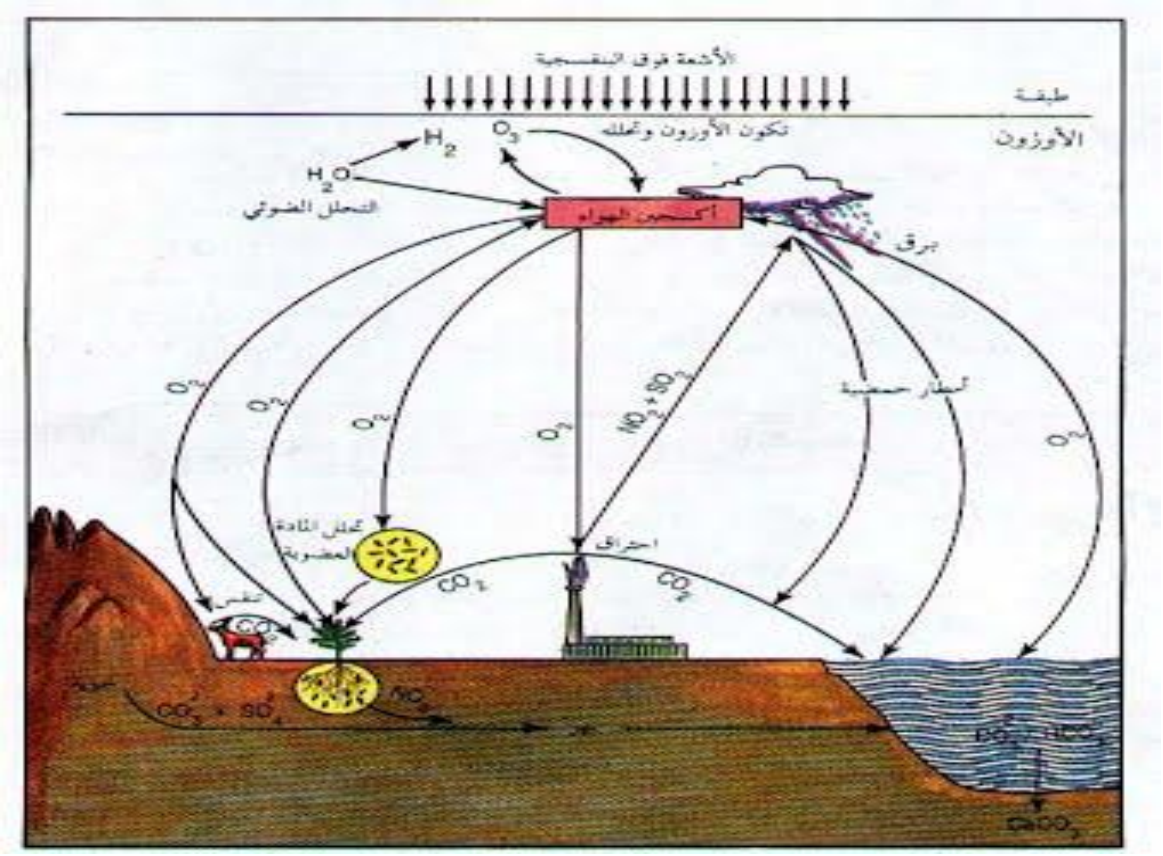
المحاضرة الرابعة دورة الاوكسجين في الطبيعة دورة الكاربون في الطبيعة دورة الكبريت في الطبيعة

❖ دورة الأكسجين في الطبيعة

الاوكسجين واحد من اهم العناصر الموجودة في الطبيعة يتواجد في القشرة الأرضية بنسب عالية تصل الى 46.6%، وفي الغلاف الجوي 21% ، وهو جزء من الغلاف المائي ومن خلال تواجده في الاغلفة الثلاث لذا فهو متواجد في الغلاف الحيوي. تواجده في القشرة الأرضية بشكل أيونات سالبة الشحنة متحداً مع عناصر اخرى ليشكل الجزء السالب لتشكيلات المعادن كالسليكات (SiO_4^{-4}) والكربونات (CO_3^{-2}) في الحجر الجيري والفوسفات (PO_4^{-3}) في صخور الفوسفات والكبريتات (SO_4^{-2}) في بعض صخور المتبخرات كالجبس، ومجموعة النترات (NO_3^{-1}) مثل صخور تشيلي وغيرها. وعندما تتحطم البنية الكيميائية للمعادن بفعل عمليات التجوية الكيميائية فإن الجزء السالب من تشكيلات هذه المعادن لا يتحطم، وإنما ينتقل بعد ذلك عبر مسارات المياه إلى المحيطات ذائباً في الماء، وإذا انتقلت إلى اليابسة تبقى أيضاً كما هي. وبناءً على ذلك فإن الأوكسجين الذي يدخل في تركيب القشرة الأرضية تكون مساهمته في الدورة الكيميائية الحيوية محدودة جداً عدا الأوكسجين الذي يدخل في تركيب مجموعتي الكبريتات والنترات. والاوكسجين نشط من الناحية الكيميائية لوجوده بصورة حره في الغلاف الجوي فيعد على شكل جزيئات تحوي على ذرتين من (O_2). وتوجده بشكل O_3 (بكميات قليلة)، ويجود بصيغته الذائبة في الماء. كيف ينتقل الأوكسجين من مستودع إلى آخر ضمن النظام البيئي؟ وما العمليات المسؤولة عن ذلك؟ وما علاقة دورته مع الكاربون؟



شكل (5) يوضح دورة الاوكسجين في البيئة

من خلال الشكل نلاحظ مدخلات الاوكسجين الى البيئة واستهلاكه

1- عملية البناء الضوئي: تحدث هذه العملية في النباتات الخضراء والطحالب الخضراء، إذ يتم إنتاج معظم (O2) الجوي.
2- التحلل الضوئي للماء: وهذه العملية تنتج كمية قليلة من (O_2) بفعل تأثير الأشعة فوق البنفسجية على جزيئات الماء .لذا فان انتاج الاوكسجين في تزايد لكن حقيقة حالة التوازن

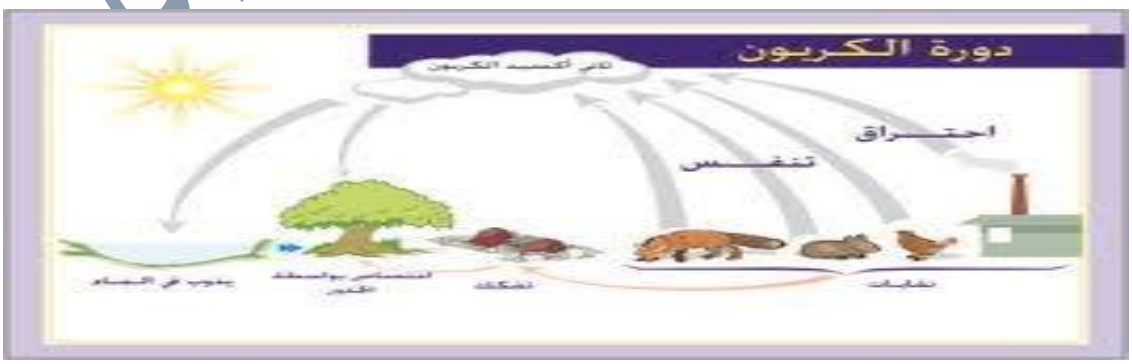
استهلاك الاوكسجين او مخرجات الاوكسجين من البيئة

أ- التنفس: وهي عملية احتراق ولكنها بطيئة ومتدرجة عبر خطوات، وأنزيمات خاصة بكل خطوة حتى لا تنطلق الطاقة دفعة واحدة.
ب- تحلل المواد العضوية :وفي هذه العملية يتم استهلاك الأوكسجين المذاب في الماء في حالة وجود المادة العضوية، ويتم استهلاكه أيضاً في وجوده ضمن البيئة الهوائية المحيطة بالمادة العضوية.
ت- احتراق الوقود الأحفوري :عند احتراق الوقود الأحفوري يتحد الأوكسجين الحر مع الكاربون، أو النتروجين، أو الكبريت، أو الهيدروجين، وغيرها. وينتج من ذلك أكاسيد لهذه العناصر مثل (SO_2, NO_2, CO_2) التي توجد على شكل غازات. وهذه الغازات تتصاعد إلى أعلى في الغلاف الجوي.

مسارات غاز (CO_2) يستعمل في عملية التركيب الضوئي ووهنا تكتمل دورة الأوكسجين في هذا المسار. ويتفاعل جزء قليل من (CO_2) مع الماء ويكون HCO^{-3}/CO_2^{-3} الأمر الذي يؤدي إلى تثبيت الأوكسجين في الصخور الجيرية ($CaCO_3$). وفي هذه الحالة نقول: إن دورة الأوكسجين لم تكتمل في هذا المسار.

❖ دورة الكربون في الطبيعة

الكاربون هو واحد من اهم ثمان عناصر في النظام البيئي اذ يشكل نسبة 18 %من المادة الحية فيه. ينتمي الى الجدول الدوري يرمز له بالرمز C. يتم تحويل الكاربون اللاعضوية الى الكاربون العضوي في النظام البيئي من خلال النباتات وهو أساس عملية التركيب الضوئي وتنتقل من النباتات الى الحيوانات التي تتغذى عليها، ثم يرجع الكربون الى الجو كغاز من خلال عملية التنفس كما تتحول المادة العضوية بعد موت تلك الكائنات الى CO_2 الجوي (عملية التحلل التي تقوم بها الكائنات المحللة مثل البكتريا و الفطريات) الكاربون احد مكونات الصخور الطبيعية والتي تتركب من كاربونات الكالسيوم و المغنيسيوم ومنشأ هذه الصخور عضوي اذ يعتقد ان عظام الحيوانات تحولت الى هذا الشكل منذ ملايين السنين وبفعل حركات القشرة الأرضية وعوامل التجوية يمكن ان يتحول الى الشكل الغازي. في الازمان السحيقة وبالذات في العصر الكامبيري حصل هدم لكميات كبيرة من المواد العضوية الكاربونية والتي تحولت بعد ذلك بفعل الضغط والحرارة الى ما يعرف بالوقود الاحفوري (نفط ،فحم ،غاز طبيعي) وان عمليات حرق الوقود في الصناعة وفي محركات السيارات وسائط النقل الأخرى قد أدى الى نقل كميات كبيرة من غاز CO_2الى الغلاف الجوي مما سبب مشاكل بيئية .



شكل (6) دورة الكاربون في البيئة

من خلال لشكل نلاحظ وجود مدخلات لهذا الغاز ومستهلكات وبينها نسبة اتزان هذا الغاز في الهواء الجوي 0.03 % هناك عمليات مستهلكة لغاز ثاني اوكسيد الكاربون تبدء بإدخاله الى اجسام المنتجات بعملية التركيب الضوئي والتي تحوله الى مركبات عضوية. ذوبانه في المياه السطحية المحيطات والبحار والبحيرات والانهار وكذلك ذوبانه في ماء المطر مكوناً الامطار الحامضية. أما مدخلات هذا الغاز الى البيئة تتمثل بتنفس الكائنات الحية ،و حرق الوقد الاحفوري في البيوت والمصانع ينتج هذا الغاز بالإضافة الى تحلل بقايا الكائنات الحية تعد دورة الكاربون من الدورات الكاملة في الطبيعة وذلك بسبب تميز مكوناتها الأساسية ولان الكاربون الذي يعود الى المحيط بنفس السرعة التي يزال فيها من المحيط الجوي (المخزن الرئيسي) الى الكائنات المنتجة ومن ثم الى الكائنات المستهلكة ومن المجموعتين الأخيرتين الى الكائنات المحللة.

❖ دورة الكبريت

هو واحد من اهم العناصر اللافلزية رمزه الكيميائي S وعدده الذري (16)، ولون الكبريت أصفر، ويوجد في الطبيعة بشكل خام ويدخل في صناعة البارود وعيدان الثقاب. ويحوي النفط المستخرج وهو النفط الحمضي على الكبريت من خلال غاز H_2S وتحتاج عمليات التصدير او الاستغلال في الصناعة ومصافي النفط التخلص من هذا الغاز وبالتالي يمكن استخراج الكبريت من هذا الغاز ويكون على شكلين أما على شكل كتل وبودرة صفراء اللون أو على شكل شرائح صفراء اللون. وهو من أملاح المعادن، والكبريت هو عنصر مهم في جسم الإنسان، ويحتوي الجسم على 14 غرام منه حيث إنه موجود في كل خلية حية.

الكبريتات والكبريتيد

الصورة الاكثر تواجداً للكبريت بشكل مذاب او مؤكسد هو الكبريتات $(SO_4)^{-2}$ كما يوجد الكبريت في حالات أكسدة تتفاوت من 1 - إلى6 + ، سلوكه الكيمياوي محدد بقوة بتفاعلات الاكسدة والاختزال بالإضافة إلى تواجده بصورة كبريتات، ويمكن للكبريت أن يتواجد طبيعيا على شكل كبريتيد (S_2) الذي هو حالة تاكسد 1 – وبدرجة أقل، في حالة تأكسد متعادلة (S) 0 و بشكل $(SO_3)^{-2}$ السلفايت sulphite ، حالة التأكسد 4 + الكبريت هو احد مكونات الأحماض الأمينية، وبالتالي يشكل جزء أساسي للبروتينات :محتوى الكبريت في المواد البروتينية يمكن أن يصل إلى 2 %ولذلك فهو عنصر غذائي مهم لكل من النباتات والحيوانات .الكبريتات هي أيضا مادة مؤكسدة في التحلل الميكروبي للمادة العضوية، في حال تم استنفاد الاوكسجين في تحت ظروف لاهوائية .في هذه العملية، يتم اختزال الكبريتات إلى كبريتيد، والتي إما تترسب واما تشكل غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) الذي هو غاز سام لكثير من النباتات كما في مرض أكيوتشي Akiochi في بعض الأرز.

المعادن المحتوية على الكبريتات تتواجد بمدى شاسع في رواسب المتبخرات .وأهم هذه الصور هو الجبس $(CaSO_4.2H_2O)$ والأنهيد رايت $(CaSO_4)$ بدون مياه متبلور في الصخور الرسوبية الأخرى والصخور النارية، يوجد الكبريت بصورة كبريتيدات فلزية .الصيغة الأكثر وفرة والشائعة على نطاق واسع لكبريتيد فلزي هو البايرايت (FeS_2) pyrite ، وهو موجود في الفحم وصخر الأردوأز. وفي التربة يكون مصدر تجهيزها بالكبريت هو تحلل المادة العضوية والتي تكون بشكل بروتينات وتوفره للنباتات. وتعد ارسابات الغلاف الجوي من المصادر الاخرى المهمة للكبريت في التربة المياه والتي يكون مصدرها طبيعي كالانبعاثات البركانية او مصدر بشري كالحرائق وصهر خامات المعادن والتي تبعث اوكسيد الكبريت (SO_2) وبسهولة تتم أكسدته الى حامض الكبريت (H_2SO_4) والذي يعد من اهم مصادر الكبريت لهباء الغلاف الجوي. ان هذه الارسابات ساهمت كثيراً في التدهور البيئي للمناطق البرية كما هو الحال في اوروبا وامريكا الشمالية. ويكون الامر اكثر وضوحا في اوروبا الوسطى لاستخدامهم منذ قرون للفحم البني الغني بالكبريت والمعروف باللجنايت في التدفئة وتوليد الطاقة الكهربائية، وقد تساقط الكثير من اشجار الغابات بسبب تلك الحوامض وفي المناطق الجبلية حيث ارتفاع نسبة الكبريت المترسب فيها الى اكثر من 150 كغم /هكتار/سنة كما أدى الترسب الجوي للكبريتات

د. ياسر حمود الجنابي

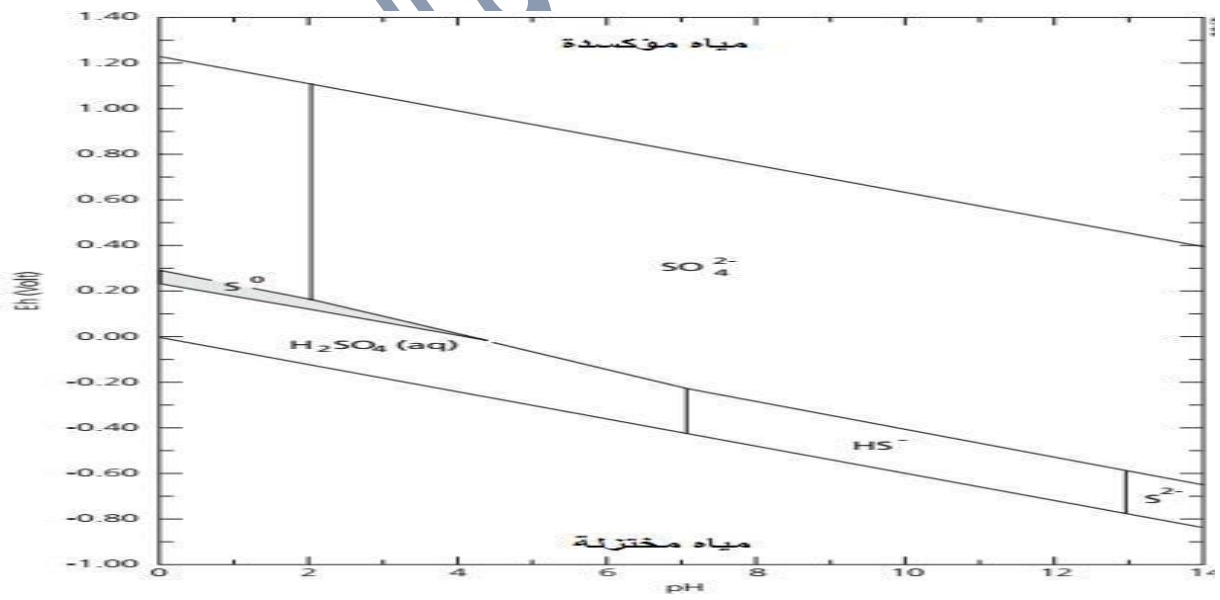
(SO_4) إلى ارتفاع كبير في تركيز الكبريتات في مياه الجريان السطحي من تجمعات مياه الامطار في البلدان الصناعية. ويعد المصادر البشرية من المصادر المعززة للكبريتات والكبريتيدات أو الكبريت العضوي في، كما في اكوام المناجم ومواقع التخلص من الفضلات المنزلية.

وبخلاف الكبريتيدات، تكون الكبريتات ذات قابلية اعلى للذوبان بشكل عام،والتي تكون نواتج ذوبانها اكبر من 5 باستثناء كبريتات الباريوم و كبريتات الرصاص و كبريتات السترونتيوم وكبريتات الكالسيوم. الكبريتات لا تمتز على الأسطح المعدنية والعضوية، لكنها تنتقل في المحلول .وهي تميل إلى تشكيل معقدات مع الكاتيونات .في المياه الطبيعية، أهم معقدات الكبريتات هي كبريتات الصوديوم ($NaSO_4$)$^-$ وكبريتات ($CaSO_4$) الكالسيوم، والتي تكون سائلة تحت ظروف حامضية رقم هيدروجيني أقل من 4 HSO_4-. اقوى المعقدات تتكون مع كاتيونات ثنائية او ثلاثية التكافؤ بالنسبة لكبريتات الكلسيوم المائية فان ثابت التوازن لها

$$\frac{[CaSO_4^0]}{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]} = 10^{2.31}$$

اي ان المحلول الحاوي على 3-10...2- 10 مول\التر من الكبريتات يحوي من 100—1000 ملغم\التر من هذا المعقد وبالتالي فإن ذوبان كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$هو عادة أكبر بكثير(حتى أكثر من ثلاث اضعاف)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.

يتم اختزال الكبريتات الى كبريتيد في ظروف مختزلة. ويتم اختزال الكبريتات الى كبريتيد بواسطة البكتريا التي تستخدم الكبريتات كمصدر للطاقة في الظروف اللاهوائية.واذا احتوت المياه على بعض ملغم \اللتر من كبريتيد الهيدروجين تبدا بأطلاق رائحة البيض الفاسد ويبين الشكل مجالات هيمنة أنواع الكبريت عند التوازن كدالة للرقم الهيدروجيني وجهد الاكسدة والاختزال عند درجة حرارة 25درجة 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.



شكل (7) جاهزية الكبريت ضمن درجات حموضة التربة

إن تكون الكبريتيدات الفلزية يسيطر على قابلية ذوبان العديد من العناصر الصغرى في ظل ظروف مختزلة مع زيادة جهد الأكسدة والاختزال، يعاد أكسدة الكبريتيدات الفلزية وذوبانها .يمكن تلخيص تفاعل الأكسدة الكلي للبايرايت بالمعادلة التالية:

$$FeS_2 + 15/4\,O_2 + 7/2\,H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

هذه المعادلة تبين الحموضة العالية المرافقة لاكسدة البايرايت في المياه الجوفية البعيدة عن سطح الارض يكون تركيز الأوكسجين المذاب محدود لعدم امكانية تجديد الاوكسجين بالتبادل مع الغلاف الجوي وبما أن المياه الجوفية المهواة في توازن مع الضغط الجزيئي للأوكسجين.

د. ياسر حمود عجرش الجنابي