Advanced Soil Chemistry/Master

كيمياء تربة متقدم /ماجستير

صور ومعادن الكربونات في الترب

Forms and Carbonate Minerals in Soils

Lecture 7 المحاضرة السابعة

أ.د.هيفاء جاسم حسين Prof.Dr.Hayfaa J.Hussein

قسم علوم التربة والموارد المائية/كلية الزراعة

جامعة البصرة

Department of Soil Science and Water Resources

College of Agriculture

University of Basrah

صور ومعادن الكربونات في الترب

Forms and Carbonate Minerals in Soils

- من المعروف ان الكربون في الترب يوجد بأربعه صور هي
- ١. الكربون المعدني الذائب
- ٢. الكربون المعدني الصلب
- ٣. الكربون العضوي في المخلفات النباتية والحيوانية
- ٤. الكربون العضوي في الدبال
- تعد تفاعلات الكربونات من اهم التفاعلات الكيميائية الحاصلة في التربة. حيث ان غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 يفقد من التربة الى الهواء الجوي ثم يعود الى التربة على هيئة رواسب من معادن الكربونات
- وتعتبر التربة نظام مفتوح بتفاعلاتها مع الكربونات

صور ومعادن الكربونات في الترب

توجد املاح حامض الكربونيك عادة في الترب المتأثرة بالملوحة والمياه الجوفية والمياه السطحية في معظم المناطق القاحلة وشبه القاحلة . ومن أهم هذه الاملاح هي املاح كربونات الكالسيوم وبيكربونات الكالسيوم وكربونات المغنسيوم وبيكربونات المغنسيوم وكربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم. وان دور وتاثيركل ملح من هذه الاملاح على صفات التربة والنبات يعتمد على درجة ذوبانه وكميته وسميته للنبات .

عند الحديث عن الكربونات في التربة لابد من الاشارة الى نقطة مهمة هي طبيعة صور الكربونات في التربة . فهناك صور ذائبة في محلول التربة وهناك املاح غير ذائبة بشكل معادن الكربونات في الترب.

صور ومعادن الكربونات في الترب

أن عملية التنفس الحاصلة في جذور النباتات واحياء التربة تعمل على انتاج غاز ثاني اوكسيد الكربون والذي يعمل على خفض قيمة pH التربة ويعمل على تغيير اذابة العديد من العناصر الغذائية للنبات . كما تستخدم الكربونات الصلبة في رفع قيمة pH الترب الحامضية. نتيجة لهذه العوامل أصبح من الضروري دراسة تفاعلات الكربونات في الترب

اولا: الصور الذائبة والمتمثلة بنظام The CO_2-H_2O System

يذوب غاز ثاني اوكسيد الكربون في الماء ليكون كلا من CO_2 المذاب وحامض الكربونيك الغير والمتحلل ($H_2CO_3^0$). وقد وجد العالم Kern في عام 1960 بأن نسبة جزيئات ثاني اوكسيد الكربون الذائب CO_2^0 الى جزيئات حامض الكربونيك غير المتحلل($H_2CO_3^0$)عند درجة حرارة 25 درجة مئوي هي 386 .

لذا فأن كمية قليلة من ثاني اوكسيد الكربون الذائب الكلي يوجد على هيئة حامض الكربونيك

ation. The equilibrium reactions relating the various carbonate species are summarized in Table 6.1.

The solubility of CO_2 in water at 25°C can be represented by

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3^\circ \qquad \log K^\circ = -1.46 \qquad (6.1)$$

TABLE 6.1 EQUILIBRIUM REACTIONS IN THE CO_2—H_2O SYSTEM AT 25°C

Reaction No.	Equilibrium Reaction	$\log K^\circ$
1	$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3^\circ$	−1.46
2	$H_2CO_3^\circ \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	−6.36
3	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	−10.33
4	$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	−7.82
5	$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$	−18.15

giving

$$H_2CO_3^\circ = 10^{-1.46}CO_2(g) \quad (6.2)$$

$$\log H_2CO_3^\circ = -1.46 + \log CO_2(g) \quad (6.3)$$

where $H_2CO_3^\circ$ is expressed as moles per liter and $CO_2(g)$ is expressed in atmospheres.

In solution carbonic acid dissociates to give

$$H_2CO_3^\circ \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad \log K^\circ = -6.36 \quad (6.4)$$

Thus

$$\frac{(H^+)(HCO_3^-)}{H_2CO_3^\circ} = 10^{-6.36} \quad (6.5)$$

$$\log \frac{(HCO_3^-)}{H_2CO_3^\circ} = pH - 6.36 \quad (6.6)$$

At pH 6.36, the molar ratio of (HCO_3^-) to $(H_2CO_3^\circ)$ is unity. This ratio increases 10-fold for each unit increase in pH and decreases 10-fold for each unit decrease in pH. Reactions 6.1 and 6.4 can be combined to give

		$\log K^\circ$
$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons$	$H_2CO_3^\circ$	-1.46
$H_2CO_3^\circ \rightleftharpoons$	$H^+ + HCO_3^-$	-6.36
$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons$	$H^+ + HCO_3^-$	-7.82 (6.7)

Thus

$$(HCO_3^-) = \frac{10^{-7.82}CO_2(g)}{(H^+)} \quad (6.8)$$

$$\log HCO_3^- = -7.82 + pH + \log CO_2(g) \quad (6.9)$$

The bicarbonate ion also dissociates to give:

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad \log K^\circ = -10.33 \quad (6.10)$$

Thus

$$\frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} = 10^{-10.33} \quad (6.11)$$

$$\log \frac{(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} = pH - 10.33 \quad (6.12)$$

At pH 10.33 the molar ratio of (CO_3^{2-}) to (HCO_3^-) is unity. Each unit increase in pH increases this ratio by 10-fold, and each unit decrease in pH decreases it by 10-fold. Combining Reactions 6.7 and 6.10 gives

			$\log K°$
$CO_2(g) + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HCO_3^-$	-7.82
HCO_3^-	$\rightleftharpoons$	$H^+ + CO_3^{2-}$	-10.33
$CO_2(g) + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$2H^+ + CO_3^{2-}$	-18.15 (6.13)

Thus

$$(CO_3^{2-}) = \frac{10^{-18.15} CO_2(g)}{(H^+)^2} \tag{6.14}$$

$$\log CO_3^{2-} = -18.15 + 2pH + \log CO_2(g) \tag{6.15}$$

Convenient relationships that follow from Eq. 6.3, 6.9, and 6.15 are given in Table 6.2.

The mole fraction distribution of the various carbonate species in solution is shown in Fig. 6.1 where activity coefficients are taken as unity. Total carbonates in solution consist of $[H_2CO_3^\circ + HCO_3^- + CO_3^{2-}]$ so the mole fraction (MF) for HCO_3^- is

$$MF_{HCO_3^-} = \frac{HCO_3^-}{H_2CO_3^\circ + HCO_3^- + CO_3^{2-}} \tag{6.16}$$

Using appropriate expressions from Eq. 6.2, 6.8, and 6.14 for each of the terms in Eq. 6.16 gives

$$MF_{HCO_3^-} = \frac{10^{-7.82}/(H^+)}{10^{-1.46} + 10^{-7.82}/(H^+) + 10^{-18.15}/(H^+)^2} \tag{6.17}$$

TABLE 6.2 DISTRIBUTION OF CARBONATE SPECIES IN SOLUTION AS A FUNCTION OF $CO_2(g)$

$CO_2(g)$, atm	$\log CO_2(g)$, atm	$\log H_2CO_3^\circ$, M	$\log HCO_3^-$, M	$\log CO_3^{2-}$, M
0.0003	-3.52	-4.98	pH — 11.34	2pH — 21.67
0.003	-2.52	-3.98	pH — 10.34	2pH — 20.67
0.01	-2.00	-3.46	pH — 9.82	2pH — 20.15
0.1	-1.00	-2.46	pH — 8.82	2pH — 19.15
1.0	0.00	-1.46	pH — 7.82	2pH — 18.15

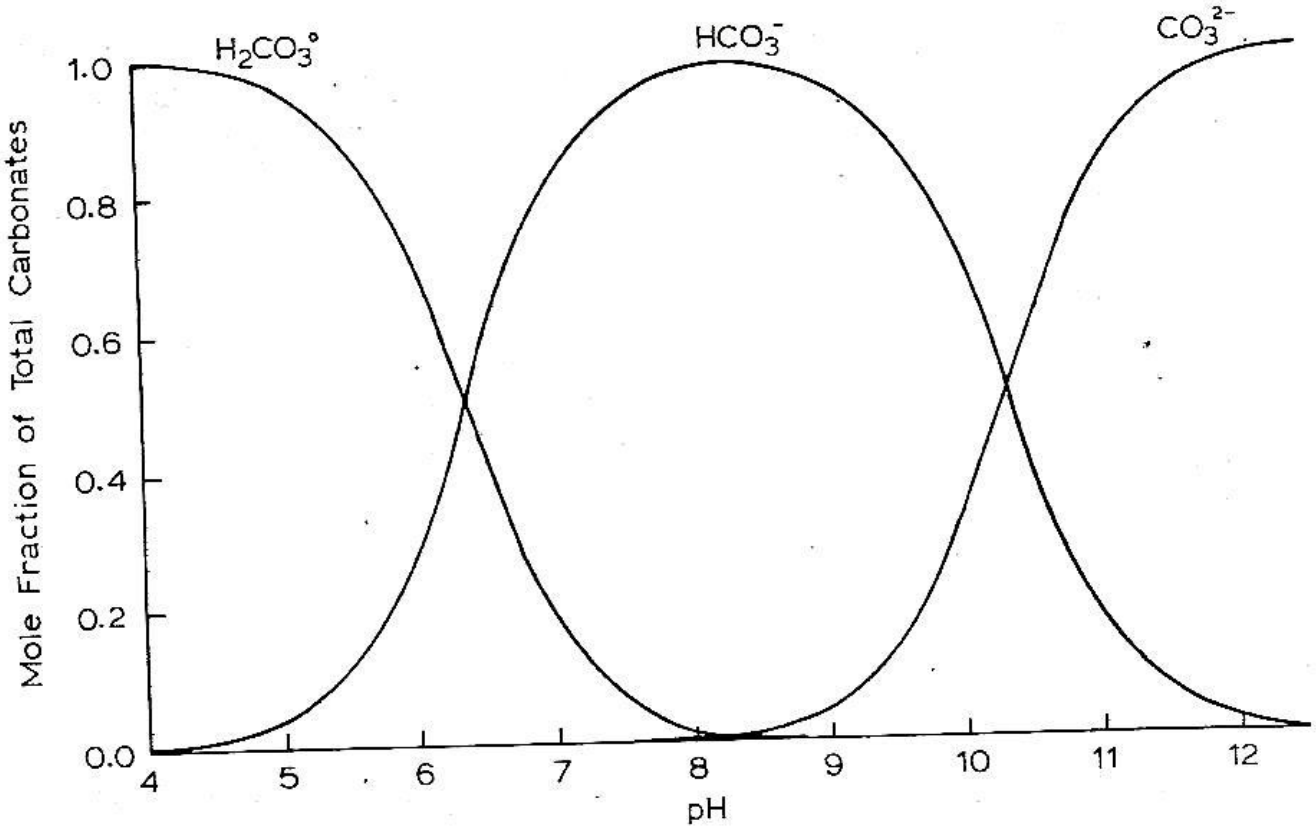


Fig. 6.1 The effect of pH on the distribution of carbonate species in solution.

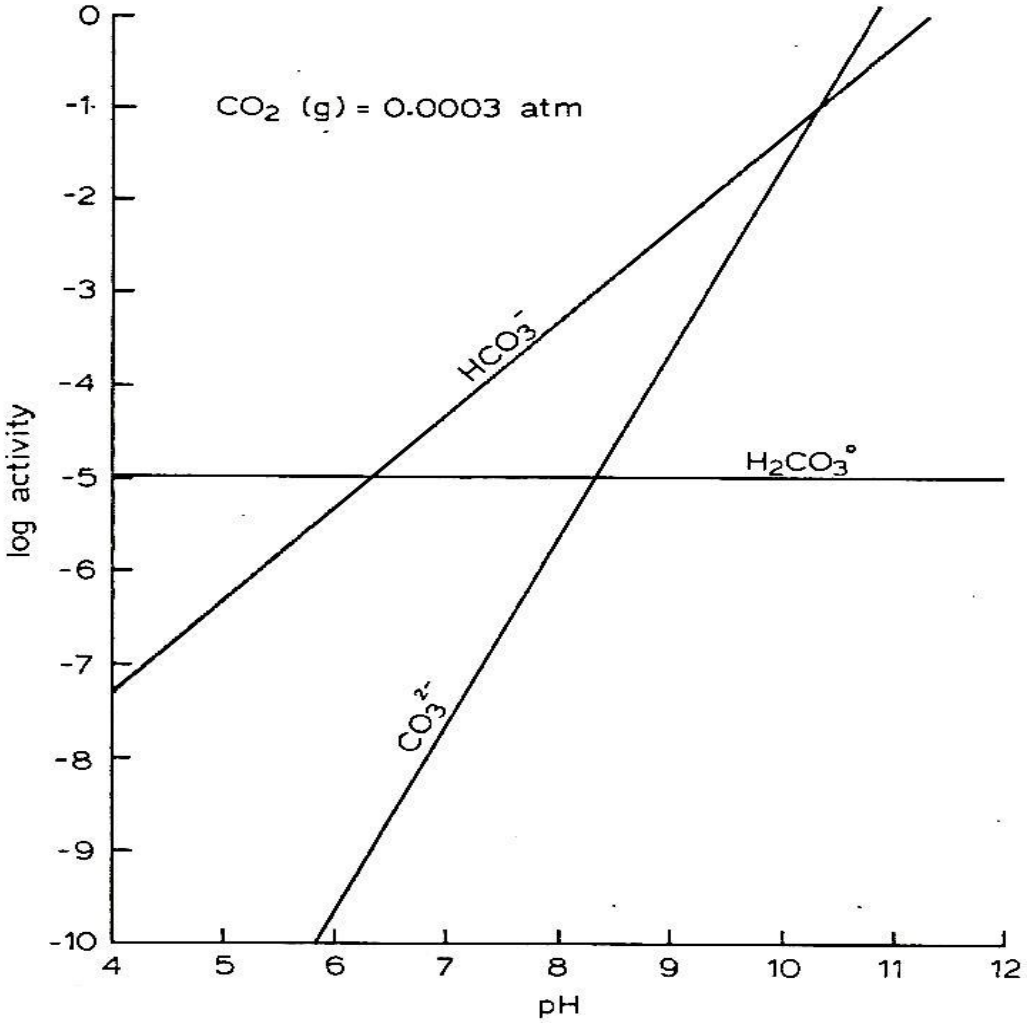
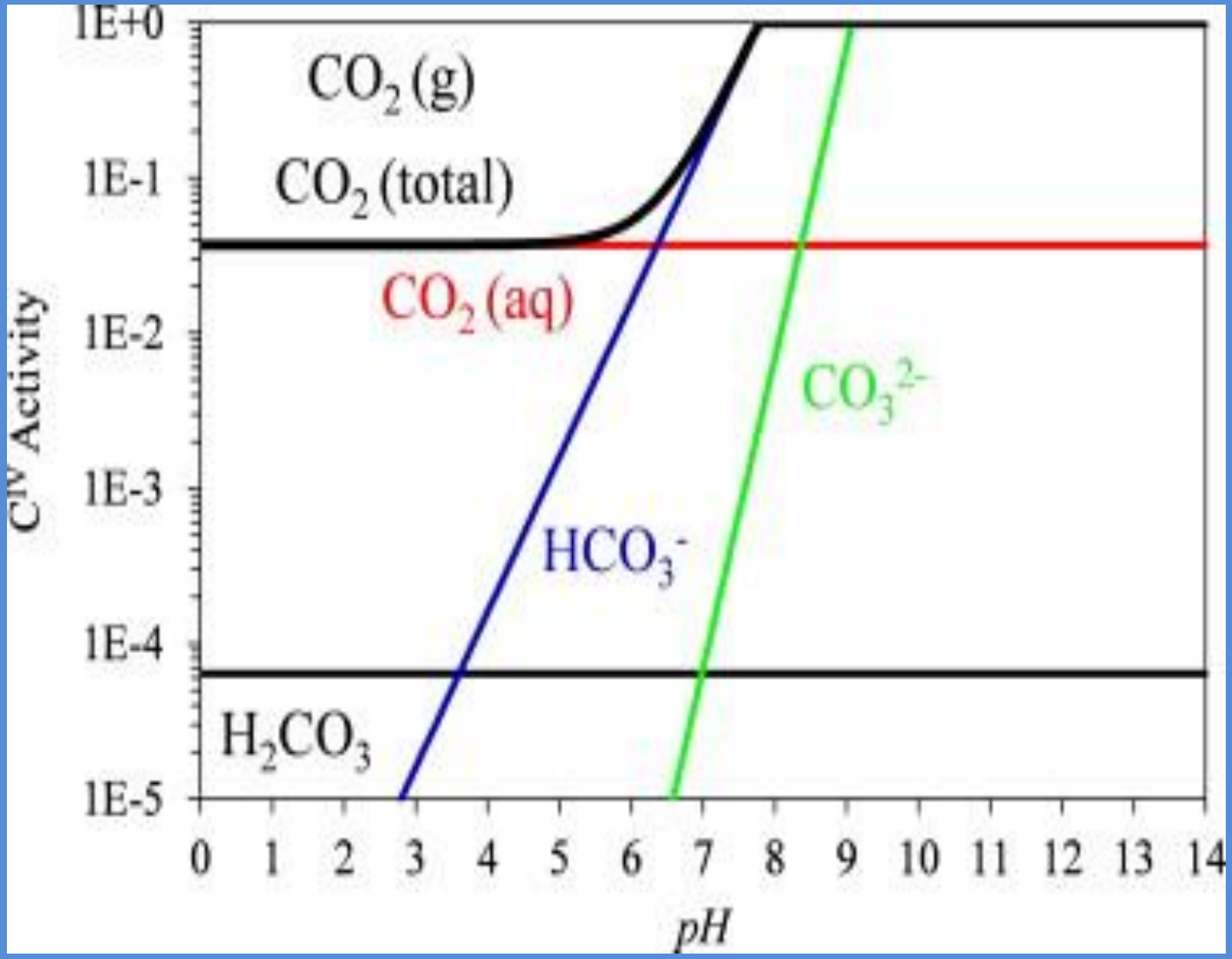
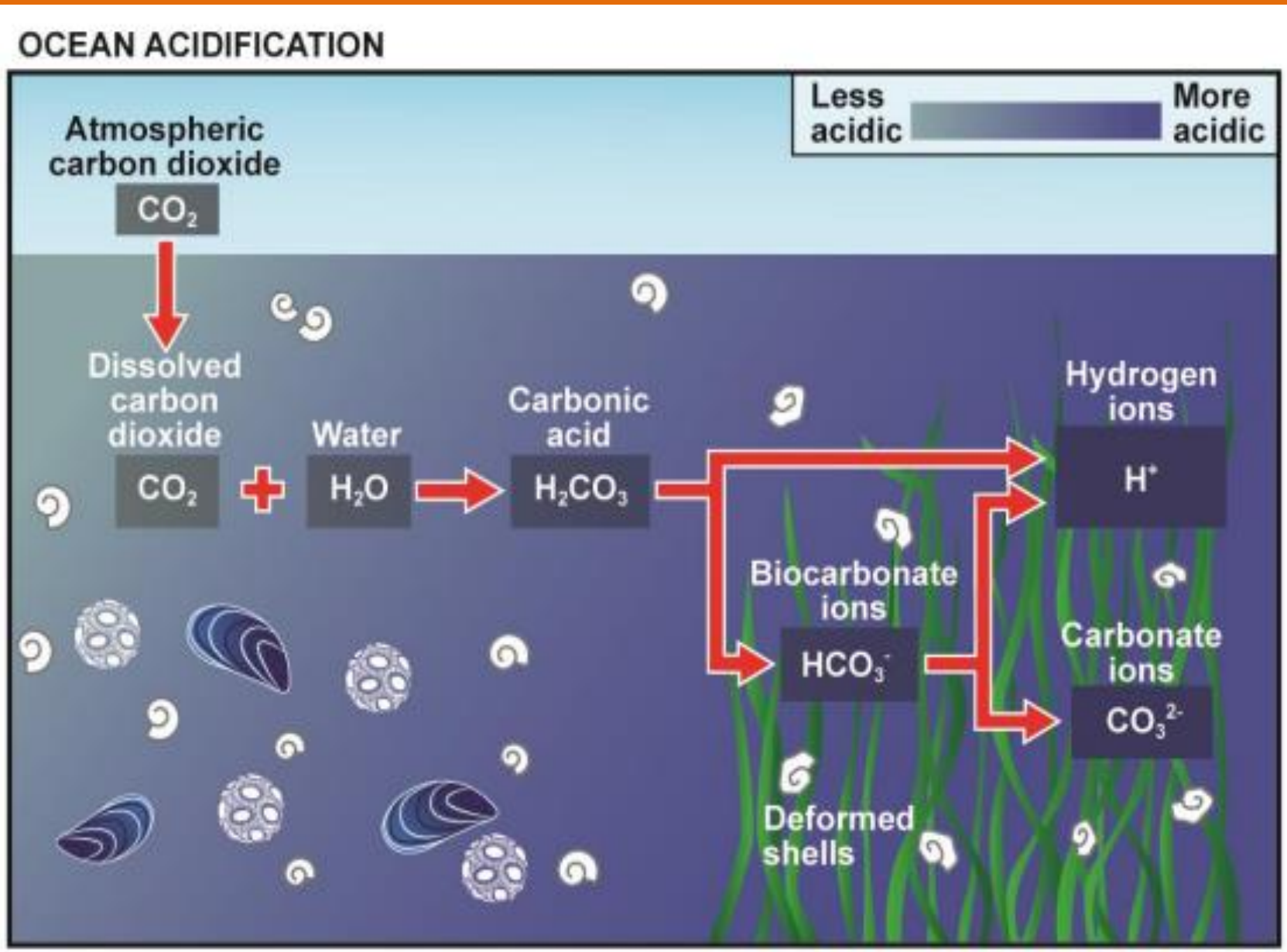
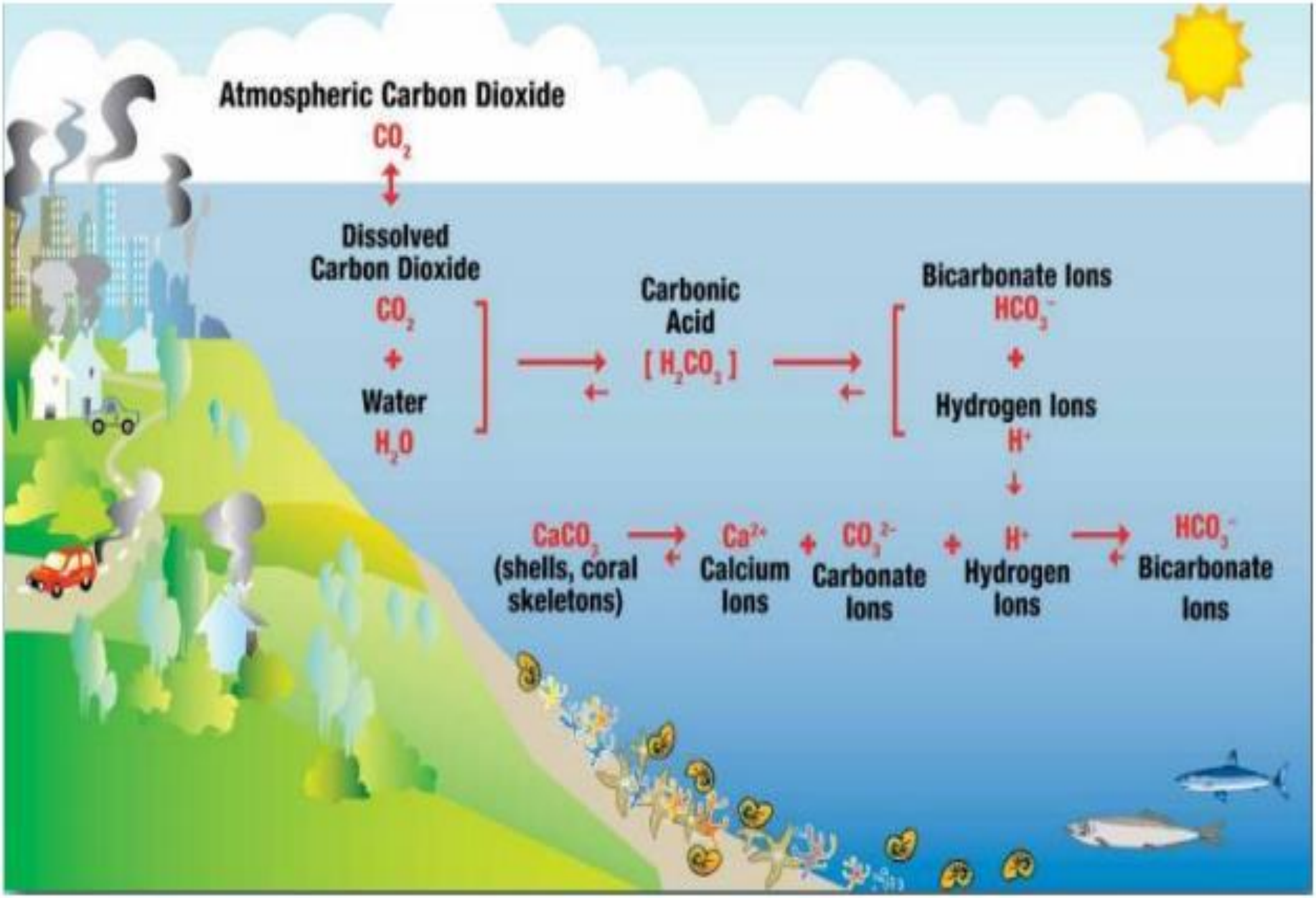


Fig. 6.2 The effect of pH on the activities of carbonate species in equilibrium with 0.0003 atm of CO_2(g).


1E+0
1E-1
1E-2
1E-3
1E-4
1E-5
C^{IV} Activity
CO_2 (g)
CO_2 (total)
CO_2 (aq)
HCO_3^-
CO_3^{2-}
H_2CO_3
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH


OCEAN ACIDIFICATION
Less acidic
More acidic
Atmospheric carbon dioxide
CO_2
Dissolved carbon dioxide
CO_2
Water
H_2O
Carbonic acid
H_2CO_3
Hydrogen ions
H^+
Biocarbonate ions
HCO_3^-
Carbonate ions
CO_3^{2-}
Deformed shells


Atmospheric Carbon Dioxide
CO_2
Dissolved Carbon Dioxide
CO_2
+
Water
H_2O
Carbonic Acid
$[H_2CO_3]$
Bicarbonate Ions
HCO_3^-
+
Hydrogen Ions
H^+
$CaCO_3$ (shells, coral skeletons)
Ca^{2+} Calcium Ions
+
CO_3^{2-} Carbonate Ions
+
H^+ Hydrogen Ions
HCO_3^- Bicarbonate Ions