

التأثير المتبادل بين بعض العناصر المعدنية و كربونات الكالسيوم "الصنعية"

الدكتور علي عجيب*

الدكتور علي كنجو**

(قبل للنشر في 2003/4/12)

□ الملخص □

تشكل كربونات الكالسيوم مكوناً رئيساً من المكونات المعدنية للغلافين الصخري والبيدولوجي، وتستطيع، بما لها من خواص، أن تؤثر بعمق في ديناميكية العناصر المعدنية والنادرة. في هذه التجربة جرى التحري عن بعض الجوانب الكمية والوصفية من العلاقة بين هذه الركيزة وأربعة من العناصر المعدنية هي: المنغنيز والزنك والكالسيوم والرصاص، وتم ذلك بإجراء نوعين من التجارب. في النوع الأول منهما عوملت، مع الرج، وزيادات متزايدة من مسحوق الكربونات (50، 100، 150، 200، 250، 500، 1000 مغ)، كل وزنة على حدة، بحجم ثابت (50 مل) يحوي كمية ابتدائية ثابتة من كل محلول من محاليل العناصر الأربعة: 0.1294 مغ (Mn) بصورة $MnSO_4 \cdot H_2O$ ، 4.4 مغ (Zn) بصورة $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، 90 مغ (Cd) بصورة $Cd(NO_3)_2$ ، 12.5 مغ (Pb) بصورة $Pb(NO_3)_2$ ، وأما في النوع الثاني فجرى تثبيت الوزن وتغيير التركيز مع المحافظة على حجم المحلول. وبانتهاء فترة الرج (90 دقيقة) رشحت العينات، وقيست التراكيز التوازنية في الرشاحة باستعمال جهاز الامتصاص الذري. أظهرت النتائج علاقة متناقصة شبه أسية بين الكمية المدمصة مقدرة بالميكروغرام/مغ وكمية الكربونات المضافة. هذه العلاقة ترجع إلى عامل التمديد الذي تفرضه الكميات المتزايدة من الكربونات من ناحية، وربما إلى ترسيب جزء من العناصر المعدنية بصورة كربونات أو هيدروكسيدات كما دلت عليه حسابات التوازن الترموديناميكي من ناحية أخرى. ودل تحليل المعطيات على أن ادمصاص العناصر المعدنية الأربعة يمكن أن يجري وفقاً لنموذجي فرنديش ولانغمير لادمصاصيين في آن واحد، مع ترجيح النموذج الثاني ليعبر عن ادمصاص الرصاص وترجيح الإنموذج الأول ليعبر عن ادمصاص الكالسيوم. لم يظهر تحليل النتائج من ناحية أخرى، تطابق الإنموذجين في التعبير عن الألفة بين الكربونات والعناصر المعدنية، فالألفة تتغير وفقاً لإنموذج فرنديش حسب التسلسل $Pb < Mn < Zn < Cd$ ، وتتغير وفقاً لإنموذج لانغمير حسب التسلسل $Pb < Cd < Zn < Mn$.

الكلمات المفتاحية: العناصر المعدنية، كربونات الكالسيوم، التلوث، ادمصاص، ترسيب.

* أستاذ مساعد - قسم التربة واستصلاح الأراضي - كلية الزراعة - جامعة تشرين - ص. ب 2080 - اللاذقية - سوريا.

** أستاذ مساعد - قسم التربة واستصلاح الأراضي - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

Interaction Of Some Heavy Metals With Synthetic Calcium Carbonate

Dr. Ali Agib*
Dr. Ali Kinjo**

(Accepted 12/4/2003)

□ ABSTRACT □

Calcium carbonate is a major component of pedological and lithological covers. It can deeply affect the distribution of metals in natural systems including soil, sediments and aquatic mediums. This paper aims to provide some quantitative and descriptive aspects of interaction between Mn, Zn, Cd, Pb and a synthetic calcium carbonate. Two types of experiences have been conducted. In the first one, an increasing weigh of calcium carbonate (50, 100, 150, 200, 250, 500, 1000 mg) is suspended in 50 ml of metal solution. The initial quantity of metal contained into 50 ml solution was: 0.1294 mg of Mn as $MnSO_4 \cdot H_2O$, 4.4 mg of Zn as $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 90 mg of Cd as $Cd(NO_3)_2$ and 12.5 mg of Pb as $Pb(NO_3)_2$. The suspensions were shaken for 90 minutes before being filtered to measure the concentrations of metallic ions in the filtrate by atomic absorption. For each element an adsorption isotherm was constrained by equilibrating 100 mg of calcium carbonate with 50 ml of increasing concentration of metallic solution for 90 minutes. The results show that the quantity of metal adsorbed by the weight unit of calcium carbonate approaches a minimum when the quantity of carbonate reaches a maximum. The mathematical expression seems to be exponential or power like model. This may be explained in part by the dilution effect caused by the increasing weigh of carbonate. A precipitation process of metals as carbonate and /or as hydroxides is likely to be a complimentary explanation. The treatment of adsorption data shows that both Freundlich and Langmuir fit well with the experimental results. It seems that the Langmuir model is more convenient to express the Pb adsorption compared with Cd which is more likely adjusted by the Freundlich model. The two models perhaps, state for two different affinity's series: $Pb > Zn > Mn > Cd$ for the Freundlich model and $Mn > Zn > Cd > Pb$ for the Langmuir model.

Key words: Heavy metals, calcium carbonate, pollution, adsorption, precipitation.

*Associate Professor, Department Of Soil Sciences And Soil Reclamation, Faculty Of Agriculture, University Of Techreen, B.P 2080, Lattakia, Syria.

**Associate Professor, Department Of Soil Sciences And Soil Reclamation, Faculty Of Agriculture, University Of Techreen, Lattakia, Syria.

مقدمة:

كانت العناصر المعدنية الثقيلة دائماً محط اهتمام، ومن زوايا متعددة، جيوكيميائية وكيميائية وتغذوية حتى بات الهاجس البيئي في دراستها شغلاً شاغلاً. انصب الاهتمام في هذا الجانب على عنصر التلوث والسلامة البيئيين، وتزايدت وتيرته في الآونة الأخيرة، بعدما تفاقمت مسألة النفايات والمخلفات، على تنوعها وتنوع مصادرها على المستوى المحلي والإقليمي والعالمي. كان للتربة الموقع والمكانة المطلقين في البحث عن ديناميكية العناصر المعدنية في الطبيعة لقاء تاريخها المشترك مع الإنسان وما تعنيه له من استقرار وبقاء، ولمجمل الخواص الذاتية الكيميائية والفيزيائية والحيوية التي تمتلكها. بهذه الخواص تشكل التربة مصفاة تم التعويل عليها فيما يتعلق بتنقية المخلفات والنفايات والمياه العادمة وتخليصها من حمولتها الفاسدة.

شكل الادمصاص أداة ميسرة، ساعدت في البحث عن العلاقة بين العناصر المعدنية والكثير من الركائز المعدنية والعضوية بجوانبها الكمية والنوعية. في هذا الجانب، عد الادمصاص واحدة من العمليات الرئيسية للتفاعل بين الذائبات، بما فيها الأيونات المعدنية، والأطوار الصلبة في النظم الطبيعية، وكان على هذا الأساس واحدة من الظواهر التي تحد من حركة العناصر المعدنية، وتؤثر في جاهزيتها للنبات، وفي نقلها وتوضعها في النظم البيئية المتنوعة. بكل ماللامصاص من موقع ومكانة، يصبح البحث عن آلياته مدخلاً إلى معرفة "ديناميكية" العناصر المعدنية، الملوث منها وغير الملوث، وأساساً للتدابير التي يمكن أن تتخذ تجاه مسألة التلوث والأمن البيئيين. ولكن هذه الظاهرة غالباً ماتكون، لاسيما فيما يتعلق بادمصاص العناصر المعدنية، توطئة لعملية الترسيب، بل ربما جرت الظاهرتان متداخلتين حتى يبدو الفصل بين حدودهما أمراً عسيراً.

خضع ادمصاص العناصر المعدنية من قبل مكونات التربة (الطين، الأكاسيد، الدبال) لدراسات نظرية معمقة مسهبة طبعت السبعينات والثمانينات من القرن الماضي. وكانت المحصلة من تلك الدراسات مجموعة من النماذج التي سعت إلى توصيف الادمصاص، وقامت على مبادئ الترموديناميك، وكيمياء المعقدات، والطبقة الكهربائية المزدوجة (James et al, 1972; Davis et al, 1978-1980; Stumm et al, 1970;1976; Schindler et al, 1976) من ناحية أخرى، شهدت وسائل الإيضاح والكشف السبكتروسكوبية والميكروسكوبية (DRS, EXAFS, XAFS, Scanning Probe Microscopy,... في السنوات الخمسة عشرة الأخيرة تطوراً كبيراً، من شأنه أن يلقي المزيد من الضوء على السطح البيئي وكيميائه، الأمر الذي لا بد من أن تكون له آثاره الإيجابية فيما يتصل بتوصيف الادمصاص ونمذجته. هذا الجانب تجلى واضحاً في أعمال عديدة أفادت من التقانات المذكورة في دراسة ادمصاص العديد من الأيونات المعدنية، وفي إلقاء الضوء على طبيعة التفاعلات التي تدخلها في المنطقة البيئية، بما يتضمنه الأمر من كشف عن هوية الأنواع الكيميائية المتشكلة بين الطرفين، وتحديد لبنية معقداتها السطحية (Eick and Fendorf, 1998; Strawn and Sparks, 2000; Elzinga and Sparks, 2001; Noriko et al, 2001).

تشكل كربونات الكالسيوم بحالتها البلورية كالكسيت واحداً من مكونات التربة، تبدأ نسبته فيها بآثار حتى تصل قيمياً عالية يصبح فيها المركب المذكور مكوناً مطلق السيادة. في القطر العربي السوري يمكن القول بأن مايزيد على 80% من الغطاء البيدولوجي هو غطاء تشكل فوق تكشفات صخرية كربوناتية كلسية في غالبيتها. فباستثناء المنطقة الجنوبية وبعض الوهاد البركانية حول حوض الفرات (الرقعة) وجزء من المنطقة الوسطى ورقعة من الشريط الساحلي وكتلة الصخور الخضراء تصبح التربة السورية تربة كربوناتية المنشأ والأصل.

لاشك أن هذا الانتشار الواسع على امتداد رقعة البلاد يبيئ المركب المذكور مكانة خاصة يستحق عليها أن يصبح عنصراً بيئياً في الصف الأول.

في جميع الأحوال، تحتل كربونات الكالسيوم مكانة خاصة فيما يتعلق بكيمياء وجيوكيمياء العناصر المعدنية والعناصر النادرة، وفيما يتعلق بنقلها وترسبها في النظم الطبيعية. هذه المكانة جرت الإشارة إليها في أكثر من مناسبة (Stumm and Morgan, 1996; Krauskopf, 1979). ولعل الخواص التنظيمية التي تكتسبها التربة أو الأوساط الأخرى، بوجود هذا المركب، تبقى الأهم والأشد تأثيراً. فكربونات الكالسيوم تستطيع بترسبها أو بانحلالها تنظيم درجة ال pH حول قيمة ثابتة تساوي ~ 8.4. في هذه الشروط يجري ترسيب العديد من العناصر المعدنية الذائبة بصورة هيدروكسيدات وكربونات ضعيفي الانحلال. هذا الجانب الكيميائي من العلاقة بين العناصر المعدنية وكربونات الكالسيوم، هو الذي استأثر باهتمام أكبر مقارنة بالادمصاص، ومع ذلك فالجانب الكيميائي، بما يشمل من ترسيب وانحلال، والادمصاص يشكلان معاً كلاً واحداً له تأثيره في ديناميكية العناصر المعدنية الثقيلة، من زاوية تغذية النبات، ومن زاوية التلوث والسلامة البيئيين. الحقيقة أن الدور الذي تلعبه كربونات الكالسيوم، فيما يخص احتجاز العناصر النادرة والعناصر المعدنية، بكل مال الأمر من أهمية على المستوى البيئي والجيوكيميائي والتغذوي، يفسر الاهتمام المتزايد بالتأثير المتبادل بين الطرفين، بما يتضمنه هذا التأثير من تفاعلات كالادمصاص والترسيب المشترك. هذا الاهتمام جاء في أكثر من عمل ومشروع بحثي (Schosseler et al, 1997; Van Cappellen et al, 1993)

تهتم هذه الورقة بدراسة التأثير المتبادل بين كربونات الكالسيوم وأربعة من العناصر المعدنية هي المنغنيز والزنك والكاميوم والرصاص، بما في ذلك من ادمصاص وترسيب، وتركز على الجانب الكمي والوصفي من الظاهرة.

المواد والطرائق:

المعدن وتقدير الكمية التي جرت إزاحتها بقياس المتبقي من العنصر في المحلول. لكل الأسباب آنفة الذكر كانت كربونات الكالسيوم هي الركيزة التي وقع عليها الاختيار لتكون ركيزة الادمصاص في هذه الدراسة، حيث أثرت هذه الدراسة للوهلة الأولى أن تكون الكربونات المستعملة كربونات صناعية شبه نقية (RIEDEL-DE HAIN AG, HR 288) بصورة مسحوق ناعم، وأما العناصر فقد اقتصر على أربعة هي المنغنيز والزنك والكاميوم والرصاص.

a. العلاقة بين كمية الادمصاص وكمية كربونات الكالسيوم: كانت الغاية الرئيسية من هذه التجربة معرفة التغيير الذي يطرأ على الكمية التي تدمصها واحدة الوزن من الكربونات من أي من العناصر المدروسة جراء تغيير كمية الكربونات المضافة. على هذا الأساس جرت معاملة وزنات متزايدة من مسحوق الكربونات (mg 50,100,150,200,250,500,1000)، كل وزنة على حدة، بحجم ثابت (50 مل) يحوي كمية ابتدائية ثابتة من كل عنصر من العناصر الأربعة: 0.1294 مغ (Mn) بصورة $MnSO_4 \cdot H_2O$ ، 4.4 مغ (Zn) بصورة $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، 90 مغ (Cd) بصورة $Cd(NO_3)_2$ ، 12.5 مغ (Pb) بصورة $Pb(NO_3)_2$. مع بدء المزج في عبوات بلاستيكية، وضعت العينات بمكرراتها المختلفة (ثلاثة مكررات لكل معاملة) للرج فوق هزاز ميكانيكي مدة استمرت 90 دقيقة على درجة حرارة المخبر ($23-25^\circ C$). تلى الرج عملية ترشيح تمهيداً لتقدير

المتبقي من العنصر في الرشاحة بواسطة جهاز الامتصاص الذري، وتعيين الكمية المزاحة بعدئذ. استعانت هذه التجربة بشاهد من الماء المقطر والكربونات.

b. منحنيات الادمصاص: لا تختلف هذه التجربة عن سابقتها من حيث الخطوات العملية، كل ما في الأمر أن العلاقة الكمية التي تسعى هذه المنحنيات إلى حصرها هي علاقة تدرس تغير الكمية الادمصاصية بتغير التركيز التوازني للمادة الادمصاصية. من الطبيعي هنا إذا أن تجرى هذه التجارب بتثبيت الوزن وتغيير التركيز. وعادة ماتم بإضافة عدد من الوزنات المتساوية، 100 مغ لكل وزنة، إلى حجم ثابت (50 مل) يتدرج في تركيزه ليشمل التراكيذ الكافية التي تمكن من إنشاء منحنى الادمصاص المطلوب لكل عنصر من العناصر المدروسة. هنا أيضاً تجري الاستعانة بشاهد لايجوي إلا الماء والكربونات. وبتحضير العينات على النحو السابق تتقل للرج فوق هزاز ميكانيكي مدة زمنية استمرت 90 دقيقة على درجة الحرارة السابقة، رشحت العينات من بعدها تمهيداً للقياس بواسطة جهاز الادمصاص الذري.

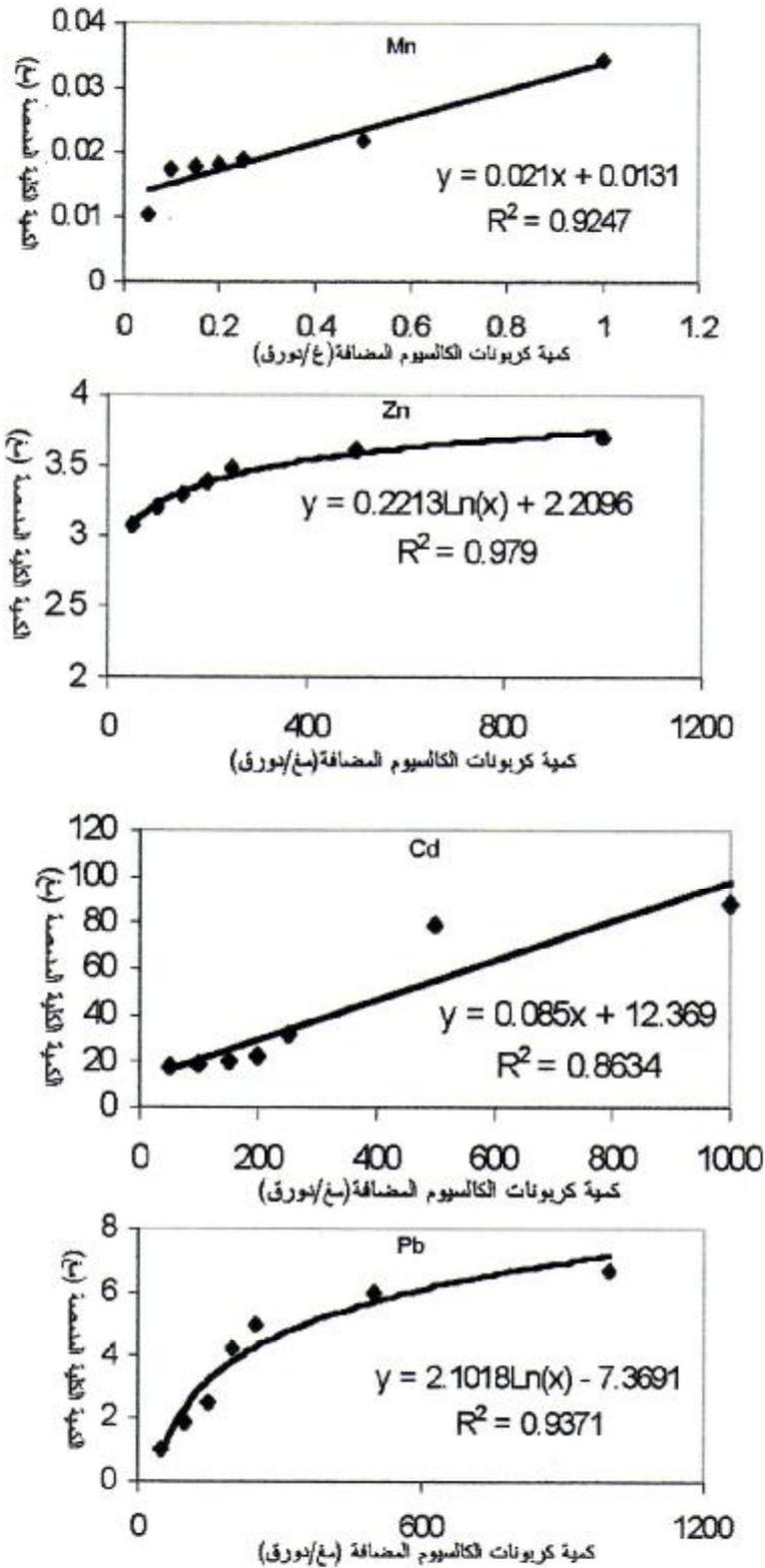
النتائج والمناقشة

A - العلاقة بين كمية الكربونات والكمية المدمصة:

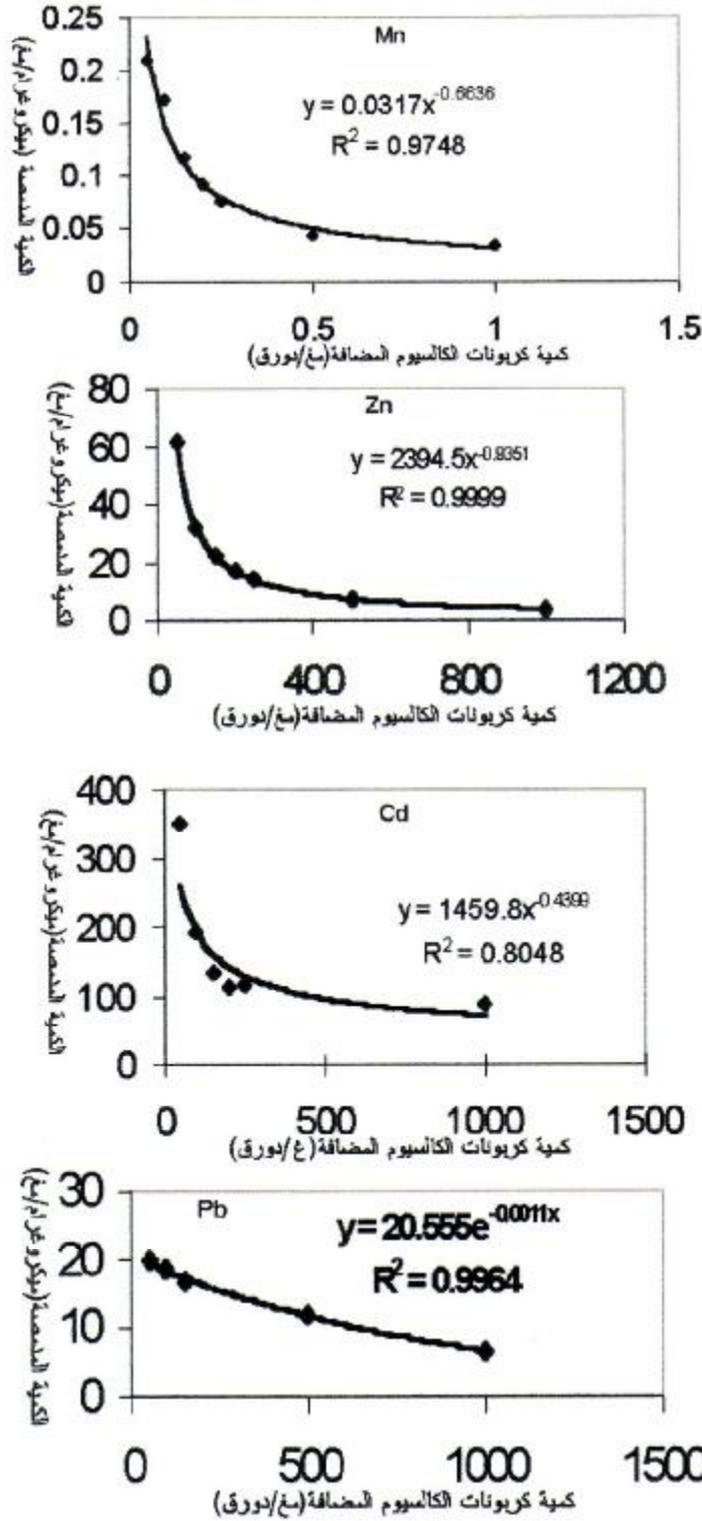
يقدم الشكل 1 بياناً بتغير الكمية الكلية المدمصة من العناصر الأربع كتابع لكمية كربونات الكالسيوم التي جرت إضافتها للدورق الواحد، أي ل 50 مل. من الواضح أن الكمية المدمصة تزداد بزيادة الكربونات المضافة، ومن الواضح أيضاً أن العناصر الأربع تتشابه في ذلك، إلا أنها قد تختلف بالمنحى العام للظاهرة، فلبعض منها تابع لوغاريتمي من الشكل:

$y = a \ln x \pm b$ ، وللبعض الآخر تابع خطي من الشكل $y = a(x) \pm b$ حيث: $y =$ الكمية المدمصة، $x =$ كمية الكربونات المضافة، $b =$ ثابت تجريبي.

تدل النتائج من ناحية أخرى، على أن الكمية التي تدمصها واحدة الوزن من كربونات تتناقص بزيادة كمية الكربونات المضافة. هذه العلاقة تظهر جلية في الشكل البياني 2 وترسم بتناقصها تابع قوة، أو تابعاً أسياً تنتاهى الكمية المدمصة بموجبه إلى قيمة دنيا عندما تبلغ الكمية المضافة من الكربونات حداً كافياً.



الشكل 1 . العلاقة بين كمية كربونات الكالسيوم المضافة للدورق الواحد، أي ل 50 مل، وكمية المعدن الكلية التي جرى امتصاصها. الكميات المضافة من العناصر للدورق الواحد هي: 0.1294 مغ (Mn) ، 4.4 مغ (Zn) ، 90 مغ (Cd) ، 12.5 مغ (Pb) .



الشكل 2 . العلاقة بين الكمية المدمصة مقدرة بالميكروغرام / مغ وكمية كربونات الكالسيوم المضافة للبورق الواحد، أي ل 50 مل .

وتفسيراً لهذه العلاقة السلبية بين كمية الادمصاص منسوبة إلى واحدة الوزن وكمية الكربونات المضافة، يمكن القول بأن الكميات المتزايدة من الكربونات المضافة من شأنها أن تخفض التراكيز التوازنية للعناصر المعدنية. فالتركيز الذي توازنت معه الكمية المدمصة من قبل واحدة الوزن للإضافة 50 مع/دورق كان، على سبيل المثال، أضعافاً مضاعفة للتركيز الذي توازنت معه الكمية المدمصة من قبل واحدة الوزن للإضافة 1000 مع/دورق. فمن الطبيعي إذا أن تأتي العلاقة بين الكمية المدمصة، منسوبة لواحدة الوزن، وكمية الكربونات المضافة علاقة سلبية على النحو الذي أظهره الشكل البياني 2. هذا العامل يمكن أن يسمى بعامل التمديد الذي تفرضه ركيزة الادمصاص على تراكيز الأيونات المعدنية في المحلول، ولعله المسؤول الأهم عن العلاقة المذكورة.

إلى جانب عامل التمديد السابق، يمكن القول بأن العناصر المدروسة لاتتعرض إلى عملية ادمصاص صرفية، بل إلى عملية ترسيب ربما استنفذت كمية من العناصر المدروسة. الحقيقة أن الكربونات تمتلك من الخواص ما يوفر للجملة سبل ترسيب العناصر المدروسة، فبالإضافة إلى الدور الذي تلعبه الكربونات من خلال المعقدات السطحية التي تشكلها مع العناصر المعدنية، والتي تعد مدخل الجملة القريب أو البعيد إلى عملية الترسيب، تستطيع الكربونات أن تضيف على الجملة خواصها التنظيمية، وتفرض فيها درجة pH كافية لإعطاء حالة من فوق التشبع تصبح الجملة بها مؤهلة لترسيب الهيدروكسيدات. فقد أظهرت القياسات في بعض التجارب أن إضافة كربونات الكالسيوم إلى محاليل الأيونات المعدنية أدت إلى زيادة درجات pH هذه المحاليل بمقدار يصل قرابة الدرجتين في بعض المعاملات (الجدول 1). ويرفع درجة ال pH يمكن أن يزداد تركيز شاردة الكربونات CO_3^{2-} في المحلول، نظراً للتوازن مع الجو الخارجي، حتى تصل هذه الشاردة الدرجة التي ترسب من أجلها العناصر المعدنية بصورة كربوناتية أيضاً.

الجدول 1. بيان بدرجات ال pH مفاة بعد 90 دقيقة من عملية رج المحضرات (معلقات الكربونات) .

شاهد(محلل المعدن)	1000	500	250	200	150	100	50	CaCO ₃ المضافة(مع/دورق)
pH(Mn)	7.9	7.9	7.8	7.8	7.7	7.6	7.6	6
pH(Zn)	7.45	7.4	7.4	7.4	7.4	7.3	7.3	6.1
pH(Cd)	7.3	7.3	7.3	7.2	7.2	7.2	7.1	5.8
pH(Pb)	7.3	7.3	7.3	7.2	7.1	7.1	7.1	5.7

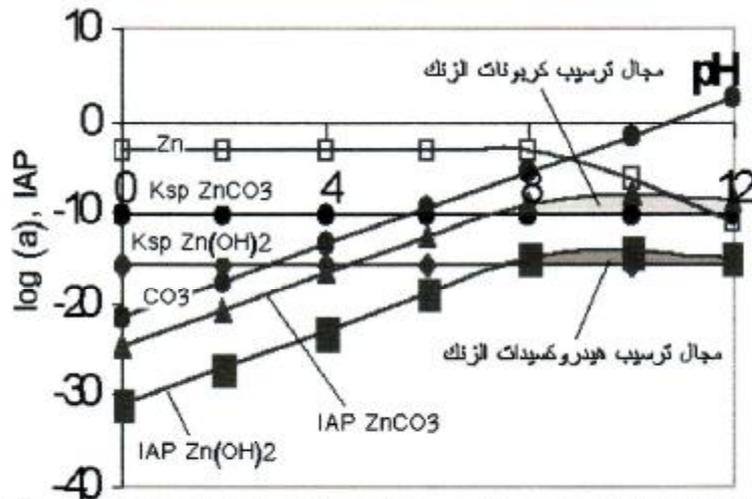
يمكن القول، استناداً إلى Lindsay (1979) و Stumm and Morgan (1981)، بأن أكثر المركبات قابلية للترسب في شروط مشابهة لشروط هذه التجربة تبقى هيدروكسيدات الزنك وكربوناته، وكربونات الكاديوم، وهيدروكسيدات الرصاص وكربوناته. وهي مركبات تترسب وفق التفاعلات المبينة أدناه:

العنصر	التفاعل	Log K _{sp} *
الزنك	$Zn(OH)_2, c = Zn^{2+} + 2OH^-$	-16.47
	$ZnCO_3 (smithonite) = Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	-10.24
الكاديوم	$CdCO_3 (octavite) = Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	-11.84
الرصاص	$Pb(OH)_2, c = Pb^{2+} + 2OH^-$	-19.83
	$PbCO_3 (cerussite) = Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	-13.51

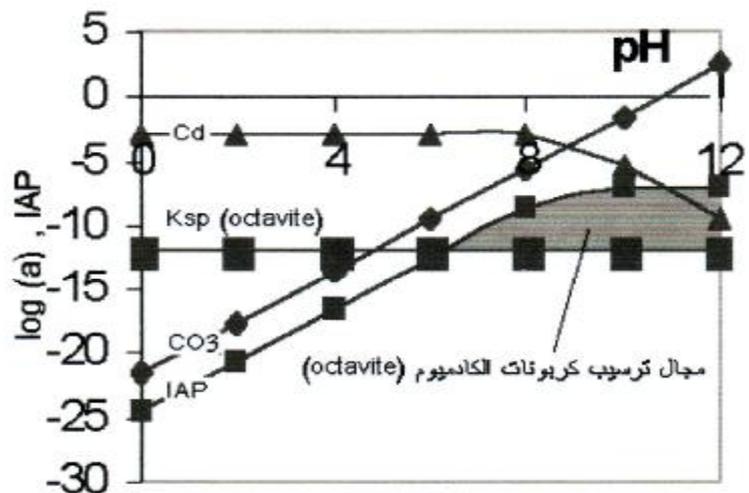
حسبت قيم الثوابت استناداً إلى قيم طاقات التشكل الحرة القياسية المدرجة في Lindsay (1979).

وبحثاً عما إذا كان ترسيب المركبات السابقة ظاهرة محتملة في شروط هذه التجربة، فقد أجريت حسابات ترموديناميكية لحصر مجال الظاهرة كتابع لدرجة ال pH، مفترضة أن الجمل الترموديناميكية جمل مفتوحة، متوازنة مع الجو الخارجي حيث يبلغ ضغط ثاني أكسيد الكربون $10^{-3.5}$ جو. وأما الفكرة في ذلك فتتلخص بتعيين جداء الفعاليات الأيونية IAP المقابل لكل مركب من المركبات المذكورة كتابع لدرجة ال pH، فمقارنته بثابت جداء الانحلال يسمح بحصر المجال الذي يجري فيه الترسيب.

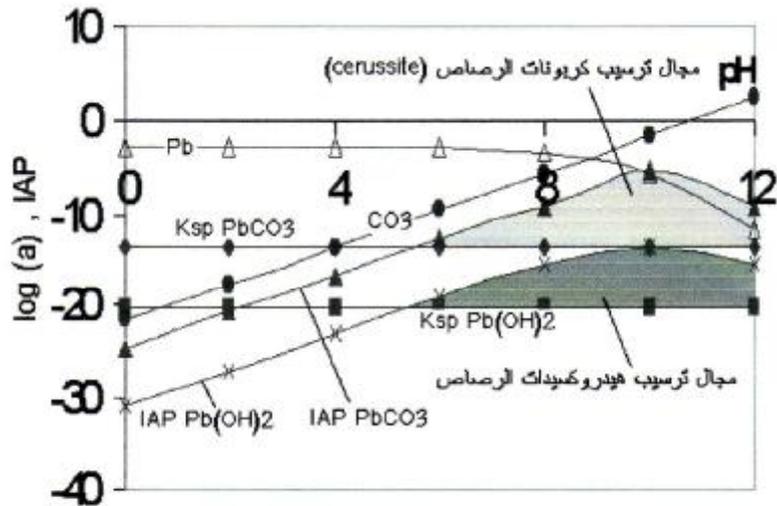
تقدم الأشكال 3 و 4 و 5 نتائج الحساب، وبمطابقة النتائج التي أظهرها الحساب مع شروط هذه التجربة، حيث أدت إضافة الكربونات إلى رفع درجة ال pH إلى مايقارب الثمانية، يبدو واضحاً أن العناصر الثلاثة يمكن أن تترسب بصورة هيدروكسيدات وكربونات. وربما كان الرصاص والكاميوم أكثر قابلية لذلك من الزنك، الأمر الذي يدل عليه اتساع المجال الذي تبدو فيه الأطوار الراسبة لعنصري الرصاص والكاميوم أطواراً مستقرة غير ذائبة.



الشكل 3. مخطط بياني يظهر مجال ترسيب الزنك بصورة هيدروكسيدات وكربونات كتابع لدرجة ال pH ($Zn_T = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ، $pCO_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$).

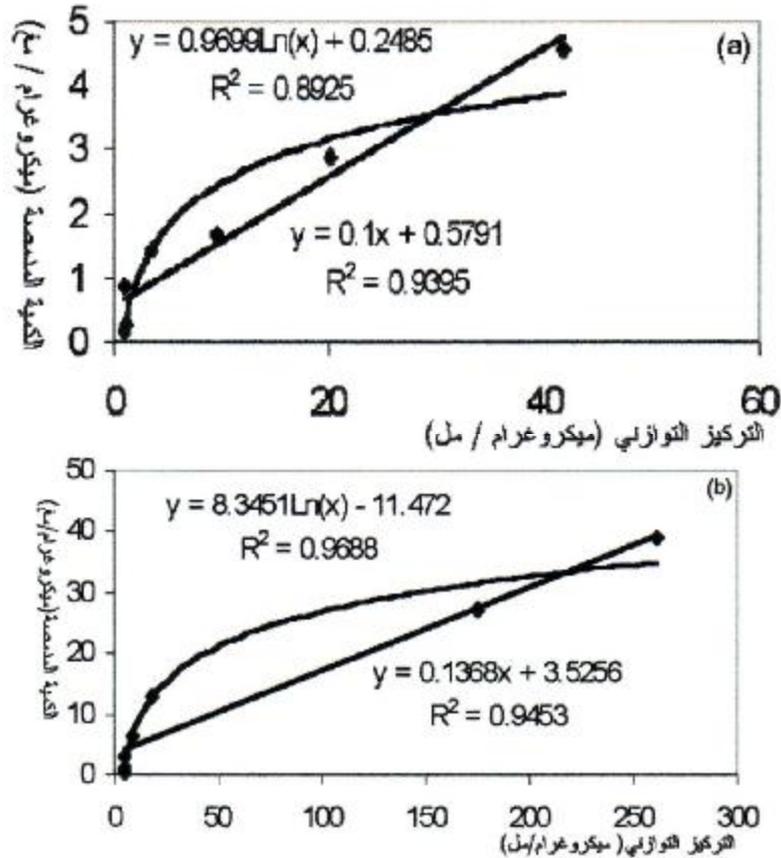


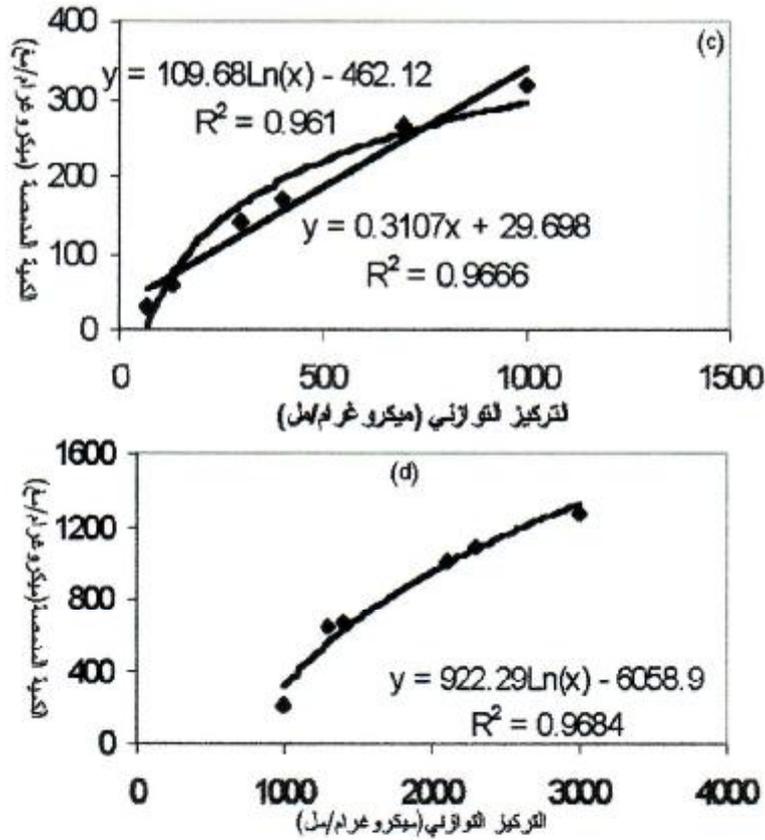
الشكل 4. مخطط بياني يظهر مجال ترسيب الكاديوم بصورة كربونات كتابع لدرجة ال pH ($Cd_T = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ، $pCO_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$).



الشكل 5. مخطط بياني يظهر مجال ترسيب الرصاص بصورة هيدروكسيدات وكربونات كتابع لدرجة ال pH ($Pb_T = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ، $pCO_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$).

B - منحنيات الاممصاص كانت الغاية من هذه التجربة دراسة العلاقة بين الكمية الاممصاصة والتراكيز التوازنية. تدل النتائج التي يعرضها الشكل 6 على أن منحنى الاممصاص الواحد يمكن أن يجري توصيفه بمساعدة أكثر من نموذج رياضي واحد. فالتابع الرياضي للاممصاص يمكن أن يكون خطياً أو لوغاريتمياً.





الشكل 6 . منحنيات ادمصاص المنغيز (a) والزنك (b) والكاديوم (c) والرصاص (d) .

تعددت النماذج التي وضعت لتوصيف ادمصاص وربط جانبيه الكمي والنوعي، وتراوحت في ذلك بين التجريبي empirical model البسيط كنموذج فرنديش - بيدكر Freundlich - Beadkr ، والأشد تعقيداً كنموذج لانغمير Langmuir model، والشديد التعقيد الذي قام بتتبع ادمصاص على أسس ترموديناميكية شاملة أشرك فيها كيمياء المعقدات والخواص الكهربائية لركائز ادمصاص (Davis et al, 1978; James and Healy, 1972) .

انتشر نموذج فرنديش ونموذج لانغمير، لبساطتهما مقارنة بالنماذج الأخرى، في دراسة ادمصاص الذائبات في الأوساط الطبيعية لاسيما التربة. ترى نظرية فرنديش أن العلاقة بين كمية ادمصاص والتركيز التوازني هي من الشكل:

$$q = K_f C^{1/n} \quad (1)$$

حيث: q = كمية ادمصاص، K_f = ثابت فرنديش ويحمل في طيه دلالة الألفة بين طرفي ادمصاص، C = التركيز التوازني، n = معامل.

في العادة يجري التحقق من استجابة المعطيات التجريبية للنموذج المذكور بتحويل العلاقة إلى شكلها اللوغاريتمي:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (2)$$

من الواضح أن التمثيل البياني للنتائج المقاسة في الجملة الإحداثية $\log q$ vs $\log C$ يمكن من التثبيت من الأمر، ويمكن وفقاً للحالة من تعيين الثابت K_f ، فهو بمثابة القاطع مع محور العينات، ومن تعيين n ذلك أن $1/n$ هو ميل التابع.

وأما نموذج لانغمير فترد علاقته بأشكال مختلفة منها:

$$q = \frac{K_1 C q_{\max}}{1 + K_1 C} \quad (3)$$

حيث: C = التركيز التوازني، q = الكمية المدمصة، K_1 = ثابت لانجمير شأنه شأن ثابت فرنديش يعبر عن الألفة بين طرفي الامصاص، ويدل على طاقته، q_{\max} = كمية الامصاص القصوى، وهي الكمية التي تلزم لتشكيل طبقة ادمصاصية مكتملة حول سطح الركيزة.

هنا أيضاً يمكن اختبار النظرية بتحويل نموذجها الرياضي السابق إلى معادلة خط مستقيم:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_1 q_{\max}} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (4)$$

من الواضح أن التمثيل البياني لهذه العلاقة في الجملة الإحداثية C/q vs C يمكن من التحقق فيما إذا كان الامصاص يجري وفق هذا النموذج الامصاصي أم لا، ويسمح بتعيين الثابت والادمصاص الأعظمي. على هذا الأساس طبقت العلاقتان 2 و 4 لاختبار نموذجي فرنديش ولانغمير، ومعرفة فيما إذا كان ادمصاص العناصر المعدنية المدروسة يستجيب لهذا النموذج أو ذاك. جرى ذلك بمساعدة برنامج اكسل فكانت البيانات المدرجة في الجدول 3 .

الجدول 3. بيانات تطبيق نموذجي فرنديش ولانغمير.

اختبار نموذج فرنديش				العنصر
K_f	n	R^2	$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C$	
1.285	3.05	0.93	$y = 0.3275x + 0.109$	المنغنيز
1.82	1.78	0.94	$y = 0.562x + 0.2597$	الزنك
0.739	1.115	0.987	$y = 0.897x - 0.1311$	الكاديوم
44.19	0.838	0.838	$y = 0.396x + 1.645$	الرصاص

اختبار نموذج لانغمير				العنصر
K_1	q_{\max}	R^2	$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_1 q_{\max}} + \frac{C}{q_{\max}}$	
0.115	5.65	0.9	$y = 0.1771x + 1.5397$	المنغنيز
0.0178	44.25	0.944	$y = 0.0226x + 1.268$	الزنك
0.00049	1000	0.826	$y = 0.001x + 2.0354$	الكاديوم
0.00042	2000	0.99	$y = 0.0005x + 1.1939$	الرصاص

إذا كانت معاملات الارتباط مؤشراً يدل، من الناحية النظرية، على قابلية المعطيات التجريبية لرسم تابع خطي، فالعودة إلى قيمها المبينة في الجدول السابق تظهر أن ادمصاص العناصر المعدنية الأربعة يمكن أن يكون ظاهرة ينطبق فيها النموذجان على السواء، إلا فيما يتعلق بالرصاص والكاديميوم، فادمصاص الأول أقرب لكي يكون تابعاً من نوع لانغمير بعكس الثاني. من ناحية أخرى، تقع قيم القرينة n ، أو $1/n$ في الحدود التي تشير إليها بعض المراجع (Heller, 1974; Voyutsky, 1979; Anderson and Rubin, 1981) فيما يتعلق بادمصاص الذائبات من المحاليل. وأما فيما يتعلق بالثابت K_f ، وهو ثابت لا يحدد له نموذج فرنديش معنى جاهزاً، بل يمكن استقراء دلالاته بجعل التركيز C مساوياً للواحدة، عندئذ يأتي الثابت مكافئاً لكمية ادمصاص التي توافق تركيزاً واحدياً. كمية ادمصاص هذه، وقيم الثابت بالتالي، يمكن أن تتخذ كمؤشر على الألفة بين طرفي ادمصاص، أي بين الرقيقة والدمصص. بهذا المعنى تدل قيم الثابت المدرجة في الجدول على أن ألفة كربونات الكالسيوم للعناصر المعدنية الأربعة تزداد وفق التسلسل:

$Cd < Mn < Zn < Pb$. الحقيقة أن هذا التسلسل لا يتفق والتسلسل الذي يمكن وضعه استناداً إلى قيم ثابت لانغمير K_f ، فألفة كربونات الكالسيوم تزداد هنا وفقاً للترتيب: $Pb < Cd < Zn < Mn$. لا بد للتابين بين التسلسلين من أن يثير التساؤل عما إذا كان ثابت فرنديش هو حقاً ثابت له دلالاته الطاقية كثابت لانغمير. الحقيقة لا يمكن قول الشيء الكثير في هذا الأمر، ذلك أن ما يجري لا يقتصر على عملية ادمصاص صرفة، بل من المرجح، ووفق ما أظهرته حسابات التوازن الترموديناميكي، أن يكون الترسيب ظاهرة رافقت ادمصاص لاسيما في حالة الكادميوم والرصاص، ولعل ادمصاص الأعظمي الذي جرى تعيينه لهذين الأيونين بتطبيق نموذج لانغمير يدل على ذلك.

خاتمة:

تعد كربونات الكالسيوم مكوناً من مكونات الترب الكلسية، بل مكوناً رئيسياً يمكن لنسبته فيها أن تصل درجات يصبح من أجلها مطلق السيادة. له انتشار واسع في الترب السورية، ذلك أن القسم الأعظم منها تشكل انطلاقاً من صخور كربوناتية، ماتزال آثارها قائمة بحكم العوامل المناخية تارة والعوامل الطبوغرافية تارة أخرى. ولا يقتصر انتشار هذا المركب على التربة كعنصر من العناصر البيئية الرئيسية، بل يمتد انتشاره لتتطبع به كتل واسعة من التكتشفات الصخرية، والتوضعات الرسوبية، وأحواض الترسيب المائية، العذبة والمالحة.

على المستوى الشامل يتولى هذا المركب دوراً باعتباره واحداً من قنوات الدورة الليثولوجية الطبيعية الرئيسية وباعتباره أداة حفظ ووسيلة نشر للحموضة والقلوية في الطبيعة، والسحنة الكربوناتية هي، في كل ذلك، واحدة من السحنات الكبرى للأوساط الرسوبية وللتجوية السطحية على السواء. على المستوى الجيوكيميائي، يمكن القول بأن كربونات الكالسيوم تعد واحدة من القنوات الأساسية لإعادة نشر العديد من العناصر المعدنية، النادر منها وغير النادر، وإعادة توزيعها في الطبيعة. هذا الدور أشار إليه Stumm and Morgan (1996)، معتقدين بأن ترسب كربونات الكالسيوم كالكالسييت في أحواض التوضعات الرسوبية، كالبحيرات والمحيطات، يشكل معبراً هاماً من معابر العناصر المعدنية في الأوساط الطبيعية. وهنا يبدو أن ادمصاص الأيونات المعدنية من قبل الكربونات قيد الترسيب، ومن ثم دخولها الشبكة البلورية للراسب، يشكلان تفاعلاً تتوقف كميته على المعدل الذي يجري به تشكيل

الراسب. هذا الجانب بحث فيه Lorens (1981) في دراسة حول اقتسام بعض العناصر المعدنية بين الكالسيت والمحلول، وأظهر دور معدل النمو البلوري للكالسيت كعامل تتوقف عليه كمية العناصر المخزونة في راسبه. على المستوى البيدولوجي، تعد كربونات الكالسيوم في الترب الكلسية عاملاً تتوقف عليه ديناميكية العناصر المعدنية وتحولاتها. فهذا المركب يستطيع، بخواصه الذاتية والتنظيمية، تحويل محيطه إلى وسط لخبز العديد من العناصر المعدنية، على الأقل بترسيبها بصورة أطوار هيدروكسيدية أو كربوناتية. هذا الدور لكربونات الكالسيوم شكل على الدوام معضلة فيما يتعلق بتغذية النبات ومدته بالعناصر المعدنية الصغرى، ولكنه بالمقابل يبقى دلالة على السعة التنظيمية الكبيرة تجاه مسالة كالتلوث والسمية بالعناصر المعدنية. الحقيقة أن الأوساط الكربوناتية تستطيع من هذه الناحية أن تلعب دور العنصر البيئي الذي له المقدرة على تنقية المخلفات بأنواعها وأشكالها المختلفة من حمولتها المعدنية العادمة، وربما الملوثة والسامة. وبهذا الدور تبدو كربونات الكالسيوم واحدة من الركائز المعدنية، السطحية وتحت السطحية، التي يمكن أن يعول عليها في حفظ المسطحات المائية الجوفية، ووقايتها من الملوثات المعدنية السطحية، وربما في تحضير أحواض تنقية المياه العادمة ومياه الصرف الصحي ومعالجتهما.

ويبدو أن الآليات التي يمكن للكربونات أن تتدخل من خلالها في استقطاب العناصر المعدنية وإعادة توزيعها في الطبيعة متعددة، تتراوح بين تشكيل المعقدات الذائبة والترسب المشترك مع الكربونات مروراً بالادمصاص وتشكيل المعقدات السطحية. هذه الجوانب تعرض لها Schosseler et al (1997) في دراسة حول النحاس بينت أن تفاعل هذا العنصر مع الكربونات يبدأ بتشكيل معقدات كربوناتية ذائبة له، ويمتد إلى ادمصاصه فوق سطح الكربونات بصورة معقدات سطحية، هي في الحقيقة المستهل لتغييرات لاحقة جذرية وعميقة، يصبح هذا العنصر بنهاية مطافها جزءاً لا يتجزأ من الشبكة البلورية للكربونات.

هذه الدراسة تأتي مساهمة، تؤكد على نوعية العلاقة بين العناصر المعدنية وكربونات الكالسيوم، وعلى نوعية الدور الذي يمكن أن تلعبه هذه الركيزة فيما يتعلق بديناميكية العناصر المعدنية في الأوساط الطبيعية. فهي تقدم أكثر من دليل يشير إلى أن الأوساط الكربوناتية أوساط تقيد حركة المعادن بترسيبها وادمصاصها على السواء. الحقيقة أن تأكيد هاتين الظاهرتين، وفصل كل منهما بما لها من حدود، مسألة فوق طاقة هذه التجربة بما لها من وسائل تقنية تحليلية، فأقل ما يلزم في هذا الجانب هو توافر الوسائط الكفيلة بمعاينة سطوح الادمصاص، ومعاينة ما يجري عليها وفي محيطها.

المراجع:

.....

- 1-Anderson, M. A and A. J. Rubin. 1981 Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor Science Publishers Inc.
- 2-Davis, J. A., R. O. James and J. O. Leckie. 1978. "Surface ionization and complexation at the Oxide/Water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes," J. Colloid and Interface Sci. 63.
- 3-Davis, J. A., J. O. Leckie (1978): Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides, Environ. Sci. Technol. 2.
- 4-Davis, J. A., J. O. Leckie (1980): Surface ionization and complexation at the oxide/water interface 3. Adsorption of anions, J. Colloid Interface Sci. 74.
- 5-Eick, M. J., Fendorf. S. E. 1998. Reaction sequence of nickel (II) with kaolinite: mineral dissolution and surface complexation and precipitation, Soil Sci. Soc. Am. J. 62 (5).
- 6-Elzinga, E. J., D. L. Sparks. 2001. Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions, Soil Sci. Soc. Am. J. 65 (1).
- 7-Heller, R. 1974. L'Absorption Minérale Chez les Végétaux, Masson & Cie
- 8-James, R.O, and T. W. Healy. 1972. Adsorption of hydrolysable metal ions at the Oxide-Water interface: III. A Thermodynamic model of adsorption. J. Colloid and Interface Sci. 40, No.1.
- 9-James, R. O., T. W. Healy (1972): Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide- water interface .II. Charge reversal of SiO₂ and TiO₂ colloids by adsorbed Co(II), La(III), and Th(IV) as model systems, J. Colloid Interface Sci. 40.
- 10-James, R. O., T. W. Healy (1972): Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface .I. Co(II) adsorption on SiO₂ and TiO₂ as model systems, J. Colloid Interface Sci. 40.
- 11-James, R. O., T. W. Healy (1972): Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. II. A thermodynamic model of adsorption, J. Colloid Interface Sci. 40.
- 12-Krauskopf, K. B. 1979. Introduction to Geochemistry. International Student Edition, McGraw-Hill Kogakusha, LTD.

- 13-Lindsay, W.L. 1979. Chemical Equilibria in Soils, Wiley-Interscience: New York.
- 14-Lorens, R. B.1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geoch. Cosmoch. Acta.* 45.
- 15-Schindler, P. W., B. Furst, B. Dick and P.U. Wolf. 1976. ``Ligand Properties of Surface Silanol Groups. I. Surface complex Formation with `` *J. Colloid Interface Sci.* 55. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+}
- 16-Schosseler, P.M, B.Wehrli, and A. Schweiger. 1997. ``Complexation of Copper(II) with Carbonate Ligands in Aqueous Solution: A CW and Pulse Study`` *Inorg. Chem.* 36.
- 17-Strawn, D. G., D. L. Sparks. 2000. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil,, *Soil Sci. Soc. Am. J.*64 (1).
- 18-Stumm, W., C.P. Huang and S. R Jenkins (1970): Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems, *Croat. Chem. Acta* 42.
- 19-Stumm, W., H. Holl and F. Dalang 1976. Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces, *Croat. Chem. Acta* 48.
- 20-Stumm, W. and J.J. Morgan. 1996. *Aquatic Chemistry*(third edition) Wiley-Interscience: New York.
- 21-Van Cappellen, P., L.Charlet., W. Stumm, and P. Wersin. 1993. ``A surface complexation model of the carbonate mineral - aqueous solution interface``, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57.
- 22-Voyutsky, S.1979. *Colloid chemistry*, Mir Pub. Moscow.