وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي

جامعـة قاصـدي مربـاح ورقلـة

كليـة الرياضيات وعلـوم المـادة

قسـم الكيمياء

مذكـرة مقدمة لإستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

فـي الكيـمياء

تخصص: كيميـاء تحليليـة

من إعداد الطالبتان: إبتسام برهان، رندة قاشي

بعنـوان

إمكانيـة إزالـة أيـون الكادميـوم Cd+2 من محلـول مائـي محضر بواسطـة الطيـن المحلـي لمنطقـة -تقرت-

نوقشت علنا يوم: 2018/ 06/ 06 أمام لجنة المناقشة:

حمادي بلقاسم	أستاذ محاضر – ب -	رئيسا
زغدي سعد	أستاذ محاضر – ب -	مناقشا
سراوي مبروك	أستاذ مساعد - أ -	مـقررا
العابد إبراهيم	أستاذ محاضر – أ -	مساعدا

السنة الجامعية : 2017 /2018

شكر وعرفان

نحمـــد المولى عز وجل الذي وفقنا وهيأ لنا من الظروف ما به مكننا من إنجاز هذا البحث.

في هذه اللحظات لن يبقى لنا سوى الذكريات وصور تجمعنا برفاق كانوا إلى جانبنا فواجب علينا شكرهم ونخص بالشكر والعرفان إلى من وقفوا على المنابر وأعطوا حصيلة فكرهم لينيروا دربنا إلى الأساتذة الكرام.

كما نتوجه بالشكر إلى الأستاذ الفاضل **سراوي مبروك** على قبوله الإشراف على هذه المذكرة فجزاه الله كل خير وله منا كل التقدير والاحترام وكذا الأستاذ **العابد إبراهيم** مساعد مشرف ونشكر الأستاذ **حمادي بالقاسم** على قبوله ترأس لجنة المناقشة **والأستاذ زغدي سعد** على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى كل من قدم لنا المساعدات والتسهيلات والأفكار و المعلومات وربما دون أن يشعروا بدورهم فلهم منا كل الشكر ونخص بالذكر :

كل عمال مخبر الكيمياء **"كلية علوم المادة والرياضيات والطب"و" مخبر الأستاذ مصيطفى" ، " مخبر تحليل التربة LTPS سكرة -ورقلة-"**، وكل من **"محطة الديوان الوطني للتنقية والتطهير بتقرت "** وكذا **"مركز البحث العلمي بعين الصحراء تقرت" و"محطة البحث العلمي بسيدي مهدي ".**

وكل من ساهم من بعيد أو قريب.

إبتسام ورندة

إبتسام ورندة

إهداء

إلى منارة العلم وإمام المصطفى إلى سيد الخلق .....إلى رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وآله وسلم ...

إلى من أحمل اسمه بكل افتخار إلى من كلت أنامله ليقدم لنا لحظة سعادة إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم.... إلى القلب الكبير... والدي العزيز

إلى ملاكي في الحياة ..إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني .. إلى بسمة الحياة وسر الوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب .. أمي الحبيبة

إلى من بهم أكبر وعليهم أعتمد ،إلى شمعة متقدة تنير ظلمة حياتي ،إلى من بوجودهم أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها إلى من عرفت معهم معنى الحياة إلى إخوتي وأخواتي وزوجة أخي وصديقتي الغالية مفيدة ولا أنسى بالذكر البوطي قاجة لإعانته لي كفرد من العائلة.

إلى كتاكيت العائلة إلى القلوب الطاهرة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي جواد و جيداء حفظهم الله.

إلى زميلتي وشريكتي في العمل قاشي رندة التي ساندتني ووقفت معي أختا لإتمام هذا العمل على أكمل وجه. كما أتقدم بجزيل الشكر والعرفان للأستاذ المشرف مبروك سراوي على إعانته لنا في إعداد هذا البحث وعلى توجيهاته ونصائحه القيمة .

إلى من سرنا نحو طريق النجاح والإبداع إلى كل زملائي وزميلاتي تخصص كيمياء عامة وتخصص ثانية ماستر كيمياء تحليلية خاصة دفعة 2018/2017 .

إلى من بهم عرفت معنى الكفاح والاجتهاد ، معنى التعاون و الإبداع إلى الأخوات اللاتي لم تلدهن أمي صديقاتي وزميلاتي العزيزات اللاتي شاركنني لحظاتي الحلوة والمرة في هذه المرحلة من حياتي أمينة ، ريان، زينب، مروة وإلى كل الزملاء في نادي الجوهرة للكيمياء.

إلى كل من علمونا حروفا من ذهب وإلى الذين بذلو كل جهد وعطاء لكي أصل إلى هذه اللحظة إلى كل أساتذتي في قسم الكيمياء.

إلى كل من ذكره قلبي و نسيه قلمي تحية خاصة له من "برهان إبتسام" ^_^

إهداء

إلهي لايطيب الليل إلا بشكرك ولا النهار إلا بطاعتك ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ولا الآخرة إلا بعفوك ولا الجنة إلا برؤيتك

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة سيد الخلق

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى من جرع الكأس فراغا ليسقيني قطرة حب إلى من كلت أنامله ليقدم لنا لحظة سعادةإلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي الطريق إلى من علمني العطاء دون

إنتظار إلى من أحمل أسمه بكل إفتخار **والـــــــدي**

إلى من أرضعتني الحب والحنان وبلسم الشفاء إلى شمعة متقدة لتنير ظلمة حياتي إلى من بوجودها أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها إلى معنى الحب والتفاني إلى من ببسمتها تنير

حياتي إلى من كان دعائها سر نجاحي **والـــــدتي**

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البرينة معهم أكون وبدونهم أكون مثل لاشيء إلى من أظهروا لي

ماهو جميل في الحياة **إخـــــواتي**

إلى الروح التي سكنت روحي إلى من وقف جانبي فى السراء والضراء إلى من علمني الحب والعطاء إلى

قرة عيني **زوجـــــي**

إلى ينابيع الفرح والسرور والسعادة إلى مصابيح بيتنا إلى الغاليين على قلبي إلى أحبتي الكتاكيت الصغار كل

باسمه *نجيب إسلام عبد الباري أسامة عبد الولي مريم وسيم فؤاد وفؤاد*

إلى الأخوات التي لم تلدهن أمي إلى من تحلو بالإخاء وتميزا بالعطاء والوفاء إلى ينابيع الصدق

صديقـــــاتي

إلى من عرفت كيف أجدها وعلمتني ألا أضيعها إلى رفيقة دربي وأختي

إلى القلب الرحب إلى صاحبة الابتسامة إلى من ساهمتني في بحثنا وتشاركنا كل العقبات وتخطينا كل الصعاب.

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
01	طبقة التتراهيدرات	4
02	طبقة السيلكا	4
03	وحدة الأكتاهيدرات و طبقات الأكتاهيدرات	4
04	سمك الطبقة وكيفية ارتباط الوحدات البنائية في معدن الكاولينيت $Si_4Al_4O_{20}(OH)_8$	7
05	الوحدات البنائية للمعادن الطينية السلسلية وتعاقب طبقاتها	8
06	منحنيات الإمتزاز	14
07	موقع عنصر الكادميوم في الجدول الدوري	18
08	إستخدمات الكادميوم في الصناعة	20
09	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	23
10	مخطط لمطيافFTIR	24
11	مسار الأشعة داخل جهاز حيود الأشعة السينية	25
12	يوضح مخطط مجال *uv-vis*	26
13	يوضح الجهاز في نظام أحادي الحزمة	27
14	مكان أخذ العينة	28
15	صورة موضحة للطين المدروس	28
16	مرحلة نقع الطين بالماء	30
17	تجفيف الطين	30
18	مرحلة سحق الطين المجفف	30
19	وزن مسحوق الطين	30
20	مزج الطين مع محلول $(NaPO_3)_6$	31
21	خليط الطين مع محلول $(NaPO_3)_6$	31
22	غربلة الطين	31

23	ترشيح الطين تحت الفراغ	31
24	تجفيف الطين	31
25	مسحوق الطين النهائي	31
26	عملية غسل الطين بالماء الأكسجيني	32
27	عملية غسل الطين بحمض الهيدروكلوريك	32
28	فصل الطين عن محاليل الغسل	32
29	غسل الطين من بقايا محاليل الغسل	33
30	تجفيف الطين في فرن 105م°	33
31	سلسلة المحاليل العيارية	34
32	محلول حمض الخليك	35
33	محلول خلات الصوديوم	35
34	تحضير المحاليل الموقية	36
35	خليط من محلول نترات الكادميوم والكاشف و pH	37
36	محاليل السلسلة العيارية للكادميوم من أجل تحضير المنحنى المعياري	38
37	تحضير محلول الكادميوم	38
38	وزن الطين 0.1غ	38
39	مزج محلول الكادميوم مع الطين	39
40	رج الخليط لمدة 30 دقيقة (الرج متغيرفي كل حالة)	39
41	الناتج بعد عملية الرج	39
42	عزل الطين عن المحلول بجهاز الطرد المركزي	39
43	عملية الرج بتغير كتلة الطين	40
44	منحنى يوضح نتائج التدرج الحبيبي لطين المدروس بطريقة الهيدرومتري	42
45	يوضح نتائج تحليل حيود الاشعة السينية	43
46	منحنى نتائج التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء	45
47	معقد الكادميوم مع الاليزارين	46
48	المحاليل العيارية لتحضير المنحنى العياري	46
49	المنحنى المعياري	47
50	خليط من رشاحة وARS و Ph	48
51	رشاحة و ARS قبل وبعد إضافة الpH	48
52	منحنى يوضح المردود بدلالة الرج	49
53	تغيرات تركيز الكادميوم بدلالة الرج	49

54	رشاحة محلول نترات الكادميوم المعالج وARS وpH	50
55	منحنى يوضح المردود بدلالة الزمن	50
56	تغيرات تركيز الكادميوم بدلالة الزمن	51
57	رشاحة الرج مع ARS	51
58	رشاحة الرج مع ARS وpH	51
59	نتائج المردود بدلالة الكتلة	52
60	تغيرات تركيز الكادميوم بدلالة الكتلة	52

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
01	قيم المساحة السطحية النوعية والسعة التبادلية ونوعية الشحنة لبعض المعادن الطينية	6
02	أصناف بعض المعادن الطينية	10
03	محتوى الكادميوم في المواد المعدنية	19
04	الاستخدامات الصناعية لبعض أهم مركبات الكادميوم	20
05	الأدوات اللازمة لتحديد قوام التربة	29
06	الأدوات اللازمة لتصفية الطين	29
07	الأدوات اللازمة لتحضير المحاليل	29
08	حجوم تحضير المحاليل المعيارية لمحلول نترات الكادميوم	34
09	حجوم تحضير المحاليل العيارية لمحلول الاليزرين	34
10	الحجوم اللازمة لقراءة الإمتصاصية	37
11	تغيرات عدد دورات في عملية الرج	38
12	تغيرات زمن التماس	39
13	تغيرات الكتلة	40
14	نتائج الترسيب الهيدرومتري	41
15	زوايا الحيود Θ	44
16	تحليل نتائج منحنى IR	45
17	نتائج إمتصاصية المحاليل العيارية	47
18	قيم الإمتصاصية للمنحنى المعياري	47
19	- نتائج المردود و إمتصاصية أيون الكادميوم بعد عملية الرج	48
20	نتائج المردود وإمتصاصية أيون الكادميوم لمختلف أوقات التماس	50
21	نتائج مردود و إمتصاصية أيون الكادميوم تحت تغيرات الكتلة	52

قائمة الرموز

الرمز	التسمية
ARS	Alizarine Reed S
R%	Rendement
pH	Potentiel d hydrogène
T	Tétraèdre
O	Octaèdre
FTIR	Spectroscopie infrarouge Transformée de Fourier
uv-vis	Spectroscopie D'absorption Dans L'UV-Visible
XRD	X-Ray Diffraction
Abs	Absorbation
CEC	Capacité d’échange Cationique
S	Surface Spécifique

الفهرس

مقدمة	1
الجزء النظـــــــــري	
الفصـــــــــــل الأول: عموميات حول الطين	
I-1 - مدخل	3
II-1 - تعريف الطين	3
III-1- الوحدة البنائية لطين	3
IV-1- الشحنة الكهربائية السطحية للطين	4
1-IV-1- الشحنة السطحية الدائمة	5
2-IV-1- الشحنة السطحية المتغيرة	5
V-1- سعة التبادل الكاتيوني (CEC)	5
VI-1- مساحة السطح النوعي (S)	5
VII-1- أصناف الطين	6
1 -1-VII- مجموعة معادن العائلة الثنائية (1:1) (T:O)	6
2-VII-1- مجموعة معادن العائلة الثلاثية (1:2)(T:O:T)	7
1-2-VII-1- عائلة المعادن الثلاثية	7
2-2-VII-1- عائلة المعادن السلسيلية	8
3-2-VII-1- مجموعة معادن العائلة الرباعية(2:2) أو(1:2:1) (T-O-T-O)	9
VIII-1 - خصائص ودور المعادن الطينية	9
VIIII-1 - مبادئ تصنيف المعادن الطينية	9
VIIII-1 - 1- ارتباط عدد طبقات التتراهيدرا مع الأوكتاهيدرا	9
VIIII-1 - 2- نوع النظام البلوري	10
VIIII-1 - 3- وجود طبقات منفردة من جزئيات الماء	10
VIIII-1 - 4- طبقة الأوكتاهيدرات	11
VIIII-1 - 5- نوع الأيون السائد في طبقة الأوكتاهيدرات أو التتراهيدرات	11
X-1 - عوامل تؤثر في نوعية وجود المعدن الطيني بالتربة	11
X-1 -1- تركيز الأيون الموجب	11
X-1 -2- الحجم أو القطر الأيوني	11
X-1 -3- تكافؤ الأيون	11
X-1 -4- الألفة (Affinity)	11

X-1 -5- تفاعل التربة أوالمحيط (pH)	12
IX-1 - أهمية الطين واستعمالاته	12
IIX-1 - ظاهرة الإمتزاز	12
IIX-1 - 1 - تعريف الإمتزاز	12
IIX-1 - 2 - أنواع الإمتزاز	13
IIX-1 - 2 -1-الإمتزاز الفيزيائي	13
IIX-1 - 2-2- الإمتزاز الكيميائي	13
IIX-1 - 2 -3- الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي	13
IIX-1 - 3 - إيزوتارم الإمتزاز	13
IIX-1 - 4 - نظرية الإمتزاز	14
IIX-1 - 4- 1 - نموذج لانغمير	14
IIX-1 - 4- 2 - نموذج فراندليش	15
الفصـــــــــــل الثاني: **الكادميوم وأثره في التلوث المائي والبيئي**	
I-2 - مدخل	16
II-2 - تعريف التلوث	16
II-2 -1- مفهوم تلوث المياه	16
II-2 -1-1- ملوثات الماء	16
II-2 -1-2 مصادر تلوث المياه	17
III-2 - المعادن الثقيلة	17
III-2 -1- التعريف بعنصر الكادميوم	18
III-2 - 1-1- وجوده في الطبيعة واستخراجه	18
III-2 -1-2- استخدامات الكادميوم	19
III-2 -1-3- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكادميوم	21
III-2 -1-4- مصادر التعرض البيئي للكادميوم	21
III-2 -1-5- الأمراض التي يسببها الكادميوم للجسم البشري	22
الفصـــــــــــل الثالث: **الطرق الطيفية**	
I-3 - مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)	23
I-3 - 1- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء	23
I-3 -2- جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء	23
3- II- حيود الأشعة السينية XRD	24

II-3 -1- مبدأ جهاز حيود الأشعة السينية	24
III-3 - مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئيةUV-VIS	25
III-3-1- المجال الطيفي ل *uv-vis*	26
الجزء التجـــــــريبي	
الفصـــــــــــل الرابع: طرق وأدوات الدراسة	
I-4 - منطقة الدراسة	28
II-4 - الأدوات و المواد	29
III-4 - تحديد قوام التربة بطريقة الهيدرومتر	30
VI-4 - تصفية الطين	31
V-4 - عملية غسل الطين	32
IV-4 - تحديد الشروط المثلى للتعقيد	33
IV-4 -1- تحضير المحاليل	33
IV-4 -1-1- تحضير محاليل نترات الكادميوم	33
IV-4-1-2- تحضير محلول الاليزرين	34
IV-4-1-3- تحضير المحاليل الموقية	35
IV-4 -2- تحديد طول موجة الإمتصاص الأعظمي	36
IV-4 - 3- تحديد الشروط المثلي للتعقيد	37
IIV-4 - تحضير المنحنى المعياري	37
IIIV-4 - معالجة محلول نترات الكادميوم بالطين	38
IIIV-4 -1- تأثير الرج	38
IIIV-4 -2- تأثير زمن التماس	39
IIIV-4 -3- تأثير الكتلة	40
الفصـــــــــــل الخامس: النتائج والمناقشة	
I-5 - تحديد خصائص عينة الطين المدروسة	41
I-5 -1- تحديد قوام التربة	41
I-5 -2-تحليل نتائج حيود الأشعة السينية	43
I-5 - 3 - تحليل نتائج الأشعة تحت الحمراء لعينة الطين	45
II-5 - شروط التعقيد	46
III-5 - المنحني المعياري	46
IV-5 - الشروط المثلى لإزالة الكادميوم بالطين	48
IV-5 - 1- تأثير الرج	48
IV-5 -2- تأثير زمن التماس	50
IV-5 -3 - تأثير إضافة الكتلة	51
خلاصة عامة	54
المراجع	55
ملاحق	

مقدمة

تعد مشكلة تلوث البيئة من أخطر مشاكل العصر، والتي تهتم بها كافة المستويات نتيجة تعرض الإنسان لنطاق واسع من الملوثات البيئية المستحدثة ، والتي برزت بسبب النهضة الصناعية الناتجة عن التطور الهائل في العلم والتكنولوجيا التي صاحبها ظهور أنواع جديدة من الملوثات الكيميائية الصناعية غير المعروفة من قبل[1] ومن بين هذه الملوثات عنصر الكادميوم الذي يعتبر من العناصر الثقيلة الملوثة للبيئة وهو عنصر سام حيث يتمثل التأثير السلبي له على البيئة من خلال إرتباطه أو دخوله مع السلسلة الغذائية مسببا خطر حقيقي على صحة الإنسان وذلك من خلال تسببه في تلف في الكلية والعظام حيث يكون تأثيره تراكمي وبسبب في ارتفاع الدم كما يؤثر على النبات والكائنات المائية[2].

المصادر البشرية الرئيسية للكادميوم تتمثل في العمليات الصناعية العديدة كإنتاج الألمنيوم، البلاستيك، البطاريات، الكادميوم، النيكل، الأسمدة والمبيدات الحشرية وما إلى ذلك، ووفقا لتوصيات منظمة الصحة العالمية الحد المسموح به للكادميوم في مياه الشرب هو 0,005ملغ/ل[3].

ولإزالة عنصر الكادميوم من المحاليل المائية يصار إلى أساليب عديدة منها الترسيب الكيميائي والطرائق الإلكتروليتية و الإمتزاز وغيرها، حيث يعد الإمتزاز على المواد الصلبة من أنجع الطرق في هذا النوع من المعالجات[4] و من بين هذه المواد الصلبة المازة الطين الذي يعتبر الأكثر جاذبية من الناحية الإقتصادية في معالجة المياه بفضل خصائصه الجوهرية ووفرته وكذا تكاليفه المنخفضة.

ونخصص بالذكر الدراسات السابقة :

- ✓ دراسة مقدمة من طرف مهند حازم ناجي (2007) لإمتزاز أيون الكادميوم من المياه الصناعية الملوثة بطين البنتونايت حيث وجد نسبة الإمتزاز 87.2% بإستعمال طريقة الدفعات، ونسبة 89.8% باستعمال طريقة عمود الفصل، كما تم تطبيق طريقة على نموذج عينة مأخوذة من معمل النسيج وإجراء معالجة له لما يحتويه من أيون الكادميوم الثنائي فكانت النسبة 86.1%.[2]
- ✓ دراسة مقدمة من طرف م.م.سحر ريحان فاضل (2013) لإزالة أيون الحديد الثنائي من المحاليل المائية بإستخدام طين البنتونايت حيث وجد أن قابلية إمتزاز الطين لأيون الحديد الثنائي يزداد بزيادة وزن المادة المازة عند درجة حرارة ثابتة، كذلك عند زيادة درجة حموضة المحلول فإن النسبة المئوية لإزالته تزداد عند درجة حرارة ثابتة.[4]

لهذا فإننا نسعى من خلال بحثنا دراسة مدى إمكانية إزالة أيون الكادميوم من محاليله المائية باستخدام الطين المحلي لمنطقة تقرت كبديل كفؤ للمواد المازة الأخرى.

وعلى ضوء هذا فإن بحثنا يتجزأ إلى خمسة فصول وهي كالتالي:

- **الفصل الأول:** يشمل عموميات حول الطين يتضمن مجمل المعلومات عن الطين بداية من أصل منشئه ، كيفية تشكله ، أصنافه ، خصائصه وأهميته واستعمالاته، وختامه بتعريف ظاهرة الإمتزاز، أنواعه و نظرياته.
- **الفصل الثاني:** يشمل على الكادميوم وأثره في التلوث المائي والبيئي حيث تطرقنا إلى (تعريف التلوث، مفهوم تلوث المياه، ملوثات المياه ومصادره) و كذلك التعريف بالمعادن الثقيلة ومجمل المعلومات عن الكادميوم(تعريفه، مصادره، إستخداماته، خصائصه ومساوئه).
- **الفصل الثالث:** يضم الطرق الطيفية(مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، حيود الأشعة السينية XRD، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئيةUV-VIS).
- **الفصل الرابع:** يشمل طرق وأدوات الدارسة حيث يتضمن منطقة الدارسة، تحديد قوام التربة، تنقية وغسل الطين، تحديد الشروط المثلى للتعقيد (تحضير المحاليل، تحديد الطول الموجي الأعظمي)، تحضير المنحنى المعياري، معالجة محلول نترات الكادميوم بالطين تحت تغيرات الرج، زمن التماس، الكتلة.
- **الفصل الخامس:** يتضمن نتائج التحاليل المتوصل إليها ومناقشتها والخلاصة العامة لهذا العمل.

وأخيرا أنهينا عملنا بخلاصة عامة وتطلعات مستقبلية خاصة في هذا الموضوع.

الجانب النظري

الفصل الأول
عموميات حول الطين

I- تمهيد:

يعد الإمتزاز على المواد الصلبة من الطرق الفعالة لإزالة الملوثات الكيميائية من الأنظمة المائية، ويعد الكربون المنشط من المواد الفعالة والمنافسة في هذا المجال إلا أن كلفة إنتاجه لازالت تعد عالية ولاسيما في بلدان العالم الثالث ، لذلك بدأ العديد من العاملين في هذا المجال من البحث عن بدائل كمواد مازة جديدة وجيدة، معتمدين على ماهو متوفر من مواد طبيعية وتعد الأطيان من المواد البديلة والفعالة وقليلة التكلفة التي يمكن استخدامها في هذا المجال [4].

كما يلعب طبيعة السطح الماز دور مهم وله أهمية بالغة في إمتزاز الأيونات من خلال نوع الشحنة والمساحة السطحية للمادة وحجم المسامات وتوزيعها على السطح الماز [5].

II- أصل كلمة الطين:

الطين أصله من الكلمة اليونانية أرجيلوس المستمدة من الأرجوس الذي يعني اللون الأبيض، تم ترجمتها إلى اللاتينية أرجيلا إسنادا للون المواد المستخدمة في السراميك، يحتوي الطين الخام عموما على جسيمات أولية يقل قطرها على 2 ميكرومتر [6].

الطين لن يكون له نفس بنية التربة او الصخور ميكانيكا أو فيزيائيا، فإنه يحدد حسب مجموعة الأنواع المعدنية أو حجم الجسيمات التي به، فهو يتكون من جزئيات معدنية يقل قطرها على 2 ميكرومتر، ويتكون الطين الخام عموما من خليط معدني (الكلونيت ،مونترولونيت .....) وبعض الشوائب من صخورأخرى، وله هياكل وخصائص مختلفة اعتمادا على تكوين وتركيز المعادن التي به ويستخدم عادة للإشارة لصخور الرسوبية المختلفة [7].

وتتكون بعض هذه الشوائب من[7] :

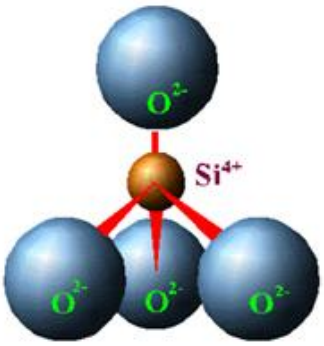
- ✓ أكاسيد وهيدوكسيدات السيليكون (الكوارتز)
- ✓ المعادن الحديدية (أكسيد الحديد الأسود Fe_3O_4 (الماغنتيت)، $(Fe_2O_3$
- ✓ الكربونات (الكلس $CaCO_3$)
- ✓ أكاسيد وهيدوكسيدات الألمنيوم$(Al(OH)_3)$
- ✓ المواد العضوية .

III- الوحدة البنائية لطين :

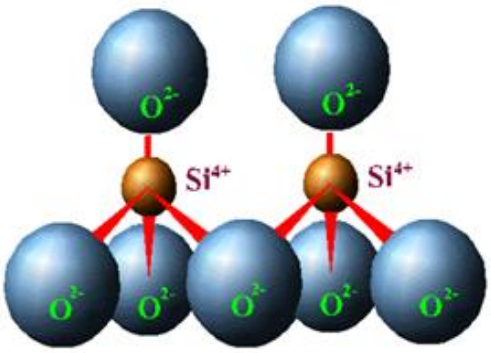
تتشكل الوحدة البنائية لطين من طبقات السيلكا التي تتكون من وحدات التتراهيدرات (رباعية الاوجه) تحتل ذرات الأكسجين الأركان الأربع (الشكل 1)، بينما يشغل ايون السيلكون (Si^{4+}) الفراغ الموجود بين ذرات

الأكسجين، تتشابك الوحدات المتتالية من طبقات تتراهيدرات عن طريق الإشتراك في ذرات الأكسجين القاعدية للشكل الهرمي مكونة طبقة من السيلكا (الشكل 2) [7].

ويختلف الأيون الموجود بين ذرات الأكسجين حسب حجم التجويف ونصف قطر الكاتيونات نجد Si^{+4} Al^{+3} وأحيانا Fe^{+3} [8] كما هو موضح في **الشكل(1)** ،**الشكل(2)** و **الشكل(3)**.

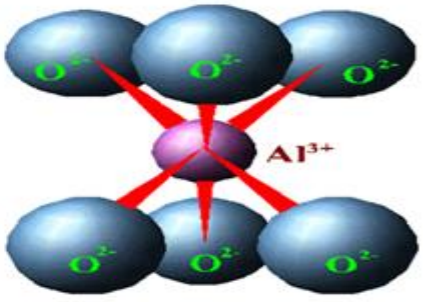


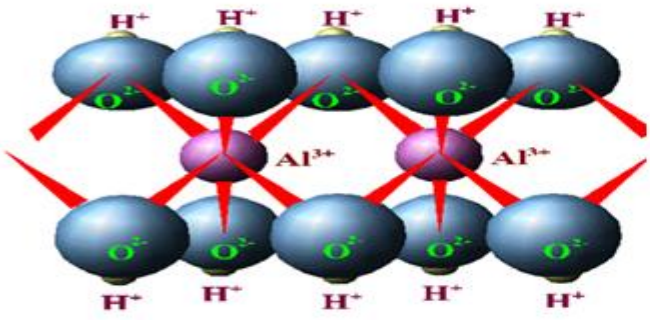
الشكل(1): طبقة التتراهيدرات [7]



الشكل(2): طبقة السيلكا [7]

وحدات الأكتاهيدرات هي طبقات هيدروكسيد الالمنيوم، هي عبارة عن ستة ذرات من الأكسجين أو الهيدروكسيل، على شكل هرمي مزدوج له قاعدة رباعية و ثمانية الأوجه، يشغل الألمنيوم مركز الهرم $(Al_2(OH)_6)$ (الشكل 3). [9]، وتسمى بالأكتاهدرات الثنائية (الجباسيت)[10].





الشكل(3): وحدة الأكتاهيدرات و طبقات الأكتاهيدرات [10].

وحدات الأكتاهيدرا الثلاثية وهي طبقات المغنيسيوم وتدعى بالبروسايت [10]وهي تختلف عن الأكتاهيدرا بوجود الأيون المركزي المغنيسيوم الذي يحتل فيها جميع المواقع البلورية $(Mg_3(OH)_6)$ [9].

IV- الشحنة الكهربائية السطحية للطين:

تتميز أغلبية الطين بشكل رئيسي بسطح كهربائي ،ويعود ذلك إلى التبديلات المتشابهة والتغيرات البيئية، فتظهر لنا نوعين من الشحن[7].

IV- 1-الشحنة السطحية الدائمة:

الشحنة الدائمة سالبة بشكل عام وتقع على السطح ، وتنجم عن البدائل المتشابهة في صفائح الطين الناتجة عن استبدال الكاتيونات المعدنية بمعدن آخر أقل تكافؤ وبالتالي يؤدي إلى عجز في الشحنة على سطح الصفائح، فتقابلها الكاتيونات التعويضية مثل: K^+, Na^+, Li^+ ,Ca^{2+} أو Mg^{2+} [7].

IV- 2- الشحنة السطحية المتغيرة:

يمكن أن تكون موجبة أو سالبة تقع هذه الشحنة على حواف الصفائح، يعتمد ظهورها على درجة حموضة PH المحلول، في البيئة الحمضية المعادن الكيميائية المشحونة إيجابا هي الغالبة، بينما في الوسط الأساسي تكون الأنواع المشحونة سالبا هي الغالبة [7].

V- سعة التبادل الكاتيوني(CEC):

قدرة تبادل الكاتيوني هي قدرة الطين على تبادل الكاتيونات التعويضية، تعتمد على كل من الشحنة الدائمة والشحنة المتغيرة، ويعتمد على عدد الكاتيونات أحادية التكافؤ وثنائية التكافؤ(K^+, Na^+ , Li^+ ,Ca^{2+}أوMg^{2+}) التي عوضت عن الشحنة الكهربائية من 100غ من الطين المكلس في درجة حموضة تقدر بـ7، يعبر عنها بميلي مكافئ لكل 100 غرام من الطين (meq/100g) [7].

VI- مساحة السطح النوعي للطين (S):

من الخواص المميزة للجسيمات الصغيرة جدا، أنها تمتاز بمساحة سطوحها النوعية الكبيرة جدا ويعبر عنها ب (m^2/g) [11]، أو ب (cm^2/g) وهو سطح صفائح الطين [9].

تكون مساحة السطح مساوية لنسبة الأحجام على سطح الصفائح السيليكاتية ، ولهذا السبب فإن الطرق الأكثر استخداما هي التي تحدد سطح السيليكات الورقية التي تعتمد على الإدخال التدريجي للكاشف إلى المحاليل المائية حتى تصل الى درجة التشبع [12].

جدول(1) يوضح قيم المساحة السطحية النوعية والسعة التبادلية ونوعية الشحنة لبعض المعادن الطينية [10].

جدول(1) يوضح قيم المساحة السطحية النوعية والسعة التبادلية ونوعية الشحنة لبعض المعادن الطينية[10].

المعادن الطينية	المساحة السطحية النوعية (m^2/g)	السعة التبادلية للكاتيونات (meq/kg)	نوعية الشحنة معتمدة وغير معتمدة على pH
الكاؤولينايت	20-10	15-1	معتمدة
الهالوسايت	45-10	50-40	معتمدة
الفيرمكيولايت	800-600	150-120	معتمدة وغير معتمدة
الإلايت	200-100	-	معتمدة وغير معتمدة
الكلورايت	150-70	40-10	معتمدة وغير معتمدة

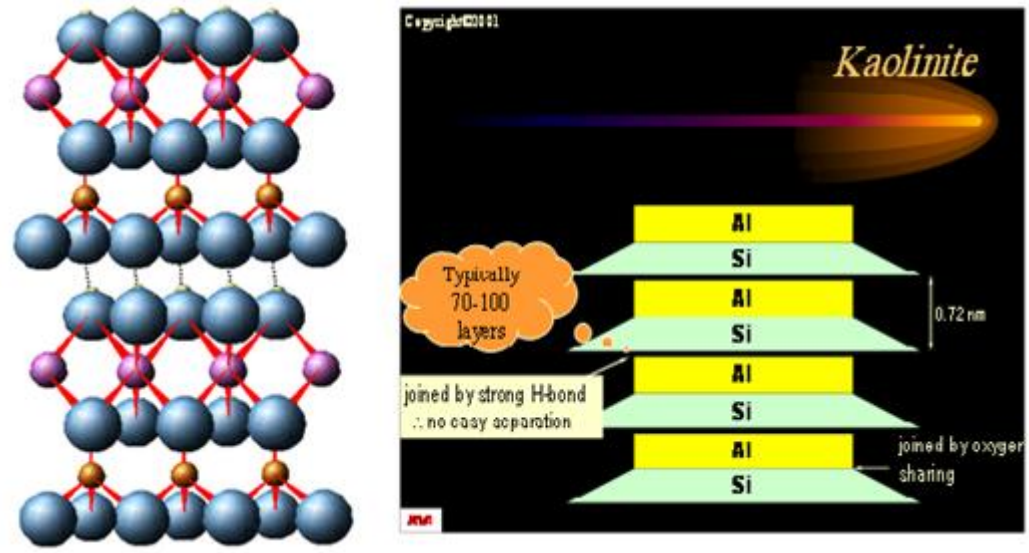
VII- أصناف الطين :

تقسم المعادن الطينية بالاعتماد على عدد طبقات التترهيدرات مع عدد طبقات الأكتاهيدرات الى ثلاث أنواع وهي مجموعة معادن العائلة الثنائية (1:1)(T-O)، معادن ثلاثية الطبقة (1:2) (T-O-T)،و الصنف الثالث معادن العائلة الرباعية (T-O-T-O)1:1:2[7].

VII-1- مجموعة معادن العائلة الثنائية (1:1) (T:O) :

وتتألف من ارتباط طبقة واحدة من التترهيدرات مع طبقة واحدة من الأكتاهيدرات مثل الكاؤولينايت (Kaolinite) [8] وتتميز ببعد بلوري في حدود 7 انغستروم (A°) [9] (الشكل 4) وهي تمتلك أهم الخصائص التالية :

- ✓ لا تتمدد في الماء لوجود الروابط الهيدروجينية بين طبقاتها الداخلية. لذلك تمتلك مساحة سطحية نوعية منخفضة لعدم تمدد سطوحها الداخلية.
- ✓ لا يوجد إحلال أيوني متماثل فيها لتراص وتلاحم طبقاتها، وإنما مصادر الشحنات على سطوحها نتيجة لتكسر الحواف والمعتمدة على تفاعل الوسط(pH). لذلك تمتلك سعة تبادلية للأيونات الموجبة منخفضة[10].
- ✓ سمك الطبقة(épaisseur)،عند تشخيصها بالأشعة السينية الحائدة (XRD) 7.37أنغستروم الكاؤولينايت (الشكل4) (A°).
- ✓ لا تتأثر بالحوامض لكونها تنشأ في ظل تفاعل(pH) مائل إلى الحمضية يعد من أهم العوامل المكونة لهذه المعادن، وإنما تتأثر بالتسخين[10].



الشكل(4): سمك الطبقة وكيفية ارتباط الوحدات البنائية

في معدن الكاولينيت $Si_4Al_4O_{20}(OH)_8$ [10]

VII-2- مجموعة معادن العائلة الثلاثية (T:O:T)(1:2):

تتألف من طبقتين تتراهيدرات مع طبقة واحدة من الأوكتاهيدرات مثل illite [8] و سمكتاتس smectites و فيرميكوليتس vermiculites [8]، ولها بعد بلوري محصور مابين9.4 و14 أنغستروم(A°) [7].

وتنقسم الى نوعين:

VII-2-1- عائلة المعادن الثلاثية:

مثل الأليت وسمكتاتس وفيرميكوليس وتمتلك أهم الخصائص الآتية:

- ✓ تسود فيها عمليات التمدد والانكماش لقابلية تمدد سطوحها الخارجية والداخلية بسبب الروابط التساهمية الضعيفة المتمثلة بقوى فاندرفالس الناتجة عن ترتيب الوحدات البنائية المكونة لمجموعة هذه المعادن الطينية التي تكون الواحدة فوق الأخرى، مما يحصل تجاور بين مستويات الأوكسجين في طبقات التتراهيدرات وعملية تنافر على أثرها تحصل تشققات أو فراغات منتظمة تسمح دخول الماء والمركبات العضوية وغيرها من الأيونات ينتج عنها تمدد سطوح تلك المعادن الطينية أثناء الترطيب، وانكماش خلال دورات التجفيف، لذلك تمتلك مساحة سطحية نوعية عالية نتيجة لتمدد سطوحه الخارجية والداخلية [10].

- ✓ الإحلال المتماثل منتشر في طبقتي التتراهيدرات و الأوكتاهيدرات وغير معتمد على تفاعل الوسط (pH)، لذلك تمتلك سعة تبادلية للأيونات الموجبة عالية لكون الإحلال المتماثل يساهم 80% من السعة التبادلية [10].
- ✓ تتأثر بالحوامض كونها تنشأ في ظروف مائلة الى القاعدية، وتتحطم بالتسخين لوجود المكونات الطيارة المتمثلة بالماء والمجاميع الهيدروكسيلية [10].
- ✓ لا تثبت البوتاسيوم والأمونيوم لانخفاض شحنتها التي يكون مصدرها طبقة الأوكتاهيدرات بعيدة عن السطح وفق قانون كولوم الذي ينص على أن قوة التجاذب تتناسب عكسيا مع مربع المسافة. وإنما الأيون الخارجي المطلوب لموازنة الشحنة السطحية هو الصوديوم في جميع تلك المعادن الطينية [10].

VII-2-2- عائلة المعادن السلسيلية:

تتكون نتيجة لترتيب الوحدات البنائية المتمثلة بالتترهيدرات والأوكتاهيدرات على هيئة سلاسل مزدوجة ذات تركيب كيميائي(Si_4O_{11}) تشمل مجموعة صغيرة من المعادن الطينية أهمها الباليكورسكيت (Palygorskite) و الاتابلغيت (Attapulgite) المتماثلان في التركيب البلوري والمختلفان فقط بطول أليافهم التي تكون أطول في الباليكورسكايت. ومعدن السيبوليت (Sepiolite) الذي يختلف عنهما باتساع طبقة الأوكتاهيدرات نتيجة لاتساع الممرات المائية فيه التي تبلغ قيمتها 3.8× 9.4 انغستروم(A°). وتمتاز بأهم الخصائص الآتية [10]:

- ✓ وجود قنوات أو ممرات ناتجة عن تناوب طبقات التتراهيدرات مرة الى الأعلى ومرة الأسفل وارتباطها مع الأوكتاهيدرات بذرات الأوكسجين مسببة تلك الفراغات التي تمتلئ غالبا بالماء أو الأيونات الموجبة(الشكل5) [10].

طبقة تتراهيدرات	طبقة تترهيدرات
ممر مائي	طبقة أوكتاهيدرات
طبقة تتراهيدرات	طبقة تتراهيدرات
طبقة أوكتاهيدرات	ممر مائي
طبقة تتراهيدرات	طبقة تتراهيدرات

الشكل(5)الوحدات البنائية للمعادن الطينية السلسلية وتعاقب طبقاتها [10]

- ✓ الإحلال المتماثل فيها يحصل عند طبقتي التتراهيدرا والأوكتاهيدرا، ولكون موازنة الشحنة السطحية تتم من قبل الإحلال المتماثل في كلا الطبقتين والسعة التبادلية لأيوناتها الموجبة بين20-45 سنتيمول شحنة كغم$^{-1}$ [10].
- ✓ المسافة القاعدية أو البعد البلوري المميز لمعدن الباليكورسكايت10.4أنغستروم(A°) وفي معدن السيبولايت يكون أعلى(12.1أنكستروم(A°)) نتيجة لاتساع طبقة الأوكتاهيدرا فيه [10].

VII-3- مجموعة معادن العائلة الرباعية (2:2) أو 1:1:2(T-O-T-O)

تتألف من طبقتي تتراهيدرات رباعية السطوح بينهما طبقة وسطية من الأوكتاهيدرات معادنها الكلوريت [8]، البعد البلوري لهذا النوع هو 15 انغستروم(A°) [7]،بأنواعه الثلاثة الحقيقي والرسوبي والمنتفخ [10].

VIII- خصائص ودور المعادن الطينية:

- ✓ للمعادن الطينية خصائص خاصة جدا ويعود ذلك إلى الحجم الصغير التي تتمتع به، وهيكل الجسيمات المتميز وشحنتها السالبة.
- ✓ إصلاح الماء عن طريق الإمتزاز.
- ✓ تبادل الكاتيونات.
- ✓ الشكل والسطح النوعي [6].
- ✓ وفرة في الطبيعة [7].

VIII- مبادئ تصنيف المعادن الطينية:

توجد عدة أنواع من المعادن الطينية يمكن أن تصنف وفق أهم المبادئ المتعارف عليها في تسمية كل معدن يتشابه مع المعدن الأخر ويختلف عنه في بعضها، وهي مبينة على النحو الآتي[10].

VIII- 1- ارتباط عدد طبقات التتراهيدرا مع الأوكتاهيدرا:

عندما ترتبط طبقة واحدة من التتراهيدرات مع طبقة واحدة من الأوكتاهيدرات تسمى بمعادن العائلة الثنائية(1:1) مثل الكاؤولينيات والهالوسيت والسربنتين (Serpentine) وعندما ترتبط طبقتان من التتراهيدرات مع طبقة واحدة من الأوكتاهيدرات تسمى بالعائلة الثلاثية (1:2) تتمثل بمعادن السمكتتيت(Smectite) مثل معدن المونتموريلونيت الكالسيومي أو الصوديومي والبيدليت (Beidelite).وكذلك تشمل العائلة الثلاثية مجموعة معادن الفيرمكيوليت و الأليت، إضافة الى المعادن الطينية السلسلية مثل الباليكورسكيت والسيبوليت في حين ارتباط طبقتين من التتراهيدرات مع طبقتين من

الأوكتاهيدرات تسمى بالعائلة الرباعية(2:2)أو(1:1:2) مثل معادن الكلورايت الحقيقي والرسوبي والمنتفخ [10].

جدول(2) يوضح أصناف بعض المعادن الطينية[8]

نوع الطبقة التتراهيدراتT الأوكتاهيدرات O	نوع المعدن	انواع المعادن الطينية
T-O	Kaolinite Halloysite Dickite	Kaolinites
T-O-T	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Smectites
T-O-T	Illite	Illites
T-O-T-O	Chlorite	Chlorites
T-O-T	Sepiolite (écume de mer)	Sepiolites Palygorskites

VIIII- 2- نوع النظام البلوري:

في مجموعة المعادن(1:1) فان الكاؤولينيات والدايكايت(Dickite) والناكريت (Nacrite) لهم نفس التركيب الكيميائي بحيث يدعى الدكيت بالكاؤولينيات رقم2 والناكريت بالكاؤولينيات رقم4 لكن يختلفوا بالنظام البلوري، إذ إن الكاؤولينيات يمتلك نظام ثلاثي الميل والأكثر انتشارا وثباتا في درجات الحرارة المنخفضة، في حين الداكيت والناكريت في نظام أحادي الميل ومن معادن مجموعة الكاؤولينيات الأقل شيوعا [10].

VIIII- 3- وجود طبقات منفردة من جزئيات الماء:

عند وجود هذه الطبقة المائية في التركيب البنائي للمعدن الطيني يدعى بالمائي مثل معدن الهالوسيت الذي يماثل تركيب الكاؤولينيات لكن يختلف عنه من حيث وجود تلك الطبقة المائية. وعليه فمعدن الكاؤولينيات يدعى باللامائي وكذلك في معادن المجموعة(1:2) مثل المونتموريلونيت يدعى بالمائي والمايكا باللامائي [10].

VIIII- 4- طبقة الأوكتاهيدرات:

معدن الكاؤولينيات والسربنتين من مجموعة(1:1) وبنظام بلوري واحد لكن يختلفان في نوع طبقة الأوكتاهيدرات الثنائية (الجبسايت) يمتلكها معدن الكاؤولينيات، في حين طبقة الأوكتاهيدرات الثلاثية يمتلكها السربنتين [10].

VIIII- 5- نوع الأيون السائد في طبقة الأوكتاهيدرات أو التتراهيدرات:

الفيرمكيوليت ثنائي الطبقة من الأوكتاهيدرات يحتوي على أيون الألمنيوم و المغنيسيوم والصوديوم مع وجود الكالسيوم، في حين الفيرمكيوليت ثلاثي طبقة الأوكتاهيدرات تحتوي على أيون المغنيسيوم والحديد مع وجود الكالسيوم والألمنيوم. ومعدن البيدليت يحتوي على أيون الألمنيوم(Al^{+3}) في طبقة الأوكتاهيدرات الثنائية. في حين المونتموريلونيت يكون أيون السليكون(Si^{+4}) شاغلا لجميع مواقع التتراهيدرات وبطبقة أوكتاهيدرات ثنائية إما الكالسيوم أو الصوديوم فيها. وفي حالة وجود السليكون شاغلا لجميع المواقع البلورية في طبقة التتراهيدرات مع إحلال أو إشغال أيون الحديديك (Fe^{+2}) لمواقع الأوكتاهيدرات يدعى بمعدن النترونيت [10].

X-عوامل تؤثر في نوعية وجود المعدن الطيني بالتربة:

أهمها:

X-1- تركيز الأيون الموجب:

كلما كان تركيزه عاليا في محيط التكوين كلما كان الأكثر تهيئة في دخوله الى الفراغ البلوري الموجود في تركيبة المعدن الطيني، لاسيما طبقة الأوكتاهيدرات المتضمنة تلك الفراغات البلورية التي يمكن أن تشغل من قبل الأيون الموجب وهي عادة يبلغ عددها ثلاثة لكل وحدة أوكتاهيدرات [10].

X-2- الحجم أو القطر الأيوني:

عندما يكون حجمه مقاربا أو مساويا الى حجم ذلك الفراغ البلوري دون غيره من الأيونات يصبح مؤهلا للدخول فيه [10].

X-3- تكافؤ الأيون:

عندما يمتلك الأيون عدد تكافؤ عالي يتنافس مع غيره من الأيونات للدخول في ذلك الفراغ البلوري [10].

X-4- الألفة(Affinity):

مفهوم يستعمل في الكيمياء عندما يتوافق أيون مع أيون آخر بالسلوك وطبيعة اتحادهما أو وجودهما بنفس الظروف والعوامل البيئية السائدة وعليه فإن الألفة الأيونية لها دور في دخول ذلك الأيون مع أيون آخر في الفراغ البلوري [10].

X-5- تفاعل التربة (الوسط) (pH):

عندما يكون الوسط حامضي يسهم في دخول الأيونات ذات الطبيعة الحمضية كالسليكون والألمنيوم في ذلك الفراغ البلوري. وعندما يكون المحيط قاعدي الذي يسمح بوجود الأيونات ذات الطبيعة القاعدية كالمغنيسيوم والكالسيوم يمكن أن يحتل منها الفراغ البلوري ذلك الأيون المتميز بالتركيز والتكافؤ والحجم الأيوني والألفة [10].

IX- أهمية الطين واستعمالاته: [9]

لطين أهمية كبيرة في حياتنا اليومية من عدة نواحي وتكمن هذه الأهمية في استعمالاتها المتعددة ومنها:

- ✓ مبيض ومطهر للملابس والأقمشة.
- ✓ تنقيه المياه.
- ✓ تستعمل كعلاج مضاد.
- ✓ علاج الأمراض الداخلية والخارجية.
- ✓ تصنيع السيراميك والعظام الاصطناعية.
- ✓ تنقية الزيوت.
- ✓ تخزين النفايات المشعة في طبقات الطين.
- ✓ دمجه مع مواد معينة لتقوية الهياكل مثل تصنيع أثاث الحدائق.
- ✓ له قدرة عالية في الإدمصاص.

IIX- ظاهرة الإمتزاز:

الإمتزاز هو عملية معالجة مكيفة بشكل جيد للقضاء التام على مجموعة كبيرة جدا من المركبات السامة في بيئتنا وهي تستخدم أساسا لمعالجة المياه و الهواء، تسمح هذه العملية بشرح خاصية بعض المواد لقدرتها على تثبيت بعض جزيئاتها على سطحها (الغازات، الأيونات المعدنية، الجزيئات العضوية...الخ) بطريقة عكوسة [6].

IIX- 1 - تعريف الإمتزاز:

هو العملية التي يحدث فيها إلتصاق لجزيئات أو ذرات أو أيونات المادة الممتزة عل سطح الجسم الماز حيث تتكون طبقة جزيئية رقيقة على السطح ألماز وتدعى الظاهرة عندئذ بالإمتزاز أحادي الجزيئة، ويشتمل الإمتزاز أحيانا على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الإمتزاز وتسمى هذه لعملية عندئذ بالإمتزاز متعدد الطبقات [13]،[14].

وفي ضوء تعريف عملية الإمتزاز فإن المادة التي يحدث لها إمتزاز تسمى " المادة الممتزة " بينما السطح الذي تحدث عليه عملية الإمتزاز بـ " السطح الماز"[13].

IIX- 2 - أنواع الإمتزاز:

IIX- 2 -1-الإمتزاز الفيزيائي :

يطلق على حالة الإمتزاز التي تكون فيها قوى التجاذب بين الجزيئات الممتزة وجزيئات الجسم الماز ذات طبيعة فيزيائية مثل قوى فاندرفالس ويتميز هذا الإمتزاز بطاقته الضعيفة والتي لا تتجاوز 10 كيلو حريرة للمول الواحد[13].

IIX- 2-2 -الإمتزاز الكيميائي:

يشكل الجسم الماز روابط كيميائية مع جزيئات الغاز الممتزة في حالة الامتزاز الكيميائي، إن تلك الروابط المماثلة للروابط القائمة بين ذرات الجزيء تتمتع بقوى أكبر بكثير من الروابط الفيزيائية ويؤدي هذا النوع من الإمتزاز إلى تشكيل مركب كيميائي بين ذرات الممتز و ذرات الجسم الصلب[15].

IIX- 2 -3- الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي:

- ✓ قيمة حرارة الإمتزاز الكيميائي أكبر من حرارة الإمتزاز الفيزيائي.
- ✓ الإمتزاز الفيزيائي يميل إلى الحدوث في درجة حرارة تقرب أو تقل درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب عكس الكيميائي الذي يحدث في درجات حرارة عالية على درجة غليان المادة الممتزة.
- ✓ الإمتزاز الكيميائي يحتاج إلى طاقة تنشيط بينما الفيزيائي لا يحتاج لذلك.
- ✓ الإمتزاز الكيميائي يمتاز بالخصوصية عكس الفيزيائي لا يمتلكها.
- ✓ يتكون في الامتزاز الكيميائي طبقة وحيدة من المادة الممتزة على السطح ألماز عكس الإمتزاز الفيزيائي قد يتعدى الطبقة الواحدة عند ضغط و درجة حرارة مناسبين.
- ✓ الإمتزاز الكيميائي يتكون من روابط كيميائية أما الفيزيائي قوى تجاذب من نوع فاندرفالس.
- ✓ سرعة الإمتزاز للإمتزاز الكيميائي بطيئة بينما في الفيزيائي سريعة [14].

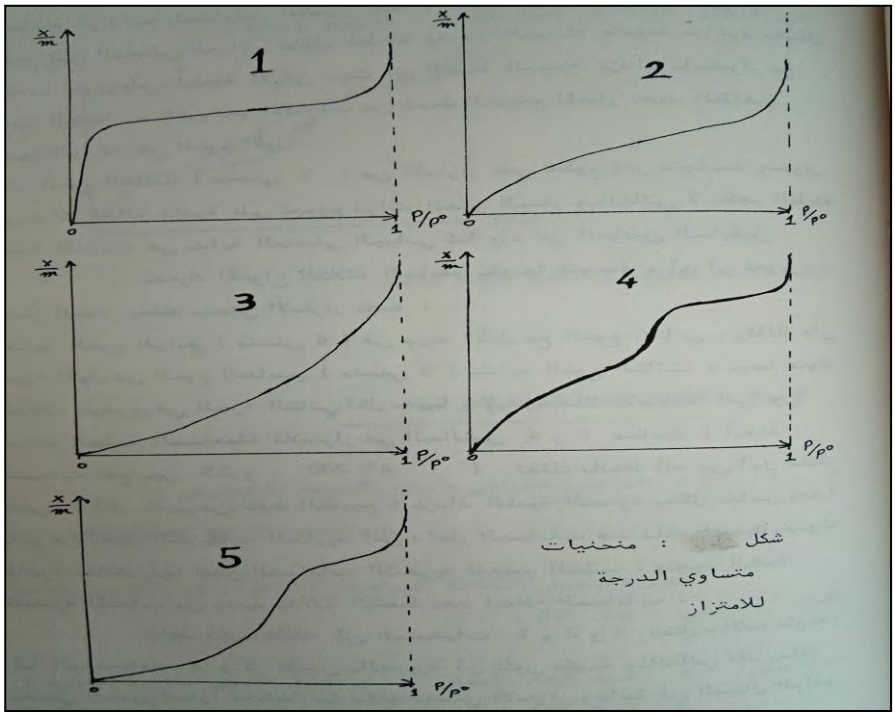
IIX- 3 - إيزوتارم الإمتزاز:

لا تتصرف كل أنظمة ماز/ ممتز بنفس الطريقة، غالبا ما يتم التعامل مع ظواهر الإمتزاز حسب سلوكها المتساوي الحرارة. حيث تصف منحنيات الإيزوتارم العلاقة القائمة عند توازن الإمتزاز بين الكمية الممتزة وتركيز المذاب في مذيب معين عند درجة حرارة ثابتة[6].

❖ **تصنيف ايزوتارم الإمتزاز:**

أجرى الباحثون Brunaurer, Deming,tller في عام 1940 دراسة مستفيضة لكافة النتائج التجريبية التي نشرت في الدوريات العلمية حتى ذل التاريخ عن الإمتزاز و وجدوا أن بالإمكان تصنيف جميع النتائج ضمن خمس مجموعات رئيسة[15].

توضح (الشكل 6) المنحنيات الخمسة المقترحة من قبل الباحثين الثلاثة[15].



الشكل (6) منحنيات الإمتزاز [15]

IIX- 4 - نظرية الإمتزاز:

IIX- 4- 1 - نموذج لانغمير:

اقترح لانغمير أول نظرية أساسية لإدمصاص الغاز على مواد صلبة عام 1918 ويستند هذا النموذج على 03 فرضيات :

- الإمتزاز موضعي ولا يؤدي إلا إلى تكوين طبقة وحيدة.
- جميع المواقع متكافئة والسطح موحد.
- لا يوجد تفاعل بين الجزيئات الممتزة[6].

ايزوتارم لانغمير يعبر عنه بالعلاقة (1) التالية[7]:

$$C_e/Q_e = 1/(Q_{max} K_L) + C_e/Q_{max} \quad .....1$$

حيث: Q_e :كمية الممتز المدمصة على وحدة الكتلة للماز عند الإتزان (mg/g) .

C_e : تركيز الممتز في المحلول عند الإتزان (mg/l).

Q_{max} : الكمية الحدية المدمصة (mg/g).

K_L : ثابت الإمتزاز للانغمير (L/mg) [7].

IIX- 4- 2 - نموذج فراندليش :

عام 1894 قام فراندليش بنشر إيزوتارم يحمل إسمه وهي معادلة تجريبية تستخدم لوصف الأنظمة غير المتجانسة والتي تتميز بمعامل عدم التجانس 1/n ، تصف هذه المعادلة الإمتزاز العكوس، ولا تقتصر على تشكيل أحادي الطبقة [7] ويوصف بالمعادلة(2) التالية[7]:

$$Q_e=K_F[C_e]^{1/n}.....2$$

حيث : Q_e : كمية الممتز المدمصة على وحدة الكتلة للماز عند الإتزان (mg/g) .

C_e : تركيز الممتز في المحلول عند الإتزان (mg/l).

K_F : ثابت فراندليش (L/g).

1/n: معامل عدم التجانس

يمكن الحصول على شكل خطي من تعبير فراندليش عن طريق لوغاريتم المعادلة السابقة (2) [18].

$$\ln Q_e=\ln K_F +1/n \ln C_e .....3$$

الفصل الثاني

الكادميوم وأثره في التلوث المائي والبيئي

I- مدخل:

إن طبيعة النظام البيئي هو التوازن بين مختلف عناصره، فإذا ما تغير عنصر من عناصره هناك إستجابة تحدث لمواجهة ذلك التغيير والحفاظ على التوازن، هذا في حالة ما إذا كان التغيير حديث ومؤقت، أما إذا كان التغيير كبير و بإستمرار فإن النظام البيئي لا يستطيع إرجاع التوازن مما يؤدي إلى ظهور المشكلات البيئية مثل التلوث، التغييرات المناخية، الاحتباس الحراري.....الخ[16].

II- تعريف التلوث:

يعرف التلوث انه كل التغيرات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية التي تؤثر على البيئة سلبا تعجز معه الأنظمة البيئية عن استيعابها، والإنسان هو السبب الرئيسي والأساسي في إحداث عملية التلوث في البيئة [16].

وحسب تعريف منظمة التعاون والتنمية الاقتصادية الصادرة في 1974/11/14 بأنه" إدخال مواد أو طاقة بواسطة الإنسان سواء بطريقة مباشرة أو غير مباشرة إلى البيئة بحيث يترتب عليها آثار ضارة من شأنها أن تهدد الصحة الإنسانية أو تضر بالموارد الحية وبالنظم البيئية أو تنال من قيم التمتع بالبيئة أو تعوق الاستخدامات الأخرى المشروعة لها" [17].

و حسب المشرع الجزائري " هو كل تغيير مباشر أو غير مباشر للبيئة، يتسبب فيه كل فعل قد يحدث وضعية مضرة بصحة وسلامة الإنسان، النبات، الحيوان، الهواء، الجو، الماء، الأرض والممتلكات الجماعية و الفردية" [16].

II-1- مفهوم تلوث المياه :

كما جاء في تعريف منظمة الصحة العالمية عام 1961 لتلوث المياه على أنه :"هو أي تغيير يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي إلى تغير في حالتها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة بحيث تصبح المياه أقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها سواء للشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي أو غيره[18].

II-1-1- ملوثات الماء:

تنقسم المواد التي يمكن لها تلويث المياه إلى ثماني مجموعات، وكل منها يضم عدد من المكونات لها خصائص أو تأثيرات معينة على نوعية الماء، وتنحصر هذه المجموعات فيما يلي:

- مواد بيولوجية مسببة للأمراض، مثل بكتيريا الممرضة المؤثرة على صحة الإنسان وتسبب له أمراض مثل: حمى التيفويد والكوليرا.
- مواد سامة مثل الزرنيخ،الرصاص،الكادميوم..الخ، بالإضافة إلى أنواع مختلفة من المركبات الكيميائية العضوية(مبيدات ، مذيبات، منظفات،زيوت ودهون ...).

– مغذيات غير عضوية مثل: النيتروجين و الفوسفور التي تنتج عن إضافة الأسمدة للأراضي الزراعية.

– كيماويات ذائبة في الماء(أملاح، أحماض وأيونات المعادن الثقيلة).

– مواد صلبة معلقة(أتربة، مواد غير ذائبة).

– مواد مشعة مثل اليورانيوم والراديوم... الخ.

– حرارة(ذوبانية الأكسجين تعتمد على الحرارة).

– المخلفات التي تستهلك الأكسجين الحيوي(مواد عضوية) [18].

II-1-2 مصادر تلوث المياه:

المياه يمكن تلويثها من عديد من المصادر، والتي يمكن تحديدها على النحو التالي:

أ- مصادر طبيعية: تشمل الأمطار، العواصف، الغبار، الإشعاعات المختلفة، الغازات والمعادن الذائبةالساقطة مع الأمطار، حبيبات تآكل التربة والصخور.

ب- مصادر الصرف الصحي: تتمثل في المخلفات الآدمية من الأفراد، مخلفات الحيوانات، أجسام الحيوانات، المواد العضوية، المستشفيات ، لتجمعات البشرية ...الخ.

ج- مصادر الصرف الصناعي: تشمل مخلفات المصانع، الكيماويات بأنواعها، الأصباغ، الأدوية، المعادن، الغازات ..الخ.

د- مصادر الصرف الزراعي: وتشمل مياه الري، الأسمدة، المبيدات، بقايا التربة...الخ.

هـ- المصادر من النفط ومشتقاته: التسرب ، الحوادث، الأخطاء في عمليات الإستكشاف و الإستخراج والنقل بمختلف صوره...الخ.

و- المصادر من المبيدات المختلفة: الزراعية، المنزلية، سوء الإستخدام...الخ.

ز- المركبات والمواد المشعة: التداول ، النقل، التسرب، الأخطاء البشرية...الخ [19].

III- المعادن الثقيلة:

تعرف المعادن الثقيلة بأنها تلك العناصر التي تزيد كثافتها 5 أضعاف كثافة الماء(5 ملغ/سم^3) وهي لها تأثيرات سلبية على البيئة عند الإفراط في استخدامها كما تؤثر على صحة الإنسان والحيوان والنبات، ومن بينها: الرصاص، الكادميوم، الزئبق، الزرنيخ، السيلنيوم، الزنك والنحاس وهي أخطر المواد السامة التي تلوث التربة،الماء والهواء، مسببة أضرار فادحة [16].

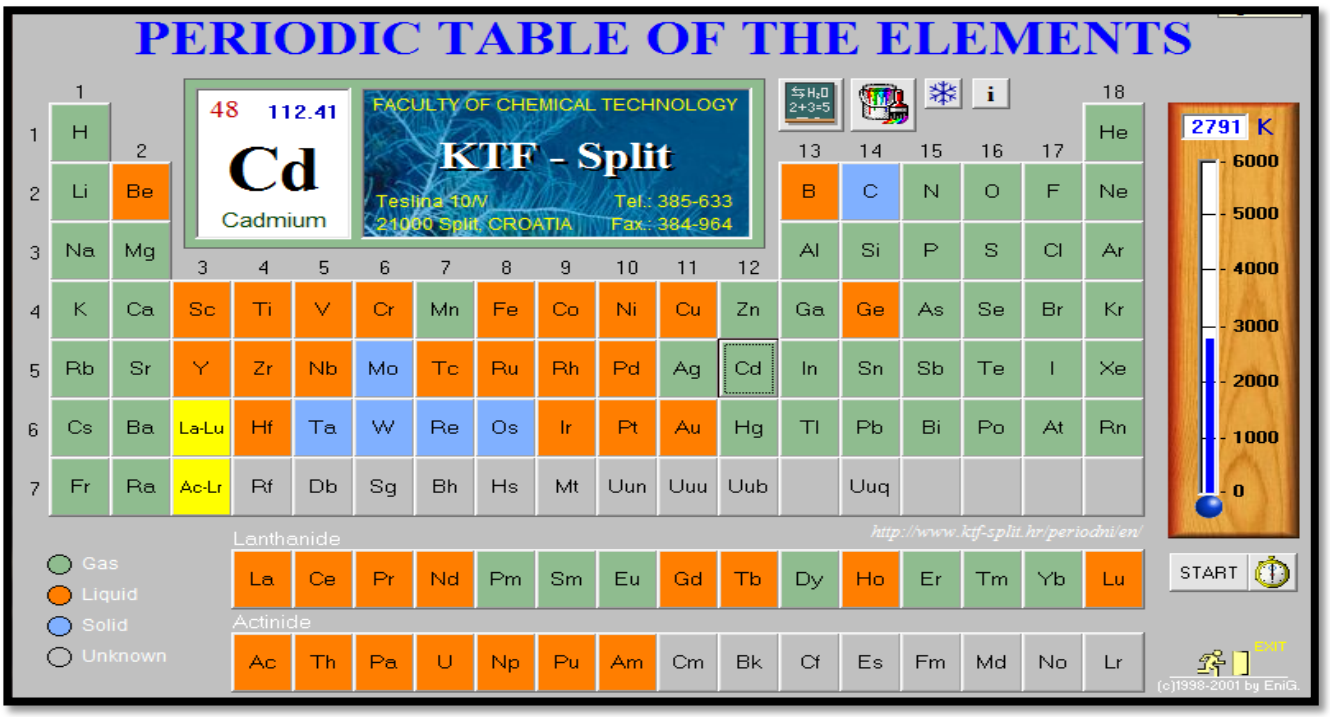
وتتشابه معظم المعادن الثقيلة في كثير من صفاتها الطبيعية إلا أن تفاعلاتها الكيميائية مختلفة وينطبق هذا على آثارها البيئية فبعض هذه العناصر كالزئبق والرصاص و الكادميوم منشئها خطر على الصحة العامة بينما العناصر الأخرى مثل الكروم والنحاس والحديد تقتصر آثارها على أماكن العمل الذي يحدث فيها

التعرض لفترات طويلة ولهذا فهي أقل خطرا منها، إن كثير من العناصر الثقيلة ضرورية للحياة حتى ولو استخدمت بمقادير قليلة جدا ولكنها تكون سامة إذا وصل تركيزها مستوى عالي في الجسم تصبح بعدها قادرة على التداخل في نمو الخلايا والجهاز الهضمي [20].

ونخص بالذكر عنصر الكادميوم Cd الذي يمثل محور دراستنا في هذا.

III-1- التعريف بعنصر الكادميوم:

الكادميوم اسمه اللاتيني كادميا (cadmia) واليوناني كالامين (calamine)،اكتشفه فريدريك سترومير (friedrich stromeyer) في ألمانيا عام 1817م. رمزه Cd عدده الذري 48 وزنه الذري 112,411 وهو فلز انتقالي من المجموعة الثانية عشر من الجدول الدوري ،تصنيفه مادة شديدة السمية ضارة بالبيئة تم اكتشاف سميته المهنية من قبل Sovet في بدايات عام 1858م[21].



الشكل-7- موقع عنصر الكادميوم في الجدول الدوري

III- 1-1- وجوده في الطبيعة واستخراجه:

يعد الكادميوم أحد المعادن الثقيلة السامة التي تلعب دورا مهما في تلوث البيئة، وبشكل خطر على صحة الإنسان والحيوان على حد السواء إذ يتواجد في الطبيعة بصورة نقية مرتبطة بخامات أخرى[22].

ويعد (Sphalerite) (ZnS) المعدن الخام الأكثر احتواء على الكادميوم ويوجد في خامات الزنك والرصاص، يكون الكادميوم على شكل بلورات في خام كبريت الزنك، وتختلف تركيز الكادميوم في خام الزنك من منجم إلى آخر[21]. ويوضح الجدول (3) محتوى الكادميوم في المواد المعدنية الخام الأخرى[21].

الجدول(3) محتوى الكادميوم فى المواد المعدنية

المادة المعدنية	مجال التركيز(جزء بالمليون)
خامات الزنك	2000-0.1
تراكيز خامات الزنك	5000-3000
تراكيز خامات النحاس	1200-30
خامات الحديد	0.30-0.12
الفحم الحجري	10-0.4
النفط الثقيل	0.10-0.1
خامات الفوسفور	80-0.25

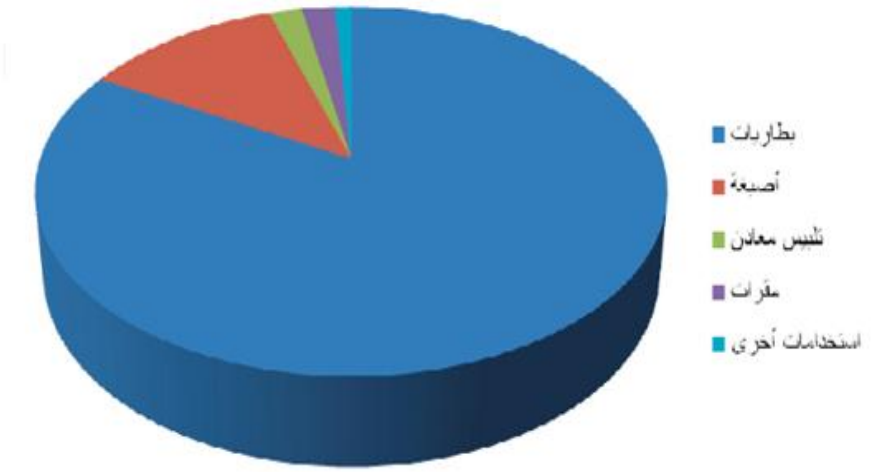
كما يعد الكادميوم منتجا ثانويا لعمليات صهر العديد من المعادن الخام الرئيسية (كالنحاس،الزنك،الرصاص والذهب)، ينتج نحو 80% من الكادميوم من صهر الزنك الخام، 20% من صهر الرصاص الخام وبدرجة أقل من النحاس الخام، وينتج حوالي 10-15% من الكادميوم المستهلك من مصادر ثانوية، معظمها متولد عن إعادة تدوير الحديد والصلب. وتتنوع أساليب استخلاصه تبعا لمصادر المواد الخام[21].

III-1-2- استخدامات الكادميوم:

الاستعمال الرئيسي للكادميوم هو في صناعة السبائك المعدنية، مواد اللحام، طلاء المعادن، مواد الصباغة وصناعة البطاريات وكمثبت لمنتجات البلاستيك [23] .

فضلا عن استخداماته الأخرى في صناعة الإطارات،البضائع المطاطية، البلاستيك، الأصباغ البتروكيميائية، السيراميك، تلوين الزجاج، الأسمدة العضوية وغير العضوية ومبيدات الفطريات وكذلك يستخدم كملغم لصناعة الأسنان والغسول المستخدم لمعالجة قشرة الرأس [22].

يبين الشكل (8) نسب استخداماته في الصناعة [21]، كما يوضح الجدول(4) بعض الاستخدامات الصناعية لبعض أهم مركبات الكادميوم [21].



الشكل (8) إستخدمات الكادميوم في الصناعة

الجدول (4) الاستخدامات الصناعية لبعض أهم مركبات الكادميوم

بعض أهم مركبات الكادميوم	الصيغة	يدخل في صناعة
أنتموان الكادميوم	CdSb	شبه الموصلات، المولدات الكهروحرارية
زرنيخ الكادميوم	CdAs	شبه الموصلات، المتحريات الحرارية، متحريات الصور
بروم الكادميوم	$CdBr_2$	التصوير، الطباعة الحجرية، النسخ الإلكترونية
كربونات الكادميوم	$CdCo_3.C_1/2H_2O$	محفز في التفاعلات الكيميائية العضوية
فلور الكادميوم	CdF_2	الزجاج، الوسائد الكهربائية، قضبان التحكم في التفاعلات النووية
فلوربورات الكادميوم	$Cd(Bf_4)_2$	تصفيح الفولاذ عالي القساوة
هيدروكسيد الكادميوم	$Cd(OH)_2$	مادة القطب الموجب في بطاريات الكادميوم- النيكل
يود الكادميوم	CdI_2	التصوير، النواقل، الطباعة الحجرية
نترات الكادميوم	$Cd(NO_3)$	الطبقة الحساسة للفيلم، ملون للزجاج والسيراميك و مادة أولية لـ$Cd(OH)_2$
أوكسيد الكادميوم	CdO	مثبت لـPVC، تحسين مقاومة البلاستيك و المطاط، ملون للزجاج، مادة أولية للعديد من مركبات الـCd
فوسفور الكادميوم	Cd_3P_2	شبه موصل في أجهزة الليزر
فوسفات الكادميوم	$Cd(H_2PO_4)_2$	محفز في التفاعلات الكيميائية
سلفيد الكادميوم	CdS	ملون في الزجاج والبلاستيك والدهانات والسيراميك، الخلايا الشمسية

وبسبب تقييد استخدام الكادميوم في الكثير من الصناعات، تزايد استخدام الكادميوم في البطاريات وانخفض في الإستخدمات الأخرى بعد قرار حظر استخدامه [21].

III-1-3- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكادميوم:

الكادميوم معدن لين، قابل للسحب، فضي مائل للأبيض و كهروإيجابي ،وهو معدن مطواع، يعاد تبلوره تلقائيا بالصب والتبريد المفاجئ، كما يعاد تبلوره بالمعالجة على البارد، التي تحد في درجة حرارة الغرفة. يفقد الكادميوم بريقه بالهواء الرطب كالزنك ويصدأ بسرعة بالتعرض لغاز SO_2 و NH_3الرطب، يهاجم من قبل معظم الأكسيد ولكن بشكل أبطأ من الزنك[21].

أكسيد الكادميوم و هيدروكسيداته غير قابلة للانحلال في فائض من ماءات الصوديوم، الكادميوم ومركباته غير قابلة للاحتراق وقد تتفكك في الحرائق وتطلق أبخرة آكلة وسامة، كما يتفاعل الكادميوم الساخن مع الهالوجين ،الفوسفور،السيلنيوم والكبريت، كما يتفاعل مع الأوكسجين، ثاني أكسيد الكربون،بخار الماء،ثاني أكسيد الكبريت و كلوريد الهيدروجين[21].

إن الناقلية الكهربائية للكادميوم أقل من الفضة أو النحاس ولكنها أكبر من الحديد، لذا فإن إضافته إلى النحاس يخفض من الناقلية والانكسار والإهتراء وهذا يحسن من الخصائص الوظيفية للأسلاك والتوصيلات الكهربائية [21].

تكافؤ الكادميوم الاعتيادي+2 ويعد كبريت الكادميوم CdS المركب الأكثر انتشارا. تترسب كاتيونات الكادميوم في المحلول بواسطة أيونات الهيدروكسيد، ولا تنحل المادة المترسبة في زيادة من الهيدروكسيد. تشكل أيونات الكادميوم مركبات بيضاء،غير قابلة للانحلال والتميه عادة بالكربونات، الفوسفات، الزرنيخ، الأوكسالات معطية راسب أصفر مائلا إلى البرتقالي،جميعها قابلة للانحلال في NH_4OH مشكلة كاتيونات الكادميوم و النشادر (معقد) [21].

III-1-4- مصادر التعرض البيئي للكادميوم :

تزايد استخدام الكادميوم وزادت أهميته خلال النصف الثاني من القرن العشرين وبذلك بدأ في تلويث البيئة حيث يوجد في التربة ، الهواء ،الغذاء والماء[23].

يتواجد الكادميوم في القشرة الأرضية بتراكيز تتراوح بين 0.1 إلى 0.5 جزء بالمليون. تنجم الإنبعاثات الطبيعية للكادميوم في البيئة عن تحلل الوقود الأحفوري، وعن انتشار جزيئات الغبار عند ثوران البراكين،حرائق الغابات أو الظواهر الطبيعية الأخرى،أو كنتيجة لعمليات صناعية عدة منها احتراق الوقود الأحفوري، ترميد النفايات المنزلية والصناعية والتخلص منها واستخدام الحماة الناتجة عن معالجة الصرف الصحي في الأراضي الزراعية؛ وكذا تعدين المعادن الافلزية وتكرير الأسمدة الفوسفاتية وتصنيعها واستخدامها هي المصادر الرئيسية الصناعية للكادميوم في البيئة[21].

معظم المواد الغذائية تحتوي على آثار من الكادميوم وتحتوي المحاصيل المنتجة في التربة الملوثة بالمخلفات الصناعية أو رويت بمياه ملوثة على تراكيز أكبر وكذلك لحوم الماشية التي ترعى في مزارع ملوثة ومن يتناولها يتناول جرعات زائدة من كادميوم[23].

أما الكادميوم في الهواء فيمكن القول بصفة عامة أن تركيزه يكون أقل من 0.001 إلى 0.05 ملغ/ م^3 تبعا لوجود الصناعات الباعثة له. فقد تصل إلى 3.5 ملغ/ م^3 للقيم العالية للتلوث. وتقدر كمية الكادميوم الموجود في السيجارة على1إلى2 ملغ[23].

يعتبر الكادميوم من أكثر المعادن قدرة على الحركة في البيئات المائية قياسا بمعظم المعادن الثقيلة الأخرى (مثل الرصاص)،ويوجد كأيون مميهاً أو على شكل معقدات أيونية مع مواد عضوية أو غير عضوية أخرى،أما في المياه الطبيعية غير الملوثة فينتقل الكادميوم في عمود الماء الموجود في حالة غير منحلة وتنتقل كميات صغيرة مع الجسيمات الخشنة، وينتقل جزء صغير مع الغرويات. ويمكن إزالة الكادميوم من المحلول في المياه غير الملوثة باستبداله بالكالسيوم في البنية التشابكية للمعادن الكربونية[21].

وتشير المواصفات هيئة الصحة العالمية والمواصفات الأوروبية إلى الحد المسموح به للكادميوم في مياه الشرب أن لا يتجاوز 0.005 ملغ/ل، بينما أقصى حد مسموح به في مياه الري هو 0.01 ملغ/ل[20].

III-1-5- الأمراض التي يسببها الكادميوم للجسم البشري:

1- الإسهال وآلام المعدة والتقيؤ.
2- اضطرابات تنفسية.
3- زيادة في ضغط الدم.
4- أمراض هشاشة العظام.
5- السرطان والعقم.
6- تضرر الحمض النووي [20].

الفصل الثالث
الطرق الطيفية

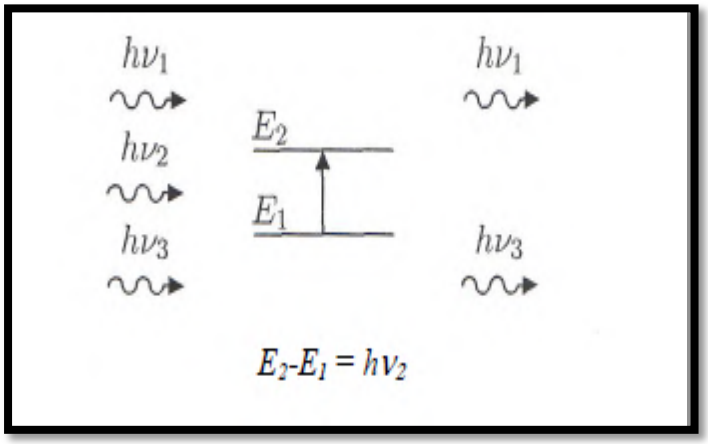
I- مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أبسط أساليب التحليل الطيفي وأقلها تكلفة في دراسة المواد، تسمح هذه التقنية بتحديد الروابط الكيميائية الداخلة في التراكيب الجزيئية للمواد العضوية و الاعضوية، البلورية وغير البلورية، دون التأثير على خصائصها، لا تتطلب هذه التقنية كميات كبيرة من العينات لتحضير النماذج المعدة للقياس، كما أن إعداد العينات مناسب للحالات الصلبة والسائلة والغازية [24].

I- 1- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع مخططات اهتزازها ، لكن بسعات ضعيفة جدا.إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز المخططات العادية للجزيء فإن الجزيء سيتجاوب معه ويهتز عندئذ بسعة كبيرة جدا، بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز[25]. الشكل**(9)** يمثل مخطط هذه الظاهرة[25].

الفوتون ذو الطاقة $h\nu_2$ المساوية لطاقة الانتقال (E_2-E_1)هو وحده الذي يمتص، وبالتالي فإن الفوتون الممتص يحدث خللا في الإشعاع المنبعث.



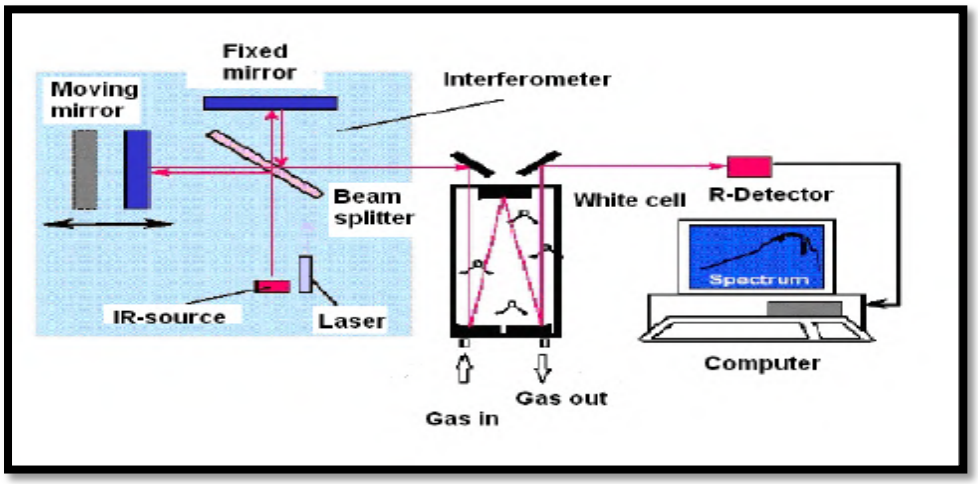
الشكل(9): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [25]

يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات الممتصة في طيف ما تحت الأحمر للجزيء، يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات. بما أن كل مخطط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء فإنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء[25].

I-2- جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء:

يتكون جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من ثلاث وحدات رئيسية هي: مصدر الأشعة تحت الحمراء، وحدة وضع العينات ، الكاشف، كما يحتوي مجزئا للضوء، يقوم بتقسيم الحزمة الضوئية القادمة من المصدر إلى حزمتين؛ تتجه إحدى الحزمتين إلى مرآة ثابتة والأخرى إلى مرآة متحركة؛ يسمح ذلك بالتحكم بطريق

الشعاع الضوئي لإحداث فرق في الميسر بين الحزمتين والحصول على أهداب التداخل وتنعكس الحزمتان من جديد وتتجهان نحو العينة، ومن ثم إلى الكاشف؛ يحول الكاشف الإشارة الضوئية الواردة إليه إلى إشارة كهربائية، وبعملية تحويل رياضية تسمى تحويل فورييه تحول الإشارة الملتقطة إلى طيف للأشعة تحت الحمراء[24]. الشكل **(10)** مخطط توضيحي لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء[26].



الشكل (10): مخطط لمطيافFTIR [26]

II- حيود الأشعة السينية XRD:

إن الغاية من إستخدام تقنية حيود الأشعة السينية(X-ray diffraction technique)هو دراسة البنية الدقيقة للمادة ومعرفة التركيب البلوري لها[25].

رغم أن الأشعة السينية تنفذ من خلال مواد كثيرة دون أن تتفاعل مع إلكتروناتها الخارجية، إلا أنها تمتص من قبل الإلكترونات الداخلية لها، لذا فإن المواد ذات العدد الذري الكبير تمتص الأشعة السينية بأشد مما تمتصه ذات العدد الذري الصغير مثل الرصاص(Z=82) [26].

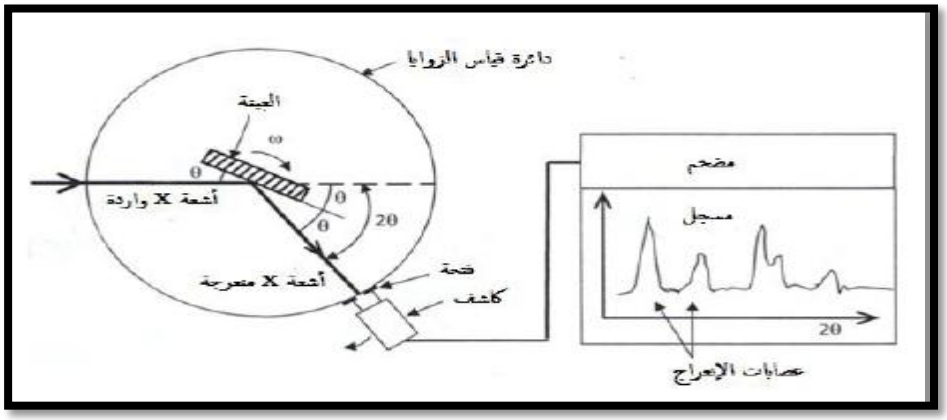
II-1- مبدأ جهاز حيود الأشعة السينية:

يستند مبدأ الجهاز على علاقة براغ التالية: $2d\sin\theta = n\cdot\lambda$

حيث يمثل الطرف الأيسر من هذه المساواة فرق المسير بين شعاعين منعكسين على مستويين متوازيين متتالين، في حين يمثل الطرف الأيمن عددا صحيحا n من الطول الموجي **λ** [26].

حيث تطبيقات XRD مبنية على الزاوية θ، حيث يتكون من مصدر للأشعة السينية، يرسل أشعة تقع على العينة ثم تنعرج وفق لشروط الانعراج فيتلقاها في الطرف الآخر للجهاز كاشف مثبت على ساعد يدور حول العينة، ويسجل شدة الأشعة المنعرجة في مختلف الاتجاهات، تدار العينة والكاشف بحيث تكون سرعة دوران العينة مساوية نصف سرعة دوران الكاشف، فيتلقى الكاشف دوما الأشعة المنعرجة عن المستويات البلورية

الموازية لسطح العينة حيث يتم تسجيل مخطط الانعراج باستعمال عداد يوصل براسم يرسم مخططا يربط كمية الإشعاع بزاوية براغ 2θ [24]. **الشكل (11)** [25].



الشكل (11): مسار الأشعة داخل جهاز حيود الأشعة السينية [25]

III- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-VIS:

تعتمد طريقة التحليل الطيفي على علاقة بسيطة بين كمية الشعاع الممتصة وتركيز المادة المذابة في المحلول المسببة للون، فالامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية مهم في التحليل الكمي والنوعي لكثير من المركبات العضوية، أما الامتصاص في المنطقة البنفسجية المرئية فهو مهم للكشف عن التراكيز الضئيلة خاصة بالنسبة للعناصر المعدنية.فالضوء المرئي يمثل جزء صغير جدا من الطيف الكهرومغناطيسي وعادة ما يعتبر بأنه يمتد من 380-780 نانومتر والمحلول أو المادة ما تظهر لونا معينا إذا كانت تنفذ أو تمتص جزءا من الإشعاع في الطيف المرئي [27].

ويستند التحليل الطيفي لـ**uv-vis** على دراسة تغير امتصاص الضوء من طرف جزيئات المادة في المحلول ويتناسب طرديا مع التركيز، ويعتمد مبدأ التحليل على قانون **بير-لامبير**[7].

$$A = \varepsilon . l . c$$

A : الإمتصاص

ε: معامل الإمتصاص الجزيئي ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)

l : سمك المحلول

c: التركيز المولي للعينة في *المحلول* (mol/l)

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{أو} \quad T = \frac{I}{I_0} \quad \text{و}$$

حيث :

I_0 : شدة الحزمة الضوئية أحادية الطور الموجي الساقط.

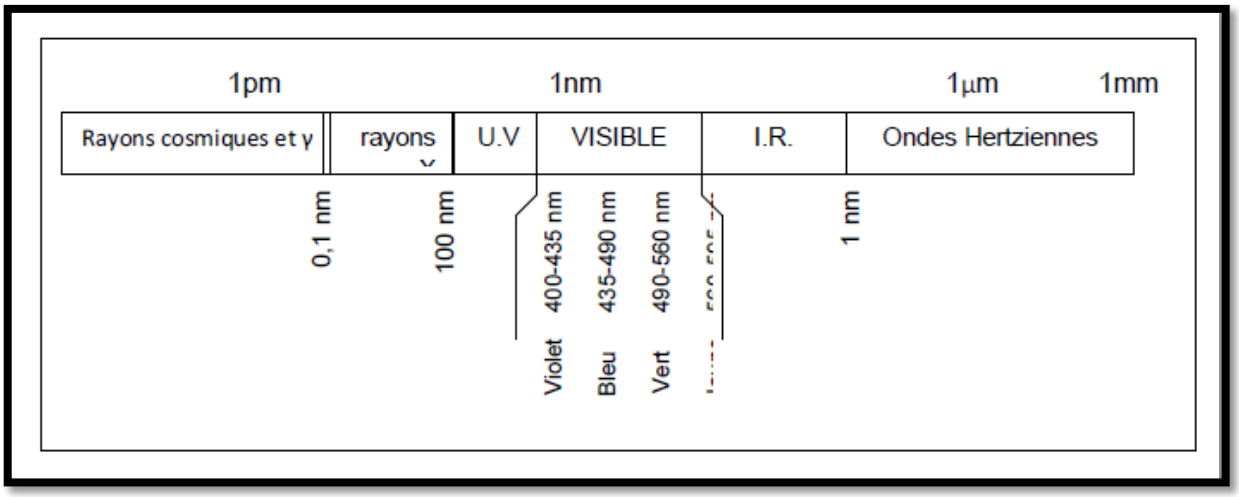
I : شدة الحزمة الضوئية الصادرة.

T : الانتقال [12].

حيث ينص قانون **بير-لامبير** على وجود علاقة خطية بين الامتصاص و تركيز العينة ولهذا السبب لا يمكن تطبيقه إلا في حالة وجود علاقة خطية والطريقة تستخدم في الغالب في التحليل الكمي لتحديد تركيز الأنواع الماصة في المحلول باستخدام قانون **بير-لامبير**[28].

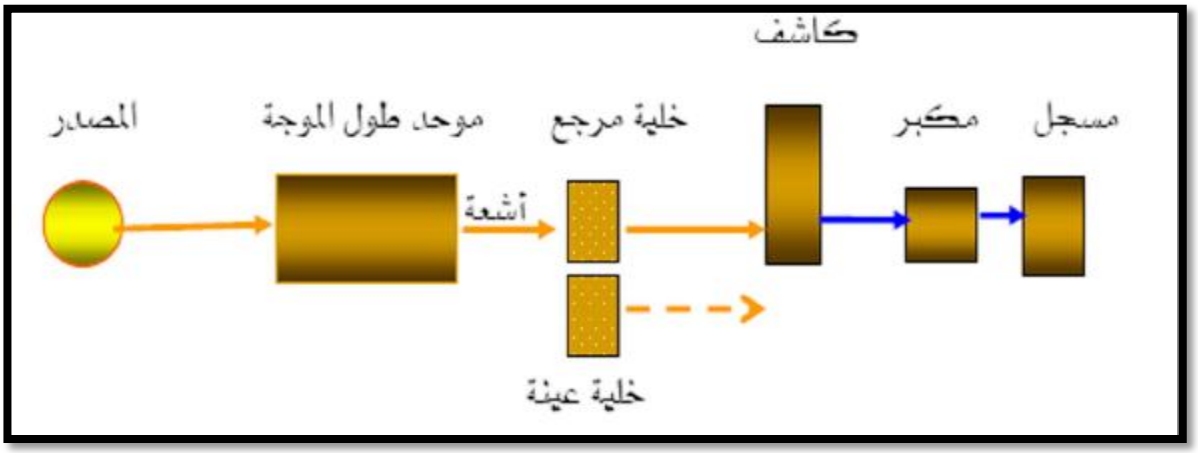
III-1- المجال الطيفي ل *uv-vis* :

يستخدم الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (185-400 نانومتر) والنطاق المرئي (400-700 نانومتر) من طيف الإشعاع الكهرومغناطيسي [28] الشكل **(12)** يوضح مخطط مجال ***uv-vis***[12].



الشكل (12): يوضح مخطط مجال *uv-vis* [12]

يتكون جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أساسا من أربعة أجزاء رئيسية: المصدر الضوئي – وحدة التحكم في الأطوال الموجية - خلية العينة (من الكوارتز)- الكاشف [29]. الشكل **(13)** يوضح الجهاز في نظام أحادي الحزمة[29].



الشكل (13) يوضح الجهاز في نظام أحادي الحزمة [29]

وقبل إجراء التحليل الكمي يجب أولا تحديد الظروف المناسبة والمتمثلة فيما يلي [29]:

- تحضير المحاليل القياسية للمادة المراد تحليلها .
- إختيار الطول الموجي المناسب λ_{max}
- معرفة العوامل التي قد تؤثر على الامتصاص وتقليل تأثيرها إلى أقل حد ممكن مثل الرقم الهيدروجيني.

الجانب التجريبي

الفصل الرابع
طرق وأدوات الدراسة

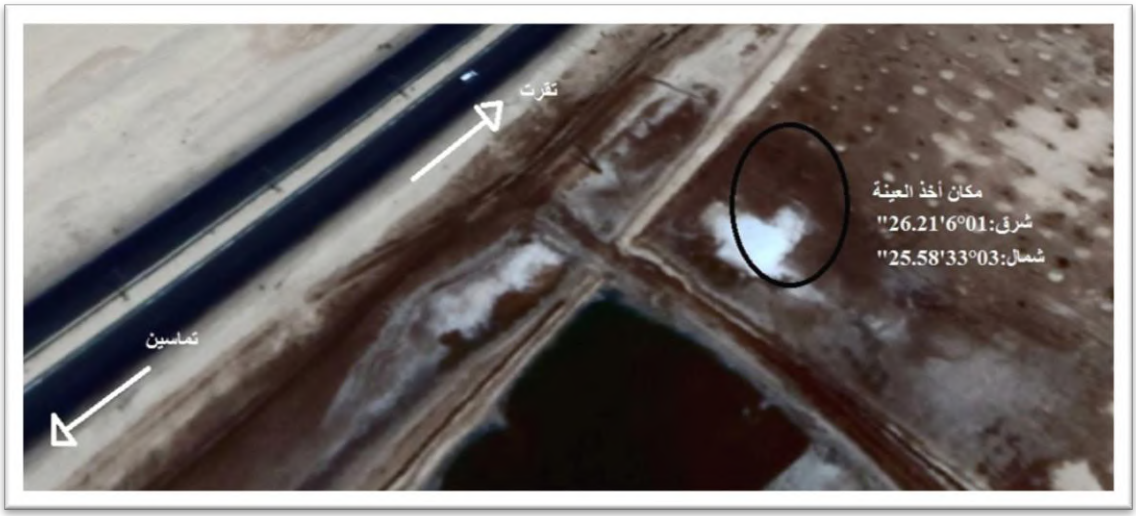
I- منطقة الدراسة:

تم الحصول على الطين المدروسة من منطقة تماسين دائرة تقرت ، حيث تقع بلدية تماسين في الجنوب الشرقي للوطن على الشريط الصحراوي الكبير وتنتمي إداريا لولاية ورقلة يحدها:

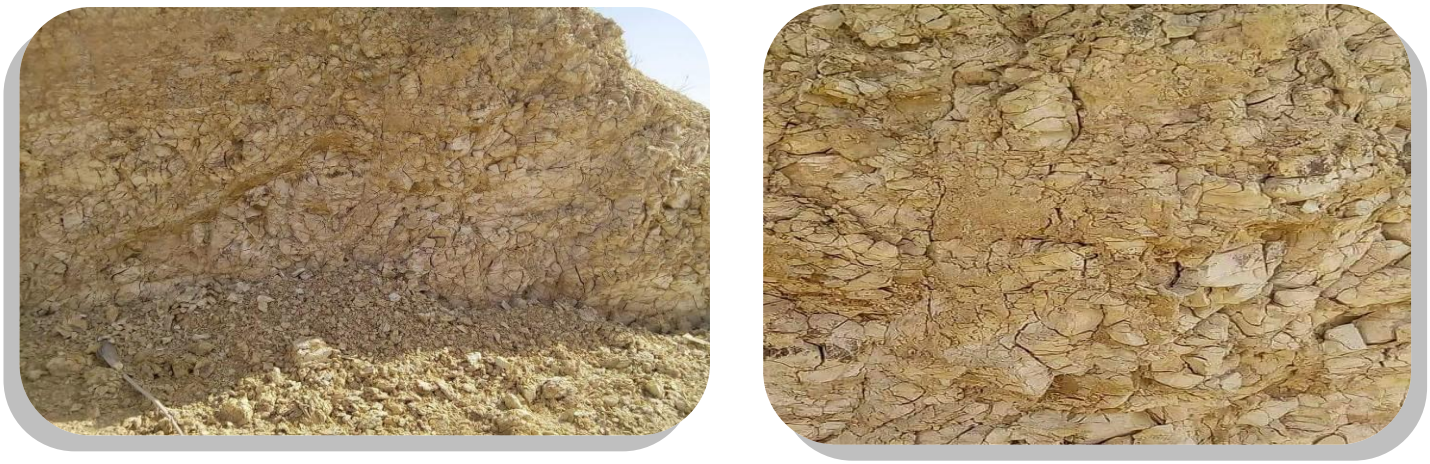
- من الجنوب بلدة عمر (دائرة تماسين).
- من الشرق دائرة الطيبات.
- من الشمال بلدية النزلة (دائرة تقرت).
- من الغرب بلدية العالية(دائرة الحجيرة)[30] .

حيث الموقع الفلكي لمكان أخذ العينة:

- شرق: 26.21′6°01"
- شمال: 25.58′33°03″



الشكل(14) مكان أخذ العينة



الشكل (15)- صورة موضحة للطين المدروس

II- الأدوات و المواد:

✓ مرحلة تحديد قوام التربة:

الجدول(5)- الأدوات اللازمة لتحديد قوام التربة

الأدوات	المواد
مخبار مدرج سعة 50مل مخبار ترسيب 1000 مل هيدرومتر ميزان حساس غربال 80ميكرومتر فرن 105 م° خلاط تربة مقلب يدوي آنية أداة سحق (كتلة حديدية) بوتقة ألمنيوم ساعة(كرونومتر) ترمومتر عملي	ماء مقطر محلول ميتا هيكسا فوسفات الصوديوم $(NaPO_3)_6$ 5% (50غ في 1ل ماء مقطر)

✓ مرحلة تصفية الطين:

الجدول(6)- الأدوات اللازمة لتصفية الطين

الأدوات	المواد
سلسلة غرابيل 50 ,40, 2 ميكرومتر - فرن ترشيح تحت الفراغ بوتقات	ماء معدني

✓ تحديد الكادميوم بكاشف الأليزارين الأحمر Alizarin Red S باستخدام الطريقة الطيفية الضوئية :

✓

الجدول(7)- الأدوات اللازمة لتحضير المحاليل

الأدوات	المواد
حوجلة عيارية 100ملل (العدد 2) ماصة (100µl - 1000µl) 5كوؤس بيشر بسعة (100 ml أو 250 ml). أنابيب إختبار صغيرة الحجم. الأجهزة جهاز DR3900 جهازpH متري مخلاط و مسخن كهرو مغناطيسي (العدد من 3 إلى 5) + القضيب المغناطيسي. محرار لقياس درجة الحرارة (زئبقي أو إلكتروني) جهاز الطرد المركزي.	نترات الرصاص $Cd(NO_3)_2$. كاشف الأليزارين الأحمر ARS. حمض الخل مركز CH_3COOH. خلات الصوديوم CH_3COONa ماء مقطر.

III - تحديد قوام التربة بطريقة الهيدرومتر:

من أجل تحديد التدرج الحبيبي لعينة الطين المدروسة إتبعنا الخطوات التالية :

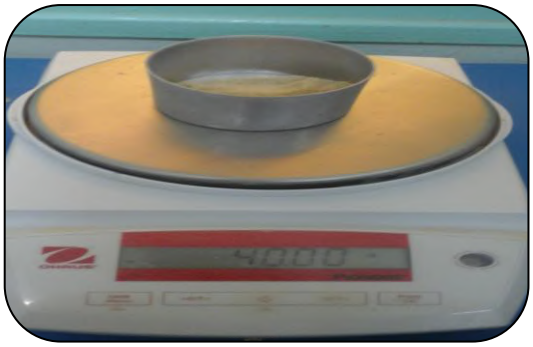
قمنا بتجفيف الطين المراد دراسته في فرن تحت درجة حرارة 105 م° لمدة 24 ساعة ثم بعدها تم وزن 200غ من العينة المجففة وإضافة كمية معتبرة من الماء إليها وتترك حتى تتفتت كليا كما موضح في **(الشكل 16)**، بعدها غربلة الطين المبلل بواسطة غربال 80 ميكرومتر لوحظ مرور كامل الطين المبلل ثم نجفف العينة المتحصل عليها و التي هي جزيئات قطرها أقل من80 ميكرومتر لمدة 24 ساعة تحت درجة حرارة 105 م° كما موضح في **(الشكل 17)**، سحق صفائح الطين المتحصل عليها كما مبين في **(الشكل 18)**، ثم وزن كمية تقدر ب40 غ من الطين المطحون من أجل عملية الترسيب يوضحه(الشكل 19)، وضع الكمية الموزونة في إناء الخلاط وإضافة 30 مل من محلول ميثاهيكسا فوسفات الصوديوم $(NaPO_3)_6$ ذات تركيز% 5 وإضافة حجم من الماء المقطر ورج الخليط جيدا لمدة (2-5) دقيقة كما موضح في **(الشكل 20)**، بعد عملية الرج يوضع المحلول في أنبوب اختبار ذو سعة 1لتر و يكمل بالماء المقطر إلى غاية 1لتر.

يترك المحلول لمدة 24 ساعة ، بعدها يرج المحلول يدويا مع قياس درجة الحرارة ووضع الهيدرومتر بداخل الأنبوب والبدأ في قراءة ترسيب الطين بعد 30 ثانية من الرج اليدوي يوضح في **(الشكل 21)** إلى غاية إتمام الأزمنة كما موضح في **الجدول -8-**

الشكل-16- نقع الطين في الماء

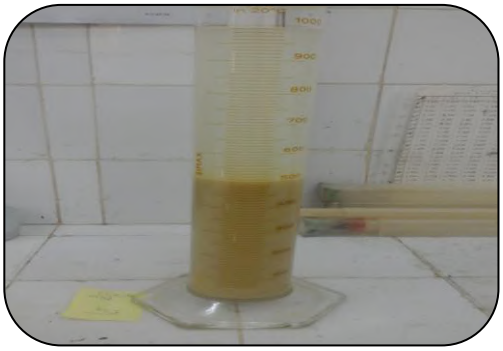
الشكل-17- تجفيف الطين

الشكل-18-سحق الطين المجفف



الشكل-19- وزن مسحوق الطين

الشكل-20- مزج مسحوق الطين مع محلول $(NaPO_3)_6$



الشكل-21- خليط مسحوق الطين مع محلول $(NaPO_3)_6$

VI- تصفية الطين :

من أجل الحصول على طين نقية لعملية الإمتزاز إتبعنا الخطوات التالية:

تبلل كمية من الطين بإضافة ماء معدني طبيعي ثم غربلة الطين بواسطة سلسلة غرابيل (50-40) ميكرومتر كما موضح في **(الشكل 22)** ويتم بعدها غربلة الرشاحة بواسطة غربال 2ميكرومتربالترشيح تحت الفراغ يوضح في **(الشكل 23)** وتجفف الرشاحة النهائية فى فرن تحت درجة حرارة 105م ° كما موضح في **(الشكل 24)** بعد تحصلنا على الطين المجفف تمت إعادة غربلته بغربال40 ميكرومتر كما في**(الشكل 25).**

الشكل-22- غربلة الطين

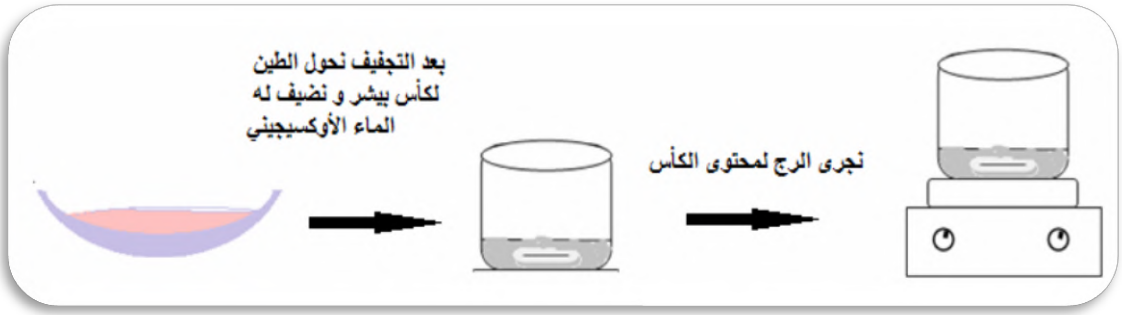
الشكل-23- ترشيح الطين تحت الفراغ

الشكل-24- تجفيف الطين

الشكل-25- مسحوق الطين النهائي

V-عملية غسل الطين:

- نجمع الطين المتحصل عليه بعد الغربلة في كأس بيشر و نضيف عليه الماء الأوكسيجيني 30V لإزالة المركبات العضوية، مع الرج **(الشكل26)**.

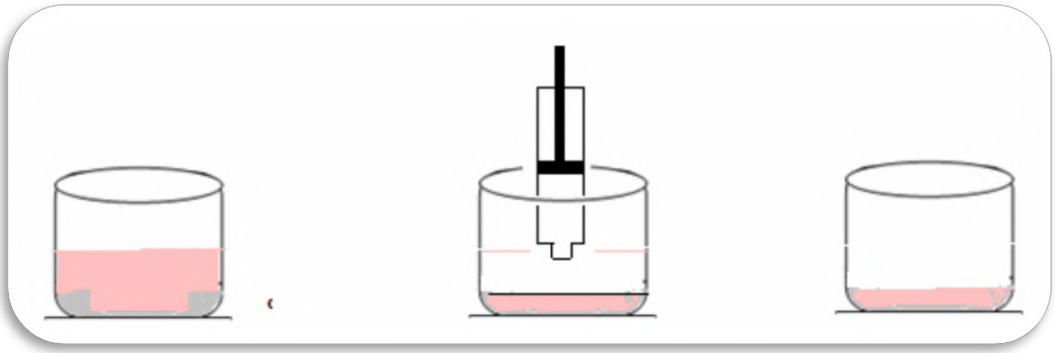


الشكل-26-عملية غسل الطين بالماء الأكسجيني

- على نفس الكأس نضيف حمض الهيدروكلوريك 1N،ونجري له الرج مع التسخين 70م° وهذا قصد نزع الكربونات **(الشكل 27)**.

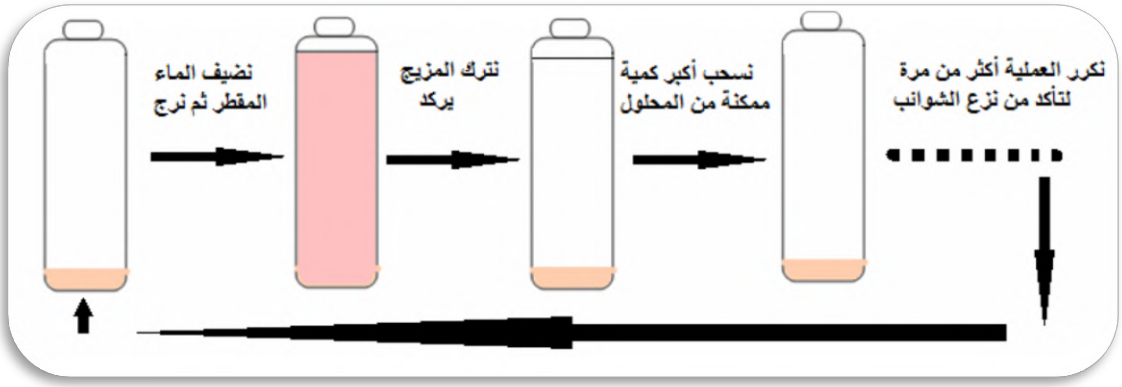
الشكل -27- عملية غسل الطين بحمض الهيدروكلوريك

- ترك محتوي الكأس يركد ونحاول نزع أكبر كمية من السائل دون المساس بالطين باستعمال ماصة مع إجاصة،أو حقنة أو عملية الطرد المركزي **(الشكل 28)**.



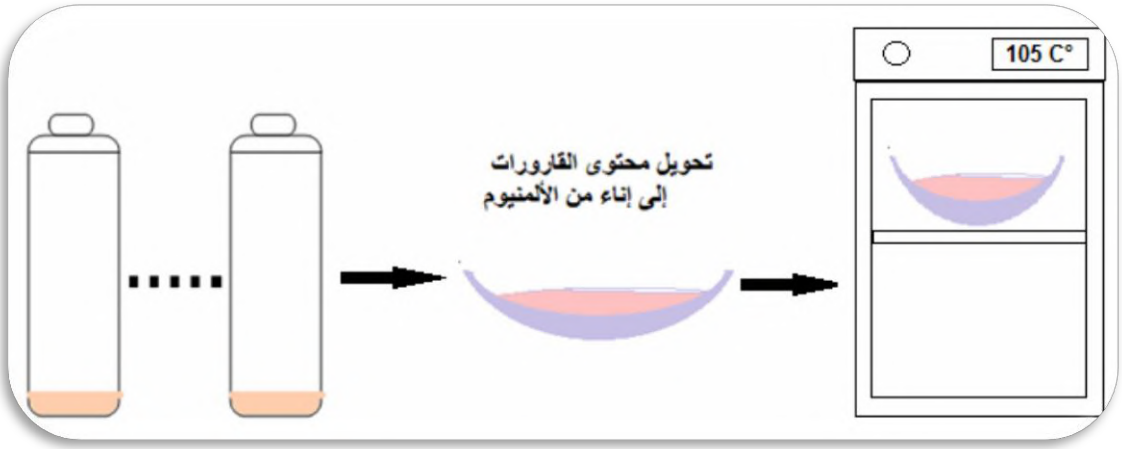
الشكل-28- فصل الطين عن محاليل الغسل

- نحول محتوي الكأس في قارورة كبيرة(1- 1.5 لتر) ونضيف عليه 1لتر ماء مقطر نرج جيدا و نتركه يركد ثم نسحب بتأني كمية الماء مع إبقاء الطين، نكرر هذه العملية ثلاث مرات **(الشكل 29)**.



الشكل-29- غسل الطين من بقايا محاليل الغسل

- نحول الطين المتحصل عليه مع أقل كمية ممكنة من الماء في وعاء من الألمنيوم و نجفف عند 105م° مدة 24 سا **(الشكل 30)**.



الشكل-30- تجفيف الطين في فرن 105م°

IV- تحديد الشروط المثلي للتعقيد:

IV-1- تحضير المحاليل:

IV-1-1- تحضير محاليل نترات الكادميوم:

1- **تحضير المحلول الأم:** تحضير 1ل من نترات الكادميوم

بتركيز1mg/9.25 (3.10^{-5} M) (M=308.47g/mol ; P=99%)

2- **تحضير محاليل معيارية:**بحجم 100 ملل باستعمال قانون التخفيف العلاقة(1) نحضر المحاليل كما هو موضح في **الجدول 9** و **(الشكل 31)**:

الجدول-8- حجوم تحضير المحاليل المعيارية لمحلول نترات الكادميوم

التركيز (مولر)	$1.2.10^{-6}$	$1.8.10^{-6}$	3.10^{-6}	$5.1.10^{-6}$	$1.05.10^{-5}$	$1.5.10^{-5}$
حجم محلول الأم (مل)	4	6	10	17	35	50
حجم التمديد (مل)	96	94	90	83	65	50

$$C_0 * V_0 = V_1 * C_1 \ldots\ldots\ldots (1)$$

IV-1-2- تحضير محلول الاليزرين :

1- **تحضير محلول الأم** : بتركيز 10.8mg/l (3.10^{-5}M) (P= 100 % g/mol M= 360.27)

3 -**تحضير المحاليل المعيارية**: بحجم 100 ملل بإستعمال قانون التخفيف نحضر **الجدول -10-**

الجدول-9- حجوم تحضير المحاليل العيارية لمحلول الاليزرين

التركيز (مولر)	$1.2.10^{-6}$	$1.8.10^{-6}$	3.10^{-6}	$5.1.10^{-6}$	$1.05.10^{-5}$	$1.5.10^{-5}$
حجم محلول الأم (مل)	4	6	10	17	35	50
حجم التمد(مل)	96	94	90	83	65	50

الشكل-31- سلسلة المحاليل العيارية

IV-1-3- تحضير المحاليل الموقية:

1 - تحضير محلول حمض الخليك بتركيز 1M و حجم 1 لتر **(الشكل 32)**

C_1=1M ،V_1=1l

نطبق القانون :

$$C_0 = 10Pd/M$$

حساب تركيز القارورة الأصلية:

P= 100-99% ; d=1.049 ;M=60.05mol/g

$$C_0=17.28M$$

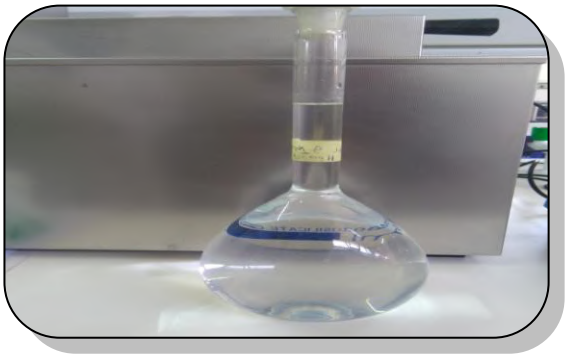
حساب الحجم لأزم لتحضير حمض الخليك بتطبيق قانون التخفيف :

$$C_0*V_0 = V_1*C_1 \quad V_0=(C_1*V_1)/C_0=(1*1000)/17.28= 57.87ml$$

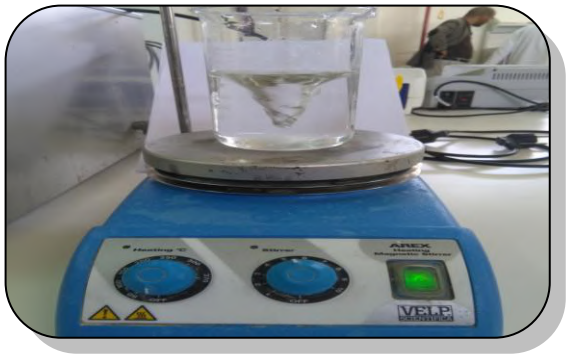
2 - تحضير محلول خلات الصوديوم C_2=1M وحجم V_1=0.5l **(الشكل 33)**

P=99% ;M=82.03mol/g

m=V*C*M=0.5*82.03*1=41.015g



الشكل-32- محلول حمض الخليك



الشكل-33- محلول خلات الصوديوم

- بعد تحضيرمحلول حمض الخليك ومحلول خالات الصوديوم نقوم بتحضير المحاليل الموقية من خلال مزج المحلولين مع الرج المستمر وقراءة قيمة pH في نفس الوقت بإستعمال جهاز الـ pHمتر (الشكل34).

الشكل-34-تحضير المحاليل الموقية

IV -2- تحديد طول موجة الإمتصاص الأعظمي:

- **الجهاز المستعمل مطيافية DR3900:**

القياس الطيفي DR3900 هو مقياس طيفي نوع VIS مع نطاق الطول الموجي بين 320 و 1100 نانومتر.

يأتي الجهاز مع مجموعة كاملة من البرامج ويدعم لغات متعددة يحتوي مقياس الطيف الضوئي DR3900 على البرامج وأساليب التشغيل التالية:

- البرامج المسجلة (الاختبارات المثبتة مسبقًا).
- برامج Code-barres
- برامج المستخدم.
- البرامج المفضلة.
- الطول الموجي وحيد.
- الطول الموجي – متعددة.
- مسح الطول الموجي.
- النطاق الزمني.

يوفر القياس الطيفي DR3900 نتائج رقمية في وحدات التركيز ، الامتصاص أو نسبة الإرسال، عند تحديد طريقة تم إنشاؤها بواسطة المستخدم أو مبرمجة مسبقًا ، فإن القوائم والرسائل التي تظهر على الشاشة توجه المستخدم خلال الاختبار[31].

- **تحديد الطول الموجي:**

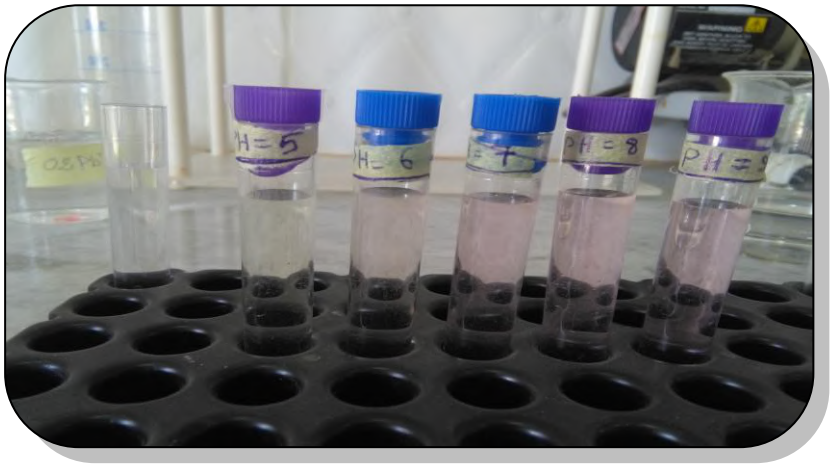
❖**للكاشف:** نأخذ 5ملل من الكاشف بتركيز $1.5.10^{-5}M$ مع 5ملل من الماء المقطر وقطرات من محلول الموقي pH=7.5 ثم نغير في قيمة λ (300-800) و نقرأ الامتصاصية (A) و نرسم المنحني لتحديد λ_{max}.

❖ **لمحلول نترات الكادميوم:** نأخذ 5ملل من الكاشف بتركيز $1.5.10^{-5}M$ مع 5ملل من الماء المقطر + قطرات من محلول الموقي pH=7.5 ثم نغير في قيمة λ(300-800)و نقرأ الامتصاصية (A) و نرسم المنحني لتحديد λ_{max}.

❖ **للمعقد:** نمزج 5ملل من محلول الكادميوم بتركيز$1.5.10^{-5}M$ مع 5ملل من كاشف ARS بتركيز $1.5.10^{-5}M$ و نضيف قطرات من محلول الموقى pH=7.5 ثم نغير في قيمة λ (300-800) و نقرأ الامتصاصية (A) و نرسم المنحني لتحديد λ_{max}.

IV- 3- تحديد الشروط المثلي للتعقيد:

نمزج 5ملل من محلول الكادميوم $1.5.10^{-5}M$ مع 5ملل من كاشفARS بتركيز $1.5.10^{-5}M$ في أربع أنابيب ثم نثبت الأس الهيدروجيني لكل منهم 5- 6- 7 - 8 - 9 و نثبت الطول الموجي الأعظمي λ_{max} و نقرأ الامتصاصية و نحدد القيمة العظمي و التي تحدد pH المناسب (الشكل35).



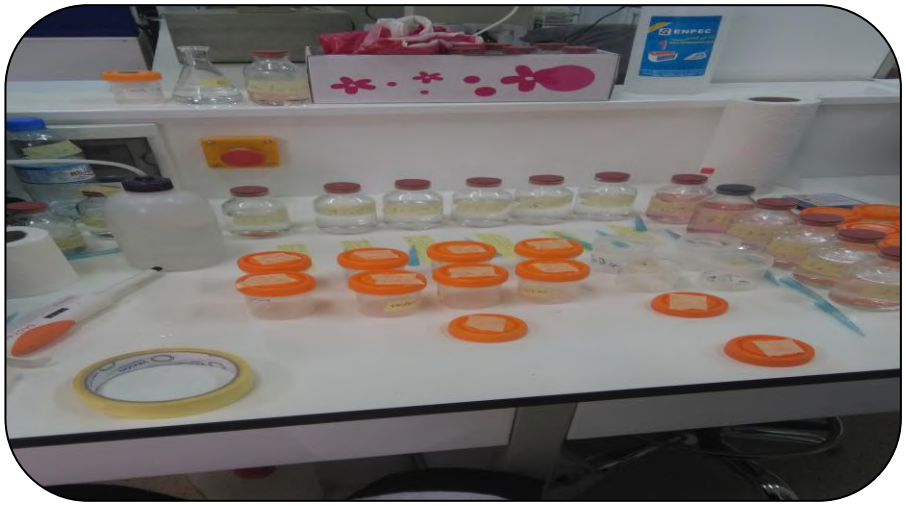
الشكل-35- خليط من محلول نترات الكادميوم والكاشف و pH

IIV - تحضير المنحنى المعياري:

مزج 3ملل من محلول نترات الكادميوم مع 6 ملل من محلول الأليزارين الأحمر في كل مرة حسب التركيز (الجدول11) مع إضافة 1ملل من المحلول الموقي pH=5 الذي تم اختياره كقيمة مثلى للتعقيد مع تثبيت قيمة الطول الموجي الأعظمي λ_{max}(الشكل 36)

الجدول-10- الحجوم اللازمة لقراءة الإمتصاصية

تركيز Cd(M)	$1.2.10^{-6}$	$1.8.10^{-6}$	3.10^{-6}	$5.1.10^{-6}$	$1.05.10^{-5}$	$1.5.10^{-5}$
محلول الكادميوم (مل)	3	3	3	3	3	3
تركيز الكاشف	$1.2.10^{-6}$	$1.8.10^{-6}$	3.10^{-6}	$5.1.10^{-6}$	$1.05.10^{-5}$	$1.5.10^{-5}$
حجم المحلول	6	6	6	6	6	6



الشكل-36- محاليل السلسلة العيارية للكادميوم من أجل تحضير المنحنى المعياري

IIIV - معالجة محلول نترات الكادميوم بالطين:

IIIV-1- تأثير الرج: لدراسة تأثير تغيير الرج في عملية الإمتزاز تم أخذ خمس بياشر250ملل ووضع في كل بيشر 100ملل محلول نترات الكادميوم بتركيز $1.05.10^{-5}$M مع إضافة قطرات من المحلول الموقى pH=5 والكتلة 0.1غ لمدة زمنية قدرها 30 د وفق الرج المختار حسب الجدول(12)

الرج	Ph	الكتلة	الزمن	درجة الحرارة
متغير	7.61	0.1غ	30 دقيقة	25°c

الجدول-11- تغيرات عدد الدورات في عملية الرج

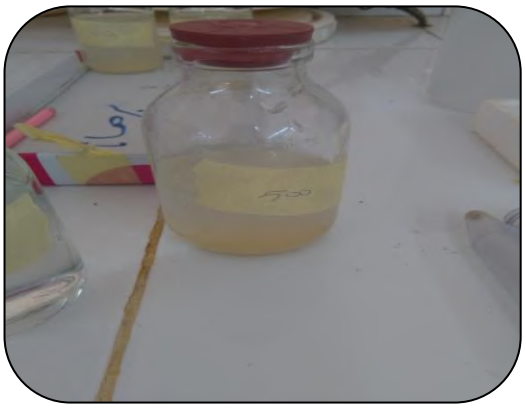
الرج(دورة/ دقيقة) (T/min)	200	350	500	650	800

الشكل-37- تحضير محلول الكادميوم

الشكل-38- وزن الطين 0.1غ

الشكل-39-- مزج محلول الكادميوم مع الطين

الشكل-40- رج الخليط لمدة 30 دقيقة (الرج متغير في كل حالة)



الشكل-41- الناتج بعد عملية الرج

الشكل-42 – فصل المحلول عن الطين بجهاز الطرد المركزي

IIIV- 2- تأثير زمن التماس: لدراسة تأثير زمن التماس في عملية الأمتزاز تم أخذ من ثلاثة إلى خمسة بياشر 250ملل ثم وضع 100ملل محلول نترات الكادميوم بتركيز $1.05.10^{-5}M$ وإضافة قطرات من المحلول الموقى pH= 5 و الكتلة 0.1غ حسب زمن التماس المختار حسب الجدول(13) و الرج الأمثل

الرج	pH	الكتلة	الزمن	درجة الحرارة الغرفة
500	7.61	0.1غ	متغير	26°c

الجدول-12- تغيرات زمن التماس

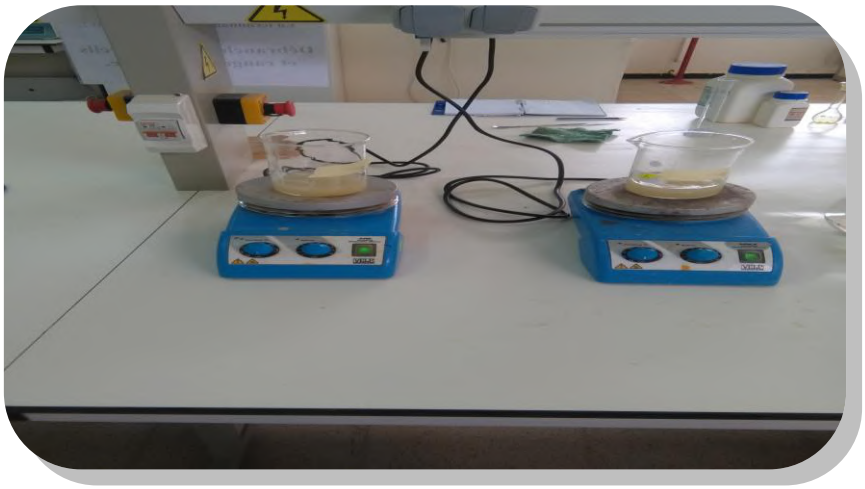
الزمن بدقيقة	15	30	45	60	90

IIIV-3- تأثير الكتلة: لدراسة تأثير تغير الكتلة في عملية الأمتزاز تم أخذ من ثلاثة إلى خمس بياشر بسعة 250ملل ووضع في كل بيشر 100ملل محلول نترات الكادميوم بتركيز $1.05.10^{-5}M$ وإضافة قطرات من المحلول الموقى pH=5 و الكتلة حسب الجدول (14) وفق زمن التماس الأمثل و الرج الأمثل

الرج	Ph	الكتلة	الزمن	درجة الحرارة
500	7.61	متغيرة	30 د	24°c

الجدول-13-تغيرات الكتلة

الكتلة (غ)	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25



الشكل-43-عملية الرج بتغير كتلة الطين

الفصل الخامس
النتائج و المناقشة

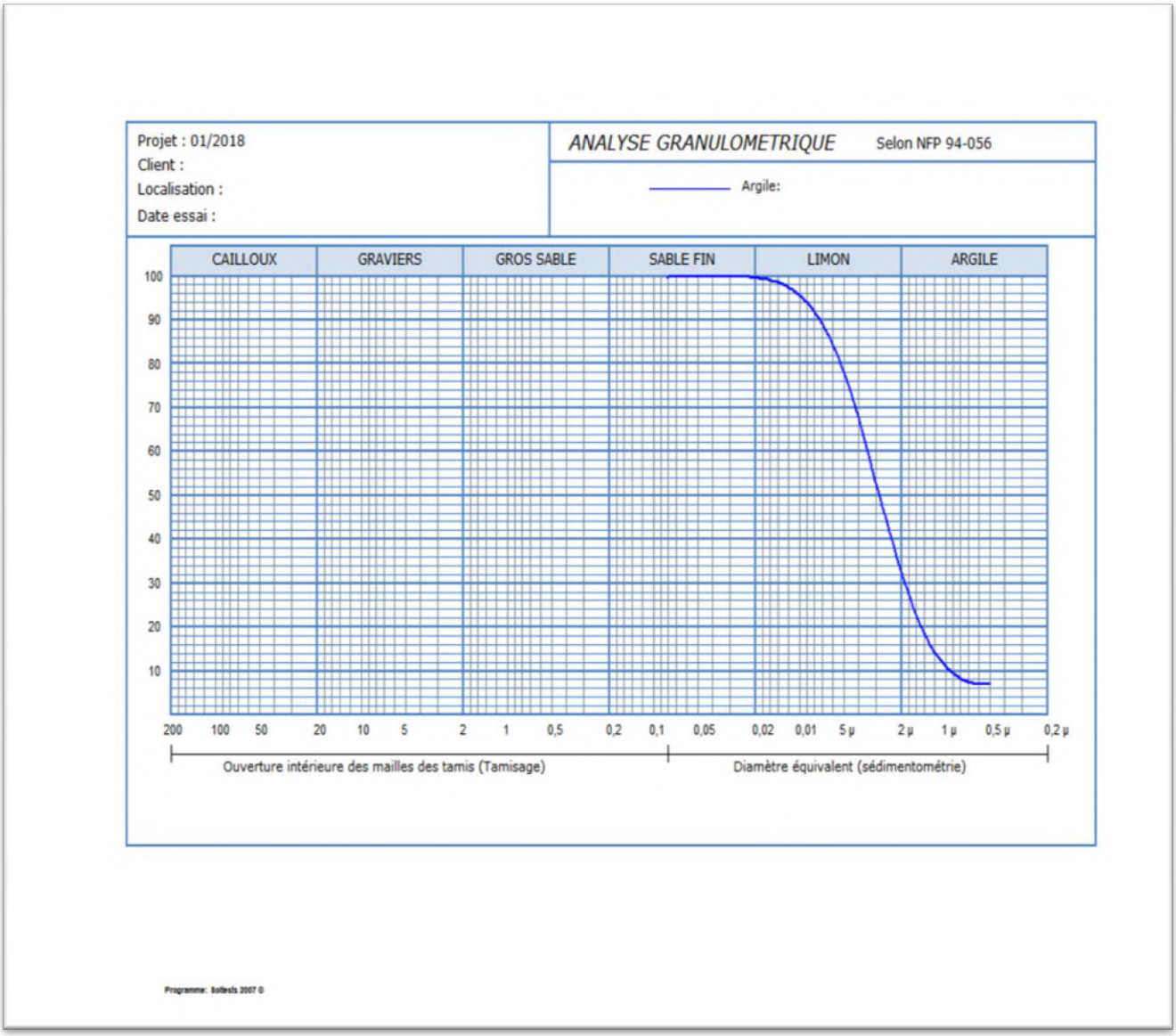
I- تحديد خصائص عينة الطين المدروسة:

I-1- تحديد قوام التربة:

النتائج المتحصل عليها لتحديد التدرج الحبيبي للطين المدروس باستعمال طريقة الهيدرومتري تم الحصول على **الشكل-44-** من خلال نتائج **الجدول -14-** كما يلي:

جدول -14- نتائج ترسيب الهيدرومتري

Température C°	Temps	Durée de chute	"R'" =R*1000 R :lecture an densimétre	Corroction (C)	Lecture courigée R_1=R'+C Ou R_1=R'-C	Diamétre (D)	% des élements (D) sur l'ensemble de l'échantillon
22.8	8^h 30	30''	22	0.540	22.54	0 .075	100%
22.8	8^h31	01'	22	0.540	22.54	0.055	100%
22 .8	8^h32	02'	22	0.540	22.54	0.038	100%
22.8	8^h35	05'	22	0.540	22.54	0.025	100%
22.8	8^h40	10'	22	0.540	22.54	0.017	100%
22.8	8^h50	20'	22	0.540	22.54	0 .012	100%
22.8	9^h10	40'	22	0.540	22.54	0.008	100%
22.8	9^h50	80'	21.5	0.540	22.04	0.006	98%
22.8	11^h10	160'	19	0.540	19.54	0.004	87%
22.8	13^h50	320'	10	0.540	10.54	0.003	47%
22.8	24h	1440'	1	0.540	1.54	0.002	7%
22.8	48h		1	0.540	1.54	0.001	7%
22.8	72h		1	0.540	1.54	0.0005	7%

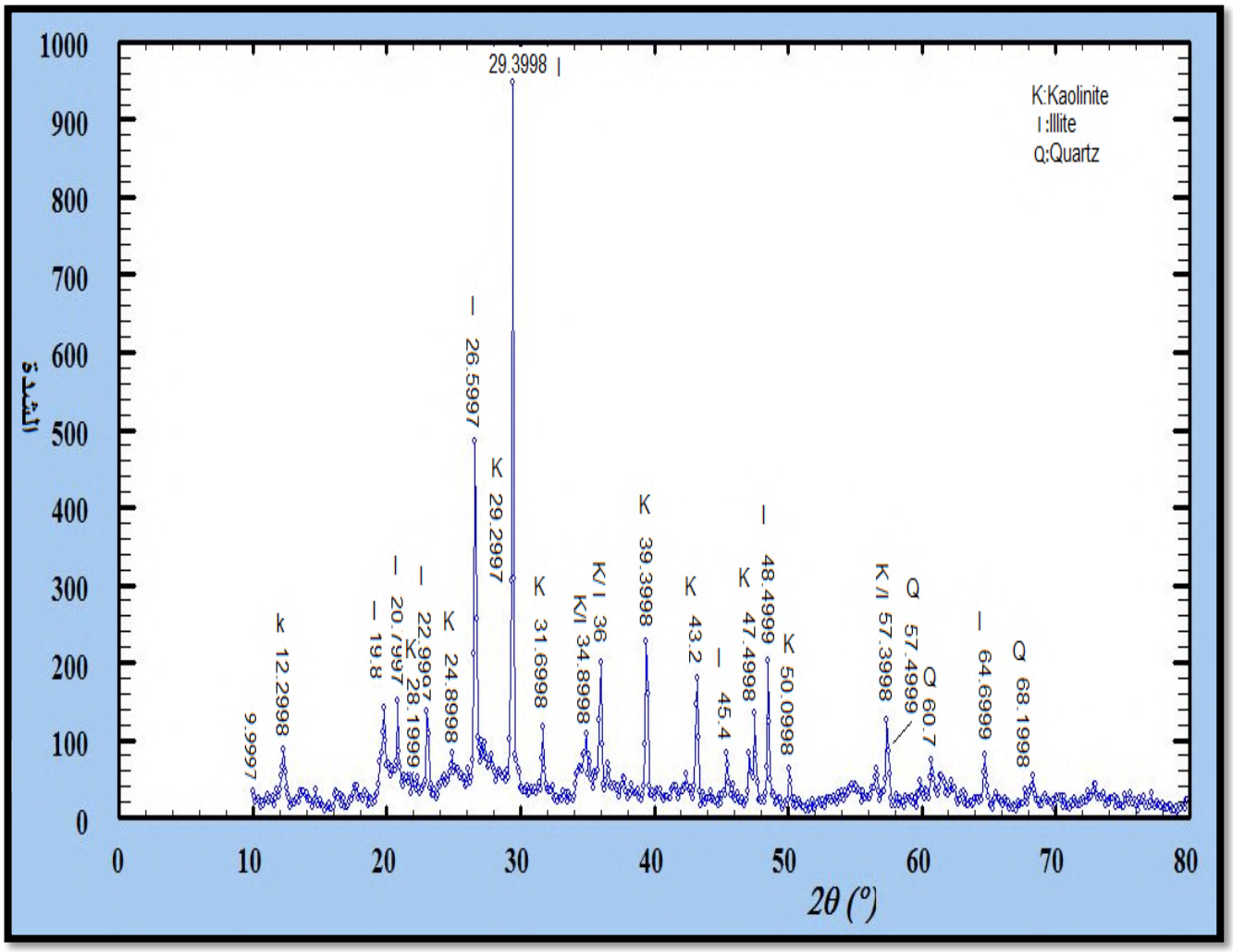


الشكل -44- منحنى يوضح نتائج التدرج الحبيبي لطين المدروس

من خلال تحليل المنحنى (1) لقوام التربة تتبين النسب التالية: الطين 25%, الطمي 68%,الرمل الناعم 0% مجموع النسب: 93% تبقي 7% غير معرفة في منحنى قوام التربة وهذا يعود لعدم وجود الطين ذو حبيبات أقل أو يساوي 0.5µm.

I- 2- تحليل نتائج حيود الأشعة السينية:

من أجل دراسة البنية الدقيقة للمادة ومعرفة التركيب البلوري لها تم تحليل العينات باستخدام مقياس انكسار (انحراف) الأشعة السينية مع كاثود النحاس (λ = 1.540598Å) تم ضغط المسحوق (حجم الجسيمات اقل أو يساوي 2 ميكرومتر) وتسويته بين شريحتين زجاجيتين، و بعدها تم فحص العينات من 10.00 إلى 80.00 درجة مع خطوة قدرها 1 ثانية. تم استخدام برنامج Match 2 لتحديد المراحل الرئيسية.



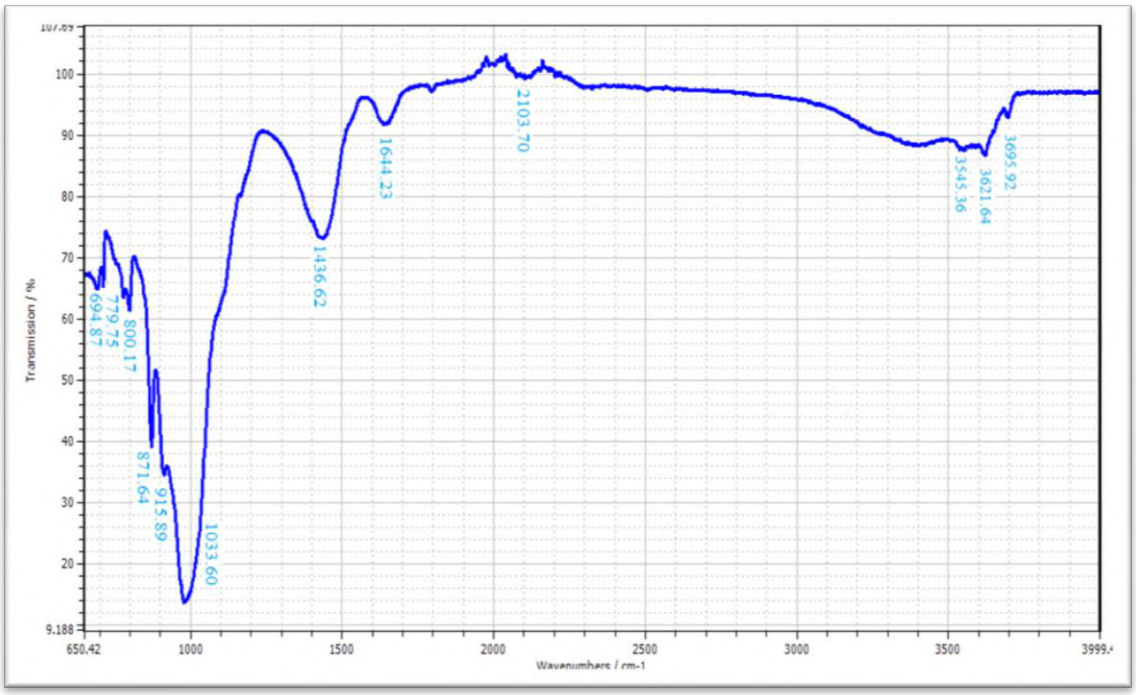
الشكل -45- يوضح نتائج تحليل الاشعة السينية

جدول-15- زوايا الحيودΘ

مسافة التباعد (A°)	شدة	زوايا الحيود(°) 2θ
5.9161	35	9.9997
9.3808	88	12.2998
11.8743	141	19.8
12.2474	150	20.7997
11.7047	137	22.9997
9.1652	84	24.8998
22.0454	486	26.5997
6.8557	47	28.1999
17.4929	306	29.2997
30.8058	949	29.3998
10.8167	117	31.6998
10.3441	107	34.8998
14.1421	200	36
15.0665	227	39.3998
13.4536	181	43.2
9.1652	84	45.4
11.619	135	47.4998
14.2478	203	48.4999
7.874	62	50.0998
11.225	126	57.3998
9.2736	86	57.4999
8.6023	74	60.7
9	81	64.6999
6.3246	40	68.1998

من خلال المنحنى الموضح في الشكل (45) تبين أن عينة الطين المدرسة تحتوي على خليط من معدنين هما الكاولينيت و الإليت مع وجود أثار من الكوارتز.

1.1 I- 3 - تحليل نتائج الأشعة تحت الحمراء لعينة الطين:



الشكل-46-منحنى نتائج تحليل بالأشعة تحت الحمراء

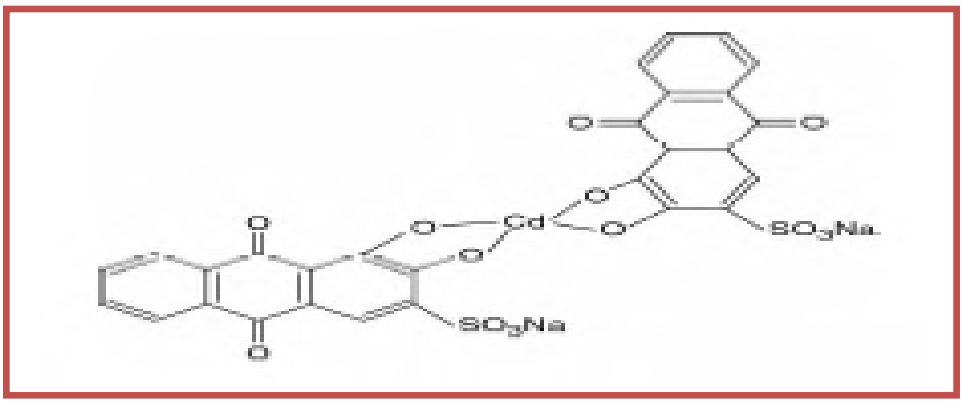
جدول -16-تحليل نتائج منحنى IR

العصبة ($سم^{-1}$)	التعيينات	المركب	المرجع
694.87	انحناء غير متماثل لـ Si-O	الكوارتز	32
779.75	تمدد متماثل Si – O	الكوارتز	32
800.17	تمدد Si-O-Al	الكاولينيت	33
871.64	رابطة C-O كربونات الكالسيوم	$CaCO_3$	33
915.89	الانحناء ، الاهتزاز الداخلي AL --- O – H OH	إليت	33
1033.60	Si-O تمدد- اهتزاز	كاولينيت	36
1436.62	Al-O خارج مستوي	إليت	34
1644.23	الانحناء من الماء H-O-H	وجود جزئات ماء	32
2103.70	C-C تمدد ضعيف	وجود مركب عضوي	36
3545.36	انحناء O-H	O-H داخلي	33
3621.64	انحناء O-H	إليت	34
3695.92	انحناء بين الأسطح O-H	كاولينيت/ اليت	34 /35

من خلال تحليل نتائج منحنى الأشعة تحت الحمراء والمبينة في الجدول (16) يتبين أن عينة الطين المدروسة هي خليط من الكاولينيت و إليت مع أثار من الكوارتز.

II- شروط التعقيد:

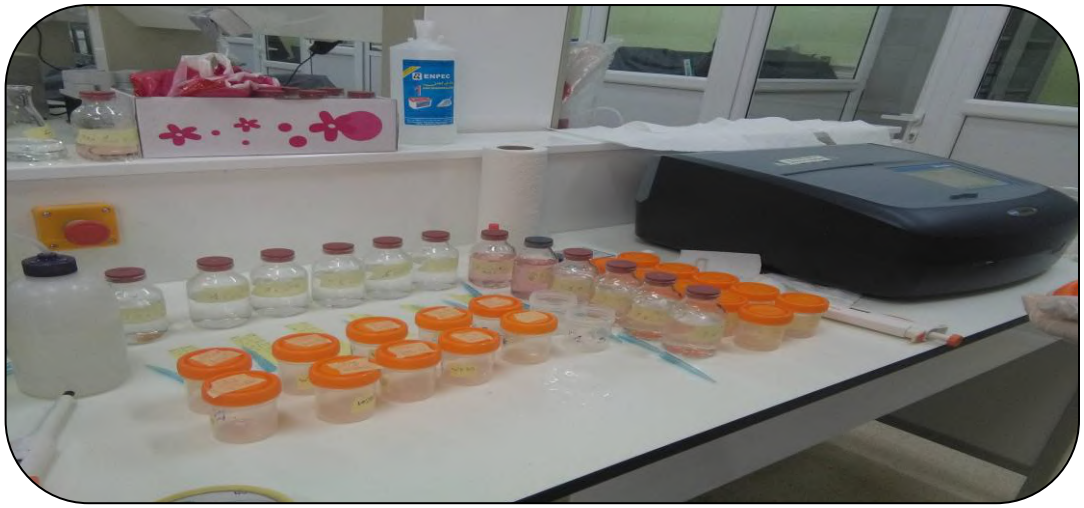
شروط التعقيد و القراءة : λ_{max}= 422nm ,pH=5 ,t= 24h [37]. الشكل-47- يوضح معقد الكادميوم والكاشف اليزارين [37].



الشكل-47- معقد الكادميوم مع الاليزارين [37]

III- المنحني المعياري:

التمديد: 3ملل من محلول الكادميوم مع حجم 6 ملل من محلول ARS و إضافة 1ملل محلول موقى pH=5.



الشكل-48- المحاليل العيارية لتحضير المنحنى العياري

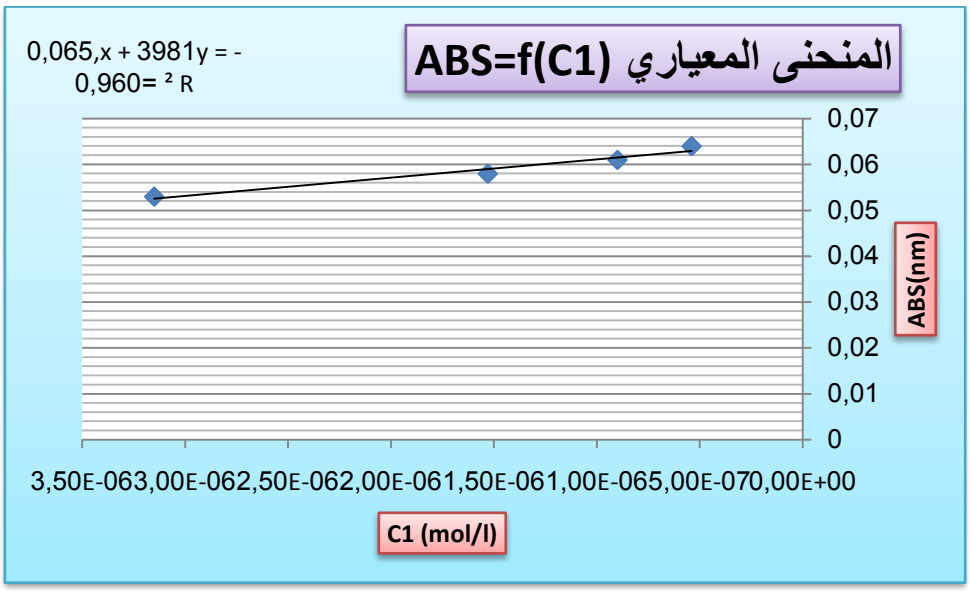
جدول-17- نتائج إمتصاصية المحاليل العيارية

C_0 (mol/l)	C_1 (mol/l)	ABS (nm)
1.2E-06	3.60E-07	0.054
1.80E-06	5.40E-07	0.064
3.00E-06	9.00E-07	0.061
5.10E-06	1.53E-06	0.058
1.05E-05	3.15E-06	0.053
1.5E-05	4.50^{E}-06	0.063

القيم التي توافق قانون بير لامبير: محصورة بين **1.5E-05،1.8E-06** لأنها تشكل خط مستقيم تقريبا بخطأ معياري $R^2 = 0.960$ و معادلة الخط :
$Y = -3981X + 0.065$، كما هو موضح في الجدول -18- و المنحنى المعياري.

الجدول -18- قيم الإمتصاصية للمنحنى

C_0 (mol/l)	C_1 (mol/l)	ABS (nm)
1.80E-06	5.40E-07	0.064
3.00E-06	9.00E-07	0.061
5.10E-06	1.53E-06	0.058
1.05E-05	3.15E-06	0.053



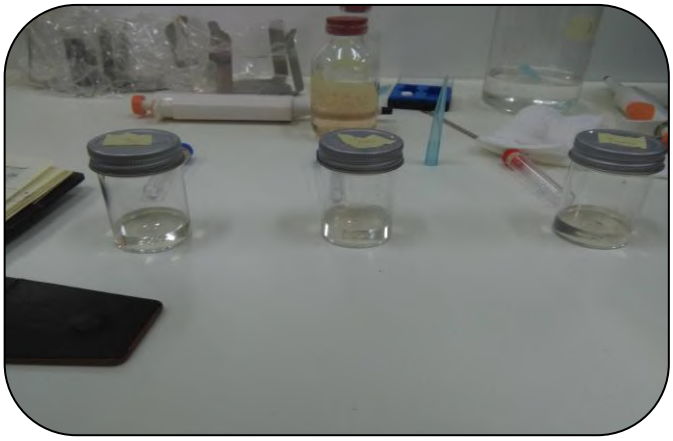
الشكل -49- المنحنى المعياري

IV- الشروط المثلي لإزالة الكادميوم بالطين:

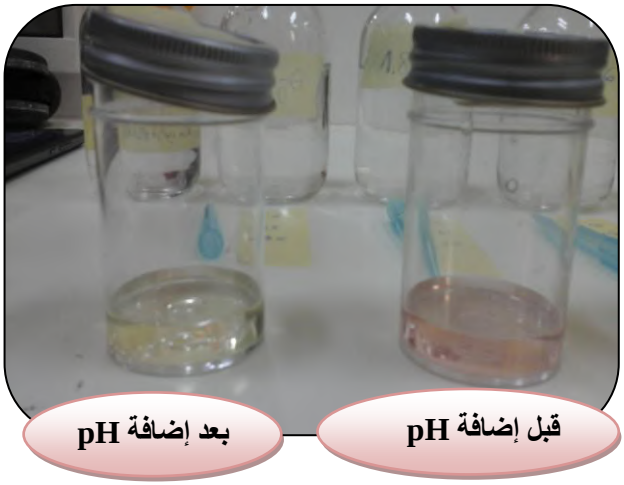
IV- 1- تأثير الرج:

الشروط المطبقة:

الرج (دورة/د)	الكتلة (غ)	الزمن (دقيقة)	الأس الهيدروجيني	درجة الحرارة
متغيرة	1	30	7.61	25 م°



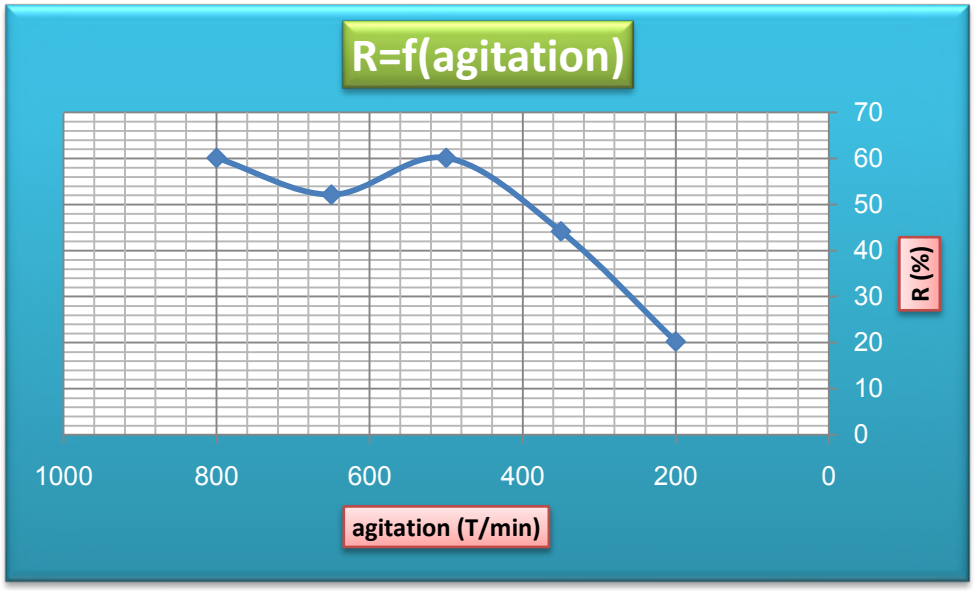
الشكل -50- خليط من رشاحة وARS و pH



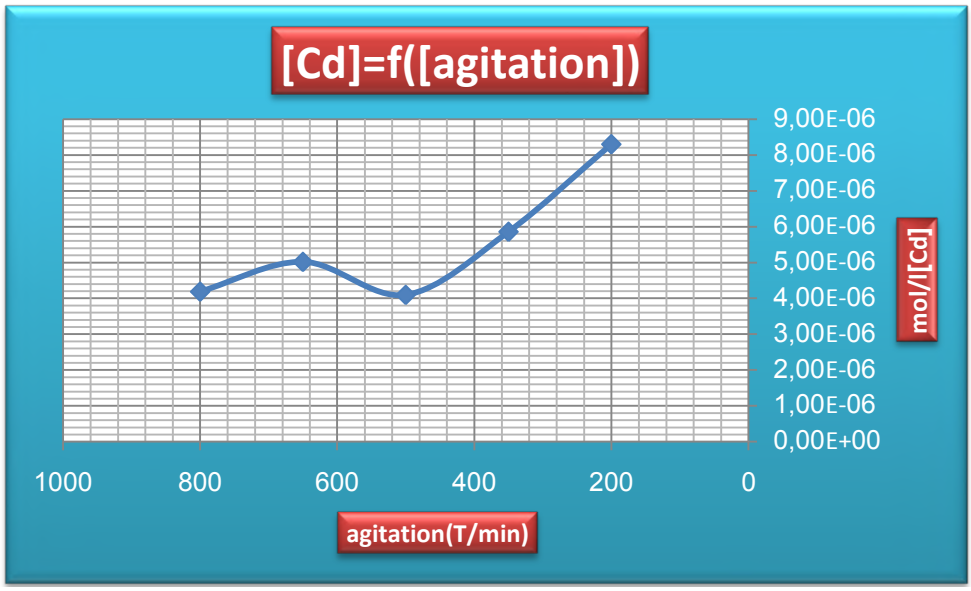
الشكل -51- رشاحة و ARS قبل وبعد إضافة الpH

الجدول-19- نتائج المردود و إمتصاصية الكادميوم بعد عملية الرج

Agitation (T/min)	R(%)	[Cd](mol/l)- Restant	[Cd](mol/l)- Dilué	ABS
200	20.25614	8.37E-06	2.51193E-06	0.055
350	44.1793	5.86E-06	1.75835E-06	0.058
500	60.12807	4.19E-06	1.25597E-06	0.06
650	52.15368	5.02E-06	1.50716E-06	0.059
800	60.12807	4.19E-06	1.25597E-06	0.06



الشكل -52-منحنى يوضح المردود بدلالة الرج



الشكل-53- تغيرات تركيز الكادميوم بدلالة الرج

من خلال النتائج المدونة في الجدول -19- يظهر بأن أحسن مردود كان عند سرعة الرج 500 دورة/دقيقة، يظهر أن مردود الامتزاز يتزايد كلما زدنا من سرعة الرج أي السماح لكل حبيبات الطين بالتماس مع كاتيونات الكادميوم المتواجدة في المحلول مما يزيد من قدرة الامتزاز(Adsorption) لطين ،ثم انخفضت عند 650 دورة/دقيقة وقد يرجع هذا الانخفاض على أن الطين في هذه السرعة لم يصبح يمتز بل أصبح يطرد ما إمتزه ، أما الزيادة غير المتوقعة في المردود عند السرعة 800دورة/دقيقة فيسند إلى خطأ تطبيقي أو في قراءة الامتصاصية .

IV-2- تأثير زمن التماس:

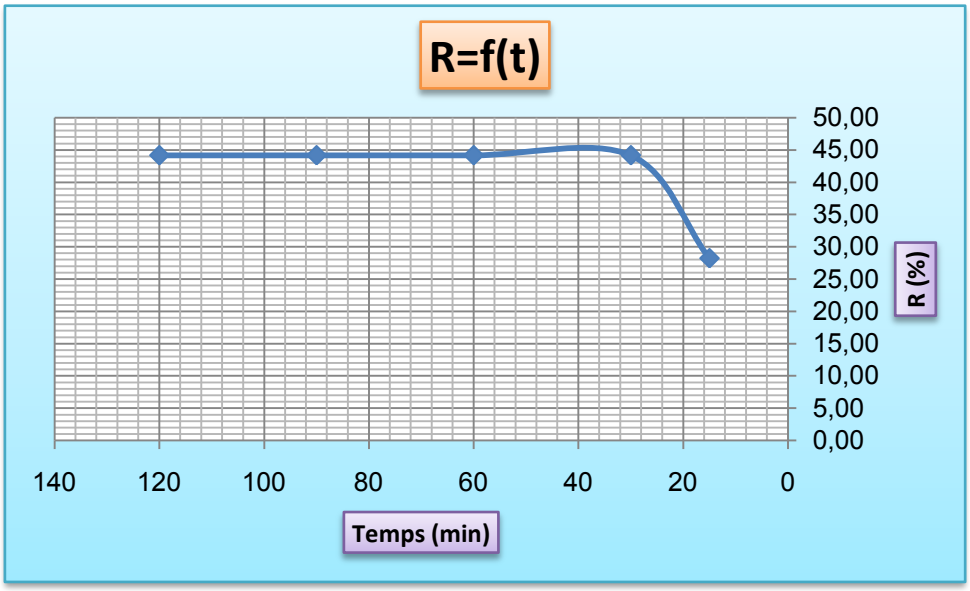
الشروط المطبقة:

الرج (دورة/د)	الكتلة (غ)	الزمن (دقيقة)	الأس الهيدروجيني	درجة الحرارة
500	1	متغير	7.61	25 م°

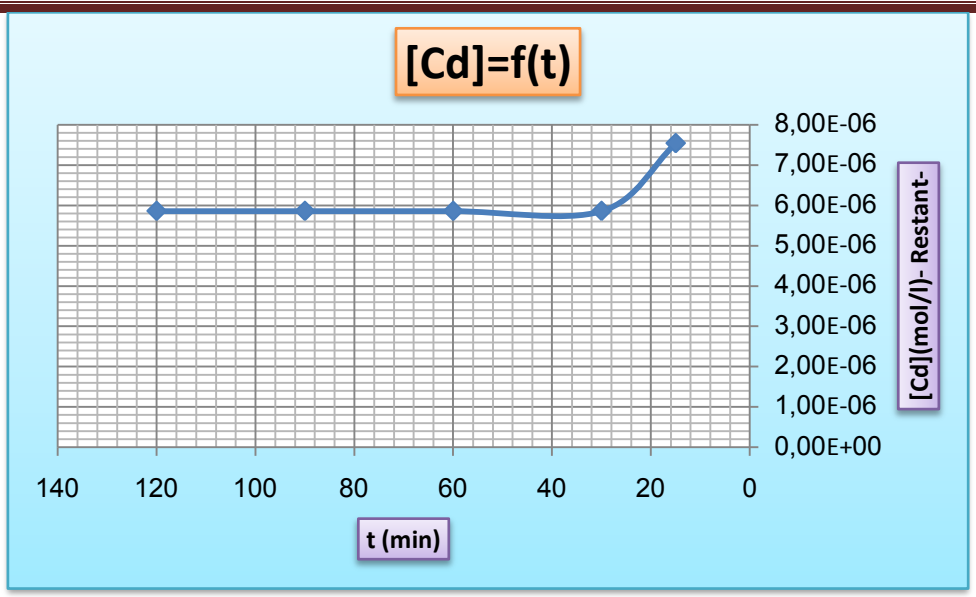
الجدول-20- نتائج المردود وإمتصاصية الكادميوم لمختلف أوقات التماس

t (min)	R (%)	[Cd](mol/l)- Restant	[Cd](mol/l)- Dilué	ABS
15	28.23	7.54E-06	2.26E-06	0.056
30	44.18	5.86E-06	1.76E-06	0.058
60	44.18	5.86E-06	1.76E-06	0.058
90	44.18	5.86E-06	1.76E-06	0.058
120	44.18	5.86E-06	1.76E-06	0.058

الشكل-54-محاليل نترات الكادميوم وARS وpH



الشكل-55- منحنى يوضح المردود بدلالة الزمن



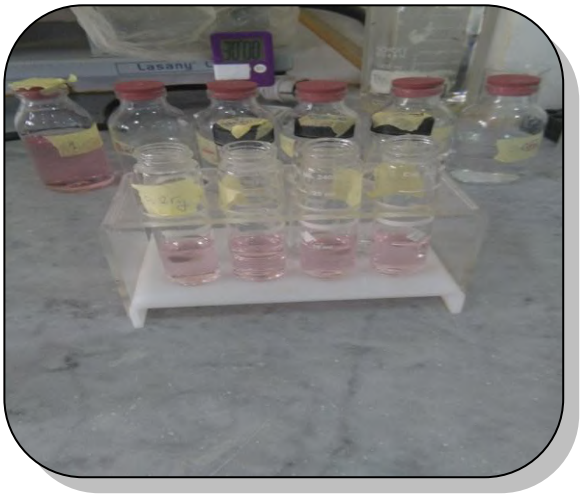
الشكل-56- تغيرات تركيز الكادميوم بدلالة الزمن

يظهر من خلال جدول الامتصاصية(20) إن مردود الامتزاز استقر من زمن المكوث 30 دقيقة ومنه سنأخذ هذا الزمن كعامل الأمثل بالنسبة للإمتزاز.

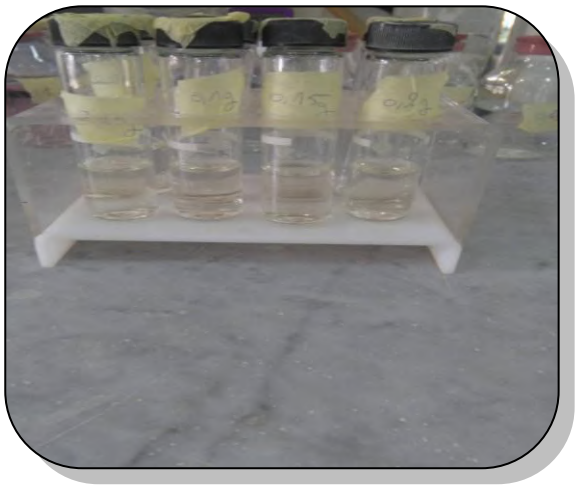
IV-3 - تأثير إضافة الكتلة:

الشروط المطبقة:

الرج (دورة/د)	الكتلة (غ)	الزمن (دقيقة)	الأس الهيدروجيني	درجة الحرارة(م°)
500	متغيرة	30	7.61	25 م°



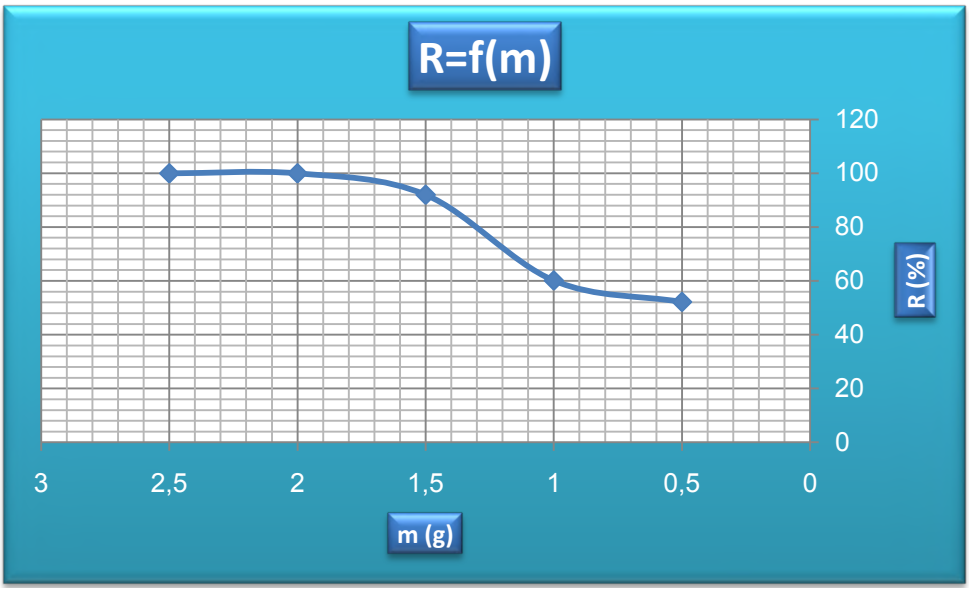
الشكل-57- رشاحة الرج مع ARS



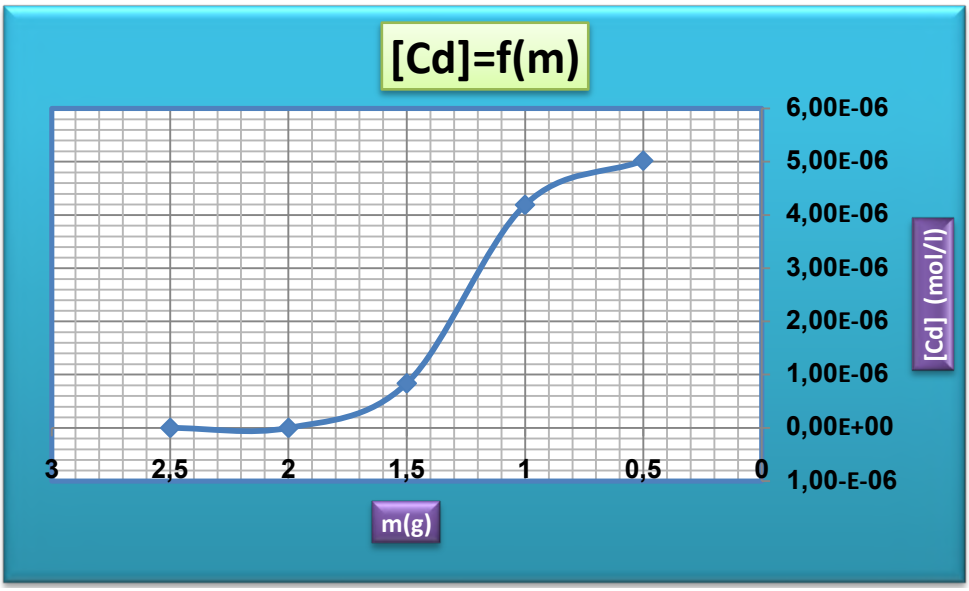
الشكل-58- رشاحة الرج مع ARS وpH

الجدول-21- نتائج مردود و إمتصاصية الكادميوم تحت تغيرات الكتلة

m (g)	R (%)	[Cd](mol/l)- Restant	[Cd](mol/l)- Dilué	ABS
0.5	52.1536824	5.02386E-06	1.5072E-06	0.059
1	60.1280686	4.18655E-06	1.256E-06	0.06
1.5	92.0256137	8.37311E-07	2.5119E-07	0.064
2	100	0	0	0.065
2.5	100	0	0	0.065



الشكل-59- نتائج المردود بدلالة الكتلة



الشكل -60-تغيرات تركيز الكادميوم بدلالة الكتلة

من خلال النتائج المتحصل عليها يتبين أن زيادة إضافة الكتلة تزيد من مساحة السطح النوعي المخصص للإمتزاز و منه يزداد الإمتزاز ونستدل على ذلك بزيادة مردود الامتزاز، و يظهر أن كل من الكتلتين 2غ و 2.5 غ كانتا كفيلتين بإمتزاز كل كمية الكادميوم المتواجدة حيث كان المردود في الحالتين 100%، ومنه يظهر بأن هذين الكتلتين كبيرتين لذا سنختار الكتلة 1.5 غ من الطين المضاف ككتلة مثلى لأن مردود الإزالة كان 92.02%.

خلاصة:

من خلال التأثيرات الثلاثة المطبقة و المتمثلة في الرج و زمن التماس و الكتلة المضافة يتبين أن القيم المثلى التي تعطي أكبر حد للإمتزاز هي القيم المدونة في الجدول الآتي:

الرج	زمن التماس	الكتلة	الأس الهيدروجيني	درجة الحرارة
500دورة/د	30 دقيقة	1.5غ	7.61	25 م°

خلاصة عامة

إن غايتنا وهدفنا من هذا البحث هو دراسة إمكانية إزالة أيون الكادميوم من محاليله المائية بواسطة الطين المحلي .

حيث أخذت العينة المدروسة من منطقة تماسين -دائرة تقرت- ولاية ورقلة وتم إجراء عليه تحاليل قياسية:

- طريقة الهيدرومتر لتحديد قوام التربة حيث كانت نتائج التحليل 25 % طين، 68 % طمي، 0 % رمل ناعم وبالتالي مجموع النسب 93 % و7%المتبقية غير معرفة في منحنى قوام التربة لعدم وجود الطين ذو حبيبات أقل أو يساوي 0.5 ميكرومتر.
- مرحلة تصفية الطين التي نتج عنها طين نقي ذو قطر 2 ميكرومتر ليتم بعدها غسله بـ HCl و H_2O_2 للتخلص من الكربونات و المواد العضوية ليتم أخذ عينات منه لإجراء تحاليل طيفية بـ IR وXRD فكانت نتائج تحليل المنحنى لكل منهما تبين أن عينة الطين المدروسة هي خليط من معدنين هما الكاولينيت و الإليت مع آثار من الكواتز.
- ثم تطرقنا إلى عملية إمتزاز الكادميوم على الطين وفق تأثير العوامل المتمثلة في الرج، زمن التماس، الكتلة وتم قياس الإمتصاصية بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية نوع DR3900 ومن خلال نتائج الإمتصاص والمردود لهذه التأثيرات الثلاثة يتبين أن القيم المثلى التي تعطي أكبر حد للإمتزاز هي عند :
  - الرج 500 دورة/دقيقة .
  - زمن التماس 30 دقيقة.
  - الكتلة 1.5 غ.
  - الأس الهيدروجيني 5
  - درجة الحرارة (25 م°) .

ومن النتائج المتحصل عليها نستخلص القول أنه يمكن النظر بجدية للطين المحلي كمادة مازة جيدة لإزالة أيون الكادميوم من المحاليل المائية دون اللجوء إلى التقنيات مكلفة للغاية.

آفاق مستقبلية:

- تنشيط الطين المحلي والعمل به في عملية الامتزاز.
- استعمال الطين المحلي في دراسات أخرى كإمتزاز الملوثات العضوية، الأصباغ ..الخ.
- مواصلة هذا البحث بدراسة تأثير كل من الأس الهيدروجيني و درجة الحرارة على امتزاز الكادميوم على الطين.

المراجع

المراجع بالعربية:

[1] تغريد هاشم النور، ليلى خورشيد ارسلان، ليث جمعة عبد علي،(2016)، تقدير العناصر الثقيلة في المياه ،النبات وترب المناطق الزراعية المحاذية لمياه نهر دجلة في منطقة الكريعات –بغداد- العراق، مجلة الباهر الفصلية المحكمة تختص بالعلوم الطبيعية و الهندسية ، الإصدار 4، العدد 7 و8، صفحة 19.

[2] مهند حازم الناجي،(2007)، دراسة إمكانية إزالة الكادميوم الثنائي من المياه الصناعية الملوثة بطريقة الإمتزاز بإستعمال طين البنتونايت، مجلة كربلاء العلمية المجلد الخامس، العدد 4 كانون الأول، الصفحة 431.

[4] م.م سحر ريحان فاضل، إزالة أيونات الحديد (III) من المحاليل المائية باستخدام طين البنتونايت، جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الكيمياء 2013،الإصدار9، العدد 1 ص11.

[5] أكرم عبد اللطيف ألحديثي ,فوزي محسن الغريري واحمد مرزوق الزاوي ، تقييم بعض الصخور ومعدن طينيفي امتزاز الكادميوم من المياه العادمة للمجمع الكيميائي للفوسفات في العارق، كلية الزارعة/جامعة الانبار، صفحة 20

[10] الفراج عبد الله سليمان وآخرون(2011)، كيمياء التربة، معادن الطين ، جامعة الملك سعود المملكة العربية السعودية، الموقع الإلكتروني sfarraj@ksu.edu.sa صفحات 15-16-17-18-19-21-22.

[11] غاري و.فان لون ، ستيفن ج. دفي، ترجمة د. حاتم النجدي، كيمياء البيئة نظرة شاملة (1999) صفحة 538 .

[13] د. حسن أحمد شحاتة(2004)، كيمياء السطوح والحفز، الطبعة الأولى، دار الفجر للنشر والتوزيع -القاهرة- صفحة 51

[14] أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل(2004)، كيمياء الحفز والسطوح، الطبعة الأولى -القاهرة- صفحات 122.121.119 .

[15] د. نصر الحايك (1989)، مدخل على كيمياء السطوح، دار أبيليوس للنشر- قسنطينة/الجزائر صفحات 91.89.87.

[16] مشان عبد الكريم (2013)،" دور نظام الإدارة البيئية في تحقيق الميزة التنافسية للمؤسسة الإقتصادية دراسة حالة مصنع الإسمنت عين الكبيرة SCAEK"، مذكرة ماجستير،جامعة سطيف صفحة 11.

[17] د.علي عدنان الفيل (2013)، "شرح التلوث البيئي في قوانين حماية البيئة العربية: دراسة مقارنة" جامعة الموصل(كلية الحقوق)، الطبعة الأولى صفحة21.

[18] إبراهيم العابد (2015)،"معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية"، أطروحة الدكتوراه، جامعة ورقلة صفحة3.

[19] د. حمدى أبو النجا (2012)،" مخاطر التلوث البيئي"، الطبعة الأولى صفحة31.

[20] د.عصام محمد عبد المنعم و د.أحمد بن إبراهيم التركي(2012)، "العناصر الثقيلة مصادرها وأضرارها على البيئة"، جامعة القصيم مركز الأبحاث الواعدة في المكافحة الحيوية والمعلومات الزراعية -المملكة العربية السعودية- صفحات 2-3-11-12.

[21] "التسممات المهنية الناجمة عن الكادميوم ومركباته (2010)،" ،منشورات المعهد العربي للصحة والسلامة المهنية- دمشق، صفحات9-23-31-32-41-43.

[22] منى حسين جانكير،(2009)، "دراسة تأثير الكادميوم في بعض مكونات الدم والمتغيرات الكيموحيوية لذكور فئران البيض السويسرية"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة العدد2.

[23] محمد أحمد السيد خليل،(2003)،" إعداد المياه للشرب و الإستخدام المنزلي"، الطبعة الأولى ص 58.

[24] محدادي نوية، (2017)،تحديد تركيب الأصناف اللونية الرئيسة لرمل كثبان منطقة ورقلة وتحديد سبب تلونها باستخدام الطرق الطيفية ،أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة صفحات33-36-39.

[26] مشـــري محمد العيد،(2016)، دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثبان ورقلة وعل ناقليته الكهربائية باستخدام الطرق الطيفية،أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة صفحات 27-29-40.

[27] صاولي شعيب،(2009)، " دراسة طرق معالجة المياه المستعملة لصناعة الطلاء الكهروكيميائي للمعادن مصنع أجهزة القياس و المراقبة (E. N. A. M. C)"، مذكرة ماجستير ، جامعة قسنطينة ، صرفحة 35.

[29] سواعدية أحمد،(2010) ،دراسة تحليلية للمياه المستعملة بمدبغة الهضاب العليا بالجلفة مذكرة ماجستير،جامعة ورقلة صرفحات 79-80.

[30] صندالي مريم، زعباب كنزة(2017)، تنقية المياه الملوثة بواسطة النباتات: دراسة مقارنة بين محطتي أنقوسة وتماسين، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة ، صفحة 28.

المراجع باللغة الأجنبية:

[3] Veselinka V. Grudić and others(2013), Sorption of Cadmium From Water Using Neutralized Red mud and activeted Neutralized Red mud, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 8, No. 11,page 933.

[6] N .Choufa,(2012) Epuration des eaux usées: l' élimination des micropolluants, Diplôme de Magister. Université de Souk Ahras, page 3-18-19-22-26.

[7] F .Bouzza (2012), Elimination des polluants organiques par des argile naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université de Tlemcen, page 4-6-7-8-9-32-33-38.

[8] D.Baize, O. Duval, G.Richard (2013),Les sols et leurs structures observations à différentes échelles, coordinateurs Achevé d'imprimerie le 30 -10,page 158

[9] F. Hernot(2016), L'argile Son Utilisation A L'officine, Diplôme de Doctorat , page11-12-13-14-33

[12] k .Batouche (2010),diplôme de magister, Intercalatio de liquides ionique dans sles argiles, université de constantine page 18-53-54.

[25] Beddiaf Samiha (2016), " Determination of the molecular composition and the quartz concentration in the different granular types of Ouargla dunes sand using spectroscopic techniques", Doctorat ,Université de Ouargla.

[28]F. M. Sanda and Others,(2012), Base therory for UV-VIS spectrophotometric measurements, University of Oradea-Romania.

[31] Manuel D'utilisation DR3900 04/2013 Edition 3A DOC 022 .77.90323.

[32] Bhaskar J. Saikia, GopalakrishnaraoParthasarathy,2010, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, J. Mod. Phys., *1*, 206-210

[33] S. El Kasmi, M. Zriouil , M. Ahmamou and N. Barka, 2016, Physico-chemical and mineralogical characterizationof clays collected from Akrach region in Morocco, J. Mater. Environ. Sci.,*7 (10)*,3767-3774.

[34] GEORGE E.CHRISTIDIS ,(2011).Advanced in the characterization of industrial minerals.London : the European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.

[35] JanaMadejova,EtienneBalan and Sabine Petit,2011,Application of vibrational spectroscopy to the characterization of phyllosilicates and other industrial minerals,EMU notes in mineraligy, *Vol9*,chapter6 ,184-198

[36] PreetiSagarNayak and B. K. Singh,2007, Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, Academy of Sciences, Sci., *Vol. 30 (3)*, 235–238.

[37] M.R.Ullah, M.E.Haque(2010), "Spectrophotometer determination toxic elements (Cadmuim) in aqueous media", Journal of chemical engineering IEB, Vol 25, No 1, Page 1-5.

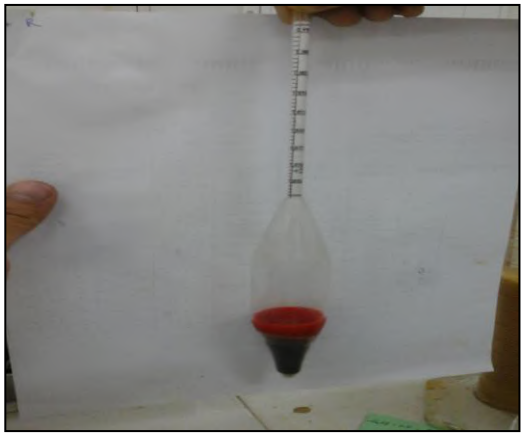
الملاحق

بعض الأجهزة المستعملة في الدراسة:

جهاز الطرد المركزي

غربال 2 ميكرومتر

جهاز pHمتر

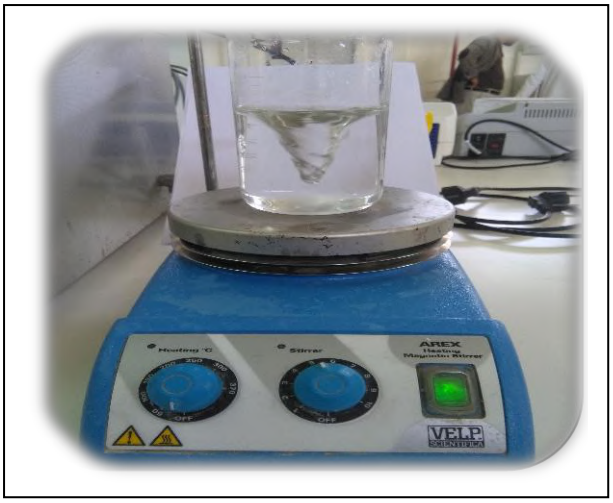


هيدرومتر

مخلاط تربة

فرن 105 م°

جهاز الطيف الضوئي DR3900



مخلاط ومسخن كهربائي

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو المعالجة باستخدام الطين المحلي لمنطقة تقرت(تماسين) باعتباره مادة طبيعية أكثر وفرة وذات تكلفة منخفضة لإزالة أيون الكادميوم من محاليله المائية من خلال عملية الامتزاز. وكبداية قمنا بدراسة تحليلية لمعرفة خصائص الطين و تتمثل في دراسة قوام التربة بطريقة الهيدرومترية حيث تبين أنه يحوي على 25 % طين، 68 % طمي، 0 % رمل ناعم والتحاليل الطيفية IR و XRD للعينة المدروسة أظهرت انه عبارة عن خليط من معدنين هما الكاولينيت و الإليت مع آثار من الكوارتز،أما دراسة إمكانية امتزاز عينة الطين لأيون الكادميوم في محلوله تحت تغير العوامل المقترحة و المتمثلة في سرعة الرج و زمن التماس و تأثير الكتلة المضافة فبينت أن لديه قدرة امتزاز تصل إلى 92.02%،وفق الشروط المثلى المختارة وهي عند الرج 500 دورة/دقيقة ، زمن التماس 30 دقيقة، الكتلة 1.5 غ ، الأس الهيدروجيني 5، درجة الحرارة (25 م°) .

الكلمات المفتاحية: الطين ،تقرت(تماسين)، الكادميوم، هيدرومتري،IR، XRD.

Résumé:

L'objectif de ce travail est le traitement en utilisant l'argile locale de la region de Touggourt (Tmasinne) comme une substance naturelle plus abondante et peu coûteuse pour éliminer l'ion Cadmium existant dans des solutions aqueuses à travers le processus d'adsorption. Tout d'abord, nous avons réalisé étude analytique pour déterminer les propriétés de l'argile, il s'agit d'étudié la texture du sol d'une manière hydrométrique où nous avons constaté qu'il contient 25% d'argile, 68% limon,% 0 sable lisse. L'analyse spectrale 'IR et XRD de l'échantillon a montré qu'il se présente sous forme de mélange de deux métaux deux kaolinite et illite avec des traces de quartz. En ce qui concerne l'étude de la possibilité de l'adsorption de l'échantillon au ions cadmium dans sa solution mère, en considérant des modifications des facteurs proposée tels que la vitesse de l'agitation, temps de contact, influence de la masse ajouté, montre qu'il possède une capacité d'adsorption allant jusqu'à 92.02%, selon les conditions optimales considéré, agitation de 500 cycles / min, temps de contact de 30 minutes, 1,5 g de masse, pH 5, de la température (25 C°).

Mots-clés: argile, Touggourt (Tmasinne), cadmium , hydrométrique, IR, XRD.

Abstract:

The aim of this work is to treat contaminated water using local Mud of Touggourt Town (Tmasinne), which is recognized as an abundant and low cost natural material, this treatment based on adsorption process to remove cadmium ions from water. Firstly, we conducted an analytical study to characterize this clay by using hydrometric method to determine composition of soil specimen;we found that it contains about 25% clay 68% silt and 7% smooth sand. We have done also extended spectral study by IR and XRD on this specimen, which conduct us to know that it's contain two kinds of clay (kaolinite and illite) with some traces of quartz. Lastly we check the adsorption ability of our specimen toward cadmium ions by series of experiments, in which we have varied some parameters such as speed of agitation, time of contact and amount of adsorbent, its ability of adsorption reachs to 92% at determend optimim conditions, which are 500 RPM, 30 min, 1.5 g of adsorbent, pH=5 and temperature between 25 C°.

Keywords: Mud , Touggourt (Tmasinne), cadmium, hydrometric method, IR, XRD.