بسم الله الرحمن الرحيم

قسم علوم التربة و الموارد المائية　　مادة :معادن التربة العملي

مرحلة :الثالثة　　المحاضرة : الثالثة

2- التحليل الحراري Thermal Analysis

تبنى هذه الطريقة على اساس تقدير المجموع الكلي لنقص الوزن للمعدن او العينة المدروسة و الناتج عن التسخين على سلسلة من درجات الحرارة المتزايدة ويوجد نوعان منه هما :-

اولا : التحليل الحراري التفاضلي

عبارة عن قياس تغييرات الطاقة خلال فترة التسخين . ويجرى باستخدام جهاز مبني على فكرة الازدواج الحراري Thermal couple توضع العينة جنبا الى جنب مع مواد خاملة مثل AL_2O_3 او SiO_2 (لاتتأثر بدرجة الحرارة اي لاتحتوي على ماءوانما تكون مادة الصلبة)في مكان وضع العينات الملامس للمزدوج الحراري ويقدر الفرق بين درجتي حرارتها باستمرار مع التسخين حيث ان التسخين يؤدي الى تفاعلات حرارية يمكن ان تميزها الى :-

1 - تفاعلات ماصة للحرارة endothermic reaction في هذه الحالة يحدث امتصاص للحرارة بسبب التفاعل وتصبح درجة حرارة المعدن اقل من المادة القياسية الخاملة وكمثال لهذه التفاعلات يعتبر فقد الماء ومجاميع الهيدروكسيل وتحطيم الطبقات في البناء ماصة للحرارة

2 - تفاعلات باعثة حرارية exothermic reaction (تبعث حراره) في هذه التفاعلات تكون درجة الحرارة المعادن اكبر من المادة القياسية الداخلة وهذا ما يحدث في معادن الطين في عملية اعادة البناء الطبقي .

ونتجية لحدوث هذه التفاعلات فان درجة حراره العينة ترتفع وتنخفض عن درجة حرارة المادة الخاملة الثابته مما يؤدي الى مرور تيار بين طرفي المزدوج الحراري يمكن تسجيلة .هذا التيار الناتج يمكن تسجيله عادة عن طريق كلفانومتر ويظهر على شكل منحنى ذو قمم peaks معين تتوقف مساحتها على مقدار الفرق الناتج في الحراره ويسمى هذا المنحنى بمنحنى التحليل الحراري التفاضلي للعينة .

واليك الامثلة على سلوك معادن الطين اثناء التفاعل الحراري

1) الكاوولينات :- يظهر هذا المعدن منحنى مع شدة التفاعل الحراري فيحدث تفاعل ماص عند اقصى Peak عند درجة حرارة 550 – 600م ويعزى السبب الى فقدان مجاميع الهيدروكسيل. اما قمة التفاعل الباعث فيظهر عند درجة 950 – 1000م ويعزى الى تكوين SiO_2 Al_2O_3 وهذا ما موضح في الشكل التالي

2) الهالوسايت المائية Hydrated Hallosysite

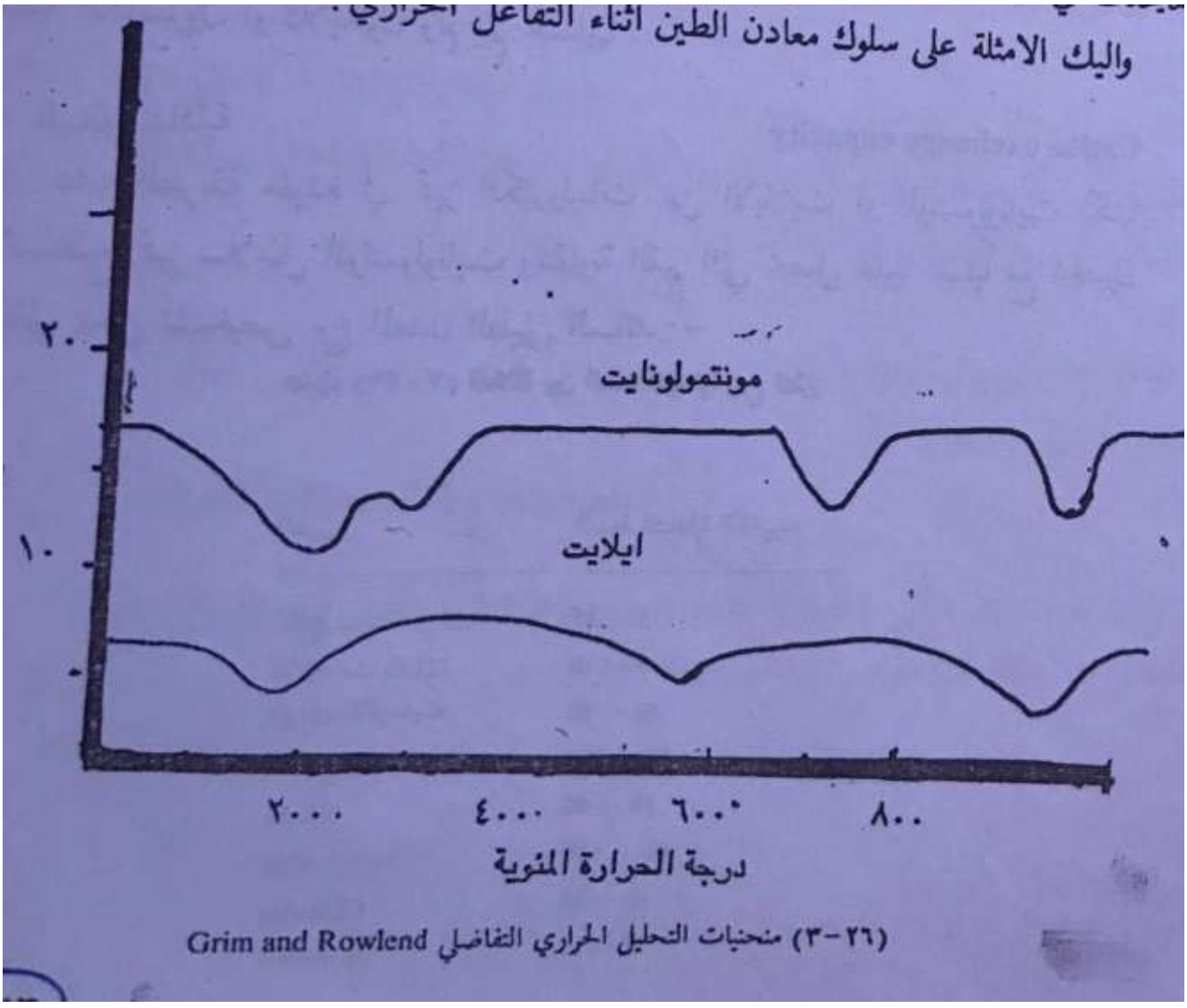
هذا المعدن يعطي منحنى حراري مشابه للمنحى الحراري لكاؤولينات ما عدا ظهور قمة Peak لتفاعل ماص للحرارة عند درجة 100 – 150م ويعزى السبب الى ظهور هذه الحالة الى فقدان الماء ما بين الطبقات وهذا موضح في الشكل التالي

3) المونتموريلونايت Montmorillonite

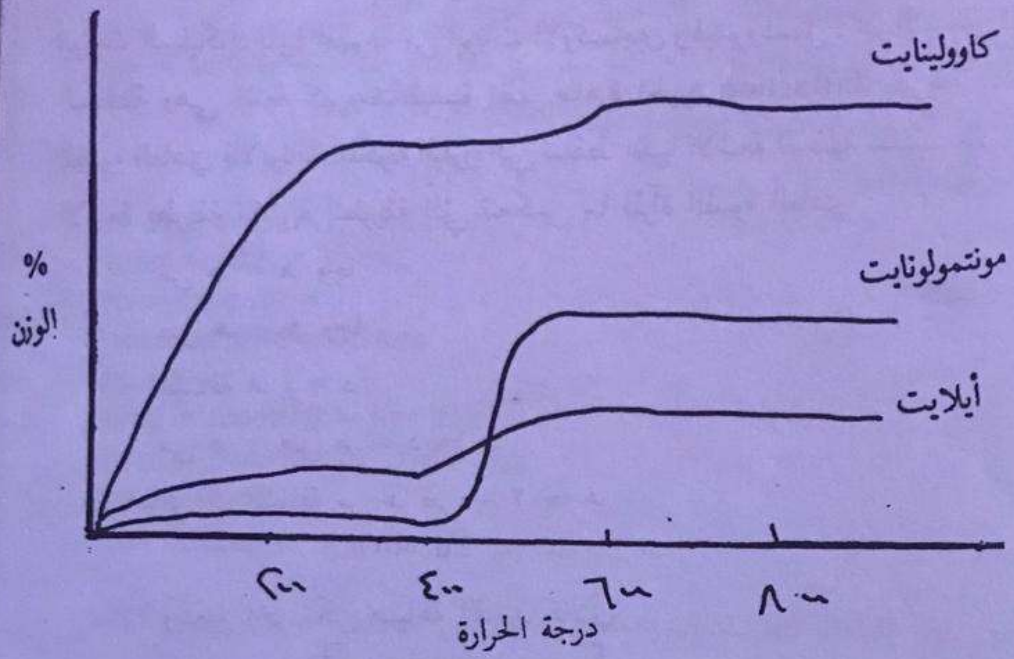
هذا المعدن يظهر ثلاث تفاعلات ماصة للحرارة عند درجة حرارة 150 – 200 م يجعل Peak ويعزى الى فقدان الماء بين الصفائح في حين عند درجة حرارة 600 – 700 م يجعل فقدان لمجاميع الهيدروكسيل مما سيظهر قمة الامتصاص Peak عند هذه اما التفاعل الاخير فانه يظهر عند درجة حرارة 900 م وسبب ذلك هو تحطيم الطبقات البلورية Lattice ويمكن توضيح هذه التفاعلات بالشكل التالي .

4) الايلات illite

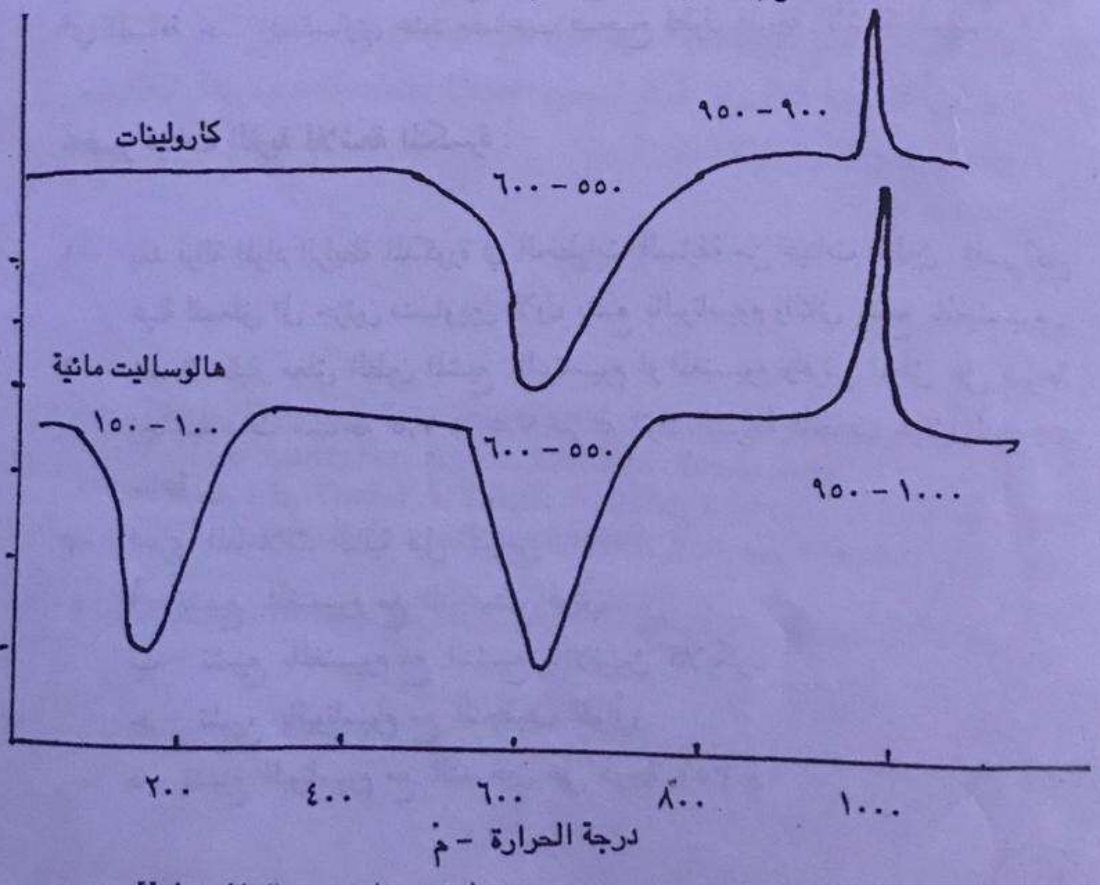
هذا المعدن يظهر ثلاث تفاعلات ماصة للحرارة في الرسم شكل التالي . فعند درجة حرارة 100 – 200م يحدث فقدان الماء الضعيف والاضعف مما في المونتموريلونايت او الهالوسايت. اما في درجة الحرارة 510 – 650 م يحدث فقدان مجاميع الهيدروكسيل الاقل من درجة حرارة المونتمومولونايت في حين عند درجة حرارة 900م يحدث تحطم للطبقات البلورية تفاعلات الايلايت ضعيفة ولها مشاكل في التشخيص. مما سبق يتضح ان هذه القياسات هي لنوعية المعدن الموجود.



(٢٦-٣) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي Grim and Rowlend



شكل (٢٦ - ٤) منحنيات التحليل الحراري لمعادن الطين Yegeischmidt



ومنحنيات التحليل الحراري التفاضلي للعينات تخدم غرضين

1- التعرف على المعادن المختلفة الموجودة في العينة فبعض المعادن لها قمم مميزة تحدث عند درجات حراره مميزه للمعدن وفيما يلي بعض الامثلة

المعدن	درجة الحرارة التحدث عندها القمم المميزة	
	Endothermic peaks	Exothermic peaks
الكاؤولينيت	100-200 م° قمة صغيره جدا 450-600 م قمة كبيرة	950 م
الهالوسايت	100-200 م قمة صغيره جدا 450-600 م قمة كبيرة	950 م
المونتموريلونايت	100-150 م قمة كبيرة 800-900 م قمة متوسطة	
المايكا	800- 900 م قمة متوسطة	900 م
الايليت	100-200 م قمة صغيرة 700-800 م قمة صغيرة	900
الفيرمكولايت	100-250 م قمة كبيرة مزدوجة	950
الكلورايت	600 م قمة كبيرة	950

بهذا يمكن من منحنى التحليل الحراري التفاضلي للعينة معرفة بعض المعادن داخل في تكوينها

2- التقدير الكمي لبعض المعادن وهي الهالوسايت ، الكاؤولينايت
تتوقف المساحة تحت القمة المميزة لكل معدن على كمية الموجودة في العينة فكلما ازدادت كمية المعدن في العينة اعطى قمما كبيرة المساحة

.

ثانيا : التحليل الحراري التكاملي

هو يعني التسجيل الالي للوزن مع تزايد المتتابع في درجة الحرارة .

يعرف التحليل الحراري التكاملي بان عبارة عن قياس مقدار الفقد في الوزن بالتسخين على درجات حرارة مختلفة من 50 – 1000° م .

ولاجراء ذلك بوزن 1 غم من العينة المطحونة الجافة الخالية من المادة العضوية و المشبعة بايون واحد و خالية من الاملاح الذائبة وتوضع في بودقة من البلاتين نظيفة موزونة بعد التسخين و التجفيف حيث يثبت وزنها .

ثم نبدأ في تسخين العينة على درجات حرارة مختلفة من 50 – 1000 °م (لكل 50 درجة) وبتسخين البودقة عادة لمدة 3 ساعات حتى نصل حالة الاتزان مع حرارة الفرن ثم تبرد في مجفف وتوزن ويحسب الفرق في الوزن (الفقد في هذه الدرجة)وهكذا حتى تحصل على منحنى الفقد في الوزن بالحراره وهو منحنى تكاملي (اي ان الفقد عند كل درجة حراره يضاف الى فقد الذي سبقه وبالتالي فان المنحنى الناتج يمثل مجموع الفقد الناتج عند اي

درجة حرارة) و المعروف ان معادن الطين المختلفة تمتلك الصور مختلفة للماء الموجود فيها عند درجات معينة .يتميز كل معدن باحتوائه على نسب محددة من هذه الصوروبالتالي فان كمية الفقد في الوزن بالحرارة عند درجات معينة تكون من الخواص المتميزة للمعادن التي يمكن استعمالها في تمييز المعادن وحساب كمياتها الموجودة .

و الصور المختلفة للماء في معادن الطين هي اما جزيئات ماء (H_2O) او ايونات هيدروكسيل(OH).

جزيئات الماء هي عباره عن ماء ادمصاص و ماء التأدرت اما ايونات الهيدروكسيل فتسمى ماء البلوري .

الصور المختلفة للماء في معادن الطين هي :

1- ماء الادمصاص :- هو عبارة عن جزيئات الماء الموجودة على سطح حبيبات المعادن الطين والموجود في حالة اتزان مع الضغط البخاري للماء في الهواء الجوي و تسمى عملية ازالة هذا النوع من الماء عملية عكس الادمصاص هذا الماء يفقد بدرجة حرارة (60 -110 °م).

2- ماء التأدرت :- هو عبارة عن جزيئات الماء الموجودة بين وحدات البنائية للمعدن .وتسمى عملية ازالة هذا نوع من الماء بعكس التأدرت .

3- الماء البلوري :- وهو عباره عن ايونات الهيدروكسيل الداخلة في تركيب المعدن وتؤدي ازالتها بالتسخين الى تكسير المعدن وتدمير بناءه .وتسمى عملية ازالة هذا النوع من الماء بازالة الماء الهيدروكسيلي .

الاستخدامات المختلفة للتحليل الحراري التكاملي

1 – التقدير الكلي لمعادن الطين التي سبق التعرف عليها باستعمال اشعة السينية و التحليل الحراري التفاضلي .

2 – تقدير المادة العضوية في العينة وذلك بمقارنة منحنى التحليل التكاملي بوجود المادة العضوية وبعدم وجودها .

3 – تقدير كميات الماء البلوري و الماء الممدص في معدن ما .

4 – دراسة حرارة التفاعلات (تقدير عدد السعرات المكافئة لتفاعل حراري داخلي ماص للحرارة)

تحضير العينة للتحليل الحراري التكاملي

العينة خالية من المادة العضوية و المشبعة بايون الصوديوم تكون مناسبة تماما للتحليل الحراري بغرض التمييز بين الماء الممدص و الماء البلوري لمعدن ما . اما للتمييز بين معادن 1:1 ومعادن 1:2 على اساس ماء الامدصاص فان العينة المناسبة يجب ان تكون مشبعة بالكالسيوم او المغنسيوم (الطين المتمدد المشبع بالصوديوم يمتص كميات كبيرة غير منتظمة من الماء).وتتوقف هذه الكميات على الرطوبة الجوية وبالتالي لا تصلح استعماله لقياس الفقد في المراحل الاولى التي يحتاج اليها في تميز معادن 1:2 من معادن 1:1.

استخدام التحليل الحراري للتقدير الكمي لمعادن الطين

لاجراء تقدير الكمي لمعادن الطين باستعمال التحليل الحراري نحتاج الى

1- نتائج التعرف على المعادن بواسطة اشعة x-ray وكذلك نتائج التحليل الحراري التفاضلي الوصفية و الكمية (يمكن تقدير كمية الكاؤولينايت و الهالوسايت باستعمال التحليل التفاضلي كما سبق)

2- نحتاج الى جدول قياس كميات الماء الممدص و الماء البلوري في المعادن المختلفة ودرجات الحرارة التي يفقد عندها هذه الصور المختلفة .

مثال : - من التحليلات المختلفة لعينة طين خالية من المادة العضوية و مشبعة بالصوديوم حصلنا على النتائج الاتية :-
تحتوي العينة على معدن Kaolinite و Montmorillonite ومعادن اخرى .اذا كانت نسبة .Kaol في العينة 50% وفقدت هذه العينة ماء بمقدار 9.25 %من وزنها عند التسخين من 200 – 1000 °م .احسب نسبة .Mont و المعادن الاخرى علما بان المعادن الاخرى لاتحوي ماء بلوري(الكوارتز و الفلدسبار و الاكاسيد الحرة) وان معدن .Mont يحتوي على 5.05 % ماء بلوري و .Kaol يحتوي على 16.2 % ماء بلوري

الحل

نسبة الكاؤولنايت في العينة = 50%

اذن نسبة معدن المونتموريلونايت والمعادن الاخرى = 50%

نفرض ان نسبة معدن المونتموريلونايت = س

اذن نسبة المعادن الاخرى = 50 – س

$$\text{كمية الماء المفقود} = \frac{\text{نسبة المعدن} \times \text{نسبة الماء البلوري}}{100} + \frac{\text{نسبة المعدن} \times \text{نسبة الماء البلوري}}{100}$$

$$= 9.25 \quad \frac{50 \times 16.2}{100} + \frac{\text{س} \times 5.05}{100} + \frac{(50-\text{س}) \times \text{صفر}}{100}$$

$$9.25 = \frac{810}{100} + \frac{5.05\ \text{س}}{100} + \frac{0}{100}$$

9.25 = 8.1 +0.0505 س + 0

0.0505 س = 9.25 – 8.1

0.0505 س = 1.15

1.15

س = _____

0.0505

س = 22.77 %

اذن نسبة .Mont = 22.77%

نسبة المعادن الاخرى = 50 – 22.77

نسبة المعادن الاخرى = 27.23 %