Carbonate Minerals

معادن الكربونات

Lecture 8 المحاضرة الأولى

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

قسم علوم التربة والموارد المائية/كلية الزراعة

جامعة البصرة

Department of Soil Science and Water Resources

College of Agriculture

University of Basrah

مصادر ونشوء معادن الكربونات في الترب

أن المصدر الرئيسي لمعادن الكربونات الصلبة في الترب هو مادة الاصل والتي تمثل بالحجر الكلسيLimestone والمارل Marl والصخور الطباشيرية Chalk rocks

وان كربونات الكالسيوم في الترب قد تكون اولية او ثانوية حديثة التكوين وتتمركز في حبيبات الترب الناعمة وانها ذات مساحة سطحية نوعية عالية وقد تكون ذات محتوى متباين من ايون المغنسيوم

وقد حدد كل من Wenk(1993) and Dregine(1976) عدد من مصادر تواجد كربونات الكالسيوم في الترب هو:-

1. مادة الام الكلسية

2. الترسيب Deposition من الجو بشكل دقائق من كربونات الكالسيوم او بشكل املاح الكالسيوم التي تتفاعل مع حامض الكربونيك لتكوين كربونات الكالسيوم

3. املاح الكربونات الذائبية في الماء الارضي القريب من سطح التربة

4. ترسيب الكربونات بعد تشبيع ماء الري او الماء السيحي

وقد تساعد عوامل كثيرة في نشوء وتكوين كربونات الكالسيوم منها التساقط الموسمي والتبخر والنتح ودورات الترطيب والتجفيف والري والغمر وعمق الماء الارضي والتركيب الكيميائي لمياه الري وغيرها .

أشكال معادن الكربونات في الترب

تتواجد معادن الكربونات في الترب والرواسب بأشكال واحجام مختلفة ويمكن من خلال تشخيص تحديد الاشكال التالية لتواجد معادن الكربونات Gile(1961)

1. أغلفة Coating على الحبيبات او مالئة للتصدعات
2. رقائق Flakes في الحالة المنفصلة ضمن افق الترب
3. عقد Nodules
4. اسطوانة Cylinder
5. متصلة Concretionary
6. عروق Veined

وقد أضاف (Hammes et al.,(2003 وجود معادن الكربونات بهيئة اصداف كلسية في الرواسب البحرية او بشكل بلوري ذات نظام سداسي .

ويتواجد ما يقارب 69 معدنا كربوينا في الطبيعة ،ومن هنا تأتي اهمية دراسته كمكون معدني مهم يؤدي دورا فعالا في تغيير العديد من صفات التربة

تقسيم معادن الكربونات الى مجاميع وفقا لاختلاف تركيبها وخصائصها الكيميائية

أولا: مجموعة معادن كربونات الكالسيوم

تضم هذه المجموعة عدد من المعادن ذات التركيب الكيميائي المتشابه تقريبا مع اختلاف التركيب البلوري والمورفولوجي لها مما ينعكس ذلك على خصائص وثباتيه وانتشار هذه المعادن.

وتضم هذه المجموعة معادن الكلسايت [$CaCO_3$,Calcite]

معادن الاركونايت [$CaCO_3$,Aragonite]

معادن الايكايت [$CaCO_3.6H_2O$,Ikaite]

مع احتمالية صور غير متبلورةamorphous من هذه المعادن تحت ظروف بيئية مختلفة

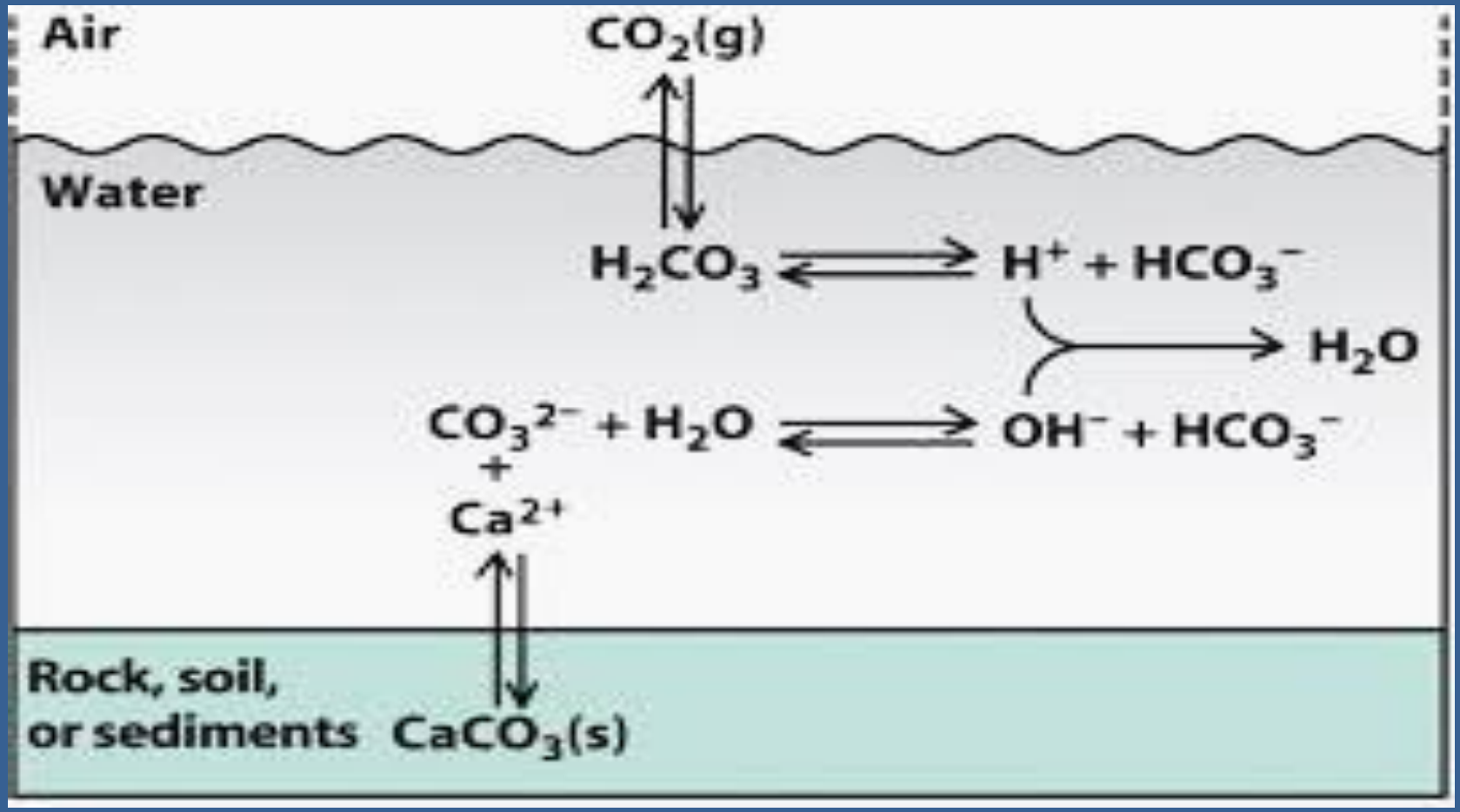
جدول(1): حاصل الاذابة للمعادن النقية عند درجة حرارة 25 درجة مئوي وضغط 1 جو حسب Dixon et al.,(1977

المعدن	التركيب الكيميائي	حاصل الاذابة $(Mole/L)^2$	المصدر
calciteالكالسايت	$CaCO_3$	$3.9x10^{-9}$	Langmuir,1968
Aragoniteالاركونايت	$CaCO_3$	$5.5x10^{-9}$	Langmuir,1964
Dolomiteالدولومايت	$CaMg(CO_3)_2$	10^{-17}	Hsu,1967
Nesquehoniteالنسكونايت	$MgCO_3.3H_2O$	10^{-5}	Langmuir,1965
Magnesiteالمغنسايت	$MgCO_3$	$7.9x10^{-9}$	Langmuir,1965

أن معدن الاركونايت يشه معدن الكالسايت بالتركيب الكيميائي ويختلف عنه في الشكل البلوري . حيث يوجد معدن الكلسايت بأشكال سداسية في حين يوجد معدن الاركونايت بشكل معيني.

ويشكل معدن الكلسايت النسبة العظمى من الترب العراقية حوالي 90% من الكربونات المعدنية الصلبة .

Calcium carbonate Formation in Rock , soil, or sediments



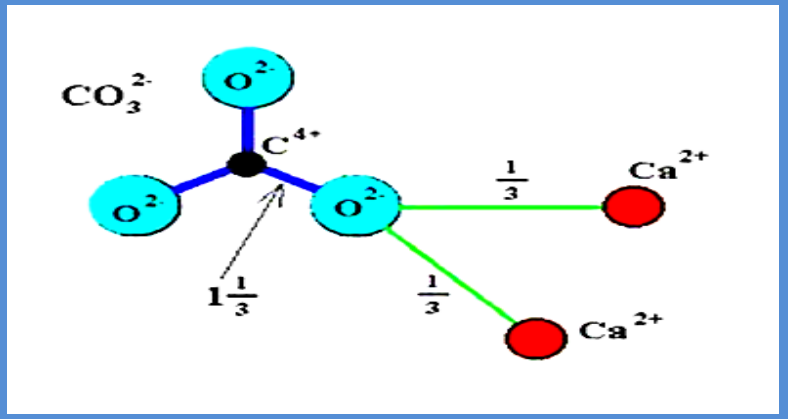
تكوين كربونات الكالسيوم في الترب العراقية

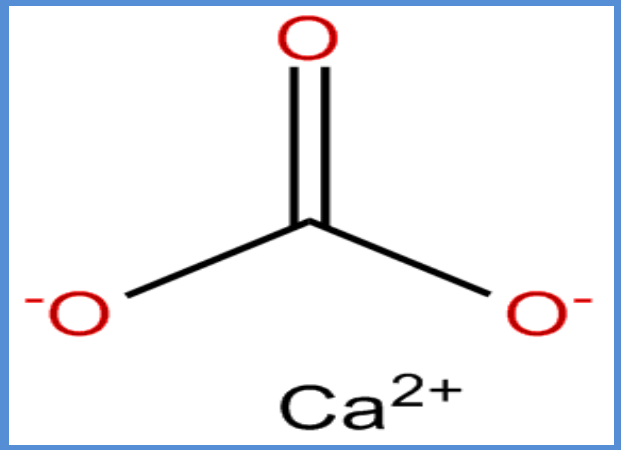
يتكون هذا الملح من اتحاد ايون البيكربونات HCO_3^- مع ايون الكالسيوم Ca^{2+} لتكوين بيكربونات الكالسيوم $Ca(HCO_3)_2$ ، وعند تعرض هذا الملح الى الحرارة والجفاف يفقد جزء من ثاني اوكسيد الكربون بشكل غاز مكونا كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وفقا للمعادلات التالية:-

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

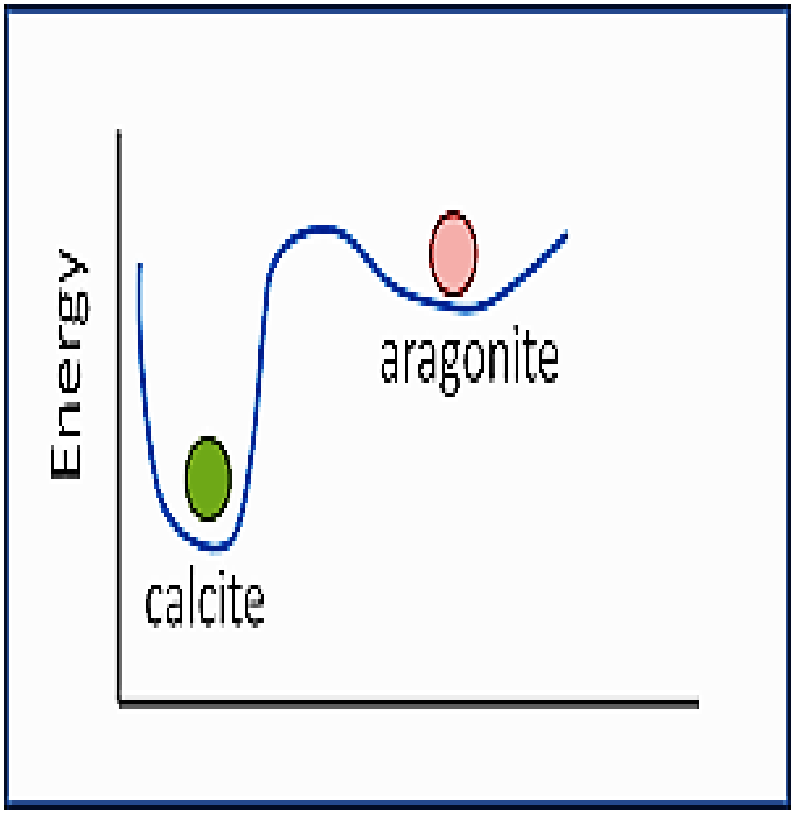
$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{عند الجفاف}} CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$CaCO_3$ (Calcite) Crystal





Aragonite Crystal



الترب الكلسية او الجيرية Calcareous Soils

الترب الكلسية هي الترب التي تحتوي على نسب عالية من كربونات الكالسيوم والتي تؤثر على خواص الترب الفيزيائية والكيميائية والخصوبية . وقد اتفقت معظم الدراسات بأن الترب الكلسية هي الترب التي تجاوزت فيها نسبة كربونات الكالسيوم عن 8-10% وقد تصل في بعض الترب الى 70%.

الخواص الكيميائية للترب الكلسية

1. درجة التفاعل pH

ان التحلل المائي لكربونات الكالسيوم قد يرفع رقم الـ pH للترب الى 7 او 10 وخاصة عند غياب غاز ثاني اوكسيد الكربون تبعا للتفاعل التالي:-

$$CaCO_3 + H_2O \longleftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$$

وتحت الظروف الطبيعية لا يحدث تركم لأيونات الهيدروكسيل المسؤولة عن رفع قيمة الـ pH ، وذلك نتيجة تواجد تراكيز مختلفة من غاز ثاني اوكسيد الكربون والذي يكون في حالة اتزان مع محلول التربة مكونا حامض الكربونيك الذي يعمل على خفض قيمة الـ pH الفعلي في الترب الكلسية الى 8.2 الى 8.4 وذلك في حالة سيادة كربونات الكالسيوم.

ومن الجدير بالذكر ان تواجد تراكيز عالية من الاملاح الذائبة قد تسبب انخفاضا ضئيلا في رقم الـ pH وذلك نتيجة للانضغاط المحدود في سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة وقلة تركيز الايونات للترب الكلسية بعاملين اساسيين هما ضغط غاز ثاني اوكسيد الكربون pHفيها. ويتحدد رقم الـ pH الترب وتركيز ايونات الكالسيوم الذائبة في محلول التربة.. بصورة عامة فأن قيمة الـ pH تتناقص تدريجيا بزيادة ضغط غاز ثاني اوكسيد الكربون في هواء التربة الكلسية بحدود 8.3 ثم نتيجة تنفس الجذور ونشاط الكائنات الحية وتحلل المواد العضوية واذابة بعض معادن التربة

2. ترسيب الفوسفات من محلول التربة

اوضحت العديد من الدراسات ان سطوح حبيبات معادن الكربونات لها القدرة على امتزاز انيونات الفوسفات الذائبة في محلول التربة على سطوحها خصوصا عند التراكيز العالية نسبيا . كما تتم عملية الترسيب وهو تفاعل كيميائي بين الفوسفات الذائبة وايونات الكالسيوم مكونة سلسلة من مركبات فوسفات الكالسيوم الثنائية والثلاثية ، هذا بالإضافة الى دور كربونات الكالسيوم في رفع قيمة pH محلول التربة .وبالطبع عند ترسيب الفسفور فأنه يفقد قدرته على الذوبان وتقل جاهزيته للنبات.

3. فقد الامونيا Lose NH_3

لوحظ ان النباتات المزروعة في الترب الكلسية لا تستجيب للتسميد النيتروجيني بالدرجة الكافية . ويرجع السبب في ذلك الى تواجد نسب عالية من كربونات الكالسيوم التي تؤدي الى رفع قيمة pH التربة . اي تواجد تراكيز عالية من ايونات الهيدروكسيل OH^- والتي تتفاعل عادة مع ايونات الامونيوم وتحوله الى غاز الامونيا المتطاير . تبعا للمعادلة التالية:-

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

وقد وجد انه عند رفع قيمة pH الى حوالي 8 فأن كمية الامونيا المتطايرة تعادل 8% من الكمية المضافة على هيئة كبريتات الأمونيوم وترتفع النسبة الى حوالي 40% عندما ترتفع قيمة pH الى 9 . لذا فأن معظم الاراضي الكلسية التي تصل قيمة pH الى 8.5 نتوقع حدوث فقدان للأمونيا من الاسمدة النيتروجينية .

وقد يحدث تفاعل مباشر بين كربونات الكالسيوم مع سماد كبريتات الامونيوم مثلا المضاف مؤديا الى تطاير الامونيا حسب المعادلات التالية:-

$$CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3$$

كربونات الكالسيوم كبريتات الامونيوم كبريتات الكالسيوم كربونات الامونيوم

$$(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow NH_3 + CO_2 + H_2O$$

كربونات الامونيوم الامونيا ثاني اوكسيد الكربون الماء

القشرة السطحية Surface crust هي طبقة لا يتعدى سمكها عدة سنتيمترات من حبيبات تربة تفككت بفعل عوامل عديدة ثم تصلبت عند الجفاف نتيجة التصاق الحبيبات الناعمة بعضها ببعض بقوى فيزيائية وكيميائية. وتظهر بوضوح في الترب الكلسية .

وميكانيكية تكوينها هي عملية فيزيوكيميائية حيث يتحكم فيها ايضا نوعية المعادن السائدة ونوعية الأيونات الموجبة المتبادلة والتي تحدث التفرقة الكيميائية Chemical dispersion . كما ان تركيز الاملاح في الترب ومياه الري والبزل يؤثران بدرجة كافية في تكوين القشرة .وخاصة ما تحتويه من ايونات البيكربونات وحامض الكربونيك الذي يعمل على اذابة جزء من كربونات الكالسيوم الى صورة ذائبة من بيكربونات الكالسيوم والتي عند جفاف القشرة السطحية تترسب مرة اخرى على صورة مادة لاحمة من كربونات الكالسيوم بين الحبيبات مسببة تصلبها وتماسكها تبعا للمعادلات التالية:-

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \xrightarrow{\text{رطوبة}} Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{جفاف}} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

لذا ينصح بإضافة المادة العضوية لتقليل ارتباط الحبيبات وزيادة عمق الحراثة واستعمال محاصيل زراعية ذات جزور متعمقة .

Form of calcium carbonate in soils

ثانيا : معادن كربونات المغنسيوم

تأخذ معادن كربونات المغنسيوم أشكالا تركيبية متقاربة قد يكون ابرزها معدن المغنسايت ذو التركيب الكيميائي $MgCO_3$ والذي تكون ذائبيته عالية مقارنة مع معدن الكلسايت.

توجد ثلاث صور لمعدن كربونات المغنسيوم والتي تختلف في اذابتها هي:-

$MgCO_3$(Magnesite)	log K=10.69
$MgCO_3.3H_2O$ (Nesquehonite)	Log K= 13.49
$MgCO_3.5H_2O$(Lansfordite)	log K= 13.62

أقلهم إذابة هو معدن المغنسايت

ثالثا: معادن كربونات الكالسيوم والمغنسيوم (الدولومايت)

الدولومايت هو عبارة عن مركب كيميائي من كربونات الكالسيوم والمغنسيوم $CaMg(CO_3)_2$

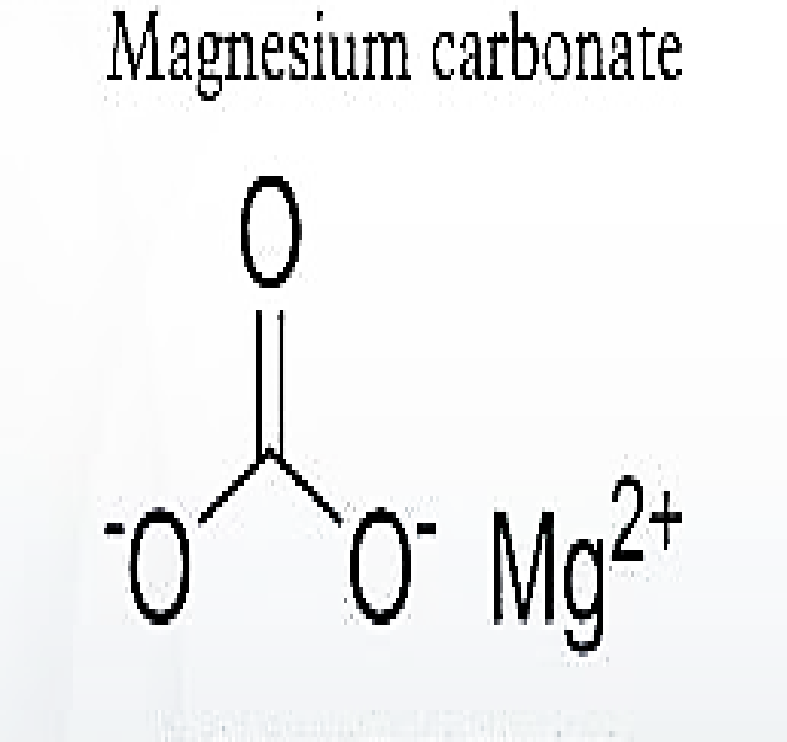
وقد ذكر Kessel et al.,(2000) بأن معدن الدولومايت يتواجد بشكل بلورات منفردة ذات اشكال معينية ولون اصفر الى وردي .

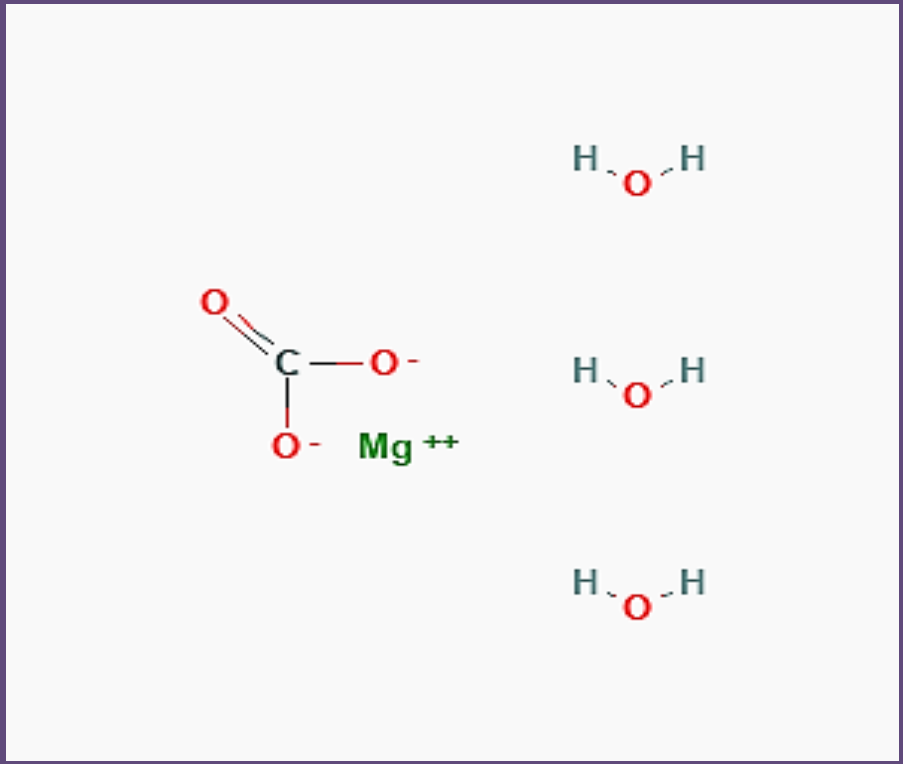
ويتكون معدن الدولومايت من احلال ايونات المغنسيوم Mg^{2+} محل ايونات الكالسيوم في معدن الكالسايت في عملية يطلق عليها من الناحية الجيوكيميائية بظاهرة الدلمته Dolomitization وفق المعادلة التالية:-

$$2CaCO_3 + MgSO_4 \longrightarrow CaCO_3.MgCO_3 + CaSO_4$$

Magnesite Crystal

Magnesium carbonate





الكربونات الكلية والكربونات النشطة Total Carbonate and Active Carbonate

هنالك العديد من الدراسات ركزت على محتوى الترب من الكربونات الكلية الا ان الدراسات اللاحقة اكدت اهمية قياس محتوى الترب من الكربونات النشطة Active carbonate

عرف Bock(1974) الكربونات النشطة على انها ((اجزاء الكربونات الكلية المتواجدة بشكل دقائق بحجم دقائق الطين والغرين))

واكدت العديد من الدراسات دور الكربونات النشطة في العديد من التفاعلات الفيزيوكيميائية بالترب حيث يرتبط ذلك بمساحتها السطحية العالية والتي لها دور كبير في العديد من التفاعلات في الترب والرواسب

كيمياء معادن الكربونات في الترب

غالبا ما يتم دراسة كيمياء معادن الكربونات في الترب باتجاهين :-

1. تفاعلات الاذابة والترسيب للكربونات في الترب

2. تفاعلات وتداخلات سطوح معادن الكربونات مع مختلف العناصر المعدنية والعضوية

سوف نتطرق الى تفاعلات الاذابة والترسيب لأنها تدخل ضمن كيمياء التربة اما المحور الثاني فتدخل ضمن خصوبة التربة

تفاعلات الاذابة والترسيب

ذكر Lindsay(1979) ان معدن الكلسايت أقل معادن الكربونات الكالسيوم ذائبية وان معدن الاركونايت اكثر ذائبية منه بقليل ويرتبط ثبات واستقرار اي معدن من معادن الكلسايت بعوامل رئيسية هي:-

1. تركيز الكالسيوم الذائب Ca^{2+}
2. ضغط غاز ثاني اوكسيد الكربون CO_2
3. درجة الحرارة
4. تركيب محلول التربة عند الاتزان
5. حجم بلور كربونات الكالسيوم

ويمكن اعتبار فعالية غاز $\mathbf{CO_{2(g)}}$ هو العامل المسيطر على ذائبية واستقرار معادن كربونات الكالسيوم .وقد ذكر باحثين الى وجود عامل اخر هو حجم بلورة كربونات الكالسيوم حيث ان الحبيبات الصغيرة الحجم جدا تكون ذات ذوبان اعلى من البلورات الكبيرة

جدول(2): تأثير معدل حجم دقيقة الكلسايت على ثابت الاتزان الثرموديناميكي

Chave & Schmalz(1966)

قطر البلورة (سم)	ثابت الاتزان الكيميائي
1	$10^{-8.41}$
$1X\ 10^{-4}$	$10^{-8.40}$
$2X\ 10^{-5}$	$10^{-8.34}$
$1X\ 10^{-5}$	$10^{-8.33}$
$1X\ 10^{-6}$	$10^{-7.7}$