

استخدام تقنية الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء لدراسة ومقارنة طريقي إزالة معادن الكاربونات

محمود أحمد لطيف

قسم علوم التربية والموارد المائية- كلية الزراعة-جامعة تكريت

الخلاصة

الهدف من هذه الدراسة الحصول على أفضل طريقة إزالة معادن الكاربونات من التربة دون التأثير في صفاتها المعدنية. موزعة على ثلات معاملات لترية ذات محتوى عالي من الكلس لمنطقة تلکيف. إذ تم استخدام حامض HCl (0.2) عياري في المعاملة الثالثة وطريقة خلات الصوديوم ذات درجة تفاعل (5) في المعاملة الثانية وقورنت مع معاملة المقارنة لترية الأولى. أظهرت نتائج حيد الأشعة السينية المنكسرة Bulk X-ray و XRD أن استخدام HCl أدى إلى إزالة جميع الكاربونات دون التأثير في كمية ونوعية المعادن الموجودة في التربة مقارنةً بخلافات الصوديوم التي لم تكن ذات تأثير قوي في إزالة الكاربونات. شخصت مجموعة من المعادن للمعاملات الثلاث باستخدام طريقة Bulk x-ray، إذ أظهرت سيادة معدن الكوارتز، الكالسایت، البالیکورسکایت، الفلدسبار، الكاؤولینات على التوالي بينما XRD لمفصول الطين أظهرت سيادة معدن الكلورایت، الألایت، السمکتایت، الكاؤولینات والبالیکورسکایت على الترتیب، في حين بینت نتائج الأشعة تحت الحمراء FT-IR ظهور مجموعة حزم أهمها (1450) سـ⁻¹ التي تمثل مجموعة الكاربونات (الدولومایت-الکالسایت) وإختفاءها بالمعاملة الثالثة دون الثانية لذا فإن طريقة الخلات تعتبر غير مناسبة لقياسات التي يراد منها إزالة الكاربونات أي أن استخدام حامض HCl (0.2) عياري هي الطريقة الأمثل في إزالة الكاربونات.

Using x-ray and FT-IR techniques to study and comparative two methods of carbonate minerals removal

Muhammad .A. Latef

Department of Soil Science and water Sources–College of Agriculture Tikrit University

Abstract

The objective of this study was to obtain the best method for carbonate removal from soil without effect in mineralogical properties. Three soil treatments for soil high content in calcite (Tall Keef region). Were used HCl acid (0.2N), sodium acetate pH (5) treatment and control treatment were conducted compared with control treatment. Results showed Bulk X-ray and XRD clay mineral were that use of HCl acid Caused to removal all carbonate without the effecting in quality and quantity of minerals. Comparison with first treatment that it was not great influence. The group of mineral were diagnosed for the three treatments by using the Bulk x-ray showed dominate quartz, calcite, palygorskite, feldspar and kaolinite respectively, while the XRD for clay realated the rule of chlorite, illite, smectite and kaolinite respectively, as for FT-IR appearance group are bands important (1450) cm⁻¹, which represents carbonate group (dolomite-calcite) and Disappearance with third treatment without second, therefore acetate method is considered inappropriate for measurements which means to remove the carbonate. Meaning that use of HCl acid (0.2), N is optimum method.

المقدمة

تعتبر كاربونات الكالسيوم من أهم الأملاح الكاربونية الشائعة الوجود في ترب معظم المناطق الجافة وشبه الجافة (3). وقد بين (31) إن معادن الكاربونات هي إحدى أهم مكونات القشرة الأرضية إذ تبلغ نسبتها حوالي 4% من وزن القشرة الأرضية. تتواجد معادن الكاربونات إما بشكل كاربونات موروثة (lithocenic) من منشأها الصخور الأم أو كاربونات ثانوية Pedogenic التي تتكون بفعل العمليات البيدولوجية على شكل عقد nodules, calcen, crystillayn (37). وتوصل (14 و 15 و 32) إلى إن ترب المناطق الجافة وشبه الجافة والتي تستلم أمطار سنوية أقل من 500 مم تتميز بوجود تجمعات من الكاربونات ولاسيما كاربونات القواعد الأرضية (الكالسيوم والمغنيسيوم). وذكر (6) أن الكالسيت يشكل حوالي 90% من نسبة معادن الكاربونات في الترب العراقية وحوالي 10% هي بصيغة الدولومايت والكالسيت الحامل للمغنيسيوم، وقد استبعد وجود المغناسيات.

وقد أشار (9) أن معظم معادن الكاربونات في الترب العراقية تنتشر بشكل دقائق منفصلة ضمن مادة التربة والقسم الباقي من هذه المعادن يوجد بشكل مواد رابطة أو مغلفة لمفصولات التربة الأخرى وإن نسبة وجودها تختلف من تربة إلى أخرى. ذكر (18) أن الترب الروسية العراقية ذات محتوى عال من الكلس إذ يتراوح بين 20-350 غم. كغم⁻¹. وقد وجد (1) أن محتوى بعض الترب من شمال العراق بلغ 59-313 غم. كغم⁻¹. أن دراسة التكوين المعدني للتربة تعد من الطرائق المهمة لتمييز شدة عوامل تكوين التربة بدقة عالية من حيث التغير في التكوين الجيولوجي أو ظروف الترسيب لمواد الأصل وكذلك مدى التجانس في جسم التربة ودرجة التجوية التي تعرضت لها مواد الأصل (27) لذا فقد استعملت دراسة التكوين المعدني مؤشراً هاماً في تمييز شدة عوامل تكوين التربة في مواد الأصل وكمؤشر لعمليات التجوية وتكوين التربة وتطورها (20). أشار (24) أن دراسة معادن التربة أهمية كبيرة في تفهم كيمياء التربة لكون المعادن وبالاخص الغروية منها مهمة جداً بالنسبة لتبادل الأيونات الموجبة، إضافةً إلى التجوية الكيميائية تحرر العناصر المغذية للنبات.

أشار العديد من الباحثين إلى إن أهم المعادن الطينية السائدة في ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي المونتموريونايت والإيلايت والكلورايت وقليل من الباليكروسكايت والفيرميكيلولايت والكوارتز والكالسيت (13 و 10). في دراسة أجراها (12) على بعض الترب الكلسية في شمال العراق أن أهم المعادن السائدة هي كل من الإيلايت والسمكتايت والكلورايت ومن ثم الكاؤللينايت. في حين أكد (5) عند دراسة ثلاث واحات واقعة ضمن المنطقة الغربية من العراق وجود المعادن الأتية وحسب السيادة هي كل من الباليكروسكايت والإيلايت الكلورايت الكاؤللينايت ومن ثم يليه السمكتايت. اقترحت خلال السنوات الماضية عدة طرق مختلفة في تقدير الكاربونات اعتمدت على اتجاهات لاسيما في قياس غاز CO_2 المتحرر إما حجماً أو نوعياً نتيجة فقدان كمية الغاز بعد المعاملة مع الحامض والاتجاه الآخر بواسطة قياس طيف الأشعة تحت الحمراء أو حيد الأشعة السينية المنكسرة (22). قام (36) عند دراسة ترب الغابات بتطوير نموذج لتقدير كمية الكاربونات باستخدام مجموعة طيف الأشعة تحت الحمراء وحيد الأشعة السينية المنكسرة إذ لاحظاً إن أصل مادة ترب الغابات تكونت حديثاً من سلاسل طويلة الأمد. إن وجود الكلس بكميات كبيرة له تأثيرات سلبية وخاصة على السعة التبادلية الكاتيونية وذلك بسبب تغليفه لحيبيات الطين والغرين مما يقلل من عمليات التبادل الكاتيوني (3). لقد اعتمدت الكثير من القياسات الكيميائية والفيزيائية بضرورة التخلص من الكاربونات ومن هذه القياسات النسجة والتحليل المعدني وقد

حرص الباحثون على الإزالة التامة لمعادن الكاريونات دون التأثير في الخصائص الأخرى وخاصة المعنية منها. ولقد اعتمدت عدة طرق لازالة الكاريونات إلا إن أهمها كانت بواسطة حامض الهيدروكلوريك وخلات الصوديوم.

المواد وطرق العمل

تقع المنطقة التي أخذت منها تربة الدراسة والمصنفة تحت المجموعة العظمى Calciorthides العائدة لرتبة ترب الـ Aridisols في منطقة تلکيف الواقعة على بعد 15 كم شمال مدينة الموصل بين خط الطول (36° 38.25' E) وخط العرض (34° 07' N) شماليًّاً. أرض رعوية مساحتها (8) دونم وذات خط مطري 350-400 مم سنويًا شبه مضمونة الأمطار إذ أخذت عينة التربة من الحقل بطريقة انحيازية Biased method وبعمق 0-30 سم نظراً لتجانس الموقع. يبيّن جدول 1 بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لهذه التربة قبل إزالة معادن الكاريونات منها.

جدول 1 بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لتربة الدراسة

| الخاصية | القيمة | وحدة القياس | الخاصية | القيمة | وحدة القياس |
|---------|--------|-------------------|-------------------|--------|---------------|
| الطين | 533.5 | غم كغم⁻¹ | المادة العضوية | 12.4 | غم كغم⁻¹ |
| الغرين | 248.9 | درجة تفاعل التربة | 7.82 | | |
| الرمل | 181.4 | غم كغم⁻¹ | التوصيل الكهربائي | 0.6 | دسي سيمنز م⁻¹ |
| الجبس | 10.8 | غم كغم⁻¹ | معادن الكاريونات | 390 | غم كغم⁻¹ |

أخذ وزن 2 غم تربة لكل معاملات التربة الثلاث بأخذ نماذج غير موجهة حسب (17) تم تشخيص حيود الأشعة السينية بواسطة جهاز Siemes Diffractrometer KX المتولدة في الأنبوة النحاسية CuKα بشدة 40 كيلوفولت وتيار 20 ملي أمبير وبسرعة من 4° إلى 50° 2θ درجة / سم / دقيقة وبمسافة قاعدية 0.017° مع قياس الفترة الزمنية في 25 ثانية لكل خطوة من حيود الأشعة السينية المسموح بها في تمييز الاختلاف بين الكالسيت والدولوميت وحساب النسب الخاصة بهما. التي استخدمت لزيادة ضبط قياس الكاريونات. بعد أخذ عينة التربة من الحقل جفت هوائياً ثم طحنت ومررت خلال منخل قطر فتحاته 2 مم إذ قسمت هذه التربة إلى ثلاثة أقسام بعد أن تم أخذ 50 غرام تربة لكل قسم وأجريت عليها المعاملات الآتية:

القسم الأول (عينة المقارنة) بدون معاملة التربة بأي مادة كيميائية عدا الكالكون (Sodium hexameta phosphate) لتقويق حبيبات التربة وذلك للإبقاء على التركيب المعندي لها من دون تغيير وتم فصل الطين اعتماداً على قانون ستوك وباستعمال طريقة السكب والترسيب (Sedimentation and Decantation) وحسب الطريقة الموصوفة من قبل (25)، أما القسم الثاني فقد كان بإزالة معادن الكاريونات من التربة بواسطة خلات الصوديوم (NaOAc) 1N pH 5 وحسب الطريقة المقترحة من قبل (23) وتم التأكيد من إزالتها باستخدام حامض HCl (3N)، بينما كان القسم الثالث إزالة معادن الكاريونات من التربة بواسطة حامض الهيدروكلوريك (0.2N HCl)، بالنسبة للقسمين الثاني والثالث فضلاً عن إزالة الكاريونات تم إزالة المادة العضوية في مفصول الطين باستخدام كمية 50 مل من هابيو كلورات الصوديوم تركيز 11% لمرة 10 دقائق إذ

غسل التربة غسلة واحدة كمأذيلت أكاسيد الحديد من مغصوب الطين بأسخدام Dithionite – Citrate وحسب الطريقة الموصوفة من قبل Bicarbonate (28).

بعد فصل دقائق الطين تم تشييعها بالمغنيسيوم مرة هو لجعل العينات مشابهة لحالة التربة الطبيعية وباليوتاسيوم مرة أخرى هو للكشف عن معدن الفيرمكولييت في عينات الطين وتم اتباع الخطوات الموصوفة من قبل (19) ثم أعدت شرائح الفحص الزجاجية ذات الأبعاد 140*25 مم (glass slides) وجرت معاملة التشيع بالأنثرين كلايكول لدقائق مفصول الطين المشبعة بالمغنيسيوم وذلك للتحري عن وجود المعادن المتعددة مثل مجموعة المونتموريلونايت اذ جرى التشيع باستعمال محلول 10 % من الأنثرين كلايكول(25) وتم المعاملة بالأنثرين كلايكول بعد أن يتم الكشف عليها بالأشعة السينية جافة هوائياً. فحصت شرائح الطين المشبعة باليوتاسيوم وهي جافة هوائياً بعد ذلك تم تسخينها لمدة ساعتين لدرجة حرارة 350 و 550 °م بعد فحصها الأولى بالأشعة السينية باستخدام فرن كهربائي muffle furnace ولمدة ساعتين الهدف من هذه المعاملة هو تشخيص معدن الفيرمكولييت وكذلك معدن الكاؤولينايت الذي يتهدم عند هذه الدرجة ويخفي الانعكاس كلية إذ تم فحص العينات بواسطة الأشعة السينية الحائدة(x-ray diffraction) بين الزاوية(θ) وذلك في هيئة المسح الجيولوجي العراقيـبغداد.

تحضر عينة من الطين بعد أن يغسل بالماء المقطر للتخلص من الأملاح الذائبة بوساطة الترسيب، ثم يؤخذ عدة مليغرامات من الطين المجفف ويطحن جيداً مع (200 ملغم) من بروميد البوتاسيوم (KBr) ويستعمل بروميد البوتاسيوم كونه مادة خاملة لا تعطي أي امتصاص للأشعة تحت الحمراء وذلك لقليل الاختلافات عند التحليل، يجف الخليط على درجة حرارة 60°م لمدة 48 ساعة ثم يضغط تحت ضغط عال بوساطة مكبس خاص على هيئة قرص دائري ذي قطر 1 سم تقريباً وسمك 0.4 مم حسب الطريقة الواردة في (35) ويتم تحليلها بوساطة جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء.

النتائج والمناقشة

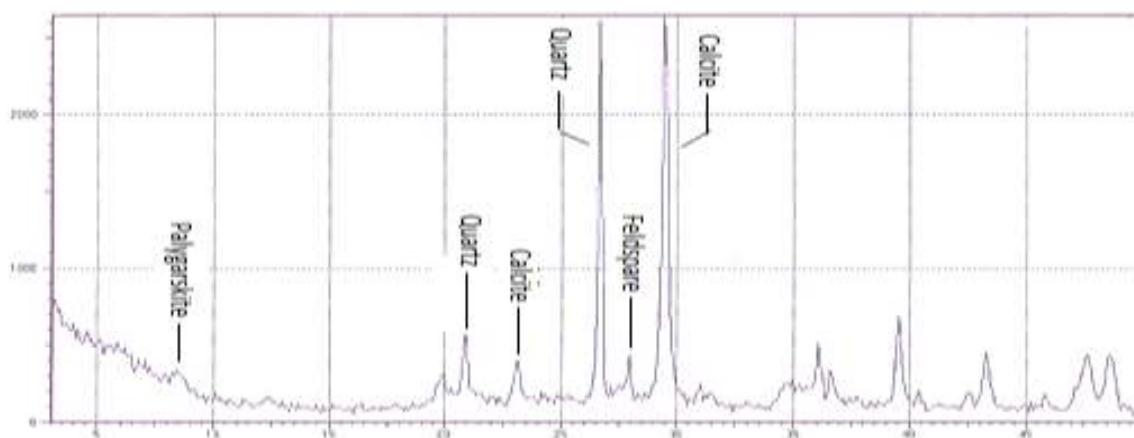
التكوين المعدني لعينة التربة باستخدام حبود الأشعة السينية المنكسرة Bull X-Ray

جدول 2 النسب المئوية للمعادن الطينية الموجودة في معاملات تربة الدراسة

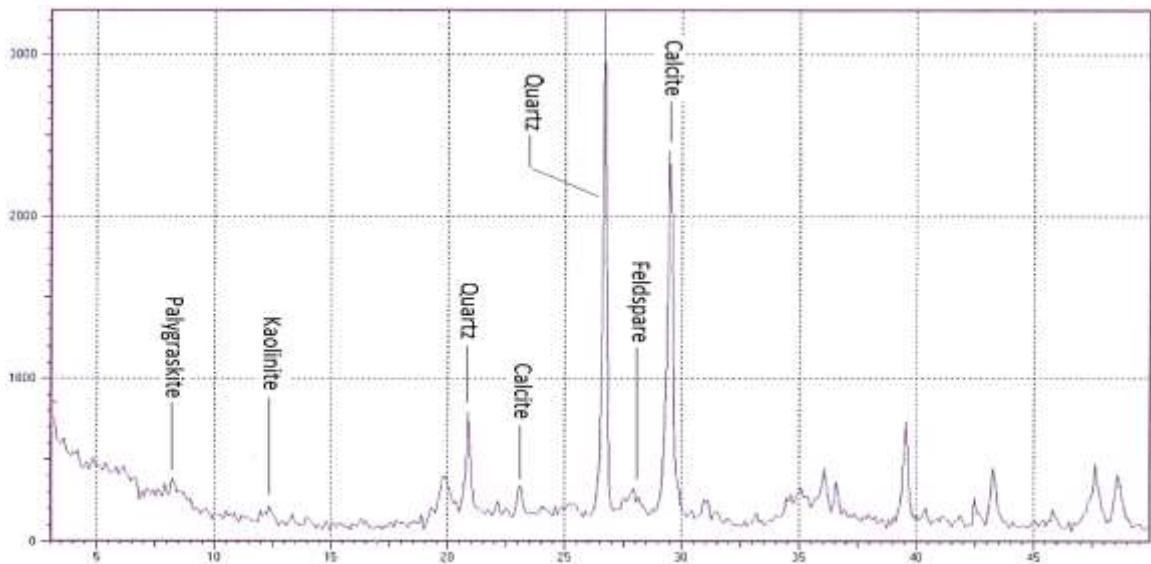
| معاملات ترب الدراسة | الكوارتز | الكالسيت | الباليكورسكيت | الفلدسبار | الكاوولينات |
|-----------------------------|----------|----------|---------------|-----------|-------------|
| المقارنة (control) | 34.6 | 54.8 | 4.7 | 5.9 | - |
| الإزالة بخلات الصوديوم | 36.1 | 38.4 | 15.4 | 7.6 | 2.5 |
| الإزالة بحامض الهيدروكلوريك | 76 | - | 12 | 8 | 4 |

تميزت المعاملة الثانية معاملة خلات الصوديوم أيضاً بسيادة معدن الكالسيت ولكن بإنخفاض ملحوظ عن المعاملة الأولى إذ بلغت نسبته 38.4% وهذا يعود إلى طبيعة الخلات بإزالة نسبة جزئية من الكاربونات من مكون التربة جدول 2 والشكل 2 حيث بينت النتائج أن معدن الكالسيت تأثر قليلاً بهذه المعاملة ولم تتأثر بقية المعادن وقد كانت نسبة فقدان الكاربونات 16.4% مما يشير إلى عدم فعالية الخلات في الإزالة التامة لمعادن الكاربونات. كما تميزت هذه المعاملة بسيادة معدن الكوارتز وبنسبة لاتقل كثيراً عن المعاملة الأولى إذ بلغت 36.1% في حين احتل الباليكورسكيت المرتبة الثالثة من حيث السيادة وبنسبة متقاربة جداً وفي كلا المعاملتين الثانية والثالثة إذ بلغت نسبته على التوالي 15.4% و 12% وهذا يعود إلى تأدرت جزئية الماء، أما محتوى الفلدسبار فكانت 7.6% أما الكاوولينات فقد ظهر بكمية قليلة جداً في كلا المعاملتين الثانية والثالثة على التوالي 2.5% و 4% ويعود سبب إنخفاض أو إنعدام تواجد الكاوولينات في المعاملة الأولى إلى عدم توفر الظروف الملائمة لتكوين هذا المعدن في المناطق الجافة وشبه الجافة كون مادة الأصل كلسية وبسبب سيادة أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم وتفاعل التربة القاعدي أو المائي للقاعدية جدول 1 ولهذا السبب يعزى إنخفاض أو إنعدام معدن الكاوولينات في تربة الدراسة، بينما سبب ظهوره في المعاملة الثانية والثالثة وبنسبة منخفضة جداً ومتقاربة يعود إلى طريقة الغسل التي أجريت على المعاملتين والذي أدى إلى إنخفاض تركيز الأيونات القاعدية الكالسيوم والمغنيسيوم من على سطوح معقد التبادل.

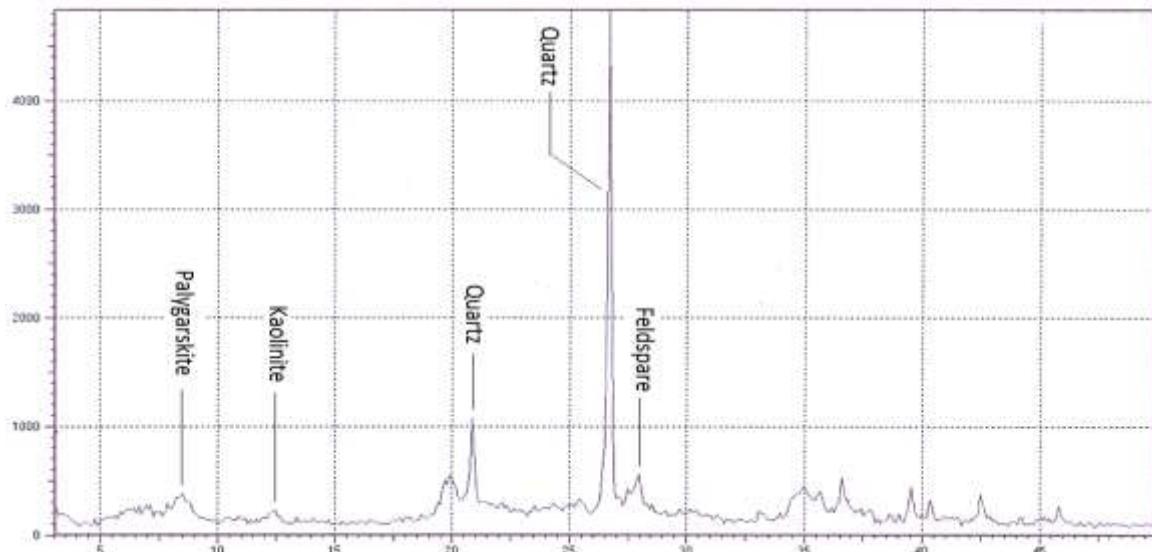
بينت نتائج الجدول 2 والشكل 3 لمعاملة الثالثة باختفاء حيود الأشعة السينية المنكسرة لمعدن الكالسيت تماماً من قائمة المعادن المشخصة وهذا يتحقق مع ماذكره (7) نتيجة فعالية حامض HCl في الإزالة مع زيادة طفيفة في نسبة المعادن الأخرى فكانت نسبة الكاوولينات 4% أما الفلدسبار 8% في حين سجل الكوارتز زيادة نسبية إذ كانت نسبته 76% قد يعود إلى حالة التكسر الميكانيكي للمعدن.



الشكل 1 XRD Bulk المعاملة الأولى بدون إزالة الكاربونات



الشكل2 XRD Bulk المعاملة الثانية إزالة الكربونات بخلات الصوديوم



الشكل(3) XRD Bulk(3) المعاملة الثالثة إزالة الكربونات بحامض HCl

التكوين المعدني لمفصول الطين ياستخدام حيود الأشعة السينية XRD

بيّنت نتائج التحليل المعدني لعينة الطين ولجميع المعاملات باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD وجود معادن السككait، باليكورسكيات، الالايت، كاؤلينات تبّاينت النسب المئوية للمعادن الطينية التي تم تشخيصها في مفصول الطين من معاملة لأخرى لترية الدراسة كما هو مبين في الجدول 3. حيث تم حساب كمية هذه المعادن على أساس قياس المساحات تحت المنحني (Area under peak) (intensity) والشدة (shading) لمنحنى حيود الأشعة السينية وحسب طريقة (11)، إذ شخصت هذه المعادن اعتماداً على سمك طبقاتها والتي تعد صفة ثابتة لكل معدن من هذه المعادن، يبيّن الجدول 3 سيادة معدن الكلورايت ولجميع المعاملات إذ بلغت أعلى نسبة له في المعاملة الثالثة وبقيمة 26.24% من النسب المئوية للمعادن الطينية السائدة في الجزء الطيني وقد أمكن تشخيصه من خلال منحنى حيود الأشعة المميزة بين (14-14.4) A^0 للترية الأولى وعند 7.1

⁰ للرتبة الثانية إذ يشارك الكاولينات في نفس الموقع، يعتبر هذا المعدن ثابت في جميع المعاملات من دون حصول أي تغيير لهذه الانعكاسات إلا أن هذه الحبيود اختفت تماماً عند المعاملة الثالثة لعينة الطين المشبعة بالبوتاسيوم عند درجتي الحرارة 350 و 550⁰م وانحرفت بمسافة قاعدية A^{13.5} مما يدل على وجود معدن الكلورايت وقد يعود هذا إلى حدوث خدش للمعدن عند إزالة الكاربونات بحامض HCl، إذ تميزت شدة القمم العائدية لمعدن الكلورايت بالارتفاع لاسيما في معاملة المقارنة مما يشير إلى نقاوة معدن الكلورايت في مادة الأصل المكونة لترية الدراسة.

جدول 3 النسب المئوية للمعادن الطينية السائدة في مفصول الطين لمعاملات ترية الدراسة

| كلورايت | الالات | السمكتايت | الكاولينات | بالكلورسكايت | معاملات ترية الدراسة |
|---------|--------|-----------|------------|--------------|------------------------|
| 26.9 | 21.3 | 22.6 | 17.5 | 12.35 | المقارنة control |
| 26.14 | 18.5 | 20.4 | 18.36 | 15.4 | الإزالة بخلات الصوديوم |
| 26.24 | 23.4 | 15.75 | 17.91 | 16.5 | الإزالة بحامض HCL |

أما المرتبة الثانية من حيث السيادة فكانت لمعدن الالات الذي سجل أعلى نسبة له عند المعاملة الثالثة وبقيمة 23.4% والذي يعد من المعادن المميزة في ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وأمكن تعينه من خلال منحى الحبيود المحصورتين (A^{10.2}-A¹⁰) للرتبة الأولى مما يدل على أن هذا المعدن غير متأثر بعمليات التجوية تميزت هذه المعاملة بوجود حالة تباين بانخفاض شدة القمم لمعدن الالات على عكس المعاملات الأخرى مما يدل على حدوث انخفاض في محتوى المعدن نتيجة تفاعلاته مع الحامض الشكل 3، أما معدن السمكتايت فقد ظهر في المرتبة الثالثة من حيث السيادة وبنسبة 22.6% في معاملة المقارنة أكدت نتائج الأشعة السينية وجود حالة تباين في منحنيات الحبيود وقد أمكن تشخيصه من خلال منحى الحبيود (A¹⁷) في معاملة خلات الصوديوم المشبعة بالмагنيسيوم والمعاملة بالأثنين كلايكول، أما في معاملة المقارنة فقد تم تشخيص السمكتايت ضمن الحبيود (A^{18.4})، كما لوحظ وجود الحبيود (A⁵) للرتبة الثانية لجميع معاملات عينة ترية الدراسة المشبعة بالмагنيسيوم والمجففة هوائياً وكذلك وجود الحبيود (A^{4.7}) للرتبة الثالثة في معاملة الأثنين كلايكول الأمر الذي أفترض وجود معدن السمكتايت في عينة الطين الشكل 1.

أظهرت النتائج انخفاض شدة الحبيود (A¹⁴) وزيادة شدة الحبيود (A¹⁰) على حسابه في المعاملة المشبعة بالبوتاسيوم وهذا يؤكد وراثة معدن السمكتايت من معدن الالات الذي يمتاز بالشحنة العالية (Highly layer charge) وهذه النتائج تتفق مع ما وجده (4). أما في المرتبة الرابعة فقد احتلها معدن الكاولينات وبنسبة 18.36% عند معاملة خلات الصوديوم، إذ بينت جميع الأشكال وجود الحبيود (A⁷-A⁰⁸) ويشاركه في الموقع المرتبة الثانية لمعدن الكلورايت يمتاز هذا المعدن بثبوت حبيوده في جميع المعاملات ما عدا معاملة البوتاسيوم والمسخنة إلى 550⁰م حيث يتحطم فيها المعدن وهي إحدى الطرق التي بواسطتها تميزه عن معدن الكلورايت، أن ظروف تكون هذا المعدن غير متوفرة في ترب المناطق الجافة وشبه الجافة إذ يحتاج إلى ظروف إذ يحتاج إلى ظروف غسل شديدة تميل إلى الحموضة مع انخفاض شد في تراكيز القواعد كالكالسيوم والمغنيسيوم على معدن التبادل (16) ولعدم توفر الظروف السابقة الذكر حيث تمتاز ترية منطقة الدراسة بسيادة أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم وتفاعل قاعدي أو مائل للقاعدية مما يؤدي إلى انخفاض الشدة النسبية لهذا المعدن وهذه النتائج جاءت متواقة لمعظم الدراسات المعدنية لتربي العراق والتي أشارت إلى وجوده بنساب قليلة إلى قليلة جداً.

في حين شكل معدن الباليكورسكيات أدنى نسبة في تربة الدراسة فكان بقيمة 12.35 % عند معاملة المقارنة (control) أدى تسخين معاملة التشبيع بالبوتاسيوم إلى درجة حرارة 350⁰M إلى انخفاض قم الحيدروليك العائد لهذا المعدن في معاملات الطين المختلفة والتي يمكن أن يعود سببه إلى إزالة الماء القنوي أو الزيوليتية من القنوات الداخلية للمعدن(8)، إن التسخين إلى درجة حرارة 350⁰M أدى إلى انخفاض شدة قم الحيدروليك (A⁰10.5) في جميع المعاملات ماعدا معاملة خلات الصوديوم كانت بشكل كتف صغير جداً. يمكن ترتيب معدن الطين من حيث كميته في معاملات تربة الدراسة واعتماداً على نتائج الجدول 3 كالتالي

Control معاملة المقارنة (Control) Chlorite > Semectite > Illite > Kaolinite > Palygorskite

معاملة خلات الصوديوم Chlorite > Semectite > Illite > Kaolinite > Palygorskite

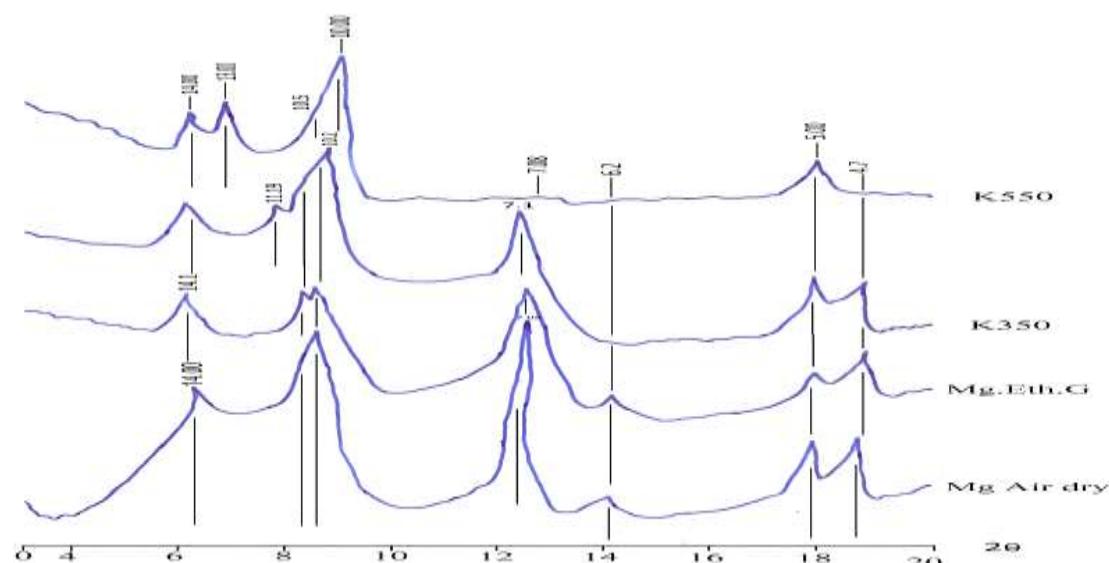
معاملة حامض الهيدروكلوريك Chlorite > Illite > Kaolinite > Palygorskite > Semectite

أما خليط المعادن فتم تشخيص ما يلي

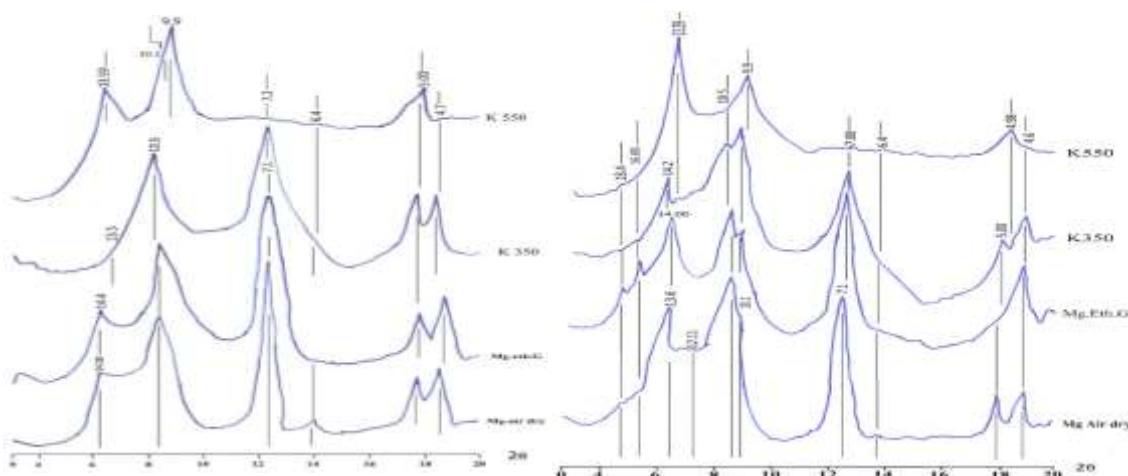
1- إلait - سمكتايت تم تشخيصه عند الانعكاس A⁰13.6 لمعاملة المقارنة المشبعة بالمغنيسيوم والجافة هوائيًا وزيادة شدة الحيدروليك عند تسخينه بالأشيلين كلايكول في حين أدى المعاملة نفسها المشبعة بالبوتاسيوم والمسخنة إلى درجة حرارة 350⁰M إلى انخفاض شدة الانعكاس وإختفاءه عند التسخين بـ 550⁰M.

2- بايوتايت - فيرمكيولايت تم تشخيصه ضمن الانعكاس A⁰13 لمعاملة خلات الصوديوم المشبعة بالبوتاسيوم والمسخنة بـ 550⁰M

3- الait - فيرمكيولايت تم تشخيصه بالانعكاس A⁰13.59 - 13.5 لمعاملة حامض الهيدروكلوريك المشبعة بالبوتاسيوم والمسخنة بدرجة حرارة 350⁰M و 550⁰M على التوالي في حين إزدادت شدة الحيدروليك 14 - A⁰14.4 لهذه المعاملة المشبعة بالمغنيسيوم والجافة هوائيًا والمشبعة بالأشيلين كلايكول على التوالي.



الشكل 4 XRD المعاملة الأولى المقارنة



الشكل 5 XRD المعاملة الثانية خلات الصوديوم HCl

طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء Infrared Spectroscopy

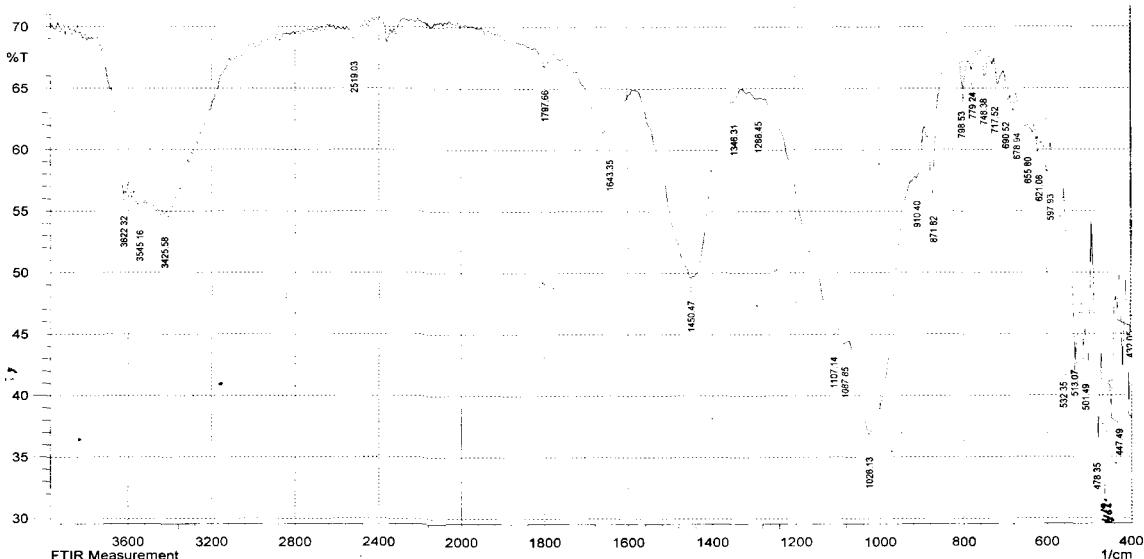
تأكيداً لنتائج المتحصل عليها في دراسة حيود الأشعة السينية المنكسرة لمعاملات الطين المختلفة تم استخدام طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء. أظهرت نتائج طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء تطابق حزم طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء لجميع المعاملات الطين الثلاثة مع وجود تباين طفيف في قيم هذه الحزم. وأن هذا التباين يمكن أن يعود إلى كمية الكتيلونات الداخلية لمعادن الطين، وقد لاحظ (29) إن اختلاف محتوى المعادن من الكتيلونات الداخلية في طبقة الأوكتاهايدرا والترتيريدرا يعزى نتيجة تباين قيمة وشدة الحزم.

أشارت نتائج طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء وجود الحزمة 655.80 cm^{-1} في معاملة المقارنة شكل 7 وبطول موجي حاد العائدة إلى مجموعة (Si-O) مما يعطي دليلاً واضحاً على أن معدن الباليكوسكاييت هو من نوع ثلاثي الأوكتاهايدرا، أي أن تلك المواقع قد شغلت بأيون المغنيسيوم. في حين أبدت معاملتي خلات الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك الشكل 8 والشكل 9 وجود الحزم 636.56 ، 613.36 cm^{-1} على التوالي وبشكل كتف صغير وضعيف. أوضحت جميع المعاملات وجود الحزمة 3048.16 cm^{-1} ذات الطول الموجي الضعيف المرتبطة ببهاية OH_3 مع المغنيسيوم. بینت فحوصات طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء وجود الحزمة 821.68 - 875.68 cm^{-1} و 910.40 cm^{-1} في معاملة المقارنة و 914.26 cm^{-1} في معاملتي خلات الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك الشكل (8و9) إن وجود الحزم العريضة 910.4 و 914.26 cm^{-1} والتي تعود إلى معدن المونتموريونايت ذي المجموعة (AL₂-OH)، وطبقاً لما بينه كلاً من (19 و 21) إن وجود مثل هذه الحزم والمتمثلة للمجموعة (AL₂-OH) يدل على أن معدن المونتموريونايت هو من نوع ثانوي الأوكتاهايدرا، وأن المواقع الداخلية لطبقة الأوكتاهايدرا قد شغلت من قبل أيون Al^{3+} في حين ان الحزمة الثانية 871.82 cm^{-1} والعائدة إلى المجموعة ALFe-OH تدل على وجود إحلال متماثل Isomorphs substitution محل الألمنيوم في المواقع الداخلية لطبقة الأوكتاهايدرا في معدن المايكا وهو من نوع ثانوي الأوكتاهايدرا دعماً لهذا الافتراض عدم ظهور الحزمة 3680 cm^{-1} إستناداً لما بينه (30).

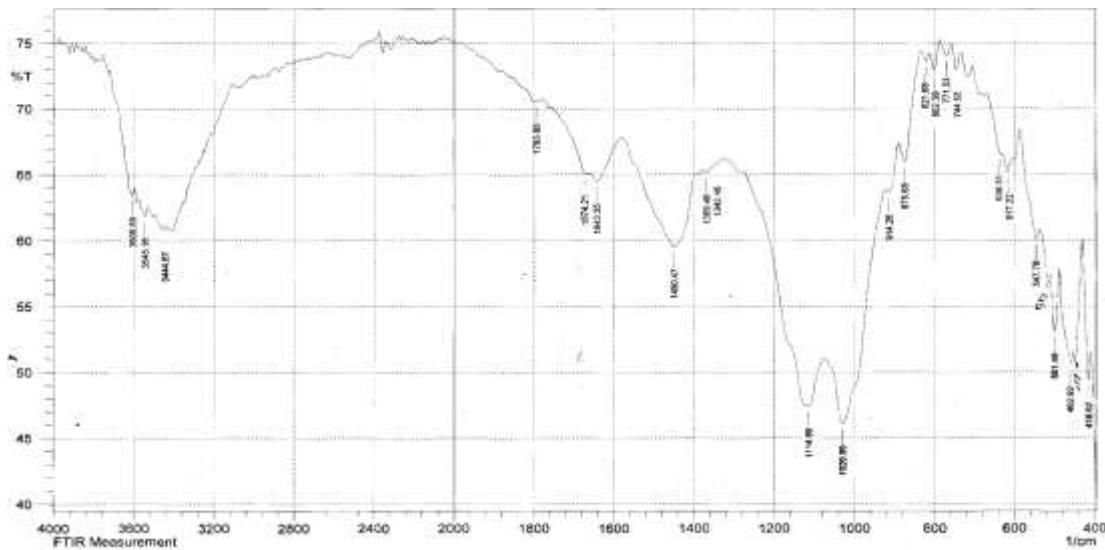
بينت فحوصات طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء وجود الحزمة 532.35 cm^{-1} في معاملة المقارنة و 748.38 cm^{-1} في معاملتي المقارنة وحامض الهيدروكلوريك بشكل كتف صغيرة وحادة جداً تعود

لمجموعة Si-O-AL مماثل على وجود إحلال متماثل للألمينيوم في طبقة الترهيلا في معن المايكا أو المونتموريونايت الذي يكون موروث من المايكا وهذا يدل على وجود تحول لمعدن المايكا إلى معدن المونتموريونايت المتعدد. أظهرت الفحوصات حزمة من طيف الامتصاص وبقيمة 3406.29 و 3622.32 سـ¹ في كل من معاملت المقارنة وحامض HCl على التوالي نتيجة لوجود الرابطة O-H، وهذا ما أشار إليه (21) أن المجاميع الهيدروكسيلية في طبقة الأوكتاهايدرا للمعادن (2:1) تعطي حزمة من طيف الامتصاص 3617 سـ¹ وقد تعطي حزمة من طيف الامتصاص 3570 سـ¹ أكدت نتائج فحوصات الأشعة تحت الحمراء وجود الحزم التي تتراوح بين 1026.13 - 1114.86 سـ¹ والتي تشير إلى وجود الرابطة Si-O لطبقة الترهيلا وظهور حزم بقيمة 779.24 و 798.53 سـ¹ في كلا المعاملتين المقارنة وحامض الهيدروكلوريك إن وجود مثل هذه الحزم يؤدي إلى حدوث تشوّه الرابطة Si-O من جراء التغيرات الحاصلة في معدن المايكا هذه النتائج جاءت متوافقة مع ما ذكره (2).

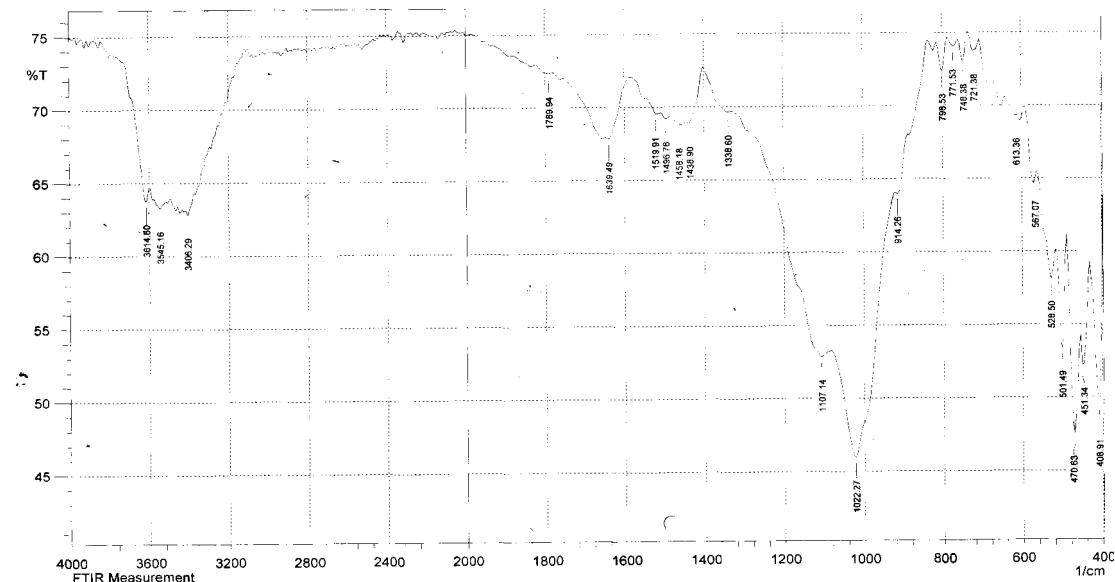
أشارت نتائج طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء إلى وجود الحزم 3425.58 و 3444.87 سـ¹ في كل من معاملتي المقارنة وحامض HCl على التوالي وقد يعزى هذا إلى المعدن المستطبق (إلايت-سمكتايت) مما يدعم هذا الافتراض وجود الحزم القوية 1026.13 و 1029.99 سـ¹ في كلا المعاملتين. أظهرت نتائج الأشعة تحت الحمراء في معاملة المقارنة شكل 1 وجود الحزم 1450.47 سـ¹ وبشكل حزمة عريضة 1797.66 سـ¹ و 2519.03 سـ¹ وبشكل كتوف صغيرة هذه القيم تشير إلى وجود الكاريونات (الكالسيت) وسيادتها في معاملة المقارنة وهذه تتطابق مع نتائج حيود الأشعة السينية المنكسرة Bulk x-ray وتتفق مع ما توصل إليه (34) بينما في معاملة خلات الصوديوم كانت قيمة حيود الكاريونات بنفس القيمة لكن على شكل حيود متوسط مماثل على أن كفاءة إزالة الكاريونات بطريقة الخلات كانت ذات تأثير أقل في الإزالة أما في معاملة حامض الهيدروكلوريك لوحظ إختفاء جميع الحيود العائدة للكاريونات وهذا يعزى إلى تأثير الحامض وهذا يتتطابق مع نتائج حيود الأشعة السينية المنكسرة Bulk x-ray جدول 2 التي أوضحت مدى كفاءة معاملة حامض الهيدروكلوريك في إزالة الكاريونات.



الشكل 7 FT-IR المعاملة الأولى بدون إزالة الكاريونات



الشكل 8-IR المعاملة الثانية إزالة الكاريونات بخلات الصوديوم



الشكل 9 FT-IR المعاملة الثالثة إزالة الكاريونات بحامض الهيدروكلوريك

المصادر

- 1- الحديدي، عبد القادر عيش سبات، 2000. تقييم نوعية مياه بعض الينابيع وتأثيرها في الخصائص الكيميائية للتربة في محافظة نينوى. رسالة ماجستير- كلية الزراعة والغابات -جامعة الموصل.
 - 2- الجبوري، عدنان محيي الدين حواس، 2014، طبيعة وجود وتحولات معادن المايكا والمعادن المستطبقة في بعض الترب الجبسية. رسالة ماجستير- كلية الزراعة-جامعة تكريت.
 - 3- الزبيدي، أحمد حيدر الزبيدي، 1989، ملحة التربية والأسس النظرية والتطبيقية، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة بغداد-بيت الحكم.
 - 4- العبيدي، باسم شاكر عبيد، 2008. طبيعة تواجد معدن الباليكورسكايت في بعض الترب الجبسية العراقية. أطروحة دكتوراه - كلية الزراعة - جامعة بغداد.

- 5- العلواني، عبد الكريم أحمد مخيف وعلي حسين إبراهيم البياتي تأثير الاستغلال الزراعي في التكوين المعدني لتراب بعض الواحات الصحراوية غرب العراق. مجلة ديالى للعلوم الزراعية المجلد (3) العدد(2): 275 -262.
- 6- القيسى، شفيق جلاب، a 1989. تأثير ترطيب وتجفيف التربة على بعض صفات معادن الكاريونات وقابليتها على امتراز الفسفور: 1-الصفات الكيميائية والفيزيائية للكاريونات - وقائعاً المؤتمر العلمي الخامس لمجلس البحث العلمي. 2 (1): 29-36.
- 7- المعموري، عبد الباقي داود سلمان ناصر. 2012. دور نمط الترسيب ونسبة الكالسيوم إلى المغنيسيوم والقوة الأيونية في صفات معادن الكاريونات وآثرها في امتراز الزنك. أطروحة دكتوراه كلية الزراعة / جامعة بغداد.
- 8- هرمز، سمير عابد، 1989. دراسة معدنية وجيوكيميائية وخواص معادن الباليكورسكايت والصخور والأطيان المرافقية في عصر الصفرة-الماسترخي المتأخر في منطقة الكورة عكاشات. رسالة ماجستير. كلية العلوم. جامعة الموصل.
- 9-AL-Kaysi, S. C., 1983. Physical and chemical characterization of carbonate minerals in Iraqi soils. Ph.D. Thesis, Dept. of Soil Sci. Newcastle upon Tyne, U.
- 10- AL-Rawi, A. H., M. L. Jackson, and F. D. Hole, 1969. Mineralogy of some arid and semi-arid land soils of Iraq. Soil Sci. 107:480-486.
- 11- AL-Saadi, N. A., 1977. Preparation of method for quantitative determination of Chlorite, Kaolinite, Mica and Montmorillonite In rock sample, J. of the Geological Soc. Of Iraq 1:19-27.
- 12- AL-Samarrai, M.A., J. Al-Obadi, 2005. AnInvestigation into some effects of the interaction between aggregate size, water content and incubation periodson potassium release of calcareous soil. Pakistan J. of Biological Science 8 (1):146-148.
- 13- AL-Taie, F. H., 1968. The soils of Iraq. Ph. D. Thesis, state Univ. of Ghent, Belgium.
- 14- Berwer, R., 1964. Fabric and mineral analysis of soils. John Wiley, Inc. London.
- 15- Blokhais, W.A.; T. H. Pape, and S. Slager, 1968. Morphology and distribution of bedogenic carbonate in some Vertisols of the Sudan. Geoderma 2:173-200.
- 16- Buol, S. W., F. D. Hole and R. J. Mecracken, 1973. soil genesis and classification" 2nd ED. Ames, Iowa state univ-press.USA.P.360.
- 17- Brindely, G. W. and G. Brown, 1980. Crystal Structure of Clay Minerals and their X- Ray Identification; mineralogical society; London.
- 18- Buringh, P., 1960. Soils and soil condition in Iraq. Ministry of Agr., Baghdad,Iraq.
- 19- Chahi, A., S. Petit, and A. Decarreau.2002. Infrared Evidence of Dioctohedral-Tri-octohedral Site Occupancy in Palygorskite. Clays and Clay Minerals, Vol. 50, No. 3, P.306-313.

- 20-Douglas, 1965. Clay mineralogy of sassafras soil in New Jersey .Soil Sci. Soc. Am. Proc.Vol.29:137-163.
- 21-Farmer, V.C., 1974. The layer silicates. Pp.331-364 in: The infrared Spectra of minerals. Monograph 4, Mineralogical Society, London.
- 22-Gunasekaran S, Anbalagan G, Pandi S., 2006 Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J Raman Spectrosc*; 37:892-899.doi 10.1002/jrs.1518.[Cross Ref].
- 23-Holmold, I. C. R., and G. E. G. Mattingly., 1975a. Surface areas of calcium carbonate in soils. *Geoderma*, 13:247-255.
- 24-Jackson, M. L., 1964. Chemical composition of soil. In: F. Bear (Ed) .Chemistry of Soil. P. 71-141. Reinhold Publishing Corporation.
- 25-Jackson, M.L., 1979. Element of computer assisted thermodynamic chemical.
- 26-Marshall, C.E., 1940. Apetrographic Method for study of soil formation processes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc. Vol. 7*: 448-453.
- 27-Marshall, C.E. 1940. Apetrographic Method for study of soil formation processes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc. Vol.7*: 448-453.
- 28-Mehra, O. P. and M. L. Jackson., 1960. Iron oxide removal from soils and clay by adithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay minerals*: 7,317 – 327.
- 29-Saurez, M. and E. G. Romero., 2006. Microscopic Palygorskite from Lisbon Volcanic Complex. *Euro. J. Mineral*, Vol.18, No. (1), P. 119-126.
- 30-Serna, C., G.E. Vanscoyoc and J. L. Ahlrichs., 1977. Hydroxyl Groups and Water in Palygorskite *American Mineralogist*, Vol.62, P.784-792.
- 31-Shahwan, T. A. C. Atesin, H. N, Erten and A.Zarasiz., 2002. Uptake of Ba^{2+} ions by natural bentonite and $CaCO_3$ A radiotracer, EDXRF and PXRD study, *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 254: 563-568.
- 32- Siderius, W., 1973. Soil transition in central east Botswana (Africa). Publication of International Soil Museum.Utrecht. International institute for Aerial Survey and Earth sci. (ITG), Enschede the Netherlands, p.260.
- 33-Tatzber, M. M. S., H. Spiegl, C Katzlberger, G Haberhauer, M. A. Gerzabek, 2007 alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. *Environ Chem Lett*. 5:9-12.
- 34- Vander Marel, H. W. and H. Beutelspacher, 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixture*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. 396 p.
- 35- Viktor J, B. Karin, 2013. Wriessnig. Improved soil carbonate determination by FT-IR and X-ray analysis. *Environ Chem Lett*. 11 (1):65-70.
- 36-Wilding, L.P., 1987. Spatail Variability: Its documentation, accommodation an implication to soil survey. *Soil Spatial Variability*, ed. D. R. Nielson and J. Bouma, Pi166 – 194 Pudoc. Wageningen, the Netherlands.