرب سلسلة من الأرقام، كل منها يمثل عاملاً رئيسياً يساهم في تعرية التربة. و أوسل في شكل صيغة هي كما يلي:

$$E = R \cdot K \cdot L \cdot S \cdot C \cdot P \quad (25.12)$$

حيث E = متوسط فقدان التربة السنوي [وحدة كتلة \ وحدة طول² × وحدة زمن]، R = عامل قابلية التربة للتعرية بواسطة الهطول المطري، K = عامل قابلية التربة للتعرية، L = عامل طول المنحدر، S = عامل شدة انحدار المنحدر، C = إدارة المحاصيل، P = عامل ممارسة السيطرة على التعرية. يتم الجمع بين طول المنحدر L وعامل شدة انحدار المنحدر S لإنتاج مؤشر واحد LS يمثل نسبة فقدان التربة على منحدر معين إلى فقدان التربة من بقعة تعرية قياسية طولها 22 متراً مع ميل 5 درجات، والتي لها $LS = 1.0$. ويمكن تقدير قيمة LS من:

$$LS = \left(\frac{l}{22.13} \right)^n (0.065 + 0.045s + 0.0065s^2) \quad (26.12)$$

حيث l = طول المنحدر (أي المسافة الأفقية من حد الحقل أو التقسيم) (م)، و s = تدرج المنحدر (%). وتختلف قيمة n وفقاً لتدرج المنحدر. وهناك عيب معروف لموديل أوسل هو أن الموديل أقل

ملاءمة للمواقع الأخرى بسبب الاختلافات في المناخ والتربة بين الولايات المتحدة والمواقع الأخرى. على وجه الخصوص، لا ينبغي استخدام الموديل لتحديد عامل تعرية التربة K دون القيام أولاً ببعض التعديلات الأساسية.

هناك موديل آخر للتنبؤ بفقدان التربة السنوي من المناطق ذات الحجم الميداني على المنحدرات وهي طريقة مورغان ومورغان وفيني المنقحة. هذا الموديل يفصل عملية تعرية التربة إلى طور مياه وطور رواسب. يتم النظر في الطور المائي من أجل حساب الطاقة الحركية للأمطار وحجم التدفق فوق الأرض؛ وهذه مطلوبة من أجل أن نكون قادرين على التنبؤ بانفصال جزيئات التربة من تأثير قطرات المطر والقدرة على النقل، على التوالي. يتم تجاهل عمليات النقل بالرش والانفصال بالرش عن طريق الجريان السطحي.

من العيوب الشائعة لموديلات تعرية التربة الطويلة الأمد المذكورة أعلاه أنها تتجاهل ترسب الرواسب. وقد اقترح موديلًا بديلاً أحادي الأبعاد للتعرية على منحدر، والذي يشمل أيضاً ترسب الرواسب. وبالإضافة إلى ذلك، فإن هذا الموديل يفسر إعادة توزيع التربة بسبب التعرية بالرش، زحف التربة والحراثة. ونظراً لأن التدفق فوق الأرض يتركز في الجداول، أي القنوات الصغيرة التي يتدفق فيها الماء بشكل أسرع وأعمق، فإن الموديل يميز بين تعرية الجداول وتعرية قطرات المطر التي تضرب التربة المنكشفة، أي التعرية على الأرض بين الجداول. تم نمذجة معدل التعرية كدالة لتدرج المنحدر وطوله:

$$E_r = a \rho_b s^b l^c \quad (27.12)$$

حيث E_r = معدل تعرية الجدول لكل وحدة مساحة لكل وحدة زمن (كغم $1 \text{ م}^2 \times \text{سنة}$)، ρ_b = الكثافة الكلية الجافة للتربة (كغم 1 م^3)، s = جيب المنحدر، l = طول المنحدر (م)، a, b, c هي ثوابت تجريبية. من دراسة ميدانية لتعرية جدول في وسط بلجيكا، تم العثور على متوسط قيم a و b و c $3 \cdot 10^{-4}$ و 1.45 و 0.75 على التوالي. وبالنسبة إلى الكثافة الكلية الجافة يمكن افتراض قيمة متوسطة قدرها $1350 \text{ كغم } 1 \text{ م}^3$. ومن المفترض أن يعتمد معدل تعرية قطرات المطر التي تضرب الأرض المنكشفة فقط على المنحدر المحلي:

$$E_{ir} = d \rho_b s^e \quad (28.12)$$

حيث d و e هي ثوابت تجريبية، والتي يمكن افتراض قيم لها هي 1.1×10^{-3} و 0.8 . وتعتبر قدرة النقل متناسبة طرديا مع الاحتمالية لتعرية جدولية :

$$T_c = f E_r \quad (29.12)$$

حيث T_c = قدرة النقل (كغم / م × سنة)، و f = ثابت تجريبي (م). في الموديل، يتم توجيه الرواسب المتعرية إلى أسفل المنحدر حتى يتم الوصول إلى قدرة النقل. وإذا تجاوزت التعرية المتراكمة قدرة النقل، تترسب الرواسب الزائدة. وبناء على ذلك، يتم صياغة توازن كتلة الراسب لكل موقع على طول المنحدر، مع الأخذ في الاعتبار تجهيز الرواسب من مناطق أعلى المنحدر، وتعرية التربة المحلية وترسيبها، والخسائر نحو المناطق أسفل المنحدر. يتم نمذجة عملية الانتشار كنتيجة عن عمليات التعرية بالرش، زحف التربة والحراثة من خلال افتراض أن حركة التربة الناتجة تتناسب مع جيب زاوية الميل:

$$E_d = g \frac{\partial s}{\partial x} \quad (30.12)$$

حيث E_d = معدل التعرية لكل وحدة مساحة يعزى الى عمليات الانتشار (كغم / م²)، x = المسافة من الفاصل الجبلي (م)، و g = معامل (كغم / م). وفيما يتعلق بزوايا المنحدرات الصغيرة، يساوي جيب زاوية الانحدار s تقريبا زاوية ظل المنحدر (الفرق بين المنحدرات التي تصل إلى 14 في المائة ($\approx 8^\circ$) يقل عن 1 في المائة)، لذلك يكون $\partial s / \partial x$ يساوي تقريبا انحناء المقطع الجانبي (أي التقعر \(\backslash\) التحدب في اتجاه المنحدر).

يمكن انجاز المعادلات الحاكمة لموديل تعرية التربة الطويل الأمد المذكور أعلاه في نظم المعلومات الجغرافية النقطية بسهولة نسبيا من أجل حساب التوزيع المكاني لتعرية التربة وترسيبها. وتتمثل ميزة تنفيذ نظام المعلومات الجغرافية للموديل في إمكانية استخدام نظام المعلومات الجغرافية أيضا لاستخلاص معاملات المدخلات المثالية المتعلقة بالتضاريس من موديل الارتفاع الرقمي الشبكي (مثل انحدار المنحدر وطول المنحدر وانحناء المقطع الجانبي والتصريف المحلي، بمعنى شبكة متقاربة تكون فيها خلايا الشبكة مرتبطة في اتجاه المنحدر الأشد انحدارا).

مثال 4.12 تعرية وترسيب التربة

فكر في منحدر طويل ومستقيم انحداره 6 في المئة. قدر المسافة من الفاصل الجبلي (طول المنحدر) حيث معدل تعرية الجدول يساوي معدل تعرية ما بين الجداول والمسافة التي يتم فيها تجاوز قدرة النقل. أفترض قيمة $f = 170 \text{ m}$ وبالنسبة للمعاملات الأخرى استعمل القيم الواردة في النص أعلاه للجدول في وسط بلجيكا.

الحل

أولاً، أحسب جيب المنحدر:

$$s = \sin(\arctan(0.06)) = 0.0599$$

لاحظ أنه بالنسبة للمنحدرات اللطيفة، فإن جيب المنحدر يقترب من مماس المنحدر (في هذا المثال 6 في المئة = 0.06). ثانياً، استخدم المعادلة (28.12) لحساب تعرية قطرات المطر التي تضرب الأرض المنكشفة، الذي يكون مستقلاً عن طول المنحدر ($d = 1.1 \cdot 10^{-3}$ ، و $e = 0.8$):

$$E_{ir} = 1.1 \cdot 10^{-3} \times 1350 \times 0.0599^{0.8} = 0.156 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$$

بالنسبة لطول المنحدر الذي يساوي فيه معدل تعرية الجدول المائي الصغير معدل تعرية قطرات المطر التي تضرب الأرض المنكشفة، يطبق ما يلي:

$$E_r = a \rho_b s^b l^c = 3 \cdot 10^{-4} \times 1350 \times 0.0599^{1.45} \times l^{0.75} = E_{ir} = 0.156 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$$

$$0.0068 l^{0.75} = 0.156$$

$$l^{0.75} = 22.9$$

$$l = 65 \text{ m}$$

وهكذا، عند 65 م من الفاصل الجبلي، ارتفع معدل تعرية الجدول إلى نفس القيمة كمعدل تعرية قطرات المطر التي تضرب الأرض المنكشفة. وعند أطوال المنحدرات الأصغر، تهيمن تعرية قطرات المطر التي تضرب الأرض المنكشفة على عملية التعرية، في حين إلى حد أبعد نحو أسفل المنحدر تسود تعرية الجدول.

لحساب طول المنحدر الذي يتم فيه تجاوز سعة النقل، يجب علينا أولاً حساب التعرية التراكمية الكلية كدالة لطول المنحدر. التعرية الكلية هي ببساطة مجموع تعرية الجدول وتعرية قطرات المطر التي تضرب الأرض المنكشفة:

$$E_{tot} = E_r + E_{ir} = 0.0068 l^{0.75} + 0.156 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$$

التعرية التراكمية الكلية هي تكامل التعرية الكلية فيما يتعلق بطول المنحدر:

$$\int E_{tot} dl = \frac{0.0068}{1.75} l^{1.75} + 0.156 l + p = 0.0039 l^{1.75} + 0.156 l + p$$

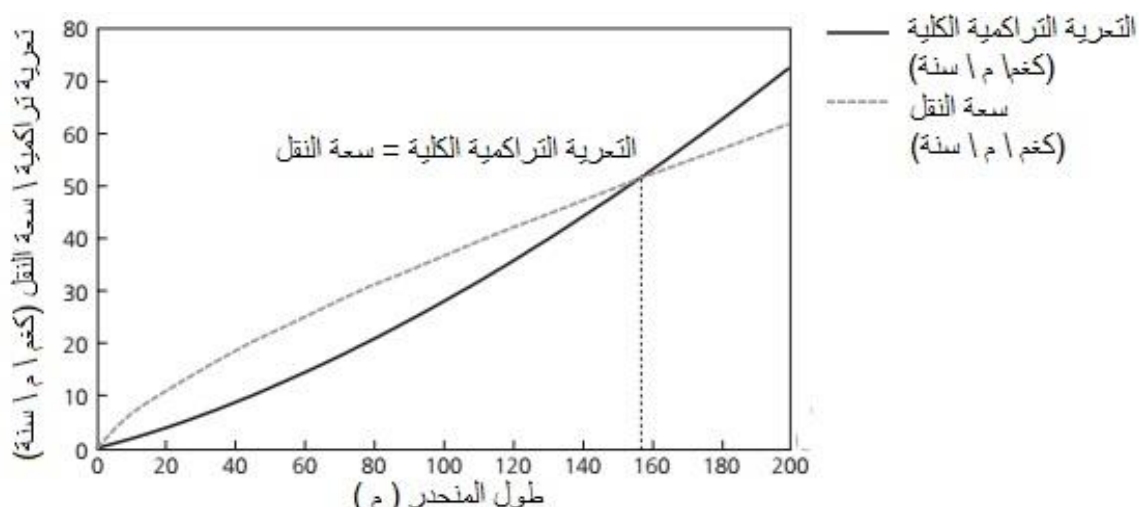
حيث p = ثابت التكامل. من أجل تلبية شرط الحدود $E_{tot} = 0$ عند $l = 0$ ، يجب علينا تعيين $p = 0$. وبالتالي،

$$\int E_{tot} dl = 0.0039 l^{1.75} + 0.156 l$$

وتحسب قدرة النقل كدالة لطول المنحدر باستخدام المعادلة (29.12) مع $f = 170$ م:

$$T_c = 170 E_r = 170 \times 0.0068 l^{0.75} = 1.156 l^{0.75}$$

للعثور على طول المنحدر الذي تتساوى فيه التعرية التراكمية الكلية وقدرة النقل، ينبغي مساواة المعادلتين الأخيرتين. ويمكن بعد ذلك العثور على طول المنحدر عن طريق التكرار أو "التجربة والخطأ". ويمكن أيضاً حل المعادلات بيانياً بتسجيل بياني لكل من التعرية التراكمية الكلية والقدرة على النقل كدالة لطول المنحدر (انظر الشكل 1.12): طول المنحدر المقابل لنقطة التقاطع هو طول المنحدر الذي تتساوى فيه التعرية التراكمية الكلية والقدرة على النقل. من الشكل 1.12 يمكن ملاحظة أن طول هذا المنحدر يبلغ 156 متراً تقريباً. وهكذا، في هذه الحالة، يبدأ ترسب الرواسب عند 156 متر من الفاصل الجبلي ويحدد نقل التعرية على مسافات أكبر من هذا.



شكل 1.12 التعرية التراكمية الكلية وسعة النقل كدالة لطول المنحدر على فرض انحدار مستقيم قدره 6 في المائة.

التمارين

1.

أ. أحسب إجهاد القص القاعي τ_b لنهر بالخصائص التالية: عرض = 4 م، عمق المياه = 1 م، انحدار القاع = 0.0001، ومتوسط سرعة التدفق = 31 سم/ثا (انظر السؤال 6 في الفصل 11).

ب. على فرض أن إجهاد القص الحرج للتعرية $\tau_{b,c} = 1.0$ نيوتن/م² وإجهاد القص الحرج للترسيب $\tau_{b,d} = 0.5$ نيوتن/م²، بين فيما إذا كان هناك تعرية أو ترسب رواسب.

2. قم بتسمية ثلاثة عوامل تتحكم في إجهاد القص الحرج للتعرية أو الترسيب.

3. أحسب إجهاد القص القاعي τ_b لبحيرة ضحلة مع الخصائص التالية: عمق المياه = 1 متر، وطول موجة المياه بفعل سرعة الرياح = 300 متر، وسرعة الرياح = 15 م/ثا، D90 لرواسب القاع = 70 مايكرون.

4. عمود مياه فوق 1 هكتار من سهل فيضي يحتوي على 125 ملغم/لتر مواد صلبة عالقة. سرعة الترسيب الفعالة للرواسب هي 1.75×10^{-6} م/ثا ($W_s \times \alpha$). أفترض أن المياه فوق السهل الفيضي يجري تجديدها باستمرار وتركيز المواد الصلبة العالقة في مياه النهر لا يزال هو نفسه.

أ. أحسب إجمالي كمية الرواسب التي تترسب في 1 هكتار من السهل الفيضي خلال يوم واحد.

ب. ماذا سيحدث لو توقف تدفق المياه على السهل الفيضي؟

5. صف القيود المفروضة على قانون ستوكس لحساب سرعة ترسب المواد الصلبة العالقة في المياه السطحية الطبيعية.

6. قم بتسمية تأثيرين رئيسيين للتلبد على ترسب الرواسب.

7. يبلغ طول منحدر التل في حزام الطفال الرملي في بلجيكا 150 مترا (مقاس من تصريف الفاصل الجبلي المحلي) ويمكن تقسيمه إلى ثلاثة مقاطع بطول 50 مترا، لكل منها تدرج مختلف. زوايا المنحدرات للمقاطع هي:

المقطع	زاوية المنحدر (%)
1	5
2	10
3	3

أ. قدر معدل تعرية قطرات المطر الطويلة الامد التي تضرب الارض المنكشفة، ومعدل تعرية الجدول، وسعة النقل في نهاية كل مقطع (أي 50 م، 100 م و 150 م من تقسيم التصريف)، على فرض ان $f = 120$ م. لاحظ أن زوايا المنحدرات تعطى بنسب مئوية.

ب. إعطي معدل التعرية الكلية التراكمية وسعة النقل كدالة لطول المنحدر لكل مقطع.

ج. قيم مصير الرواسب المتعرية على منحدر التل هذا.

الفصل الثالث عشر

التحول الكيميائي

1.13 مقدمة

فضلا عن انتقالها عبر التأفق والتشتت، قد تخضع المواد الكيميائية لمجموعة واسعة من عمليات التحول الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية (انظر الفصل 2)، والتي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار في معادلات النقل. للتعامل مع هذا، يتم توسيع معادلة التأفق - التشتت مع مصطلح تفاعل r :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \pm r \quad (1.13)$$

حيث r = معدل التغير في تركيز مذاب أو حبيبي بسبب تفاعلات فيزيائية أو كيميائية أو بيولوجية [وحدة كتلة λ وحدة طول³ \times وحدة زمن]. ويمكن استخدام هذه المعادلة أحادية البعد (1.13)، على سبيل المثال، لحساب تطور التركيز الكيميائي لملوث قابل للتحلل في مصب نهر من تصريف مياه فضلات صناعية.

إذا كانت عمليات التحول تمضي قدما بمعدل أسرع من عملية النقل، فإننا قد نفترض بأن تفاعلات النظام الفرعي هي في توازن. في هذه الحالة يحكم تركيز المادة في مكان معين إلى حد كبير من خلال توازن التفاعل. إذا كان معدل التفاعل بطيئا، يجب علينا أيضا أن ننظر في حركية العملية التي تصف التغير في التركيز الناتج عن التفاعل كدالة للوقت، أي معدل التفاعل. وتتباين معدلات عمليات التحول الفيزيائي مثل التطاير والتحلل الإشعاعي بشكل كبير وتعتمد على الخصائص الفيزيائية للمادة الكيميائية. وخلافا للتطاير، فإن معدلات الانحلال الإشعاعي مستقلة عن العوامل البيئية الفيزيائية والكيميائية مثل درجة الحرارة أو درجة الحموضة أو ظروف الأكسدة والاختزال. وبالمقارنة مع عمليات النقل، عادة ما تكون تفاعلات حامض - قاعدة وتفاعلات التعقيد الكيميائية سريعة، ولكن تفاعلات الأكسدة والاختزال (بما في ذلك معظم التحولات الكيميائية الحيوية) تكون بطيئة. معدلات انحلال المواد الكيميائية وعمليات الترسيب متغيرة جدا وقد يكون بعضها بطيئا جدا. حتى إذا كان معدل

التفاعل بطيئاً والنظام ليس في توازن، فمن المفيد دائماً حساب حالة التوازن للنظام، لمعرفة أين يتجه النظام.

تمديد معادلة التآفق - التشتت (انظر الفقرة 2.3.11) مع تفاعل من الدرجة الأولى، والذي فيه تتم إزالة المادة الكيميائية من المحلول، يعطي:

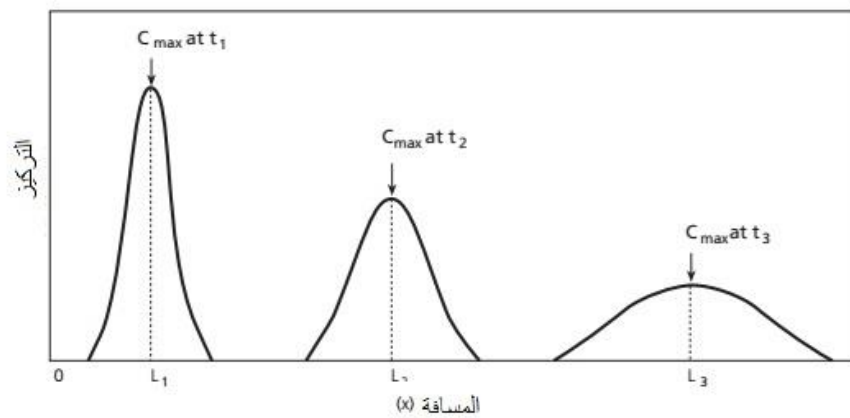
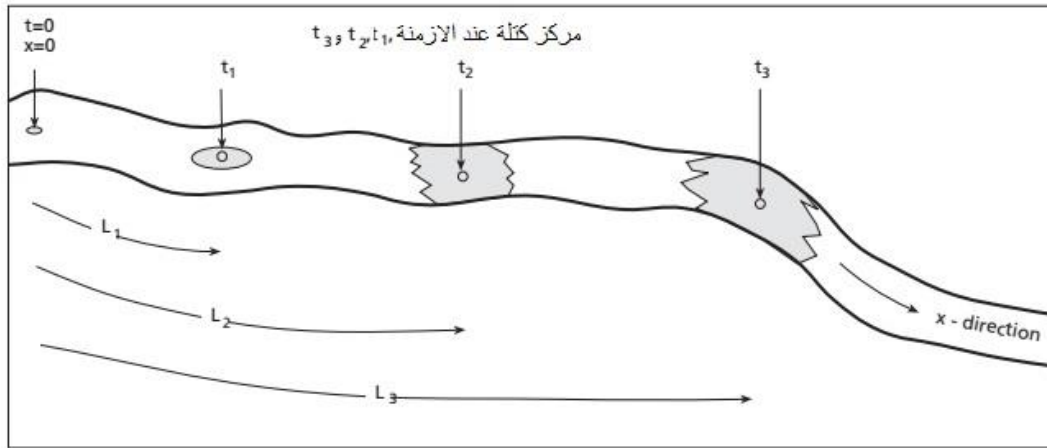
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC \quad (2.13)$$

ويوضح الشكل 1.13 مقطع تطور التركيز بعد إطلاق نبضة في نهر وفقاً للمعادلة (2.13). كما هو الحال في الشكل 6.11، ينتقل مركز الكتلة عند سرعة u_x ونتيجة للتشتت الطولي يصبح منحنى غاوس أوسع أثناء الانتقال باتجاه أسفل النهر. وبالإضافة إلى ذلك، تتخفف مساحة المنحنى الغوسي، الذي يتناسب مع مجموع الكتلة المنقولة، بسبب الإزالة الكيميائية. ويبين الشكل 2.13 الشكل الشبيه بالريشة الناتج عن المدخلات المستمرة إلى مياه جوفية ملوث خاضع للتحلل (قارن الشكل 10.11).

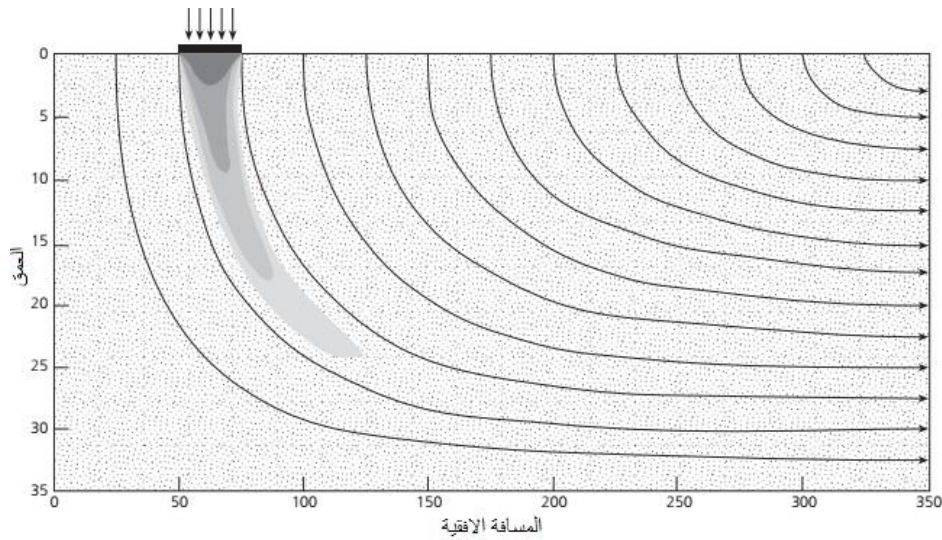
2.13 توازن الامتصاص والحركية

تلعب تفاعلات الامتزاز والانتزاز بين المادة المذابة وأسطح المواد الصلبة دوراً هاماً جداً في احتجاز أو حتى تثبيت المادة الكيميائية بواسطة المواد الصلبة. وتشمل آليات الامتصاص للمكونات المذابة على الجسيمات الصلبة تبادل الكاتيون عند الأسطح المشحونة بشحنة سالبة لمعادن طينية، وامتصاص كاره للماء لمركبات عضوية على طلاءات عضوية أو مادة عضوية. وتتحكم هذه الآليات بالخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من المذاب والمادة الماصة؛ العديد من المواد الصلبة يمكن أن تمتاز بشكل تفضيلي بعض أنواع المكونات المذابة.

في الفقرة 4.5.2 رأينا أنه عندما يتم خلط الماء الذي يحتوي على مادة كيميائية مذابة مع وسط صلب، تفصل الكتلة الكلية للمادة الكيميائية بين المحلول والمادة الصلبة. وتمثل المعادلة التالية توازن كتلة لهذه العملية في حجم معين من الماء:



شكل 1.13 انتشار مع التيار لحقن نبضة في نهر بسبب التأق والتشتت. بالإضافة إلى ذلك، فإن المادة الكيميائية المحقونة تخضع لإزالة من الدرجة الأولى. لاحظ أن الكيموغرافات تصبح أوسع أثناء الانتقال مع التيار (التشتت) ويقل حجمها.



شكل 2.13 انتشار مع اتجاه التيار في مياه جوفية من مدخلات مستمرة من مادة مذابة تخضع إلى التحلل.

$$C_{tot} = C_w + C_s \cdot \frac{M_s}{V} \Rightarrow C_s = (C_{tot} - C_w) \cdot \frac{V}{M_s} \quad (3.13)$$

حيث C_{tot} = إجمالي تركيز المادة الكيميائية في الماء [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، C_w = تركيز المادة الكيميائية في المحلول [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، C_s = تركيز المادة الكيميائية الممتزة على المادة الصلبة [وحدة كتلة \ وحدة كتلة]، M_s = كتلة المواد الصلبة [وحدة كتلة]، V = حجم المحلول [وحدة طول³]. ويقدم الإطار 1.13 لمحة عامة عن كيفية تحديد النسبة بين كتلة المواد الصلبة وحجم المحلول (M_s/V ؛ انظر المعادلة 3.13) للمياه الجوفية والتربة والمياه السطحية.

في النطاق غير المشبع وفي المياه الجوفية، حيث تجري المياه ببطء بما فيه الكفاية، يمكن افتراض توازن موقعي بين المحلول والرواسب. وهذا يعني أن التقسيم بين الطور الذائب والمرحلة الممتزة يمكن نمذجته باستخدام موديل خط تساوي الحرارة (isotherm)، على سبيل المثال موديل خط فريندليخ لتساوي الحرارة أو موديل خط لانغموير لتساوي الحرارة أو معامل توزيع بسيط (خط فريندليخ لتساوي الحرارة الخطي) (انظر الفقرة 3.5.2). بالنسبة للملوثات الكيميائية العضوية الكارهة للماء التي تمتص بشكل تفضيلي على المادة العضوية، يمكن استخدام معامل تقسيم ماء - كربون عضوي K_{oc} **organic carbon-water partition coefficient**. ويعبر معامل التقسيم هذا عن النسبة بين تركيز المادة الكيميائية الممتصة على الكربون العضوي [وحدة كتلة \ وحدة كتلة] والتركيز الكيميائي في الماء [وحدة كتلة \ وحدة طول³]. يتم الإشارة إلى معاملات تقسيم ماء - كربون عضوي K_{oc} في صحائف الوقائع الكيميائية أو يمكن تقديرها من معامل تقسيم مياه - اوكتانول (K_{ow}) انظر الفقرة 4.5.2. ويبين الجدول 1.13 بعض العلاقات بين K_{oc} وأنواع مختلفة من المركبات العضوية. ويمكن تقدير معامل التوزيع أو التقسيم لمكون عضوي كاره للماء بين الرواسب والماء بضرب K_{oc} بالجزء الوزني من الكربون العضوي في الرواسب f_{oc} [وحدة كتلة \ وحدة كتلة].

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (4.13)$$

يمكن استخدام هذه المعادلة (4.13) للرواسب التي يكون فيها جزء الكربون العضوي أكبر من حوالي 0.001 (= 0.1%)، لأنه في هذه الرواسب يسود امتصاص وامتزاز المركبات العضوية مع المادة

العضوية. في رواسب ذات أجزاء كربون عضوي أصغر، قد يصبح الامتصاص والامتزاز المباشر للأسطح المعدنية مهما، لذلك تصبح K_{oc} أقل ملاءمة للتنبؤ بالامتصاص والامتزاز في الرواسب.

جدول 1.13 العلاقات بين K_{ow} و K_{oc} (وحدات K_{ow} و K_{oc} هي في ١ كغم)

صنف المركبات العضوية	معادلة الانحدار
العطريات، العطريات متعددة النوى، تريازينس، ومبيدات الأعشاب دينيتروانيلين	$\log K_{oc} = 0.937 \log K_{ow} - 0.006$
في الغالب عطرية أو عطرية متعددة النوى؛ مكلورة اثنين	$\log K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.21$
S-تريازينس ومبيدات الأعشاب دينيتروانيلين	$\log K_{oc} = 0.94 \log K_{ow} + 0.02$
مجموعة متنوعة من المبيدات	$\log K_{oc} = 1.029 \log K_{ow} - 0.18$
مجموعة واسعة من المركبات العضوية، أساسا المبيدات	$\log K_{oc} = 0.544 \log K_{ow} + 1.377$

إطار 1.13 تحديد النسبة بين كتلة صلبة وحجم محلول

في النطاق المشبع (المياه الجوفية)، يمكن حساب كتلة المواد الصلبة مقسوما على حجم المحلول من خلال:

$$\frac{M_s}{V} = \frac{(1-n) \rho_s}{n} = \frac{\rho_b}{n} \quad (1.13)$$

حيث M_s = كتلة المواد الصلبة [وحدة كتلة]، V = حجم المحلول [وحدة طول³]، n = مسامية الراسب المليئة بالماء [-]، ρ_s = كثافة حبيبة الراسب (حوالي 2.65 غم ١ سم³ للرواسب المعدنية، أصغر بكثير بالنسبة لرواسب عضوية) [وحدة كتلة ١ وحدة طول³]، و ρ_b = الكثافة الكلية الجافة لراسب القاع (التي تعرف بانها وزن المواد الصلبة الجافة مقسوما على الحجم الكلي للتربة او الرواسب، لذلك $\rho_b = (1-n) \cdot \rho_s$ [وحدة كتلة ١ وحدة طول³]).

في النطاق غير المشبع في التربة، تعطى كتلة المواد الصلبة مقسوما على حجم المحلول من خلال:

$$\frac{M_s}{V} = \frac{\rho_b}{\theta} = \frac{\rho_w}{w} \quad (1.13 \text{ ب})$$

حيث θ = محتوى الرطوبة الحجمي للتربة [-]، ρ_w = كثافة الماء (≈ 1.00 غم / سم³ للمياه العذبة)،
و w = محتوى الرطوبة الوزني للتربة.

إذا كانت المواد الصلبة معلقة في المياه السطحية، فإن كتلة المواد الصلبة مقسوما على حجم المحلول
يمثل تركيز المواد العالقة:

$$\frac{M_s}{V} = SS \quad (1.13 \text{ ج})$$

حيث SS = تركيز المواد الصلبة المعلقة [وحدة كتلة / وحدة طول³]. بالنسبة للتبادل بين المياه
السطحية ورواسب القاع من المعتاد أن نفترض طبقة علوية نشطة تكون فيها كتلة الرواسب قادرة تماما
على التفاعل مع المياه:

$$\frac{M_s}{V} = \frac{A d (1-n) \rho_s}{A(H + n d)} = \frac{d \rho_b}{H + n d} \quad (1.13 \text{ د})$$

حيث A = مساحة سطحية قياسية حيث يحدث فوقها التبادل، d = عمق طبقة الراسب العليا النشطة
(عادة في حدود ما بين 1 و 5 ملم) [وحدة طول]، و H = عمق المياه [وحدة طول].

ويجوز لنا كتابة قانون معدل انتقال الكتلة من محلول إلى الطور الممتز في مياه جوفية (انظر أيضا
الإطار 1.13) على النحو التالي:

$$r = \frac{M_s}{V} \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (5.13)$$

حيث r = معدل الامتصاص أو الإمتزاز [وحدة كتلة / وحدة طول³ × وحدة زمن]، ρ_b = الكثافة الكلية
الجافة لراسب القاع، و n = مسامية الراسب المليئة بالماء [-]. إذا افترضنا توازن موقعي وخط فريندليخ
لتساوي الحرارة خطي وتمييزه فيما يتعلق بالوقت، نحصل على:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = K_d \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad (6.13)$$

دمج معادلات (5.13) و (6.13) يعطي:

$$r = \frac{\rho_b}{n} K_d \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad (7.13)$$

عندما ندخل معدل التفاعل هذا في معادلة النقل العامة (المعادلة 1.13)، حيث $C_w = C$ ، نحصل على:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\rho_b}{n} K_d \frac{\partial C}{\partial t} \Rightarrow \left[1 + \frac{\rho_b}{n} K_d \right] \frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{u}_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8.13)$$

المصطلح بين قوسين على الجانب الأيسر هو ثابت يسمى عامل الإعاقة R_f retardation factor :

$$R_f = \left[1 + \frac{\rho_b}{n} K_d \right] \quad (9.13)$$

لذلك، فإن معادلة النقل مع تفاعل الامتصاص تصبح:

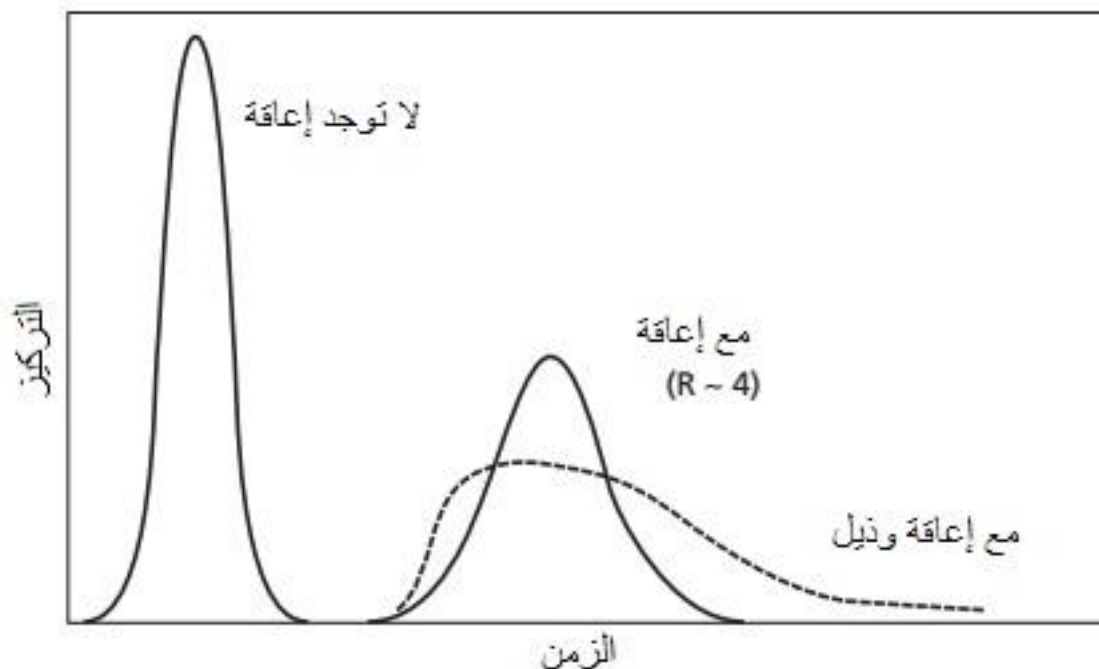
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\bar{u}_x}{R_f} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{D_x}{R_f} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10.13)$$

عامل الإعاقة كما هو محدد أعلاه هو عدد يساوي 1 في غياب الامتزاز ($K_d = 0$) أو أكبر من 1 إذا كان هناك امتزاز. ولديه تأثير تباطؤ النقل الكيميائي (إعاقة). ويمكن أيضا حساب عامل الإعاقة كنسبة متوسط سرعة الماء إلى متوسط سرعة المادة الكيميائية. على سبيل المثال، إذا أجريت تجربة عمود باستخدام مادة كيميائية يتم امتصاصها بسهولة بواسطة الجزء المعدني في العمود (على سبيل المثال البوتاسيوم)، يظهر منحنى الاختراق استجابة متأخرة (الشكل 3.13). المنحنى الأول في الشكل 3.13 هو منحنى اختراق مادة مقاومة للتغير لا تمتص. الشكل S الطفيف يرجع الى التشتت. الوقت الذي يستغرقه مرور نصف تركيز المدخلات يساوي متوسط وقت إقامة المحلول في العمود. ويبين المنحنى الثاني منحنى اختراق مادة تخضع للامتصاص. لذلك، يزداد وقت الانتقال للمادة بعامل يساوي

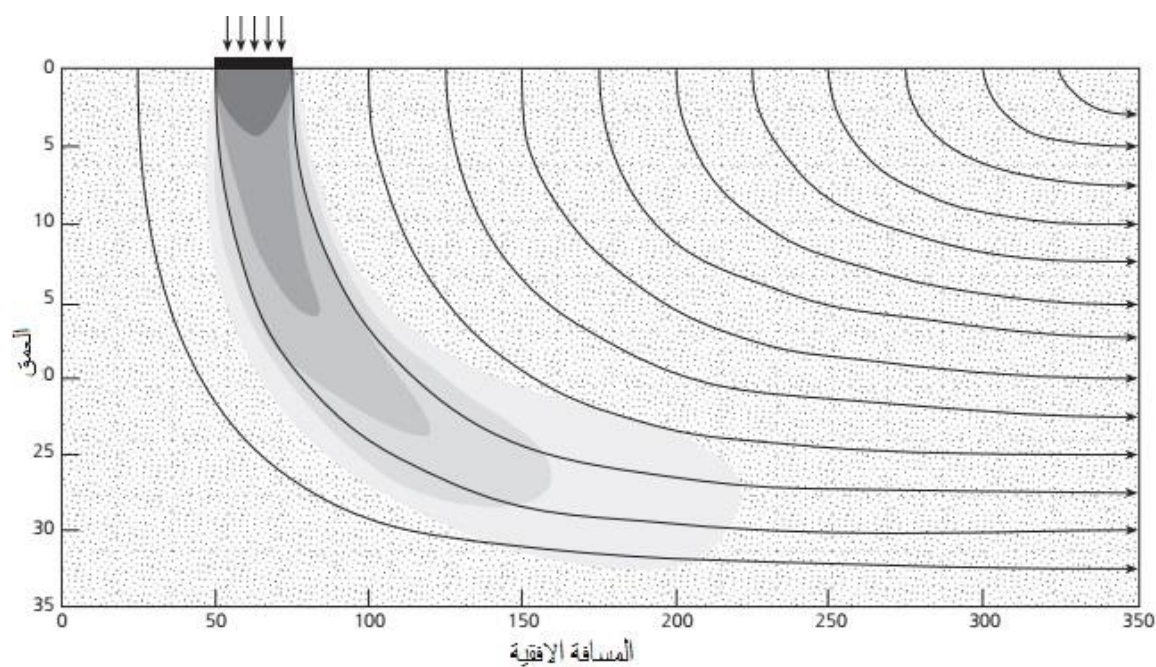
عامل الإعاقة R_f نسبة إلى وقت الانتقال للمادة المقاومة للتغير. وهي أيضا شبيهة أكثر بشكل S نظرا لأنه قد انقضى المزيد من الوقت بالنسبة للتشتت.

يلاحظ أنه لا ينبغي تطبيق عامل إعاقة بسيط إلا عندما يكون معامل توزيع واحد K_d كافيا لوصف الامتصاص. ومن الممكن أن لا تكون هذه الحالة دائما، لأن خط تساوي حرارة الامتصاص قد لا يكون خطي أو قد تكون حركية الامتصاص بطيئة. في حالة خط تساوي حرارة محدب، يزداد معامل التوزيع والإعاقة مع انخفاض التركيز. وهذا يعني أن التراكيز المنخفضة تنتقل بمعدل أبطأ من التراكيز العالية. وبناء على ذلك، يبقى منحنى الاختراق حادا (انظر الشكل 3.13). من ناحية أخرى، فإنه يؤدي أيضا إلى إطلاق متأخر للمادة المتبقية بعد مرور معظم المادة الكيميائية. في مثل هذه الحالات، منحنى الاختراق المشتق من تجربة عمود يظهر "تذييل" 'tailing' ويتم الوصول إلى التركيز $C = C_0$ في وقت متأخر بكثير مما كان متوقعا عبر المعادلة (10.13) (انظر الشكل 3.13). وفي حالة الإطلاق العرضي لمادة كيميائية في مياه جوفية، قد يؤدي ذلك إلى إزالة أبطأ بكثير للمادة الكيميائية من المكمن المائي مما كان متوقعا باستخدام خط تساوي حرارة امتزازي خطي. يسبب خط تساوي حرارة مقعر يسبب تراكيز منخفضة ليتم نقلها بشكل أسرع ويمتلك الآثار العكسية: تنتشر جبهة الاختراق إلى الخارج، والطرف المنخفض لمنحنى الاختراق يكون حاد نسبيا. ومع ذلك، يكون الامتزاز هو الأكثر شيوعا لبناء موديل مع معامل واحد (K_d أو R_f)، لأن هذا سهل التنفيذ في موديلات النقل الكيميائي. ويبين الشكل 4.13 الشكل الشبيه بالريشة في مياه جوفية لمادة تخضع لإمتصاص. وتبين المقارنة مع الشكل 10.11 أن الملوثات قد انتقلت مع التيار لنحو نصف المسافة تقريبا بالمقارنة مع مادة خاملة تخضع للتأفق والتشتت فقط. وهذا يعني أنه في هذه الحالة يكون عامل الإعاقة R_f حوالي 2.

حتى الآن في هذه الفقرة، قد افترضنا التوازن بين الاطوار المذابة والممتزة. ومع ذلك، إذا كانت معدلات التفاعل بطيئة مقارنة مع معدل النقل، يجب أن تؤخذ حركية التفاعل بعين الاعتبار. على سبيل المثال، في المياه السطحية، يستغرق عادة عدة ساعات إلى أيام قبل الوصول إلى التوازن بين المادة المذابة والطور الممتز، وذلك لأن كتلة المواد الصلبة عادة ما تكون صغيرة بالمقارنة مع حجم المياه. خلال هذا الوقت يتحرك المحلول فوق مسافة كبيرة بسبب تدفق المياه، لذلك فمن الضروري حساب حركية الامتصاص.



شكل 3.13 منحنيات اختراق مادة مقاومة للتغير ومادة تخضع لامتصاص خطي أو إعاقة (خط صلب). يمثل الخط المنقط منحنى اختراق مادة تخضع لامتصاص غير خطي وفقا لخط تساوي حرارة محدد.



شكل 4.13 انتشار مع التيار في مياه جوفية من مدخلات مستمرة من مادة مذابة تخضع لإمتصاص إعاقة.

مثال 1.13 الإعاقه

يتلوث مكن مائي تحت موقع تخلص من النفايات بمادة 4,1-ثنائي كلور البنزين، وهو هيدروكربون مكلور يستخدم عادة كمعطر لهواء المراحيض وحاوليات النفايات، وكمبيد للسيطرة على العث والعفن وفطر العفونة. ويبلغ معامل تقسيم أوكتانول - ماء بالنسبة ل 4,1-ديكلوروبنزين لوغاريتم $K_{ow} = 3.43$. يمتلك المكن المائي كثافة كلية تبلغ 1675 كغم m^{-3} ، ومسامية قدرها 0.3، ومحتوى كربون عضوي بنسبة 0.1 في المائة. تجري المياه الجوفية بمتوسط سرعة أفقية تبلغ 50 مترا في السنة. قدر السرعة الأفقية للشكل الشبيه بالريشة لمادة 4,1-ثنائي كلور البنزين.

الحل

أولاً، قدر معامل تقسيم الكربون العضوي - الماء K_{oc} باستخدام العلاقة التجريبية بين K_{ow} و K_{oc} المدرجة في الجدول 1.13:

$$\log K_{oc} = 0.937 \log K_{ow} - 0.006 = 0.937 \times 3.43 - 0.006 = 3.21$$

$$K_{oc} = 1614 \text{ l kg}^{-1}$$

ثانياً، استخدم المعادلة (4.13) لتقدير معامل التوزيع K_d :

$$K_d = f_{oc} K_{oc}^* = 0.001 \times 1614 = 1.614 \text{ l kg}^{-1} = 1.614 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

ثالثاً، استخدم المعادلة (9.13) لتقدير عامل الإعاقه:

$$R_f = 1 + \frac{1675}{0.3} \times 1.614 \cdot 10^{-3} = 10$$

وهكذا، فإن سرعة هجرة الشكل الشبيه بالريشة لمادة 4,1-ثنائي كلوروبنزين أقل بمقدار 9.9 مرة من متوسط سرعة جريان المياه الجوفية:

$$\frac{\bar{u}_x}{R_f} = \frac{50}{10} = 5 \text{ m y}^{-1}$$

في تفاعلات امتزاز - انتزاز adsorption - desorption ، يكون معدل التغير في تركيز المذاب هو مجموع معدل الإزالة عن طريق الامتزاز ومعدل الإنتاج عن طريق الانتزاز. إذا تمت

محاكاة كل من تفاعلات الامتزاز والانتزاز باستخدام حركية من الدرجة الأولى، فإن المعادلة التفاضلية هي:

$$\frac{dC_w}{dt} = -k_{ads}C_w + k_{des}C_s \quad (11.13)$$

حيث k_{ads} = ثابت معدل الامتزاز [1 \ وحدة زمن]، k_{des} = ثابت معدل الانتزاز [وحدة كتلة \ وحدة طول $\times 3$ وحدة زمن]. عند التوازن، صافي التغير ل C_w يساوي صفر، وبالتالي:

$$\frac{dC_w}{dt} = 0 \Rightarrow -k_{ads}C_w + k_{des}C_s = 0 \quad (12.13)$$

على افتراض خط فريندليخ لتساوي حرارة خطي، يمكن كتابة المعادلة (12.13) على النحو التالي:

$$k_{des} = \frac{k_{ads}}{K_d} \quad (13.13)$$

بعد ذلك، إحلال المعادلة (13.13) في المعادلة (11.13) ينتج:

$$\frac{dC_w}{dt} = -k_{ads} \left(C_w - \frac{C_s}{K_d} \right) \quad (14.13)$$

يمثل الحد على اليمين بين الأقواس تركيز مادة كيميائية في المحلول عند التوازن مع C_s . إذا كان النظام ليس بعيدا جدا عن التوازن أو C_s تتأثر بالكاد من تفاعل الامتزاز - الانتزاز (وهو ما ينطبق على قيم K_d كبيرة)، يمكن تقريب هذا الحد من خلال تركيز التوازن النهائي. عندئذ تقرأ المعادلة التفاضلية:

$$\frac{dC_w}{dt} = -k_{ads} (C_w - C_{eq}) \quad (15.13)$$

حيث C_{eq} = تركيز التوازن [وحدة كتلة \ وحدة طول³]. الحل التحليلي للمعادلة (15.13) يقرأ (أنظر الاطار 1.11 أيضا):

$$C_w(t) = C_{eq} + (C_0 - C_{eq})e^{-k_{ads} t} \quad (16.13)$$

مثال 2.13 حركية الامتصاص

رياح عاصفة تهيج المياه في بحيرة، والظروف المضطربة تعيد تعليق رواسب قاع البحيرة الملوثة بثنائي الفينيل متعدد الكلور في عمود المياه. ونتيجة لذلك، يزداد تركيز الرواسب المعلقة في المياه إلى 50 ملغم \ لتر، ويزداد تركيز ثنائي الفينيل متعدد الكلور في الرواسب المعلقة إلى 22 ملغم \ كغم. كان تركيز ثنائي الفينيل متعدد الكلور المذاب الأولي قبل إعادة تعليق مادة القاع هو 18 نانوغراما \ لتر. أحسب تركيز ثنائي الفينيل متعدد الكلور الذائب في مياه البحيرة بعد 4 ساعات من حادثة إعادة التعليق، على فرض أن ثابت معدل الامتزاز من الرتبة الأولى $k_{ads} = 0.2$ \ ساعة ومعامل التوزيع $K_d = 1.1 \times 10^5$ لتر \ كغم. أفترض أن تركيز الرواسب العالقة وتركيز ثنائي الفينيل متعدد الكلور في الرواسب العالقة قد ازداد على الفور.

الحل

أولاً، أحسب توازن تركيز ثنائي الفينيل متعدد الكلور في الطور الذائب. وللقيام بذلك، احسب أولاً تركيز ثنائي الفينيل متعدد الكلور الكلي (المذاب والممتز) في الماء (انظر المعادلة 3.13):

$$C_{tot} = C_w + C_s \cdot SS = 18 + 22 \times 50 = 1118 \text{ ng l}^{-1}$$

عند التوازن، نطبق ما يلي:

$$C_{tot} = C_w + C_s \cdot SS = C_w + C_w \cdot K_d \cdot SS = C_w (1 + K_d \cdot SS)$$

في المعادلة المذكورة أعلاه، C_w يمثل تركيز التوازن، لذلك قد نكتب:

$$C_{eq} = \frac{C_{tot}}{1 + K_d \cdot SS} = \frac{1118}{1 + 1.1 \cdot 10^5 \times 50 \times 10^{-6}} = 172 \text{ ng l}^{-1}$$

استخدم المعادلة (16.13) لحساب تركيز ثنائي الفينيل متعدد الكلور الذائب بعد 4 ساعات:

$$C_w = 172 + (18 - 172)e^{-0.2 \times 4} = 172 - 154e^{-0.8} = 172 - 169 = 103 \text{ ng l}^{-1}$$

3.13 الإنتاج الاحيائي والتفسخ

المواد الكيميائية العضوية وبعض المركبات غير العضوية (مثل H_2S , NO_3 , NH_4) هي عرضة لعمليات التحول البيولوجي. تحصل الكائنات الدقيقة، وخاصة البكتيريا والفطريات، على طاقتها بواسطة الأكسدة (المواد العضوية في المقام الأول، ولكن أيضا المواد الكيميائية الملوثة العضوية وأنواع الكبريتيد مثل H_2S , FeS_2). تحت ظروف غنية بالأكسجين، تنطوي عمليات التفسخ الاحيائي على الأكسجين، ولكن تحت ظروف فقيرة بالأكسجين، تنصرف النترات، الكبريتات والكربون العضوي المختزل كمؤكسدات خاصة عندما تصبح الظروف آخذة في الاختزال بشكل متزايد. تختزل بعض المواد الكيميائية العضوية التي يكون فيها الكربون في حالة مؤكسدة إلى حد ما (مثل الهيدروكربونات المكلورة) تحت ظروف اختزال. تشكل الكائنات الحية الدقيقة المسؤولة عن عمليات التحول البيولوجي أغشية حيوية على الأسطح الصلبة (على سبيل المثال قاع النهر والنباتات المائية في حالة المياه السطحية، ونسيج المكنم المائي الأرضي في حالة المياه الجوفية). يتألف الغشاء الحيوي من الكائنات الدقيقة الملتصقة عبر خارج خلوي "غراء" مصنع من سكريات متعددة. من خلال تشكيل غشاء حيوي، تبقى الكائنات الحية الدقيقة في مكان واحد وتستفاد من إمدادات المواد الغذائية عن طريق جريان تأفقي، بدلا من الاعتماد فقط على النقل الانتشاري، كما يحدث عندما تكون معلقة في المياه. ولأن معظم عمليات التحول الكيموحيوي تحدث في الأغشية الحيوية، فإنها تلعب دورا رئيسيا في المصير البيئي للمواد القابلة للتحلل البيولوجي في كل من المياه السطحية والمياه الجوفية.

عادة ما يصاغ موديل للتغيرات في التراكيز الكيميائية التي تنتج عن التفاعلات الكيميائية الحيوية باستخدام حركية من الدرجة الأولى. ويفترض عادة أن يكون ثابت معدل الدرجة الأولى متناسبا مع كثافة الخلية النشطة في الغشاء الحيوي [خلايا ١ وحدة طول³]. على الرغم من أن، كما ذكر أعلاه، الأغشية الحيوية هي مهمة جدا للتحول الأحيائي، بصراحة نادرا ما تحسب في موديلات النقل الموزعة، ولكن تأثير كثافة الخلية أو عدد الكائنات الحية الدقيقة في الغشاء الحيوي عادة ما تدرج في ثوابت معدل الرتبة الأولى. وميزة هذه الطريقة هي أن الموديل يصبح أكثر بساطة ويتطلب بيانات أقل. والعيب هو أن ثوابت المعدل تصبح معتمدة على النظام. بالإضافة إلى كثافة الخلية، فإن النشاط الكلي

للميكروبات، ومن ثم ثابته معدل الرتبة الأولى تعتمد على العوامل البيئية مثل نظام الأكسدة والاختزال، درجة الحرارة، وتركيز الطبقة التحتية. تتكون الطبقة التحتية من العناصر الغذائية (مختزلات، بما في ذلك الكربون العضوي) اللازمة لإمدادات الطاقة ونمو الكائنات الحية. وبالإضافة إلى ذلك، هناك حاجة لمؤكسد (على الأغلب أوكسجين، ولكن بعض الكائنات الحية الدقيقة تستخدم النترات أو الكبريتات) لأكسدة العناصر الغذائية. إذا كان المؤكسد أو واحد أو أكثر من مكونات الطبقة التحتية في إمداد محدود، يتعطل نمو الكائن الحي وعملية التفسخ الاحيائي. قد يكون الملوث هو الطبقة التحتية الرئيسية، طبقة تحتية مشتركة، أو مؤكسد. الاعتماد على درجة الحرارة له أهمية خاصة في المياه السطحية حيث قد تختلف درجة حرارة المياه بشكل كبير على مدار اليوم والسنة. أما في المياه الجوفية، فإن آثار درجة حرارة المياه لها أهمية طفيفة، حيث أن درجات حرارة المياه الجوفية ثابتة نسبياً على مدار السنة. ويرد أدناه شرح للتعبيرات الرياضية المستخدمة في حساب آثار تحديد الطبقة التحتية ودرجة الحرارة في ثوابت معدل الرتبة الأولى.

يوضح الجدول 2.13 أن ثوابت معدل الرتبة الأولى لتدهور المواد الكيميائية العضوية في التربة والمياه الجوفية قد تتفاوت. وبالمثل، فإن معدلات إزالة النتروجين في المياه الجوفية تخضع لتغيرات كبيرة. في مكان مائية رملية في هولندا، حيث تكون النترات هي المادة المؤكسدة الرئيسية لتفسخ راسب المادة العضوية، يتراوح ثابت معدل إزالة النتروجين من الرتبة الأولى من أقل من 3.5×10^{-5} يوم إلى حوالي 4×10^{-4} يوم. محتوى المادة العضوية في هذه المكان المائية منخفض جداً (عادة أقل من 0.5 في المئة). ويمكن أن تزداد قيمة معدل إزالة النتروجين زيادة كبيرة - تصل إلى حوالي 0.01 يوم - إذا زادت تراكيز راسب المادة العضوية أو الكربون العضوي الذائب، وتناقص جهد الأكسدة والاختزال: على سبيل المثال، في أشكال شبيهة بالريشة لملوثات من خزانات التعفين. قد تكون ثوابت معدل إزالة النتروجين أكبر في الرواسب العضوية. نظراً لأن خصائص المكان المائية وثوابت معدلاتها المصاحبة تتفاوت على نطاق واسع جداً، وغالباً ما تكون المعلومات عن هذه المعاملات نادرة، واستخدام حركيات الرتبة الأولى في بناء موديل نوعية مياه جوفية على نطاق إقليمي هو محدود.

جدول 2.13 أدنى وأقصى ثوابت معدل تفسخ أحيائي في تربة ومياه جوفية

المجموعة الكيميائية	ثابت معدل التفسخ من الدرجة الأولى k	
	حد أدنى ١ يوم	حد أقصى ١ يوم
بنزين	0	0.017
تولوين	0	0.186
ثلاثي كلور إيثيلين	0.00082	0.04
كلوريد الفينيل	0	0.0582
فينول	0	0.2
الهيدروكربونات المهلجنة	0.00016	0.0036
الكرياميت	0.0011	0.35
الأنيلين	0.0022	0.073
اليوريا	0.00098	0.031
مركبات الفسفور العضوية	0.0012	0.12
تريازين	0.0018	0.032

في المياه السطحية، قد تتغير ثوابت الرتبة الأولى بالنسبة للنتيجة وإزالة النتروجين تغيرا كبيرا في المكان والزمان. كما ذكر أعلاه، تقييد واحد من مكونات الطبقة التحتية أو مؤكسد قد يعيق التحلل الاحيائي. تعبير شائع لتأثير تقييد الطبقة التحتية هو معادلة مونود *Monod equation*، ويشار إليها أيضا باسم حركية مايكل-منتن *Michaelis-Menten kinetics*:

$$k = \frac{S}{M_n + S} k_{max} \quad (17.13)$$

حيث S = تركيز الطبقة التحتية [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، k_{max} = ثابت أقصى معدل عندما لا تكون الطبقة التحتية مقيدة [1 \ وحدة زمن]، M_n = تركيز مونود لنصف تشبع أو ثابت مايكل [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، الذي هو تركيز الطبقة التحتية بالنسبة لـ $k = 0.5 \cdot k_{max}$. ويبين الشكل 5.13 ثابت المعدل كدالة لتركيز الطبقة التحتية. وقد اشتقت هذه المعادلة (17.13) أصلا من قبل مايكل-

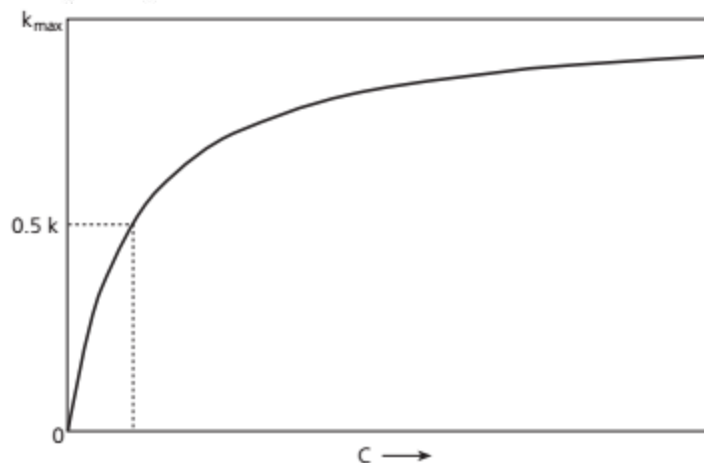
منتن لنمذجة حركية امتصاص الكائنات الحية التي تنمو على الطبقة التحتية وتطبيقها لاحقا من قبل مونود لقياس الديناميكية الميكروبية في أي نظام. ويمكن أيضا أن تستخدم المعادلة لوصف الطبقة التحتية أو الحد المؤكسد في تفاعلات التفسخ الاحيائي. على سبيل المثال، يوصف تأثير تقييد الأوكسجين على النترجة من خلال:

$$\frac{dNH_4}{dt} = -\frac{DO}{M_n + DO} k_{n,max} NH_4 \quad (18.13)$$

حيث NH_4 = تركيز الامونيا [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، DO = تركيز الاوكسجين المذاب [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، $k_{n,max}$ = أقصى ثابت معدل نترجة [1 \ وحدة زمن]. تركيز مونود لنصف التشبع تقريبا 0.5 ملغم O_2 \ لتر لمعظم تفاعلات الأكسدة البيوكيميائية مع الأوكسجين كمؤكسد محدد. وعلاوة على ذلك، في تفاعلات التفسخ الاحيائي لبعض الملوثات العضوية، الملوث نفسه هو واحد من مكونات الطبقة التحتية أو يمكن أن يشكل حتى مكون الطبقة التحتية الرئيسي. في هذه الحالة، يعتمد ثابت المعدل على تركيز الملوث نفسه، طبقة تحتية مشاركة (مختزلة)، والمؤكسد:

$$k = \frac{C}{M_n + C} \cdot \frac{S}{M_n + S} \cdot \frac{O_2}{M_n + O_2} k_{max} \quad (19.13)$$

ملوث طبقة تحتية مشاركة مؤكسد
(مختزلة)



شكل 5.13 ثابت معدل الرتبة الأولى كدالة لتراكيز الطبقة التحتية (حركية مايكل-منتن).

في مدى الحرارة البيئية من 10 إلى 30 درجة مئوية، تؤدي زيادة درجة الحرارة عموماً إلى تعزيز النشاط الميكروبي. يزداد معدل التفاعلات الكيميائية الحيوية تصاعدياً مع درجة الحرارة، وبالتالي فإن زيادة النسبة المئوية لكل درجة يكون ثابت تقريباً:

$$k_{T_1} = k_{T_2} \theta^{(T_1 - T_2)} \quad (20.13)$$

حيث k_T = معدل ثابت عند درجة حرارة T [1 \ وحدة زمن]، θ = معامل درجة حرارة ثابت [-] أكبر من 1.0 وعادة في حدود 1.0 - 1.10. وعادة ما تستخدم درجة حرارة مرجعية تبلغ 20 درجة مئوية للإبلاغ عن قيم k :

$$k_T = k_{20} \theta^{(T - 20)} \quad (21.13)$$

يُدرج الجدول 3.13 بعض معاملات درجة الحرارة لمختلف العمليات البيولوجية والبيوكيميائية. يمكن استخدام المعادلة (21.13) لمدى درجة حرارة يتراوح تقريباً من 10 درجة مئوية إلى 30 درجة مئوية.

جدول 3.13 معاملات درجات الحرارة لبعض العمليات البيولوجية والبيوكيميائية

العملية	θ معامل درجة حرارة ثابت
النترجة	1.04
إزالة النترجة	1.08
متطلب الأوكسجين البايوكيميائي	1.047
متطلب أوكسجين الراسب	1.04
التركيب الضوئي للطحالب	1.065
التنفس البكتيري	1.03
تنفس العوالق الحيوانية	1.06

مثال 3.13 معدل النترجة

تقوم محطة معالجة مياه فضلات بتصريف مطروحاتها ما بعد المعالجة في مجرى مائي بمعدل ثابت يبلغ 40 لتراً/ثا. يبلغ عمق المجرى المائي 0.6 م وعرضه 5.0 م وسرعة جريانه 12 سم/ثا (انظر المثال 3.11). يبلغ تركيز الأمونيوم (NH_4) في أعلى المجرى المائي من مخرج تصريف

المياه المطروحة بعد المعالجة 0.22 ملغم/لتر، بينما يكون تركيز NH_4 للمياه المطروحة بعد المعالجة 18 ملغم/لتر. درجة حرارة الماء في المجرى المائي هي 16 درجة مئوية، وتركيز الأوكسجين المذاب في ماء المجرى المائي هي 6 ملغم/لتر. الحد الأقصى لثابت معدل النترجة عند 20 درجة مئوية $k_{n,max,20} = 1.8$ يوم، ومعامل درجة الحرارة للنترجة $\theta_n = 1.04$ ، وتركيز مونود نصف التشبع $M_n = 2.0$ ملغم/لتر.

أحسب تركيز الامونيوم NH_4 عند 2.5 كم مع تيار المجرى المائي من مخرج تصريف المياه المطروحة بعد المعالجة والمسافة التي عندها يتضائل تركيز الامونيوم NH_4 إلى مستوى أعلى المجرى المائي من مخرج تصريف المياه المطروحة بعد المعالجة (0.22 ملغم/لتر). أفترض خلط فوري وإهمل التشتت.

الحل

أولاً، أحسب تصريف المجرى المائي فقط عند أعلى المجرى المائي من مخرج تصريف المياه المطروحة بعد المعالجة (انظر المثال 4.11):

$$Q_{stream} = 0.6 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 0.12 \text{ m s}^{-1} = 0.36 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

ويكون تركيز الأمونيوم مباشرة مع التيار من مخرج التصريف (انظر المعادلة 17.11):

$$C_{downstream} = \frac{0.22 \times 0.36 + 18 \times 0.04}{0.36 + 0.04} = \frac{0.80}{0.4} = 2.0 \text{ mg l}^{-1}$$

ثانياً، احسب ثابت معدل النترجة الفعلي لتصحيح تركيز الأوكسجين المذاب (انظر المعادلة 18.13) ودرجة حرارة الماء (انظر المعادلة 21.13):

$$k_n = \frac{DO}{M_n + DO} \cdot \theta^{T-20} \cdot k_{n,max,20^\circ C} = \frac{6}{2 + 6} \times 1.04^{-4} \times 1.8 = 0.75 \times 0.85 \times 1.8 = 1.15 \text{ d}^{-1}$$

الوقت الذي يستغرقه الماء للانتقال 2.5 كم هو

$$t = \frac{2500}{0.12} \times \frac{1}{86400} = 0.24 \text{ d}$$

حيث $86400 =$ عدد الثواني لكل يوم. تركيز الأمونيوم عند 2.5 مع التيار من مخرج التصريف هو

$$C(t) = C_0 e^{-k_d t} = 2.0 \times e^{-1.15 \times 0.24} = 2.0 \times 0.76 = 1.5 \text{ mg l}^{-1}$$

يمكن اشتقاق المسافة مع التيار من مخرج التصريف الذي عنده يعود تركيز الامونيوم الى تركيز أعلى المجرى المائي 0.22 ملغم \ لتر على النحو التالي:

$$C(t) = 2.0 \times e^{-1.15 t} = 0.22$$

$$-1.15 t = \ln(0.22 / 2.0) = -2.21$$

$$t = 1.92 \text{ d}$$

المسافة التي ينتقل فيها الماء في 1.92 يوما هي

$$x = 1.92 \times 86400 \times 0.12 = 19907 \text{ m} = 19.9 \text{ km.}$$

وهكذا، فإن تأثير مخرج تصريف مياه الفضلات يمكن تمييزه إلى ما يقرب من 20 كم مع التيار من مخرج التصريف.

في الأنهار والبحيرات، هناك تعقيدات متعددة وتفاعلات بايوجيوكيميائية لا رجعة فيها والتي لا تعتمد على تركيز المتفاعل في المياه السطحية العلوية تحدث في رواسب القاع. ولذلك، فإن إنتاج وإطلاق المواد اللاحقة إلى المياه الفوقية غالبا ما تتمذج باستخدام حركية من الرتبة صفر - **zero-order kinetics**، نظرا لأن الاطلاق محدود بسبب القيود الفيزيائية مثل حجم المنطقة التي يحدث فوقها الإطلاق. ومن أمثلة تفاعلات الرتبة صفر هذه هي إنتاج الميثان وإطلاق نواتج التمدن (مثل NH_3 ، PO_4^{3-}) من الرواسب اللاهوائية. المعادلة التفاضلية العامة لإنتاج رتبة صفر أو تفسخ هي:

$$\frac{dC_w}{dt} = k_0 \quad (22.13)$$

حيث $k_0 =$ ثابت معدل الرتبة صفر [وحدة كتلة \ وحدة طول³ × وحدة زمن]، الذي يمتلك إشارة موجبة في حالة الإنتاج وإشارة سالبة في حالة التفسخ. ويؤدي تكامل تعبير المعدل هذا إلى خط ارتفاع مستقيم حيث مماس المنحدر يساوي ثابت معدل الرتبة صفر. ويلاحظ أنه إذا كان معدل الإنتاج معبرا عنه

بكثافة تدفق، أي إنتاج كتلة لكل وحدة مساحة، يمكن حساب ثابت معدل الرتبة صفر على النحو التالي:

$$k_0 = J \cdot \frac{A}{V} \quad (23.13)$$

حيث J = كثافة تدفق [وحدة كتلة \ وحدة طول² × وحدة زمن]، A = مساحة السطح الذي يحدث فوقه الإنتاج [وحدة طول²]، V = حجم الجسم المائي [وحدة طول³]. يمكن تقريب المساحة السطحية المقسومة على حجم المياه بمقدار $H \setminus 1$ حيث H = عمق الماء [وحدة طول]. ثم تصبح المعادلة التفاضلية:

$$\frac{dC_w}{dt} = \frac{J}{H} \quad (24.13)$$

ويؤدي الجمع بين عملية إنتاج من الرتبة صفر (على سبيل المثال اطلاق مغذيات من رواسب القاع) وعملية إزالة من الرتبة الأولى إلى المعادلة التفاضلية التالية:

$$\frac{dC_w}{dt} = -kC_w + \frac{J}{H} = -k \left(C_w - \frac{J}{Hk} \right) = -k(C_w - C_{eq}) \quad (25.13)$$

حيث تمثل $k.C_w$ مصطلح الإنتاج من الرتبة صفر. لذلك، فإن الجمع بين إنتاج رتبة صفر وإزالة درجة أولى ينتج عنه معادلة تفاضلية مشابهة لمعادلة تفاعلات الامتزاز - الانتزاز (انظر المعادلتين 15.13 و 16.13). وعلاوة على ذلك، فإن الجمع بين إنتاج رتبة صفر وامتزاز - انتزاز من الدرجة الأولى يؤدي إلى تعبير متناظر مع تركيز توازن. هذا المفهوم من تركيز التوازن (توازن تركيز الفوسفات الأولى) يتم تطبيقه على نطاق واسع في الأدبيات، وخاصة لنمذجة تبادل الفوسفات مع الرواسب. ويمكن أيضا أن يستخدم نفس المفهوم لنمذجة تبادل الأمونيوم مع رواسب القاع باستخدام توازن تركيز الأمونيوم. وتعتمد قيمة توازن التركيز على تركيب الرواسب فيما يتعلق بتوزيع الحجم الحبيبي ومحتوى المادة العضوية، وتحميل الفوسفور \ النيتروجين من النهر أو البحيرة.

مثال 4.13 تحرر الفوسفات

في قناة عميقة 75 سم تقوم بتصريف أرض منخفضة، تم قياس تركيز توازن الفوسفات (PO_4^{3-}) و ثابت معدل تثبيت الفوسفات PO_4^{3-} لتكون 0.6 ملغم/لتر و 0.4 يوم على التوالي. على افتراض أن عملية تثبيت الفوسفات يمكن أن تعزى تماما إلى التبادل بين رواسب القاع والمياه الفوقية، أحسب معدل تحرر الفوسفات الرتبة صفر المتناظر من رواسب القاع.

الحل

من المعادلة (25.13)، يمكن أن يرى أن تركيز توازن الفوسفات يساوي

$$EPC = \frac{J}{H k}$$

وهكذا،

$$\frac{J}{0.75 \times 0.4} = 0.6 \text{ mg l}^{-1} (= \text{g m}^{-3})$$

$$J = 0.18 \text{ g PO}_4^{3-} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} = 180 \text{ mg PO}_4^{3-} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$$

التمارين

1. اشتق الحل التحليلي للمعادلات التفاضلية التالية (تلميح: قارن إطار 1.11)

$$\text{أ. } \frac{dC}{dt} = -kC$$

$$\text{ب. } \frac{dC}{dt} = -k(C - C_{eq})$$

2. توازن الكتلة لمادة قابلة للتحلل الاحيائي في بحيرة صغيرة مختلطة جيدا هو:

$$\frac{dM}{dt} = QC_{in} - QC - kVC$$

حيث M = كتلة مادة قابلة للتفسخ الاحيائي [وحدة كتلة]، Q = التصريف خلال البحيرة [وحدة طول³ \ وحدة زمن]، C_{in} = تركيز مادة قابلة للتفسخ احيائيا في مجرى مائي متدفق الى الداخل [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، C = تركيز المادة القابلة للتفسخ احيائيا في البحيرة [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، k = ثابت معدل التفسخ الاحيائي [1 \ وحدة زمن]، V = حجم البحيرة. حل الحالة المستقرة للتركيز هو:

$$C = \frac{C_{in}}{1 + kT}$$

حيث T = زمن بقاء الماء في البحيرة [وحدة زمن].

أشتق حل الحالة المستقرة هذه من المعادلة التفاضلية المذكورة أعلاه.

3. في نهر عميق 80 سم، يحدث تحرر للألمونيوم من رواسب القاع بمعدل 16 ملغم م² × يوم. يبلغ ثابت معدل النترجة 0.4 \ يوم وثابت معدل إزالة النترجة 0.8 \ يوم. إذا أمكن تجاهل المصادر الداخلية والخارجية والمصارف باستثناء التحرر من رواسب القاع، والنترجة، وإزالة النترجة، وتبقى معاملات المعدل أعلاه ثابتة، والنظام يميل إلى التوازن.

أ. أحسب تركيز الامونيوم في ملغم \ لتر عند التوازن.

ب. أحسب تركيز النترات في ملغم \ لتر عند التوازن.

ج. قم بتسمية ثلاثة مصادر أو أحواض بصرف النظر عن المصادر البشرية المباشرة (مثل تصارييف المياه المطروحة بعد المعالجة والزراعة) التي ربما تم إغفالها.

4. في تجربة مختبرية تم تحديد معادلة معدل السرعة التالية لتحلل أو-زيلين o -xylene (في ميكروغراما \ لتر × يوم):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{-45S}{1000 + S}$$

أ. ماذا تعني S

- في هذه المعادلة خاصة؟

- بشكل عام؟

ب. في رسم بياني أرسم التركيز مع الزمن (بالأيام) على فرض ان التركيز الأولي للأو - زيلين هو 1500 ميكروغراما لتر؟

ج. كم من الوقت يستغرق تركيز أو - زيلين في الانخفاض إلى 70 ميكروغراما لتر؟

5. أجريت تجربة عمود لتحديد خصائص امتزاز البوتاسيوم لراسب. لهذا الغرض، تم تعبئة اسطوانة من مادة خاملة مع راسب، والتي من خلالها يترشح محلول كلوريد البوتاسيوم KCl. الأسطوانة بطول 1 م وبقطر 0.45 م. الراسب له مسامية قدرها 0.32 وكثافة حجمية هي 1600 كغم م³.

الزمن (يوم)	CI (ملغم لتر)	K (ملغم لتر)	الزمن (يوم)	CI (ملغم لتر)	K (ملغم لتر)	الزمن (يوم)	CI (ملغم لتر)	K (ملغم لتر)
1	15	1	11	24	5	21	135	5
2	15	1	12	33	5	22	143	12
3	15	1	13	45	6	23	142	19
4	15	1	14	50	5	24	148	21
5	15	1	15	60	6	25	146	23
6	17	1	16	65	5	26	149	22
7	16	2	17	70	6	27	147	24
8	18	3	18	90	5	28	148	26
9	20	3	19	110	5	29	150	26
10	23	4	20	125	6	30	149	25
						31	150	25

أ. أرسم منحنيات أختراق الكلور والبوتاسيوم (بمعنى رسم بياني تعرض فيه التراكيز النسبية $C(t) = (C(0) - C_{\max}) \cdot e^{-K_d t}$ كدالة للزمن).

ب. حدد سرعة جريان المياه في م³ يوم.

ج. على افتراض خط فريندليخ لتساوي حرارة خطي لإمتصاص K، أحسب عامل الإعاقاة R_f ومعامل التوزيع K_d .

د. أحسب كمية البوتاسيوم التي تمتاز داخل العمود.

تكرر التجربة لدراسة سلوك النترات.

هـ. في الشكل أعلاه أرسم منحنى اختراق النترات. اشرح بإيجاز العمليات المسؤولة عن وضع وشكل المنحنى.

6. يؤدي حادث طريق لناقلة إلى تسرب 10,000 لتر من البنزين إلى التربة. يسترجع تنظيف سريع معظم المادة، ولكن بعض البنزين يصل إلى منسوب المياه الجوفية الضحل. بعض من هذا البنزين يذوب في المياه الجوفية. معامل تجزئة لوغاريتم اوكتانول - ماء لوغاريتم K_{ow} للبنزين هو 2.13. تتألف مادة المكنن المائي من رواسب رملية ذات كثافة كلية تبلغ 1.8 غم/سم³، ومسامية قدرها 0.3. الجزء الوزني للكربون العضوي في راسب المكنن المائي هو 0.8 في المائة. وتبلغ سرعة جريان المياه الجوفية الأفقية المحلية 12 متراً في السنة.

أ. قدر المسافة الأفقية القصوى التي ينتقل خلالها البنزين في 10 سنوات. افترض أن انتقال البنزين يتأثر فقط بالإعاقة. (تلميح: اختر العلاقة المناسبة بين K_{ow} و K_{oc} من الجدول 1.13).

ب. هل سيتم تلوث المكنن المائي خلال كامل عمق المكنن المائي؟

ج. ناقش العمليات الأخرى التي تؤثر على تطور الشكل الشبيه بالريشة للبنزين في البيئة تحت السطحية.

7. فسر لماذا خط تساوي حرارة محدب يؤدي الى تذييل منحنى الاختراق.

8. تقوم قناة بتصريف مياه مطروحة بعد المعالجة من محطة معالجة مياه الصرف الصحي. في موقعين في القناة، تم جمع عينات مياه وتحليلها بالنسبة للألمونيوم والنترات والفوسفات. كان الموقع الأول لأخذ العينات بالقرب من مخرج تصريف المياه المطروحة بعد المعالجة، وكان موقع أخذ العينات الثاني 1 كم أبعد مع اتجاه النهر. كما تم قياس سرعة الجريان ودرجة حرارة الماء. وترد البيانات في الجدول أدناه.

الموقع	NH ₄ (ملغم لـ)	NO ₃ (ملغم لـ)	PO ₄ (ملغم لـ)	T (درجة مئوية)	U _x (م لـ)
قرب تصريف النفايات السائلة	أقل من حد الكشف	15.0	2.6	16.5	0.12
1 كم في اتجاه أسفل النهر من تصريف النفايات السائلة	أقل من حد الكشف	13.5	2.1	16.5	0.12

أ. باستخدام البيانات المذكورة أعلاه، أحسب ثابت معدل إزالة النتروج عند 20 درجة مئوية.

ب. أحسب المسافة اللازمة لخفض تركيز النترات أقل من 10 ملغم لـ، على افتراض أن المعاملات الأخرى لا تزال ثابتة.

من خلال تجربة حقلية تم تحديد توازن تركيز الفوسفات في القناة لتكون 0.5 ملغم لـ.

ج. أحسب ثابت معدل تثبيت الفوسفات.

الفصل الرابع عشر

تبادل الغاز

1.14 قانون هنري

حتى الآن، أخذنا بنظر الاعتبار تبادل الكتلة داخل أو بين الطور السائل أو المذاب والطور الصلب. ومع ذلك، يمكن أن يؤدي غاز المحلول وانفصال المحلول والتطاير إلى تبادل كتلة كبير لغازات الغلاف الجوي (أوكسجين ونايتروجين)، والغازات المنتجة من خلال تحلل المادة العضوية (ثاني أكسيد الكربون، الميثان، الامونيا وكبريتيد الهيدروجين)، والمواد الكيميائية العضوية بين الطور السائل والغلاف الجوي. يتم عادة بناء موديل لتركيز الغاز المذاب في محلول باستخدام قانون هنري *Henry's law*، الذي يتعلق بتركيز الغاز المذاب في محلول الى الضغط الجزئي لذلك الغاز في غلاف جوي على تماس مع المحلول وهو مثال على ثابت التوازن الكيميائي (انظر الفصل 2):

$$K_H = \frac{P}{C_{aq}} \quad (1.14)$$

حيث K_H = ثابت قانون هنري وعادة ما يعبر عنه بوحدات مثل ضغط جوي \times لتر \times مول أو ضغط جوي \times م³ مول (لاحظ أن بعض الكتب المنهجية تحدد ثابت قانون هنري كمعادلة ثابت قانون هنري المعطى هنا؛ مقارنة المعادلة 9.2) P = الضغط الجزئي للمادة الكيميائية في طور الغاز (ضغط جوي)، و C_{aq} = توازن التركيز المولاري للمادة الكيميائية في محلول (مول \times لتر أو مول \times م³). ويمكن أيضا التعبير عن ثابت قانون هنري في شكل بدون وحدات، من خلال تقسيم تركيز الغاز في الهواء على التركيز المائي في نفس الوحدات (مول \times لتر، مول \times م³، ملغم \times لتر، أو ملغم \times م³):

$$K'_H = \frac{C_{air}}{C_{aq}} \quad (2.14)$$

حيث $K'_H =$ الشكل بدون وحدات لثابت قانون هنري (-) و C_{air} = تركيز مول من الغاز في الهواء (مول \text{لتر} أو مول م^3). وتعطى العلاقة بين الضغط الجزئي P والتركيز في الهواء من خلال قانون الغاز المثالي:

$$C_{air} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow \quad (3.14)$$

$$K'_H = \frac{K_H}{RT}$$

حيث n = عدد مولات المادة الكيميائية في الهواء (مول)، V = حجم الهواء (لتر أو م^3)، P = ضغط البخار الجزئي للغاز (ضغط جوي)، R = ثابت الغاز (= 0.082058 (لتر \times ضغط جوي \text{مول} \times كلفن))، و T = درجة الحرارة المطلقة (كلفن). إن ثابت قانون هنري مدرج في العديد من الكتيبات. ويمكن أيضا تقديره بقسمة ضغط البخار لمادة كيميائية عند درجة حرارة معينة على قابليتها للذوبان في الماء عند درجة الحرارة هذه. ويوضح الجدول 1.14 ثابت قانون هنري عديم الوحدات وضغط البخار لبعض المواد الكيميائية المختارة.

2.14 موديل الغشاء الرقيق

إذا لم يكن النظام في حالة توازن، يحدث تدفق غاز عبر السطح البيني مياه - هواء لمواجهة حالة عدم التوازن. بالنسبة للجسام المائية السطحية، فإن عملية تبادل الغاز هذه غالبا ما تصاغ وفقا لموديل الغشاء الرقيق *thin film model* (أو موديل الطبقة الراكدة). ويستند هذا الموديل إلى افتراض أن المادة الكيميائية المذابة لها تركيز موحد في كل مكان من الجسم المائي السطحي والغلاف الجوي العلوي، إلا في طبقتين رقيقتين جدا - واحدة في الماء وواحدة في الهواء - عند سطح الماء (الشكل 1.14). وضمن هذه الطبقات الرقيقة جدا، يفترض أن الدوامات المسؤولة عن الانتشار المضطرب يتم كبجها وأن النقل الكيميائي يكون فقط من خلال الانتشار الجزيئي، الذي يحكمه قانون فيك الأول (المعادلة 16.11):

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -\frac{D}{\delta} \Delta C \quad (4.14)$$

جدول 1.14 الوزن الجزيئي، ضغط البخار، قابلية الذوبان المائي، وثابت هنري لمركبات كيميائية مختارة عند 20 درجة مئوية

المادة الكيميائية	الوزن الجزيئي (غم/مول)	ضغط البخار (ضغط جوي)	القابلية الذوبانية (ملغم/لتر)	ثابت قانون هنري عديم الوحدات
الماء	18	0.0231		
الأوكسجين	32	---	9.2	25.6
أمونيا	17	---	---	0.00073
ترانز-1-2-ثنائي كلورو إيثين	97	0.3432	600	2.29
رابع كلوريد الكربون	154	0.1267	800	1.01
تولوين	92	0.0294	478	0.231
بنزين	78	0.125	1680	0.183
كلوروفورم	120	0.32	7800	0.124
كلوروبنزين	113	0.0115	475	0.113
أم-ثنائي كلوروبنزين	147	0.00172	111	0.0935
بي-ثنائي كلوروبنزين	147	0.000792	69	0.0694
أو-ثنائي كلوروبنزين	147	0.00132	134	0.0605
بروموفورم	253	0.00713	2780	0.0268
نفتالين	128	0.0003	30	0.021
نتروبنزين	123	0.0002	1900	0.0025
ثنائي الفينيل متعدد الكلور (أروكلور 1254)	327	$1.0 \cdot 10^{-7}$	---	0.000446
ديلدين	385	$3.564 \cdot 10^{-9}$	2	0.000035
ألاكور	269.8	$2.904 \cdot 10^{-8}$	242	$1.3 \cdot 10^{-6}$
أترازين	215.7	$1.32 \cdot 10^{-9}$	33	$5.6 \cdot 10^{-7}$

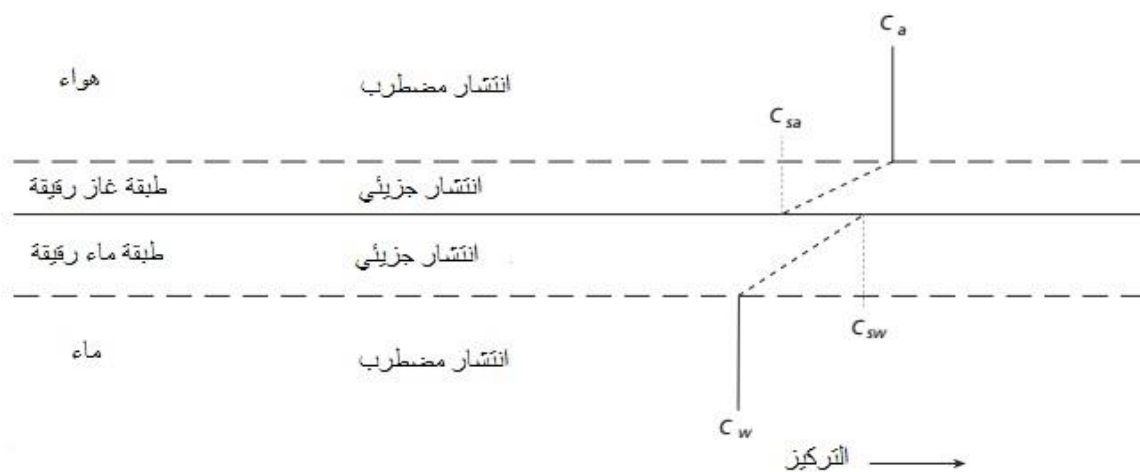
حيث J = كثافة التدفق [وحدة كتلة / وحدة طول² × وحدة زمن]، C = التركيز الكيميائي [وحدة كتلة / وحدة طول³]، D = معامل الانتشار الجزيئي [وحدة طول² / وحدة زمن]، و δ = سمك الغشاء [وحدة طول]. عند حالة مستقرة، يكون التدفق من خلال الغشاء المائي مساوي للتدفق من خلال الغشاء الهوائي ، لذلك:

$$J = -k_a(C_{sa} - C_a) = -k_w(C_w - C_{sw}) \quad (5.14)$$

$$k_a = \frac{D_a}{\delta_a} \quad (6.14)$$

$$k_w = \frac{D_w}{\delta_w} \quad (7.14)$$

حيث k_a = معامل تبادل الغاز بالنسبة للهواء [وحدة طول \ وحدة زمن]، k_w = معامل تبادل الغاز بالنسبة للمياه [وحدة طول \ وحدة زمن]، D_a = معامل الانتشار الجزيئي في الهواء [وحدة طول² \ وحدة زمن]، D_w = معامل الانتشار الجزيئي في المياه [وحدة طول² \ وحدة زمن]، δ_a = سمك الغشاء الهوائي [وحدة طول]، δ_w = سمك الغشاء المائي [وحدة طول]، C_a = التركيز الكيميائي في الهواء [وحدة كتلة \ وحدة طول³] (لاحظ الفرق في الابعاد مقارنة مع C_{air} في المعادلة (2.14)!)، C_{sa} = التركيز الكيميائي في الهواء عند السطح البيئي ماء - هواء [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، C_w = التركيز الكيميائي في المياه [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، و C_{sw} = التركيز الكيميائي في المياه عند السطح البيئي ماء - هواء [وحدة كتلة \ وحدة طول³]. لا يمكن قياس سمك اغشية الغاز والماء مباشرة، لذلك يجب تحديد معاملات تبادل الغاز تجريبيا. بعد ذلك، يمكن تقدير سمك الأغشية من معامل تبادل الغاز والمعرفة المستقلة لمعاملات الانتشار الجزيئي. وتتراوح القيم النموذجية ل δ_w بين 20 و 200 مايكرون والقيم النموذجية ل δ_a في حدود 1 سم.



شكل 1.14 مفهوم موديل الغشاء الرقيق: يفترض أن مقاومة تبادل الغاز عبر السطح البيئي هواء - ماء تقع في طبقتين راكنتين رقيقتين - واحدة في الهواء والاخرى في الماء. داخل الطبقة الرقيقة، يحدث الانتشار الجزيئي، مدفوعا بتدرجات التركيز. خارج الطبقات، يحدث انتشار مضطرب، مما يؤدي إلى أن تكون تدرجات التركيز ضئيلة.

إذا كان قانون هنري ينطبق تماما على السطح البيئي للماء - هواء، فإن:

$$J = -k_a (K'_H C_{sw} - C_a) \quad (8.14)$$

من المعادلة (5.14)، يبدو أن:

$$C_{sw} = \frac{J}{k_w} + C_w \quad (9.14)$$

من خلال الجمع بين المعادلات (8.14) و (9.14)، يمكننا حل تدفق الكتلة J عبر السطح البيني مياه - هواء من حيث حجم تراكيز الطور، ثابت قانون هنري، ومعاملات تبادل الغازات للمياه والهواء:

$$J = \left(\frac{-1}{1/k_w + 1/(K'_H \cdot k_a)} \right) \left(C_w - \frac{C_a}{K'_H} \right) = -k_L \left(C_w - \frac{C_a}{K'_H} \right) = -k_L (C_w - C_{eq}) \quad (10.14)$$

حيث k_L = معامل تبادل الغاز الكلي [وحدة طول \ وحدة زمن]، C_{eq} = تركيز توازن المادة الكيميائية في المحلول [وحدة كتلة \ وحدة طول³]. تركيز التوازن C_{eq} هو مصطلح مهم إذا كانت المادة الكيميائية قيد الدراسة هي مكونة من الغلاف الجوي، مثل الأوكسجين، النيتروجين، أو ثاني أكسيد الكربون. وفي حالة الملوثات البشرية المنشأ، فإن هذا المصطلح غالبا ما يقارب الصفر.

بالنسبة للتركيز المتوسط عموديا في جسم مائي سطحي، الذي يتأثر بتبادل الغاز بين المياه السطحية والجو، قد نقوم بصياغة التوازن الكتلي التالي:

$$\frac{dC_w}{dt} = \frac{J}{H} = -\frac{k_L}{H} \left(C_w - \frac{C_a}{K'_H} \right) \quad (11.14)$$

حيث H = عمق المياه [وحدة طول]. لاحظ أوجه الشبه بين المعادلة (11.14) والمعادلات (15.13) و (25.13). وعلى غرار المقاومة الكهربائية، فإن معامل تبادل الغاز الكلي المتبادل k_L يمثل المقاومة الكلية مقابل تبادل الغاز. وتتكون هذه المقاومة الكلية من عنصرين (انظر المعادلة 10.14):

$$\frac{1}{k_L} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{K'_H k_a} \quad (12.14)$$

يمثل الحد الأول من الجانب الأيمن من المعادلة مقاومة الطور السائل للغشاء المائي، ويمثل الحد الثاني مقاومة طور الغاز للغشاء الهوائي. إذا كان الغاز قابل للذوبان في الماء، عندئذ ثابت قانون هنري عديم الوحدات K'_H يكون صغير ويتم تبادل الغاز من خلال مقاومة طور الغاز. هذا هو الحال إذا كان K'_H أصغر بكثير من 0.01. في هذه الحالة، قد يتم تجاهل مقاومة الغشاء المائي. ومن الأمثلة على ذلك تبخر H_2O و SO_2 و NH_3 و H_2O ، ومعظم المبيدات، والهيدروكربونات المشبعة بالهيدروجين، والجزيئات العضوية الطويلة السلسلة. إذا كان الغاز بالكاد قابل للذوبان في الماء (على سبيل المثال O_2 ، N_2 ، معظم المذيبات العضوية المتطايرة)، عندئذ K'_H تكون كبيرة ومقاومة الغشاء المائي تسيطر على النقل. هذا هو الحال إذا كان K'_H أكبر بكثير من 0.01. إذا كانت قيمة K'_H في حدود 0.01، فإن كل من المقاومتين تسهم في الحد من تبادل الغاز ويجب استخدام الصيغة الكاملة (المعادلة 12.14).

مثال 1.14 التطاير

تركيز بنزين مذاب (C_6H_6) في بركة عميقة 1.5 متر هو 0.2 ملغم/لتر. درجة حرارة ماء البركة هي 20 درجة مئوية. على فرض أن معامل تبادل الغاز هو 1.2×10^{-5} م^١ ثا، أحسب كثافة تدفق البنزين من سطح البركة، ونصف عمر تطاير البنزين في البركة.

الحل

يعطي الجدول 1.14 معامل تبادل الغاز للبنزين 61.1 م^١ يوم، وهو ما يعادل 7.1×10^{-4} م^١ ثا. إذا افترضنا أن تركيز البنزين في الهواء فوق البركة هو تقريبا صفر، تختزل المعادلة (10.14) إلى:

$$J = -k_L \cdot C_w = -1.2 \cdot 10^{-5} \times 0.2 = -2.4 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ s}$$

يتم إيجاد نصف عمر التطاير من خلال تكامل المعادلة (11.14). الحل التحليلي للمعادلة (11.14) مع $C_a = 0$ هو

$$C_w = C_0 e^{-k_L/Ht}$$

بعد نصف عمر واحد

$$\frac{C_w}{C_0} = e^{-k_L / H t_{1/2}} = 0$$

وبالتالي،

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_L / H} = \frac{\ln(2)}{2.4 \cdot 10^{-6} / 1.5} = 4.33 \cdot 10^5 \text{ s} = 5.01 \text{ d}$$

وهذا يعني أن نصف البنزين قد تطاير بعد حوالي 5 أيام.

3.14 إعادة التهوية

في حالة تبادل الأوكسجين بين المياه السطحية والغلاف الجوي، يشار إلى الحد $k_L \setminus H$ في المعادلة (11.14) كثابت إعادة التهوية k_r *reaeration constant*. وعندئذ التوازن الكتلي لتبادل الأوكسجين بين المياه السطحية والغلاف الجوي هو:

$$\frac{dDO}{dt} = -k_r (DO - DO_{sat}) \quad (13.14)$$

حيث DO = تركيز الأوكسجين المذاب في المياه السطحية [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، DO_{sat} تركيز الأوكسجين المذاب المشبع (توازن) في المياه السطحية [وحدة كتلة \ وحدة طول³]، و k_r = ثابت إعادة التهوية [1 \ وحدة زمن]. تركيز الأوكسجين المذاب المشبع DO_{sat} يعتمد على درجة حرارة الماء. يستخدم التعبير التجريبي التالي عادة لتحديد DO_{sat} في ملغم \ لتر كدالة لدرجات الحرارة:

$$DO_{sat} = 14.652 - 0.41022 T + 0.007991 T^2 - 0.0000777774 T^3 \quad (14.14)$$

حيث T = درجة حرارة المياه بالدرجة المئوية.

يتم التحكم في نقل الأكسجين عبر السطح البيئي هواء - ماء على الجانب المائي، ، لأن قيمة K'_H أكبر بكثير من 0.01 (انظر الجدول 1.14). وهذا يعني أن معامل التبادل العام للغاز يعتمد على الخصائص الهيدروديناميكية للسطح البيئي هواء - ماء ونظام التدفق. إن موديل تجدد السطح *surface renewal model* - وهو موديل بديل لتبادل الغاز عبر السطح البيئي هواء - ماء - يفترض أن الدوامات المضطربة تجلب أجزاء صغيرة من المياه إلى سطح الماء. وطالما كانت هذه

الأجزاء على السطح فإنها يمكن أن تتوازن مع الغلاف الجوي. بعد الوصول إلى التوازن، يتوقف التدفق الكيميائي عبر السطح البيئي هواء - ماء. إذا كانت أجزاء الماء الحديثة تحل محل الأجزاء المستنفدة بسرعة أكبر، يصبح التدفق أكبر. في مياه جارية عميقا، فإن معدل التجدد في عمق الخلط بالقرب من سطح الماء يساوي تقريبا متوسط سرعة الجريان مقسوما على عمق الماء. هذا الافتراض يؤدي إلى صيغة لتقدير معامل تبادل الغاز:

$$k_L = \sqrt{\frac{D_w u}{H}} = 3.90 \sqrt{\frac{u}{H}} \quad (15.14)$$

حيث u = متوسط سرعة التدفق (م \ثا) و H = عمق الماء (م). وبالتالي يفترض موديل تجدد السطح أن معامل تبادل الغاز يتناسب مع الجذر التربيعي لمعامل الانتشار الجزيئي في الماء D_w ، على النقيض من موديل الغشاء الرقيق، الذي يفترض أن معامل تبادل الغاز يتناسب مع D_w (انظر المعادلة 4.14). وإلى جانب هذه المعادلة المشتقة نظريا (15.14)، تم اشتقاق عدد من العلاقات التجريبية استنادا إلى بيانات من مجاري مياه طبيعية. بما أن تركيز الأوكسجين هو واحد من أهم المعاملات البيئية في المياه السطحية، تركز معظم العلاقات على انتقال الأوكسجين (إعادة التهوية). وهناك علاقة شائعة الاستخدام لتقدير معامل تبادل الغاز للأوكسجين هي:

$$k_L = 5.05 u^{0.97} H^{-0.67} \quad (16.14)$$

مع معامل تبادل الغاز في م \يوم، وسرعة الجريان u في م \ثا، وعمق المياه H في م. تكون المعادلة (16.14) هذه صالحة في المدى $0.6 < H < 3.35$ م و $0.6 < u < 1.52$ م \ثا. في البحيرات، تكون الاضطرابات ناجمة أساسا عن الرياح. الآليات التي تقود عملية إعادة التهوية هي إجهاد القص على سطح الماء وتشكل الموجة وتشكل القطرة وتكسر الموجة. ولا تحدث الآليتان الأخيرتان إلا بسرعات الرياح العالية. تم اشتقاق العلاقة التالية من قبل العالم بانكس (1975) لمعامل تبادل الأوكسجين من الدراسات الميدانية:

$$k_{L,W} = 0.0864 (8.43 W_{10}^{0.5} - 3.67 W_{10} + 0.43 W_{10}^2) \quad (17.14)$$

حيث $k_{L,W}$ = معامل تبادل الأوكسجين بسبب الرياح (م^١ يوم)، و W_{10} هي سرعة الرياح عند 10 م فوق سطح الماء (م^١ ثا). وفقا لهذه المعادلة، تتوقف اعادة تهوئة مياه البحيرة اذا كانت سرعة الرياح صفر. تم معارضة هذا واستبدلت معادلة بانكس من قبل رويز (1981) بالمدى من $W_{10} = 0$ م^١ ثا إلى $W_{10} = 1.82$ م^١ ثا ب :

$$k_{L,W} = 0.37 + 0.09 W_{10} \quad (18.14)$$

الذي يمثل مماس المعادلة (17.14) عند $W_{10} = 1.82$ م^١ ثا. لذا، فإن هذه المعادلة تتوقع معامل تبادل غاز للأوكسجين $k_L = 0.37$ م^١ يوم عند سرعة رياح صفر. وأظهر بانكس و هيريرا (1977) أن المطر يمكن أن يساهم أيضا إلى حد كبير في تبادل الأوكسجين في بحيرة من خلال زيادة الاضطراب وتركيز كبير للأوكسجين المذاب في قطرات المطر. وربط معامل تبادل الغاز بالطاقة التي تضيفها زخة مطر إلى مياه البحيرة:

$$B = 10^{-6} (2390 + 0.103 Z) i^{1.26} \quad (19.14)$$

$$k_{L,P} = 24.45 B \quad (20.14)$$

حيث $k_{L,P}$ = معامل تبادل الاوكسجين بسبب الهطول المطري (م^١ يوم)، B = الطاقة المضافة إلى الجسم المائي لكل وحدة زمن لكل وحدة مساحة (سرعة الرياح م^٢)، Z = ارتفاع سطح البحيرة عن مستوى سطح البحر (م)، و i = شدة هطول الامطار (ملم^١ ساعة). ويمكن تقدير معامل تبادل الغاز للأوكسجين عند درجة حرارة 20 درجة مئوية في بحيرة في حالة الرياح والمطر على حد سواء من خلال:

$$k_L = k_{L,W} + k_{L,P} - 0.047(k_{L,W} \cdot k_{L,P}) \quad (21.14)$$

وإلى جانب سرعة التدفق وسرعة الرياح وكثافة هطول الأمطار، يتأثر معامل تبادل الغاز أيضا بدرجة حرارة الماء ووجود الملوثات. وعموما تسبب الملوثات في الماء انخفاضا في معامل تبادل الغاز، لا سيما إذا تضمن مواد نشطة سطحيا (على سبيل المثال المنظفات) أو مواد طافية مشكلة للأغشية (مثل النفط). ومع ذلك، نحن نفتقر في الوقت الحاضر إلى المعرفة لتكون قادرين على قياس هذه الآثار لحالة عامة. يؤدي ارتفاع درجة حرارة الماء إلى زيادة معامل الانتشار الجزيئي وانخفاض سماكة

الطبقة الرقيقة الراكدة على سطح الماء. وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة في معامل تبادل الغاز بين 0.5 في المائة و 3.0 في المائة لكل درجة مئوية. وعادة ما يتم اعتماد قيمة 2.4 في المائة لكل درجة مئوية (قارن المعادلة 20.13):

$$k_L(T) = k_L(20^\circ) \cdot (1.024)^{T-20} \quad (22.14)$$

حيث T = درجة حرارة الماء (درجة مئوية).

مثال 2.14 إعادة التهوية

في بحيرة صغيرة على ارتفاع 100 متر فوق مستوى سطح البحر، تركيز الأوكسجين المذاب هو 4 ملغم \ لتر، ودرجة حرارة المياه 13 درجة مئوية، وسرعة الرياح 10 م فوق سطح المياه هي 7.5 م \ ثا. قدر كثافة تدفق الأوكسجين خلال زخة مطر بشدة 10 ملم \ ساعة.

الحل

أولاً، أحسب معامل تبادل الأوكسجين عند 20 درجة مئوية بسبب الرياح. وبما أن سرعة الرياح عند 10 م أكبر من 1.82 م \ ثا، استخدم المعادلة (17.14):

$$k_{L,W} = 0.0864 (8.43 \times 7.5^{0.5} - 3.67 \times 7.5 + 0.43 \times 7.5^2) = 1.706 \text{ m d}^{-1}$$

ثانياً، أحسب معامل تبادل الأوكسجين عند 20 درجة مئوية بسبب هطول الأمطار، باستخدام المعادلات (19.14) و (20.14):

$$B = 10^{-6} (2390 + 0.103 \times 100) \times 10^{1.26} = 0.0437$$

$$k_{L,P} = 24.45 \times 0.0437 = 1.068 \text{ m d}^{-1}$$

وهكذا، تسهم الرياح أكثر في إعادة التهوية من هطول الأمطار. ويقدر معامل تبادل الأوكسجين الناتج عند 20 درجة مئوية باستخدام المعادلة (21.14):

$$k_{L,20^\circ C} = 1.706 + 1.068 - 0.047 \times 1.706 \times 1.068 = 2.689 \text{ m d}^{-1}$$

ويحسب معامل تبادل الأوكسجين عند 13 درجة مئوية باستخدام المعادلة (22.14):

$$k_{L,15^\circ C} = 2.689 \times 1.024^{-7} = 2.277 \text{ m d}^{-1}$$

ثم قدر تركيز الأكسجين المذاب المشبعة عند 13 درجة مئوية، وذلك باستخدام المعادلة (14.14):

$$DO_{sat} = 14.652 - 0.41022 \times 13 + 0.007991 \times 13^2 - 0.0000777774 \times 13^3 = 10.5 \text{ mg l}^{-1} (= \text{g m}^{-3})$$

وأخيراً، حدد كثافة تدفق الأوكسجين عبر السطح البيئي هواء - ماء (انظر المعادلة 10.14):

$$J = -k_L (DO - DO_{sat}) = -2.277 \times (7 - 10.5) = 7.97 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1} = 0.092 \text{ mg m}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

4.14 تبادل غاز مسيطر عليه على الجانب المائي

العلاقات التجريبية المعروضة أعلاه يمكن، من حيث المبدأ، أن تستخدم أيضاً لغازات أخرى غير الأوكسجين، شريطة أن يتم التحكم في تبادل الغاز على الجانب المائي ($K'_H < 0.01$) وأن الغاز يكون غير تفاعلي. يجب تصحيح معامل تبادل الغاز k_L من أجل معامل الانتشار الجزيئي المناسب. كما ذكر أعلاه، فإن معامل تبادل الغاز يتناسب مع معامل الانتشار الجزيئي أو الجذر التربيعي لمعامل الانتشار الجزيئي، اعتماداً على موديل تبادل الغاز المعتمد (موديل الأغشية الرقيقة مقابل موديل تجدد السطح، على التوالي). معامل الانتشار الجزيئي بدوره يتناسب تقريباً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي. وهذا يعني أن:

$$k_L(A) = k_L(O_2) \cdot \left(\frac{D_{w,A}}{D_{w,O_2}} \right)^\beta \approx k_L(O_2) \cdot \left(\frac{\sqrt{MW_{O_2}}}{\sqrt{MW_A}} \right)^\beta \quad (23.14)$$

حيث $k_L(A)$ = معامل تبادل الغاز بالنسبة للغاز A [وحدة طول \ وحدة زمن]، $k_L(O_2)$ = معامل تبادل الأوكسجين [وحدة طول \ وحدة زمن]، $D_{w,A}$ = معامل الانتشار الجزيئي للغاز A في الماء [وحدة طول² \ وحدة زمن]، D_{w,O_2} = معامل الانتشار الجزيئي للأوكسجين في الماء [وحدة طول² \ وحدة زمن]، MW_{O_2} = الوزن الجزيئي للأوكسجين (= 32 غم \ مول)، MW_A = الوزن الجزيئي للغاز A (غم \ مول)، و β = أس [-] بين 0.5 (موديل تجدد السطح) و 1.0 (موديل الغشاء الرقيق). وعادة ما تستخدم قيمة 0.7 من أجل β .

مثال 3.14 تبادل غاز مسيطر عليه على الجانب المائي

قدر معامل تبادل الغاز عند 20 درجة مئوية لرابع كلوريد الكربون (CCl_4) لنهر عميق 3.5 متر مع متوسط سرعة تدفق 73 سم/ثا.

الحل

أولاً، قدر معامل تبادل الغاز للأوكسجين باستخدام المعادلة 16.14:

$$k_L = 5.05 \times 0.73^{0.97} \times 3.5^{-0.67} = 1.61 \text{ m d}^{-1}$$

عندئذ يمكن تقدير معامل تبادل الغاز لرابع كلوريد الكربون باستخدام المعادلة (23.14). الوزن الجزيئي لرابع كلوريد الكربون هو 154، أما الأوكسجين فهو 32 (انظر الجدول 1.14). وهكذا:

$$k_L = 1.61 \left(\frac{\sqrt{32}}{\sqrt{154}} \right)^{0.7} = 1.61 \times 0.577 = 0.93 \text{ m d}^{-1}$$

5.14 تبادل غاز مسيطر عليه على الجانب الهوائي

إذا كان تبادل الغاز مسيطر عليه على الجانب الهوائي ($K'_H \gg 0.01$)، يمكن تقدير معامل تبادل الغاز باستخدام:

$$k_L(A) = 1.607 W_{10} \left(\frac{D_{a,A}}{D_{a,H_2O}} \right)^{0.5} \quad (24.14)$$

حيث $k_L(A)$ = معامل تبادل الغاز بالنسبة للغاز A في م/يوم، W_{10} = سرعة الرياح عند 10 م فوق سطح الماء (م/ثا)، $D_{a,A}$ = معامل الانتشار الجزيئي للغاز A في الهواء [وحدة طول²/وحدة زمن]، و D_{a,H_2O} = معامل الانتشار الجزيئي لبخار الماء في الهواء [وحدة طول²/وحدة زمن] (= 2.4×10^{-5} م²/ثا عند 20 درجة مئوية).

نلاحظ أنه بسبب فهمنا غير المكتمل لعمليات تبادل غازات الهواء والماء وحقيقة أن العديد من العوامل تؤثر على معدل التبادل، فإن العلاقات التجريبية المعروضة أعلاه لتقدير معامل تبادل الغاز

تخضع لشكوك كبيرة. لذلك، لا ينبغي أن تطبق العلاقات بشكل اعمى. ويتطلب التحديد الأكثر دقة لمعامل تبادل الغاز تجارب ميدانية دقيقة في الجسم المائي، وذلك باستخدام كاشف غازي (مثل البروبان (C_3H_8)).

مثال 4.14 تبادل غاز مسيطر عليه على الجانب الهوائي

تبلغ سرعة رياح على ارتفاع 10 أمتار فوق سطح نهر 3.5 متر في الثانية. قدر معامل تبادل الغاز عند 20 درجة مئوية لنيتروبنزين $(C_6H_5NO_2)$ ، على فرض أن معامل الانتشار الجزيئي في الهواء هو $7.6 \times 10^{-2} \text{ سم}^2 \text{ ث}^{-1}$.

الحل

معامل الانتشار الجزيئي لبخار الماء عند 20 درجة مئوية هو $2.4 \times 10^{-5} \text{ م}^2 \text{ ث}^{-1} = 0.24 \text{ سم}^2 \text{ ث}^{-1}$. يتم حساب معامل تبادل الغازات لنيتروبنزين باستخدام المعادلة (24.14):

$$k_L = 1.607 \times 3 \times \left(\frac{0.076}{0.24} \right)^{0.5} = 2.7 \text{ m d}^{-1}$$

6.14 تبادل الغاز في البيئة تحت السطحية

من الواضح أن العلاقات المذكورة أعلاه بين معامل تبادل الغاز وسرعة الرياح وكثافة هطول الأمطار تنطبق على الأجسام المائية السطحية التي هي في تماس مباشر مع الغلاف الجوي. ومع ذلك، فإن قانون هنري (المعادلة 1.14) وموديل الغشاء الرقيق (المعادلة 5.14) تنطبق أيضا على مياه التربة والمياه الجوفية. ولأن حركة مياه التربة والمياه الجوفية بطيئة وصفائحية، فإن موديل تجدد السطح غير مناسب لوصف تبادل الغاز تحت السطح. وعلاوة على ذلك، لأن حركة المياه بطيئة، يمكن افتراض التوازن بين هواء التربة والطور المائي (ماء تربة ومياه جوفية بالقرب من سطح الماء الجوفي) وفي معظم الحالات يكون قانون هنري كافيا لحساب توزيع المواد الكيميائية بين الاطوار المائية والغازية. ومع ذلك، فإن هواء التربة والغلاف الجوي الحر يختلفان في تركيبهما الكيميائي. والفرق الأكثر وضوحا هو تركيز الأوكسجين الأصغر وتركيز ثاني أكسيد الكربون الأكبر في هواء التربة بسبب تحلل المادة العضوية في التربة. ويبلغ متوسط محتوى الأوكسجين في الغلاف الجوي

حوالي 21 في المئة حجما ويتراوح محتوى الأوكسجين في التربة عموما بين 9 و 21 في المئة حجما. ويبلغ متوسط محتوى ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي الحر 0.03 في المائة حجما، ويتراوح عموما بين 0.021 و 0.044 في المئة حجما فوق الأرض، على الرغم من أن التراكيز قد تكون أكبر حول الصناعات والمدن والينابيع الحرارية والبراكين. وعموما، فإن محتوى ثاني أكسيد الكربون لهواء التربة هو 10 إلى 100 مرة أكبر، مع قيم متكررة بين 0.2 و 5 في المئة حجما. وفي المناطق التي توجد فيها انبعاثات طبيعية لثاني أكسيد الكربون أو تلوث التربة البشري المكثف بواسطة الملوثات العضوية (مثل مواقع التخلص من النفايات)، توجد قيم تصل إلى 25 في المائة حجما أو أكبر. وعموما، فإن الغازات الطبيعية التي تحدث في هواء التربة مع تراكيز مرتفعة مقارنة بالغلاف الجوي الحر هي - مثل ثاني أكسيد الكربون - نواتج تحلل غنية بالأكسجين أو فقيرة بالأكسجين للمادة العضوية أو نواتج التحلل الإشعاعي. وإلى جانب ثاني أكسيد الكربون، تشمل هذه الغازات أكسيد النيتروز (N_2O)، وكبريتيد الهيدروجين (H_2S)، والميثان (CH_4)، والرادون (Rn).

يعزى تبادل الغاز بين طبقات التربة العليا (عادة ما يصل إلى عمق 2 متر تقريبا) والغلاف الجوي الحر اصلا إلى انتشار فيكيان نتيجة للاختلافات في تركيز الغاز، على الرغم من أنه قد يحدث انتقال غاز تأفقي أيضا بسبب التذبذبات في مستوى المياه الجوفية، مياه الأمطار المترشحة، أو توليد الغاز الحيوي. إذا كانت سرعة تدفق الغاز صفرا وتراكيز الغاز صغيرة (أقل من 5 في المئة حجما)، يمكن حساب تدفق الغاز بسبب الانتشار باستخدام:

$$J = D^* \cdot \frac{(C(z) - C(0))}{z} \quad (25.14)$$

حيث J = تدفق الغاز عبر السطح البيئي تربة - هواء [وحدة كتلة \(\times\) وحدة طول² \(\times\) وحدة زمن]، D^* = معامل الانتشار الفعال [وحدة طول² \(\times\) وحدة زمن]، z = عمق التربة [وحدة طول]، $C(z)$ = تركيز الغاز عند عمق z [وحدة كتلة \(\times\) وحدة طول³]، و $C(0)$ = تركيز الغاز عند السطح البيئي تربة - هواء ($0 = z$) [وحدة كتلة \(\times\) وحدة طول³]. التدفق J إيجابي للمادة الكيميائية المتحركة من التربة إلى الهواء. إذا أصبح تركيز الغاز أكبر من 5 في المئة حجما، فإن عملية الانتشار نفسها تؤدي إلى سرعة واضحة كبيرة في المسامات المليئة بالغاز. وفي هذه الحالة يمكن حساب تدفق الغاز باستخدام:

$$J = D^* \cdot \frac{MW}{z} \frac{P_T}{RT} \ln \left(\frac{P_T - P(z)}{P_T - P(0)} \right) \quad (26.14)$$

حيث MW = الوزن الجزيئي للمادة الكيميائية (غم ١ مول)، P_T = الضغط الكلي (ضغط جوي)، R = ثابت الغاز (= 0.082058 (لتر × ضغط جوي) ١ (مول × كلفن)، و T = درجة الحرارة المطلقة (كلفن)، $P(z)$ = ضغط البخار الجزيئي للغاز على عمق z (ضغط جوي)، $P(0)$ = ضغط البخار الجزيئي للغاز عند السطح البيئي تربة - هواء (ضغط جوي). يتم اشتقاق معامل الانتشار الفعال D^* من خلال تصحيح معامل الانتشار الجزيئي النوعي الكيميائي D_a لتأثيرات درجة الحرارة والمسامية الفعالة للتربة ومحتوى التربة. تقلل كل من المسامية ومحتوى الماء في التربة من منطقة الجريان وتزيد طول مسار التدفق (الإلتواء). وهناك موديل مفيد لوصف هذه التأثيرات على معامل انتشار الغاز الفعال:

$$D^* = \frac{(n - \theta)^{10/3}}{n^2} D_a \quad (27.14)$$

حيث n = مسامية التربة الكلية [-] و θ = محتوى مياه التربة الحجمي [-]. لاحظ أن $n - \theta$ يمثل محتوى الهواء الحجمي للتربة. هذه المعادلة التجريبية (27.14) ليس لديها ثوابت معايرة وتعطي تقدير تقريبي فقط (دقة ضمن عامل حوالي 5). أحد استخدامات موديلات انتقال البخار لتبادل الغاز عبر السطح البيئي تربة - هواء (المعادلات 25.14 و 26.14) هو لتقدير انبعاثات الغازات المتطايرة من مدافن القمامة. وكما ذكر من قبل، فإن تركيز المواد الكيميائية البشرية المنشأ في الغلاف الجوي الحر هو تقريبا صفر، لذلك يمكن تقدير التدفق باستخدام التركيز الكيميائي في هواء التربة عند عمق معين، ومعامل الانتشار الكيميائي المحدد (والوزن الجزيئي في بعض الحالات) و المسامية و محتوى المياه الحجمي للتربة.

مثال 3.14 تبادل الغاز عبر السطح البيئي تربة - هواء

تركيز بخار التربة من رباعي كلورو إيثين (بيركلورثيلين) عند 5 م تحت سطح التربة هو 150 ملغم م³. على فرض ان مسامية التربة 0.30 ومحتوى مياه التربة الحجمي 0.12، قدر تدفق رباعي

كلورو ايثن عبر السطح البيئي تربة - هواء بسبب الانتشار. الوزن الجزيئي لرباعي كلورو ايثن هو 165.83 ومعامل الانتشار في الهواء هو $7.2 \times 10^{-2} \text{ سم}^2 \text{ ث}^{-1}$.

الحل

يمكن تقدير معامل انتشار الغاز الفعال في التربة باستخدام المعادلة (27.14):

$$D^* = \frac{(0.30 - 0.12)^{10/3}}{0.30^2} \times 7.2 \cdot 10^{-2} = 0.037 \times 7.2 \cdot 10^{-2} = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

ان التركيز رباعي كلورو ايثن 150 ملغم م^3 يتوافق مع 150 \ 165.83 = 0.90 مليمول م^3 = $0.90 \times 10^{-6} \text{ مول} \text{ لتر}^{-1}$. يتم حساب الضغط الجزئي باستخدام قانون الغاز المثالي (المعادلة 15.2):

$$\frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \Rightarrow P_i = RT \frac{n_i}{V}$$

حيث R = ثابت الغاز (= 0.0821 لتر \times ضغط جوي $\text{مول}^{-1} \text{ كلفن}^{-1}$). وبالتالي، فإن الضغط الجزئي هو

$$P_i = 0.0821 \times 293.15 \times 0.90 \cdot 10^{-6} = 2.17 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$$

وبالتالي فإن تركيز رباعي كلورو إيثن هو 2.17×10^{-3} في المئة حجما، وهو أقل بكثير من 5 في المئة حجما. ولذلك، يمكن استخدام المعادلة (25.14) لتقدير تدفق الغاز عبر السطح البيئي تربة - هواء:

$$J = 2.7 \cdot 10^{-7} \times \frac{150}{5} = 8.1 \cdot 10^{-6} \text{ mg m}^{-2} \text{ s}^{-1} = 0.70 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$$

التمارين

1. اشرح لماذا في حال كان الغشاء المائي يتحكم في تبادل الغاز، فإن زيادة الاضطراب في المياه تزيد من تبادل الغاز بين الماء والغلاف الجوي (فكر في التحريك)، ولماذا لا يؤثر ذلك على تبادل الغاز عندما يتحكم الغشاء الهوائي في تبادل الغاز.

2. ما هي المسافة اللازمة لمجرى مائي عمقه 60 سم لتقليل عجز الأوكسجين بنسبة 50 في المئة من القيمة الأولية عند سرعات جريان 10 سم \ ثا و 20 سم \ ثا على التوالي؟

3. تقع بحيرة عمقها 2 متر عند 1500 متر فوق مستوى سطح البحر. تبلغ درجة حرارة الماء 12 درجة مئوية وتبلغ نسبة تشبع الأوكسجين المذاب 80 في المائة. سرعة الرياح عند 10 م فوق سطح الماء هي 9 كم \ ساعة، وتمطر عند شدة 20 ملم \ ساعة.

أ. ما الذي يسهم أكثر في إعادة التهوية: الرياح أم المطر؟

ب. أحسب الوقت اللازم لزيادة تشبع الأوكسجين المذاب إلى 90 في المئة.

4. قدر معامل تبادل الغاز عند 20 درجة مئوية للتولوين ($C_6H_5CH_3$) لنهر بعمق 2 متر مع متوسط سرعة جريان 1.5 م \ ثا.

5. يبلغ مجموع تركيز NH_3 و NH_4 في بركة صغيرة 0.5 ملغم N \ لتر. درجة حرارة الهواء والمياه هي 20 درجة مئوية وسرعة الرياح عند 10 م فوق سطح الماء هو 4 م \ ثا. أعطيت المعاملات التالية:

$$\text{معامل الانتشار الجزيئي لـ } NH_3 \text{ في المياه } D_{NH_3} = 1.76 \times 10^{-9} \text{ م}^2 \text{ \ ثا}؛$$

$$\text{ثابت قانون هنري } K_H = 0.02 \text{ ضغط جوي} \times \text{لتر} \text{ \ مول}؛$$

$$\text{ثابت القاعدة } K_b = \text{للتفاعل } NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4 + OH = 1.75 \times 10^{-5}.$$

أ. أحسب تركيز NH_3 في البركة عند الرقم الهيدروجيني = 7 و الرقم الهيدروجيني = 8.

ب. أحسب معدل تطاير NH_3 من البركة لكل من قيم الرقم الهيدروجيني (تلميحات: قيم كل من تبادل الامونيا للجانب الهوائي المسيطر عليه والجانب المائي المسيطر عليه).

الفصل الخامس عشر

معايرة الموديل والتحقق من فعاليته

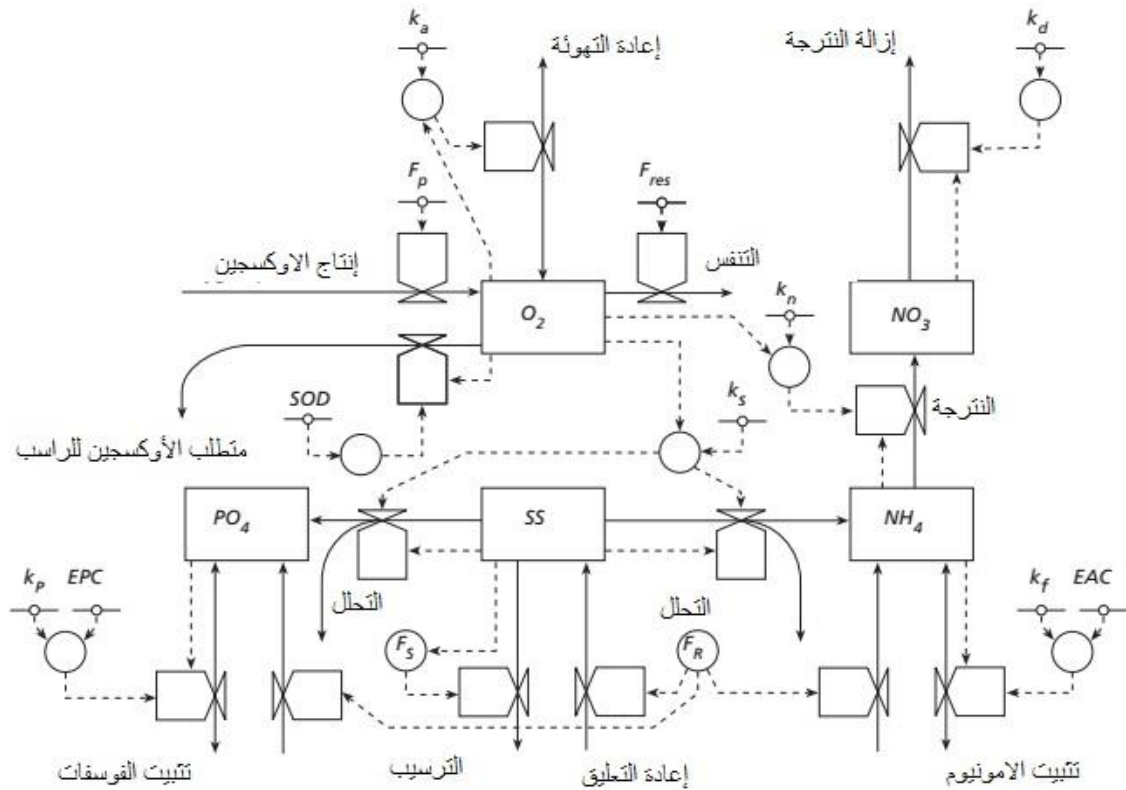
1.15 مقدمة

في الفصول السابقة، تم عرض مجموعة واسعة من المعادلات الرياضية الفيزيائية والتجريبية على حد سواء والتي يمكن استخدامها لبناء موديل النقل ومصير المواد في التربة والمياه. يمكن استخدام المعادلات المعروضة للبحث لوحدها، لمعالجة مشاكل بسيطة، أو يمكن دمجها لبناء موديلات بيئية مكانية - زمانية معقدة. ويبين الشكل 1.15 مثالا لموديل نوعية مياه بما في ذلك العديد من عمليات النقل المعروضة في الفصول 12 و 13 و 14. اقترنت المعادلات الرياضية المدرجة في الشكل 1.15 بمعادلة التأفق - التشتت العامة ذات البعد الواحد، ومطبقة عدديا في رموز الحاسوب. وفيما بعد، استخدم موديل الحاسوب لمحاكاة الديناميكيات القصيرة الأمد للرواسب العالقة والمواد المغذية المذابة في المياه السطحية لمستجمعات مياه ريفية. لاحظ أنه على الرغم من أن الموديلات قد تبدو معقدة بشكل لافت للنظر للوهلة الأولى، إلا أنها تبقى دائما تمثيلات رياضية مبسطة للعالم الحقيقي.

عادة ما يبدأ بناء الموديل البيئي المعقد على مراحل. الخطوة الأولى هي اقتراح موديل رياضي، استنادا إلى مجموعة من الاعتبارات النظرية والتجريبية والاستدلالات. الخطوة التالية هي تحديد والتحقق مما إذا كان الموديل الرياضي هو تمثيل جدير بالثقة للموديل التصوري. إذا كان ذلك ممكنا، فإن هذه الخطوة تتطوي أيضا على اختبار للتحقق مما إذا كان التنفيذ العددي للموديل الرياضي هو تمثيل جدير بالثقة للموديل الرياضي. ويسمى هذا الإجراء بتحقيق *verification* الموديل الذي يدل على إثبات الحقيقة. تحقيق الموديل يكون ممكن فقط للخطوات الرياضية في بناء الموديل.

في الفقرة 2.10 رأينا أنه إلى جانب مجموعة من المعادلات الرياضية، فمن الضروري أيضا إدخال متغيرات ومعاملات في الموديل، لتنفيذ النمذجة الرياضية. وعادة ما تستند قيم متغيرات مدخلات الموديل، على سبيل المثال، السلاسل الزمنية لمدخلات تصريف الكتلة ودرجة حرارة المياه، أو الخرائط الرقمية لخصائص المكنن المائي، إلى بيانات حقلية، ولكنها قد تكون افتراضية أيضا. وعادة ما يتم اختيار قيم معاملات الموديل، مثل ثابت المعدل أو معامل التوازن، مبدئيا من الدراسات المختبرية أو

الأدبيات. وفي كثير من الأحيان، يجب تعديل قيم معاملات الموديل هذه لتحسين نتائج الموديل إلى مستوى مرض. لتقييم ما إذا كانت نتائج الموديل مرضية، هناك حاجة إلى مجموعة بيانات من الملاحظات التجريبية أو الحقلية لمتغيرات حالة الموديل. وبالإضافة إلى ذلك، هناك حاجة إلى بعض المعايير التي يمكن من خلالها تقييم أداء الموديل. إذا كانت نتائج الموديل تتوافق مع الملاحظات، عندئذ يتم قبول الموديل؛ وإذا لم يكن كذلك، ينبغي تعديل معاملات الموديل مرة أخرى لتلائم الملاحظات على نحو أفضل. ويسمى هذا الإجراء من ضبط معاملات الموديل بمعايرة **calibration** الموديل .



شكل 1.15 نظرة عامة تخطيطية لموديل نوعية المياه. تمثل المستطيلات متغيرات الحالة (انظر الشكل 2.15)، وتمثل السهام والصمامات التخطيطية المعادلات التفاضلية من الدرجة الأولى (انظر الشكل 2.15 أ)، وتمثل الدوائر معاملات الموديل.

الاجسام الصلبة المعلقة

$$\frac{dSS}{dt} = F_r - F_s - \frac{O_2}{M_{SS} + O_2} \theta_s^{T-20} k_s SS$$

$$F_r = \frac{m U_x - U_{crit1}}{z U_{crit1}} \quad \text{if } U_x > U_{crit1}$$

$$F_r = -\frac{V_s U_{crit2} - U_x}{z U_{crit2}} SS \quad \text{if } U_x < U_{crit2}$$

الفوسفات

$$\frac{dPO_4}{dt} = -k_p (PO_4 - EPC) + \frac{p}{1-p} \frac{F_r}{\rho_w} PO_4^s + \frac{95}{31} \frac{O_2}{M_{SS} + O_2} \theta_s^{T-20} k_s SS P_{SS}$$

الامونيوم

$$\begin{aligned} \frac{dNH_4}{dt} = & -\frac{O_2}{M_n + O_2} \theta_n^{T-20} k_n NH_4 - k_f (NH_4 - EAC) + \frac{p}{1-p} \frac{F_r}{\rho_w} NH_4^s + \\ & + \frac{18}{14} \frac{O_2}{M_{SS} + O_2} \theta_s^{T-20} k_s SS N_{SS} \end{aligned}$$

النترات

$$\frac{dNO_3}{dt} = -\theta_d^{T-20} k_d NO_3 + \frac{62}{18} \frac{O_2}{M_n + O_2} \theta_n^{T-20} k_n NH_4$$

الايوكسجين

$$\begin{aligned} \frac{dO_2}{dt} = & \theta_r^{T-20} k_a (O_2^{sat} - O_2) - \frac{O_2}{M_{SS} + O_2} \theta_s^{T-20} k_s SS s_{O_2/SS} - \frac{64}{18} \frac{O_2}{M_n + O_2} \theta_n^{T-20} k_n NH_4 \\ & - \frac{O_2}{M_{SS} + O_2} \theta_{SOD}^{T-20} \frac{SOD}{z} + F_p - F_{resp} \end{aligned}$$

$$k_a = 3.94 \frac{U_x^{0.5}}{z^{0.5}} \quad \text{if } 3.94 \frac{U_x^{0.5}}{z^{0.5}} > K_{rmin}$$

$$k_a = \frac{K_{rmin}}{z} \quad \text{if } 3.94 \frac{U_x^{0.5}}{z^{0.5}} \leq K_{rmin}$$

$$O_2^{sat} = \gamma_1 + \gamma_2 T + \gamma_3 T^2$$

شكل 2.15 معادلات تفاضلية لموديل نوعية المياه

متغيرات حالة

NH_4 = تركيز الامونيوم	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
NO_3 = تركيز الامونيا	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
O_2 = تركيز الاوكسجين المذاب	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
PO_4 = تركيز الفوسفات	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
SS = تركيز المواد الصلبة المعلقة	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]

متغيرات إدخال

NH_4S = تركيز الامونيوم بالنسبة للماء البيئفراغي	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
PO_4S = تركيز الفوسفات بالنسبة للماء البيئفراغي	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
SOD = الحد الأقصى لمتطلب الاوكسجين للراسب	[وحدة كتلة \ وحدة طول ² \ وحدة زمن]
T = درجة الحرارة (درجة مئوية)	[θ (ثابت تصحيح درجة الحرارة)]

معاملات

EAC = تركيز توازن الامونيا	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
EPC = تركيز توازن الفوسفات	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
F_p = معدل إنتاج الاوكسجين بسبب التركيب الضوئي	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³ \ وحدة زمن]
F_{resp} = معدل إزالة الاوكسجين بسبب التنفس	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³ \ وحدة زمن]
k_a = ثابت معدل إعادة التهوية عند 20 درجة مئوية	[1 \ وحدة زمن]
k_d = ثابت معدل إزالة النترجة عند 20 درجة مئوية	[1 \ وحدة زمن]
k_f = ثابت معدل تثبيت الامونيوم	[1 \ وحدة زمن]
k_n = ثابت معدل أقصى نترجة عند 20 درجة مئوية	[1 \ وحدة زمن]
k_p = ثابت معدل تثبيت الفوسفات	[1 \ وحدة زمن]
k_s = الحد الأقصى لثابت معدل تحلل المواد الصلبة المعلقة عند 20 درجة مئوية [1 \ وحدة زمن]	[1 \ وحدة زمن]
K_{rmin} = الحد الأدنى لثابت تحول كتلة الاوكسجين	[وحدة طول \ وحدة زمن]
M = معامل معدل التعرية	[وحدة كتلة \ وحدة طول ² \ وحدة زمن]
M_n = تركيز مونود لنصف تشبع النترجة	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
M_{SS} = تركيز مونود لنصف تشبع تحلل SS	[وحدة كتلة \ وحدة طول]
N_{ss} = محتوى الناييتروجين للمواد الصلبة العالقة	[-]
P = محتوى رطوبة راسب قاع المجرى المائي	[-]
P_{ss} = محتوى الفسفور للمواد الصلبة العالقة	[-]
$S_{O_2/SS}$ = معامل متكافئ اكسدة SS	[-]
U_{crit1} = سرعة التدفق الحرجة لإعادة التعليق	[وحدة طول \ وحدة زمن]
U_{crit2} = سرعة التدفق الحرجة للترسيب	[وحدة طول \ وحدة زمن]
V_s = سرعة استقرار المواد الصلبة المعلقة	[وحدة طول \ وحدة زمن]
γ_1 = ثابت تجريبي	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
γ_2 = ثابت تجريبي	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³ \ θ]
γ_3 = ثابت تجريبي	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³ \ θ^2]
θ_d = معامل درجة حرارة إزالة النترجة	[-]
θ_n = معامل درجة حرارة النترجة	[-]
θ_r = معامل درجة حرارة إعادة التهوية	[-]
θ_s = معامل درجة حرارة تحلل SS	[-]
θ_{sod} = معامل درجة حرارة SOD	[-]
P_w = كثافة الماء	[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]
$14:18$ = معامل تكافئ $NH_4:N$	[-]

[-]	$NO_3:NH_4$ = معامل تكافئ 18\62
[-]	$NH_4(2O_2:NH_4)$ = معامل تكافئ أكسدة 18\64
[-]	$PO_4:P$ = معامل تكافئ 31\95
دالات داخلية	
[وحدة كتلة \ وحدة طول ³ \ وحدة زمن]	F_r = معدل إعادة التعليق
[وحدة كتلة \ وحدة طول ³ \ وحدة زمن]	F_s = معدل الترسيب
[وحدة كتلة \ وحدة طول ³]	$O_2 sat$ = تركيز تشبع الاوكسجين المذاب
[وحدة طول \ وحدة زمن]	U_x = معدل سرعة التدفق
[وحدة طول]	z = عمق الماء
شكل 2.15 ب التسميات للشكل 2.15 أ	

إذا تمت معايرة الموديل، أي أن الأخطاء تقع ضمن نطاق مقبول، فإن الموديل غالبا ما يتم اختباره باستخدام مجموعة بيانات ثانية ومستقلة من الملاحظات التجريبية أو الحقلية: على سبيل المثال، ملاحظات من سنة أخرى أو موقع آخر. عند هذه المرحلة، لا يتم تعديل معاملات الموديل أكثر من ذلك. ويوفر هذا الإجراء، الذي يدعى التحقق من صحة الموديل *validation*، طمأننة بأن الموديل ينفذ كما ينبغي وفي بالغرض الذي أنشئ من أجله. في هذه الحالة أيضا، هناك حاجة إلى معايير محددة بحيث يمكن تحديد فيما إذا يتم قبول أو رفض الموديل. إذا فشل الموديل في إعادة إنتاج القيم الملحوظة ضمن الحدود المقبولة، يجب إعادة تصميم الموديل ويجب تكرار إجراء معايرة الموديل الموصوف أعلاه.

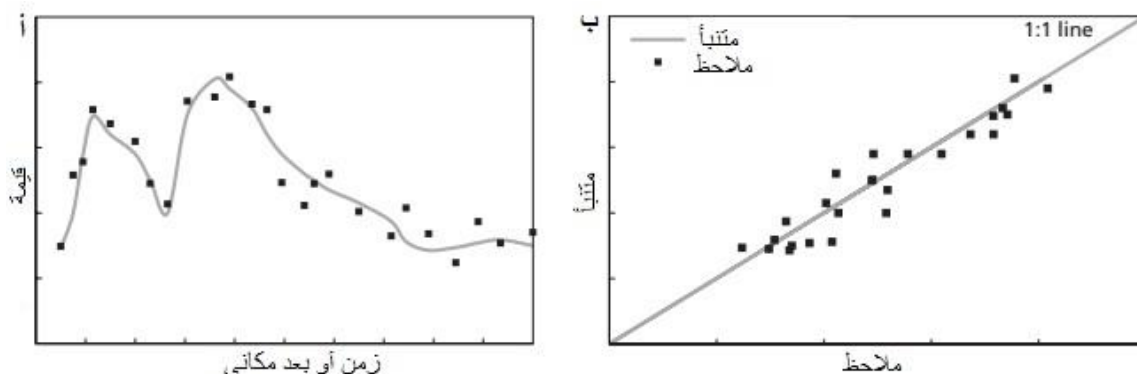
لا يعني بالضرورة ان الموديل المتحقق منه والمعايير والمصادق عليه أن الموديل يتضمن جميع العمليات الرئيسية وأن العمليات تتم صياغتها بشكل صحيح. ان نظم العالم الحقيقي تكون مستعصية على الحل، والعمليات التي تحكم نقل ومصير المواد الكيميائية في البيئة تعتمد عادة على عوامل أكثر مما يمثلها الموديل، ولكن درجة تأثير تلك العوامل غالبا ما تكون غامضة. فعلى سبيل المثال، إن معظم الموديلات المستخدمة في إدارة نوعية مياه الأنهار التي تمثل المصارف ومصادر الأوكسجين المذاب ودورات النيتروجين والفوسفور لا تأخذ بعين الاعتبار الآثار الضارة لتصاريف السموم العرضية على معدلات التحول الكيميائي الحيوي. هذه الموديلات قد تؤدي أداء جيدا في ظل ظروف منتظمة ولكن ليس المقصود بها التنبؤ بنوعية المياه بعد الحوادث. وبعبارة أخرى، لم يتم التحقق من صحة هذه الموديلات للظروف التي يحدث فيها انسكابات مادة سامة toxin عرضية. لذا، في هذه الظروف، سوف تتحرف توقعات الموديل عن الواقع. هذه الانحرافات مقبولة بوجه عام إذا كانت حالتها واضحة ويعاد حدوث الانسكابات بشكل غير منتظم. ومن ناحية أخرى، فإن الآثار المترتبة على زيادة تراكيز

السموم على معدلات التحول الكيميائية الحيوية ذات أهمية علمية ويمكن إدراجها والتحقق منها في بعض موديلات الإيكولوجية السمية. ويوضح هذا المثال أنه من غير الممكن التحقق من صحة الموديل لجميع الظروف المحتملة والأقل احتمالاً. وهذا يشدد على الحاجة إلى مجموعة من الظروف البيئية التي ثبت أن الموديل كاف ليوصف بوضوح. الطريقة الوحيدة للحصول على الثقة في نتائج الموديل وفهم حدوده هي اختبار الموديل مرارا وتكرارا.

في هذا الفصل، سيجري تناول إجراءات المعايرة والتحقق من الموديلات البيئية بمزيد من التفصيل، مع الإشارة بوجه خاص إلى معايير الموديل الملائم. وهذه المعايير، من حيث المبدأ، هي نفسها بالنسبة لكل من معايرة الموديل والتحقق من صحته. بعد ذلك، نناقش بعض جوانب اختيار الموديل من وجهة نظر الغرض من الموديل والترابط بين بنية الموديل وعدم اليقين.

2.15 معيار أداء الموديل

من أجل تقييم ما إذا كان أداء الموديل مرضياً، ينبغي وضع بعض المعايير لمعايرة الموديل والتحقق منه مسبقاً. مدى توافق الموديل مع البيانات المرصودة يعتمد على طبيعة الملاحظات والاستخدام المرغوب فيه للموديل. أبسط طريقة للتقييم هي مقارنة القيم الملحوظة وتوقعات الموديل بصرياً. ثم يتم رسم كل من القيم المتوقعة والقيم المرصودة مقابل الزمن أو واحد أو اثنين من الأبعاد المكانية ويتم تقييم تشابه الخطوط (الشكل 3.15 أ). ومن الممكن أيضاً رسم القيم المتوقعة مقابل القيم الملحوظة وتقييم ما إذا كانت النقاط قريبة من الخط 1:1 (الشكل 3.15 ب). وتشمل المعايير "ضعيفة التباين" أن القيم المتوقعة يجب أن تكون قريبة من القيم الملحوظة وأن القيم المتوقعة لا ينبغي أن تحيد بشكل منتظم فوق أو تحت القيم الملحوظة (من الناحية الإحصائية: القيم المتبقية، بمعنى الفرق بين القيم المتوقعة والملاحظة، ينبغي أن توزع عشوائياً، بمتوسط صفر). وغالباً ما تستخدم المقارنة البصرية في المعايرة اليدوية "التجربة والخطأ"، *trial and error*، والتي تنطوي على تعديل معاملات الموديل يدوياً على أساس المنطق والاستدلال حتى تشبه تنبؤات الموديل الملاحظات بشكل مرضي. هذه الطريقة مفيدة، خاصة لمعرفة المزيد عن سلوك الموديل وحساسية نتائج الموديل للتغيرات في معاملات الموديل. بيد أن العيب الرئيسي لإجراء معايرة التجربة والخطأ هو أنه لا يزال من غير المؤكد فيما إذا كانت قيم معاملات الموديل المعايرة هي أفضل القيم إحصائياً (أي الأمثل).



شكل 3.15 مقارنة بصرية بين تنبؤات الموديل والقيم الملحوظة: (أ) القيم المتوقعة والملاحظة التي يتم رسمها مع الزمن؛ (ب) القيم المتوقعة المرسومة مقابل القيم الملحوظة.

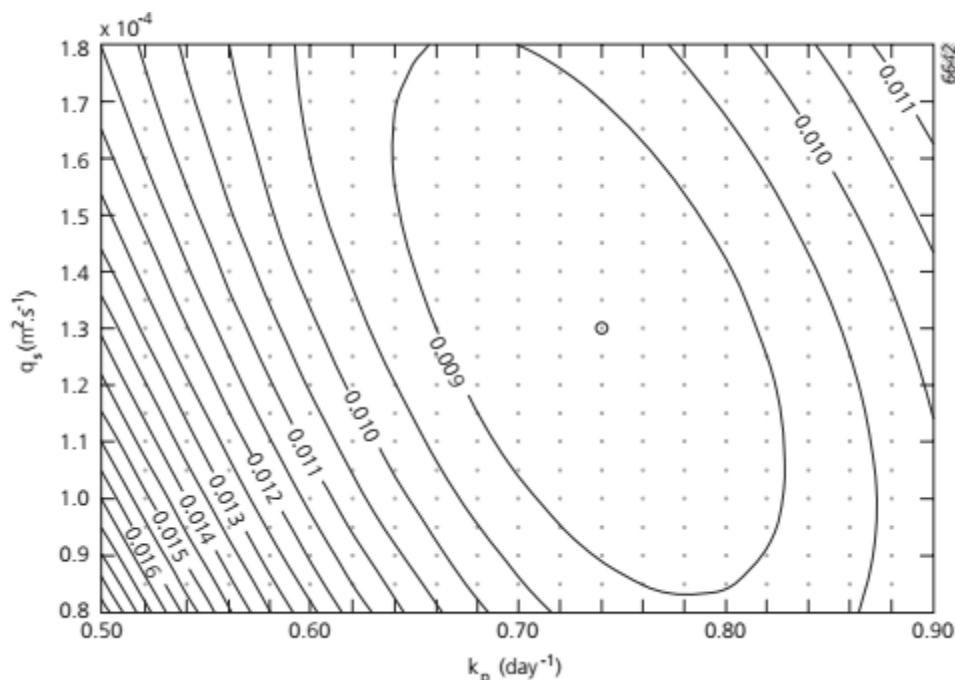
للحصول على قيم معاملات مثلى وقابلة للتكرار، يفضل اتباع نهج كمي إلى حد بعيد. ويتطلب هذا النهج تقدير معيار أداء الموديل، وتشكيله في دالة هدف **objective function**. من الناحية الرياضية، تصف دالة الهدف هذا الفرق بين القيم الملحوظة وتنبؤات الموديل، على فرض مجموعة من قيم معاملات الموديل؛ على سبيل المثال هذه الاختلافات قد تكون الاختلافات المطلقة أو الاختلافات المربعة. وبالتالي تختلف نتيجة دالة الهدف مع قيم متغيرة لقيم معاملات الموديل. ويهدف إجراء المعايرة إلى إيجاد الحد الأدنى لهذه الدالة؛ وبمجرد الانتهاء من ذلك، تعتبر قيم المعاملات المرتبطة هي أفضل التقديرات. وكثيرا ما يستخدم مجموع مربع الاختلافات بين القيم المتوقعة والملاحظة كدالة هدف:

$$f(\alpha) = \sum_{i=1}^n (\tilde{x}_i - \hat{x}_i(q))^2 \quad (1.15)$$

حيث $f(\alpha)$ = دالة الهدف، α = توليفة قيم المعاملات، n = عدد الملاحظات، \tilde{x}_i = القيمة الملحوظة، و $\hat{x}_i(q)$ = القيمة المتوقعة مع توليفة المعامل q . تقليل دالة الهدف هذه (المعادلة 1.15) يشار لها أيضا بتركيبة المربعات الصغرى **least squares fitting**، فهي تعطي تقديرات غير منحازة إحصائيا لقيم المعاملات، شريطة أن يتم توزيع البقايا بشكل طبيعي. ومع ذلك، فإن التراكيز البيئية غالبا ما يكون لها توزيعات منحرفة بشكل موجب (لوغاريتم طبيعي). ولذلك، فإن كل من القيم المتوقعة والملاحظة عادة ما تحول لوغاريتميا عن طريق أخذ لوغاريتمها قبل حساب القيم المتبقية. إذا كان النموذج يتنبأ بمتغيرين أو أكثر تتوفر لهما بيانات ملاحظة للمعايرة، يمكن أيضا استخدام معيار

المربعات الصغرى (المعادلة 1.15)، ولكن ينبغي أن توزن بقايا المتغيرات المختلفة نسبيا مع التفاوتات أو الوسائل المتبادلة للمتغيرات ذات الصلة، وإلا فإن المتغير مع أكبر القيم المطلقة يهيمن على نتيجة المعايرة.

تتوفر عدة طرق لإيجاد الحد الأدنى لدالة الهدف. وفي كل هذه الطرق، يجب تحديد النطاقات التي يسمح فيها بتغيير قيم المعاملات مسبقا، استنادا إلى الأدبيات والحدود الفيزيائية الصعبة. على سبيل المثال، إذا تم معايرة ثابت معدل إزالة النتجة في موديل نوعية مياه سطحية، فنحن نعلم أن هذا الثابت له قيمة أكبر أو مساوية للصفر وبناء على قيم الأدبيات (انظر الجدول 3.13) نحن نعلم أن هذه القيم نادرا ما تتجاوز 2.0 \ يوم. وبالتالي يمكن أن يكون المدى البديهي لهذا المعامل 0 - 2.0 \ يوم. الطريقة الأكثر مباشرة لإيجاد الحد الأدنى لدالة الهدف هو ما يسمى طريقة "قوة مهيمنة" 'brute force': هذه الطريقة تقسم نطاق كل معامل ليتم معايرته في عدد من الخطوات المنفصلة. ثم يتم تشغيل الموديل لكل مجموعة معاملات ممكنة، ويتم تقييم دالة الهدف. وبين الشكل 4.15، على سبيل المثال، سطح دالة الهدف لمجاميع معاملات مختلفة لموديل بسيط أحادي البعد، ثنائي المعاملات لتراكيز فوسفات في نهر، الذي يشمل إزالة فوسفات من الرتبة الأولى والتخفيف عن طريق جريان مياه جوفية إلى الداخل. يمكن العثور على الحد الأدنى من قيمة دالة الهدف بسهولة، ولكن قد تؤدي الخطوات غير المترابطة إلى أن يصبح التقدير لمجموعة المعاملات الأفضل غير دقيق. قد يكون العيب الآخر لهذه الطريقة هو الجهد الحسابي الكبير، خاصة عند معايرة موديل معقد. إن السماح فقط لعدد قليل من المعاملات لتتفاوت في عدد قليل من الخطوات غير المترابطة يؤدي بالفعل إلى عدد كبير من مجاميع المعاملات، وبالتالي يعمل الموديل. قد يؤدي هذا إلى أن تصبح الطريقة مضیعة للوقت. طرق أخرى أكثر تطورا تبحث عن الحد الأدنى لدالة الهدف بشكل أكثر كفاءة. وعموما، تبدأ هذه الأساليب بتقدير معامل أولي يحدده المستخدم وبعد ذلك يتم البحث عن الحد الأدنى بشكل تكراري. ويشار إلى هذه المعايرة الآلية أيضا باسم النمذجة العكسية *inverse modelling*. وهناك العديد من أدوات الكمبيوتر المتاحة للمعايرة الآلية.



شكل 4.15 دالة هدف مرسومة مقابل قيم معامل موديل ثنائي المعاملات لتراكيز فوسفات نهريّة.

يكشف الشكل 4.15 أيضا معلمين آخرين لسطح دالة الهدف، مما يفسر لنا المزيد عن عدم التيقن من تقدير المعامل. أولاً، من الجدير بالذكر أن الحد الأدنى لقيمة دالة الهدف يقع في المنخفض الواسع بيضوي الشكل في سطح دالة الهدف. وهذا يعني أن العديد من مجموعات المعاملات الأخرى تؤدي كما ينبغي بالمقارنة كأفضل مجموعة معاملات مناسبة. إذا سمح بوجود خطأ متبقي إضافي بنسبة مئوية قليلة فقط مقارنة بالخطأ المتبقي من المطابقة الأفضل، عندئذ سيبدو عددا كبيرا من مجاميع المعاملات الأخرى معقولا ويؤدي إلى موديل متطابق بشكل جيد. وعلاوة على ذلك، يبدو أن من الصعب تحديد المعامل q_s ، لأن القيم المعقولة تمتد خلال مدى كامل محدد مسبقا تقريبا. وبالتالي، فإن دالة الهدف ليست حساسة جدا لاضطرابات المعامل q_s . الميزة الثانية لسطح دالة الهدف هو أن المنخفض البيضاوي يميل قليلا، مما يعني أن المعاملات ترتبط. وتؤدي الزيادة في قيمة q_s والانخفاض المتزامن في قيمة k_p إلى نفس القيمة لدالة الهدف، بمعنى أداء الموديل. وعموما، يصبح من الصعب تحديد معاملات الموديل بشكل فريد إذا زاد الارتباط بين المعاملات. هكذا تحليل حساسية **sensitivity analysis** لدالة الهدف، الذي يشمل كل من تقييم الخطأ المتبقي في قيم المعاملات والارتباطات بين المعاملات، يوفر معلومات مفيدة عن قابلية تحديد المعاملات.

من أجل التحقق من صحة الموديل بطريقة كمية، يمكن وضع معايير إحصائية مختلفة لقبول الموديل أو رفضه. ويمكن أن يكون معيار قبول موديل مستجمعات مياه الأمطار لنتروجين مترشح الى مياه جوفية: "في ما لا يقل عن 95 في المائة من الملاحظات، ينبغي للتنبؤات بتركيز النترات (في ملغم \ لتر، المقربة إلى موضع عشري واحد) في المياه الجوفية العليا أن لا تتجاوز عامل أو اثنين". والمؤشر المستخدم على نطاق واسع لأداء الموديل هو معامل ارتباط بيرسون التربيعي (R^2) بين التنبؤات والملاحظات. معامل ارتباط بيرسون هو مقياس عام للترابط بين ميزتين؛ فهو يتراوح بين -1 و +1. قد يكون معيار قبول الموديل أن R^2 يجب أن يكون أكبر من، على سبيل المثال، 0.7. عيب مربع R كمعيار هو أنه مجرد مقياس لقوة العلاقة، ولا يعطي أي معلومات عن الانحراف المطلق للقيم المتوقعة عن القيم الملحوظة. من الناحية النظرية، يمكن أن يكون معامل الارتباط +1، ولكن يمكن أن تكون تنبؤات الموديل من عاملين كبيرين جدا و / أو يمكن أن يكون لهما انحراف ثابت. وللتغلب على هذا القصور، تم إدخال معامل كفاءة ناش. ويعرف معامل الكفاءة ناش بأنه 1 ناقص

نسبة المجموع المتبقي من المربعات : $\sum_{i=1}^n (\tilde{x}_i - \hat{x}_i(q))^2$ إلى المجموع الأصلي لمربعات

الملاحظات $\sum_{i=1}^n (\tilde{x}_i - \bar{x})^2$ حيث $\bar{x} =$ متوسط الملاحظات، وبالتالي قد تختلف بين ∞ و +1.

قيمة 1 يعني موديل مثالي؛ قيمة أقل من الصفر تعني أن متوسط الرصدات هو، في المعدل، تقدير أفضل من تنبؤ الموديل.

يمكن استخدام اختبار t المقترن للطالب لاختبار ما إذا كان متوسط الفرق بين القيم الملحوظة والمتوقعة يختلف اختلافا كبيرا عن الصفر. هذا الاختبار هو مناسب بشكل خاص للاستخدام في مجموعة مع معامل ارتباط تربيع بيرسون (R^2). إحصائية الاختبار t هي:

$$t = \frac{\bar{x} - \overline{x(q)}}{s.d. / \sqrt{n}} \quad (2.15)$$

حيث $x(q)$ = متوسط تنبؤات الموديل، s.d. = الانحراف المعياري للعينة عن متوسط الفروق بين القيم المرصودة والمتنبأ بها. يتم قبول الموديل إذا:

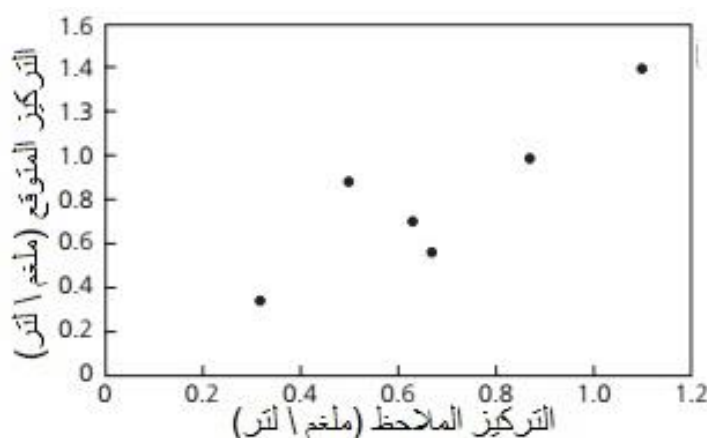
$$P(t \geq t_0) \geq \alpha \quad (3.15)$$

حيث t_0 = قيمة t الحرجة ل $n - 1$ درجة من الحرية.

مثال 1.15 التحقق من صحة الموديل

يستخدم موديل نوعية المياه للتنبؤ بتركيز النترات في ست بحيرات مختلفة. يتم التحقق من صحة الموديل مقابل تراكيز النترات الملحوظة. وترد التراكيز الملحوظة والمتوقعة في الجدول أدناه والشكل 5.15. تحقق من صحة الموديل من خلال تقييم معامل ارتباط بيرسون المربع ومعامل كفاءة ناش، ومن خلال إجراء اختبار t المقترن للطالب.

البحيرة i	تركيز النترات الملحوظ (ملغم \ لتر) \tilde{x}_i	تركيز النترات المتوقعة (ملغم \ لتر) $\hat{x}_i(q)$
1	1.1	1.4
2	0.63	0.7
3	0.67	0.56
4	0.87	0.99
5	0.5	0.88
6	0.32	0.34
المعدل	0.682	0.812



شكل 5.15 تركيز النترات المتوقعة مقابل تركيز النترات المرصودة

الحل

يمكن الحصول على معامل الارتباط بيرسون (R^2) من حزمة إحصائية أو جدول بيانات. في هذه الحالة، R^2 هو 0.777، والتي يمكن اعتبارها قيمة معقولة. يتم حساب معامل كفاءة ناش من خلال

$$Nash\ e.c. = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{x}_i - \hat{x}_i(q))^2}{\sum_{i=1}^n (\tilde{x}_i - \bar{x})^2}$$

ويرد في الجدول أدناه حساب البسط والمقام في المعادلة المذكورة أعلاه.

بحيرة i	$\tilde{x}_i - \hat{x}_i(q)$	$(\tilde{x}_i - \hat{x}_i(q))^2$	$\tilde{x}_i - \bar{x}$	$(\tilde{x}_i - \bar{x})^2$
1	-0.30	0.0900	0.418	0.1750
2	-0.07	0.0049	-0.052	0.0027
3	0.11	0.0121	-0.012	0.0001
4	-0.12	0.0144	0.188	0.0355
5	-0.38	0.1444	-0.182	0.0330
6	-0.02	0.0004	-0.362	0.1308
المجموع		0.266		0.377

وهكذا،

$$Nash\ e.c. = 1 - \frac{0.266}{0.377} = 0.294$$

معامل كفاءة ناش أقل بكثير من معامل ارتباط بيرسون المربع. وذلك لأن القيم المتوقعة تنحرف قليلاً عن الخط 1:1. وفي المتوسط، تكون القيم المتوقعة أكبر من القيم الملحوظة (انظر أيضاً متوسط تراكيز النترات الملحوظة والمتوقعة في الجدول أعلاه).

ولإختبار ما إذا كان متوسط الفرق بين تراكيز النترات الملحوظة والمتنبأ بها يختلف اختلافاً كبيراً، فإننا نحسب أولاً إحصاء t باستخدام المعادلة (2.15)

مع $\bar{x} = 0.682$ ملغم \التر، $\hat{x}_i(q) = 0.812$ ملغم \التر، $s.d. = 0.182$:

$$t = \frac{0.682 - 0.812}{0.182/\sqrt{6}} = -1.75$$

إن t الحرجة ل 5 درجات من الحرية هي 2.571 عند حد دلالة 0.05. وهذا يعني أنه لكي نتمكن من رفض الفرضية الصفرية التي يختلف متوسط الفرق بين القيم الملحوظة والمتنبأ بها كثيرا عن الصفر، يجب أن تكون t 2.571 أو أقل (أو -2.571 أو أقل). في هذه الحالة، $t = -1.75$ ، لذلك لا يمكننا رفض فرضية الصفر. ومع ذلك، لاحظ أن قرار عدم رفض فرضية الصفر لا يعني بالضرورة أن الفرضية الصفرية صحيحة، وإنما فقط هناك أدلة غير كافية ضد الفرضية. على فرض أن R^2 كبيرة إلى حد معقول، وحقيقة أننا لا نستطيع رفض الفرضية الصفرية أن الفرق المتوسط بين القيم الملحوظة والمتوقعة يختلف اختلافا كبيرا عن الصفر، قد نقرر قبول الموديل. ومن الممكن أن يكون الانحراف عن الخط 1:1 تأثيرا عشوائيا نظرا لحجم العينة الصغير للمثال ($n = 6$). وكما هو الحال في جميع الاختبارات الإحصائية، يمكن اكتساب المزيد من الثقة عن طريق فحص عينة أكبر من البحيرات.

3.15 الاعتبارات المؤثرة على اختيار موديل

قد تبرر نتائج التحقق من الموديل، والمعايرة، والتحقق من صحة إعادة النظر في بنية الموديل، بمعنى مجموعة المعادلات الرياضية، بما في ذلك تقنية الحل الرياضي. إذا كان من الضروري معايرة معاملات الموديل، يجب أن تحتوي مجموعة بيانات المعايرة على معلومات كافية لتحديد هذه المعاملات. وقد تبين أنه على فرض مجموعة بيانات المعايرة، تصبح معاملات الموديل أقل قابلية للتحديد إذا أصبح الموديل أكثر تعقيدا؛ وذلك لأزدیاد كل من الأخطاء في تقديرات المعامل والارتباط المتبادل بينهما. وهذا بدوره يعزز عدم اليقين في نتائج الموديل ما لم تؤخذ في الاعتبار الارتباطات بين الأخطاء في معاملات الموديل. ومن ناحية أخرى، فإن دقة نتائج الموديل تزداد عموما بزيادة تعقيد الموديل، إلى حد أقصى. وبعيدا عن هذا الحد الأقصى، يصبح تأثير زيادة عدم اليقين بسبب قابلية التعرف على المعامل الاضعف واضحا. وهذا يعني أن الموديلات الأكثر تعقيدا لا تؤدي بالضرورة إلى نتائج موديل أفضل، وأنه يمكن إيجاد "موديل أكثر ملائمة" واحد لمجموعة معينة من بيانات المعايرة. وهذا يدعم الادعاء العام لتطوير واستخدام موديلات بسيطة ومباشرة تصف العمليات الأكثر صلة ولا تحتوي على معاملات زائدة عن الحاجة (أوصاف العملية).

تجدر الإشارة إلى أن متغيرات مدخلات الموديل غالبا ما تتمزج: على سبيل المثال، من خلال استكمال القياسات - إما استكمال بسيط باستخدام بيانات خارجية مثل خرائط التربة أو استكمال مستند إلى بيانات أو محاكاة. في بعض الحالات يجب محاكاة متغيرات المدخلات باستخدام موديل آخر قائم على أساس فيزيائي، وهكذا تصبح هذه المحاكاة جزءا من بنية الموديل. وهذه هي الحالة مثلا عندما تدخل سلسلة زمنية من الأمطار يتم محاكاتها من خلال إدخال موديل دوران الغلاف الجوي في موديل إقليمي لنوعية المياه الجوفية أو موديل نقل الفوسفور القائم على مستجمعات المياه. ويعتمد اختيار موديل موزع مكاني أو موديل "متكثف" على درجة التباين المكاني بالنسبة لدرجة عدم التيقن في النتيجة النهائية. وإذا كان التباين المكاني أكبر بكثير من عدم التيقن في نتيجة الموديل، فإن النمذجة الموزعة مكاني تكون منطقية من منظور تنبؤي.

في الختام، يتم اختيار تركيب موديل في الغالب استنادا إلى تقييم الغرض من الموديل، والمعرفة المسبقة من الأدبيات أو الخبرات، وتقييم مجريات العمليات الهامة، وتوافر البيانات. ومع ذلك، ليس من الممكن دائما اختيار بنية الموديل المرغوبة: على سبيل المثال، عند استخدام حزمة برمجيات تجارية ذات أوصاف عملية ثابتة. وحتى عندما يتم اختيار موديل مناسب، فإن نوعية مخرجات الموديل تعتمد دائما على نوعية المدخلات. ولذلك، ينبغي للمرء أن يحذر من الاعتماد بشكل كبير جدا على مخرجات موديل متطور ويكون منفتح لتقييم نقدي لكل من بنية الموديل ومدخلات الموديل.

التمارين

1. صف باختصار أوجه التشابه والاختلاف بين معايرة الموديل والتحقق من صحته، وفاعليته.
2. اشرح بكلماتك الخاصة الحاجة إلى التحقق من الموديل، والمعايرة، وفاعليته.
3. ما هي عيوب موديل معايرة "التجربة والخطأ"؟
4. موديل يمتلك أربعة معاملات موديل ليتم معايرتها. تستخدم طريقة القوة المهيمنة وتنقسم النطاقات المحددة مسبقا لقيم معاملات الموديل إلى ست خطوات منفصلة. كم عدد دورات الموديل اللازمة لمعايرة الموديل؟ كم عدد دورات الموديل التي ستكون مطلوبة إذا كان الموديل يحتوي على ستة معاملات للمعايرة؟

5. يعرض الجدول التالي بيانات التركيز المرصودة والمحاكاة من تجربة تحليل بايولوجي.

الزمن (يوم)	الملاحظ (ملغم التر)	المحاكى (ملغم التر)	الزمن (يوم)	الملاحظ (ملغم التر)	المحاكى (ملغم التر)
1	2.61	2.28	13	0.76	0.48
2	2.54	1.98	14	0.76	0.43
3	1.48	1.72	15	0.52	0.39
4	1.64	1.50	16	0.35	0.35
5	1.48	1.31	17	0.24	0.32
6	1.48	1.14	18	0.47	0.29
7	0.85	1.00	19	0.56	0.27
8	1.29	0.88	20	0.19	0.25
9	0.90	0.77	21	0.52	0.23
10	0.95	0.68	22	0.07	0.22
11	0.74	0.61	23	0.04	0.20
12	0.82	0.54	24	0.15	0.19

أ. أحسب معامل الارتباط بيرسون المربع (R^2).

ب. احسب معامل كفاءة ناش.

ج. قم بإجراء اختبار الطالب.

د. ناقش أداء الموديل، باستخدام نتائج الأسئلة أ - ج.

6. اشرح لماذا لا يكون الموديل المعقد بالضرورة أفضل من الموديل البسيط.

Bear, Jacob., and Cheng, Alexander H.-D., 2010, Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport, Springer Science+Business Media, p 850.

Calvin C. Chien., Miguel A. Medina, Jr., George F. Pinder., Danny D. Reible., Brent E. Sleep., and Chunmiao Zheng., 2004, Contaminated ground water and sediment : modeling for management and remediation, CRC Press LLC, p 290.

Domenico, Patrick A., and Schwartz, Franklin W., 1998, Physical and Chemical hydrogeology, John Wiley & Sons, Inc. p 554.

Evangelou, V.P., 1998, Environmental Soil and Water Chemistry Principles and Applications, John Wiley & Sons, Inc. p 577.

Van der perk, Marcel., 2014, Soil and Water Contamination, 2ed, Taylor & Francis Group, LLC, p 419.

الجدول الدوري للعناصر

[illegible]

ملحق 2

الاجابة على الاسئلة

الفصل الثاني

1.

أ. 100.2 ملغم \ لتر .

ب. 2.5 مليمول \ لتر

ج. 5.0 ملي مكافئ \ لتر

2.

أ.

الكاتيونات	التركيز ملليمكافئ \ لتر	الانيونات	التركيز ملليمكافئ \ لتر
صوديوم	0.38	كلور	0.06
بوتاسيوم	0.03	بيكاربونات	4.18
كالسيوم	2.18	كبريتات	0.11
مغنيسيوم	1.78	نترات	0.08
هيدروجين	$10^{-4.5}$		

ب. كاتيونات 4.37 ملليمكافئ \ لتر؛ انيونات 4.43 ملليمكافئ \ لتر : هناك فائض من الانيونات

(0.6 بالمئة من الشحنة الكلية للكاتيونات والانيونات)؛ يمكن إهمال ايون الهيدروجين.

ج. 440 مايكروموز \ سم

د.

الكاتيونات	معامل النشاط γ_i	الانيونات	معامل النشاط γ_i
صوديوم	0.92	كلور	0.92
بوتاسيوم	0.92	بيكاربونات	0.92
كالسيوم	0.72	كبريتات	0.71
مغنيسيوم	0.73	نترات	0.92

5. تركيز الكاديوم في:

المياه: 0.09 ملغم \ لتر

الراسب: 6.9 ملغم \ كغم

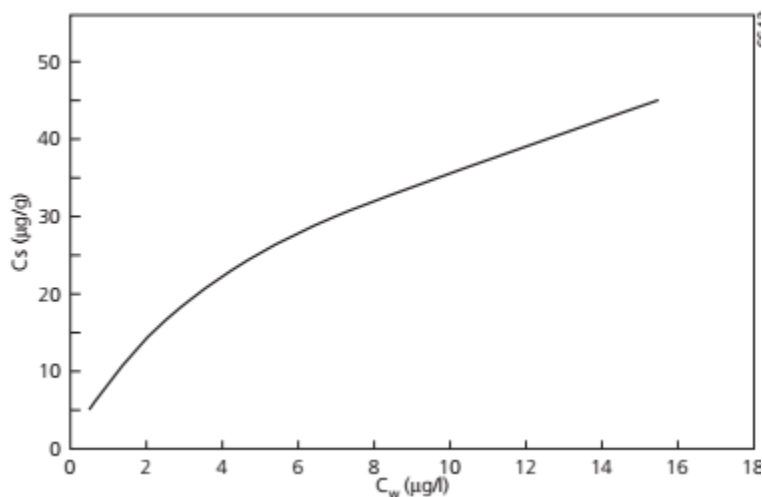
السمك: 6.4 ملغم \ كغم

.6

أ.

رقم التجربة	تركيز السيزيوم بعد 12 يوم مايكروغرام \ غرام
1	5
2	9
3	19
4	30
5	45

ب.



ج. خط فريندليخ لتساوي الحرارة

.7

أ. ماص للحرارة

ب. $K_s = 10^{-9.97}$

ج. $1.03 \cdot 10^{-2}$ مليمول \ لتر

د. $9.7 \cdot 10^{-3}$ مليمول \ لتر

هـ. التوازن ينحرف إلى اليمين.

8. $S./ = -0.09$ ، وبالتالي فإن العينة غير مشبعة قليلا بالجبس.

9. تركيز الكالسيوم الكلي أعلى مما كان متوقعا من خلال ناتج ذوبان الجبس وحده.
10. الرقم الهيدروجيني = 8: النوع السائد هو HPO_4^{2-} ؛ الرقم الهيدروجيني = 6: النوع السائد هو H_2PO_4^- ؛ الرقم الهيدروجيني = 4: النوع السائد H_2PO_4^- .
11. الرقم الهيدروجيني = 11.2
- 12.
- أ. الرقم الهيدروجيني = 4.57
- ب. الرقم الهيدروجيني = 4.38
- 13.
- أ. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- ب. تزداد ذوبانية $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- ج. $\text{Eh} = -0.0592 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.1776 \text{ pH} + 0.9737$
- د. مستتقات
14. عينة 1: $P_e = 10.1$ ؛ عينة 2: $P_e = 7.9$.

الفصل الثالث

3. طفل رملي

الفصل الرابع

3.

شحنة السطح		المادة
الرقم الهيدروجيني = 6.8	الرقم الهيدروجيني = 5.4	
موجبة	موجبة	Al_2O_3
سالبة	سالبة	$\text{Al}(\text{OH})_3$
سالبة	موجبة	Fe_2O_3
موجبة	موجبة	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
موجبة	سالبة	كوارتز (SiO_2)، فلدسبار
سالبة	سالبة	معادن طينية: كاؤولينايت
سالبة	سالبة	مونتموريلونايت

الفصل الخامس

1.

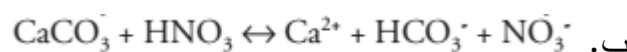
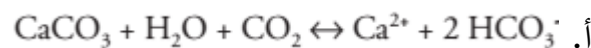
رقم العينة	الموقع	% I.B	العسرة ملغم \ لتر	العسرة درجات المانية
1	فرنسا	1.0-	618	34.7
2	المانيا	0.0	2621	147
3	المانيا	0.1-	383	21.6
4	إيطاليا	0.2-	1717	96.5
5	البرتغال	14.8	6.8	0.4
6	فرنسا	4.5-	1084	60.9
7	السويد	0.1-	15.1	0.8
8	سلوفينيا	0.2-	9060	509
9	هولندا	2.6	221	12.4
10	بلجيكا	0.2-	29.5	1.7

6.

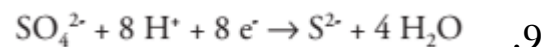
أ. 549 ملم \ سنة

ب. لا يفترض وجود مدخلات كلور إضافية.

8.



ج. كلا؛

د. معدل النسبة المولية $\text{Ca} : \text{HCO}_3 = 0.62$ هـ. يعزى ما يقرب من 24 في المائة من ذوبان CaCO_3 إلى التحمضأيون الكبريتيد (S^{2-}) سوف يترسب مع أيونات فلز، وخاصة Fe^{2+} .

الفصل السادس

2. نسبة كتلة $\text{N} : \text{P} = 15.4$ ، والتي تعني تحديد الفسفور.

6.

أ. الشتاء؛

ب. تربة رملية جافة؛

ج. منسوب مياه جوفية عميق؛

د. تربة فقيرة بالمادة العضوية.

7.

أ. الصيف؛

ب. تربة متعادلة؛

ج. تربة غنية بالمادة العضوية.

الفصل السابع

8.

أ. كبريتيدات فلز؛

ب. تجوية كبريتيدات فلزية؛

ج. مذابة وممتزة على الرواسب؛

د. مباشرة باتجاه المصب من المصدر، العلاقة بين تراكيز الفلزات الثقيلة ومحتوى الطين والمواد العضوية ضعيفة، تصبح أقوى مع زيادة المسافة باتجاه المصب.

الفصل الثامن

5.

أ. 0.281 غم

ب. الرصاص – 210

7.

أ. سنتروشيوم 90

ب. سيزيوم 137

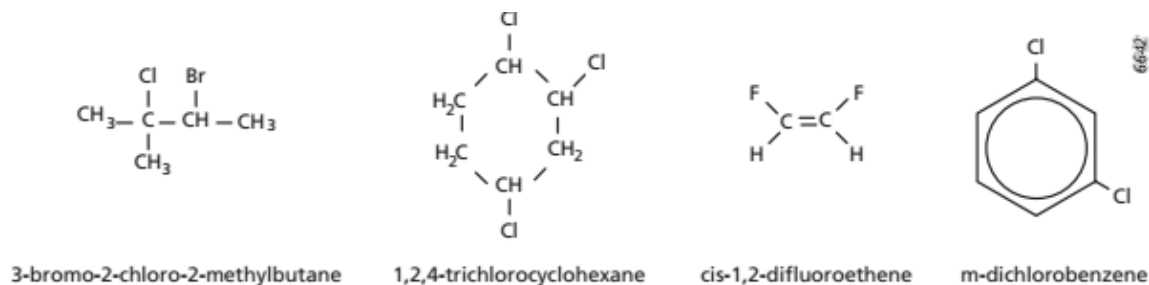
ج. يود 131

الفصل التاسع

2.

أ. 1,2-Dichlorocyclohexane: $C_6H_{10}Cl_2$; biphenyl: $C_{12}H_{10}$; anthracene: $C_{14}H_{10}$ ؛

ب.



الفصل العاشر

4.

أ. 10 أيام

ب. 20 كغم

ج. 10 أيام

8.

أ. بعد واحد: ينتقل الفسفور في التربة أساسا في مستوي عمودي؛

ب. بعدين: ينبغي النظر في التفاعل الجانبي على الأقل؛

ج. أبعاد صفر قد تكون كافية؛ لتفسير الاختلافات العمودية في تراكيز مبيدات الآفات أو كائنات

التربة في مقطع التربة، قد يتطلب نمودجا أحادي البعد.

الفصل الحادي عشر

1. 0.346 طن \ سنة

3. 2500 ثانية

4. 40 ملغم \ لتر

5.

أ. $0.01 \text{ م}^2 \text{ يوم}$

ب. تشتت طولي؛

ج. 5.15 ملغم \ لتر؛

د. 5.15 ملغم \ لتر؛

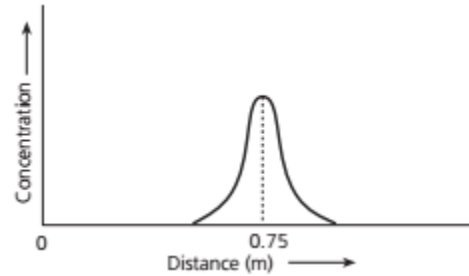
هـ. تلغى آثار انخفاض سرعة التدفق من خلال الوقت الإضافي اللازم للتشتت؛

و. ويعزى التشتت في وسط مسامي إلى التغيرات في سرعات التدفق ومسارات التدفق داخل الوسط.

وبالتالي، فإن التشتت يتناسب مع المسافة المقطوعة.

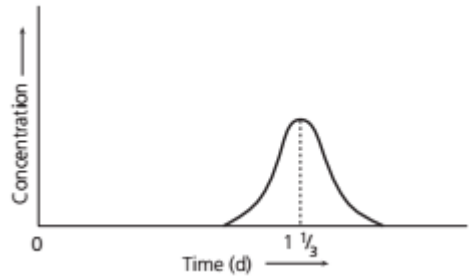
6.

أ.



ب. 4.07 ملغم \ لتر

ج.



د. 3.52 ملغم \ لتر

هـ. $P_e = 100$ ؛ يهيمن على النقل من خلال التأفق

و. يبلغ معامل التشتت حوالي مرتبتين أكبر من معامل الانتشار الجزيئي، مما يعني أن مساهمة

الانتشار الجزيئي في الخلط (والنقل) لا تكاد تذكر.

7. 132 متر

9.

أ. تقريبا 0.05

ب. تقريبا 0.4 (خط تصريف)

ج. تقريبا 0.11

د. لأن سائل الطور غير المائي يبقى في مسام التربة (تشبع معزول)

هـ. 1.515 م³

الفصل الثاني عشر

1.

أ. 0.98 نيوتن ١ م²

ب. لا تعرية ولا ترسيب

3. 0.075 نيوتن ١ م²

4.

أ. 189 كغم

ب. ستصبح الرواسب في عمود المياه مستنفدة وستستقر بالكامل تقريبا. إن تركيز المواد الصلبة

العالقة في عمود الماء سيصبح صفرا تقريبا وسيتوقف الترسيب.

7.

أ.

المقطع	طول المنحدر (م)	معدل تعرية ما بين الجدول (كغم ١ م ² سنة)	معدل تعرية الجدول (كغم ١ م ² سنة)	سعة النقل (كغم ١ م ١ سنة)
1	50	0.135	0.099	11.8
2	100	0.234	0.451	54.1
3	150	0.090	0.107	12.9

ب.

المقطع	التعرية الكلية (كغم \ م ² سنة)	التعرية التراكمية الكلية (كغم \ م \ سنة)	سعة النقل (كغم \ م \ سنة)
1	$0.0052 l^{0.75} + 0.135$	$0.0030 l^{1.75} + 0.135 l$	$0.63 l^{0.75}$
2	$0.0143 l^{0.75} + 0.234$	$0.0082 (l - 50)^{1.75} + 0.234 (l - 50) + 9.6$	$1.71 l^{0.75}$
3	$0.0025 l^{0.75} + 0.090$	$0.0014 (l - 100)^{1.75} + 0.090 (l - 100) + 29.0$	$0.30 l^{0.75}$

ج. حساب التآكل الكلي التراكمي وقدرة النقل في بداية ونهاية كل مقطع.

المقطع	طول المنحدر (م)	التعرية التراكمية الكلية (كغم \ م \ سنة)	سعة النقل (كغم \ م \ سنة)
1	0	0	0
	50	9.6	11.8
2	50	9.6	32.2
	100	29.0	54.1
3	100	29.0	9.5
	150	34.8	12.9

لا يتجاوز مجموع التآكل التراكمي قدرة النقل حتى نهاية المقطع 2 (100 متر من الانقسام). في بداية المقطع 3 يتم تجاوز سعة النقل. وهنا تترسب الرواسب الزائدة.

الفصل الثالث عشر

1.

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad \text{أ.}$$

$$C(t) = C_{eq} + (C_0 - C_{eq}) e^{-kt} \quad \text{ب.}$$

3.

أ. 0.05 ملغم \ لتر

ب. 0.086 ملغم \ لتر

ج. أمتصاص الامونيوم و/ أو النترايت بواسطة الطحالب أو النباتات المائية (هبوط)، ترسب الغلاف الجوي (مصدر)، تطاير الامونيا (هبوط)، امتزاز الامونيوم من خلال المواد الصلبة العالقة (هبوط)، تحلل المادة العضوية المذابة أو المادة العضوية الحبيبية في عمود الماء (مصدر).

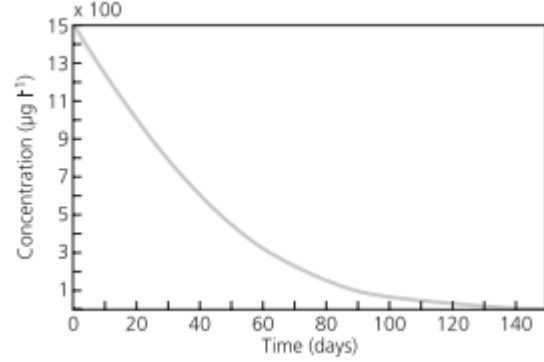
4.

أ. تركيز أو - زيلين في هذه المعادلة المعينة؛ تركيز الطبقة التحتية بشكل عام.

ب. الحل التحليلي للمعادلة التفاضلية هو

$$1000 \ln \left(\frac{S_0}{S(t)} \right) + S_0 - S(t) = 45t$$

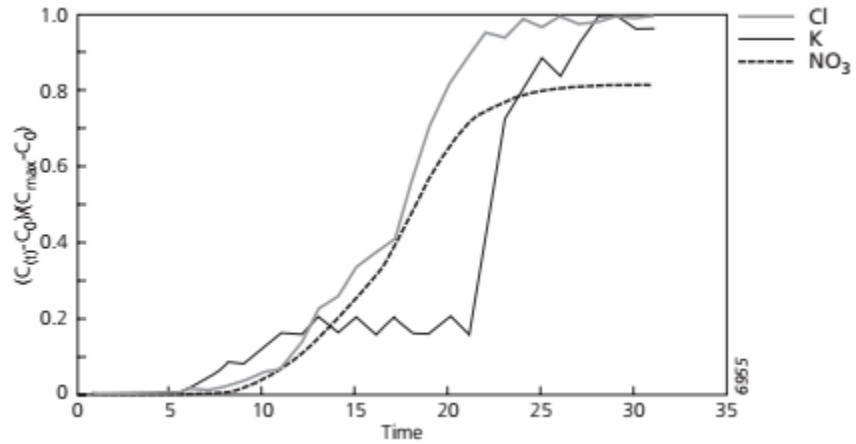
يمكن رسم الرسم البياني لحل t لقيم مختلفة من $S(t)$:



ج. تقريبا 100 يوم.

5.

أ.



ب. 0.057 م \ يوم

ج. 0.052 لتر \ كغم

د. 0.0331 غم

هـ. أنظر أ.

6.

أ. 21.1 م

ب. لا، البنزين يتبع أساسا مسارات التدفق ولا يختلط خلال الممكن المائي بأكمله.

8.

أ. 1.43 \ يوم

ب. 3850 م

ج. 2.82 \ يوم

الفصل الرابع عشر

2. 4716 م بسرعة تدفق 10 سم \ ثا؛ 4815 م بسرعة تدفق 10 سم \ ثا.

3.

أ. $k_{LW} = 1.31$ م \ يوم و $k_{LP} = 2.71$ م \ يوم. وهكذا، يساهم هطول الأمطار أكثر في إعادة

التهوية من الرياح.

ب. 0.435 يوم.

4. 3.16 م \ يوم (بالنسبة ل $\beta = 0.7$).

5.

أ. 0.00345 ملغم \ لتر عند رقم هيدروجيني = 7؛ 0.0328 ملغم \ لتر عند رقم هيدروجيني = 8.

ب. تبادل غاز مسيطر عليه جانب مائي:

رقم هيدروجيني = 7: 3.37 . 10^{-3} غم \ م² \ يوم؛

رقم هيدروجيني = 8: 3.20 . 10^{-2} غم \ م² \ يوم.

تبادل غاز مسيطر عليه جانب هوائي:

رقم هيدروجيني = 7: 1.6 . 10^{-5} غم \ م² \ يوم؛

رقم هيدروجيني = 8: 1.5 . 10^{-4} غم \ م² \ يوم

ان تبادل الغاز المسيطر عليه من جانب الهواء اصغر برتبتين من تبادل الغاز المسيطر عليه من

جانب الماء.

الفصل الخامس عشر

4. $4^6 = 1296$ موديل يعمل لأربعة معاملات موديل؛ $6^6 = 46656$ يعمل لستة معاملات.

5.

$$0.918 = R^2 \text{ أ.}$$

ب. معامل كفاءة ناش = 0.868

ج. $t = 0.988$ ؛ $t_0 = 2.069$ ل 23 درجة من الحرية. وبالتالي، لا يمكننا أن نرفض الفرضية

الصفريّة لأن الفرق المتوسط بين القيم الملحوظة والمتوقعة يختلف اختلافا كبيرا عن الصفر.