

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

محمود أحمد لطيف

قسم علوم التربة 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 ثلاث معاملات لتربة ذات محتوى عالي من الكلس لمنطقة تكليف. إذ تم استخدام حامض HCl (0.2) عياري في المعاملة الثالثة وطريقة خلات الصوديوم ذات درجة تقايل (5) في المعاملة الثانية وقرنت مع معاملة المقارنة لتربة الأولى. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية المنكسرة Bulk X-ray و XRD clay minerals أن استخدام الـ HCl أدى إلى إزالة جميع الكاربونات دون التأثير في كمية ونوعية المعادن الموجودة في التربة مقارنةً بخلات 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، الكالسيت، الباليكوسكايت، الفلدسبار، الكاؤولينات على التوالي بينما الـ XRD لمفصول الطين أظهرت سيادة معدن الكلوريت، الألايت، السمكتيت، الكاؤولينات والباليكوسكايت على الترتيب، في حين بينت نتائج الأشعة تحت الحمراء FT-IR ظهور مجموعة حزم أهمها (1450) سم⁻¹ التي تمثل مجموعة الكاربونات (الدولومايت-الكالسيت) واختفاءها بالمعاملة الثالثة دون الثانية لذا فإن طريقة الخلات تعتبر غير مناسبة للقياسات 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 tegencue to study and comparative two methods of carbonate minerals removal

Muhammod .A. Latef

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

Abstrac

The objective of this study was to obtain the of best method 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, semctite 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 الكربونية 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 موروث (lithocenic) منشأها الصخور الأم أو كاربونات ثانوية Pedogenic التي تتكون بفعل العمليات البيولوجية على شكل عقد nodules, calcein, crystalline (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 الكالسايت يشكل حوالي 90% من نسبة معادن الكاربونات في الترب العراقية وحوالي 10% هي بصيغة الدولومايت والكالسايت الحامل للمغنيسيوم، وقد استبعد وجود المغناسايت.

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 الرسوبية 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 التغيرات 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 ومؤشر لعمليات التجوية وتكوين التربة وتطورها (20). أشار (24) أن لدراسة معادن التربة أهمية كبيرة في تفهم كيمياء التربة لكون المعادن وبالأخص الغروية منها مهمة جداً بالنسبة لتبادل الأيونات الموجبة، إضافة إلى التجوية الكيميائية تحرر العناصر المغذية للنبات.

أشار العديد من الباحثين إلى إن أهم المعادن الطينية السائدة في ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي المونتموريلونايت والايلايت والكلورايت وقليل من الباليكورسكايت والفيرميكولايت والكوارتز والكالسايت (13 و 10). في دراسة أجراها (12) على بعض الترب الكلسية في شمال العراق أن أهم المعادن السائدة هي كل من الأيلايت والسمكتايت والكلورايت ومن ثم الكاؤولينايت. في حين أكد (5) عند دراسة ثلاث واحات والواقعة ضمن المنطقة الغربية من العراق وجود المعادن الأتية وحسب السيادة هي كل من الباليكورسكايت والايلايت والكلورايت الكاؤولينايت ومن ثم يليه السمكتايت. اقترحت خلال السنوات الماضية عدة طرق مختلفة في تقدير الكاربونات اعتمدت على اتجاهات لاسيما في قياس غاز CO₂ المتحرر إما حجماً أو نوعياً نتيجة فقدان كمية الغاز بعد المعاملة مع الحوامض والاتجاه الآخر بواسطة قياس طيف الأشعة تحت الحمراء أو حيود الأشعة السينية المنكسرة (22). قام (36) عند دراسة ترب الغابات بتطوير نموذج لتقدير كمية الكاربونات باستخدام مجموعة طيف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية المنكسرة إذ لاحظا 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 لحبيبات الطين والغرين مما يقلل من عمليات التبادل الكاتيني (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 الكربونات دون التأثير في الخصائص الأخرى وخاصة المعدنية منها. ولقد اعتمدت عدة طرق لإزالته الكربونات إلا إن أهمها كانت بواسطة حامض الهيدروكلوريك وخلات الصوديوم.

المواد وطرائق العمل

تقع المنطقة التي أخذت منها تربة الدراسة والمصنفة تحت المجموعة العظمى Calciorthides العائدة لرتبة ترب الـ Aridisols في منطقة توكيف الواقعة على بعد 15 كم شمال مدينة الموصل بين خط الطول (36^0) ($29' 38.25''$) شرقاً وخط العرض ($34^0 07' 2.75''$) شمالاً. أرض رعوية مساحتها (8) دونم وذات خط مطري 400-350 مم سنوياً شبه مضمونة الأمطار إذ أخذت عينة التربة من الحقل بطريقة انحيازية Biased method وبعمق 0-30 سم نظراً لتجانس الموقع. يبين جدول 1 بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لهذه التربة قبل إزالة معادن الكربونات منها.

جدول 1 بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لتربة الدراسة

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

أخذ وزن 2 غم تربة لكل معاملة من معاملات التربة الثلاث بأستخدام نماذج غير موجهة حسب (17) تم تشخيص حيود الأشعة السينية بواسطة جهاز Siemes Diffractometer وبأستخدام إشعاع الـ KX المتولدة في الأنبوبة النحاسية CuK α بشدة 40 كيلوفولت وتيار 20 ملي أمبير وبسرعة من 4^0 الى 50^0 2 θ درجة / سم/ دقيقة وبمسافة قاعدية 0.017^0 مع قياس الفترة الزمنية في 25 ثانية لكل خطوة من حيود الاشعة السينية المسموح بها في تمييز الاختلاف بين الكالسايت والدولومايت وحساب النسب الخاصة بهما. التي استخدمت لزيادة ضبط قياس الكربونات. بعد اخذ عينة التربة من الحقل جففت 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) لتفريق حبيبات التربة وذلك للإبقاء على التركيب المعدني لها من دون تغيير وتم فصل الطين اعتماداً على قانون ستوك وبأستعمال طريقة السكب والترسيب (Sedimentation and Decantation) وحسب الطريقة الموصوفة من قبل (25)، أما القسم الثاني فقد كان بإزالة معادن الكربونات من التربة بواسطة خلات الصوديوم (1N NaOAc) pH 5 وحسب الطريقة المقترحة من قبل (23) وتم التأكد من إزالتها بأستخدام حامض (3N HCl)، بينما كان القسم الثالث إزالة معادن الكربونات من التربة بواسطة حامض الهيدروكلوريك (0.2N HCl)، بالنسبة للقسمين الثاني والثالث فضلاً عن إزالة الكربونات تم إزالة المادة العضوية في مفصول الطين بأستخدام كمية 50 مل من هايبو كلورات الصوديوم تركيز 11% لمدة 10 دقائق إذ

تغسل التربة غسلة واحدة كما أزيلت أكاسيد الحديد من مفصول الطين باستخدام Dithionite – Citrate – Bicarbonate وحسب الطريقة الموصوفة من قبل (28).

بعد فصل دقائق الطين تم تشبييعها بالمغنسيوم مرة هو لجعل العينات مشابهة لحالة التربة الطبيعية وبال بوتاسيوم مرة أخرى هو للكشف عن معدن الفيرمكيولايت في عينات الطين وتم اتباع الخطوات الموصوفة من قبل (19) ثم أعدت شرائح الفحص الزجاجية ذات الأبعاد 140*25 مم (glass slides) وجرت معاملة التشبييع بالأثلين كلايكلول لدقائق مفصول الطين المشبعة بالمغنسيوم وذلك للتحري عن وجود المعادن المتمددة مثل مجموعة المونتموريلونايت اذ جرى التشبييع باستعمال محلول 10 % من الأثلين كلايكلول (25) وتتم المعاملة بالأثلين كلايكلول بعد أن يتم الكشف عليها بالأشعة السينية جافة هوائياً. فحصت شرائح الطين المشبعة بالبوتاسيوم وهي جافة هوائياً بعد ذلك تم تسخينها لمدة ساعتين لدرجة حرارة 350 و 550⁰ م بعد فحصها الأولى بالأشعة السينية باستخدام فرن كهربائي muffle furnace ولمدة ساعتين الهدف من هذه المعاملة هو تشخيص معدن الفيرمكيولايت وكذلك معدن الكاؤولينايت الذي يتهدم عند هذه الدرجة ويختفي الانعكاس كلياً إذ تم فحص العينات بواسطة الأشعة السينية الحادثة (x-ray diffraction) بين الزاوية 2θ وذلك في هيئة المسح الجيولوجي العراقية - بغداد.

تحضر عينة من الطين بعد أن يغسل بالماء المقطر للتخلص من الأملاح الذائبة بواسطة 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 لتقليل الاختلافات عند التحليل، يجفف الخليط على درجة حرارة 60⁰ م لمدة 48 ساعة ثم يضغط تحت ضغط عال بواسطة مكبس خاص على هيئة قرص دائري ذي قطر 1 سم تقريباً وسمك 0.4 مم حسب الطريقة الواردة في (35) ويتم تحليلها بواسطة جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء.

النتائج والمناقشة

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

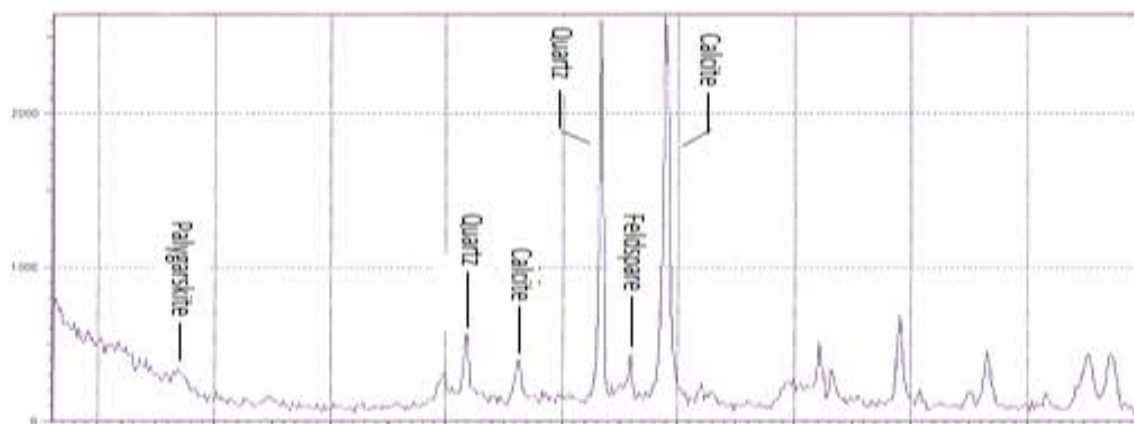
أشارت نتائج التحليل المعدني لعينة التربة المشخصة بتقنية حيود الأشعة السينية Bullk x-ray والمبينة في جدول 2 إلى تواجد معادن الطين في التربة الكلسية لمعاملة المقارنة كما في الشكل 1 ومن أبرز هذه المعادن سيادة معدن الكالسايت إذ لوحظ ظهوره في جميع المعاملات بزاوية حيود 2θ 29.5 وذات نسبة 54.8% وهذا يتفق مع ما ذكره (36) عند دراسته كاربونات ترب الغابات بواسطة حيود الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء ومن ثم يليه بالمرتبة الثانية معدن الكوارتز بنسبة 34.6% والفلدسبار بنسبة 5.9% والباليكورسكايت ذات نسبة 4.7 يلاحظ من هذه المعاملة سيادة الكالسايت نتيجة مادة الأصل الكلسية وهذا يتفق مع ما أشارت إليه نتائج جدول 1 والتي بلغت فيه نسبة الكلس 35% ، اما بالنسبة للمعاملة الثانية (خلات الصوديوم) لوحظ سيادة معدن الكوارتز والتي بلغت نسبته 36.1% ومن ثم يليه معدن الكالسايت بالمرتبة الثانية مع إنخفاض في نسبته والتي بلغت 38.4% كما في جدول 2 والشكل 1.

جدول 2 النسب المئوية للمعادن الطينية الموجودة في معاملات تربة الدراسة

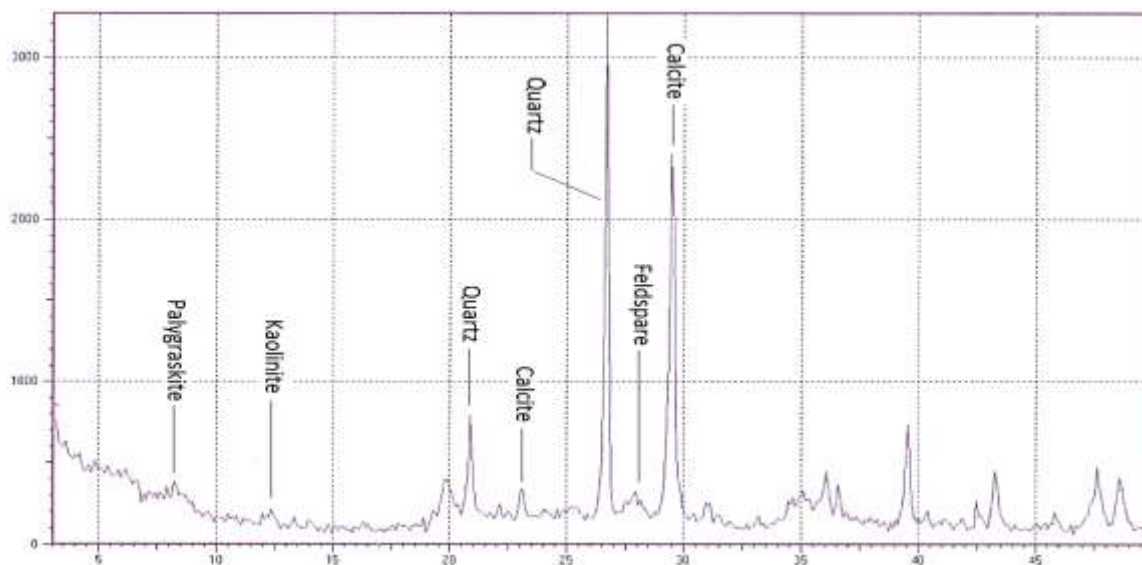
معاملات ترب الدراسة	الكوارتز	الكالسايث	الباليكوسكايت	الفلدسبار	الكاولينيات
المقارنة (control)	34.6	54.8	4.7	5.9	-
الإزالة بخلات الصوديوم	36.1	38.4	15.4	7.6	2.5
الإزالة بحامض الهيدروكلوريك	76	-	12	8	4

تميزت المعاملة الثانية بمعاملة خلات الصوديوم أيضاً بسيادة معدن الكالسايث ولكن بإنخفاض ملحوظ عن المعاملة الأولى إذ بلغت نسبته 38.4% وهذا يعود إلى طبيعة الخلات بإزالة نسبة جزئية من الكربونات من مكون التربة جدول 2 والشكل 2 حيث بينت النتائج أن معدن الكالسايث تأثر قليلاً بهذه المعاملة ولم تتأثر بتركيز المعادن وقد كانت نسبة فقدان الكربونات 16.4% مما يشير إلى عدم فعالية الخلات في الإزالة التامة لمعادن الكربونات. كما تميزت هذه المعاملة بسيادة معدن الكوارتز وبنسبة لا تقل كثيراً عن المعاملة الأولى إذ بلغت 36.1% في حين احتل الباليكوسكايت 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 الكاولينيات فقد ظهر بكمية قليلة جداً في كلا المعاملتين الثانية والثالثة على التوالي 2.5% و 4% ويعود سبب إنخفاض أو إنعدام تواجد الكاولينيات في المعاملة الأولى إلى عدم توفر الظروف الملائمة لتكوين هذا المعدن في المناطق الجافة وشبه الجافة كون مادة الأصل كلسية وبسبب سيادة أيونات الكالسيوم والمغنسيوم وتفاعل التربة القاعدي أو المائل للقاعدية جدول 1 ولهذا السبب يعزى إنخفاض أو إنعدام معدن الكاولينيات في تربة الدراسة، بينما سبب ظهوره في المعاملة الثانية والثالثة وبنسب منخفضة جداً ومتقاربة يعود إلى طريقة الغسل التي أجريت على المعاملتين والذي أدى إلى إنخفاض تركيز الأيونات القاعدية الكالسيوم والمغنسيوم من على سطوح معقد التبادل.

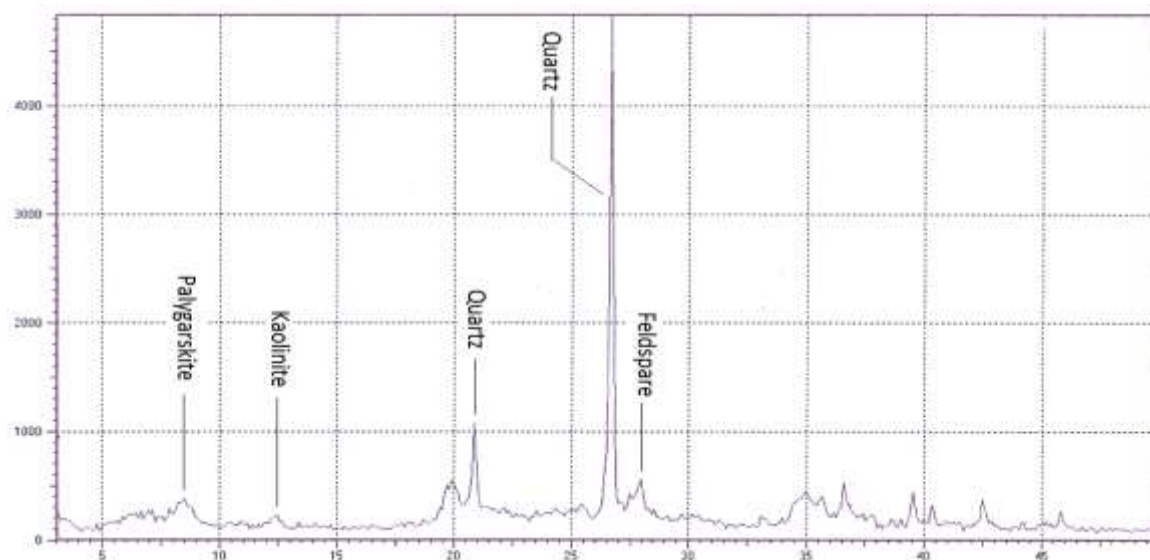
بينت نتائج الجدول 2 والشكل 3 للمعاملة الثالثة باختفاء حيود الأشعة السينية المنكسرة لمعدن الكالسايث تماماً من قائمة المعادن المشخصة وهذا يتفق مع مذكره (7) نتيجة فعالية حامض HCl في الإزالة مع زيادة طفيفة في نسبة المعادن الأخرى فكانت نسبة الكاولينيات 4% أما الفلدسبار 8% في حين سجل الكوارتز زيادة نسبية إذ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



الشكل 1 XRD Bulk 1 المعاملة الأولى بدون إزالة الكربونات



الشكل 2 XRD Bulk المعاملة الثانية إزالة الكربونات بخلات الصوديوم



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

التكوين المعدني لمفصول الطين باستخدام حيود الأشعة السينية XRD

بينت نتائج التحليل المعدني لعينة الطين ولجميع المعاملات باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD وجود معادن السمكتايت، باليكورسكايت، الالاييت، كاؤولينايت تباينت النسب المئوية للمعادن الطينية التي تم تشخيصها في مفصول الطين من معاملة لأخرى لتربة الدراسة كما هو مبين في الجدول 3. حيث تم حساب كمية هذه المعادن على أساس قياس المساحات تحت المنحني (Area under peak) والشدة (intensity) لمنحنيات حيود الأشعة السينية وحسب طريقة (11)، إذ شخّصت هذه المعادن اعتماداً على سمك طبقاتها والتي تعد صفة ثابتة لكل معدن من هذه المعادن، يبين الجدول 3 سيادة معدن الكلوراييت ولجميع المعاملات إذ بلغت أعلى نسبة له في المعاملة الثالثة وبقية 26.24% من النسب المئوية للمعادن الطينية السائدة في الجزء الطيني وقد أمكن تشخيصه من خلال منحنيات حيود الأشعة المميزة بين (14 - 14.4 Å) للترتبة الأولى وعند 7.1

(A⁰) للرتبة الثانية إذ يشارك الكاؤولينات في نفس الموقع، يعتبر هذا المعدن ثابت في جميع المعاملات من دون حصول أي تغيير لهذه الانعكاسات إلا أن هذه الحيدود اختفت تماماً عند المعاملة الثالثة لعينة الطين المشبعة بالبوتاسيوم عند درجتي الحرارة 350 و 550⁰م وانحرفت بمسافة قاعدية A⁰13.5 مما يدل على وجود معدن الكلوريت وقد يعود هذا إلى حدوث خدش للمعدن عند إزالة الكربونات بحامض HCl، إذ تميزت شدة القمم العائدة لمعدن الكلوريت بالارتفاع لاسيما في معاملة المقارنة مما يشير إلى نقاوة معدن الكلوريت في مادة الأصل المكونة لتربة الدراسة.

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

معاملات تربة الدراسة	بالكيلوسكايت	الكاؤولينات	السمكتايت	الالايت	كلوريت
المقارنة control	12.35	17.5	22.6	21.3	26.9
الإزالة بخلات الصوديوم	15.4	18.36	20.4	18.5	26.14
الإزالة بحامض HCL	16.5	17.91	15.75	23.4	26.24

أما المرتبة الثانية من حيث السيادة فكانت لمعدن الالايت الذي سجل أعلى نسبة له عند المعاملة الثالثة بقيمة 23.4% والذي يعد من المعادن المميزة في ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وأمكن تعينه من خلال منحى الحيدود المحصورتين (A⁰10.2-10) للرتبة الأولى مما يدل على أن هذا المعدن غير متأثر بعمليات التجوية تميزت هذه المعاملة بوجود حالة تباين بانخفاض شدة القمم لمعدن الالايت على عكس المعاملات الأخرى مما يدل على حدوث انخفاض في محتوى المعدن نتيجة تفاعله مع الحامض الشكل 3، أما معدن السمكتايت فقد ظهر في المرتبة الثالثة من حيث السيادة ونسبة 22.6% في معاملة المقارنة أكدت نتائج الأشعة السينية وجود حالة تباين في منحنيات الحيدود وقد أمكن تشخيصه من خلال منحى الحيدود (A⁰17) في معاملة خلات الصوديوم المشبعة بالمغنسيوم والمعاملة بالأثلين كلايكل، أما في معاملة المقارنة فقد تم تشخيص السمكتايت ضمن الحيدود (A⁰18.4)، كما لوحظ وجود الحيدود (A⁰5) للرتبة الثانية لجميع معاملات عينة تربة الدراسة المشبعة بالمغنسيوم والمجففة هوائياً وكذلك وجود الحيدود (A⁰4.7) للرتبة الثالثة في معاملة الأثلين كلايكل الأمر الذي أفترض وجود معدن السمكتايت في عينة الطين الشكل 1.

أظهرت النتائج انخفاض شدة الحيدود (A⁰14) وزيادة شدة الحيدود (A⁰10) على حسابه في المعاملة المشبعة بالبوتاسيوم وهذا يؤكد وراثة معدن السمكتايت من معدن الالايت الذي يمتاز بالشحنة العالية (Highly layer charge) وهذه النتائج تتفق مع ما وجدته (4). أما في المرتبة الرابعة فقد احتلها معدن الكاؤولينات ونسبة 18.36% عند معاملة خلات الصوديوم، إذ بينت جميع الأشكال وجود الحيدود (A⁰7-7.08) ويشاركه في الموقع المرتبة الثانية لمعدن الكلوريت يمتاز هذا المعدن بثبوت حيوده في جميع المعاملات ما عدا معاملة البوتاسيوم والمسخنة إلى 550⁰م حيث يتحطم فيها المعدن وهي إحدى الطرق التي بواسطتها تمييزه عن معدن الكلوريت، 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 والمغنسيوم على معقد التبادل (16) ولعدم توفر الظروف السابقة الذكر حيث تمتاز تربة منطقة الدراسة بسيادة أيونات الكالسيوم والمغنسيوم وتفاعل قاعدي أو مائل للقاعدية مما يؤدي إلى انخفاض الشدة النسبية لهذا المعدن وهذه النتائج جاءت متوافقة لمعظم الدراسات المعدنية لترب العراق والتي أشارت إلى وجوده بنسب قليلة إلى قليلة جداً.

في حين شكل معدن الباليكورسكايت أدنى نسبة في تربة الدراسة فكان بقيمة 12.35% عند معاملة المقارنة (control) أدى تسخين معاملة التشبييع بالبوتاسيوم إلى درجة حرارة 350 و 550⁰م إلى انخفاض قمم الحيويد العائدة لهذا المعدن في معاملات الطين المختلفة والتي يمكن أن يعود سببه إلى إزالة الماء القوي أو الزيوليتي من القنوات الداخلية للمعدن (8)، إن التسخين إلى درجة حرارة 350⁰م أدى إلى انخفاض شدة قمم الحيويد (A⁰10.5) في جميع المعاملات ماعدا معاملة خلات الصوديوم كانت بشكل كتف صغير جداً. يمكن ترتيب معادن الطين من حيث كميتها في معاملات تربة الدراسة واعتمادا على نتائج الجدول 3 كالتالي

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

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

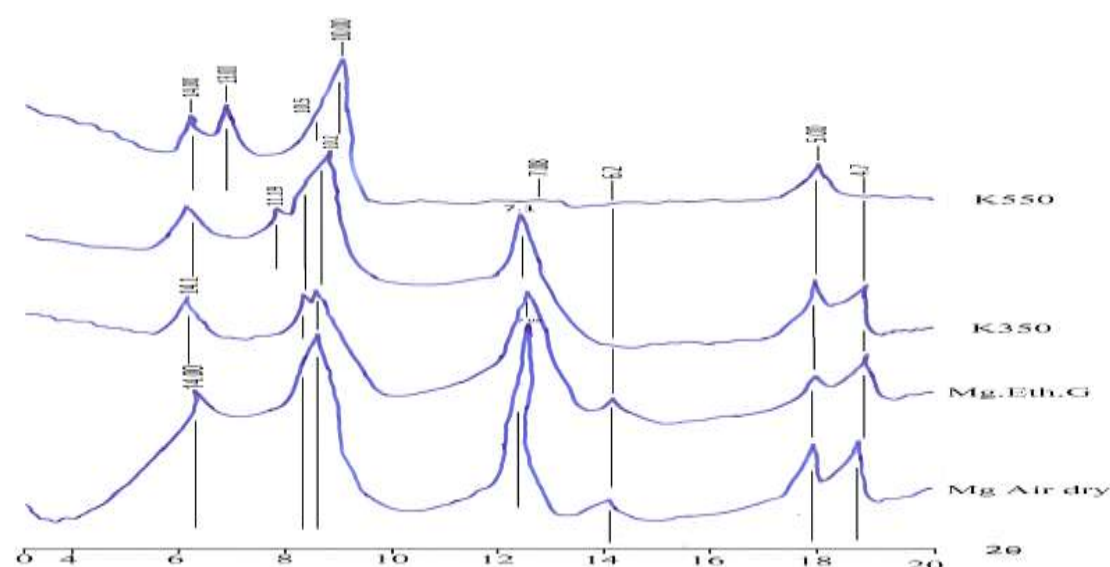
معاملة حامض الهيدروكلوريك Chlorite > Illite > Kaolinite > Palygorskite > Semectite

أما خليط المعادن فتم تشخيص ما يلي

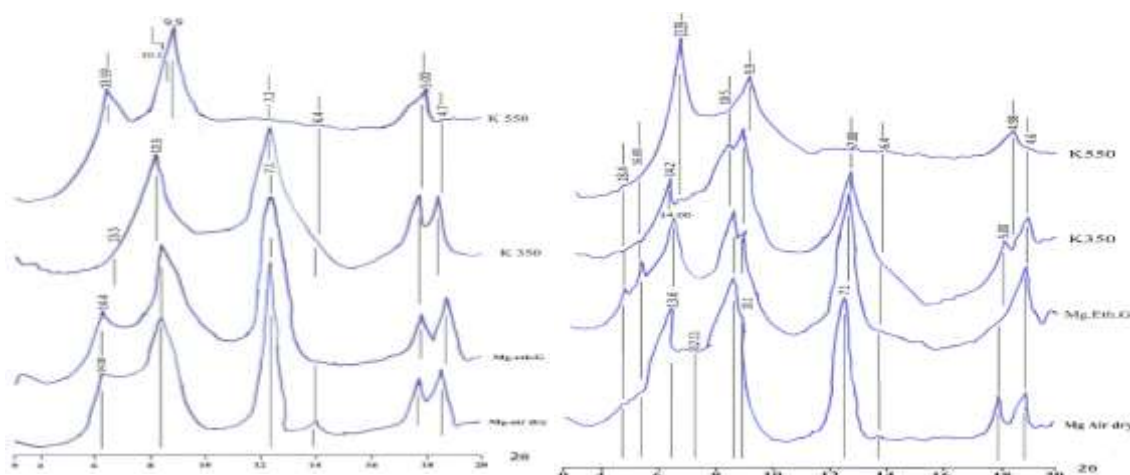
1- إليت - سمكتايت تم تشخيصه عند الأنعكاس A⁰13.6 لمعاملة المقارنة المشبعة بالمغنسيوم والجافة هوائياً وزيادة شدة الحيويد لنفس المعاملة المشبعة بالأثيلين كلايكل في حين أدت المعاملة نفسها المشبعة بالبوتاسيوم والمسخنة إلى درجة حرارة 350⁰م إلى انخفاض شدة الأنعكاس وإخفاؤه عند التسخين بـ 550⁰م.

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

3- إليت - فيرمكيولايت تم تشخيصه بالأنعكاس 13.5 - A⁰13.59 لمعاملة حامض الهيدروكلوريك المشبعة بالبوتاسيوم والمسخنة بدرجة حرارة 350⁰م و 550⁰م على التوالي في حين إزدادت شدة الحيويد 14 - A⁰14.4 لهذه المعاملة المشبعة بالمغنسيوم والجافة هوائياً والمشبعة بالأثيلين كلايكل على التوالي.



الشكل 4 XRD المعاملة الأولى المقارنة



الشكل 6 XRD معاملة الثالثة حامض ، HCl

الشكل 5 XRD المعاملة الثانية خلات الصوديوم

طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء Infrared Spectroscopy

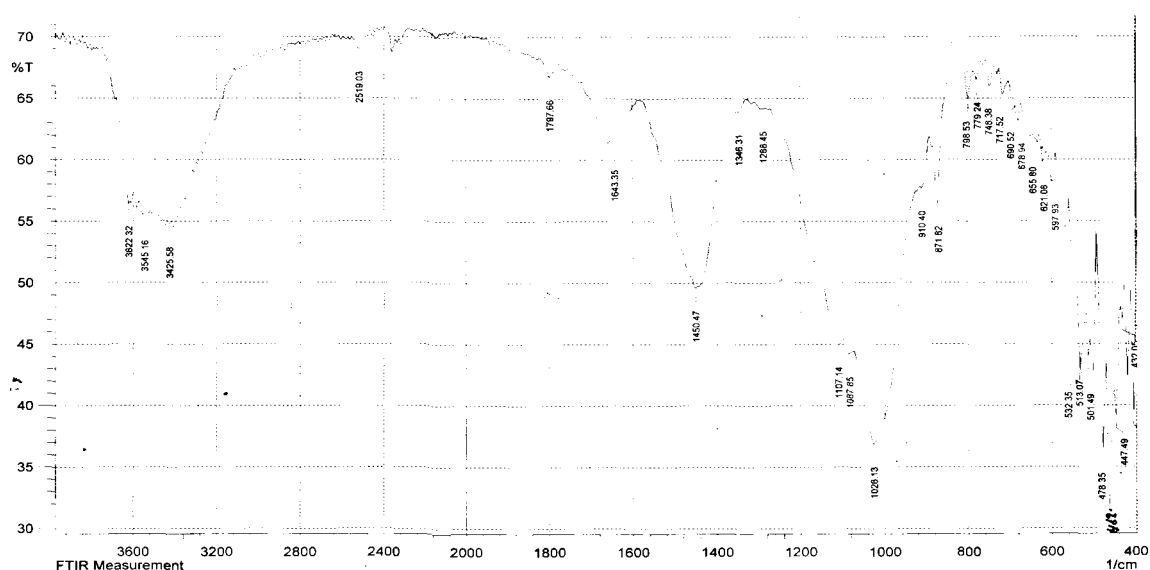
تأكيداً لنتائج المتحصل عليها في دراسة حيود الأشعة السينية المنكسرة لمعاملات الطين المختلفة تم استخدام طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء. أظهرت نتائج طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء تطابق حزم طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لجميع المعاملات الطين الثلاثة مع وجود تباين طفيف في قيم هذه الحزم. وأن هذا التباين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

أشارت نتائج طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء وجود الحزمة (655.80 سم^{-1}) في معاملة المقارنة شكل 7 وبطول موجي حاد العائدة إلى مجموعة (Si-O) مما يعطي دليلاً واضحاً على أن معدن الباليكوسكايت هو من نوع ثلاثي الأوكتايدرا، أي أن تلك المواقع قد شغلت بأيون المغنسيوم. في حين أبدت معاملي خلات الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك الشكل 8 والشكل 9 وجود الحزم 636.56 ، 613.36 سم^{-1} على التوالي وبشكل كتف صغير وضعيف. أوضحت جميع المعاملات وجود الحزمة 3048.16 سم^{-1} ذات الطول الموجي الضعيف المرتبطة بهيئة OH_3 مع المغنسيوم. بينت فحوصات طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء وجود الحزمة $821.68 - 875.68 \text{ سم}^{-1}$ و 910.40 سم^{-1} في معاملة المقارنة و 914.26 سم^{-1} في معاملي خلات الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك الشكل (8 و 9) إن وجود الحزم العريضة 910.4 و 914.26 سم^{-1} والتي تعود إلى معدن المونتموريلونايت ذي المجموعة ($\text{Al}_2\text{-OH}$)، وطبقاً لما بينه كلاً من (19 و 21) إن وجود مثل هذه الحزم والمتمثلة للمجموعة ($\text{Al}_2\text{-OH}$) يدل على أن معدن المونتموريلونايت هو من نوع ثنائي الأوكتايدرا، وأن المواقع الداخلية لطبقة الأوكتايدرا قد شغلت من قبل أيون Al^{+3} في حين أن الحزمة الثانية 871.82 سم^{-1} والعائدة إلى المجموعة AlFe-OH تدل على وجود إحلال متماثل Isomorphs substitution للحديد محل الألمنيوم في المواقع الداخلية لطبقة الأوكتايدرا في معدن المايكا وهو من نوع ثنائي الأوكتايدرا دعماً لهذا الافتراض عدم ظهور الحزمة 3680 سم^{-1} إستناداً لما بينه (30).

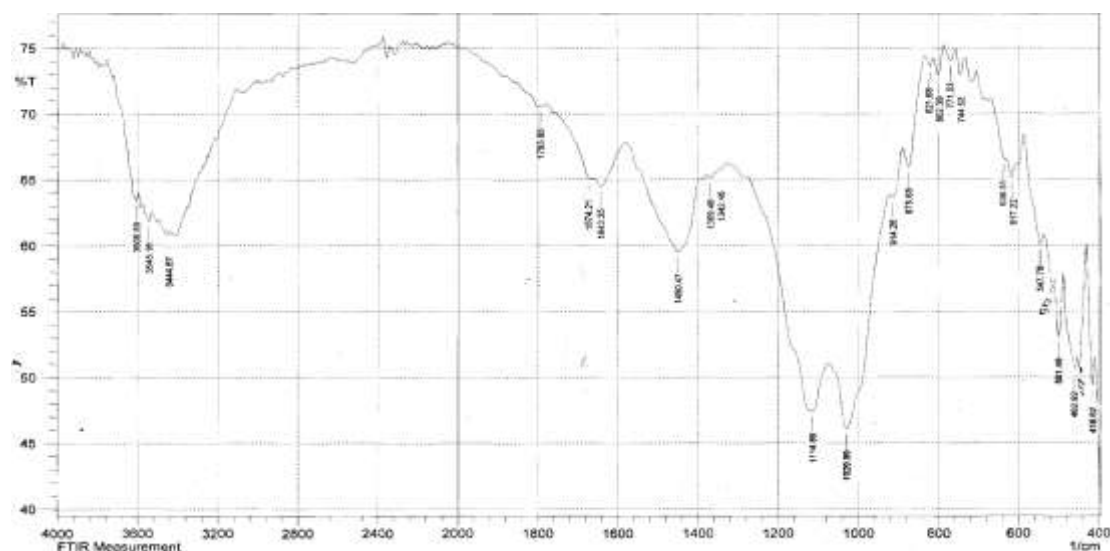
بينت فحوصات طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء وجود الحزمة 532.35 سم^{-1} في معاملة المقارنة و 748.38 سم^{-1} في معاملي المقارنة وحامض الهيدروكلوريك بشكل كتوف صغيرة وحادة جداً تعود

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

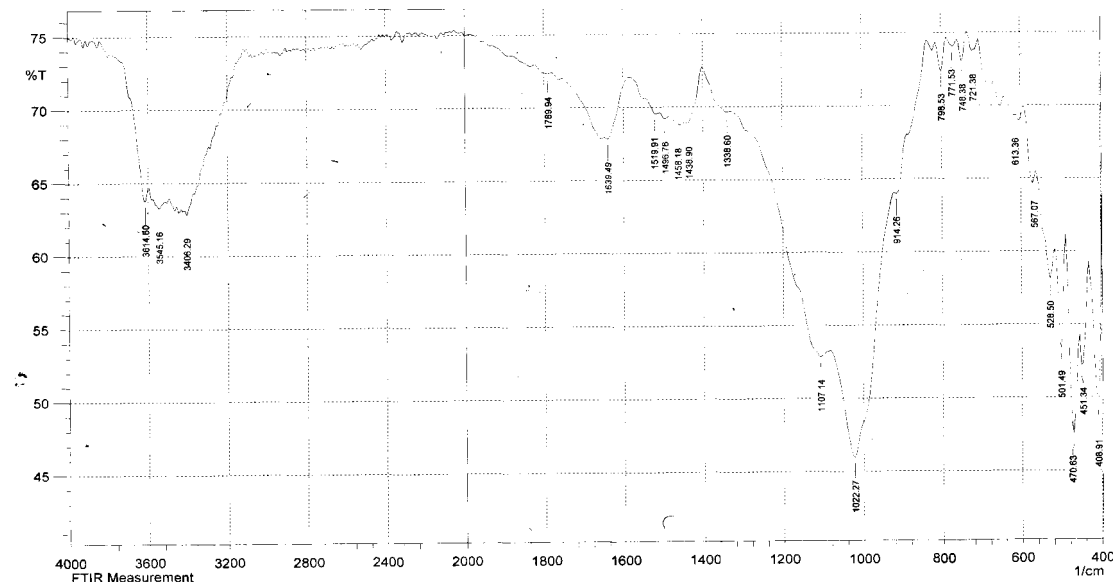
أشارت نتائج طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء إلى وجود الحزم 3425.58 و 3444.87 سم⁻¹ في كل من معاملي المقارنة وحامض HCl على التوالي وقد يعزى هذا إلى المعدن المستطبق (الإيت-سمكتايت) مما يدعم هذا الافتراض وجود الحزم القوية 1026.13 و 1029.99 سم⁻¹ في كلا المعاملتين. أظهرت نتائج الأشعة تحت الحمراء في معاملة المقارنة شكل 1 وجود الحزم 1450.47 سم⁻¹ وبشكل حزمة عريضة 1797.66 سم⁻¹ و 2519.03 سم⁻¹ وبشكل كتوف صغيرة هذه القيم تشير إلى وجود الكربونات (الكالسايت) 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 الكربونات بنفس القيمة لكن على شكل حيود متوسط مما يدل على أن كفاءة إزالة الكربونات بطريقة الخلات كانت ذات تأثير أقل في الإزالة أما في معاملة حامض الهيدروكلوريك لوحظ اختفاء جميع الحيود العائدة للكربونات وهذا يعزى إلى تأثير الحامض وهذا يتطابق مع نتائج حيود الأشعة السينية المنكسرة Bulk x-ray جدول 2 التي أوضحت مدى كفاءة معاملة حامض الهيدروكلوريك في إزالة الكربونات.



الشكل 7 FT-IR المعاملة الأولى بدون إزالة الكربونات



الشكل 8 FT-IR المعاملة الثانية إزالة الكربونات بخلات الصوديوم



الشكل 9 FT-IR المعاملة الثالثة إزالة الكربونات بحامض الهيدروكلوريك

المصادر

- 1- الحديدي، عبد القادر عبش سباك، 2000. تقييم نوعية مياه بعض الينابيع وتأثيرها في الخصائص الكيميائية للتربة في محافظة نينوى. رسالة ماجستير-كلية الزراعة والغابات -جامعة الموصل.
- 2- الجبوري، عدنان محميد حواس، 2014، طبيعة وجود وتحولات معادن المايكا والمعادن المستتبقة في بعض التربة الجبسية. رسالة ماجستير-كلية الزراعة-جامعة تكريت.
- 3- الزبيدي، أحمد حيدر الزبيدي، 1989، ملوحة التربة والأسس النظرية والتطبيقية، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة بغداد-بيت الحكمة.
- 4- العبيدي، باسم شاكور عبيد، 2008. طبيعة تواجد معدن الباليكوسكايت في بعض الترب الجبسية العراقية. أطروحة دكتوراه - كلية الزراعة - جامعة بغداد.

- 5- العلواني، عبد الكريم أحمد مخيلف وعلي حسين إبراهيم البياتي تأثير الاستغلال الزراعي في التكوين المعدني لترب بعض الواحات الصحراوية غرب العراق. مجلة ديالى للعلوم الزراعية المجلد (3) العدد(2): 275-262.
- 6- القيسي، شفيق جلاب، a. 1989. تأثير ترطيب وتجفيف التربة على بعض صفات معادن الكربونات وقابليتها على امتزاز الفسفور: 1-الصفات الكيميائية والفيزيائية للكربونات - وقائع 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 الكربونات وآثرها في امتزاز الزنك. أطروحة دكتوراه كلية الزراعة / جامعة بغداد.
- 8- هرمز، سمير عابد، 1989. دراسة معدنية وجيوكيميائية وخواص معدن الباليكورسكايت والصخور والأطيان المرافقة في عصر الصفرة-الماسترخي المتأخر في منطقة الكعرة 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 Iraq1:19-27.
- 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 Science8 (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. Mecercken, 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- Holford, 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 Ba²⁺ions by natural bentonite and CaCO₃ 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.Utrech.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, 2007alternative 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 Varibility: Its documentation, accommodation an implication to soil survey. Soil Spatial Variability, ed. D. R. Nielson and J. Bouma, Pi166 – 194 Pudoc. Wageningen, the Netherlands.