

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



أطروحة دكتوراه الطور الثالث (ل م د)

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء الإشعاع والمادة

من إعداد: حجاج خلود

الموضوع

التحديد الكمي للمركبات البلورية في رمل كثبان ورقلة،
باستعمال طريقة ريتفيلد (Rietveld) على مخططات انعراج
الأشعة السينية

أمام لجنة المناقشة:

نوقشت بتاريخ: 2024/07/02

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	محمد ي الأزهر
ممتحنا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	عاشوري عبد الرحيم
ممتحنا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضراً	مشري محمد العيد
ممتحنا	جامعة غرداية	أستاذ تعليم عال	داودي باحمد
ممتحنا	جامعة الوادي	أستاذ تعليم عال	محبوب محمد الصادق
مشرفا ومقررا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	شيحي إسماعيل
مدعوّة	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد ب	محدادي نوية

2024\2023

الإهداء

أهدي نتاج جهدي إلى من حملتني وسهرت عني الليالي

إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وتوفيقني

أمي الحبيبة

إلى سندي ومأمني وأمني وأماني في هذه الحياة

والدي الغالي

إلى روح جدي الذي رباني وكان أبي الثاني رحمه الله

إلى من رافقني طوال مشواري لتحضير هذا العمل

خالي الحبيب

إلى من تقاسمت معهم حلوا الحياة ومُرَّها

إخوتي حفظهم الله

إلى صديق العمر ورفيق الدرب، إلى من كان مشجعاً لي

زوجي العزيز

إلى جميع من تقاسمت معهم حلاوة الجامعة

أصدقاء الدراسة

شكرو عرفان

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: "من لا يشكر الناس لا يشكر الله" صدق رسول الله.

الحمد لله الواحد القهار، العزيز الغفار، الذي لا تخفى عليه الأسرار، ولا تدركه الأبصار. اللهم اجعل أول أعمالنا فلاحا وآخرها نجاحا، اللهم أخرجنا من ظلمات الوهم، وأكرمنا بنور الفهم، والصلاة والسلام على خير الأولين والآخرين نبينا الكريم محمد، وعلى آله وصحبه أجمعين.

أما بعد ...

أقدم أولا حمدي وشكري لله على إتمام بحثي، ومن ثمّ الشكر والتقدير والعرفان إلى من شرفني بإشرافه على إتمام هذا البحث المتواضع الأستاذ البروفيسور شيخي إسماعيل لتوجيهاته ونصائحه القيمة والمستمرة في سبيل إنجاح هذا العمل، أسأل الله له دوام الصحة والعافية، وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ محمدي الأزهر لقبوله ترؤس لجنة المناقشة، وكذا الأساتذة الكرام: عاشوري عبد الرحيم ومشري محمد العيد وداودي باحمد ومحبوب محمد الصادق لقبولهم مناقشة هذه الأطروحة، دون أن أنسى الأستاذة الفاضلة محمادي نوية لقبولها دعوة الحضور. أشكر أيضا كل القائمين على تسيير مخبر البحث في فيزياء الإشعاع و البلازما وفيزياء السطوح (LRPPS)

"رَبِّ أَوْزَعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَىٰ وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ

وَأَدْخِلْنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ"

خلود



الفهرس

الصفحة	العنوان
i	الإهداء.....
ii	شكر وتقدير.....
iii	الفهرس.....
viii	فهرس الأشكال.....
xi	فهرس الجداول.....
1	مقدمة عامة.....
الفصل الأول: عموميات حول رمل الكثبان و طرق التشخيص	
8	مقدمة الفصل الأول.....
9	1.1. مفهوم الرمل و الكثبان الرملية.....
9	2.1. الأشكال المورفولوجية للكثبان الرملية.....
10	1.2.1. أشكال ناتجة عن فعل اتجاه واحد للرياح.....
10	أ- الكثبان الهلالية.....
10	ب- الكثبان العرضية.....
10	2.2.1. أشكال ناتجة بفعل عدّة اتجاهات للرياح.....
10	أ- الكثبان الطولية.....
10	ب- الكثبان النجمية (الهرمية).....
11	3.1. تصنيف الكثبان الرملية.....
12	أ- المنشأ (الموقع الجغرافي).....
12	ب- النشاط.....
12	ج- التركيب المعدني.....
13	4.1. المكوّنات الرئيسية للرمل.....

13	أ- الكوارتز.....
16	ب- الجبس.....
17	ج- الكالسييت.....
17	5.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لرمل الكثبان.....
17	1.5.I. الخصائص الفيزيائية.....
17	أ- أشكال حبات الرمل.....
19	ب- أقطار حبات الرمل.....
21	ج- ألوان حبيبات الرمل.....
22	2.5.I. الخصائص الكيميائية لرمل الكثبان.....
22	أ- التركيب الذري.....
24	ب- التركيب الجزيئي.....
24	6.I. إستخدامات رمل الكثبان.....
26	7.I. توزع الرمال في الجزائر.....
26	أ- العرق الشرقي الكبير.....
26	ب- العرق الغربي الكبير.....
27	8. I. حيود الأشعة السينية XRD.....
27	1- تعريفها و مبدأ عملها.....
28	2- التحليل النوعي و الكمي لبيانات انعراج الأشعة السينية.....
29	1-2- التحليل النوعي (الكيفي).....
29	2-2- التحليل الكمي.....
29	أ- طريقة مساحات القمم (Méthode des surface de pic).....
30	ب- طريقة الشدة المرجعية (Reference Intensity Ratio).....
31	ج- طريقة ريتفلد (Rietveld).....
الفصل الثاني:	
تحسينات ريتفلد لبيانات حيود الأشعة السينية المسجلة لرمل الكثبان باستخدام برنامج MAUD	
37	مقدمة الفصل الثاني.....

38	1.II. منطقة الدراسة.....
39	2.II. جمع العينات و تحضيرها.....
40	3.II. قياسات انعراج الأشعة السينية (XRD).....
40	1.3.II. تحضير العينات للقياس.....
40	2.3.II. الجهاز المستخدم للقياس.....
41	3.3.II. الشروط التجريبية للقياس.....
42	4.II. معالجة البيانات التجريبية.....
42	1.4.II. شكل خط الانعراج (diffraction line profile).....
42	أ- المساهمة المتعلقة بالعيّنة $f(x)$
42	ب- المساهمة المتعلقة بالجهاز $g(x)$
43	2.4.II. صقل بيانات انعراج الأشعة السينية.....
43	3.4.II. طريقة صقل ريتفيلد (Rietveld).....
45	1.3.4.II. المعاملات الرئيسة التي يمكن تنقيحها أثناء الصقل بطريقة ريتفيلد.....
46	1- معامل القياس (scale factor).....
46	2- دالة وصف شكل الخط (line shapemodeling).....
47	3- الخلفية المستمرة (continuous background).....
47	4- معامل البنية (structure factor).....
47	5- تصحيح الإزاحة المنتظمة للقمم (the correction of the systematic displacement of peaks).....
48	6- البنية المجهرية (microstructure).....
48	2.3.4.II. معاملات جودة التحليل الكمي على أساس طريقة ريتفيلد.....
48	1- معاملات متعلقة بمخطط الانعراج.....
49	2- معاملات متعلقة بالبنية البلورية.....
50	4.4.II. البرامج الحاسوبية لتحليل المعطيات التجريبية.....
51	1.4.4.II. التحديد النوعي باستخدام برنامج X'pert Highscore.....
51	2.4.4.II. التحديد الكمي بمساعدة برنامج MAUD.....
51	أ- الخطوات الرئيسة لبرنامج MAUD.....

الفصل الثالث:

تحليل النتائج ومناقشتها

59	مقدمة الفصل الثالث.....
60	1.III.التحديد النوعي للعيّنة الطبيعية من رمل الكثبان.....
62	2.III.تحديد الخصائص البنيوية وتقدير تركيز المركبات المكوّنة للعيّنة الطبيعية من رمل الكثبان..
65	3.III.التحديد النوعي للعيّنات المسخنة من رمل الكثبان.....
69	3.III.التحديد الكمي للعيّنات المسخنة من رمل الكثبان.....
80	الخلاصة العامة.....

فهرس الأشكال

الصفحة	الشكل
11	الشكل I-1: أشكال الكثبان الرملية.....
11	الشكل I-2: تصنيف الكثبان الرملية.....
13	الشكل I-3: الأشكال البلورية للسيليكا.....
14	الشكل I-4: التحولات الطورية للكوارتز.....
15	الشكل I-5: التركيب البلوري للكوارتز.....
16	الشكل I-6: البنية البلورية للجبس والباسانيت (Bassanite).....
17	الشكل I-7: التركيب البلوري للكالسيت.....
18	الشكل I-8: تصنيف حبيبات الرمل حسب نسبة التدور و التكوّر.....
18	الشكل I-9: صور المجهر الإلكتروني الماسح لسطوح حبات الرمل الكوارتزية.....
20	الشكل I-10: تصنيف حبيبات الرمل وفق USDA.....
21	الشكل I-11: (أ) مجموعة غراييل قياسية من أجل تحديد البعد الحي للرمال (ب) مجموعة الغراييل القياسية مع الهزاز الميكانيكي.....
22	الشكل I-12: التصنيف اللوني لرمال كثبان ورقلة.....
23	الشكل I-13: نسب أهمعناصر قشرة الأرض.....
26	الشكل I-14: خريطة توزع الكثبان الرملية و أهم عروق الكثبان في الجزائر.....
27	الشكل I-15: مخطط انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.....

28	الشكل I-16: مخطط قياس حيود الأشعة السينية.....
30	الشكل I-17: المساحة الصافية (الشدة المتكاملة) للذروة.....
31	الشكل I-18: مخطط الانعراج، الملاحظ و المحسوب لتصفية البنية البلورية.....
38	الشكل II-1: تحديد موقع الكُثيب الذي أُخذت منه العينة المدروسة.....
39	الشكل II-2: الفرن الكهربائي المستخدم لتسخين العينات.....
39	الشكل II-3: العينة الطبيعية و العينات المسخنة.....
40	الشكل II-4: الأدوات المستعملة في تحضير العينة لإجراء انعراجٍ للأشعة السينية عليها....
41	الشكل II-5: صورة فوتوغرافية لجهاز انعراج الأشعة السينية SWPhilips X' Pert.....
44	الشكل II-6: المقارنة بين المخطط التجريبي و المحسوب اعتمادا على طريقة ريتفلد.....
46	الشكل II-7: محاكاة خط تجريبي بدالة غاوسية وأخريلورنترية.....
52	الشكل II-8: واجهة برنامج MAUD.....
52	الشكل II-9: تحميل بيانات الانعراج التجريبية و عرضها.....
53	الشكل II-10: ضبط الإعدادات العامة و تعديلها.....
53	الشكل II-11: تحميل ملفات الأطوار البلورية و عرضها.....
54	الشكل II-12: ضبط المجال الزاوي و دالة الخلفية.....
54	الشكل II-13: صقل المعاملات الرئيسة و التحليل الكمي.....
55	الشكل II-14: تحديد المعاملات البنيوية و المجهرية و تراكيز الأطوار البلورية.....
61	الشكل III-1: مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة طبيعية من رمل كثبان منطقة ورقلة.....
62	الشكل III-2: تحسين ريتفلد لمخطط حيود العينة الطبيعية من رمل الكثبان.....
66	الشكل III-3: مخططات انعراج الأشعة السينية للعينة الطبيعية و العينات المسخنة من رمل كثبان منطقة ورقلة.....

70	الشكل III-4: تحسين ريتفلد لمخطط حيود العينة المسخنة عند درجة حرارة 800 °C من رمل الكتبان.....
71	الشكل III-5: تحسين ريتفلد لمخطط حيود العينة المسخنة عند درجة حرارة 1000 °C من رمل الكتبان.....
72	الشكل III-6: تحسين ريتفلد لمخطط حيود العينة المسخنة عند درجة حرارة 120 °C من رمل الكتبان.....
73	الشكل III-7: تغيرات النسبة المئوية (a) و المقاس البلّيري للكوارتز (b) بدلالة درجة الحرارة.....
74	الشكل III-8: ثوابت الشبكة للكوارتز كدالة لتغير درجة الحرارة.....
75	الشكل III-9: التغيرات الطورية لرمال الكتبان بدلالة تغيرات درجة الحرارة.....

فهرس الجداول

الصفحة	الجدول
15	الجدول I-1: أهم الخصائص الفيزيائية و البلورية للكوارتز.....
19	الجدول I-2: أقسام حبيبات التربة تبعاً لأبعادها حسب نظم التقسيم المختلفة.....
20	الجدول I-3: تصنيف التربة الرملية وفقاً لأقطار الحبيبات.....
23	الجدول I-4: التركيب الذري لرمل منطقتين جغرافيتين.....
24	الجدول I-5: التركيب الجزئي لرمال الكثبان من مناطق مختلفة من العالم.....
47	الجدول II-1: دوال وصف خط الانعراج الأكثر استخداماً.....
63	الجدول III-1: المعاملات الهيكلية و البنوية و نسبة الأطوار البلورية لعينة الرمل الطبيعية باستخدام برنامج MAUD.....
65	الجدول III-2: النسب المئوية للأطوار البلورية الرئيسة في رمل كثبان منطقة ورقلة ومقارنتها مع نتائج دراسات سابقة.....
67	الجدول III-3: تحليل نتائج انعراج الأشعة السينية للعينات الطبيعية و المسخنة من رمل كثبان منطقة ورقلة.....
70	الجدول III-4: المعاملات الهيكلية و البنوية و نسبة الأطوار البلورية لعينة الرمل المسخنة عند 800 °C.....
71	الجدول III-5: المعاملات الهيكلية و البنوية و نسبة الأطوار البلورية لعينة الرمل المسخنة عند 1000 °C.....
72	الجدول III-6: المعاملات الهيكلية و البنوية و نسبة الأطوار البلورية لعينة الرمل المسخنة عند 1200 °C.....

مقدمة عامة

مقدمة عامة

شهدت الجزائر في السنوات الأخيرة تنفيذ مشاريع ضخمة لاستغلال الطاقة الشمسية (بناء محطات إنتاج الطاقة الكهروضوئية، إنتاج ألواح السيليكون و غيرها) [1]، لذا من المفيد جدا استغلال الرمال الصحراوية التي تُعدُّ مصدرا طبيعيا و مجانيا للكوارتز. هذا الأخير يُستخلص منه السيليسيوم الذي تُصنع منه الخلايا الشمسية، بالإضافة إلى استخدامه في الصناعات الزجاجية [2].

تمتلك الجزائر أكبر مساحة في إفريقيا، فهي تتمتع بتنوع التضاريس و الجيولوجيا، كما أنها تمتلك سلاسل ضخمة وطويلة من الكثبان الرملية الغنية بالاحتياطيات المعدنية الكبيرة التي يُمكن استخراجها من الرمال [3]. تشكّل الكثبان الرملية في الصحراء الجزائرية وحدها أكثر من نصف مليون كيلومتر مربع، أي ما يُعادل ربع مساحة الجزائر (حوالي 2.4 مليون كيلومتر مربع) [4].

ورقلة جزء من العرق الشرقي الكبير، وهي منطقة مهمة في شمال شرق الصحراء الجزائرية؛ إذ تتصدر قائمة أغنى المناطق الإفريقية، وذلك لاحتواء أراضيها على العديد من حقول النفط و الغاز النشطة، هذه الحقول مغطاة ببرك رملية تسمى الكثبان، وهي تُعدُّ من بين أهم الموارد الطبيعية التي يُمكن استغلالها والاستفادة منها في العديد من المجالات؛ فالرمل مادة أولية يُستخدم بشكله الطبيعي أو بعد إجراء معالجات فيزيائية وكيميائية عليه [5]، فهو مُصدّرٌ مُهمٌ و غني بمادة الكوارتز (ثاني أكسيد السيليكون)، وهو ذو قدرة على تحمّل درجات حرارة تفوق 1600°C ، كما أن له فجوة طاقة كبيرة (حوالي 8eV)، مما يعطيه خاصية العزل الكهربائي الجيد. من جهة أخرى يُستخدم الكوارتز في عدة تقنيات دقيقة، خاصة في المختبرات، بالإضافة إلى إمكانية استخلاص السيليسيوم النقي منه، و الذي بدوره يُستخدم في الأبحاث الإلكترونية والضوئية و أشباه الموصلات و النانو [6][7][8].

نظرا لتنوع استغلال الرمال فقد حظيت الدراسات حول الكثبان الرملية باهتمام الكثير من الباحثين، إلا أن معظم هذه الأبحاث تمحورت حول استعمال الرمال في البناء والزراعة و تصفية المياه [9,10,11]، حيث لا يزال استخدام هذه الثروة الطبيعية محدودا في الجزائر، وذلك لعدم توفر دراسات كافية تحدد الخصائص المجهرية و البنيوية للرمل وتراكيبه المختلفة.

لم تبدأ الدراسات التشخيصية للكثبان الرملية في مناطق مختلفة من الجزائر إلا مؤخرا بعدد قليل جدا من الباحثين، لعل أهمها:

- في شمال شرق الصحراء الجزائرية، و بالضبط في منطقة وادي سوف دُرست الخصائص الكيميائية و البنية البلورية للأطوار المكوّنة لرمل الكثبان باستخدام تقنيات التحليل التالية: إنعراج الأشعة

السينية (XRD) وفلورة الأشعة السينية (XRF) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). أظهرت نتائج هذه الدراسة أن المكونات الرئيسية لرمل منطقة وادي سُوف هي: الكوارتز ألفا، الكالسيت. حُسب مؤشر تبلور الكوارتز (CI=0.975)، مما يشير أن الكوارتز الموجود برمالم وادي سُوف ذو طبيعة بلورية عالية جدا [12].

● مجموعة أخرى من الباحثين حدّدت مختلفَ العوامل التركيبية والخصائص الفيزيائية والكيميائية للرمال الموجودة في منطقة زموري بالجزائر العاصمة، حيث استخدمت في هذه الدراسة مطيافية (XRF)، فتبيّن أن رمل منطقة زموري يتمتع بنقاوة جيدة جدا (99.3% سيليكات) [3]، وفي السنة نفسها وصّف هؤلاء الباحثون أنفسهم رمالاً سيليكات في أقصى شرق الجزائر (منطقة تبسة) بعدة تقنيات، وذلك بغرض استغلالها في مشروع إنتاج معدن السليكون للتطبيقات الكهروضوئية، وبالاعتماد على مطيافية (XRF) تبين أن رمل تبسة غني بالسيليكا بنسبة 96.42%، كما يحوي 1.62% من أكسيد ألنيوم و 1.56% من أكسيد الحديد. لإزالة الشوائب، خاصة الألنيوم والحديد، استخدموا طريقة الترشيح الحمضي [13].

● جملة دراسات أخرى نوعية وشبه كمية للمركبات الرئيسية الموجودة في عيّنات من مناطق مختلفة من رمل كثبان منطقة ورقلة، باستخدام تقنيات طيفية مختلفة، منها بضياف وزملائها [14]، حيث أنجزت هذه الأخيرة دراسة حول التركيب الجزيئي "تحديد التركيب الجزيئي للأصناف الحبيبية المختلفة لرمل كثبان منطقة ورقلة وحساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية"، إذ استعملت عمليات الغرلة الميكانيكية الجافة في دراسة التركيب الجزيئي للأصناف الحبيبية، وتوصلت إلى أن الأصناف الرملية الناعمة والمتوسطة نسبيا قد شكلت نسا وزنية كبيرة من الحجم الكلي لرمل الكثبان المدروس، وانتهت إلى أن هذا الرمل يُعدُّ رملا ناعما على العموم، كما أن مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر بتحويل فورييه وحيود الأشعة السينية بالاستعانة ببرنامج X'PertHighScore تبين أن رمل كثبان ورقلة يتكون أساسا من الكوارتز، وقد وجد في جميع الأصناف الحبيبية، إلا أن تركيزه في الأصناف الناعمة كان الأكبر بنسبة قُدّرت بـ 82%. ولقد كانت توصلت في دراسة سابقة لها إلى أن الكوارتز ألفا هو السائد في رمل ورقلة، وأن له درجة تبلور 1.5، مما يعني أن له طبيعة عالية التبلور. كما أوضحت لها مطيافية تفلور الأشعة السينية (XRF) أن رمل كثبان ورقلة يتكون أساسا من 86.04% كوارتز و 6.63% من الألومين (Al_2O_3) وحوالي 7% من مواد أخرى، ولتحديد التركيبة البلورية للكوارتز فقد استعانت ببرنامج Dico106 فتبين لها أنه يتبلور في النظام السداسي.

● من جهة أخرى أُجريت دراسة نوعية وشبه كمية للمعادن المهمة الموجودة في عيّنات الكثبان الرملية والورد الرملي من منطقتين مختلفتين بجنوب الجزائر (ورقلة و أدرار) وذلك اعتمادا على حيود الأشعة السينية (XRD)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و

مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS). كشفت بيانات حيود الأشعة السينية عن وجود الطور البلوري الكوارتز في عينات الرمل كمعدن رئيسي، بينما وجود الطور البلوري الجبس بالنسبة لعينات الورد الرملي. ومن خلال الجمع بين نتائج XRD، FTIR، و EDS ظهر أن تركيز الكوارتز لرمل ورقلة أكبر من تركيز الكوارتز لعينات رمل أدرار. أُجري كذلك في هذه الدراسة تصنيف حبيبي باستخدام محلل حجم الجسيمات المنتشرة بالليزر، إذ بلغ متوسط قيم الحجم الحبيبي حوالي $213.386 \mu\text{m}$ لرمل ورقلة و $132.684 \mu\text{m}$ لرمل أدرار [15].

● دراسة أخرى على عينات رمل كثنان ورقلة قامت بها محمادي وزملائها [6]، حيث حُدد التوزع اللوني لرمل ورقلة باستخدام الفرز اليدوي والاستعانة بكل من مطيافية امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء (FTIR)، مطيافية تفلور الأشعة السينية (XRF) و حيود الأشعة السينية (XRD) فتبين أن التصنيف اللوني الرئيسي لرمل الكثنان وفقا للتركيب الكيميائية الرئيسية إلى: العينات الشفافة (الصفراء، البرتقالية والحمراء) وهي رمال كوارتزية لاحتوائها نسبة 90% من الكوارتز، العينات المعتمة (حليبية، رمادية وسوداء) رمال كلسية لاحتوائها الكالسيوم بنسبة 55% ثم الرمال الكوارتزية الكلسية التي تخص العينات المعتمة (البيضاء والحمراء)، وذلك لاحتوائها نسباً متقاربةً من الكوارتز والكالسيوم.

لعلّ أهمّ هذه الدراسات تلك التي أنجزها مشري و زملاؤه [16][17]، لتتبع أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل منطقة محيرزة بورقلة، وكذا على ناقلته الكهربائية باستخدام التقنيات XRD و XRF و FTIR، بالإضافة إلى تحديد تراكيز التراكيب البلورية المكوّنة لرمل الكثنان تحديداً شبه كميّ (عدم مراعاة مشكلة تراكم قمم الانعراج). أطروحة مشري حول الرمل كانت بعنوان "دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثنان ورقلة وعلى ناقلته الكهربائية باستخدام الطرق الطيفية"، حدّد فيها التراكيب المكوّنة لرمل كثنان منطقة ورقلة مصحوبة ببعض تراكيزها، حيث أخذ عينات من منطقة محيرزة القريبة من مدينة ورقلة، وعرض كل عينة إلى درجة حرارة محدّدة في المجال $1200-200 \text{ }^\circ\text{C}$ ، ثم إجراء قياسات: إنعراج الأشعة السينية (XRD) وتفلور الأشعة السينية (XRF) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، واستعان بالبرنامج Match! لتحليل البيانات التجريبية، فتوصل إلى أن الرمل يتكون أساساً من الكوارتز بتركيز 63.8% والجبس بتركيز 36.2% ومكونات أخرى بلورية وعضوية ذات تراكيز تكاد مهملة، كما أنه قاس المقاومة الكهربائية لرمل كثنان منطقة ورقلة الطبيعي والمسخن، و قدّم تبريراً لتغيّر المقاومة

الكهربائية تبعاً لذلك. إضافة إلى ذلك قاسَ الفقد الكتلي الحاصل نتيجة عمليات التسخين المتعددة، وفُسِّر ذلك أيضاً، واستغله لاستنباط تراكيز الأطوار البلورية المكونة للرمل الطبيعي وكذا المسخن [4].

من دراساتنا السابقة لتشخيص رمل كثبان منطقة ورقلة تبين لنا أنه يتألف من العديد من الأطوار البلورية، ولعلَّ أهمها أكسيد السيليسيوم (الكوارتز)، وهو ذو أهمية صناعية وتكنولوجية معروفة جداً.

ليس من العسير تحديد الأطوار البلورية كيفياً؛ إذ يكفي إلقاء نظرة متفحصة على مخططات الانعراج للمواد المدروسة، ومقارنتها بمخططات معروفة مسبقاً لكي نحكم على الأطوار الرئيسة التي تحويها هذه المادة، ولكن التقدير الكمي لهذه الأطوار يتطلب دقة أكبر وجهداً أكثر.

تُعدُّ تقنية انعراج الأشعة السينية أداة قوية وفعالة لتشخيص المواد، خاصة من الناحية البنيوية، كما أنّها واحدة من بين التقنيات غير الهدامة، وبهذه التقنية يمكن استنباط الخصائص البنيوية للمركبات البلورية وكذا تقدير نسبها في المواد المدروسة.

إرتكازاً على مخططات انعراج الأشعة السينية توجد طرق عدة للتحديد الكمي أو شبه الكمي للأطوار البلورية في المادة، يمكن أن نذكر منها طريقة حساب مساحة خط الانعراج (الشدّة المكاملة) لطور محدد؛ إذ تُعتبر هذه المساحة متناسبة مع التركيز المتوسط لهذا الطور، وهي لا تسمح بالقياس إلا على مجال ضيقٍ (بضع درجات حول قمة خط الانعراج)، كما توجد طريقة أخرى تُدعى نسبة الشدة المرجعية، وهي تُجرى المقارنة والمعايرة مع مخطط انعراج معروف مسبقاً.

توجد طريقة ثالثة تُدعى ريتفلد (Rietveld)، وهي طريقة لا تحتاج معايرة، لكنها تحتاج جهاز انعراج أشعة سينية يعمل على مجال زاوي واسع، وبدقة كافية. إن طريقة ريتفلد هي الوحيدة القابلة للاستغلال إذا لم يكن بوسعنا عزل قمم الانعراج عن بعضها (تراكب القمم على بعضها)، وهي المشكلة التي تواجه من يقوم بتشخيص مواد ذات أطوار متعدّدة.

لقد واجهتنا هذه المشكلة فعلاً عندما شخّصنا سابقاً رمل كثبان منطقة ورقلة، حيث اعتمدنا على برامج جاهزة.

من هذا المنطلق وامتداداً لما قام به مشري وزملاؤه كانت فكرة هذا العمل، وهو التحديد الكمي للأطوار البلورية الموجودة بعينات الرمل الطبيعية والمسخنة من رمل كثبان منطقة محيريزة بورقلة، وذلك بالاعتماد على طريقة ريتفلد، حيث تهدف هذه الدراسة إلى:

- التحكّم في استعمال طريقة ريتفلد.
- حساب تراكيز الكوارتز والأطوار البلورية الأخرى في العينات الطبيعية والمسخنة من رمل كثبان منطقة ورقلة.
- تميمين رمال الكثبان كمورد محلي متوافر للكوارتز.

لهذا فإننا نسعى في هذه الدراسة إلى الإجابة على الإشكالية الرئيسة والمتمثلة في التقدير الكمي الدقيق للأطوار المكوّنة لرمال الكثبان، مع الأخذ في الحسبان مشكلة تراكب قمم الانعراج، وهي المشكلة التي تواجه كل من يقوم بتشخيص مواد ذات أطوار متعددة. لحل هذه الإشكالية قسّمنا هذه الأطروحة إلى ثلاثة فصول.

❖ **الفصل الأول: "عموميات حول رمال الكثبان و طرق التشخيص"**، سنتناول فيه أهم المعلومات عن الرمل، بدايةً من التعريف والمكونات الرئيسة و الخصائص الفيزيائية والكيميائية وتوزعه في الجزائر، وأهم استخداماته، نهايةً بعرضٍ نظري لأحد أهم طرق التشخيص والمتمثلة في حيود الأشعة السينية (XRD)، بغرض التحديد النوعي للأطوار البلورية مع الإشارة لأهم طرق التحديد الكمي.

❖ **الفصل الثاني: "تحسينات ريتفلد لبيانات حيود الأشعة السينية المسجلة لرمال الكثبان باستخدام برنامج MAUD"**، سيتضمن هذا الفصل جزأين: الجزء الأول خاص بالجانب العملي لهذه الدراسة، حيث تناولنا فيه منطقة الدراسة وطريقة تحضير العينات وجهاز القياس المستعمل، أما الجزء الثاني فقد خصصناه للجانب الرياضي لطريقة ريتفلد، وكذا البرامج الحاسوبية المستخدمة لمعالجة النتائج المتحصّل عليها.

❖ **الفصل الثالث: "مناقشة النتائج و تحليلها"**، حيث يتناول هذا الفصل تسجيل ومناقشة النتائج المتحصّل عليها من بيانات حيود الأشعة السينية على عينات الرمل الطبيعية والمسخنة، وتحليلها تحليلًا نوعيًا و كميًا، ثم مقارنتها مع نتائج الدراسات السابقة.

في الأخير ختمنا عملنا بملخص عامة، أوّجّزنا فيها أهمّ النتائج المحصّل عليها، مع تقديم آفاق مستقبلية لهذا العمل.

مراجع المقدمة:

- [1] R. Deng, N. L. Chang, Z. Ouyang, et C. M. Chong,(2019) « A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling », Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 109, p. 532-550.
- [2] S. AnasBoussaa, A. Kheloufi, N. BoutarekZaourar, et F. Kerkar,(2016) « Valorization of Algerian Sand for Photovoltaic Application », Acta Phys. Pol. A, vol. 130, n° 1, p. 133-137.
- [3] S. BoussaaAnas, (2020) « Study of Algerian sand from Zemmouri deposits », Arab J Geosci, vol. 13, n° 10, p. 368.
- [4] ML.Mechri (2016) «Study of Heat Effect on the Composition of Dunes Sand of Ouargla (Algeria), and on its the electrical resistivity, using spectroscopic methods». doctoral thesis,University of Ouargla (Algeria) .
- [5] U. Hashim,(2007) « High Purity Polycrystalline Silicon Growth and Characterization », Chiang Mai J. Sci., p. 8.
- [6] N. Mahdadi, S. Chihi, H. Bouguettaia, S. Beddiaf, et M. L. Mechri, (2016) « Chromatic Classification of Ouargla (Algeria) Dunes Sand: Determination of Main Compositions and Color Causes, by Using XRD, FTIR and XRF », Silicon, vol. 9, n° 2, p. 211-221.
- [7] S. Platias, K. I. Vatalis, et G. Charalampides,(2014) « Suitability of Quartz Sands for Different Industrial Applications », Procedia Economics and Finance, vol. 14, p. 491-498.
- [8] M. L. Mechri, S. Chihi, N. Mahdadi, et S. Beddiaf,(2015) « Study of Heat Effect on the Composition of Dunes Sand of Ouargla (Algeria) Using XRD and FTIR », Silicon, vol. 9, n° 6, p. 933-941.
- [9] M. Adnani, M. A. Azzaoui, H. Elbelrhiti, M. Ahmamou, L. Masmoudi, et M. Chiban,(2016) « Yerdi sand dunes (Erfoud area, southeastern of Morocco): color, composition, sand's provenance, and transport pathways », Arab J Geosci, vol. 9, n° 5, p. 366.
- [10] M. Diago, A. C. Iniesta, A. Soum-Glaude, et N. Calvet,(2018) « Characterization of desert sand to be used as a high-temperature thermal energy storage medium in particle solar receiver technology », Applied Energy, vol. 216, p. 402-413.

- [11] H. Nasri, S. Kermani, M. A. Abbassi, et A. Omri,(2020) « Characterization of Sand From Jebel Ad-Darin Sened (Gafsa-Tunisia) », Silicon.
- [12] N. Meftah et M. S. Mahboub, (2019)« Spectroscopic Characterizations of Sand Dunes Minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD Analyses », Silicon, vol. 12, n° 1, p. 147-153.
- [13] S. AnasBoussaa, N. ZaourarBoutarek, et A. Kefaiifi,(2020) « Characterization and experimental design application for Algerian silica sand enrichment », Arab J Geosci, vol. 13, n° 12, p. 472.
- [14] S. Beddiaf, S. Chihi, et Y. Leghrieb,(2015) « The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria », Journal of African Earth Sciences, vol. 106, p. 129-133.
- [15] K. Zouaouidet R. Gheriani,(2019) « Mineralogical Analysis of Sand Roses and Sand Dunes Samples from Two Regions of South Algeria », Silicon, vol. 11, n° 3, p. 1537-1545.
- [16] M. Mechriet S. Chihi, (2012)« Study of the atomic composition of the sand dunes of Ouargla region by XRF spectroscopy, SEM, EDX and ANN », Ann Sci Technol, vol. 4, n° 2, p. 69-79.
- [17] M. L. Mechri, S. Chihi, N. Mahdadi, et S. Beddiaf,(2016) « Diagnosis of the heating effect on the electrical resistivity of Ouargla (Algeria) dunes sand using XRD patterns and FTIR spectra », Journal of African Earth Sciences, vol. 125, p. 18-26.

الفصل الأول

عموميات حول رمل الكثبان وطرق التشخيص

تُغطّي الكثبان الرملية مساحاتٍ شاسعةً من العالم، وهي أحد مظاهر سطح الأرض الرئيسة، و يبرز وجودها في البيئات الجافة و شبه الجافة ومناطق مختلفة من العالم. تعدّ هذه الرمال من الثروات الطبيعية التي يمكنها دفع عجلة التنمية. نسعى في هذا الفصل كمرحلة أولى إلى التطرق لدراسة نظرية لرمل الكثبان، تتضمن أنواعه، تصنيفه، وأهم مكوناته الكيميائية و المعدنية الداخلة في تركيبه، بالإضافة إلى أهم خصائصه الفيزيائية والكيميائية. كمرحلة ثانية سنتطرق إلى الطرق التجريبية المستعملة في الدراسة و المتمثلة في حيود الأشعة السينية، مُركّزين على الأجهزة المستعملة في ذلك من حيث مبدأ عملها و كيفية استخدامها، إذ نجد أن هذه الطرق تسمح بمعالجة المادة المدروسة كمًّا و كيفًا. في الأخير سنختتم هذا الفصل بالتطرق إلى دراسة التحليل النوعي و طرق التحليل الكمي.

الفصل الأول

عموميات حول رمل الكثبان و طرق التشخيص

1.I مفهوم الرمل والكثبان الرملية:

يُعرّف الرمل بأنه مادة حبيبية طبيعية مشتقة من التفتت (التفكك) الطبيعي للصخور و المواد الأخرى الموجودة على سطح الأرض نتيجة العوامل الطبيعية المختلفة من رياح و أمطار و حرارة و رطوبة و . . . ، فهو من أقدم مواد التشييد التي عرفها الإنسان، له حبيبات غير متماسكة مختلفة الأحجام و الأشكال، تتوزع بأبعاد تتراوح أقطارها بين 0.0625 mm و 2 mm، و ذلك من وجهة نظر جيولوجية. من مميزاته نظافته و قساوته النسبية مقارنة بباقي مكونات الأرض الصلبة المفتتة، خاصة أنواع التراب الأخرى التي تحتوي على مواد عضوية حية [1][2][3].

يتشكّل الرمل بمعظمه من مادتي الكوارتز والسيليكا المتشابهتين، ممّا يجعل تركيبته غير متفاعلة كيميائياً، وقاسية للغاية، وأشد مقاومةً للظروف المناخية. تختلف ألوانه تبعاً لطبيعة الصخور أو المعادن أو المواد العضوية التي يأتي منها [4].

الرمل هو أحد المكونات التي توجد في الطبيعة بشكل حر، حيث يتواجد فيها على شكل كثبان رملية، و هي تجمعات تشمل خليطاً من المعادن الأولية الناتجة عن التحطّم الفيزيائي الطبيعي للصخور و معادن ثانوية ناتجة عن التجوية الكيميائية للمعادن الأولية. هذه التجمعات تتشكّل على سطح الأرض في شكل كومة ذات قمة [5][6].

2.I الأشكال المورفولوجية للكثبان الرملية:

تظهر الكثبان الرملية في العديد من الأشكال المختلفة نتيجة العوامل الطبيعية التي تشكلها، كالحرارة والرطوبة، مما يؤدي إلى تشكّل حبيبات من الرمل مختلفة الأحجام والأشكال، إذ يعتمد شكل وحجم الكثبان الرملية على سرعة الرياح و اضطرابها و اتجاهها، بالإضافة إلى كمية الرمل المتاحة و نوعية التضاريس الموجودة بالمنطقة. تختلف أنواع الرمال باختلاف مصادرها التي نشأت منها وأماكن ترسبها، فهي إما أن تكون ذات منشأ صحراوي أو ذات منشأ ساحلي [1][7]، وتُصنّف معظم الكثبان الرملية عادةً حسب شكلها إلى:

1.2.I. أشكال ناتجة عن فعل اتجاه واحد للرياح:

تتمثل في:

أ- **الكثبان الهلالية:** يتشكّل هذا النوع من الكثبان على شكل أهلة (جمع هلال)، وفي بعض الأحيان يبدو على شكل الحرف اللاتيني U (الشكل-11-أ). تشير أطراف هذه الكثبان والوجه الشديد الانحدار إلى اتجاه الرياح. يتطلّب تكوين هذا النوع من الكثبان كمّيات معتدلة من الرمال، بالإضافة إلى الرياح القوية. يمكن إيجاد الكثبان الرملية الهلالية في الصحاري الساحلية [8][9].

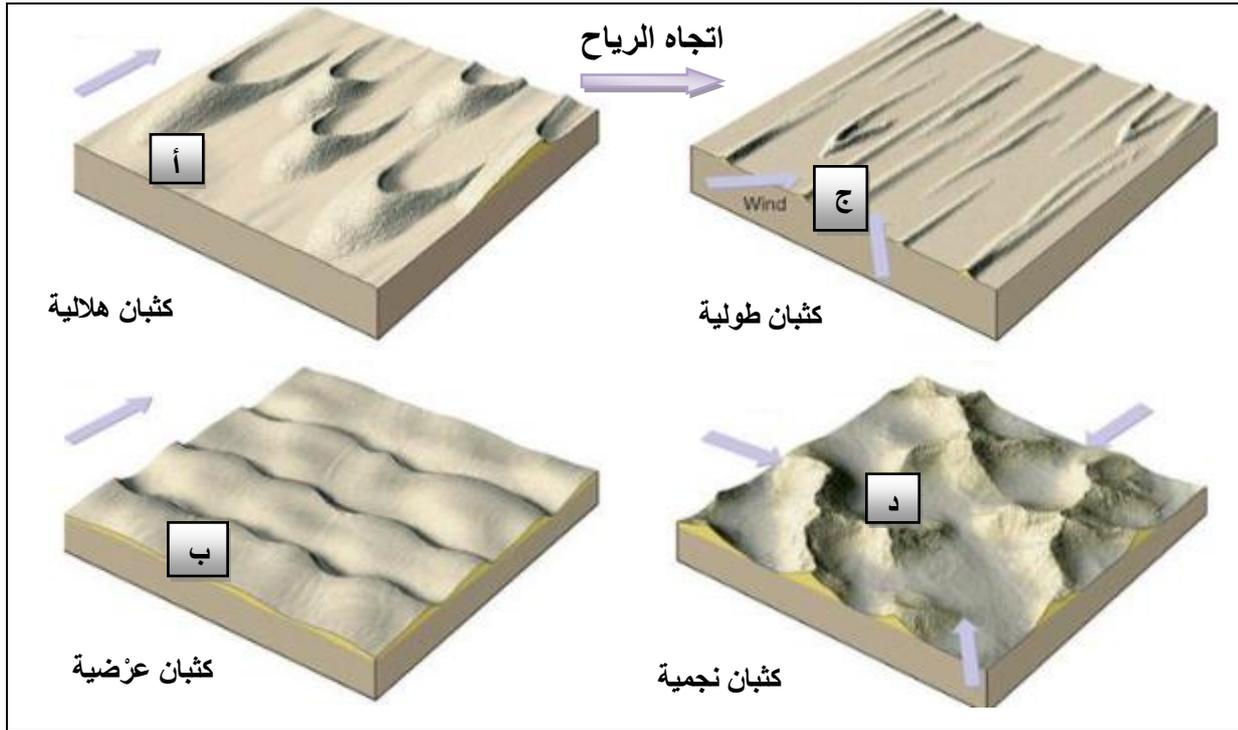
ب- **الكثبان العرضية:** هي كثبان على شكل موجات رملية متتالية مع بعضها البعض (الشكل-11-ب)، ويتكوّن هذا النوع من الكثبان من جانبيين في اتجاهين متضادين، وتُسمّى بالعرضية لأنها تعترض حركة الرياح السائدة [8][9].

2.2.I. أشكال ناتجة بفعل عدّة اتجاهات للرياح:

تتمثل في:

أ- **الكثبان الطولية:** تكون هذه الكثبان حادة الذروة، و ذات أعماط منتظمة مستطيلة، تتطوّر في الاتجاه الموازي لحركة الرياح السائدة، وهي شائعة في الصحراء، ويصل ارتفاعها حتى 300 m (980 قدما)، وطولها حوالي 300 km (190 ميلا). يتشكّل هذا النوع من الكثبان أحيانا انطلاقا من تحوّل الكثبان الهلالية بفعل الرياح [8]، (الشكل I-1-ج)

ب- **الكثبان النجمية (الهرمية):** تتشكّل الكثبان الرملية النجمية فقط في المناطق ذات أنظمة الرياح القوية والمتعددة الاتجاهات، علاوة على ذلك تتطلّب توفر كمّيات كبيرة من الرمال لتكوينها. تُشكّل الكثبان النجمية حوالي 8.5% من إجمالي الكثبان الرملية في العالم [8]. (الشكل I-1-د)

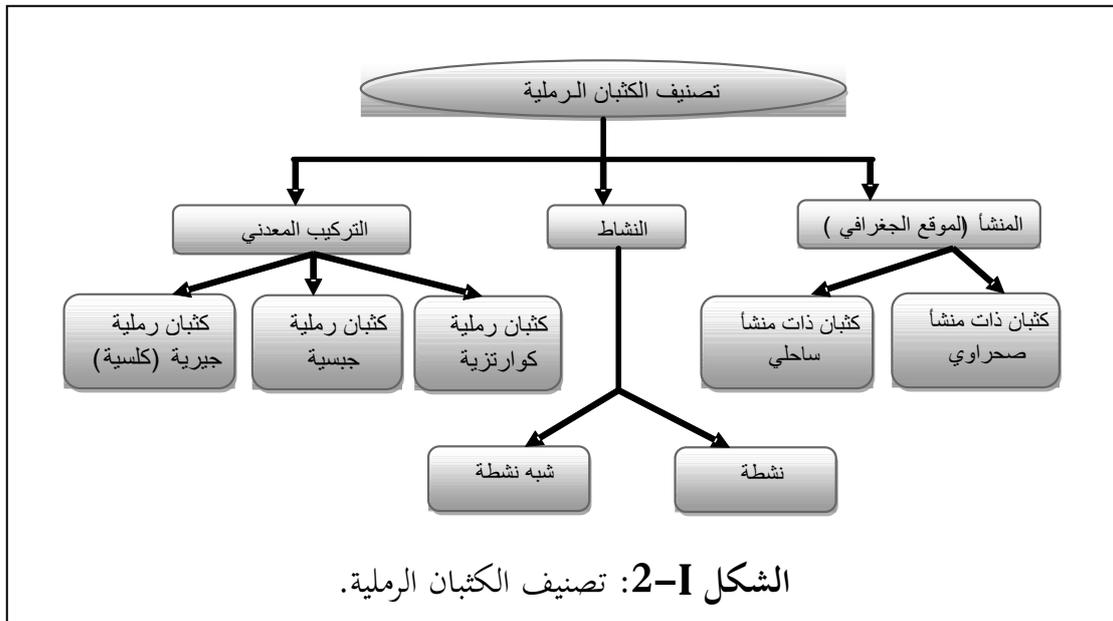


الشكل I-1: أشكال الكثبان الرملية [8].

3.I. تصنيف الكثبان الرملية:

ليس هناك تصنيف علمي للرمال خارج مواصفات ومقاييس حجمه، ربما لأنه شديد التنوع و يصعب إحصاؤه، لكن يمكننا تمييز أنواع بعضها عن البعض الآخر بناءً على اختلاف مصادرها وطبيعة مواقعها وأحوالها الجيولوجية وبعض تركيباتها إلى: كثبان رملية تبعا لموقعها الجغرافي، نشاطها أو لتركيبها المعدني [10].

يُقدّم هذا التصنيف في المخطط الموضّح في الشكل I-2.



الشكل I-2: تصنيف الكثبان الرملية.

أ- المنشأ (الموقع الجغرافي):

❖ كثبان رملية ساحلية:

هي سلسلة متقطعة من الكثبان الرملية، تنتشر على طول سواحل البحار والمحيطات، و هي رمال خشنة يختلف لونها من الأبيض الباهت إلى الرمادي، فقيرة إلى المواد العضوية، تحتوي على نسب عالية من كربونات الكالسيوم تتراوح في المجال % 60-86، وخاصة احتفاظها بالرطوبة ضعيفة، كما أنها بطيئة التحرك أثناء هبوب الرياح [10].

❖ كثبان رملية صحراوية:

منشأ هذه الكثبان المناطق الصحراوية، توجد على شكل سلاسل متباعدة أو سلاسل معقدة متلاحمة، وقد تكوّنت هذه الرمال بفعل جرف الرياح، سهلة وسريعة التحرك، لها خاصية الاحتفاظ بالرطوبة أكثر من الرمال الساحلية [10].

ب- النشاط:

❖ كثبان رملية نشطة: وهي الأكثر شيوعا في مناطق الشمال الإفريقي نظرا لندرة الأمطار والعمق الكبير للماء الأرضي، وتكاد تخلو من الغطاء النباتي [10].

❖ كثبان رملية شبه نشطة: محدودة التوزيع، تنتشر في بعض المنخفضات حيث مستوى الماء الأرضي قريب [10].

ج- التركيب المعدني:

❖ كثبان كوارتزية (رمال السيليكا أو ثاني أكسيد السيليكون SiO_2):

غالبا ما تكون مؤلفة من الكوارتز بشكل رئيسي، ويمتاز بحبيبات الرمل القاسية ذات الحواف الحادة. تتصف الرمال الكوارتزية بنسيج وبنية مختلفة تحدد خصائصها العامة، وهي من حيث القوام نوعان:

- الرمال: وهي الصخور المفككة غير المترابطة، تتألف من حبات فتاتية لا يجمع بينهما مادة لاحمة.
- الأحجار الرملية: وهي صخور مترابطة تتألف من حبات فتاتية تجمعها مادة لاحمة. تندرج الرمال الكوارتزية ضمن قائمة الخامات المفيدة المستخدمة في الكثير من الصناعات، فهي تشكّل المادة الأولية الرئيسية المستخدمة في صناعة الزجاج وغيره [2].

❖ كثبان كلسية (جيرية):

تسمى أيضا بالرمال الجيرية، وهي التي تحتوي أساسا على نسب عالية من كربونات الكالسيوم في شكل بلورات كالسيت (CaCO_3) [1].

❖ كثبان جبسية:

هي الرمال التي تحتوي على نسب عالية من الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). هذا الأخير يمكن استخراجه من الرمل واستخدامه في العديد من أعمال البناء وفي الطباشير المستخدم في السبورات التعليمية، كما يمكن استخدامه كجيرة لتثبيت الأطراف المكسورة من جسم الانسان [1].

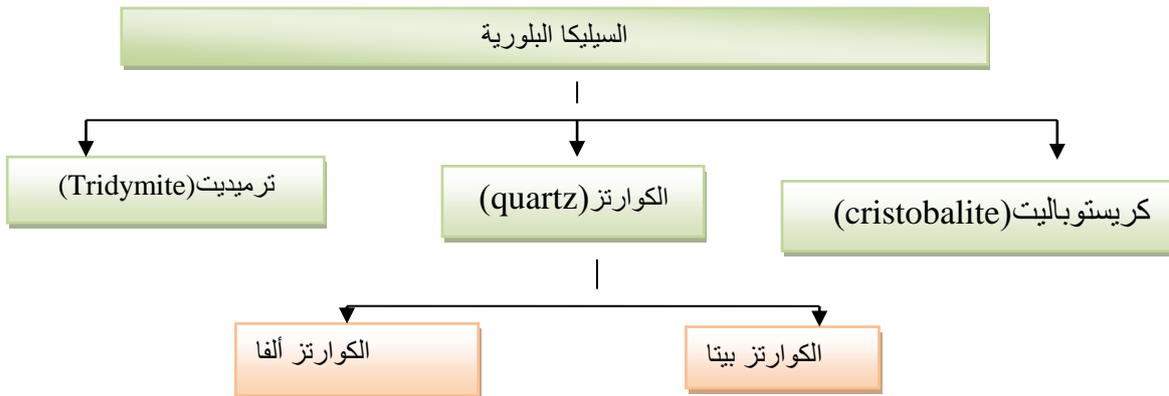
4.I. المكوّنات الرئيسية للرمل:

كثيرا ما يُستخدم التحليل المعدني بشكل متكرر من أجل تحديد مكوّنات الرمل، وعلى الرغم من أن مكوّنات حبيبات الرمل تعتمد على مصادر وظروف الصخور المحلية التي نشأت منها، إلا أن التقييم النوعي للمعادن أظهر أن رمل الكثبان يتكوّن عموما من الكوارتز المتعدد البلورات (SiO_2) كمعدن رئيس، والجبس المشبّع بالماء ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بتركيز أقل نسبيا [11]، و أكسيد الحديد الثلاثي (Fe_2O_3) بنسب معتبرة، و كربونات الكالسيوم (CaCO_3) و أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3)، بالإضافة إلى كميات ضئيلة جدا من الشوائب والمعادن الثقيلة [3].

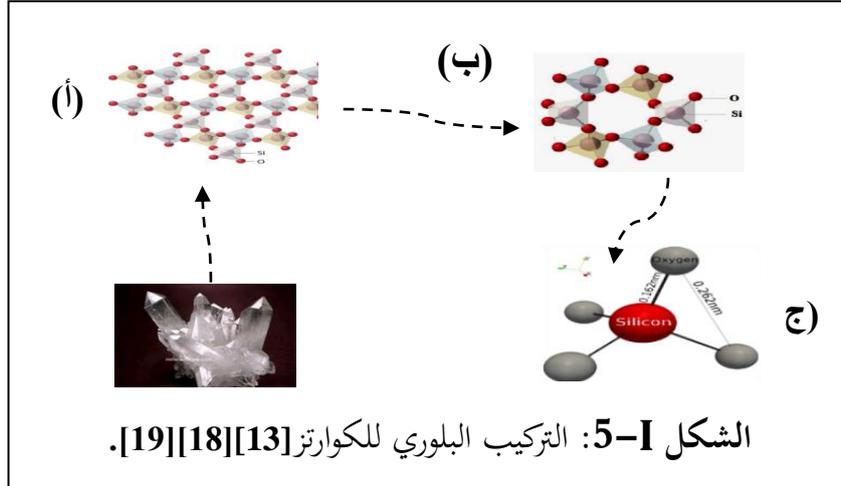
أ- الكوارتز:

ثاني أكسيد السيليكون و المعروف بالسيليكا ذو الصيغة الكيميائية (SiO_2) له أهمية كبيرة في علوم الأرض والمواد والكيمياء البلورية وفيزياء الحالة الصلبة [12]، إذ تشكل السيليكا معدنا أساسيا لجميع أنواع الصخور، كما تعتبر المكوّن الرئيسي للرمل، وهي واحدة من أكثر المواد تعقيدا ووفرة، تُستخدم في الإلكترونيات الدقيقة عازلا كهربائيا، كما أن له استخدامات أخرى [13][14].

توجد السيليكا البلورية في العديد من الأشكال، و الكوارتز أحد أشكالها (الشكل I-3).



الشكل I-3: الأشكال البلورية للسيليكا.



يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيوكيميائية للكوارتز في الجدول-11.

الجدول I-1: أهم الخصائص الفيزيائية والبلورية للكوارتز. [14][20][5]		
الكوارتز	الطور	
SiO ₂	الصيغة الكيميائية	
trigonal or hexagonal	التبلور	
P3 ₁ 21 or P3 ₂ 21	المجموعة الفضائية	
4.91	a=b (Å)	أبعاد الخلية البلورية
5.40	c (Å)	
113.00	V (Å ³)	
42.64	Crystalline sizes (nm)	
60.085	الكتلة المولية (g/mol)	
22.688	الحجم المولي (cm ³)	
1713	درجة الانصهار (°C)	
2.648	الكثافة (g/cm ³)	
0.01	الموصلية الحرارية (Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	
~1.554	قرينة الانكسار	
4.10 ¹² – 2.10 ¹⁶	المقاومية الكهربائية (Ω.m)	

يكون الكوارتز في الأصل عديم اللون؛ إذ يحتوي الكوارتز بعض من الشوائب [21]. هذه الأخيرة تساهم في الاختلافات الملحوظة في لونه، و ذلك حسب نوع الشائبة وكمية تواجدتها. هذه الشوائب يمكن أن تكون:

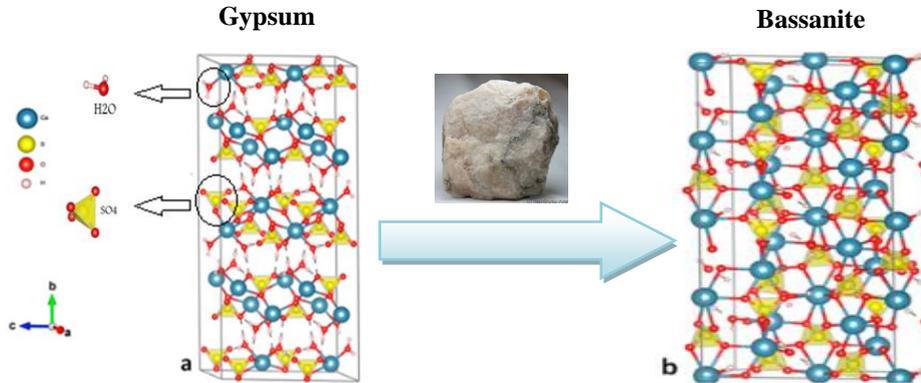
. [23][22] . . . Na ،Mn ،Ca ،Al ،B ،P ،Ti ،K ،Fe

ب- الجبس:

الجبس هو معدن شائع ذو أهمية تجارية كبيرة، يتكوّن من كبريتات الكالسيوم المائية ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، وهو من الخامات المتوفرة بكثرة في الأرض، وهو أيضا أكثر معدن كبريتي منتشر في الطبيعة بأحد شكله المعدني أو الصخري الرسوبي [24]، يأخذ اللون الرمادي أو الأبيض، ويميل في بعض الأحيان إلى الأحمر، وذلك حسب اختلاف نوع الشوائب ونسبها. يتبلور الجبس وفق النظام البلوري أحادي الميل (monoclinic)، أنظر الشكل I-6-أ.

يمكن الحصول على ثلاثة أنواع من كبريتات الكالسيوم، وهي: الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، و Bassanite أو ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)hemihydrate و (CaSO_4)anhydrite، وذلك من خلال التحولات الطورية، حيث يفقد الجبس الماء تدريجيا [25] فيتحول إلى Bassanite (الشكل I-6-ب) عند تسخينه عند درجات حرارة تساوي 130°C أو تفوقها، وأحيانا من أجل درجات حرارة الغرفة [26]، ثم إلى anhydrite عند تسخينه إلى درجات تفوق 200°C .

تتكوّن بنية الجبس من طبقات من SO_4^{2-} ترتبط بكاتيونات Ca^{2+} (Cations)، وتترتب جزيئات الماء بين هذه الطبقات [24].



الشكل I-6: البنية البلورية للجبس والباسانيت [24].

المجموعة الفضائية للجبس ($C2/c$)، أما أبعاد الخلية البلورية الأحادية الميل فهي:

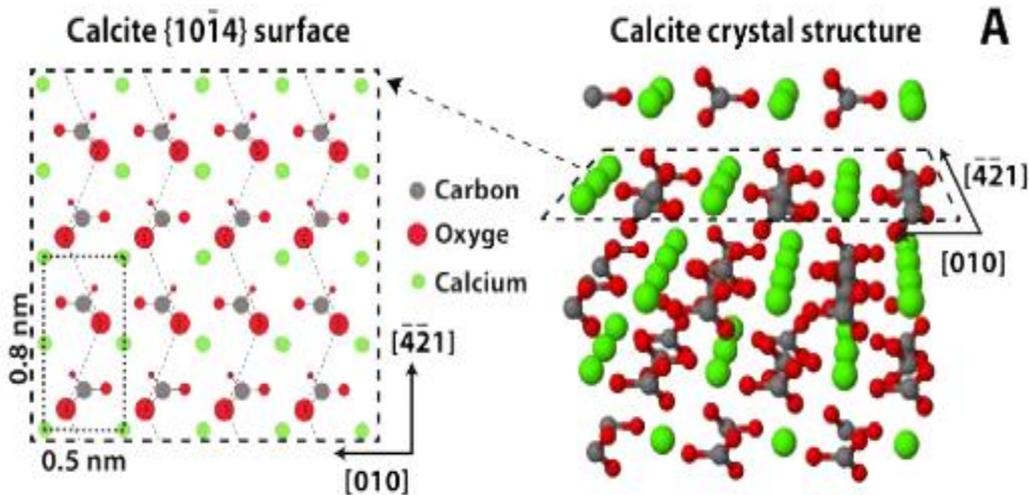
$$a=5.63\text{Å} ; b=15.15\text{Å} ; c=6.23\text{Å} ; \beta=113.83^\circ$$

يُستخدم الجبس في الصناعة، كمواد البناء وفي مستحضرات التجميل (صناعة الكريمات و منتجات الشعر)، كما يدخل في صناعة طباشير السبورات التعليمية.

ج- الكالسيت:

الكالسيت أو كما يسمى الحجر الكلسي ذو الصيغة الكيميائية (CaCO_3) من أكثر المعادن وفرة على وجه الأرض، إذ يمثل أكثر من 4% من قشرة الأرض [27]. الكالسيت النقي لا لون له أو يكون ذا لون أبيض، ويمكن أن يأخذ ألوانا مختلفة إذا وُجدت فيه شوائب معدنية. يتم استخدامه في العديد من التطبيقات مثل المواد الكيميائية و الصيدلانية، وفي الزراعة حيث يتم تطبيقه لتقليل حموضة التربة وتحسين نمو النبات، كما يُعتمد على نسبة تتراوح ما بين 20 و 30% من الكالسيت كمادة أولية لصناعة الزجاج، بالإضافة إلى ذلك تُعد صناعة الإسمنت و البناء أكبر مستهلك للكالسيت؛ كونه المادة الخام الأولية لصناعة الإسمنت [28]. يمكن استخدامه أيضا في معالجة مياه الصرف [27].

التركيب البلوري للكالسيت مبيّن كما بالشكل I-7، وهو يوضح الترتيب الذري لأيونات الكالسيوم والكربونات للبلورة الكبيرة (على اليمين) و السطح (على اليسار) جنبا إلى جنب. يستقر الكالسيت عند درجات الحرارة الأقل من 850°C تحت نظام بلوري (rhombohedral) مع المجموعة الفضائية $R\bar{3}c$ [27].



الشكل I-7: التركيب البلوري للكالسيت [27].

5.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لرمل الكثبان

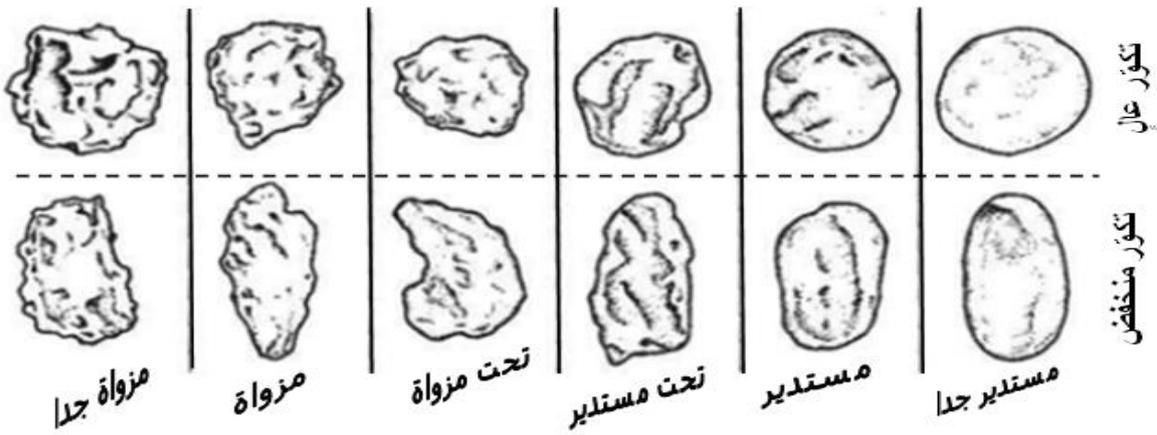
1.5.I الخصائص الفيزيائية:

أ- أشكال حبات الرمل:

تتّصف حبيبات الرمل بخصائص طبيعية نتجت عن ظروف تكوّنها، ويُعدُّ شكل حبات الرمل أحدَ هذه الخصائص الطبيعية التي تميّز الرمل؛ إذ تأخذ حبات الرمل أشكالا مختلفة، فبعضها تحمل الشكل

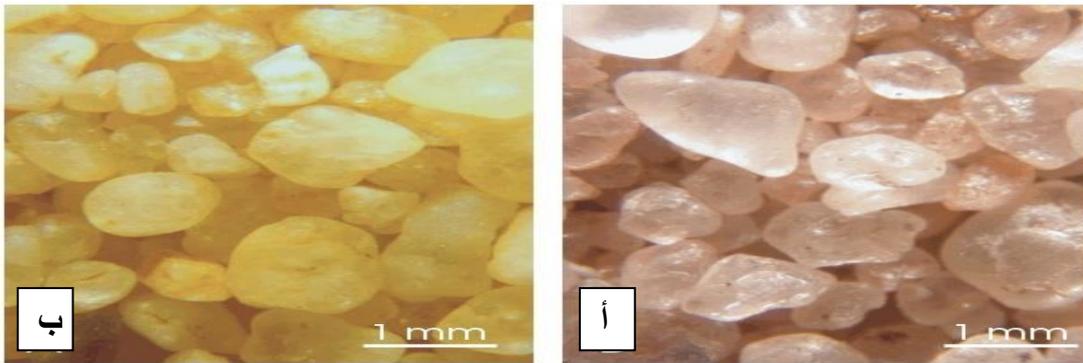
الكروي، بينما تكون الأخرى ذات شكل متطاوّل أو مسطح، وتُحدّد هذه الأشكال بالمعرفة درجة تكوّر الحبيبات وتندورها.

يعبّر التكوّر عن درجة اقتراب الحبة من الشكل الكروي، أما التدور فيعبر عن درجة انحناء أركان الحبة. وفقاً لتصنيف (Powers 1953) تكون الحبات مُزوّاة جداً، مزوّاة، تحت مزوّاة، تحت مستديرة، مستديرة، مستديرة جداً، كما هو موضح في (الشكل 8-I) [29].



الشكل 8-I: تصنيف حبيبات الرمل حسب نسبة التدور والتكوّر [29].

من أجل معرفة شكل التغيرات التي طرأت على حبات الرمل يُدرُس نسيجها السطحي من خلال ملاحظتها باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح، خاصة حبيبات الرمل الكوارتزية والتي تعدّ أكثر تواجداً في الرمل، حيث تظهر حبات الكوارتز على شكل سطوح ملساء أو خشنة تحمل علامات مختلفة من الخطوط و الخدوش، و قد تكون هذه السطوح شفافة ذات أوجه لامعة (الشكل 9-I-أ)، أو نصف شفافة وغير لامعة (الشكل 9-I-ب).



الشكل 9-I: صور المجهر الإلكتروني الماسح لسطوح حبات الرمل الكوارتزية.

ب- أقطار حبات الرمل:

نظرا لتعدد تصنيفات حبيبات التربة وفقا لأبعادها فإنها قُسمت إلى مجموعات، إذ يُعتمد على هذه التصنيفات عادة على حسب الغرض من استخدام هذه التربة، فقد يكون التصنيف لأغراض زراعية، جيولوجية أو غيرها. الجدول I-2 يبيّن بعض التصنيفات المعتمدة و كيفية تقسيم الرمل إلى مجموعات حسب أبعاد حبيباته [2].

الجدول I-2: أقسام حبيبات التربة تبعا لأبعادها حسب نظم التقسيم المختلفة.

الجمعية الدولية لعلوم التربة International Society of Soil Science		نظام معهد ماساشوستس للتكنولوجيا M.I.T soil classification system		نظام المكتب الأمريكي U.S bureau soil classification system		وزارة الزراعة الأمريكية US department of agriculture		مجاميع الحبيبات الأولية
أقطار الحبيبات (mm)	التصنيف	أقطار الحبيبات (mm)	التصنيف	أقطار الحبيبات (mm)	التصنيف	أقطار الحبيبات (mm)	التصنيف	
/	/	/	/	1-2	حصى ناعم	2-3.4	حصى ناعم	حصى
0.2-2	رمل خشن	0.6-2	رمل خشن	0.5-1	رمل خشن	1-2	رمل خشن جدا	رمل
						0.5-1	رمل خشن	
0.02-0.2	رمل ناعم	0.2-0.6	رمل متوسط	0.25-0.5	رمل	0.25-0.5	رمل متوسط	رمل
						0.1-0.25	رمل ناعم	
						0.063-0.1	رمل ناعم جدا	
0.002-0.02	طمي	0.002-0.06	طمي	0.005-0.05	طمي	0.063>	طمي	طمي \ طين
0.002>	طين	0.002>	طين	0.005>	طين		طين	

حجم حبيبات الرمل من المعايير الأساسية في تصنيف الرمل، حيث يتم تجميع جزيئات التربة الرملية وفقا لأحجامها في أربعة فئات، وذلك حسب التصانيف المعمول بها، وهي: الحصى بقطر يتراوح بين 2 mm و 64 mm، و الرمل الذي يُعرّف من حيث الحجم على أنه المادة ذات الحبيبات الأصغر من الحصى والأكبر من الطمي، إذ تتراوح أقطار حبات الرمل بين 0.063 mm و 2 mm، أمّا أقطار كل من الطمي والطين فتتراوح بين 0.002 mm و 0.06 mm، و 0.0002 mm و 0.002 mm على التوالي.

يستخدم علماء الرواسب والجيومورفولوجيا مقياسًا للتصنيف يتكوّن من سلسلة من الفئات تختلف فيما بينها على أساس الأبعاد [10]، الجدول 3-I يوضّح ذلك.

الجدول 3-I: تصنيف التربة الرملية وفقا لأقطار الحبيبات.

التصنيف	قطر الحبيبات (mm)
حصى (gravels)	>2
رمل خشن جدا (verycoarsesand)	1-2
رمل خشن (coarsesand)	0.5-2
رمل متوسط (medium sand)	0.25 - 0.5
رمل ناعم (fine sand)	0.125-0.25
رمل ناعم جدا (very fine sand)	0.125-0.625
طمي (silt)	0.004-0.625
طين (clay)	0.004-0.0002

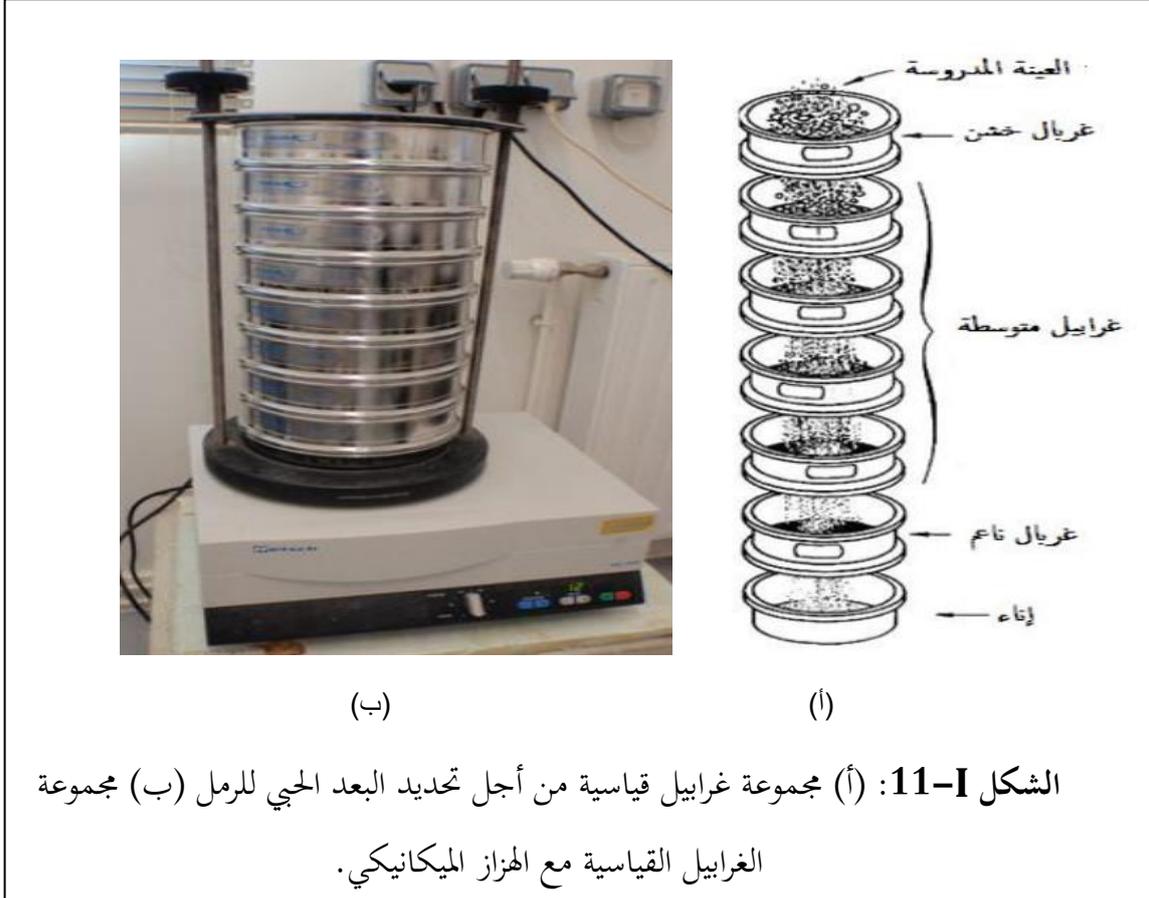
وفقا لتصنيف مكتب التربة بالولايات المتحدة الأمريكية (USDA (US Department of Agriculture فإن الرمل يُقسّم بشكل عام إلى خمسة أصناف، الشكل 10-I.



الشكل 10-I: تصنيف حبيبات الرمل وفق USDA.

من أجل تحديد حجم حبيبات الرمل تُفَرِّزُ العَيِّنَات وتُقَسَّم وفق أحجامها ويُحدَّدُ البعد الحبي للرمال المفكك باستخدام غرابيل (مناخل) مختلفة الأقطار موضوعة فوق بعضها البعض (الشكل 11-I-أ)، تختلف عن بعضها بمقاسات الفتحات المتدرّجة من 2 mm إلى ما دون ذلك، الشكل 11-I-ب يوضح مجموعة

الغراييل القياسية مع هزاز ميكانيكي من أجل عملية فرز حبيبات الرمل ذات الأصناف المختلفة عن بعضها البعض [7].



ج- ألوان حبيبات الرمل:

لعلّ أبرز ملاحظة مرئية يمكن تسجيلها فيما يخص رمل الكثبان هي الألوان المختلفة لحبيباته، وهي توحي بأنّ لهذه الحبيبات تراكيب مختلفة؛ إذ يتوقف لون الرمل -إلى درجة كبيرة- على لون وطبيعة المعادن الأخرى التي تختلط به؛ فإذا كان الرمل يختلط بمعادن السيليكا أو الكربونات كان ذا أبيض فاتح شفاف أو غير شفاف، أما الرمل الذي يحتوي على أكاسيد الحديد فلونه يكون أحمر أو بُنيًا أو أصفر. إذا كثر معدن المجنتيت (أكسيد الحديد Fe_2O_3) في الرمل كان لونه أسود، ولذا يسمى بالرمل الأسود، وتوجد غالباً في الرمال السوداء بعض المعادن التي تحتوي على العناصر المشعّة مثل: اليورانيوم والثوريوم، بجانب بعض المعادن الأخرى وأملاحها.

في دراسة سابقة لرمل كثبان ورقلة [30] تمّ تحديد الأصناف اللونية برمل الكثبان بالاعتماد على عملية الفرز اللوني باستخدام عدسة مكبرة و ملقط يدوي، و لقد مكّنت عملية الفرز هذه من تصنيف

رمل ورقلة - وفقا لألوانه المرئية- إلى ثمانية أصناف لونية: شفافة (أصفر، برتقالي، أحمر)، و معتمة (أبيض، حليبي، رمادي، أسود، أحمر)، الشكل I-12.



الشكل I-12: التصنيف اللوني لرمال كثبان ورقلة [30].

و لقد بينت هذه الدراسة ما يلي:

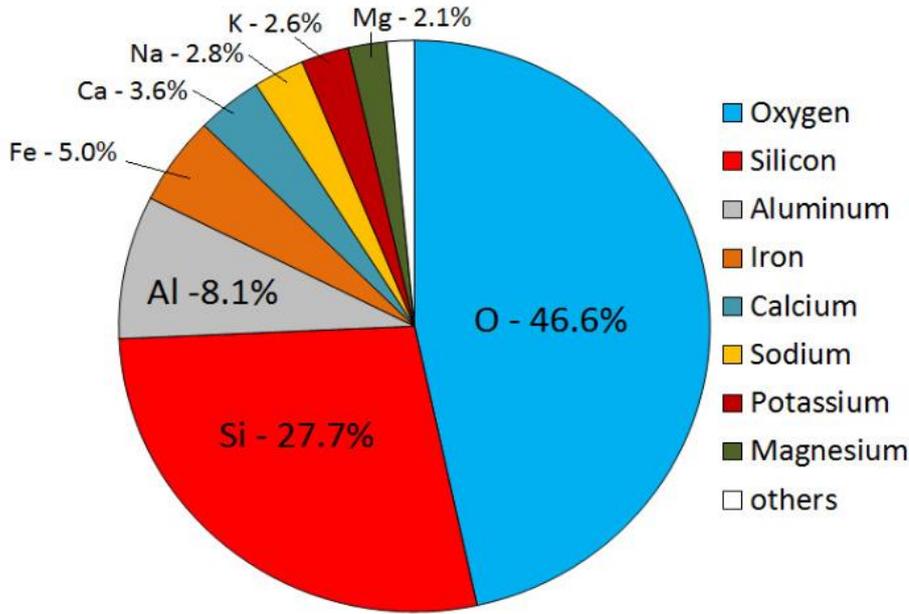
- العينات الشفافة (أصفر، برتقالي، أحمر) هي رمال كوارتزية لاحتوائها الكوارتز بنسبة تفوق % 90، و يتغير لونها من الأصفر إلى البرتقالي ثم إلى الأحمر تبعا لتزايد نسبة أكسيد الحديد (Fe_2O_3) فيها.
- العينات المعتمة (حليبي، رمادي، أسود) هي رمال كلسية، تحوي الكالسيوم بحوالي % 50.
- العينات المعتمة (أبيض، أحمر) هي رمال كلسية كوارتزية، وهي تحوي نسبًا متقاربة من الكوارتز والكالسيوم.

2.5.I الخصائص الكيميائية لرمال الكثبان:

أ- التركيب الذري:

تتكوّن القشرة الأرضية من حوالي 92 عنصرا، وهي تدخل في الكثير من المركبات الكيميائية والمعادن، إلا أن عددا قليلا من هذه العناصر هو الذي يمثل الجزء الأكبر من القشرة الأرضية، إذ تشكّل هذه العناصر الأساسية مجتمعةً % 98.5 من كتلة القشرة الأرضية، الشكل I-13.

أكثر العناصر وفرة في القشرة الأرضية الأكسجين، يليه السيليسيوم، إذ يشكلان معا مجموعه 74.3 % من كتلة القشرة الأرضية، وهو دليل على أن هذين العنصرين يدخلان في المكونات الكيميائية لكثير من المعادن المكونة لصخور القشرة الأرضية .



الشكل I-13: نسب أهم عناصر قشرة الأرض.

تُعدُّ الرمال مصادِرَ طبيعيَّةً لعدة عناصر مهمَّة، مثل الكالسيوم والحديد والكبريت والأكسجين، خاصة السيليسيوم. هذا الأخير ذو تركيز مرتفع بعد الأكسجين، وهو ما أثبتته مختلف الدراسات حول الرمل من مناطق مختلفة من العالم، الجدول I-14.

الجدول I-4: التركيب الذري لرمال منطقتين جغرافيتين.

التركيز الكتلي (%)		منطقة الدراسة العنصر الكيميائي
الإمارات العربية المتحدة [4]	ورقلة (الجزائر) [11]	
53.95	52.32	O
14.39	43.54	Si
0.10	0.12	S
6.93	1.97	Ca
1.00	2.05	Fe

ب- التركيب الجزيئي:

مثلما ذكرنا سابقا فإن الأكسجين والسيليسيوم أكثر العناصر وفرةً في رمل الكثبان، لذا فإن أكسيد السيليسيوم (السيليكا) يحتل المرتبة الأولى في تكوين رمل الكثبان، وللتأكد من ذلك استخدمت تقنية الفلورة بالأشعة السينية، وهي تقنية تتيح معرفة العناصر الكيميائية الداخلة في تركيب رمل الكثبان، وكذا نسبها الوزنية. **الجدول 15-** يبيّن نتائج التحاليل الكيميائية لرمال الكثبان من مناطق مختلفة من العالم.

الجدول 5-I: التركيب الجزيئي لرمال الكثبان من مناطق مختلفة من العالم.

النسبة الوزنية (%)					المنطقة التركيب الجزيئي
المملكة العربية السعودية [32]	تونس [31]	الصحراء الجزائرية			
		ورقلة [11]	بشار [33]	الوادي [3]	
93.00	98.86	86.04	97.44	97.63	SiO ₂
0.34	/	0.08	0.015	0.613	MgO
0.73	/	/	1.15	0.564	CaO
0.8	/	/	0.008	0.542	Na ₂ O
3.53	0.45	6.63	0.17	0.327	Al ₂ O ₃
0.74	0.27	1.35	0.18	0.042	Fe ₂ O ₃
0.01	/	/	0.004	/	Cr ₂ O ₃

من خلال نتائج **الجدول 5-I** يبدو الرمل الطبيعي مُكوّنًا أساسًا من الكوارتز (SiO₂) بأكثر من 70%، كما يحوي نسبةً مهمّةً من أكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد الألمنيوم (Al₂O₃)، ونسبةً أقلّ من أكسيد الحديد الثلاثي (Fe₂O₃)، ونسبةً ضئيلةً جدًا من (Cr₂O₃).

6.I. إستخدامات رمل الكثبان

إزداد في السنوات الأخيرة الاهتمام بالمواد الخام بسبب خواصها الفيزيائية والكيميائية و توفرها، والرمل واحدةً من هذه المواد، و هي ذات أهمية خاصة؛ إذ تُعدّ المورد الطبيعي الأكثر استعمالًا، سواءً بشكله الطبيعي أو بعد معالجته وتهيئته في العديد من المجالات، لعلّ أهمها:

❖ **مجال الصناعة و التكنولوجيا:**

يستخدم على نطاق واسع في الصناعة و تكنولوجيا النانو [3]، فهو يُعدّ المادة الأولية الأساسية في صناعة الزجاج و الصناعات الإلكترونية الحديثة التي تعتمد على الكوارتز المستخرج من الرمل، مثل صناعة السيليكون التي تدخل في صناعة أجهزة الكمبيوتر ومعظم الأجهزة الإلكترونية الأخرى [34]. بالإضافة إلى

ذلك إمكانية استخلاص السيليسيوم من الرمل، والذي يدخل في الصناعات النانومترية وأشباه الموصلات [6]. علاوة على ذلك ظهور صناعات جديدة تتطلب كميات هائلة من الرمال مثل التصديع المائي لاستخراج البترول الصخري (النفط والغاز).

❖ مجال الطاقة:

يُستخدم الرمل أيضا في مجال الطاقة، حيث أصبح مؤخرا يستخدم في محوّلات الطاقة الشمسية، وذلك باستعماله وسيطاً لتخزين الطاقة الحرارية عند درجات حرارة عالية في تكنولوجيا مستقبلات الجسيمات الشمسية [34]، كما يمكن استخراج السيليكون منه واستخدامه في التطبيقات الكهروضوئية (الخلايا الكهروضوئية) التي تحوّل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية [35]، كما تُعدُّ الرمال أفضل المستودعات الطبيعية للبترول والغاز الطبيعي.

❖ مجال البحث العلمي:

مع التطوّر التكنولوجي الحاصل أصبحت رمال الكثبان مجالا خصباً للأبحاث؛ إذ أصبحت تستخدم على نطاق واسع في مجال البحوث العلمية، و ذلك من خلال استخراج الكوارتز منها واستعماله في القياسات الطيفية؛ ذلك أنه يمتلك شفافية كبيرة في المجال الطيفي الممتد من فوق البنفسجي إلى المرئي وحتى ما تحت الأحمر [6]، كما يستخلص منه السيليسيوم لاستخدامه كركائز (substrat) في تحضير الطبقات الرقيقة.

❖ مجال البناء:

المستهلك الأول لرمال الكثبان هو قطاع البناء؛ إذ يدخل بنسب مختلفة في صناعة الإسمنت والخزف والخرسانة و الطوب و . . . الخ، إضافة إلى استخدامه في تشييد المباني والجسور، كما أن الجبس المستخرج منه واحد من أكثر مواد البناء شيوعاً. تُستخدم الرمال الكوارتزية لتعبيد الطرقات [36][37].

❖ مجال الزراعة:

يعمل الرمل على تحسين التربة الزراعية، وذلك من خلال مزج كمية منه مع الطين لإنتاج تربة خصبة للزراعة، فالتربة ذات الطبيعة الرملية تُعدُّ من أفضل أنواع التربة المستخدمة في زراعة العديد من المحاصيل.

7.I. توزع الرمال في الجزائر:

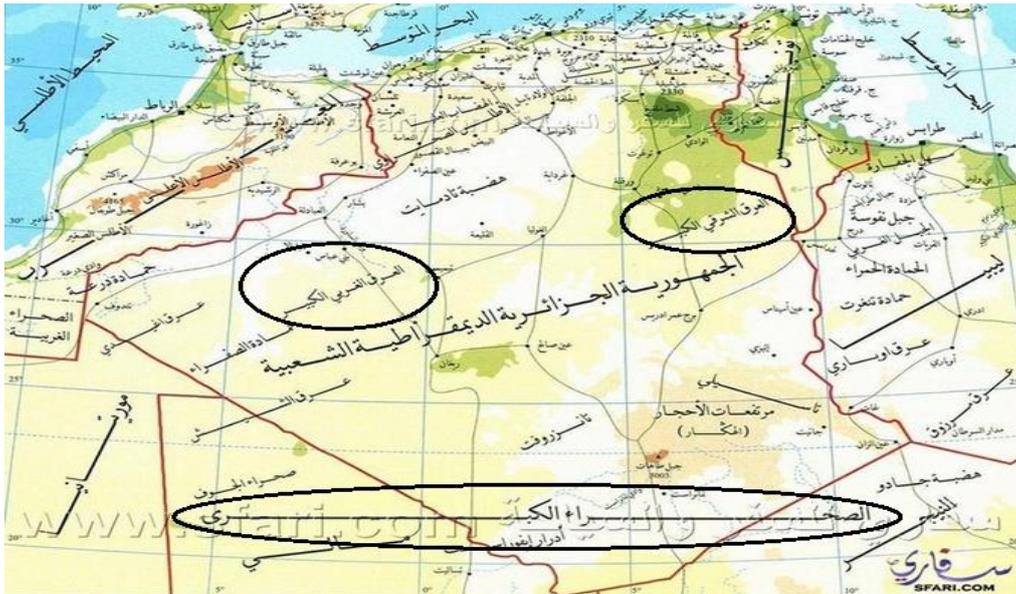
تحتوي الجزائر سلاسل ضخمة وطويلة من الكثبان الرملية، وباعتبارها أكبر دول إفريقيا مساحةً وموطنًا لمجموعة متنوعة من التضاريس و الجيولوجيا فإنها غنية بالاحتياطيات المعدنية الكبيرة التي يمكن استخلاصها من رمال الكثبان، حيث تغطي هذه الأخيرة حوالي 18% من صحراء إفريقيا. تتوفر صحراء الجزائر على مخزون هائل من الرمال، وهي تغطي حوالي 60% من أراضيها، هذه الرمال هي جزء كبير من الصحراء الإفريقية الكبرى، وهي التي تنتشر على هيئة عروق في أجزاء متفرقة أهمها [36][38]:

أ- العرق الشرقي الكبير:

منطقة طبيعية صحراوية بها حقول كثيرة من الكثبان الرملية، يقع في الجنوب الشرقي للجزائر، ويمتد من الحدود التونسية إلى المنخفض الفاصل بين هضبة تادمايت والمنيعة. المساحة الإجمالية للعرق الشرقي الكبير تبلغ حوالي 130000 km²، [1] و هو ما أكده الموقع الرسمي للإدارة الوطنية للملاحة الجوية والفضاء الأمريكية (NASA)، والذي يشير إلى أن مساحة هذا العرق شاسعة و تبلغ حوالي 600km في 200km.

ب- العرق الغربي الكبير:

ثاني أكبر عرق في الجزائر بعد العرق الشرقي الكبير، يقع في الجنوب الغربي للجزائر، ويمتد من بني عباس غربا حتى هضبة المنيعة شرقا، ومن هضبة ميزاب شمالا حتى كتلة تادمايت جنوبا، وتبلغ مساحته حوالي 8000 km². الشكل I-14 يُظهر موقع كلٍّ من العرقين من خريطة الجزائر [1].



الشكل I-14: خريطة توزع الكثبان الرملية و أهم عروق الكثبان في الجزائر [1].

I. 8. حيود الأشعة السينية XRD

لم تُستخدم في هذا العمل سوى تقنية انعراج الأشعة السينية، لذا سنقدم موجزًا مختصرًا لها.

1- تعريفها و مبدأ عملها:

تُستخدم طريقة حيود الأشعة السينية بشكل واسع من أجل تحديد خصائص الأجسام الصلبة المتبلورة (معادن، صخور . . .)، فهي تتيح الحصول على معلومات حول طبيعة الأجسام المتبلورة وبنيتها المجهرية مثل اتجاهات النمو وقياس ثوابت الشبكة و تحديد حجم البلورة و للحصول على هذه المعلومات يتم الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة.

تتراوح الأطوال الموجية للأشعة السينية المستخدمة في مجال التركيب البلوري بين 0.5 \AA و 2.5 \AA [39]. يرتكز مبدأ تقنية التحليل بانعراج الأشعة السينية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي على عينة من المادة قيد التحليل، فتعكس هذه الأخيرة جزءًا من هذه الأشعة من قِبَل مستوياتها الذرية في اتجاهات معينة وبشدة مختلفة. تُسجَل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ). يُعرف شرط الانعراج من أجل مجموعة من المستويات الشبكية المتباعدة بمسافة d بقانون براغ، (الشكل -511)، وهو من أهم القوانين المستخدمة لفهم معطيات حيود الأشعة السينية، حيث ينص هذا القانون على أن موجات الأشعة السينية التي تسقط على سطح بلورة ما تنعكس عن المستويات الذرية المتوازية انعكاسًا منتظمًا، ولا يحدث ذلك إلا عندما تتداخل الحزمات المنعكسة تداخلًا بناءً، يُعطى بعلاقة Bragg الشهيرة [40]:

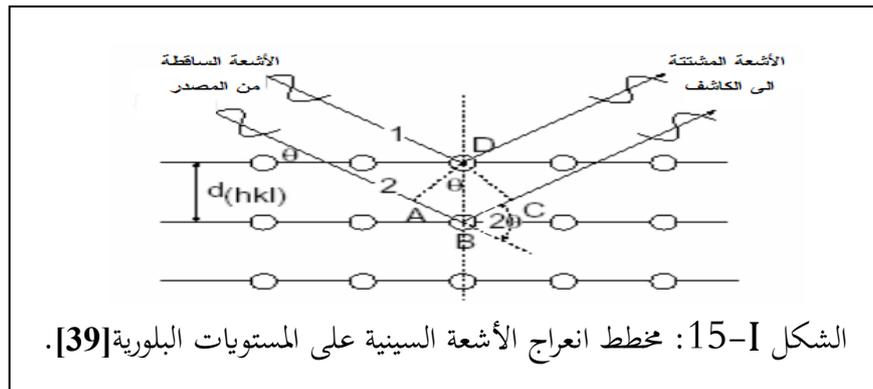
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots \dots \dots (I-1)$$

n : عدد صحيح يُمثل رتبة الحيود ($n=1,2,3,\dots$). λ : الطول الموجي للأشعة السينية. θ : زاوية الحيود.

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية المحددة من قبل قرائن ميلر (h,k,l).

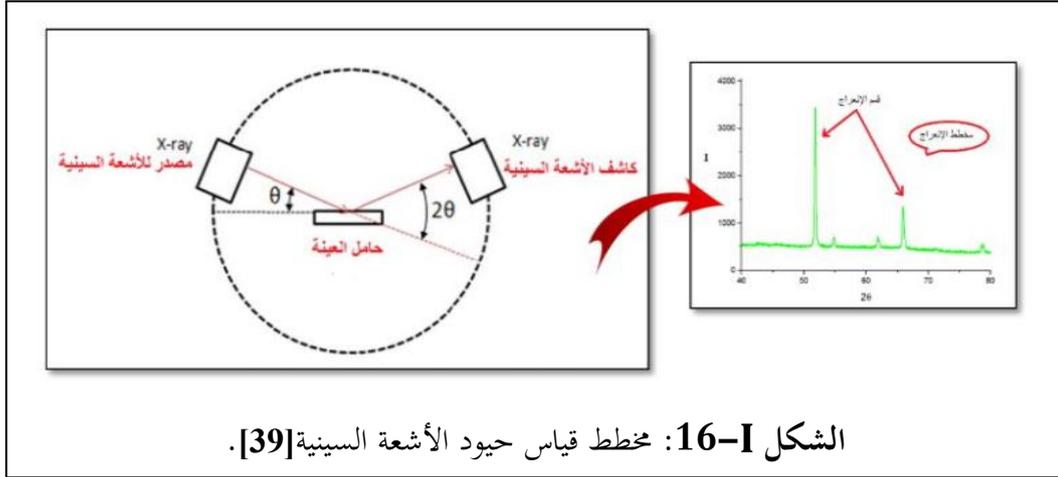
ولحدوث انعكاسات براغ لا بد أن يتحقق شرط أساسي هو: $\lambda \leq 2d$ ، وهو ما يُفسّر عدم ملائمة الضوء

المرئي لدراسة التركيب البلوري [39].



أما الفكرة العملية لتحقيق انعراج الأشعة السينية وقياسها فيُبنى على مبدأ استخدام طول موجي λ ثابت وتُعيّر زاوية سقوط الأشعة (θ)، ثم تُسجّل الشدة المنعكسة، وعلى ذلك يكون المتطلب الأساسي هو توفير أشعة سينية ذات طول موجي أحادي معلوم.

يتكوّن جهاز الانعراج أساسًا من مصدر للأشعة السينية وحامل دوّار للعينة ووحدة للكشف والعدّ لقياس شدة الأشعة المنعكسة عن العينة، الشكل I-16.



تُرسل الأشعة السينية من المنبع فتقع على العينة المثبتة على قاعدة الحامل ثم تنعرج بعد تحقيقها لشروط براغ. تُدار العينة بسرعة ثابتة حول محور حاملها، بينما يدور الكاشف مسجلاً زاوية انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية بسرعة مضاعفة، وذلك للمحافظة على شروط الضبط نفسها. يُسجّل مخطط الانعراج بواسطة عدادات إلكترونية موصولة براسم ثنائي البعد. يربط مخطط انعراج الأشعة السينية بين شدة الإشعاع المنعكس وزاوية براغ (2θ) [39].

2- التحليل النوعي و الكمي لبيانات انعراج الأشعة السينية:

طُرُق التوصيف التي تُستخدم انعراج الأشعة السينية مفيدةٌ جداً، خاصة من أجل [41]:

- تحديد الأطوار البلورية المكوّنة للعينة.
- تحديد حجم البلورات والتشوهات الدقيقة للشبكة.
- تحديد البنية البلورية.
- صقل خلية الوحدة و الهياكل البلورية.
- التحليل الكمي للأطوار البلورية.
- تحديد الاتجاه المفضّل.

1-2. التحليل النوعي (الكيفي):

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة المعروفة دُرست وأدرجت في قاعدة بيانات موجودة في بنك معطيات بطاقات الجمعية الأمريكية لاختبار المواد (ASTM)، وذلك لتسهيل استخدامها. عادةً ما يتضمن التحليل النوعي لبيانات الانعراج تحديد الطور أو الأطوار المكونة للعينّة المراد دراستها، حيث بمساعدة معادلة براغ تُحسب المسافة d مباشرة بمعلومية الطول الموجي للمصدر وزاوية الانعراج المقيسة، ومن ثمّ مقارنتها مع بطاقات (ASTM) [10]. يمكن الاستعانة ببرامج حاسوبية لمعالجة بيانات انعراج الأشعة السينية، على سبيل المثال $X'pertHighScore, Match$

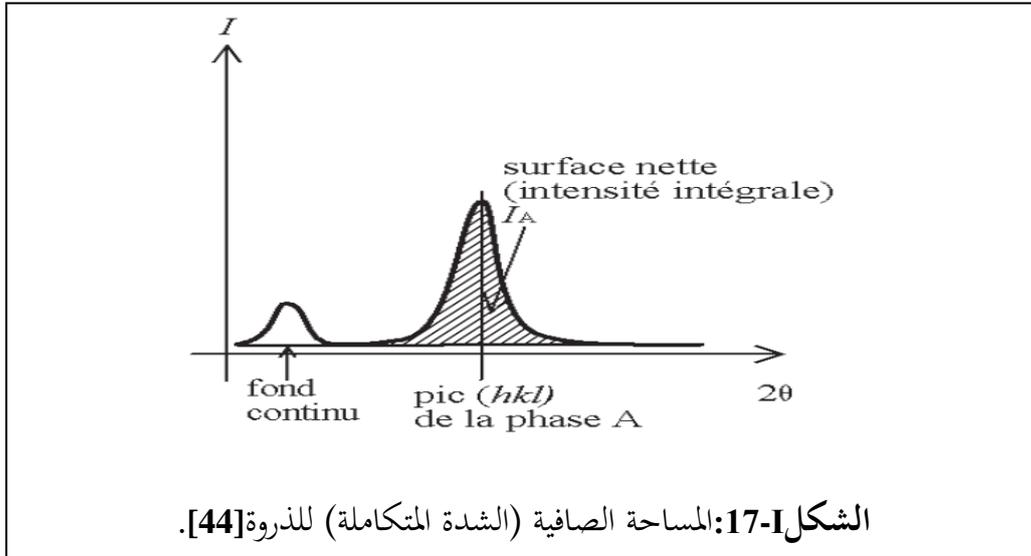
2-2. التحليل الكمي:

يُقصد بالتحليل الكمي تحديد كمية أو نسبة الأطوار المختلفة في العينات المتعددة الأطوار، وذلك اعتماداً على البيانات التجريبية لانعراج الأشعة السينية. عند التحليل الكمي يُحاوّل تحديد خصائص معيّنة لكل طور، بما في ذلك التحديد الدقيق للبنية البلورية أو حجم البلورات وشكلها. عادة ما يُعتمد على برامج تحليلية لإجراء تحسينات على مخططات الانعراج، إذ يوجد العديد منها. من هذه البرامج المجاني، ومنها الذي لا يكون إلا بمقابل. هذه البرامج ليست سهلة الاستخدام إلا أنها أدوات ضرورية للتحليل الفعال [41][42].

طوّرت العديد من طرق التحليل الكمي، ولكنها تتطلب جميعها تحديداً دقيقاً لبيانات الانعراج (مواقع قمم الانعراج وشداتها)، كما أن بعض هذه الطرق هي المستند الذي تستند عليه البرامج الحاسوبية لتحليل البيانات التجريبية لمخططات انعراج العينات المدروسة. من بين طرق التحليل الكمي نذكر منها:

أ- طريقة مساحات القمم (Méthode des surface de pic):

مساحة القمم في مخطط الانعراج $(2\theta, I)$ كما في الشكل I-17 تعطينا معلومات عن مقدار تركيز كل طور في العينّة. من أجل عينة متعددة الأطوار فإنه كلما كان الطور موجوداً بنسبة كبيرة كانت مساحة قممه أكبر، وعندما نتحدث عن المساحة فإننا نعني المساحة الصافية. تُدعى هذه الطريقة "حساب مساحة خط الانعراج (الشدة الكاملة Intensity intégrale) لطور محدد". هذه المساحة متناسبة مع التركيز المتوسط لهذا الطور، وهي لا تسمح بالقياس إلا على مجال ضيق (بضع درجات حول قمة خط الانعراج) [43][44].



لإيجاد تركيز كل طور من الضروري معرفة معطيات عينة مرجعية مستقرة ذات شدة إصدار وتركيز عنصري معينين، ومن ثم حساب التركيز انطلاقاً من العلاقة:

$$\frac{C_i}{C_r} = \frac{m_i I_i}{m_r I_r} \dots \dots \dots (I-2)$$

C_i : تركيز كل طور i بالعينة المدروسة.

C_r : تركيز كل طور r بالعينة المرجعية.

I_i : الشدة المتكاملة المعينة للقمم من i .

I_r : شدة القمم المعينة من r .

m_r و m_i هما معاملتا المعايرة، وهما ثابتان متعلقان بالتزاوج بين جهاز القياس والطور، وهما يتغيران بتقدم عمر الجهاز، خاصة أنبوبة توليد الأشعة السينية.

هذه الطريقة دقيقة ولكنها تتطلب الحصول على عينة مرجعية لا تتداخل قممها مع العينة المدروسة، كما أن هذه الطريقة لا تصلح إلا إذا كان كل طور ذا قمم معزولة؛ أي ينبغي أن لا يوجد تراكم قمم أو أطوار غير متبلورة. في أغلب الحالات نتائج نسبة الأطوار تكون شبه كمية [43].

ب- طريقة الشدة المرجعية (Reference Intensity Ratio):

تُجرى طريقة نسبة الشدة المرجعية المقارنة والمعايرة مع مخطط إنعراج لعينة معروفة مسبقاً (عينة مرجعية) عادة ما يكون الكورونديم (أكسيد الألومنيوم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)، و تتركز هذه الطريقة على ما يلي [44]:

- تحضير العينة في شكل مسحوق.
- تَحْلُط مع 50% من أكسيد الألومنيوم ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ثم قياسها.

- إيجاد النسبة بين أكبر ذروة للطور قيد الدراسة وأكبر ذروة للكورونديوم (I/I_c). تسمى نسبة الشدة هذه I/I_c أو نسبة الشدة المرجعية RIRcor ، و تُشكل معامل المعايرة المرجعي، وهي متوفرة للعديد من الأطوار في قاعدة بيانات (ICDD Pdf).

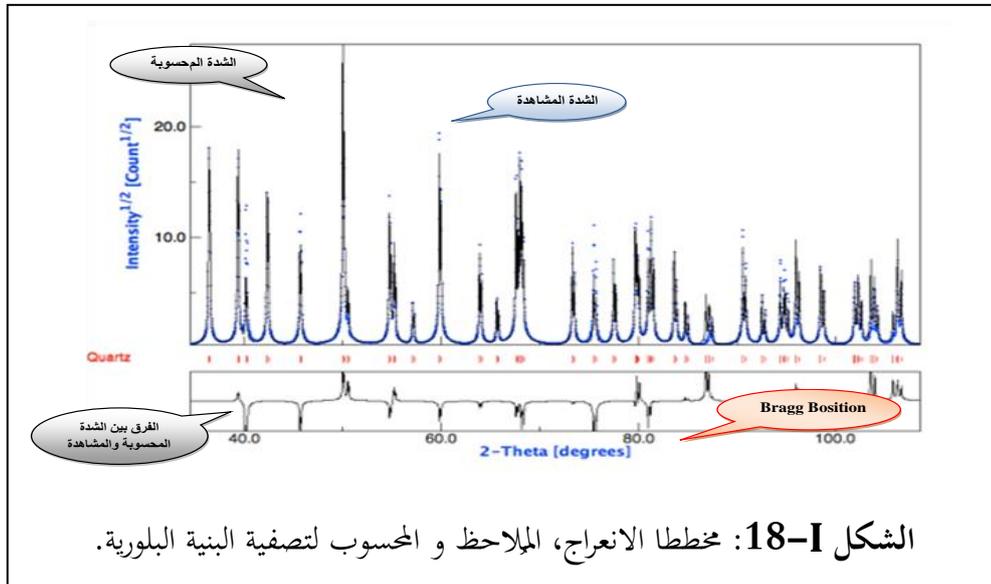
تُعدُّ هذه الطريقة "شبه كمية"؛ ذلك أنه لا يمكن تحديد الخطأ الذي يحدث أثناء القياس. في الواقع نظرا لأن العينات المرجعية ليس لها طبيعة العينة المدروسة (غير معروفة) نفسها، ولم تخضع لشروط الإعداد نفسها. من جهة أخرى لا يمكن تطبيق هذه الطريقة إذا ما وُجدت أطوارٌ مجهولة أو أطوار غير بلورية [45].

ج- طريقة ريتفلد (Rietveld):

قدّم ريتفلد عام 1967 طريقة قوية لتدقيق بيانات الانعراج. تطبيق هذه الطريقة مبدئيا كان على بيانات انعراج نيوترونات، ثم عُمِّمت لتشمل مجال انعراج الأشعة السينية. هذه الطريقة لا تحتاج معايرة، لكنها تحتاج جهاز انعراج يعمل على مجال زاوي واسع وبدقة عالية.

بالرغم من وجود العديد من طرق التحليل الكمي لتحديد نسبة الأطوار، إلا أن طريقة ريتفلد في السنوات الأخيرة كانت الأكثر دقةً والقابلة للاستغلال إذا لم يكن بوسعنا عزل قمم الانعراج عن بعضها (القمم ذات الزوايا القريبة من بعضها، أو ما يُعرف بمشكلة تراكم القمم)، وهي المشكلة التي تواجه من يقوم بتشخيص مواد ذات أطوار متعددة [46][47].

تتضمن طريقة ريتفلد أساسا ملاءمة مخطط الانعراج التجريبي مع ذلك المحسوب؛ إذ يُحسب مخطط الانعراج من البيانات البلورية، ثم مقارنته مع البيانات التجريبية، ثم يُجرى الصقل؛ حيث تصبح الفروق بين قيم الشدات المقيسة عمليا للأشعة (الشدات المشاهدة) وتلك المحسوبة أقل ما يمكن، الشكل I-18.



الشكل I-18: مخطط الانعراج، الملاحظ و المحسوب لتصفية البنية البلورية.

بمذه الطريقة، وهي التي تعتمد عليها أغلب البرامج الحاسوبية التحليلية، يمكن محاكاة خليط من عدة أطوار، وتُعدُّ نسبة كل طور واحدةً من المعلومات المراد صقلها لإنجاح عملية الصقل ينبغي تحديد الأطوار البلورية في الخليط تحديداً دقيقاً، وذلك من أجل تقليل النسبة بين الشدة المحسوبة والشدة التجريبية؛ إذ ينبغي أن تكون أقلّ ما يمكن.

مراجع الفصل الأول:

- [1] N.Mahdadi. (2017),«Détermination de la composition des principaux types de couleur des dunes de sable de la région d'Ouargla et détermination de la cause de leur coloration à l'aide de méthodes spectroscopiques».thèse de doctorat,Université Ouargla (Algérie)
- [2] S. Beddiaf. (2016),«Détermination de la composition moléculaire et de la concentration en quartz dans les différents types granulaires de sable des dunes d'Ouargla à l'aide de techniques spectroscopiques».thèse de doctorat,Université Ouargla (Algérie)
- [3] N. Meftah et M. S. Mahboub.(2020), « Spectroscopic Characterizations of Sand Dunes Minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD Analyses », Silicon, vol. 12, n° 1, p. 147-153.
- [4] K. N.Jallad, C.Espada-Jallad, (2008) «Spectroscopic characterization of geological materials from the United Arab Emirates». Arabian Journal of Geosciences, n° 1, p.119-127
- [5] K. Pye et H. Tsoar, (2009) «Aeolian Sand and Sand Dunes». Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [6] M. Mechri et S. Chihi, (2012) «Study of the atomic composition of the sand dunes of Ouargla region by XRF spectroscopy, SEM, EDX and ANN », Ann Sci Technol, vol. 4, n° 2, p. 69-79.
- [7] ML. Mechri,(2016), «Study of Heat Effect on the Composition of Dunes Sand of Ouargla (Algeria), and on its the electrical resistivity, using spectroscopic methods». doctoral thesis,University of Ouargla (Algeria).
- [8] J. Mangimeli,(2007)«White Sands National Monument»,Geology of Sand Dunes,p.1-11.
- [9] S. D. Vollum, R. Parker, H. Fox, H. Ridley, T. Parker, T. Tonkin,(2018)« Sand dunes: dune slack wetlands »,Presentation, Conference: Time for Geography.
- [10] S.Benchaa,(2023)«Etude Physique et Structurale des Échantillons de SablePrises de la Région de Sidi Slimane et la Région deTouggourt».thèse de doctorat,Université Ouargla (Algérie)
- [11] K. Zouaouid et R. Gheriani,(2019) «Mineralogical Analysis of Sand Roses and Sand Dunes Samples from Two Regions of South Algeria », Silicon, vol. 11, n° 3, p.1537-1545.
- [12] V. Ranieri, D. Bourgogne, S. Darracq, M. Cambon, J. Haines, O. Cambon, R. Leparç, C. Levelut, A. Largeteau, and G. Demazeau(2009) « Raman scattering study of -quartz and Si_{1-x}GexO₂ solid solutions »,physical reviewB79,p.224304-1--224304-9.

- [13] G. Anbalagan, A. R. Prabakaran, et S. Gunasekaran,(2010) « Spectroscopic characterization of indian standard sand », J Appl Spectrosc, vol. 77, n° 1, p. 86-94.
- [14] S. Sivakumar, R. Ravisankar, A. Chandrasekaran, et J. P. P. Jebakumar, (2013)« FT-IR Spectroscopic Studies on Coastal Sediment Samples from Nagapattinum District, Tamilnadu, India », Applied Chemistry,p.366-376.
- [15] A. Froideval,(2004) « Chimie de l'uranium(VI) à l'interface solution/minéraux (quartz et hydroxyde d'aluminium): expériences et caractérisations spectroscopiques », thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (France).
- [16] S. A. Boussaa, A. Kheloufi, N. B. Zaourar, A. Kefaifi, et F. Kerkar,(2016) « Characterization of silica quartz as raw material in photovoltaic applications », présenté à technologies and materials for renewable energy, environment and sustainability: tmrees, Beirut, Lebanon, p. 030043.
- [17] Mechri, M. L., Chihi, S. (2014). Effect of heat on the crystalline phases in sand dunes of Ouargla region. Ann Sci Technol,vol. 6 , n°2,p. 172-177
- [18] D. C. Martin,(2015) « Croissance hydrothermale de monocristaux isotopes du quartz- α , étude des propriétés physiques et recherche de nouvelles solutions solides avec des oxydes du bloc p (Ge, Sn) et du bloc d (Mn, V, Ti) », Université de Montpellier (France).
- [19] A. N. Kislov, A. P. Mikhailovich, et A. F. Zatsepin, (2014)« Modeling of lattice structure and dynamics of Ge doped α -quartz », Computational Materials Science, vol. 95, p. 276-279.
- [20] N. Meftah et A. Hani, (2022)« Characterization of Algerian dune sand as a source to metallurgical-grade silicon production », Materials Today: Proceedings, vol. 51, p. 2105-2108.
- [21] S. Anas Boussaa, A. Kheloufi, et N. Boutarek Zaourar,(2017) « Characterization of impurities present on Tihimatine (Hoggar) quartz, Algeria », Journal of African Earth Sciences, vol. 135, p. 213-219.
- [22] مسياء قنبور (2012) « دراسة العلاقة الكمية بين بعض الفلزات الرسوبية الرئيسية المشكلة للتربة السورية [22] والممزوجة بنسب متساوية ودراسة تأثير مادة لا بلورية بجهاز الأشعة السينية المنعرجة، هيئة الطاقة الذرية السورية. ».
- [23] A. Kheloufi,(2017) « Optical and spectroscopic characterizations of Algerian silica raw material to predict high quality solar-grade silicon », Optical Materials, vol. 65, p. 142-149.
- [24] D. Aquilano, F. Otálora, L. Pastero, et J. M. García-Ruiz,(2016) « Three study cases of growth morphology in minerals: Halite, calcite and gypsum », Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 62, n° 2, p. 227-251.

- [25] I. J. A. Carreño-Marquez et al.,(2018) « Naica's Giant Crystals: Deterioration Scenarios », *Crystal Growth & Design*, vol. 18, n° 8, p. 4611-4620.
- [26] A. E. S. Van Driessche, L. G. Benning, J. D. Rodriguez-Blanco, M. Ossorio, P. Bots, et J. M. García-Ruiz,(2012) « The Role and Implications of Bassanite as a Stable Precursor Phase to Gypsum Precipitation », *Science*, vol. 336, n° 6077, p. 69-72.
- [27] M. Ricci, P. Spijker, F. Stellacci, J.-F. Molinari, et K. Voitchovsky, (2013)« Direct Visualization of Single Ions in the Stern Layer of Calcite », *Langmuir*, vol. 29, n° 7, p. 2207-2216.
- [28] A. Saeed, S. O. Adewuyi, H. A. M. Ahmed, S. R. Alharbi, S. E. Al Garni, et F. Abolaban,(2022) « Electrical and Dielectric Properties of the Natural Calcite and Quartz », *Silicon*, vol. 14, n° 10, p. 5265-5276.
- [29] د. سامر غدير غدير، نسرين صقللي (2018) « دراسة معاملات الحجم الحبيبي للرسوبيات الشاطئية لموقع رأس ابن هاني ساحل اللاذقية » مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية المجلد 40 العدد 2.
- [30] N. Mahdadi, S. Chihi, H. Bouguettaia, S. Beddiaf, et M. L. Mechri,(2016) « Chromatic Classification of Ouargla (Algeria) Dunes Sand: Determination of Main Compositions and Color Causes, by Using XRD, FTIR and XRF », *Silicon*, vol. 9, n° 2, p. 211-221.
- [31] W. Trabelsi, M. Benzina, et S. Bouaziz,(2009) « Physico-chemical characterisation of the Douiret sand (Southern Tunisia): Valorisation for the production of Silica Gel », *Physics Procedia*, vol. 2, n° 3, p. 1461-1467.
- [32] M. Benaafi et O. Abdullatif, (2015)« Sedimentological, mineralogical, and geochemical characterization of sand dunes in Saudi Arabia », *Arab J Geosci*, vol. 8, n° 12, p. 11073-11092.
- [33] A. Maazouzi, A. Kettab, A. Badri, B. Zahraoui, A. Kabour, et L. Chebbah,(2011) « Contribution to the study of the effect of urban wastewater on the degradation of ground water quality and to the treatment by filtration on dune sand of the city of Bechar (Algeria) », *Desalination and Water Treatment*, vol. 30, n° 1-3, p. 58-68.
- [34] M. Diago, A. C. Iniesta, A. Soum-Glaude, et N. Calvet,(2018) « Characterization of desert sand to be used as a high-temperature thermal energy storage medium in particle solar receiver technology », *Applied Energy*, vol. 216, p. 402-413, avr. 2018.
- [35] O. M. Pışırır et O. Bingöl,(2016) « Industrial PC Based Heliostat Control for Solar Power Towers », *Acta Phys. Pol. A*, vol. 130, n° 1, p. 36-40.
- [36] S. Guettala, B. Mezghiche, et M. Mellas,(2010) « Adding finely crushed dune sand to cement on the evolution of hydration of pastaportl and cement », *Asian journal of civil engineering (Building and housing)*, vol. 11, p. 241-251.

- [37] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, J. Lee, et M. H. Cho,(2014) « Visible light-driven photocatalytic and photoelectrochemical studies of Ag-SnO₂ nanocomposites synthesized using an electrochemically active biofilm », RSC Adv., vol. 4, n° 49, p. 26013-26021.
- [38] S. Anas Boussaa, N. Zaourar Boutarek, et A. Kefai, (2020) « Characterization and experimental design application for Algerian silica sand enrichment », Arab J Geosci, vol. 13, n° 12, p. 472, juin 2020.
- [39] محمد أيمن سليمان, نعيمة عبد القادر أحمد, (2005) « علم البلورات والأشعة السينية » دار الفكر العربي, القاهرة.
- [40] A. Rahal, A. Benhaoua, M. Jlassi, B. Benhaoua.,(2015) «Structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures, Superlattices Microstruct»,. p. 403-411.
- [41] C. T., J. C. De Lima, et P. B.,(2012) « The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method », in Sintering - Methods and Products, V. Shatokha, Éd., InTech.
- [42] J. R. Connolly,(2012) « Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods »,Spring,p.1-15.
- [43] F. Serna, J. Lagneau, J. M. Carpentier (2014)« La diffraction des rayons X une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques »,Diffraction des rayons X et Catalyse,p.1-12.
- [44] S. Hillier, (2000) «Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation»,. Clay Minerals p.291-302.
- [45] L.Lutterotti, R.Ceccato, R.Dal Maschio E. Pagani, (1998) «Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method», Materials Science Forum ,p87-92.
- [46] S. Hillier,(2000) « Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation », Clay miner., vol. 35, n° 1, p. 291-302.
- [47] H. M. Rietveld,(1969) « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », J Appl Crystallogr, vol. 2, n° 2, p. 65-71.

الفصل الثاني

تحسينات ريتفلد لبيانات حيود الأشعة السينية المسجلة لرمل الكثبان باستخدام برنامج

MAUD

سنتحدث في هذا الفصل عن كيفية جمع العينات والخطوات المتبعة من أجل تحضيرها للدراسة، ثم نعرض على الطرق التجريبية المستعملة لتحليل هذه العينات ودراستها دراسة نوعية وكمية. لقد استخدمنا التقنية الأكثر أهمية لتحليل العينات، وهي انعراج الأشعة السينية. كجزء مهم من هذه الدراسة سنتطرق إلى بعض البرامج المساعدة لتحليل المعطيات التجريبية، ولعل أهمها برنامج X'pertHighscore من أجل الدراسة النوعية و تحديد الأطوار البلورية. إستعنا كذلك ببرنامج MAUD القائم على طريقة ريتفلد (Rietveld)، وذلك من أجل تحسين مخططات الانعراج وإجراء الدراسة الكمية لعينات رمل كثبان منطقة ورقلة.

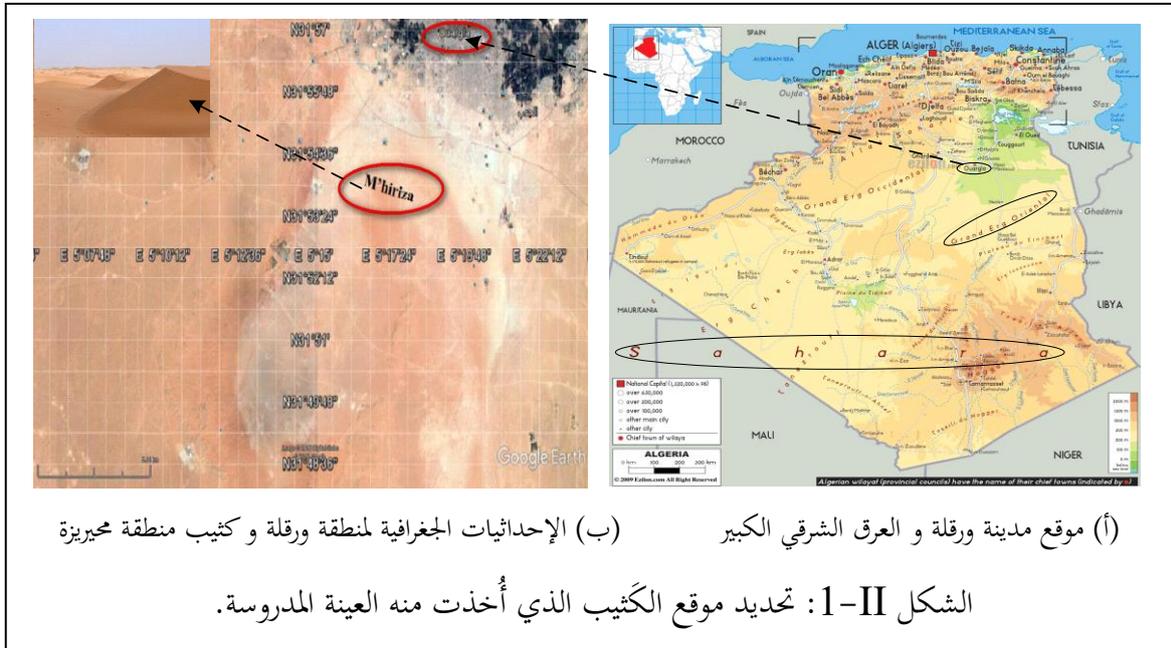
الفصل الثاني

تحسينات ريتفلد لبيانات حيود الأشعة السينية المسجلة لرمل الكثبان باستخدام برنامج

MAUD

1.II. منطقة الدراسة:

يُسَمَّى الجيولوجيون حقولَ الكثبان الرملية باسم "العرق"، وهو المصطلح العربي لهذه المناطق الواسعة من الرمال. تتصل هذه الكثبان الرملية فيما بينها مكوّنةً سلاسلَ رمليةً [1]. من بين هذه السلاسل العرق الشرقي الكبير، وهو ممتد بين ثلاث دول هي الجزائر و تونس وليبيا [2]، منطقة ورقلة إحدى أهم المناطق الصحراوية الواقعة في الشمال الشرقي من الصحراء الجزائرية، الشكل II-1-أ. تقع ورقلة تقريبا عند خط طول 20' 5° شرقاً، وخط عرض 31° 57' شمالاً، و على متوسط ارتفاع 137 m عن مستوى سطح البحر [3]. أُخِذت عينات الرمل المدروسة من ثلاثة أوجه للكثيب، ومن مستويات مختلفة، من أسفله حتى أعلاه. يقع هذا الكثيب في عرقٍ يُدعى محلياً "عرق التوارق" في منطقة "المحيرزة" الموجودة جنوب غربي مدينة ورقلة، وهي منطقة بعيدة نسبياً عن التجمعات العمرانية، وذلك لتأكيد نقاوة العينات من الشوائب والعوالق العضوية و الصناعية. يبلغ ارتفاع هذا الكثيب حوالي 49 m، الشكل II-1-ب [4].



2.II. جمع العينات و تحضيرها:

من أجل الدراسة التجريبية أُخذت عينة أصلية من رمل كثبان منطقة "المحيرة". سُحِّقَت العينة باستخدام طاحن ميكانيكي لحوالي ربع ساعة حتى أصبح الرمل ناعما جدا. قُسِّمَت العينة الأصلية المطحونة إلى سَبْعِ عَيِّنَاتٍ متماثلة، وزن كل منها 100g، الأولى لم تُعَرَّضَ للحرارة، أما العينات الباقية فوُضعت في أوانٍ خزفية وعُرضت لدرجات حرارة مختلفة من 200°C إلى 1200°C، بفارق 200°C بين كل عينة والتي تليها. سُحِّقَت كل عينة لمدة 24 ساعة متواصلة في فرن كهربائي الشكل II-2 تحت الضغط الجوي العادي، بعدها تُرِكَت العينات لتبرد طبيعيا، ومن ثم أُجريت عليها القياسات التشخيصية.



الشكل II-2: الفرن الكهربائي المستخدم لتسخين العينات.

لتفادي التأثيرات الناجمة عن رطوبة الجو حُفِظَت العينات في علب بلاستيكية مُحْكَمَةٌ الإغلاق، الشكل II-3.



الشكل II-3: العينة الطبيعية و العينات المسحونة.

3.II. قياسات انعراج الأشعة السينية (XRD):

إن التحليل باستخدام انعراج الأشعة السينية هو أحد أهم وأشمل طرق التحليل الآلي نظرا لسهولة ودقتها وحساسيتها العالية وتطبيقاتها المتعددة، حيث ساهمت في تطور العلوم، كما قدّمت فرصة لجمع معلومات دقيقة حول بنية المواد وتراكيبها وطبيعتها، لذا فهي تُستخدم بكثرة في تشخيص المواد ودراساتها والحصول على معلومات نوعية وكمية عنها، لذا فهي تستخدم في العديد من مجالات العلوم والتكنولوجيا، بما في ذلك الفيزياء و الطب والصناعة والبحث العلمي [5].

الهدف الرئيس من هذه التقنية هو دراسة البنية الدقيقة للمادة ومعرفة طبيعة التركيب البلوري لها، بالإضافة إلى تحديد حجم حبيبات المادة وتوجيهها.

1.3.II. تحضير العينات للقياس:

لإعداد العينات من أجل إجراء انعراج للأشعة السينية عليها، ومن ثمّ تحديد المعاملات البلورية والتحديد الكمي للمركبات الموجودة بعينات الرمل المدروسة، سُحقت العينات جيدا مباشرة قبل إجراء القياس، ثم وُضع مسحوق العينات على الحامل المخصص بشكل متساوٍ على شكل قرص دائري، ثم ضُغطت يدويا بواسطة أسطوانة صلبة للحصول على سطح مستوٍ، الشكل II-4. تُعتبر هذه الخطوة الأخيرة مُهمّةً لتجنّب انزياحات مخططات الانعراج.



الشكل II-4: الأدوات المستعملة في تحضير العينة لإجراء انعراج للأشعة السينية عليها.

II.3.2. الجهاز المستخدم للقياس:

أُجْرِيَ انعراج الأشعة السينية على عيناتنا بواسطة جهاز يحمل العلامة التجارية Philips X'Pert SW، وذلك بمركز البحث النووي بالجزائر العاصمة. هذا الجهاز مُجَهَّز بمصدر إشعاع $\text{Cu-K}\alpha$ بطول موجة $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ مع هندسة براغ (Bragg-Brentano) $(\theta-2\theta)$ ، وجهد حوالي 45KV وشدة تيار 40mA، الشكل II-5. مُسَّح الانعراج على المجال الزاوي 2θ الممتد من 10° إلى 90° ، بخطوة 0.02° وسرعة زاوية $0.02^\circ/\text{sec}$.

لقد أتاحت هذه التقنية من بين التقنيات الأخرى تحديد المعاملات البلورية، وتبسيط الضوء على التحديد الكمي للمركبات البلورية كخطوة أساسية.



الشكل II-5: صورة فوتوغرافية لجهاز انعراج الأشعة السينية Philips X' Pert SW.

II.3.3. الشروط التجريبية للقياس:

للحصول على تحليل مثالي يجب تحقق مايلي:
أ) قانون براغ.

ب) عينة مثالية خالية من العيوب البلورية.

ج) جهاز انعراج بدون انحرافات.

لا يمكن تحقيق الشرطين (2) و (3) لأنه من المستحيل الحصول على عينة بها بلورات كاملة خالية من العيوب، كما أنه لا يوجد جهاز انعراج بدون انحرافات [6].

II.4. معالجة البيانات التجريبية:

II.1.4. شكل خط الانعراج (diffraction line profile):

خط الانعراج التجريبي (الملاحظ) $h(x)$ (experimental profile) ما هو إلا مساهمة دالتين: $f(x)$ ، وهي مرتبطة بالبنية المجهرية للعينة وعيوبها الهيكلية، و $g(x)$ ، وهي مرتبطة بالانحرافات الآلية الناتجة عن جهاز الانعراج، وكذا المجال الزاوي الممسوح.

ترتبط الدوال الثلاث بالعلاقة التالية [7]:

$$h(x) = f(x) \times g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) \cdot g(x-y) dy \dots \dots \dots (\text{II}-1)$$

حيث يحدد المتغيران x و y الموضع الزاوي لكل نقطة من خط الانعراج، والتي لها أبعاد 2θ نفسها.

أ- المساهمة المتعلقة بالعينة $f(x)$:

على الرغم من تحديد وظيفة الدقة الآلية أو استخدام جهاز عالي الدقة إلا أنه يُلاحظُ دوماً اتساعٌ في خطوط الانعراج في مخططات الانعراج، يُعزى ذلك إلى البنية المجهرية للعينة، وهو يرجع أساساً إلى تأثيرين [8]:

• تعريض يتعلق بحجم البلورات، ويُعطى بقانون شيرر (Sherrer):

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} \dots \dots \dots (\text{II}-2)$$

حيث: k ثابت قيمته 0.9.

λ الطول الموجي للأشعة السينية.

T عرض الخط عند منتصف القيمة القصوى لارتفاعه (FWHM) محسوباً بالزوايا نصف القطرية (°).

θ تمثل الزاوية الموافقة للشدة الأعظمية.

- تعرض بسبب تباين المعاملات الشبكية الناتجة عن الضغوط الخارجية أو العيوب البلورية كالتخلعات (dislocations) مثلا، والذي يعطى بالعلاقة:

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \operatorname{tg}\theta \dots \dots \dots (\text{II}-3)$$

ε : تمثل التشوه النسبي (relative strain).

ب- المساهمة المتعلقة بالجهاز $g(x)$:

أسبابٌ عديدةٌ ومختلفةٌ تُساهم في الانحراف الناجم عن جهاز الانعراج: إختلاف الحزمة، تشتت الطول الموجي للمصدر، ضعف تسطیح العينة، . . . تجدر الإشارة إلى أن الخلفية التجريبية المستمرة (experimental continuous background) تكون نتيجة الضجيج الإلكتروني للكاشف وللإشعاع الأيضو كذا لمحيط العينة. من المثير للاهتمام أن $g(x)$ تعتمد على زاوية براغ. من جهة أخرى فإن ظهور التعريض الزاوي للخطوط بسبب الجهاز غالبا ما توصف بدالة الاستبانة أو التمييز لـ [9]Gaglioti.

$$(\text{FWHM})^2 = U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg}\theta + W \dots \dots \dots (\text{II}-4)$$

FWHM العرض عند منتصف ارتفاع القمة، أما U, V, W فهي معاملات كثيرة الحدود من الدرجة الثانية أو ثوابت Gaglioti.

يمكن الوصول إلى $g(x)$ تجريبيا بالاستعانة بعينة متبلورة جيدا وبدون عيوب، وإن أمكن فلتكن من طبيعة المادة المدروسة نفسها.

II.2.4. صقل بيانات انعراج الأشعة السينية:

واحدةٌ من المشكلات الرئيسية لانعراج الأشعة السينية هي تداخل خطوط الانعراج، أو ما يسمى تراكب قمم الانعراج الموجودة عند زوايا قريبة جدا من بعضها، والتي سببها تعدد الأطوار البلورية بالعينة الواحدة، وكذا بسبب المجال العريض لحجوم الحبيبات [10].

يكون تراكب القمم أكثر وضوحا في حالة المركبات المتعددة الأشكال (polymorphiques)، لذا فإنه لتحسين بيانات الانعراج للعينة المدروسة من الضروري حل مشكلة تراكب القمم.

يمكن ذلك بالاعتماد على المعالجة الرياضية من أجل المطابقة بين مخططات الانعراج المحسوبة من قواعد البيانات البنيوية التي تحوي معلومات عديدة عن مختلف التراكيب البلورية وبين مخططات الانعراج التجريبية المتحصّل عليها.

لتنفيذ هذه الخطوة (تحسين بيانات الانعراج) بدقة تُطبَّق طُرُقُ التحسين ذات الأساس الرياضي، وذلك بمساعدة برامج حاسوبية تُسهِّل إجراءها. واحدة من أكثر الطرق شيوعاً هي طريقة ريتفلد، حيث تُقدِّم هذه الأخيرة تحسيناً جيداً يسمح باستغلال بيانات الانعراج [9].

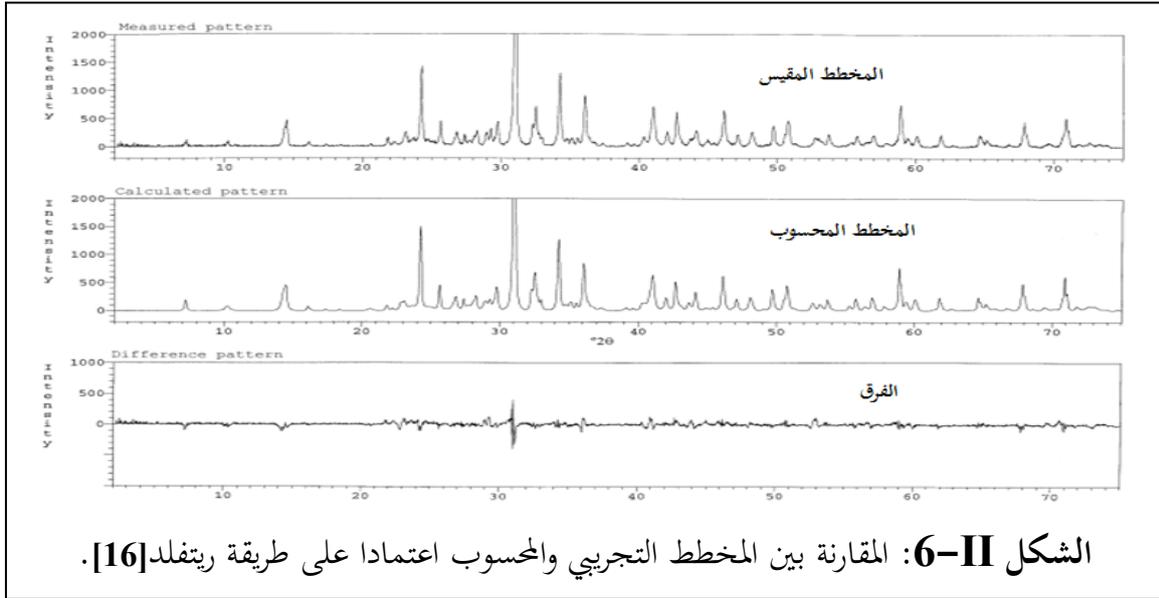
II.3.4. طريقة صقل ريتفلد (Rietveld):

طُوِّرت هذه الطريقة من قِبَل ريتفلد (H. Rietveld 1967) [11]، وهي تهدف إلى تحسين المعاملات البنوية من مخطط الانعراج، وتُعَدُّ هذه الطريقة الأكثر كفاءةً لتحليل بيانات انعراج الأشعة السينية؛ إذ تُتيح التحديد النوعي والكمي للمواد النانوية المتعددة الأطوار التي تحوي عدداً كبيراً من الانعراجات المتداخلة. تأخذ هذه الطريقة بعين الاعتبار شدات قمم براغ الفردية، وتسمح بالقياس على مجال زاوي واسع، يكون خطوة بخطوة لجميع مستويات الشدة، مما يجعل من الممكن استخراج معلومات أفضل من مخططات الانعراج التجريبية [2][12][13][14].

الطابع الرئيسي لهذه الطريقة هو مراعاة جميع العوامل التي يمكن أن تؤثر في التحسين، والتي تساهم في تعديل مخطط الانعراج التجريبي. بعبارة أخرى تتمتع هذه الطريقة بميزة صقل مخططات الانعراج بما في ذلك كل المعاملات التالية [7][15]:

- ✓ خصائص الجهاز.
- ✓ ضوضاء (تشويش) الخلفية (background noise).
- ✓ المعاملات البنوية والمجهريّة (معاملات الشبكة، المواقع الذرية، الأحجام والتشوهات الدقيقة للبلورات، . . .).

تتطلب عملية الصقل معرفةً مسبقةً لجميع الأطوار البلورية المكوّنة للعينة، وكذا النموذج البنوي لكل طور منها، والذي يشمل ما يلي: المجموعة الفضائية، مواقع الذرات داخل البنية البلورية. يتم ذلك عبر ملفات تدعى ملفات المعلومات البلورية (crystallographic information files)، ومختصرها (cif)، حيث تُجرى عملية التحسين وفق المنهج التالي: السعي للمطابقة بين المخططات المحسوبة مع المخططات التجريبية باستخدام طريقة المربعات الصغرى حتى الوصول إلى أفضل تطابق، ومن ثمَّ إجراء عملية الصقل مثلما هو موضح في الشكل II-6 [16].



من المهم الإشارة إلى أن كل هذا يُنجز بالاستعانة ببرامج معالجة حاسوبية مثل Maud و Fullprof [15][16].

بتعبير أدق، يتطلب أسلوب ريتفلد معرفة وتحديد الأطوار البلورية بدقة في الخليط، وذلك من أجل تقليل الفرق M_i (المنحني السفلي من الشكل II-6) بين المخطط التجريبي (y_{oi}) والمخطط المحسوب (y_{ci}) على النحو التالي [8][17]:

$$M = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \dots \dots \dots (\text{II-5})$$

حيث:

y_{oi} و y_{ci} هما الشدة الملاحظة (التجريبية) والشدة المحسوبة لكل خطوة i على التوالي.

w_i الوزن المرتبط بالشدة y_{oi} ، و هي بالنسبة للتنقيحات التي تستخدم طريقة المربعات الصغرى تؤخذ

$$w_i = 1/y_{oi}$$

أما تحديد الشدة المحسوبة y_{ci} في كل نقطة فيكون من خلال الجمع بين مساهمات براغ المختلفة والخلفية المستمرة باستخدام المعادلة التالية [8]:

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{\text{all phases}} S_{\phi} \sum_{k=k_1}^k j_{\phi k} L_{\phi k} O_{\phi k} M |F_{\phi k}|^2 \Omega_{i\phi k} \dots \dots \dots (\text{II-6})$$

حيث:

k مؤشر ميلر (Miller) للانعراج hkl .

y_{bi} شدة الخلفية المستمرة عند الموضع $2\theta_i$.

S_{ϕ} معامل القياس، وهو يتناسب مع جزء الحجم لكل طور ϕ مصقول.
 $J_{\phi k}$ معامل تعدد الخط للطور ϕ .
 $L_{\phi k}$ معامل لورنتز (بما في ذلك معامل الاستقطاب للأشعة السينية) لانعكاس براغ رقم k .
 $O_{\phi k}$ معامل التصحيح، وهو يصف الاتجاه التفضيلي (التوجه المفضل).
 M معامل الامتصاص، وهو دالة تجريبية لتصحيح الامتصاص المجهرى.
 $F_{\phi k}$ معامل البنية.
 $\Omega_{i\phi k}$ دالة وصف شكل خط الانعراج التجريبي، و أبسطها الدالة الغاوسية (Gaussian) و اللورنتزية (Lorentzian)، سنتطرق إليهما فيما سيلي.

II.1.3.4. المعاملات الرئيسية التي يمكن تنقيحها أثناء الصقل بطريقة ريتفلد:

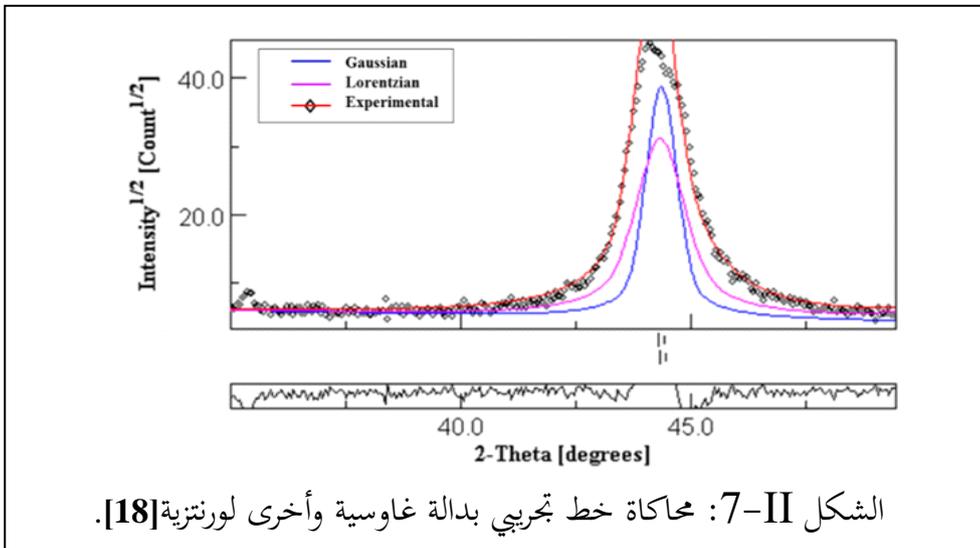
للحصول على نتائج قابلة للاستغلال من الضروري صقل المعاملات تدريجيا وفق الترتيب الموالي:

1- معامل القياس (scale factor):

هو المعاملة الأولى المراد صقلها، وهي تناسب بين القيمة المحسوبة والقيمة الملاحظة تجريبيا. تؤثر هذه المعاملة بشكل مباشر على كميات الأطوار البلورية [8].

2- دالة وصف شكل الخط: (line shapemodelling):

ينتج شكل الخطوط انطلاقا من مساهمة دالتين، مساهمة الدالة الآلية (المتعلقة بالجهاز) وأخرى للعينة، مثلما ذكرنا سلفا. هذه الدوال ذات شكل غاوسي ولورنتزي [18]، الشكل II-7.



لقد أثبتت الدراسات أنه إذا اختيرت دالة غاوسية لمحاكاة شكل الخط فسيكون الخطأ في حدود 30.5% من مساحة الذروة، بينما قُدِّر الخطأ بنسبة 19.9% للدالة اللورنتزية. هذه النسب تختلف باختلاف العينة المدروسة [9]، لذا من الواضح أنه في محاكاة شكل الخط يكون اختيار دالة وصف خط الانعراج مُهمًّا للغاية، ولذلك تُستدعى شِبُه دالة أخرى تدعى فويجت (pseudo-Voigt)، وهي توزيعا حتما يُعطى بتراكب توزيع لورنتزي وآخر غاوسي، وغالبًا ما يُستخدم في تحليل البيانات الطيفية أو بيانات الانعراج. يمثل الجدول II-1 الدوال الثلاث المذكورة [9][6].

الجدول II-1: دوال وصف خط الانعراج الأكثر استخداما.

الصيغة الرياضية	الدالة
$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]$	الغاوسية (G)
$L = \frac{2}{\pi H_k} \cdot 1 / \left[1 + \frac{(\theta_i - \theta_k)^2}{4H_k^2}\right]$	اللورنتزية (L)
$PV = \eta L + (1 - \eta) G$	شبه فويجت (PV)

حيث: $C_0 = 4/\ln 2$ و H العرض عند منتصف ارتفاع القمة، ويُحدَّد بالصيغة (II-4).
 أما η فهي درجة اقتراب خطوط انعراج الأشعة السينية من الشكل الغاوسي (Gaussianity)

3- الخلفية المستمرة (continuous background):

تعود هذه الخلفية إلى تشويش الجهاز وكذا إلى العينة. ينبغي تصحيح ذلك، فهو يؤثر في قاعدة خط الانعراج. يمكن نمذجتها بعدة طرق، أكثرها شيوعا هي الطريقة التحليلية بواسطة كثير حدود من الرتبة الخامسة، ويكون عموما بستة متغيرات [19].

4- معامل البنية (structure factor):

وهو يُعطى وفق التعبير التالي [19]:

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi [hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \dots \dots \dots (II-7)$$

حيث: h, k, l اقترائن ميلر، و x_j, y_j, z_j المواضع الذرية للذرة j في الخلية، أما M_j فهي:

$$M_j = \frac{8\pi^2 \bar{U}_j \sin^2(\theta)}{\lambda^2} \dots \dots \dots (II-8)$$

U_s متوسط مربع انزياح الذرة z باتجاه متجه الانعراج (the mean square displacement).
 N_j معدّل شغلّ الموضع (the site occupancy rate).

5- تصحيح الإزاحة المنتظمة للقمم (the correction of the systematic displacement of peaks):

تعتمد مواضع خطوط الانعراج على الطول الموجي للإشعاع السيني وكذا على المعاملات الشبكية للبنية البلورية، لكن أثناء القياس غالباً ما نلاحظ حدوث انزياح في الخطوط سببه طبيعة العينة وإعدادات الجهاز، علاوة على ذلك فإن في هندسة Bragg Brentano قد تكون عمليات انزياح الخطوط ناتجةً عن مقياس زوايا غير صحيح، يُحَاكَى هذا من خلال تصحيح جبري $\Delta(2\theta)$.
 ربما يكون سبب الإزاحة في الخطوط عائداً إلى انزياح سطح العينة بالنسبة لمحور الانعراج (مقياس الزوايا) بقيمة s ، إذ تُشكّل لامركزية العينة في الجهاز أكبر مصدرٍ للخطأ في مواضع الخطوط [7][9].

$$\Delta(2\theta) = -2sR^{-1} \cos \theta \dots \dots \dots (\text{II}-9)$$

S هو قيمة انزياح العينة بالنسبة لمحور مقياس الزوايا العمودي على مستوى العينة.
 R نصف قطر مقياس الزوايا.

6- البنية المجهرية (microstructure):

في الخط ذي الشكل الشبه فويجت (profil pseudo-Voigt) يُعطي عرضُ المركّبات الغاوسية واللورنتزية حدّين مرتبطين بالتعريضات التي سببها التشوّهات والحجم البُيُري (crystallite size)، وهما يتغيران كتغيّر $\cos \theta$ و $\text{tg} \theta$ على التوالي [7].

$$\varepsilon_G (\text{in } \%) = \frac{\pi}{1.8} [U - U_0]^{1/2} \dots \dots \dots (\text{II}-10)$$

$$\varepsilon_L (\text{in } \%) = \frac{\pi}{1.8} [X - X_0] \dots \dots \dots (\text{II}-11)$$

حيث يمثّل U_0 و X_0 المساهمات الناجمة عن الجهاز في عرض الخط، ويمكن تحديدهما من خلال مخطط انعراج عينة مرجعية اختيرت بعناية (خالية من العيوب البلورية).

عادة ما تُعدّ التشوّهات سبباً في التعريض الغاوسي، بينما تؤدي تأثيرات الحجم البلوري إلى التعريض

اللورنتزي [7].

II.2.3.4. معاملات جودة التحليل الكمي على أساس طريقة ريتفلد:

للإبلاغ عن التقدم المحرز ولتقييم جودة تحسين بيانات الانعراج تُقدّم مجموعة معاملات تُدعى معاملات الجودة (الموثوقية). تُبلّغنا هذه الأخيرة عن التوافق بين مخططات الانعراج التجريبية وتلك المحسوبة، وذلك بعد إجراء عملية الصقل. يمكن تصنيف هذه المعاملات إلى فئتين [20]:

أ- معاملات متعلقة بمخطط الانعراج:

تَعتمدُ عواملُ الموثوقية قياسَ فَرْقِ الشدة عند كل نقطة، وهي تدل على مدى التوافق بين مخطط الانعراج التجريبيّ وذلك المحسوب لجميع نقاط المخطط المصقول. المعاملان الرئيسان هما: المعامل الموزون لخط الانعراج (R_{wp} weighted profile factor)، والمعامل غير الموزون له (R_p unweighted profile factor). صيغتهما على التوالي [14]:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (\text{II} - 12)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum y_{oi}} \dots\dots\dots (\text{II} - 13)$$

من أجل الحصول على نتائج جيّدة يجب أن تتراوح قيمة R_p و R_{wp} بين 2% و 10%، وقد تصل أحيانا إلى 15%، هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإنه من الناحية المثالية تُقارن القيمة النهائية لـ R_{wp} بالقيمة R_{exp} التي تمثل قيمة الخطأ المتوقع (the expected error) المشتق من الخطأ الإحصائي المرتبط بالكثافة المقیسة، حيث يرتبط R_{exp} بجودة مخططات الحيود التجريبية، والذي تعطى صيغته بالعبارة التالية [14]:

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (\text{II} - 14)$$

حيث N عدد نقاط الجزء المصقول من مخطط الانعراج، P عدد المعاملات المسوّاة (adjusted)، C عدد القيود (constraints) المطبّقة.

يوجد معامل إحصائي يُدعى **جودة المطابقة** (goodness of fit)، يُرمزُ له بـ GOF أو χ^2 ، وهو النسبة بين R_{wp} و R_{exp} ، و لصقلٍ ناجحٍ يجب أن يميل هذا المعامل إلى الواحد، ويُعطى بالصيغة التالية [15][21]:

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \dots \dots \dots (II - 15)$$

تستمر عملية تحسين البيانات حتى الوصول إلى أفضل تقارب بين المخطط التجريبي والمخطط المحسوب، ويكون اقتراب قيمة معامل جودة المطابقة من الواحد مؤشراً على ذلك.

ب- معاملات متعلقة بالبنية البلورية:

مثلاً ذكرنا سابقاً، إن R_{wp} هو المعامل المرتبط بدقة بيانات الانعراج، وهو ليس حساساً للمعاملات البنوية، لذا توجد أنواع أخرى من معاملات الموثوقية المستخدمة أثناء التحسينات تسمح بحساب قيمة جودة النموذج الهيكلي المختار (the quality of the chosen structural model)، لعل أهمها معامل براغ R_B (R-Bragg factor)، وهو المعامل الحساس للمعاملات البلورية، ويُحسب انطلاقاً من شدة كل انعكاس hkl، ويمكن التعبير عنه بالعلاقة التالية [9]:

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{cal}|}{\sum_k I_k^{obs}} \dots \dots \dots (II - 16)$$

$$I_k = \sum I_k^{cal} \Omega_{ik} \frac{y_{oi} - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \dots \dots \dots (II - 17)$$

هما الشدة الملاحظة والشدة المحسوبة عند كل نقطة من $2\theta_i$.
ربما يكون R_B أفضل معيار لضمان الاتفاق بين البيانات التجريبية والنموذج الهيكلي المستخدم.

II.4.4 البرامج الحاسوبية لتحليل المعطيات التجريبية:

أُجريت التطبيقات الأولى لطريقة ريتفلد في تحليل بيانات انعراج الأشعة السينية أواخر سبعينيات القرن العشرين الميلادي منقِبِل (Malmros and Tomas (1977) [22] و KatakandCox (1977) [23]. منذ ذلك الحين ظهرت العديد من البرامج التي يمكن لمعظمها معالجة بيانات كلٍّ من الأشعة السينية والنيوترونات، وأحياناً في آن واحد.

البرنامج الأكثر استخداماً هو Fullproff، ولقد أُجِزَ من طرف J. Rodriguezcarvajal(1990)[24]، و توجد عدة إصدارات منه، وهو متاح مجاناً. يعالج هذا البرنامج البيانات التي يُتَحَصَّلُ عليها بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية معالجةً مبنيةً على طريقة ريتفلد. من أجل ضمان عملية الصقليعتمد مبدأ هذا البرنامج على تهيئة معاملات ملف الانعراج مثل الخلفية المستمرة وأبعاد الخلية الأولية والمعاملات U, V, W لعلاقة Cagliotti بشكل صحيح. قُدِّم هذا المبدأ من طرف باولي[25]. البرنامج الذي اعتمدهنا لإنجاز هذه الأطروحة فهو MAUD، وهو مُنَجَزٌ من طرف Lutterotti et al. 1999[26]، وهو مجاني و يمكن تحميله عبر الرابط: <http://maud.radiographema.com/>[15] و X'pertHighscore الذي يمكن تحميله هو أيضا مجانيا عبر الرابط:

<https://drive.google.com/file/d/1DXZz7eCHEC5giDjBAKzX6N4OyAGkauBE/view>

لكنه يحتاج قاعدة بيانات غير مجانية.

1.4.4.II. التحديد النوعي باستخدام برنامج X'pertHighscore:

لتحديد الأطوار البلورية المكونة للعينة اعتمدنا برنامج X'pertHighscore، وهو أحد البرامج العلمية الحاسوبية التي تُستخدَم لتحليل بيانات انعراج الأشعة السينية و معالجتها آلياً. يحوي هذا البرنامج قاعدة بيانات انعراج أشعة سينية ذات معلوماتٍ عديدةٍ عن مختلف التراكيب البلورية. يسعى هذا البرنامج إلى المطابقة بين المعطيات المقدّمة له عن مخططات انعراج الأشعة السينية للعينة المدروسة وتلك التي لديه من قواعد البيانات، معطياً التركيب البلوري الأكثر تطابقاً[27].

توجد برامج أخرى مشابهة لبرنامج الذي استخدمناه، كبرنامج Match وغيره، إلا أننا اخترنا X'pertHighscore لسهولة العمل به، وكذا لتوفره.

2.4.4.II. التحديد الكمي بمساعدة برنامج MAUD:

كلمة MAUD هي اختصار للعبارة "Material Analysis Using Diffraction"؛ أي تحليل المواد باستخدام الانعراج.

أجري التحديد الكمي و تقدير المعاملات البنوية و البنية الدقيقة من خلال تهذيب ريتفلد لبيانات الانعراج التجريبية باستخدام الإصدار 2.55 من برنامج MAUD. يتطلب هذا البرنامج ملفين[28]:

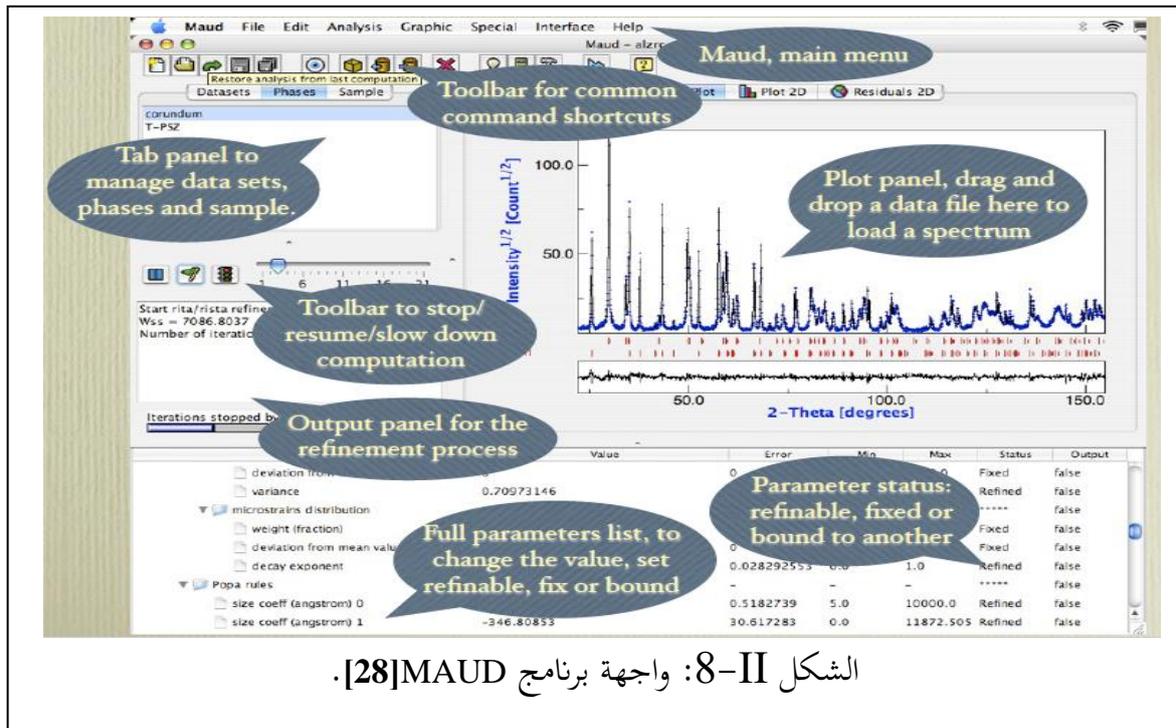
(1) ملف بيانات XRD التجريبية ذا الامتداد xy. أو dat لعينات الرمل المدروسة، مع التحقق من جودة هذه البيانات.

(2) ملف البيانات القياسية، أو ما يُسمَّى بملفات المعلومات البلورية (CIF). بعد تحديد الأطوار الموجودة بالعينة، تُحمَّل ملفات المعلومات البلورية لكل طور (مواقع الذرات، المجموعة الفضائية، التناظر،.... الخ). يمكن الحصول على هذه البيانات من قواعد البيانات التجارية ICSD أو COD (Crystallography Open Database).

أ- الخطوات الرئيسة لبرنامج MAUD:

لتحديد المعاملات البنوية والمجهرية وتراكيز الأطوار البلورية ببرنامج MAUD فإنه بعد توفر ملف XRD التجريبي وإجراء تحليل نوعي ثنائي XRD و XRF بغرض تحديد الأطوار الموجودة بالعينة، ومن ثمَّ تحميل ملفات المعلومات البلورية الخاصة بكل طور، ثم اتباع الخطوات التالية [28]:

1- بدء تشغيل البرنامج بواجهة رسومية، الشكل II-8.



2- تحميل بيانات الانعراج XRD التجريبية من خلال الضغط على Data file site_X_، ثم تحميل ملف بيان

XRD التجريبي ذي الامتداد xy أو .dat، الشكل II-9.



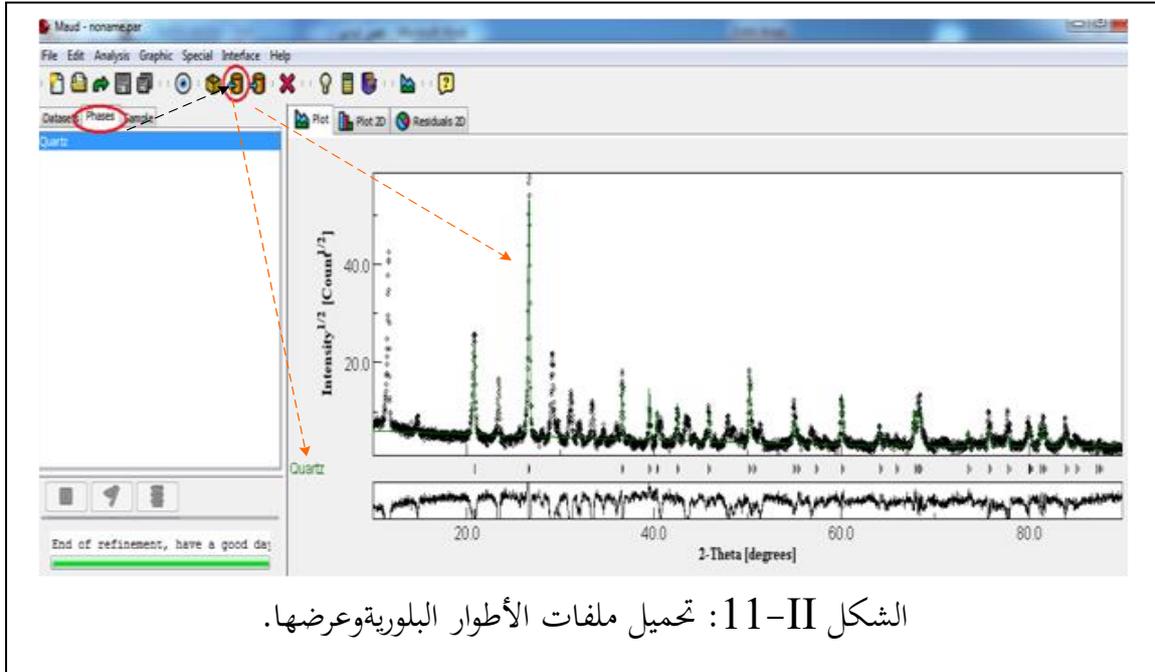
الشكل II-9: تحميل بيانات الانعراج التجريبية و عرضها.

3- تعديل الإعدادات العامة، الشكل II-10.

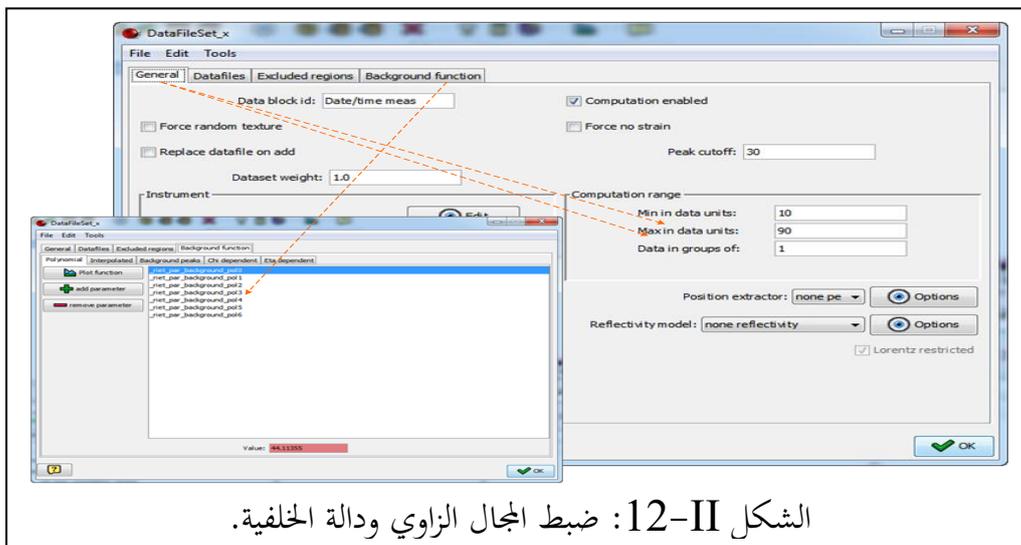


الشكل II-10: ضبط الإعدادات العامة وتعديلها.

4- تحميل ملفات المعلومات البلورية (.CIF) لكل طور من الأطوار المكونة للعينة، الشكل II-11.



5- ضبط النطاق الزاوي (θ_{\min} - θ_{\max}) ودالة الخلفية (background function)، الشكل II-12.



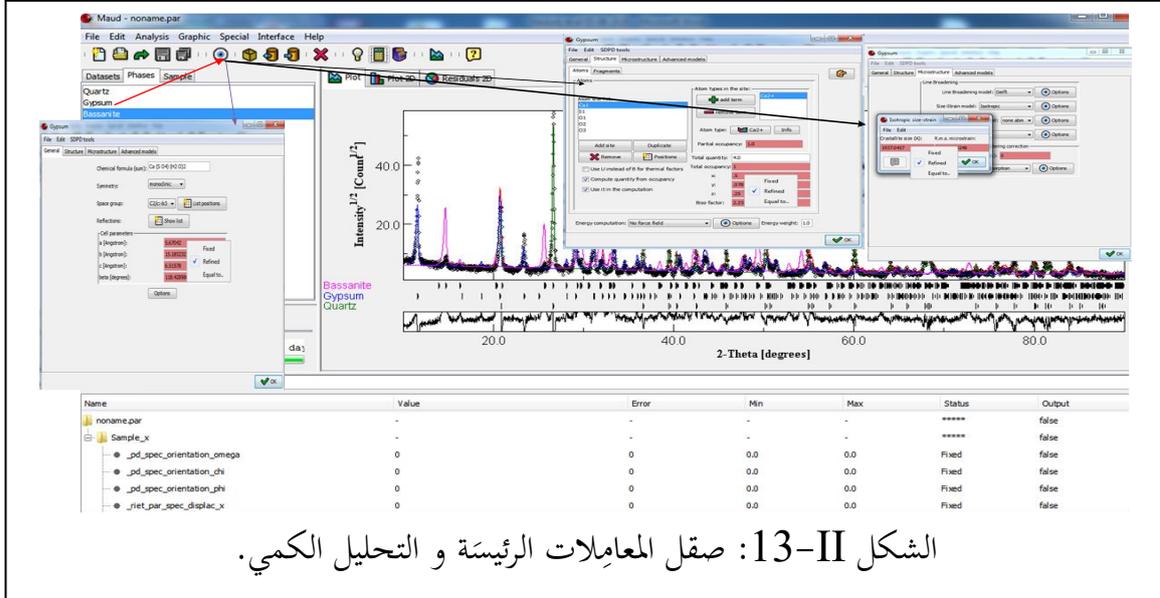
6- بداية عملية الصقل: بعد تحسين الخلفية والشدة (المطابقة بين القمم التجريبية والقمم المحسوبة) يجب

صقل المعاملات التالية:

- المعاملات الشبكية ($\text{latticeparameters: } a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- المواقع الذرية ($\text{atomic positions: } x, y, z$)
- المواقع الذرية الشاغرة ($\text{atomic site occupancies}$)

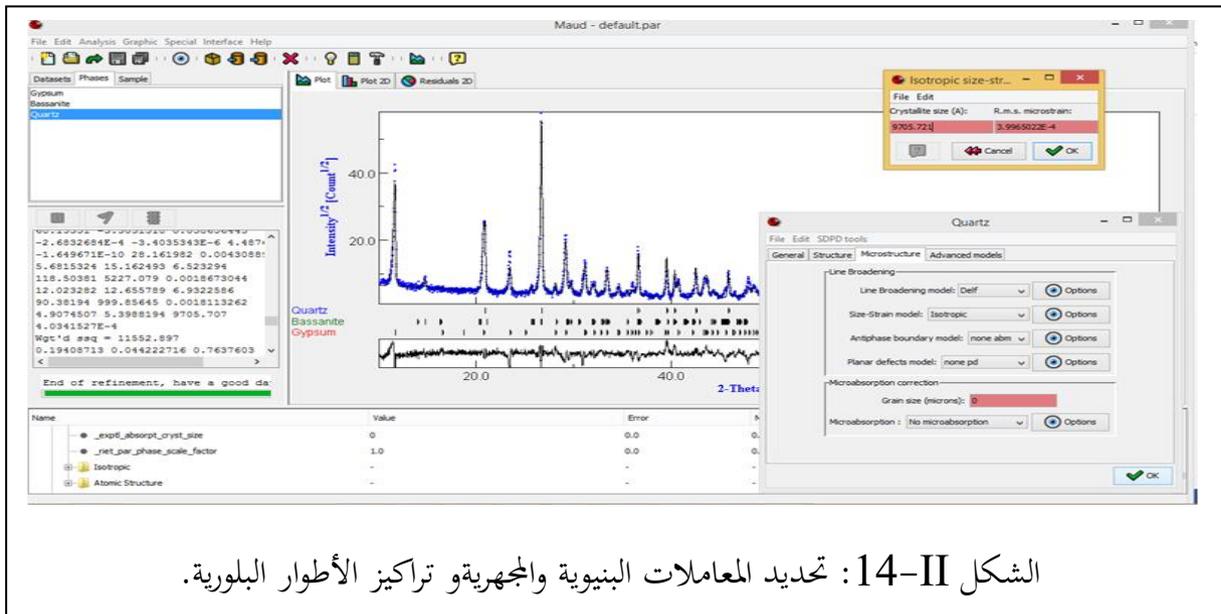
- تماثل مناحي الخط (isotropic)
- التوجه المفضل (preferred orientation)
- دالة الخلفية (background function)

كل ذلك مبيّن كما بالشكل II-13.



7- إطلاق أمر التحليل الكمي:

بعد استخدام تحسين ريتفلد لبيانات الانعراج، يمكن الحصول على تحليل مفصل لهذه البيانات واستخراج المعاملات البنيوية (الموقع الذري x, y, z و التناظر والمجموعة الفضائية)، بالإضافة إلى تحديد معاملات البنية المجهرية (معاملات الشبكة a, b, c، متوسط حجم البلّيرات (L)، الإجهاد) والنسبة المئوية لكل طور، الشكل II-14.



مراجع الفصل الثاني:

- [1] Monique Mainguet and Christine Jacqueminet (1984) Le Grand Erg Occidental et le Grand Erg Oriental. Classification des dunes, balance sédimentaire et dynamique d'ensemble, n° 59-60, 1984, pp. 29-48, Travaux de l'Institut Géographique de Reims, France.
- [2] S. Guettala, B. Mezghiche, et M. Mellas,(2010) « Adding finely crushed dune sand to cement on the evolution of hydration of pastaportl and cement », asian journal of civil engineering (building and housing), vol. 11, p. 241-251.
- [3] S. Beddiaf, S. Chihi, et Y. Leghrieb,(2015) « The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria », Journal of African Earth Sciences, vol. 106, p. 129-133.
- [4] M. L. Mechri, S. Chihi, N. Mahdadi, et S. Beddiaf,(2016) « Diagnosis of the heating effect on the electrical resistivity of Ouargla (Algeria) dunes sand using XRD patterns and FTIR spectra », Journal of African Earth Sciences, vol. 125, p. 18-26.
- [5] S. Hillier, (2000) «Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation», Clay Minerals p.291-302.
- [6] P. Gravereau, (2012)« la diffraction des rayons x par les poudres »,ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1.
- [7] S. ouhenia,(2008) « Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes CaCO » (thèse de doctorat).
- [8] R. A. Young, (1995)«International Union of Crystallography Monographs on Crystallography] - The Rietveld Method» Oxford University Press, USA.
- [9] L. Amer,(2021) « Étude et caractérisation du carbonate de calcium synthétique et biogénique. » (thèse de doctorat).
- [10] S. Beddiaf. (2016),«Détermination de la composition moléculaire et de la concentration en quartz dans les différents types granulaires de sable des dunes d'Ouargla à l'aide de techniques spectroscopiques» (thèse de doctorat).
- [11] H. M. Rietveld,(1969) « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », J Appl Crystallogr, vol. 2, n° 2, p. 65-71.
- [12] T. A. AL-Dhahir, (2013)« Quantitative Phase Analysis for Titanium Dioxide From X-Ray Powder Diffraction Data Using The Rietveld Method », Diyala journal for pure sciences, vol. 9, n° 2, p. 108-119.

- [13] L. F. Pires, W. C. Leite, A. M. Brinatti, et S. C. Saab,(2019) « Radiation attenuation properties based on the quantification of soil components using the Rietveld Method », Results in Physics, vol. 12, p. 2009-2011.
- [14] R. Snellings, L. Machiels, G. Mertens, et J. Elsen,(2010) « Rietveld Refinement strategy for Quantitative Phase analysis of Partially AMorphous zeolitized tuffaceous rocks », p. 183-196.
- [15] E. Sakher, N. Loudjani, M. Benchiheub, et M. Bououdina,(2018) « Influence of Milling Time on Structural and Microstructural Parameters of Ni₅₀Ti₅₀ Prepared by Mechanical Alloying Using Rietveld Analysis », Journal of Nanomaterials, vol. 2018, p. 1-11.
- [16] N. Loudjani, M. Benchiheub, et M. Bououdina,(2016) « Structural, Thermal and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co₈₀Ni₂₀ Alloy Prepared by Mechanical Alloying », J Supercond Nov Magn, vol. 29, n° 11, p. 2717-2726.
- [17] A. Gômez, N. B. Lima, et J. A. Tenôrio,(2008) « Quantitative Analysis of Aluminum Dross by the Rietveld Method », Mater. Trans., vol. 49, n° 4, p. 728-732.
- [18] El.F. Sakher (2019),«Elaboration et caractérisation de nanomatériaux a mémoire de forme par mécano synthése » (thése de doctorat).
- [19] S.Bekhbekh,(2012) « Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique»,Mémoirede Magistére,Université Constantine(Algérie).
- [20] S. M. Lifa (2009). «Synthése, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium Na₂Cu (C₂O₄)₂. 2H₂O, et de l'acide oxalique 2[½(C₂H₂O₄)]C₂H₁O₄-(H₃O⁺)₂(H₂O)»,(Mémoiredemagistére).
- [21] T. Monecke, S. Kohler, R. Kleeberg, P. M. Herzig, et J. B. Gemmel,(2001) « quantitative phase-analysis by the rietveld method using x-ray powder-diffraction data: application to the study of alteration halos associated with volcanic-rock-hosted massive sulfide deposits », The Canadian Mineralogist, vol. 39, n° 6, p. 1617-1633.
- [22] Malmros, G.; Thomas, J. O., (1977). «Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer». J. Appl. Cryst. , 10, 7-11.
- [23] Khattak, P.; Cox, D. E. (1977). «Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of La_{0.75}Sr_{0.25}CrO₃». J. Appl. Cryst., 10, 405-411.

- [24] J. Rodriguez Carvajal, (1990) « Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of IUCr», Toulouse, France, p. 127.
- [25] G. S.Pawley, (1981) «Unit-cell refinement from powder diffraction scans», J. Appl. Cryst., 14, 357–361.
- [26] L.Lutterotti, S.Matthies, H.-R.Wenk, (1999) « MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more», National Research Council of Canada, Ottawa 1999, 1599-1604.
- [27] J. R. Connolly, (2010) «Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods for EPS400-001, Introduction to X-Ray Powder Diffraction», Spring.
- [28] L. Lutterotti,(2006) « MAUDtutorial-Instrumental Broadening Determination ».

الفصل الثالث

تحليل النتائج ومناقشتها

سنتطرق في هذا الفصل إلى تحديد التركيب الجزيئي وتقدير تراكيز المركبات المكوّنة لعينات الرمل الطبيعية والمسخنة، مستخدمين في ذلك تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD) و تحليل المعطيات التجريبية بالاستعانة ببرنامج MAUD، الذي يعتمد على طريقة ريتفلد، وفيما يلي النتائج مفصّلةً.

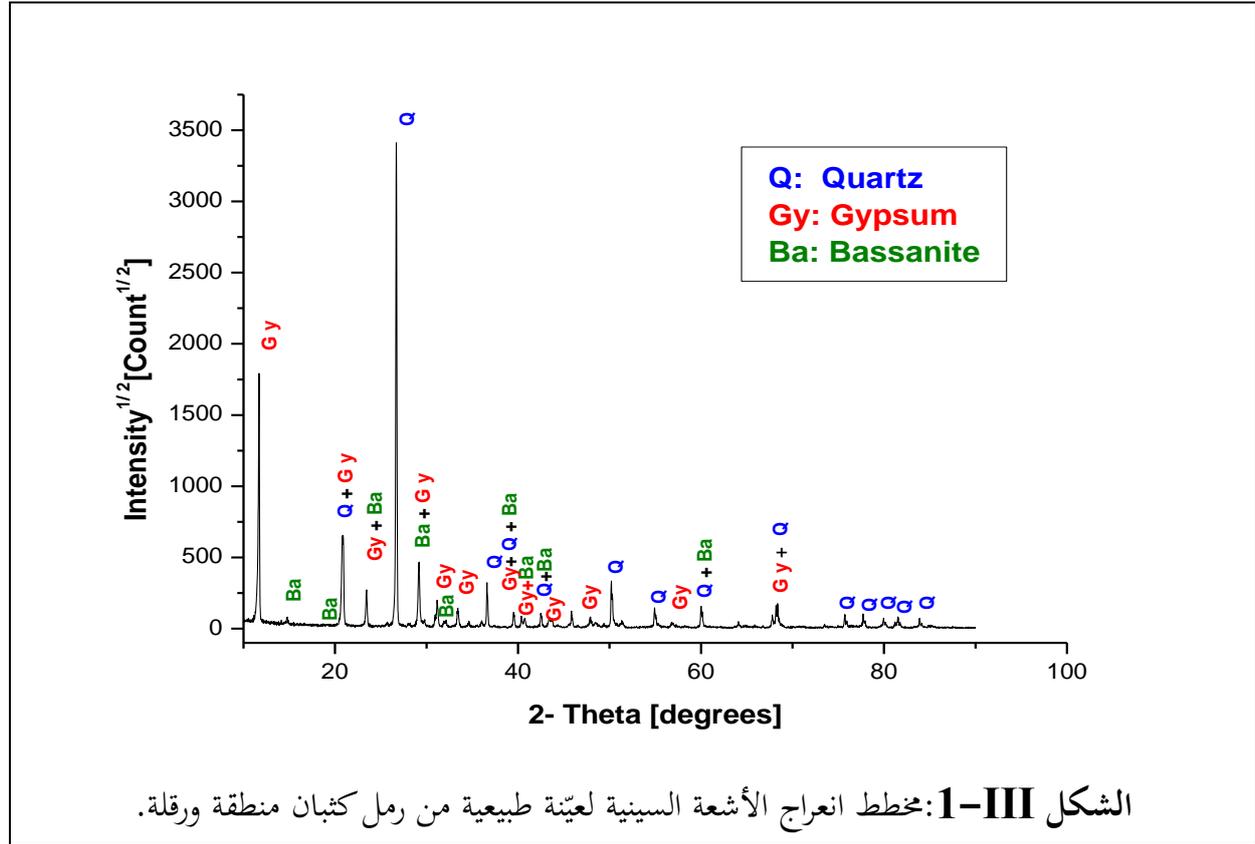
الفصل الثالث:تحليل النتائج ومناقشتها**1.III. التحديد النوعي للعينّة الطبيعية من رمل الكثبان**

لقد سُجِّل مخطط انعراج الأشعة السينية على العينّة الطبيعية من رمل كثبان منطقة ورقلة من أجلقيمزوايا 20 في المجال (10° - 90°) كما بالشكل III-1. يتضح من القمم الحادة والشديدة لبيانات الحيود أن العينّة المفحوصة ذات طبيعة بلورية عالية، وهو ما يتوافق مع مشري وآخرين [1]. ينبغي الإشارة إلى أن ارتفاع خط انعراج الأشعة السينية في العينّة لا يدل على كمية الطور فحسب، بل يدل كذلك على شدة التبلور العالية [2].

لأجل معالجة مخطط الانعراج استخدمنا برنامج X'pert Highscore، وهو يُمكننا من تحديد التراكيب البلورية المشكّلة للعينّة المدروسة.

في الواقع فإن تحليل بيانات XRD وحده غير كافٍ لتحديد الأطوار البلورية في المواد المتعددة الأطوار، لذا فقد استخدمنا التحليل المزدوج XRF وXRD [1]، بالاستعانة ببرنامج X'pert Highscore لإظهار أن الكثبان الرملية لمنطقة ورقلة في حالتها الطبيعية تتكوّن أساساً من ثلاثة أطوار بلورية رئيسة هي الكوارتز (SiO_2) والجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) والباسانيت ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$). يظهر جلياً من الشكل III-1 بروز قمة شديدة عند الزاوية $2\theta = 26.64^{\circ}$ تابعة للطور البلوري الكوارتز ألفا (a-quartz)، وهي توافق المستوي (101)، وهو الاتجاه المفضّل لنمو الكوارتز في الرمل، وهو ما يتفق مع العديد من الدراسات السابقة [3][4].

يحوي الرمل في حالته الطبيعية أيضاً الجبس، وهو مُميّز من خلال انعراجه الرئيس البارز والشديد عند الزاوية $2\theta = 11.65^{\circ}$.



حدّدنا الأطوار البلورية المكوّنة للرمل من خلال مطابقة قيم XRD التجريبية (الشكل III-1) ببطاقات ASTM (الجمعية الأمريكية لاختبار المواد) وفقاً للبطاقات JCPDS.

يمكن تسجيل بعض الملاحظات:

لقيم الانعراج التي لوحظت عند الزوايا 2θ : 20.86° , 26.64° , 36.54° , 39.46° , 42.45° ,

50.13° , 59.96° , 68.31° , 75.66° , 77.67° , 80.04° , 81.95° , 84.95° ، وهي توافق المستويات

(100)، (101)، (110)، (102)، (200)، (112)، (211)، (301)، (302)، (220)، (221)، (310)،

(204) على الترتيب، تؤكد وجود معدن الكوارتز SiO_2 في طور ألفا (α -quartz) ذي التركيب

البلوري السداسي (hexagonal)، وهو ما تدلّ عليه بطاقة JCPDS رقم 46-1045 [3][5].

لقيم الحيود التي لوحظت عند الزوايا 2θ : 11.65° ، 20.75° ، 23.42° ، 29.14° ، 31.07° ، 33.36° ،

39.61° ، 40.69° ، 43.31° ، 47.90° ، 58.26° ، 68.77° ، وهي توافق المستويات (020)، (101)،

(-121)، (040)، (-141)، (121)، (051)، (-161)، (-152)، (240)، (062)، (082)، (-264) على

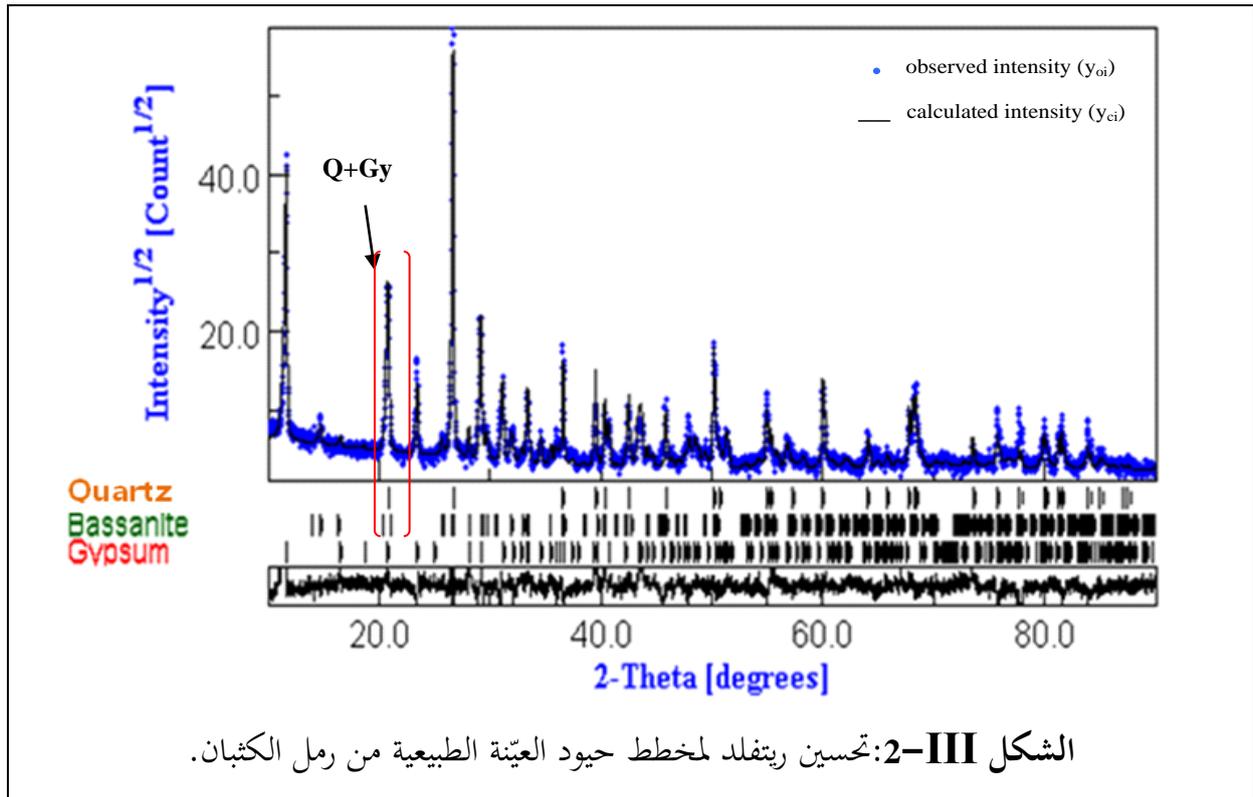
الترتيب، تدل على وجود الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ذي التركيب البلوري أحادي الميل

(monoclinic) بالاتفاق مع بطاقة JCPDS رقم 74-1905 [6].

لُوحظت بعض القمم عند الزوايا 2θ : 14.70° ، 20.69° ، 23.27° ، 29.23° ، 31.87° ، 39.61° ، 40.70° ، 42.78° ، 60.34° الموافقة للمستويات (002)، (11-2)، (103)، (21-3)، (40-2)، (015)، (51-2)، (600)، (-802) على التوالي، وهي تشير إلى البنية البلورية أحادية الميل (monoclinic) للباسانيت ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67(\text{H}_2\text{O})$)، وهو ما يتوافق مع بطاقة JCPDS رقم 0617-36 [7].

2.III. تحديد الخصائص البنيوية وتقدير تركيز المركبات المكوّنة للعيّنة الطبيعية من رمل الكثبان

باستخدام برنامج MAUD أجريت تحسينات ريتفلد لبيانات حيود الأشعة السينية XRD المسجلة لعيّنة الرمل الطبيعية كما هو موضح في الشكل III-2. لوحظ تطابق جيد بين المخطط التجريبي والمخطط المحسوب، زيادةً على ذلك، فإن التندقيق أكثر في مخطط الحيود المعالج يُظهر تطابقاً واضحاً بين بعض قمم XRD لأكثر من طور واحد، فعلى سبيل المثال القمة $2\theta = 20.86^\circ$ تتوافق مع الكوارتز والجبس في آن واحد.

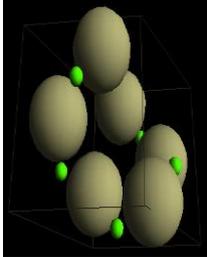
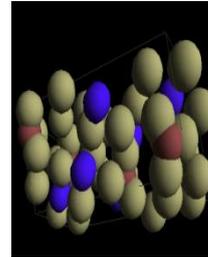
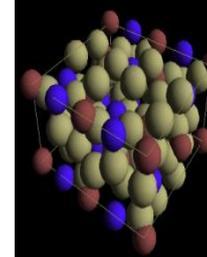


الشكل III-2: تحسين ريتفلد لمخطط حيود العيّنة الطبيعية من رمل الكثبان.

حصلنا على تحليل مفصّل لبيانات XRD، ومن ثم تحديد كل من المعاملات الهيكلية (أبعاد الشبكة، المجموعة الفضائية) والمعاملات البنيوية الدقيقة (الحجم البلوري، الإجهاد الدقيق)، بالإضافة إلى تحديد النسب المئوية للأطوار البلورية في عيّنة الرمل المدروسة. كل ذلك مبين في الجدول III-1.

الجدول III-1: المعاملات الهيكلية والبنوية ونسبة الأطوار البلورية لعينة الرمل الطبيعية باستخدام برنامج

.MAUD

الكوارتز ألفا	الجبس	الباسانيت	الأطوار البلورية	
SiO ₂	CaSO ₄ ·2(H ₂ O)	CaSO ₄ ·0.67(H ₂ O)	الصيغة الكيميائية	
hexagonal	monoclinic	monoclinic	البنية البلورية	
P3 ₂ 21	C2/c: b3	C2:c2	المجموعة الفضائية	
4.90735	5.68136	12.01979	a (Å)	معاملات الشبكة
4.90735	15.16183	6.93800	b (Å)	
5.39875	6.52331	12.64687	c (Å)	
/	118.50319	90.42976	β (°)	
130.01369	211.00380	1827.16171	V(Å ³)	
970.56875	522.70137	99.983093	المقاس البلّيري (nm)	
3.96790*10 ⁻⁴	1.85326*10 ⁻³	1.79059*10 ⁻³	الإجهاد الدقيق (%)	
72.11842	23.77304	4.34307	نسبة تواجد الأطوار (%)	
1.70			معامل الموثوقية (GOF)	
			التمثيل ثلاثي الأبعاد	
				

من الشكل III-2 و الجدول III-1 يمكن عرض قيم المعاملات البنوية والنسب المئوية للأطوار البلورية المكوّنة لرمل الكتبان التي حصلنا عليها بعد عملية تهذيب ريتفلد بالاستعانة ببرنامج MAUD وتلخيص أهم الملاحظات ومناقشتها كما يلي:

❖ المقاس البلّيري للكوارتز ألفا لعينة طبيعية من رمل الكتبان بلغ 970.57nm، وهو أكبر بكثير من القيمة التي أبلغ عنها بضياف وزملاؤها في دراستهم [8]، والتي قُدرت بأقل من 100 nm للرمل الناعم (0.100-0.200 mm) و 181.98nm لكل من الرمل الناعم جدا (0.063-0.080 mm) والرمل الخشن جدا (1-2 mm)، حيث استخدموا عرض الخط عند منتصف ارتفاع قمته وكذا

علاقة شيرر لتقدير المقاس البلّيري. يمكن أن يُعزى الاختلاف الواضح بين دراستهم ودراستنا إلى اختلاف نسب الكوارتز في كل صنف حبيبي من الرمل، كون عيناتنا غير مصنّقة حَبَبِيًّا، فهي تتضمن كل الأصناف الحبيبية، الناعمة والمتوسطة والخشنة. إضافة إلى ذلك فإن الرمل ذاته قد يتغير من موضع إلى آخر في المنطقة نفسها. جدير بالإشارة أن علاقة شيرر هي مجرد تقريب غير دقيق [9].

- ❖ المقاسات البلّيرية للجبس والباسانيت هي على التوالي: 522.70 nm و 99.98 nm.
- ❖ أظهرت تحسينات بيانات الحيود أن نسبتي الكوارتز ألفا والجبس المكوّنين الرئيسين لهذا الرمل هما % 72.11 و % 23.77 على التوالي.
- ❖ إن نسبة الكوارتز هذه (% 72.11) أقل من نظيرتها في رمال وادي سوف، وهي مقدّرة بحوالي 93 % [10]، كما أنها أعلى مما سُجّل لدى مشري وزملائه (% 63.12) في دراسة سابقة على رمل مماثل لرملنا [11]. نشير إلى أن نسبة الكوارتز التي حصلنا عليها في عملنا هذا كانت قريبة لما وجدته بضياف و زملاؤها (% 73) [12].
- ❖ إن نسبة الجبس % 23.77 التي حصلنا عليها في هذه الدراسة أقل مما وجدته مشري وزملاؤه (% 36.88). قد يُعزى ذلك إلى أن مشري وزملاءها استخدموا تحليلاً شبه كمي، لا يُراعي مسألة تراكم الخطوط.
- ❖ وُجدت بعض الأطوار البلورية الثانوية مثل الباسانيت بنسبة % 4.34.
- ❖ لقد كان معامل موثوقية هذه النتائج $GOF=1.70$ ، وهو مرتفع نوعاً ما، وهو قريب من معامل الموثوقية الذي تحصلت عليه مفتاح وزملاؤها ($GOF=1.72$) [10]، فمثلما ذكرنا في الفصل الثاني فإنه كلما كان هذا المعامل قريباً من الواحد كانت نتائج التحسينات أدقّ، ولقد برّنا ذلك بوجود بعض الأطوار التي لم تتمكن من تحديدها، فتهذيب ريتفلد يتطلب معرفة كل الأطوار، حتى الثانوية منها؛ إذ كلما كانت المستويات غنية بالذرات كانت شدة الحزمة المنعكسة عاليةً، وبالتالي فإنه في كثير من الأحيان توجد أطوار ثانوية لا يمكن ملاحظتها في مخططات انعراج الأشعة السينية نظراً لضعف تبلورها أو ضآلة نسبها في العينة [13].

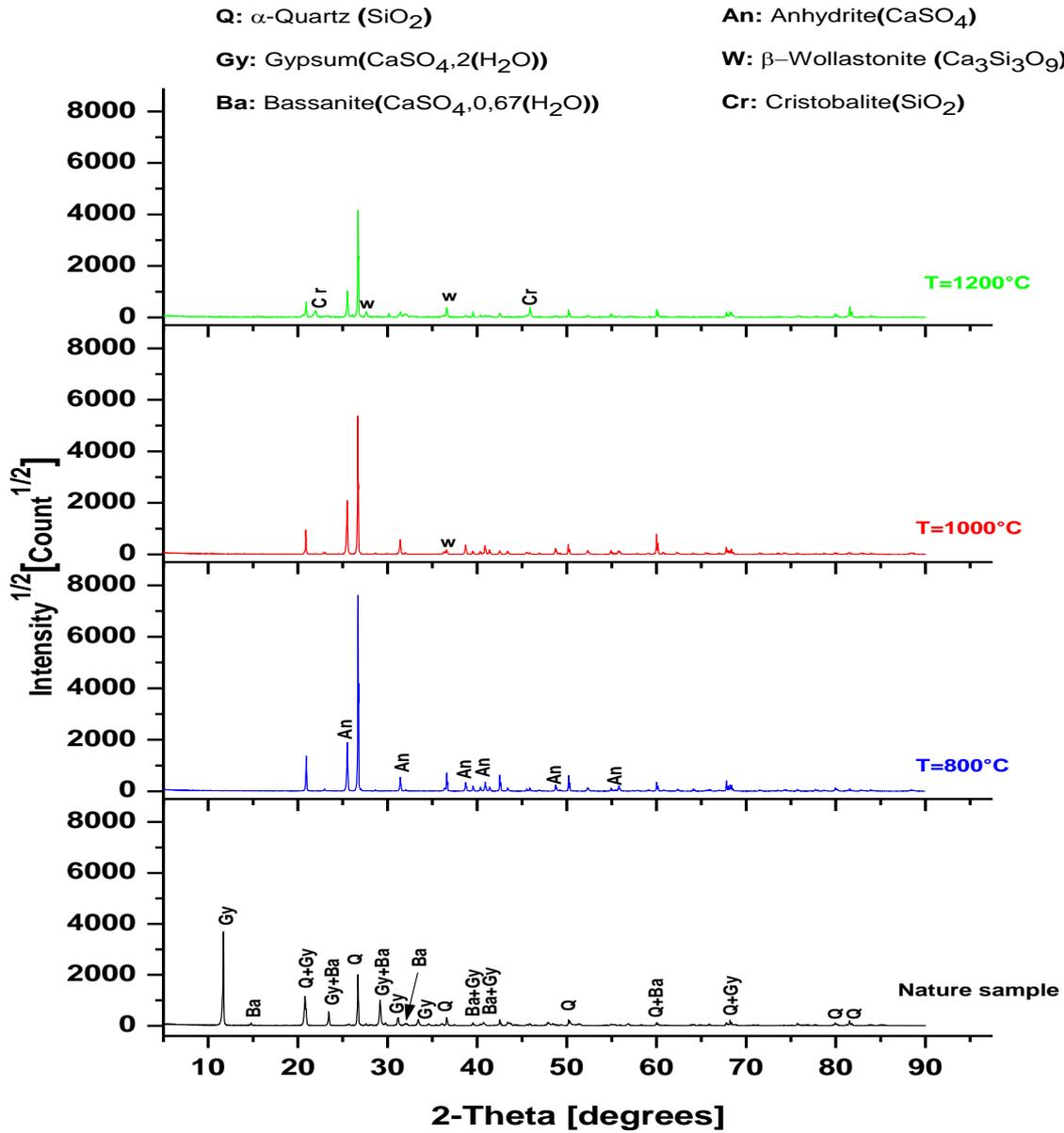
الجدول III-2 يلخص مقارنة نتائج النسب المئوية للأطوار البلورية المتحصل عليها مع نتائج دراسات سابقة لعينات رمل طبيعية من مناطق مختلفة.

الجدول III-2: النسب المئوية (%) للأطوار البلورية الرئيسة في رمل كثبان منطقة ورقلة ومقارنتها مع نتائج دراسات سابقة.

ورقلة [16]	الوادي [3]	بشار [15]	ورقلة [12]			ورقلة [14]		المناطق الأطوار البلورية	
			رمل خشن	رمل ناعم جدا	رمل ناعم	عينة طبيعية	عينات معتمة		عينات شفافة
72.11	97.63	98.20	78.0	82.05	67.0	73.0	34.38	93.94	الكوارتز (SiO ₂)
23.77	/	/	/	/	/	/	/	/	الجبس (CaSO ₄ ·2(H ₂ O))
/	0.56	/	/	/	/	/	/	/	الكالسيت (CaCO ₃)
/	0.32	0.14	/	/	/	/	/	/	أكسيد الألمنيوم (AlO ₃)
4.34	/	/	/	/	/	/	/	/	الباسانيت (CaSO ₄ ·0.5(H ₂ O))

III.3. التحديد النوعي للعينات المسخنة من رمل الكثبان

سجلنا كذلك مخططات انعراج عينات الرمل المسخنة، ثم عولجت بواسطة برنامج X'pertHighscore فأعطت معلومات عن التراكيب البلورية الموجودة بها. الشكل III-3 يمثل مخططات انعراج الأشعة السينية المسجلة على العينات الطبيعية و المسخنة من رمل الكثبان.



الشكل III-3: مخططات انعراج الأشعة السينية للعيّنة الطبيعية والعيّينات المسخنة

من رمل كثبان منطقة ورقلة

بمعالجة مخططات انعراج الأشعة السينية على عيّنات الرمل المسخنة باستخدام برنامج X'pertHighscore تبين أن للتسخين تأثيرا واضحا على التراكيب البلورية الموجودة بالرمل. يمكن تلخيص أهم التغيرات في الجدول III-3.

الجدول III-3: تحليل نتائج انعراج الأشعة السينية للعينات الطبيعية والمسخنة من رمل كثبان منطقة ورقلة. (الإشارة x تشير إلى وجود الطور البلوري بالعينات المدروسة)

زاوية الانعراج 2θ (°)	معاملات ميلر (hkl)	d (Å)	الأطوار البلورية	العيينة الطبيعية	العينات المسخنة عند (°C)		
					800	1000	1200
11.65	0 2 0	7.59000	gypsum[6]	x			
14.70	0 0 2	6.02000	bassanite[7]	x			
20.75	-1 2 1	4.27832	gypsum[6]	x			
20.86	1 0 0	4.25499	quartz[5]	x	x	x	x
21.89	1 0 1	4.05675	cristobalite[17]				x
23.42	0 4 0	3.79500	gypsum[6]	x			
25.46	0 2 0	3.49550	anhydrite[18]		x	x	x
25.64	0 1 -3	3.47100	bassanite[7]	x			
26.64	1 0 1	3.34347	quartz[5]	x	x	x	x
27.61	1 3 2	3.22782	wollastonite[19]			x	x
29.71	0 0 4	3.00500	bassanite[7]	x			
31.07	1 2 1	2.87573	gypsum[6]	x			
31.38	1 0 2	2.84838	anhydrite[18]		x	x	x
31.88	4 0 -2	2.80500	bassanite[7]	x			
33.37	0 5 1	2.68324	gypsum[6]	x			
36.54	1 1 0	2.45687	quartz[5]	x	x	x	x
36.59	0 0 8	2.45375	wollastonite[19]			x	x
38.51	4 1 3	2.33600	bassanite[7]	x			
38.65	0 2 2	2.32797	anhydrite[18]		x	x	x
39.61	-1 6 1 0 1 5	2.27330 2.27300	gypsum+ bassanite[6][7]	x			
40.70	-1 5 2 5 1 -2	2.21527 2.21500	gypsum+ bassanite[6][7]	x			
40.82	1 2 2	2.20873	anhydrite[18]		x	x	x
42.24	5 0 3	2.18200	bassanite[7]	x			
42.45	2 0 0	2.12771	quartz[5]	x	x	x	x
42.78	6 0 0	2.11200	bassanite[7]	x			
43.32	2 4 0	2.08708	gypsum[6]	x			
46.75	1 1 3	1.94148	cristobalite[17]				x
47.90	0 6 2	1.89742	gypsum[6]	x			
48.43	-1 4 3	1.87816		x			
48.74	3 0 2	1.86683	anhydrite[18]		x	x	x
49.42	4 3 1	1.84260	bassanite[7]	x			
50.14	1 1 2	1.81796	quartz[5]	x	x	x	x
52.26	0 4 0	1.74900	anhydrite[18]		x	x	x
55.77	3 2 2	1.64696		x	x	x	x
59.96	2 1 1	1.54153	quartz[5]	x	x	x	x
68.14	2 0 3	1.37496		x	x	x	x

بالرغم من توفر نتائج الأشعة السينية الخاصة بالعينات المسخنة عند 200 و 400 و 600 درجة مئوية إلا أن بداية تحليلنا كانت بالعينة المسخنة عند 800°C، ذلك أن التسخين ضمن المجال [200-600°C] له الأثر نفسه على العينة، على الأقل بالنسبة للروابط الكيميائية، وهو ما توصل له مشري و زملاؤه من خلال دراسة أثر التسخين على رمل كثبان ورقلة [20].

من خلال الشكل III-3 والجدول III-3 تؤكد قمم الحيوود الرئيسة للعينة المسخنة عند درجة الحرارة 800°C والملاحظة عند الزوايا 20:25.46°، 31.38° و 40.82° ظهور طور بلوري جديد هو الأنهدريت (anhydrite CaSO₄)، وذلك وفقا للبطاقة رقم 01-072-0503 [18] مع بقاء الطور البلوري الخاص بالكوارتز. يعود ظهور الأنهدريت إلى الاختفاء الكلي للجبس والباسانيت، ويمكن تفسير ذلك بفقدان الجبس والباسانيت للماء باستمرار وفق المعادلتين [21]:



يمكن أن يظهر الأنهدريت انطلاقا من تحول الجبس إلى الباسانيت أولا، ثم إلى الأنهدريت.

من جهة أخرى لاحظنا ظهور طور بلوري جديد في مخطط انعراج العينة المسخنة عند 1000°C هو الـوولاستونيت (wollastonite CaSiO₃) بطوره β عند زاوية الانعراج 2θ=36.59°، وذلك وفقا للبطاقة رقم 01-089-6485 [19].

ينتج الـوولاستونيت بيتا أو (parawollastonite) [22] عن بدايات حدوث تفاعل بين الأنهدريت والكوارتز عند درجات حرارة تفوق 900°C، مثلما هو موضح في المعادلة الموالية [23].



أما عند تسخين العينة عند درجة الحرارة 1200°C فنلاحظ إضافة إلى الأطوار الموجودة سابقا في العينة المسخنة عند 1000°C ظهور طور بلوري جديد عند الزاويتين 2θ:21.89° و 46.75°، وهو يعود إلى الكريستوباليت (cristobalite) وفقا للبطاقة رقم: 01-076-0937 [17]. للكريستوباليت الصيغة الكيميائية

نفسها التي للكوارتز، لكنهما يختلفان من حيث البنية الهندسية. ينشأ الكريستوباليت عن التحول الطوري للكوارتز، وهو ما يُبرّر انخفاض شدات باقي القمم التابعة للطور البلوري الكوارتز ألفا [23].

قمة أخرى تظهر عند $27.67^\circ = 20^\circ$ تابعة للطور البلوري وولاستونيت بيتا للعيّنة المسخّنة عند درجة حرارة 1200°C . يمكن تفسير ذلك باستمرار تفاعل الأنهدريت والكوارتز، ليتحول بعد ذلك إلى وولاستونيت ألفا عند درجات حرارة تفوق 1200°C [23].

4.III. التحديد الكمي للعيّنات المسخّنة من رمل الكتبان

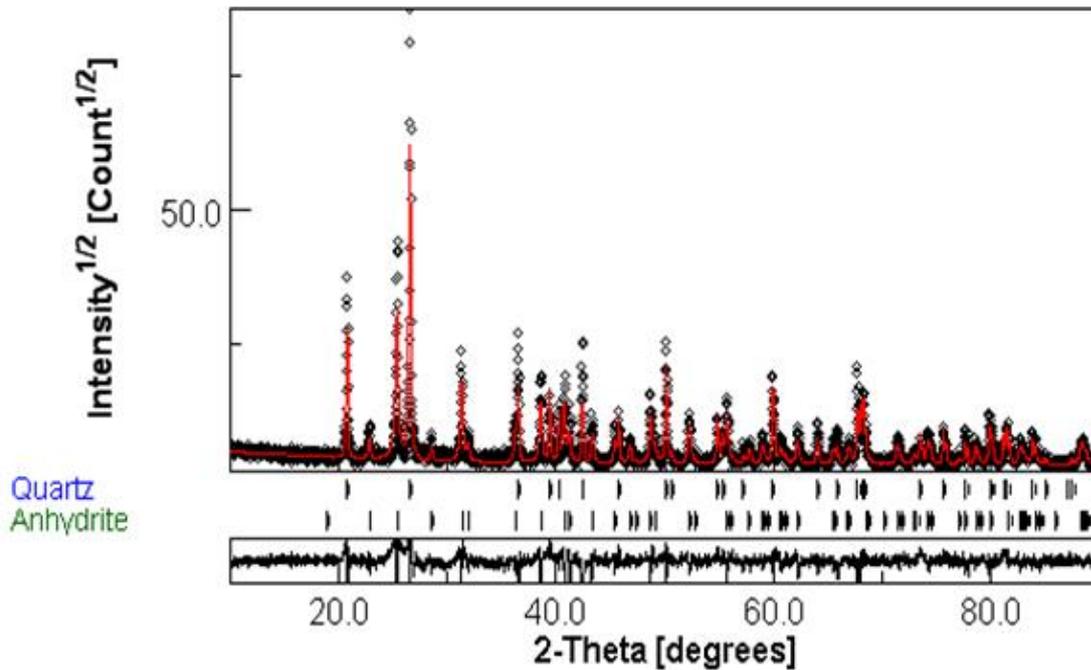
إعتماداً على مخططات انعراج الأشعة السينية لكل عيّنة مسخّنة هُدّبت نتائج الانعراج بطريقة ريتفلد بمساعدة برنامج MAUD.

المخططات الموضحة في الأشكال III-4 و III-5 و III-6 هي المخططات المتحصّل عليها بعد إجراء العديد من عمليات التحسين. من خلال ذلك توصلنا إلى نتائج مقبولة إلى حد بعيد، اكتفينا عندها نظراً لعدم إمكانية الحصول على نتائج تحسين أفضل.

بالرغم من التطابق بين مخطط الحيود التجريبي و المخطط المحسوب إلا أنه يوجد فرق في تطابق بعض القمم، و الذي قد يكون راجعاً إلى كُون نسبة بعض الأطوار البلورية ضئيلة جداً أو شدة تبلورها ضعيفة، مما يجعل اكتشافه متعديراً [24]. هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإن بيانات الحيود لا تشخص سوى الأطوار البلورية، أمّا غير البلورية فلا، في حين قد تحوي العيّنة الطبيعية من الرمل مركبات بلورية وأخرى غير بلورية.

الجداول III-4 و III-5 و III-6 تُلخّص نتائج تحسينات ريتفلد للعيّنات المسخّنة، متضمّنة النسب المئوية والمعاملات الهيكلية والبنوية الدقيقة للأطوار البلورية لكل عينة مسخّنة.

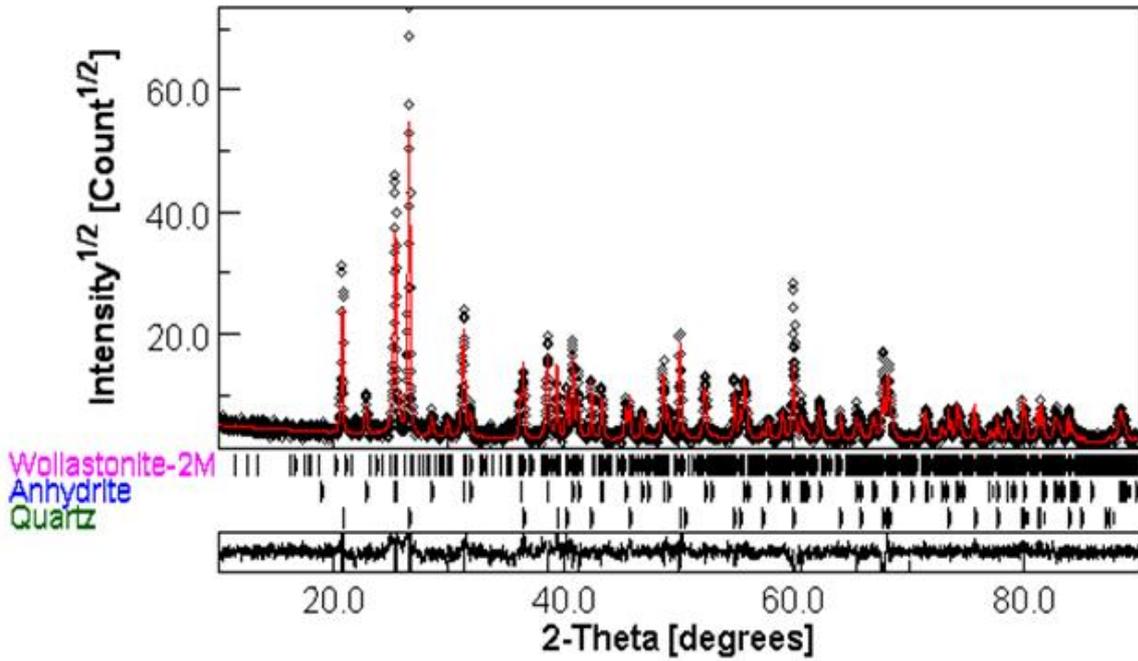
الشكل III-4: تحسين ريتفلد لمخطط حيود العيّنة المسخّنة عند درجة حرارة 800°C من رمل الكتبان.



الشكل III-4: تحسين ريتفولد لمخطط حيود العينة المسخنة عند درجة حرارة 800°C من رمل الكتيان.

الجدول III-4: المعاملات الهيكلية والبنوية ونسبة الأطوار البلورية لعينة الرمل المسخنة عند 800 °C

α -quartz	anhydrite	الأطوار البلورية	
SiO ₂	CaSO ₄	الصيغة الكيميائية	
hexagonal	orthorhombic	البنية البلورية	
P3 ₂ 21	Amma: cab	المجموعة الفضائية	
4.91542	7.00221	a (Å)	معاملات الشبكة
4.91542	6.99608	b (Å)	
5.40794	6.24263	c (Å)	
/	/	β (°)	
923.4994	203.76974	المقاس البليوري (nm)	
6.03147*10 ⁻⁷	3.88995*10 ⁻⁷	الإجهاد الدقيق (%) (microstrain)	
63.83846	36.16154	نسبة تواجد الأطوار (%)	
2.25		معامل الموثوقية (GOF)	



الشكل III-5: تحسين ريتفلد لمخطط حيود العينة المسخنة عند درجة حرارة 1000°C من

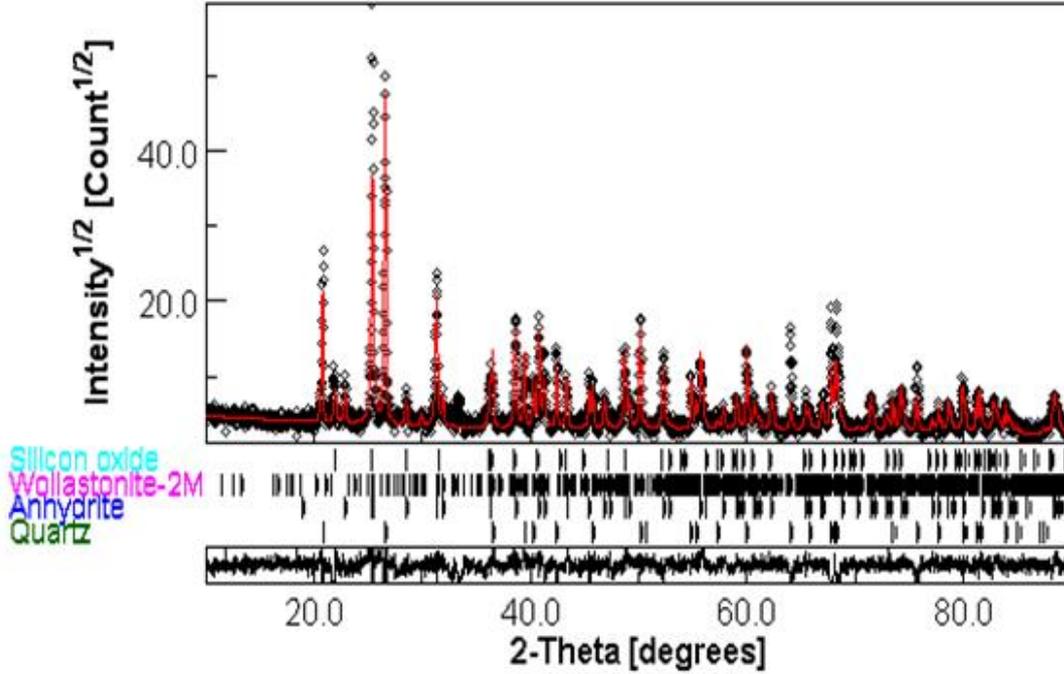
رمل الكثبان.

الجدول III-5: المعاملات الهيكلية والبنوية ونسبة الأطوار البلورية لعينة الرمل المسخنة عند 1000°C

α -quartz	anhydrite	wollastonite-2M	الأطوار البلورية	
SiO ₂	CaSO ₄	Ca ₃ Si ₃ O ₉	الصيغة الكيميائية	
hexagonal	orthorhombic	monoclinic	البنية البلورية	
P3 ₂ 21	Amma:cab	P21/c:b3	المجموعة الفضائية	
4.91488	7.00069	15.426	a (Å)	معاملات الشبكة
4.91488	6.99441	7.320	b (Å)	
5.40729	6.24264	7.066	c (Å)	
/	/	95.404	β (°)	
910.7093	149.96431	100.00	المقاس البلوري (nm)	
1.70433*10 ⁻⁵	5.37245*10 ⁻⁷	6*10 ⁻⁴	الإجهاد الدقيق (%)	
53.23872	45.09455	0.74050	نسبة تواجد الأطوار (%)	
2.11			معامل الموثوقية (GOF)	

يعود سبب انخفاض الكوارتز عند تسخين العينة عند درجة الحرارة 1000 °C إلى التفاعل الذي يحدث بين الكوارتز والأنهدريت حسب المعادلة (III-3) وتحواله إلى الـ وولاستونيت بيتا. أما فيما يخص الأنهدريت

الذي كان من المفروض أن يتناقص هو أيضا نتيجة تفاعله مع الكوارتز في حين ازدادت نسبته حسب نتائجنا، فإننا نزن النتيجة قابلة للتغيير في حال اكتشاف أطوار أخرى.



الشكل III-6: تحسين ريتغلد لمخطط حيود العينة المسخنة عند درجة حرارة 1200°C من رمل الكثبان.

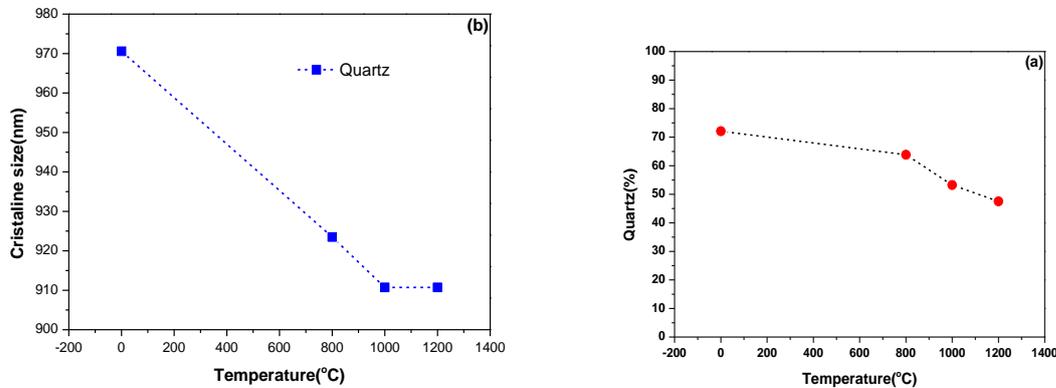
الجدول III-6: المعاملات الهيكلية والبنوية ونسبة الأطوار البلورية لعينة الرمل المسخنة عند 1200°C

α -quartz	anhydrite	wollastonite-2M	cristobalite	الأطوار البلورية	
SiO ₂	CaSO ₄	Ca ₃ Si ₃ O ₉	SiO ₂	الصيغة الكيميائية	
hexagonal	orthorhombi	monoclinic	tetragonal	البنية البلورية	
P3 ₂ 21	Amma: cab	P21/c: b3	P4 ₁ 212	المجموعة الفضائية	
4.91490	6.99862	15.426	4.964	a (Å)	معاملات الشبكة
4.91490	6.99154	7.320	4.964	b (Å)	
5.40649	6.24221	7.066	6.920	c (Å)	
/	/	95.404	/	β (°)	
910.7311	181.85066	100.00	100.00	الحجم البلوري (nm)	
1.1710787*10 ⁻⁶	3.07288*10 ⁻⁵	6*10 ⁻⁴	6*10 ⁻⁴	الإجهاد الدقيق (%)	
47.52858	49.97288	1.01766	1.48086	نسبة تواجد الأطوار (%)	
2.10				معامل الموثوقية (GOF)	

عند تسخين العينة عند 1200°C يمكن تفسير تناقص الكوارتز باستمرارية التفاعل بينه وبين الأندريت، بالإضافة إلى تحول الطور البلوري الكوارتز ألفا إلى طور بلوري آخر يُدعى كريستوباليت، وهو لا يختلف عن الكوارتز ألفا سوى في البنية الهندسية [23].

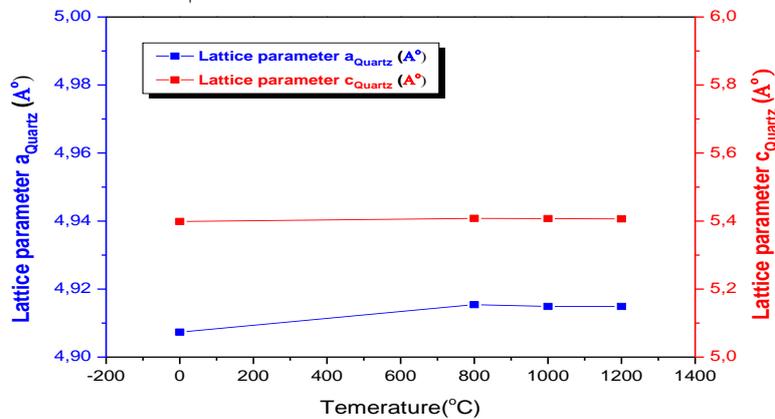
من المثير للاهتمام أن هناك علاقة عكسية بين النسبة المئوية للكوارتز وتغيرات درجة الحرارة؛ فحيث تزداد درجة حرارة التسخين يتناقص تركيز الكوارتز، كما هو موضح في الشكل III-7-7 (a).

من الشكل III-7-7 (b) يمكن أيضا ملاحظة أنه مع ازدياد درجة الحرارة يتناقص المقاس البلّيري للكوارتز تدريجيا ليصل إلى قيمة ثابتة 910.73 nm .



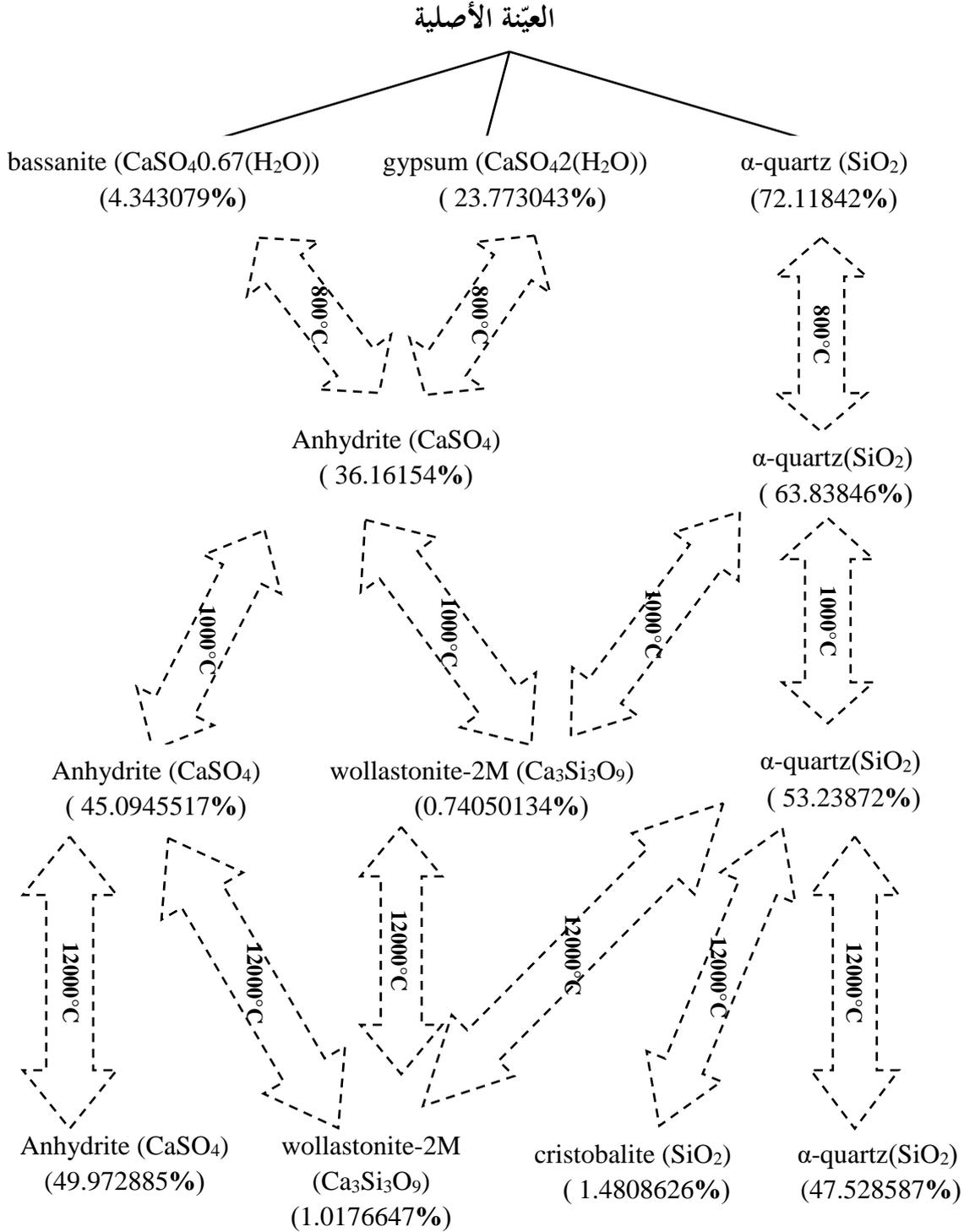
الشكل III-7-7: تغيرات النسبة المئوية (a) و المقاس البلّيري للكوارتز (b) بدلالة درجة الحرارة.

يبدو أن تغير معاملات الشبكة الخاصة بالكوارتز a و c مع درجة الحرارة لم يتأثر كثيرا، وذلك حسب ما يوضحه الشكل III-8، حيث تتراوح هذه القيم حول القيم المتوسطة $a=4.91314215\text{ \AA}$ و $c=5.40512225\text{ \AA}$. هذه القيم قريبة من التركيب البلوري السداسي للكوارتز ألفا القياسي ($a=4.9134\text{ \AA}$ و $c=5.4052\text{ \AA}$) حسب البطاقة JCPDS رقم 46-1045.



الشكل III-8: ثوابت الشبكة للكوارتز كدالة لتغير درجة الحرارة.

إنطلاقاً من نتائج تحسينات ريتفلد السابقة لعينات الرمل الطبيعية والمسخنة، يُمكن تمثيل التغيرات الحاصلة على مستوى الأطوار البلورية بدلالة تغيرات درجات الحرارة مثلما هو موضح بالشكل III-9.



الشكل III-9: التغيرات الطورية لرمل الكتبان بدلالة تغيرات درجة الحرارة.

مراجع الفصل الثالث:

- [1] M. L. Mechri, S. Chihi, N. Mahdadi, et S. Beddiaf, (2015) « Study of Heat Effect on the Composition of Dunes Sand of Ouargla (Algeria) Using XRD and FTIR », *Silicon*, vol. 9, n° 6, p. 933-941.
- [2] N.Mehdadi, (2017),«Détermination de la composition des principaux types de couleur des dunes de sable de la région d’Ouargla et détermination de la cause de leur coloration à l’aide de méthodes spectroscopiques»thèse de doctorat,Université Ouargla (Algérie)
- [3] N. Meftah et M. S. Mahboub,(2019) « Spectroscopic Characterizations of Sand Dunes Minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD Analyses », *Silicon*, vol. 12, n° 1, p. 147-153.
- [4] M.Benaafi O. Abdullatif, (2015) «Sedimentological, mineralogical, and geochemical characterization of sand dunes in Saudi Arabia». *Arab J Geosci*, p.11073–11092.
- [5] M. Bortolotti, L. Lutterotti, et G. Peponi,(2017) « Combining XRD and XRF analysis in one Rietveld-like fitting », *Powder Diffr.*, vol. 32, n° S1, p. S225-S230.
- [6] E. Kokkinos et A. Zouboulis,(2020) « Hydrometallurgical Recovery of Cr(III) from Tannery Waste: Optimization and Selectivity Investigation », *Water*, vol. 12, n° 3, p. 719.
- [7] A. López-Delgado, S.López-Andrés, I. Padilla, M.Alvarez, R. Galindo, A. J.Vázquez ,(2014) «Dehydration of Gypsum Rock by Solar Energy», *Preliminary Study, Geomaterials*, Vol.4, P. 82-91.
- [8] S. Beddiaf, S. Chihi, et Y. Leghrieb,(2015) « The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria », *Journal of African Earth Sciences*, vol. 106, p. 129-133.
- [9] Scherrer P (1918) *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch Physikalische Klasse* 2: p.98–100
- [10] N. Meftah et A. Hani,(2021) « Characterization of Algerian dune sand as a source to metallurgical-grade silicon production », *Materials Today: Proceedings*, vol. 51, p. 2105-2108.
- [11] M. L. Mechri, S. Chihi, N. Mahdadi, et S. Beddiaf,(2016) « Diagnosis of the heating effect on the electrical resistivity of Ouargla (Algeria) dunes sand using XRD patterns and FTIR spectra », *Journal of African Earth Sciences*, vol. 125, p. 18-26.

- [12] S. Beddiaf, S. Chihi, H. Bouguettaia, M. L. Mechri, et N. Mahdadi,(2015) « Qualitative and Quantitative Evaluation of Quartz in Different Granular Types of Ouargla Region Sand Dunes – Algeria », *Silicon*, vol. 9, n° 4, p. 603-611.
- [13] N. Mahdadi et S. Chihi,(2014) « Identification of molecular composition of chromatic varieties of sand dunes of Ouargla region, by using absorption infrared spectroscopy (FTIR) », *Ann Sci Technol*, vol. 6, n° 2, p. 178-185.
- [14] N. Mahdadi, S. Chihi, H. Bouguettaia, S. Beddiaf, et M. L. Mechri,(2016) « Chromatic Classification of Ouargla (Algeria) Dunes Sand: Determination of Main Compositions and Color Causes, by Using XRD, FTIR and XRF », *Silicon*, vol. 9, n° 2, p. 211-221.
- [15] M. Abdelhak, K. Ahmed, B. Abdelkader, Z. Brahim, et K. Rachid, (2014)« Algerian Sahara Sand Dunes Characterization », *Silicon*, vol. 6, n° 3, p. 149-154.
- [16] Kh. Hadjadj, S. chihi ,(2021) « Rietveld Refinement Based Quantitative Phase Analysis (QPA) of Ouargla (part of Grand Erg Oriental in Algeria) Dunes Sand », *Silicon*, vol. 12, n° 1, p. 147-153.
- [17] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. Faber, (1985)«Crystal structure of low cristobalite at 10,293, and 473 K: Variation of framework geometry with temperature Sample: T = 473 K Locality: synthetic», *Journal of Applied Physics* 57, P. 1045-1049.
- [18] C. Bezou, A. Nonat, J. C. Mutin, A. N. Christensen, M. S. Lehmann, (1995)«thecrystal structure of gamma-CaSO₄, CaSO₄*0.5(H₂O), and CaSO₄*0.6(H₂O)by powder diffraction methods Locality: Maurienne», France, *Journal ofSolid State Chemistry*,Vol. 117, P. 165-176.
- [19]K. S. Mamedov, N. V. Belov,(1956)«The crystal structure of wollastonite», *Doklady Akademii Nauk SSSR* , Vol .107, P. 463-466.
- [20] ML. Mechri, (2016)«Study of Heat Effect on the Composition of Dunes Sand of Ouargla (Algeria), and on its the electrical resistivity, using spectroscopic methods». doctoral thesis,University of Ouargla (Algeria) .
- [21] H.Yamamoto and G.C.Kennedy (1969) «Stability relations in the system CaSO₄-H₂O at high temperatures and pressures». *American journal of sciences*,Schairer; Vol. 267, P. 550-557.
- [22] K.-F. Hesse, (1984) «Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite) ». *Zeitschrift fUr Crystallographie* Vol.168, p. 93-98.

[23] S. Matsuya et M. Yamane,(1981) «Decomposition of Gypsum Bonded Investments », *J Dent Res*, vol. 60, n° 8, p. 1418-1423.

مسياء قنبور (2012) «دراسة العلاقة الكمية بين بعض الفلزات الرسوبية الرئيسية المشكلة للتربة السورية [24] والممزوجة بنسب متساوية ودراسة تأثير مادة لا بلورية بجهاز الاشعة السينية المنعرجة، هيئة الطاقة الذرية السورية».

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

يمكن تلخيص هذا العمل في النقاط التالية:

- العرق الشرقي الكبير خزان كبير و واسع من الكثبان الرملية الطبيعية، تبلغ مساحته تقريبا 120000 km².
- للرمال أهمية كبيرة في العديد من مجالات العلوم والهندسة والكيمياء والفيزياء.
- الرمال غنية بالكوارتز مما يجعلها تُستخدم في الصناعات الزجاجية والبصرية وأشباه الموصلات والنانو.
- الأشعة السينية (XRD) التقنية الأكثر استخداما لتحليل النوعي والكمي للعينات المتعددة الأطوار مثل عينات الرمل.
- يُعدُّ تحسين ريتفلد الأداة الأكثر كفاءة لتحليل الأطوار النوعية والكمية للمواد البلورية النانوية المتعددة الأطوار.
- الرمال التي دُرست هي رمال كثبان منطقة ورقلة.
- حُضرت عينات متماثلة بعد طحنها وتسخينها عند درجات حرارة من 200 °C إلى 1200°C بخطوة 200 لمدة 24 ساعة متواصلة تحت الضغط الجوي العادي لكل عينة.
- أستخدم تحسين ريتفلد بالاستعانة ببرنامج MAUD.
- كشفت بيانات الأشعة السينية (XRD) للعينّة الطبيعية وصقل ريتفلد على نطاق زاوي (-10° إلى 90°)، أن رمال ورقلة ذات طبيعة بلورية عالية، وهو ما توافق مع الأعمال السابقة لنفس الرمال.
- القمة المرئية $2\theta = 26.64^\circ$ توافق وجود الكوارتز (SiO₂) في رمل ورقلة والذي له البنية السداسية (hexagonal).
- يعتبر اتجاه الانعكاس (101) الموافق للزاوية $2\theta = 26.64^\circ$ هو الأكثر شدة، مما يُبين أن (101) هو الاتجاه المفضّل لنمو الكوارتز.

- وجود قمم مرئية أخرى لعلّ أهمها $2\theta=11.65^\circ$ ، و هي ترتبط بتركيبية الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) الأحادية الميل، والقمة $2\theta=25.64^\circ$ التي توافق البنية الأحادية الميل للبسانيت ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$).
- أظهرت تحسينات ريتفلد لبيانات حيود الأشعة السينية للعيّنة الطبيعية أن الكوارتز ألفا والجبس هما المكونان الرئيسان لرمال ورقلة بنسبة 72.15% و 23.77% على التوالي، بالإضافة إلى نسبة ضئيلة 4.34% تعود للبسانيت.
- أظهرت تحسينات ريتفلد أيضا أن لكل من الكوارتز ألفا والجبس والبسانيت الحجم البلّورية 99.98 nm ، 522.70 nm ، 970.56875 nm على التوالي.
- صقل ريتفلد للعيّنات المسخنة أظهر أن للتسخين تأثيرا واضحا على التراكيب البلورية المكوّنة للرمال؛ فعند تسخين العينة عند 800°C يحدث تبخّر كلي للماء من الجبس والبسانيت، ويتحولان إلى أنهدريت بنسبة 36.16154% .
- تسخين العيّنة عند 1000°C يظهر طور بلوري جديد يعود إلى الـوولاستونيت بطوره بيتا بنسبة قُدرت بـ 0.74050134% ، هذا الطور ناتج عن بدايات حدوث تفاعل بين الكوارتز والأنهدريت.
- عند درجة الحرارة 1200°C يحدث تحول طوري للكوارتز إلى كريستوباليت، وهذا ما يُبرر انخفاض شدات القمم التابعة للكوارتز.
- توجد علاقة عكسية بين تغيرات درجة الحرارة ونسب الكوارتز؛ إذ تتناقص نسب الكوارتز كلما ارتفعت درجة حرارة التسخين.
- في الختام نعتقد أن العمل المنجز في هذه الأطروحة قد ساهم في التعمق أكثر في معرفة بعض الخصائص الهيكلية والبنوية والمجهريّة لرمال كثبان ورقلة، و هو ما يجعلنا ننوه إلى إمكانية استغلاله مصدراللسيليسيوم ذي الأهمية التكنولوجية والصناعية في عدة تطبيقات حديثة، مثل تطبيقات تكنولوجيا النانو في الخلايا الكهروضوئية، فضلا عن استخدامه لعدة صناعات أخرى، لعل أهمها صناعة الزجاج.

المختصر

في هذا العمل أُجريت تحسينات ريتفلد لبيانات حيود الأشعة السينية لعينات طبيعية وأخرى مسخنة عند درجات الحرارة 800°C ، 1000°C ، 1200°C من رمل كتبان منطقة ورقلة باستخدام برنامج MAUD (تحليل المواد باستخدام بيانات الحيود). حُدِّدَت الأطوار البلورية المكوّنة للرمل كميًا و كميًا، كما حُدِّدَت المعاملات الهيكلية (معاملات الشبكة)، والمعاملات البنوية والمجهرية (الحجم البلّيزي و الإجهاد الدقيق) لكل طور. أظهرت تحسينات ريتفلد لبيانات الحيود أن رمل كتبان ورقلة الطبيعي له مكوّنان رئيسان هما الكوارتز (SiO_2) بطوره ألفا والجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بنسبة 72.11% و 23.77% على التوالي، إضافة إلى طور ثانوي هو البسانيت ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$) بنسبة 4.34%. أظهر صقل ريتفلد لبيانات العينات المسخنة أن للتسخين تأثيرا واضحا على التراكيب البلورية المكوّنة للرمل؛ فعند تسخين العينة عند 800°C تحول الجبس والبسانيت إلى أنهدريت (CaSO_4) بنسبة 36.16%، في حين انخفض الكوارتز بحوالي 10%، أما عند التسخين عند 1000°C ظهر طور بلوري هو الـ وولاستونيت ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) بطوره بيتا بنسبة قُدرت بحوالي 0.74% و انخفض الكوارتز بحوالي 10%، و ازداد الأنهدريت بحوالي 10% أيضا. أما التسخين عند 1200°C فأحدث تحولا طوريا جزئيا للكوارتز إلى كريستوباليت (SiO_2) بنسبة حوالي 1.48%.

الكلمات المفتاحية: رمل الكتبان، XRD، MAUD، صقل ريتفلد، التحديد الكمي، الحجم البلّيزي، الكوارتز

Abstract

In this work, Rietveld refinement of XRD data of natural and heated (at temperatures 800°C , 1000°C , 1200°C) Ouargla dunes sand using MAUD software (Materials Analysis Using Diffraction Data) was carried out. The crystalline phases that make up this sand were qualitatively and quantitatively determined. The structural parameters (lattice parameters), the structural and microscopic parameters (crystalline size and microstress) were also determined for each phase. Rietveld refinements showed that the natural Ouargla sand dune has two main components: α -quartz (SiO_2) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with a ratio of 72.11% and 23.77%, respectively, in addition to bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$) as a secondary phase with 4.34%. Rietveld refinements of heated sand XRD data showed that heating has a clear effect on the crystalline structures that make up the sand; that the heating of sand at 800°C turned the gypsum and bassanite into anhydrite (CaSO_4) by about 36.16%, while the quartz decreased by about 10%. When sand heated at 1000°C , β -wollastonite ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) has been appeared with about 0.74%. Quartz decreased by about 10%, and anhydrite increased by about 10% as well. Heating at 1200°C caused a partial phase transformation of quartz into cristobalite (SiO_2) with about 1.48%.

Keywords: dune sand, XRD, MAUD, Rietveld refinement, quantitative and qualitative determination, crystallite size, quartz