

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة



رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة
ماستر أكاديمي
مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء إشعاع وطاقة
من اعداد الطالبين: دحدي سليم
تواتي خليل
الموضوع

إستخلاص مادة السيليكا من رمل منطقة الوادي و دراسة خصائصها
الفيزيوكيميائية

**Extraction of silica from El-Oued region sand and study
of its physicochemical properties.**

نوقشت يوم 2025/05/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة

جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	رئيسا	استاذ محاضر أ	أ - بديدة نصيرة
جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	مناقشا	استاذ محاضر أ	أ- تيوه بلخير
جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	مؤطرا	أستاذ تعليم عالي	أ- نسيمة مفتاح

السنة الجامعية: 2025/2024

الإهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

...نحمد ونشكر الله عز وجل على منه وعونه وكرمه لإتمام هذه المذكرة
إلى من بلغ الرسالة و أدى الامانة ونصح الأمة إلى نبي الرحمة
ونور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم
وإلى كل من في الوجود بعد الله ورسوله الكريم وإلى الوالدين
الكريمين إلى العائلتين الكريمتين (دحدي و تواتي) وإلى كل
الإخوة والأخوات الكريهات وكل أزواجهم و زوجاتهم
وأخص بهذا الإهداء الزوجة الغالية
والتي صبرت معي و كان لها الفضل في إكمال المشوار الدراسي .
و إلى كل من ساهم معنا ولو بشيء اليسير جزيل الشكر والعرفان
إلى كل هؤلاء أهديتهم هذا العمل , سائلا الله العلي القدير أن ينفعنا ويمدنا بتوفيقه

بقلم الطالبين دحدي سليم و تواتي خليل

شكر وتقدير

الحمد لله الذي يسرّ لنا أمرنا من غير حَوْلٍ مِنَّا، والصلاةُ على سيّد المرسلين محمدٍ صلى الله عليه وسلم.

أولاً، نتوجّه بالشكرِ الجزيلِ إلى الأستاذة المشرفة "الدكتورة نسيمة مفتاح"، التي لم تَدخِرْ جُهدًا في توجيهنا وإرشادنا.

كما نَقَدِّمُ خالصَ الشكرِ والتقديرِ إلى لجنة المناقشة

الأساتذة الكرام:

• بديّة نصيرة

• تيوّة بلخير

لقبولهم مناقشة مذكرتنا.

وكلُّ التقديرِ إلى كلِّ مَنْ ساهمَ معنا من قريبٍ أو بعيدٍ لإنجاز هذا العمل.

الفهرس

الصفحة	المحتوى
I	الاهداءات
II	التشكرات
III	الفهرس
VII	قائمة الجداول
VIII	قائمة الأشكال
XIV	المصطلحات
XVI	الملخص
1	المقدمة العامة

أساسيات حول مادة السيليكا	الفصل الأول
2	1. تعريف مادة السيليكا
2	2. أشكال السيليكا البلورية والغير البلورية
2	1.2. الأشكال البلورية
3	2.2. الأشكال اللابلورية
3	3. الرمل
4	1.3. المكونات الأساسية للرمل
4	2.3. الخصائص الفيزيائية للرمل
5	3.3. الخصائص الكيميائية للرمل
5	1.3.3. المكونات المعدنية
5	2.3.3. المكونات العضوية
6	4.3. أهمية مادة الرمل في الصناعة
7	4. الكوارتز
7	1.4. الخصائص الفيزيائية للكوارتز
7	2.4. الخصائص الكيميائية للكوارتز
8	3.4. البنية البلورية للكوارتز
8	4.4. تطبيقات الكوارتز المتنوعة في التقنية الحديثة

9 5. معدن الكاليسٲ و الجبس
9 1.5. تعريف الكاليسٲ
9 2.5. تعريف الجبس
9 1.2.5. التحويلات الطورية للجبس خلال المعالجة الحرارية
10 3.5. الخواص الفيزيائية للكاليسٲ والجبس
10 6. الخلاصة

طرق المعالجة والأجهزة المستخدمة

الفصل الثاني

11 1. مقدمة
13 2. طرق معالجة الرمل
13 1.1.2. المعالجة الكيمائية للعينات
13 2.1.2. تحضير العينات للمعالجة
13 3.1.2. المعالجة الكيمائية الأولية
13 4.1.2. المعالجة الحرارية للعينات
14 5.1.2. مراحل دورات المعالجة الكيمائية و الحرارية لعينة الرمل
16 6.1.2. تحضير العينات للتحاليل
16 3. الأجهزة المستخدمة للقياس
16 1.3. جهاز الطحن الآلي
17 2.3. تقنية إنعراج الأشعة السينية XRD
17 1.2.3. تعريف التقنية
18 2.2.3. مبدأ العمل
18 3.2.3. قانون براغ
19 4.2.3. البنية البلورية
19 5.2.3. معاملات ميلر
20 6.2.3. قانون شيرر
20 7.2.3. كيفية تسجيل نتائج جهاز XRD
22 8.2.3. برنامج MATCH
23 9.2.3. برنامج X'pert
23 3.3. تقنية فلورة أشعة X _

231.3.3 تعريفها
242.3.3 مبدأ العمل
243.3.3 الظواهر الفيزيائية في تقنية فلورة الأشعة السينية
244.3.3 الفعل الكهروضوئي
255.3.3 فعل كومبتون
256.3.3 جهاز XRF
267.3.3 التحليل الكيفي و الكمي
26أ. التحليل الكيفي
26ب. التحليل الكمي
274.3 المجهر الإلكتروني MEB
271.4.3 تعريف الجهاز
271.4.3 مبدأ العمل
305.3 مطيافية طاقة التشتت للأشعة السينية EDX
301.5.3 تعريف التقنية
302.5.3 مبدأ العمل
324. مقارنة بين EDX و XRF
335. خلاصة الفصل الثاني

نتائج تحليل العينات وتفسيرها

الفصل الثالث

341. مقدمة
342. نتائج تقنية انعراج الأشعة السينية XRD
341.2 أطيف حيود الأشعة السينية XRD
382.2 معالجة البيانات التجريبية المتحصل عليها
383.2 آلية التنقية من خلال التفاعلات الكيميائية
394.2 حساب الحجم البلوري لمادة الكوارتز
415.2 خلاصة نتائج XRD
413. نتائج تحليل تقنية ب فلورة الأشعة السينية XRF
411.3 تمهيد
412.3 تحليل النتائج المستخلصة من تقنية فلورة الأشعة السينية

42 3.3. معامل كفاءة التنقية η
42 4.3. حساب قيم معامل كفاءة التنقية η
43 5.3. خلاصة تحاليل نتائج XRF
44 4. خلاصة الفصل الثالث
45 الخاتمة
46 المراجع

قائمة الجداول

4	جدول (1-I): تقسيم الرمال وأبعادها.....
7	جدول (2-I): أهم خصائص الفيزيائية الكوارتز.....
10	جدول (3-I): الخواص الفيزيائية للجبس.....
14	الجدول (1-II): يبين معالجة العينات ومسار التحاليل.....
26	الجدول (2-II): نموذج لمطيافية فلورة الأشعة السينية.....
32	الجدول (3-II): مقارنة بين XRF و EDX.....
39	الجدول (1-III): نتائج انعراج الأشعة السينية DRX ل مراحل المعالجة الكيميائية و الحرارية.....
39	الجدول (2-III): يوضح البنية البلورية للكوارتز الثلاثي (α -Quartz).....
41	الجدول (3-III): حساب الحجم البلوري للعينات.....
42	الجدول (4-III): نسبة الاكاسيد قبل و بعد التنقية.....
44	الجدول (5-III): حساب قيم معامل الكفاءة η للعيينة.....

قائمة الأشكال

- 2 الشكل (1-I): السيليكا البلورية.
- 3 الشكل (2-I): السيليكا الهلامية.
- 4 الشكل (3-I): أشكال حبيبات الرمل.
- 6 الشكل (4-I): مراحل استخلاص الكوارتز.
- 8 الشكل (5-I): البنية البلورية للكوارتز.
- 9 الشكل (6-I): التحولات الطورية للجبس.
- 11 الشكل (1-II): ولاية الوادي موقع العينة.
- 12 الشكل (2-II): تحديد GPS.
- 12 الشكل (3-II): كثيب أصل العينة.
- 13 الشكل (4-II): غمر العينة بالحمض.
- 15 الشكل (5-II): تليخيص السلسلة الأولى من التتقية.
- 16 الشكل (6-II): عينات جاهزة للتليل.
- 17 الشكل (7-II): جهاز الطحن الآلي.
- 17 الشكل (8-II): شكل بلوري للعنصر كيميائي.
- 18 الشكل (9-II): حيود براغ.
- 19 الشكل (10-II): مخروط الانعراج باستخدام شريط تسجيل حساس.
- 20 الشكل (11-II): قرائن ميلر لبعض المستويات البلورية في بلورة مكعبة.
- 21 الشكل (12-II): طيف الانعراج باستعمال الكاشف.
- 22 الشكل (13-II): صورة DRX المستخدمة خلال الدراسة.
- 22 الشكل (14-II): مخطط DRX قبل معالجتها من البرنامج.
- 22 الشكل (15-II): مخطط بعد معالجة بالبرنامج MATCH.
- 23 الشكل (16-II): واجهة برنامج X'pert.
- 24 الشكل (17-II): الإلكترونات الكهروضوئية.
- 25 الشكل (18-II): رسم تخطيطي يوضح الفعل الكهروضوئي.
- 25 الشكل (19-II): رسم تخطيطي لظاهرة كومبتون.
- 25 الشكل (20-II): جهاز XRF.
- 28 الشكل (21-II): شكل تخطيطي يوضح مبدأ عمل الماسح.
- 29 الشكل (22-II): جهاز MEB.
- 29 الشكل (23-II): نموذج لنتيجة المجهر الإلكتروني الماسح.

قائمة الأشكال

-
-
- | | |
|----|--|
| 31 | الشكل (II-24): صورة طيف EDX |
| 36 | الشكل (III-1): مخططات انعراج الأشعة السينية للعينة في مراحل معالجتها |
| 41 | الشكل (III-2): يوضح حساب FWHM |
| 45 | الشكل (III-3): صورة ل عينة من MEB |

قائمة المصطلحات

الإنجليزية	العربية
SiO ₂	السيليكا (ثاني أكسيد السيليكون)
HF	حمض الهيدروفلوريك
Opal	نوع من السيليكا المائية
Quartz	كوارتز سيليكا بلورية
CaCO ₃	الكالسيت
Cristobalite	نوع من سيليكا بلورية
Tridymite	نوع من سيليكا بلورية
CaSO ₄ .2H ₂ O	الجبس
Fe ₂ O ₃	أكسيد الحديد الثلاثي
Al ₂ O ₃	أكسيد الألمنيوم
AlSi ₃ O ₈	الفلسبار
CaMg(CO ₃) ₂	معدن الدولميت
pH	مقياس درجة الحموضة
humus	الدبال , سماد
GPa	جيغا باسكال
MPa	ميغا باسكال
°C	درجة سيلبوس
CaO	الكلس
SO ₃	أكسيد الكبريت
Bassanit	نوع من الجبس (بلاتر)
HCl	حمض الكلور
Monoclinic	أحادي الميل
Trigonal	ثلاثي
HNO ₃	حمض الازوت
SSO	رمز لعينة رمل خام
SS1	عينة معالجة ب حمض
SST1C1	عينة معالجة حراريا دورة أولى
SST2C2	عينة معالجة حراريا دورة ثانية

قائمة المصطلحات

SST3C3	عينة معالجة حراريا دورة ثالثة
XRD	انعراج الأشعة السينية
XRF	فلورة الأشعة السينية
MEB/SEM	مجهر إلكتروني ماسح
CRAPC	الأرضية التقنية ل تحاليل الفيزيائية وكيميائية
FWHM	عرض القمة عند نصف الشدة العظمى
Energy exchange	تبادل طاقي
hkl	معاملات (مؤشرات) ميلر
Miller Index	قراءات ميلر
Bragg's Law	معادلة براغ
MATCH	برنامج ل معالجة البيانات
HighScoreX'pert	برنامج ل معالجة البيانات
EDX	مطيافية طاقة التشتت للأشعة السينية
Flow velocity	سرعة الجريان
Q	رمز للكوارتز
CaCl ₂	كلور الكالسيوم
CO ₂ (g)	ثاني أكسيد الكربون(غاز)
NaAlSi ₃ O ₈	فلسبار
NaCl(aq)	كلور الصوديوم (ذائب في الماء)
AlCl ₃ (aq)	كلوريد الالمنيوم(سائل)
SiO ₂ (s)	ثاني أكسيد السيليكون (صلب)
NaNO ₃	نترات الصوديوم
Al(NO ₃) ₃	نترات الألمنيوم
3H ₂ SiF ₆ (aq)	حمض الفلوروسيليسيك
Å	الأنغستروم
nm	نانومتر
ED-XRF	فلورة الأشعة السينية المشتتة بالطاقة
η	معامل كفاءة التنقية
ASTM	بطاقة بيانات للبرنامج قراءة الطيف

المخلص

يهدف هذا البحث إلى تطوير طريقة فعّالة لتنقية مادة السيليكا من الرمل الطبيعي باستخدام مزيج من المعالجات الكيميائية والحرارية. تعتمد منهجية التنقية على استخدام أحماض معينة مثل حمض الكلوريدريك وحمض النيتريك وحمض الهيدروفلوريك، والتي تلعب دوراً أساسياً في إزالة الشوائب المعدنية من الرمل. أدى إخضاع العينات لدورات متعددة من المعالجة الكيميائية والحرارية إلى تحسين ملحوظ في درجة النقاء، مما يؤكد فعالية المنهجية المتبعة. تم توزيع عينات الرمل على مجموعة من الأجهزة التحليلية المتقدمة لدراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية قبل وبعد المعالجة. مما يتيح فهماً أعمق لتأثير كل مرحلة من مراحل المعالجة على بنية السيليكا. أظهرت القياسات زيادة في الحجم البلوري للسيليكا المعالجة ليصل إلى حوالي 20 نانومتر، وهي زيادة معتبرة مقارنة بالعينة الأصلية. ارتفعت نسبة الكوارتز المتبلور في العينات المعالجة، مما يعد مؤشراً واضحاً على تحسن نقاء السيليكا المستخلصة.

أظهرت النتائج أن رمل منطقة المقرن المدروسة غنية جداً بمعادن الكوارتز (السليكا) وتحتوي على شوائب من معادن أخرى بنسب ضئيلة جداً.

كلمات مفتاحية:

العينة. الرمل. المعالجة الكيميائية والحرارية. سيليكا. كوارتز. أشعة X . نتائج منحنى الطيف. التبلور.

Abstract

This research aims to develop an effective method for purifying silica from natural sand by using a combination of chemical and thermal treatments. The purification methodology is based on the use of specific acids such as hydrochloric acid, nitric acid, and hydrofluoric acid, which play a fundamental role in removing mineral impurities from the sand.

Subjecting the samples to multiple cycles of chemical and thermal treatment resulted in a significant improvement in purity, confirming the effectiveness of the adopted methodology. The sand samples were distributed among a set of advanced analytical devices to study their physical and chemical properties before and after treatment, which allowed for a deeper understanding of the effect of each treatment stage on the structure of the silica.

Measurements showed an increase in the crystalline size of the treated silica to about 20 nm , which is a considerable increase compared to the original sample. The proportion of crystalline quartz in the treated samples also increased, which is a clear indicator of the improved purity of the extracted silica.

The results showed that the sand from the studied Al-MaGran area is very rich in quartz (silica) and contains minimal amounts of other mineral impurities.

Keywords:

Sample- Sand - Chemical and thermal treatment- Silica- Quartz- X-ray- Spectrum curve results- Crystallization.

المقدمة العامة

المقدمة العامة :

تتميز مادة السيليكا SiO_2 النقية بمجموعة من الخصائص التي تجعلها مادة ذات قيمة صناعية عالية. فهي تتمتع بنقطة انصهار عالية تبلغ حوالي 1710 درجة مئوية، ومقاومة كيميائية ممتازة ضد معظم الأحماض باستثناء حمض الهيدروفلوريك HF. كما أنها تتميز بمعامل تمدد حراري منخفض ومقاومة كهربائية عالية وشفافية بصرية ممتازة خاصة في الأشكال البلورية [1,2].

تتواجد السيليكا في الطبيعة بأشكال متعددة منها الكريستالية (مثل الكوارتز والتريديميت والكريستوباليت) وغير المتبلورة (مثل الأوبال). تختلف درجة النقاء حسب مصدر الاستخراج، حيث تتطلب التطبيقات التقنية المتقدمة نقاء يتجاوز 99.9%.

تصل نسبة السيليكا في بعض مناطق الرمال الجزائرية إلى مستويات استثنائية تتجاوز 95%، وهي نسبة تعتبر من أعلى النسب على مستوى العالم. هذه النقاوة العالية هي نتيجة لعمليات الفرز الطبيعية التي تقوم بها الرياح، والتي تعمل على فصل حبيبات الكوارتز الأكثر مقاومة عن المعادن الأخرى الأقل استقراراً، وكذلك تتميز رمال الجزائر بانخفاض نسب الشوائب المعدنية مقارنة برمال مناطق أخرى. على سبيل المثال، تنخفض نسب أكاسيد الحديد والتيتانيوم والألومنيوم في العديد من مناطق الرمال الجزائرية [3]، مما يجعلها مناسبة بشكل خاص للاستخدامات الصناعية المتقدمة التي تتطلب درجات عالية من النقاوة.

من الناحية الفيزيائية، تتميز معظم رمال الصحراء الجزائرية بحجم حبيبات متوسط إلى ناعم، وشكل مدور إلى شبه مدور للحبيبات، مما يجعلها مثالية للعديد من التطبيقات الصناعية. كما تتميز بدرجة فرز عالية، حيث تكون حبيبات الرمل في منطقة معينة متقاربة في الحجم، وهي خاصية مهمة للعديد من الاستخدامات التقنية.

على الرغم من توفر الرمال بكميات كبيرة في الجزائر، إلا أن وجود شوائب كيميائية مثل الأكاسيد المختلفة والمواد العضوية يحد من استخداماتها الصناعية [4]، فهل يمكن تطوير طريقة فعالة لتنقية مادة السيليكا من الرمل الطبيعي، مع الحفاظ على طور السيليكا البلوري (الكوارتز)؟

ولبلوغ هدفنا المتمثل في تنقية السيليكا إلى نسبة مثالية من خلال المعالجة الكيميائية والحرارية للرمل، تطرقنا إلى تقسيم مراحل البحث إلى ثلاث فصول وهي:

- الفصل الأول عن تعريف السيليكا عموماً خصائصها الفيزيائية والكيميائية.
- الفصل الثاني خصصناه لمعالجة الرمل وتعريف أجهزة القياس المستهدفة لهذا العمل.
- الفصل الثالث للنتائج المتحصل عليها وتحليلها.

الفصل الأول

أساسيات حول مادة
السيليكا

I- أساسيات حول مادة السيليكا

1. تعريف السيليكا:

السيليكا هي مجموعة معادن تتكون أساساً من السيليكون والأكسجين، وتُعرف كيميائياً بثاني أكسيد السيليكون (SiO_2). تتميز بتركيبها الجزيئي الفريد حيث ترتبط ذرة سيليكون واحدة بذرتي أكسجين، مكونة شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد في معظم حالاتها الطبيعية [5].

تتميز السيليكا بأهميتها الكبيرة في الطبيعة. فهي تشكل المكون الأساسي للعديد من المعادن والصخور، كما أن السيليكا هي المكون الأساسي للرمال وعادة ما تكون في شكل كوارتز. وتعتبر السيليكا ذات أهمية بالغة في العديد من الصناعات، بدءاً من صناعة الزجاج والسيراميك، وصولاً إلى صناعة الرقائق الإلكترونية والخلايا الشمسية [5].

التركيب الكيميائي، لا تتواجد السيليكا في شكل واحد فقط في الطبيعة، بل تظهر في أشكال متنوعة تختلف في بنيتها الذرية وخصائصها الفيزيائية. تتميز السيليكا بقدرتها على التواجد في حالتين أساسيتين: الحالة البلورية المنتظمة والحالة غير البلورية (اللابلورية). هذا التنوع في البنية الداخلية يمنحها خصائص مختلفة ويوسع من مجالات استخدامها الصناعية والتقنية.

2. أشكال السيليكا البلورية وغير البلورية:

تتميز السيليكا إلى بلورية وغير بلورية ليس فقط مسألة شكل [6]، بل يُحدد خواصها الفيزيائية وسلوكها الكيميائي، مما يجعل كل نوع منها مناسباً لتطبيقات معينة، من صناعات البناء والزجاج إلى التطبيقات الإلكترونية والبيئية والطبية. وأشهرها:

1.2. الأشكال البلورية:



شكل (I-1): السيليكا البلورية [6]

- أ. الكوارتز: الشكل البلوري الأكثر استقراراً في درجة حرارة الغرفة. يتحول إلى كوارتز بيتا عند 573 درجة مئوية [9.8.7].
- ب. التريديميت: يتشكل عند درجات حرارة عالية [9.8.7] (867-1470 درجة مئوية). كثافته أقل من الكوارتز وتركيبه البلوري مختلف.
- ج. الكريستوباليت: يتشكل عند درجات حرارة مرتفعة جداً [9.8.7] (1470-1710 درجة مئوية) ويتميز ببنية بلورية مكعبة.

2.2. الأشكال البلورية :



شكل (I-2): السيليكا الهلامية [6]

- أ. الأوبال والأشكال غير البلورية: السيليكا المائية والأوبال والسيليكا الرغوية تمثل الأشكال غير البلورية [10] أو شبه البلورية للسيليكا.
- ويُعتبر الرمل أحد أكثر صور السيليكا انتشاراً في البيئة. فعلى الرغم من أن الرمل قد يبدو مادة بسيطة، إلا أنه يتكون في معظمه من حبيبات دقيقة من معدن الكوارتز، أي أنه في الأساس شكل حبيبي من السيليكا البلورية.

3. الرمل:

الرمل هو مادة طبيعية تتكون من حبيبات معدنية صغيرة يتراوح قطرها عادة بين 0.063 و 2 ملليمتر [9]. يتشكل الرمل نتيجة تفكك وتفتت الصخور بفعل عوامل التعرية الطبيعية مثل الرياح والمياه، ويتكون بشكل أساسي من معدن الكوارتز (ثاني أكسيد السيليكون SiO_2)، إلى جانب كميات أقل من معادن أخرى وشوائب.

1.3. المكونات الأساسية للرمل:

تتكون رمال الكثبان في أغلب الحالات من ثلاث معادن رئيسية هي الكوارتز (SiO_2) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) والجبس ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)، ومن كميات قليلة من الطين و نسبة معتبرة من أكسيد الحديد الثلاثي (Fe_2O_3)، ونسبة أقل من أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3)

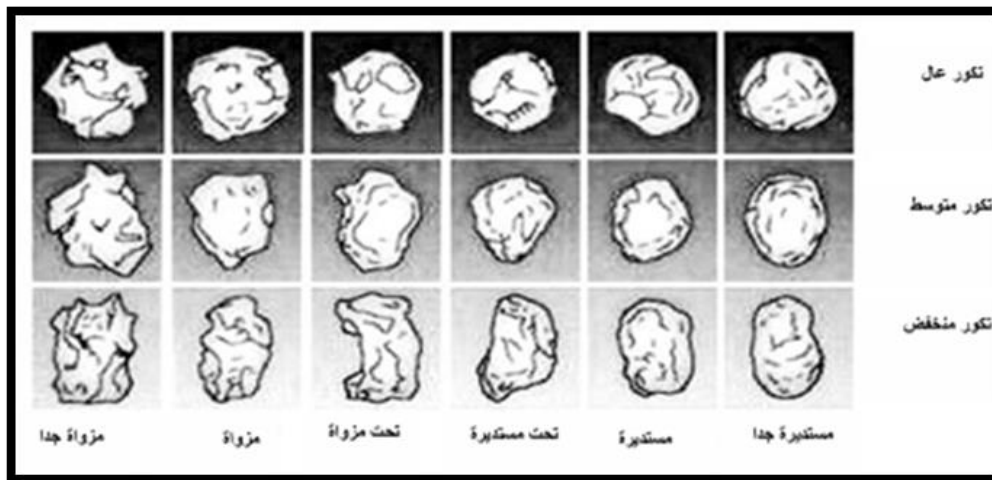
2.3. الخصائص الفيزيائية للرمل:

يتميز الرمال بخصائص فيزيائية تتصف على حسب ظروف تكوينها حيث تختلف حبيبات الرمل عادة من حيث الشكل والحجم واللون [10]، ويعود ذلك إلى اختلاف مصدر المصدر وعوامل التجوية الفيزيائية والكيميائية والنقل الريحي أو المائي وترسيبها. والجدول التالي يبين تصنيف أنواع الرمال

جدول (1-1): تقسيم الرمال وأبعادها [10]

الأقطار المميزة (Particle Size)	التصنيف (Classification)
Gravel > 2 mm	ركام (Gravel)
0.063 mm < Sand < 2.0 mm	رمل (Sand)
0.002 mm < Silt < 0.063 mm	طمي (Silt)
Clay < 0.002 mm	طين (Clay)

تصنف حبيبات الرمل بناء على درجة الإستدارة و درجة التآكل أو التكور الشكل التالي يوضح ثلاث صفوف تبين مستويات التكور (تكور عالي، تكور منخفض، تكور متوسط).



شكل (1-3): أشكال حبيبات الرمل [10]

3.3. الخواص الكيميائية للرمل: الرمل هو مادة طبيعية يتكون أساساً من ثاني أكسيد السيليكون (SiO_2) على شكل كوارتز، مع وجود شوائب وعناصر أخرى بنسب متفاوتة حسب مصدر الرمل (نهرى، بحري، صحراوي، صناعي...).

1.3.3 المكونات المعدنية: وهي معادن ناتجة عن التحطم الفيزيائي للصخور الأم وأكثر المعادن انتشاراً في الرمل هي:

- الفلسبار AlSi_3O_8

- الكوارتز SiO_2

- **المعادن الثانوية:** وهي معادن ناتجة عن التجوية الكيميائية للمعادن الأولية [10]، أشهرها:

أ. معادن السيليكات: تتفاعل معادن السيليكات (الطين) مع الماء والأحماض العضوية في عملية تُعرف بالتجوية الكيميائية، مما يؤدي إلى تحرير عناصر غذائية مهمة للنباتات مثل البوتاسيوم والمغنيسيوم والكالسيوم. كما أن لهذه المعادن قدرة فائقة على امتصاص وتبادل الأيونات، مما يجعلها عنصراً أساسياً في خصوبة التربة.

ب. معادن الكربونات: تعتبر معادن الكربونات من المكونات المهمة في العديد من أنواع التربة، خاصة التربة الجيرية. من أهم هذه المعادن كربونات الكالسيوم (CaCO_3) التي توجد في صورة معدن الكالسيت، والدولوميت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). تؤثر هذه المعادن بشكل كبير على حموضة التربة (pH)، حيث تعمل كعوامل تنظيم طبيعية تمنع زيادة حموضة التربة من خلال قدرتها على معادلة الأحماض.

ج. معادن الكبريتات: تضم معادن الكبريتات في الرمال بشكل أساسي معدن الجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، الذي يستخدم على نطاق واسع في معالجة التربة القلوية. يساعد الجبس في تحسين بنية التربة وتقليل قلويتها من خلال استبدال أيونات الصوديوم بأيونات الكالسيوم، مما يحسن من تجمع حبيبات التربة ويزيد من نفاذيتها للماء والهواء.

د. الأكاسيد والهيدروكسيدات: تشمل هذه المجموعة أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد والألمنيوم والمنغنيز. تعطي أكاسيد الحديد التربة لونها الأحمر أو البني المميز، وهي مهمة في عمليات امتصاص وإطلاق العناصر الغذائية والملوثات في التربة. كما أنها تلعب دوراً مهماً في تكوين تجمعات التربة وتحسين بنيتها.

2.3.3. المكونات العضوية: عندما تتساقط المواد العضوية أو تضاف إلى الرمل، تقوم الكائنات الحية الدقيقة بتحويلها لمواد بسيطة أو مواد أخرى معقدة. ومع تكرار هذه العملية تتكون في النهاية، مركبات عضوية نشطة كيميائياً ومقاومة للتحلل وتتميز باللون الداكن وتسمى الدبال (humus) [10].

4.3. أهمية مادة الرمل في الصناعة: يعتبر الرمل مادة أولية حيوية في العديد من الصناعات الأساسية. توفره وسهولة معالجته يجعله خياراً اقتصادياً مهماً. ومن مجالات استخدامه.

- صناعة الزجاج: يُعتبر رمل السيليكا (الكوارتز) المادة الرئيسية في صناعة الزجاج، إذ يمنح الزجاج شفافيته وقوته ومقاومته الكيميائية العالية.
- صناعة الخرسانة والبناء: يُستخدم الرمل في خلطات الخرسانة مع الإسمنت والحصى، كما يدخل في صناعة الطوب وقوالب البناء.
- صناعة السيراميك والخزف: يدخل رمل السيليكا في صناعة السيراميك والبلاط والأدوات الصحية نظراً لخواصه الحرارية والكيميائية.
- تنقية المياه: يُستخدم الرمل كوسيط ترشيح فعال في محطات معالجة المياه لإزالة الشوائب والملوثات.
- صناعة رقائق السيليكون والألياف الزجاجية: يُستخلص السيليكون من رمل الكوارتز لصناعة الشرائح الإلكترونية والألياف الزجاجية المستخدمة في الاتصالات والصناعات المتقدمة [12.11].
- الصناعات الكيميائية والمنظفات: يدخل الرمل في إنتاج بعض المواد الكيميائية والمنظفات الصناعية. لأجل هذه الخصائص في الصناعة، لا بد من استخلاص الكوارتز من مصادره الطبيعية ومعالجته للوصول إلى درجات النقاء المطلوبة. تبدأ عملية الاستخلاص باختيار مصادر خام الكوارتز، مثل الكثبان الرملية أو الصخور الحاوية على الكوارتز، ثم تمر بعدة مراحل تشمل السحق، والغسل، والتصنيف، والفصل المغناطيسي، والتعويم، والترشيح الحمضي، وصولاً إلى إنتاج رمل كوارتز عالي النقاء يلبي متطلبات الصناعات الدقيقة [12.11]. كما في الشكل التالي:



شكل (I-4): مراحل استخلاص الكوارتز [12].

4. الكوارتز:

من الناحية الجيولوجية، تعتبر السيليكا المكون الأساسي للكوارتز، وهو أحد أكثر المعادن انتشاراً في الطبيعة. كما أنها توجد في أشكال معدنية أخرى مثل الأوبال والكالسيدوني والعقيق، والتي تختلف في درجة تبلورها وخصائصها الفيزيائية والكيميائية [12.11]..

1.4 خصائص الفيزيائية للكوارتز:

يتميز الكوارتز أيضاً بمعامل تمدد حراري منخفض نسبياً، يتراوح بين (12 و 16 × 10⁻⁶) لكل درجة مئوية. هذه الخاصية تجعل الكوارتز مقاوماً للتغيرات المفاجئة في درجات الحرارة، مما يجعله مناسباً للاستخدام في الأدوات والأجهزة التي تتعرض لتغيرات حرارية كبيرة [12.11]..

من الناحية الكهربائية، يعتبر الكوارتز النقي عازلاً كهربائياً ممتازاً، ومع ذلك، يمكن أن تتأثر هذه الخاصية بوجود الشوائب أو الماء في البلورة. تستغل خاصية العزل الكهربائي العالية للكوارتز في صناعة العوازل الكهربائية ذات الأداء العالي، خاصة في الظروف التي تتطلب مقاومة حرارية عالية، يتميز الكوارتز أيضاً بمقاومته العالية للتآكل والتلف، نتيجة لصلابته العالية وانعدام خاصية الانصمام فيه [12.11].. كما يمكننا تلخيص خصائصه في الجدول التالي:

جدول (I-2): أهم خصائص الفيزيائية للكوارتز [12]

الخاصية	القيمة	الوحدة
الكتلة الحجمية	2.65	g/cm ³
قرينة الانكسار	1.543	-
درجة حرارة الانصهار	1710	°C
معامل المرونة	54	GPa
مقاومة الضغط	1200	MPa

2.4. الخصائص الكيميائية للكوارتز:

أ- مقاومة التآكل والتفاعلات الكيميائية: يعتبر الكوارتز من أكثر المعادن مقاومة للتآكل الكيميائي في الطبيعة، وذلك بفضل استقرار الروابط القوية بين ذرات السيليكون والأكسجين في تركيبته. هذه المقاومة الاستثنائية للتآكل تجعله خياراً مثالياً للتطبيقات التي تتطلب مواد ذات ديمومة عالية وتحمل للظروف القاسية، خاصة في البيئات الكيميائية العدوانية [12].

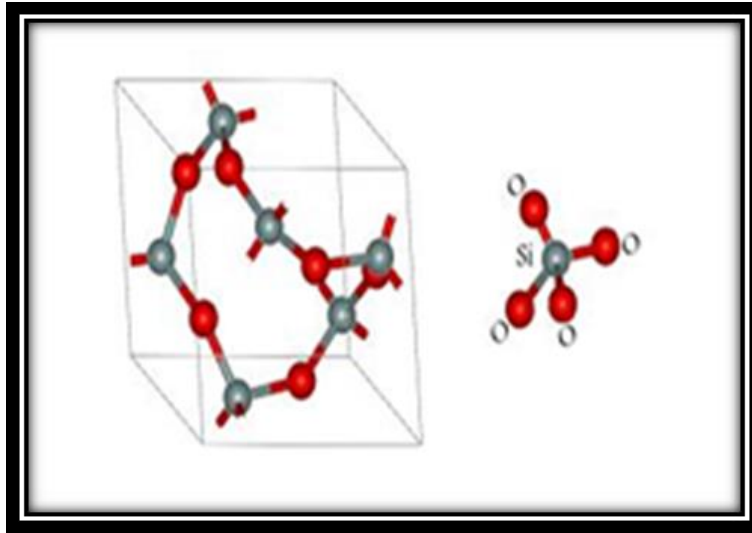
ب- التفاعل مع المعادن: يتميز الكوارتز بمقاومته العالية للتفاعل مع معظم المعادن في ظروف درجة الحرارة والضغط العاديين. ومع ذلك، يمكن أن يتفاعل مع بعض المعادن النشطة مثل الألومنيوم في ظروف خاصة، خاصة عند درجات الحرارة المرتفعة، حيث يمكن أن يحدث اختزال لثاني أكسيد السيليكون [12.11].

ت- التفاعل مع الهيدروكربونات: يظهر الكوارتز مقاومة عالية للتفاعل مع الهيدروكربونات الصلبة والسائلة، مما يجعله مناسباً للتطبيقات البترولية والصناعات الكيميائية العضوية. هذه الخاصية تجعله مادة مثالية للاستخدام في أنابيب نقل المواد الهيدروكربونية وأوعية التخزين [12.11].

ث- استخدامه كعامل صهر: بفضل ثباته الكيميائي والحراري، يستخدم الكوارتز كعامل صهر في صناعة المعادن. فعند درجات الحرارة العالية، يساعد الكوارتز على خفض درجة انصهار المعادن وتسهيل عملية الصهر، مع الحفاظ على ثباته وعدم تفاعله مع المعادن المنصهرة [11].

3.4. البنية البلورية للكوارتز:

يتميز الكوارتز ببنية بلورية فريدة ومعقدة تمنحه خصائصه الاستثنائية التي جعلته مادة أساسية في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية. الوحدة الأساسية في بنية الكوارتز هي رباعي الوجوه SiO_4 ، حيث تتموضع ذرة السيليكون في مركز الرباعي بينما تحتل ذرات الأكسجين الأربعة الزوايا. تتربط هذه الرباعيات مع بعضها البعض من خلال مشاركة ذرات الأكسجين عند الرؤوس، مما يشكل شبكة ثلاثية الأبعاد متصلة بشكل كامل. كما يوضحه (الشكل 1-5) :



شكل (1-5): البنية البلورية للكوارتز [12]

4.4. تطبيقات الكوارتز المتنوعة في التقنية الحديثة:

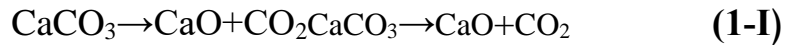
أ- صناعة السيليكون النقي: يستخدم الكوارتز في إنتاج السيليكون النقي، المكون الأساسي للرقائق الإلكترونية والمعالجات التي تدخل في صناعة أجهزة الكمبيوتر والأجهزة الإلكترونية المختلفة.

ب- صناعة الأجهزة الإلكترونية: يدخل الكوارتز في صناعة أجهزة الذبذبة وأجهزة الرنين وساعات اليد الدقيقة نظراً لخصائصه الكهروضغطية المميزة التي تسمح بإنتاج نبضات كهربائية منتظمة [12.11].

ت- التطبيقات الصناعية: يستخدم الكوارتز في صناعة الأفران وأوعية المعامل الكيميائية ومقاييس الضغط نظراً لمقاومته العالية للحرارة والتفاعلات الكيميائية [12].

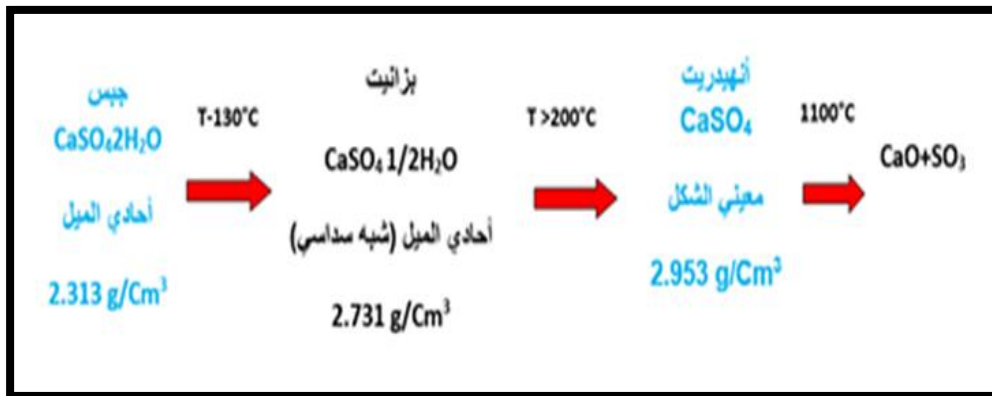
5. معدن الكالسيت والجبس :

1.5. تعريف الكالسيت : الكالسيت هو معدن كربونات الكالسيوم (CaCO_3) ، يعتبر من أكثر المعادن انتشاراً في القشرة الأرضية. يتميز الكالسيت بأنه المكون الأساسي للحجر الجيري والرخام، وهي صخور رسوبية ومتحولة ذات أهمية اقتصادية كبيرة. ينتمي الكالسيت إلى عائلة معادن الكربونات، وهي مجموعة تختلف كيميائياً وبنوياً عن السيليكات التي تنتمي إليها السيليكا، مما يؤدي إلى اختلاف كبير في خصائصهما [13.12]. عند تسخين الكالسيت إلى أكثر من 850°C مئوية يتفكك إلى ثاني أكسيد الكربون و الكلس (الجير).



2.5. تعريف الجبس: الجبس هو معدن كبريتات الكالسيوم المائية، ويعرف كيميائياً بالصيغة $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. يعتبر الجبس من المعادن الشائعة في القشرة الأرضية، ويتكون عادة في البيئات الرسوبية، خاصة في المناطق التي تتبخر فيها المياه المالحة. يختلف الجبس من الناحية الكيميائية عن كل من السيليكا والكالسيت، فهو ليس من معادن السيليكات أو الكربونات، بل ينتمي إلى عائلة الكبريتات [14.13.12].

1.2.5. التحولات الطورية للجبس خلال المعالجة الحرارية :



شكل (6-I): التحولات الطورية للجبس [14]

أ- البزانيت (Bassanit) : يشهد البازانيت إقبالاً متزايداً في مختلف القطاعات الصناعية والتطبيقية نظراً لخصائصه الفريدة التي تجمع بين سرعة التصلب والمتانة والدقة في التشكي [16.15]. وقد اتسع نطاق استخدامه ليشمل مجالات متنوعة تتجاوز الاستخدامات التقليدية للجبس العادي.

ب- مجال البناء والعمارة: يستخدم البازانيت على نطاق واسع في إنتاج ألواح الجبس الجافة (Drywall) للجدران والأسقف، حيث يضيف عليها خصائص عازلة للصوت والحرارة. كما يدخل في تركيب الاسمنت سريع التصلب، وفي أعمال الزخرفة والديكور الداخلي للمباني. يستعمل أيضاً في المونة الخاصة بتبطين الجدران وإصلاح التشققات في المباني القديمة [16.15].

3.5. الخواص الفيزيائية للكالسيت والجبس:

جدول (3-1): الخواص الفيزيائية للجبس [15].

الخاصية	الكالسيت (CaCO ₃)	الجبس (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
الصيغة الكيميائية	CaCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O
الكتلة المولية (جم/مول)	100.089	172.173
الحجم المولي (سم ³ /مول)	36.9257	74.440
قابلية الذوبان	في الأحماض المخففة	في حمض HCl مع التسخين
الصلادة (موس)	3	2-1.5
الكثافة (جم/سم ³)	2.7106	2.313
نظام البلور	ثلاثي (Trigonal)	أحادي الميل (Monoclinic)

6. خلاصة الفصل الأول:

تعتبر السيليكا (ثاني أكسيد السيليكون) من أكثر المعادن وفرة في القشرة الأرضية، حيث تُستخلص غالباً من الرمل المتوفر بكثرة في الطبيعة. وللاستفادة منها في التطبيقات الصناعية الدقيقة - مثل صناعة الزجاج والإلكترونيات .

لا بد من تنقية الرمل عبر معالجات كيميائية وحرارية متخصصة لإزالة الشوائب المعدنية والعضوية. يشرح الفصل الثاني هذه العمليات بدءاً من التنقية الأولية ووصولاً إلى الحصول على سيليكا عالية النقاوة، مع التركيز على التفاعلات الكيميائية الأساسية وظروف المعالجة الحرارية المثلى.

الفصل الثاني

طرق المعالجة والأجهزة
المستخدمة للقياس

II طرق المعالجة والأجهزة المستخدمة للقياس

1. مقدمة :

في هذا الفصل سنتطرق إلى وصف عملية التنقية لعينات طبيعية من مادة الرمل والتي جمع من منطقة من كثبان رملية شمال الشرقي لصحراء الجزائر (وادي سوف)، حيث تم تعريض العينات الرملية إلى حلقات متتالية من سلسلة معالجة حرارية كيميائية من أجل تحسين نسبة مادة أكسيد السيليكا SiO_2 .
و تطلب هذا العمل استخدام أدوات قياس مناسبة و تبني معالجة كيميائية معينة لتحقيق الهدف المرجو، كما سيتطرق هذا الفصل إلى طرق التشخيص والأجهزة المستخدمة و التي من خلالها تم الوصول لدراسة الخواص الفيزيوكيميائية للعينات.
تم جمع العينات من منطقة الشمال الشرقي للولاية الوادي وبضبط في طريق الفيض (شمال بلدية المقرن) ذات الإحداثيات الجغرافية.

°33.758325N, 7.048324°E

حيث تتسم هذي الكثبان باللون الأبيض لاحتوائها نسبة كبيرة من الكوارتز.



شكل(II-1): ولاية الوادي موقع العينة



شكل (II-2) : تحديد الموقع بتقنية الـ GPS



شكل (II-3) : كتيب أصل العينة

2. طرق معالجة الرمل :

1.1.2. المعالجة الكيميائية للعيينة : تم جمع حوالي 3 عينات، من الأوجه الثلاث لكثيب رملي ومن الأسفل ومن الأعلى وكذلك من الوسط بأعماق مختلفة من الكثبان، ثم تم مزج هذه العينات للحصول على عينة واحدة متجانسة تمثل الكثيب بأكمله.

2.1.2. تحضير العينات: غسل العينة بالماء المقطر وتحضيرها للمعالجة الكيميائية.

3.1.2. المعالجة الكيميائية الأولية: تم غمس العينة في خليط حمضي يتكون من حمض كلور الماء (HCl) وحمض الأزوت (HNO_3) بنسبة حجمية (2/3) على الترتيب لمدة 24 ساعة، ثم غسل العينات بالماء المقطر وتجفيفها عند درجة حرارة $120^{\circ}C$.



شكل (II-4): غمر العينة بالحمض

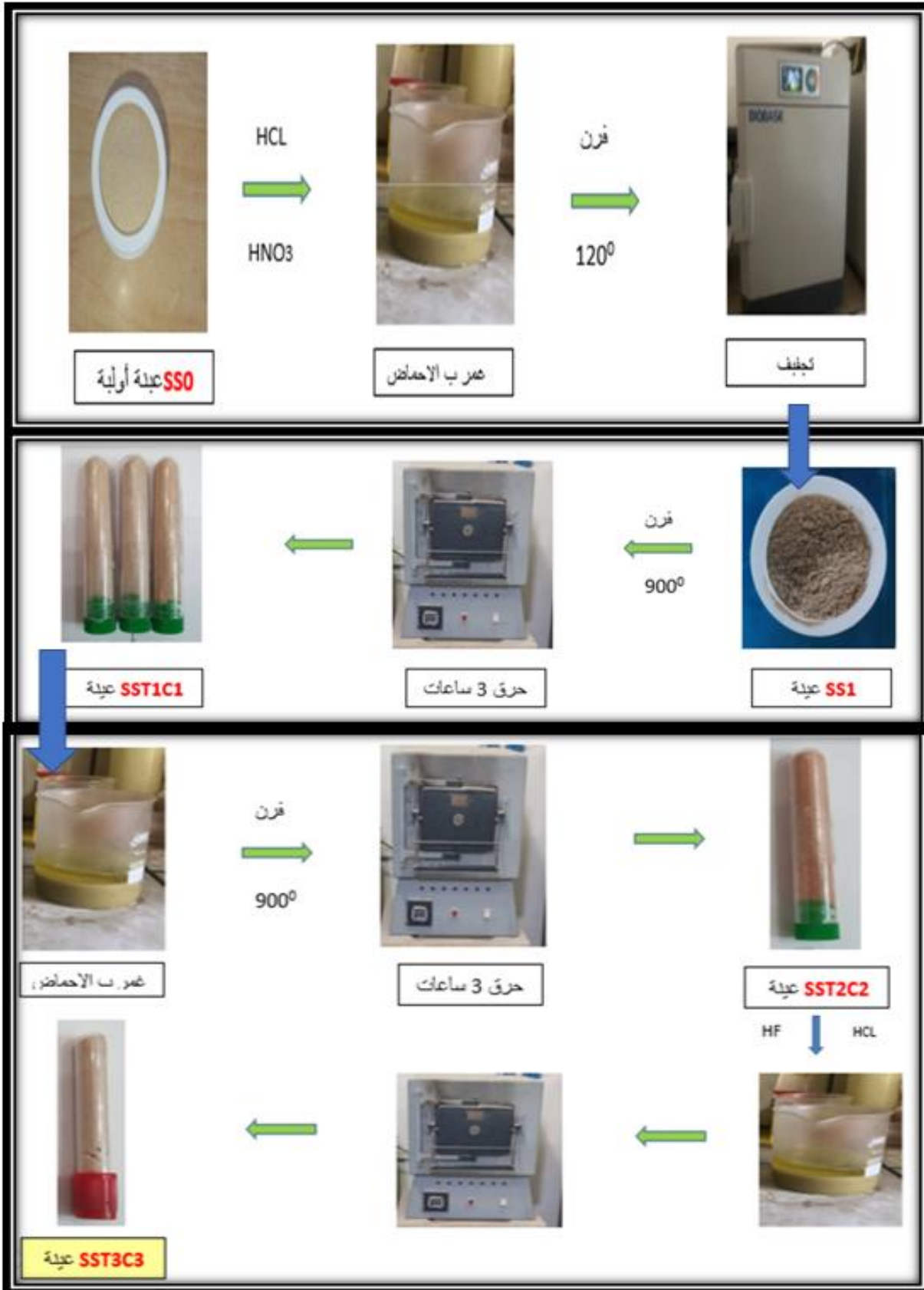
4.1.2. المعالجة الحرارية للعيينة: اعتمدت عملية التقنية على عدة دورات معالجة كيميائية متطابقة كل دور تتكون من خطوتين للمعالجة أولاً معالجة حرارية للعيينة السابقة في الفرن لمدة ساعة تحت درجة حرارة $900^{\circ}C$ ، ثم نغمس العينة في مزيج من الأحماض مرة أخرى وهما حمض كلور الماء (HCl) وحمض الهيدروفلوريك (HF) بنسبة حجمية (1% و7% على الترتيب) لمدة 24 ساعة. بعد ذلك يتم غسل العينات المعالجة جيداً بالماء المقطر مرة أخرى ثم تجفيفها عند درجة حرارة $120^{\circ}C$ ثم تتكرر هذه الدورة 3 مرات إلى غاية الحصول على رمل نقي. ويبين الجدول التالي الطريقة والمراحل التي اعتمدها ل الحصول على رمل نقي.

جدول (II-1): يبين معالجة العينات ومسار التحاليل

رمز العينة	الملاحظات	درجة الحرارة	مدة المعالجة	الوصف
SS0	لون طبيعي: أصفر/رملي	-	-	العينة الأولية: رمل خام مغسول بالماء المقطر
SS1	تخفيف الأكاسيد والشوائب المعدنية (الحديد)	حرارة الغرفة	24 ساعة	عمر العينة في HCl + HNO ₃ (نسبة 3:2)
SST1C1	لون أفتح، رمادي مائل للأبيض، تفكك الشوائب العضوية	900°C	3 ساعات (فرن) . 24 ساعة حمض)	حرق في الفرن بعد الغسل (دورة أولى)
SST2C2	زيادة نقاوة السيليكا، لون أبيض واضح	900°C	3 ساعات (فرن) . 24 ساعة (حمض)	HF 5% + HCl 4% (1:7)، فرن (دورة ثانية)
SST3C3	نقاوة شبه تامة، لون أبيض بلوري نقي	900°C	3 ساعات (فرن) .	HF 5% + HCl 4% (1:7)، فرن (دورة ثالثة)

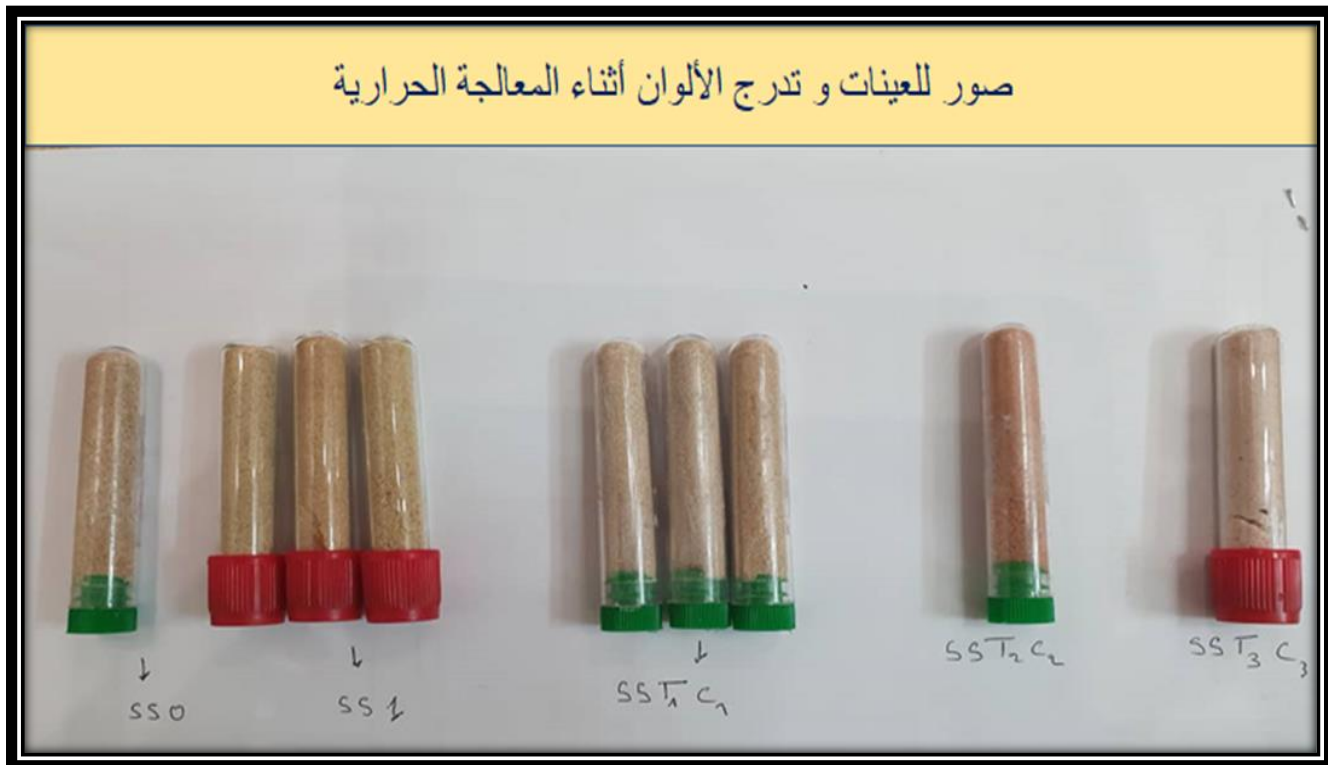
وتم تلخيص السلسلة الأولى من التنقية في الشكل (II-5) التالي:

5.1.2. مراحل دورات المعالجة الكيميائية والحرارية لعينة الرمل:



الشكل (II-5): مراحل التنقية

وفي الأخير نتحصل على عينات جاهزة للتحليل ودراستها الشكل (II-6) :



الشكل (II-6): عينات جاهزة للتحليل

6.1.2. تحضير العينات للتحليل:

لإجراء مختلف تحاليل التشخيص لعينات الرمل الطبيعية و المعالجة، نذكر منها انعراج الأشعة السينية XRD و فلورة الأشعة السينية XRF ، قمنا بطحن العينات الطبيعية وذلك بواسطة استخدام جهاز الطحن الآلي .

3. الأجهزة المستخدمة للقياس:

1.3. جهاز الطحن الآلي: (RETSCH Emax High Energy Ball Mill) : هذا الجهاز متوفر

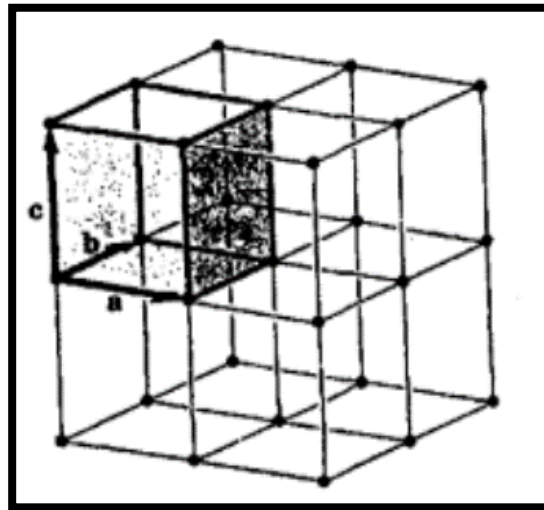
في CRAPC ورقلة الشكل (II-7) [17] .



الشكل (II-7): جهاز الطحن الآلي [17]

2.3. تقنية انعراج الأشعة السينية XRD:

1.2.3. تعريفها: تستخدم لتحديد التركيب البلوري للعينات، حيث يمكن تمثيل بنية هذه البلورة على شكل شبكة فراغية منتظمة حيث توضع ذرة أو مجموعة من الذرات في كل عقدة من عقدها بترتيب محدد [17]، وتعاد البلورات تكرارا في جميع الاتجاهات وأصغر حجم يحوي كل خواصها يدعى الخلية الأولية الشكل (II-8).



الشكل (II-8): شكل بلوري للعنصر كيميائي [18].

2.2.3. مبدأ العمل: تعتمد تقنية انعراج الأشعة السينية على مبدأ براغ ، الذي ينص على أنه عند سقوط حزمة من الأشعة السينية على سطح بلوري، فإن زاوية سقوط الأشعة على السطح البلوري تساوي زاوية تشتت وانتشار الأشعة من السطح البلوري [19].

3.2.3. معادلة براغ : Bragg's Law

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-II)$$

d : المسافة بين المستويات البلورية.

λ : الطول الموجي للشعاع الساقط.

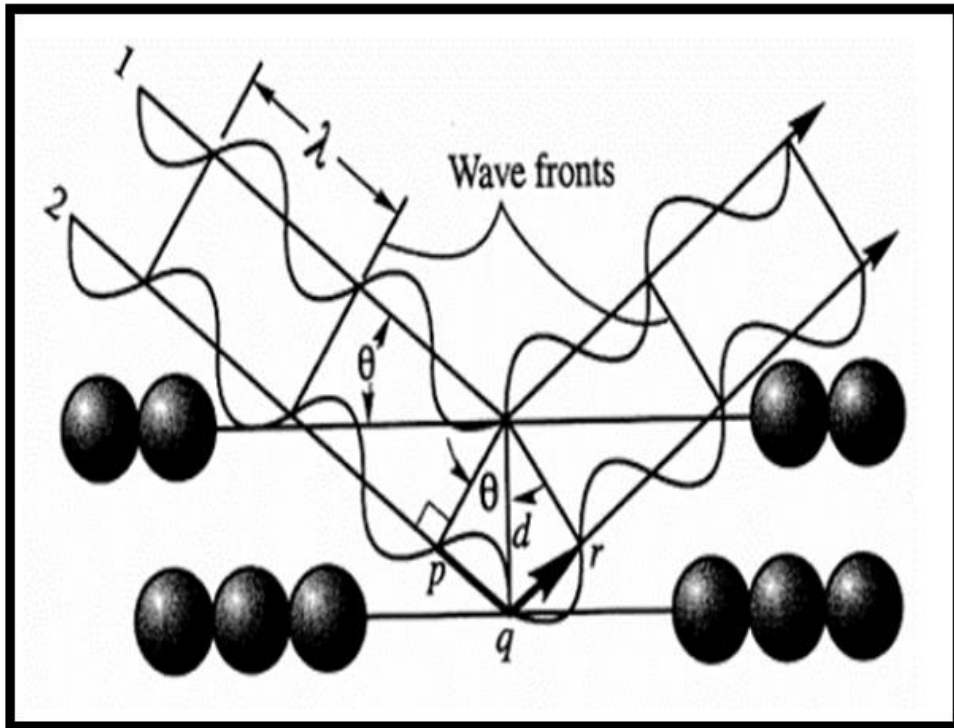
θ : زاوية سقوط الأشعة على السطح البلوري.

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعراج.

عندما يكون هناك فرق في طول المسار بين الأشعة المنعكسة عن طبقات الذرات المكونة للمادة يساوي

تقريباً الطول الموجي للأشعة المنعكسة، فإنه يحدث تداخلاً بناءً للموجات مع بعضها البعض ويسمى هذا

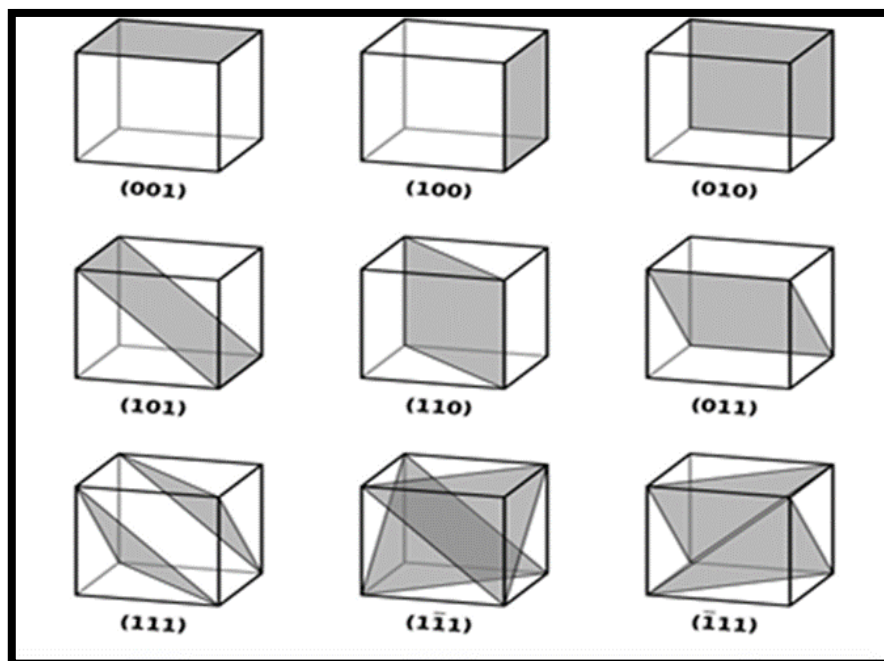
التداخل بحيود براغ [20.19]. شكل (II-9).



الشكل (II-9): حيود براغ [20]

4.2.3. البنية البلورية :

من أهم ما يميز البلورات هو خصائصها التناظرية (التماثلية) والدورية. حيث تحدد البلورات بشكل كافٍ شكل الخلية الأولية، أبعادها والذرات المكونة لها. يمكن تصور البلورة على أنها مجموعات مختلفة من المستويات الذرية المتوازية. يُشار إلى كل مجموعة من هذه المستويات بثلاثة حروف (hkl) ، والتي تُدعى قراءات ميلر (Miller Index) شكل (10-II)[20.19].



الشكل (10-II): قرائن ميلر لبعض المستويات البلورية في بلورة مكعبة [20]

5.2.3. معاملات ميلر: تكمن العلاقة بين قانون براغ ومعاملات ميلر hkl في ان المسافة بين المستويات الذرية d تحسب مباشرة من معاملات ميلر وفق العلاقة التالية:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2-II)$$

- **a** : هو ثابت الشبكة البلورية (طول وحدة الخلية).
- **hkl** : هي معاملات ميلر التي تحدد مستوى معين داخل البلور.
- نحصل على معاملات ميلر من قواعد البيانات الأطوار البلورية مثل :
 • ASTM
 • COD

أو برنامج تحليل XRD مثل MATCH . HIGHSCORE PLUS . HighScore X'pert

أو بالطريقة التقليدية حساب d من قانون براغ ب عملية عكسية حسب hkl

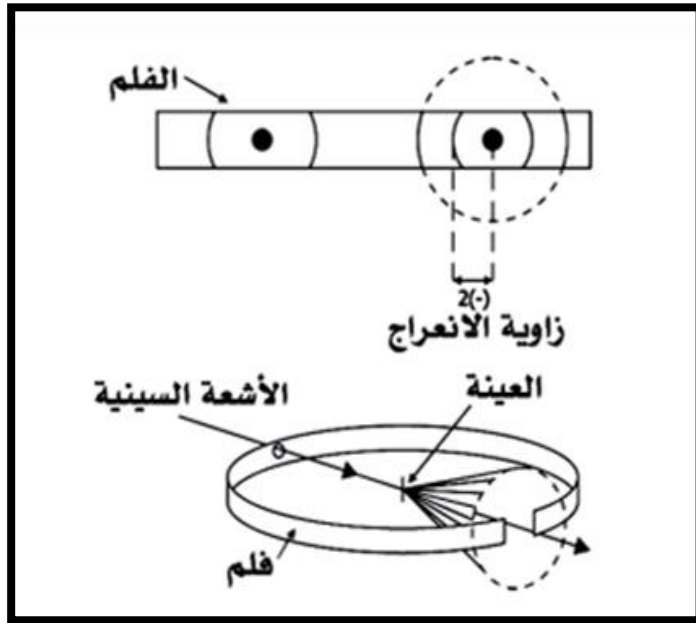
- و باستخدام البيانات المسجلة من جهاز XRD نستخدم قانون شيرر لحساب الحجم البلوري [20].

6.2.3. قانون شيرر:

$$D = \frac{(K \times \lambda)}{(\beta \times \cos\theta)} \quad (3-II)$$

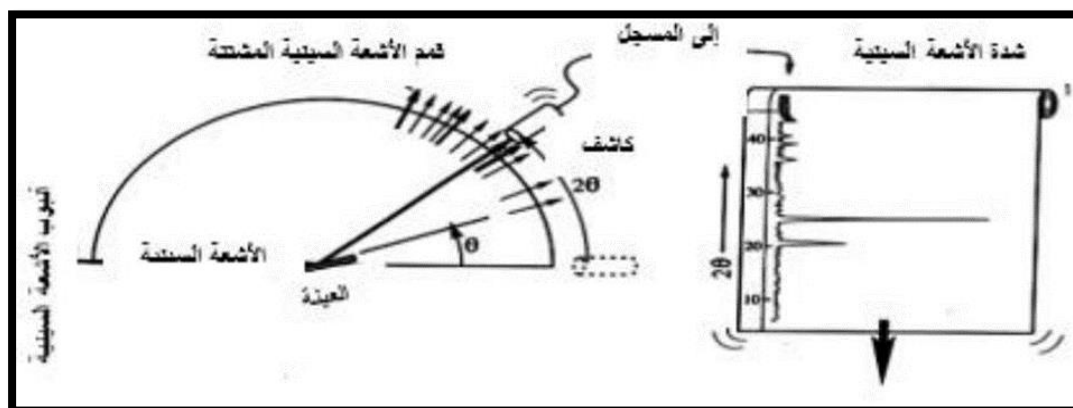
- D الحجم البلوري (nm).
- K ثابت الشكل = 0.9.
- λ طول موجة الأشعة السينية.
- β عرض القمة عند نصف الشدة العظمى (FWHM) بوحدة الراديان.
- θ زاوية براغ بالراديان.

7.2.3. تسجيل نتائج انعراج الأشعة السينية: يحدث الأمر نفسه لمستويات بلورية أخرى تحقق شرط براغ بزوايا مختلفة، مما يؤدي إلى بروز حزم مخروطية أخرى تتقاطع مع لوح التصوير (الفلم) المحيط بالعينة، وتشكل سلسلة من الحلقات المتحدة المركز و المتفاوتة في الشدة يمكن من خلالها تحديد قيم (θ) و (d) و الحصول على معلومات عن الخلية الأولية والبنية البلورية [20.19].



الشكل (II-11): مخروط الانعراج باستخدام شريط تسجيل حساس [20].

يمكن استخدام عداد مثل عداد جيجر بدلا من الأفلام الحساسة حيث يثبت العداد على ساعد يدور حول العينة ويسجل شدة الأشعة المنعرجة في مختلف الاتجاهات، تدار العينة والعداد بحيث تكون سرعة دوران العينة مساوية لنصف سرعة دوران العداد مما يجعل العداد يتلقى دائما الأشعة المنعرجة عن المستويات البلورية الموازية لسطح العينة كما هو موضح في الشكل (II-12):



الشكل (II-12) : طيف الانعراج باستعمال الكاشف [20].

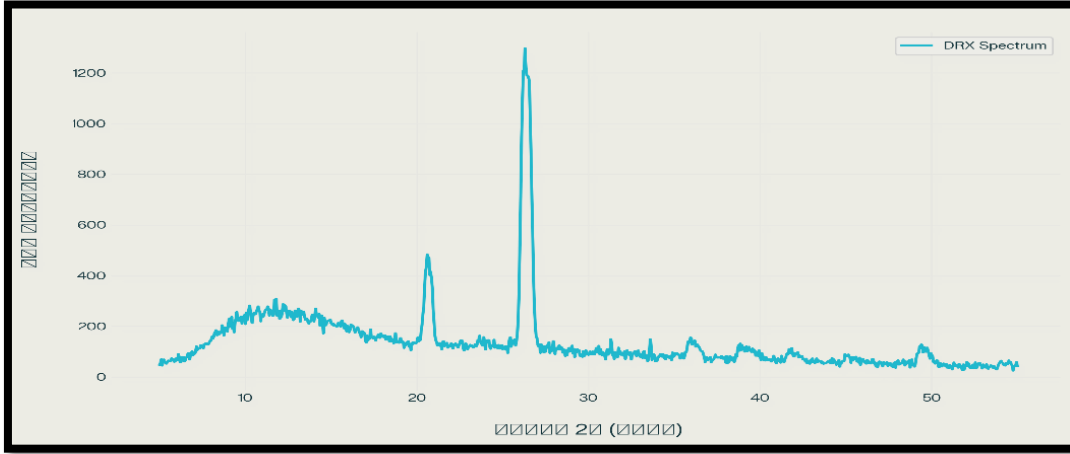
وفيما يلي صورة لجهاز التحليل بالأشعة السينية (DRX) المستخدم خلال هذه الدراسة، وكان هذا الأخير من نوع (Malvern Panalytical, Empyrean)، تم توليد مصدر الأشعة السينية باستخدام إشعاع (CuK α)، الذي يتميز بطول موجي يبلغ 1.5405 Å.

هذا الجهاز موجود على مستوى الأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية (CRAPC) بولاية ورقلة.



الشكل (II-13): صورة XRD المستخدمة خلال الدراسة [21].

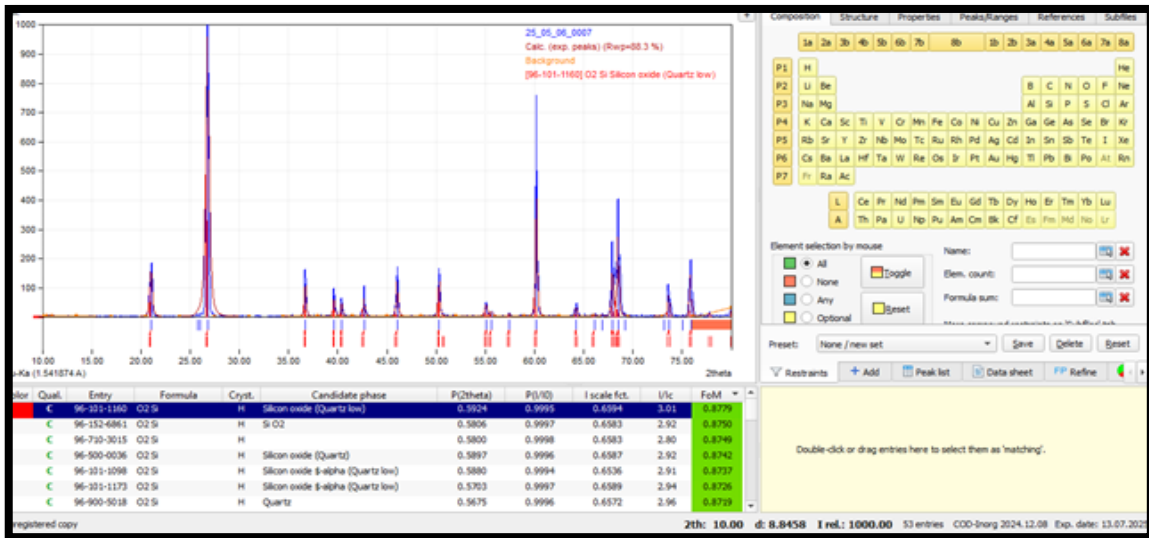
ملاحظة: لمعالجة البيانات المتحصل عليها XRD نستخدم برنامج: HighScore X'pert أو MATCH



الشكل (II-14): مخطط XRD قبل معالجتها من البرنامج

8.2.3. برنامج MATCH ؟

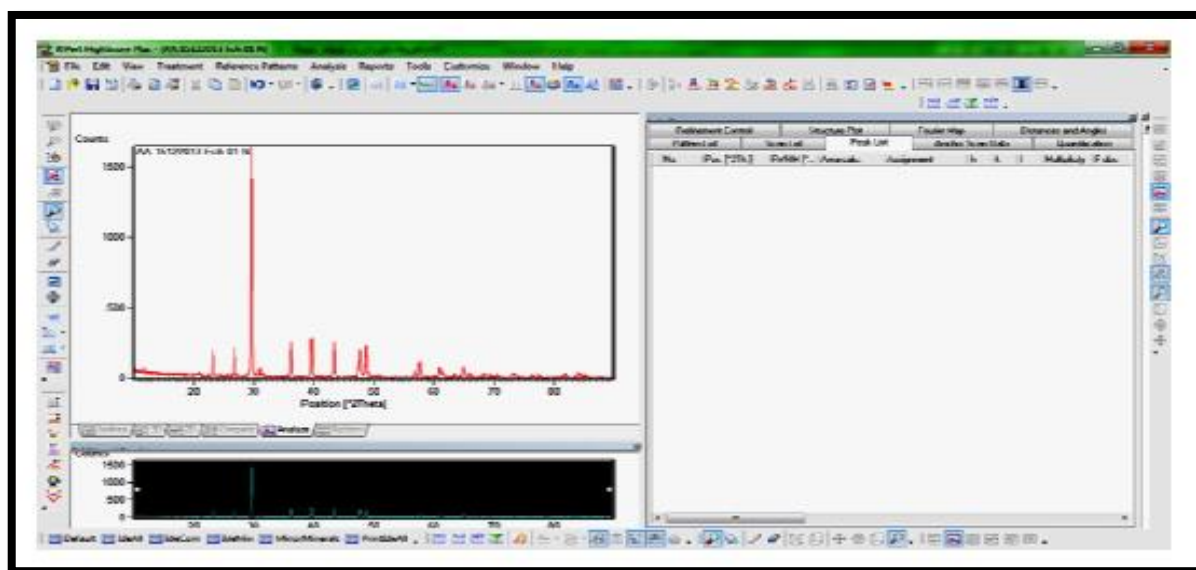
يعتبر برنامج الماتش "Match" لمعالجة نتائج تقنية XRD وهو أحد البرامج الحاسوبية التي تعالج بيانات انحراف الأشعة السينية، وذلك باستخدام قواعد بيانات تحتوي معلومات عديدة عن مختلف التركيبات البلورية. بإمكانية برنامج الماتش المطابقة بين المعطيات المقدمة له عن مخططات انعراج الأشعة السينية للعينة المدروسة، وذلك إذا لديها من قواعد البيانات معطيات للتركيب البلوري الأكثر تطابقاً، وكذا تركيز، توجد فعالية هذا البرنامج كلما زود بقائمة العناصر الكيميائية التي نعرف وجودها مسبقاً في العينة المدروسة [21.20]. الشكل (II-15).



الشكل (II-15): مخطط بعد معالجة بالبرنامج MATCH

9.2.3. برنامج X'pert:

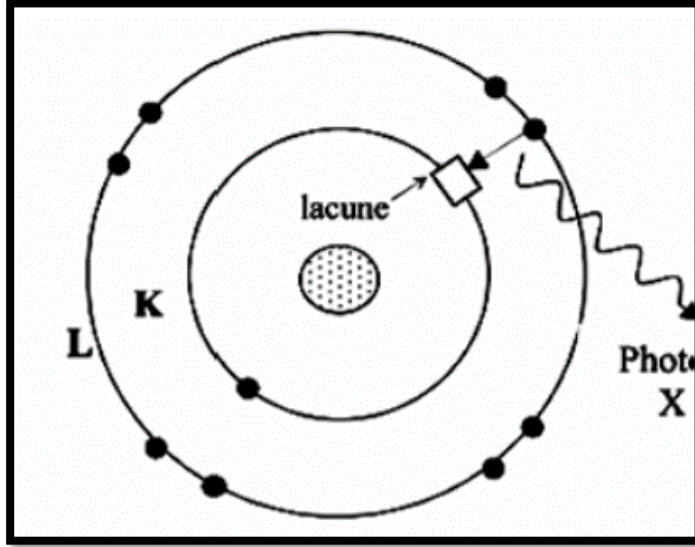
لقد استعمل برنامج X'pert لمعالجة بيانات انحرافات الأشعة السينية الخاصة بالعينات المدروسة، وهو واحد من بين العديد من البرامج الحاسوبية التي تعالج هذه البيانات اعتمادا على قواعد بيانات تحوي معلومات عديدة عن مختلف التراكيب البلورية. بإمكان برنامج X'pert المطابقة بين المعطيات المقدمة له من مخطط انحراف الأشعة السينية للعينة المدروسة وتلك التي لديه من قواعد البيانات، مُعطيا التركيب البلوري الأكثر تطابقا [22]. الشكل (II-16) يظهر واجهة برنامج X'pert.



الشكل (II-16): واجهة برنامج X'pert [22].

3.3. مطيافية التحليل بفلورة الأشعة السينية XRF.

1.3.3. تعريفها: تقنية فلورة الأشعة السينية (XRF) هي تقنية تحليلية تُستخدم لتحديد العناصر الكيميائية في العينات، وكذلك قياس تركيزها في مجموعة متنوعة من المواد، تعتمد هذه التقنية لإحداث تأثيرات فلورية باستخدام الأشعة السينية، حيث يسجل التفاعل بين الأشعة السينية و العناصر الكيميائية في العينة، عندما تمتص الذرات والجزيئات طاقة الإشعاع الوارد يتم انتقال (إثارة) الذرات إلى مستويات طاقة أعلى. لكي تعود الذرات أو الجزيئات المثارة لحالة الاستقرار تتحرر بذلك جزءا من الطاقة على هيئة إشعاعات، هذه الانتقالات توافق مواد كيميائية معينة تترجم إلى كم ونوع عبر جهاز القياس الشكل (II-17) [22, 23].

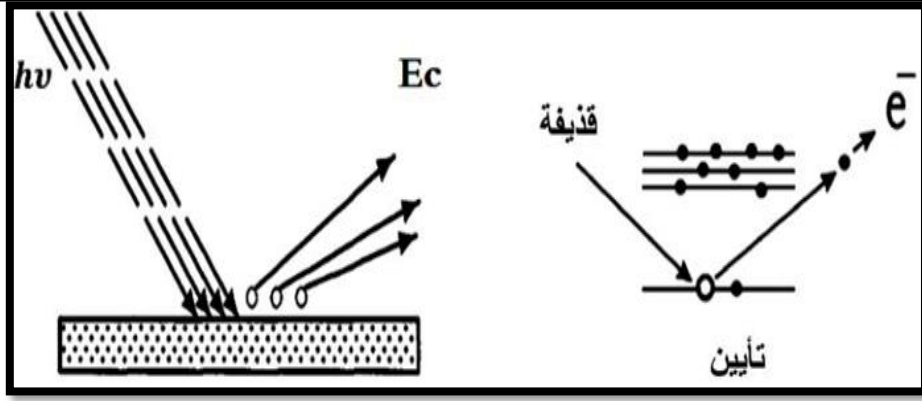


الشكل (II-17): الإلكترونات الكهروضوئية [23].

2.3.3. مبدأ العمل: تبدأ العملية بتسليط الأشعة السينية ذات طاقة عالية على العينة، هذه الأشعة والتي تتكون من فوتونات ذات طاقة كافية، تدخل في المادة وتؤثر على الذرات الموجودة فيها. عندما تصطدم الأشعة السينية بالذرات داخل العينة، فإنها تزيل إلكترونات من المدارات الداخلية حول نواة الذرة، هذه العملية تُعرف بإثارة الذرات، حيث تصبح الذرات في حالة مثارة (مستوى طاقة أعلى من الحالة الطبيعية). بعد إثارة الذرات تعود الإلكترونات المفقودة إلى مداراتها الأصلية، وتطلق إشعاعاً ثانوياً مفلوراً له طاقة مميزة، وهو أشعة سينية ذات طاقة منخفضة مقارنة بالطاقة الأصلية. كل عنصر كيميائي يبعث إشعاعاً يعتمد على بنية الذرة، يتم جمع الإشعاع الفلوري المنبعث باستخدام كاشف متخصص، والذي يميز بين الأطياف المختلفة للإشعاع بناءً على طاقتها، تُرتجم هذه البيانات إلى معلومات حول العناصر الكيميائية الموجودة في العينة وتركيزاتها [23.22].

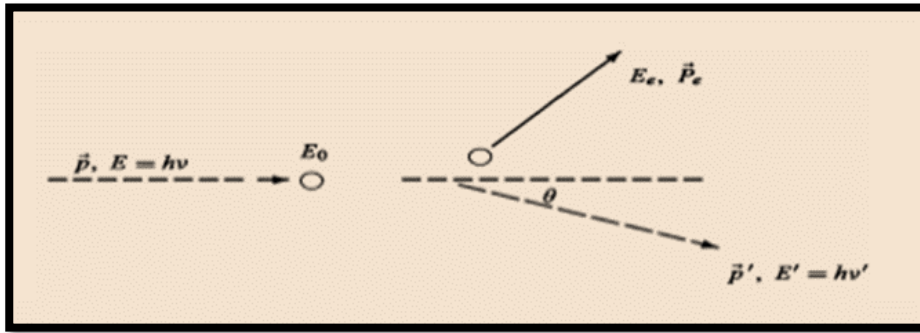
3.3.3. الظواهر الفيزيائية في تقنية فلورة الأشعة السينية: عند تعرض العينة المدروسة للأشعة السينية ذات الطاقة العالية، تتفاعل الأشعة مع العينة وتنتج العديد من الظواهر الفيزيائية أهمها الفعل الكهروضوئي وفعل كومبتون:

4.3.3. الفعل الكهروضوئي: عندما يُسلط ضوء (إشعاع كهرومغناطيسي) على سطح مادة، يقوم هذا الضوء بإمداد الإلكترونات في المادة بطاقة إذا كانت طاقة الفوتونات (الجسيمات الضوئية) كافية يتم امتصاصها بواسطة الإلكترونات في المادة هذه الطاقة تُستخدم في التغلب على القوة الجاذبة التي تُبقي الإلكترونات مرتبطة بالذرات فعندما يحصل الإلكترون على طاقة كافية يتجاوز طاقته العتبة يتحرر من سطح المادة، مما يؤدي إلى انبعاثه كإلكترون حر [23].



الشكل (II-18): رسم تخطيطي يوضح الفعل الكهروضوئي [23].

5.3.3. فعل كومبتون : يحدث تغير في طول الموجة للأشعة السينية الأولية أو المميزة بعد اصطدامها مع أحد الإلكترونات في العينة، هذا التصادم يؤدي إلى تشتت هذه الأشعة. يعتمد التغير في الطول الموجي الناتج على مقدار زاوية التشتت [24.23].



الشكل (II-19): رسم تخطيطي لظاهرة كومبتون [23].

6.3.3. جهاز فلورة الأشعة السينية XRF : فيما يلي صورة لجهاز فلورة الأشعة السينية XRF المستعمل في هذه الدراسة والذي كان من نوع (S2 PUMA BRUKER) CRAPC الأغواط [24].



الشكل (II-20): جهاز XRF [24].

و تكون النتيجة التحليلية من هذا الجهاز على الشكل التالي:

جدول (II-2): نموذج لمطيافية فلورة الأشعة السينية

المركب الكيميائي	(%) النسبة في العينة الأولى	(%) النسبة في العينة الثانية
SiO ₂	74.56	82.50
Al ₂ O ₃	1.32	3.82
Fe ₂ O ₃	1.11	1.72
CaO	10.36	5.74
K ₂ O	2.56	2.68
SO ₃	9.91	3.42
المجموع	99.82	99.88

7.3.3. التحليل الكيفي والكمي:

أ. التحليل الكيفي:

يتم فيه الكشف عن العناصر الداخلة في تركيب المادة أو خليط المواد المكوّنة للعينات المراد دراستها، دون التعرض إلى كمية أو نسبة هذه المكونات. هذه العملية بسيطة من حيث المبدأ، حيث تعتمد على قياس طاقة الأشعة السينية المميزة المنبعثة من ذرات العينة بعد عملية الفلورة، ويتم التحليل النوعي من خلال تحديد طاقات الخطوط المميزة انطلاقاً من مخطط طيف العينة المدروسة ومقارنتها ببطاقات الخطوط المميزة لكل عنصر، والتي تم تغذيتها وجدولتها مسبقاً لتسهيل استعمالها مباشرة [24].

ب . التحليل الكمي:

يساعدنا هذا النوع من التحليل على تحديد كمية كل عنصر من العناصر الداخلة في تركيب المادة المدروسة. يُعطي هذا التحليل بيانات أكثر دقة عن العناصر التي تدخل في تكوين العينة ومقاديرها، لأن كثافة كل انبعاث مميز ترتبط مباشرة بكمية كل عنصر من عناصر المادة. يعتمد التحليل الكمي على وجود عينة مرجعية ذات شدة إصدار وتركيز عنصري معلومين، ويمكننا حساب التركيز انطلاقاً من العلاقة [24].

$$\frac{C_{st}}{C_{ech}} = \frac{I_{st}}{I_{ech}} \quad (3-II)$$

وهي تربط بين شديّ الإصدار والتركيزين لكلّ من العينة والمرجع، ومن خلالها نستنتج تركيز العينة المدروسة [25].

$$C_{ech} = C_{st} \frac{I_{ech}}{I_{st}} \quad (4-II)$$

- C_{ech} : تركيز العنصر في العينة المدروسة (العينة المجهولة)
 C_{st} : تركيز العنصر في العينة المرجعية (العينة القياسية ذات التركيز المعروف).
 I_{st} : شدة الإشارة للعنصر في العينة المجهولة التركيز.
 I_{ech} : شدة الإشارة للعنصر في العينة القياسية (المرجعية) ذات التركيز المعروف.

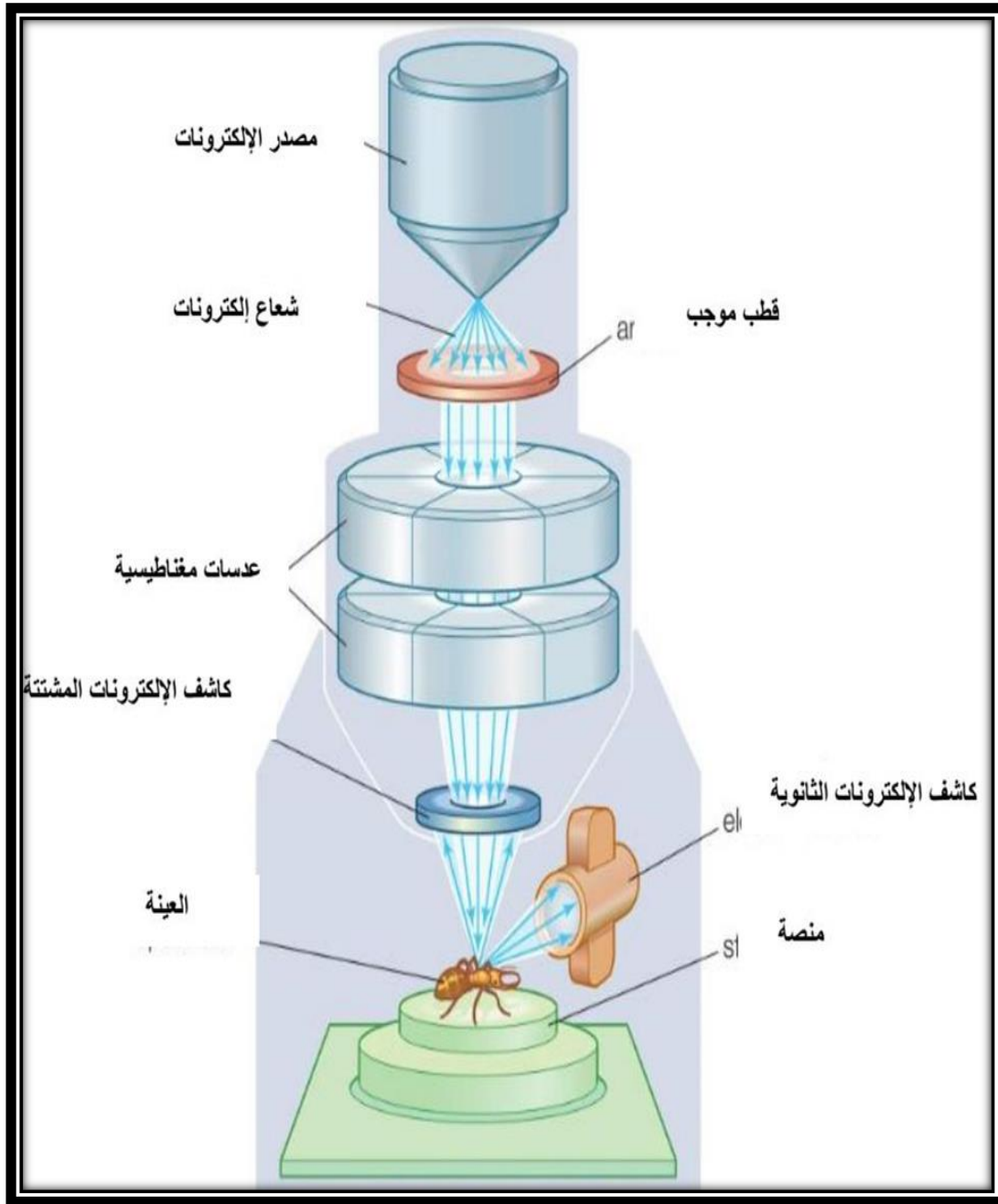
4.3. المجهر الإلكتروني الماسح : MEB

1.4.3. تعريفه: يعد نوعاً من المجاهر الإلكترونية، حيث يقوم بإنتاج صور للعينة من خلال مسح سطحها باستخدام شعاع من الإلكترونات. تتفاعل هذه الإلكترونات مع الذرات في العينة، مما يولد إشارات متنوعة تحمل معلومات حول تضاريس وتكوين السطح. تتم عملية المسح عادة باستخدام الطريقة المعروفة باسم المسح النقطي، حيث يتم دمج موقع الشعاع مع الإشارة لإنتاج صورة [25].

يمكن مشاهدة تضاريس سطح العينات بشكل دقيق في ظروف مختلفة مثل الفراغ العالي، والفراغ المنخفض، ومجموعة واسعة من درجات الحرارة. أحد أساليب المجهر الإلكتروني الماسح الأكثر استخداماً هو كشف الإلكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات العينة نتيجة التفاعل مع شعاع الإلكترون. تعتمد كمية الإلكترونات الثانوية المكتشفة على تضاريس العينة وغيرها من العوامل، كما أنه من خلال مسح العينة وتجميع الإلكترونات الثانوية باستخدام كاشف مخصص، يتم إنشاء صورة تظهر تفاصيل تضاريس السطح [25].

2.4.3. مبدأ عمله: يعمل المجهر الإلكتروني الماسح على الخطوات التالية [25]:

- توليد الإلكترونات: يتم إنتاج حزمة من الإلكترونات في مصدر الإلكترونات.
- تسريع الإلكترونات: تُسرّع الإلكترونات إلى طاقات عالية باستخدام جهد كهربائي عالي.
- تركيز الحزمة: تُركز حزمة الإلكترونات باستخدام سلسلة من العدسات المغناطيسية.
- مسح الحزمة: يتم مسح حزمة الإلكترونات عبر سطح العينة باستخدام ملفات مسح.
- تفاعل الإلكترونات مع العينة: تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في العينة وتنتج عدة أنواع من الإشارات.
- جمع الإشارات: تُجمع الإشارات الناتجة باستخدام كواشف مختلفة.



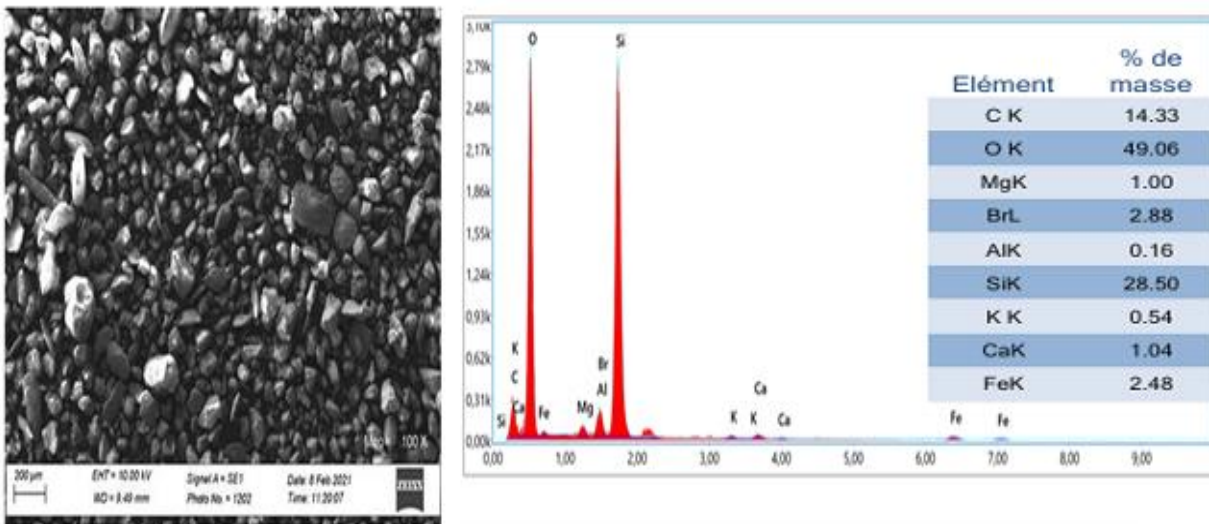
الشكل (21-II) : شكل تخطيطي يوضح مبدأ عمل الماسح الإلكتروني [25].

مجهر إلكتروني ماسح من نوع (Zeiss EVO 15 Scanning Electron Microscope - SEM)، ويستخدم لتحليل وتصوير العينات بدقة عالية جداً، تتجاوز بكثير المجاهر الضوئية التقليدية.



الشكل (II - 22): جهاز MEB بـ CRAPC ورقلة [25].

- يعطي هذا الجهاز النتيجة على الشكل التالي :



الشكل (II - 23): نموذج لنتيجة المجهر الإلكتروني الماسح [25].

الشكل الطيفي المرفق هو طيف تحليل EDX المرفق بجهاز المجهر الإلكتروني الماسح MEB والذي يُستخدم لتحديد العناصر الكيميائية الموجودة في العينة .

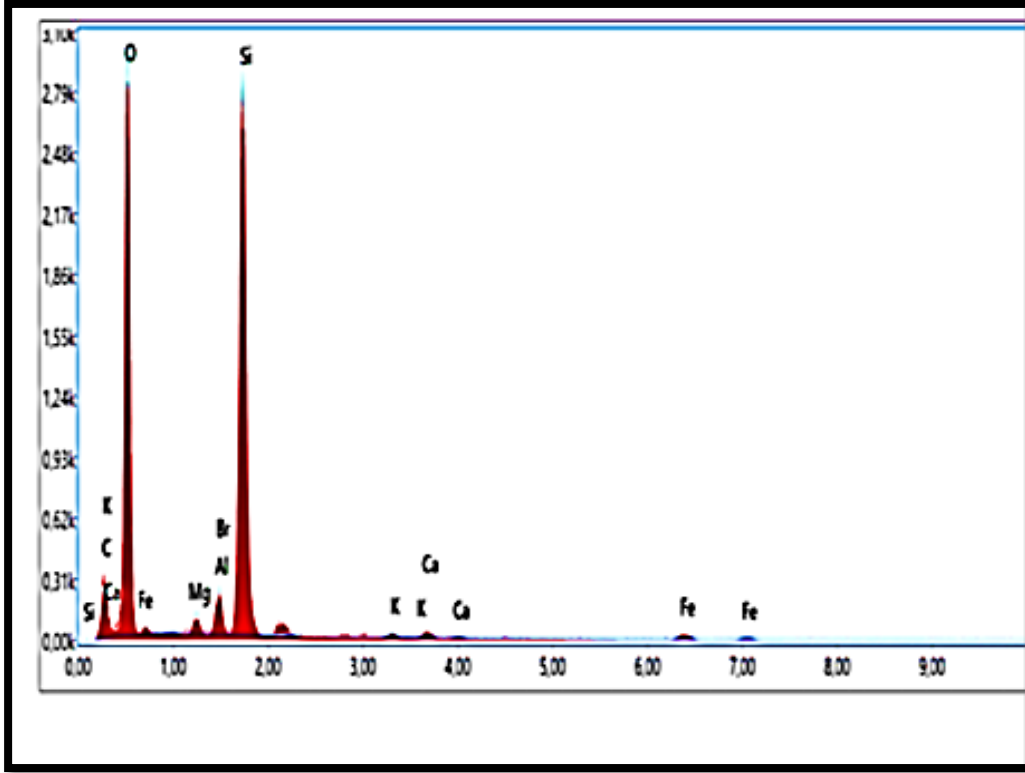
5.3. مطيافية طاقة التثتت للأشعة السينية EDX :

1.5.3. تعريفها: تقنية تحليل الطاقة المشتتة للأشعة السينية (EDX) تعتمد على مبدأ تفاعل الأشعة السينية أو الإلكترونات عالية الطاقة مع العينة لتحليل تركيبها العنصري [27.26.25].

2.5.3. مبدأ العمل:

- إثارة بالأشعة السينية: يتم تسليط أشعة سينية عالية الطاقة أو إلكترونات على العينة، هذا التسليط يتسبب في إخراج الإلكترونات من المدارات الداخلية لذرات العينة، مما يخلق فراغات إلكترونية [27.26].
- انبعاث الأشعة السينية المميزة: تملأ الفراغات الإلكترونية بالإلكترونات من مستويات طاقة أعلى، عند انتقال هذه الإلكترونات إلى مستويات طاقة أقل، تطلق طاقة في شكل أشعة سينية مميزة، كل عنصر لديه مجموعة فريدة من مستويات الطاقة، لذا فإن طاقة الأشعة السينية المنبعثة تكون مميزة للعنصر الذي صدرت منه [27.26].
- الكشف: تُكشف الأشعة السينية المنبعثة بواسطة كاشف مشتت للطاقة، عادةً ما يكون الكاشف شبه موصل مثل كاشف انجراف السليسيوم، يقيس هذا الكاشف طاقة الأشعة السينية القادمة ويحوّله إلى إشارة جهد تتناسب مع طاقة الأشعة السينية [27.26.25].
- توليد الطيف: تُرسم الأشعة السينية المكتشفة كطيف من الشدة مقابل الطاقة، تمثل القمم في الطيف طاقات الأشعة السينية المميزة للعناصر الموجودة في العينة [27].
- التحليل النوعي والكمي: تُحدد العناصر الموجودة في العينة عن طريق طاقات القمم المميزة في الطيف (تحليل نوعي)، يمكن تحديد تركيز كل عنصر من خلال شدة القمم مع الأخذ في الاعتبار عوامل مثل كفاءة الكاشف، هندسة العينة، وتأثيرات المصفوفة (تحليل كمي) [27].

وتكون النتيجة بواسطة هذي التقنية على الشكل الآتي:



الشكل (II - 24) صورة طيف EDX [27].

- ملاحظات :

- XRF أكثر ملاءمة للتحليل الكمي السريع للعناصر على سطح العينة أو في المواد الكبيرة الحجم [27].
- EDX يوفر دقة تحليل موضعي ممتازة، لكنه يتطلب معدات أكثر تعقيداً ويكون غالباً مرفق بجهاز MEB [27].

4. مقارنة بين EDX و XRF

جدول (II-3): مقارنة بين XRF و EDX [28].

EDX	XRF	البند
Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	X-ray Fluorescence	الاسم الكامل
تحليل الطاقة المنبعثة من الإلكترونات الداخلية للعنصر	تحليل الأشعة السينية الثانوية المنبعثة من الذرات	المبدأ الفيزيائي
شعاع إلكتروني	أشعة سينية (X-rays) مباشرة	التحفيز
جهاز مرفق بمجهر إلكتروني (MEB)	جهاز مستقل أو محمول يستخدم مولد أشعة إكس	نوع الجهاز
عينات صلبة ومعنوية، مقاطع دقيقة	عينات صلبة، مسحوق، سوائل، مواد خام	العينات المناسبة
بسبب (تقريباً $Z \geq 5$) محدود الامتصاص	أفضل نسبياً مع وجود مرشحات أو فراغ	تحليل العناصر الخفيفة
دقة موضعية عالية (ميكرومتر)	دقة أقل موضعياً، ولكن دقة كمية جيدة	دقة التحليل
شبه كمي دقيقة معايرة يتطلب	كمي مع المعايرة القياسية	التحليل الكمي
الإلكتروني المجهر عبر ممكن (العناصر توزيع خرائط)	غالباً لا يعطي خريطة مفصلة بدون نظام مسح	التحليل المكاني
سريع نسبياً، يعتمد على الإعداد	سريع نسبياً، يستخدم للتحاليل السريعة	السرعة
من B إلى U (تقريباً بشكل)	من Na إلى U (الجهاز حسب)	نطاق العناصر
مكلف نسبياً بسبب اقترانه بـ SEM	أقل تكلفة نسبياً، خاصة في الأجهزة المحمولة	التكلفة
علوم المواد، الجيولوجيا، الفلزات، تحليل البنى النانوية	الجيولوجيا، التعدين، البيئة، الصناعة، تحليل خامات	الاستخدامات الشائعة
دقيق تحضير يتطلب و معقد	بسيط غالباً، لا يتطلب تجهيز معقد	التحضير للعينة

5. خلاصة الفصل الثاني :

تتكون عملية معالجة السيليكا من مراحل كيميائية وحرارية معقدة تهدف إلى الحصول على سيليكا نقية تعتمد على عمليات متقدمة وموثوقة.

تُساهم الأجهزة الطيفية مثل DRX، و XRF، و MEB بشكل حيوي في ضمان نقاء وخصوصية المنتج النهائي، مما يساعد في تلبية المعايير العالية المطلوبة في التطبيقات الصناعية المختلفة.

من خلال استخدام هذه التقنيات، يمكن للصناعات تحسين عملياتها واستخدام السيليكا بطرق مبتكرة، سواء في صناعة المواد البصرية، المكونات الإلكترونية، أو حتى في مجالات الطاقة. تجسد هذه العملية التطور المستمر في الكفاءة وجودة المنتجات في صناعة السيليكا، مما يعكس أهمية التفوق التكنولوجي والابتكار في مجالات البحث والتطوير.

الفصل الثالث

نتائج تحليل العينات
وتفسيرها

III نتائج تحليل العينات وتفسيرها

1. مقدمة :

أحدث تطورات تكنولوجيا التحليل الطيفي خلال العقد الأخير نقلة نوعية في دراسة خصائص العناصر والمواد، خاصة في مجال الكيمياء ودراسة المواد الصلبة مثل السيليكا. من خلال تقنيات مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والتحليل الطيفي بالأشعة السينية، أصبح بإمكان الباحثين فهم تركيب العينات وخصائصها بشكل أدق. كما ان استخدام البرامج التحليلية المساعدة سمح بتفسير البيانات بشكل أكثر توازناً [28]، وتمكين العلماء من وضع نماذج دقيقة وبيانات للمركبات، مما أدى إلى سهولة ربط علاقة تدرج المعالجة بخصائص المادة، و مما يُساعد في تصميم مواد ذات خصائص محسنة.

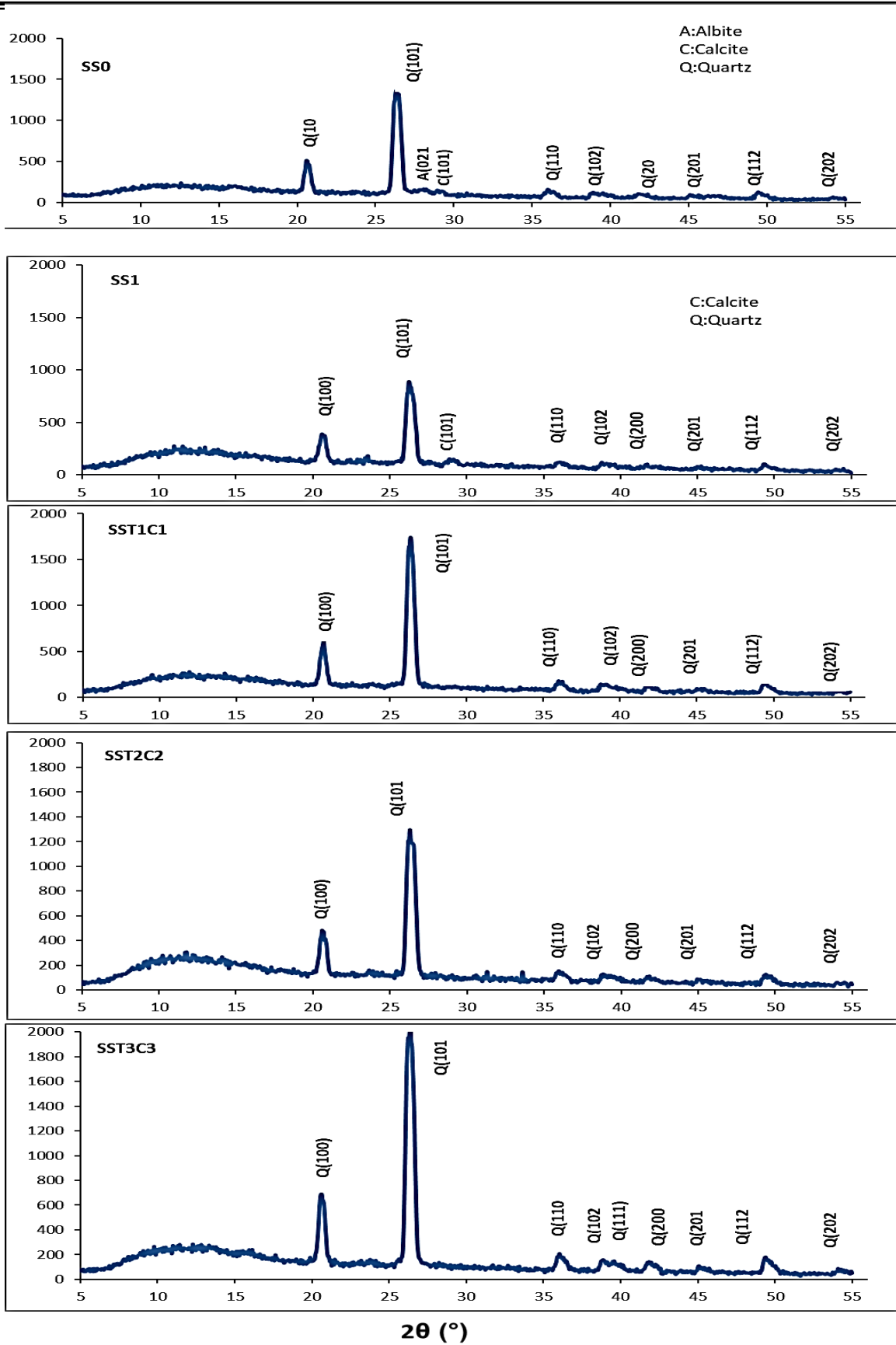
ففي بحثنا هذا ساعدت الطرق الحديثة على:

- قياس نسبة السيليكا بدقة أكبر.
 - تحديد مدى تبلورها، أي مدى ترتيب الذرات في المادة.
 - مقارنة تأثير المعالجات المختلفة على هيكل المادة، من حيث تدرج الجودة، أو تفكك، أو تبلور.
- في بداية هذا الجزء سنقوم بتحليل و تفسير النتائج المتحصل عليها وذلك باستخدام برامج مساعدة لمعرفة مدى نسبة نقاء السيليكا و مدى تبلورها من خلال تقنية انعراج الأشعة السينية.

2. نتائج تقنية انعراج الأشعة السينية XRD:

1.1. أطياف حيود الأشعة السينية XRD:

هذه المخططات في الشكل التالي: تُظهر أطياف حيود الأشعة السينية (XRD) لعينات الرمل تعرضت لمعالجات كيميائية وحرارية متتالي، تبدأ العينات من العينة الأولية SS0 وتمر بمراحل معالجة مختلفة.



شكل (III-1): مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات في مراحل معالجتها

لوحظ في الشكل (III-1) ظهور قمم انعراج عند زوايا 2θ في: 20.86° ، 26.65° ، 36.57° ، 39.49° ، 40.51° ، 42.39° ، 50.08° ، 54.50° ، و الظاهرة في جميع العينات المدروسة.

حيث سجلت في طيف إنعراج الأشعة السينية للعيينة SS0 المدروسة الزوايا: 20.86° ، 26.65° ، 36.57° ، 39.49° ، 40.51° ، 42.39° ، 50.08° ، 54.50° ، و التي تعود جميعها إلى معدن الكوارتز - ألفا (α - SiO_2) و ذلك وفقاً للبطاقة رقم (1045-46-00)[28].

لوحظت أيضاً قمة عند الزاوية 29.45° والتي تشير إلى معدن الكالسيت (CaCO_3) وفقاً للبطاقة رقم (00-1743-47)، كما تم تحديد ذروة عند الزاوية 27.51° وهي تتوافق مع معدن الألبيت ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) حسب البطاقة رقم (00-1480-041). و بالتالي اثبت طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة SS0 المدروسة أن رمال منطقة المقرن تتكون بشكل رئيسي من طورين بلورين أساسيين: الكوارتز (SiO_2) الذي يميز من خلال انعراجه البارز في المخطط و معدن الكالسيت (CaCO_3)، إذ أن معظم خطوط الانعراج تعود لهذين المركبين. وكذلك ومعدن الألبيت ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

بناءً على نتائج XRD تم تحديد تركيز الأطوار المعدنية الموجودة في عينة الرمل المدروسة، حيث بلغ تركيز الكوارتز 95% وتركيز 4% لمعدن الكالسيت و نسبة 1% لمعدن الألبيت في الرمال، وهو ما يتوافق جداً مع نتائج تحليل أكاسيد العناصر المحصلة بتقنية فلورة بالأشعة السينية XRF. عملية المعالجة الكيميائية والحرارية أدت إلى اختفاء الشوائب مع زيادة واضحة في نسبة الكوارتز حيث لوحظ انه في:

• العينة (SS1): بعد عملية المعالجة الأولية للعيينة الأصلية SS0، نقص في شدة القمة الثانوية الموافقة لمعدن الكالسيت واختفاء كلي للقمة الموافقة لمعدن الألبيت.

• العينة (SST1C1, SST2C2): اختفاء كلي للقمة الموافقة لمعدن الكالسيت و الألبيت بالمعالجة الحرارية وايضا نقص في حدة القمم الثانوية.

• العينة (SST3C3): زيادة واضحة في شدة قمم معدن الكوارتز، مما يدل على زيادة نقاء العينة. وهذا ما يلخصه الجدول التالي:

جدول (1-III) : نتائج انعراج الأشعة السينية XRD لمراحل المعالجة الكيميائية والحرارية

العينة الخام SS0		المعالجة الأولية SS1			المعالجة الحرارية الأولى SST1C1			المعالجة الحرارية الأولى SST2C2			المعالجة الحرارية الأولى SST3C3		
الاطوار	hkl	الاطوار	الاطوار	الاطوار	الاطوار	الاطوار	الاطوار	الاطوار	الاطوار	الاطوار	الاطوار	الاطوار	
2θ(°)	hkl	2θ(°)	hkl	2θ(°)	hkl	2θ(°)	hkl	2θ(°)	hkl	2θ(°)	hkl	2θ(°)	hkl
20.86	كوارتز 100	20.94	كوارتز 100	21.02	كوارتز 100	21.19	كوارتز 100	26.87	كوارتز 101	26.87	كوارتز 101	26.87	كوارتز 101
26.65	كوارتز 101	26.74	كوارتز 101	26.79	كوارتز 101	26.87	كوارتز 101	26.87	كوارتز 101	26.87	كوارتز 101	26.87	كوارتز 101
27.47	ألبا 021	ضعيفة			إختفاء			إختفاء			إختفاء		
29.45	كالسيت 104	كالسيت 104			إختفاء			إختفاء			إختفاء		
36.57	كوارتز 110	36.75	كوارتز 110	36.70	كوارتز 110	36.72	كوارتز 110	36.72	كوارتز 110	36.72	كوارتز 110	36.72	كوارتز 110
39.49	كوارتز 102	39.58	كوارتز 102	39.58	كوارتز 102	39.66	كوارتز 102	46.06	كوارتز 201	46.06	كوارتز 201	46.06	كوارتز 201
40.31	كوارتز 111	موجود لكن مهمل			موجود لكن مهمل			موجود لكن مهمل			موجود لكن مهمل		
42.51	كوارتز 200	42.57	كوارتز 200	42.65	كوارتز 200	42.68	كوارتز 200	42.68	كوارتز 200	42.68	كوارتز 200	42.68	كوارتز 200
45.85	كوارتز 201	46.00	كوارتز 201	46.00	كوارتز 201	46.06	كوارتز 201	46.06	كوارتز 201	46.06	كوارتز 201	46.06	كوارتز 201
50.18	كوارتز 112	50.32	كوارتز 112	50.32	كوارتز 112	50.40	كوارتز 112	50.40	كوارتز 003	50.40	كوارتز 003	50.40	كوارتز 003
54.90	كوارتز 202	55.18	كوارتز 202	55.23	كوارتز 103	55.13	كوارتز 103	55.13	كوارتز 103	55.13	كوارتز 103	55.13	كوارتز 103

2.2. معالجة البيانات التجريبية المتحصل عليها: من مخطط حيود الأشعة السينية لعينة الرمل بواسطة برنامج ماتش (MATCH) حصلنا على المعلومات البنوية للمادة المكونة للرمل.

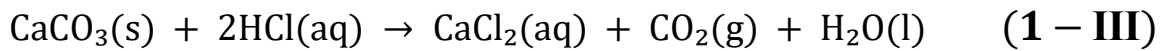
جدول (III-2): يوضح البنية البلورية (α -Quartz)

الخاصية	القيمة
النظام البلوري	ثلاثي (Trigonal)
درجة الاستقرار	مستقر عند درجة حرارة الغرفة
الفئة الفراغية	$P3_221$ أو $P3_121$
ثوابت الشبكة	$a = 4.913 \text{ \AA} ; c = 5.405 \text{ \AA}$
(Z) عدد الوحدات في الخلية	3
نوع الروابط	روابط تساهمية قوية بين Si و O
الوحدة البنائية	رباعي الأوجه SiO_4 مرتب بشكل حلزوني

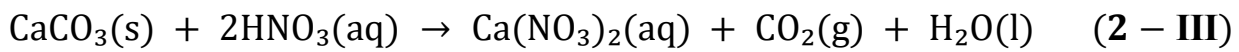
3.2. آلية التنقية من خلال التفاعلات الكيميائية:

- تفاعل كربونات الكالسيوم (كاليسيت) مع الحمض

• مع حمض الهيدروكلوريك

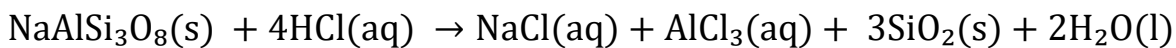


• مع حمض النيتريك



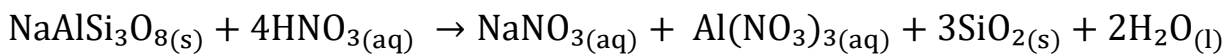
- تفاعل سيليكات الألمنيوم والصوديوم (الفلسبار) مع الحمض

• مع حمض الهيدروكلوريك



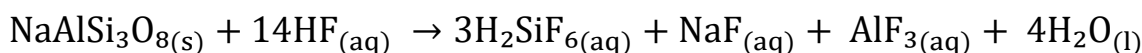
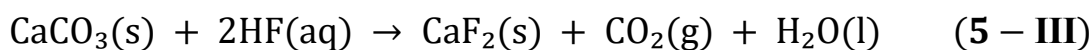
(3 - III)

• مع حمض النيتريك



(4 - III)

- تفاعل ما تبقى من كربونات الكالسيوم (كاليسيت) و (الفلسبار) مع :
- مع حمض الهيدروفلوريك (HF)



(6 - III)

4.2. حساب الحجم البلوري لمادة الكوارتز:

معادلة شيرر تستخدم لحساب الحجم البلوري:

$$D = \frac{(K \times \lambda)}{(\beta \times \cos\theta)} \quad (7 - \text{III})$$

- D : الحجم البلوري (nm).
- K : ثابت الشكل = 0.9.
- λ : طول موجة الأشعة السينية = 1.5406 Å.
- β : عرض القمة عند نصف الشدة العظمى (FWHM) بوحدة الراديان.
- θ : زاوية براغ بالراديان.

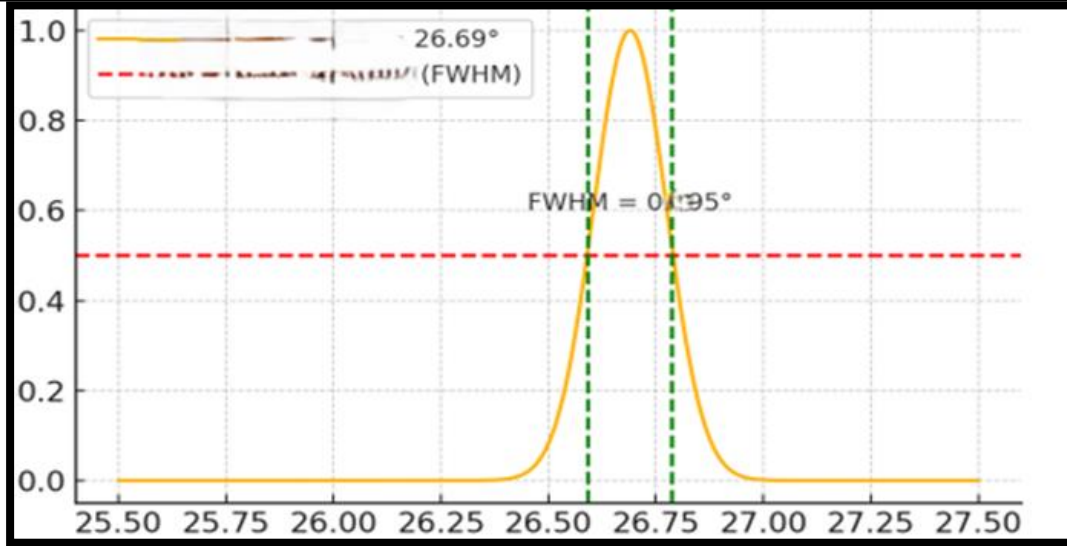
الخطوة 1: تحديد القمة البلورة الأكثر بروزا في المنحنى XRD شكل (2-III)

$$(2\theta) \text{ في هذا المثال، نأخذ القيمة } = 26.69^\circ \longleftarrow \theta = 26.69 / 2 = 13.345^\circ$$

$$\theta \text{ (rad)} = 13.345 \times (\pi / 180) \approx 0.233 \text{ rad} \longrightarrow \text{(تحويل للراديان)}$$

الخطوة 2: استخراج قيمة العرض عند منتصف القمة الأعظمية $\theta = 26.69^\circ$ (FWHM)

الشكل (2-III) يوضح طريقة تحديد الاتساع (العرض) عند منتصف القمة الأعظمية FWHM



الشكل (III-2): يوضح حساب FWHM

من منحنى نستنتج:

قيمة β (FWHM) $\approx 0.4^\circ$ ← $\beta = 0.2 \times (\pi / 180) \approx 0.00698 \text{ rad}$

الخطوة 3: تعويض في معادلة شيرر

$$D = (0.9 \times 1.5406) / (\approx 0.00698 \times \cos(0.233)) \approx 202.1 \text{ \AA}$$

تحويل من أنغسترون لنانومتر

$$D = 202.1 \text{ \AA} \longrightarrow D \approx 20.2 \text{ nm}$$

إذن: حجم البلوري للكوارتز هو 20 نانومتر للعيينة SST3C3

$$D = 20 \text{ nm}$$

و من خلال برنامج MATCH نستخلص بقية قيم β (FWHM) للمراحل المعالجة

الجدول (III-3): حساب الحجم البلوري للعينات

العيينة	2 theta (°)	Peak height (a.u)	FWHM (°)	D nm (nm)
SS0	26,36	1000	0,5495	14.87
SS1	26.31	1000	0.60	13.61
SST1C1	26.34	1000	0.5994	13.63
SST2C2	26.34	1000	0.5995	13.63
SST3C3	26.80	1000	0.4000	20.2

5.2. خلاصة نتائج XRD: من خلال دراسة نتائج XRD للعينات مكننا من تشخيص الأطوار المعدنية بدقة، وتحديد نسبة تبلور الكوارتز في العينة، ما يدعم إمكانية استخدام هذا الرمل في تطبيقات صناعية متقدمة تتطلب نقاء عالٍ.

3. نتائج تحليل تقنية ب فلورة الأشعة السينية XRF:

1.3. تمهيد:

لقد استخدمنا في هذه الدراسة تقنية ED-XRF (فلورة الأشعة السينية المشتتة بالطاقة)، والتي تعتمد على تحليل طاقة الأشعة السينية المميزة المنبعثة من العناصر الكيميائية في العينة. تم إجراء التحليل باستخدام الجهاز الموصوف في الفصل السابق، والمبرمج خصيصًا للكشف عن تراكيز بعض الأكاسيد. تعتمد هذه التقنية على قياس تراكيز العناصر الكيميائية المفلورة، ثم استخدام برامج مساعدة لتحويل هذه التراكيز إلى نسب مولية مرتبطة بمركباتها في صورة أكاسيد. وبذلك، تمكنا من الربط بين تراكيز العناصر في العينة والنسب المولية لأكاسيدها.

2.3. تحليل النتائج المستخلصة من تقنية فلورة الأشعة السينية:

يلخص الجدول التالي نتائج التحليل الكيميائي للعينات التي تمت دراستها باستخدام تقنية ED-XRF.

الجدول (III-4): نتائج التحليلي الكيميائي للعينات أثناء التنقية الحرارية بواسطة XRF

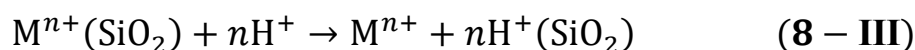
العينات	نسبة الأكاسيد (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
SS0	95.34	0.79	0.41	0.93	0.14	0.59	0.04	0.04
SST1C1	96.59	2.05	0.25	0.09	0	0.69	0	0
SST2C2	96.93	2.07	0.23	0.18	0	0.5	0	0
SST3C3	99.53	0.28	0.15	0.04	0	0.01	0	0
نسبة التنقية		% 64.5	%63.4	%95.7	%100	%98.3	100%	%100

نلاحظ من أن العينة الطبيعية تحتوي 95.34% من اكسيد السليسيوم، 0.79% من اكسيد الالمنيوم، 0.41% من اكسيد الحديد و 0.93% من اكسيد الكالسيوم و ايضا 0.59% من اكسيد البوتاسيوم و بعض الشوائب الاخرى. هذه النسب تؤكد ان العينة الطبيعية تحوي على نسبة معتبرة من السليكا مع وجود بعض الشوائب الاخرى.

و من خلال نتائج التحليل الكيميائي للعينات أثناء التنقية الحرارية بواسطة XRF نلاحظ انخفاض تدريجي لتركيز جميع المعادن المكونة لعينة الرمل و التي تكون بشكل أكاسيد، في حين نلاحظ زيادة في نسبة اكسيد السيليكون حيث وصلت النقاوة الى 99.53%.

حيث في المراحل الأخيرة من التنقية والمتمثلة في غمس العينات في خليط مكون من حمض الهيدروفلوريك وحمض كلور الماء (HF/HCl)، نلاحظ اختفاء جميع الأكاسيد التي اعتبرت كشوائب. ويمكن تفسير هذا الاختفاء بأن حمض كلور الماء يتفاعل مع العناصر المعدنية ليولد ملح الذي يذوب بسرعة في الماء. يسمح هذا الخليط من الأحماض بإزالة الشوائب بكفاءة أكثر، مثل الحديد والألمنيوم والكالسيوم والتي غالباً ما تكون موجودة في شكل أكاسيد أو هيدروكسيدات.

يكسر خليط (HF/HCl) هذه المكونات بشكل فعال ويزيلها من رمل السيليكا دون إذابتها. يدمر حمض الهيدروفلوريك (HF) الروابط على الطبقة السطحية من SiO₂، ويذيب (HCl) الشوائب. كما هو موضح في التفاعل التالي:



3.3. معامل كفاءة التنقية η :

تمت التنقية من حيث كفاءة ازالة الشوائب حسب القانون التالي:

$$\eta = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (9 - III)$$

• c_i : تركيز الاكسيد في العينة.

• c_f : تركيز الاكسيد في العينة الأخيرة.

4.3. حساب قيم معامل الكفاءة η للعينة تربة طريق الفيض -المقرن-:

- حساب نسبة الجزيء (Al₂) في أكسيد الألمنيوم ، ذلك باستخدام الصيغة التالي:

$$\text{نسبة الأكسيد} \times \frac{\text{الكتلة الذرية للعنصر} \times \text{عدد ذرات العنصر}}{\text{الكتلة المولية للأكسيد}} = \text{نسبة العنصر} \quad (10 - III)$$

Al₂O₃ إلى Al

$$\text{الكتلة المولية Al}_2\text{O}_3 : 2 \times 27 + 3 \times 16 = 54 + 48 = 102 \text{g/mol}$$

الكتلة الذرية Al: 27g/mol

$$\text{إذاً} (11 - III) \quad \text{نسبة Al}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \times 27}{102} = \text{نسبة Al}_2$$

كما يمكننا من الجدول (III-4) حساب نسبة العنصر الكيميائي (Al) الألمنيوم.

$$0.20 = (Al \ C_i) \quad \text{إذن} \quad 0.40 = \frac{54}{102} \times 0.79$$

$$0.07 = (Al \ C_i) \quad \text{إذن} \quad 0.14 = \frac{54}{102} \times 0.28$$

الجدول (III-5) : حساب قيم معامل الكفاءة η للعيينة تربة طريق الفيض -المقرن-

	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	S
C_i	0.20	0.14	0.66	0.07	0.20	0.01	0.02
C_f	0.07	0.03	0.01	0	0	0	0
η (%)	65.00	78.56	98.48	100	100	100	100

يوضح الجدول (III-5) تحليلاً مقارناً لإختلاف نسبة الشوائب لعملية التنقية من العينة المدروسة وحسب فعالية المعالجة الكيميائية الحرارية للتقليل من الشوائب في رمل السليكا حيث تم استخراج العناصر التالية: Al . Fe . Ca . Mg . K . Na . S. و هذا بفضل محلول حمضي HF/HCL. حيث بلغت نسبة الإزالة لكل من : (Al/65%) ، (Fe/78.56%) ، (Ca/98.48%). بقية العناصر كانت تنقية تامة أي 100%، ب حيث يمكننا إنتاج السيلكون الشمسي عالي الجودة من الرمال الغنية بالسليكا .

5.3. خلاصة تحاليل نتائج XRF :

اذن التحليل الكيميائي (XRF) أثبت نجاح تقنية الاستخلاص المطبقة في رفع نقاوة السليكا إلى مستويات صناعية، مع إزالة فعالة لأكاسيد المعادن عبر معالجات كيميائية- حرارية مُحسنة.

4. خلاصة الفصل الثالث:

من خلال نتائج الدراسة يتضح أن رمال شمال بلدية المقرن تمتاز بنقاوة عالية حتى قبل المعالجة، حيث بلغت نسبة الكوارتز فيها حوالي 95%. ومع تقدم مراحل المعالجة ازدادت النقاوة بشكل ملحوظ، وقد أكدت ذلك نتائج الأجهزة التحليلية المختلفة. تميزت العينات النهائية بصفاء عالٍ وندرة الشوائب، حيث اختفت تماماً شوائب الكالسيت والألبيت بعد المعالجة الحرارية (900°C) والتي درست بعناية للحفاظ على تبلور كوارتز ألفا المطلوب. وقد تحقق الهدف الرئيسي من الدراسة المتمثل في زيادة نقاوة الكوارتز، حيث تجاوزت نسبة النقاوة في العينة النهائية 99%، وهي نتيجة ممتازة تثبت جودة المادة المنتجة وفعالية منهجية المعالجة المتبعة. تؤكد هذه النتائج إمكانية الاستفادة من هذه الرمال المحلية في تطبيقات صناعية متقدمة تتطلب مواد عالية النقاوة.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تمتلك الجزائر ثروة طبيعية هائلة متمثلة في صحرائها الشاسعة التي تغطي أكثر من 80% من مساحة البلاد، هذه الصحراء تتميز بنقاء رمالها ووفرتها بشكل استثنائي، مما يجعلها مصدراً قيماً للسيليكون الذي يعتبر مادة أساسية في صناعة الخلايا الشمسية وإنتاج الطاقة النظيفة.

هذا البحث نستكشف إمكانات استغلال رمال الصحراء الجزائرية كمورد استراتيجي للتنمية الاقتصادية والطاقة المتجددة. يعتبر رمل السيليكا (SiO_2) المكون الرئيسي لرمال الصحراء الجزائرية وهو المصدر الأساسي لمادة الكوارتز التي تدخل في العديد من الصناعات الاستراتيجية. يتميز رمل الصحراء الجزائرية بدرجة نقاء عالية مقارنة برمال مناطق أخرى من العالم (نسبة الكوارتز تفوق 95%)، مما يجعله أكثر قابلية للاستخدام الصناعي دون الحاجة لعمليات تنقية معقدة ومكلفة.

و لأجل ذلك تطرق بحثنا على إيجاد الطريقة المثالية ل تنقية مادة السيليكا, حيث تم اختيار العينات المدروسة من رمال الكتبان من منطقة المقرن ب ولاية الوادي، ثم تشخيص العينة الخام باستخدام مجموعة من التقنيات الطيفية. تضمنت هذه التقنيات تقنية أنماط الأشعة السينية DRX ، وتقنية فلورة الأشعة السينية XRF ، كما يمكننا استخدام المجهر الإلكتروني الماسح MEB تقنية مقياس طاقة التشتت بالأشعة السينية EDX ، و كانت النتيجة إلى جانب السيليكا (95%)، وجود نسب ضئيلة من الشوائب المعدنية مثل الكالسيوم و الأليبت و بقايا مواد عضوية.

قسمت هذه الدراسة إلى جزئين حيث شمل الجزء الأول دراسة تحليل العينات في حالتها الطبيعية باستخدام التقنيات الطيفية المذكورة، بعد هذا الجزء تم تحليل العينات بعد عملية معالجتها كيميائياً وحرارياً، وإعادة دراستها بنفس التقنية الطيفية السابقة. وأكدت نتائج هذه الدراسة على رفع نسبة نقاء السيليكا (الكوارتز) في الرمل (99%).

المراجع

المراجع

- [1] Platias, S., K. I. Vatalis, and G. Charalampides. "Suitability of quartz sands for different industrial applications." *Procedia economics and finance* 14 (2014): 491-498.
- [2]Hajali, W. et al. "Composition and properties of clays obtained from Early Cretaceous Sidi Aïch sands (central Tunisia)." *Ceramics International* 35.3 (2009): 3229-3234.
- [3]Hashim, Uda, Abang A. Ehsan, and Ibrahim Ahmad. "High purity polysilicate silicon growth and characterization." *Chiang Mai J Sci* 34.1 (2007): 47-53.
- [4]Demenyova, Larisa Petrovna, Vyacheslav S. Rimashevski, and Alexandre S. Buinovskyy. "Elaboration of nanocomposite materials from quartz sand and thermoplastic polymer." *Bulletin of the South Ural State University Series Chemistry* 10.1 (2018): 17-23.
- [5]Abdallah, Mazzouzi, et al. "Algerian Sahara sand dunes characterization." *Silicou* (2014): 149-151.
- [6]Pere, M., et al. "The dependence of quartz and opal color on trace element composition- AAS: FT IR and micro-Raman spectroscopy study (2004): 171-184.
- [7]Pye, Kenneth, and Haim Tsoar. *Aeolian sand and sand dunes*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [8]KHARAKY, Y. et CHAFDAO, A. Contribution à l'étude Minéralogique et géochimique des sables de l'erg oriental du Ougarta. 2014. Thèse de doctorat, Ph. D. dissertation.
- [9]Africa_topography_map_with_borders.jpg. (version 07/2023).
- [10]Bergoa, Horacio E. "Colloid chemistry of silica: an overview." (1984): 1-47.
- [11]Cerdeira Ramon M. *Understanding quartz crystals and oscillators*. Artech House, 2014.
- [12]Wenk, Hans-Rudolf. "Lattice diffusion and the properties of quartz I. The direct current resistivity." *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 42.11-12 (1957): 858-863. Knoll, JOHN
- [13]H. Knoll, JOHN H. "Production of high purity fused quartz glass: limitations and applications as a geomembrane." *Geological Magazine* 102.3 (1965): 239-249.

- [14]Kett, H. M., and D. E. Tuttle. "Significance of variation in the high-low inversion of quartz." *Am. J. Sci.* 260.5 (1962): 401-413.
- [15]Sakaguchi, Yasuhiro, et al. "Production of high purity silica by carbothermic reduction of colloidal silica using AC-arc furnace." *Journal of the Ceramic Society of Japan. International Edition* 100.5 (1992): 643-649.
- [16]Ceratina S., et al. (2008). M. Melts:Melts: Middle finally crushed dune sand to enhance the production of glass. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A* 49 (2008): 241-251.
- [17]Pere, M., et al. "The dependence of quartz and opal color on trace element composition--AAS: FT IR and micro-Raman spectroscopy study (2004): 171-184.
- [18]Boukhemacha, M. et al. (2018). "Caractérisation et minéraux lourds des sables dunaires et de plage des environs de Ghazaouet et de Beni Belaid (Algérie, département de Tlemcen)".
- [19]Kavulich, J. Michael J. *The Physics of Sand Dune Formation and Migration ao Maris.* Diss. WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2008.
- [20]Mangini, John J. "Geology of sands, dunes." *Geology of Sand Dunes* (2007).
- [21]Msaad, A. et al. (2018). "Caractérisation minéralogique et géochimique des sables dunaires du Grand Erg Oriental (Sud-Est Algérien)". *Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla.*
- [22]AL-Hashimi, F., M. S. Khalaf, S. H. Al-Saad, N. A. Al-Mutlaq, and T. V. Hicheri. "PRELIMINARY UPGRADING OF SILICA SAND FOR SILICON AND SILICONES INDUSTRIES FROM ARDHUMA, IRAQ." *WESTERN DESERT.* *Iraqi Bulletin of Geology and Mining* 9.1 (2013): 75-84.
- [23]Sfetov, Viktor, et al. "Minerals from Macedonia." V. Characterization of gypsum, barite and their synthetic analogues by FTIR and Raman spectroscopy. *Geol. Maced.* 14 (2000): 61–68.
- [24]Gunasekaran, S., and P. Rajkumar. "Characterization of minerals in natural and manufactured sand in Cauvery River belt, Tamilnadu, India." *Infrared Physics & Technology* 58 (2013): 21–31.

[25]Yin, Yanshan, et al. “Characterization of coals and coal ashes with high S content using combined second-derivative infrared spectroscopy and Raman spectroscopy.” *Crystals* 9.10 (2019): 513.

[26]Naouí, Housseem, et al. “Characterization of Sand From Jebel Ad-Darin Sand (Gafsa-Tunisia).” *Silicua* 13.1 (2021): 387–384.

[27]Chandrasekaran, A., et al. “Effect of minerals and heavy metals in sand samples of Ponni river, Tamil Nadu, India.” *Scientific Reports* 11.1 (2021): 23199.

[28]Bedidi, Samira, Smail Chihi, and Youcef Legribis. “The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria.” *Journal of African Earth Sciences* 106 (2015): 129–134.