

Study of some structural properties of quartz in the sand dunes of region of Ouargla

Samiha BEDDIAF* 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: samihabed@gmail.com

دراسة بعض الخصائص البنوية للكوارتز الموجود برملي كثبان منطقة ورقلة

سمحة بضياف و إسماعيل شبحي

مخبر فيزياء الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS)، قسم علوم المادة، جامعة ورقلة

مختصر: في هذا العمل درس الكوارتز الموجود في رمل كثبان منطقة ورقلة، وحددت بعض خصائصه البنوية، و ذلك باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر، و كذا حبيود الأشعة السينية. لقد بيّنت مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر بتحويل فورييه أنه يمكن التمييز بين مختلف أنواع السيليكا من خلال الامتصاص المزدوج عند 797 cm^{-1} و 778 cm^{-1} ، كما أن الإشاعات تدل على البنية α للكوارتز، وأن قيمة النسبة $\frac{\text{Abs}_797}{\text{Abs}_{778}} = 1.5$ تدل على أن الكوارتز الموجود في عينة رمنا يبني طبيعة عالية التبلور.

لقد أكدت الدراسة بواسطة حبيود الأشعة السينية النتائج المتحصل عليها بواسطة الأشعة تحت الحمراء، إذ تم الكشف عن وجود الكوارتز، و ذلك بمشاهدة الانعراجات الأساسية عند الأبعاد البنية 4.2681 Å و 3.3539 Å و 1.8204 Å ، والتي توّكّد وجود البنية البلورية α للكوارتز في عينة رمنا. لتحديد التركيبة البلورية للكوارتز استخدمنا برنامج Dicvol 06 فوجدنا أن الكوارتز يتبلور في النظام السادس (154)، و له المجموعة الفضائية $P3_21$ و وسائط خلية $a=4.9294 \text{ Å}$ ، $c=5.4093 \text{ Å}$ ، $V=113.832 \text{ Å}^3$.

كلمات دليلية: رمل، حبيود الأشعة السينية، الكوارتز، الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه، Dicvol 06

Abstract : The characterization of some structural properties of quartz in the sand dunes of region of Ouargla was performed by IR spectroscopy and X-ray diffraction. The FTIR absorption shows that the characteristic doublet for α -quartz at 797 and 778 cm^{-1} . The degree of crystallinity can be found by measuring the $\frac{\text{Abs}_{797}}{\text{Abs}_{778}}$ absorption ratio. The calculated absorption ratio of $\frac{\text{Abs}_{797}}{\text{Abs}_{778}} = 1.5$ indicated that the sample exhibits a highly crystalline nature. The observed principle reflections at the d-spacings of 4.2681 , 3.3539 , 1.8204 Å confirm the presence of α -quartz crystalline structure in the sample. The structural resolution of this phase, carried out with the program Dicvol 06 gave: Quartz (SiO_2), hexagonal system, space group $P3_21$ (154). The calculated unit cell parameters are : $a=4.9294 \text{ Å}$, $c=5.4093 \text{ Å}$ $V=113.832 \text{ Å}^3$.

Key words: sand, X-ray diffraction, quartz, FTIR, Dicvol 06

1. مقدمة:

يعتبر الكوارتز من المعادن الأكثر انتشارا في الطبيعة، فهو مكون أساسي في الصخور النارية الحامضية مثل الجرانيت و البيكماتيت، كما يوجد في كثير من الصخور المتحولة مثل الكوارتزيت و الشست و النيس، و هو المعدن الأساسي في الصخور الرسوبيّة الرملية، كما يوجد على هيئة عروق حاملة لكثير من الخامات المعدنية. يُعدُّ الكوارتز من المواد المتعددة الأشكال

(Polymorphous)، حيث يوجد في الطبيعة بأكثر من صورة معدنية، تبعاً لظروف التبلور من ضغط و درجة حرارة، فالكوارتز يتبلور وفق النظام الثلاثي الميل عند درجة الحرارة الأقل من 0°C 753 ، وزنه النوعي mg/cm^3 2.65 ، و يتبلور وفق النظام السادس الميل عند درجة حرارة 0°C 870-573 وزنه النوعي mg/cm^3 2.53 ، و تكون البلورات منشوريةً مخططةً أفقياً و متنتهاً معيّنَ أوجه، وأحياناً لا تنمو الأوجه و تظهر بيئة مشوهة. الأنواع ذات الألوان الجذابة مستخدمة في صناعة الأحجار الكريمة و أحجار الزينة، و الأنواع النقيّة الشفافة مستخدمة في صناعة الأجهزة البصرية و الكهربائية، أمّا الصخور الرملية فمستخدمة في صناعة الرجاج و أغراض البناء و صناعة الطوب الحراري و الخزف [1].

نظراً للأهمية الاقتصادية لهذا المعدن، و تواجده بنسـبـ كبيرة في رمل كثـبانـ منـطـقةـ وـرـقـلـةـ، وـالـيـ لمـيـتمـ تـشـمـيـنـهـ بـعـدـ،ـفـإـنـاـ وـجـهـنـاـ دراستـناـ هـذـهـ إـلـىـ الكـشـفـ عـنـ توـاـجـدـ الكـوـارـتـزـ وـ درـاسـةـ بـعـضـ خـواـصـهـ الـبـيـوـرـيـةـ،ـ مـسـتـخـدـمـيـنـ فـيـ ذـلـكـ مـطـيـافـيـةـ الـامـتـصـاصـ ماـ تـحـتـ الـأـحـمـرـ وـ حـيـودـ الـأـشـعـةـ السـيـنـيـةـ.

2. عموميات حول رمل الكثبان:

2. 1. مكونات رمل الكثبان:

تتكون رمل الكثبان بشكل رئيس من حبيبات الكوارتز SiO_2 ، و تحتوي على كميات قليلة من الشوائب و المعادن الثقيلة و نسبة معتبرة من أكسيد الحديد الثلاثي Fe_2O_3 و كربونات الكالسيوم CaCO_3 و نسبة أكبر من أكسيد الألミニوم Al_2O_3 . في دراسة [2] لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام تقنية الفلوررة بالأشعة السينية (XRF) تبيّن أن رمل كثبان ورقلة مكون أساساً من السيليكس (الكوارتز) SiO_2 بنسبة 86.04 %، و من الألuminium Al_2O_3 بنسبة 6.63 %. الجدول 1 يبيّن المكونات الكيميائية و كذا النسبة الوزنية لمختلف المركبات الداخلة في تركيب رمل كثبان منطقة ورقلة.

الجدول 1: التحليل الكيميائي لرمل كثبان ورقلة [2]

مواد أخرى	CaCO_3	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	الأكسيد
5.00	0.86	0.08	1.35	6.63	86.04	النسبة الوزنية %

2. 2. الكوارتز:

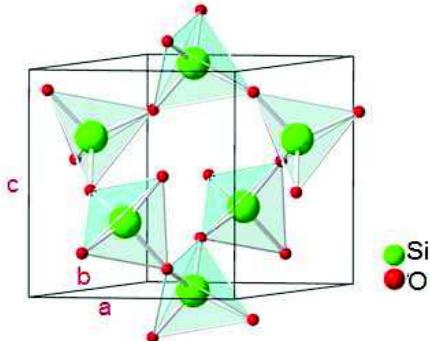
يعتبر الكوارتز أحد الأشكال المتبلورة للسليكا، و يتشكل اعتماداً بالطور البلوري α ، و هو الطور المستقر للكوارتز عند الضغط العادي و درجات الحرارة الأقل من 573°C ، أمّا عند درجات الحرارة المرتفعة فإن الطور المستقر له هو الطور β [3].

تشكل بنية الكوارتز α من رباعيات أوجه من أكسيد السيليسيوم SiO_4 ، تتصل فيما بينها بحيث تمتلك كل ذرة سيليكون أربع ذرات أكسجين (Oxygen)، و كل ذرة أكسجين ترتبط بذرتي سيليكون.

تتكون الوحدة البنوية للخلية المتبلورة من ثلاثةمجموعات SiO_4 ، كل منها في خلية بنوية واحدة مع ثلاثة من السيليكون للخلية المجاورة، فيتشكل سداسيي أضلاع غير منتظم [4]، كما هو موضح في الشكل 1.

أبعاد الخلية الأولى للبنية البلورية للكوارتز الثلاثية الميل هي:

$$a = b = 4.9294 \text{ \AA} ; \quad c = 5.4002 \text{ \AA} ; \quad V = 113.801 \text{ \AA}^3 ; \quad \alpha = \beta = 90^{\circ} ; \quad \gamma = 120^{\circ}$$



الشكل 1: البنية البلورية للكوارتز [2]

ليس للروابط داخل الكوارتز الطول نفسه؛ فكل ذرة سيليسيوم محاطة بأربع ذرات أكسجين، إثنان منها تقعان على مسافة Å 1.603 من ذرة السيليسيوم، و الاثنان الآخريان تقعان على مسافة Å 1.163 [3].

3. التقنيات التجريبية المستخدمة:

لقد استخدمنا خلال دراستنا هذه بعض التقنيات الطيفية، نفصّلها فيما يلي:

3. 1. مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد، فهي تمكّنا من التعرّف على بنية المادة المدروسة دون التأثير على خصائصها، و هي تعتمد على دراسة الأطيف الممتصة من طرف العينة، و يمتد مجدها من 0.7 حتى $50 \mu\text{m}$ و أبعد، و هو المجال الغني بالمعطيات في الميدان التطبيقي [5].

ت تكون المادة من الجزيئات، و التي بدورها تتشكل من ذرات، ترتبط فيما بينها بروابط كيميائية ذات اهتزازات مرکزية، لذا يمكن تشبيه الجزيء بمجموعة هزازات توافقية. هذه الهزازات تمتلك رنينا ناتجاً عن الاضطراب بجوار حالة الاستقرار.

3. 2. حيود الأشعة السينية (XRD):

يُستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون. توجد طريقتان أساسيتان باستعمال طيف الانعراج، الأولى تُعرف بطريقة ديفاي شرر، و يتم فيها تسجيل الطيف على شريط حساس يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديفاي. أمّا الطريقة الثانية، و هي دقيقة في معلوماتها، فيتم التسجيل فيها باستعمال عدد موصول براسم يرسم مخطط الانعراج (كمية الإشعاع أو شدة الخط بدالة زاوية بраг 2θ). تسمح هذه التقنية بتأشير خطوط الانعراج الحادثة، و معرفة الفاصل d_{hkl} الموافقة للشدة I من خلال قانون بраг:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

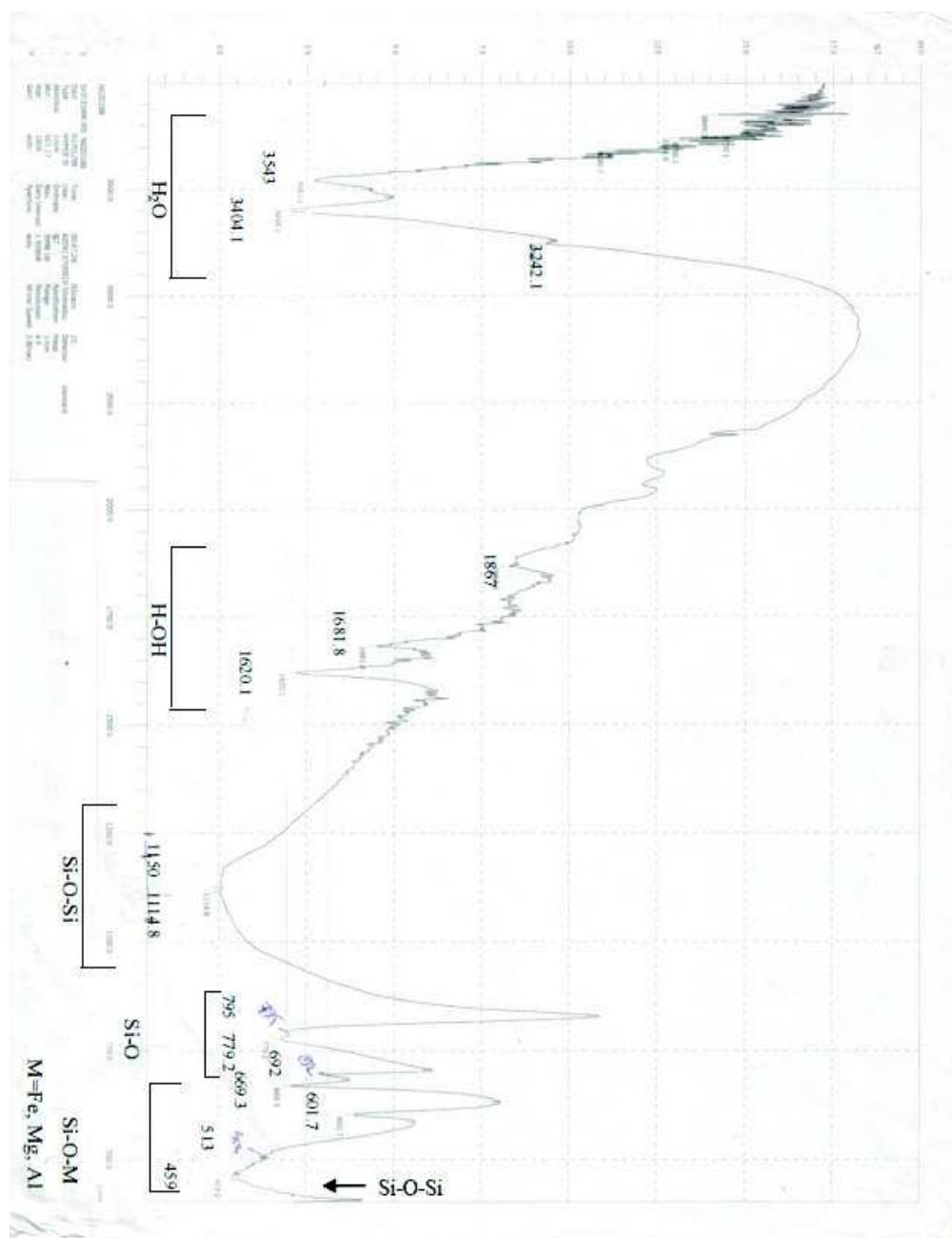
إنطلاقاً من المخطط يتم الحصول على قائمة للثنائيات ($I, 2\theta$). هذه القوائم رتبّت في جداول تعرف ببطاقات ASTM، و هي

مختصر لعبارة (American Society for Testing and Materials)، و التي تعنى الجمعية الأمريكية لاختبار المواد. كل بطاقة من هذه البطاقات تشكّل بطاقة تعريف لكل مركب إنطلاقاً من الخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور [5].

4. نتائج القياسات و مناقشتها:

1.4. تقنية (FTIR):

للحصول على طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لعيناتنا استخدمنا جهازاً من نوع (SHIMADZU FTIR-8300)، يعمل في المجال الطيفي (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1})، واستعملنا مادة برومير البوتاسيوم KBr كمادة حاملة، فحصلنا على الطيف الموضح في الشكل 2. من خلال طيف امتصاص عيناتنا للأشعة تحت الحمراء يمكننا معرفة الجموعات الوظيفية لرمل الكثبان، و ذلك من خلال مواقعها في الطيف، و بالتالي استنتاج المركبات المكونة لرمل الكثبان.



الشكل 2: طيف امتصاص ما تحت الأحمر لعينة من رمل كثبان منطقه ورقلة

يمكن تمييز العصابات الأساسية للإمتصاص، موضحةً في الجدول 2.

الجدول 2: العصابات الأساسية للإمتصاص والاهتزازات المميزة لها [7-5]

نوع الإهتزاز		التردد (cm^{-1})	
	Si-O-Si	459.0	
	Si-O-Al	513.0	
asym bend	Si-O-M (M= Al, Mg, Fe)	601.7 669.3	
		779.2	إهتزاز امتطاط
asym str	Si-O	692.0 795.0	إهتزاز اخناء
str	Si-O-Si	1114.8 1150.0	غير متوازن (غير متماثل)
str	H-OH	1620.1 1681.8 1867.0	متوازن (متماثل)
absorbed water		3242.1 3404.1 3543.0	
ماء ممتص			

قصد متابعة التغيرات الحاصلة قُسِّم الطيف إلى منطقتين:

● منطقة الطيف : 4000 cm^{-1} - 1500

أظهر طيف عينة الكثبان التي درسناها ثالث حزم امتصاص قوية الشدة عند الترددات 3543 و 3404.1 cm^{-1} ، تعود إلى اهتزاز الإمتطاط للأصرة (OH) لمجموعة الهيدروكسيل، وأخرى أقل شدةً لوحظت عند 1867 cm^{-1} ، وهي ناتجة عن البناء الإهتزاز للرابطة H-O-H . [4]

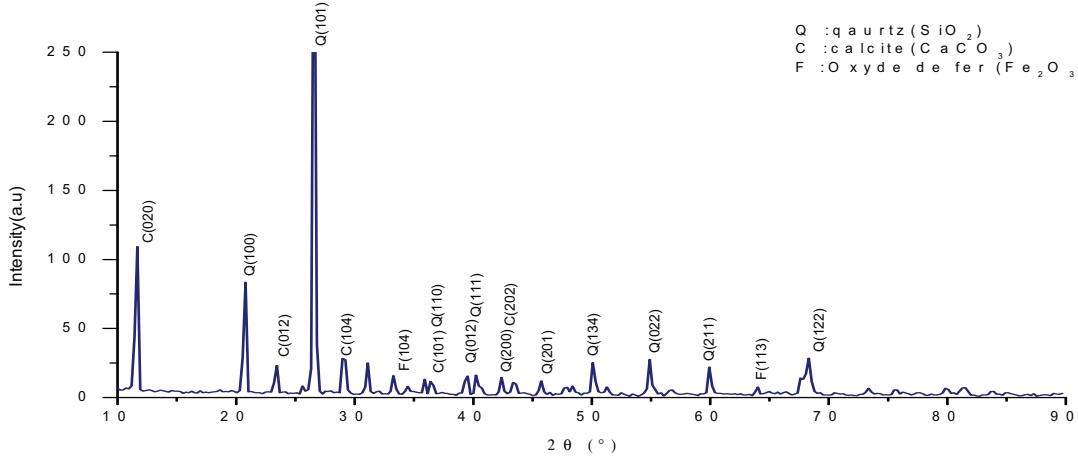
● منطقة الطيف : 1500 cm⁻¹ - 400

لاحظنا ظهور امتصاص مزدوج في المجال المخصوص بين 1100 و 1200 cm^{-1} ، عند حوالي 1114.8 و 1150 cm^{-1} . بالنسبة للشريط O-Si المتوازن يوافق الإهتزاز عند 692 cm^{-1} ، الذي يبين بوضوح وجود الكوارتز. بعدها بقليل نجد شريطاً آخر عند 1080 و 1140.3 cm^{-1} ينسب إلى الإهتزاز اللامتناه لـ Si-O-Si ناتج عن استبدال Al — Si ، كما أن ظهور الشريطين O-Si يبين وجود الكوارتز [8].

يمكن الحصول على درجة التبلور بقياس النسبة  بين شدتي الإمتصاص عند 795 cm^{-1} و 669.3 cm^{-1} . لقد حسبنا هذه النسبة فكانت 1.5، مما يدل على أن العينة المدروسة تبدي طبيعةً عاليةً التبلور [11].

2.4. تكنية (XRD):

D8 لإجراء تحليل كييفي لرمل كثبان منطقة ورقلة بواسطة انعراج الأشعة السينية، استعملنا جهازاً يحمل التسمية Advance من شركة BRUKER، يعمل وفقاً ل الهندسة Bragg-Brentan. الأشعة الواردة تخرج من أنبوب الأشعة X بزاوية 6° ، تنعرج و تُحلل عن طريق عداد قادر على قياس إشعاعات ذات أطوال موجات بين 0.3 و 0.5 Å. عندما تدور العينة بسرعة زاوية ثابتة Θ ، فإن العداد يدور بسرعة مضاعفة 2Θ . المهبط المستعمل من النحاس، يُعذّى بواسطة مولد مستقر، و يعمل تحت توتر مقداره 40 KV و شدة تيار 40 mA. الطول الموجي لهذا الإشعاع $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$.



الشكل 3 : طيف انعراج الأشعة السينية لرمل كثبان منطقة ورقلة

تسمح هذه التقنية بتحديد خطوط الانعراج و معرفة المسافة d_{hkl} ، التي تحسب من قانون براغ:

الجدول 3 : الملحقات الخاصة بانعراج الأشعة السينية على رمل كثبان ورقلة

Raie	2θ ($^{\circ}$)	$\sin \theta$	I (u.a)	d_{hkl} (\AA)	h	k	l
1	11.6911	0.1017	368.0099	7.5752	0	2	0
2	20.9038	0.2031	136.2407	3.7932	1	0	0
3	23.4553	0.2279	54.2680	3.3539	0	1	2
4	26.7059	0.2317	947.7837	3.3249	1	0	1
5	29.1820	0.2520	76.1892	3.0571	1	0	4
6	33.4349	0.2682	23.8806	2.8724	1	0	1
7	36.0187	0.2863	24.7323	2.6908	1	1	0
8	36.6075	0.3083	33.7689	2.4988	0	1	2
9	39.5089	0.3123	39.4154	2.4668	1	1	1
10	40.3474	0.3380	27.0265	2.2792	2	0	0
11	42.5921	0.6767	16.38801	1.1383	2	0	2
12	46.5600	0.7260	13.9247	1.0610	2	0	1
13	50.1962	0.7682	46.9139	1.0027	1	3	4
14	54.9318	0.8184	49.9154	0.9412	0	0	2
15	60.0201	0.8662	45.7286	0.8892	2	1	1
16	64.1194	0.8997	18.9818	0.8561	1	1	3
17	67.8887	0.9264	30.6818	0.8314	1	2	2

يبين أن معظم خطوط الإنعراج تابعة للكوارتز (SiO_2)، مع وجود بعض الخطوط التابعة لكرbones الكالسيوم (CaCO_3)، وأكسيد الحديد (Fe_2O_3). تنبغي الإشارة إلى أن ارتفاع خط انعراج الأشعة السينية لا يدل على كمية المعدن فحسب، بل أيضاً على التبلور العالي له (شدة التبلور)، وبالتالي توحد أطوار ثانوية في كثير من الأحيان قد لا تكون مرئية في DRX، فعلى سبيل المثال، رملنا يحوي نسبة معتبرة من أكسيد الألミニوم Al_2O_3 ، وهو ما يظهره طيف الامتصاص ما تحت الأحمر IR، ولكن لا يلاحظ أي خط انعراج للأشعة السينية يمثل ذلك، وذلك يعود إلى أن أكسيد الألミニوم ليس له بنية بلورية؟ إذً أن تقنية حيود الأشعة السينية لا تكشف إلا عن المواد ذات البنية البلورية.

المسافات البينية مقدّرةً بالأنغستروم: 3.7932 ، 3.3249 ، 2.4988 ، 2.2792 ، 2.4668 ، 1.1383 ، 1.0610 ، 1.0027 ، 0.9412 و 0.8892 ، و مخطط الإنعراج الموضح في الشكل 3 يؤكد وجود الكوارتز في رمل كثبان منطقة ورقلة. تؤكد أهم الإنعراجات التي تقع على المسافات البينية d_{hkl} : 3.7932 ، 3.3249 و وجود الكوارتز ذي البنية البلورية من الصنف ألفا (α) في رمنا[4]. أمّا المسافات البينية: A° 2.6908 ، 3.0571 ، 3.3539 ، 3.5752 فهي الإنعراجات الناتجة عن كربونات الكالسيوم ، أمّا 2.8724 و 0.8561\AA ف فهي لأكسيد الحديد.

يتمثل الجدول 4 مقارنة بين النتائج المشاهدة من خلال الإنعراج على رمنا و تلك المحسوبة من قبل برنامج Dicvol 06. تبدو النتائج العملية و النظرية متقاربة، مما يدل على أن نتائجنا التجريبية مقبولة.

الجدول 4 : مقارنة بين النتائج التجريبية و النتائج المحسوبة باستخدام برنامج Dicvol 06

hkl	$2\theta (\text{exp})$ (°)	$2\theta (\text{cal})$ (°)	Diff 2θ (°)	$d (\text{exp})$ (Å)	$d (\text{cal})$ (Å)	Diff d (Å)
1 0 0	20.903	20.860	0.043	3.793	4.242	0.449
1 0 1	26.705	26.640	0.065	3.324	3.344	0.020
1 1 0	36.607	36.544	0.063	2.498	2.498	0.000
1 0 2	39.508	39.465	0.043	2.279	2.466	0.187
1 1 1	40.347	40.300	0.047	2.233	2.279	0.046
2 0 0	42.592	42.450	0.142	1.154	1.138	0.016
2 0 1	46.560	45.793	0.233	1.061	1.061	0.000
0 0 3	50.196	50.622	0.426	1.816	1.002	0.814
1 0 3	60.020	59.960	0.060	1.540	0.889	0.651

لقد استخدمنا نتائج انعراجات الكوارتز المتحصل عليها من تقنية DRX في برنامج Dicvol 06 ، و ذلك لتحديد التركيبة البلورية لهذا الكوارتز، فتبين أنه متبلور في النظام السادس، المجموعة الفضائية (154) $P3_211$ ، و له وسائط خلية: $a=4.9294$ Å و $c=5.4093$ Å و $V=113.832 \text{ \AA}^3$.

5. خلاصة:

بعد عرض نتائج التحليل الطيفي المتحصل عليها بالتقنيات المختلفة، يمكننا تلخيص الخصائص البنوية للكوارتز الموجود في رمل كثبان منطقة ورقلة، و المتبلور من خلال تقنيتي DRX و FTIR و برنامج Dicvol 06 في الجدول 5.

الجدول 5: الخصائص البنوية للكوارتز الموجود في رمل كثبان منطقة ورقلة

SiO_2	الصيغة الكيميائية
-كوارتز	النوع
60.08	الوزن الذري (u.m.a)
سداسي (hexagonal)	نظام التبلور crystal system
$P3_211$ (154)	المجموعة الفضائية space group
4.9294	a (Å)
5.4093	c (Å)
113.823	V (Å^3)

المراجع

- [1] البصيلي أحمد مصطفى و مظفر محمد محمود؛ المعادن و الصخور، وزارة التعليم العالي و البحث العلمي، دار المكتبة الوطنية، بغداد (1980)
- [2] A. Amirat ; formulation et comportement d'un béton de sable de dune pour structures, Mémoire d'ingénierat, poly-tech d'Alger (2004)
- [3] Anniche Froideval ; Chimie de l'uranium (VI) à l'interface solution, minéraux (quartz et hydrox d'aluminium), expérience et caractérisation spectroscopiques thèse docteur, Univ Louis Pasteur Strasbourg I, pp 63- 64 (2004)
- [4] G. Anbalagana, A. Prabakaramb and S. Gunasebaramb; Spectroscopic characterization of Indian standar sand, Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 77, No 01 (2010)
- [5] أحمد الصفار؛ الطرق الآلية في التحليل الكيميائي، ديوان المطبوعات الجامعية ص 100-125 (1991)
- [6] A. Boulmokh, Y. Berredjem, K. Guerfi and A. Gheid; Research Journal of Applied Sciences, 2, pp435-440 (2007)
- [7] H.H.W. Moenke; Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society Monograph 4, V.C. Farmer, ed., Mineralogical Society , pp365-382, London (1974), 365-382.
- [8] J. Hlavay, K. Jonas, S. Elek and J. Inczedy; Clays and Clay Minerals, 26: 139-143 (1978)
- [9] H. Marel and H. Bentelspacher; Atlas of Infrared spectroscopy of Clay minerals and their admixtures, Elsevier, New York (1976)
- [10] K. Nakaoto; Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Willey Interscience, New York (1986)
- [11] J. Michael Hollas; Modern spectroscopy, Ed Willey (1974)