القشرة الأرضية:

الأراضي الزراعية هي ناتج عمليات التفتيت الطبيعي والانحلال الكيميائي لصخور الطبقة السطحية من القشرة الأرضية التي تقع مادياً في مجال تأثير الأغلفة المائية والهوائية التي تحيط بالكرة الأرضية. وتتكون القشرة الأرضية أساسا من صخور نارية تسود في طبقتها السطحية المواد الجراينية وتسود في طبقتها التحتية المواد البازلتية. يتراوح سمك القشرة الأرضية حوالي ثلاثون كيلومتر وتقع فوق طبقة سميكة من الصخور البازلتية شبه الصلبة تمتد بعمق 2500 كم حيث يبدأ الجزء السائل من جسم الأرض والذي يتكون من مخلوط من الحديد والنيكل المنصهر حتى مركز الأرض على عمق 6350 كم.

إن دراسة القشرة الأرضية تأتي في المقام الأول من دراسات علوم الأرض (الجيولوجي) وكذلك علوم التربة لأنها تمثل الأصل الوراثي للتربة. كما أنها الخطوة الأولى لدراسة الخصائص الكيميائية للتربة.

لذا يمكن أن تعرف التربة (Soil) بأنها خليط مختلف التركيب من معادن نتجت من عمليات التجوية (Weathering) الفيزيائية والكيميائية والحيوية للصخور والرواسب المكونة لمادة الأصل (Parent material) ومود عضوية نتجت من النشاط الحيوي للكائنات الحية بأنواعها المختلفة والتي تأخذ من التربة العناصر اللازمة لتكوين أجسامها والقيام بنشاطها ثم تعطي للتربة نواتج هذا النشاط الحيوي وفي نهاية حياتها تعطي للتربة أيضا بقايا أجسامها المتحللة. هذه المواد العضوية والمعدنية تكون الطور الصلب (Solid phase) من نظام التربة. ويكون هذا الطور أكثر من نصف حجم الأرض وأكثر من 75% من وزنها. ويكون الجزء المعدني نسبة كبيرة من وزن الطور الصلب تتراوح ما بين 99% في الترب الرملية و 95–97% في كثير من الترب متوسطة القوام و 92% في حالة الترب الداكنة السوداء جيدة الصرف، وتنخفض هذه النسبة الى 60–80% في كثير من الترب الرديئة الصرف حيث تتراكم المادة العضوية.

الجزء المعدني:

يتكون الجزء المعدني من خليط من حبيبات مختلفة الأحجام وبنسب مختلفة على حسب عوامل وظروف تكوين التربة. ويعطي النظام الأمريكي الأقسام الحجمية المختلفة لحبيبات التربة.

القطر (ملم)	القسم
2–1	رمل خشن جداً
1–0.5	رمل خشن
0.5–0.25	رمل متوسط
0.25–0.1	رمل ناعم
0.1–0.05	رمل ناعم جداً
0.05–0.002	غرين
0.002 وأقل	طين

ولما كان تكوين الحبيبات الصغيرة يتم عن طريق التكسر الطبيعي والتحلل الكيميائي للحبيبات الكبيرة نتيجة عمليات تخليق أو تكوين من المواد الأولية فمن المتوقع ان نجد اختلافاً في التركيب المعدني والكيميائي لهذه الحبيبات نتيجة الاختلاف في إحجامها. تعكس بذلك الصفات الكيميائية والفيزيائية لمادة الأصل التي تكونت منها. لذا لا بد من التطرق إلى التركيب الكيميائي والمعدني للقشرة الأرضية. حيث تدخل هذه العناصر في تركيب أكثر من إلفين من المركبات الكيميائية او المعادن (Minerals) إلا انه رغم وجود هذا العدد الهائل من العناصر فان عدداً قليلاً منها فقط هو الذي يدخل في تركيب الجزء الأكبر من القشرة الأرضية وكما في الجدول التالي:

جدول. التركيب الكيميائي للقشرة الأرضية.

العنصر	% على أساس الوزن	% على أساس الحجم	% على أساس الذرات	نق ذرة العنصر
الأوكسجين O	46.46	91.77	62.55	1.40
السليكون Si	27.16	0.80	21.22	0.42
الألمنيوم Al	8.07	0.76	6.47	0.51
الحديد Fe	5.06	0.68	1.92	0.74
الكالسيوم Ca	3.64	1.48	1.84	0.66
الصوديوم Na	2.75	1.60	1.94	0.99
البوتاسيوم K	2.58	2.14	2.64	0.97
المغنيسيوم Mg	2.07	0.56	1.42	1.33
الهيدروجين H	0.14	0.06	–	–
التيتانيوم Ti	0.62	–	–	–

الفسفور P	0.12	–	–	–
الكربون C	0.09	0.01	–	–
المنغنيز Mn	0.06	–	–	–
الكبريت S	0.05	–	–	–
الكلورين Cl	0.4	0.04	–	–
برومين Br	0.03	–	–	–
فلورين F				

من أهم الحقائق التي تتضح من الجدول السابق هي :

1- إن ثمانية عناصر فقط من بين 92 عنصراً الموجودة في الطبيعة تكون حوالي 98% على أساس الوزن من تركيب القشرة الأرضية وان بقية العناصر تكون فقط حوالي 2% من التركيب. هذه العناصر الثمانية حسب ترتيب كمياتها هي الأوكسجين، السيلكون، الألمنيوم، الحديد، الكالسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، المغنيسيوم.

إن في الحقيقة عنصرين فقط هي الأوكسجين والسيلكون يكونان أكثر من 74% من تركيب القشرة الأرضية على أساس الوزن.

2- إن الأوكسجين يكون نصف وزن القشرة الأرضية تقريباً ويشكل 92% من حجمها. إلا أن الأوكسجين ليس حراً طليقاً وإنما يوجد في حالة ارتباط كيميائي بالعناصر الأخرى الموجودة في التركيب مكوناً مركبات مثل الأكاسيد.

3- على أساس عدد الذرات يوجد في كل 100 ذرة في القشرة الأرضية يوجد أكثر من 60 ذرة أوكسجين، 21 ذرة سيلكون، 6 ذرات ألمنيوم أما الحديد والكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم فيوجد من كل منهم ذرتان او أكثر. وإذا ما استثنينا التيتانيوم فإننا نلاحظ أن جميع العناصر الأخرى ليس لها قيمة من ناحية الحجم الذي تشغله في بناء القشرة الأرضية.

من هذه الحقائق عند تركيب القشرة الأرضية تبدو لنا القشرة الأرضية في هيئة هيكل من الذرات (ذرات الأوكسجين) تترك فيما بينها فراغات صغيرة تدخلها ايونات السيلكون والألمنيوم بصفة أساسية وهي ايونات صغيرة الحجم كبيرة الشحنة. تقوم الأيونات الموجبة الصغيرة العالية الشحنة بمسك هذا الهيكل ويؤدي ارتباطها القوي الى إعطاء معادن القشرة الأرضية صلابتها المعروفة.

التركيب المعدني للقشرة الأرضية

تتواجد معظم العناصر السابق ذكرها في صور اتحادات بين عنصرين او اكثر مكونه مركبات يطلق عليها المعادن. ومخلوط هذه المعادن الذي يوجد في الطبيعه يسمى صخرا. قد يتكون الصخر من معدن واحد او من خليط من من المعادن. يمكن تقسيم الصخور حسب نشأتها الى ثلاثة اقسام رئيسيه:

أولا: الصخور الناريه Igneous rocks

وتسمى أيضا بالصخور الأولية Primary rocks وتنشأ من تصلب المادة الصخرية المنصهرة الموجودة في باطن الأرض والتي تعرف بألمكما magma . وتشكل هذه الصخور 95%من صخور القشرة الارضية ومن أمثلتها الكرانيت و السيايت والبازلت والديباس.

ثانيا: الصخور الرسوبية sedimentary rocks

ويعبر عنها بالصخور الثانوية secondary rocks وهي عبارة عن تراكم مواد ناتجة من تفتت الصخور النارية او من تراكم مواد عضويه نباتيه او حيوانيه او من المصدريين معا ثم تماسكت هذه المواد بالضغط والتجفيف. إن العمليات الثلاثة الرئيسية من تجوية weathering ونقل transportation وترسيب deposition هي الأساس في تكوين الصخور الرسوبية. ومن أمثلتها الحجر الرملي sandstone والحجر الجيري limestone والحجر الطيني Mudstone or Clay stone ويمكن النظر الى ان التربة صخر رسوبي لذا تعتبر مصدرا هاما لتكوين الصخور الرسوبية في الدورة الجيوكيميائية في الطبيعة. تغطي الصخور الرسوبية حوالي 75% من سطح الأرض إلا أنها تمثل 5% من حجم الصخور المكونة للقشرة الأرضية.

ثالثا: الصخور المتحولة Metamorphic Rocks

وهي صخور كانت في أول تكوينها إما نارية او رسوبية ثم تأثرت بالحرارة المرتفعة جدا او بضغط عظيم او بالاثنين معا فاكتسبت من جراء ذلك صفات جديدة ليست لأي من نوعي الصخر الأصليين ومن أمثلتها السليت Slate (الطينية والسليكونية والمايكية) والنيس Gneiss والمرمر المتكون من الكربونات والكوارتزايت المتكون من الرمال. تتعرض الصخور الصلبة الى عمليات تجوية تقوم بها العوامل الطبيعية المختلفة مما يؤدي الى تكسرها وتحللها.

عند دراسة المكونات الكيميائية للقشرة الأرضية فإننا نجد إن جزءاً كبيراً من المركبات التي تكونها العناصر ذات بناء بلوري يميز تركيباً كيميائياً وهندسياً معيناً وهو ما يطلق عليه اسم معدن

(mineral) والعلم الذي يختص بدراسة المعادن (mineralogy) علم المعادن. وعلى الرغم من ان عدد العناصر المكونة للقشرة الأرضية محدودة نسبياً، إلا أن التوافيق التي تتحد بها مجموعة من العناصر مع بعضها غير محدودة بحيث تعطي عدد كبير من المعادن. وعموماً فان العناصر يمكن أن تقسم الى قسمين هي الفلزات واللافلزات. وتتحد عناصر القسم الأول بسهولة مع عناصر القسم الثاني حيث يتكون العديد من المركبات عن طريق التجاذب الاليكتروستايكي بين ايونات العناصر. وتأخذ الايونات ترتيباً معيناً أثناء تجاذبها مع بعضها. ويكون لكل مركب ترتيب هندسي معين تحتل بمقتضاه الايونات المكونة له اماكن محددة بالنسبة لبعضها.

تكوين المعادن :

سبق أن ذكرنا أن معظم كتلة القشرة الأرضية في طبقتها السطحية تتكون من عدد محدد نسبياً من العناصر. فالاوكسحين والسيلكون يكونان حوالي 75% من كتلة القشرة الأرضية. وإذا أضيف إليها الألمنيوم والحديد والكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم فان ذلك يمثل أكثر من 98% من كتلة القشرة الأرضية. وباستعمال هذه المجموعة المحدودة من العناصر فإننا نستطيع تصور الخطوات الأولى في نشوء معادن القشرة الأرضية.

فالأوكسجين ليس فقط أكثر العناصر انتشاراً بل انه ايضاً أكثرها قابلية للدخول في التفاعلات الكيميائية كما انه يتبع مجموعة عناصر اللافلزات بينما تتبع معظم العناصر الأخرى الشائعة مجموعة الفلزات. وعلى ذلك فانه يمكن افتراض ان التفاعل الأول في تكوين المعادن هو اتحاد الأوكسجين بالسيلكون والألمنيوم والحديد والعناصر الفلزية الأخرى. والمركبات الناتجة من هذا التفاعل هي اكاسيد السيلكون والألمنيوم والحديد ..... الخ وهي أكثر الاكاسيد شيوعاً كما يتضح من الجدول التالي :

النسب المئوية بالوزن للاكاسيد الشائعة في القشرة الأرضية			
المركب	**النسبة المئوية**	**المركب**	**النسبة المئوية**
SiO_2	59.9	CaO	5.1
Al_2O_3	15.2	MgO	3.5
Fe_2O_3	3.1	Na_2O	3.4
FeO	3.7	K_2O	3.1

والخطوة الثانية في تكوين المعادن هي اتحاد الاكاسيد مع بعضها ومن وجهه نظر النشاط الكيميائي فاننا نجد تشابه بين نشاط الأكاسيد ونشاط العناصر فالأكاسيد الحامضية تقسم كـ لافلزات بينما الأكاسيد القاعدية تقسم كفلزات. والقاعدة العامة لاتحاد هذه الاكاسيد مع بعضها هي ان الأحماض لا تتفاعل مع الأحماض والقواعد لا تتفاعل مع القواعد ولكن الاحماض تتفاعل مع القواعد لتكوين

الأملاح. وعند فحص مجموعة الأكاسيد المعروفة فاننا نجد ان ثاني اوكسيد السليكون هو اوكسيد حامضي في حين ان معظم الأكاسيد الأخرى هي اكاسيد قاعدية وعلى ذلك فان ثاني اوكسيد السيليكون يتحد مع الأكاسيد القاعدية لتكوين المركبات التي تعرف باسم السليكات (Silicates). وهناك مركبات اخرى اقل اهمية من السليكات فثاني اوكسيد الكربون هو اوكسيد حامضي يتحد مع الأكاسيد القاعدية المختلفة لتكوين الكربونات (carbonates) كما يتحد مع الكبريت بطريقة مشابهة اما منفرداً لتكوين الكبريتيدات (sulfides) او مرتبطاً بالأوكسجين لتكوين الكبريتات (sulfates).

محاضره 2 معادن طين د . اكرم عبد اللطيف الحديثي

التركيب الكيميائي والمعدني للرمل والغرين

يطلق لفظ الرمل Sand على الحبيبات التي قطرها بين 0.05 – 1مم. اما لفظ غرين فيطلق غلى الحبيبات التي قطرها بين 0.002 –0.05 مم وحبيبات الرمل والغرين عبارة عن اجزاء صغيرة من الصخور او المعادن الموجودة في الصخور. ان الرمل والغرين من الناحيه المعدنيه يحتوي على معادن اوليه مثل معادن السيليكا والفلدسبار والمايكا بالاضافه الى مركبات ومعادن ثانويه نتجت من عمليات التجويه الكيمائيه مثل الاكاسيد الحره وخاصه اكاسيد الحديد والالمنيوم. والمعادن الشائعه في التركيب المعدني للرمل والغرين وهي:

1 . معادن الكوارتز Quartz minerals

وتعتبر معادن الكوارتز sio_2 مقاومه للتجويه(لايزيد ذوبانها في الماء عن 0.0006%).ولاتحتوي هذه المعادن على ايه عناصر ذات اهميه في تغذيه النبات ولكنها تساهم في بناء الهيكل العام للتربه.

2 . معادن الفلدسبار Feldspar minerals

تشكل معادن الفلدسبار نسبه كبيره من المعادن المكونة للصخور ويعتبر انتشارها في القشرة الارضية امرأ بديهيا. وتختلف الفلدسبارات في تركيبها حسب نوع القواعد الموجودة مثل البوتاسيوم او الصوديوم او الكالسيوم ويمكن تقسيمها الى قسمين

أ.الاورثوكلاز Orthoclase

1.مايكروكلين Microcline

2.ساندين Sanidine

$KAlSi_3O_8$

جميع هذه المعادن لها نفس التركيب الكيماوي لكن تختلف في الشكل البلوري .

ب.البلاجيوكلاز Plagioclase

1 .انورثايت Anorthite $CaAl_2Si_2O_8$

2 .ألبايت Albite $NaAlSi_3O_8$

3 . معادن الميكا Mica minerals: هذه المعادن تتركب كيميائيا من سيليكات الألمنيوم مع البوتاسيوم والهايدروكسيل وكذلك المغنيسيوم والحديد وفي بعض الأنواع يوجد الصوديوم والليثوم والحديديك وتوجد أنواع مختلفة من المعادن المايكا سنقوم بعرضها فيما بعد الا ان اكثرها شيوعا في أجزاء الرمل والغرين هي :

أ.الموسكوفايت Muscovite

$KAl_2(Al,Si_3)O_{10}OH_2$

ب. البايوتايت Biotite

$K\ (Mg, Fe)\ (Al, Si3)O_{10}OH_2$

4 . ألامفيبولات Amphiboles

مثل Hornblende $Ca_2Na(Mg\ ,Fe\ ,Al)_5Al_2Si_6O_{22}(OH)_2$

5 . البايروكسين pyroxenes

مثل Augite $(Ca,Mg,Fe)\ Si_2O_6$

6 . الالوفينات Olivines

مثل Foresterite Mg_2SiO_4

7 . معادن أخرى (غير سليكية)

أ . ابتايت Apatite

1. الفلور ابتايت Fluorapatite $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$

2. الكلور ابتايت Chlorapatite $Ca_{10}Cl_2(PO_4)_6$

3. الهايدروكسي ابتايت Hydroxyapatite $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$

ب . اكاسيد الحديد Iron Oxides

مثل Geothite FeO.OH

Fe_2O_3 Haematite

Fe_3O_4 Magnetite

ج . اكاسيد الألمنيوم Aluminium oxide

مثل $Al_2(OH)_6$ Gibbsite

د . معادن الكربونات Carbonates

مثل $CaCO_3$ Calcite

$MgCO_3$ Magnesite

$CaCO_3.MgCO_3$ Dolomite

هـ . معادن الكبريتات Sulphates

مثل $CaSO_4.2H_2O$ Gypsum

يعتبر الكوارتز أكثر المعادن شيوعا بين حبيبات الرمل والغرين لأنه من أكثر المعادن تحملا لعمليات التجويه كما انه ينتج كناتج ثانوي لعمليات التجويه الكيميائية لمعادن السيلكيات الأخرى. وتتوقف أنواع المعادن التي توجد في التربة على مادة الأصل التي نتجت منها التربة وعلى عمليات التجويه وتكوين التربة السائدة . وتحت ظروف المناخ الجاف والحرارة المنخفضة يحدث تغير قليل في الأنواع الرئيسية للمعادن (المعادن الثقيلة) التي توجد في مادة الأصل. أما أذا كانت عوامل التجويه شديدة التأثير فقد تتكون معادن جديدة (معادن خفيفة) او تتراكم الأنواع المقاومة للتجويه بينما تختفي الأنواع الأخرى وهذه الحالة ملاحظة في ترب المناطق الاستوائية.

التركيب المعدني للقشرة الأرضية

تتواجد معظم العناصر السابق ذكرها في صورة اتحادات بين عنصرين أو أكثر مكونة مركبات يطلق عليها المعادن، ومخلوط هذه المعادن والذي يوجد في الطبيعة يسمى صخرا.

* **المعدن Mineral** : جسم طبيعي غير عضوي له تركيب كيميائي ثابت ومتجانس وله شكل بلوري محدد يعكس صفات فيزيائية ثابتة .

* **الصخر Rock** : جسم طبيعي غير عضوي مكون من معدن واحد متعدد الشوائب وغير متجانس ، أو من مخلوط من المعادن المتقاربة في ظروف نشأتها .

وبناء على تعريف المعدن السابق ذكره، فإن أية مادة تصنع في المختبر (أي غير طبيعية) ليست معدنا، كما وأن أية مادة ليست صلبة (أي في الحالة السائلة أوالغا زيه أو وأية مادة عضوية ليست معدنا. حيث و يجب انطباق الشروط الثلاثة (الترتيب الداخلي للذرات، والتركيب الكيماوي والصفات الفيزيائية) على أية مادة معدنية. إن التركيب البلوري لأي معدن يعتبر مميزا له، ويفرقه عن المعادن الأخرى حتى ولو كانت لها نفس التركيب الكيميائي مثل كل من الماس (Diamond) الذي هو أصلب مادة طبيعية والجرافيت (Graphite) الذي يعتبر من المواد الهشة جدا حيث يتكون من نفس العنصر وهو الكربون، إلا أن تركيبهما الذرى يختلف وأن التكرر الذي يحدث في الذرات والمستويات التي تكونها يؤديان إلى شكل خارجي معين إذا كانت ظروف تكون المعدن مواتية لذلك .

وإذا تناولنا الشق الآخر من تعريف المعدن لرأينا أن المعدن له تركيب كيم يائي محدد لو أمعنا النظر فيما سبق حول التركيب البلوري للمعدن لرأينا أن التركيب الكيميائي المحدد هو نتيجة طبيعية لذلك، فلقد رأينا أن الذرات لها أماكن ثابتة في البنية الذرية للمعدن، أنها تتكرر بانتظام وفق تناظر معين، ورأينا أن هناك وحدة صغيرة سميناها وحدة الخلية وهى التي تكون وحدة البناء البلوري وأنها تتكرر في الاتجاهات بصورة لا نهائية تقريبا على المقياس الذرى لتكون البلورة أو المعدن. وبما إن كل ذرة لها مكان معين في التركيب البلوري ولذا فإنه من الطبيعي أن يكون التركيب الكيميائي للمعدن محددا فمثلا ملح الطعام أو معدن الهاليت (NaCl) يتبلور في النظام ألمكعبي ووحدة الخلية فيه تحتوى على أربع صيغ كيماوية له.

تصنيف المعادن : يوجد في الطبيعة أكثر من ألفى معدن ولكن المعادن الأكثر تواجدا وأساسية في تكوين الصخور لا تعدو عشرين معدنا فقط ويمكن تصنيفها كما هو وارد في الجدولين رقمي (2) ، (7) ،

المجموعة	بعض الأمثلة المهمة والتركيب الكيميائي

Gold Copper Iron Sulfur	العناصر الحرة Native elements الذهب Au النحاس Cu الحديد Fe الكبريت S
Glena Pyrite	الكبريتيدات Sulphides الجالينا Pbs البيريت FeS_2
Magnetite Corundum Hematite Brucite	الاكاسيد والهيدروكسيدات Oxides and Hydroxides الماجنيت Fe_3O_4 الكوراندم AL_2O_3 الهيماتيت Fe_2O_3 البروسيت $Mg(OH)_2$
Halite Fluorite	الهاليدات Halides الهاليت NaCl الفلوريت CaF_2
Calcite	الكربونات Carbonates الكالسيت $CaCO_3$

الدولوميت $(Ca , Mg) (CO_2)_3$	Dolomite
الكبريتات Sulphates الانهيدريت $CaSO_4$ الجبس $CaSO_4 . 2H_2O$	Anhydrite Gypsum
الفوسفات Phosphates الاباتيت $Ca_5F (PO_4)_3$	Apatite
السليكات Silicates الكوارتز $Si O_2$ الاورثوكلاز $K Al Si_3 O_8$ الالبليت $Na Al Si_3 O_8$	Quartz Orthoclase Albite

تعريفات .....العناصر الحرة: العناصر التي يمكن ان تتواجد في صورة حرة في الطبيعة وغير متحدة مع عناصر أخرى مثل الذهب .

- **الكبريتيدات: مجموعة المعادن ذات التركيب الكيميائي المكون من اتحاد العنصر مع شق الكبريتيد (S-) .**
- **الاكاسيد: مجموعة المعادن التي تتحد عناصرها مع الأوكسجين .**
- **الهاليدات: مجموعة المعادن التي تتحد عناصرها مع الكلوريد او الفلوريد او البروم .**
- **الكربونات: مجموعة المعادن التي تعتبر أملاح حامض الكربونيك H_2CO_3 .**
- **البريتات: مجموعة المعادن المكونة من أملاح حامض الكبريتيك H_2SO_4 .**
- **الفوسفات: مجموعة المعادن المكونة من أملاح حامض الفوسفات H_3PO_4 .**
- **السليكات: مجموعة المعادن لمشتقة من مركبات حامض الارثوسليكات H_4SiO_4 .**

تعريفات :

- **المعادن الأولية (الابتدائية) primary Minerals: معادن موروثة من المادة الأصلية للأرض دون آن تعاني من تغيير في تركيبها الكيميائي او البلوري وعادة ما تكون مقاومة للتجوية .**
- **المعادن الثانوية (الجديدة) Secondary Minerals: مجموعة المعادن التي تتكون في التربة نتيجة نشاط عمليات التجوية ولم تكن موجودة في مادة الأصل .**

- الفلسبارات Feldspar: معادن تتبع مجموعة السليكات الإطارية وتكون إما بوتاسية او صودية أو كلسيه كما هو في المعادن الارثوكلاز والالبليت والانوربليت على التوالي .
- الميكات Micas: معادن صفائحية تتكون من رقائق ومنها الميكات البيضاء وهي المسكوفيت والم ايكا السوداء وهي البيوتيت وتعتبر من المصادر الهامة للبوتاسيوم في الأرض .
- المعادن المعتمة Opaque Minerals: مجموعة المعادن غير الشافية والتي لا تسمح بنفاذ الضوء من خلالها مثل معادن اكاسيد الحديد.

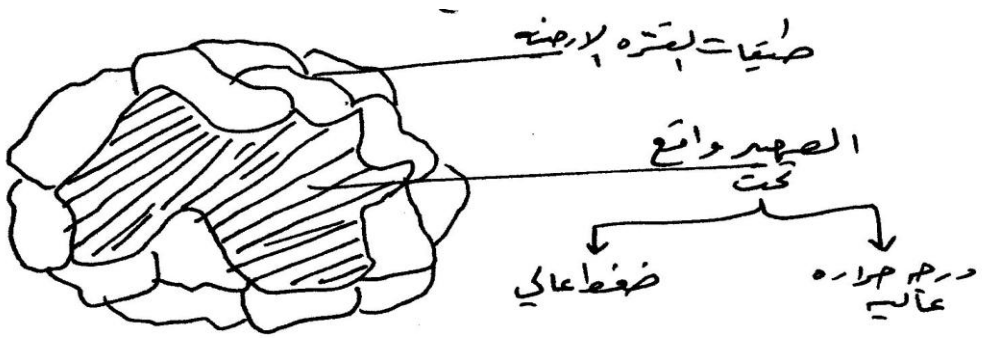
تعار يف :

- الصخور النارية المنشأة (Igneous) : والناتج من برود المواد المنصهرة في باطن الأرض والمتجهة إلى السطح يطلق عليها (magma) ومنها ما يتكون على سطح الأرض مكونة الصخور البركانية السطحية (Extrusive) او تبرد في أعماق القشرة الأرضية مكونة الصخور الجوفية (Intrusive) والتي تتكون من بلورات صغيرة وأخرى كبيرة وتعرف بالنسيج البورفيري (Phosphoric structure) .
- الصخور الرسوبية (Sedimentary Rocks) صخور متكونة نتيجة ترسب وتصلب فتات الصخور النارية او المتحولة، وتصنف حسب نوع مادتها فإذا كانت طينية أطلق عليها رواسب طفليه (shale formations) والتي يسود بها الرمال وتسمى أحجار رملية (sand stones) والتي يسود بها كربونات الكالسيوم وتسمى الأحجار الكلسية (lime stones) وإذا ساد الدولوميت أطلق عليها الأحجار الدولوماتية (Dolomites)
- الصخور المتحولة (Metamorphic rocks) صخور نارية او رسوبية تحولت تحت تأثير الضغط او الحرارة الشديدين او كلاهما معا واحتفاظها بذات التركيب المعدني مع اختلاف خواصها الميكانيكية (نسيجها) .

الصهير Magma

يتواجد الصهير في باطن الارض على مسافات بعيدة عن سطح القشرة الأرضية. ويعتبر المادة الخام التي تتكون منها الصخور النارية. والصهير سائل كثيف القوام لزج بدرجة تسمح له بالخروج والانسياب في كل الاتجاهات وهو مصهور سليكاني لزج معقد التركيب مضاف اليه نسبة من المواد الطيارة وبخار الماء. ويتميز بدرجات مرتفعة قد تفوق 1300 ْم. اذ تعمل الابخرة والغازات الموجودة في الصهير على خفض درجة حرارته في باطن الارض وذلك بسبب الانخفاض في الوزن الجزيئي للمواد الطيارة مقارنة بالوزن الجزيئي للمواد السليكانية . في حين تعمل تلك الابخرة والغازات المصاحبة لاندفاع الحمم فوق سطح الارض ورفع درجة حرارة الصهير وذلك لان كثير من الغازات المصاحبة قابلة للاشتعال، كما أن هذه الغازات قد تسبب حدوث الكثير من التفاعلات الكيميائية الطاردة للحرارة مسببة رفع درجة حرارة الحمم إلى حد كبير.

ويتوقف كل من لزوجة وكثافة الصهير على تركيبه الكيميائي ودرجة حرارته والضغط الواقع عليه.



التركيب الكيمائي للصهير : Chemical composition of magma

يتكون من نوعين من المركبات الاساسية هي :-

1-المركبات الطيارة (Volatile compounds) وتكون منخفضة الوزن جزيئي وتتكون من غازات وأبخرة وماء وبعض الأملاح الذائبة ونسبتها في الصهير قليلة جداً لا

تتجاوز 3% وتشمل غازات الكلور وثاني اوكسيد الكربون وثاني اوكسيد الكبريت، النتروجين، الهيدروجين وبخار الماء .

1 -المركبات غير الطيارة (Non Volatile compounds) يكون الوزن الجزيئي لها عالي وتشمل المكونات التي تتكون منها معظم الصخور النارية متمثلة بالمركبات السليكانية المعقدة. وتحوي على مجموعة من العناصر الأساسية هي السليكون، الألمنيوم، الحديد، المغنيسيوم، الكالسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم هذا بالإضافة الى عنصر الاوكسجين الذي يوجد متحداً مع معظم العناصر السابقة مكوناً اكاسيدها. وتختلف نسبة هذه العناصر في الصهير الحامضي عن الصهير القاعدي مشكلة اكثر من 97% من مكونات الصهير.

عمليات التبلور وتكوين المعادن الاولية :

نتيجة لارتفاع درجات الحرارة في باطن الارض. فان جميع العناصر الداخلة في تركيب الصهير تكون ذائبة وفي حركة مستمرة. ثم تميل تلك العناصر الى الارتباط مع بعضها مكونةً المعادن الاولية (Primary minerals) بعد اندفاع الصهير إلى سطح الأرض وتبلوره.

إن عملية الارتباط بين العناصر عند تبلور الصهير تنشأ بفعل الألفة (affinity) بين تلك العناصر مع بعضها. وهذه الالفة تتحكم بها الكثير من العوامل مثل طبيعة التركيب الاليكتروني لذرات العناصر، وقدرتها على التأين، ونصف قطر الايون، وجهد التأين وصفاته الكهروكيمائية ، وتكافؤ وعدد الإحاطة للعنصر.

وعندما يبدأ الصهير بالتبلور فان هذا يعني انخفاض درجة حرارته وظهور اطوار متبلورة تتدرج في تركيبها الكيميائي في درجات حرارة وضغط مختلفة. ومن المعروف إن عملية التبلور فوق سطح التربة او سطح القشرة الارضية تتم من خلال عمليات غاية في التعقيد وتخضع لقوانين الكيمياء الحرارية والفيزيائية.

لذا فان بلورات المعادن المتكونة بفعل عملية تبلور الصهير تميل عادةً الى حالة الانتظام خلال تكوين نظام بلوري مستقر. اي ان الايونات تكون موزعة ومرتبة في فراغ منتظم يطلق عليه الفراغ البلوري (Crystal space). يشغل الفراغ البلوري بالكاتيون المركزي إذا كان قطره مساوياً أو مقارباً لحجم الفراغ ، وعند ذاك تحيط به الانيونات بعدد مساوي لعدد تناسقه (Coordination number) والمقصود بعدد التناسق هو عدد الذرات (atoms) أو الايونات (ions) السالبة التي تحيط بالايون المركزي إثناء ارتباطهم مع بعضهما. بمعني اخر ان ذرة العنصر التي تتحد مع ذرات العناصر الاخرى تحاط بعدد من الذرات بما يتناسب وتكافؤها ونصف قطرها الذري وكذلك نصف قطر ذرة العنصر. فمثلاً في حالة كون العنصر السليكون (Si^{4+}) الرباعي التكافؤ ايوناً مركزياً نجده محاطاً بارع ذرات من الاوكسجين لتكوين الشكل الرباعي الاوجه (Tetrahedron) ($SiO4^{4-}$)

سلسلة Bowen التفاعلية: Bowen reaction series

لقد تمكن العالم Bowen (1928) بعد عدة دراسات حقلية مختبرية مستفيضة بالصخور النارية من وضع نظام لأسبقية تبلور المعادن السليكاتية من الصهير واضعاً سلسلة تفاعلات اطلق عليها سلسلة تفاعلات Bowen. اذ بين انه عند انخفاض درجة الحرارة الصهير فانه يبدأ بعدها بالتبلور حيث تتحد السليكا مع واحد او اكثر من الاكاسيد الاخرى تحت ظروف مناسبة من الحرارة والضغط لتكون معادن السليكات. وعادة اما يكون تبلور هذه المعادن تبعاً لنظام وتتابع معين. اذ تقسم المعادن الى سلسلتين رئيسيتين (المخطط 1).

1 سلسلة التفاعلات المستمرة: Continuous reaction series

وتظم مجموعة معادن الفلدسبارات البلاجيوكلازيه (plagioclase) والتي تبدأ بتبلور البلاجيوكليز الكلسي(الانورثايت Anorthite) وبانخفاض درجة الحرارة يبدأ عنصر الصوديوم في الاحلال تدريجياً محل عنصر الكالسيوم الى ان يتكون البلاجيوكليز الصودي (الالبايت Albite). حيث يحل محل الصوديوم تماماً محل الكالسيوم وقد

سميت هذه المجموعة من المعادن بالسلسلة التفاعلية المستمرة حيث ان الاحلال التدريجي للصوديوم محل الكالسيوم لايتبعه اي تغير في التركيب البلوري لمعادن هذه السلسلة وتكون متشابه في خصائصها الفيزيائية والبعدية.

2 سلسلة التفاعلات غير المستمرة Discontinuous reaction series

تتبلور معادن هذه المجموعة في نظام موازي لحد ما لترتيب تبلور معادن الفلدسبارات البلاجيوكيزية ففي إثناء تبلور البلاجيوكليز الكلسي تبدأ معادن هذه المجموعة والغنية بالحديد والمغنيسيوم والفقيرة في السليكا في التبلور مبتدأ بمعادن الالوفينات وبانخفاض درجة الحرارة تبدأ المعادن تدريجياً في التشبع بالسليكا لتكون معادن البروكسين (Pyroxenes) ثم تليها الامفيبولات Amphibole ثم المايكا السوداء (Biotite). وقد سميت هذه المعادن بالسلسلة التفاعلية غير المستمرة. حيث إن التغير من الاولفينات إلى البيروكسينات إلى الامفيبولات ثم إلى المايكا السوداء يتعبه تغير في كل من التركيب الكيميائي والبلوري وكذلك تختلف معادن هذه السلسلة في خصائصها الفيزيائية وتسمى هذه المجموعة بمعادن الحديد والمغنيسيوم.

إن عملية فصل المعادن المتكونة على مراحل متتابعة في ضوء مقترح Bowen التفاعلية تعرف بالتبلور الجزئي (Fractional crystallization) والذي يقصد به هو تتابع تبلور المعادن المختلفة وانفصالها عن الصهير اعتماداً على درجة حرارة تبلورها. إذ تبدأ المعادن التي تتبلور عند درجات الحرارة العالية بالانفصال مما يؤدي إلى حدوث تغير في التركيب الكيميائي للصهير، وذلك نتيجة لاختفاء بعض العناصر التي استنفذت في عملية تبلور المعادن السابقة التكوين وبالتالي يزداد تركيز العناصر الأخرى التي تكون معادن جديدة وبانخفاض درجة حرارة الصهير تتكون باستمرار معادن جديدة أخرى، إذ يصبح الصهير في تلك المراحل شيئاً فشيئاً غنياً بالسليكا والصوديوم والبوتاسيوم. ويكون في نفس الوقت فقيراً في الكالسيوم والألمنيوم والمغنيسيوم والحديد.

Bowen reaction Series

Discontinuous reaction series −2 **Continuous reaction series −1**

مجموعة معادن الحديد والمغنيسيوم **مجموعة معادن الفلسبارات البلاجيوكليزية**

Olivine's اوليفينات
MgFe− Silicate

Pyroxene بيركسينات
Fe,Mg,Ca, Al− Silicate

Amphiboles امفيولات
Ca,Al,Fe,Mg− Silicate OH

Biotite بايوتايت
K,Al,Fe,Mg− Silicate OH

Anorthite انورثايت
Ca Al−Silicate

Bytownite بيتونايت
Ca(Na)Al− Silicate

Labradorite لابرادورايت
Ca(Na)Al− Silicate

Andesine انديزين
Na(Ca)Al− Silicate

Albeit البايت
Na−Al− Silicate

Orthoclase اورثوكليز
K, Al− Silicate

Muscovite مسكوفايت
K, Al− Silicate

Quartz كوارتز
SiO_2

من خلال المخطط يمكن ملاحظة زيادة نسبة السليكا في معادن السلسلة غير المستمره وذلك اثناء تدرج انخفاض درجة الحرارة رافقه انخفاض في محتواها من المغنيسيوم والحديد. وهذا الاختلاف في تركيز العناصر ضمن المعادن المتكونة باستمرار يرافقه ايضاً زيادة في تعقيد التركيبة البلورية للمعادن المتكونة لاحقاً اي اشتراك وحدات التزاهيدرا مع بعضها البعض بعدد اكبر من ذرات الاوكسجين كلما استمرت درجة حرارة الصهير بالانخفاض.

فعلى سبيل المثال نجد ان معدل الاولفين (Olivine) والتي تتبلور في بداية الصهير والواقعة في اعلى سلسلة Bowen التفاعلية يتكون تركيبها البلوري من مجموعة السليكات الرباعية المنفصلة (Nesosilicates) اي ان وحدات التزاهيدرا فيها لاتشترك بذرات الاوكسجين، في حين يتكون التركيب البلوري لمعادن البروكسينات (Pyroxene) من مجموعة من السليكات السلسلية المنفردة (Single chain silicate) اي تشترك وحدات التزاهيدرا يزوح من الاوكسجين ثم تليها معادن الامفيبولات Amphiboles التي يتميز تركيبها البلوري بوجود مجموعة السليكات السلسلية المزدوجة Double chain silicate اما المايكا فهي اكثر تعقيداً في تركيبها البلوريه حيث انها تتميز بوجود السليكات الصفائحية (Phyllosilicates).

وبشكل عام يمكن القول أن المعادن ذو درجة حرارة التبلور العالية والمتكونة فد بداية التبلور الصهير تكون اقل تعقيداً واقل مقاومه التجويه من تلك المعادن التي تمتلك درجة حرارة تبلور واطئة، إي أن المعادن المتبلورة في نهاية عملية التبلور الجزئي والمعبر عنها في نهاية سلسلة Bowen حيث تمتاز الأخيرة بكونها أكثر تعقيداً فهي تحوي نسباً متوسطة لمعظم العناصر ومن أمثلتها الهورنبلند (Hornblende) والاندسين (Andesine) التي تدخل عادةً في تكوين الصخور المتوسطة. إن لزوجة الصهير العالية تمكنه من الحركة والانسياب في كل الاتجاهات حتى انه في احيان كثيرة يقترب من سطح الارض ثم ينطلق الى السطح بواسطة البراكين والتي يطلق عليها اسم الحمم البركانيه او اللافا (Lava) والتي تعد المصدر الرئيسي لجميع الصخور الموجودة على

سطح الأرض. اذ يعد الصخر هو الوحدة الاساسية في بناء الارض وان هذه الصخور تتكون من معدن واحد أو مجموعة من المعادن. لذا يمكن اعتبار المعدن هو وحده بناء الصخر وان تلك المعادن تكونت من اتحاد مجموعة من العناصر تربطها الفه محددة وكما ذكرنا سابقاً فان العنصر يعد الوحده البنائية المحدده وكما في التسلسل الاتي :

ذره ← عنصر ← معدن ← الصخر

أو مجموعة من الذرات أو مجموعة من العناصر أو مجموعة معادن

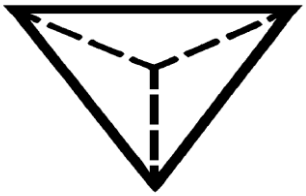
وتختلف الصخور بعضها عن بعض من حيث انواع المعادن المكونة لها وعلاقة بعض هذه المعادن بعض في الصخر الواحد. وعموماً فان الصخور تقسم الى ثلاثة انواع اساسية تبعاً لأصل تكوينها وهي: الصخور النارية والصخور المتحولة والصخور الرسوبية.

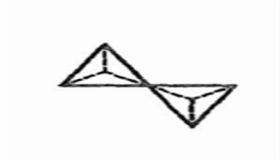
التركيب المعدني لدقائق الرمل والغرين :

إن نواتج التجويه الفيزيائية والكيميائية عبارة عن حصيلة هائلة من الرسوبيات التي تحتوي على فتات صخري ومعدني مختلف الأنواع والإحجام. ويكون هذه الفتات الصخري غنياً بمعظم العناصر الأساسية مثل السيليكون والألمنيوم والحديد والكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم والفسفور، هذا فضلاً عن احتوائه على نسبة متفاوته من العناصر النادرة مثل الباريوم والراييديوم والكوبلت والنيكل والكروم والتي يختلف تركيز كل منها حسب المنطقة تبعاً لنوعيه الصخور والمعادن للفتات الصخري. ويعتبر الفتات الصخري الناتج من عمليات التجوية المختلفة بمثابة المادة إلام لتكوين التربة. تعد دقائق الرمل والغرين بانها عباره عن اجزاء صغيره نتجت من تجوية صخور الاصل وكما هو معروف فان دقائق الرمل تتراوح احجامها من 0.05– 1 ملم في حين تتراوح احجام دقائق الغرين بين 0.002–0.05. ولكونها جزءاً من الفتات الصخري لذلك نتوقع أنها تحوي على معادن أولية (Primary minerals) مثل معادن السليكا والفلدسبار والامفيبولات والاولفينات.

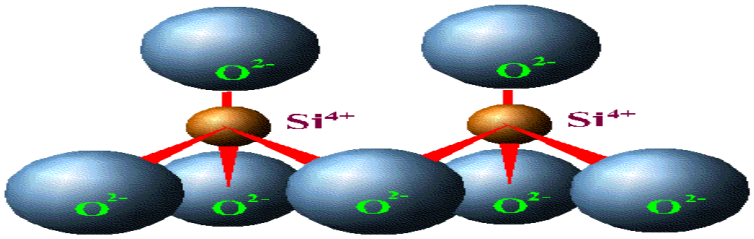
المعادن السليكاتية Silicate minerals

تقع أهمية معادن السليكات في انها المكون الاساسي لصخور القشرة الأرضية فهي تشكل ما يقارب 25% من المعادن المعروفة على سطح الأرض و 40% من المعادن الشائعة. ان الوحدة الاساسية التي تشارك في بناء جميع المعادن السليكاتية تشمل على اربع ايونات اوكسجين تحيط بايون السليكون الرباعي التكافؤ مكونة شكل رباعي الأوجه (Tetrahedron) وان الاصرة بين ايونات الأوكسجين والسليكون قوية وهي السبب في جعل مادة الأرض متماسكة وقوية. ويلاحظ ان الطاقة الرابطة لايون السليكون تكون في مجموعها موزعة على الايونات الاربعة للاوكسجين. إي أن كل رابطة بين الأوكسجين والسليكون تكون لها $\frac{1}{4}$ الطاقة الرابطة لايون السليكون أو نصف الطاقة الرابطة لايون الأوكسجين، وعليه فقد وجد إن لكل ايون أوكسجين الفرصة للارتباط ايون سليكون أخر لمجموعة رباعية الأوجه المجاورة بمعنى ان لكل مجموعتان من رباعي الأوجه تربطان مع بعضهما بواسطة ايون واحد من الأوكسجين أو بواسطة ايونين أو ثلاثة أو أربعة ، مما يسبب تكوين العديد من الأنواع المختلفة للبنيات السليكاتية والتي قد تعرف بعملية البلمرة (Polymerization). ويلاحظ ان معدل البلمرة للمركبات السليكاتية يزداد مع انخفاض درجة الحرارة وذلك اثناء عملية التبلور الجزئي تتميز ببناء سليكاتي بسيط عند درجة الحرارة المرتفعة ، وفي نهاية عملية التبلور تتكون معادن الأورتوكليز والكوارتز وهما يمثلان اقصى حالات التبلور او التبلمر. حيث ان نجد رباعي الاوجه قد شارك في جميع ايونات الاوكسجين الاربعة في درجات الحرارة المنخفضة مع مجموعة رباعي اوجه اخرى . ويتم هذا الاشتراك عن طريق الايونات وليس عن طريق حواف او قواعد رباعي الاوجه كما في الشكل التالي والسبب في ذلك هو قوة التنافر بين ايونات السليكون. حيث تكون هذه الايونات ابعد ما يكون عن بعضها البعض في حالة الارتباط عن طريق أركان رباعي الأوجه.





sorosilicates



طرق اتحاد رباعي الأوجه مع بعضها:

مما تقدم يمكن تلخيص اهم صفات المعادن اللسكاتية بانها :-

(1) ذات ارتباط رباعي (Tetrahedral co-ordi.)

(2) ذات ارتباط ايوني (ionic linkage)

(3) يحدث فيها احلال متماثل (Isomorphus substitution)

وتبعاً لدرجة الارتباط تقسم المعادن السليكاتية الى ستة عوائل هي :

1- رباعية الأوجه المستقلة (Isolated tetrahedral)
(Orthosilicate) Nesosilicate

تمتاز معادن هذه المجموعة بتكونها من وحدات مستقلة من رباعي الاوجه مرتبطة مع بعضها البعض باصرة ايونية عن طريق كاتيونات اخرى مثل Fe ، Mg ، Ca . وان البناء الذري لهذه المعادن يعتمد على الشحنة ونصف القطر الذري لهذه الكاتيونات البينية.

واهم معادن هذه المجموعة هي

الاولفين Olivine $(Mg, Fe)SiO_4$

ومعدن الكارنيت Garnet $Mg, Al\ (SiO_4)_3$

ومعدن الزركون Zircon $Al_2O_3SiO_2$

2- رباعية الاوجه المزدوجة Double tetrahedral
Sorosilicate

تمتاز معادن هذه المجموعة باحتوائها على وحدتين من رباعي الأوجه والتي ترتبط باشتراك ايون أوكسجين واحد وتكون نسبة السليكون : الأوكسجين 7:2 وان أهم معادن هذه المجموعة

Epidote $Ca_2(AlFe)_3Si_2O_7OH$.

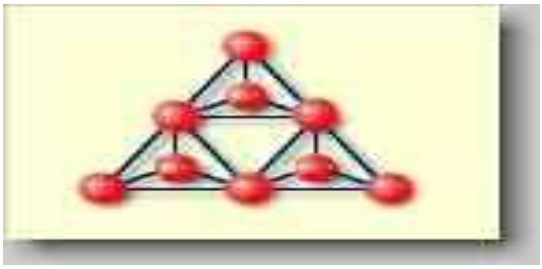
sorosilicates

3- السليكات الحلقية Ring silicate
Cyclosilicates

زتمتاز معادن هذه المجموعة بوجود ثلاثة وحدات من رباعي الاوجه والتي ترتبط مع بعضها على هيئة حلقية، وتكون نسبة السليكون الى الاوكسجين 3:1 وتوجد ثلاثة انواع منها وهي :-

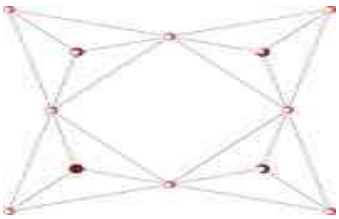
a: السليكات الحلقية الثلاثية Si_3O_9

وهي ابسط أنواع السليكات الحلقية حيث ترتبط وحدات من رباعي الأوجه مع بعضها مشكلة تركيباً عاماً هو Si_3O_9 وأشهر أنواعه هو معدن البينوتايت Benotoite .



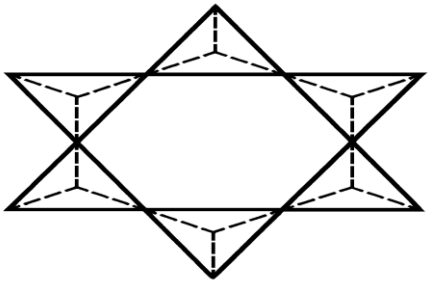
b:السليكات الحلقية الرباعية Si_4O_{12}

حيث ترتبط اربع وحدات من رباعي الاوجه. من معادن هذه المجموعة هو معدن الاكزنايت axinite .



c : السليكات الحلقية السداسية Si_6O_{18}

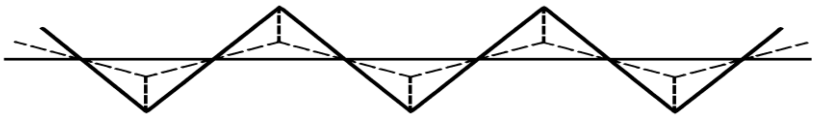
وهي عبارة عن ست وحدات من رباعي الاوجه . ويعد معدني البيريل Beryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ والتورمالين Tourmaline من اشهر معادن هذه المجموعة :-



4- السليكات السلسلية Chain Silicate_(Inosilicate)

تتكون معادن هذه المجموعة من ارتباط وحدات رباعي الأوجه SiO_3 مع بعضها في هيئة سلسلة لا نهائية Infinite chain وقد تكون هذه السلسلة أما :

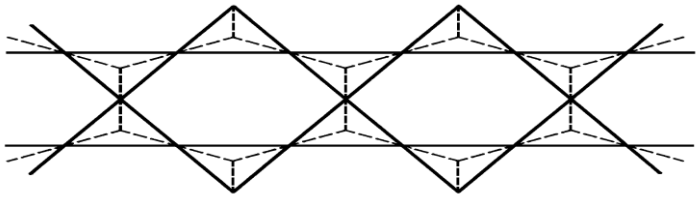
(1) سلسلة مفردة Single Chain مثل معادن البيروكسينات



الأوجيت سليكات سلسلية، $(SiO_3)^{-2}$

(2) سلسلة مزدوجة Double Chain

ففي السلسلة المفردة تشترك وحدات رباعي الاوجه مع جارتها بذرتي اوكسجين. نسبة السليكون الى الأوكسجين هي 1 : اقل من 3 $[Si_4O_{11}]^{-2}$ ومن أشهر معادن هذه المجموعة معادن الامفيبول Amphipole .



الهوربلند doublechain

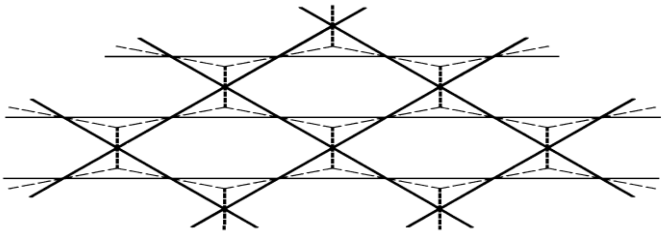
سليكات سلسلية، $(Si_4O_{11})^{-6}$ inosilicates

أما في حالة السلسلة المزدوجة فترتبط وحدات رباعي الأوجه مع بعضها عن طريق اشتراكها في ذرتين أو ثلاث ذرات أوكسجين على التوالي ، بمعنى إن يكون نصف عدد رباعي الأوجه مشتركاً مع جيرانه في ذرتي أوكسجين والنصف الأخر يرتبط عن طريق ثلاث ذرات أوكسجين. نسبة السليكون الى الاوكسجين 4 : 11 $[Si_4O_{11}]$ ومن اشهر معادن المجموعة معادن الامفيبولات Amphibole.

5- السليكات الصفائحية Sheet silicates

Phyllosilicates

اشتق الاسم Phillo من الكلمة اليونانية Phillon ومعناها ورقة (leaf) وذلك إشارة إلى الهيئة الصفائحية لبلورات معادن هذه المجموعة. حيث يكون تشققها قاعدي يمكن بواسطته فصل المعدن الى صفائح رقيقة مرنة او قابلة للتمدد وترجع هذه الخاصية الصناعية الى الترتيب الداخلي لوحدات الشكل الرباعي SiO_4 حيث رتتبط كل وحدة مع الوحدات المجاورة عن طريق ثلاث ذرات اوكسجين ، وتصبح نسبة السليكون الى الاوكسجين 4 : 10 $[Si_4O_{10}]$ واهم معادن هذه المجموعة هي معادن الطين (Clay minerals) . (Chlorite, Montmorillenite, Kaolinite) ومعادن المايكا (Mica group) كما في الشكل التالي



سليلات ورقية، $(Si_2O_5)^{-2}$ phyllosilicates

6-السليكات الشبكية ذات الابعاد الثلاثيةThree dimensional network silicate Tectosilicate

تعتبر هذه المجموعة من اهم انواع المعادن السليكاتية حيث تكون ما يقرب من ثلاثة ارباع القشرة الارضية وتنتج من اتحاد كل من وحدات رباعي الاوجه SiO_4 مع الوحدات المجاورة عن طريق المشاركة بذرات الأوكسجين الأربعة بمعنى انها تتحد مع اربعة اركان رباعي الاوجه Tetrahedron وبالتالي فان وحدات رباعي الاوجه تتكرر في الابعاد الثلاثة على هيئة سبكية وتكون نسبة السليكون الى الاوكسجين 1 :2 (SiO_2) ويلاحظ في هذه الحالة انه متعادل كهربائياً ، ولذلك فانه يتبلور على هيئة ثاني اوكسيد السليكون SiO_2 مكوناً معدن الكوارتز الذي يعتبر اكثر المركبات استقراراً في الطبيعة.

تتمتع المعادن السليكاتية بصورة عامة وكما اشرنا سابقاً بخاصية الاحلال المتماثل والتي يمكن ان تساعد على ان يحل الألمنيوم محل السليكون في وحدات رباعية الاوجه ضمن السليكات الشبكية مكوناً معادن اخرى وكما في المعادلات التالية :

$$4\,(SiO_2) \longrightarrow Si_4O_8$$

$$Si_4O_8 + A^{+3} \longrightarrow (AlSi_3O_8)^{-1} + Si^{+4}$$

$$(AlSi_3O_8)^{-1} + K^{+1} \longrightarrow KAlSi_3O_8 \text{ (K-feldspar)}$$

$$(AlSi_3O_8)^{-1} + Na^{+1} \longrightarrow NaAlSi_3O_8 \text{ (Na-feldspar)}$$

Albite

$$Si_4O_8 + 2\,Al^{+3} \longrightarrow (Al_2Si_2O_8)^{-2} + 2Si^{+4}$$

$$(Al_2Si_2O_8)^{-2} + Ca^{+2} \longrightarrow CaAl_2\,Si_4O_8 \text{ (Ca- feldspar)}$$

Anorthite

لذلك فان اهم معادن هذه المجموعة هي مجموعة ثاني اوكسيد السليكون (SiO_2) والتي اهمها معدن الكوارتز Quartz . وكذلك مجموعة معادن الفلدسبارات (feldspar) والتي تشمل الفلدسبارات البوتاسية (K-feldspar) والتي اهمها المايكروكلين Microcline والاورثوكليس (orthoclase) وكذلك تضم هذه المجموعة مجموعة الفلدسبارات البلاجوكلازية Plagioclase واهم معادنها الالبايت Albite والانورثايت Anorthite.

التركيب البنائي لمعادن الطين:

أنواع الأواصر الكيميائية بين الذرات

الأواصر الكيمائية هي المسولة عن ربط الذرات والايوانات لتكوين الجزيئات وربط الجزيئات لتكوين البلورات وربط البلورات لتكوين الحبيبات وربط الحبيبات والبلورات لتكوين الصخور. ويتحكم نوع الاصره في كثير من الصفات البلوريه كتوصيلها الحراري والكهربائي ودرجه الانصهار والذوبان والصلابه الميكانيكيه وغيرها الا ان نوع الاصره لايكون ذا تاثير كبير على الصفات الهندسيه للبلوره ولكن يتحكم في ذلك حجم الذره او الايون.إن أنواع الأواصر الشائعة في البلورات هي:

1) الاصره الايونيه او الالكتروستاتيكيه Ionic or Electrostatic Bond

تنشأ بين الايونات ذات الشحنات المختلفه وهي اقوي أنواع الأواصر فلذلك تمتاز البلورات الايونيه بصلابه كبيره وشكل هندسي محدد ويكون الايون الموجب في مركز الشكل محاطا بعدد من الايونات السالبه المتصله مباشره اي في حاله تلامس كامل بالايون الموجب. ان عدد الايونات السالبه المحيطه مباشره بالايون المركزي يسمى بعدد الاحاطه Coordination number او عدد الارتباط.

2) الاصره التساهميه المشتركه Covalent bond

وفيها تشترك الذرات بعضها مع بعضها في زوج او اكثر من الاليكترونات وتكون الاليكترونات عاده ذات مسارات متعاكسه. وهي تختلف عن الاصره المشتركه في ان الاليكترونات تقدم من فرد واحد من الفردين المرتبطين.

3) اصره فان درولس Van der Waals bond

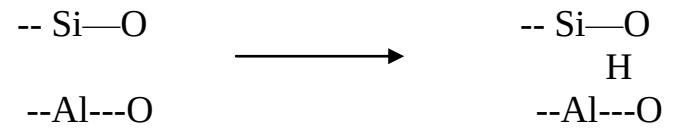
وهي المسؤوله عن تماسك الجزيئات الغازيه في درجات الحراره المنخفضه فمثلا نجد ان جزئيات غاز النايتروجين (N_2) تلتصق مع بعضها بقوى ضعيفه(N_2.....N_2) وتمتاز هذه الاصره بانها غير متجهه وضعيفه وتكون البلورات ذات صلابه قليله.

4) الاصره الفلزيه Metallic bond

وهي اصره قويه ايضا وناشئه عن الحريه النسبيه لانتقال الاليكترونات وتكونها سحابه اليكترونيه حول ايونات المعدن وهي لذلك اصره غير متجهه. وتعتبر الاليكترونات في هذا التركيب حره الحركه ولا تنتمي لنواه معينه وانما تتحرك بحريه في التركيب كله واحيانا تتحرك إلى خارج التركيب نفسه بدون ان تتغير الاصره. هذه الاصره هي السؤوله عن خواص الفلزات مثل التوصيل الكهربائي وخاصيه الكهروضوئيه Photo electricity.

5) الاصره الهيدروجينيه Hydrogen bond

في بعض الاحيان يمكن لذرة الهايدروجين ان تكون اصرة بين ذرتين اخريين بدلا من ذرة واحدة كما يحدث في المثال التالي :



حيث يتذبذب ايون الهايدروجين بين كل من ذرتي الاوكسجين بحيث لا يمكن تحديد ذرة الهايدروجين لكل ذرة اوكسجين. او كما يحدث من ارتباط جزيئات الماء بعضها مع بعض بواسطة اصرة هايدروجينية.

إن قوة هذه الآصرة ضعيفة نوعا ما وغالبا ما تؤدي إلى تكوين خطوط التشقق في البلورات والمعادن.

6) الاصرة الهايدروكسيلية Hydroxyl bond

عندما توجد مجموعتا هايدروكسيل بالقرب من بعضا فأنه يمكن ان تنشأ اصرة نتيجة الجذب الاليكتروستاتيكي بين الاجزاء السالبة والموجبة من هذه المجاميع كما هو مبين في الشكل التالي

والاصرة الهايدروجينية والهايدرزكسيلية موجودة بكثره في معادن الطين بين الوحدات البنائية المكونة للحبيبات كما سيأتي ذكر ذلك فيما بعد.

حجم الذرات والايونات : يتوقف نصف قطر الذرة على امتداد مدارات الالكترونات فمثلا ذرة الصوديوم (Na) نصف قطرها 1.55 انجستروم وعندما تتحول إلى ايون يصغر نصف قطرها ويصبح 0.95 انجستروم اي يتضاغط حجمها. وتختلف الايونات اختلافا كبيرا في انصاف قطرها فالايون الموجب عموما اصغر حجما من ذرته وكلما كبرت الشحنة الموجبة (التكافؤ) على الايون كلما صغر حجمه. اما بالنسبة للايونات السالبة فأن زيادة الشحنة السالبة (التكافؤ)يؤدي إلى زيادة نصف القطر الايوني بعكس حالة الايونات الموجبة. الايونات السالبة عموما ذات حجم اكبر من الايونات الموجبة فنصف قطر ايون الاوكسجين مثلا هو 1.40 انجستروم بينما نجد ان نصف قطر ايون السيلكون (Si^{+4}) هو 0.41 انجستروم فقط.والجدولان التاليين يوضحان هذه النقاط المتعلقة بأنصاف الاقطار الايونية للايونات الموجبة والسالبة بأمثلة من بعض العناصر ذات الاهمية في بناء المعادن عموما.

جدول : نصف القطر الايوني (بالانجستروم=1*10^{-8}سم) لبعض الايونات الموجبة الشائعة.

زيادة الشحنة يؤدي إلى نقص نصف القطر الايوني

H^{+}			
Li^{+} = 0.60	**Be^{++} = 0.31**	**B^{+3} = 0.20**	**C^{+4} = 0.15**
Na^{+} = 0.95	**Mg^{++} = 0.65**	**Al^{+3} = 0.50**	**Si^{+4} = 0.41**
K^{+} = 1.33			
Rb^{+} = 1.48			

جدول . نصف القطر الايوني (بالانجستروم) لبعض الايونات السالبة.

زيادة الشحنة السالبه يؤدي إلى زيادة نصف القطر الايوني

F^{-} = 1.36	**$0^{=}$ = 1.40**	**N^{-3} = 1.71**
Cl^{-} = 1.81		

Br^- = 1.95

I^- = 2.16

موقع الايونات الموجبة بالنسبة للايونات السالبة

لكي ينتج ترتيب بلوري ثابت للايونات يجب ان تكون الايونات مرتبة ترتيبا متجاورا على قدر الامكان. لذلك فالايونات الكبيرة في الحجم عادة تأخذ مواقعها بحيث تحيط بالايونات الموجبة الصغيرة احاطة جيدة ولا يتوقف عدد احاطة الايون الموجب على شحنتة وانما يتوقف اساس على نصف قطره وبالتالي إمكانية دخوله إلى الشكل الذي يعطيه اكبر كمية من الثبات والجدول التالي يبين عدد الاحاطة لبعض الايونات الموجبة الهامة في تركيب الكثير من المعادن.

جدول . العلاقة بين نصف قطر الكايتونات وعدد الاحاطة من الانيونات (الاوكسجين).

الايون		نصف القطر انكستروم	نق الكاتيون / نق الانيون	عدد الاحاطه المتوقع	عدد الاحاطه الملاحظ
البوتاسيوم	k^+	1.33	0.95	8	12−8
الحديد الثنائي	Fe^{+2}	0.74	0.53	6	6
الالمنيوم	Al^{+3}	0.51	0.36	4	6.4
السيليكون	Si^{+4}	0.42	0.30	4	4

صور تواجد العناصر في البيئات الرسوبية

يحدد السلوك الجيوكيميائى للعنصر حالة تواجده تحت الظروف الطبيعية وبعض هذه العناصر يتواجد دائما في صورة ذائبة و البعض الآخر يتواجد على صورة غير ذائبة آو شحيحة الذوبان ويحدد الجهد الأيوني Ionic Potential للعنصر الحالة التي يتواجد عليها هذا العنصر في البيئات الرسوبية المختلفة و الجهد والايوني هو النسبة بين شحنة الايون أي تكافؤه ونصف القطر الأيوني – والسلوك الجيوكيميائى للعنصر يتحدد بقيمه جهده الأيوني ، فالأيونات كبيره الحجم ذات الجهد الأيوني المنخفض والأقل من 3 ، تتواجد دائما في صورة قابلة للذوبان بدرجات مختلفة مثل ايونات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنسيوم والسيزيوم والليثيوم ، أما الأيونات متوسطة الحجم ذات الجهد ألايوني المتوسط والأقل من 6 فإنها تتواجد على صورة رواسب شحيحة أو عديمة الذوبان من الوجهة العملية أمثال الحديد والألمونيوم والمنغنيز والزركونيوم والتيتانيوم والوليبدنم . . . الخ ثم تبقى ألمجموعه الثالثة ، وهى تضم بعض الأيونات غير الذائبة ذات الحجم الصغير والجهد

الأيونى المرتفع الاكبر من 12، و بالتالي فإنها قد تتواجد في صورة الذائبة على صوره مجموعات ذرية أنيونية مثل البورات والسليكات والفوسفات و الكبريتات والمنغنات والموليبدات والفانادات.

تعريف

الجهد ألايوني Ionic Potential : النسبة بين تكافؤ الايوني ونصف القطر الايوني تساوي

$\frac{\text{الايون شحنة}}{\text{الايوني القطر نصف}}$ **وبه يتحدد سلوك العنصر في الطبيعة ليذوب او ليرسب .**

التركيب المعدني لحبيبات التربة الحجمية المختلفةMineralogical Composition of Soil fraction

إن معظم المعادن التي تتواجد في الجزء المعدني من المكون الصلب للتربة هي معادن على صورة سليكات ، سواء كانت في حالتها الأولية (ألابتدائية) أو الثانوية (الجديدة) ، فنجد أن المعادن الثانوية ترتفع نسبتها في الجزء الناعم من الأرض ، فمثلا نجد أن معظم معادن الطين عبارة عن معادن ثانوية تتواجد في الجزء الناعم من الأرض الاقل من 2 ميكرون ، أو ما يطلق عليه الجزء الغروي من الارض ،، بينما تتركز المعادن الأولية مثل الفلسبارات والكوارتز والميكا في الجزء الخشن من الأرض كالرمل و السلت . لهذا فإنه عند دراسة التركيب المعدنى للأراضى فإنه يجب أن نفرق بين تركيب الجزء الخشن (الرمل و السلت) و تركيب الجزء الناعم (الطين).

جدول تصنيف معادن السليكات

القسم	درجة اتصال وحدات التتراهيد	نسبة السليكون :الاوكسجين	أمثلة
سليكات منفردة Nesosilicates	مستقلة Isolted	4:1	الاوليفين $(MgFe)_2SiO_4$
سليكات زوجية Soro silicates	زوجية Dimers	7:2	هيمومورفين $_4(Si_2O_7)$ OH, H_2O
سليكات حلقات Nosilicates	حلقات Rings	3:1	البيريل $Mg_2Si_2O_6$
سليكات سلسلية Inosilicates	سلاسل Chains سلاسل مفردة Single سلاسل زوجية Double	3:1 11:4	انستاتيت $Mg_2Si_2O_6$ التريموليت $_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$
سليكات صفائحة Phyllosilicates	صفائح Sheets	5:2	التلك $_2(Si_4O_{10})(OH_2)$
سليكات إطارية Tectosilicates	هيكل أو اطار Framework ذو ثلاثة ابعاد	2:1	كورارتز SiO_2

تعريف : وحدة التتراهيدرال Tetrahedron Unit وهي الوحدة التي تتكون من كاتيون مركزي هو السليكون محاطا بأربعة ايونات أوكسجين ثلاثة في مستوى قاعدي والرابع في القمة .

التركيب المعدني لحبيبات الطين

تعتبر حبيبات الطين أنشط جزء معدني من المكون الصلب للتربة ، لأنها غالبا ما تكون في صورة متبلورة وغروية Colloidal ، وفي مجال التربة يعبر عن اصطلاح كلمة طين Clay بثلاثة تعبيرات هي:

أ. تعبير حجمي ، أي أنها تعبر من حبيبات التربة ذات الأقطار المكافئة الأقل من 2 ميكرون .

ب. تعبر من اسم لمجموعة معادن معينة مثل معادن الطين Clay minerals

جـ . تعبر من توصيف للخواص القوامية للتربة Textural class، وعليه فهناك مواد متعددة تقع في النطاق الحجمى للطين مثل الجبس Gypsum ، والكربونات Carbonates ، وأحيانا الكوارتز ، وفي نفس الوقت لا تعتبر معادن طين وعلى العكس فالأخيرة قد تتواجد في حبيبات حجمية قد تصل إلى أقطار 5,4 ملليميتر.

التركيب ألبنائي لمعادن الطين: (The Structure of Clay Minerals)

تتبع الغالبية العظمى من معادن الطين مجموعة معادن السليكات الصفائحية ويتكون تركيب معادن الطين من طبقات تتراص فوق بعضها البعض ، وتتكون هذه الطبقات من وحدتين أساسيين هما : وحدة التتراهيدرول Tetrahedron $(SiO_4)^{4-}$ والتي يتكون منها طبقة التتراهيدرا ل Tetrahedral Sheet $Al_2(OH)_6$ ووحده الاوكتاهيدرول ..... ومنها نوعان الأول Al- Octahedron $(SiO_2O_5)^{2-}$ يكون منها الـ Gibbsite Sheet والثاني $Mg_3(OH)_6$ Mg-octahedron ويتكون منها الـ Brucite Sheet والجدول رقم (6) يوضح طريقة اشتقاق معادن الطين السليكاتية من الطبقات الأساسية والشكل رقم (11) يقدم نموذج تخطيطي لطريقة اشتقاق معدن الكاؤوليرايت (نوع 1:1) من الطبقات الأساسية. وبالمثل يمكن اشتقاق المعادن من نوع 2: 1 ،2: 1: كما في التركيب التخطيطي الوارد في شكل رقم (12).ويمكن القول : إن أغلب معادن الطين clay تكون في حالة تبلور ، حيث يكون لها ترتيب تكراري محدد للذرات الداخلة في التركيب وحيث نجد أن الغالبية العظمى تتكون من مستويات من ذرات أكسجين مرتبطة مع ذرات كل من السليكون والألمونيوم حيث يربطان ذرات الأوكسجين مع بعضها عن طريق الرابطة الأيونية Ionic bond وهى التي تتواجد بالتجاذب بين الذرات السالبة الشحنة مع الأخرى الموجبة الشحنة.

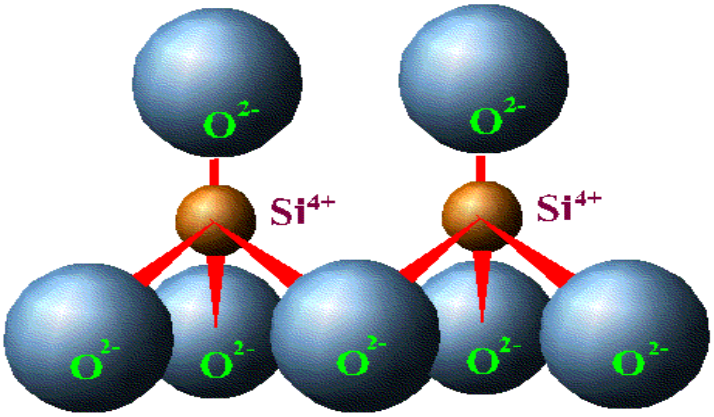
تعريفات

- **الرابط ألايوني Ionic bond هي الرابطة الناتجة عن انتقال اليكترونات من ذرة تاركة إياها في صورة كاتيون موجب لتتحد مع ايون سالب الشحنة نتيجة اكتسابه لهذه الاليكترونات .**
- **وحدة الاوكتاهيدرول Octahedron unit : وحدة تتكون من كاتيون مركزي عادة يكون الالومنيوم او المغنسيوم محاط بسته ايونات أوكسجين او مجموعات هيدروكسيل في مستويين.**

يتميز تركيب معادن الطين المختلفة والمايكا بأنه يتكون من طبقات بعضها فوق بعض وتتكون هذه الطبقات من وحدات أساسية بسيطة هي وحدة التتراهيدرا Tetrahedral unit ووحدة الاوكتاهيدرا Octahedral unit .

1 طبقة التتراهيدرا :

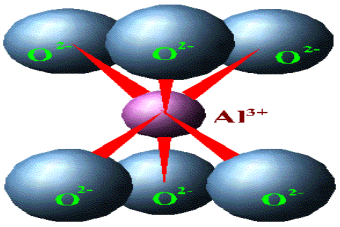
تتكون من وحدات سيليكا تزاهيدرا متصلة ببعضها خلال ثلاث ذرات اوكسجين في اتجاهين ورمزها العام $[Si_2O_5]^{-2}_n$ وتتكون كل تتراهيدرا من ايون سيلكون مركزي على مسافة متساوية من اربعة ايونات اوكسجين او هايدروكسيل لموازنة الشحنة وتتجمع وحدات التتراهيدرا بحيث تكون قممها في اتجاه واحد والقواعد بمستوى واحد .

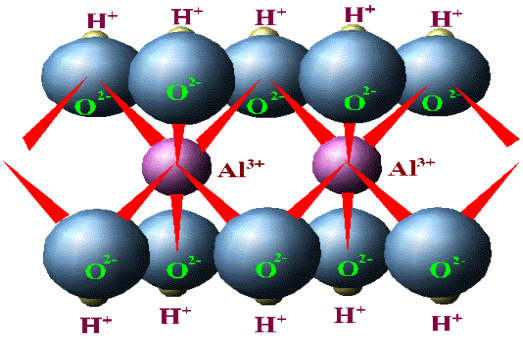


لذا يمكن تصور تركيب الطبقة على انها مكونة من مستوى من ايونات الاوكسجين وهو مستوى قواعد التزهيدرا ومستوى من ايونات الاوكسجين او الهيدروكسيل وهو المكون القمم التتراهيدرا والمسافة بين 0–0 تبلغ حوالي 2.55 انكستروم والفراغ الموجود في وحدة التتراهيدرا يسع ايوناً له نصف قطر حوالي 0.55 انكستروم وسمك الطبقة حوالي 4.94 انكستروم في معادن الطين .

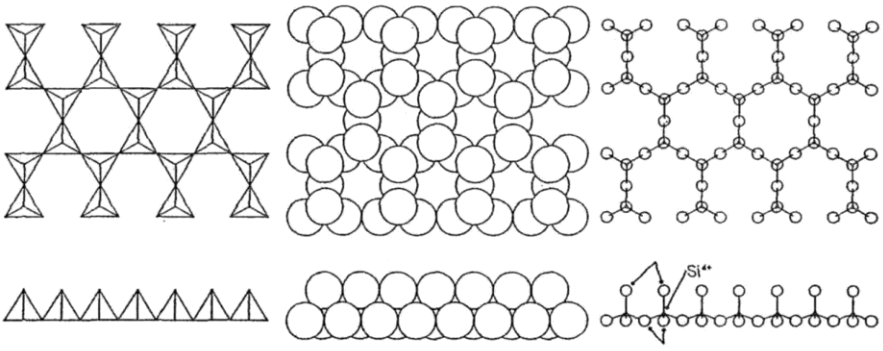
2 طبقة الاوكتاهيدرا

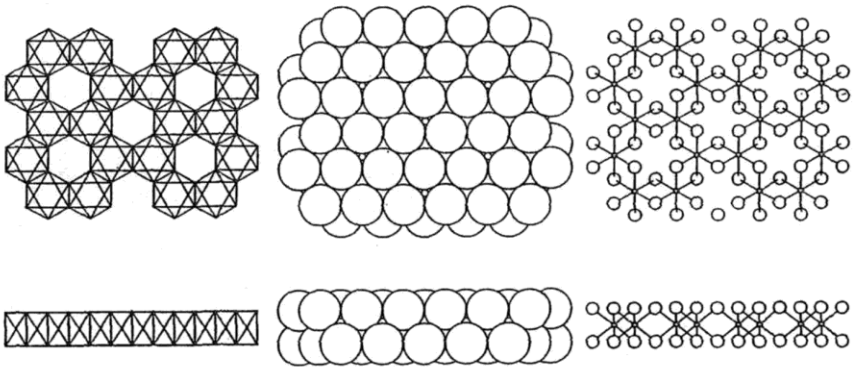
تتكون من تكرار وحدات اوكتاهيدرا في اتجاهين. وتتكون كل اوكتاهيدرا من طبقتين من ايونات الاوكسجين او الهيدروكسيل داخلها ايون موجب من اما الالمنيوم او الحديد او

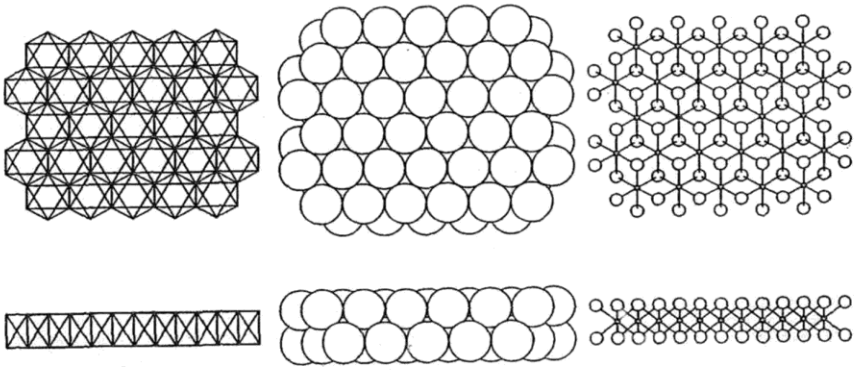




Tetrahedral sheet







Tri-octahedral sheet[$Mg(OH)_2$]

المغنيسيوم في ارتباط سداسي بحيث يبعد الايون المركزي بعداً متساوياً من ايونات الأوكسجين أو الهيدروكسيل الستة مكوناً وحدة الاوكتاهيدرا. ويوجد نوعين من طبقة الاوكتاهيدرا حسب نوع الايون الموجب المركزي الذي يشغلها ثلاثياً كان أم ثنائياً.

أ –وحدة ثنائية الاوكتاهيدرا Dioctahedra unit

في هذه الوحدة يكون الايون المركزي عباره عن ايون الالمنيوم الثلاثي التكافؤ وبالتالي يحتاج البناء الى ايونين من الألمنيوم فقط. اي ان ثلثي مواقع الاوكتاهيدرا فقط مشغولان بايونات الألمنيوم والثلث الباقي خال، مكوناً فراغاً يطلق عليه بالفراغ الاوكتاهيدري والرمز العام للوحده $Al_2(OH)_6$ كما في معدن الجبسايت (Gibbsite) لذا تسمى طبقة الجبسايت.

ب وحدة ثلاثية الاوكتاهيدرا Trioctahedra

وتسمى طبقة البروسايت Brucite [$Mg(OH)_2$] وفي هذه الوحدة يكون الايون المركزي عبارة عن ايون المغنيسيوم الثنائي التكافؤ وبذلك يحتاج البناء إلى ثلاثة ايونات فقط. اي ان جميع مواقع الاوكتاهيدرا تكون مشغولة بايونات المغنيسيوم الثنائية. وبصورة عامة فان المسافة في طبقة الاوكتاهيدرا بين الاوكسجين هي 2.6A وبين OH-OH هي 2.94 والفراغ الموجود يسمح لايون نصف قطره حوالي 0.61A وكل طبقة الاوكتاهيدرا حوالي 5.05A في معادن الطين .

تقسيم Grim لمعادن الطين :-

1 -طين غير متبلور : وتشمل مجموعة الالوفات Allophanes group

2 -طين متبلور

أ –البناء مكون من طبقتين احدهما تتراهيدرا السيلكون وثانيهما اوكتاهيدرا الالمنيوم ويشتمل على :-

1 -بناء متساوي الإبعاد Equal dimensional مثل مجموعة الكاؤلينات Kaolinite group

2 -بناء مستطيل او مطول Elongate مثل مجموعة الهالوسايت Hallo site group .

ب البناء المكون من ثلاث طبقات Three – layer types اثنين منها تتراهيدرا سيليكا وثالثها طبقة مركزية ثنائية او ثلاثية الاوكتاهيدرا وتشمل :-

1 -معادن قابلة للتمدد Expanding types وتشمل

a- متساوية الابعاد مثل معادن مجموعة المونتمورلينايت Smectite G. مثل Sauconite و Montmorillonite .

b- مستطيل او مطول Elongate بعض مجموعة المونتمولاينايت مثل

Hectorite , Nontronite, Saponite

2 -غير قابله التمدد Non expanding مثل مجموعة الالايت illite G .

ج- البناء المكون من خليط الطبقات مرتبة بعضها فوق بعض بنظام معين مثل مجموعة الكلورايت chlorite G. .

د. بناء السلاسل Chain structure : إذ ترتبط سلاسل من تتراهيدرا السيليكا مع اوكتاهيدرا الالمنيوم بواسطة ذرات الاوكسجين او ايونات الهيدروكسيل مثل الاتوبولكايت Attapulgite والسيبولايت Seplotite والبلايجورسكايت Playgorskite .

المعادن غير متبلورة :

مجموعة الالوفان Allophane Group

تشمل تركيبات غير متبلورة (amorphous) وهي عباره عن ترتيب غير منتظم لتزاهيدرا السيليكا وأحيانا تتراهيدرا الفوسفات واوكتاهيدرا الألمنيوم او ايونات موجبة اخرى دون ظهور اي نوع من التماثل البلوري. نسبة $SiO_2:Al_2O_3$ تتراوح بين 1:1 و 2:1 وغالباً ما تكون 1.5:1 تحتوي على حوالي 30-40% ماء يفقد عند درجة حرارة 140 مْ. من الصعب دراسة هذه المجموعة لصعوبة فصلها عن غيرها من المكونات المتبلورة التي توجد مختلطة بها .

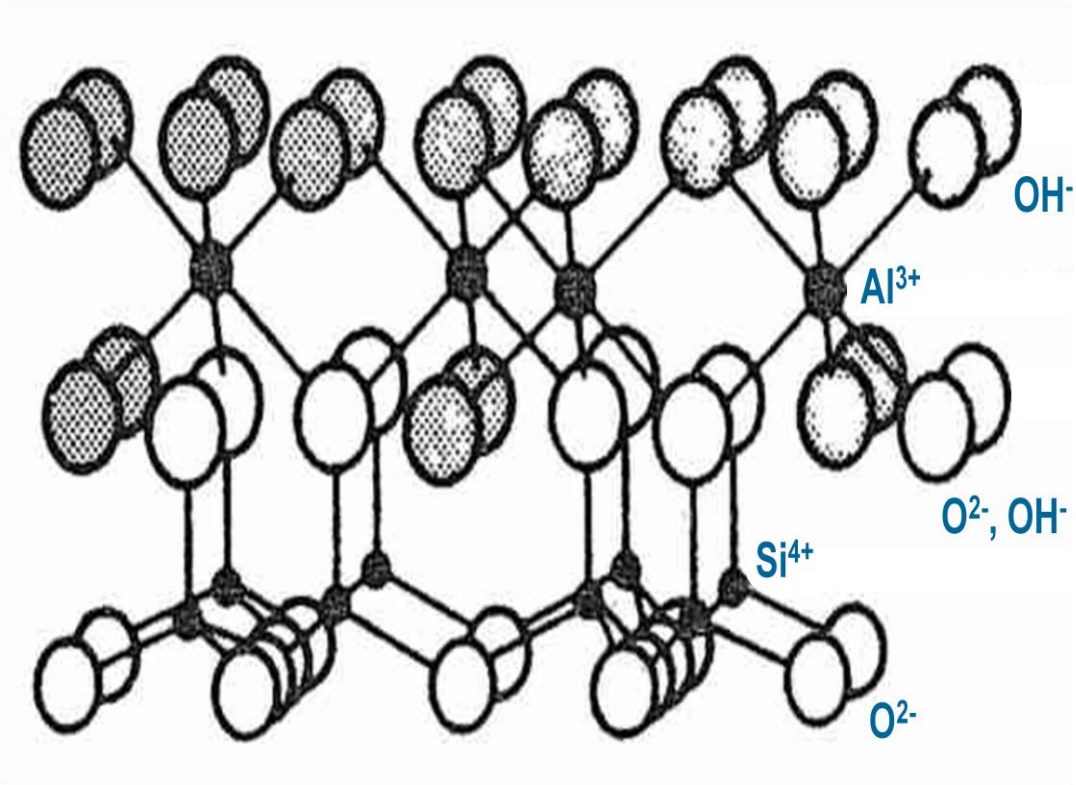
المعادن المتبلورة (معادن الطين الطبقية)

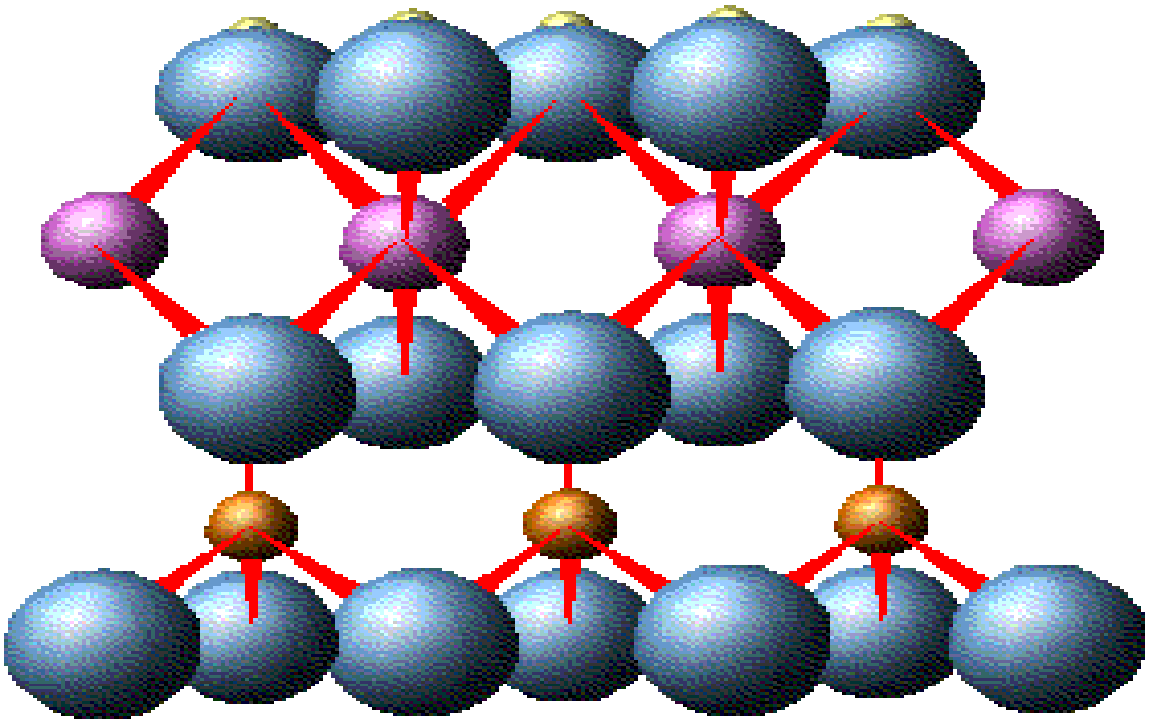
1 -المعادن ذات الطبقتين (معادن 1:1)

مجموعة معادن الكاولينايت : Kaolinite group minerals

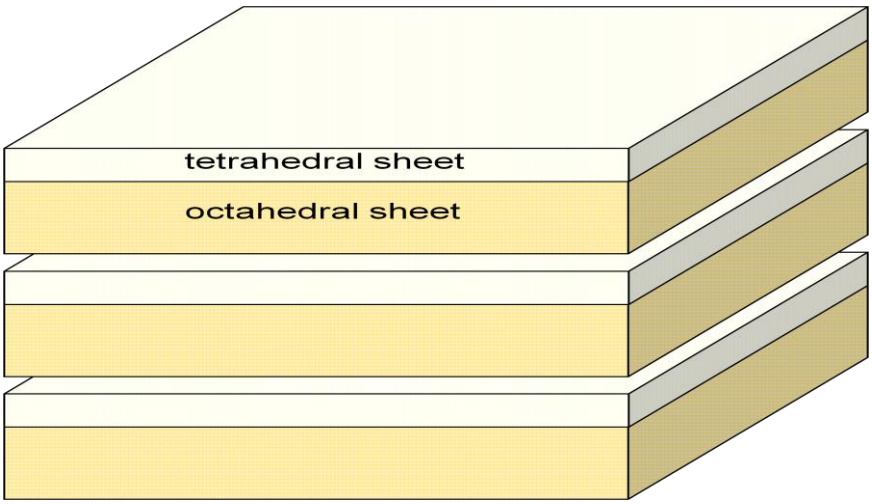
تشمل مجموعة معادن الكاولينايت عدة معادن اهمها , halloysite Nacrite ,Dickite Kaolinite . وهي من المعادن الشائعة في التربة حيث تسود في ترب المناطق الحارة والرطبة ويعتبر معدن الكاولينايت من نواتج التجوية الحامضية.

يمتاز هذا المعدن بانخفاض سعته التبادلية الكايتونية حيث تتراوح بين 1-10 ملميكافي / 100 غم لتر وفي بعض المصادر تذكر 3-15 ملي مكافي / 100 غم تربة .





TETRAEDRON SHEET+OCTAEDRON SHEET



1- يعتبر من معادن 1:1 حيث يتكون التركيب العام للمعدن من طبقة من السيليكا واحده مرتبطة إلى طبقة الالومينا .

2- له شكل صفائحي وذات بلورات سداسيه مع حافات سليمه وتتراوح احجام دقائقة بين Mm5-0.1 .

3- التركيب البنائي لمعدن الكاولينايت. Structure properties of Kaolinite.

يتكون تركيب الكاؤلينايت من طبقة واحدة من التتراهيدرا تليها طبقة من الاوكتاهيدرا مكوناً التركيب البنائي الأساسي للمعدن. حيث ترتبط طبقة التتراهيدرا إلى طبقة الاوكتاهيدرا عن طريق قمم وحدات التتراهيدرا. حيث تشكل هذه القمم مع احدى طبقات الاوكتاهيدرا طبقة واحدة تدعى Common layer حيث تكون هذه القمم متجهه نحو مركز البناء الذري العام والمتكون من طبقة التتراهيدرا والاوكتاهيدرا في الطبقة المكونة من قمم التتراهيدرا وسطح الاوكتاهيدرا (Common layer) تكون ثلثي ذرات المشاركة بين الالمنيوم والسيلكون هي ذرات أوكسجين. حيث تفصل ذرات الالمنيوم عن بعضها عن طريق ذرات الهيدروكسيل .

يكون التركيب الذري العام للمعدن

$6O^{2-}$	12^{-}
$4Si^{4+}$	16^{+}
$4O^{2-}+2(OH)^{-}$	10^{-} (Common-layer)
$4Al^{+3}$	12^{+}
$6(OH)^{-}$	6^{-}

$(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$

ويكون التوزيع العام على أساس الاوكسيدات

$46.54\% \leftarrow SiO_2$
$39.50\% \leftarrow Al_2O_3$
$13.96\% \leftarrow H_2O$

إن ارتباط طبقات معدن الكاؤلينايت (Stacking) تؤثر عليها عدة عوامل هي :

(1) قوة التنافر بين الألمنيوم والسليكون والتي تعمل على تحاشي التطابق.

(2) دوران الأوكسجين القاعدي باتجاه OH (Rotation of basil oxygen) في المستويات الداخلية لغرض زيادة الترابط بين الكاتيونات أو الانيونات سواء كان O أو OH وهذا يسمى (Interlayer bonds).

(3) التجعيد في المستويات ($O^{=}$ و OH^{-}) أي بين الأوكسجين القاعدي مع الهيدروكسيل الذي في السطح في الطبقة الثانية.

وتعتبر الآصرة الهيدروجينية من أهم العوامل التي تؤدي إلى ربط طبقات الكاؤلينايت إلى بعضها والدراسات الحديثة بينت OH – O سيطر عليها قوة الكتروستاتيكية حيث يرتبط الأوكسجين إلى بعضها عن طريق كاتيون أخر. قد تحدث بعض التشوهات (Disrotation) في التركيب البنائي لمعادن مجموعة الكاؤلينايت حيث يحصل تخفيف (thinning) في طبقة

الاوكتاهيدرا وتمتد على طول المحورين B و A . مما يسبب بان تنجذب الانيونات التي حول المواقع التي فيها Al من تلك التي تكون فارغة.

تعتبر بلورة المعدن من البلورات ذات الميول الثلاث. حيث تكون إبعاد المحاور البلورية والزوايا كما يلي :-

a : 5.139 ± 0.014 A°
b : 8.932 ± 0.016 A°
c : 7.371 ± 0.019 A°
$\propto$: 91.6° ± 0.2°
β : 104.8° ± 0.2°
δ : 89.9° ± 0.1°

لذا يكون الحيود للمعدن (001) d في التشخيص بواسطة X-ray

$$d\ (001) = C(1-Cos^2\propto - Cos^2\beta)^{1/2} = 7.15\ A^6$$

يعتبر الكاؤولينيت ذو نشاط غروي ضعيف، بما ذلك اللدانة والتماسك والانتفاخ والإنكماش. تنتج الشحنة فيه من تحلل مجموعات الهيدروكسيل في حواف المعدن، وهي معتمدة على الـ pH "pH dependent".

مجموع الشحنة للوحدة (− 8، −20) (16، 12)، فالمحصلة صفر وقد توجد بنسبة ضيئلة جداً.

مناطق تواجد معدن الكاؤلينايت :

يعتبر معدن الكاؤلينايت من معادن الطين الشائعة في ترب المناطق الحارة الرطبة ويعتبر من نواتج التجوية الحامضية. حيث تقل كمية في الطبقات السطحية من التربة وخصوصاً في أجزاء الطين الخشنة عند تقدم التجوية. حيث بينت الدراسات التي أجريت في أمريكا إن توزيع الكاؤلينايت في الجزء الخشن من الطين ((2-0μm) تتغير تبعاً للعمق حيث كان 17% في طبقات A_3 و A_1 (0-13cm) و 26% في طبقات (B_{22} و B_2 و B_1) (13−74 سم) وكان 36% في B_3 (74-102cm) ويكون سائداً في ترب ultisols و Oxisols.

وبينت الدراسات بان معدن الكاولينات يترسب أو يتكون في محلول Si ، Al خلال درجة تفاعل (pH) واطئة حيث يتراوح الـ pH فيها (2–4) عندما تكون نسبة Si : Al هي 10 :1.
أما في الترب العراقية فقد ذكر Al-Rawi et. al (1976) وجود الكاؤلينات في الترسبات الحديثة لنهر دجلة بكميات اعلي مقارنةً بترسبات نهر الفرات. كذلك بينت الدراسات التي أجريت على ترب شمال العراق بتواجد المعدن في مناطق السليمانية (بكره جو وسهل شهروز) ولكن بكميات قليلة جداً وسبب هذه القلة يعود إلى الطبيعة الكلسية (تواجد الرواسب الكلسية) في الترب العراقية وسيادة تواجد ايونات الكالسيوم (ذائبة أو متبادلة) الأمر الذي يؤدي إلى استحالة تكون هذا المعدن.

الصفات الكيميائية لمعدن الكاولينات:

(1) الإحلال المتماثل Isomorphous substitution

بينت الدراسات حدوث عملية إحلال متماثل لايون الحديد حيث وجد بان ما يقارب 0.05–0.41 ذرة من ايون ألحديديك Fe^{3+} قد حصل لها إحلال مع عنصر Al^{3+} لكل وحدتين من وحدات الاوكتاهيدرا.

كما وجد انه يمكن أن يحدث إحلال لايون الحديدوز Fe^{2+} في وحدات الاوكتاهيدرا لمعدن الكاؤلينات. يظهر تبرقش في معدن الكاولينات Iron.stained Ka. والتي تحوي حوالي 2.46% حديد وهذا خير دليل على حدوث عملية إحلال لايون الحديد حيث بينت النتائج بان معظم محتوى هذا التبرقش هو ايون ألحديديك Fe^{3+} كما وجد أن هناك تواجد لعنصر التيتانيوم (Ti) في تركيب معدن الكاؤلينات وكانت نسبته 1.4% تقريباً.

(2) السعة التبادلية الكاتيونية Cation Exchange Property

بينت الدراسات أن معدن الكاؤلينات يحمل شحنات سالبة دائمية (Permanent negative charge) على سطوح طبقة التتراهيدرا فقط والتي نتجت من إحلال الألمنيوم Al^{3+} محل Si^{4+} في وحدات التتراهيدرا.

ولا جل فهم عملية ظهور الشحنات السالبة على سطح المعدن وبالتالي زيادة سعته التبادلية أجريت عدد من الدراسات في هذا المجال وقد ارجع السبب إلى النقاط الآتية :–

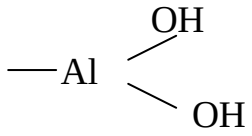
أ –تواجد المعدة على هيئة معدن متداخل Inter satisfied mineral أي قد يتواجد المعدن متداخلا مع معاده أخرى مثل السمكتايت، المايكا، والمونتمورلينايت

ب تواجد المسامات الداخلية في بلورات المعدن والتي بدورها تؤثر على معدل حركة الايونات وعلى المساحة السطحية للمعدن وبالتالي تؤثر على السعة التبادل الكلية له

3– ظهور الشحنة الموجبة positive charge of kao.

ترجع الشحنة الموجبة في معدن الكاؤلينايت إلى موقع الحواف. إي ان الشحنة الموجبة في المعدن تظهر على حواف السطوح المستوية والتي تعمل على كسب البروتون (H^+) من المحيط ألحامضي

ويمكن توضح هذه الشحنة الموجبة



وتعتبر هذه الشحنات من نوع الشحنات المعتمدة على pH وتسمى pH dependent charge وتكون عادة نقطه التعادل الكهربائي لمعدن الكاولينايت iso electric pH وتحصل عند pH بحدود (5_4).

أي ظهور هذه الشحنة الموجبة على حواف المعددة ستؤدي إلى تقليل السعه التبادلية الكاتتونية وتقليل الموقع السالية .وان احتمالية تواجد الشحنات الموجبة قد تكون ناتجة من الإحلال المتماثل لـ Ti^{4+} بدلا من Al^{3+} أو احتمالية تعرض أو تكشف الألمنيوم في طبقة الاوكتاهيدرا .

4- ظاهرة الترسب والانتشار في معدة الكاولينايت flocculation and Dispersion of kao.

إن عملية ترسب الكاولينايت في حالة غياب الأملاح ترجع بالأساس إلى الترابط بين الشحنات الموجبة في الحواف مع الشحنات السالبة في السطوح المستوية للمعدن مكونة ما يسمى بارتباط وجه إلى حافة edge-to-face أما النوع الثاني في هذا الارتباط هو الذي يدعى وجه إلى وجه face-to-face والذي تم عن طريق الأملاح وخصوصاً تلك الأملاح الحاوية على ايونات ثلاثية أو ثنائية .

أما ظاهرة الانتشار في المعدن فتتم عن طريق منع الكايتونات المتبادلة من الارتباط إلى السطوح السالبة في المعدن. وهذا المنع يعتمد على شحنة هذه الكاتيونات وزيادة الإذابة. ويعتبر الصوديوم من العناصر المهمة في هذا المجال وذلك لما له من شحنة أحادية مع الفلم المائي الكبير الذي يحيط به (Hydration shall)

الخصائص الفيزيائية لمعدن الكاولينايت .Physical Properties of Kao

ترجع المساحة السطحية للمعدن بالدرجة الأساس إلى السطوح المستوية الخارجية مضاف إليها الحواف. لكن لوحظ في بعض الأحيان بان عملية تداخل المعدن مع المعادن الأخرى وتواجد الفراغات المسامية في الطبقات الداخلية تلعب هي الأخرى دوراً في زيادة المساحة السطحية للمعدن. وعموماً تتراوح المساحة السطحية للمعدن بين 5-14.5 م2 \غم .

أما كثافة المعدن فقد تصل إلى 2.63 غم \سم 3 ويرجع الانخفاض إلى تواجد الفراغات المسامية في طبقاته الداخلية.

طرق تشخيص معدن الكاولينايت .Identification of Kao

1-الأشعة السينية X-ray :

إن الطرق المستعملة في تشخيص معادن الطين والتعرف عليها ومنها طريقة الأشعة السينية X-ray والتي يمكن فيها تحديد حيود الأشعة التي تمثل المعدن عند 7.2و 3.5 Aْ وهذا في حالة عدم وجود معدن الكلورايت. حيث يعمل الأخير على تأثير قراءة الحيود الخاص بالمعدن وخصوصاً في الحيود الثاني حيث يعطي الكلورايت حيودْ A 3.54 .

وتستند الطرق المستخدمة في السابق على فكرة تحطم احد هذين المعدنين والفحص عن الثاني للتأكد من وجوده. وهناك طريقتين الأولى بالتسخين إلى 550 مْ حيث يتحطم الكاولينايت والثانية إذابة الكلورايت باستخدام الحوامض بينما يقاوم الكاولينايت هذه المعاملة.

بينت الدراسات إن طريقة تحطم الكاؤلينايت بالتسخين لا يمكن الاعتماد عليها وقد تؤدي إلى استنتاجات خاطئة، حيث لوحظ تحطم بعض أنواع الكلورايت (الضعيف التبلور) عند درجات الحرارة الواطئة. كما لوحظ غياب الانعكاس الثاني والثالث والرابع لكلورايت عند التسخين. وتوجد أيضا بعض أنواع الكاؤلينايت التي تقاوم التسخين حتى 600 مْ ولأكثر من ساعة .

2- طريقة التحلل الحراري التفاضلية Deferential thermal Analysis .

حيث يظهر المعدن تفاعلاً داخلياً عند درجة حرارة 550مْ ولكن في بعض الأحيان يحصل تداخل للقراءة مع المعادن الأخرى. ولكن تعتبر هذه الطريقة مناسبة لتشخيص المعدن في حالة توفر عينة مثالية للقياس .

3- طريقة المجهر الاليكتروني Electron Microscope

يظهر معدن الكاولينايت شكل سداسي سليم الحواف متقارب الإضلاع .

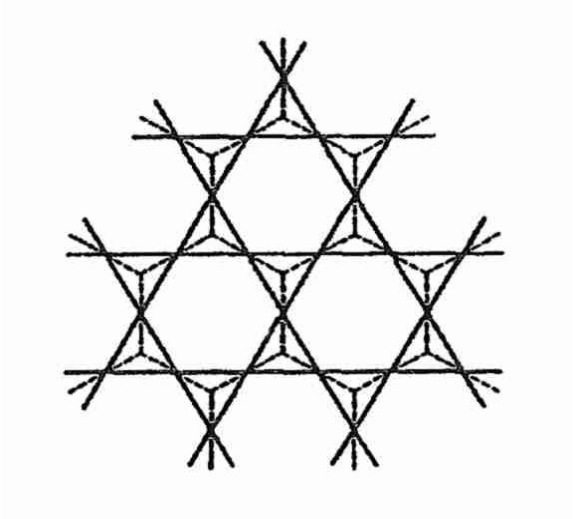
المايكا Mica

تعتبر المايكا من معادن 1 :2 Phyllo-silicate minerals ذو كاتيونات داخلية قوية الارتباط لموازنة الشحنة الخارجية العالية لهذا المعدن. وتضم مجموعة معادن المايكا معادن عدة ولكن سوف يركز الاهتمام على معادن المايكا الحاوية على ايون البوتاسيوم كايون داخلي وذلك لما له من أهمية قصوى في معظم الترب. والمايكا في التربة أصلها موروث من مادة الأصل حيث توجد في عدة صخور Shales و Schists و gnisses.

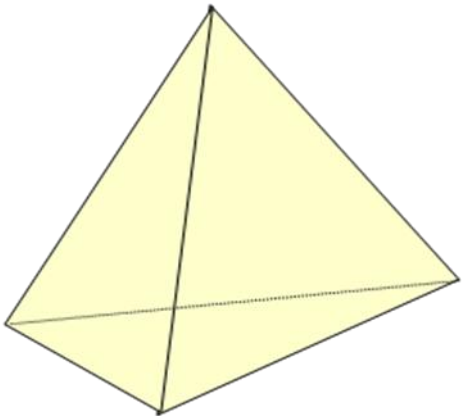
يمكن للمايكا إن تتحول إلى معادن 1: 2 (معادن سليكا) أخرى وخصوصاً معدن الفيرميكيولايت والتي عندها تتحول المايكا بواسطة إحلال الايونات غير المتبادلة (الداخلية) وبصور عامة البوتاسيوم. وتوجد المايكا في التربة بصورة طباقية مع معادن 1: 2 إي جزء مايكا وجزء معادن 1 :2 (Interstratified minerals) وبناءاً على إزاحة البوتاسيوم من المايكا تعتبر مصدراً مهماً لتغذية النبات بعنصر البوتاسيوم. وتمتاز الترب حسب قابليتها على إعطاء البوتاسيوم اعتماداً على نوع وكمية وحجم دقائق المايكا وعلى العوامل الخارجية المؤثرة على إزاحة البوتاسيوم او تثبيته كعملية الانتفاخ والجفاف للتربة. وتعتبر المايكا ثنائية الاوكتاهيدرا Dioctahedrall mica مثل (المسكوفايت) أكثر مقاومة لعملية التجوية من المايكا ثلاثية الاوكتاهيدرا Trioctahedrall mica (البايوتايت).

الخواص التركيبية لمعادن المايكا Structural properties

كما ذكرنا تعتبر المايكا من معادن phyllo-silicate والتي عادةً تتكون من وحدات التتراهيدرا المرتبطة باتجاهين وتتركب من T_4O_{10} او T_2O_5 حيث T يمثل الكاتيونات في التتراهيدرا. وفي هذه المعادن يلاحظ أن ثلاثة من ايونات الاوكسجين في وحدة التتراهيدرا ترتبط فقط مع ثلاثة من التتراهيدرا الأخرى ونتيجة لهذا الارتباط تكون التتراهيدرا حلقات سداسية بينها وكما في الشكل :



حيث يطلق على ايونات الأوكسجين المشاركة بـ basal –O وعلى ايون الأوكسجين غير المشارك بـ apical –O . ويمكن تصور ايون الأوكسجين غير المشارك على انه بروز يظهر من خلال الايونات المشاركة basal-O إلى داخل الطبقات كما في الشكل.

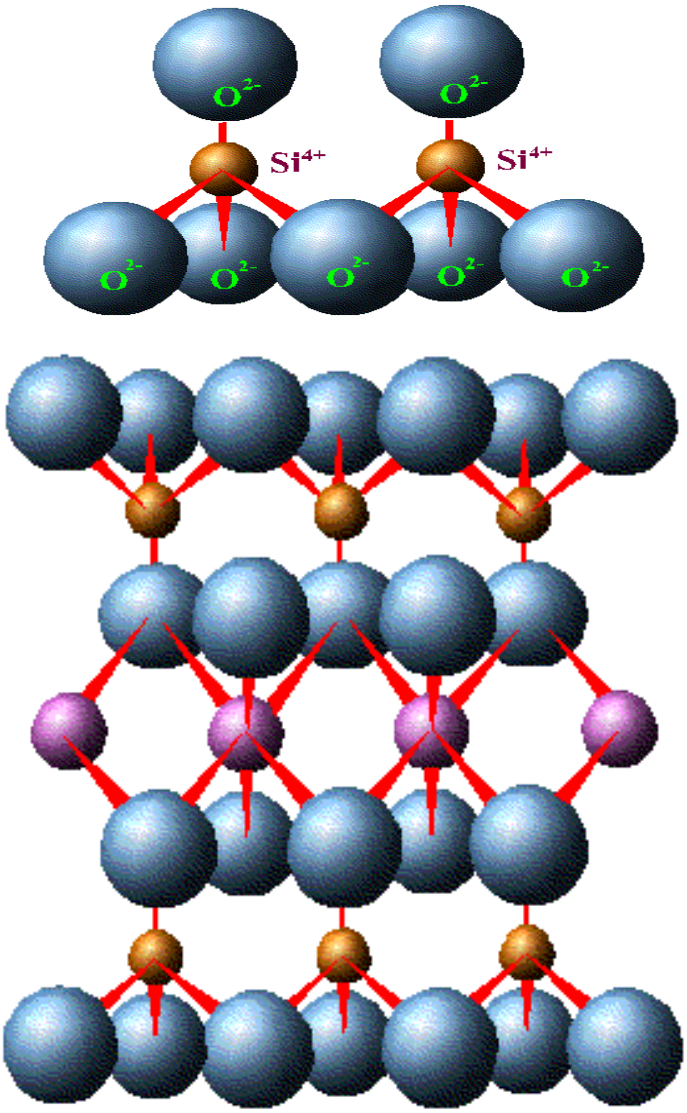


إن مجموع الكاتيونات والانيونات يطلق عليها Planes (بمستوى واحد) ومجموع Planes يتكون Sheet ومن مجموع الـ Sheets تتكون Layer.

فعلى سبيل المثال تعتبر المايكا من معادن 1: 2 إي تحتوي على 2 Sheets من التتراهيدرا وواحد 1-Sheet من الاوكتاهيدرا.

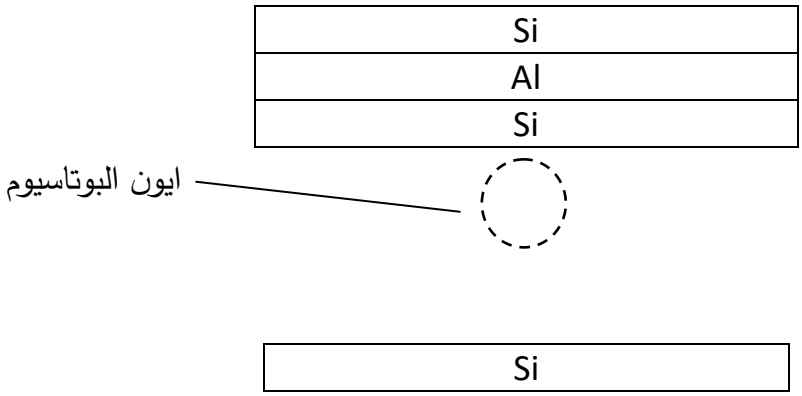
التركيب البنائي لمعدن المايكا Structural unit of mica

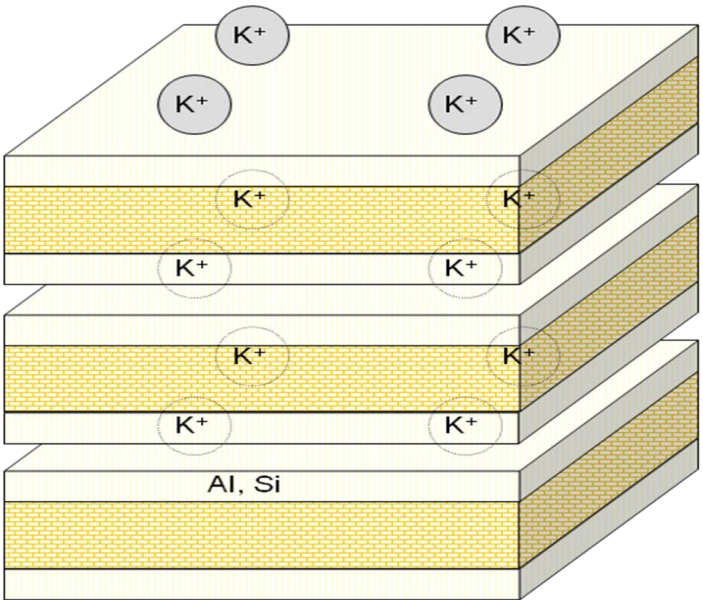
يتكون التركيب البنائي لمعدن المايكا من طبقتين من التتراهيدرا Two tetrahedral sheets وبينها طبقة اوكتاهيدرا Octahedra sheet إي أنها من معادن 1 : 2 ويكون الارتباط بين وحدات التتراهيدرا والاوكتاهيدرا عن طريق قمم وحدات التتراهيدرا التي تندفع إلى طبقة الاوكتاهيدرا مكونة معها طبقة ثابتة مكونة من إزاحة أو إحلال ايونات الأوكسجين محل ايونات الهيدروكسيل.



إن وحدة تركيب معدن المايكا مشابهة إلى وحدة تركيب معدن المونمورلينايت عدا إن بعض ايونات السليكون يتم إزاحتها عن طريق إحلال ايون الألمنيوم في وحدة التتراهيدرا مع معادلة النقص في الشحنة عن طريق ايونات البوتاسيوم. وفي المايكا جيدة التبلور Well-

crystallized mica تكون هناك $\frac{1}{4}$ ايونات السليكون تعوض بواسطة الالمنيوم لذلك يكون هناك معادلة للنقص في الشحنة عن طريق ايونات البوتاسيوم اي ان يكون النقص هو (2 شحنة) لكل وحدة بلورية واحدة. وان الطبقات يكون امتدادها على طول المحورين a,b.





mica (muscovite)

في معدن المسكوفايت Muscovite الذي يعتبر من معادن ثنائية الاوكتاهيدرا حيث إن 2/3 المواقع البلورية تكون مملوءة بايون الألمنيوم ويكون تركيبها العام

$$K_2(Si_6\text{-}Al_2)Al_4O_{20}(OH)_4$$

ونسبة المكونات تكون 11.8% K_2O ، 45.2 % SiO_2 ، 38.5 % Al_2O_3 و 4.5% H_2O

- Dioctahedra (Muscovite)

$K_2 (Si_6Al_2) (Al_4) O_{20} (OH)_4$

- Trioctahedra (Biotite)

$K_2 (Si_6Al_2) (Mg, Fe)_6 O_{20}(OH)_4$

إما معدن البايوتايت Biotite تعتبر من معادن ثلاثية الاوكتاهيدرا .Trioc حيث تكون جميع المواقع في الاوكتاهيدرا مشغولة أما بـ Mg^{+2} / Fe^{2+} أو Fe^{3+} وتركيبها العـام

الشحنات على طبقة معدن المايكا : $K_2 (Si_6Al_2) (Mg, Fe)_6O_{20}(OH)_4$

K^{+1} ———————————— +1

$6O^{-2}$ ———————————— 12-

$3Si^{+4}$ $1Al^{+3}$ ———————————— 15+

$4O^{2-}$ $2(OH)^{-}$ ———————————— 10-

$4Al^{+3}$ (Dioctahedral) ———— 12+

6R (Trioctahedralm R =Mg^{+2}, Fe^{+2} , Fe^{+3} Li^{+} Ti^{+3})

$4O^{-2}$ $2(OH)^{-}$ ———————— 10-

$3Si^{4+}$ $1Al^{3+}$ ———————— 15+

$6O^{-2}$ ———————— 12-

K^{+1} ———————— 1+

لقد بينت الدراسات بان طبقة التتراهيدرا لها دوراً ثانوياً في تحديد البعد على المحور b عكس ما كان متصوراً سابقاً بأنها هي التي تحدد البعد بصورة مبدئية.

هناك نوعين من المايكا هي :

1- المايكا ثنائية الأوكتاهيدرا Diocta $K_2(Si_6Al_2)Al_4(OH)_4O_{20}$ (Muscovite)

2- المايكا ثلاثية الأوكتاهيدرا $K_2(Si_6Al_2)(Mg, Fe)_6 O_{20} (OH)_4$ (Biotite)

كما هو معروف في معادن الطين انه في وحدات ثنائية الاوكتاهيدرا تكون 2/3 المواقع البلورية مشغولة بايون الألمنيوم و 1/3 فارغ. أما في ثلاثية الأوكتاهيدرا فتكون كل المواقع البلورية مشغولة بايون المغنيسيوم. هذه الظاهرة في معادن المايكا تؤثر في قابلية المعدن في مسك ايون البوتاسيوم حيث تكون الـ Dioctahedra mica لها قابلية أعلى من Trioctahedra mica في مسك البوتاسيوم والسبب يعود إلى أن الفراغات غير المشغولة في ثنائية الأوكتاهيدرا تكون مرتبة بشكل منتظم وغير عشوائي في الهيكل البنائي للمعدن وان الرابطة O-H أو بمعنى أدق OH في ثلاثية الأوكتاهيدرا يكون طرفها الهيدروجين H^+ متجهه نحو ايون البوتاسيوم الأمر الذي يسبب قوة تنافر بين H^+ و K^+ اما في وحدات ثنائية الأوكتاهيدرا فتزاح وحدات OH نحو الأماكن غير المشغولة (الفراغات) وبذلك يبتعد الطرف الهيدروجين عن K^+ الأمر الذي يؤدي إلى زيادة قوة مسك K^+ في ثنائية الأوكتاهيدرا كما في الشكل :

وقد علل Rich 1972 سبب ذلك إلى:

1- إن طبقة الاوكتاهيدرا مساوية بإبعادها لطبقتي التتراهيدرا في معادن ثلاثية الاوكتاهيدرا، بينما تكون طبقات الاوكتاهيدرا في معادن ثنائية الاوكتاهيدرا مما يساعد على حجب تحرر البوتاسيوم وعرقلته من بين الطبقات لمعادن ثنائية الاوكتاهيدرا.

2- القطبية الثنائية لايون OH^- حيث ان ايون OH^- المرتبط بايون الـ Al يخلق وسطا أكثر سالبية في معادن ثنائية الاوكتاهيدرا مما يساعد على زيادة قوة مسك البوتاسيوم بالمقارنة مع معادن ثلاثية الاوكتاهيدرا التي تمتاز بان ايون H^+ يكون عموديا على ايون الأوكسجين ليكون وحدة ايون الهيدروكسيل مما يحجب تأثير الأوكسجين في مسك البوتاسيوم وبهذا تكون قدرة المعادن على تحرر البوتاسيوم كالتالي:

البيوتايت > المسكوفايت > الفلدسبار

تحولات معادن المايكا الى معادن 2:1 المتمددة

Transformation to expanded 2:1 minerals

ان تحولات معدن المايكا الى معادن 2:1 المتمددة بواسطة تبادل البوتاسيوم مع الكاتيونات المتادرتة قد جلبت انتباها كبيرا في السنوات الاخيرة وذلك لما لها من اهمية كبيرة في عملية تغذية النبات. ويمكن تبسيط عملية التحول هذه بالمعادلات التالية :

-K + Hydrated exchangeable cation Expanded 2:1 minerals

Mica ⟹ (vermiculite and smectite

وعلى ضوء هذا التحول إي استبدال البوتاسيوم بالكاتيونات المتادرتة سيعقبة تحول في تركيب المعدن عن طريق التجوية التي تتم عن طريق

1- تجوية الطبقات Layer weathering

2- تجوية الحواف Edge weathering

العوامل المؤثرة في تحولات المايكا إلى المعادن 1: 2 :

إن أهم العوامل التي تؤثر في تحولات معادن المايكا هي :

(1) طبيعة ونوع المعدن Natural of Mineral

(2) حجم دقائق معدن المايكا Mica Particle size

(3) خواص المحيط الخارجي Characteristics of surrounding environment

(1) طبيعة ونوع المعدن:

تختلف معادن المايكا عن بعضها من حيث قابليتها على إزاحة البوتاسيوم في طبقاتها الداخلية فعلى سبيل المثال تمتاز المايكا ثلاثية الأوكتاهيدرا بقابلية أعلى على إزالة البوتاسيوم من المايكا ثنائية الأوكتاهيدرا والسبب يعود إلى ميلان البروتون (H^+) للحركة نحو المواقع الكاتيونية الفارغة في طبقة الأوكتاهيدرا في المايكا ثنائية الأوكتاهيدرا الأمر الذي يؤدي إلى انحراف H^+ عن البوتاسيوم K^+ ويصبح في مواجهة $O^=$ من مجموعة OH^- الأمر الذي يؤدي إلى زيادة المسك في معادن ثنائية الأوكتاهيدرا.

(2) حجم دقائق المايكا

درست إزاحة البوتاسيوم من معادن المايكا في تجارب مختبرية إي عملية تجوية صناعية (artificial weathering) وبينت الدراسات إن المايكا ذات الدقائق الناعمة لها قابلية أعلى على إزاحة البوتاسيوم من الدقائق كبيرة الحجم.

(3) خواص المحيط الخارجي

يلعب تأثير المحيط الخارجي على تحولات المايكا دوراً كبيراً حيث إن أهم العوامل المشتركة في التأثير على تحولات المايكا هي:

(1) طبيعة ونشاط الايونات المختلفة في محلول التربة

Nature and activity of ions in soil solution

(2) الحرارة Temperature

(3) جهد الاختزال Eh

(4) الترطيب والجفاف Wetting and drying

طبيعة تواجد معدن المايكا

تعتبر معظم المايكا الموجودة في التربة موروثة من مادة الأصل حيث تتجوى إلى معادن أخرى بفعل عوامل التجوية مع الزمن. وتكون سائدة في الترب الفتية إي التي عانت قليلاً من عوامل التجوية.

إما في الترب التي عانت من عوامل التجوية الشديدة فيلاحظ إن المايكا تتواجد فيها على هيئة متداخلة مع معادن 1:2 المتمددة. وتكون المايكا ثنائية الأوكتاهيدرا أكثر سيادة من المايكا الثلاثية الأوكتاهيدرا. ويعتبر معدن المسكونايت من أكثر المعادن (معادن المايكا) مقاومة للتجوية حيث يتواجد بنسبة 6% في دقائق التربة التي تتراوح حجومها بين 20–200 µm. ونجد أن معادن المايكا تزداد في التربة مع العمق ويعود السبب في ذلك لما تعانيه من شدة التجوية في الطبقات السطحية عدا بعض الحالات التي تكون كميتها عالية في السطح بسبب نقلها مع الريح من مناطق كانت أصلا بها.

الصفات الكيميائية للمايكا

(1) السعة التبادلية الكاتيونية : CEC

تعتبر السعة التبادلية للمايكا قليلة مقارنةً بمعادن 1 : 2 المتمددة مثل المونتمورلانايب والفرمكيولايت والسبب لان الكاتيونات الداخلية Interlayer Cations في هذه المعادن ذات قابلية للتبادل بينما في المايكا تكون غير متبادلة وعلى هذا الأساس تعتمد الـ CEC في المايكا على الشحنات الخارجية للمعدن والتي هي قليلة وتشكل نصف ما موجود في معدن الفرمكيولايت. لذا فان CEC لها بحدود 40meq/100g.

(2) تبادل الكاتيونات الداخلية لمعادن المايكا

إن عملية التبادل لكاتيونات البوتاسيوم K^+ الموجودة في الطبقات الداخلية قد ذكرت سابقاً.

الصفات الفيزيائية للمايكا : Physical Properties

تظهر معادن المايكا انشطاراً أو انفصالاً على طول مستويات ترتيب صفائح المعدن. وتعود سرعة تجوية المعدن فيزيائياً إلى قلة صلادة المعدن مقارنةً ببقية معادن الطين. كما أنها غير موصلة للحرارة والكهربائية وعلى هذا الأساس تستعمل وخصوصاً المسكوفايت في الصناعة كعوازل كهربائية.

تشخيص معادن المايكا

(1) الأشعة السينية:

يمكن الاستدلال على معادن المايكا (Muscovite , Biotite and illite) في خلال الحيودين القويين 10 ، 3.3 A° والحيود الضعيف 5A° . وبصورة عامة فان الحيود 10 A° للعينات المشبعة بالمغنيسيوم والجافة هوائياً . وتبقى هذه الحيود الثلاثة (10 ,5 and 3.3A°) بدون تغير في العينات المشبعة بالاثلين كلايكول والمشبعة بالبوتاسيوم والمسخنة إلى درجة حرارة 500 ْم.

يؤثر نوع الكاتيون الموجود في الطبقة الأوكتاهيدرا على شدة الحيود الأول وبصورة خاصة على الحيود الثاني 5A° . ففي حالة المسكوفايت (نوع الايون Al في الأوكتاهيدرا) فيكون الحيود الثاني (5A°) قوي جداً. بينما في حالة وجود ايون الحديد (iron –rich mica) مثل (Biotite) (يكون ايون الحديدوز شاغلاً طبقة الأوكتاهيدرا) فيكون الحيود 5A° ضعيف أو مفقود في بعض الأحيان.

(2) التفاعل التفاضلي الحراري (DTA)

عند تسخين معادن المايكا الى درجة حرارة 1200ْ م فان هناك عدة تغيرات تحصل للمعدن منها استبعاد ايون الهيدروكسيل في التركيب وإعادة التبلور . حيث يتحول M-OH. (M = الكاتيون) إلى M-O في طبقة الأوكتاهيدرا لذلك ستحصل عدة تفاعلات داخلية وخارجية كما يلي .

DTA	ثنائية الأوكتاهيدرا
المسكوفايت	800-900 C° داخلي
	1100 C° داخلي
	350 C° خارجي
الالايت	100-200 C° داخلي
	550 C° متوسط خارجي
	900 C° صغير داخلي
	ثلاثية الاوكتاهيدرا
البايوتايت	100-1200 C° داخلي
	350 C° داخلي
	700-800 C° كبير خارجي

المجهر الاليكتروني Electron Microscope

يمكن تشخيص معادن المايكا بواسطة المجهر الاليكتروني من خلال ظهورها على هيئة صفائح رقيقة. وفي حالة وجود K أو Na تظهر صفائح المايكا واضحة المعالم. وفي حالة الالايت تظهر صفائح رقيقة ولأن الروابط الداخلية ضعيفة فيكون تشخيص الدقائق غير واضح.

معادن طين **محاضرة 8** **د. أكرم عبد اللطيف ألحديثي**

معدن الفيرمكيولايت Vermiculites

يعتبر من معادن الطين المهمة، ومن المعادن واسعة الأنتشار وله قابلية على تثبيت البوتاسيوم . وهناك نوعين من هذا المعدن هما :-

1 – Di-octahedral vermiculite والمتحول من معدن المسكوفايت .

2 – Tri-octahedral vermiculite والمتحول من البايوتايت .

يتواجد الفيرمكيولايت في الترب الرطبة عالية الأمطار والشبه استوائية. ويتواجد الفيرمكيولايت الثنائي الأوكتاهيدرا بصورة أوسع انتشارا من الثلاثي الأوكتاهيدرا، كمل يقل عادة مع العمق داخل مقد التربة .

تكوين معدن الفيرمكيولايت :

يتكون المعدن نتيجة لتحول معادن المايكا ونتيجة لهذا التحول الذي يتم وفقاً للمراحل التالية :

1) إزالة البوتاسيوم K – release .

أن عملية إزالة البوتاسيوم من معدن المايكا وتحوله إلى معدن الفيرمكيولايت والأسباب المؤثرة على هذه الإزاحة (نوقشت سابقاً) .

2) أكسدة الحديد Oxidation of iron .

أن الحديد الموجود في معدن البايوتايت يكون عادةاً في حالة مختزلة بينما يكون معظمه في معدن الفيرمكيولايت بحالة مؤكسدة. ففي عملية التحول يفقد قسم كبير من الإيونات الموجودة في طبقة الأوكتاهيدرا الأمر الذي يؤدي إلى زيادة المواقع الأوكتاهيدرية ويرافق هذا الفقد قصر في طول المحور b . والحديد من بين هذه الأيونات أما أن يفقد إلى المحلول أو يترسب. ففي المحيط القاعدي أو المتعادل فأن نقصان الشحنة في المعدن نتيجة لأكسدة الحديد في البايوتايت كافية لتكوين معدن المونتمورلينايت، بينما في المحيط الحامضي تبقى شحنة المعدن عالية والسبب يعود إلى أنه نتيجة لعملية أكسدة الحديد فأن النقص في الشحنة يتعادل بإزاحة قسم من المغنسيوم Mg أو الحديد Fe من طبقات الأوكتاهيدرا مما يبقى الشحنة عالية الأمر الذي يقود إلى تكون معدن الفيرمكيولايت وكما يلي :

$$\textbf{Mica} \xrightarrow[\textbf{+ فقد في البوتاسيوم أكسدة الحديدوز}]{\textbf{محيط قاعدي أو متعادل}} \textbf{Montmorillonite}$$

محيط حامضي + فقد بوتاسيوم

Mica ⟶ **Vermiculite**

3) ترتيب مجاميع الهيدروكسيل Hydroxyl Orientation .

كما ذكرنا سابقاً في موضوع معدن المايكا حيث تترتت مجاميع الهيدروكسيل في ثلاثية الأوكتاهيدرا بحيث يكون أتجاه الهيدروجين نحو البوتاسيوم في الطبقات الداخلية ويكون المسك للبوتاسيوم واطئ بينما تترتب مجاميع الهيدروكسيل في ثنائية الأوكتاهيدرا بحيث يكون أتجاه الهيدروجين نحو الفراغ الأمر الذي يؤدي إلى زيادة مسك البوتاسيوم في هذه المعادن وبالتالي تتوقع إلى المايكا ثنائية الأوكتاهيدرا تتحول إلى فيرمكيولايت ثنائي الأوكتاهيدرا ببطئ شديد مقارنة بتحول المايكا ثلاثية الأوكتاهيدرا إلى فيرمكيولايت ثلاثي الأوكتاهيدرا .

6. Typical chemical analysis

Element	% by Weight
SiO_2	38 to 46
Al_2O_3	10 to 16
MgO	16 to 35
CaO	1 to 5
K_2O	1 to 6
Fe_2O_3	6 to 13
TiO_2	1 to 3
H_2O	8 to 16
Other	0.2 to 1.2

Typical physical properties of exfoliated vermiculite

Color:	Light to dark brown
Shape:	Accordion-shaped granule
Bulk density :	64-160 kg/m ^{3} 4-10 lb/ft ^{3}
Moisture loss at 110°C (230°F):	4 to 10 %
pH (in water):	6 to 9
MOH Hardness:	1 to 2
Sintering temperature:	1150 to 1250°C 2100 to 2280°F
Cation exchange capacity	50 to 100 meq100g
Specific heat:	0.84 to 1.08 kJ/kgK 0.20 to 0.26 kcal/kgK 0.20 to 0.26 Btu/lb F
Water holding capacity :	220 to 325% by weight 20 to 50% by volume

الصفات الكيميائية :

1 – السعة التبادلية الكايتونية CEC .

تبلغ السعة التبادلية للفيرمكيولايت حوالي 159 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

2 – التثبيت الأيوني Ion fixation .

يعمل الفيرمكيولايت على تثبيت كل من Cs , Rb , NH_4 , K . فقد بينت الدراسات أن سبب هذا التثبيت يعود إلى ملائمة حجم الفتحة السداسية في طبقة النتراهيدرا مع حجم هذه الكاتيونات .

طرق تشخيص معدن الفيرمكيولايت Identification of vermiculite .

1) الأشعة السينية :

يبلغ الحيود الأول لمعدن الفيرمكيولايت بين 14 – 15 A° حيث تظهر عند هذا الحيود العديد من المعادن منها السمكتايت والكلورايت والفيرمكيولايت. وبغية التفريق بين هذه المعادن يلاحظ في العينة المشبعة بالمغنيسيوم والمجففة هوائياً فأن الحيود الثاني لمعدن الفيرمكيولايت يكون عند 14.3 A° وعند تشبيع العينة بالبوتاسيوم فأن هذا الحيود سوف ينضغط ويتراجع إلى 10 A° بينما تعطي المشبعة بالأثلين كلايكول حيود عند 17 – 18 A° في حين يعطي الموتمورلينايت حيود عند 14 A° .

2) التحليل التفاضلي الحراري DTA :-

فيرمكيولايت ثلاثي الأوكتاهيدرا حاوي على Ca ، Mg

150 C° داخلي
240 C° داخلي

الفيرمكيولايت المشبع بالليثيوم والباريوم والصوديوم

160 C° - 140 داخلي
800 C° داخلي
840 C° خارجي

3) المجهر الأليكتروني Electron micros copy .

Verm. **Kao.**

معدن الكلورات Chlorite .

يعتبر معدن الكلورايت من معادن 1 : 1 : 2 ويتواجد المعدن في الطبيعة على هيئة دقائق ناعمة جداً خضراء اللون. والكلورايت في التربة عادةاً موروث من مادة الأصل والتي هي عموماً أما صخور نارية أو متحولة أو من الممكن أن يتواجد على هيئة معدن متحول من معادن أخرى هي أما البايوتايت أو الهورنبلند (Hornblend) تكون درجة انتشاره وسيادته في التربة قليلة والسبب يعود إلى قلة ثباتية المعدن وإلى صعوبة تشخيصه وذلك بسبب تواجد معادن الكاؤلينايت .

التركيب البنائي لمعدن الكلورايت Structural properties of chlorite .

يتكون التركيب الكيميائي لمعدن الكلورايت من أربعة طبقات four layers ثلاثة منها بشكل طبقات 1 : 2 والتي هي مشابهة إلى تركيب معدن المايكا والتي تحتوي على طبقتين من التتراهيدرا أو طبقة واحدة من الأوكتاهيدرا وأن سمك (1 : 2) هو 10 A°. أما بقية التركيب فقد وصف في كثير من الدراسات على أساس أما : طبقة داخلية لصفيحة الهيدروكسيل interlayer hydroxide sheet أو طبقة أوكتاهيدرا أو من الممكن أن تكون طبقة بروسايت Brusite أو طبقة Gibbsite .

لذا يكون تقسيم التركيب العام لمعدن الكلورايت إلى ثلاثة مجاميع هي :-

1 – Di-octahedral chlorite : فيكون فيه 1 : 2 ، interlayer هي Di-octahedral في تركيبها .

2 – Di , tri-octahedral chlorite وفيه طبقة 1 : 2 هي Di بينما interlayer تكون Tri .

3 – Tri-octahedral chlorite وفيه تكون كل من طبقة 1 : 2 وألـ interlayer هما Tri .

The idealized Crystal Structure of Tri – Chlorite

السعة التبادلية الكايتونية لكلورايت

تعتبر السعة التبادلية الكاتيونية للكلورايت منخفضة حيث تتراوح بين 10–40 مليمكافئ/100 غم حيث تعطي طبقة 1 : 2 سعة تبادلية مساوية للسعة التبادلية للمايكا حيث تظهر الشحنة السالبة نتيجة الأحلال المتماثل لكل من Al^{3+} أو Fe^{3+} أو $C+^{3+}$ محل السليكون Si^{4+} في طبقة النتراهيدرا أما الطبقة الداخلية hydroxide interlayer فتحمل شحنة موجبة نتيجة لأحلال الأيونات الثلاثية مثل Al^{3+} ، Fe^{3+} محل الأيونات الثنائية مثل Mg^{2+} أو Fe^{2+} وأن الشحنة الموجبة الناتجة من هذا الأحلال تتعادل مع الشحنة السالبة الناتجة من طبقات 1 : 2 الأصلية ونتيجة لهذا الأحلال ومعادلة الشحنة تتدرج السعة التبادلية لمعدن الكلورايت .

تشخيص معدن الكلورايت

1) الأشعة السينية X – ray:- يعطي المعدن انعكاسه الأول عند 14 A° أو 14.4 A° وهذا الانعكاس يعتمد على درجة الإحلال للـ Al^{3+} محل Si^{4+} في طبقة النتراهيدرا أو Fe^{2+} أو Mg^{2+} محل Al^{3+} في طبقة الأوكتاهيدرا الأمر الذي يؤدي إلى تذبذب قراءة الحيود الأول بين 14 – 144 A° . وهذه القراءة لا تتغير في معاملات الأثلين كلايكول أو درجة التسخين إلى 550 مْ . للتميز بين السمكتايت والكلورايت فتتم من خلال التشبيع بالكالسيوم والمغنسيوم مع إضافة بضع قطرات من الأثلين كلايكول حيث يتمدد السمكتايت إلى 17 – 18 A° بينما يبقى الكلورايت على

وضعه الطبيعي كذلك تعطي العينة المشبعة بالبوتاسيوم قراءة للسمكتايت عند 12 A° وعند التسخين إلى 110 مْ تنضغط إلى 10 A° .

أما التمييز بين الكلورايت والفيرمكيولايت فيمكن المقارنة بينهما من خلال معاملة التشبيع بالبوتاسيوم حيث ينضغط الفيرمكيولايت إلى 10 A° بينما يبقى حيود 14 A° للكلورايت تايت في جميع المعاملات .

2) طريقة التحليل الحراري DTA .

600 C° داخلي كبير

750 C° خارجي متوسط

3) المجهر الأليكتروني .

المعادن المتداخلة Inter-stratified minerals

كما هو معروف إن معادن المايكا، الفيرمكيولايت، السمكتايت والكاؤلينات تتكون وحداتها البنائية من وحدات التتراهيدرا والاوكتاهيدرا. وهذه الوحدات أساسا تتكون من مستويات مختلفة من Si، Al ، Mg وكذلك O و OH . وتكون هذه الوحدات معادن الطين 1 : 1 والتي تشترك وحدات التتراهيدرا مع وحدات الاوكتاهيدرا مكونة معدن الكاؤلينايت. وكذلك معادن 1 :2 التي هي وحدتي تتراهيدرا مع أخرى اوكتاهيدرا كما في معادن المونتمورلينات، الفيرمكيولايت والمايكا. وقد تكون 1 : 1: 2 بالاشتراك بين وحدتي تتراهيدرا مع وحدة اوكتاهيدرا مع طبقة هيدروكسيل داخلية كما في معدن الكورايت. ونتيجة لهذا التشابه في التركيب البنائي الأساسي لمعادن الطين فمن الممكن أن ترتبط (تلتصق) هذه الوحدات إلى بعضها مكونة عدة طبقات أو وحدات بلورية مكونة ما يسمى بالمعادن المستطبقة .Interstratified min هذه لمعادن تلعب دوراً مهماً في التأثير على الكثير من صفات التربة المختلفة. حيث بينت الدراسات أن المعدن المستطبق على سبيل المثال مايكا – فيرمكيولايت له قابلية اعلي من المعدن الأصيل (المايكا) في عملية تثبيت البوتاسيوم.

تقسم المعادن المتداخلة عادةً إلى:

(1) المعادن المتداخلة المنتظمة Regular Interstratified

(2) المعادن المتداخلة غير المنتظمة Random Inter. Min.

(3)تجمع الطبقات مع بعضها Zonal Segregation of layer

المعادن المتداخلة المنتظمة :

تترتب المعادن المتداخلة المنتظمة مع بعضها بانتظام حيث تتعاقب طبقات السليكا بترتيب متناسق. فمثلاً إذا ارتبطت وحدة بلورية مكونة من طبقتين A مع طبقتين B فان النظام يترتب كما يلي : ABABAB وعلى هذه الأساس سيكون سمك وحدة الخلية هو مجموع A+B ، كذلك يمكن أن تترتب هذه الطبقات كما يلي AABAABAAB وبعض أنواع المعادن المتداخلة يعطى لها تسمية معدن مستقل (جديد) والبعض الأخر تبقى محافظة على أسماء المعادن الأصلية المتداخلة والمكونة للتركيب فمثلاً :

Mica – Semectite → Rectorite

Chlorite – Swelling chlorite → Corrensite

Biotite – Vermiculite → Hydrobiotite

المعادن المتداخلة غير المنتظمة

تعتبر هذه المعادن أكثر شيوعاً من المعادن المنتظمة وكذلك أكثر تعقيداً منها. وسبب التعقيد يعود إلى التوزيع العشوائي لطبقات السليكا فيما بينها وقد يحصل أن تتداخل أكثر من طبقتين في وحدة بلورية واحدة وان طرق تشخيصها بواسطة X-ray تعتبر معقدة هي الأخرى.

تجمع الطبقات مع بعضها

في هذه الحالة تتجمع عدة طبقات مع بعضها في محيط واحد أو قد تتجمع عدة معادن متداخلة مع بعضها مكونة ما يسمى بالتجمع المعدني وفي حالة قياسها أو فحصها بواسطة X-ray تعامل هذه التجمعات على أساس أنها معادن مستقلة وليست متداخلة وهي ذات أهمية بسيطة في التأثير في خواص الترب المختلفة.

المعادن المتداخلة Inter-stratified minerals

كما هو معروف إن معادن المايكا، الفيرمكيولايت، السمكتايت والكاؤلينات تتكون وحداتها البنائية من وحدات التتراهيدرا والاوكتاهيدرا. وهذه الوحدات أساسا تتكون من مستويات مختلفة من Si، Al ، Mg وكذلك O و OH . وتكون هذه الوحدات معادن الطين 1 : 1 والتي تشترك وحدات التتراهيدرا مع وحدات الاوكتاهيدرا مكونة معدن الكاؤلينايت. وكذلك معادن 1 :2 التي هي وحدتي تتراهيدرا مع أخرى اوكتاهيدرا كما في معادن المونتمورلينات، الفيرمكيولايت والمايكا. وقد تكون 1 : 1: 2 بالاشتراك بين وحدتي تتراهيدرا مع وحدة اوكتاهيدرا مع طبقة هيدروكسيل داخلية كما في معدن الكورايت. ونتيجة لهذا التشابه في التركيب البنائي الأساسي لمعادن الطين فمن الممكن أن ترتبط (تلتصق) هذه الوحدات إلى بعضها مكونة عدة طبقات أو وحدات بلورية مكونة ما يسمى بالمعادن المستطبقة .Interstratified min هذه لمعادن تلعب دوراً مهماً في التأثير على الكثير من صفات التربة المختلفة. حيث بينت الدراسات أن المعدن المستطبق على سبيل المثال مايكا – فيرمكيولايت له قابلية اعلي من المعدن الأصيل (المايكا) في عملية تثبيت البوتاسيوم.

تقسم المعادن المتداخلة عادةً إلى:

(1) المعادن المتداخلة المنتظمة Regular Interstratified

(2) المعادن المتداخلة غير المنتظمة Random Inter. Min.

(3)تجمع الطبقات مع بعضها Zonal Segregation of layer

المعادن المتداخلة المنتظمة :

تترتب المعادن المتداخلة المنتظمة مع بعضها بانتظام حيث تتعاقب طبقات السليكا بترتيب متناسق. فمثلاً إذا ارتبطت وحدة بلورية مكونة من طبقتين A مع طبقتين B فان النظام يترتب كما يلي : ABABAB وعلى هذه الأساس سيكون سمك وحدة الخلية هو مجموع A+B ، كذلك يمكن أن تترتب هذه الطبقات كما يلي AABAABAAB وبعض أنواع المعادن المتداخلة يعطى لها تسمية معدن مستقل (جديد) والبعض الأخر تبقى محافظة على أسماء المعادن الأصلية المتداخلة والمكونة للتركيب فمثلاً :

Mica – Semectite → Rectorite

Chlorite – Swelling chlorite → Corrensite

Biotite – Vermiculite → Hydrobiotite

المعادن المتداخلة غير المنتظمة

تعتبر هذه المعادن أكثر شيوعاً من المعادن المنتظمة وكذلك أكثر تعقيداً منها. وسبب التعقيد يعود إلى التوزيع العشوائي لطبقات السليكا فيما بينها وقد يحصل أن تتداخل أكثر من طبقتين في وحدة بلورية واحدة وان طرق تشخيصها بواسطة X-ray تعتبر معقدة هي الأخرى.

تجمع الطبقات مع بعضها

في هذه الحالة تتجمع عدة طبقات مع بعضها في محيط واحد أو قد تتجمع عدة معادن متداخلة مع بعضها مكونة ما يسمى بالتجمع المعدني وفي حالة قياسها أو فحصها بواسطة X-ray تعامل هذه التجمعات على أساس أنها معادن مستقلة وليست متداخلة وهي ذات أهمية بسيطة في التأثير في خواص الترب المختلفة.

١

دراسة التركيب البلوري للمعادن الطينية

لقد أمكن التعرف على التركيب الداخلي للتركيب البلوري للمعادن الطينية بواسطة استعمال الأشعة السينية (X-ray) حيث تمت بهذه الواسطة معرفة ترتيب الذرات أو مجاميع الذرات أو الجزيئات داخل البلورة الواحدة ومعرفة شكل هذه البلورة .

تكون المعادن الطينية بمجموعها بناء سليكاتي صفائحي بين طبقة وأخرى في الاتجاه المتعامد على القاعدة مسافة ثابتة هي البعد البلوري (d) وتعد هذه المسافة بمثابة العلامة الفارقة بين المعادن الطينية المختلفة.

من استعمال الأشعة السينية والمنحنيات الحاصلة عن انعكاس الأشعة السينية من أسطح البناء السليكاتي ألصفائحي نستطيع تحديد ما يلي :-

(1) نوع المعدن
(2) نوع الايون الموجب على مواقع التبادل .
(3) درجة التأدرت بالنسبة إلى نوع الايون المشبع به ومقدار الماء الداخلي في العلمية حيث أن لكل ايون قابلية معينة لمسك الماء.
(4)معرفة مقدار ما يحصل من تمدد في البعد (d) آو مقدار التقلص نتيجة لطرد الماء في عملية عكس التأدرت.
(5)معرفة ما يحصل من تثبيت بعض العناصر كالفسفور والبوتاسيوم.
(6)معرفة ما يحدث من تحول في المعدن نفسه إلى معدن مغاير.

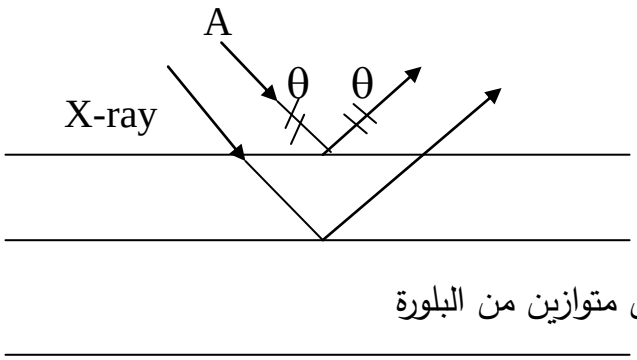
إن الأشعة السينية X-ray هي أشعة كهرومغناطيسية ذات طول موجي قصير يتراوح من 0.01 – 100 $\mathring{A}$ تستطيع السير في الفراغ وتمتلك قدرة فائقة والسير بخطوط منتظمة غير متأثرة بحقل كهربائي أو مغناطيسي ويستعمل لدراسة المعادن الطينية طول موجي ما بين 0.2 – 0.4 $\mathring{A}$.

إن الظاهرة الأساسية لعملية التحليل بواسطة الأشعة السينية المتفرقة والناتجة عن انعكاس الأشعة السينية الساقطة والمنعكسة عن سطوح طبقة الذرات المكونة لأسطح البلورة. حيث إن زاوية السقوط تكون دالة للمسافة ما بين أسطح السليكات الطبقية. وقد اوجد العالم براغ هذه العلاقة ووضعها بشكل قانون يعرف باسمه (Bragg’s low) وهو

$$\lambda\ n=2d\ \sin\theta$$

حيث إذا سقطت حزمة من الأشعة السينية المتوازية ذات طول موجي متجانس على نقطة وبزاوية سقوط مقدارها θ (ثيتا theta) فان هذه الأشعة تنعكس عند تركها عند زاوية مساوية إلى θ تماماً . والمخطط التالي يوضح هذا المسار .

$$\lambda\ n=2d\ \sin\theta$$



λ = طول موجة الأشعة

n = معامل الانكسار

θ = زاوية سقوط الأشعة

d = المسافة بين مستويين متوازين من البلورة

التحليل الحراري التفاضلي Differential thermal analysis (DTA)

عند تسخين المعادن يجري لفظ أو إطلاق للماء المرتبط بها بصورة ضعيفة وماء التبلور أيضا وكذلك تحطم البورات وتكوين معادن جديدة. مثل هذه التفاعلات يصاحبها امتصاص أو فقدان للحرارة. والتغيرات في درجات الحرارة التي تحدث بسبب هذا تثبت بمساعدة مزدوجة كهربائية (Thermocouple) تسجل على ورقة بواسطة أشعة ضوئية تعكس من مرآة الكلفانوميتر.

والمنحنيات الناتجة والتي تحصل عليها تسمى سجل الحرارة Thermo gramme أو منحنيات التسخين. والجهاز مصمم بالشكل التالي عند الفعل الاندوثيرمي (endothermic effect) (يجرى امتصاص الحرارة) ينعطف المنحنى الحراري نحو الأسفل بينما في حالة الفعل الاكسوثيرمي (exothermic effect) (يجري إطلاق للحرارة) ينعطف المنحنى الحراري نحو الأعلى من حالة الصفر أو الخط الثابت. إن مدى انعطاف المنحني الحراري نحو الأعلى أو الأسفل من الخط الثابت يعكس مدى الفرق في درجة الحرارة بين النموذج والمادة الحاصلة وهذا الفرق يعبر عن شدة التفاعل الجاري في المعدن (النموذج).

وللحصول على المنحنى الحراري نضع في إحدى جفتني الجهاز كمية معينة من النموذج (2–3 غم) المراد دراسته ونضع في الجهة الأخرى مادة خاملة مثل اوكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) لا تعاني من تغيرات عن تعرضها للحرارة. بعد ذلك نضع هاتين الجفنتين في المكان المخصص لها في الفرن وننزل قطبي المزدوج الحراري البلاتيني في هاتين الجفنتين بحيث يلامسا النموذج والمادة الخاملة. إن درجة حرارة المادة الخاملة ستزداد بانتظام عند زيادة درجة حرارة الفرن بسرعة منتظمة وكذلك ينطبق نفس الشيء على درجة حرارة النموذج في بداية الأمر. ولكن عند حدوث فعل حراري ما في النموذج فان درجة الحرارة للنموذج تصبح اعلي أو اقل من درجة حرارة المادة الخاملة حسب نوع الفعل الذي يمكن أن يكون اكسو أو اندوثيرمي والاختلاف في درجات الحرارة يستمر حتى نهاية الفعل وبعد ذلك فان درجة حرارة النموذج تعود مساوية لدرجة حرارة المادة الخاملة. وفي تلك الفترة الزمنية عندما تكون درجة حرارة إحدى القطبين في المزدوج الحراري تختلف عن درجة حرارة الأخر تتولد في الدائرة الكهربائية قوة دافعة كهربائية واتجاه التيار يعتمد على زيادة أو نقصان درجة الحرارة للنموذج بالمقارنة مع درجة حرارة المادة الخاملة وطبقاً لذلك تتحرك مرآة الكلفانوميتر المتصل بالمزدوج الحراري. إن الحزمة الضوئية الساقطة على المرأة تنعكس على ورقة التصوير المثبتة على جهاز دوار وعلى نفس الورقة يسجل درجة حرارة المادة الحاصلة وعند طبع ورقة التصوير يمكن كشف المنحنى الحراري التفاضلي (gramme Thermo) .

يوجد لكل معدن من المعادن منحنى حراري خاص به فمثلاً المنحنى الحراري لمعدن الكاؤلينايت يتصف بتأثيرين حراريين:الأول اندوثيرمي في درجة حراري 550 ْم (والتي يحدث فيها فقدان الماء وتفتت الكاؤلينايت) والثاني اكسوثيرمي في درجة حرارة 1000 ْم وان إطلاق الحرارة مرتبط بتكوين معدن جديد من نواتج تحطم وتفتيت الكاؤلينايت .

وهكذا لكل معدن من المعادن منحنى حراري تفاضليي.

2. PYROPHYLLITE – TALC GROUP:

This group comprising 2:1 (T>O>T>) layer minerals, devoid of cationic substitutions or charge deficit (x=0). The minerals therefore present a high structural stability. Pyrophyllite represents the dioctahedral type whereas talc represents the trioctahedral. Both minerals result from hydrothermal or diagenetic processes.

Pyrophyllite $Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$

Talc $Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_2$

Table: Classification of major 1:1 clay minerals (After Caillère et al., 1982)

1:1 layer type (T.O.)

Dioctahedral		Trioctahedral	
Te=4Si		Te=4Si	Te<4Si
Oc=12/12		Oc=12/12	Oc>12/12
Stable spacing	Variable spacing	Stable spacing	Stable spacing
Kaolinite (Al)	Halloysite(Al)	Antigorite (Mg)	Cronstedtite (Fe^{2+},Fe^{3+})
Nacrite (Al)		Chrysotile (Mg)	Berthierine (Al,Fe^{2+})
Dickite (Al)		Lizardite (Mg,Al)	Amesite (Al,Mg)
Fireclay (Al)		Greenalite (Fe^{2+},Mg,Mn)	

3. MICA GROUP:

The mica structure consists of 2:1 layer marked by noticeable substitutions, and by strong negative charges neutralized by large univalent interlayer cations. The layer charge (x~1) results from:

- Substitution of trivalent cations (R^{3+}) for Si^{4+} in tetrahedral positions.
- Substitution of univalent (R^{1+}) or divalent (R^{2+}) for R^{2+} or R^{3+}.
- Vacancies in octahedral positions.

Most of interlayer cations are univalent and associated with no or only few molecules of water. This broad group is characterized by a stable spacing on X-ray diagrams and well-shaped but irregular edged on electron micrographs. It includes both dioctahedral and trioctahedral minerals. Most of the species are encountered in clayey, silty and sandy fractions of sedimentary rocks. The general formula of mica is:

$\mathbf{X_2\ Y_{4\text{-}6}\ Z_8\ O_{20}\ (OH, F)_4}$

X – Na, K, Ca (also Ba, Rb, Cs etc.) in 12-fold coordination.

Y – Al, Mg, Fe^{2+} (Mn, Cr, Ti, Li etc.) in 8-fold coordination.

Z – Si or Al (perhaps Fe^{3+}, Ti) in 4-fold coordination.

Subdivision of micas into dioctahedral and trioctahedral depends on the number of Y-ions (i.e. whether four-dioctahedral or six- triocthedral coordination). Nevertheless mica group and brittle mica group are divided according to the X-ion, in the common micas X is largely K or Na, but the so-called brittle mica is largely Ca.

Class	Nature of octahedral layer	Name of mineral	X	Y	Z
Common micas	Dioctahedral	Muscovite Paragonite Glauconite	K_2 Na_2 $(K,Na)_{1.2\text{-}2.0}$	Al_4 Al_4 $(Fe,Mg,Al)_4$	$Si_6\ Al_2$ $Si_6\ Al_2$ $Si_{7\text{-}7.6}Al_{1\text{-}0.4}$
Brittle micas		Margarite	Ca_2	Al_4	$Si_4\ Al_4$
Common micas	Trioctahedral	Phlogopite Biotite Zinwaldite Lepidolite	K_2 K_2 K_2 K_2	$(Mg,Fe)_6$ $(Mg,Fe,Al)_6$ $(Fe,Li,Al)_6$ $(Li,Al)_{5\text{-}6}$	$Si_6\ Al_2$ $Si_{6\text{-}5}\ Al_{2\text{-}3}$ $Si_{6\text{-}5}\ Al_{2\text{-}3}$ $Si_{6\text{-}5}\ Al_{2\text{-}3}$
Brittle micas		Clintonite	Ca_2	$(Mg,Al)_6$	$Si_{2.5}\ Al_{5.5}$

General formula for the dioctahedral micas is:

$$\underbrace{(K,Na,H_2O)}_{\text{Interlayer}}\ \underbrace{(Al,Fe^{3+})_{2\text{-}x}(Mg,Fe^{2+})}_{\text{Octahedral}}\ \underbrace{(Si^{2+}{}_xAl_{1\text{-}x})O_{10}}_{\text{Tetrahedral}}\ \underbrace{(OH)_2}_{\text{Anion group}}$$

Examples:

Muscovite (stable polytype)

$K\ Al_2\ (Si_3\ Al)\ O_{10}\ (OH)_2$

Phengite

$K\ (Al_{1.5}R^{2+}{}_{0.5})\ (Si_{3.5}Al_{0.5})\ O_{10}\ (OH)_2$

Glauconite

$R^{1+}{}_{0.78}(Fe^{3+}{}_{1.01}\ Al_{0.45}\ Mg_{0.39}\ Fe^{2+}{}_{0.2})_{2.05}\ (Si_{3.65}\ Al_{0.35})\ O_{10}\ (OH)_2$

Celadonite

$R^{1+}{}_{0.83}(Fe^{3+}{}_{0.72}\ Al_{0.49}\ Mg_{0.63}\ Fe^{2+}{}_{0.21})_{2.05}\ (Si_{3.81}\ Al_{0.19})\ O_{10}\ (OH)_2$

Muscovite and phengite chiefly originate from metamorphic and silica-rich igneous rocks. Glauconite forms a large part of the green granules present on the upper part of the continental margins. Celadonite is an iron-rich mica-like glauconite, with less significant tetrahedral substitution; it constitutes an alteration product of volcanic rocks.

The general formula of the trioctahedral micas is:

$$\underbrace{K_{x-y+2z}}_{\text{Interlayer}}\ \underbrace{[(Mg,Fe^{2+})_{3-y-z}\ R_y^{3+}\ \#_z]}_{\text{Octahedra}}\ \underbrace{(Si_{4-x}R_x^{3+})O_{10}}_{\text{Tetrahedra}}\ \underbrace{(OH,F)_2}_{\text{Anionic group}}$$

- means vacancy of positive charge

x,y,z – means rate of substitution in tetrahedral or octahedral sheets.

Examples:

Phlogopite

$(K_{0.93}Na_{0.04}Ca_{o.o3})(Mg_{2.77}Fe^{2+}{}_{0.10}Ti_{o.11})(Si_{2.88}Al_{1.12})O_{10}(OH)_{1.49}F_{0.51}$

Biotite

$(K_{0.78}Na_{0.16}Ba_{0.02})(Mg_{1.68}Fe^{2+}{}_{0.71}Fe^{3+}{}_{0.19}Ti_{0.34}Al_{0.19}Mn_{0.01})(Si_{2.86}Al_{1.14})O_{11.12}(OH)_{0.71}F_{0.17}$

Biotite, a very common mineral, and phlogopite, mainly issue from ferromagnesian crystalline rocks.

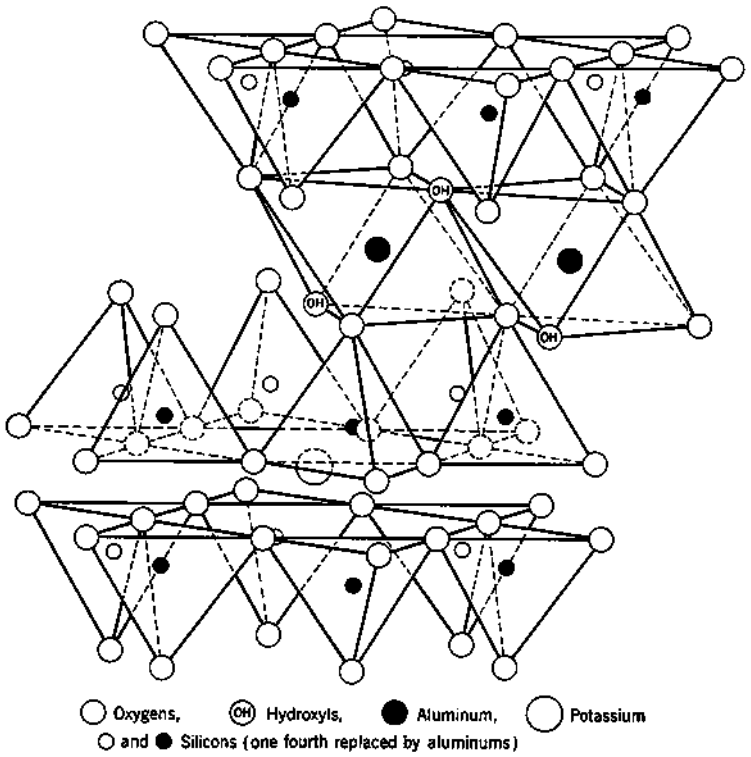


Fig. 2-8. Diagrammatic sketch of the structure of muscovite, after Jackson and West (1930).

Illite - Illite is the name geologists usually give to the micaceous mineral present in the clay-sized fraction of sedimentary rocks. Statistically illite is predominantly of dioctahedral

type close to muscovite, because muscovite is a very common mineral and one of the more stable micas. Nevertheless illite generally contains more Si, Mg, H_2O and less K than the ideal muscovite. In fact the term illite can dsignate all types of small micas, and sometimes corresponds to a mixture of micaceous minerals of different origins. The dominant type of sedimentary illites can often be determined by using roentgengraphic, electron microscope and microchemical techniques.

4. BRITTLE MICAS:

Brittle micas differ from true micas by a higher layer charge (-2 per formula unit instead –1), and by divalent compensation cations in interlayers instead of univalent ones. They result from the erosion and alteration of crystalline schists. They are rarely incorporated in the clay-sized fraction of sedimentary rocks, because of their resistance to fragmentation and low abundance at the surface of the Earth. Brittle micas comprise both dioctahedral and trioctahedral types.

Margarite: $Ca\ Al_2\ (Si_2Al_2)\ o_{10}\ (OH)_2$

Clintonite: $Ca\ (Mg_2Al)\ (SiAl_3)\ O_{10}\ (OH)$

5. VERMICULITE GROUP:

Vermiculites are T.O.T. minerals with water associated with cations in the interlayer, determining a basal spacing close to 14 Å. The water molecules are strongly linked to the layer structure (layer charge>0.6), which considerably limits the possibilities of expandability. Most macroscopic vermiculites are of a trioctahedral type and result from alteration of mica or chlorite.

Example: $Mg_3\ (Si_3Al)\ O_{10}\ (OH)_2\ Mg_{0.5}\ (H_2O)_4$

Clay-sized vermiculites can be either trioctahedral, and result from pedogenesis or diagenesis.

6. SMECTITE GROUP:

Smectite constitute large group of T.O.T. minerals, marked by a low layer charge ($x<0.6$). This characteristic determines a weakness of the linkage between the different layers of a given particle, and allows considerable swelling phenomena as well as possibilities of rotation. The interlayers are occupied by cations (mainly Na, K, or Ca) and by one to several layers of water (basal spacing from 10 to 18 Å). The shape of smectites varies according to the conditions of genesis: flakes, curls, laths of different sizes, etc. Smectite minerals may form in different chemical environments, most of them being surficial soils or sediments. This is the reason why they are present in various chemical compositions, in both dioctahedral and trioctahedral subgroups. Octahedral substitutions are very frequent, tetrahedral substitutions occur commonly.

Examples:

Dioctahedral smectites (Al, Al-Fe or Fe smectites)

Montmorillonite

$Na_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2.\ nH_2O$

Beidellite

$Na_{0.36}(Al_{1.46}Fe^{3+}_{0.50}Mg_{0.04})\ (Si_{3.64}Al_{0.36})\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

Nontronite

$K_{0.33}(Fe^{3+}_{1.61}Al_{0.39})\ (Si_{3.67}Al_{0.33})\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

<u>Trioctahedral smectites (Mg smectites):</u>

Stevensite

$Na_{0.16}(Mg_{2.92}\#_{0.08})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

Saponite

$Na_{0.33}\ Mg_3\ (Si_{3.67}Al_{0.33})\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

Hectorite

$Na_{0.33}\ (Mg_{2.67}Li_{0.33})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

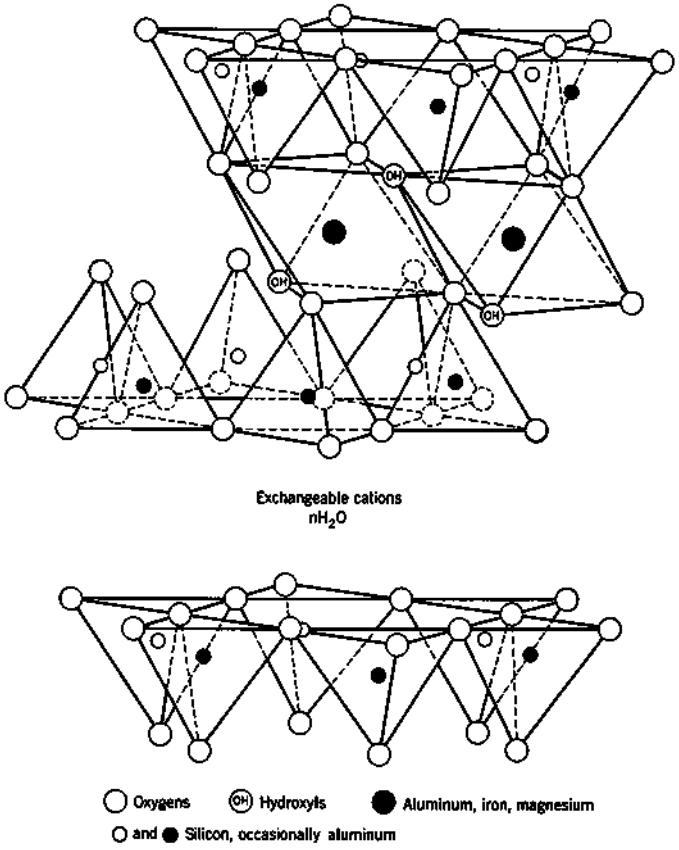


FIG. 2-7. Diagrammatic sketch of the structure of montmorillonite, according to Hofmann, Endell, and Wilm (1933); Marshall (1935); and Hendricks (1942).

Table : Classification of major 2:1 dioctahedral clay minerals (after Caillère et al., 1982).

2:1 layer type T.O.T.
Dioctahedral

Te=8 Si | Te <8 Si

Stable spacing | Variable spacing | Variable spacing | Stable spacing

Pyrophyllite | Montmorillonite | Beidellite (Al,Fe) | Dioctahedral | Muscovite

(Al) (Al) Nontronite (Fe^{3+}) vermiculite (Al) Illite

Sericite }Al,K
Damouzite

Smectites

Paragonite (Al,Na)
Galauconite (Al,Fe)
Celadonite (Al,Fe)

Table :Classification of major 2:1 trioctahedral clay minerals (after Caillère et al., 1982).

2:1 layer type T.O.T.
Trioctahedral

Te=8 Si | Te <8 Si

Stable spacing | Variable spacing | Variable spacing | Stable spacing

Talc (Mg)
Minnesotaite
(Mg,Fe^{2+})

Stevensite (Mg)
Hectorite(Mg,Li)

Saponite (Mg)
Bowlingite(Mg,Fe)
Sauconite (Mg,Zn)

Batavite (Mg)
Nickeliferous vermiculites

Phlogopite (Mg)
Ledikite
Biotite }(Mg,Fe,K)
Illite
Lepidolite

Smectites

7. CHLORITE GROUP:

Chlorites are considered either as a 2:1 layer group with a hydroxide interlayer, or as a 2:1:1 layer group. Their typical structure shows a regular alternation of negatively charged trioctahedral micaceous layers and of positively charged octahedral sheet. The basal spacing of the structure unit is close to 14 Å; it is invariable for true chlorites, because T.O.T. layers and O interlayers are strongly bound. The tetrahedral substitution of Al for Si induces a variable charge deficit, which is partly compensated by an excess of charge in the interlayer octahedral sheet ("brucite sheet") and perhaps in the layer octahedra. A few chlorites, however, are typically dioctahedral (aluminous, i.e., dombassite), and some species present a combination of dioctahedral layers and trioctahedral hydroxide interlayers (cookeite,sudoite). Chlorites generally display flat particles of various sizes (from <1μm to >1mm), with well-defined outlines and sometimes polygonal edges. They chiefly originate from crystalline igneous or metamorphic rocks, or from the alternation of some volcanic rocks.

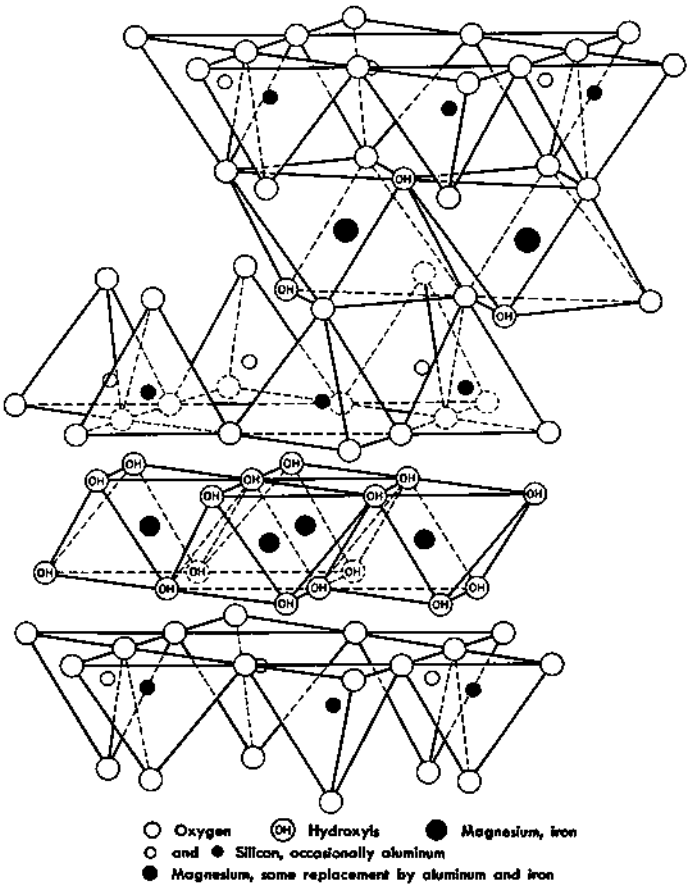


FIG. 2-9. Diagrammatic sketch of the structure of chlorite, after McMurchy (1934).

Examples of simplified formulas:

Name	Interlayer octahedra	Layer octahedra	Tetrahedra	Anion group
Chlorite s.s.	$(Mg_{3-y}Al_1Fe^{3+}{}_y)$	Mg_3	$(Si_{4-x}Al_x)$	$O_{10}(OH)_8$
Dombassite	$Al_{2+1/3}$	Al_2	$(Si_3\ Al)$	$O_{10}(OH)_8$
Sudoite	$(Mg_{2.3}\ Al_{0.7})$	Al_2	$(Si_{3.3}\ Al_{0.7})$	$O_{10}(OH)_8$

Iron-rich chlorites, or chamosites, occur commonly in iron-ore deposits. Their x-ray diffraction patterns differ from those of ferriferous kaolinite (berthierine) by the presence of a small (001) reflection (14Å) and from those of true chlorite by the increasing height of this reflection after heating.

Swelling chlorites or pseudo-chlorites expand like smectites when immersed in water or ethylene glycol, but resist heating like chlorites. They appear to represent an alternation of smectitic layers and octahedral brucitic sheets.

8. PALYGORSKITE – SEPIOLITE GROUP:

Often called fibrous clays or pseudo-layered clays. Palygorskite and sepiolite consist of bundles of well-defined and elongated fibers or laths. Their structure comprises continuous

tetrahedral sheets forming a hexagonal-mesh arrangement (Si,O), alternating with discontinuous octahedral sheets (Mg, O, OH) extending in a single direction and forming ribbons. The ribbon structure is responsible for the fibrous shape of the clay particles. The ribbons are alternately arranged above and below the continuous hexagonal sheet of tetrahedra, the transverse section resembling a hollow brick structure. The empty spaces are filled with zeolitic water. Palygorskite and speiolite are both magnesium-rich clay minerals, differing from each other by width of inverted ribbons (broader for sepiolite) and by specific chemical characters. Palygorskite is less magnesian and presents more structural diversity than sepiolite. The substitution lead to incorporating Al in tetrahedra, and Al for Fe in octahedra. Xylotile is a sepiolite in which Mg is partly replaced by Fe^{3+}. All fibrous clays form under surficial conditions in soils or sediments.

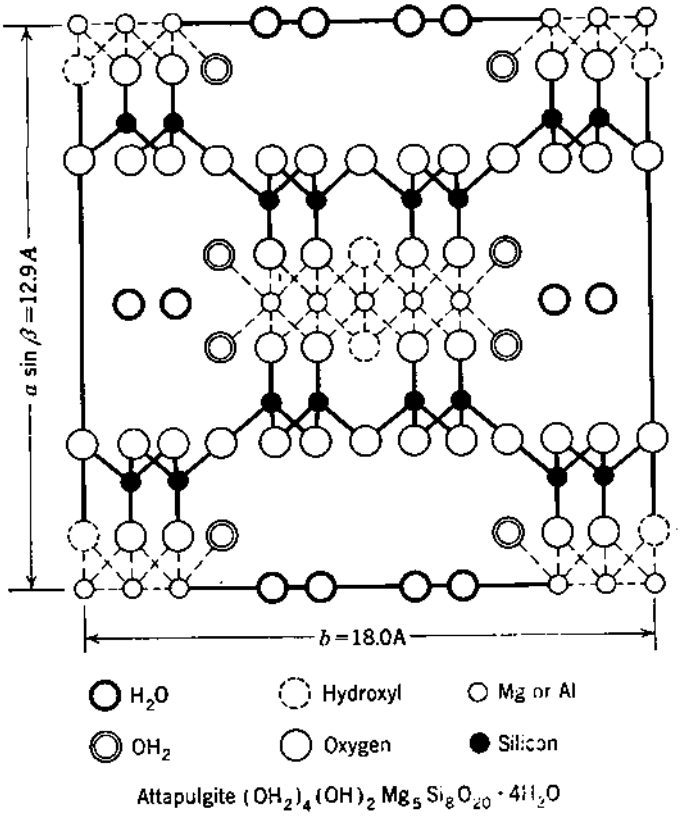
Palygorskite

$$(Mg_{5-y-z}\, R^{3+}\ \#_z)\ (Si_{8-x}R^{3+})\ O_{20}\ (OH)_4\ .\ R^{2+}{}_{(x-y+2z)} / 2(H_2O)_4$$

Sepiolite

$$(Mg_{8-y-z}R^{3+}{}_y\ \#_z)\ (Si_{12-x}R^{3+}{}_x)\ O_{30}\ (OH)_4\ .\ R^{2+}{}_{(x-y+2z)} / 2(H_2O)_8$$

$\underline{R^{3+} = Al,Fe^{3+}}$. $\underline{R^{2+} = Mg}$



Schematic presentation of the structure of attapulgite, after Bradley (1940).

9. MIXED-LAYERS:

Mixed-layered or interstratified clays refer to remarkable phyllosilicate structures, characterized by a vertical stacking sequence of two or more types of single layers. The layers involved can be of 2:1, 2:1:1 and even 1:1 types. The possibility of mixed layering results from the rather weak chemical and structural linkage existing between the successive layers in a given clay particle. As the basal surfaces of all different types of clay layers present similar sheets of oxygen and hydroxyl arranged in a hexagonal mesh, layers with different internal arrangements can stack together and still keep mobile interfaces. Such structural features are almost unique in the mineralogical range and are responsible for the common occurrence of mixed-layered clay minerals. Most mixed-layers can be considered as clay species intermediate between two single clay minerals. They mainly form through weathering or middle-late diagenesis, but also characterize some hydrothermal and sedimentary environments. Three main types of interstratification are recognized:

1) A periodic alternation of layers of two types A and B refers to regular or ordered mixed-layers:

   ABABABAB….. or AABAABAABAAB…..

   These minerals show well-defined reflections on x-ray diagrams and tend to be given specific names: **hydrobiotite** for illite-vermiculite, **corrensite** for chlorite-smectite, etc. Sometimes they are called by linking the name of both their components (e.g. regular illite-smectite, regular kaolinite-smectite).

2) A random alternation of each type of layer corresponds to irregular and randomly mixed-layered clays:

   AABABBBAAABAABA

   This group often corresponds to poorly defined x-ray diffraction patterns, with dome-, plateau- or wedge-like shapes, and locations at intermediate positions between those of the single minerals involved. The random mixed-layers are very common and develop particularly in soil profiles. They include both two- and three-component systems, identified by using reference charts and curves. They are labeled by the types of layers responsible for the interstratification.

   Examples are:

   Irregular illite-vermiculite

   Irregular smectite-vermiculite

3) Partially ordered structures appear to exist, especially in some soils. Intermediate between both former types, they are little known and not specifically labeled.

Table : Examples of mixed-layer clay minerals.

Layer types	Specific name
1) Regular or subregular alternation of two layer types:	
Muscovite-montmorillonite	Rectorite (allevardite)
Illite-smectite	Bravaisite
Glauconite-smectite	
Chlorite-smectite	Corrensite
Dioctahedral chlorite-smectite	Tosudite
Mica-vermiculite	Hydrobiotite
Talc-saponite	Aliettite
Kaolinite-smectite	
2) Irregular alternation of two layer types:	
Illite-smectite	
Glauconite-smectite	
Mica-vermiculite	
Mica-chlorite	
Mica-dioctahedral chlorite	
Smectite-chlorite	
Chlorite-vermiculite	
Kaolinite-smectite	
3) Three-component systems:	
Illite-chlorite-smectite	
Illite-smectite-vermiculite	

2. PYROPHYLLITE – TALC GROUP:

This group comprising 2:1 (T>O>T>) layer minerals, devoid of cationic substitutions or charge deficit (x=0). The minerals therefore present a high structural stability. Pyrophyllite represents the dioctahedral type whereas talc represents the trioctahedral. Both minerals result from hydrothermal or diagenetic processes.

Pyrophyllite $Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$

Talc $Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_2$

Table: Classification of major 1:1 clay minerals (After Caillère et al., 1982)

1:1 layer type (T.O.)

Dioctahedral		Trioctahedral	
Te=4Si		Te=4Si	Te<4Si
Oc=12/12		Oc=12/12	Oc>12/12
Stable spacing	Variable spacing	Stable spacing	Stable spacing
Kaolinite (Al)	Halloysite(Al)	Antigorite (Mg)	Cronstedtite (Fe^{2+},Fe^{3+})
Nacrite (Al)		Chrysotile (Mg)	Berthierine (Al,Fe^{2+})
Dickite (Al)		Lizardite (Mg,Al)	Amesite (Al,Mg)
Fireclay (Al)		Greenalite (Fe^{2+},Mg,Mn)	

3. MICA GROUP:

The mica structure consists of 2:1 layer marked by noticeable substitutions, and by strong negative charges neutralized by large univalent interlayer cations. The layer charge (x~1) results from:

- Substitution of trivalent cations (R^{3+}) for Si^{4+} in tetrahedral positions.
- Substitution of univalent (R^{1+}) or divalent (R^{2+}) for R^{2+} or R^{3+}.
- Vacancies in octahedral positions.

Most of interlayer cations are univalent and associated with no or only few molecules of water. This broad group is characterized by a stable spacing on X-ray diagrams and well-shaped but irregular edged on electron micrographs. It includes both dioctahedral and trioctahedral minerals. Most of the species are encountered in clayey, silty and sandy fractions of sedimentary rocks. The general formula of mica is:

$\mathbf{X_2\ Y_{4\text{-}6}\ Z_8\ O_{20}\ (OH, F)_4}$

X – Na, K, Ca (also Ba, Rb, Cs etc.) in 12-fold coordination.

Y – Al, Mg, Fe^{2+} (Mn, Cr, Ti, Li etc.) in 8-fold coordination.

Z – Si or Al (perhaps Fe^{3+}, Ti) in 4-fold coordination.

Subdivision of micas into dioctahedral and trioctahedral depends on the number of Y-ions (i.e. whether four-dioctahedral or six- triocthedral coordination). Nevertheless mica group and brittle mica group are divided according to the X-ion, in the common micas X is largely K or Na, but the so-called brittle mica is largely Ca.

Class	Nature of octahedral layer	Name of mineral	X	Y	Z
Common micas	Dioctahedral	Muscovite Paragonite Glauconite	K_2 Na_2 $(K,Na)_{1.2\text{-}2.0}$	Al_4 Al_4 $(Fe,Mg,Al)_4$	$Si_6\ Al_2$ $Si_6\ Al_2$ $Si_{7\text{-}7.6}Al_{1\text{-}0.4}$
Brittle micas		Margarite	Ca_2	Al_4	$Si_4\ Al_4$
Common micas	Trioctahedral	Phlogopite Biotite Zinwaldite Lepidolite	K_2 K_2 K_2 K_2	$(Mg,Fe)_6$ $(Mg,Fe,Al)_6$ $(Fe,Li,Al)_6$ $(Li,Al)_{5\text{-}6}$	$Si_6\ Al_2$ $Si_{6\text{-}5}\ Al_{2\text{-}3}$ $Si_{6\text{-}5}\ Al_{2\text{-}3}$ $Si_{6\text{-}5}\ Al_{2\text{-}3}$
Brittle micas		Clintonite	Ca_2	$(Mg,Al)_6$	$Si_{2.5}\ Al_{5.5}$

General formula for the dioctahedral micas is:

$$\underbrace{(K,Na,H_2O)}_{\text{Interlayer}}\ \underbrace{(Al,Fe^{3+})_{2\text{-}x}(Mg,Fe^{2+})}_{\text{Octahedral}}\ \underbrace{(Si^{2+}{}_xAl_{1\text{-}x})O_{10}}_{\text{Tetrahedral}}\ \underbrace{(OH)_2}_{\text{Anion group}}$$

Examples:

Muscovite (stable polytype)

$K\ Al_2\ (Si_3\ Al)\ O_{10}\ (OH)_2$

Phengite

$K\ (Al_{1.5}R^{2+}{}_{0.5})\ (Si_{3.5}Al_{0.5})\ O_{10}\ (OH)_2$

Glauconite

$R^{1+}{}_{0.78}(Fe^{3+}{}_{1.01}\ Al_{0.45}\ Mg_{0.39}\ Fe^{2+}{}_{0.2})_{2.05}\ (Si_{3.65}\ Al_{0.35})\ O_{10}\ (OH)_2$

Celadonite

$R^{1+}{}_{0.83}(Fe^{3+}{}_{0.72}\ Al_{0.49}\ Mg_{0.63}\ Fe^{2+}{}_{0.21})_{2.05}\ (Si_{3.81}\ Al_{0.19})\ O_{10}\ (OH)_2$

Muscovite and phengite chiefly originate from metamorphic and silica-rich igneous rocks. Glauconite forms a large part of the green granules present on the upper part of the continental margins. Celadonite is an iron-rich mica-like glauconite, with less significant tetrahedral substitution; it constitutes an alteration product of volcanic rocks.

The general formula of the trioctahedral micas is:

$$\underbrace{K_{x-y+2z}}_{\text{Interlayer}}\ \underbrace{[(Mg,Fe^{2+})_{3-y-z}\ R_y^{3+}\ \#_z]}_{\text{Octahedra}}\ \underbrace{(Si_{4-x}R_x^{3+})O_{10}}_{\text{Tetrahedra}}\ \underbrace{(OH,F)_2}_{\text{Anionic group}}$$

- means vacancy of positive charge

x,y,z – means rate of substitution in tetrahedral or octahedral sheets.

Examples:

Phlogopite

$(K_{0.93}Na_{0.04}Ca_{o.o3})(Mg_{2.77}Fe^{2+}{}_{0.10}Ti_{o.11})(Si_{2.88}Al_{1.12})O_{10}(OH)_{1.49}F_{0.51}$

Biotite

$(K_{0.78}Na_{0.16}Ba_{0.02})(Mg_{1.68}Fe^{2+}{}_{0.71}Fe^{3+}{}_{0.19}Ti_{0.34}Al_{0.19}Mn_{0.01})(Si_{2.86}Al_{1.14})O_{11.12}(OH)_{0.71}F_{0.17}$

Biotite, a very common mineral, and phlogopite, mainly issue from ferromagnesian crystalline rocks.

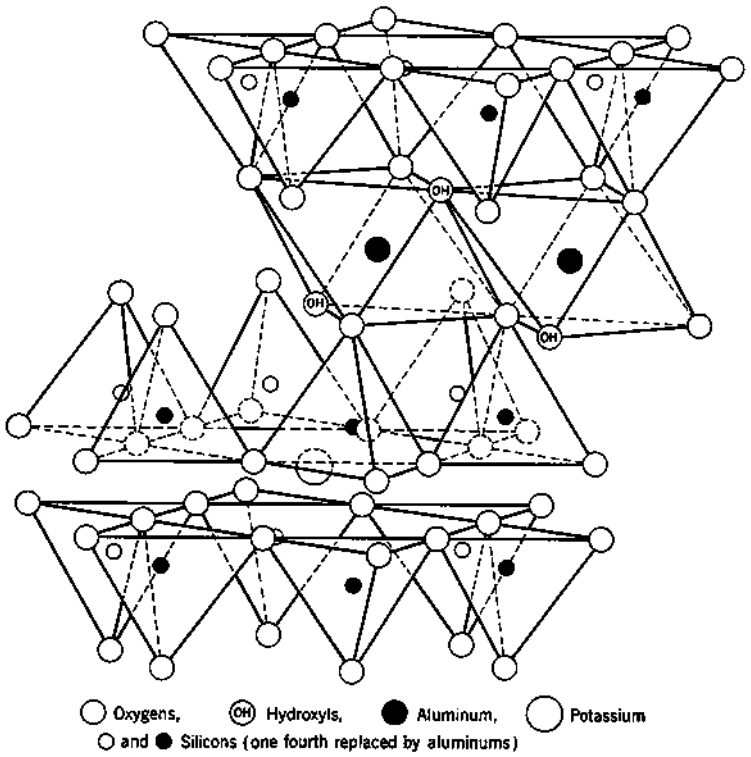


Fig. 2-8. Diagrammatic sketch of the structure of muscovite, after Jackson and West (1930).

Illite - Illite is the name geologists usually give to the micaceous mineral present in the clay-sized fraction of sedimentary rocks. Statistically illite is predominantly of dioctahedral

type close to muscovite, because muscovite is a very common mineral and one of the more stable micas. Nevertheless illite generally contains more Si, Mg, H_2O and less K than the ideal muscovite. In fact the term illite can dsignate all types of small micas, and sometimes corresponds to a mixture of micaceous minerals of different origins. The dominant type of sedimentary illites can often be determined by using roentgengraphic, electron microscope and microchemical techniques.

4. BRITTLE MICAS:

Brittle micas differ from true micas by a higher layer charge (-2 per formula unit instead –1), and by divalent compensation cations in interlayers instead of univalent ones. They result from the erosion and alteration of crystalline schists. They are rarely incorporated in the clay-sized fraction of sedimentary rocks, because of their resistance to fragmentation and low abundance at the surface of the Earth. Brittle micas comprise both dioctahedral and trioctahedral types.

Margarite: $Ca\ Al_2\ (Si_2Al_2)\ o_{10}\ (OH)_2$

Clintonite: $Ca\ (Mg_2Al)\ (SiAl_3)\ O_{10}\ (OH)$

5. VERMICULITE GROUP:

Vermiculites are T.O.T. minerals with water associated with cations in the interlayer, determining a basal spacing close to 14 Å. The water molecules are strongly linked to the layer structure (layer charge>0.6), which considerably limits the possibilities of expandability. Most macroscopic vermiculites are of a trioctahedral type and result from alteration of mica or chlorite.

Example: $Mg_3\ (Si_3Al)\ O_{10}\ (OH)_2\ Mg_{0.5}\ (H_2O)_4$

Clay-sized vermiculites can be either trioctahedral, and result from pedogenesis or diagenesis.

6. SMECTITE GROUP:

Smectite constitute large group of T.O.T. minerals, marked by a low layer charge ($x<0.6$). This characteristic determines a weakness of the linkage between the different layers of a given particle, and allows considerable swelling phenomena as well as possibilities of rotation. The interlayers are occupied by cations (mainly Na, K, or Ca) and by one to several layers of water (basal spacing from 10 to 18 Å). The shape of smectites varies according to the conditions of genesis: flakes, curls, laths of different sizes, etc. Smectite minerals may form in different chemical environments, most of them being surficial soils or sediments. This is the reason why they are present in various chemical compositions, in both dioctahedral and trioctahedral subgroups. Octahedral substitutions are very frequent, tetrahedral substitutions occur commonly.

Examples:

Dioctahedral smectites (Al, Al-Fe or Fe smectites)

Montmorillonite

$Na_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2.\ nH_2O$

Beidellite

$Na_{0.36}(Al_{1.46}Fe^{3+}_{0.50}Mg_{0.04})\ (Si_{3.64}Al_{0.36})\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

Nontronite

$K_{0.33}(Fe^{3+}_{1.61}Al_{0.39})\ (Si_{3.67}Al_{0.33})\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

<u>Trioctahedral smectites (Mg smectites):</u>

Stevensite

$Na_{0.16}(Mg_{2.92}\#_{0.08})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

Saponite

$Na_{0.33}\ Mg_3\ (Si_{3.67}Al_{0.33})\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

Hectorite

$Na_{0.33}\ (Mg_{2.67}Li_{0.33})\ Si_4\ O_{10}\ (OH)_2\ .\ nH_2O$

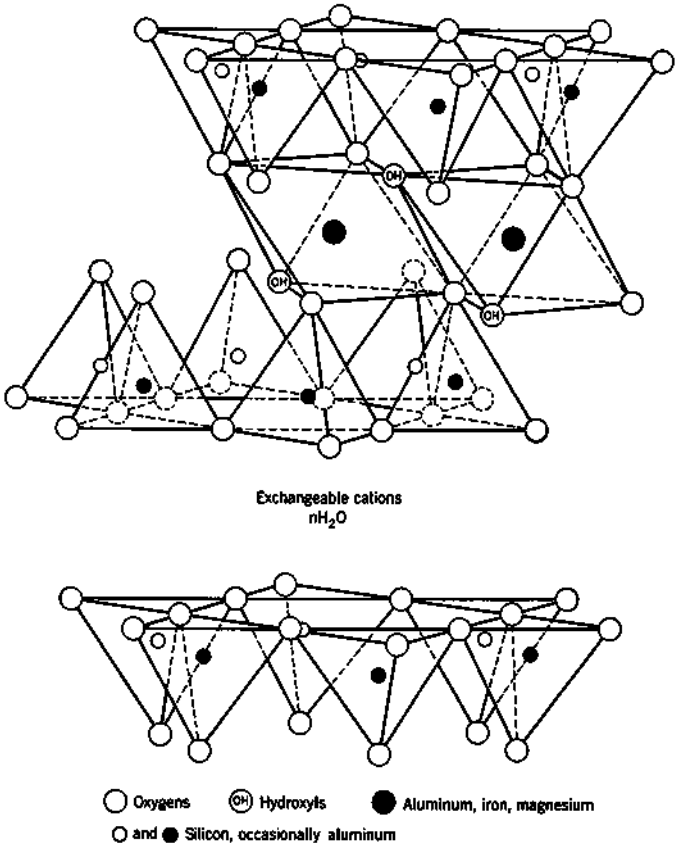


FIG. 2-7. Diagrammatic sketch of the structure of montmorillonite, according to Hofmann, Endell, and Wilm (1933); Marshall (1935); and Hendricks (1942).

Table : Classification of major 2:1 dioctahedral clay minerals (after Caillère et al., 1982).

2:1 layer type T.O.T.
Dioctahedral

Te=8 Si | Te <8 Si

Stable spacing | Variable spacing | Variable spacing | Stable spacing

Pyrophyllite | Montmorillonite | Beidellite (Al,Fe) | Dioctahedral | Muscovite

(Al) (Al) Nontronite (Fe^{3+}) vermiculite (Al) Illite

Sericite }Al,K
Damouzite

Smectites

Paragonite (Al,Na)
Galauconite (Al,Fe)
Celadonite (Al,Fe)

Table :Classification of major 2:1 trioctahedral clay minerals (after Caillère et al., 1982).

2:1 layer type T.O.T.
Trioctahedral

Te=8 Si | Te <8 Si

Stable spacing | Variable spacing | Variable spacing | Stable spacing

Talc (Mg)
Minnesotaite
(Mg,Fe^{2+})

Stevensite (Mg)
Hectorite(Mg,Li)

Saponite (Mg)
Bowlingite(Mg,Fe)
Sauconite (Mg,Zn)

Batavite (Mg)
Nickeliferous vermiculites

Phlogopite (Mg)
Ledikite
Biotite }(Mg,Fe,K)
Illite
Lepidolite

Smectites

7. CHLORITE GROUP:

Chlorites are considered either as a 2:1 layer group with a hydroxide interlayer, or as a 2:1:1 layer group. Their typical structure shows a regular alternation of negatively charged trioctahedral micaceous layers and of positively charged octahedral sheet. The basal spacing of the structure unit is close to 14 Å; it is invariable for true chlorites, because T.O.T. layers and O interlayers are strongly bound. The tetrahedral substitution of Al for Si induces a variable charge deficit, which is partly compensated by an excess of charge in the interlayer octahedral sheet ("brucite sheet") and perhaps in the layer octahedra. A few chlorites, however, are typically dioctahedral (aluminous, i.e., dombassite), and some species present a combination of dioctahedral layers and trioctahedral hydroxide interlayers (cookeite,sudoite). Chlorites generally display flat particles of various sizes (from <1μm to >1mm), with well-defined outlines and sometimes polygonal edges. They chiefly originate from crystalline igneous or metamorphic rocks, or from the alternation of some volcanic rocks.

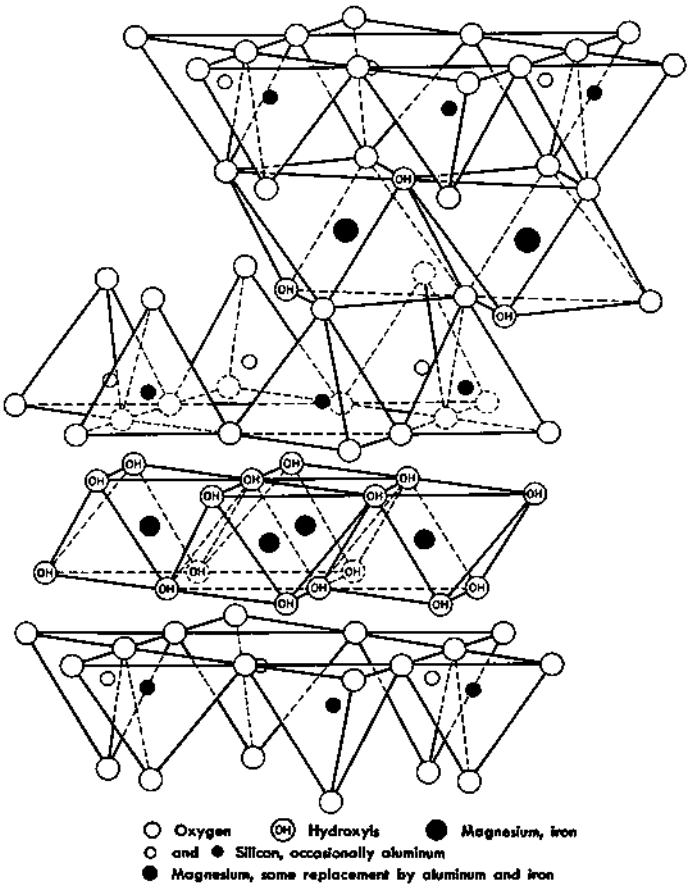


FIG. 2-9. Diagrammatic sketch of the structure of chlorite, after McMurchy (1934).

Examples of simplified formulas:

Name	Interlayer octahedra	Layer octahedra	Tetrahedra	Anion group
Chlorite s.s.	$(Mg_{3-y}Al_1Fe^{3+}{}_y)$	Mg_3	$(Si_{4-x}Al_x)$	$O_{10}(OH)_8$
Dombassite	$Al_{2+1/3}$	Al_2	$(Si_3\ Al)$	$O_{10}(OH)_8$
Sudoite	$(Mg_{2.3}\ Al_{0.7})$	Al_2	$(Si_{3.3}\ Al_{0.7})$	$O_{10}(OH)_8$

Iron-rich chlorites, or chamosites, occur commonly in iron-ore deposits. Their x-ray diffraction patterns differ from those of ferriferous kaolinite (berthierine) by the presence of a small (001) reflection (14Å) and from those of true chlorite by the increasing height of this reflection after heating.

Swelling chlorites or pseudo-chlorites expand like smectites when immersed in water or ethylene glycol, but resist heating like chlorites. They appear to represent an alternation of smectitic layers and octahedral brucitic sheets.

8. PALYGORSKITE – SEPIOLITE GROUP:

Often called fibrous clays or pseudo-layered clays. Palygorskite and sepiolite consist of bundles of well-defined and elongated fibers or laths. Their structure comprises continuous

tetrahedral sheets forming a hexagonal-mesh arrangement (Si,O), alternating with discontinuous octahedral sheets (Mg, O, OH) extending in a single direction and forming ribbons. The ribbon structure is responsible for the fibrous shape of the clay particles. The ribbons are alternately arranged above and below the continuous hexagonal sheet of tetrahedra, the transverse section resembling a hollow brick structure. The empty spaces are filled with zeolitic water. Palygorskite and speiolite are both magnesium-rich clay minerals, differing from each other by width of inverted ribbons (broader for sepiolite) and by specific chemical characters. Palygorskite is less magnesian and presents more structural diversity than sepiolite. The substitution lead to incorporating Al in tetrahedra, and Al for Fe in octahedra. Xylotile is a sepiolite in which Mg is partly replaced by Fe^{3+}. All fibrous clays form under surficial conditions in soils or sediments.

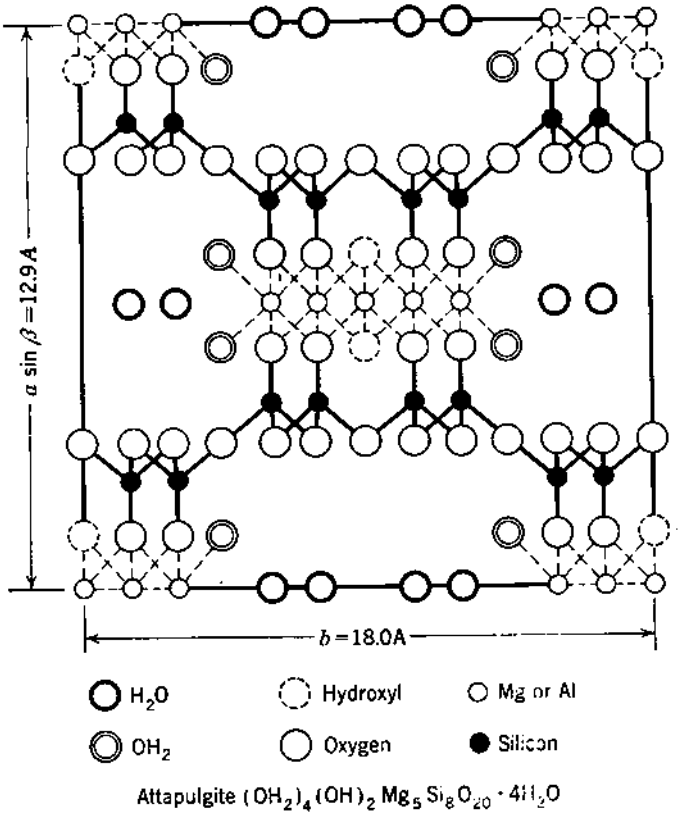
Palygorskite

$$(Mg_{5-y-z}\, R^{3+}\ \#_z)\ (Si_{8-x}R^{3+})\ O_{20}\ (OH)_4\ .\ R^{2+}{}_{(x-y+2z)} / 2(H_2O)_4$$

Sepiolite

$$(Mg_{8-y-z}R^{3+}{}_y\ \#_z)\ (Si_{12-x}R^{3+}{}_x)\ O_{30}\ (OH)_4\ .\ R^{2+}{}_{(x-y+2z)} / 2(H_2O)_8$$

$\underline{R^{3+} = Al,Fe^{3+}}$. $\underline{R^{2+} = Mg}$



Schematic presentation of the structure of attapulgite, after Bradley (1940).

9. MIXED-LAYERS:

Mixed-layered or interstratified clays refer to remarkable phyllosilicate structures, characterized by a vertical stacking sequence of two or more types of single layers. The layers involved can be of 2:1, 2:1:1 and even 1:1 types. The possibility of mixed layering results from the rather weak chemical and structural linkage existing between the successive layers in a given clay particle. As the basal surfaces of all different types of clay layers present similar sheets of oxygen and hydroxyl arranged in a hexagonal mesh, layers with different internal arrangements can stack together and still keep mobile interfaces. Such structural features are almost unique in the mineralogical range and are responsible for the common occurrence of mixed-layered clay minerals. Most mixed-layers can be considered as clay species intermediate between two single clay minerals. They mainly form through weathering or middle-late diagenesis, but also characterize some hydrothermal and sedimentary environments. Three main types of interstratification are recognized:

1) A periodic alternation of layers of two types A and B refers to regular or ordered mixed-layers:

   ABABABAB….. or AABAABAABAAB…..

   These minerals show well-defined reflections on x-ray diagrams and tend to be given specific names: **hydrobiotite** for illite-vermiculite, **corrensite** for chlorite-smectite, etc. Sometimes they are called by linking the name of both their components (e.g. regular illite-smectite, regular kaolinite-smectite).

2) A random alternation of each type of layer corresponds to irregular and randomly mixed-layered clays:

   AABABBBAAABAABA

   This group often corresponds to poorly defined x-ray diffraction patterns, with dome-, plateau- or wedge-like shapes, and locations at intermediate positions between those of the single minerals involved. The random mixed-layers are very common and develop particularly in soil profiles. They include both two- and three-component systems, identified by using reference charts and curves. They are labeled by the types of layers responsible for the interstratification.

   Examples are:

   Irregular illite-vermiculite

   Irregular smectite-vermiculite

3) Partially ordered structures appear to exist, especially in some soils. Intermediate between both former types, they are little known and not specifically labeled.

Table : Examples of mixed-layer clay minerals.

Layer types	Specific name
1) Regular or subregular alternation of two layer types:	
Muscovite-montmorillonite	Rectorite (allevardite)
Illite-smectite	Bravaisite
Glauconite-smectite	
Chlorite-smectite	Corrensite
Dioctahedral chlorite-smectite	Tosudite
Mica-vermiculite	Hydrobiotite
Talc-saponite	Aliettite
Kaolinite-smectite	
2) Irregular alternation of two layer types:	
Illite-smectite	
Glauconite-smectite	
Mica-vermiculite	
Mica-chlorite	
Mica-dioctahedral chlorite	
Smectite-chlorite	
Chlorite-vermiculite	
Kaolinite-smectite	
3) Three-component systems:	
Illite-chlorite-smectite	
Illite-smectite-vermiculite	

غرويات الترب والخصائص الكيميائية للتربة

غرويات التربة

- غرويات التربة: هي دقائق "حبيبات" صغيرة الحجم، تقع في حجم الطين " < ٢µ".
- أنواع غرويات التربة:
  - غرويات معدنية: معادن الطين ومعادن الأكاسيد.
  - غرويات عضوية: الدبال "ناتج تحلل المواد العضوية".

المجموعات المعدنية

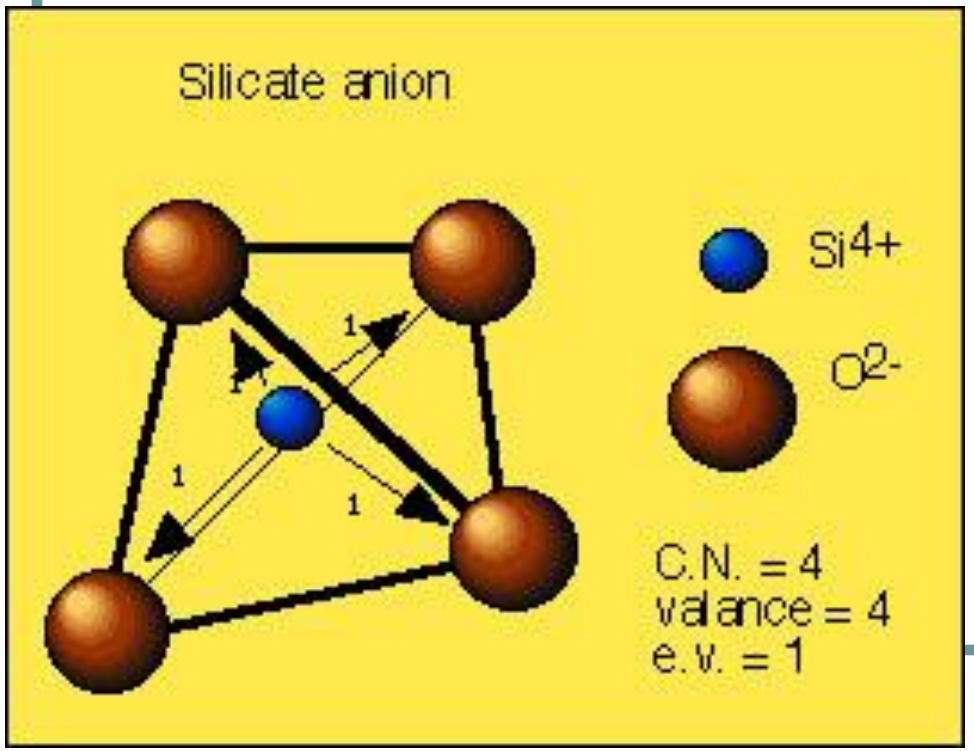
- أولاً: مجموعة معادن الأكاسيد Oxide Minerals:
  - الجبسيت Gibbsite ($Al(OH)_3$): يكثر في المناطق كثيرة الأمطار.
  - الجيوثيت Goethite ($FeO(OH)$): أكثر أكاسيد الحديد إنتشاراً يعطي التربة اللون الأصفر.
  - الهيماتيت Hematite (Fe_2O_3): ينتشر في المناطق الدافئة.
- ثانياً: مجموعة معادن الكربونات Carbonate Minerals:
  - تنتشر في المناطق الجافة وشبه الجافة.
  - أهمها معدن الكالسيت Calcite.
- ثالثاً: مجموعة معادن الأملاح التبخيرية Evaporates:
  - الكبريتات مثل كبريتات الكالسيوم Gypsum ($CaSO_4.2H_2O$).
  - الكلوريدات مثل الهاليت Halite ($NaCl$).

- رابعاً: مجموعة معادن الفوسفات Phosphate Minerals:
  - مثل معدن Apatite: ذو أهمية اقتصادية عالية لأنه يحتوي عنصر الفسفور.
- خامساً: مجموعة معادن الكربون Carbon Minerals:
  - يشمل معدني الغرافيت والألماس Graphite and Diamond.
- سادساً: مجموعة معادن السليكات Silicate Minerals:
  - معادن الطين.

سادساً: مجموعة معادن السليكات

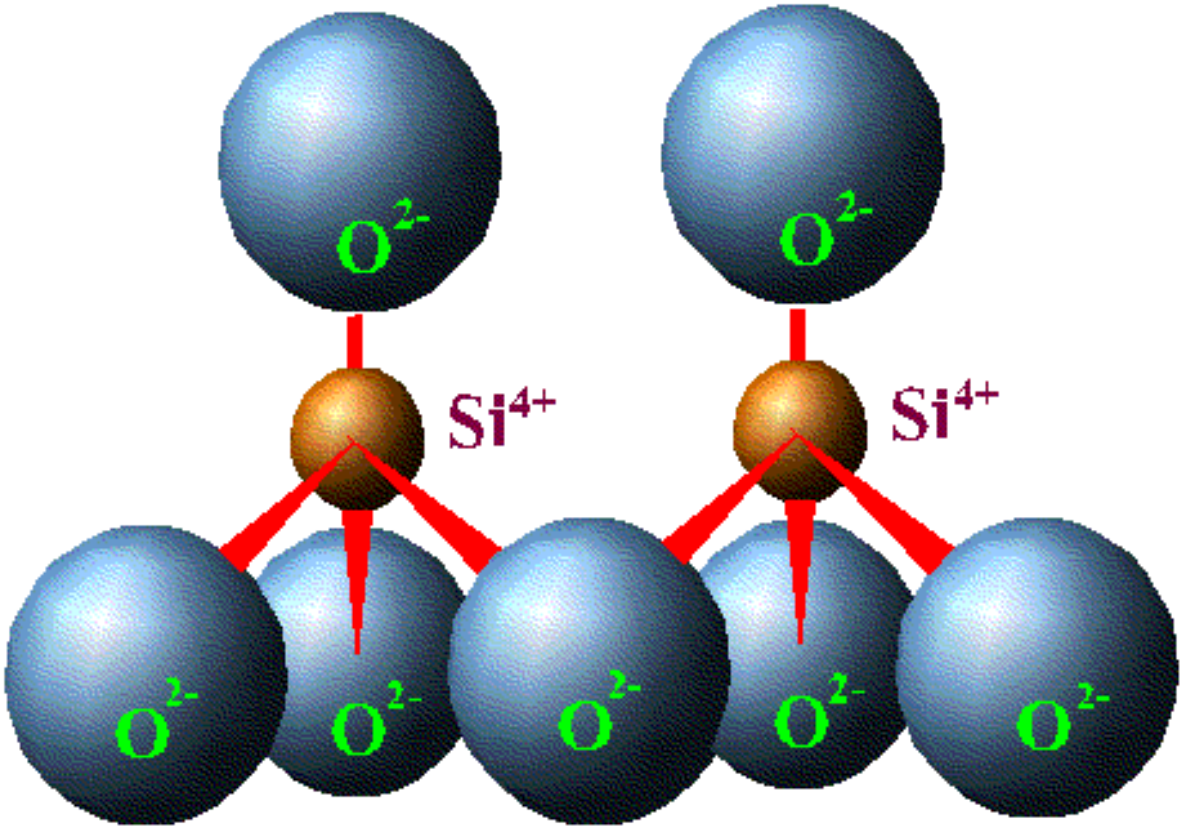
الوحدة التركيبية لمعادن السليكات:

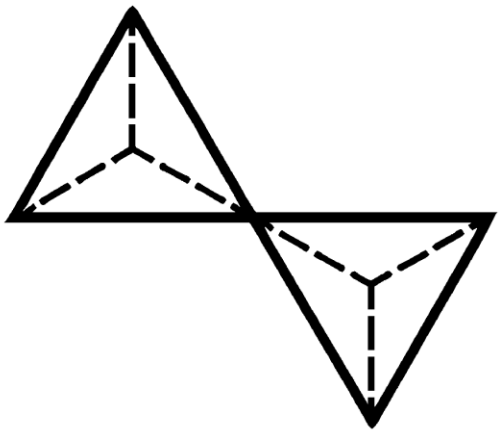
- وحدة رباعي السطوح **Silica Tertahedra $(SiO_4)^{-4}$**.
- لمعادلة الشحنة:



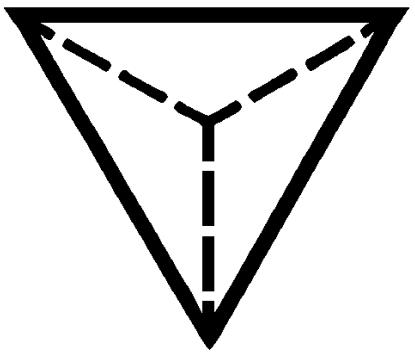
- ترتبط وحدة رباعي السطوح بكاتيونات مثل الـ Mg and Fe "Olivine"
- ترتبط بوحدات سليكا رباعية أخرى بالمشاركة في بعض ذرات الأكسجين لتكوين ستة أنواع لمعادن مجموعة السليكات.

الوحدة التركيبية لمعادن السليكات:

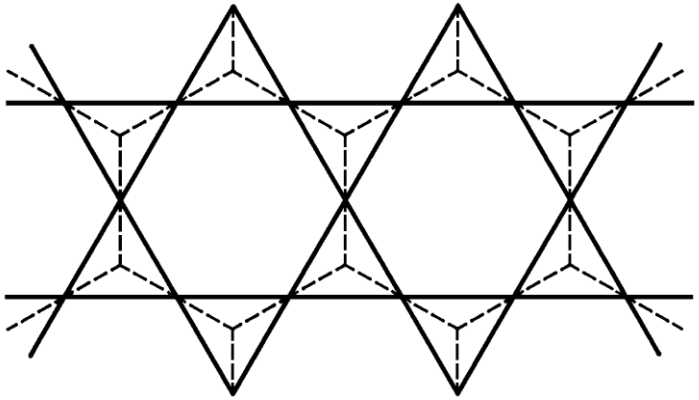




سليكات مزدوجة، $(Si_2O_7)^{-6}$

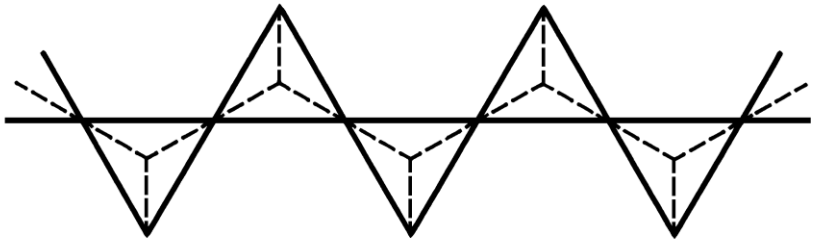


سليكات مفردة، $(SiO_4)^{-4}$



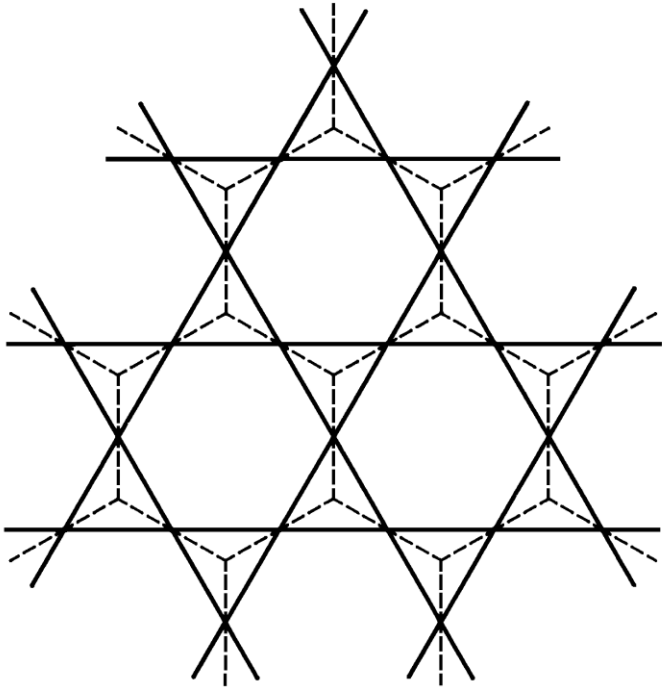
سليكات سلسلية، $(Si_4O_11)^{-6}$

الهوربلند

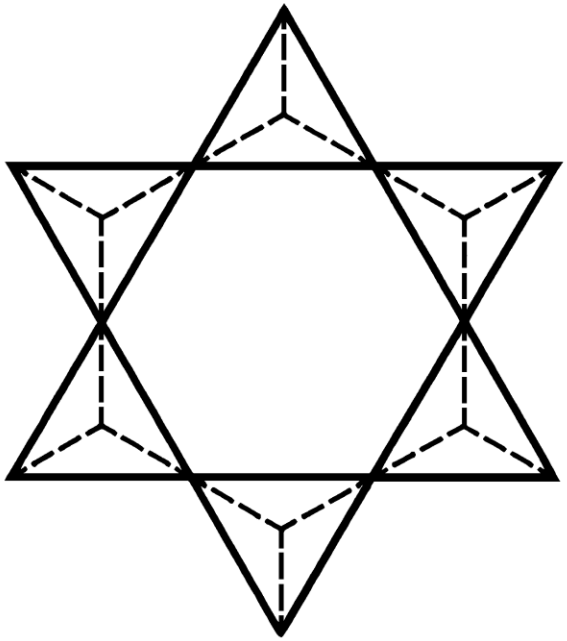


سليكات سلسلية، $(SiO_3)^{-2}$

الأوجيت



سليكات ورقية، $(Si_2O_5)^{-2}$



سليكات حلقية، $(Si_6O_{18})^{-12}$

تورمالين

سليكات شبكية، (SiO_2)

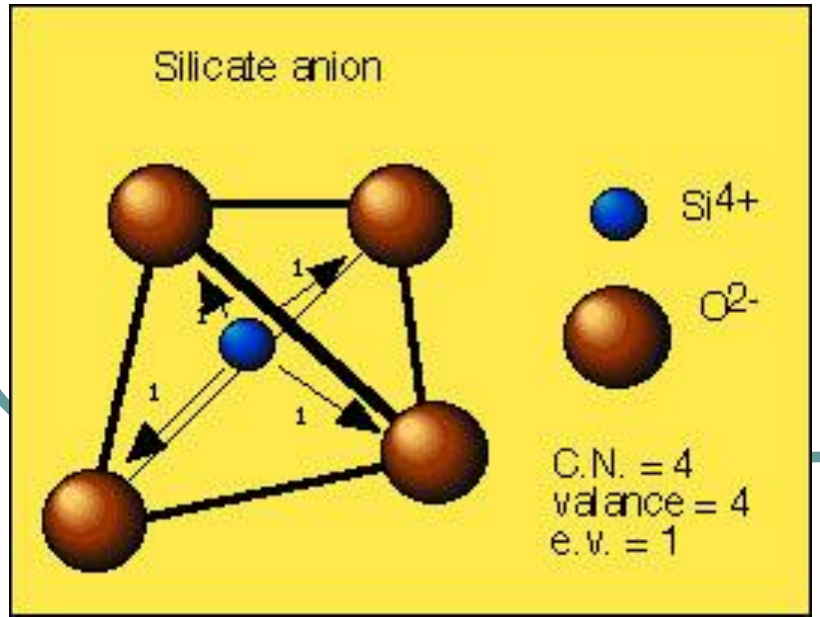
وحدات تتراهيدرا مرتبطة في شكل شبكي ذي ثلاثة أبعاد عن طريق أربع ذرات أكسجين.

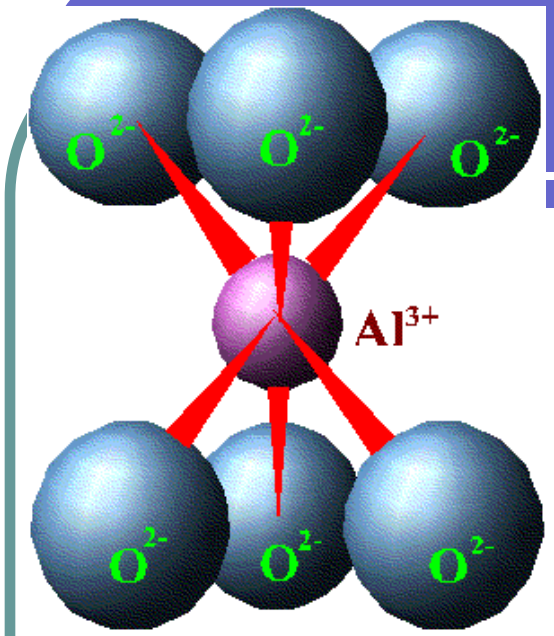
أهمية معادن الطين "معادن سليكاتية ورقية"

- معادن تشمل الجزء الغروي من حبيبات التربة "أقل من ٢ ميكرون".
- تمتلك مساحة سطحية عالية.
- تمتلك شحنات سالبة تمكنها من إدمصاص وتثبيت العناصر الغذائية.
- ذات قدرة كبيرة على حفظ الماء.
- تساعد على ثبات بناء التربة.
- تحوي ضمن تركيبها الكيميائي عناصر غذائية.

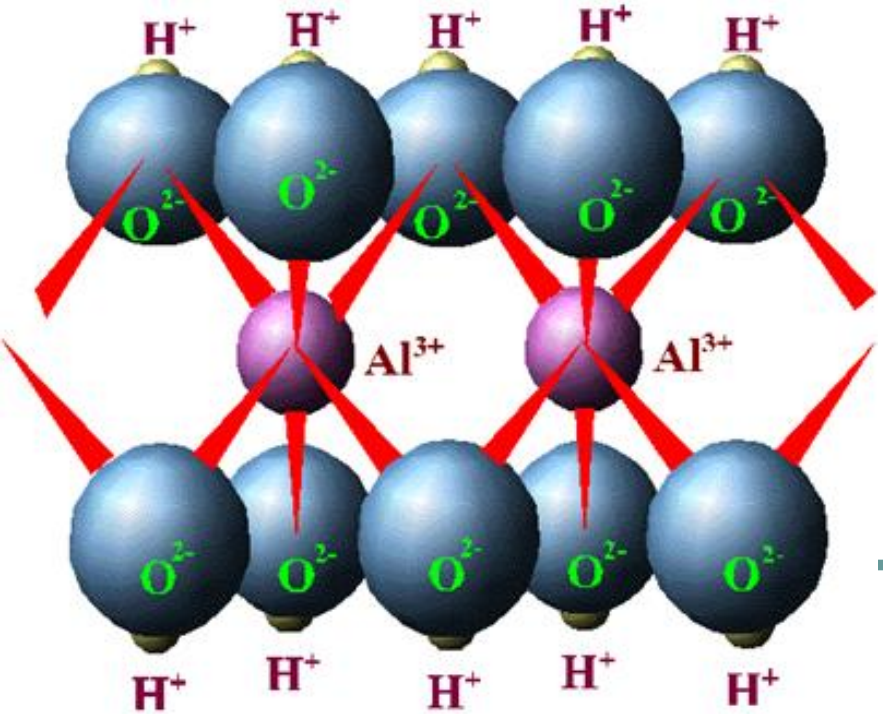
معادن الطين:

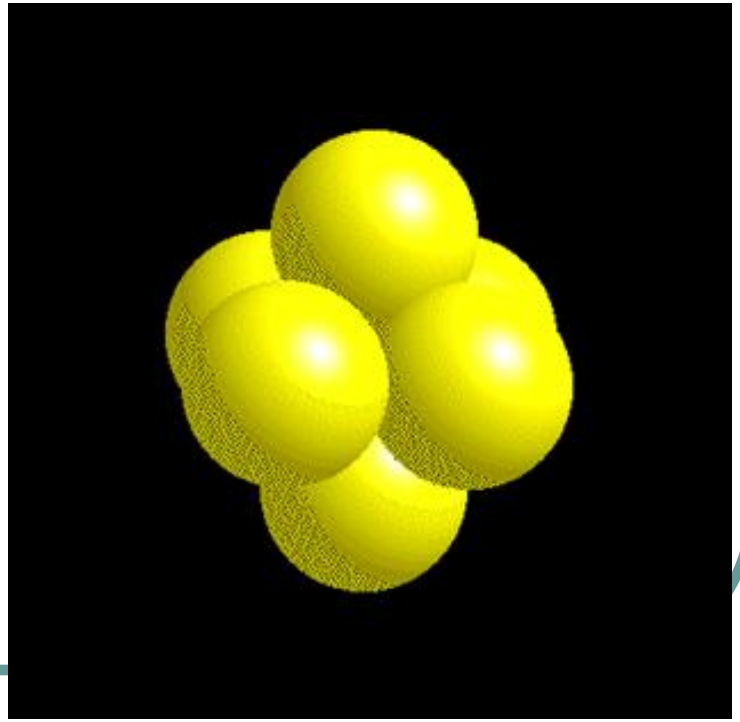
- معادن الطين تتبع مجموعة السليكات الورقية "الصفائحية" Phyllosilicates.
- وحدات تركيب معادن الطين:
  - أولاً: وحدة رباعي السطوح Tetrahedral "Silica".



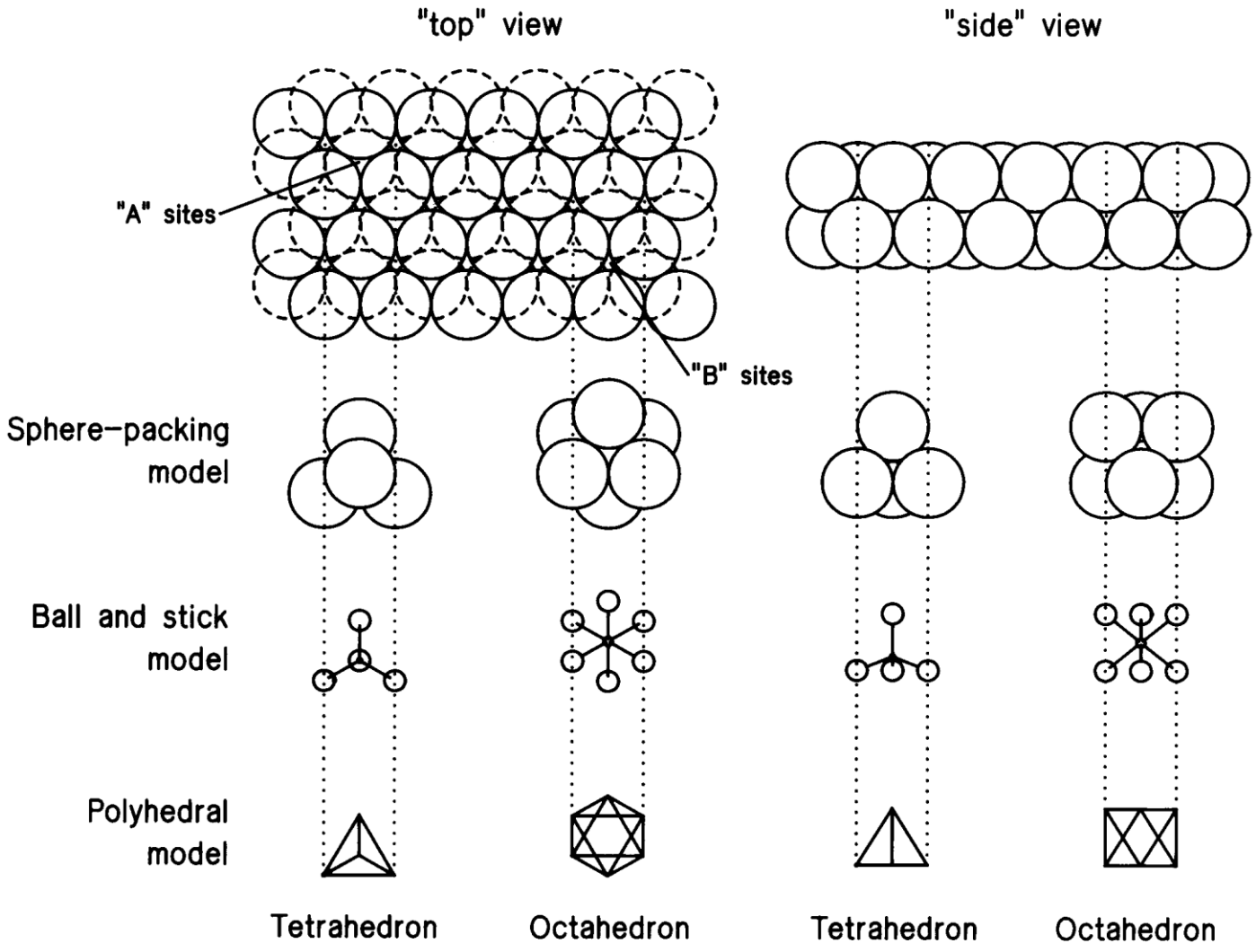


- ثانياً: وحدة ثماني السطوح
“Alumina”
Octahedral

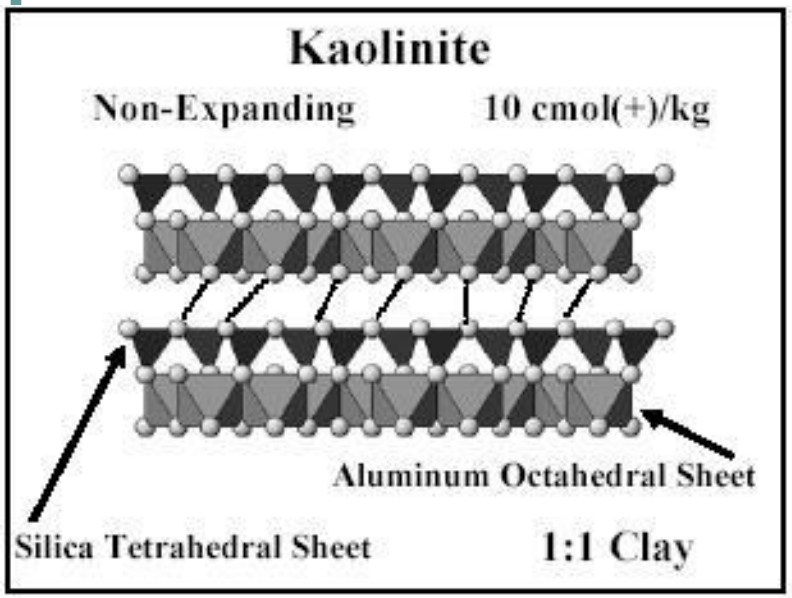




صور لنموذجي الشكل الرباعي والثماني



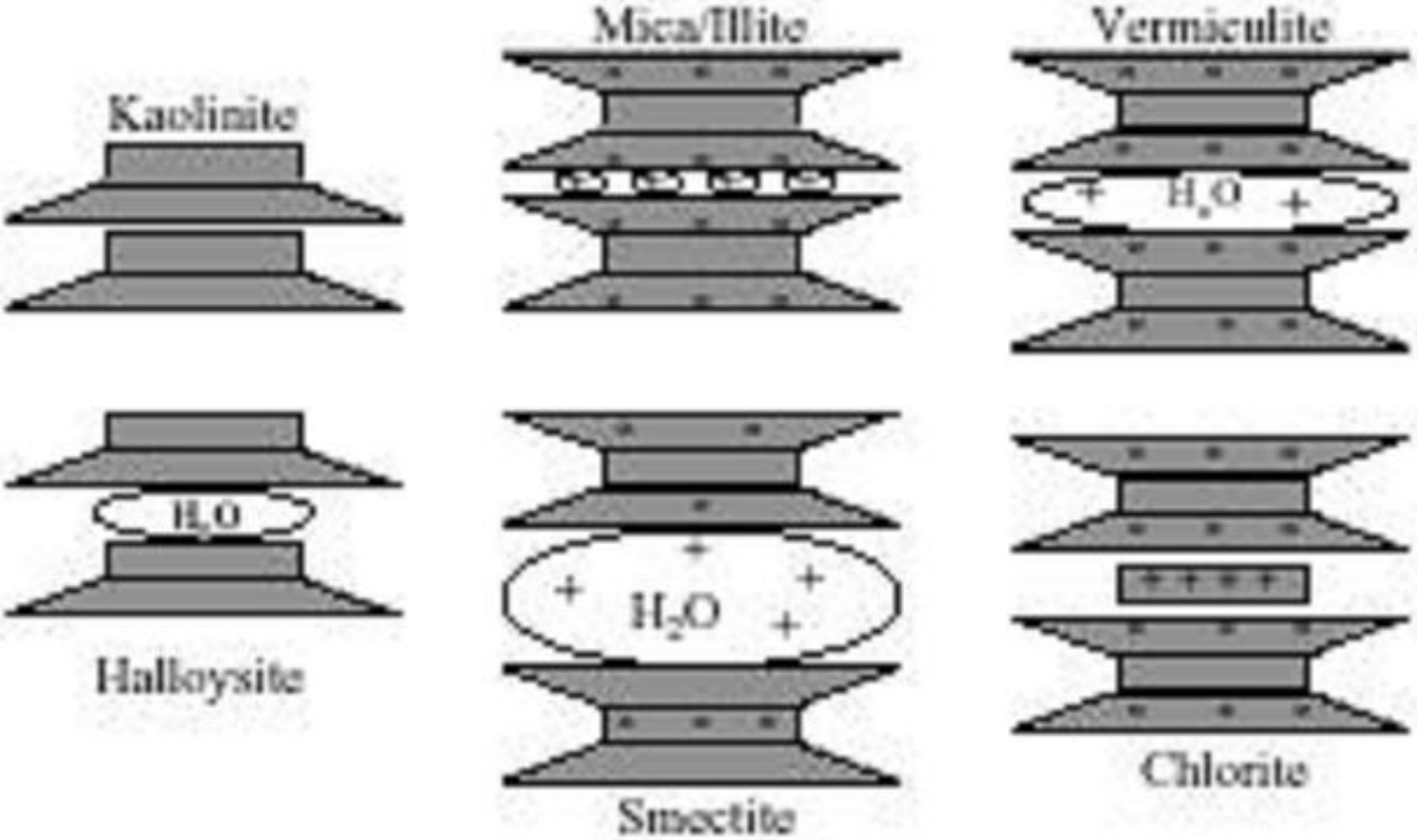
أقسام معادن الطين



- مجموعة معادن ١ : ١ "الكاؤولين Kaolins":
  - معادن تتكون من طبقة من وحدة الرباعي الأسطح مرتبطة بوحدة ثمان الأسطح.
  - $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
  - السعة التبادلية منخفضة جداً (٠.٠١–٠.١ مول/كجم).
  - البعد القاعدي ٧ أنجستروم.
  - لا يوجد إحلال متماثل.

- مجموعة معادن ٢:١ "الإليت Illite":
  - معدن الإليت Illite: معدن غير متمدد.
  - السعة التبادلية ٠.٢-٠.٤ مول/كجم .
- مجموعة معادن ٢:١ "السمكتيت Smectite":
  - معدن المونتموريللونيت Montmorillonite:
  - معدن متمدد.
  - السعة التبادلية ٠.٨-١.٢ مول/كجم .
  - المساحة السطحية عالية جداً (٦٠٠-٨٠٠)×١٠^٣ م^٢/كجم.
- مجموعة معادن ٢:١:١ "الكلوريت Chlorite":
  - سعته التبادلية منخفضة (٠.١-٠.٤ مول/كجم).

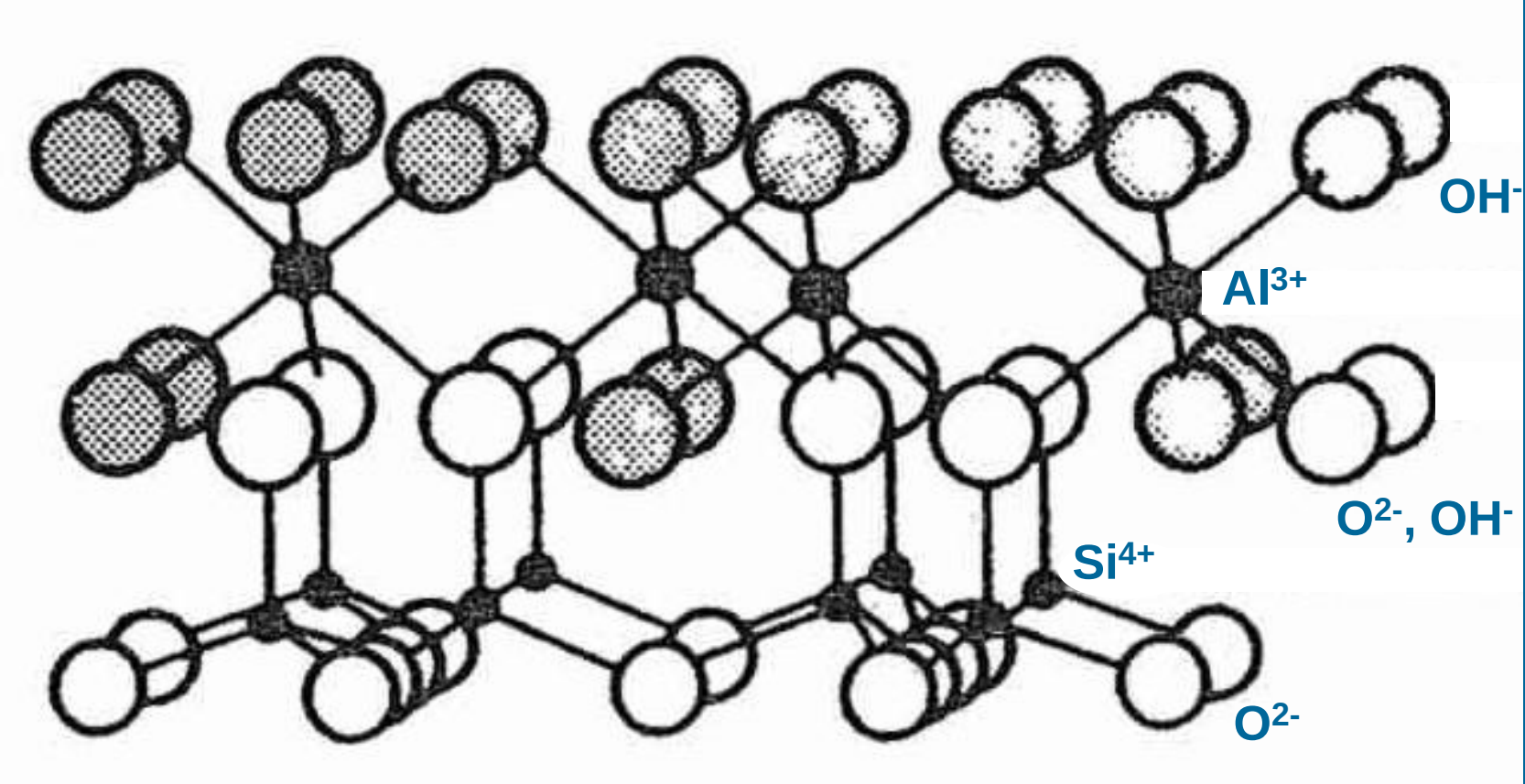
فيرمكيوليت ميكا/إليت



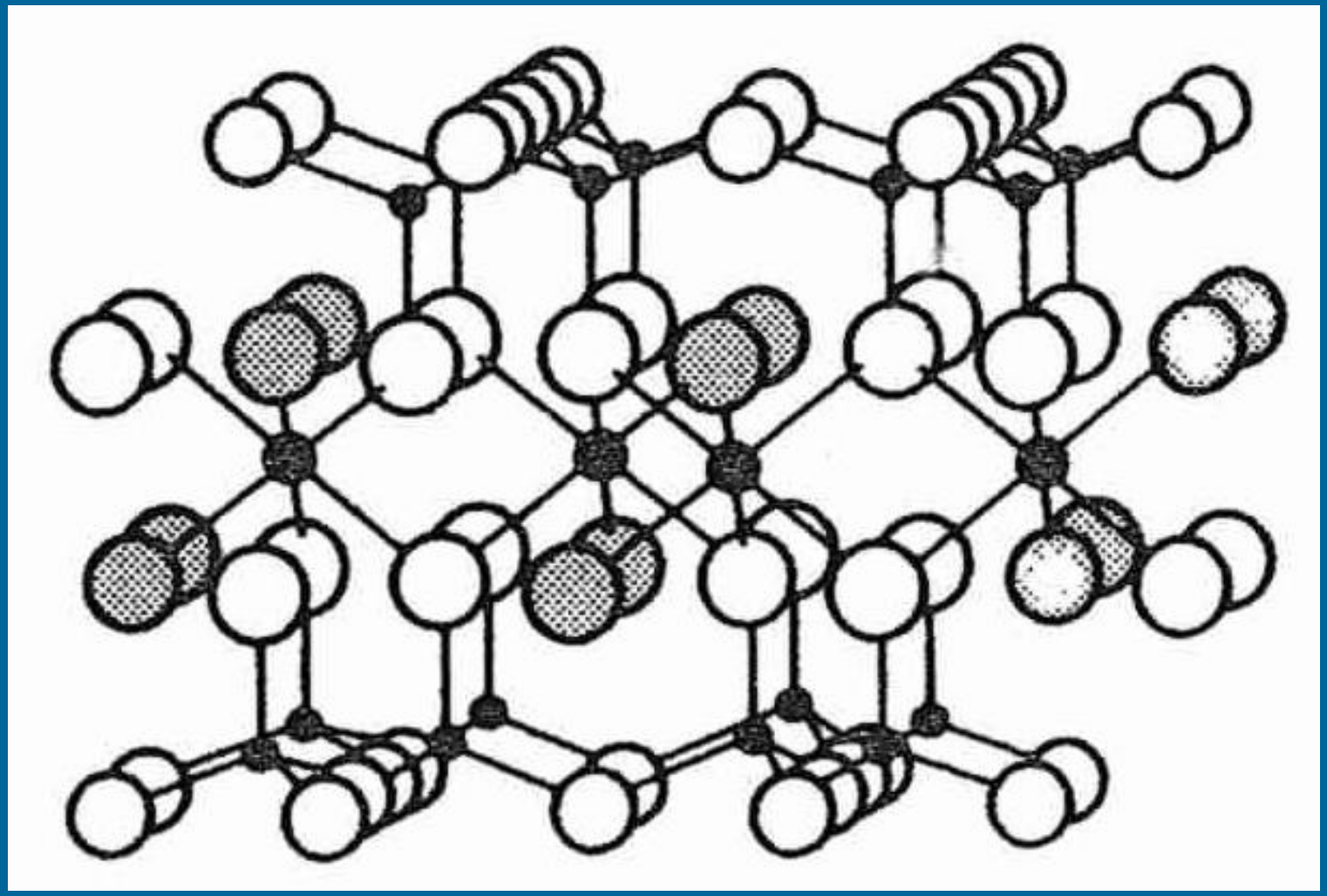
الواجب

- قراءة:
  - من كتاب د. هنري فوث:
    ١. ص ٢٠٤-٢١٦.
  - من كتاب د. الخطيب:
    ١. ص ٣٧٥-٤٠٠.

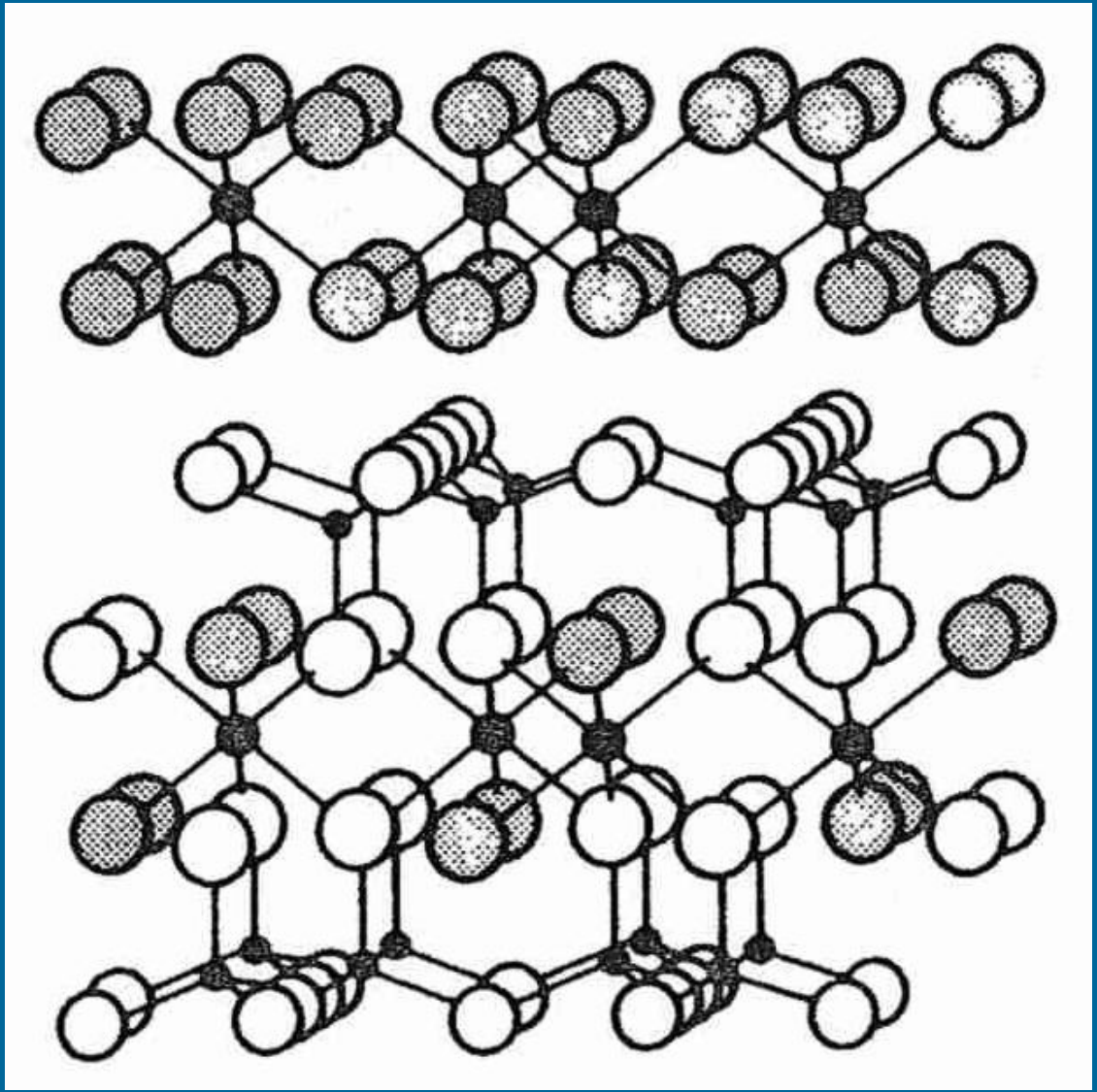
Clay minerals (phyllosilicates) 1:1



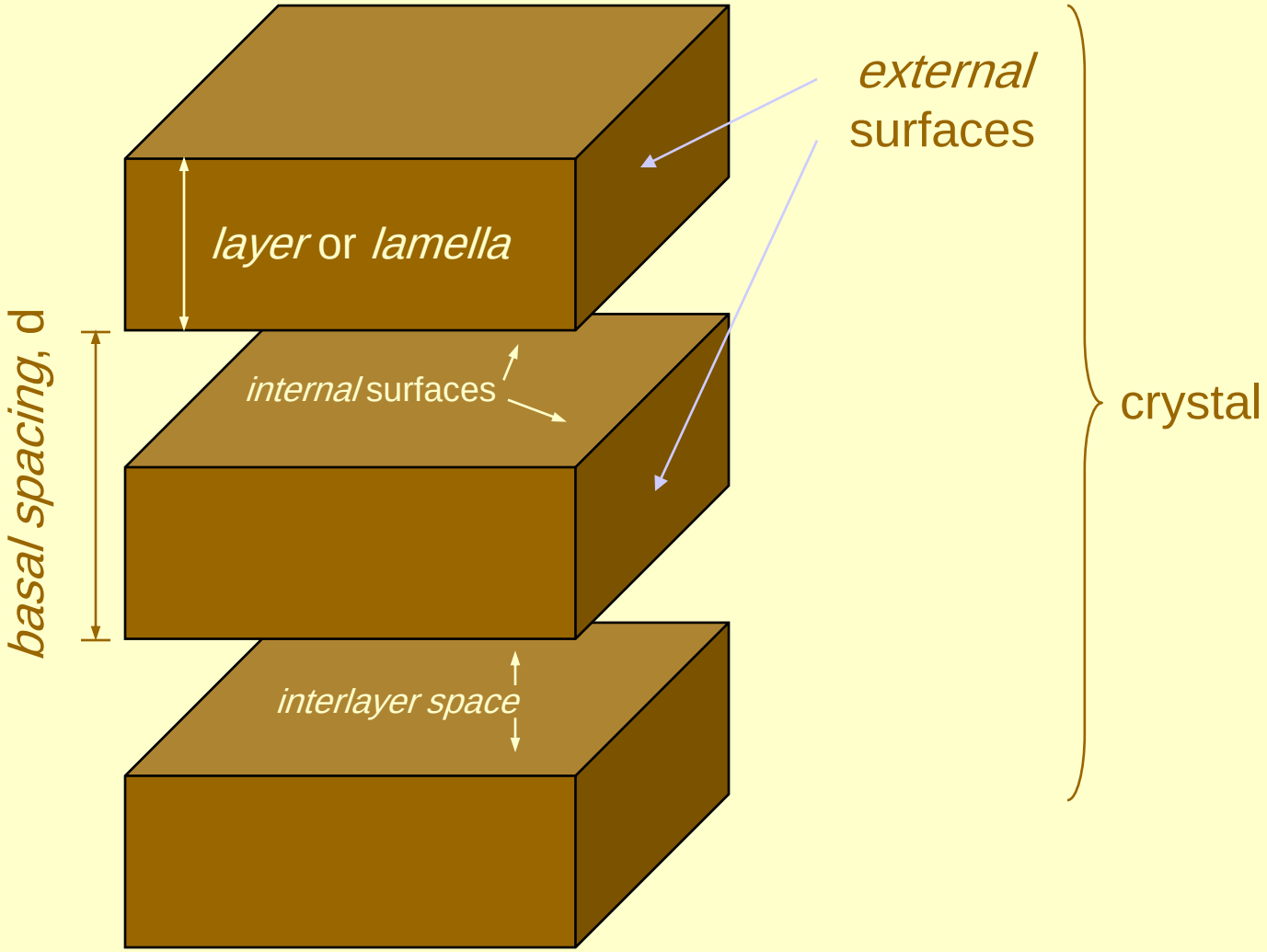
Clay minerals (phyllosilicates) 2:1



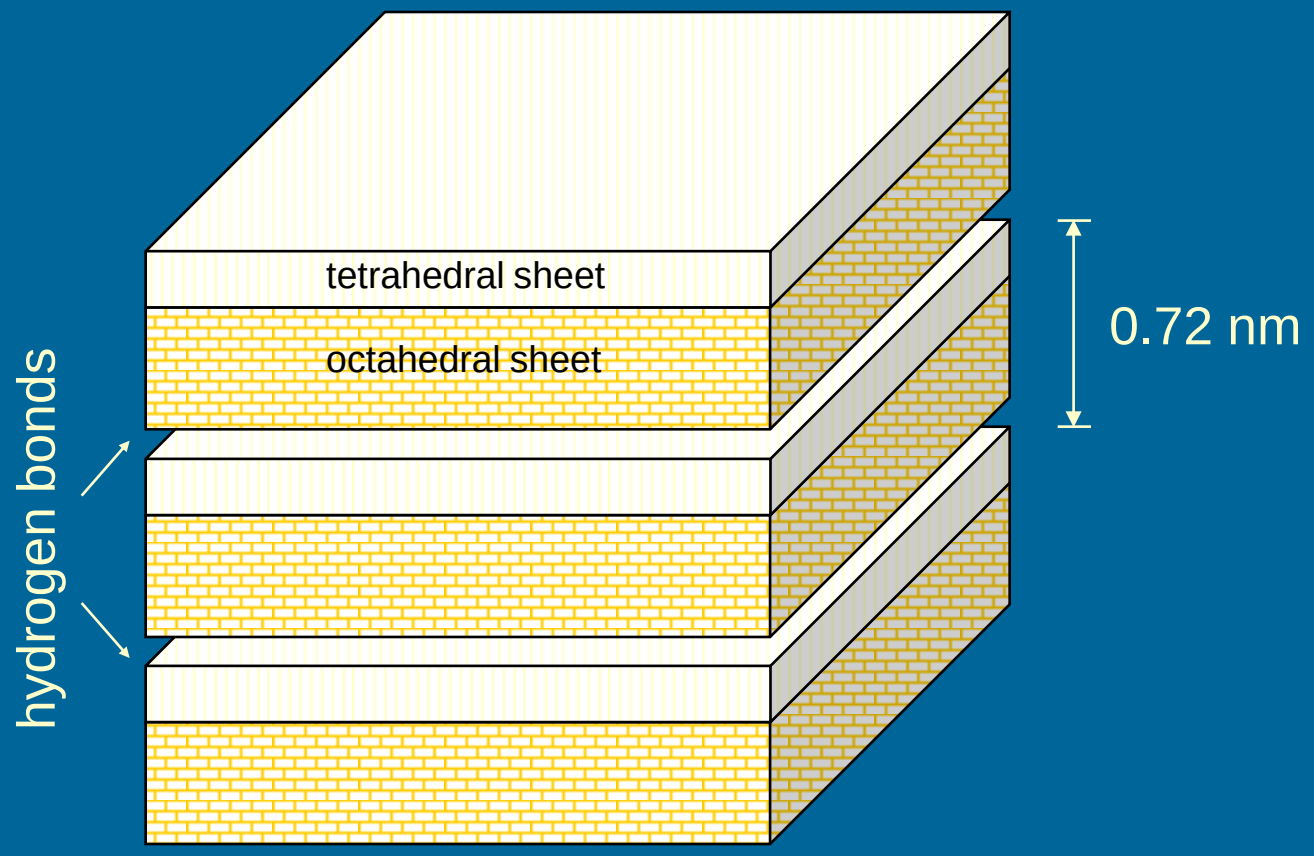
Clay minerals (phyllosilicates) 2:1:1



Structure of a clay mineral crystal

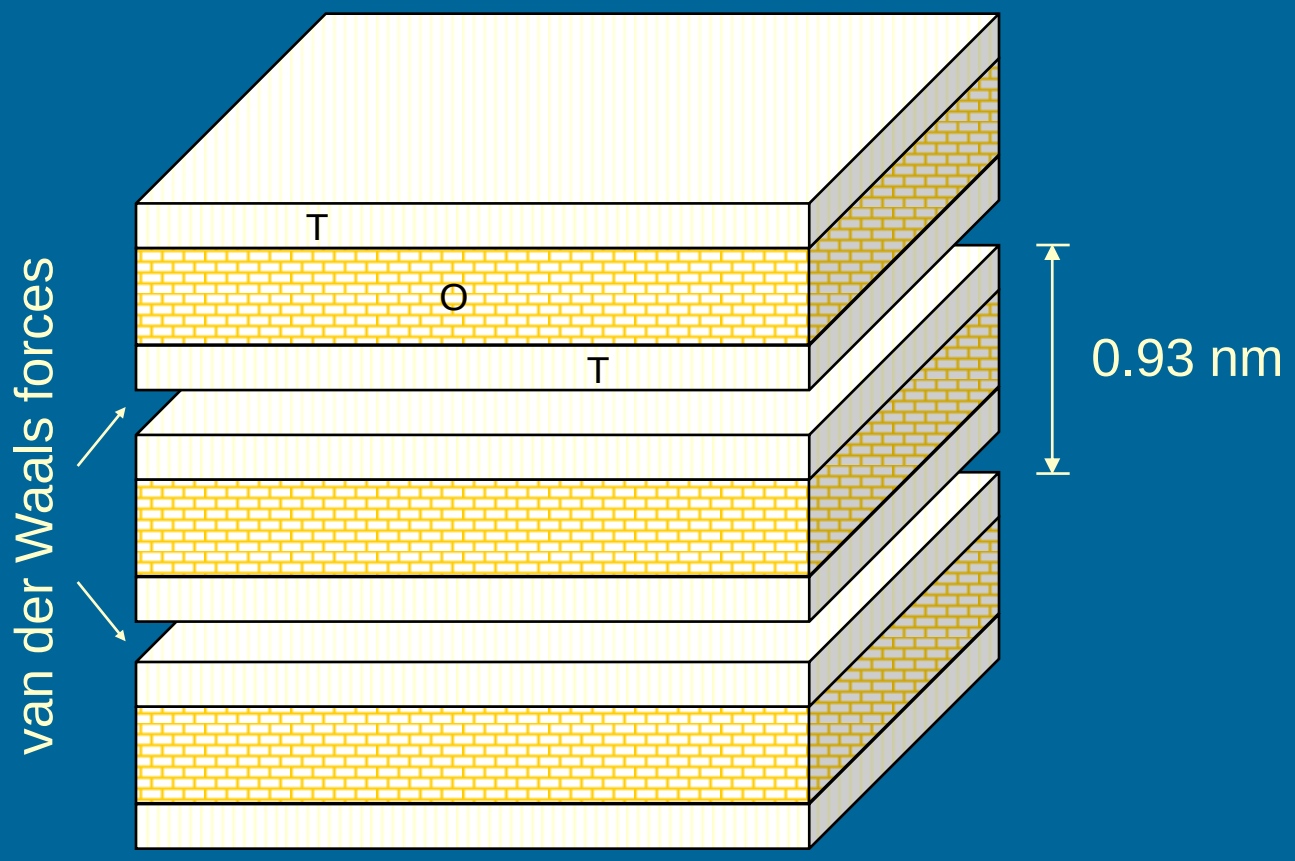


Clay mineral 1:1 (crystal)



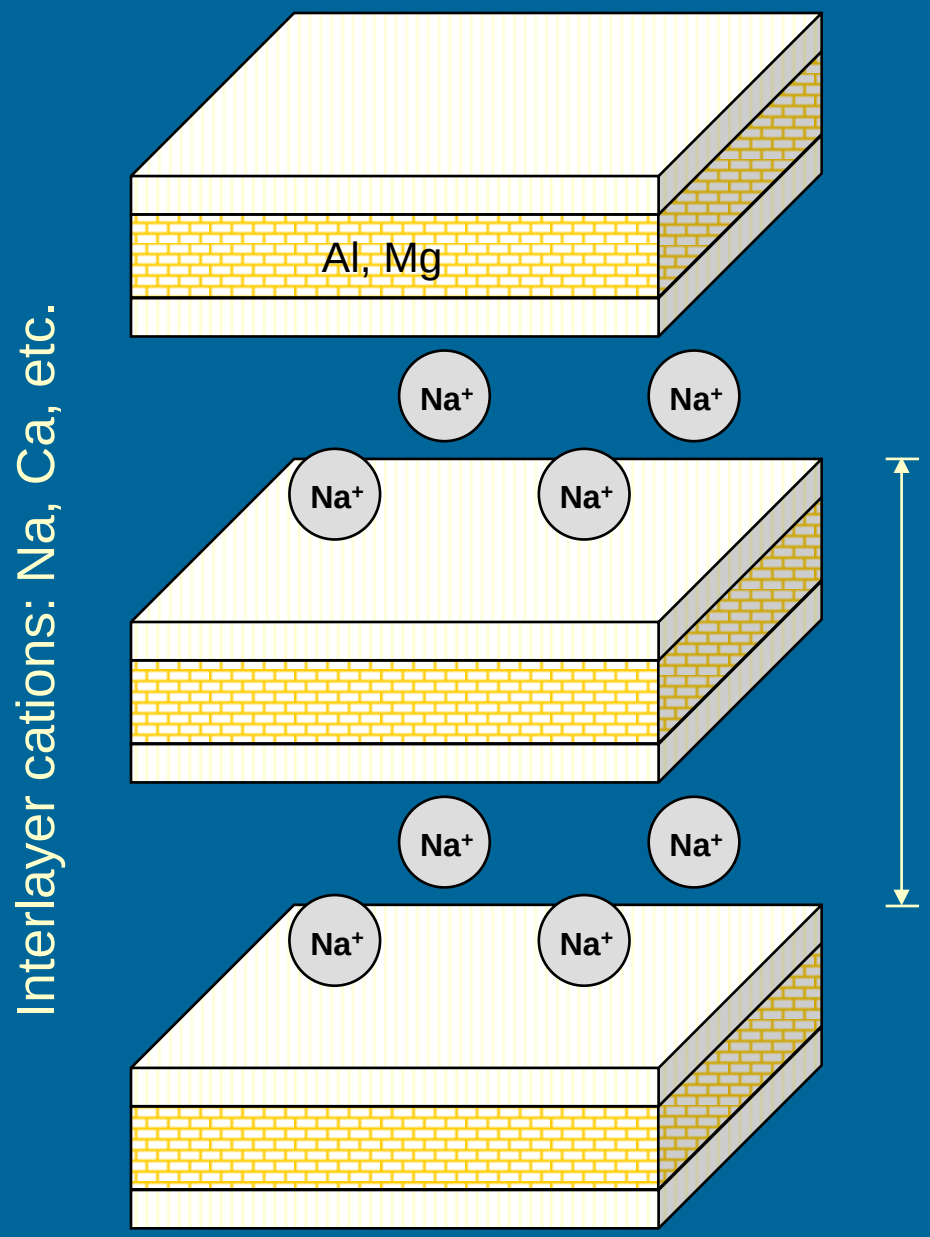
caolinite

Clay mineral 2:1 (crystal)



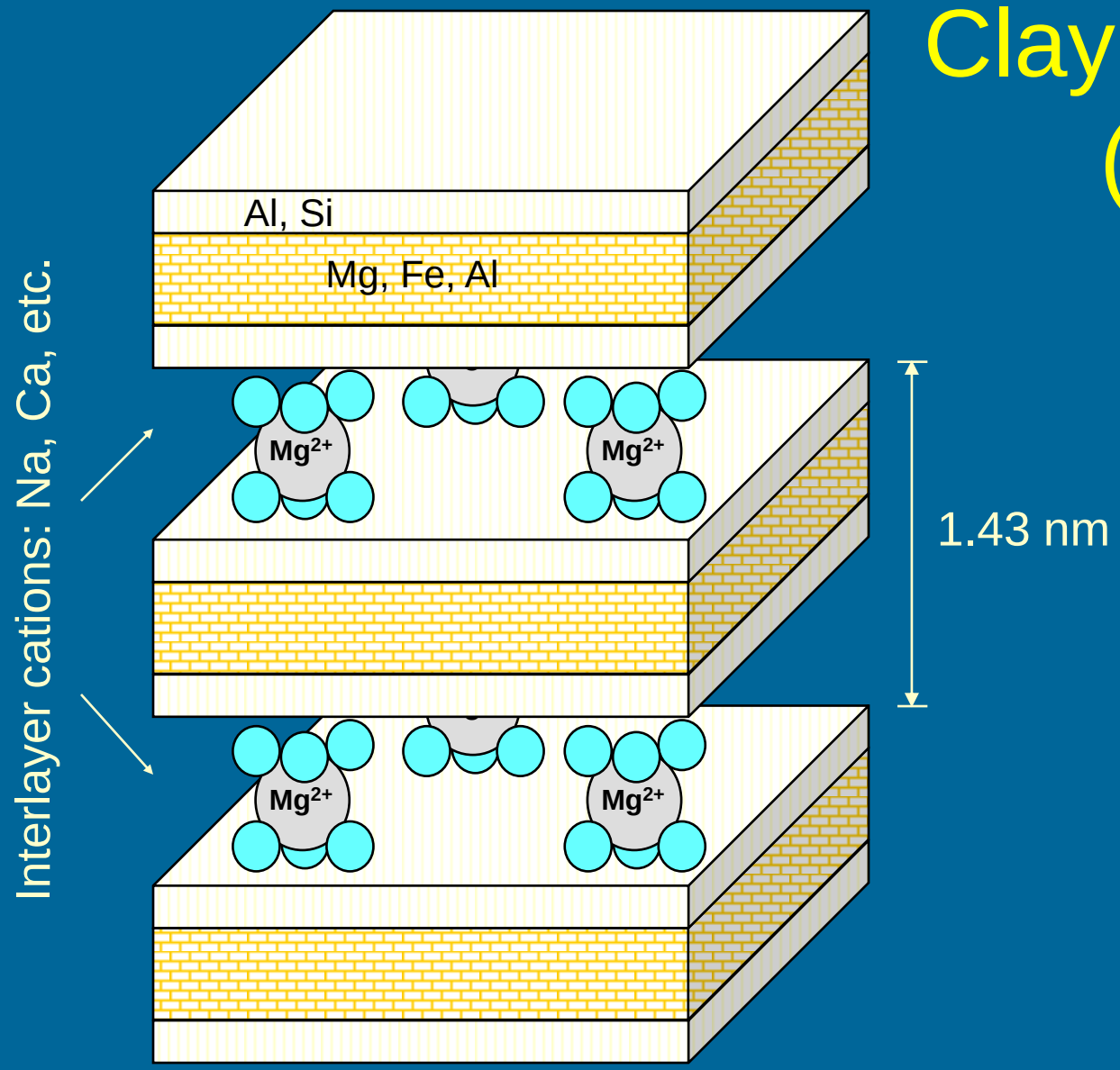
pyrophillite, talc

Clay mineral 2:1 (crystal)



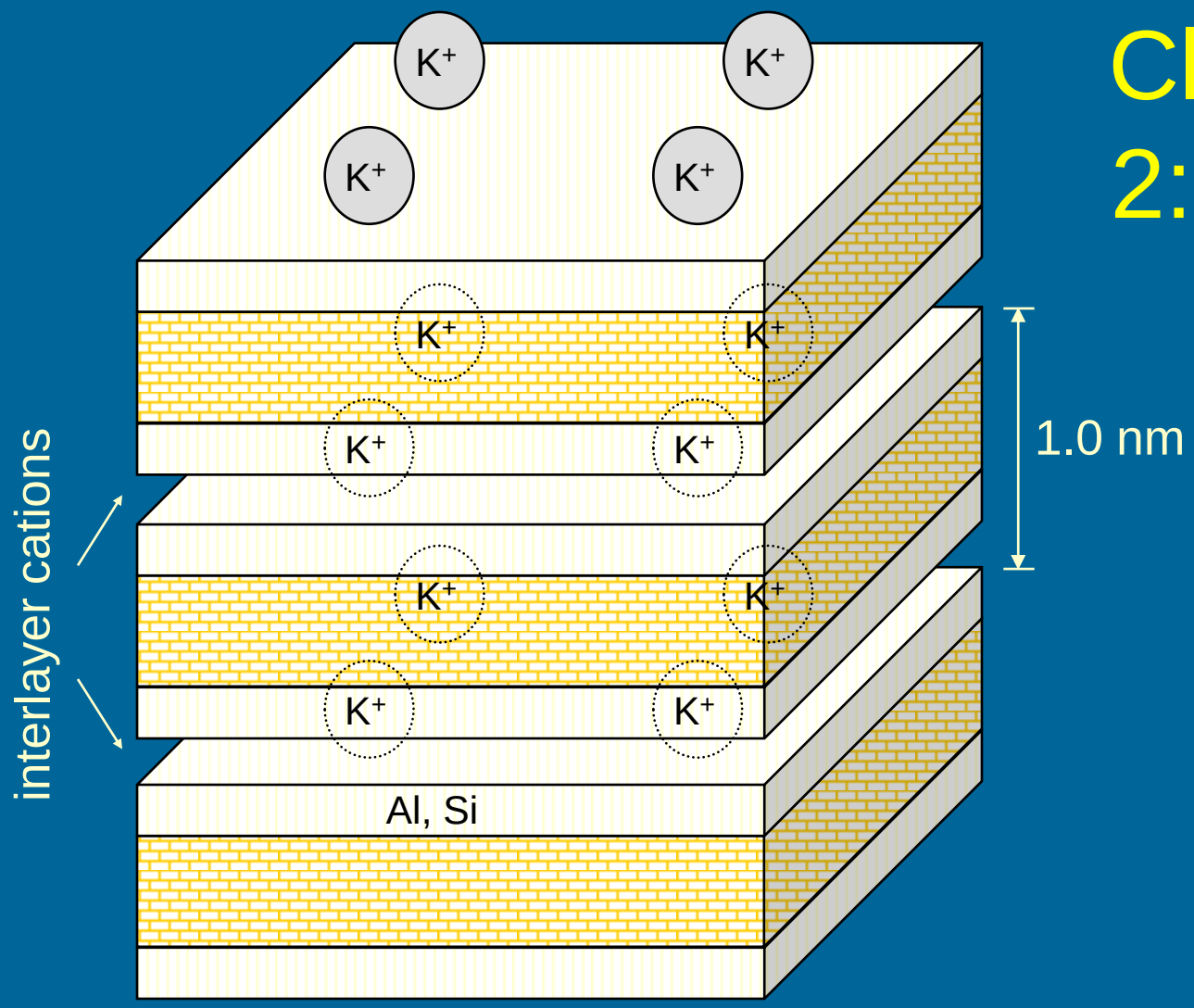
smectite (montmorillonite)

Clay mineral 2:1 (crystal)



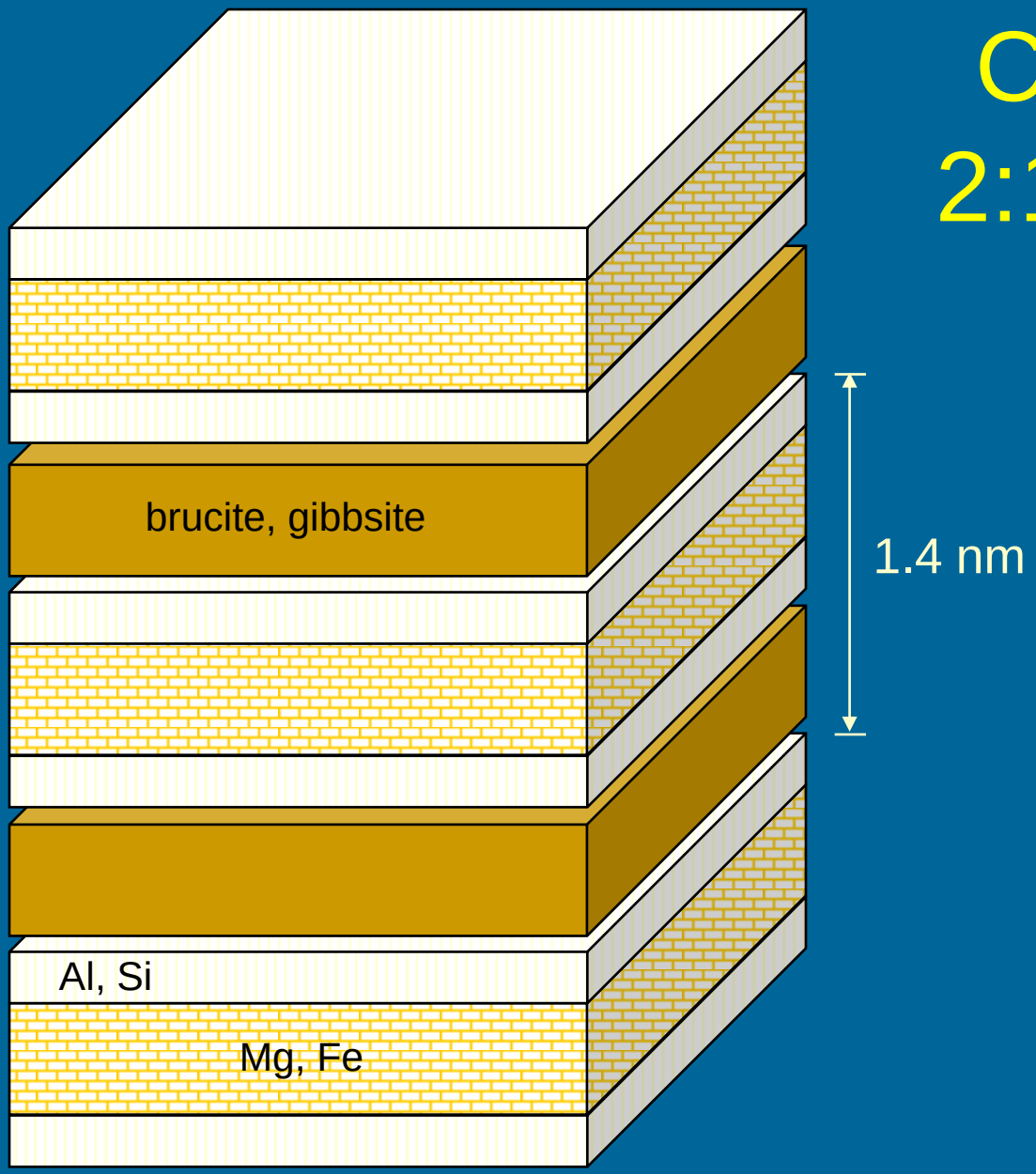
vermiculite

Clay mineral 2:1 (crystal)

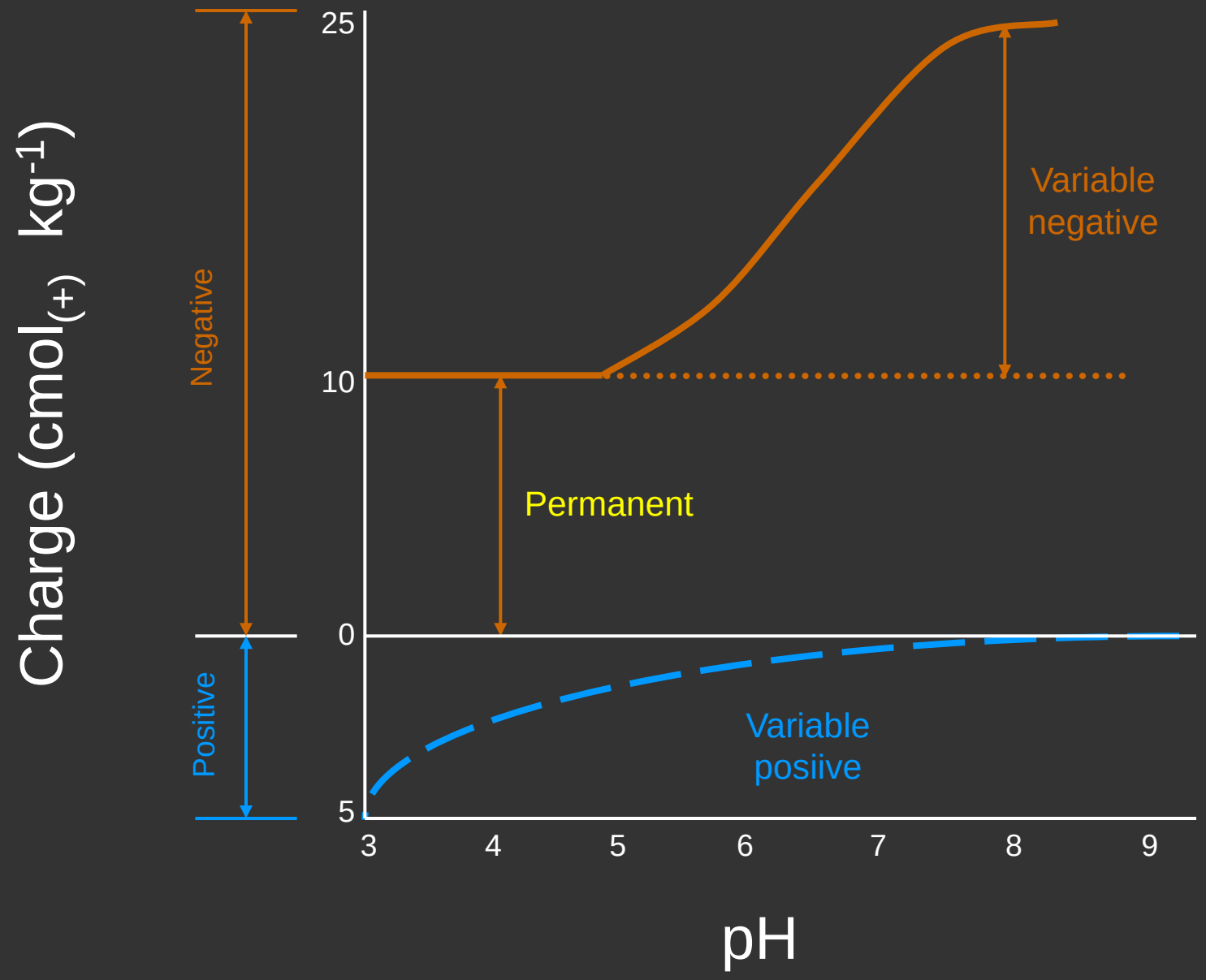


mica (muscovite)

Clay mineral 2:1:1 (crystal)

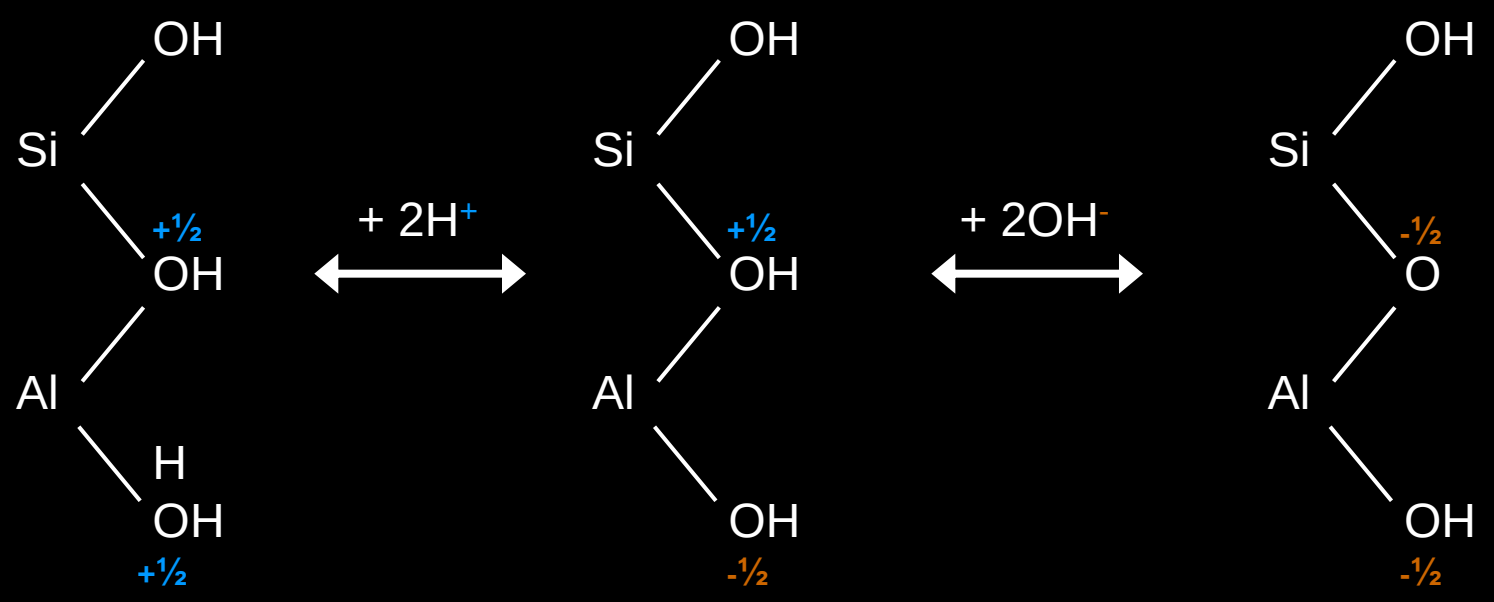


chlorite


Charge (cmol(+) kg-1)
Negative
Positive
25
10
0
5
3
4
5
6
7
8
9
pH
Permanent
Variable
negative
Variable
posiive

Variable Charge and pH

Acid condition | Neutral condition | Alkaline condition



$pK_a = 5.0$
$Al(OH_2)^{+1}$

$pK_a = 7.0$
$(Al\text{-}OH\text{-}Si)^{+1/2}$

$pK_a = 9.5$
Si-OH

The mineral fraction reaches up to 50% in volume of most soils. It is organized in particles, whose surfaces retain and exchange chemical elements and nutrients (cations and anions) by means of complex physical and chemical mechanisms.

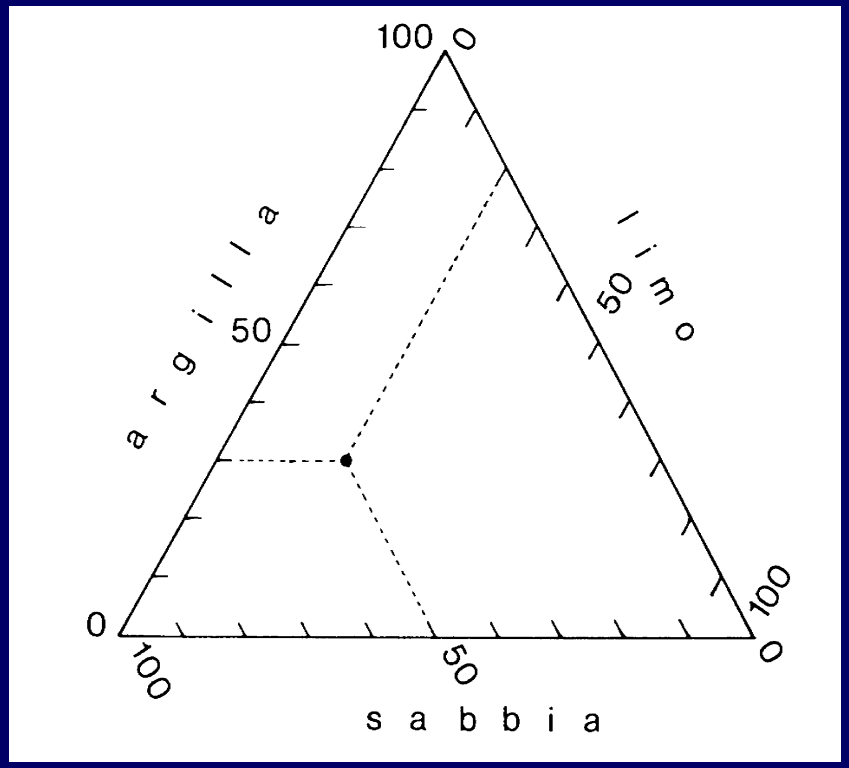
Soil particles present various sizes ranging from boulders and stones to sand grains and clay minerals. Arbitrary conventions divide soils in 2 fractions:

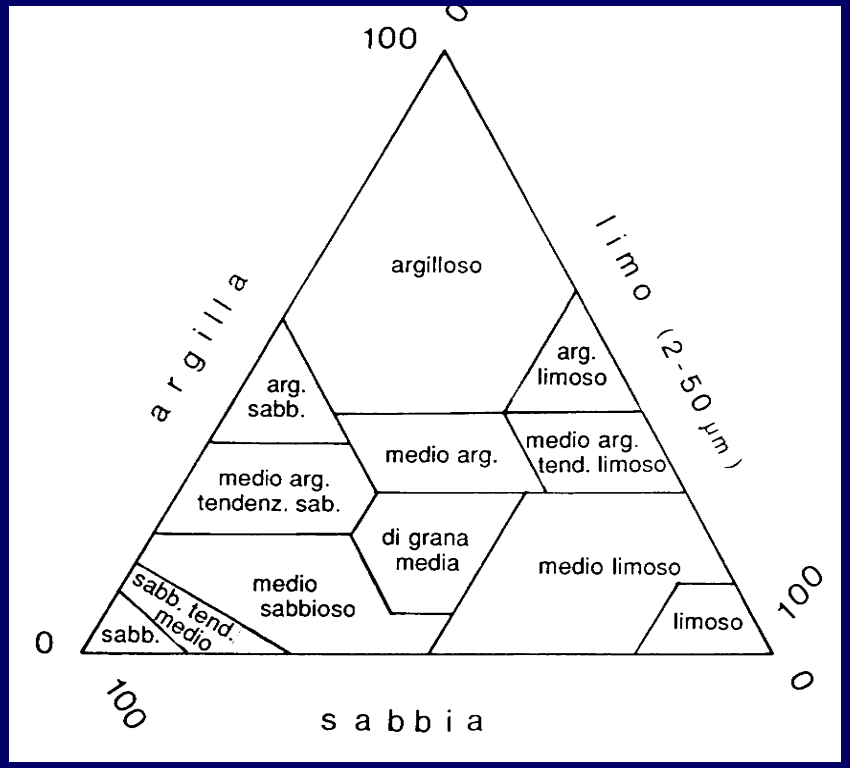
Skeleton: Ø > 2 mm

Fine earth (terra fina): Ø > 2 mm

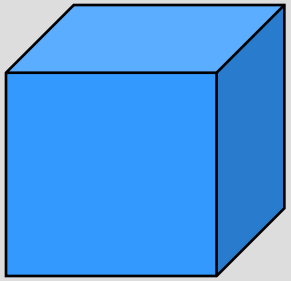
Attemberg scale for particle diameters.

clay	silt	fine sand	coarse sand	skeleton
0.002	0.02	0.2	2 mm	
0.002	0.05	0.5	2 mm	USDA

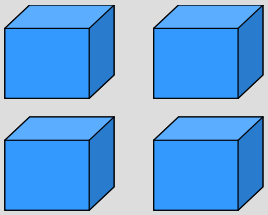




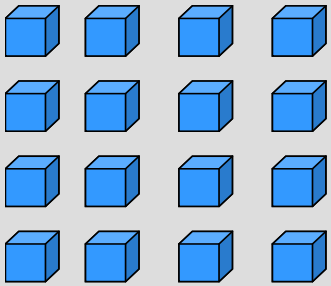
We divide 1 cube (side, 1 dm) in four (side 0.5 dm) and then in sixteen (side 0.25 dm). Then, the ratio surface/volume and the surface of contact with a liquid phase will increase progressively:



Surface = $6*(1)^2 = 6\ dm^2$
Volume = $(1)^3 = 1\ dm^2$
Ratio S / V = 6



Surface = $6*(0.5)^2 = 1.5\ dm^2$
Volume = $(0.5)^3 = 0.125\ dm^2$
Ratio S / V = 12



Surface = $6*(0.25)^2 = 0.375\ dm^2$
Volume $=(0.25)^3 = 0.0156\ dm^3$
Ratio S / V = 24

Specific surface is measured in m^2/g and it is related to the size of the particle.

Please, bear in your mind this basic concept. It is of extreme importance when we observe the surface properties of soil particles, especially soil minerals.

Specific surface for mineral type or mineral size

Mineral / size class	Specific surface ($m^2\ g^{-1}$)	Method of measure
Coarse sand	0.01	Adsorption of N_2 at low temperature (BET*)
Fine sand	0.1	
Silt	1.0	
Caolinites	5-100	
Illites	100-200	BET
Vermiculites & mixed minerals	300-500	Adsorption of ethyleneglycol
Montmorillonite (Na saturated)	750	Adsorption of ethyleneglycol
Ozides & hydroxydes of Fe e Al	100-300	BET
Allofanes	1000	Includes internal and external surfaces

BET: Branauer, Emmet and Teller

Surface charge. Electric charge on soil particles derive from:

- **Isomorphic substitution** (*permanent charge*)
- **Surface functional groups** reactions with ions in soil solution (*variable charge*)

The charge is expressed in centimoles of charge per kilogram ($cmol_c\ kg^{-1}$ o $cmol_{(+)}\ kg^{-1}$). The *total net charge of the particle* is the result of at least 4 surface charge types and assumes positive, neutral or negative value as a function of the soil chemical conditions. The permanent charge is expressed as density of surface charge, i.e. the ratio between the layer charge and the surface area of the mineralogical cell unit. The charge of cation and anion adsorbed on the surface of soil particles determine the Cationic Exchange Capacity (CEC) and the Anionic Exchange Capacity (AEC), respectively.

Phyllosilicate	CEC $cmol_{(+)}\ kg^{-1}$	Surface density (τ), ($cmol_{(-)}\ m^{-2}$)
Caolinites	3-20	$2\text{-}6 \times 10^{-4}$
Illites	10-40	$1\text{-}2 \times 10^{-4}$
Smectites	80-120	$1\text{-}1.5 \times 10^{-4}$
Vermiculites	100-150	3×10^{-4}

Non silicate minerals of soils

Class	Mineral	Chemical formula
Halides	*Halite*	$NaCl$
Sulphates	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	Jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Sulfides	Dolomite	FeS_2
Carbonates	Nahcolite	$CaCO_3$
	Trona	$CaMg(CO_3)_2$
		$NaHCO_3$
		$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$
	Soda	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

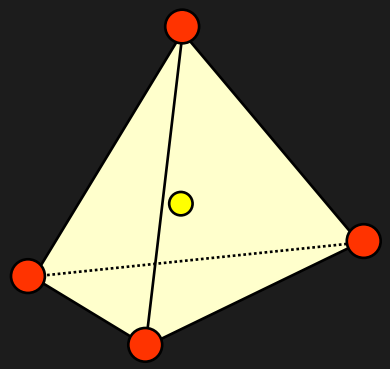
Class	Mineral	Chemical formula
Oxides & hydroxides		
Alluminum	Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Nordstrandite	$Al(OH)_3$
	Boehmite	AlOOH
	Diasporo	AlOOH
	Corindon	Al_2O_3
Iron	Ematite	Fe_2O_3
	Goethite	FeOOH
	Lepidocrite	FeOOH
	Maghemite	Fe_2O_3
	Ferridrite	$Fe_5O_7(OH) \cdot 4H_2O$
	Magnetite	Fe_3O_4
Manganese	Lithiophorite	$(Al,Li)MnO_2(OH)_2$
	Birnessite	variable
	Hollandite	$Ba_2Mn_8O_{16}$
	Pyrolusite	MnO_2
	Todorokite	variable
	Manganite	MnOOH
Titanium	Rutile	TiO_2
	Anatase	TiO_2
	Ilmenite	$FeTiO_3$

Silicate minerals of soils and earth crust

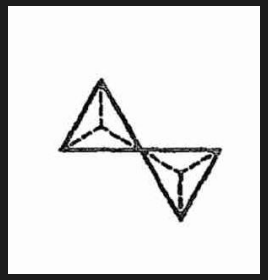
Silicates are Silicon (Si) oxides

whose structural units are

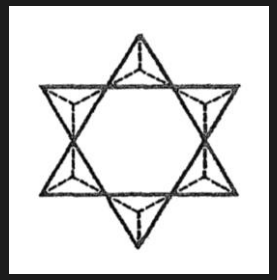
tetrahedrons $Si^{4+}O_4^{8-} \rightarrow (SiO_4)^{4-}$.



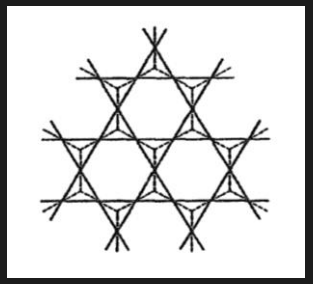
Tetrahedrons are isolated or linked together by 1, 2, 3 or 4 apices to form structures more and more complex, ordered in classes.



sorosilicates

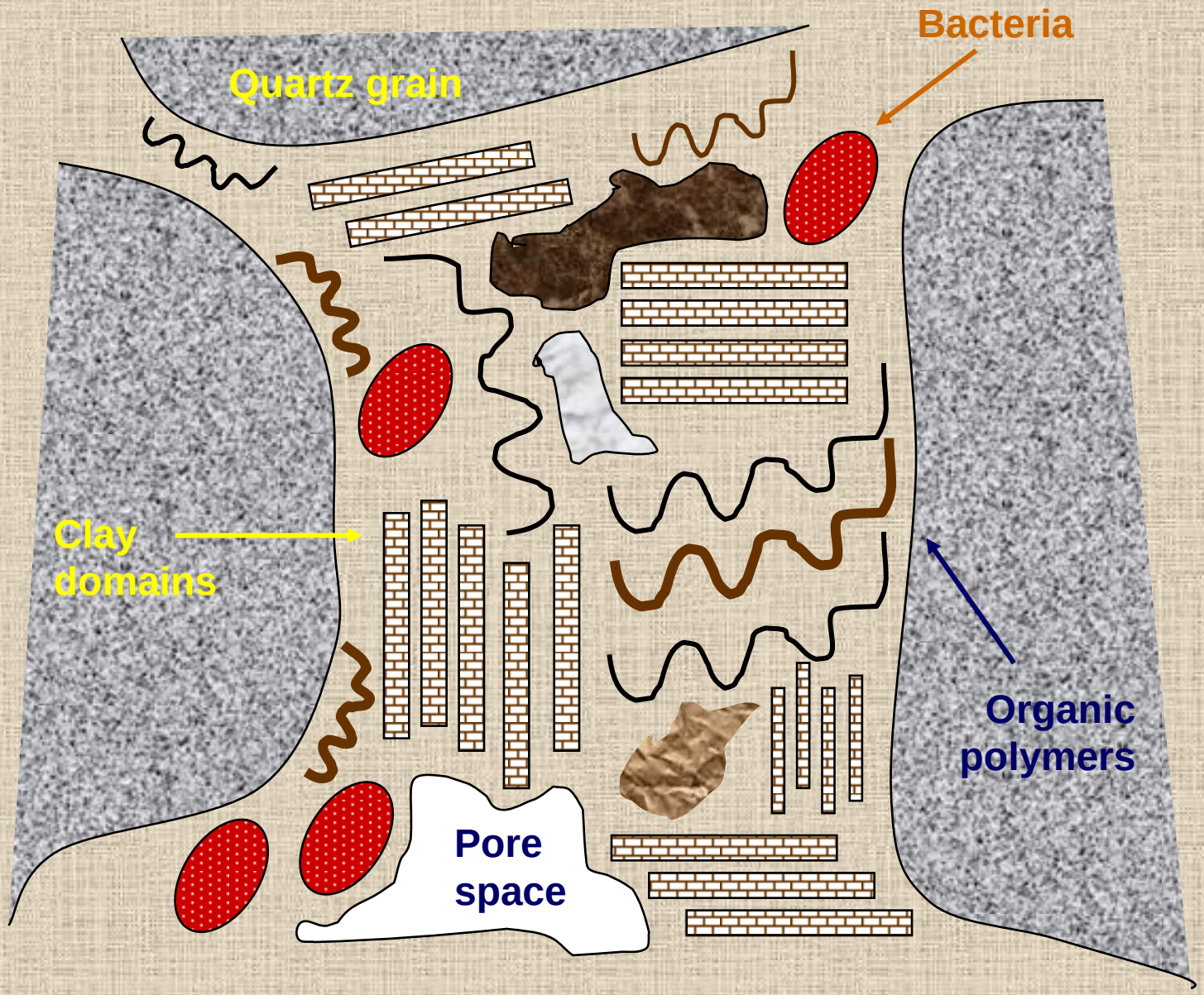


cyclosilicates



phyllosilicates

Soil aggregate



Interparticle forces of attraction involved in aggregate formation

Electrostatic forces

(clay-clay, clay-oxide, clay-organic interactions):

- Positively charged edge of a clay – negatively charged face of an adjacent mineral
- Positively charged sesquioxide film “sandwiched” between two negative clay mineral surfaces
- Positively charged groups (e.g. amino groups) of an organic molecule attracted to a negative clay mineral surface.
- Clay-polyvalent cation-organic anion linkages or “cation bridges”. Very large anion (polyanion) may interact with several clay particles through cation bridges, positively charged edge faces or isolated sesquioxide film.

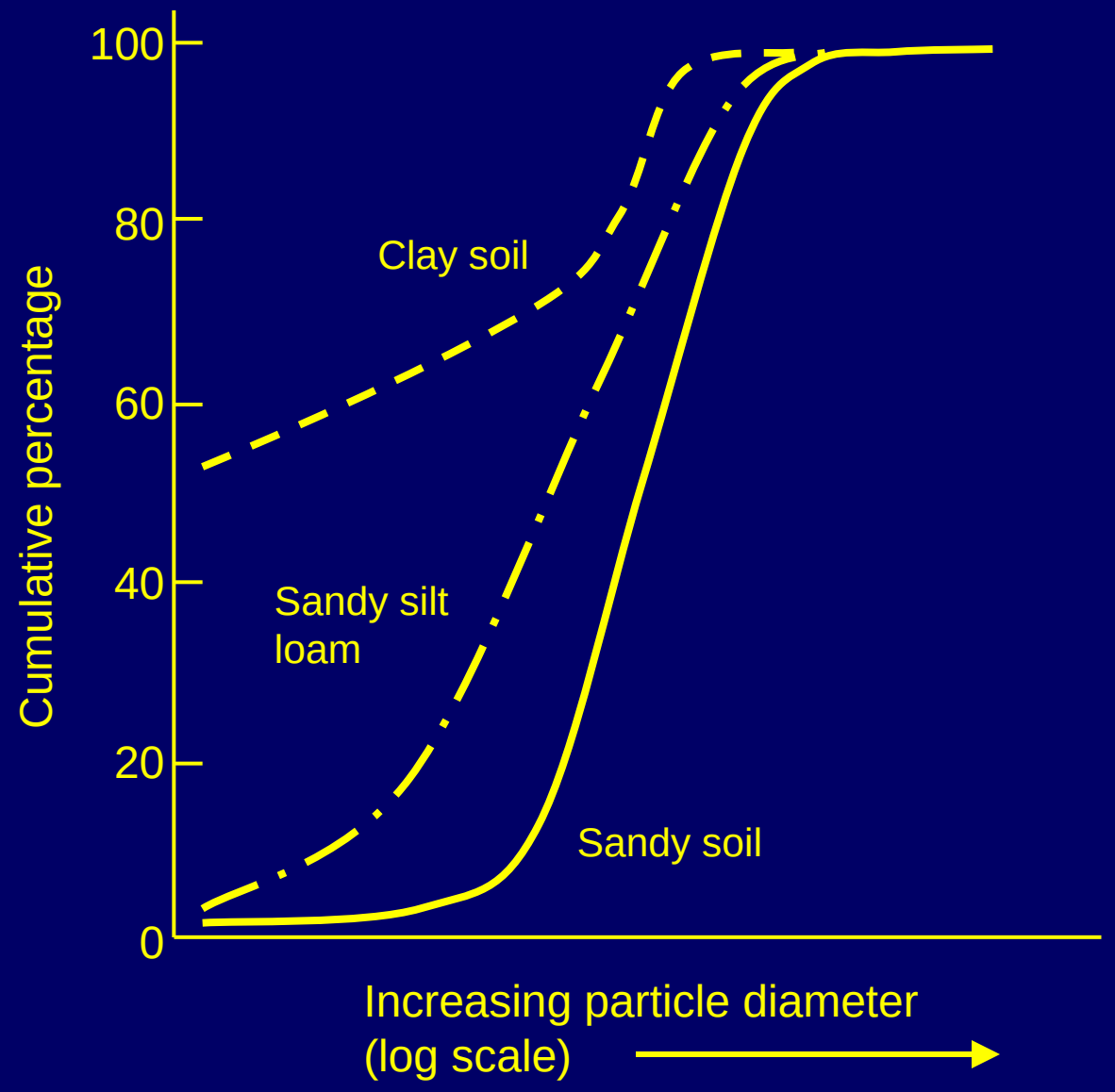
Interparticle forces of attraction involved in aggregate formation

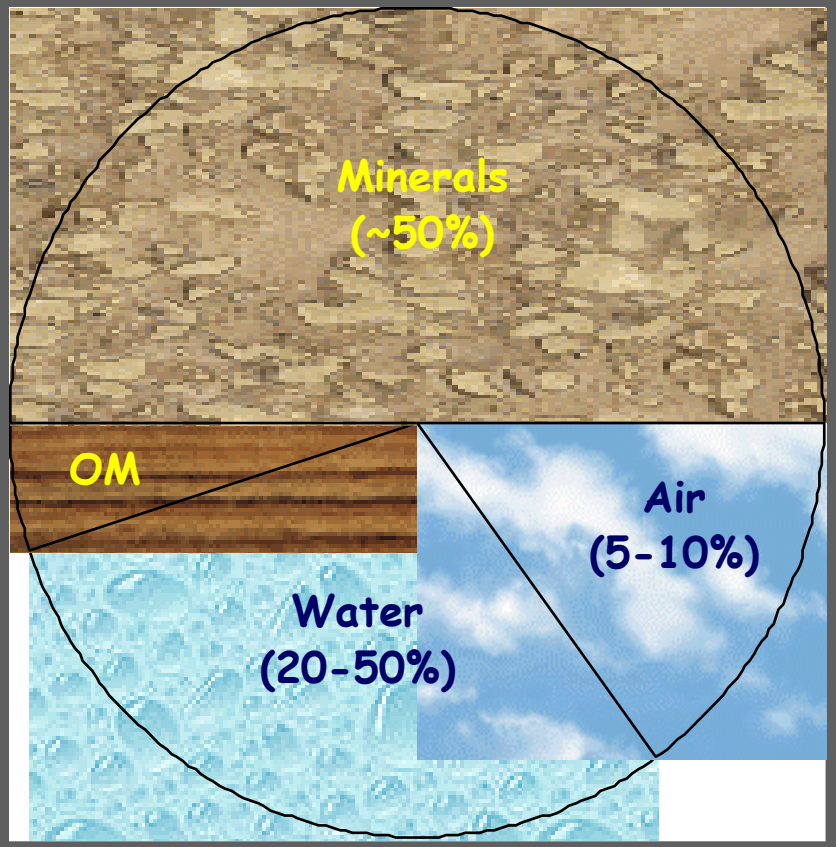
van der Waals forces

(clay-organic interactions):

- Specific dipole-dipole attraction between constituent groups of an uncharged organic molecule and a clay mineral surface
- Non-specific forces between large molecules when in very close proximity, which are proportional to the number of atoms in each molecule (polysaccharides and polyuronide gums and mucilages on soil particles, *coat of paint*)

Cumulative frequency distributions of soil particle sizes in a typical clay, sandy silt loam and sandy soil



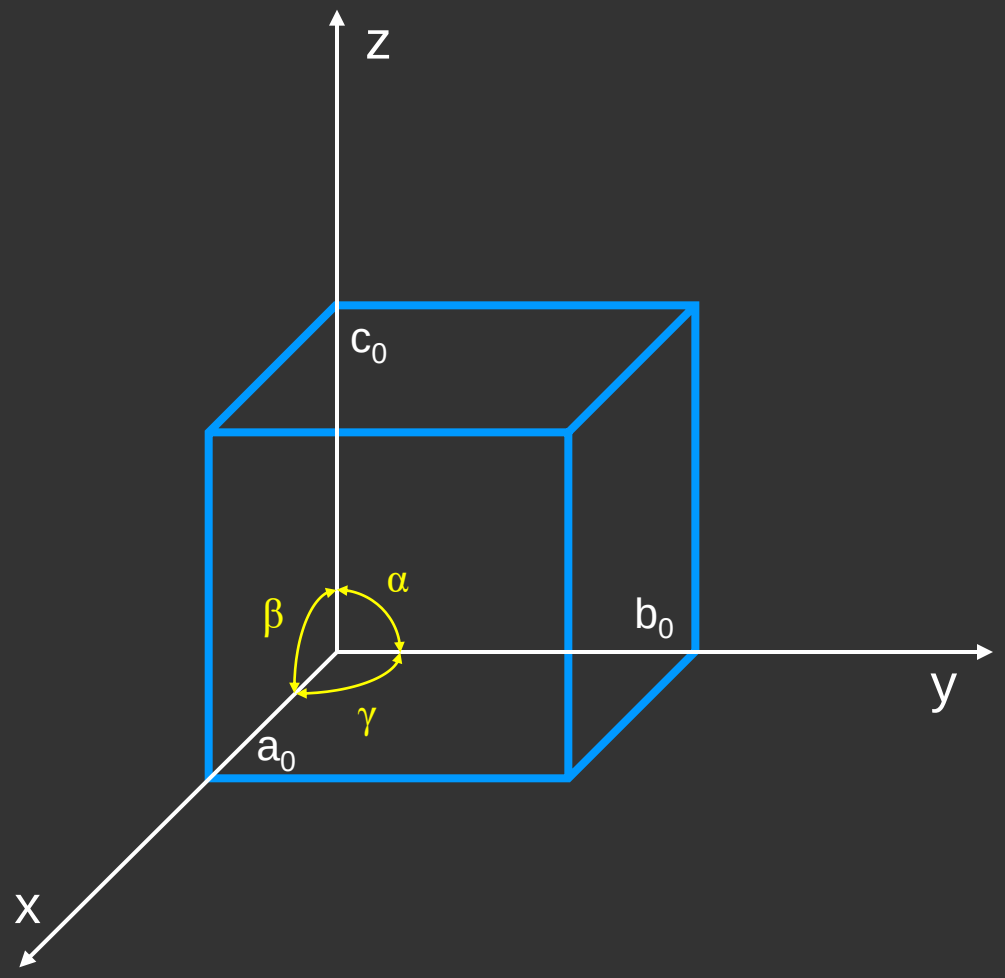


The mineral fraction reaches in average up to 50% in volume of most soils.

Soil minerals can be classified in *primary* and *secondary* minerals.

They usually present a crystalline structure but some also show a short-range order (amorfous state).

Cell unit or mineralogical cell

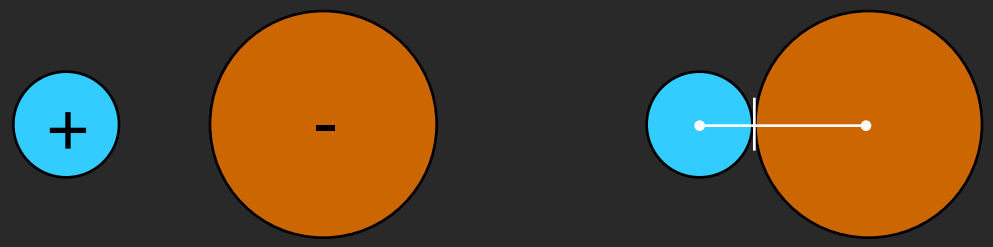


In general, earth crust and soils are composed of only few elements. Oxigen (O) and Silicon (Si) represent most of the weight whereas Oxigen is almost 90% of the volume. Oxigen anions are closely packed together by much smaller cations occurring in the intersticial spaces.

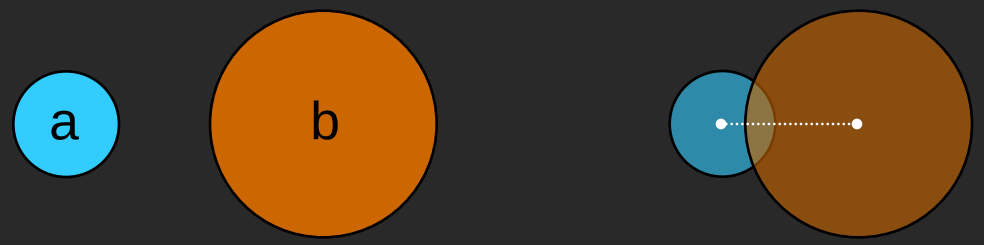
Minerals are defined as natural homogeneous solids with definite chemical composition (usually not fixed) and ordered atomic packing.

Chemical bonds, ionic charge and ionic radius in soil minerals

Ionic bond



Covalent bond



Chemical bonds in mineral structures present a mixed behaviour in between ionic and covalent bond. Si-O bond is equally distributed (50 % each); Al-O bond results ~ 40% covalent and ~ 60% ionic.

Ionic radius of Oxigen is considered constant and equals 0.140 nm. Cation radius changes slightly according the mineral species to which belongs.

معــادن الطــين

تمثل التربة أحجام الدقائق التي هي أقل من 2000 µm وتوزع على مكونات التربة .

Sand 2000 ——— 50 µm

Silt 50 ——— 2 µm

Clay < 2 µm

هناك فرق بين الجزء الطين (Clay fraction) ومعادن الطين (Clay mineral)

Clay fraction

Clay mineral — Non clay mineral

Crystalline (hydrous – alumina - silicates) — Non crystalline

(atoms are arranged in order) — (Non regular arrangement of atoms)

I – layer lattice minerals

معادن ذات تركيب صفائحي وتقسم :

a – Two layer mineral (1:1)

D : phormic وتسمى

b – Triphormic , 3 layer (2:1) type

وتقسم إلى :

I – Expanding minerals

Smectite (Montmor .beidellite) .

II – limited expanding type vermiculite .

1) Allophane

2) lmogolite

III – Non expanding Hydrous Mica (illite) .

II - Chain structure minerals

Hormite : palygorskite , Sepiolite .

Non clay Mineral أما الجزء

1) oxides , hydroxide of Mn , Fe , Al , Fe mineral : Hemalite

Goethite

Lepidocrocite

Al minerals ——— gibbisite

II – Organic matter .

III – Sand Silt mineral .

Like Quartz , feldspar , calcite gypsum

أستخدام الأشعة السينية .

طبيعة الأشعة : هي أشعة كهرومغناطسية لها أطوال موجية قصيرة تتراوح بين 0.05 – 100 A . وأن الطول الموجي المستخدم في الفحص بأشعة X هو من 1 – 2 A .

أنتاجها : عندما تقذف الأليكترونات السريعة على ذرة ممكن أن تحصل ظاهرتين :-

1) مكونات أي ذرة هي عبارة عن نواة تحيط بها أغلفة (Shells) تسمى غلاف N,M,L,K . عند تخترق الأليكترونات السريعة الذرة فان الأليكترونات الموجودة في اغلفة الذرة ستخرج إلى خارج. بعدها تقوم الأليكترونات الموجودة في الأغلفة الأعلى بالأحلال محل الأليكترونات الخارجة . وبما أن الأليكترونات الموجودة في غلاف أعلى يملك طاقة أعلى من طاقة الألكترون في الغلاف الأقرب إلى النواة لذلك سيفقد جزء من الطاقة على شكل أشعاع تسمى بأشعة X . إن الطاقة والطول ألموجي لهذه الأشعة له علاقة بطبيعة الذرة ولذلك تسمى (Characteristic X – radiate) .

$$\left.\begin{array}{l} E(K\ shall) - E\ (L - shall)^{k_\alpha} \\ \\ E(K - shall) - E\ (M - shall)^{k\beta} \end{array}\right\rangle X\ ray$$

أذا سقط الإليكترون (قفز) من الغلاف K إلى الغلاف L تسمى الأشعة السينية و ($K\alpha$) أما أذا قفزت الاليكترونات من الغلافK إلى M تسمى ($K\beta$) أو قد تسمى من نفس الغلاف L إلى K بـ α_1 ، α_2 وقد تسمى ($\alpha_1 + \alpha_2$) (α doublet) . لذلك فأن كل العناصر تعطي طيف للأشعة السينية من نوع $K\alpha$ ، $K\beta$ ولكن الطول الموجي لهذه الأشعة يختلف بأختلاف العناصر .

2) أما أذا الأليكترونات السريعة لم تضرب اليكترون من الذرة فأنها ستتبطئ في داخل المجال المغناطيسي الكهربائي قرب النواة . أن هذه التبطئ في السرعة سيتحول إلى حرارة وأشعة سينية أو الأشعة السينية المنتجة بهذه الطريقة لم تعتمد على طبيعة الذرة وتظهر على شكل حزم مستمرة وتسمى (Continuous radiation) أو (White radiation) أو (Background radiation) وأن العلاقة بين الطيف المستمر والأشعة السينية كما

أنبوب الأشعة السينية (X – ray tube) كما في الشكل (1) .

1 – مصدر للأليكترونات (Source of electrons) وهذا مصنوع من التنكستن .

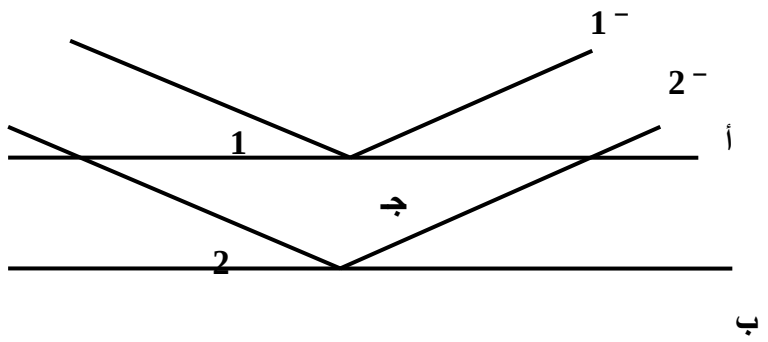
2 – سرعة عالية High speed معدل عالي الفولتية (HVA) .

3 – ذرات هدف Target atom .

4 – منظومة تبريد (Cooling system) .

يحتوي أنبوب الأشعة السينية على أنود وكاثود تحت فرق جهد عالي (20 – 50 Kv) ومصنوع من الزجاج ومفرغ من الهواء .

أذا ما سقطت الأشعة السينية على تركيب ذري بلوري وأن هذه الحزمة من الأشعة السينية ستنعكس وبطريقة يشبه إلى حد كبير الطريقة التي ينعكس بها الضوء المرئي حيث أن زاوية السقوط تساوي زاوية الانعكاس ولكن هناك فرق رئيس بين انعكاس الضوء المرئي عند الأجسام وحيود الأشعة السينية عن الأجسام المتبلورة حيث أن الحيود في الأشعة السينية تخترق الأشعة السينية السطح الأول إلى الأسطح الأخرى الموجودة بين الأيونات لتنعكس فيها أيضاً . ويكون الشعاع المنعكس عن الأسطح المختلفة أما متجانس أو مختلف في الطور وكما في الشكل :-



أن الأشعة السينية بالطول الموجي (λ) التي تضرب وتخترق البلورة ستحيد وتنعكس من المستويات الذرية المتتابعة وطيقاً لقانون براغ (Bragg's law) .

$$n\lambda = 2d \text{ Sin } Q$$

n = order of diffraction n/1 , n/2 , n/3 , n/4.

λ = Ware length.

d = distance between atomic planes .

Q = Angle of diffraction .

$ABC = 2\ AB = n\lambda$

حيود الأشعة السينية بأستخدام بلورة .

$AB = OB \text{ Sin } \theta$

$OB = d$

$ABC = n\lambda = 2\ OB \text{ Sin } \theta$

$$n\lambda = 2d \text{ Sin } \theta$$

أساس الفحص بـ XRDA :-

أن كل مادة بلورية لها تركيبها الذري الخاص والمميز والذي يعكس الأشعة بطريقة خاصة أو مميزة له .

ظاهرة XRDA هي أنعكاس (reflection) الأشعة من قبل الأسطح الذرية في البلورة بزاوية مقدارها θ ترتبط بالمسافة أو البعد البلوري d للأسطح الذرية .

وعند سقوط أشعة موجبة متوازية ذات طول واحد Monochromatic لها طول معلوم λ فأن الأشعة التي تصطدم بالبلورة وتخترقها سوف تنعكس من الأسطح الذرية للبلورة أستناداً إلى قانون براغ فالطول الموجي معلوم والزاوية ينعكس قياسها وبذلك يمكن حساب قيمة d .

تنقية الأشعة Filtration (Mono-chromation)

الأشعة الخارجة من أنبوب التوليد تتكون من $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$ بالإضافة إلى (White radiation) وبما أن الحاجة في أعمال X RDA إلى $K\alpha$ لذا فأن الأشعة يجري ترشيحها أو تنقيتها لأزالة جميع أنواع الأشعة السينية عدا $K\alpha$ وتتم العملية بأمرار الأشعة السينية خلال مادة قدرتها الأمتصاصية بين $K\alpha$, $K\beta$ وكل هذه المواد يتكون عددها الذري أقل من العدد الذري للمادة الهدف TM بمقدار 1 أو 2 فإذا كان الهدف من Cu فالمرشح من Ni وأذا كان Co فارغ في Fe من معادلة أو قانون براغ فالقيمة n تفترض كقيمة :-

n = 1 First order diffraction

n = 2 2nd order diffraction

n = 3 3rd order diffraction

وتسمى عادة هذه المسافات d (001) ، d (002) ، d (003) .

Mica

d (001)	10 A	lst order diffraction
d (002)	5A	2nd order diffraction
d (003)	3.33 A°	3rd order diffraction
d (004)	2.5 A°	4th order diffraction

أي ان القيم تمثل d/n

مكونات جهاز لـ x – ray ويسمى (X – ray diffract meter) ويحوي على ثلاث وحدات .

ويحوي على ثلاث وحدات :-

(1) منظومة التبريد .

1) وحدة التوليد generation system .
لتوليد الفولتية عن 10 – 50 نيلوفولت .
2) أنبوب الأشعة السينية X - ray tube
3) منظومة التبريد Cooling system

Collimation , Mono-chromation and Scanning system **(2) منظومة التوجيه والترشيح والحركة**

1 – منظومة الكشف والقياس والتسجيل

Detection , measurement and recording system

وفيما يلي جدول بين المسافات عند المستوى (001) لمعادن الطين .

d(001) A°	Treatment	Clay mineral
14 – 15	Mg – air dried sample	Chl, Verm, Smectile
12.2		Sepiolite
10.5		Palygorscite
10.0 (9.9 - 10)		H.M , Hallyosite
7.2 – 7.5		Meta hauyosite
715		Chlorit (2nd order)
	Mg + E . gly col	
16 - 17		Smectile
14 - 15		Verm. Chl
12.2		Sepiolite
10.5		Palyg
7.15		Kaiolinite

Table 2

	Mg	Mg + E. gly	K	Kα 600c°
Smectite	14 - 15	16.7	12 - 13	10
Vermiculi	14 – 15	14 – 15	10	10
Chlorite	14 – 15	14 – 15	14 – 15	14 – 15
H.M	10	10	10	10
Kaolinit	7.15	7.15	7.15	disappear
Hallyosite	10.1	10.8	10.1	Disappear
Palyorskit	10.5	10.5	10.5	10.5

Notes

1) 14 – 15 A° Spacing mean 3 Minerals – smectite , chlorite , Vermculite .
2) Treatment with ethylene glycol separates smect.
3) Treatment with K separates Verm .

d(001) A°	Treatment	Clay mineral
	K airdried	
14 – 15		Chlorite
12 – 13		Smectite
12.2 and 10.5		Sepiolite / play
9.9 – 10.1		H. M, Hallyosite
7.15		Kaolinit or chlorit
	K + SSO 600 C°	
14 – 15		Chlorite
12.2		Sepiolite
10.5		Palygor
9.9 – 10.1		H. M View
7.15		Chlorite (2nd order)

تحضير عينة التربة للتحليل بواسطة الأشعة السينية (X RDA) يتضمن تحفيز العينة أربع مراحل:-

1) معاملة التربة لأزالة المواد الرابطة .

2) فصل الطين .

3) المعاملة التشجيعية Performance of diagnostic .

4) تحضير الشرائح للتحليل .

1) معاملة التربة لإزالة المواد الرابطة :-

وتشمل المواد الرابطة :-

a) CO_3 ⟵ Ca @ Mg

b) Organic matter ⟶ (O. M)

c) Free Iron Oxide (F10)

a) تزال الكاربونات بواسطة NaOAC .

يؤخذ 10 غم تربة وتوضع في دورق مخروطي ويضاف لها 50 مل من خلات الصوديوم (NaOAC) عند PH (5) (يمعدل ألـ PH بواسطة حامض الخليك) بالتحريك المستمر في حمام مائي لمدة 30 دقيقة تبرد ويعمل لها طرد مركزي ويرمى الراشح ثم تغسل التربة بالماء المقطر والطرد المركزي .

(تعاد العملية كلما كان هناك حاجة للتخلص من كربونات الكالسيوم) لايستخدم HC1 لأزالة CO_3 لأنه ممكن أن يؤدي إلى أذابة معدل الكلورايت .

b) تزال المادة العضوية بواسطة هيبوكلورات الصوديوم NaOC1 .

تؤخذ التربة ويضاف لها 50 مل من هيبكلورات الصوديوم في دورق مخروطي (10 – 14% كلورين +D1 9 – 8 وبمعدل ألـ PH بواسطة NaOC1 أو HC1) يترك ليلاً (over night) في درجة حرارة المختبر . يبرد ويحرك الطرد المركزي (تعاد العملية كلما كان هناك حاجة) .

(لا يستخدم H_2O_2 لأزالة المادة العضوية) .

c) أكاسيد الحديد ..

تزال بأستخدام المواد التالية .

1) M 0.3 (سترات الصوديوم) .
2) M 1 (بيكاربونات الصوديوم) .
3) ملح دثايونات الصوديوم .

يتم الإزالة بإضافة 45 مل (40 نترات + 5 بيكاربونات) مع التحريك وعلى حمام مائي (درجة حرارة 80 ± 2 م) . بعدها أضف 1 غم من الدايثونايت والتحريك لمدة 15 ثم تبرد ويحرك الطرد المركزي .

الفصل : كما في التحليل الميكانيكي .

كما الجدول حيث يتم السحب في العمل 5 سم في الأسطوانة للحصول على الطين :

Tempe.	Time	
	h	Min
20	3	50
25	3	30
30	3	03

لا يستخدم الكالكون في التشتيت ولكن يستخدم (NaOH) وذلك لعدم القدرة على إزالتة بعد الفصل:-

يضاف قليل من N ، $CaCl_2$ للطين لأجل أحداث التجمع (flocculation) والتحضير لعمل الشرائح

1) التشبيع لـ Mg^{+2} ، K^{+} .
2) التشبيع بالكلسيرول والأثلين كاليكول .

تفصل عينة الطين إلى قسمين وتوضع في قنان الطرد المركزي .

1 – الجزء الأول يضاف له 50 مل إلى N KCl تغلق القنينة وترج لمدة أربع ساعات ثم يجري الطرد المركزي (تعاد العملية مرة ثانية) .

ثم تغسل بالماء المقطر وترج لمدة أربع ساعات ثم يجرى الطرد المركزي (تعاد العملية مرتين) .

2 – الجزء الثاني مع N ، $Mg\ Cl_2$ وتعاد نفس العمليات السابقة مع KCl .

تعمل شرائح

Sample

Mg – clay

K – clay

Mg_1 Mg_2 Mg_3

K_1 K_2 K_3

Mg Eg glycerol

K K_{300} K_{600}