

Effect of heat on the crystalline phases in sand dunes of Ouargla region

Mohammed Laid MECHRI* and Smail CHIHI

Univ Ouargla, Fac. des Mathématiques et des Sciences de la Matière,
Lab. Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces, Ouargla 30 000 (Algérie)

*Email: mechrimedlaid@yahoo.com

تأثير الحرارة على الأطوار البلورية في رمل كثبان منطقة ورقلة

محمد العيد مشري* و إسماعيل شياحي

مخبر فيزياء الإشعاع و البلازما و فيزياء السطوح (LRPPS)، قسم الفيزياء، جامعة ورقلة، الجزائر

مختصر: لقد بيّنت الأطياف التجريبية لانعراج الأشعة السينية (DRX) أن الأطوار البلورية الغالبة الموجودة في رمل كثبان منطقة ورقلة هي الكوارتز و الجبس. لقد تبين لنا أيضا أن تسخين هذا الرمل عند درجات حرارة تراوحت بين 200 °C و 1200 °C يؤثر على هذه الأطوار البلورية. ظهور الـ anhydrite و bassanite في العينة المسخنة عند 200 °C بسبب الفقد المستمر للماء من الجبس. تحول كل الجبس إلى anhydrite في العينات المسخنة عند 400 و 600 و 800 °C. ظهور طور بلوري جديد في العينة المسخنة عند 1000 °C، و هو تابع للـ wollastonite، ينتج عن بداية حدوث تفاعل بين الـ anhydrite و الكوارتز. أما تسخين العينة الأصلية عند درجة حرارة 1200 °C فأدى إلى تفاعل كل الـ anhydrite مع الكوارتز، و اختفى الـ anhydrite تماما، و ظهر بدلا عنه الـ wollastonite، كما ظهر طور آخر للكوارتز، هو cristobalite. **كلمات دلالية:** رمل الكثبان، إنعراج الأشعة السينية، الكوارتز، الجبس، الحرارة

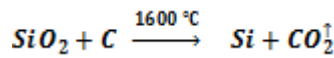
Abstract: The XRD spectra have shown that the predominant crystalline phases in the sand dunes of Ouargla region are quartz and gypsum. The heating of this sand at temperature range 200-1200 °C affect these crystalline phases. Appearance of anhydrite and bassanite in the heated sample at 200 °C, because of continuous loss of humidity from gypsum. Transformation of all gypsum into anhydrite in the samples heated at 400, 600 and 800 °C. Appearance of new crystalline phase, wollastonite, in the sample heated at 1000 °C. This latter is resulting from the beginning of interaction between the anhydrite and quartz. The heating of original sample at 1200 °C led to the interaction of all anhydrite with quartz. The anhydrite disappeared completely, instead of it the wollastonite appeared. Another phase, cristobalite, has appeared.

Key words: sand dunes, diffraction of X-rays (XRD), quartz, gypsum, heat

1. مقدمة:

بينت دراسات طيفية سابقة [1] أن رمل كثبان منطقة ورقلة في الحالة الطبيعية يتكون من ما يقرب من خمسين عنصرا كيميائيا، معظمها ذو تركيز ضئيل جدا. أهم العناصر التي يتكون منها هذا الرمل السيلسيوم Si و الكالسيوم Ca و الأكسجين O و البوتاسيوم K و الحديد Fe و المنغنيز Mn، و هي ذات تراكيز معتبرة نسبيا، كما توجد عناصر أخرى ذات تراكيز أقل، نذكر منها الصوديوم Na و الكبريت S و الكروم Cr، و تراكيز ضئيلة جدا من الألمنيوم Al و الباريوم Ba و السيزيوم Ce و المغنيسيوم Mg، و أخرى تكاد تكون معدومة. كل هذه العناصر لا توجد في الرمل نقيّة، فهي مرتبطة ببعضها، مُشكّلةً بذلك مركبات كالكوارتز SiO₂ و الجبس CaSO₄ 2H₂O و أكسيد الحديد Fe₂O₃ و الألومين Al₂O₃ و غير ذلك [2].

إن وجود خليط من عدة مركبات معا في الرمل يجعل من العسير جدا فصلها عن بعضها البعض، أو استخلاص بعض مركباتها أو عناصرها، كاستخلاص السيليسيوم مثلا، إلا إذا عرفنا كيفية تواجدها وارتباطها ببعضها، لذا فإن من الضروري البحث في كيفية ارتباط مركبات الرمل ببعضها، وكذا الخصائص الفيزيائية والكيميائية له. زيادة على ذلك فإنه ينبغي معرفة تأثير المؤثرات الفيزيائية، كالحرارة والإشعاع و . . . على هذه المركبات، وعلى تفاعلاتها فيما بينها، وكذا على خصائصها الجهرية، كالناقلية الكهربائية وقرينة انكسار الضوء و . . . كل ذلك قصد معرفة أسير الطرق وأفضلها للحصول على مركب ذي خصائص وفق ما تقتضيه حاجتنا و رغبتنا. للمعالجة الحرارية تأثير واضح على مختلف التراكيب الجزئية المكونة للرمل، سواء البلورية منها أو غير البلورية، وهو ما يتجلى في اعتماد العديد من الصناعات التركيبية والاستخلاصية كليا على الحرارة. لعل من أبرز هذه الصناعات الصناعة الزجاجية، حيث تترج الرمال مع بعض الجير والصودا، ثم تعرض لدرجات حرارة تزيد عن 1100°C مما يساعد على تشكل الزجاج. أيضا فإن السيليسيوم النقي يُستخلص من الرمال بمزجها مع الفحم C وتعرضها لدرجات حرارة مرتفعة، تصل إلى 1600°C مما يتسبب في اتحاد الفحم مع الأكسجين المكوّن للمادة الأساسية للرمل، وهي الكوارتز، منتجا غاز ثاني أكسيد الفحم:



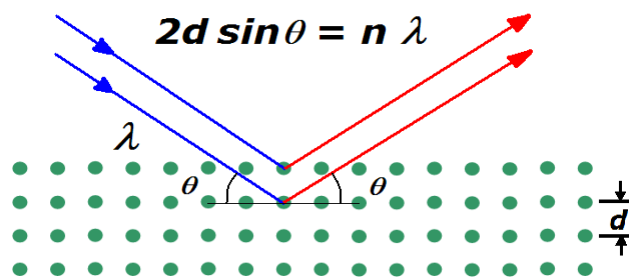
يمكن للحرارة أيضا أن تؤثر على بعض المركبات الموجودة في الرمل بأن تحدث لها تحولا طوريا، أو أن تدخلها في تفاعلات بينية منتجة مركبات جديدة، و مسببة فقدا كتليا معتبرا، وهو ناتج عن انطلاق بعض الغازات. كل هذا وغيره دفعنا إلى التفكير في دراسة تأثير الحرارة على رمل كتبان منطقة ورقلة.

في سبيل ذلك فإننا سنسلط الضوء في هذا العمل على الأثر الذي تخلفه الحرارة على الأطوار البلورية الموجودة برمل كتبان منطقة ورقلة، وذلك بتعريض عدة عينات من هذا الرمل إلى درجات حرارة بين 200°C و 1200°C ، بخطوة مقدارها 200°C ، ثم استخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية لتحديد الأطوار البلورية الموجودة فيها، ثم محاولة تفسير التغيرات الحادثة وفقا للتفاعلات الكيميائية الممكن حدوثها في مثل هذه الظروف.

2. الطرق التجريبية و البرامج المستخدمة:

1.2. تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX):

تعتبر تقنية انعراج الأشعة السينية من التقنيات التحليلية غير الهدامة التي تعطي معلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي و الخواص الفيزيائية للمواد [3]. تعتمد هذه التقنية على توجيه حزمة من الأشعة السينية الأحادية الموجة على المستويات البلورية للمادة، مما يتسبب في انعراجها عن مسارها الأصلي طبقا لقانون براغ، الشكل 1.



الشكل 1: رسم تخطيطي لانعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية

بمعرفة زوايا الانعراج 2θ من طيف انعراج الأشعة السينية يمكن تحديد المسافات البينية d بين المستويات البلورية، و هي مميزة للتركيب البلوري المكون للمادة المدروسة. بالرجوع إلى جداول القياسات المعروفة مسبقا و استخدام برامج معالجة بيانات انعراج الأشعة السينية يمكن التعرف على المركبات المكونة للعينه المدروسة.

2.2. برنامج الماتش (Match!2) [4]:

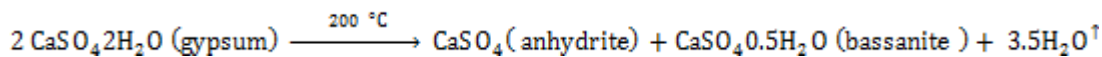
يعتبر الماتش (Match!2) واحدا من البرامج الحاسوبية التي تعالج بيانات انعراج الأشعة السينية، و ذلك باستخدام قواعد بيانات تحوي معلومات عديدة عن مختلف التراكيب البلورية. بإمكان برنامج الماتش المطابقة بين المعطيات المقدمة له من طيف انعراج الأشعة السينية عن العينة المدروسة و تلك التي عنده من قواعد البيانات، معطيا التركيب البلوري الأكثر تطابقا و كذا تركيبه. تزداد فعالية هذا البرنامج كلما زودناه بقائمة العناصر الكيميائية التي نعرف وجودها مسبقا في العينة المدروسة. توجد برامج أخرى مشابهة لبرنامج الماتش، إلا أننا اخترنا الماتش عن غيره؛ ذلك أننا اخترناه بنتائج تحليل أخرى، كنا متأكدين من صحتها، فكان التطابق بينها تاما.

3.2. تحضير العينات:

أخذت العينة الأصلية من رمل كتبان منطقة محيرزة، الواقعة بالجنوب الغربي لمدينة ورقلة، و هي كتبان تابعة للعزق الشرقي الكبير. سُحقت هذه العينة جيدا ثم قُسمت إلى سبع عينات، الأولى لم تُعرض للحرارة، أما العينات الباقية فُعرضت لدرجات حرارة مئوية (°C): 200، 400، 600، 800، 1000، 1200 لمدة 24 ساعة متواصلة، تحت الضغط الجوي العادي، ثم تُركت لتبرد طبيعيا، لإجراء قياس انعراج الأشعة السينية عليها.

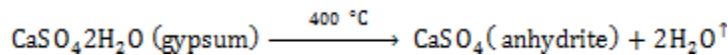
3. نتائج و مناقشة:

أطياف انعراج الأشعة السينية على عيناتنا السبع مبينة في الشكل 2. لقد وضعت أطياف العينات فوق بعضها البعض قصد تيسير مقارنتها ببعضها، و إظهار الاتفاقات و التباينات بينها. يمكن تلخيص نتائج تحليل أطياف تحليل الانعراج السابقة في الجدول 1. لقد بينت نتائج انعراج الأشعة السينية أن رمل كتبان منطقة ورقلة في حالته الطبيعية يتكون أساسا من طورين بلوريين، يعودان للكوارتز و الجبس، و أن للمعالجة الحرارية تأثيرا واضحا على هذا التركيب. لقد بدأ التأثير عند أول تسخين عند درجة الحرارة 200°C ، و ذلك بظهور طورين بلوريين جديدين، هما anhydrite و bassanite، ناتجين عن الفقد المستمر للماء من الجبس وفقا للمعادلة الكيميائية^[5]:

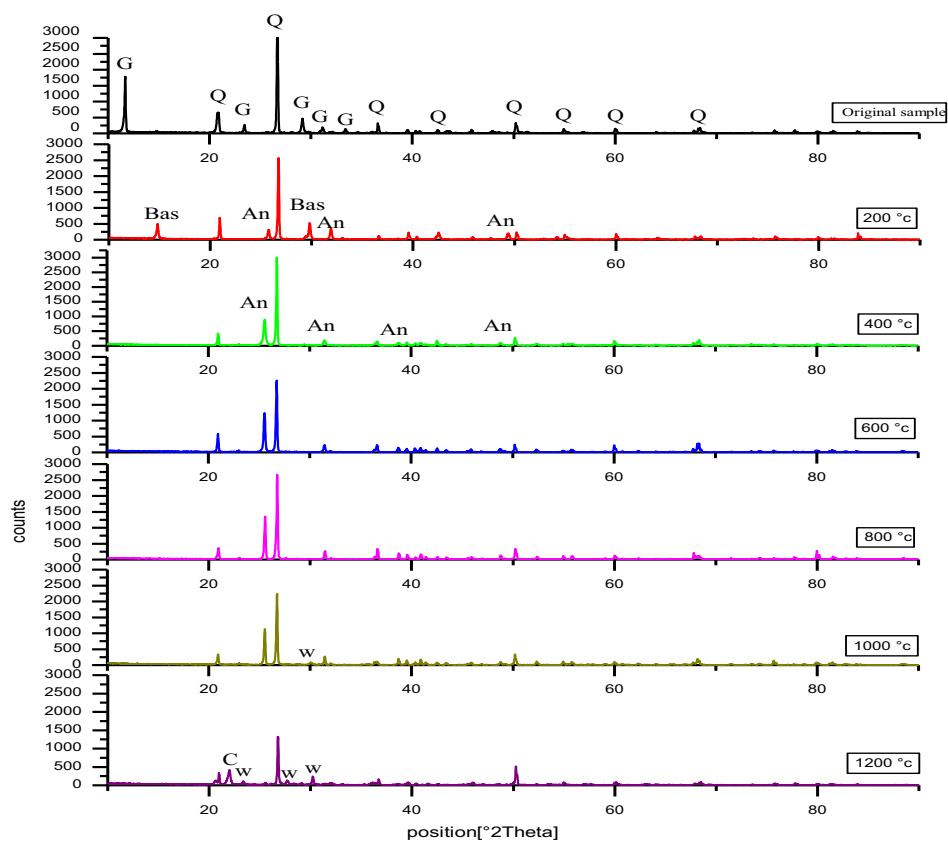


و هو ما يفسر تماما ظهور قمم انعراج جديدة تابعة للـ anhydrite عند الزوايا 25.75° و 31.91° و 49.39° ، و أخرى عند الزوايا 14.81° و 29.79° تابعة للـ bassanite.

إن تسخين العينة الطبيعية عند درجة الحرارة 400°C يحول كل الجبس إلى anhydrite وفق التفاعل^[5]:



و هو ما يفسر تماما ارتفاع شدة الانعراج عند الزاوية 25.75° التابع للـ anhydrite مقارنة بشدته عند التسخين عند 200°C ، و ربما قد يكون بمرحلة الـ bassanite قبل بلوغه درجة 400°C .



الشكل 2: أطيف انعراج الأشعة السينية على العينة الاصلية و العينات مسخنة من رمل كثبان منطقة ورقلة

Q: quartz (SiO_2), G: gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Bas: bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$),
An: anhydrite (CaSO_4), C: cristobalite (SiO_2), W: wollastonite (CaSiO_3)

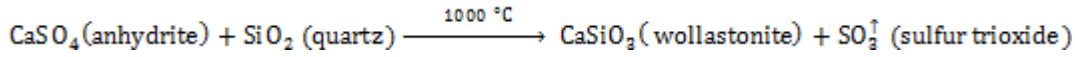
الجدول 1: تحليل نتائج انعراج الأشعة السينية للعينة الأصلية و العينات المسخنة من رمل كثبان منطقة ورقلة

الإشارة (o) تشير إلى وجود المركب في العينة المدروسة

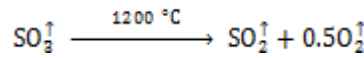
زوايا الانعراج 2θ (°)	المركبات	العينة الأصلية	العينات المسخنة					
			200 °C	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
11.69	gypsum	o						
14.81	bassanite		o					
20.87	quartz	o	o	o	o	o	o	o
22.01	cristobalite							o
23.37	wollastonite							o
23.45	gypsum	o						
25.75	anhydrite		o	o	o	o	o	
26.69	quartz	o	o	o	o	o	o	o
27.67	wollastonite							o
29.19	gypsum	o						
29.79	bassanite		o					
30.23	wollastonite						o	o
31.15	gypsum	o						
31.91	anhydrite		o	o	o	o	o	
33.41	gypsum	o						
36.61	quartz	o	o	o	o	o	o	o
49.39	anhydrite		o	o	o	o	o	
50.21	quartz	o	o	o	o	o	o	o
54.93	quartz	o	o	o	o	o	o	o
60.03	quartz	o	o	o	o	o	o	o
68.21	quartz	o	o	o	o	o	o	o

أما التسخين عند درجة الحرارة °C 600 فإنه يحول كل الجبس إلى anhydrite، و هو ما يحدث تقريبا عند التسخين عند درجة حرارة °C 800 .

التسخين عند درجة الحرارة °C 1000 أدى إلى ظهور طور بلوري جديد عند الزاوية °30.23، و هو تابع لل wollastonite، و ينتج عن بداية حدوث تفاعل بين الـ anhydrite الناتج عن فقد الجبس للماء و الكوارتز، مثلما توضحه المعادلة الكيميائية التالية^[6]،^[7].



إن تسخين العينة الأصلية عند درجة حرارة °C 1200 يؤدي إلى تفاعل كل الـ anhydrite مع الكوارتز، و هو ما يفسر تماما سبب اختفاء كل القمم التابعة للـ anhydrite، و ظهور قمتين جديدتين عند الزاويتين °23.37 و °27.67 تابعتين للطور البلوري للـ wollastonite^[6] فضلاً عن قمته التي ظهرت عند °30.23 بالتسخين السابق عند °C 1000. في الوقت نفسه فإن غاز أكسيد الكبريت الثلاثي المتشكّل عن التفاعل الأخير يتفكك وفق المعادلة^[7]:



منتجا غاز ثنائي أكسيد الكبريت ذي الرائحة الكريهة، و هو ما شتمناه عند التسخين بهذه الدرجة، أي عند °C 1200. لقد تبين لنا أيضا أن التسخين عند درجة الحرارة °C 1200 يحول الطور البلوري للكوارتز إلى طور بلوري آخر، يُدعى cristobalite^[8]، لا يختلف عن الكوارتز إلا في البنية الهندسية، و مما يرجح ذلك ظهور قمة انعراج جديدة عند الزاوية °22.01، و تسجيل انخفاض في شدات باقي قمم الطور البلوري السابق للكوارتز.

4. الخلاصة :

لقد استخدمنا طريقة التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD) من أجل معرفة التركيب البلوري لرمل كثبان منطقة ورقلة في حالته الطبيعية. لقد تبين لنا أنه يتكون أساساً من طورين بلوريين هما الكوارتز و الجبس. لقد عرفنا أثر الحرارة على هذا التركيب من خلال تعريض عينات من رمل كثبان ورقلة إلى درجات حرارة مختلفة، تراوحت بين 200 و °C 1200 بخطوة °C 200. سعينا بعدها إلى معرفة التغيرات التي طرأت على تركيب الرمل في كل عينة من العينات، محاولين ربطها بالتفاعلات الكيميائية المسببة لها؛ إذ تبين لنا أن التسخين عند درجة حرارة °C 200 يُفقد الجبس كمية من الماء، مما يؤدي إلى ظهور طورين بلوريين هما الـ anhydrite و الـ bassanite، في حين يفقد الرمل محتواه من الماء تماماً بتسخينه عند درجات حرارة بين 400 و °C 800، حيث يتحول كل الجبس إلى الـ anhydrite. التسخين عند درجات حرارة بين 1000 و °C 1200 يؤدي إلى تشكّل الـ wollastonite بسبب تفاعل الـ anhydrite الناتج عن فقد الجبس للماء مع الكوارتز، و يرافق ذلك انطلاق غازي ثاني أكسيد الكبريت SO₂ و الأكسجين O₂. أثبتنا أيضا صحة المعلومة التي تفيد بإمكانية تحوّل الكوارتز طورياً إلى الـ cristobalite عند تسخينه بدرجة حرارة °C 1200.

المراجع :

[1] محمد العيد مشري و إسماعيل شيحي، دراسة التركيب الذري لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافيات XRF ، MEB و EDX ، و AAN ، حوليات العلوم و التكنولوجيا جامعة ورقلة، الجزء. 04 رقم 02، نوفمبر 2012، الصفحات 69-79.

[2] S. Guettala, B. Mezghiche and M. Mellas; Adding finely crushed dune sand to cement on the evolution of hydration of pasta Portland cement; Asian Journal of Civil Engineering (building and housing), Vol. 11, N° 2, pp 241-251 (2010).

- [3] S. Lalitha, S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov; Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films; *Physica B*, **387**, 227–238 (2007).
- [4] <http://www.crystalimpact.com/match/index.html>, 08/11/2014
- [5] H. Yamamoto and G. C. Kennedy; Stability relation in the system CaSO₄-H₂O at high temperatures and pressure; *American Journal of Science Schairer*, Vol. **267-A**, pp 550-557 (1969).
- [6] S. Matsuya and M. Yamaned; Decomposition of Gypsum Bonded Investments; *J. Dent. Res.* **60** (8), pp1418-1423 (1981)
- [7] R. Kusiorowski , T. Zaremba , J. Piotrowski and A. Gerle; Thermal decomposition of asbestos-containing materials; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. **113**, Issue 1 , pp 179-188 (2013).
- [8] http://www.quartzpage.de/gen_mod.html, 08/11/2014