MARINA MESOPOTAMICA 23 (1): 63-76 2008

# السلوك الفيزيوكيميائي لمعادن الكاربونيت في ترب ورواسب ومياه المسطحات المدية لشمال غرب الخليج العربي وشط العرب

**دنيا خيرالله خصاف الخزاعي *كاظم مشحوت عواد **بدر نعمة البدران**

*مركز علوم البحار/ جامعة البصرة * كلية الزراعة/جامعة البصرة ** كلية العلوم/ جامعة البصرة*

**الخلاصة**

تعد دراسة السلوك الفيزيوكيميائي لمعادن الكاربونيـت بتـرب ورواسب المسطحات المدية لشمال غرب الخليج العربي وشط العرب ذات اهمية كبيرة في تشخيص مركبـات الكاربونيـت فـي التـرب والرواسب. نفذت تجربة مختبرية أستخدمت فيها تراكيز مختلفة من بيكاربونات الصوديوم (0.008، 0.03، 0.09، 0.15، 0.18، 0.24) مول.لتر$^{-1}$ مع نسب من محلول (0.01) مول.لتر$^{-1}$ كلوريد الكالسيوم. وعومات مع احجام مختلفة من محلول كلوريد الصوديوم للتوصل الى قوة ايونية ثابتة. وحضنت تحت درجة حرارة (15 و30) م$^{o}$ ولفترات زمنيـة مختلفـة (24، 48، 72، 100، 200، 300، 600) سـاعة. قيست بعد الفترات المحددة كل من PH, E.C, Ca, $HCO_3$ والقاعدية الكليـة فـي المحاليـل. اسـتخدمت فـي الدراسـة نمـوذج Davies & Jones (1955) او Reddy & Nancollass (1971) لغرض وصف ميكانيكية ترسيب معادن الكربونات التي يمكن وصفها بأنها عبارة عن مرحلة الترسيب التلقائي لكاربونات الكالسيوم يعقبهـا تنظيم بلوري وتراكم ترسيب يؤدي الى أكتمال نمو البلورة وأن ثابـت معدل سرعة الترسيب يكون اعلى في المرحلة الأولى يعقبها انخفاض او ثبات لمعدل سرعة التبلور.

المقدمـة

يوجـد فـي الطبيعـة العـشرات مـن معـادن الكربونيـت ذات التركيـب الكيميـائي والبنائي المختلف التي غالباً ما تنتشر في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة، وأن لهذه المعادن دورا "تأثيريا"علـى معظـم الـصفات الكيميائيـة والفيزيائيـة والخصوبية والحيوية للترب. لذا فقد اتجه الاهتمام إلى دراستها كمكون معدني مهم فـضلا" عـن وجودهـا فـي مـادة التربـة ضـمن المفـصولات المختلفـة (Liang *et al*., 1996a).

يرتبط ثبات واستقرار أي من معادن كاربونات الكالسيوم بعوامل رئيسية هي تركيز الكالسيوم الذائب وضغط ثاني أو كسيد الكاربون ودرجـة الحـرارة وpH وتركيب محلول الأتزان (Zuddas & Mucci, 1998; Manoli & Dalas, 2000).

ويمكـن أعتبـار فعاليـة ثاني أوكسـيد الكاربـون العامل المسيطر علـى ذائبيـة واستقرار معـادن كاربـونات الكالسيـوم (Zuddas & Mucci, 1998). وأشار Sheikholeslami & Ong (2003) إلى وجود عامل أخر يؤثر على ذوبان الكربونات وهو حجم بلورات الكاربونات crystal size, وقد اتضح مـن خـلال التجربة بأن الحبيبات الصغيرة جداً كانت ذات ذوبان أعلى من البلورات الكبيـرة بسبب زيادة المساحة السطحية للحبيبات التي في تماس مع المحلول.

توصل Loste *et al*. (2003) إلى أن أيون المغنيسيوم ($Mg^{+2}$) يمكن أن يمنع ترسيب وتكوين الكالسايت فضلاً عن إمكانية زيادة ذائبيته.

كما استنتج Meldrim & Hyde (2001) بأن ثباتية الكالسايت انخفضت مـع زيـادة محتـواه مـن ايونـات المغنيـسيوم. وقـد درس عـدد مـن البـاحثين (Liang *et al*., 1996a,1996b; DeLeeuw & Parker, 2000; 1998a; 1998b) امكانية احلال ايونات المغنيسيوم في داخل البلورة محل ايونـات الكالـسيوم وأن الكالسايت الحاوي على نسب عالية من ايون المغنيسيوم (أعلى من 10%) كان ذا ذوبا نية عالية مقارنتاً بالكالسايت الحاوي على نسب منخفـضة مـن المغنيـسيوم (Meldrum & Hyde, 2001). وتوصـل Reddy & Wang (1980) إلـى أن

وجود أيونات المغنيسيوم قد تثبط ترسيب الكالسايت بسبب امتزازه على سطح الكالسايت وقد أيد كل من Compton & Brown (1994) و Arvidson & Mackenzie (2000) تلك الاستنتاجات مع التأكيد على أن عملية إحلال أيون المغنيسيوم في شبكة معدن الكالسايت قد تؤدي إلى تكوين معدن ثانوي يطلق علية اسم الكالسايت ذا المحتوى الواطئ من المغنيسيوم low Mg-calcite (LMC) وباستمرار الزيادة وصولاً إلى 10% يتكون الكالسايت ذو المحتوى العالي من المغنيسيوم high Mg-calcite (HMC) وعندما تصل نسبة الإحلال إلى اكثر من 25 % يتكون معدن الدولومايت اماكاربونات الكالسيوم الخالي تماما" من المغنيسيوم يسمى الأراكونايت وهو طور غير مستقر للـ CaCO3 وسرعان ما يحصل فيه انقلاب conversion تحت الظروف السطحية الى الكالسايت وهو الطور الأكثر استقرارا"تحت الظروف السطحية وأن ذائبية هذه التكوينات تميل إلى تقليل في الذائبية مع زيادة نسبة إحلال أيون المغنيسيوم بالشبكة البلورية **Compton & Brown, 1994; Mcbrid, 2000; Schubel *et al*., 2000; Deleeuw, 2000).**

أشار Zuddas & Mucci (1998) الى ان قيمة IAP $CaCO_3$ في مياه النهر قد تكون فوق التشبع بمعدن كاربونات الكالسيوم وبقيمة IAP=**$10x7.9^{-8}$ مول$^2$.لتر$^{-2}$** وان نسبة IAP/Ksp تساوي 3.1. اما Levey *et al.* (1982) فقد توصلوا إلى إمكانية ترسيب معدن كاربونات الكالسيوم في الترب المروية بمياه غنية بأيونات الكالسيوم مع وجود تبخر كاف للمياه وان قيمة IAP المحسوبة تمثل حالة فوق التشبع لمعدن الكالسايت النقي. لذا فان الدراسة الحالية قد اتجهت لتتناول وصف الية ومعدل سرعة ترسيب معادن الكربونات مختبرياً تحت نظام ملحي مشبع.

**مواد العمل وطرائقه**

حضرت محاليل مشبعة من كربونات الكالسيوم بعد خلط نسب من محلول 0.01 مول.لتر$^{-1}$ كلوريد الكالسيوم المحضر عند pH يساوي 7 و0.02 مول.لتر$^{-1}$ بكربونات الصوديوم والمحضر عند pH يساوي 7 لغرض التوصل إلى محاليل مشبعة ذات تراكيز متباينة وهي 0.008 و0.03 و0.09 و0.15 و0.18 و0.24 مول.لتر$^{-1}$ كربونات الكالسيوم. أضيفت أحجام مختلفة من محلول 1 مول.لتر$^{-1}$ كلوريد الصوديوم لغرض التوصل إلى قوة أيونية ثابتة في جميع المحاليل المشبعة 0.5 مول.لتر$^{-1}$. استخدمت في جميع محاليل الخليط مواد كيميائية نقية Analytical grade بعد أذابتها بماء مقطر خالي من ثاني أو كسيد الكاربون ووضع الخليط في أنابيب اختبار زجاجية مغسولة بمحاليل غسيل (حوامض مخففة) لغرض إزالة جميع الشوائب ثم أغلقت بغطاء لمنع التبادل الغازي حضنت الأنابيب في حاضنة مع الرج المتقطع تحت درجة 15±1 م° (مع تحضير مجموعة أخرى حيث حضنت تحت درجة حرارة 30±1 م° ولفترات زمنية مختلفة أبتدأ من الفترة المباشرة بعد الخلط (الوقت صفر) وفترات زمنية لاحقة هي: 24 و 48 و 72) و 100 و 200 و 300 و 600 ساعة. رشح المعلق بواسطة ورق ترشيح Whatman (41) لغرض إزالة الأملاح غير الذائبة ثم قيس pH و E.C وتركيز أيونات الكالسيوم والبيكاربونات والقاعدية الكلية في المحلول الرائق وفقا" للطرائق المحددة في Page *et al*. (1982)

**الحسابات وتطبيقات المعادلات الحركية**

تم حساب النشاط الآيوني لأيون الكالسيوم والكربونات بعد حساب تركيزهما بعد حساب معامل النشاط الآيوني وباستخدام معادلة Davies (1962).

أعتمد عدد من النماذج الحركية لغرض دراسة ميكانيكية تفاعل وترسيب كربونات الكالسيوم وعلى النحو التالي:

**اولا" : نموذج Burton *et al* . (1951)**

أعتمد نموذج Burton *et al* .,(1951) في حساب ثابت سرعة تبلور الكالسايت من ميل العلاقة المرسومة بين تركيز الكالسيوم الكلي المتبقي والزمن حيث وضعت قيم معدل التبلور بوحدة المساحة السطحية ملي مول.سم$^{2}$.ثا$^{-1}$.

**ثانياً: Davies &Jonese (1955)**

أقترح Davies & Jonese (1955) نموذجين لحساب ثابت سرعة تبلور الكالسايت حيث تصف المعادلة التالية النموذج الأول :

$$R=-dCa/dt=k_2S([Ca]-[Ca]_{eq})([CO_3]-[CO_3]_{eq}) \ldots\ldots \quad [1]$$

[ ] وeq [ ] تركيز آيونات التبلور في محلول الأبتدائي وبعد الأتزان على التوالي و k تمثل ثابت سرعة التبلور و S المساحة السطحية للبلورة .

[ ] وeq [ ] تركيز آيونات التبلور في محلول الأبتدائي وبعد الأتزان على التوالي و k تمثل ثابت سرعة التبلور و S المساحة السطحية للبلورة.

أما النموذج الثاني: فأن المعادلة التالية تعبر عن ترسيب الكالسايت بعد الأخذ بنظر الأعتبار حساب معامل النشاط لآيون الكالسيوم (f) بواسطة معادلة Davies (1962).

$$R=SKf^2_2([Ca^{+2}]^{1/2}[CO_3]^{1/2}-Ksp^{1/2}\ f_2^{-1}) \quad \ldots\ldots\ldots[2]$$

ويمكن أستخدام كلا النموذجين في حالة عدم تساوي آيونات الكالسيوم والكاربونات في الخليط الملحي.

**ثالثاً: نموذج Raddy & Nancollas (1971)**

أقترح Raddy & Nancollas (1971) النموذج التالي لحساب ثابت سرعة تبلور الكالسايت

$$-dq/dt=Krxn\{[q/q_{eq}]-1\}^n= Krxn\{S-1\}^n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots [3]$$

أي $-[dq/dt]_o= Krxn\{S_o -1\}^n$

$$Log[-dq/dt]_{\circ=} Log\ Krxn+nLog[S_o -1] \quad \ldots\ldots\ [4]$$

حيث أن Krxn تمثل ثابت سرعة التبلور بوحدة (مول.لتر$^{-1}$.ساعة) وn تمثل رتبة التفاعل Order of reaction أما q=$\{[Ca^{+2}][CO_3^{-2}]\}^{2/1}$ لكاربونات الكالسيوم المترسبة النقية وأن قيمة S تمثل نسبة فوق التشبع supersaturation وتساوي $(q/q_{eq})$ وأن $q_{eq}$ تساوي $\{[Ca^{+2}][CO_3^{-2}]\}^{2/1}$ بعد الأتزان ويمكن حساب ثوابت المعادلة بعد رسم العلاقة بين log{-[dq/dt]} مقابل log[S-1] فأن الميل يمثل قيمة (n) والتقاطع للخط المستقيم يساوي log Krxn .

## النتائج والمناقشة

### نموذج Burton *et al.* (1951)

عند متابعة تغير تركيز أيونات الكالسيوم المتبقية في المحلول مع زمن التفاعل، فأن النتائج الموضحة في الشكل (1) توضح الانخفاض الحاد لتركيز أيونات الكالسيوم خلال الساعات الأولى يعقبه أنخفاض تدريجي أستمر خلال فترة زمنية أطول، أي يمكن من خلال وصف سلوك تركيز أيونات الكالسيوم المتبقية في المحلول التوصل إلى مستقيمين يمثل الميل في كل واحد؛ منها سرعة تبلور كربونات الكالسيوم (Plummer *et al.*, 1996; Drybodt *et al.*, 2003). يعني ذلك إمكانية وصف التفاعل بخطوتين الأولى سريعة وتلقائية يعقبها تفاعل بطيء، وان معدل سرعة التفاعل (الميل) تزداد مع زيادة التركيز البدائي للخليط الملحي (الشكل1)، اللذان ارتبطا بعلاقة إحصائية عالية المعنوية **r=0.84 و**r=0.99 عند مستوى احتمال 1% للميلين الأول والثاني على التوالي.

لقد أوضح Reddy *et al.* (1971) بأن عملية تبلور كربونات الكالسيوم في نظام محضر من تراكيز فوق التشبع تنقسم إلى مرحلتين الأولى تمثل مرحلة الانتشار وتتضمن الانتقال الكتلي للأيون عبر طبقة التأدرد الأيوني. والمرحلة الثانية تمثل حالة الاختلاط والاندماج الأيوني مع تنظيم وترتيب الطبقات البلورية. وغالباً ما تكون مرحلة الانتشار سريعة مما يعني إن ميكانيكية التبلور هي الخطوة الأكثر تحكماً في عملية تكوين البلورة. ويبدو إن لمستوى التراكيز البدائية المستخدمة في التجربة دوراً هاماً في حصول تلقائية التبلور والترسيب، مما يفسر

حالة الانخفاض السريع لتراكيز أيونات الكالسيوم المتبقية في المحلول مـع قـصر فترة زمن التفاعل.

أوضحت نتائج الدراسة الحالية السلوك المتشابه لجميع التراكيز البدائية فـي اتخاذها خطوتين للتعبير عن تفاعلات النظام مع تباين واضح في قيم معدل سرعة التفاعل مما يعكس تأثير التراكيز البدائية على معدلات التبلور الناتجة. لقد انخفض تركيز أيونات الكالسيوم بعد الخلط للمحاليل بنسب 20 و 14.5 و11.5 و11.25 و 10.25 و 12.75 % من التركيز الكلي البدائي وبالترتيب التـصاعدي أي ان جميع التراكيز البدائية للكالسيوم قد انخفضت واشترك أقل مـن نـصف تركيـز الكالسيوم بالترسيب التلقائي لكاربونات الكالسيوم ثم أعقبه أنخفاض تدريجي أستهلك خلاله الكالسيوم ليصل الى نسب تراوحت بيـن 86 % مـن التركيـز البـدائي الأول إلى 90.5% من التركيز البدائي الأخير وخلال فترة 72 ساعة تقريباً لتمثل جميعاً مرحلة الانتشار. في حين اتخذت المرحلة الثانية فترة زمنيـة أطـول مـع استهلاك أقل لأيونات الكالسيوم.

لقد رافق الانخفاض في تركيز أيونات الكالسيوم مع الـزمن انخفاضـاً فـي تركيز أيونات البيكاربونات المتبقية بالمحلول (جدول 1) وكذلك أيونات الكربونات المحسوبة وفقاً للصيغة المقترحة من قبل (Stumm & Morgan, 1981) إضافةً الى انخفاض قيم pH محاليل الاتزان، لقد فـسر Inskeep & Bloom (1986) هذا الانخفاض بسبب تحولات أيونات البيكاربونات وفقا" للمعادلة التالية واستهلاك أيونات الكربونات بالترسيب وبناء البلورة وبالاشتراك مع أيونات الكالسيوم.

$$HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{-2}$$

الأ ان Reddy *et al* . (1981) اقترح ثلاث صيغ لتوضيح تلك الاختلافات وهي:-

$$Ca^{+2} + HCO_3^- \leftrightarrows CaCO_3 + H^+$$

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

$$Ca^{+2} + 2HCO_3^- \leftrightarrows CaCO_3 + H_2CO_3$$

ويبدو أن توافر تراكيز كافية من أيونات الكالسيوم والبيكاربونـات او الكربونـات سوف تسهم في ترتيب وبناء بلورة الكالسايت في الأوساط الخاليـة مـن عوامـل التأثير المعرقلة للتفاعل (Hammes *et al*., 2003).

**نموذج Davies & Jones** (1955)

بينت نتائج التحليلات الإحصائية (جدول 2) التوصل الى خـط مـستقيم ذي علاقة إحصائية عالية المعنويـة عنـد مـستوى (1%) وبمعامـل تحديـد عـالٍ ($R^2$=0.99**) إلى ($R^2$=0.98**) للفترة الزمنية البدائية وبعد (72 ) ساعة على التوالي لتوضح إمكانية صيغة النموذج من وصف سلوك التفاعـل فـي مرحلـة الاندفاع التلقائي (بعد الخلط مباشرة) ولمدى جميـع التراكيـز الأوليـة للخلـيط المستخدم . أي يمكن استخدام جميع الفرضيات والأسس التالية والخاصة بالمعادلة في وصف سلوك التفاعل بالمرحلتين :-

1- تتكون طبقة واحدة من أيونات متأدردة تغطي البلورات المترسبة.

2- الأيونات المتأدردة للطبقة السطحية الواردة في (1) تدفع إلـى المزيـد مـن الترسيب وتنظيم واكتمال البلورة. وهذا يعني ان مرحلـة الترسـيب التلقـائي لكاربونات الكالسيوم يعقبها تنظيم بلوري وتراكم ترسيب يؤدي إلـى اكتمالهـا والى نمو البلورة.

ومن خلال النتائج المستحصلة من جدول (2) بأن قيمة معـدل سـرعة التفاعـل المحسوب في المعادلة في مرحلة الاندفاع التلقائي 57.38 مول.لتر$^{-1}$.م$^{-1}$.سـاعة$^{-1}$ قد تفوق بمقدار 11 درجة بالمقارنة مع قيمته المحسوبة في مرحلة التنظيم البلوري 46 مول.لتر$^{-1}$.م $^{-1}$.ساعة$^{-1}$ بعد فترة 72 ساعة من التفاعل. وهذا يفـسر قـدرة المعادلة علىالاستجابة لتغاير معدل سرعة التفاعل مع التغيرات من تراكيز أيونات الكالسيوم والكاربونات في محاليل الاتزان خلال المرحلتين في نظام مشبع ومـدى تراكيز واسعة. أن فشل Inskeep & Bloom (1986) للتوصل إلى علاقة خـط مستقيم قد يعود إلى تثبيت تركيز أيون الكالسيوم او أيون الكاربونات مما لا يجعل هنالك فرق بين تركيز الأيونات البدائي وبعد الاتزان.

اما الصيغة الثانية لنموذج Davies & Jones (1955) الموصوفة بالمعادلة (2) فقد أعطت أيضا" وصفاً بعلاقة خط مستقيم عالي المعنوية عند مستوى 1% وبمعامل تحديد اقل وفي كلتا المرحلتين من التفاعل: مرحلة الاندفاع التلقائي ($R^2$=0.91**) ومرحلة التنظيم البلوري ($R^2$=0.92**) بالمقارنة مع الصيغة الأولى للنموذج. تتفق هذه النتائج مع ما توصل إليه العديد من الباحثين أمثال House (1981) و Kezmierzzak *et al.* (1982). كما يعزو عدد أخر من الباحثين امثال (Inskeep & Bloom, 1986; Chong & Sheikholeslemi, 2003) أسباب التوصل الى علاقات إحصائية عالية المعنوية في كلتا الصيغتين لنموذج Davies & Jones لتطابقها مع الصيغة الرياضية لنموذج Rrddy & Nancollas (1971) التي استطاعت وبنجاح من وصف سلوك التفاعل في العديد من التجارب المختبرية وباستخدام محاليل مشبعة (Sheikholeslemi & Ong, 2003) وبشكل عام فان نجاح نموذج Davies & Jones بكلتا الصيغتين تعني حدوث الترسيب التلقائي لكاربونات الكالسيوم وما يعقبها من تنظيم بلوري يتضمن تكوين طبقة سطحية لأيونات متأدردة ذات توازن كيميائي مع ما يقابلها من ايونات في محلول الأتزان.

**نموذج Reddy & Nancollas (1971)**

بينت النتائج الموضحة في الجدولين (3 و4) إمكانية التوصل الى علاقة خط مستقيم في وصف مسار التفاعل وبعلاقة إحصائية عالية المعنوية عند مستوى 1% خلال دراسة التفاعل في مرحلة الاندفاع التلقائي spontaneous sarge stage (الزمن بعد الخلط مباشرة) حيث معامل التحديد يساوي ($R^2$=0.93**) في حين تباينت في بداية مراحل التنظيم البلوري اللاحقة بين($R^2$=0.89**) الى ($R^2$=0.97**). ان قيمة(n) وفي كلتا المرحلتين تقترب من (1) لتؤكد إمكانية وصف التفاعل من الرتبة الأولى واعتماده على التركيز البدائي لأيون الكالسيوم او أيونات الكربونات او كلتاهما. تتفق النتائج الحالية مع ما توصل اليه العديد من الباحثين امثال Plummer & Busenberg (1982) و Gutjahr *et al.* (1996) و

Chong & Sheikholeslam. (2004) والـذين اسـتنتجوا بـأن قـيم (n) تقـع بيـن(1.16) و (1.61) لمدى واسع من تراكيز الخليط الملحي المشبع.

ان قيم Krxn في مرحلة الاندفاع التلقائي قد ارتبطت بعلاقة عكـسية مـع الزمن حيث انخفضت قيمة Krxn من $2.72X10^{-3}$ مول.لتر$^{-1}$.م$^{-1}$.ساعة$^{-1}$ فـي بداية الأندفاع التلقائي الـى $8.6X10^{-7}$ فـي مرحلـة التنظـيم البلـوري (بعـد 300ساعة). أي ان ثابت سرعة الترسيب قـد ازداد بمقدار يتراوح بيـن 300-400 مرة في مرحلة التنظيم البلوري بالمقارنة مع المرحلـة البدائيـة للانـدفاع التلقائي. كما تأثرت قيمة ثابت سرعة الترسيب بمستوى التركيز البـدائي للخلـيط الملحي، حيث ارتبط كل العـاملين بعلاقـة إيجابيـةمن خـلال تـسجيل قيمـة $1.04 X 10^{-5}$ مول.لتر$^{-1}$.ساعة$^{-1}$عند التركيـز الاول ليـزداد إلـى $4.4X10^{-3}$ و$1.29 X 10^{-3}$ مول.لتر$^{-1}$.ساعة$^{-1}$ عند التركيز الخامس والسادس على التـوالي بمعدل زيادة قدرها (4) مرة. تتفق النتائج الحالية مع ما توصل أليه العديـد مـن الباحثيـــن (Chong & Sheikholeslemi, 2003) أمـــا Nancallas & Reddy (1977) فقد توصلا إلى علاقة خط مـستقيم للنمـوذج وبمعامل تحديد عالي المعنوية ($R^2$=0.968) وبميـل يقـارب n=1.16 لقيمـة الواحد للتعبير عن لرتبة التفاعل في النظام المدروس. ان التوصل إلى علاقة خـط مستقيم للنموذج وبمعامل تحديد عالي المعنوية (الجدولين 3 و4). فـي الدراسـة الحالية تعني ضرورة الأخذ بالتفسيرات التالية:-**أولا**":ان التوصل إلى علاقة خـط مستقيم يعني إمكانية الأخذ بقيم حاصل الإذابة المحسوبة بدلا" عن قيمته للكالسايت النقـي لتمثـل حالـة فـوق التـشبع للمحاليـل وبمـدى مـسموح 4<Ω>30 (Nancollas & Reddy, 1977). حيث (Ω) تمثل نسبة التشبع (IAP/Ksp).

**ثانياً**: ان ثابت معدل سرعة الترسيب (Krxn) غالباً ما يكون أعلـى مـن قيمتـه المحسوبة من خلال العلاقة بين تغاير تركيز الكالسيوم والزمن.

قـد يعـود سبب قـدرة النموذج على التعامل بدقـة مع النظام بعد وصول

مستـوى فوق التشبع ($\Omega$>10) مع الأخـذ بجهد سطـح البلـورة الذي يشجـع نمـو وتنظيـم البلـورة لاحقـاً بعـد اكتمـال مرحلـة الترسيـب البـدائي(Reddy & Gaillard, 1981). وان ثابت معدل سـرعة الترسيـب يكون أعلى فـي المرحلة الأولى يعقبها انخفاض او ثبات لمعدل سـرعة التبلـور وان ميل الخط المستقيم يزيد قليلا" عن واحد بسبب زيـادة حالـة فـوق التـشبع (Chong *et al.* 2004).

**ثالثا**":- يتحكم في تفاعل الترسيب اكثر من الية للانتـشار والاخـتلاط الأيـوني وصولا" إلى حالة التوازن (Morase,1983).

## المصادر


Arvidson .R.S., and Mackenzie, F.T. 2000. Temperature dependence of mineral precipitation rate along the $CaCO_3$-$MgCO_3$ join. Aquatic Geochimistry 6: 249-256.

Burton W.K., Cabrera, N. and Frank, F.C. 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces Phil. Trans. Roy. Soc. London 243: 299-358.

Chong T.H & Sheikholeslam R. 2004. Thermodynamics and kinetics for mixed $CaCO_3$ and $CaSO_4$ 2004. precipitation 2003 Chem. Eng. Sci.,56: 5391-5406.

Compton, R.G. and Brown C.A.J 1994. The In hibition of Calcite Dissolution Precipitation :$Mg^{+2}$ Cation. J. Colloid Interface Sci. : 445- 449.

Davies, C.W. 1962. Ion association .Butter worth's, London.

Davies C.W. and Jonese A.L. 1955. The precipitation of silver chloride from aqueous solution. part 2- kinetics of growth of seeds crystals. Trans. Faraday Soc. 51: 812- 817.

DeLeeuw, N.H. and Parker S.C. 1998a. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite and vaterite :an atomistic approach. J. of Phys. Chem. B,102: 2914-2922.

DeLeeuw, N.H. and Parker, S.C. 1998b. Molecular-dynamics simulation of MgO surface in liquid water using shell-model potential for water. Phys Review B, 58: 13901-13908.

DeLeeuw, N.H., Parker, S.C. 2000. Molecular dynamics simulation of crystaldissolution from calcite step. Phys. Review B, 60: 13792-13799.

Drybrodt, W.; Eisenlohr, L. Madry, B. and Ringer, S. 2003. Precipitation Kinetics of calcite in the system $CaCO_3$---$H_2O$---$CO_2$: The conversion to $CO_2$ by the slow process $H^+ + HCO_3^- \rightarrow ^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ as a rate limiting step Geochim. Cosmochim. Acta., 61, 2879-3904.

Gujarat, A.; Dabringhaus, H. Lacmann, R. 1996. J. Crystal Growth, 158: 296-309.

Hammes, F.A. Seka, S. De Knijf, and Verstrate, W. 2003. A novel approach to calcium removal from calcium-rich industrial wast water. Water Res. 37: 699-704.

House W.A. 1981. An experimental investigation of carbon dioxide adsorption during calcite precipitation.

Inskeep, W.p., and Bloom P.R. 1986. CaCO3 super saturation in soil solution of calciaquolls Soil Sci. Soc. Am. J, 50: 11167 - 1172.

Kazmierzzak. T.F., Tomson, M.B. and Nancollas, G.H. 1982. Crystal growth of $CaCO_3$ Acontrelled Composition kinetic study. J. Phys. Chem, 86: 103- 107.

Levey, R., Whitting, L.D. and Tanji K.K. 1982. Ionic activity and crystal forms of calcium and magnesium carbonates precipitated from calcium – magnesium Bentonites, Soil Sci. Soc. Am. J., 46 :497-502.

Liang, Y., Baer, D.R., McCoy, J.M., Amonette, J.E. and Lafemina, J.P. 1996a. Dissolution kinetics at the calcite- water interface.

Liang, Y., Lea, A.S Baer, D.R., and. Engelhard, M.H 1996b. Structure of the cleaved CaCO3 (1014) surface in an aqueous environment. Surface Science, 351:172-182.

Loste E., Wilson, R.M Seshadri, R. and Meldrum, F.C. 2003. The role of magnesium in stabilizing amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologyies. J. Cryst. Growth 254: 206-218.

Manoli, F., and Dalas, E. 2000. Calcium carbonate crystallization on xiphoid of the cuttlefish. Journal of Crystel Growth, 217: 422-428.

McBrid, M.B. 2000. Chemisorptions and precipitation reaction. In: Handbook of Soil Science. Malcol E. Summer (ed.) 2000. CRC press. New York.

Meldrum, F.C., Hyde, S.T. 2001. Morphological influence of Magnesium and organic additives on the precipitation of calcite. J. Cryst. Growth 231(4): 544-558.

Morase, J.W., and Berner, R. 1983. Chemistry of calcium carbonate in the deep Oceans. P. 499-535. In E.A. Jenne (ed) chemical modeling in aqueous systems. Am. Chem. Soc. Symp Ser.No.93.

Nancollas G.H. and Paterson, R. 1971. The Kinetics of ion exchange on zirconium phosphate and hydrated thoria J. Inorg. Nucl. Chem., 22: 259-268.

Nancollas G.H. and Reddy, M.M. 1977. The crystallization of calcium carbonate Ц. Calcite growth mechanism. J. Colloid Interf. Sci. 37: 824- 830.

Page, A.L., Miller, R.H. and Kenney, D.R. 1982. Methods of Soil Analysis. Part 2 Chemical and Biological Properties. Amer. Soc. Agron. Inc. publisher, Madison. Wisconsin

Plummer L.N. and Busenberg, E. 1982. The solubility's of calcite, aragonte, and vaterite in CO2-H2O solution between 0 and 90 C and evaluation of aqueous model for the system $CaCO_3$-$CO_2$-$H_2O$ Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 1011-1040.

Plummer, L. N., and Mackenzie, F.T 1996. Predating mineral solubility from rate data Application to the dissolution of magnesium. Int.

Raddy. M.M. and Nancollas, G.H., 1971. The crystallizations of calcium carbonate1.Isotopic exchange and J. Colloid Interf. Sci J. Colloid Interf. Sci. 36:166-172.

Raddy. M.M., Waing, K.K 1981. Crystallizations of Calcium Carbonate in the presence of metal ions. I. Inhibition by Magnesium ion at pH 8.8 and 25c.J. Crys. Growth 50: 470-480.

Raddy, M.M. and Gaillard, W.D. 1981. Kinetics of Calcium Carbonate (Calcite). Seed Crystallization. Soil Sci. Soc. Am. J, 48: 955-964.

Schubel, K.A., Elbert, D.C. and Veblen, D.R 2000. Incommensurate c-domain superstructures in calcium dolomite from the latemar buildup, Dolomites, Northern Italy. American Mineralogist, 85: 858-862.

Sheikholeslami, R and Ong, H.W.K. 2003. Kinetics and Thermodynamics of Calcium Carbonate and Calcium Sulfate at Salinities up to 1.5 M. Desalination, 157: 217-234

Stumm,W., and Morgan, J.J. 1981. Aquatic Chemistry. 2nd. ed John Wiley & Sons, New York.

Zuddos, P., and Mucci, A. 1998. inatics of Calcite Precipitation from sea water:П. The Influence of the Ionic Strength Geochim. Cosmochim: 757-766.

# Physiochemical Behavior of Carbonate Minerals in Soils, Sediments and Waters of Tidal Flats, North West Arabian Gulf and The Shatt Al-Arab

**D.K. Al-Kazaeh *K.M. Awad, and **B. N. Al-Badran**
*Dept. Marine Sedimentology, Marine Science Center, Univ. Basrah, Iraq*
**Dept. Soil, Col. Agriculture, Univ. Basrah, Iraq*
***Dept. Geology, Col. Science, Univ. Basrah, Iraq*

**abstract**

Physiochemical behiver of carbonate minerals in soils, sediments and water of tidal flats northern west part of Arabian Gulf and Shatt Al-Arab river is important for classification carbonate minerals. A laboratory experiment was conducted by using concentration from sodium bicarbonate solution (0.008, 0.03, 0.09, 0.15, 0.18, 0.24) mol.liter$^{-1}$ were mixed calcium chloride 0.01 mol.liter$^{-1}$ treated with different volume from sodium chloride to obtained fixed ionic strength. This solution has been incubated at two temperature degrees (15,30 c$^{\circ}$) in six different time (24, 48, 72, 100, 200, 300, 600 h) and then Ph, E.C, $Ca^{+2}$, $HCO_3$ total alkinity) have been measured in these solutions composition Davies & Jones or Reddy & Nancollass were used to describe the mechanical of carbonate minerals precipitation. It is consisted of suddenly precipitation of calcium carbonate and the crystal growth formation. precipitation coefficient rate for the first stage is more than the second stage.