الجيوكيمياء 2

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

الجيوكيمياء 2

الدكتور

بشـار بغدادي

أستاذ مساعد في قسم الجيولوجيا

1445 – 1446 هـ

جامعة دمشق

2023 – 2024 م

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المحتويات

مقدمة **13**

الفصل الأول

مخططات الأطوار الجيوكيميائية والصخور النارية Geochemical Phase Diagrams and Igneous Rocks **19**

مخططات الأطوار Phase Diagrams **21**

1 اشتقاق قاعدة الاطوار Formulation of the Phase Rule ***22***

1.1 الجملة وحيدة المكون، الماء H_2O – One Component System 23

1.2 الجملة ثنائية المكون، المحلول الملحي (ماء + ملح لا يشكل مزيجاً مائياً) Tow Component System 27

1.3 الجملة ثنائية المكون، المحلول الملحي (ماء + ملح يشكل مزيجاً مائياً) Tow Component System 28

2 الجمل التصلدية الحرجة والمحاليل الصلبة Eutectics and Solid Solutions ***36***

2.1 عمليات تبريد المصهورات Melt Cooling 36

2.1.1 الحالة الأولى. تبريد المادة النقية Cooling Pure Material 36

2.1.2 الحالة الثانية. تبريد مادة مكوناتها ذات إلفة لبعضها Cooling a Material Whose Components are Compatible With Each Other 37

2.1.3 الحالة الثالثة. تبريد مادة مكوناتها متنافرة فيما بينها Cooling a Material Whose Components are Compatible With Each Other 38

2.2 التبلور في الجمل السيليكاتية Crystallization in Silicate Systems 41

2.2.1 المزيج الحرج التصلدي Eutectic Mixture 45

2.2.2 المحاليل الصلبة Solid Solutions 54

2.2.3 الجمل الثنائية المعقدة Complex Binary System 57

3 حساب الكميات النسبية للأطوار المتوازنة: قاعدة الرافعة Lever Rule ***77***

3.1.1 الجمل الثلاثية Ternary System 85

الفصل الثاني

مبادئ الجيوكيمياء التنقيبية Principles of Geochemical Prospecting **95**

التنقيب الجيوكيميائي Geochemical Prospecting **97**

1 حركيّة العناصر الأثر Mobility of Trace Elements ***99***

1.1 حركيّة العناصر في ظروف عالية الحرارة والضغط Mobility at High P-T Conditions 100

1.2 حركيّة العناصر في ظروف منخفضة الحرارة والضغط Mobility at Low P-T Conditions 101

1.3 الحركية النسبية Relative Mobility 102

2 العناصر الدالة Pathfinder Elements، الفلزات الدّالة Pathfinder Minerals، والعناصر الجيوكيميائية المرافقة Associated Elements ***103***

3 الخلفية (القاعدة الإقليمية) Background والشذوذ الجيوكيميائي Geochemical Anomaly ***111***

4 هالات التشتت أو التبعثر Dispersion Halos ***114***

4.1 هالات التشتت الصلبة "الميكانيكية" Mechanical Halos 115

4.2 هالات تشتت المحاليل الملحية "المائية" Saline Halos 116

4.3 هالات التشتت الغازية Gas Halos 117

4.4 هالات التشتت البيوجيوكيميائية (الجيوكيميائية الحيوية) Biogechemical Halos 117

5 طرائق الاستكشاف والتنقيب الجيوكيميائي Geochemical Exploration and Prospecting Methods ***118***

5.1 تصميم المسح الجيوكيميائي السطحي Designing a Surficial Geochemical Survey 120

5.1.1 أولاً- المسح الأولي (الابتدائي) وتوجيهه Orientation Survey 120

5.1.2 ثانياً- المسح العام وبرنامج المسح – برنامج التنقيب الجيوكيميائي – General Survey Survey Program 121
5.1.3 ثالثاً- المتابعة المفصّلة للمسح الجيوكيميائي Detailed Follow-up Geochemical Survey 122
5.2 طرائق (أخذ) جمع العينات Sampling Techniques 123
5.2.1 أخذ العينات بطريقة الأقنية على المسارات Channel Sampling on Traverses 123
5.2.2 أخذ العينات بطريقة الشبكة Grid-based Sampling 125
5.2.3 أخذ العينات من ترب القمم بين أنظمة تصريف الأنهار Sampling of Ridge and Spur Soil 129

6 الشذوذات الكاذبة (غير ذات مدلول) False or Nonsignificant Anomalies 130
6.1 الأخطاء التحليلية وتلوث العينة Contamination 131
6.2 الخطأ في أخذ العينات أو نقلها Sampling Errors 131
6.3 الخلفية العالية لبعض المواد الطبيعية High Background 132

7 التربة وتوزع العناصر Elements Distribution in Soil 133
7.1 المعدات المستخدمة في أخذ عينات التربة Tools of Soil Sampling 134

8 العينات المستخدمة في التنقيب الجيوكيميائي Samples of Geochemical Prospecting 138
8.1 عينات مأخوذة من الصخور الأم Mother Rock 138
8.1.1 عينات مأخوذة من الصخور الأم المضيفة الطازجة Fresh Host-rock 139
8.1.2 عينات مأخوذة من الصخور الأم المضيفة الفاسدة Altered Host-rock 140
8.2 عينات مأخوذة من فلزات دالّة مفصولة عن الصخر الأم Indicator Minerals from Mother Rock 141
8.3 عينات مأخوذة من رسوبات الجداول النشطة Active Stream Sediments 142
8.3.1 عينات مأخوذة من الطمي أو الـ "غرين" Alluvial Samples 145
8.3.2 عينات مأخوذة من الحصى Gravels 146
8.4 عينات مأخوذة من التربة المتبقية Residual Soils 147

8.5 عينات مأخوذة من التوضعات الجليدية Glacial Deposits 154
8.5.1 عينات مأخوذة من الحتّ الجليدي Glacial Till 154
8.5.2 عينات مأخوذة من التضاريس الجليدية Esker 155
8.6 عينات مأخوذة من الماء Water Samples 156
8.7 عينات مأخوذة من الثلج Snow Samples 157
8.8 عينات مأخوذة من غازات التربة Gas Soil 159
8.9 عينات مأخوذة من غبار الهواءAir Sampling (الغبار الجوي Aerosols) 160

الفصل الثالث

التجوية الكيميائية وتفكك الصخور Chemical Weathering and Rocks Disintegration 163

التجوية الكيميائية Chemical Weathering 165

1 أنواع التجوية الكيميائية Chemical Weathering Types 166

1.1 الأكسدة Oxidization 166
1.2 الإرجاع Reduction 168
1.3 الكربنة Carbonization 168
1.4 الإماهة Hydration 169
1.5 التحميض (التعرض للحموض) Acidification والانحلال Solubility 170
1.6 التحلل المائي Hydrolysis 171

2 مُعدّل التجوية Weathering Rate 172

3 الملامح العامة لعمليات التجوية General Aspects 172

4 العمليات التفاضلية في تجوية الصخور Differential Processes 173

5 مراحل التجوية بحسب تركيب الصخر Weathering Stages According to Rock Composition 174

5.1 تجوية الصخور فوق الأساسية. مثال: تجوية الدونيت Ultramafic Rocks Weathering 174

5.2 تجوية الصخور الأساسية. مثال: تجوية البازلت Mafic Rocks Weathering 176
5.3 تجوية الصخور المتوسطة. مثال تجوية الأنديزيت. Intermediate Rocks Weathering 177
5.4 تجوية الصخور الحامضية والمتوسطة. مثال تجوية الغرانيت Felsic Rocks Weathering 178
5.5 الفقدان التفاضلي للعناصر في أثناء التجوية Differential Losses of Elements 179

الفصل الرابع

التحليل الجيوكيميائي Geochemical Analysis 181

أجهزة التحليل الجيوكيميائي وتقنياته Instruments and Techniques of Geochemical Analysis 183

1 المقياس اللوني Colorimetry 184
1.1 تعريف 184
1.2 المبدأ 184
1.3 تطبيقات الطريقة 185
1.4 الإيجابيات والسلبيات 185

2 مقياس طيف اللهب Flame Photometer 186
2.1 تعريف 186
2.2 المبدأ 186
2.3 تطبيقات الطريقة 187
2.4 الإيجابيات والسلبيات 187

3 الكروماتوغراف Chromatography 188
3.1 تعريف 188
3.2 المبدأ 188
3.3 تطبيقات الطريقة 189
3.4 الإيجابيات والسلبيات 191

4 الفَلورة بالأشعة السينية X-Ray Fluorescence (XRF) 191

4.1 تعريف 191
4.2 المبدأ 192
4.3 تطبيقات الطريقة 193
4.4 الإيجابيات والسلبيات 194

5 جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometry 195
5.1 تعريف 195
5.2 المبدأ 196
5.3 تطبيقات الطريقة 196
5.4 الإيجابيات والسلبيات 197

6 جهاز طيف الإصدار Emission Spectroscopy 197
6.1 تعريف 197
6.2 المبدأ 198
6.3 تطبيقات الطريقة 200
6.4 الإيجابيات والسلبيات 200

7 جهاز مطياف الكتلة Mass Spectrometry 200
7.1 تعريف 200
7.2 المبدأ 201
7.3 تطبيقات الطريقة 202
7.4 الإيجابيات والسلبيات 202

8 التنشيط النيوتروني Neutron activation 202
8.1 تعريف 202
8.2 المبدأ 203
8.3 تطبيقات الطريقة 204
8.4 الإيجابيات والسلبيات 204

9 الأشعة السينية الانعراجية X-ray diffraction 204

9.1 تعريف 204
9.2 المبدأ 205
9.3 تطبيقات الطريقة 208
9.4 الإيجابيات والسلبيات 209

10 المسبار الإلكتروني الدقيق Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) 209

10.1 تعريف 209
10.2 المبدأ 210
10.3 تطبيقات الطريقة 211
10.3.1 الآلية التفصيلية لعمل الجهاز The Detailed Mechanism of Device Operation 211
10.4 الإيجابيات والسلبيات 219

الفصل الخامس

الجيوكيمياء السطحية والكشف المباشر عن الهيدروكربون Surficial Geochemistry and Direct Hydrocarbon Detection 223

الاستكشاف الجيوكيميائي السطحي والرشح البترولي Surface Geochemical Exploration and Petroleum Seeping 225

1 الرشوحات الهيدروكربونية من وجهة نظر جيولوجيّة The Geological Concept of Hydrocarbon Seeps 227

2 أنماط الرشوحات بحسب المنشأ Types of Seeps According to Origin 230

3 التغيرات التي تطرأ على الرشوحات عند السطح Alteration of Seeps at the Surface 231

4 الجيوكيمياء التنقيبية والكشف المباشر عن الهيدروكربون Geochemical Prospecting and Direct Detection of Hydrocarbon 232

4.1 التحاليل الجيوكيميائية المتبعة في عمليات الكشف المباشر عن الهيدروكربون Geochemical Analysis Used in Direct Detection of Hydrocarbon 232

4.2 معطيات وأساسيات في عمليات المسح الجيوكيميائي والكشف المباشر عن الهيدروكربون Data and Basics in Geochemical Surveys for Direct Detection Of Hydrocarbons 235

4.3 الرشوحات والصدوع (...Seeps and Faults (Cracks, Fractures 236

5 منهجية الجيوكيمياء السطحية في الكشف المباشر عن الهيدروكربون Methodology of Surficial Geochemistry in Direct Detection of Hydrocarbon 237

5.1 الطرائق الجيوكيميائية والطرائق الكلاسيكية Geochemical vs. Classical Methods 239

5.2 مبادئ منهجية العمل Methodological Assumptions 240

5.3 نماذج المسح الجيوكيميائي السطحي وتفسير الشذوذات Surface Geochemical Survey Patterns and Anomalies Interpretation 242

5.3.1 نموذج المسح في سلسلة من الخطوط Survey in Series of Lines 243

5.3.2 نموذج المسح بطريقة الشبكة Survey in a Grid 244

5.4 أشكال الشذوذات الجيوكيميائية وتفسيرها Anomalies Patterns and Interpretation 248

5.4.1 الشذوذ القمي Apical Anomaly 248

5.4.2 الشذوذ على شكل هالة Halo Anomaly 249

5.5 طرق تمييز الشذوذات متناهية الصغر Microseepage Anomalies Recognition 249

المراجع العربية 253

المراجع الأجنبية 253

مواقع إلكترونية 255

مقدمة

الجيوكيماء والأرض

الجيوكيمياء هو أحد فروع علوم الأرض الذي يبحث في كيمياء الأرض، ويُمكننا باستخدام تقنياته تفسير الكثير من الظواهر الجيولوجية إضافة لاستكشاف الثروات المعدنية المختلفة. بتعبير آخر، الجيوكيمياء هي دراسة كيمياء المواد الأرضية الطبيعية والعمليات الكيميائية التي تحكمها داخل الأرض وعلى سطحها سواء في وقتنا الحاضر أو في الماضي.

والأرض كوكب استثنائي، فقد أظهرت اكتشافات علوم الكواكب أنّه خلال أول مئة مليون سنة من حياتها فإنّ الأرض لا بدّ أنها خضعت لعدد من التغيرات الشديدة بخلاف أي شيء خلال تاريخها الجيولوجي الحديث. إن تلك العمليات قد شكلت أرضنا الأولية وبالتالي نقطة البداية للنظام الأرضي.

ويُعد علم الجيوكيمياء من العلوم القديمة، فبرع العرب والمسلمون من أمثال البيروني وابن سينا وغيرهم في تحديد الصفات الكيميائية لكثير من الفلزات والأحجار الكريمة، إلا أنه في العصر الحديث أصبح أكثر تطوراً وتفرعاً، ومنهجيته تقوم على دراسة مكونات الأرض بكل أجزائها وكذلك توزع العناصر في كل منها والضوابط أو القوانين التي تتحكم بها، إضافة لعلاقته (علم الجيوكيمياء) مع مختلف العلوم الأخرى مثل الفيزياء والبيئة والتربة والزراعة. وقد نشأت الجيوكيمياء نتيجة تراكم أعداد كبيرة من الدراسات الجيولوجية والكيميائية، التي أمكن الاستفادة منها في العمل على كشف المكامن العميقة التي يصعب أو يستحيل الكشف عنها بالطرائق الجيولوجية الأخرى، وخاصة بعد أن نَفَذت معظم المكامن السطحية وقليلة العمق. وإضافة إلى ذلك فإن الجيوكيمياء تساعد في حل كثير من المسائل الجيولوجية كتحديد العمر المطلق، ومنشأ الصخور والفلزات والخامات، وشروط تشكلها وغيرها من الأمور المهمة التي تساعد في توجيه أعمال التنقيب عن الخامات المفيدة.

يهدف هذا الكتاب إلى معالجة محاور عدّة وأساسية في علم الجيوكيمياء. هذه المحاور تشكل بمجموعها قاعدة من الضروري والمهم جداً أن تكون في ذهنية كل جيولوجي، وتشكل فيما تقوم عليه من محاور وموضوعات ربطاً لمعظم فروع علوم الجيولوجيا كعلم

الفلزات وبترولوجيا الصخور النارية والجيولوجيا الحقلية والصخور الرسوبية والهيدروجيولوجيا والجيولوجيا الإقليمية وجيولوجيا وجيوكيماء النفط والغاز وكذلك الجيولوجيا الاقتصادية لتصب جميعها في خانة الجيوكيمياء التي توظف مخرجات كل من الفروع التي ذُكرت في تطبيقات الجيوكيمياء، كفهم عمليات التوازن "الطوري" في الصخور النارية مثلاً، أو الشروط الترموديناميكية الحاكمة لعمليات التحول في الصخور المتحولة، أو عمليات المسح الجيوكيميائي وما يقتضيه ذلك من معرفة بالوضع الجيولوجي والطبوغرافي والبنيوي والهيدروجيولوجي وكذلك الجيولوجيا الإقليمية في المنطقة المدروسة. إضافةً لعمليات التنقيب الجيوكيميائي التي تتطلب معرفة واسعة بالفلزات وصفوفها وتراكيبها ومرافقاتها وكذلك معرفة بالسلوك الجيوكيميائي للعناصر الكيميائية في الأوساط الجيولوجية المختلفة. يُضاف إلى ذلك جيولوجيا وجيوكيمياء النفط وأثرها المحوري في تطبيق الجيوكيمياء التنقيبية في مجال الكشف المباشر عن الهيدروكربون...إلخ.

أول المحاور التي يعالجها الكتاب هو التعريف بأسس معالجة واحدة من المسائل الجوهرية في الجيوكيمياء التي تتعلق بفهم كيفية تغير حالة التوزان لجملة كيميائية باختلاف متغيرات مثل شروط الحرارة والضغط والتركيب، والتنبؤ بشكل مخطط أطوار الجملة بالعلاقة مع الحرارة والضغط. وكيف يُمكن التعبير بيانياً عن علاقات التوازن بين الفلزات في الصخر وذلك بالعلاقة مع القوانين الترموديناميكية الخاضعة لها بحيث يتمكن الطالب من فهم العلاقة الجينية بين المجموع الفلزي المتوازن في صخر ما وبين التركيب الكيميائي وعلاقة ذلك بمتغيرات مثل الحرارة والضغط على سبيل المثال.

المحور الثاني الذي يعالجه هذا الكتاب يركز على واحد من أهم تطبيقات الجيوكيمياء الحديثة في مجال الجيولوجيا ألا وهو الجيوكيمياء التنقيبية. وفيه تسهم الجيوكيمياء إسهاماً رئيساً في فهمنا للعمليات التي أنتجت تراكيز اقتصادية من الفلزات سواء من خلال العمليات الهيدروترمالية أو الماغماتية أو الاستحالية وحتى عمليات التبدل اللاحق (التجوية)، أو من خلال تضافر بعض تلك العوامل أو كلها بعضها مع بعضها الآخر. تسهم الجيوكيمياء إسهاماً مهماً في عمليات الاستكشاف. بناءً عليه فإن طرائق الجيوكيمياء الاستكشافية التي تشير إلى استخدام الخصائص الكيميائية للمواد المتشكلة طبيعياً (بما في ذلك الصخور والحطام الجليدي والترب والرواسب النهرية والمياه والغطاء النباتي والهواء وغير ذلك) من

أجل الكشف عن التوضعات الاقتصادية للمعادن والفلزات والمواد الهيدروكربونية تقوم بصورة رئيسة على تسجيل التراكيز الشاذة من العناصر الرئيسة والأثر والمشتقة من الجزء المركزي من التوضع الخامي نفسه أو من هالة أوسع تحيط بالجسم الخامي. وقد أسهمت الجيوكيمياء إسهاماً حاسماً في زيادة أعمال الاستكشاف الجيولوجي وفعاليته وأسهمت في التقدم العلمي التقني في الجيولوجيا. وإن فهم مصادر الثروات المعدنية ومعرفتها هو جزء من الجيوكيمياء الحديثة ولا يُمكن أن يتطور خارج طرائق التحاليل الجيوكيميائية والفلزية. ونُركز في هذا المحور على التعريف بهذا التطبيق لاستخدام الجيوكيمياء في التنقيب عن توضعات الخامات المفيدة، حيث يجري التعريف بخصائص توزع العناصر الكيميائية في الأوساط الجيولوجية المختلفة وهو الأمر الأساسي الذي تعتمد عليه الجيوكيمياء التنقيبية في الكشف عن أماكن أجسام التوضعات الخامية وشكلها وتوزعها وانتشارها. وذلك من خلال قوانين تحكم توزع تلك العناصر وانتشارها كالهجرة في القشرة الأرضية وكذلك أثناء العمليات التي تشمل تشكل التوضعات الخامية. كما يعرف في هذا المحور بأنواع العينات التي يُمكن استخدامها في عمليات التنقيب الجيوكيميائي، حيث انّ التحاليل الجيوكيميائية يُمكن إجراؤها على أي عينة طبيعية مثل الهواء أو الغاز البركاني أو الماء أو الغبار أو التربة أو الصخور أو النسيج الحيوي المتماسك وكذلك على المواد التي يخلفها البشر مثل النفايات الصناعية السائلة ومخلفات الصرف الصحي وبالتالي فهي تشمل طيفاً واسعاً من المواد القابلة للتحليل ويُمكن تطبيقها في مجالات الصناعة والبيئة أو لغايات بحثية أكاديمية.

المحور الثالث من الكتاب يأتي استكمالاً للمحور الثاني من خلال معالجة موضوع التبدل اللاحق الذي تخضع له الصخور بعد تشكلها عبر عمليات التجوية وما ينتج عن تلك العمليات من تبدل للفلزات الرئيسة المكونة لكل صخر وتحولها إلى فلزات أخرى أو تحللها إلى عناصر كيميائية تتشتت أو تتبعثر حول الجسم الصخري الذي نتجت عنه أو بعيدة عنه، الأمر الذي ترتكز عليه دراسة هالات التشتت أو التبعثر في المحور السابق.

المحور الرابع الذي يتناوله هذا الكتاب يُعد استكمالاً لما تقدم، فإنّ التحاليل الجيوكيميائية للعينات لا بدّ أن تكون باستخدام طرائق وتقنيات مخصصة لذلك الغرض، وفي هذا المحور يعرف بأهم تقنيات التحليل الجيوكيميائي وأكثرها شيوعاً واستخداماً في المخابر العالمية مع التعريف بمبدأ عمل كل منه وفي ماذا تستخدم، الأمر الذي من شأنه

تكوين أرضية لدى الطالب حول التقنيات التحليلية التي يجب اختيارها بالعلاقة مع طبيعة العينة التي أخذت ونوعية التحاليل والعناصر المراد الكشف عنها.

المحور الخامس والأخير يقدم تطبيقاً عملياً لاستخدام الجيوكيمياء الاستكشافية السطحية في عمليات الكشف عن مكامن الهيدروكربون، وهو من التطبيقات الثورية الحديثة جداً في مجال الجيوكيمياء التنقيبية.

بُذل في هذا الكتاب كامل الجهد لمعالجة محاور وأساسيات في مجال علم الجيوكيمياء لتخرج للمتلقي بأفضل شكل و أحدث ما يمكن من محتوى، وأشمل ما يمكن من مواضيع، مع كامل الحرص على تكامل الأفكار والموضوعات وربطها والإلمام بكامل الجوانب المتعلقة بكل محور أو موضوع عولج ضمن هذا العمل، وقد استلهم العديد من الأفكار خصوصاً لناحية العناوين والجوانب التي يعالجها من العديد من الأعمال الرائدة في مجال الجيوكيمياء وخصوصاً عمل الدكتور مصطفى عتقي الصادر عام 1981 لأساسيات في الجيوكيمياء خصوصاً وأنّه صادر باللغة العربية وهو أمر نادر في هذا المجال من العلوم، إضافةً لأعمال العالم الكبير رائد علم الجيوكيمياء التنقيبية والجيولوجيا الاقتصادية الأمريكي هربرت هوكس (Herbert E. Hawkes) والملقب بِـ (أبو الاستكشاف) في أمريكا الشمالية ومن كتبه مبادئ التنقيب الجيوكيميائي (Principles of Geochemical Prospecting) وكتاب الجيوكيمياء في استكشاف الفلزات (Geochemistry in Mineral Exploration)، وجرى تبني العديد من المحاور من تلك الأعمال لأهميتها الجوهرية التي تتمتع بها كونها علماً ثابتاً راسخاً، وقد استقيت الخلاصات منها وقمت بطرحها بأسلوب جديد وطريقة جديدة تأخذ بالحسبان كل ما طرأ من تطوير وتحديث على تلك المحاور والمفاهيم والأساسيات في الجيوكيمياء وخصوصاً في مجال التنقيب وسلوك العناصر الكيميائية وحركيتها وكيفية اقتفائها والاستفادة من سلوكها في استكشاف مكامن الخامات المفيدة، مع ادخال مفاهيم تُعد حديثة في مجال الجيوكيمياء الاستكشافية وكيفية استثمارها في مسألة حيوية ومهمة كالكشف المباشر عن الهيدروكربون.

في الختام، أود أن أعرب عن أملي في أن ينال هذا الكتاب إعجاب القارئ وأن يقدم له إضافة حقيقية في المعرفة والعلم. لقد عملت بجد لتقديم فكرة متكاملة وشاملة حول

الجيوكيمياء، وآمل أن يساعد هذا الكتاب القارئ في فهم هذا الموضوع فهماً أفضل وأن يحفزه على التفكير بطريقة جديدة وإيجاد حلول إبداعية للتحديات التي قد تواجه الجيولوجي في هذا المجال.

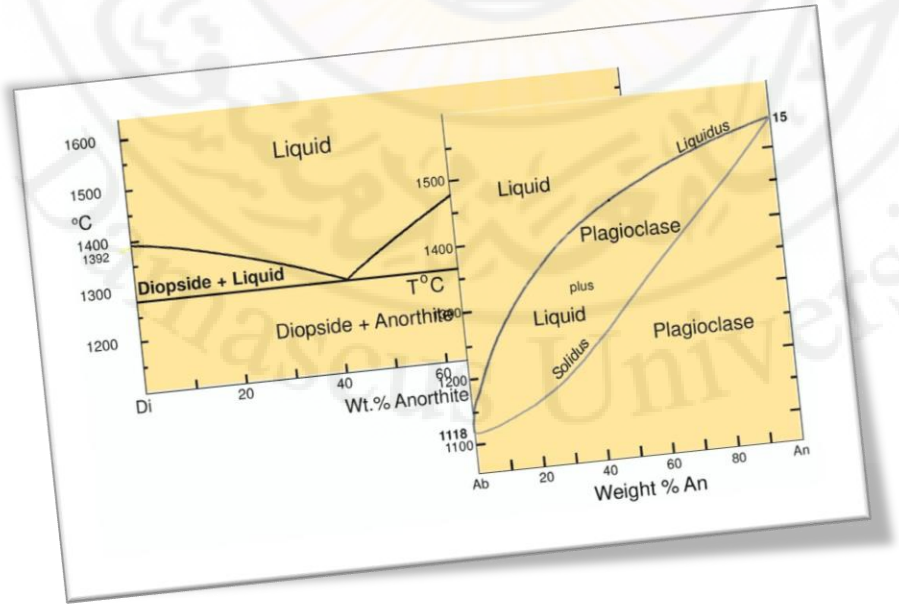
أخيرًا، أتمنى أن يكون هذا الكتاب مدخلاً للبحث والتفكير العميق حول الجيوكيمياء، وأن يسهم في الارتقاء هذا المجال. وأتطلع إلى مشاركة المزيد من الأفكار والأبحاث في هذا المجال في المستقبل.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الأول

مخططات الأطوار الجيوكيميائية والصخور النارية

Geochemical Phase Diagrams and Igneous Rocks



وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

مخططات الأطوار Phase Diagrams

عند دراسة الصخور النارية كثيراً ما نحتاج أن نفهم علاقات التوازن بين الفلزات (الأطوار) المتبلورة والمكونة للصخر المدروس الشيء الذي من شأنه السماح لنا بفهم مصدر تشكل تلك الفلزات وآليته وبالتالي الصخور والاستدلال على الشروط السائدة لحظة تشكلها مثل درجة الحرارة والضغط والعمق. هذه العلاقات محكومة بقوانين الترموديناميك، وإن مخططات الأطوار تُظهر لنا كيف تتغير المجاميع الفلزية (الأطوار) تبعاً للحرارة، والضغط، وتركيب الطور (مصهور، فلزات. . .)، أو من تضافر هذه المتغيرات.

بالنتيجة نقوم بتظهير هذه النتائج على شكل مخططات بيانية نسميها مخططات الأطوار والتي يُمكن أن نقول إنها ببساطة عبارة عن تمثيل بياني لعلاقات التوازن بين الفلزات (الأطوار). ويُمكن تمييز عدة أنواع من مخططات الأطوار بحسب حالة الدراسة، ولكي نتمكن من فهم هذه المخططات والاختلافات فيما بينها لا بدّ لنا من الابتداء ببعض التعاريف الأساسية لعدد من المصطلحات الضرورية في هذا المضمار.

تعاريف

1- الجملة الترموديناميكية

جسم من مادة، يُعد منفصلاً عن محيطه، يُدرس بالاعتماد على قوانين الترموديناميك. وقد تكون الجملة الترموديناميكية معزولة أو مغلقة أو مفتوحة. ويُمكن أن نميز بين:

***الجملة المتجانسة:** هي التي يكون تركيبها الكيميائي وخصائصها الفيزيائية هي نفسها في كل أجزاء الجملة، أو تتغير تغيراً متواصلاً (دون انقطاع) من نقطة لأخرى. الجملة المتجانسة يُمكن أن تتمثل بعمود من هواء الغلاف الجوي، الذي هو مزيج من عدد من الغازات في مقدمتها النيتروجين والأوكسجين. في جملة من هذا النوع خاضعة لتأثير الجاذبية فإن كلاً من تركيب الجملة وخصائصها الفيزيائية سوف تتغير تغيراً مستمراً (متواصلاً) من نقطة لأخرى.

***الجملة غير المتجانسة:** هي التي تتألف من اثنين أو أكثر من الأجسام المتجانسة (ماء سائل وجليد مثلاً). الأجسام المتجانسة في الجملة غير متجانسة يُشار لها بالأطوار. كل طور يكون مفصولاً عن الآخر بسطح أو حدود، وباجتيازنا لهذه الحدود فإن التركيب الكيميائي للمادة أو خصائصها الفيزيائية تتغير تغييراً مفاجئاً.

2- التوازن: تكون الجملة في حالة توازن إذا لم يكن هناك من تغيير يُمكن ملاحظته فيها مع مرور الزمن. عند التوازن، فإنّ الجملة يكون لها القدر الأدنى من الطاقة الداخلية، وكل العمليات تحدث فيها يجب ان تكون عكوسة. (كالماء إذا لم تتغير الشروط يبقى سائلاً).

3- الطور: جزء من الجملة ذو خصائص كيميائية فيزيائية مميزة يُمكن فصله عن الجملة فيزيائيا.

4- المكون: أقل عدد من المكونات الكيميائية التي نحتاجها لتشكيل جميع الاطوار في الجملة.

5- درجة الحرية: أكبر عدد من المتغيرات (مستقلة عن كتلة وحجم الجملة) يُمكن تغييرها تغييراً مستقلاً في الجملة دون التسبب بظهور أي من الاطوار في الجملة أو اختفائه.

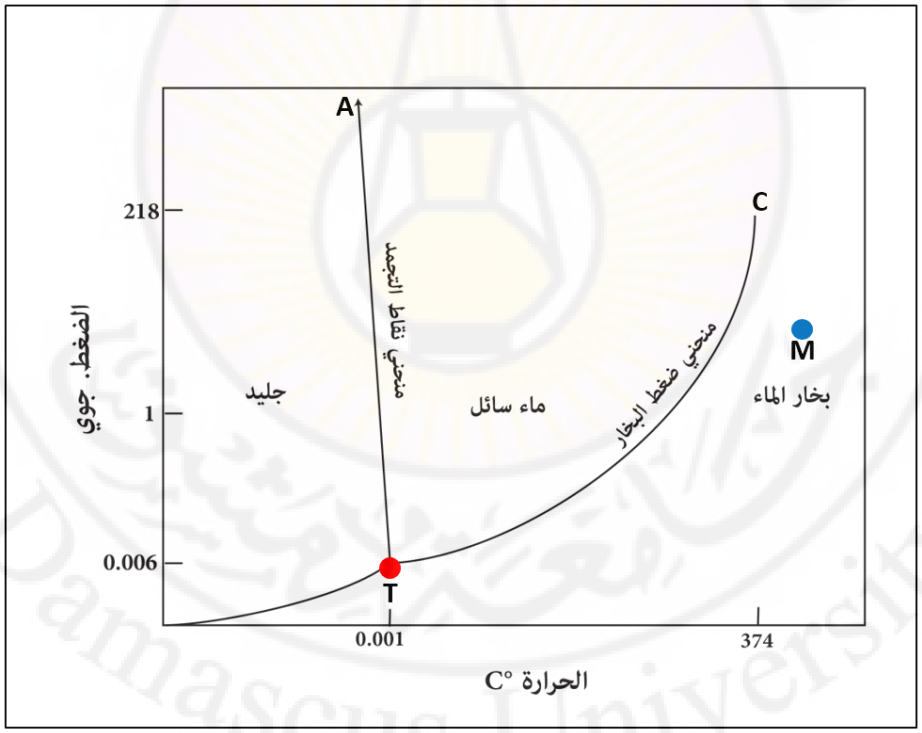
1 اشتقاق قاعدة الاطوار Formulation of the Phase Rule

إن قاعدة الأطوار هي أحد القوانين العديدة في الترموديناميك التي يعود فيها الفضل الى العالم الكيميائي Willard Gibbs. إن قاعدة جيبس توفر الأساس النظري من أجل توصيف الحالة الكيميائية لجملة (جيولوجية)، ومن أجل توقع علاقات التوازن للأطوار (فلزات، مصهورات، سوائل، أبخرة) التي يُمكن أن توجد وذلك بالعلاقة مع الشروط الفيزيائية مثل الضغط ودرجة الحرارة.

سندرس فيما يأتي أنواعاً مختلفة من الجمل الترموديناميكية بدءاً من أكثرها بساطة بغية التأسيس للقواعد التي تقوم عليها هيكلية مخططات الأطوار في جمل معقدة مثل ما هو الحال في الجمل السليكاتية (الماغما مثلاً)، وستكون البداية مع مخطط أطوار مادة بسيطة مثل الماء.

1.1 الجملة وحيدة المكون، الماء H_2O – One Component System

من أجل أن نفهم مبدأ الأطوار وكيفية الانتقال من طور لآخر في نفس الجملة اعتماداً على مكوناتها وبالعلاقة مع المتغيرات أو الشروط التي تحكم ذلك الانتقال فإننا سنقوم بدراسة الحالات التالية في الجملة وحيدة المكون (الماء) نظراً لبساطتها (الشكل 1). ويُظهر الشكل مثالاً عمّا سنسميه لاحقاً مخطط أطوار للماء الذي يُلخص تأثير كل من الحرارة والضغط على مادة (الماء هنا) ضمن حجم معين معزول (جملة مغلقة). إنّ كل نقطة في هذا المخطط تُمثل اتحاد كل من الحرارة والضغط في الجملة. وكما هو موضّح فإنّ الشكل أو المخطط مقسّم إلى ثلاثة أقسام، التي تمثل الحالات الثلاث للمادة، الصلبة، والسائلة، الغازية.



الشكل 1. مخطط أطوار الماء. يظهر المخطط حالات الماء (جملة وحيدة المكون) بدلالة الضغط ودرجة الحرارة.

إنّ أفضل طريقة لتذكُّر أي قسم من المخطط يوافق لكل من تلك الحالات الثلاث هو أن تتذكر الشروط من الحرارة والضغط التي عادةً ما توافق الحالة الصلبة، السائلة، والغازية. فالحرارة المنخفضة والضغط المرتفع يوافق تشكل الصلب. بالمقابل فإنّ الغازات

غالباً ما توجد عند درجات مرتفعة من الحرارة وضغط منخفض. أما السائل فيأخذ موقعه بين هذين الحدين.

ولنختبر الآن ما الذي يتغير بالانتقال من يسار المخطط إلى يمينه أو بالعكس، أو حتى من أسفل المخطط إلى أعلاه (وبالعكس)، وكيف تتحدد الحدود الفاصلة بين الحالات المختلفة للمادة (الماء هنا)، بمعنى آخر سنبحث في شروط توازن كل طور من أطوار المادة وكيفية التحول من طور لآخر بتغير شروط التوازن في الجملة من حرارة وضغط.

الحالة (1): تبريد البخار

على الشكل 1، في حال انطلقنا من حالة أنه لدينا بخار ماء ونريد أن نقوم بتبريده، سنجد أنّ بخار الماء سوف يتكاثف الى ماء سائل عند التبريد. فإذا ما ابتدأنا ببخار ماء نقي وأبقينا قيمة الضغط ثابتة فإن الماء بوصفه سائلاً يظهر فجأة عند درجة حرارة معينة لدى تناقصها، ويدعى الضغط الذي يتحول فيه بخار الماء الى سائل عند درجة حرارة معينة **بضغط بخار الماء** (vapor pressure) عند تلك الدرجة من الحرارة. هذا وتزداد درجة حرارة التكاثف بازدياد الضغط كما تنخفض بانخفاضه ويظهر ذلك بيانياً بالمنحني TC: منحني ضغط البخار (الشكل 1).

لدى متابعة التبريد بدءاً من الحالة السابقة، وإذا ما ابقينا قيمة الضغط ثابتة وتابعنا سحب الحرارة (التبريد) فإن درجة الحرارة ستبقى ثابتة طالما هناك متبقٍ من البخار للتكثيف (أي على الخط TC)، وعندما يصبح بخار الماء كله في الحالة السائلة فإن درجة الحرارة ستبدأ بالهبوط والانخفاض بانتظام حتى تصل الى النقطة التي يبدأ فيها التجمد، وهنا ستثبت درجة الحرارة مرة ثانية حتى اختفاء السائل تماماً. لاحظ أن ارتفاع قيمة الضغط ستؤدي الى انخفاض نقطة التجمد. وهذه العلاقة يعبر عنها بالخط TA. إنّ هذا الخط ومنحني ضغط البخار يتقاطعان في النقطة T التي تدعى **بالنقطة الثلاثية** وفيها يوجد الماء والبخار والجليد معاً وفي نفس الوقت (الشكل 1).

الحالة (2) تسخين الماء

إذا ما نظرنا إلى الحالة السابقة بطريقة مختلفة، فإنه يُمكننا القول بصورة أخرى إنّ الطاقة الحرارية المقدمة إلى جزيئات الماء السائل تستهلك في رفع درجات حرارته ونقله إلى الحالة الغازية، أي أنها تزيد من طاقته الحركية، وستتواجه الجزيئات التي تنتقل من الحالة السائلة الى الحالة البخارية صعوبة متزايدة كلما زاد الضغط المطبق عليها، لأن ذلك يعني أنها تحتاج إلى طاقة أكبر من تلك المقدمة لها في الشروط العادية لكي تتحرر من الحالة السائلة وتنتقل الى الطور الغازي.

أما في درجة الحرارة الأخفض من النقطة الثلاثية T فإن الماء السائل لا يوجد ولا يتشكل إذ إنّ البخار يتكاثف مباشرة عند التبرد الى جليد كما يظهر ذلك المنحني البياني.

بناءً على ما سبق يُمكننا الآن اعتماداً على هذه الجملة الترموديناميكية هنا للبدء باشتقاق قاعدة الاطوار.

الجملة هنا هي جملة وحيدة المكون، وأي تجربة هنا يدخل فيها مركب كيميائي واحد (مكون واحد) له الصيغة H_2O وتخضع هذه الجملة لمتحولين هما الضغط P والحرارة T، فعندما تتغير قيمة هذين المتحولين فإن المادة H_2O تظهر بثلاثة اطوار هي:

الطور الغازي كبخار، والطور السائل كماء، والطور الصلب كجليد، وتعد كل من هذه الأطوار قطاعات أو أجزاء متجانسة من الجملة.

وسنشرح الآن المخطط والقطاعات المتعددة.

يوضح الشكل 1 أنه في اقصى اليمين وخلف الخط TC سيوجد طور واحد فقط هو بخار الماء وتمثل النقطة M ماء في الطور البخاري. إضافةً إلى قطاع محصور بين المنحني TC والمنحني TA، وكذلك قطاع يوجد خلف المنحني TA إضافة لقطاع أسفل النقطة (T) وهي نقطة تلاقي المنحنيات الثلاث (TC و TA و T0).

إذا ما عبّرنا عن عدد المكونات بالرمز C، وعدد الأطوار بالرمز P، وعدد درجات الحرية بالرمز F (مفهوم سيتوضح لنا تباعاً)

حيث: C: Constituent – P: Phase – F: Freedom

يُمكن لنا أن نستقرئ ما يأتي:

أولاً: النقطة M تمثل طوراً واحداً (بخار الماء)، يكون فيها:

C = 1 تمثل مكوناً واحداً وهو H_2O

P = 1 تقابل طوراً واحداً هو البخار

لاحظ هنا أنه يُمكننا تغيير كل من الضغط والحرارة تغييراً مستقلاً كل على حدة أو في آنٍ معاً دون أن ينتج عن ذلك اختفاء الطور البخاري أو ظهور طور جديد. بالتالي نستطيع القول إنه لدينا الحرية بتغيير قيم متغيرين هما الضغط والحرارة دون أن يتسبب ذلك بالإخلال بحالة التوازن، أي أن عدد درجات الحرية F هنا هو 2.

ثانياً: المنحني TC، يكون فيه:

C = 1 تمثل مكونا واحدا وهو H_2O

P = 2 تقابل طورين (بخار + سائل)

على هذا المنحني يوجد طوران في آنٍ معاً هما الطور السائل والطور البخاري، على هذا المنحني إذا ما قمنا بتغيير درجة الحرارة فإن الضغط المقابل سوف يتغير تلقائياً لكي يحافظ على حالة التوازن فلا يختفي أي من الطورين السائل والبخاري ولا يظهر أي طور جديد ويتحقق بالتالي شرط البقاء على المنحني TC. بالتالي عدد درجات الحرية F هنا هو 1.

ثالثاً: النقطة الثلاثية T، وفيها يكون:

C = 1 تمثل مكوناً واحداً هو H_2O

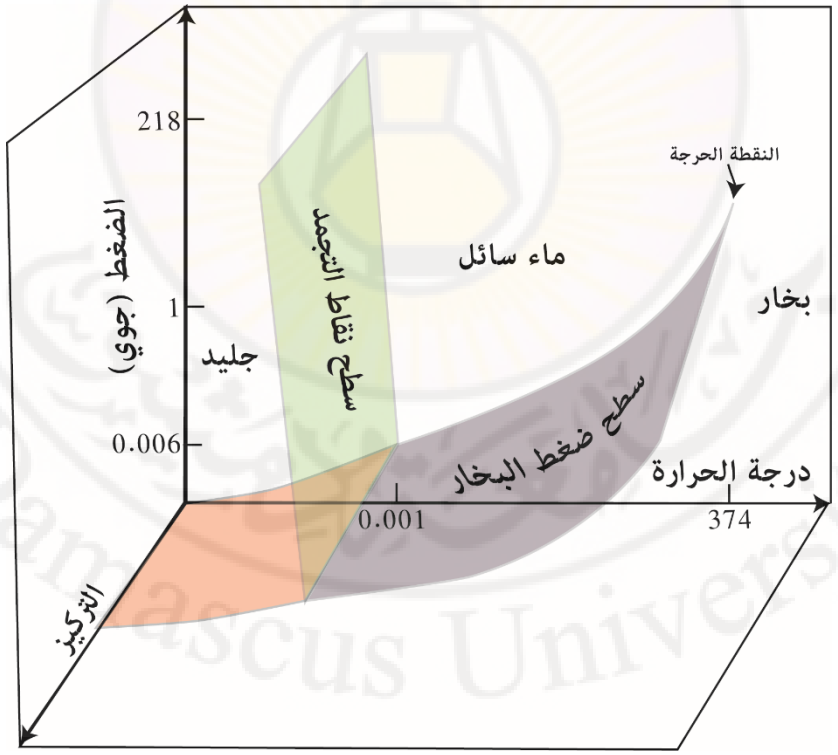
P = 3 ثلاثة أطوار (بخار، سائل، صلب)

إن أي تغيير في شروط أي من الحرارة أو الضغط هنا من شأنه أن يؤدي إلى اختفاء واحد أو أكثر من الأطوار الثلاثة في النقطة الثلاثية والخروج من حالة التوازن، وبالتالي

فإن كلاً من الحرارة والضغط مثبتان هنا ولا يُمكننا تغيير أي منهما وعدد درجات الحرية F هنا هو صفر.

1.2 الجملة ثنائية المكون، المحلول الملحي (ماء + ملح لا يشكل مزيجاً مائياً) Tow Component System

إذا ما أضفنا متحولاً آخر (التركيز) إلى الجملة السابقة الموصوفة في الشكل وذلك بحل ملح الطعام NaCl في الماء، لأصبح لزاماً علينا أن نستعمل مخططاً ثلاثي الأبعاد لتمثيل الجملة بحيث نمثل التركيز الملحي على المحور الثالث. وبالتالي ستتحول الخطوط أو المنحنيات الموصوفة في الشكل الى سطوح في المخطط الجديد، أما النقطة الثلاثية فتتحول إلى خط (الشكل 2)، ويُمكن إجمال التغيرات التي ستطرأ على مخطط أطوار الماء السابق كالآتي:



الشكل 2. مخطط أطوار المحلول الملحي. يظهر المخطط حالات الماء والملح (جملة ثنائية المكون) بدلالة الضغط ودرجة الحرارة والتركيز.

- إن ضغط بخار الماء ونقطة تجمده سينخفضان بعد حل الملح في الماء، ويعتمد الانخفاض السابق على تركيز المحلول.
- الخط TC من الشكل السابق (الشكل 1) يصبح سطحاً منحنياً في المخطط ثلاثي الأبعاد وهذا يعني أن ضغط بخار الماء المحلول سيتغير بتغير الضغط الخارجي ودرجة الحرارة وكذلك تركيب الجملة. وبذلك نلاحظ أن للجملة ثنائية الطور والتي تحتوي بخاراً وسائلاً (السطح المنحني) لها الآن درجتان من درجات الحرية بدلاً من درجة واحدة. ولهذا يُمكننا زيادة قيم متحولين أو إنقاصه فقط، فإنّه من أجل تركيز معين للملح يُمكن لنا زيادة درجة الحرارة أو إنقاصها وبالتالي سيتغير الضغط تلقائياً ليتوافق مع تلك الزيادة أو النقصان في الحرارة ليبقى التوازن محصوراً على المستوي دون التسبب باختفاء أي من الطورين بخار وسائل، ومن أجل قيمة أخرى للتركيز فإنه يُمكن من جديد التلاعب بأحد المتغيرين الحرارة أو الضغط زيادةً أو نقصاناً ما ينتج عنه تغير موافق في المتغير الآخر (الضغط أو الحرارة على الترتيب) ونبقى ضمن المستوي بخار- سائل دون التسبب باختفاء أحد هذين الطورين أو ظهور طور ثالث.
- النقطة الثلاثية (T) تصبح خطاً في المخطط ثلاثي الأبعاد وذلك لأن الضغط ودرجة الحرارة السائدين في هذه الشروط التي يوجد فيها الجليد والسائل والبخار معاً في نفس الوقت يتغيران تبعاً لتغير تركيب المحلول. ومثل هذه الجملة ثلاثية (النقطة الثلاثية) الطور لها الآن درجة حرية واحدة بدلاً من كونها لا تملك أي درجة في الحالة السابقة. ولبلوغ الحالة التي تنعدم فيها درجات الحرية علينا أن نبرد المحلول إلى التي تلك الحالة التي يوجد فيها أربعة أطوار بآن معاً وهم: الجليد، بلورات الملح، المحلول، والبخار سوياً وفي نفس الوقت.

1.3 الجملة ثنائية المكون، المحلول الملحي (ماء + ملح يشكل مزيجاً مائياً) Tow Component System

يزداد تعقيد الجملة السابقة فيما لو شكل الملح المنحل مزيجاً مائياً، ولنأخذ مثالاً على ذلك جملة كبريتات الكالسيوم والماء: $CaSO_4 + 2H_2O$، ففي بعض درجات الحرارة والضغط يكون ملح الأنهدريت الصلب (كبريتات الكالسيوم اللامائية) والماء، وفي درجات

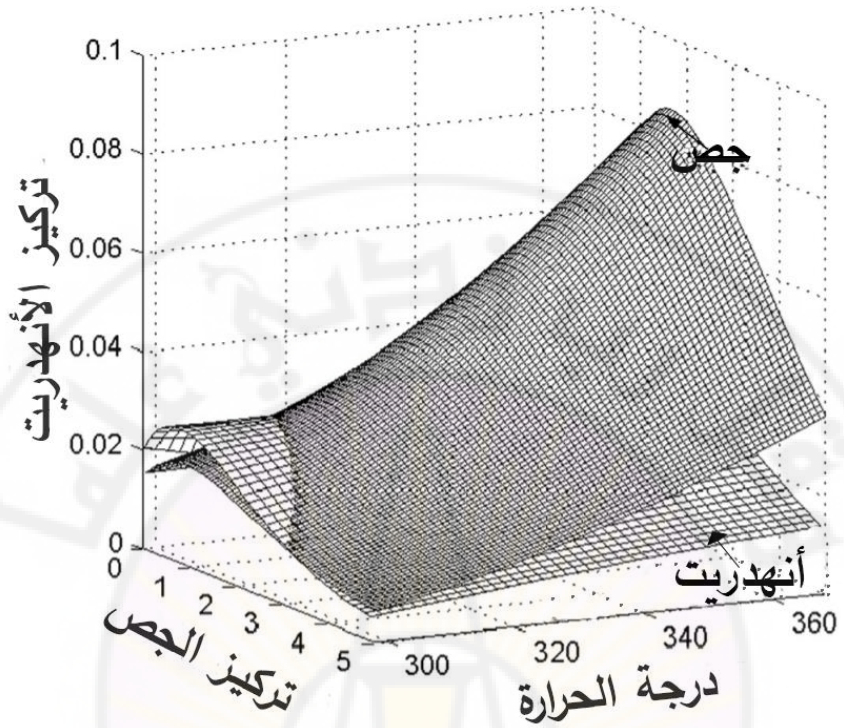
حرارة أخرى يتكون مزيج مائي من الأنهدريت والجص (كبريتات الكالسيوم المائية)، وبالمحصلة يكون لدينا خمسة أطوار (الشكل 3) بدلاً من أربعة ظهرت في الحالة السابقة وهي هنا: الأنهدريت والجص والمحلول والجليد والبخار ومع هذا يظل عدد المكونات كما كان عليه في السابق أي مساوياً اثنين فقط وذلك لأن أحداً من المكونات لا يُمكن أن يتكون إلا بنتيجة التفاعل الكيميائي بين المكونات الأخرى ومثاله:

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$$

جص ماء + أنهدريت

إذاً، عدد المكونات هنا هو نفس عدد المكونات في الجملة السابقة وهو اثنان، والعدد الإجمالي للأطوار الممكنة هو 5 أطوار. إلّا أنّ المخطط الجديد هذا لا يحوي أي نقطة تمثل توازناً بين الأطوار الخمسة في آن معاً، أي لا يُمكن أن توجد جميع الأطوار الخمسة الممكنة في آن معاً في أي درجة حرارة أو ضغط أو تركيب لأن الجص لوحده مثلاً يكون ثابتاً في درجة حرارة قد لا يكون الجليد ثابتاً فيها. وإن هذا يُمكن التنبؤ به عن طريق تطبيق قاعدة الأطوار كما سنرى لاحقاً، حيث إنّ قيمة F المحسوبة من أجل 5 أطوار متوازنة في آن معاً ضمن هذه الجملة سيكون −1، أي سالباً وهذا يعني أنه من غير الممكن أن توجد الأطوار الخمسة في أن معاً.

الجدير بالذكر هنا أن المخطط في مثل هكذا حالة سوف يتعقد كثيراً ويصبح من الصعوبة بمكان التعامل معه سواء في رسمه أو في قراءته (الشكل 3)، لذلك غالباً ما نلجأ إلى تبسيط المخططات بأخذ جمل بعدد متغيرات أقل وتثبيت بعض المتغيرات الأخرى إضافة إلى أخذ أقل عدد من المكونات الكافية لتشكيل جميع الأطوار الممكنة.



الشكل 3. مخطط أطوار جملة محلول ملحي. يُظهر المخطط حالات الماء والملح (جملة ثنائية المكون) بدلالة تركيزي كل من الجص والأنهدريت ودرجة الحرارة والضغط. لاحظ استحالة اجتماع 5 أطوار معاً في المخطط، ولاحظ أيضاً مدى تعقد المخطط.

مفهوم عدد المكونات في قاعدة الأطوار:

عدد مكونات الجملة هو العدد "الأصغري" من المركبات الكيمائية اللازم لكي نصف تركيب الجملة المذكورة. أي أقل عدد من المكونات الكافية لتكوين جميع أطوار الجملة.

إن النقطة التي يجب أن ندركها دوماً هي أن قاعدة الأطوار تهتم فقط بالتغيير في الشروط الذي ينتج عنه تغيراً في الأطوار، هذا ولا يؤدي التغيير في الشروط في المثال الذي بحثناه سابقاً الى حدوث تغييرات في نسبة شوارد الـ Ca^{++}/SO_4 أو Ca/S أو H_2/O. إن التغيير في شروط الضغط والحرارة من شأنها أن تؤدي إلى اختفاء طور بأكمله أو ظهوره ولكن لا تؤثر على نسب الشوارد بعضها إلى بعض.

في المثال السابق: $CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$

عدد مكونات جملة: هو العدد الأصغري من المكونات الكافي لتكوين الجملة، أي أقل عدد من المكونات الكافي لتكوين جميع أطوار الجملة.

يُمكننا المناقشة أيضاً على النحو التالي: إن جملة كبريتات الكالسيوم والماء تتألف:

إما من 3 مكونات: Ca^{++}, SO_4, H_2O

أو من 4 مكونات: Ca, S, O_2, H_2

لكن، لأنّ قاعدة الأطوار تهتم بالتغيرات في الشروط التي تؤدي لاختفاء أو ظهور طور أو أطوار معينة في الجملة، لأنّ التغير في الشروط هنا لا يؤدي إلى حدوث تغير في نسب الشوارد: Ca^{++}/SO_4، Ca/S، H_2/O. بالتالي فإن عدد مكونات الجملة هو العدد الأصغري من المركبات التي تشمل أكبر ما يُمكن من المكونات المذكورة أعلاه، أي أنّ عدد المكونات هو اثنان فقط وهما $CaSO_4$ و H_2O.

مثال آخر. في الجملة: $CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$

كم هو عدد المكونات؟

إذا ما اختير CaO و CO_2 كمكونات للجملة، فإنّ تركيب الطور $CaCO_3$ يُعبر عنه على أنه 1 مول من المكون CO_2 زائد 1 مول من CaO. إذا ما اختير $CaCO_3$ و CO_2 فإنّ تركيب الطور CaO سيعبر عنه على أنّه 1 مول من $CaCO_3$ ناقص 1 مول من CO_2. وبالمحصلة فإنّ عدد المكونات "الأصغري" هو مكونان اثنان، لأنه وببساطة يُمكن لنا استنتاج المكون الثالث عن طريق مكونين فقط من المكونات الثلاث.

استنتاج قاعدة جيبس للأطوار:

من الجمل السابقة يُمكننا عرض وتلخيص قيم كل من:

- عدد المكونات لكل جملة
- عدد الأطوار
- عدد درجات الحرية الموافقة

ضمن جداول على النحو التالي:

- جملة وحيدة المكون (الماء النقي):

C	P	F
1	1	2
1	2	1
1	3	0

- جملة ثنائية المكون (ماء وملح لا يشكلان مزيجاً مائياً):

C	P	F
2	1	3
2	2	2
2	3	1
2	4	0

- جملة ثنائية المكون (ماء وملح يشكلان مزيجاً مائياً)

C	P	F
2	1	3
2	2	2
2	3	1
2	4	0
2	5	-1

و يُمكن تلخيص النظام الرقمي الذي يلاحظ في الجدول السابق بالعلاقة التالية التي تدعى قاعدة جيبس للأطوار:

$$F = C - P + 2 \qquad (*)$$

حيث:

F: عدد درجات الحرية

C: عدد المكونات

P: عدد الأطوار

العدد 2: عادةً ما يشير هذا العدد إلى كل من المتغيرين الحرارة والضغط.

إنّ أنواع التغيرات التي تهمنا عادةً هي تغيرات الضغط ودرجة الحرارة والتركيز، يُمكن أحياناً أن يضاف إلى هذه المتغيرات متغيرات أخرى مثل شدة الحقل الكهربائي الذي تخضع له الجملة ولو أن الحقل الكهربائي الذي توجد فيه الجملة قد أحدث تغيراً في عدد أطوارها فستتغير قاعدة طورها لتصبح: $F = C - P + 3$

في أغلب العمليات الجيولوجية والكيميائية تكون درجة الحرارة والضغط والتركيز هي المتغيرات الرئيسية والفاعلة، بينما تكون المتغيرات الأخرى غير ذات أهمية أو مهملة. لهذا تمثل المعادلة (*) القاعدة الأساسية للأطوار.

وعندما يكون الضغط في الجمل الترموديناميكية ثابتاً تماماً أو بشكل تقريبي يصبح عدد المتغيرات مساوياً الواحد وتصبح قاعدة الأطوار:

$$F = C - P + 1$$

تطبيق قاعدة الأطوار على تبلور الملح: The phase rule applied to salt crystallization

سنشرح الآن مثالاً حول مزيج من الأملاح وذلك بالاستعانة بقاعدة الأطوار.

يتألف مزيج كلور الصوديوم (NaCl) والبوتاسيوم (KCl) والماء (H_2O) من ثلاثة مكونات وبالتالي فإن عدد درجات حريته من أجل ضغط ثابت يُمكن استنتاجه من علاقة الأطوار كالآتي:

$$F = 3 - P + 1 \longrightarrow F = 4 - P$$

وهذا يعني أن عدد الأطوار "الأعظمي" التي يُمكن لها أن توجد معاً بحالة توازن يساوي أربعة أطوار، وفي هذه الحالة فإنّ عدد درجات حرية الجملة يساوي الصفر **F=0**، وستأخذ F قيمة سالبة من أجل أي زيادة أخرى في عدد الأطوار.

وهكذا سنصادف في الجملة من أجل درجة حرارة معينة بلورات صلبة من NaCl وبلورات صلبة من KCl تكون على تماس مع المحلول ومع الجليد. وسيؤدي أي تغير في درجة الحرارة إلى اختفاء أحد الأطوار السابقة.

من ناحية أخرى، يملك خليطاً من الجليد وبلورات NaCl والمحلول و يحتوي المحلول على KCl إضافة NaCl، درجة حرية واحدة لأنه وبتطبيق قاعدة الأطوار يكون:

$$F = 3 + 1 - 3 = 1$$

ولهذا يُمكن أن توجد الأطوار الثلاثة السابقة معاً في درجات حرارة مختلفة فيما إذا تغير تركيز KCl تغيراً ملائماً، أما إذا لم يكن الطور الجليدي موجوداً عندئذٍ يُمكن لكلا الملحين الصلبين أن يكونا على تماس مع المحلول، وهكذا سيكون تركيزهما ثابتاً في المحلول من أجل أي درجة حرارة معينة. أي أننا نستطيع تغيير درجة الحرارة عشوائياً لكن التركيز

سوف يتغير تلقائياً من أجل الحفاظ على التوازن وألّا يتسبب باختفاء طور من الأطوار الثلاثة أو ظهور أي طور جديد.

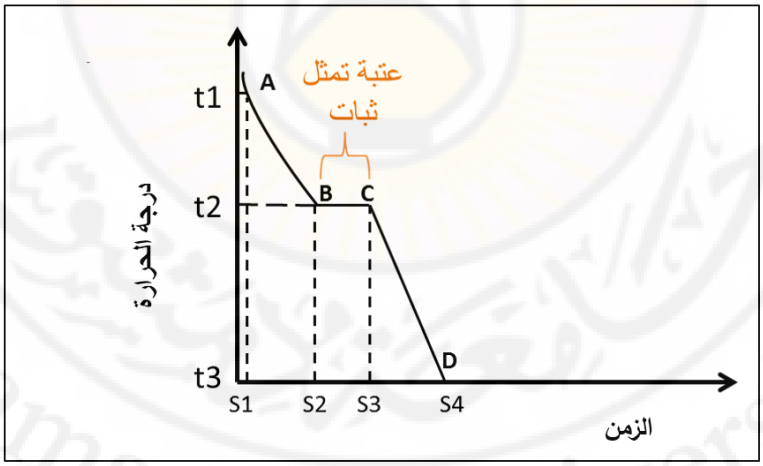
2 الجمل التصلدية الحرجة والمحاليل الصلبة Eutectics and Solid Solutions

2.1 عمليات تبريد المصهورات Melt Cooling

من أجل فهم معنى المزيج الحرج التصلدي والفروقات بينه وبين المحلول الصلب لا بدّ لنا أن نبدأ بشرح عمليات تبريد سوائل (مصهورات) ذات درجات حرارة عالية ومراقبة سلوك هذه السوائل في أثناء التبريد حتى الوصول إلى الحالة الصلبة علماً أننا سنغيّر في كل مرة مكونات هذه المحاليل أو المصهورات.

2.1.1 الحالة الأولى. تبريد المادة النقية Cooling Pure Material

إذا ما قمنا بتبريد جسم نقي وحيد المكون بدءاً من الحالة السائلة (الوضعية A)، وقمنا بتمثيل العملية بيانياً على مخطط يبين علاقة درجة الحرارة مع الزمن لتبريد هذا الجسم النقي فإنه يُمكن ملاحظة ما يأتي (الشكل 4).



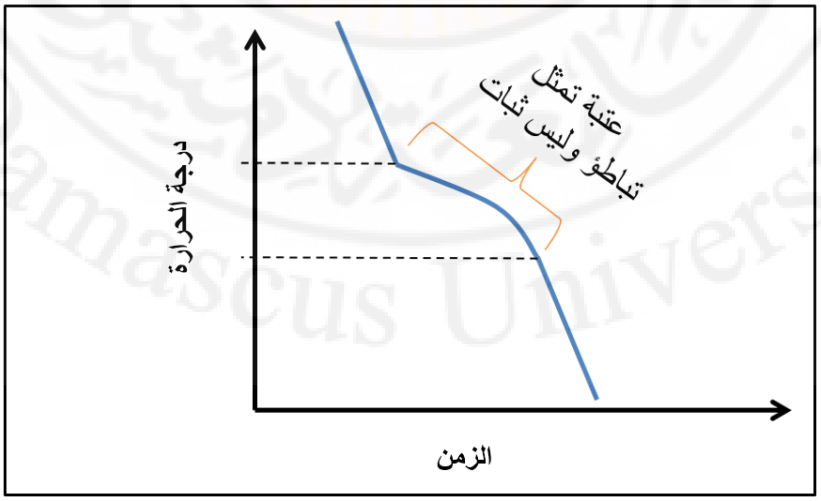
الشكل 4. مخطط تبريد جسم نقي وحيد المكون.

المنحني AB يمثل تبريد السائل وتناقص درجة الحرارة بمقدار t1 إلى t2 خلال زمن قدره s1 إلى s2، ثم تثبت درجة الحرارة t2 وذلك مع بداية التجمد والتصلب خلال الزمن من s2 إلى s3، ثم تعود درجة الحرارة مع نهاية التجمد وتتابع الانخفاض من t2 إلى t3 خلال الزمن s3 إلى s4 حسب المنحني CD.

يُمكن الاستنتاج من الشكل 4 أن انخفاض درجة الحرارة مرتبط مع تغيرات بنيوية داخلية في المادة يتحول الجسم بنتيجتها من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة حيث تقل درجة حركة الذرات وتنتظم. إن حركة الذرات هذه لا تستقر إلا في الصفر المطلق. وإن ثبات درجة الحرارة في المرحلة التي ينتقل فيها الجسم النقي من طور إلى طور آخر (حيث تتمثل تلك المرحلة بخط مستقيم (BC)على مخطط تابعية الحرارة إلى الزمن) تعني أن الجسم يخسر جزءاً من طاقته الكامنة نتيجة جنوحه إلى الثبات وذلك على شكل حرارة تنتشر في الوسط ويتم بالنتيجة تعويض انخفاض درجة الحرارة مما يؤدي إلى ثبات علاقة الحرارة مع الزمن في هذه المرحلة وتتشكل عتبة ضمن المنحني، هذه العتبة تسمى عتبة الثبات، وذلك في حالة الجسم النقي.

2.1.2 الحالة الثانية. تبريد مادة مكوناتها ذات إلفة لبعضها Cooling a Material Whose Components are Compatible With Each Other

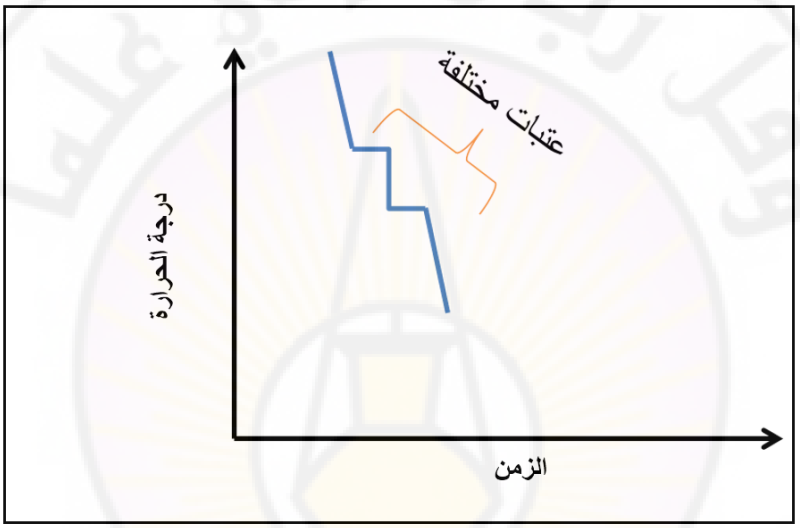
إذا ما قمنا بتبريد جسم مشوب بمكونات ذات إلفة بعضها الآخر، أي أن الشوائب والمكونات الاصلية ذات تجانس وانسجام فيما بينها، فعندها تتبلور مكوناته سويةً مع الشوائب سيحدث في منحني الحرارة والزمن تغير في منحاه ليس على شكل عتبة مستقيمة كما في الجسم النقي بل على شكل عتبة تشير إلى التباطؤ وليست إلى الثبات كما في الشكل 5.



الشكل 5. مخطط بياني لتبريد جسم مَشوب بمكونات ذات إلفة لبعضها البعض.

2.1.3 الحالة الثالثة. تبريد مادة مكوناتها متنافرة فيما بينها Cooling a Material Whose Components are Compatible With Each Other

أمّا إذا كانت مكونات الجسم المَشوب متنافرة وتوجد جزيئات محاطة بجزيئات مختلفة عنها في الشكل والحجم والكمية فعندها ستتشكل عتبات متعددة تشير إلى تصلب المركبات المختلفة وتبلورها (عتبة لكل مكون) كما في الشكل 6.



الشكل 6. مخطط بياني لتبريد جسم ذو مكونات غير ذات إلفة لبعضها البعض.

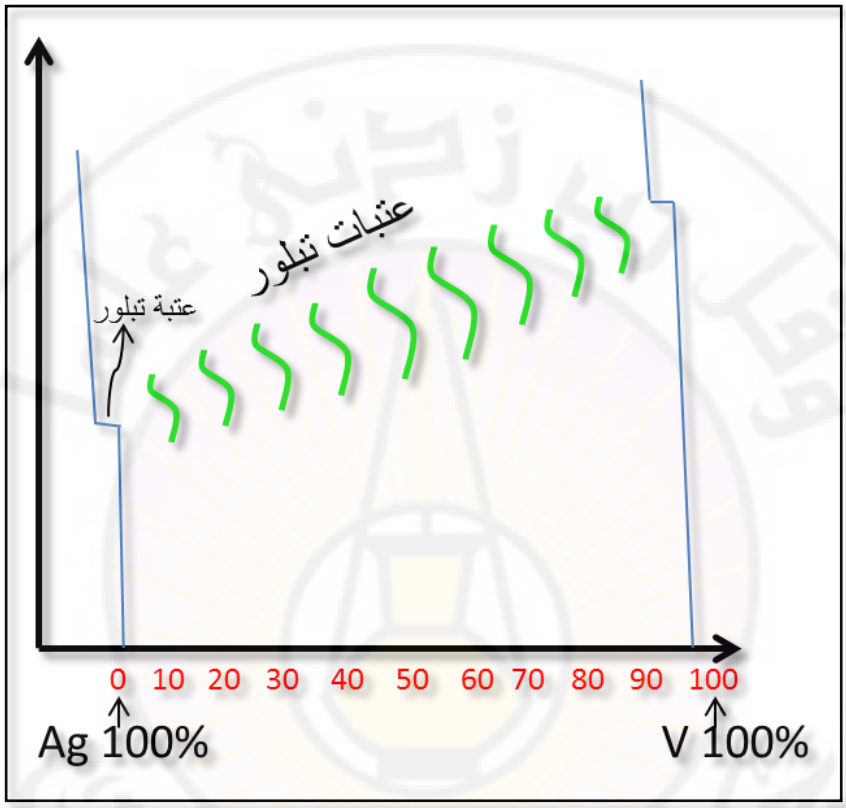
مما تقدم يُمكن ملاحظة أن عتبة التبلور تتعلق بـ:

- طبيعة المواد الموجودة
- نسب هذه المواد في المزيج
- تكون العتبة أقرب إلى عتبة تبلور المكون الموجود في المزيج بنسبة تفوق بقية المكونات أو العناصر الأخرى.

مثال:

في الخلائط المؤلفة من مزيج من الفضة والفناديوم (Ag، V)، إنّ عتبة تبلور الفاناديوم مرتفعة الحرارة، والفضة ذات عتبة تبلور منخفضة كما يظهر الشكل 7. لاحظ أن

الخليطة النقية (إما 100% فضة أو 100% فاناديوم) يكون فيها عتبة ثبات لأنها ذات مكون وحيد نقي درجة حرارة بداية التبلور تنطبق فيه على درجة حرارة نهاية التبلور.

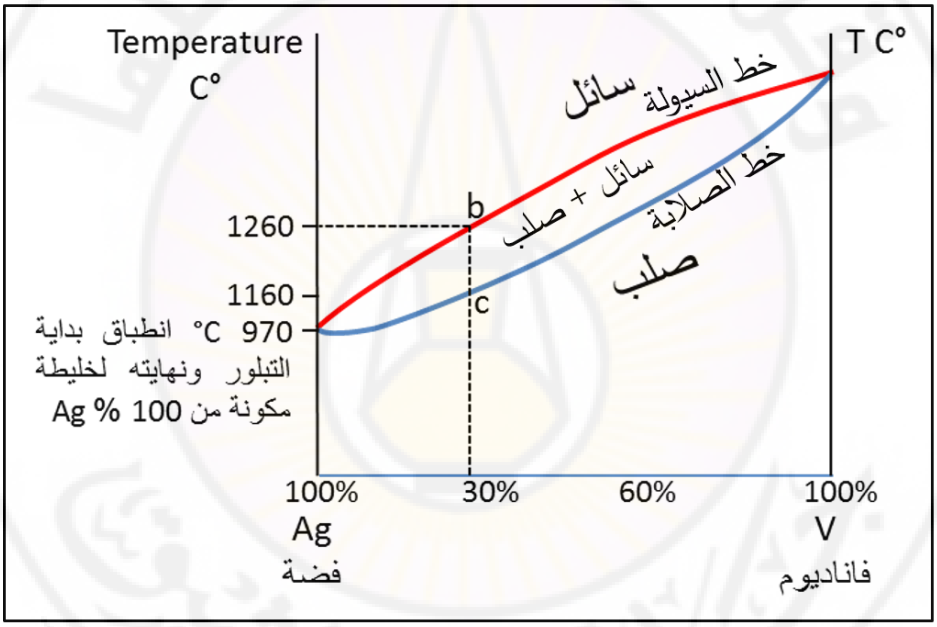


الشكل 7. مخطط بياني لتبريد خلائط من الفضة والفاناديوم. لاحظ تشكل عتبات مختلفة أثناء التبريد حيث كل عتبة تطابق تركيباً معيناً للخليطة من الفضة والفاناديوم. لاحظ أن عتبة بداية التبلور في كل عتبة لا تنطبق على نهاية التبلور إلا في حال كانت الخليطة نقية كما في حالة 100% فضة أو100% فاناديوم.

إلّا أنّ عتبة تبلور الخليطة ستكون أقرب إلى عتبة تبلور العنصر الأعلى نسبةً فيها. ففي حالة المزيج أو الخليطة الغنية بالفضة سيكون للخليطة عتبة تبلور ذات حرارة منخفضة قريبة من عتبة تبلور الفضة. اما إذا كانت نسبة الفاناديوم مرتفعة فستكون عتبة تبلور الخليطة أقرب إلى عتبة تبلور الفناديوم ذات الحرارة المرتفعة.

الآن إذا ما وصلنا بين نقاط بدء عتبات التبلور، وكذلك إذا ما وصلنا بين نقاط نهايات التبلور، فسنحصل على المخطط المبين في الأسفل (الشكل 8). ومن هذا الشكل يُمكن أن نناقش الآتي:

من أجل تركيب يحوي 30% فناديوم مثلاً فإن التبلور يبدأ في النقطة b وينتهي التبلور في النقطة c، وما يجدر ملاحظته أنه في الخليطة المؤلفة من 0% V و Ag 100% فإن بداية التبلور ونهايته تنطبقان على بعضهما في النقطة 970°C وذلك لأن الخليطة مؤلفة من مكون واحد ونقي، كذلك الامر بالنسبة للخليطة 100% v و 0% Ag. كما يُمكن ملاحظة أن كل ما هو أعلى الخط الواصل بين نقاط بدايات التبلور هو سائل، وكل ما هو أسفل الخط الواصل بين نقاط نهايات التبلور هو صلب، وفي القطاع المحصور بين الخطين يوجد طوران معاً، طور سائل وطور صلب من كلا المكونين.



الشكل 8. مخطط بياني لتبريد خلائط من الفضة والفاناديوم بنسب مختلفة. لاحظ كيف يُمكن الاستدلال على الأطوار التي تتواجد فيها مكونات الجملة من خلال الخطوط التي تم رسمها بناءً على عتبات تبلور الخلائط ذات التراكيب المختلفة أثناء التبريد. كل ما هو فوق خط بدايات التبلور سائل، كل ما هو تحت خط نهايات التبلور صلب، وبين الخطين يتواجد الطورين السائل والصلب معاً. يُمكن ملاحظة انطباق بداية التبلور على نهايته في كل من الحالتين اللتين تكون فيها الخليطة نقية، 100% فضة و100% فاناديوم.

بناءً على ما تقدم يُمكن استنتاج التعاريف التالية:

مخطط الأطوار: هو تمثيل بياني للحالات الفيزيائية لمادة تحت شروط مختلفة من الحرارة والضغط. ومخطط الأطوار النموذجي يكون فيه الضغط ممثلاً بالمحور العمودي Y والحرارة تكون ممثلة بالمحور الأفقي X (كما في حال مخطط أطوار الماء (الشكل 1)).

وغالباً ما يثبت الضغط وتمثل الأطوار بدلالة درجة الحرارة على المحور العمودي Y والتركيز على المحور الأفقي X. عند تجاوزنا للخطوط أو المنحنيات ضمن مخطط الأطوار فإن تغيراً في الطور سوف يحدث. علاوةً على ذلك فإن حالتين للمادة يُمكن أن يوجدا بحالة توازن معاً وبآنٍ واحد على الخطوط أو المنحنيات.

خط السيولة (Liquidus): هو خط أو منحني على مخطط الأطوار يفصل الطور السائل (Liquid) عن الحقل الذي يوجد فيه الطوران السائل والصلب (Solid + Liquid) معاً. كل ما هو أعلى هذا الخط يكون بالحالة السائلة.

خط الصلابة (Solidus line): هو خط أو منحني على مخطط الأطوار يفصل الطور الصلب (Solid) عن الحقل الذي يوجد فيه الطوران السائل والصلب (Solid + Liquid) معاً. كل ما هو أسفل هذا الخط يكون بالحالة الصلبة.

2.2 التبلور في الجمل السيليكاتية Crystallization in Silicate Systems

تتشكل الماغما من الصخور المصهورة في باطن الأرض على أعماق 100 كيلو متر أو أكثر، وذلك بسبب درجة الحرارة العالية الموجودة في باطن الأرض. علماً أن درجة الحرارة تزداد بازدياد العمق في باطن الأرض بمعدل درجة سيليزيوس واحدة لكل 33 متراً مع العمق، وهذا ما يسمى التدرج الحراري الأرضي (Geothermal Gradient) والمسؤول عن ذلك بصورة رئيسة هو النشاط الإشعاعي في باطن الأرض .

وحتى يتحول صخر كالغرانيت مثلاً إلى مصهور يحتاج إلى درجة حرارة تزيد عن 800 °C، بينما يحتاج صخر البازلت إلى درجة حرارة تزيد على 1000°C . والسبب في اختلاف درجة انصهار الصخور هو اختلاف التركيب الفلزي المكون لكل صخر، ودرجة انصهار كل من تلك الفلزات.

وعندما تصعد الماغما نتيجة عوامل معينة فإنها تبرد مع ارتفاعها نحو سطح الأرض، الأمر الذي يؤدي إلى تبلورها وتشكل الصخور النارية.

ما هي مكونات الماغما؟

إنّ الماغما ليست نوعاً واحداً، فقد تكون الماغما غنية بالسيليكا، وعندها تكون الصخور الناتجة عنها مكونة من فلزات الأورثوكلاز (سيلكات الألومنيوم والبوتاسيوم)، والبلاجيوكلاز الصودي (سيليكات الألومنيوم والصوديوم)، إضافة إلى فلزات الكوارتز مع قليل من الفلزات الحديدية المغنيزية (الميكا السوداء) كما هو الحال في صخر الغرانيت. وقد تكون الماغما فقيرة بالسليكا وعندها تكون الصخور الناتجة عنها تحتوي فلزات فقيرة بالسليكا مثل فلز الأوليفين والبلاجيوكلاز الكلسي (سيليكات الألمنيوم والكالسيوم)، ولا تحتوي على فلزات الكوارتز كما هو الحال في صخر البازلت، وتكون جميع مكونات هذه الفلزات من أيونات العناصر إضافة إلى بعض الغازات وبصورة رئيسية بخار الماء تتحرك بحرية وعشوائية داخل المصهور، وعند تحرك المصهور إلى الأعلى نحو سطح الأرض من عمق قد يصل إلى 200 كيلومتر تبدأ عملية تبريده. وهذا التبريد يبطئ حركة الأيونات بصورة تدريجية، وتأخذ هذه الأيونات عند فقدانها للحرارة بالاصطفاف في الاتجاهات أو الأبعاد الثلاثة مشكلةً منظومات هندسية منتظمة تعرف باسم البلورات. وتسمى هذه العملية بالتبلور، وكما هي خصائص الفلزات فإنها لا تتبلور جميعها في الوقت نفسه، وعند درجة الحرارة ذاتها بل إن كل فلز يتبلور على درجة حرارة خاصة به، وهذه خاصية مميزة لكل فلز.

وتتحكم سرعة التبلور في أحجام البلورات الناتجة. فعندما تتم عملية التبلور ببطء شديد، تتهيأ الفرصة لتكوّن بلورات كبيرة. ومن الناحية الأخرى فإن التبريد السريع سينشأ عنه بلورات فلزات صغيرة الحجم. أما إذا جرى التبريد بصورة مفاجئة بحيث لا تتهيأ الفرصة للأيونات لتصطف فينتج زجاج لا يحتوي على بلورات فلزات.

وتبريد الماغما يكون عادةً في باطن الأرض أو على سطحها منتجاً بذلك نوعين من الصخور النارية هما: الصخور الجوفية (Intrusive أو Plutonic Rocks)، والصخور السطحية (Extrusive or Volcanic Rocks) على الترتيب.

يُمثل التركيب الفلزي للصخر الناري انعكاساً للتركيب الكيميائي (العناصر الكيميائية) للماغما التي تبلور منها. لأنّ هناك أنواعاً مختلفة من الصخور النارية، فإنّ ذلك يوحي بأنّ أنواعاً مختلفة من الماغما يُمكن أن تتكون في الطبيعة. إنّ المشاهدات الميدانية على مراحل ثوران أحد البراكين تشير بأن اللافا التي تدفقت في كل مرحلة تختلف كيميائياً عن سابقتها.

مثل هذا الدليل الميداني أوحى للجيولوجيين إمكانية أن تنتج الماغما الواحدة أنواعاً مختلفة من الصخور. وأول بحث مخبري أجري بهذا الصدد قام به عالم الصخور *باون* (Bowen) في مطلع القرن العشرين، وذلك بدراسة أنواع البلورات الممكن تشكلها من الماغما على درجات الحرارة المتفاوتة.

بغية التنبؤ بمسار التبلور، وتعيين سلوكية المصاهير فإن تجاربا على تراكيب صخرية مختلفة أجريت، تقوم على الانصهار والتبريد (التبلور) وتحديد سلوك التبلور أو الانصهار الخاصة بالصخور، ومن شأن ذلك أن يلقي الضوء على المنشأ الأعمق للمهل (الماغما). إن دراسة الانصهار والتبريد لتراكيب صخرية متنوعة مع مراقبة التحولات وتسجيلها في حالة المادة الخاضعة للدراسة عند تغير الضغط والحرارة ومن ثم تظهير هذه التحولات في مخططات بيانية، كل ذلك يطلق عليه عملية دراسة مخططات أطوار المادة أو الصخر.

ومن المهم جداً عند دراسة مخططات الأطوار الأخذ بالحسبان أنه في أثناء تبلور المصهورات السيليكاتية فإن المفاهيم الأساسية التالية يجب أن تكون واضحة وضوحاً جيداً:

- **التفاضل الماغمي Magmatic Differentiation:** هو عبارة مصطلح واسع يشمل عدة عمليات تخضع من خلالها الماغما لعدة تغيرات كيميائية من خلال الانصهار الجزئي، أو التبرد، أو الانتقال، أو الاندفاع. إذاً هو سلسلة من عمليات معقدة يُمكن من خلالها لمصهور وحيد أن ينتج أنواعاً مختلفة من الصخور النارية. مُعظم المصهورات توجد في القسم السفلي من القشرة أو المعطف العلوي، وبالتالي فإنّ لهذه المصهورات تركيباً أساسياً وفوق أساسي، بينما تحتوي المصهورات التي توجد في القسم العلوي من القشرة على محتوى أولي أعلى من السيليكا وبالتالي فهي حامضية التركيب.

من أهم عمليات التفاضل الماغمي:

- التمثُّل (هضم) Assimilation
- تبادل العناصر والمركبات الطيارة Exchange of volatiles: Cl_2، O_2، SO_2،CO_2
- التبلور المجزأ Fractional crystallization
- الاختلاط الماغمي Magmatic mixing

علاوةً على ذلك فإن هذه العمليات هي الأخرى ليست بالبساطة التي نتصورها. فتبرد المصهور الماغمي أو انصهار صخر ما يحدث وفق سلسلة من العمليات التي أهمها:

- **التبلور المتوازن Equilibrium Crystallization**: يحدث هذا التبلور إذا ما ظلّت البلورات المتشكلة في أثناء تبريد الصهارة على تماس مباشر مع الصهارة المتبقية، مما يتيح لهما التفاعل مع بعضهما باستمرار لتشكيل بلورات لها نفس تركيب الصهارة الأولية.
- **التبلور المجزأ Fractional Crystallization**: يحدث هذا التبلور، عندما تُعزل البلورات المتشكلة جزئياً أو كلياً عن الصهارة، لذلك تتفاعل البلورات مع الصهارة جزئياً، أو قد لا تتفاعل مطلقاً، وفي هذه الحالة يكون للبلورات المتشكلة تركيب مخالف لتركيب الصهارة الأولية.
- **الانصهار الجزئي Partial Melting**: واحدة من أهم عمليات التفاضل الماغمي، يحدث عندما ينصهر جزء فقط من الجسم الصلب (الصخر). الصخر يحوي عدة فلزات، أو فلزات تشكل محاليل صلبة، وإنّ المصهور الناتج يُمكن أن يكون مختلفاً عن التركيب الكلي للصخر الأولي. يحدث الانصهار الجزئي عندما يكون هناك فرق بين درجة حرارة السيولة ودرجة حرارة الصلابة. في حالة الفلز الواحد فإن ذلك يُمكن أن يحدث عندما يشكل الفلز محلولاً صلباً، على سبيل المثال الأوليفين الذي يتراوح بين الأوليفين الحديدي والأوليفين المغنيزي. في حال الصخر المكون من فلزات عدة مختلفة، فإن بعض الفلزات سوف تنصهر عند درجات حرارة أدنى من غيرها، يفصل المصهور المتشكل اولاً بأول عن الصخر المتبقي، وبالنتيجة يكون للمصهورات الناتجة تركيب مغاير لتركيب الصخر الذي انصهرت بدءاً منه.

شكل قاعدة الأطوار في الجمل السيليكاتية المعقدة

إن المصور المهلي يُمثل جملة متعددة المكونات، ما من شأنه أن يعقد قاعدة الأطوار ويجعل التعامل معها ليس بالأمر اليسير، إلّا أنه وللتبسيط يُمكن حساب أنّه في مثل هذه الجمل تبدأ عملية التبلور بانفصال أحد المكونات، ثم تُتبع بانفصال مكون آخر، وهذان المكونان يتبعهما انفصال مكون ثالث وهكذا حتى نهاية التبلور.

فيما يلي سنقوم باختبار ومحاكاة الجمل التي تكون الأطوار البلورية فيها مشابهة للفلزات المكونة للصخور. عند تبلور المهل في الطبيعة عادةً ما يكون هناك طور سائل

وطور أو عدة أطوار صلبة. إذا اعتبرنا حسبنا أن الضغط ثابت خلال التبريد فسيكون لمعادلة درجات الحرية (معادلة قاعدة الأطوار) في الجمل السيليكاتية الشكل التالي:

$$F = C - P + 1$$

إنّ عدد المكونات الرئيسة في المصهورات الطبيعية قد يبلغ تسعة مكونات أو عشرة، وبالتالي فإن عدد درجات حرية الجملة قد يساوي تسع درجات حرية أو عشر، لأنّه يجب أن نحصل على طور واحد في كل عملية تبريد فبالتالي يكون:

$$F = 9 - 1 + 1$$

أي $F = 10$. وبالتالي فإنه يجب علينا استعمال فراغ ذي تسعة أبعاد أو عشرة حتى نستطيع تمثيل مثل هكذا جملة وتوصيفها.

إلّا أنّه، ولحسن الحظ، فإنّ تبلور المهل الطبيعي يحدث على مراحل تدريجياً، فيكون على شكل سلسلة أو سلسلتين أو ثلاثة سلاسل متدرجة من العمليات، كل سلسلة تتضمن بضعة مركبات فقط من المركبات الكلية الطبيعية كثيرة العدد. وبالتالي فإنّه يُمكن بالتالي تمثيل عمليات تبلور المهل السيليكاتية من خلال جمل ثنائية أو ثلاثية تمثل كل منها مرحلة من مراحل تبرد الماغما.

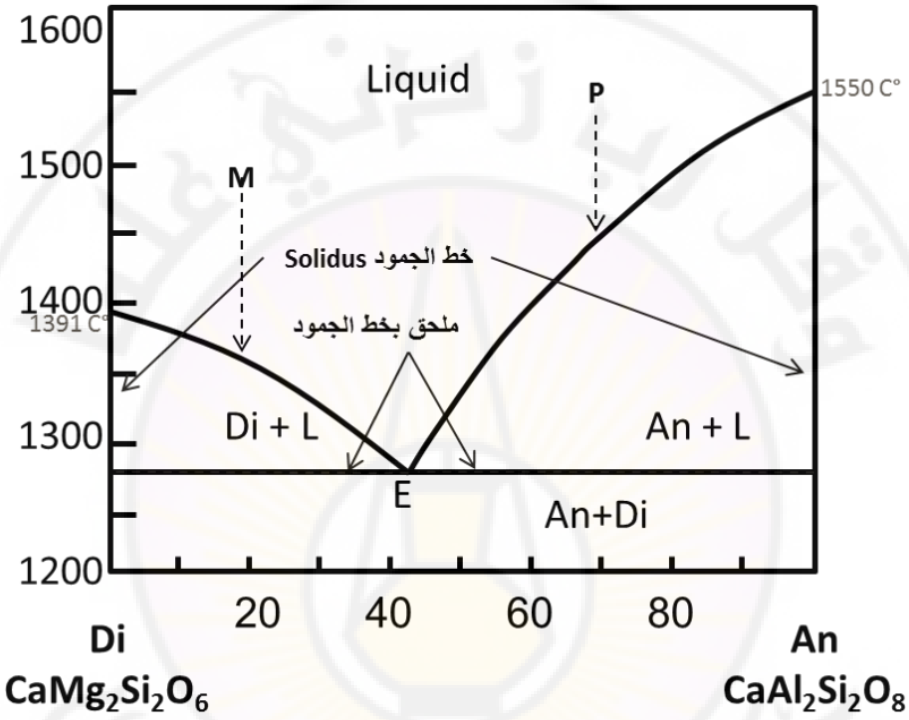
يُمكننا الآن وبعد كل ما تقدم أن نبدأ بدراسة المزيج الحرج التصلدي ومن ثم المحاليل الصلبة.

2.2.1 المزيج الحرج التصلدي Eutectic Mixture

المزيج الحرج التصلدي أو المزيج سهل الانصهار هو مزيج من مكونين أو أكثر، وهذه المكونات صحيح أنّها لا تتفاعل عادةً لتشكيل مادة كيميائية جديدة إلّا أنّ هذه المكونات تحد أو تثبط من تبلور بعضها عند نسب معينة، ما يؤدي إلى جملة ذات نقطة انصهار أدنى من كل المكونات.

تُعد الجملة ثنائية المكون والتي تشكل مزيجاً حرجاً تصلدياً (Binary System With Eutectic) من أسهل الجمل، ومثال ذلك الجملة التي يشترك فيها الانورتيت

($CaAl_2Si_2O_8$) والديوبسيد ($CaMgSi_2O_6$). الأول فيها هو أول من زمرة البلاجيوكلاز والثاني هو أول من زمرة البيروكسين المائل. العلاقة التي أظهرتها التجربة تتوضح في الشكل 9.



الشكل 9. مخطط أطوار الجملة ثنائية المكون أنورتيت – ديوبسيد والتي تشكل مزيجاً حرجاً تصلدياً. L= Liquid (سائل)، E= Eutectic نقطة الإيوتكتيك والتي يلتقي فيها خطا السيولة لكل من المصهورات الغنية بالأنورتيت والمصهورات الغنية بالديوبسيد، تركيب الجملة في النقطة E يدعى بالتركيب الإيوتكتيكي.

إنّ المزيج الحرج التصلدي يحدث عندما تكون:

1- المادتان مختلفتان بالبنية البلورية كما في الأنورتيت والديوبسيد.
2- مختلفتان بالتركيب كما في الأنورتيت والديوبسيد.
3- يوجدا معاً في الحالة المنصهرة.
4- ينفصلان عن بعضهما عندما يتبلورا ويتصلبا وبالتالي نحصل على خط شاقولي هو خط الجمود (Solidus) الذي تمثل نقاطه الأطوار الصلبة وكذلك نحصل منها على تركيب الاجسام الصلبة المتشكلة.

والسبب في أنّ هذا الخط شاقولي يعود إلى أن تركيب الطور الصلب يمثل أحد المكونين تمثيلاً نقياً (صفر من المكون الاخر) ولا يُمكن الحصول على مزيج من المكونين في الحالة الصلبة.

إذا صهرنا مزيجاً من الأنورتيت والديوبسيد في جفنة بلاتينية ثم تركنا هذا المصهور ليبرد بالتدريج وببطء وتحت ضغط ثابت فسيكون الجسم الصلب الناتج مزيجا من البلورات المنفصلة لكلا الفلزين.

مثال عن الجمل الحرجة التصلدية:

2.2.1.1جملة ثنائية المكون ذات أيوتكتيك بسيط. جملة ديوبسيد-أنورتيت Di –An

يبين الشكل 9 أن نقطة أنصهار الأنورتيت هي عند الدرجة (C° 1550) والديوبسيد (C° 1391). وإنّ منحنيات نقطة الانصهار (أو التجمد) تتقابل في الدرجة C 1270 (النقطة E) حين يكون التركيب (% 58) ديوبسيد و (% 42) أنورتيت.

- النقطة M: في المصهور الغني بالديوبسيد أكثر من الأنورتيت (كما في النقطة M)، إذا ما قمنا بالتبريد التدريجي، ستكون بلورات الديوبسيد هي أول البلورات التي تتشكل وتترسب من المصهور، بعد ذلك تتابع حرارة التبلور الأولى انخفاضها بثبات.
- النقطة P: في المصهور الغني بالأنورتيت، تعطي هذه المصهورات بالتبريد بلورات مبكرة التشكل من الأنورتيت.
- يُمثل المنحني (DE) نقاط انصهار مزيج غني بالديوبسيد، كما يبين المنحني (AE) نقاط انصهار مزيج غني بالأنورتيت. إذاً هذين الخطين أو المنحنيين يمثلان خطي السيولة.
- تُعد النقطة E نقطة التقاء المنحنيين ذات أهمية خاصة وتدعى الحرارة الحرجة التصلدية (Eutectic Temperature) والتركيب الذي يعود لِـ E يدعى بالمزيج الحرج التصلدي (Eutectic Mixture) أو التركيب الإيوتكتيكي كما هو مبين في الشكل 9.

بناءً على مخطط الأطوار هذا يُمكننا مناقشة عدة حالات، مثل: التبلور المتوازن، التبلور المجزأ، الانصهار المتوازن والانصهار الجزئي.

الحالة الأولى: التبلور أو التبريد.

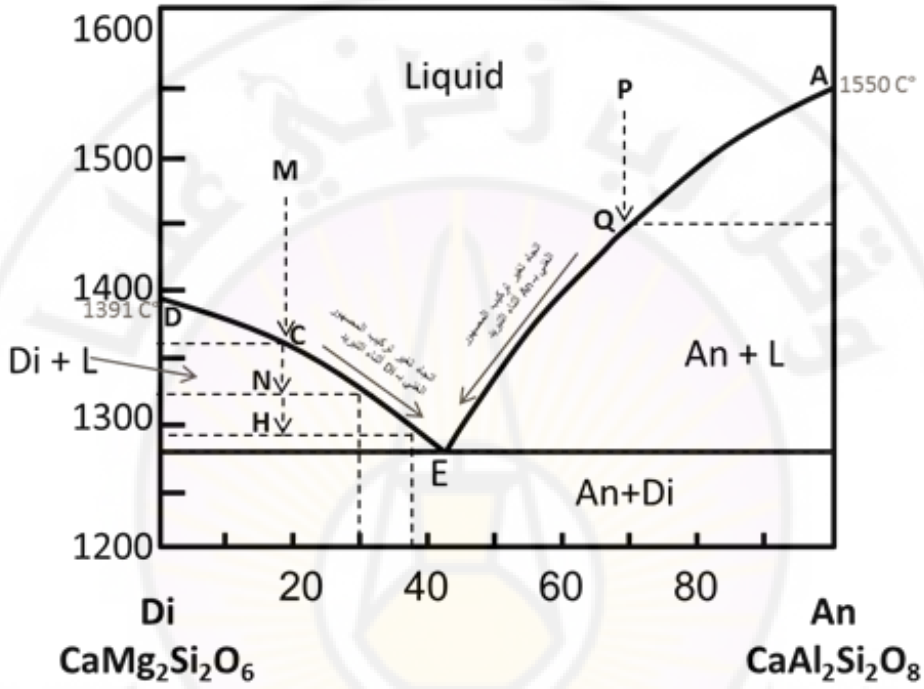
حالة تبلور متوازن (Equilibrium Crystallization)

في الشكل 10، إذا بدأنا بتبريد جملة (مصهور) غنية بالديوبسيد تتكون من (20%) أنورتيت و (80%) ديوبسيد (النقطة M)، فسوف تبدأ نويات البلورات بالتشكل وتحاول الانتظام إلى أن نصل إلى النقطة C التي درجة حرارتها أقل من الدرجة 1391 C° (نقطة انصهار الديوبسيد النقي) حيث تبدأ بلورات الديوبسيد (الطور الصلب) بالظهور ونحصل بالتالي على مصهور من الديوبسيد والأنورتيت وبلورات من الديوبسيد، أي نحصل على طورين، طور صلب مكون من 100% ديوبسيد أي أنه طور نقي تماما مكون من الديوبسيد، وطور سائل يتكون من مزيج من أنورتيت و ديوبسيد. بمواصلة التبريد نصل للنقطة N فرضاً وعندها يكون أيضاً لدينا طور صلب مكون من 100% ديوبسيد وطور سائل يتكون من مزيج من (30%) أنورتيت و (70%) ديوبسيد، ونحصل على هذا التركيب للمصهور من خلال إسقاط نقطة التقاطع المأخوذة من N نحو اليمين على خط السيولة ثم على المحور الافقي للنسب المئوية للتركيب كما في الشكل 10. ومع استمرار التبريد سيتغير تركيب المصهور السابق من C إلى E وذلك بسبب انفصال بلورات من الديوبسيد، والتي يزداد تشكلها باستمرار التبريد وينتقل السائل إلى درجة حرارة جديدة أخفض والوصول إلى النقطة H مثلاً ولتكن الدرجة (°C 1290) مثلاً حيث يتشكل طوران أيضا: طور صلب جديد يتكون من ديوبسيد نقي وطور سائل يتركب من (37%) أنورتيت، أي يغتني المصهور بالأنورتيت عند التبريد وذلك بسبب انفصال بلورات الديوبسيد باستمرار حتى نصل إلى النقطة E في الدرجة (°C 1260) وهنا يكون تركيب المصهور الأخير (58%) ديوبسيد (42%) أنورتيت.

في النقطة E يبدأ تبلور الأنورتيت أيضاً إضافة للديوبسيد وتثبت درجة الحرارة والتركيب للمصهور حتى نهاية التبلور حيث يختفي السائل تماماً، ويكون التركيب النهائي للجملة (الجسم الصلب المتبلور) هو نفس تركيب المصهور الأولي (20% أنورتيت و 80% ديوبسيد) و هذا في حال كانت عملية التبريد هي عملية تبلور متوازن.

في حال انطلقنا من مزيج أولي غني بالأنورتيت وليكن تركيبه 30% ديوبسيد (النقطة P)، نبدأ التبريد وتنخفض الحرارة وفق الخط PQ فإنّه عند النقطة Q سيبدأ تبلور الأنورتيت

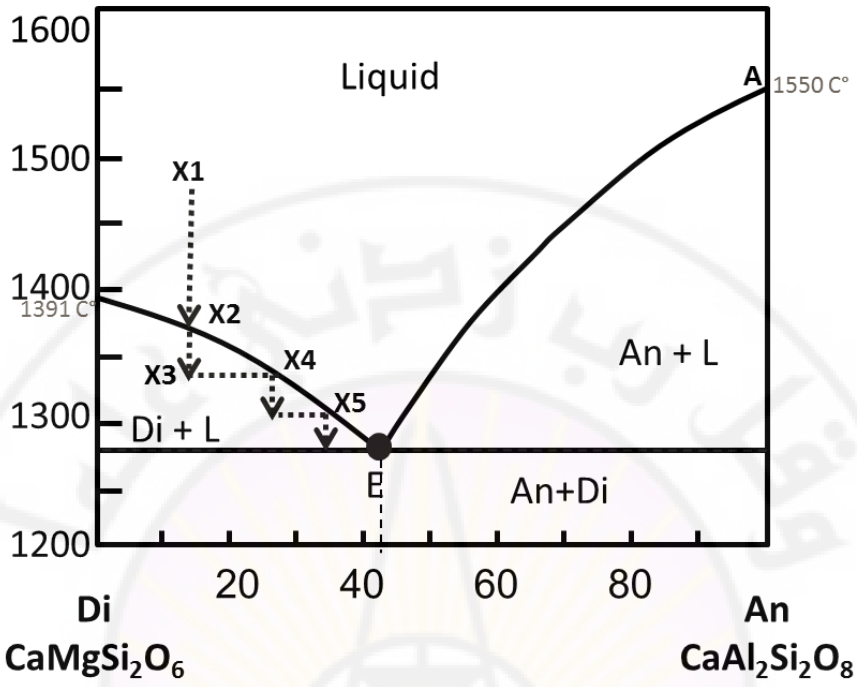
أولاً. نجد نفس المناقشة السابقة تماما، اذ يستمر التبلور مع التبريد ويتغير تركيب المصهور حسب المنحني QE. عند النقطة E يكون للسائل نفس التركيب سواء أتينا من يمين الخط أو يساره.



الشكل 10. مخطط أطوار الجملة ديوبسيد – أنورتيت. يوضح الشكل عملية التبلور المتوازن.

حالة تبلور مجزأ (Fractional Crystallization)

أمّا في حال عملية تبلور مجزأ (الشكل 11)، وبدأنا بتبريد نفس المصهور السابق (20% أنورتيت و80% ديوبسيد، النقطة X1) وعند الوصول إلى خط السيولة وبدء ظهور الطور الصلب فإن هذه البلورات المتشكلة تزال من المصهور أولاً بأول، وعند كل مرة تُعزل فيها البلورات المتشكلة عن المصهور تبدأ عملية تبلور جديدة بدءاً من التركيب الجديد للمصهور. ويكون تركيب الجسم الصلب النهائي يختلف عن تركيب المصهور الأولي.



الشكل 11. مخطط أطوار الجملة ديوبسيد – أنورتيت. يوضح الشكل عملية التبلور المجزأ.

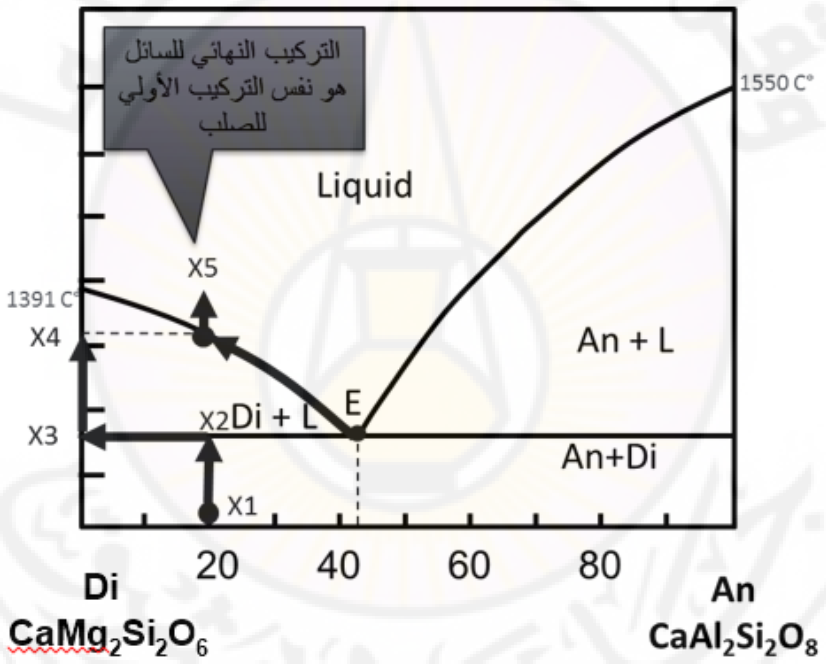
الحالة الثانية: الانصهار أو التسخين

عند اجراء عملية معاًكسة أي عملية صهر بدلا من التبريد. يتبع صهر مزيج من الديوبسيد والأنورتيت نفس النمط السابق تماما ولكن مقلوباً، وهنا أيضا يُمكن تمييز نوعين من عمليات الانصهار:

حالة الانصهار المتوازن (Equilibrium Melting)

نبدأ بتسخين مزيج من بلورات الأنورتيت والديوبسيد (أطوار صلبة) ذي تركيب معين (الشكل 12). يظهر المصهور لأول مرة عند درجة الحرارة الحرجة التصلدية ويملك هذا السائل التركيب الحرج التصلدي ولن يتغير تركيب المزيج أو درجة حرارته حتى ينصهر تماماً أحد الفلزين كاملاً (بحسب التركيب الأولي للجسم الصلب إن كان أغنى بالأنورتيت (فيبدأ انصهار الديوبسيد) أم بالديوبسيد (فيبدأ انصهار الأنورتيت))، وعندها تتابع درجة الحرارة ارتفاعها وذلك عندما تنصهر البقية الباقية من الفلز الأخر، وتتغير نقطة الانصهار حسب المنحني ED أو حسب المنحني EA وذلك حسب تركيب الجسم الصلب الأولي إن

كان أغنى ببلورات الديوبسيد أو أغنى ببلورات الأنورتيت. ومما يجدر ملاحظته أن خط الجمود (Solidus) في الشكل يتألف من الخطوط الشاقولية المستقيمة الموجودة على جانبي المخطط أي من DX و AY ويُعد الخط الافقي XY خطاً ملحقاً به. ويبقى المصهور المتشكل أولاً بأول في حالة توازن مع الجسم الصلب المتبقي طوال مرحلة الانصهار في أثناء ارتفاع درجة الحرارة، ثم يتوقف الانصهار عندما يستنفذ الطور الصلب المتبقي كلياً ويكون التركيب النهائي للمصهور المتشكل هو نفس تركيب الجسم الصلب الأولي. وذلك كله في حال كان الانصهار انصهارا متوازناً (Equilibrium Melting).



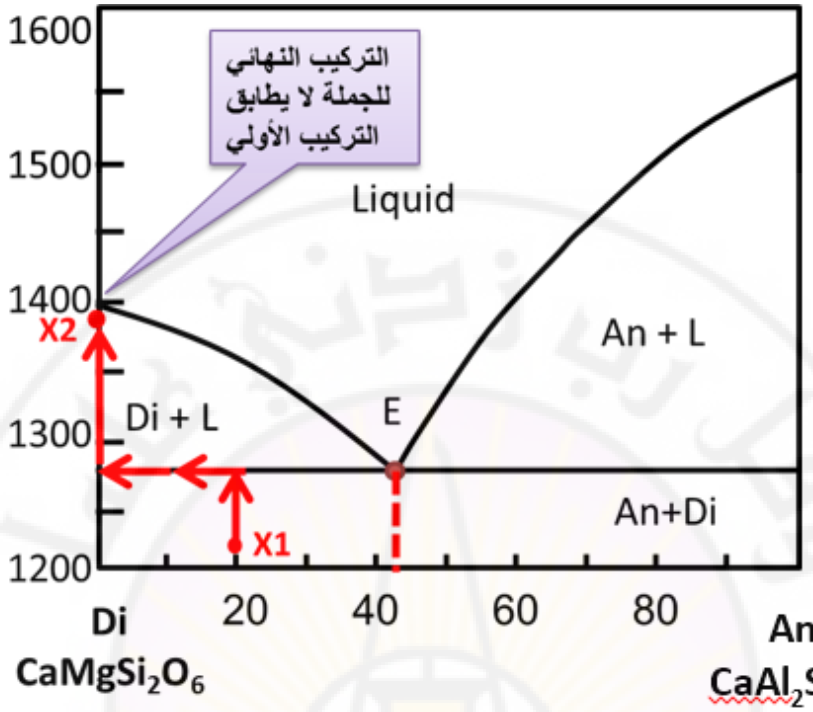
الشكل 12. مخطط أطوار الجملة ديوبسيد – أنورتيت. لاحظ أن التركيب النهائي (X5) للجملة يطابق التركيب الأولي (X1) للجملة بعد عملية الانصهار المتوازن اعتباراً من جسم صلب غني بالديوبسيد X1. عند بدء التسخين ترتفع درجة الحرارة حتى الوصول إلى درجة حرارة الإيوتكتيك، ثم تثبت درجة الحرارة مع بدء ظهور الطور السائل ذو التركيب الإيوتكتيكي، يستمر ثبات الحرارة حتى صهر كامل الأنورتيت والوصول إلى X3، وأثناء ذلك يبقى السائل ذو التركيب الإيوتكتيكي بحالة توازن مع الصلب المتبقي. عند بلوغ X3 تعاود الحرارة ارتفاعها ويبدأ الطور النقي (الديوبسيد) بالانصهار ويتغير تركيب السائل باتجاه الاغتناء بالديوبسيد (من E باتجاه X5 على خط السيولة). عند بلوغ النقطة X4 يكون كامل الديوبسيد قد انصهر ويكون السائل بلغ النقطة X5. ويكون التركيب النهائي للمصهور الناتج هو نفس تركيب الحملة X1.

حالة الانصهار الجزئي (Partial Melting)

بتسخين جملة أولية صلبة (صخر) كما في النقطة X1 (الشكل 13) فإن أول طور سائل يظهر سيكون له التركيب الإيوتكتيكي عند الحرارة $1274^{o}C$. هذا السائل يتشكل اعتماداً على انصهار إما الديوبسيد وإما الأنورتيت أولاً بحسب التركيب المجمل الأولي (على يسار E أو على يمينها). يفتقر الجسم الصلب المتبقي تدريجياً بأحد المكونين في الصخر (إما أنورتيت أو ديوبسيد بحسب التركيب الأولي للجملة إن كان واقعاً على يسار أو على يمين الإيوتكتيك على الترتيب) والآخذ بالانصهار. عندما يستنفذ أول طور صلب، تتابع درجة الحرارة ارتفاعها. بدون أي عملية انصهار إضافية، حتى بلوغ نقطة انصهار الطور الصلب الوحيد المتبقي.

نقطة الانصهار الجديدة إذاً سوف تقفز بدءاً من$1274^{o}C$ إلى إما $1392^{o}C$ من أجل الديوبسيد النقي (الشكل 13) أو إلى $1553^{o}C$ من أجل الأنورتيت النقي. ما يعني أنه يجب رفع درجة الحرارة $118^{o}C$ أو $279^{o}C$ قبل البدء بالانصهار التالي.

عند بلوغ درجة حرارة انصهار المكون النقي (ديوبسيد أو أنورتيت بحسب التركيب الأولي) يستمر الانصهار حتى نفاذ كامل كمية الطور الصلب وتحوله إلى سائل. ويكون التركيب النهائي للسائل مختلفا عن التركيب الأولي للجسم الصلب.

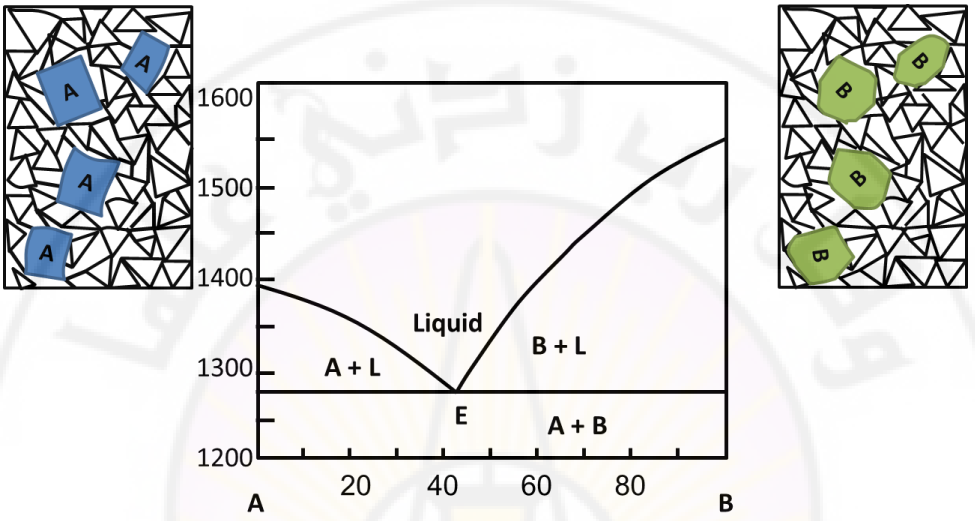


الشكل 13. مخطط أطوار الجملة ديوبسيد – أنورتيت. إذا بدأنا بعملية انصهار جزئي للجملة X1 ذات التركيب الغني بالديوبسيد فإن درجة الحرارة ترتفع حتى بلوغ حرارة الإيوتكتيك، عندها يبدأ الطور السائل بالظهور، هذا السائل المتشكل يتم فقدانه أولاً بأول لتكون الجملة مكونة دائما من الجسم الصلب المتبقي. تثبت درجة الحرارة فيما يستمر انصهار الأنورتيت حتى يصبح الطور الصلب المتبقي هو ديوبسيد نقي، عند هذه المرحلة تكون الجملة مكونة فقط من طور الديوبسيد الصلب النقي ولا وجود للسائل الذي كما قلنا تتم خسارته أولاً بأول، تتابع درجة الحرارة الارتفاع دون أن يحدث أي انصهار وذلك حتى بلوغ درجة حرارة انصهار الديوبسيد النقي (C 1391°) في النقطة X2 وعندها يبدأ انصهار الديوبسيد، ويكون التركيب النهائي للجملة أو للمصهور الناتج مختلفاً عن التركيب الأولي للجملة X1.

ولكن، كيف ينعكس تركيب المصهور الأولي أو البدائي على التركيب النهائي للجسم الصلب المتبلور؟ بمعنى آخر، على أرض الواقع، ما الذي يُمكن استنتاجه من جسم صلب ناتج عن تبلور جملة ثنائية المكون ذات إيوتكتيك بسيط؟

في الحالة العامة، أي في جملة ثنائية المكون A و B مكوناها يشكلان مزيجاً حرجاً تصلدياً (Binary Eutectic) كما في المخطط السابق، فإنّ الجسم الصلب المتبلور والناتج عن تبريد مصهور أولي ذي تركيب غني بالمكون A سيكون على شكل بلورات كبيرة من المكون A ضمن أرضية من بلورات ناعمة من كلا المكونين A و B بتركيب يوافق تركيب

الإيوتكتيك (الشكل 14). أمّا في الحالة المقابلة، أي مصهور أولي غني بالمكون B فإن الجسم الصلب المتبلور سيكون على هيئة بلورات كبيرة من المكون B ضمن أرضية ناعمة من المكونين A وB بنسب توافق التركيب الإيوتكتيكي (الشكل 14).



الشكل 14. يوضح الشكل جملة ثنائية المكون ذات أيوتكتيك. مخطط أطوار بدلالة الحرارة والتركيب عند ضغط ثابت لجملة ثنائية المكون مكوناها A و B. على يسار المخطط نشاهد نسيج من بلورات لها تركيب مجمل يقع في الجانب الغني بالمكون A بالنسبة للإيوتكتيك، حيث يُمكن أن نميز بلورات كبيرة من A ضمن أرضية من بلورات صغيرة من A و B بنسب أيوتكتيكية. على يمين المخطط يُمكن مشاهدة نسيج من بلورات لها تركيب مجمل يقع على الجانب الغني بالمكون B بالنسبة للإيوتكتيك، حيث يُمكن تمييز بلورات كبيرة من B ضمن أرضية من بلورات ناعمة من A و B بنسب أيوتكتيكية.

2.2.2 المحاليل الصلبة Solid Solutions

ما هو المحلول الصلب؟

المحلول الصلب هو مزيج من أجسام صلبة مبلورة توجد معاً على شكل جسم صلب مبلور واحد، أو بنية شبكية بلورية واحدة. وإن الأجسام التي تشكل محالياً صلبة يكون لها بنى بلورية متطابقة. بطريقة أخرى فإن المحلول الصلب هو خليط من مادتين صلبتين بلوريتين الذي يُتعامل معه وكأنه مادة صلبة بلورية جديدة، أو كشبكة بلورية جديدة حيث تستبدل ذرات أو أيونات أو جزيئات مادة ما ذرات أو أيونات أو جزيئات مادة أخرى في حالتها البلورية الأخرى.

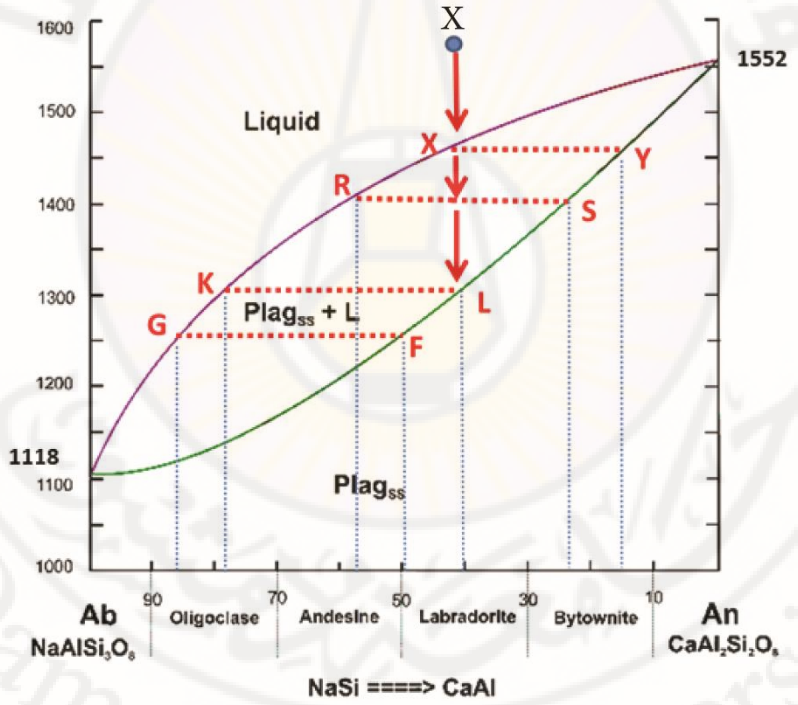
تشكل المحاليل الصلبة عديداً من السبائك فمثلاً يشكل كل من الذهب والنحاس محاليل صلبة بحيث تستبدل بعض من ذرات النحاس من الشبكة البلورية للنحاس بذرات من الذهب. وفي الحقيقة تتوزع ذرات الذهب في الشبكة البلورية للنحاس بطريقة عشوائية مما يسمح بوجود أكثر من تركيب محتمل لسبيكة الذهب–النحاس.

مثال آخر: مجموعة الأوليفين، وعلى وجه الخصوص السلسلة فورستريت–فاياليت. هذه السلسلة تحتوي على تراكيب تتراوح بين فورستريت (Mg_2SiO_4) وصولاً للفاياليت (Fe_2SiO_4). هذا المكونان (End–Members) أو المركبان لهما بنية بلورية متطابقة ويشكلان محلولاً صلباً تبادلياً يُمكن أن يتراوح بدءاً من أوليفين غني بالمغنزيوم بنسبة 100% Mg وصولاً إلى أوليفين غني بالحديد بنسبة 100% Fe، بما في ذلك كل النسب الوسطية التبادلية بينهما، مع خصائص فيزيائية تتغاير تغايراً طفيفاً بين فلزات الفورستريت والفاياليت.

إنّ أشهر الأمثلة عن الجمل ثنائية المكون التي تُبدي سلسلة من المحاليل الصلبة هو سلسلة البلاجيوكلاز حيث يشكل الأنورتيت ($CaAl_2Si_2O_8$) والألبيت ($NaAlSi_3O_8$) طرفي (فلزات النقية End–Members) هذه السلسلة.

ويبين الشكل 15 مخطط الأطوار لسلسلة البلاجيوكلاز، فإنّ نقطة انصهار الأنورتيت النقي هي (1552 °C) كما أن نقطة انصهار الألبيت النقي هي (1118 °C) وينصهر مزيجهما في نقطة متوسطة تقع بين هذين الحدين بحسب التركيب. مثلاً يُمكن لمزيج مركب من 40% ألبيت أن يُبَرّد إلى الحرارة (1470 °C) قبل أن تظهر فيه البلورات الصلبة (النقطة X من الشكل 15). ولا يكون تركيب البلورات الأولية التشكل نفس تركيب المصهور أو نفس تركيب الأنورتيت الصافي، إنما يكون لها تركيب يقع في مكانٍ ما بين هذين التركيبين الحدّين (تركيب النقطة Y). حالما تبدأ بلورات التركيب Y بالتشكل يصبح المصهور فقيراً بالأنورتيت وغنياً بالألبيت، عندئذٍ تتناقص درجات انصهاره بالتدريج وذلك وفق الخط XK. بفرض أن التبلور هنا هو تبلور متوازن فإن البلورات الأولية التشكل ستبقى معلقة في المصهور، وبالتالي فإنها وعندما تنخفض درجة الحرارة ينبغي عليها أن تتفاعل مع المصهور لتشكل محلولاً صلباً عالي الاكتفاء بالألبيت، ولهذا يكون المصهور المتبقي

في أي درجة حرارة عند أي نقطة من الخط XK متوازناً مع الجسم الصلب الغني بالأنورتيت، وهكذا يتغير تدريجياً تركيب كل من الجسم الصلب والسائل، وتعطي نقاط الخط XK تركيباً السائل في أي درجة محددة من الحرارة كما تعطي نقاط الخط YL تركيب الجسم الصلب وذلك في درجات حرارة معينة. مثلاً يكون السائل ذو التركيب R متوازناً مع البلورات ذات التركيب S في درجة الحرارة المساوية إلى (1450 °C). وينتهي تبلور هذا المزيج (الـ 60% أنورتيت) تماماً عندما يصل المزيج الأخير المتبقي إلى التركيب K، وعندما نحلل البلورات الناتجة فسيكون لها تركيب النقطة L الذي يشبه بالطبع تركيب المصهور الأولي أو المصهور الأصلي.



الشكل 15. مخطط أطوار البلاجيوكلاز فلدسبار. نقطة انصهار الأنورتيت النقي 1552 درجة، نقطة انصهار الألبيت النقي 1118 درجة. 1470 درجة تمثل بداية ظهور الطور الصلب أثناء تبريد الجملة ذات التركيب An60Ab40. يتغير تركيب المصهور أثناء التبلور من X إلى G بحيث يصبح أفقر بالأنورتيت. طالما أن البلورات معلقة في المحلول فهي بحالة تفاعل دائم معه لتشكل محلولاً صلباً عالي الاكتفاء بالألبيت. التركيب النهائي للجسم الصلب المتبلور هو نفس تركيب المصهور الأولي.

في حال كانت العملية انصهاراً وليست تبلوراً، عندما نسخن بلورات البلاجيوكلاز فإنّ أول سائل يُمكن أن يتشكل سيكون تركيبه غنياً بسيليكات الالومينيوم الصودية أكثر من غنى البلورات به، مثلاً لو أنّ البلورات (النقطة F) تحتوي على 50% ألبيت فإن المصهور الأولي (النقطة G) سيحتوي على 87% من الألبيت وعلى 13% من الأنورتيت ويتغير تركيب كل من السائل المتشكل والجسم الصلب المتبقي عند ارتفاع درجة الحرارة (وذلك على طول الخط GKX والخط FLY على الترتيب كما في الشكل 15).

يّدعى الخط العلوي من الشكل 15 الذي يبين تركيب الطور السائل ويفصل الطور السائل عن سائل+بلاجيوكلاز باسم خط السيولة كما يدعى الخط السفلي من الشكل 15 والذي يفصل الطور الصلب عن سائل+بلاجيوكلاز باسم خط الجمود أو خط الصلابة لتلك الجملة.

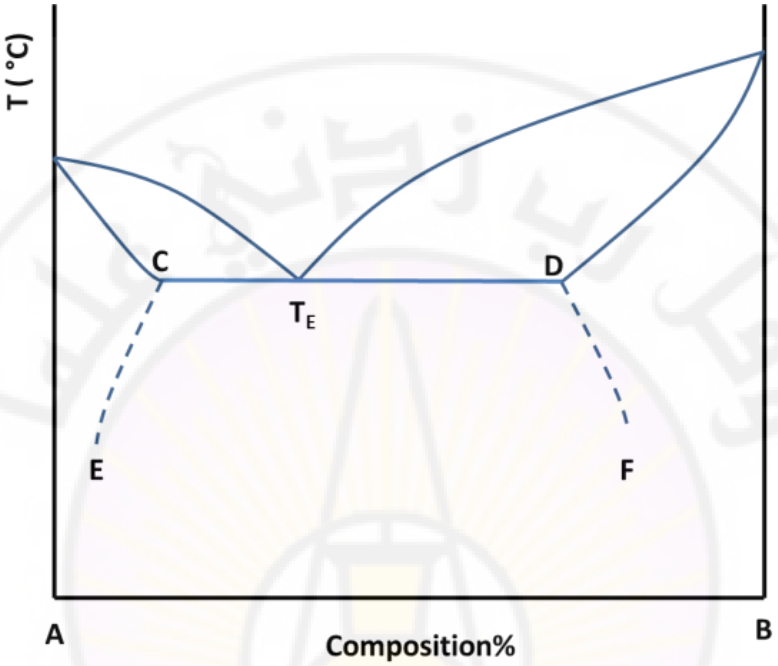
2.2.3 الجمل الثنائية المعقدة Complex Binary System

2.2.3.1 اجتماع التركيب الحرج التصلدي مع المحاليل الصلبة Combination of Eutectic and Solid Solution

يُبين الشكل 16 أبسط مزيج من السائل الحرج التصلدي والمحلول الصلب، في هذه الجملة نجد أنّ كل مركب تنخفض نقطة تصلبه عن نقاط تصلب المكونات الرئيسية كما في الشكل 16 وتُشكل أجساماً صلبة لا تتبلور لوحدها كمركبات نقية صرفة نهائية.

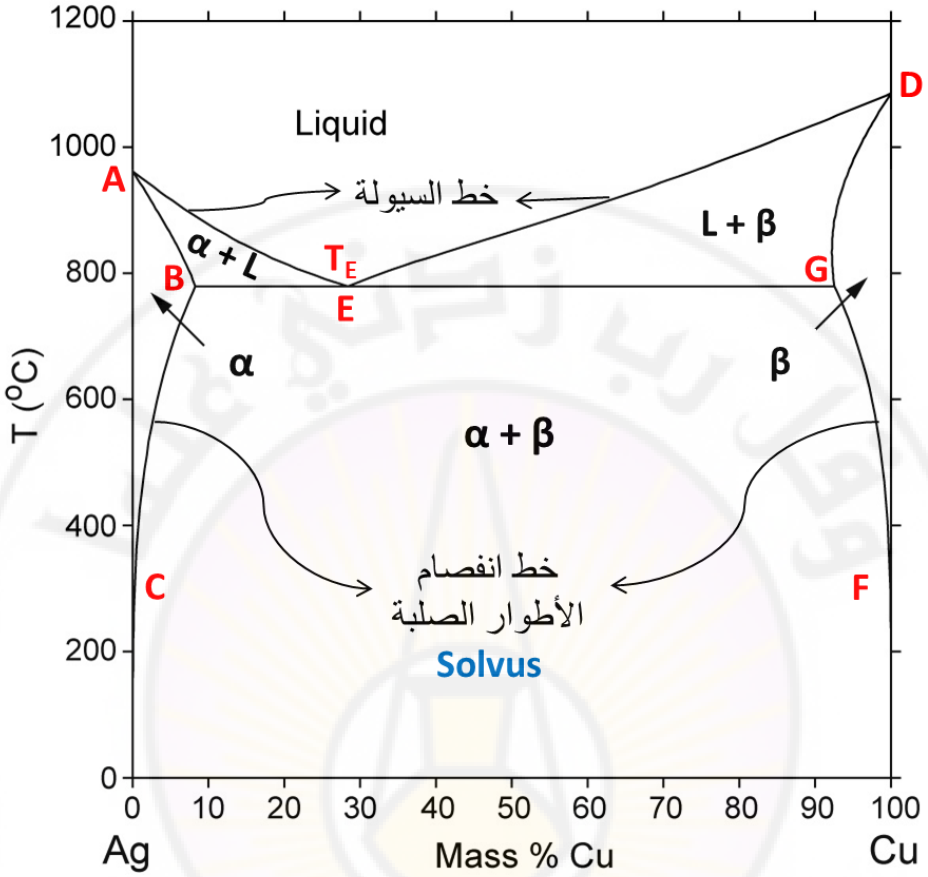
في أثناء تبريد أي مصهور في الجملة وعند الوصول إلى درجة حرارة معينة ستكون البلورات المتشكلة بعد هذه الدرجة من الحرارة مزيجاً بين التركيبين C و D ويمثل الخطان CE، DF التغير النظري في تركيب الاجسام الصلبة في درجات حرارة أقل من درجة حرارة نقطة الانصهار. أي يُمكن تلخيص ما سبق بالقول إنّه في هذا النمط من الجمل يتشكل بين المكونين محاليل صلبة محدودة الانحلالية (حيث يُمكن أن يوجد أحد المكونين منحلاً في الآخر بالحالة الصلبة عند تراكيب ودرجات معينة من الحرارة) وفي نفس الوقت يتشكل بين هذه المحاليل الصلبة مزيج حرج تصلدي وبالتالي فإنّ المكونات تتواجد مع بعضها في الحالة السائلة (المنصهرة) لكنها في الحالة الصلبة توجد مع بعضها على شكل سبائك مكونة من محاليل صلبة للمكون A في B متَضمنّة ضمن محاليل صلبة للمكون B في A،

أو بالعكس بحسب التركيب الأولي للجملة. وبالنتيجة تمثل الجملة اجتماعاً للمحلول الصلب مع المزيج الحرج التصلدي.



الشكل 16. مخطط نظري لجملة ثنائية تُظهر كلاً من المزيج الحرج التصلدي والمحلول الصلب.

وكمثال على هذا النوع من الجمل ندرس جملة نحاس – فضة (الشكل 17) حيث يُمكن للنحاس أن ينحل في الفضة انحلالية محدودة ويُمكن للفضة أن تكون منحلة في النحاس انحلالية محدودة أيضاً، وفي الوقت نفسه فإن الأجسام الصلبة المتبلورة يوجد بينها تصلد ثنائي حرج أو إيوتكيتيك.



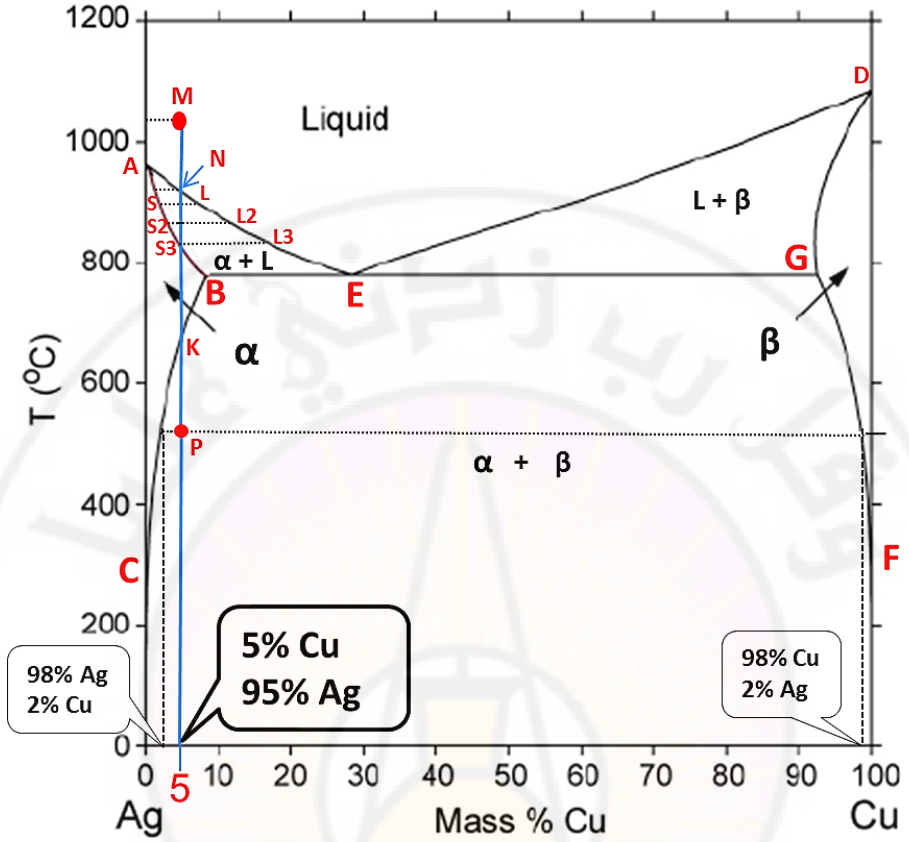
الشكل 17. مخطط الأطوار للجملة نحاس – فضة. AED خط السيولة، ABEGD خط الصلابة، المنطقة خلف ABC هي نطاق الانحلالية المحدودة للنحاس في الفضة (لاحظ أنه ليس خطا شاقولياً). BC هو خط انفصام الأطوار الصلبة (Solvus) وهو يفصل محلول صلب واحد عن مزيج من الأطوار الصلبة. سبائك محلول النحاس في الفضة تشكل الطور ألفا. سبائك محلول الفضة في النحاس تشكل الطور بيتا.

الخط AED هو خط السيولة والخط ABEGD هو خط (الصلابة). لاحظ وجود نسبة معينة من انحلالية محدودة وذلك لأن خط الجمود ليس خطاً شاقولياً، هذا ويدعى الخط BC الذي يقع تحت خط الجمود باسم خط انفصام الاطوار الصلبة (كذلك الخط GF).

ويُمكن أن يوجد النحاس منحلاً في الفضة وذلك في أي درجة من درجات الحرارة وفي أي تركيب يقع في المنطقة المحصورة بين محور درجة الحرارة والمنحني ABC وتدعى السبائك التي تتشكل في هذه المنطقة باسم المحلول الصلب (α) كما يقوم الخط GFD

بتأثير مماثل لتأثير الخط ABC حيث يفصل المحاليل الصلبة (β) للفضة في النحاس. تتشكل في الجملة خليطة حرجة التصلد إذا ما وُجد النحاس مع الفضة بنسبة تفوق الـ 8,8% ويتركب المزيج الحرج التصلدي من نسبة قدرها 71,9% من الفضة ونسبة قدرها 28,1% من النحاس، ودرجة حرارة انصهاره هي 779,4 °C وتكون مكوناته الحبيبية مؤلفة من المحلول الصلب (α) والمحلول الصلب (β). أي تكون نواتج التركيب الحرج التصلدي عبارة عن حبيبات من المحلول الصلب (α) والمحلول الصلب (β) وإذا ما كان احتواء النحاس في المصهور أعلى من تركيبه عند الايوتكتيك أي أكبر من 28,1% (أي أكبر من نسبته التي تعطي التركيب الحرج التصلدي)، حيث يقع التركيب على يمين E، فإنّ النواة المتبلورة أولاً ستكون مشكلة من المحلول الصلب (β)، أما إذا كانت نسبة احتواء النحاس أقل من ذلك فستكون النواة مؤلفة من المحلول الصلب (α).

ولفهم الامور السابقة سنعرض مسار تبرُّد سبيكة مصهورة موجودة في درجات عالية من الحرارة تتجاوز الـ 1000 °C ومراحله، وتتركب السبيكة من النحاس بنسبة قدرها 5% ومن الفضة بنسبة قدرها 95% (النقطة M من الشكل 18).



الشكل 18. مخطط الأطوار للجملة نحاس–فضة. AED خط السيولة، ABEGD خط الصلابة، المنطقة خلف ABC هي نطاق الانحلالية المحدودة للنحاس في الفضة (لاحظ أنه ليس خطا شاقولياً). BC هو خط انفصام الأطوار الصلبة (Solvus) وهو يفصل محلول صلب واحد عن مزيج من الأطوار الصلبة. سبائك محلول النحاس في الفضة تشكل الطور ألفا. سبائك محلول الفضة في النحاس تشكل الطور بيتا.

عند خفض درجة الحرارة لذلك المصهور، أي عند تبريده والوصول إلى النقطة N على خط السيولة، سيبدأ تشكل الطور الصلب (التبلور) من المصهور الذي كان متجانساً، وعند الانتقال إلى خطوة حرارية جديدة سينفصم المصهور (الجملة) إلى سائل جديد يوافق تركيبه النقطة L_1 ويُحسب هذا التركيب من نقطة تقاطع العمود المُنزل من هذه النقطة على محور النسب المئوية، وإلى طور صلب يوافق تركيبه تركيب النقطة S1 (مسقطها على محور التراكيب) فإذا استمر التبريد إلى درجة حرارة أخفض، تنتقل الجملة إلى نقطة حرارية جديدة أخفض من النقطة الاولى معطيةً بذلك طورين جديدين، طور سائل يوافق تركيبه تركيب النقطة L_2 وطور صلب يوافق تركيبه تركيب النقطة S_2. وإذا استمر التبريد إلى

درجة حرارية جديدة منخفضة أكثر من درجة الحرارة السابقة فإنّ السبيكة تتصلب على صورة محلول صلب (خلف ABC)، أي لن يوجد هنا أي طور سائل على الاطلاق. ويظل طور المحلول الصلب سليماً باستمرار انخفاض درجة الحرارة وذلك حتى درجة الحرارة الموافقة للنقطة K حيث يبدأ الطور النحاسي β بالظهور بطور مترسب مختلط بالمحلول الصلب α وسبب هذا التغير هو نقصان انحلالية النحاس في الفضة الذي يمثله الخط BC الذي يعبر عن حد انحلالية المعدنين في الحالة الصلبة بدرجات الحرارة أدنى من حرارة الإيوتكتيك، وعندما نصل إلى درجة حرارة توافق النقطة P فإنّنا سنحصل على جسم صلب آخر وهو β ضمن الجسم الصلب α أو بمعنى كمّي سنحصل على طور صلب جديد يحتوي على 98% من الفضة و 2% من النحاس يحتوي طور صلباً آخراً مكوناً من 2% فضة و 98% نحاس. اذاً فالطور الجديد ليس نحاساً صرفاً ولا يُمكن أن يكون كذلك. هذا ويسمى الخط GF، BC باسم خط solvus او خط انفصام الاطوار الصلبة.

2.2.3.2 المزيج ذو التصلد الثنائي الحرج Double eutectic

يُمكن أن تؤلف جملة السيليكا والنيفيلين ثلاثة أجسام صلبة تختلف في التركيب بعضها عن بعضها الآخر كما في الشكل 19:

أولها هو SiO_2 الذي يوجد على صورة تريديميت Tridymite (شكل بوليمورفي عالي الحرارة من أشكال الكوارتز).

وثانيها هو النيفيلين ($NaAlSiO_4$)

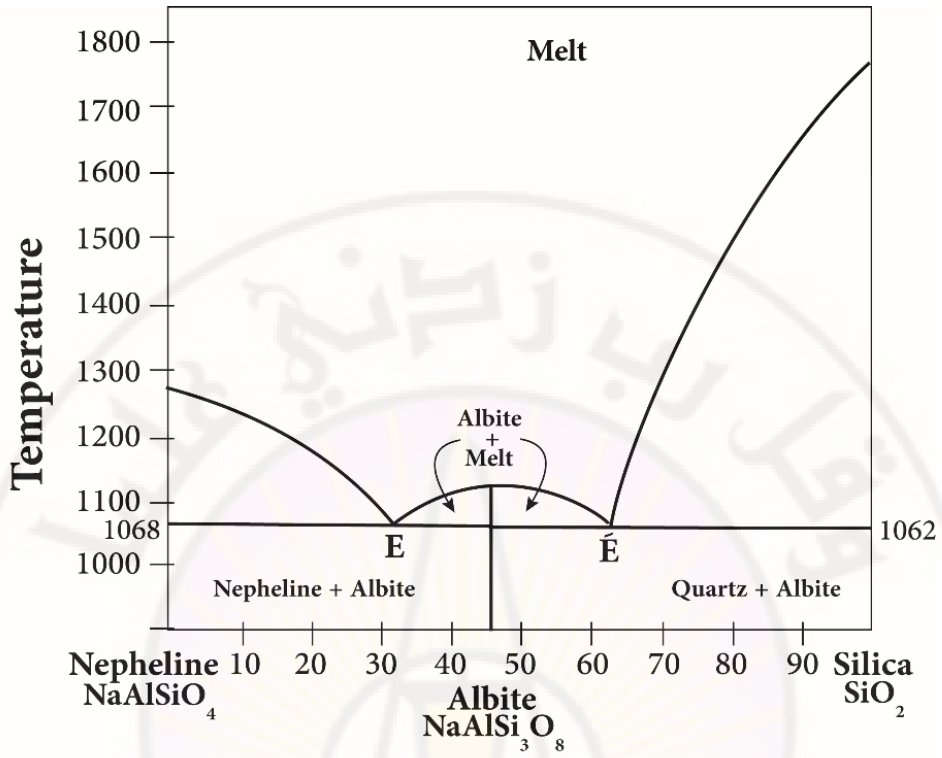
وثالثها هو الألبيت ($NaAlSi_3O_8$)

وعلى أي حال فهناك مكونان فقط في تلك الجملة لأن إحدى المواد السابقة يُمكن اشتقاقها من المادتين الآخرتين. وحسب قاعدة الأطوار لا يُمكن للأطوار الثلاثة السابقة الذكر أن توجد معاً وفي نفس الوقت، لأنه لو حدث هذا الأمر لكان مجموع عدد الأطوار التي توجد معاً وفي نفس الوقت يساوي أربعة أطوار: ثلاثة منها صلبة والرابع طور سائل، وسيعطي هذا الأمر قيمة سلبية لعدد درجات الحرية لأن:

$$F = C - P + 1$$
$$= 2 - 4 + 1 = -1$$

وهذا غير ممكن. بالتالي يُمكن أن توجد معاً وفي نفس الوقت أحد الزوجين: السيليكا والألبيت أو النيفيلين والألبيت إضافة إلى السائل، ليكون هذا السائل مكوناً من كلا الزوجين لوحدهما (أي إما أن يكون سائلاً مكوناً من السيليكا والألبيت ويكون بتماس مع الطورين الصلبين للسيليكا والألبيت، أو أن يكون مكوناً من النيفيلين والألبيت ويكون بتماس مع الطورين الصلبين من النيفيلين والألبيت)، وهذا السائل هو سائل حرج التصلد كما هو مبين في الشكل 19 لهذا يختلف شرح هذا المخطط عن الحالة المبينة في الشكل 18 لأنّ أي مصهور هنا سيحاول في أثناء التبريد أن يقترب من أحد المزيجات حرجة التصلد ويعتمد ذلك على المزيج الأولي المختار أي على التركيب الطبيعي الذي قد يكون غنياً أو فقيراً بالسيليكا أكثر من غناه بالألبيت الصافي.

بحسب المخطط (الشكل 19)، يتعذر وجود بلورات السيليكا مع بلورات النيفيلين في نفس المصهور، كذلك يبين المخطط تعذُّر وجود الأطوار الثلاثة المحتملة معاً، ولفهم مراحل تبرّد مصهورات مختلفة التركيب في هذه الجملة يجدر بنا أن نجري مقاطع تبلورية على المخطط السابق، ولهذا سنناقش ومن أجل هذه الغاية حالة تبرّد مصهورات مختلفة المحتوى أو التركيب من السيليكا وبالتالي من النيفلين كما هو مبين في الشكل 20.



الشكل 19. مخطط أطوار الجملية سيليكا–نيفيلين. لاحظ تعذُّر وجود الأطوار الأربعة سائل، وألبيت، ونيفيلين، وكوارتز معاً وفي نفس الوقت على المخطط، لاحظ أيضاً تعذر وجود السيليكا (كوارتز) مع النيفيلين في الحالة الصلبة معاً وفي نفس الوقت.

على الشكل 20 يُمكن مناقشة عدة حالات لتبلور تراكيب مختلفة ضمن الجملة **سيليكا – نيفيلين:**

- **جملة ذات تركيب أولي فقير بالسيليكا A:**

يكون المصهور الموجود في هذا الوضع فقيراً بالسيليكا لأننا أكثر قرباً إلى النيفيلين من السيليكا، وعندما يقطع هذا المصهور خط السيولة (النقطة a_1) بنتيجة التبريد تبدأ بلورات النيفيلين بالظهور، وتُعرف درجة الحرارة التي يبدا عندها النيفيلين بالظهور من تقاطع المستقيم الموازي لمحور التراكيب والمار من a_1 مع محور درجات الحرارة. نسبة الطور الصلب هنا تكاد تكون الصفر تقريباً أو أعلى بقليل، أي بالكاد يوجد طور صلب في درجة الحرارة تلك (كونه بدأ للتو بالتبلور). عند بلوغ التبريد درجة الحرارة الموافقة للتركيب الممثل في النقطة a_2 عندها سنحصل على طورين متوازنين فيما بينهما، طور صلب يتركب من

100% من النيفيلين وتمثله النقطة a_2'' وطور سائل له تركيب النقطة a_2' (بالإسقاط على محور التراكيب). كذلك سنجد باستمرار التبريد حتى النقطة a_3 طورين متوازنين فيما بينهما كذلك وهما: طور صلب يتركب من 100% نيفيلين (النقطة a_3'') وطور سائل له تركيب النقطة a_3'، ونلاحظ هنا أنّ الطور السائل أصبح أغنى بالسيليكا عمّا كان عليه في الحالة السابقة (a_2) وذلك لزيادة نسبة تبلور النيفيلين النقي بنتيجة التبريد. كذلك سيتشكل لدينا عند استمرار التبريد حتى النقطة a_4 طوران أولهما طور صلب مترسب مؤلف من 100% نيفيلين (النقطة a_4'') وثانيهما طور سائل يوافق تركيبه النقطة الحرجة التصلدية E أي إنه يتألف من النيفيلين والألبيت، وهنا تثبت درجة الحرارة حيث يتم تحوّل الطور السائل جميعه إلى طور صلب من تفاعل النيفيلين المتشكل مع السائل المتبقي ليتشكل الآن الألبيت وذلك حتى بلوغ نقطة التوازن التي تطابق التركيب الأولي للمصهور، ثم و بمتابعة التبريد تتابع درجة الحرارة انخفاضها ليكون التركيب النهائي للجسم الصلب المتبلور هو نفس تركيب النقطة A (بافتراض تبلور متوازن).

- **جملة ذات تركيب أولي يوافق تركيب الإيوتكتيك B:**

يظل هذا المصهور سائلاً حتى نصل إلى النقطة E لأنّ تركيبه يطابق في الأساس التركيب الحرج التصلدي، وفي هذه النقطة يتحول المصهور ايّ الطور السائل كله إلى طور صلب يوافق تركيبه تركيب النقطة E وذلك مع الحفاظ على نسبة كل من النيفيلين والألبيت في المصهور والحفاظ على درجة الحرارة حتى نهاية التبلور حين يترسب طور صلب من النيفيلين والألبيت بعد انتهاء التبلور.

- **جملة ذات تركيب أولي غني بالألبيت C:**

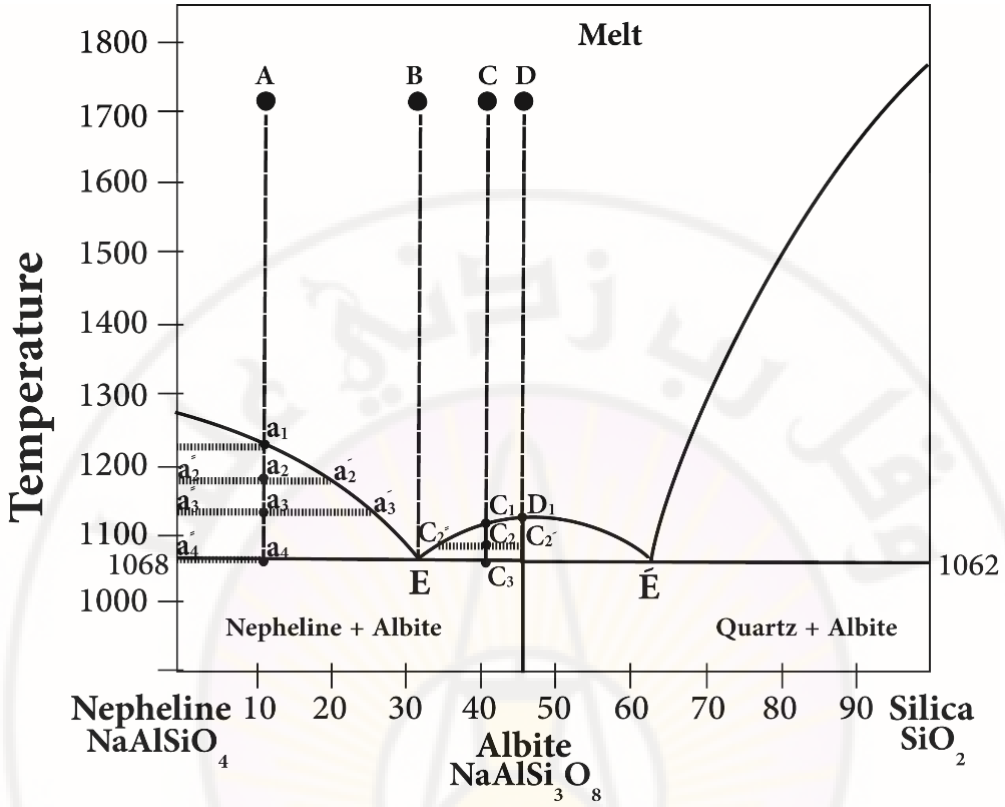
لدى التبريد وبلوغ السيولة يبدأ التبلور وظهور الطور الصلب عند درجة الحرارة الموافقة للنقطة C_1. بمتابعة التبريد وبلوغ انقطة C_2 على سبيل المثال، يكون لدينا طوران متوازنان: أولهما طور صلب يتركب من الألبيت بنسبة 100% (النقطة C_2') وينجم من تقاطع الخط الموازي لمحور التراكيب مع خط الصلابة للألبيت، وثانيهما هو طور سائل يتركب من السيليكا والنيفيلين وله تركيب النقطة C_2''، كذلك سيتشكل طوران عند استمرار التبريد حتى النقطة C_3: أولهما طور صلب يتركب من الألبيت بنسبة 100% (أو أنّه

يتركب نظرياً من 45% من السيليكا والباقي من النيفيلين)، وثانيهما طور سائل يوافق تركيبه تركيب النقطة E، و تثبت درجة الحرارة هنا مع استمرار التبريد و يترسب النيفيلين على شكل طور صلب حتى انتهاء السائل تماماً، ثم وبمتابعة التبريد يتشكل طور صلب مؤلف من النيفيلين والألبيت بنفس تركيب النقطة C.

- **جملة ذات تركيب أولي 100% ألبيت D:**

يتحول هذا التركيب عند تبريده إلى طور صلب هو الألبيت الحر (النقي) وذلك بدءاً من النقطة D_1، حيث يتشكل هذا الطور مباشرةً في هذه اللحظة بالذات عند درجة الحرارة الموافقة ويستمر بالتبلور حتى نهاية التبريد، أي لا يتشكل هنا غير الألبيت لأننا نقع على خط الصلابة التابع للألبيت والتركيب الأصلي للجملة هو ألبيت نقي 100%.

وهكذا، يُمكن لنا إذا ما أردنا أن نجرب جملاً أخرى ذات تراكيب أولية أكثر غنى بالسيليكا أن نقوم بذلك على نحو مماثل لما قمنا به في الأمثلة السابقة.



الشكل 20. مخطط أطوار الجملة نيفيلين–سيليكا. يوضح الشكل حالات متعددة لتبلور الصهارة كل مرة بتركيب مختلف اعتباراً من مصهور فقير بالسيليكا (A) وصولاً لمصهور غني بالألبيت (D).

2.2.3.3 المزيج الحرج التصلدي ذو الانصهار غير المتوافق: Eutectic With Incongruent Melting

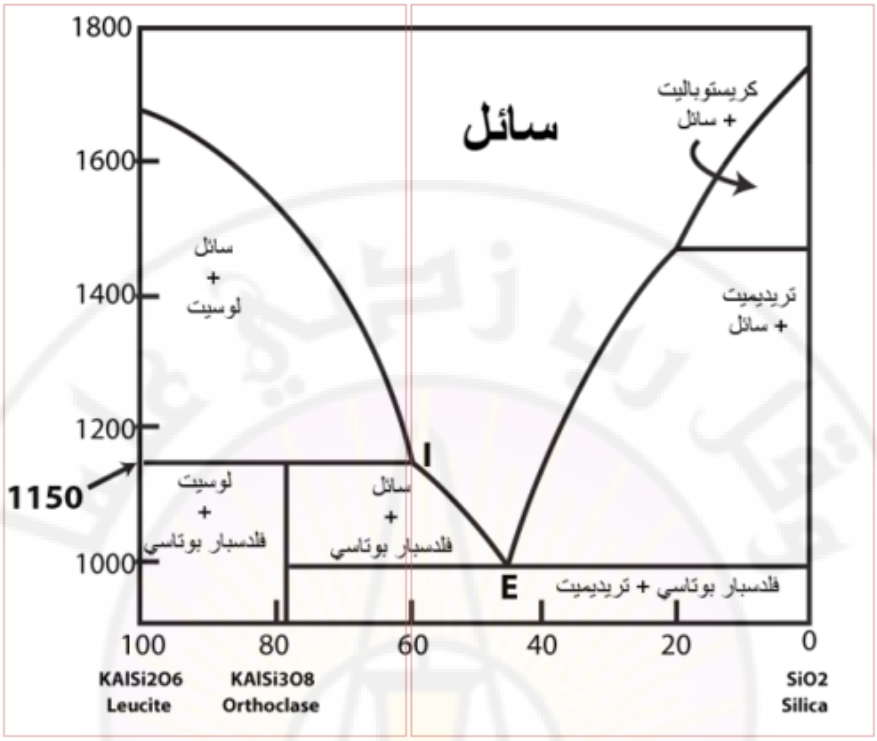
تُعد جملة السيليكا واللوسيت مثالاً آخر عن الجمل الثنائية المكون التي يُحتمل أن ينتج عنها ثلاثة أطوار صلبة هي السيليكا والفلدسبار البوتاسي واللوسيت (الشكل 21)، غير أنّ العلاقة الموجودة بين هذه الأطوار الصلبة تختلف عن العلاقة التي وجدناها بين الأطوار الثلاثة الصلبة التي ناقشناها في الجملة السابقة، وذلك أنّ الفلدسبار البوتاسي يكون غير ثابت في درجة حرارة تعادل 1150 درجة فهو يتفكك في تلك الدرجة إلى اللوسيت وإلى مصهور غني بالسيليكا وذلك وفق المعادلة التالية:

$$KAlSi_3O_8 \rightarrow KAlSi_2O_6 + SiO_2$$

أورثوكلاز (فلدسبار بوتاسي) لوسيت سيليكا

أي أنّ طوراً صلباً غنياً بالأورثوكلاز لن ينصهر انصهاراً منسجماً أو متناسقا@ كما هو متوقع له، وبالتالي فإنّ التركيب الكيميائي للطور السائل الناتج يختلف عن التركيب الأصلي، وفي أثناء الانصهار فإنّ طوراً صلباً جديداً من حيث التركيب يتشكل، وهو اللوسيت في حالتنا هنا.

ولهذا يُقال عن الفلدسبار البوتاسي أنه انصهر انصهاراً غير متوافق Incongruent melting، ولهذا لا يُمكن للسوائل ذات التركيب القريب من تركيب الفلدسبار البوتاسي (أي المصهورات الأولية الغنية بالفلدسبار البوتاسي) أن تُنتج هذا الفلز (أي الفلدسبار البوتاسي) عند تبريدها لأن هذه المصهورات تُشكل عند البدء بتبريدها اللوسيت أولاً، والذي بتبلوره يتحول إلى فلدسبار بوتاسي وذلك بتفاعل بلوراته مع المحلول المتبقي الآخذ بالتبرد. ويُبين الشكل 21 هذا السلوك بوضوح تام، فالقسم الأيمن من المخطط والذي يتراوح تركيز اللوسيت فيه مابين 0 و 58% يُمثل مزيجاً بسيطاً حرج التصلد Simple Eutectic يترسب فيه إما السيليكا أو الفلدسبار البوتاسي، بينما تكون مسيرة تبرّد المصهورات التي تحتوي على تركيز من اللوسيت ($KAlSi_2O_6$) يفوق الـ 58% (يسار الشكل) أعقد من مسيرة تبرد المصهورات السابقة الذكر.

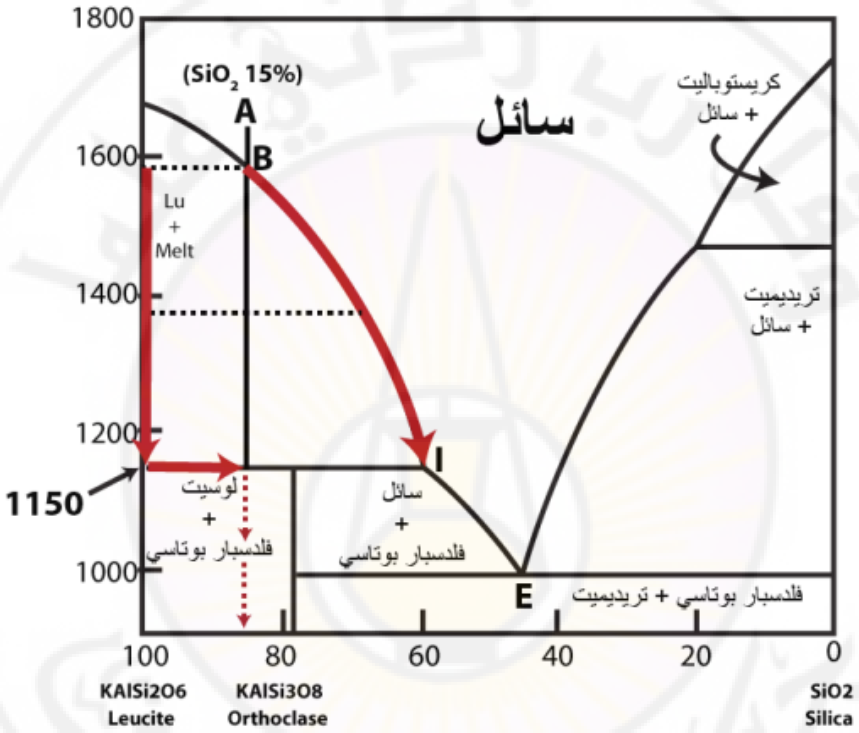


الشكل 21. مخطط أطوار الجملة لوسيت–سيليكا. تمثل الجملة مزيجاً حرجاً تصلدياً ذو انصهار غير متناسق. القسم الأيمن (المستطيل الأيمن) من المخطط يمثل مزيجاً حرجاً تصلدياً بسيطاً. أما القسم الأيسر (المستطيل الأيسر) من المخطط (اعتباراً من 58% لوسيت حتى 100%) تكون مراحل تبرد الصهارة فيه أعقد نسبياً حيث يُمكن ملاحظة أنه لا يُمكن الحصول على الفلدسبار البوتاسي بتبريد سائل غني بالفلدسبار البوتاسي دون المرور باللوسيت أولاً ومن ثم نحصل على الفلدسبار البوتاسي من تفاعل اللوسيت المتشكل مع السائل المتبقي الآخذ بالتبرد.

بناءً على الشكل 21، لندرس الآن تبريد مصهورات ذات محتوى أولي متغاير من السيليكا:

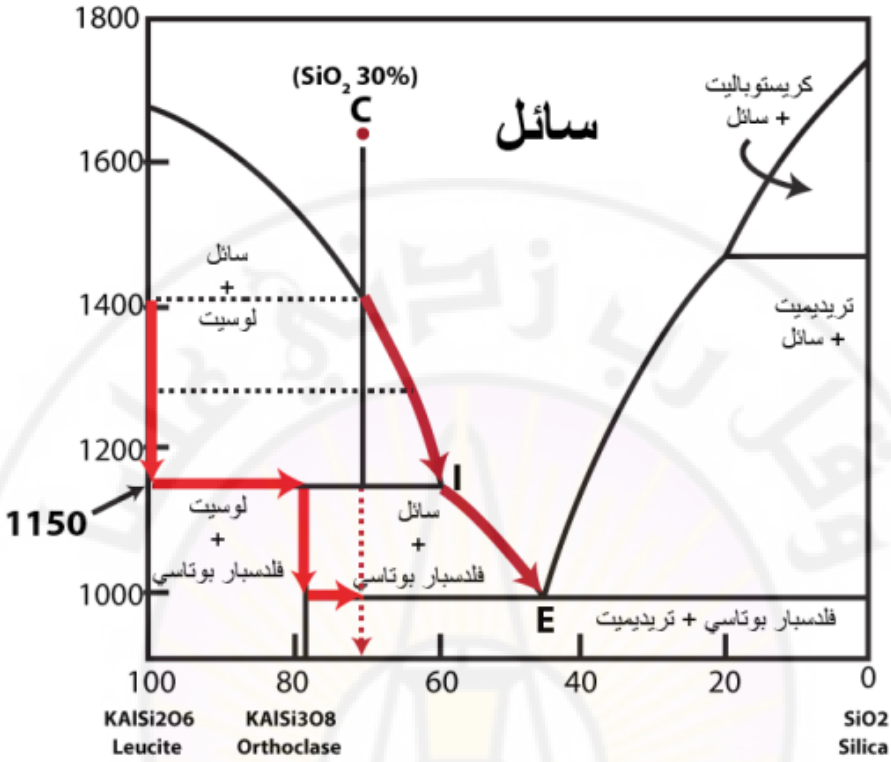
- **عند النقطة A (الشكل 22):** تبريد سائل يتركب من السيليكا بنسبة 15% وبنسبة 85% من اللوسيت. عندما يبدأ تبريد ذلك السائل يبدأ اللوسيت بالتبلور في درجة حرارة تساوي 1590 درجة تقريباً (النقطة B)، ويعني تجريد السائل أو المصهور من اللوسيت الذي كان موجوداً فيه أنه أصبح أغنى بالسيليكا مما كان عليه في السابق، وتوضح لنا نقاط الخط I–B هذا التغير في التركيب، وعندما تنخفض درجة الحرارة إلى الدرجة 1150 يُصبح اللوسيت الموجود أقل ثباتاً مما كان عليه

في السابق وهو لذلك سيتفاعل مع المصهور المتبقي ليؤلف فلدسباراً بوتاسياً يُمكنه أن يترسب مباشرةً حيث يظل التركيب الموجود في النقطة I ثابتاً على ما هو عليه إلى أن يستنفد كامل المصهور، ولهذا يتألف الجسم الصلب النهائي من الفلدسبار البوتاسي إضافة إلى البقية الباقية من اللوسيت الذي لم يدخل في التفاعل.



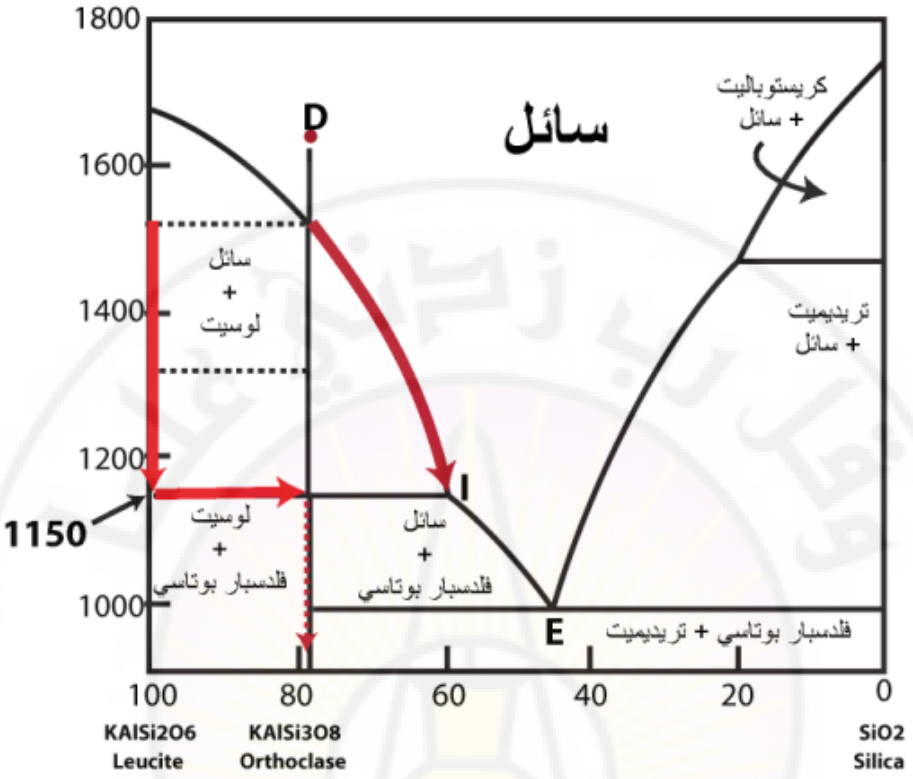
الشكل 22. تبريد مصهور فقير بالسيليكا (SiO_2 %15).

- **عند النقطة C (الشكل 23):** في حال أنّ المصهور البدائي الذي انطلقنا منه كان يحتوي على نسبة 30% من SiO_2 بدلاً عن 15% (أي أغنى بالسيليكا) فسيكون لعملية التبريد نفس المنحني السابق غير أن جميع اللوسيت سيتفاعل مع المصهور في النقطة I كي يؤلف الفلدسبار البوتاسي، حيث يفيض بعض المصهور من هذه العملية وبالتالي سيترسب الفلدسبار البوتاسي من المصهور عندما يستمر التبريد، ولذلك يصف لنا الخط E–I تغيّر تركيب المصهور المتبقي وذلك إلى أن نصل إلى التركيب الحرج التصلدي ويتألف الجسم الصلب النهائي من الفلدسبار البوتاسي إضافة إلى السيليكا وهكذا ستختفي جميع آثار اللوسيت مبكر التشكل.



الشكل 23. تبريد مصهور ذو محتوي أولي مرتفع نسبياً من SiO_2. لاحظ أنّه أثناء تبريد المصهور وعند الوصول إلى الدرجة 1150 مئوية فإنّ اللوسيت المتشكل في المراحل الأولى من التبرّد يتفاعل مع المصهور المتبقي ليختفي كلياً ويتحول بشكل كامل إلى فلدسبار بوتاسي، وهذا يختلف عن الحالة السابقة التي يكون فيها الجسم الصلب النهائي مكوناً من مزيج من اللوسيت والفلدسبار البوتاسي.

- **عند النقطة D (الشكل 24):** التركيب الأولي للمصهور هو تركيب الفلدسبار البوتاسي. في هذه الحالة يتبلور اللوسيت المبكر التشكل ثم سيتفاعل كل ذلك اللوسيت المتبلور مع المصهور في النقطة I بحيث لا يُخلّف أي طور سائل وراءه، ليكون للجسم الصلب الناتج في هذه المرة نفس تركيب الفلدسبار النقي (السائل الاولي).

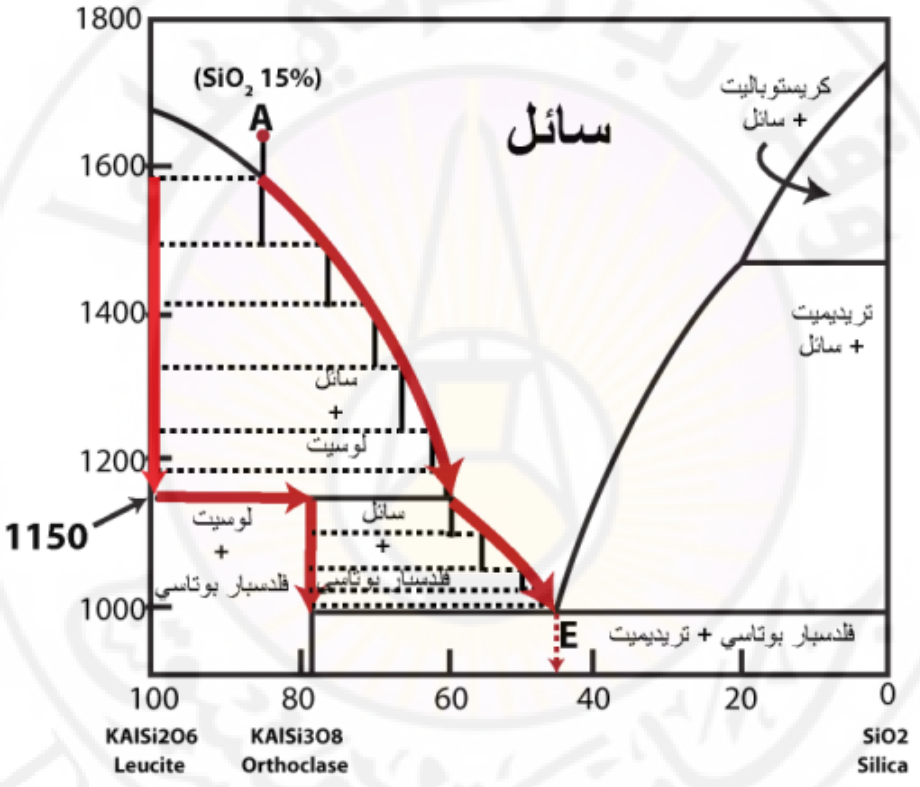


الشكل 24. تبلور مصهور أولي ذو تركيب يطابق تركيب الفلدسبار البوتاسي النقي.

وهكذا يتشابه ناتج التبلور النهائي في هذه الجملة مع نتائج التبلور النهائي لجملة السيليكا والنيفيلين، فهو يتألف من السيليكا والفلدسبار البوتاسي فيما إذا كان التركيب البدائي غنياً بالسيليكا أكثر من غناه بالفلدسبار، كما يُمكن أن يتألف أيضاً من اللوسيت والفلدسبار البوتاسي فيما إذا كان تركيبه البدائي فقيراً بالسيليكا.

- **في حال التبلور المجزأ (الشكل 25):** لنفرض الآن أنّه أمكن تجريد المصهور (A) الذي يتركب من SiO_2 بنسبة قدرها 15%، واللوسيت بنسبة قدرها 85% من بلورات اللوسيت التي تكونت فيه وذلك فور تشكلّها فيه (أولاً بأول)، عندما تهبط درجة الحرارة إلى الدرجة 1150 (النقطة I) ينعدم وجود اللوسيت في المصهور كما يتبلور الفلدسبار البوتاسي من المصهور ويتغير التركيب باتجاه التركيب الحرج التصلدي (Eutectic composition)، ونصل في الختام إلى النقطة E حيث يأخذ المصهور الأخير بالتبلور ليشكل مزيجاً حرجاً تصلدياً، وتكون

حصيلة مراحل التبريد السابقة جميعها أن الجسم الصلب الناتج عن العملية السابقة غنياً باللوسيت في أحد أقسامه (الذي انفصل أول بأول من المصهور)، وبمزيج السيليكا والفلدسبار في أقسام أخرى (الذي تبلور بعد انتهاء تبلور اللوسيت)، وبعبارةٍ أخرى سيتشكل من نفس المصهور صخران مختلفان عن بعضهما اختلافاً كبيراً في التركيب.

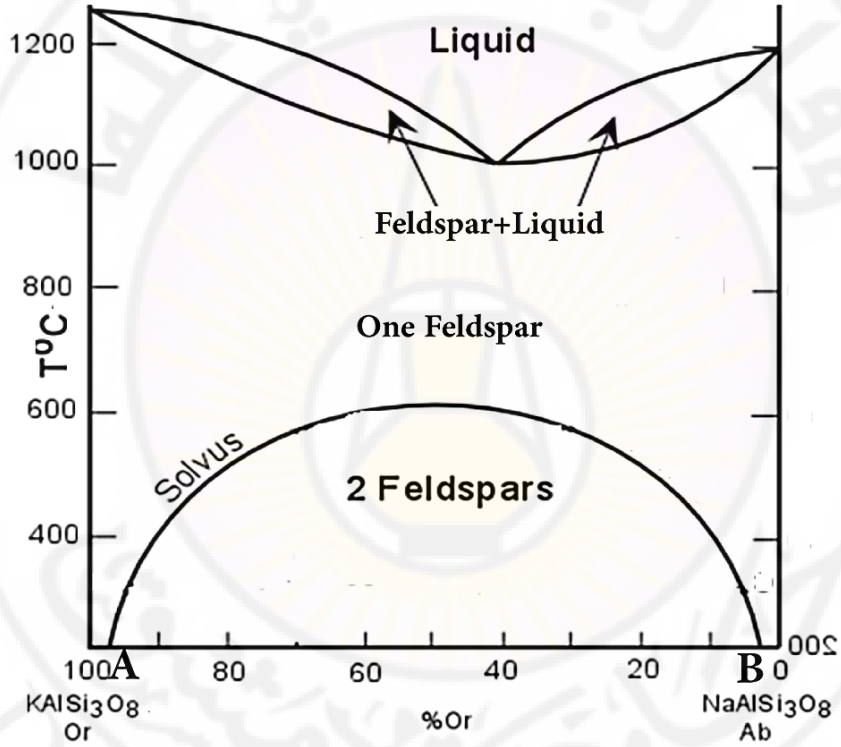


الشكل 25. التبلور المجزأ للمصهور ذو التركيب A ضمن الجملة لوسيت–سيليكا. لاحظ أنّ التركيب النهائي للجملة لا يُطابق التركيب الأولي لذات الجملة.

2.2.3.4 المحاليل الصلبة ذات درجة الانصهار الدنيا Solid Solution with Minimum Melting Point

يُؤلف الألبيت مع الفلدسبار البوتاسي سلسلة متصلة (مستمرة) من المحاليل الصلبة تماماً كما هو الحال في جملة الألبيت والأنورتيت، ونجد أنّ للمزائج ذات التركيب الانتقالي بين مكونين محدّدين نقاط انصهار أدنى من تلك التي يمتلكها كلا المكونين في هذه الجملة.

ويختلف مخطط هذه الجملة ختلافاً واضحاً عن مخطط الجمل السابقة (الشكل 26). ويُبين المنحني السفلي أو خط سولفوس (Solvus) الذي هو خط انفصام الأطوار الصلبة من المخطط غياب امتزاج كلا نمطي الفلدسبار في الحالة الصلبة وذلك لأنّ المحلول الصلب يكون ثابتاً في درجات الحرارة العالية فقط ويتفكك بانخفاض درجة حرارته خلال عملية التبريد إلى بلورات منفصلة يقترب تركيبها من تركيب الحدّين A – B اللّذين تُراوح الجملة بينهما، وقد يؤدي انفصال الطورين الصلبين السابقين إلى نمو متبادل.

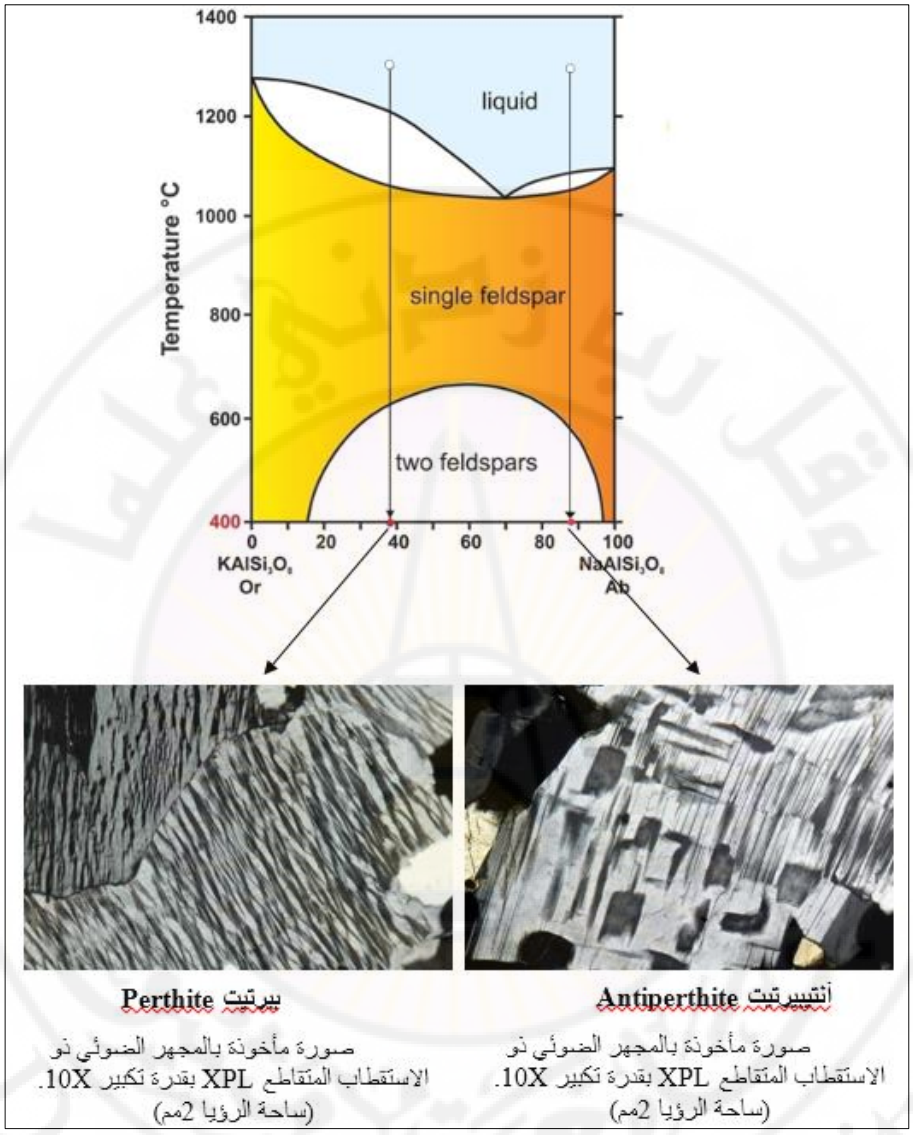


الشكل 26. مُخطط أطوار الفلدسبار البوتاسي. أو مُخطط المحاليل الصلبة ذات درجة الانصهار الدنيا. لاحظ أنّه من أجل أي مصهور مهما يكن تركيبه فإنّه وبخفض درجة الحرارة سوف يُشكل أولاً طوراً مفرداً من الفلدسبار وهو إما فلدسبار غني بالألبيت وإما فلدسبار غني بالأورثوكلاز، ولكن باستمرار التبريد فإنّ هذا الطور المفرد (الفلدسبار) سيتفكك إلى طورين فلزيين منفصلين: فلدسبار بوتاسي و فلدسبار صودي.

يُمكن لهذا النمو المتبادل أن يكون على شكل إما بيرتيت أو على شكل أنتي بيرتيت (الشكل 27).

"**البيرتيت**" **Perthite** هو وصف للحالة التي يكون فيها هناك نمو متداخل لطورين من الفلدسبار; بلورات أو حبات مُضيفة من الفلدسبار القلوي الغني بالبوتاسيوم (تركيبه تقريباً أورثوكلاز $KAlSi_3O_8$) تتضمن صفائح أو نمواً متداخلاً غير منتظم الشكل من الفلدسبار الصودي (تركيب شبه ألبيتي $NaAlSi_3O_8$). بمعنى آخر تكون الحبات المضيفة من الأورثوكلاز أو الميكروكلين بينما تكون الصفائح المتداخلة أو المتضمَّنة ضمنها من الألبيت.

أمّا في حال كان الفلدسبار الصودي هو الطور الرئيسي أي عكس الحالة السابقة فإن النسيج الناتج يُسمى "**أنتيبيرتيت**" **Antiperthite**.



الشكل 27. البيرتيت و الأنتيبيرتيت. في صورة البيرتيت يُمكن مشاهدة بلورات من الألبيت (باللون القاتم) منبثقة ضمن بلورة الأورثوكلا (باللون الرمادي الفاتح). في صورة الأنتيربيرتيت يُمكن مشاهدة طور منبثق من الأورثوكلاز (باللون القاتم) ضمن بلورة من الألبيت (باللون الرمادي الفاتح). مصدر الصورة:

./https://www.alexstrekeisen.it

3 حساب الكميات النسبية للأطوار المتوازنة: قاعدة الرافعة Lever Rule

إذا كان لدينا مزيج مكون من أكثر من طور، فإن كمية كل طور حاضر يُمكن إيجادها من خلال تطبيق قاعدة الرافعة على مخط الأطوار.

يُمكن شرح قاعدة الرافعة من خلال مثال الميزان البسيط (الشكل 28).

إنّ تركيب المزيج يُمكن تمثيله بنقطة الارتكاز في الميزان (C)، وتراكيب كل من الطورين المتوازنين فيما بينهما يُمكن تمثيلهما بكفتي الميزان (C1 و C2). إن نسب الأطوار الحاضرة يُمكن تحديدها بالأوزان اللازمة من أجل إحداث التوازن في الجملة.



الشكل 28. تمثيل قاعدة الرافعة بعملية توازن. مركز توازن الجملة ككل هو النقطة C، تمثل كل من النقطتين C1 و C2 الطورين المتوازنين مع بعضهما البعض. لاحظ أنّ الذراع C C1 بما تحمل من وزن تُعبّر عمّا يكافئ طول الذراع C C2 بما عليها من وزن عند التوازن (والعكس صحيح).

$$\text{نسبة الطور } 1 = \frac{(C2-C)}{(C2-C1)}$$

عملياً: هو الكمية النسبية لما يقابل الوزن C1 على الطرف المقابل بدءاً من مركز التوازن C، بتعبير آخر هو طول الذراع C C2 المتوازن مع الذراع C C1 بما يحملان من أوزان (أطوار).

و

$$\text{نسبة الطور } 2 = \frac{(C-C1)}{(C2-C1)}$$

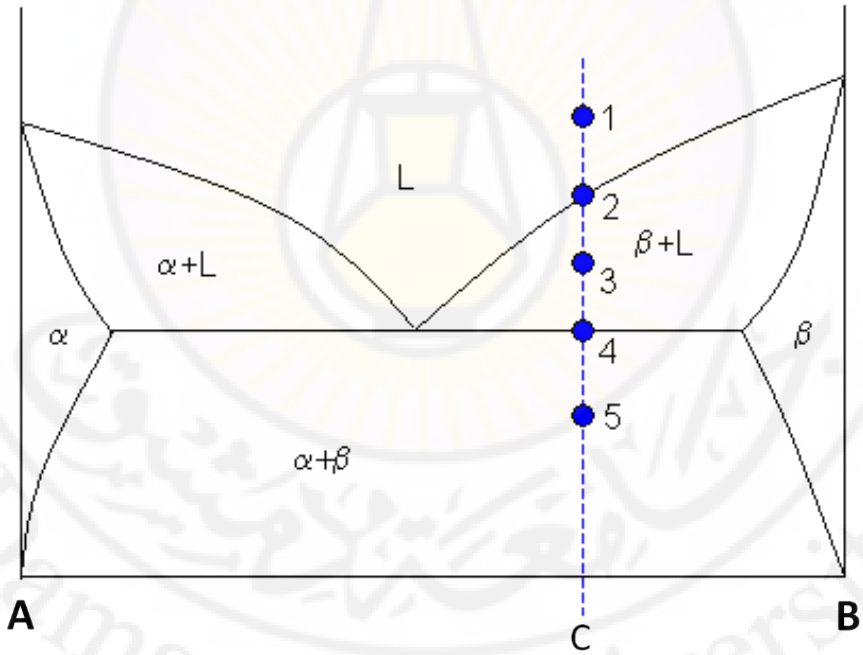
عملياً: هو الكمية النسبية لما يقابل الوزن C2 على الطرف المقابل بدءاً من مركز التوازن C، بتعبير آخر هو طول الذراع C C1 المتوازن مع الذراع C C2 بما يحملان من أوزان (أطوار).

يُمكن قياس الأطوال بالمسطرة، وتُحسب النسب، وتُضرب القيمة الناتجة بِـ 100، ويُعبر عن القيمة بنسبة مئوية (%).

تطبيق قاعدة الرافعة على الجمل الثنائية

بفرض أنّه لدينا مخطط أطوار لجملة ثنائية المكون (الشكل 29) كالتي رأيناها في حالة فضة – نحاس (راجع الشكل 17). لنفرض أننا في هذه الجملة أخذنا المزيج الممثَّل في النقطة 1 وقمنا بتبريده، وقمنا بتقسيم عملية التبريد هذه إلى مراحل: 2، 3، 4، و 5.

سنقوم عند كل مرحلة من المراحل بحساب تركيب الأطوار الحاضرة والمتوازنة فيما بينها، ومن ثمّ حساب نسبها الكمية الوزنية.



الشكل 29. مخطط أطوار جملة ثنائية المكون (مكوناها A و B). نقوم بتبريد مصهور تركيبه الأولي مُعطى بالنقطة 1، تُمثل النقاط 2، 3، 4، و 5 مراحل تبريد مختارة.

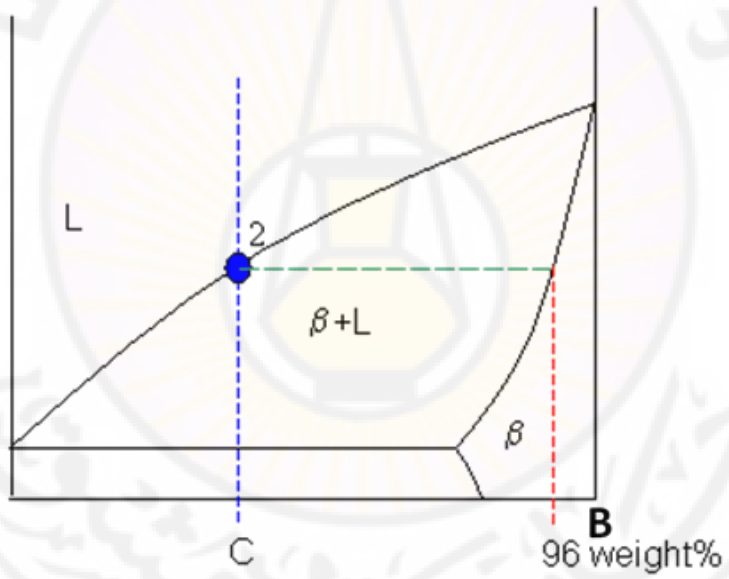
- النقطة 1

في النقطة 1 يكون المزيج سائلاً بالكامل، وتركيبه يُعبر عنه بالنقطة C. بالتالي:

C = 65 % B (35 % A) (من الإسقاط على محور التراكيب).

- النقطة 2

عند النقطة 2 فإن المزيج قد تبرّد حتى بلغ منحني السيولة (الشكل 30)، وبدأ الطور الصلب β بالتشكل. إنّ الطور β يتشكل بدايةً بتركيب يساوي 96 % B (4 % A). نحصل عليه من تمديد الخط الأفقي المنقط (خط التعادل *tie–line*)، وهو خط أفقي متساوي الحرارة يمر عبر النقطة المختارة ويتقاطع مع منحنيات حدود الأطوار بنهايتين. من تقاطعه مع المنحني الذي يظهر خلفه الطور β نقوم بالإسقاط على محور التراكيب، ونحصل على القيمة المذكورة (96 % B).

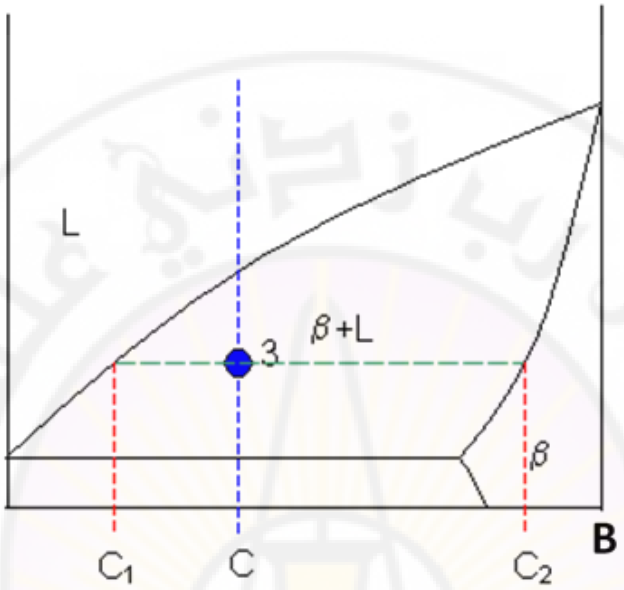


الشكل 30. جزء من الشكل 29 يوضح وصول الجملة أثناء التبريد إلى خط السيولة والتقاطع معه في النقطة 2. في النقطة 2 يكون الطور سائلاً، وعند درجة الحرارة الموافقة يبدأ ظهور الطلب الصلب β المتوازن معه والذي نجده من خلال تمديد خط Tie–Line من النقطة 2 باتجاه المنحني الذي يقع الطور β خلفه.

- النقطة 3

عند النقطة 3 تكون الجملة الآخذة بالتبرّد قد بلغت درجة حرارة أدنى من الحالة السابقة (الشكل 31)، في هذه النقطة يكون لدينا طوران متوازنان يحصل عليهما من خلال رسم خط التعادل المار عبر النقطة 3، ومن أجل تركيب كل من هذين الطورين يُسقط

عمود من كل من نقاط التقاطع وقراءة تركيب كل طور من على محور التراكيب، وتطبق قاعدة الرافعة من أجل تحديد نسب الأطوار الحاضرة والمتوازنة فيما بينها.



الشكل 31. جزء من الشكل 29 يمثل بلوغ الجملة النقطة 3 أثناء التبريد. في هذه الوضعية يكون التوازن في النقطة 3 ممثلاً للتوازن بين طورين، طور سائل من تقاطع Tie–Line مع منحني السيولة، وطور صلب من تقاطع Tie–Line مع خطط الصلابة. إن مساقط كل من مركز التوازن والأطوار المتوازنة على محور التراكيب تتمثل في النقاط C و C1 و C2، حيث تمثل النقطة C مركز التوازن فيما تمثل كل من C1 و C2 الأطوار المتوازنة كما في الشكل 28.

حساب تراكيب الأطوار المتوازنة:

إنّ نقاط تقاطع خط التعادل (*tie–line*) ومساقط تلك النقاط على محور التراكيب يعطي التركيبين C1 و C2 كما يظهر.

تُحسب التراكيب من قراءة مواقعها مباشرةً على محور التراكيب:

C1 = 58 % B وزناً (أي 42 % A وزناً).

C2 = 92 % B وزناً (أي 8 % A وزناً).

أمّا النسب الكمية الوزنية فتُحسب بتطبيق قاعدة الرافعة:

نسبة الطور الصلب β = $\frac{(C-C1)}{(C2-C1)}$ = $\frac{(65-58)}{(92-58)}$ = 20 % وزناً.

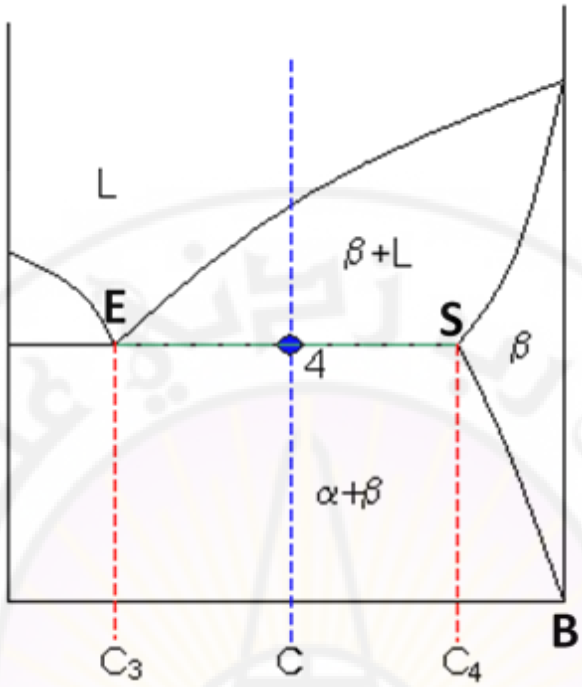
و

نسبة الطور السائل = $\frac{(C2-C)}{(C2-C1)}$ = $\frac{(92-65)}{(92-58)}$ = 80 % وزناً.

علماً أنّ هذه الأطوال يُمكن قياسها بالمسطرة أو يُمكن أن تتم قراءتها من على محور التراكيب أي يتم التعامل معه كمسطرة. مع ملاحظة أن تتم القراءة بنفس الاتجاه دائما، أي أنّه على محور التراكيب تتم قراءة الأرقام إما باتجاه المكون B دائماً أو باتجاه المكون A دائماً، بالتالي في حال القراءة باتجاه B مثلاً، نقول C2 ناقص C، وكذلك نقول C ناقص C1 لأن قيم C2 و C على محور التراكيب أكبر من قيم كل من C و C1 (على الترتيب) في حال اعتبرنا أن القراءة تتم باتجاه المكون B.

- النقطة 4

عند النقطة 4 تكون الجملة الآخذة بالتبرّد قد بلغت درجة حرارة أدنى من الحالة السابقة (الشكل 32)، هذه الدرجة من الحرارة هي درجة حرارة الإيوتكتيك، في هذه النقطة يكون لدينا طورين متوازنين هما طور صلب S وآخر قطرة من الطور السائل في النقطة E، ويتم الحصول عليهما من خلال رسم خط التعادل المار عبر النقطة 4، ومن أجل تركيب كل من هذين الطورين يتم إسقاط عمود من كل من نقاط التقاطع وقراءة تركيب كل طور من على محور التراكيب، ويتم تطبيق قاعدة الرافعة من أجل تحديد نسب الأطوار الحاضرة والمتوازنة فيما بينها.



الشكل 32. جزء من الشكل 29 يُعبر عن بلوغ الجملة أثناء التبريد درجة حرارة الإيوتكتيك. ويكون آخر سائل متبقي هو السائل الواقع في نقطة الإيوتكتيك E على المخطط، ويكون هذا السائل متوازناً مع طور صلب في النقطة S.

حساب تركيب الأطوار المتوازنة:

إن نقاط تقاطع خط التعادل (*tie–line*) مع كل من خط السيولة وخط الصلابة (النقطتين E و S على التوالي) ومساقط تلك النقاط على محور التراكيب يعطي التركيبين C3 و C4 كما يظهر على الشكل 32.

يتم حساب التراكيب من قراءة مواقعها مباشرةً على محور التراكيب:

تركيب الطور السائل C3 = 48 % B وزناً (أو 42% A وزناً).

و

تركيب الطور الصلب C4 = 87 % B وزناً (أو 13% A وزناً).

أما النسب الكمية الوزنية للأطوار:

نسبة الطور الصلب β = $\frac{(65-48)}{(87-48)} = \frac{(C-C3)}{(C4-C3)}$ = 44 % وزناً.

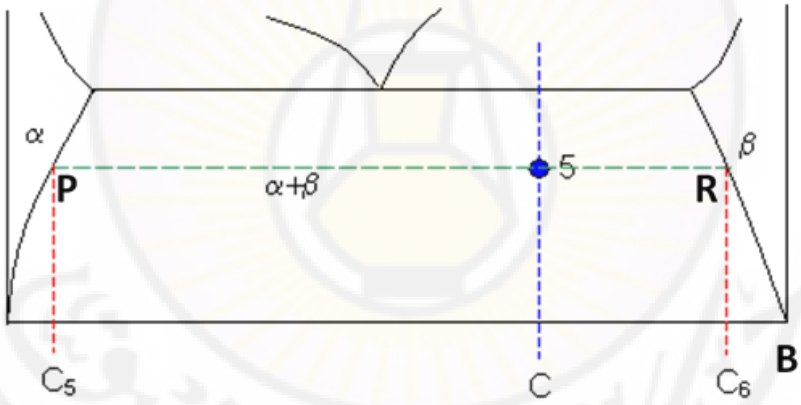
وبتبريد المزيج فإن كمية أكبر من الطور الصلب β ستتشكل.

عند النقطة 4 فإن المتبقي من السائل يصبح مزيجاً إيوتكتيكياً من α+β نسبته:

نسبة الطور السائل = $\frac{(C4-C)}{(C4-C3)} = \frac{(87-65)}{(87-48)}$ = 56 %.

- النقطة 5

بمتابعة تبريد الجملة وبلوغ درجة الحرارة الموافقة للنقطة 5 فرضاً، يكون لدينا طوران صلبتان في حالة توازن، طور صلب α و طور صلب β (الشكل 33).



الشكل 33. جزء من الشكل 29 يوضح بلوغ الجملة النقطة 5 أثناء التبريد وفيها يتوازن طوران صلبان، طور تمثله النقطة P وطور تمثله النقطة R (من تقاطع خطوط التعادل المار من النقطة 4 باتجاه خطي انفصام الأطوار الصلبة على يمين ويسار النقطة 5). يتم حساب تركيب كل طور من هذه الأطوار من إسقاط كل من النقطة P والنقطة R على محور التراكيب وقراءة القيم من على المحور. أمّا النسب الكمية الوزنية فيتم حسابها عبر تطبيق قاعدة الرافعة.

حساب تراكيب الأطوار المتوازنة في النقطة 5:

تُرسم خطوط التعادل التي تتقاطع مع منحنيي انفصام الأطوار الصلبة في النقطتين P و R، ومن نقاط التقاطع هذه يجري الإسقاط على محور التراكيب فتكون النقطتين C5

و C6 (على التوالي)، وتُقرأ قيمة كل منهما على محور التراكيب فنحصل على المحتوى من المكون B (أو A) في كل طور.

C5 = 9 % B وزناً (91 % A وزناً).

و

C6 = 91 % B وزناً (9 % A وزناً).

أمّا النسب الكمية الوزنية للأطوار فتُحسب عبر تطبيق قاعدة الرافعة:

نسبة الطور الصلب β = $\frac{(\boldsymbol{C}-\boldsymbol{C5})}{(\boldsymbol{C6}-\boldsymbol{C5})}$ = $\frac{(65-9)}{(91-9)}$ = 68 % وزناً.

و

نسبة الطور الصلب α = $\frac{(\boldsymbol{C6}-\boldsymbol{C4})}{(\boldsymbol{C6}-\boldsymbol{C5})}$ = $\frac{(91-65)}{(91-9)}$ = 32 % وزناً.

3.1.1 الجمل الثلاثية Ternary System

يُمكن لنا اخيراً بعد ما تقدم من مخططات الأطوار الثنائية أن نحاكي سائل السيليكات الطبيعي من خلال اصطناع مصهورات تتألف من ثلاثة مكونات، وسنصادف في هذه الحالة صعوبات جمّة تتعلق بوصف الجملة الثلاثية، و لهذه الجمل عدداً "أعظمياً" من درجات الحرية المستقلة يساوي ثلاث درجات، أتت الأولى منها من درجة الحرارة بينما تعبّر الدرجتان الأخريان عن التركيب، ويقتضي هذا الأمر استعمال مخطط ثلاثي الأبعاد لكي نتمكن من أن نمثل عليه الجمل السابقة بوضوح تام.

إلّا أنّ التمثيل الشائع والأكثر استعمالاً من غيره لهذه الجمل الثلاثية هو مثلث الإسقاط، ويُغد هذا المثلث من المخططات الشائعة التي تُستعمل في الجيولوجيا عندما نريد أن نبيّن تغيّر نسب ثلاث كميات مرتبطة بعضها ببعضها الآخر، فلكي نُعبّر عن النسب المختلفة من ثلاثة مواد ولتكن A، و B، و C على سبيل المثال، نرسم مثلثاً متساوي الأضلاع يمثل كل رأس من رؤوسه نسبه قدرها 100% من إحدى المكونات الثلاث (الشكل 34)، بينما يمثل الضلع المقابل لكل رأس نسبة 0% من المكون الموجود في هذا الرأس، عندئذٍ يُمكن معرفة نسبة وجود أحد المكونات وليكن المكون A على سبيل المثال في مزيج مؤلف من المكونات الثلاثة، وذلك برسم خط مواز للضلع المقابل للرأس A وذلك ضمن المثلث و يوافق هذا الخط النسبة المئوية لِـ A في المزيج، وهكذا يُمكننا وبطريقة مشابهة تعيين نسبة وجود المكون الثاني في المزيج، عندئذ تتحدد نسبة وجود المكون الثالث في المزيج بشكل تلقائي.

مثال1:

تركيب مزيج مؤلف من 65% من المكون A ومن 25% من المكون B و من 10% من المكون C (الشكل 34).

لمعرفة موقعه في مثلث التراكيب نرسم خطاً يمر من جميع النقاط التي تبلغ نسبة المكون A فيها 65% كما نرسم أيضاً خطاً مستقيماً يمر من النقاط التي نسبة وجود المكون

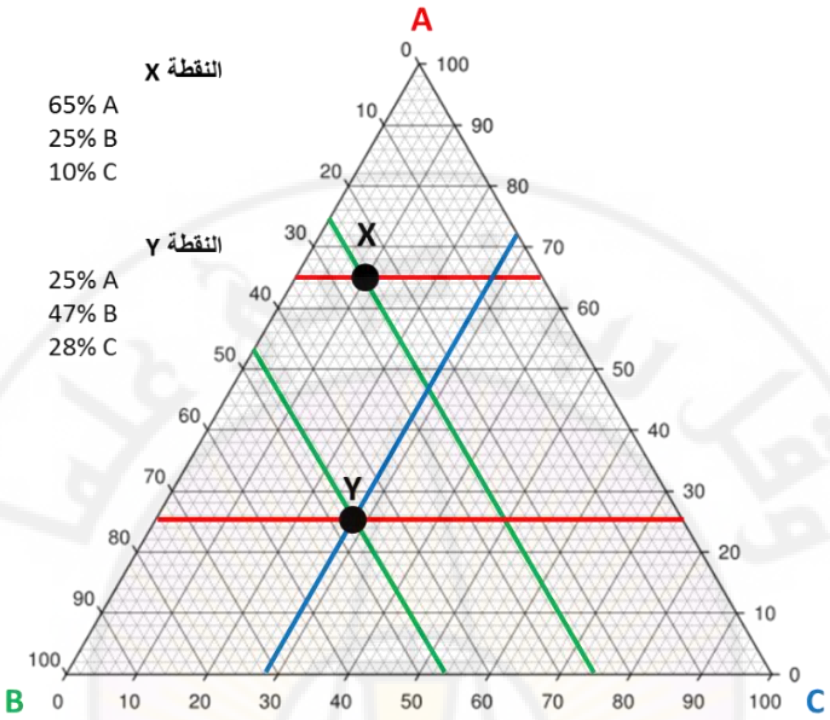
B فيها هي 25% عندئذ يجب أن يمر الخط C = 10% من نقطة تقاطع الخطين السابقين X.

مثال2:

تركيب مزيج مؤلف من 25% من المكون A ومن 47% من الكون B ومن 28% من المكون C (الشكل 34).

لمعرفة موقعه في مثلث التراكيب نرسم خطاً يمر من جميع النقاط التي تبلغ نسبة المكون A فيها 25% كما نرسم أيضاً خطاً مستقيماً يمر من النقاط التي نسبة وجود المكون B فيها هي 47%، عندئذٍ يجب أن يمر الخط C = 28% من نقطة تقاطع الخطين السابقين Y.

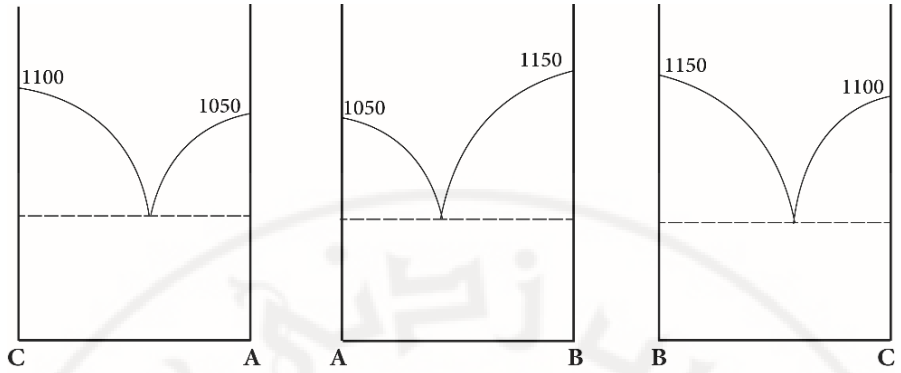
ويجب أن نلاحظ هنا أنّ المخطط المذكور يمثل ثلاثة مواد لمتحولين مستقلين فقط، وذلك لأن نسبتي مكونين اثنين فقط كافية لتحديد نسبة المكون الثالث، وبمعنى آخر، يُمكن استنتاج نسبة مكون من نسبتي المكونين الآخرين، وبالتالي فإنّ العدد "الأصغري" الكافي للتعبير عن عدد مكونات الجملة هنا هو اثنين (2) فقط.



الشكل 34. مثلث الإسقاط للجمل ثلاثية المكون. كل رأس من رؤوس المثلث متساوي الأضلاع يمثل نسبة 100% من المكون الذي يُعبّر عنه. القاعدة المقابلة لكل رأس تمثل النسبة 0% من المكون الذي يمثله ذاك الرأس. الجملتان X و Y جملتان ذات تركيبين مختلفين، لاحظ كيف تمّ تحديد موقعيهما على المثلث اعتباراً من النسب الكمية من مكونات كلٍّ منهما.

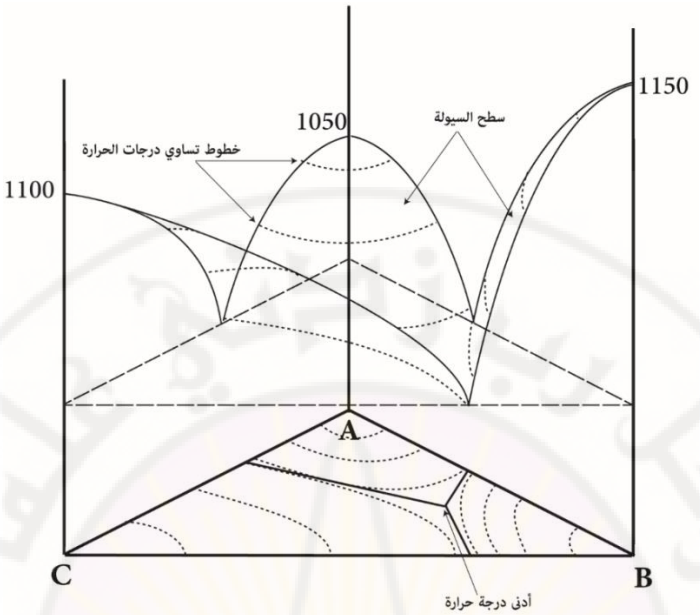
الآن، إذا افترضنا أنّه لدينا ثلاث جمل ثنائية المكون، كلٌّ منها عبارة عن جملة مزيج حرج تصلدي (الشكل 35):

لجملة A–B، والجملة B–C، والجملة C–A.



الشكل 35. ثلاثة جمل ثنائية المكون كل منها جملة حرجة تصلديّة. الجملة A–B والجملة B–C والجملة C–A. لاحظ أنّ بين كل مخططين هناك مكون مشترك. A مشترك بين الجملة ثنائية المكون CA والجملة ثنائية المكون AB، B مشترك بين الجملة ثنائية المكون AB و الجملة ثنائية المكون BC، وC مشترك بين الجملة ثنائية المكون BC والجملة ثنائية المكون CA.

إذا ما قمنا بجمع المخططات الثلاثة إلى بعضها من خلال ضمّ المكون المشترك بين كل مخططين مع ملاحظة أنّ للمكون النقي الواحد نفس درجة حرارة التصلب (A= 1050 C°، B=1150 C°، C=1100 C°) في كل مخطط ثنائي، بالتالي ستكون درجات حرارة التصلب متطابقة على المحور الجديد لكل مكونين، وسنحصل بالنتيجة على مجسم ذي ثلاثة أوجه بشكل موشوراُ مثلثياً قاعدته المكونات الثلاثة ABC التي هي عبارة عن مثلث متساوي الأضلاع (الشكل 36).



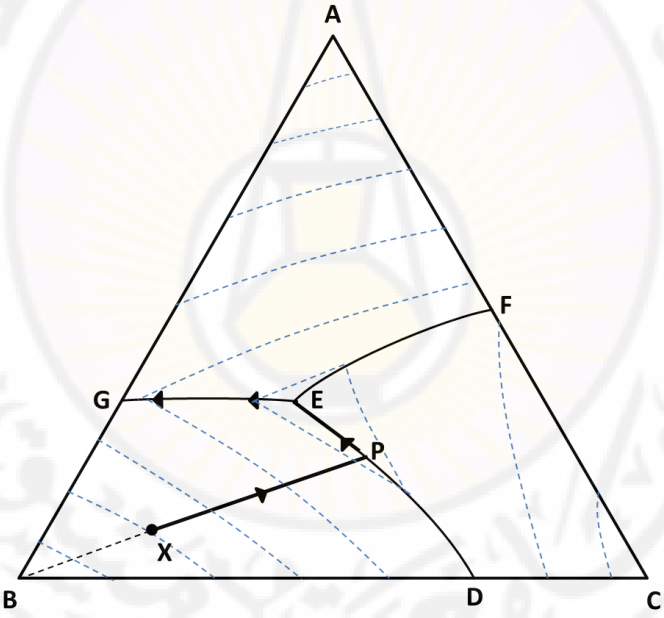
الشكل 36. مُجسّم يُعبّر عن ضمّ الجمل ثنائية المكون الثلاثة A–B و B–C و C–A والحصول على مخطط أطوار ثلاثي البعد قاعدته المثلث متساوي الأضلاع ABC، وهو مسقط لسطح السيولة المتشكل نتيجة تحول خطوط السيولة في المخططات الثنائية إلى سطح يأخذ شكل وادي ينحدر باتجاه أدنى درجة حرارة في المجسم. يُسمى المثلث ABC مثلث الإسقاط وعليه يُمكن تمثيل كل ما يحدث من عمليات تبريد لأي جملة مكونة من A و B و C. أمّا الخطوط المنقطة فتمثل خطوط تساوي درجات الحرارة على سطح السيولة وكذلك مساقطها على مثلث القاعدة ABC، حيث يُلاحظ أنّ درجات الحرارة تتناقص باتجاه مركز المثلث حيث تتواجد أدنى درجة حرارة في المخطط. يُسمى كل خط مشترك بين مكونين اثنين من المكونات الثلاث ويصل بين مسقط نقطة الإيوتكتيك وأدنى درجة حرارة يسمى خط كوتكتيك.

وفي هذا المجسم يُمكن تمييز ما يأتي:

1. ضمن هذا المجسم تتحول خطوط السيولة إلى سطح سيولة كل ما يعلوه يكون سائلاً ويبدأ بالتصلب أو التبلور أدناه.
2. يُمكن أيضاً رسم خطوط تساوي درجات الحرارة على هذا السطح، حيث تنخفض الحرارة كلما اتجهنا من المحاور باتجاه أسفل المستوي.
3. ولدى اسقاط خطوط تساوي الحرارة على مثلث القاعدة ABC نلاحظ أنّ درجات الحرارة تتناقص بدءاً من رؤوس المثلث باتجاه مركزه، حيث توجد أدنى درجة حرارة في المخطط.

4. الخط المستقيم الواصل بين مسقط نقطة الإيوتكتيك على ضلع المثلث وأدنى درجة حرارة في المثلث يُسمى خط الكوتكتيك وعليه يحدث تبلور مكونين بآنٍ معاً وهما المكونين اللذين يشتركان بالإيوتكتيك الذي رسم منه خط الكوتكتيك.
5. مساحة المثلث تُعتبر مسقطاً لما يعلوها وبالتالي تمثل مسقطاً لسطح السيولة (بالإضافة لخطوط تساوي درجات الحرارة وخطوط الكوتكتيك).

يُمثل الشكل 37 مخططاً افتراضياً لأبسط أنواع الجمل الثلاثية التي تتبلور فيها المكونات الثلاثة (A، B، C) من المصهور دون أن تؤلف محاليل صلبة (أي أنّه لدينا ثلاث جمل حرجة تصلديّة).



الشكل 37. مخطط افتراضي لجملة ذات إيوتكتيك ثلاثي (ذات ثلاث جمل ثنائية). الخطوط المنقطة تمثل خطوط تساوي درجات الحرارة. الخطوط EF، و ED، و EG تسمى خطوط الكوتكتيك. تمثل النقطة E نقطة الإيوتكتيك الثلاثي وهي أدنى درجة حرارة يُمكن للسائل أن يتواجد عندها في المخطط.

يُمثل كل ضلع من أضلاع المثلث المذكور خطاً ذا تصلد ثنائي حرج (Binary eutectic) من النوع الذي بحثناه من قبل، ويُمكننا الآن أن نقول إننا عندما ننظر عمودياً نحو الورقة التي عليها هذا المخطط فإن نظرنا يساير محاور درجة الحرارة التي تكون عمودية على مستوى الورقة أو على مستوى الشكل. عامةً، أيّاً يكن التركيب الأولي للجملة،

فإنّ أحد المكونات الثلاثة التي يحتوي عليها المصهور يبدأ بالتبلور قبل غيره من المكونات الباقية، ويُمكن باستمرار عملية التبريد أن ينضم مكون ثانٍ من الجملة السابقة إلى المكون الأول المتبلور سابقاً، ويُمكن للمزيج ذي التركيب المبين في النقطة X أن يقدم لنا مثالاً عن تتابع التبلور السابق الذكر، فهو يبين أنّ أول مكون يُمكن أن تتبلور منه هو المكون B، ولهذا يتغير تركيب السائل (بسبب تبلور المادة B) وذلك على طول خط يتجه مباشرة من الرأس B إلى النقطة X أي بشكل يبتعد فيه تركيب المصهور عن الرأس B، وعندما يصل تركيب الجملة إلى التركيب المبين في النقطة P يبدأ تبلور المكون C إضافة إلى المكون السابق، وذلك وفق الخط PE حيث تتناقص نسبة المكونين B وC من السائل، وأخيراً يبدأ المكون الثالث بالتبلور عندما يصل تركيب السائل إلى النقطة E، ويظل التركيب موجوداً في هذه النقطة حتى نهاية عملية التبلور، هذا وتدعى الخطوط GE، FE، DE التي يُمثل كل منها تبلور أحد المكونات الذي يحدث في نفس وقت تبلور المكون الآخر، أي الخطوط التي تمثل تبلور مكونين من مكونات الجملة في نفس الوقت باسم **خطوط الكوتكتيك** (Cotectic lines) بينما تدعى النقطة E باسم **النقطة الثلاثية الحرجة التصلد (Ternary eutectic)**. وإذا ما عددنا درجة الحرارة البعد الثالث الذي تتحرك فيه الجملة ومثلناها بمحور عمودي على مستوي الشكل، عندئذٍ فإن الخطوط المنقطة في الشكل تمثل مساقط **خطوط درجة الحرارة المتساوية** (متساويات درجة الحرارة أو الإيزوهيت) ويكون لدرجة الحرارة قيمة واحدة في أي نقطة من نقاط الخط المغلق من هذه الخطوط، وهكذا فإنّ خطوط تساوي الحرارة تمثل تناقص درجة الحرارة بالاتجاه نحو النقطة E وهي أدنى درجة حرارة في المثلث.

3.1.1.1 التبلور في جملة ثلاثية المكون جميع مكوناتها تشكل محاليل صلبة فيما بينها

يصعب تمثيل الجمل الثلاثية التي تؤلف بين مكوناتها سلاسل انتقالية من المحاليل الصلبة خلال دورة تبلورها على مخططات ثلاثية الأبعاد، إذ لا يوجد فيها خطوط كوتكتيكية تُرسم أو تُبين لنا حدود حقول دورة التبلور، لهذا لن يكون لمثلث الجملة شكلاً محدداً وذلك باستثناء محيطه الخارجي الذي يشير إلى سطوح السيولة (Liquidus surfaces) والجمود (solidus) على السواء، بمعنى آخر لن يكون من السهل التنبؤ بمسار عملية التبلور

والاتجاه الدقيق الذي يسلكه السائل في أثناء تبرده كما سنرى لاحقاً ولا التنبؤ بالتركيب الدقيق للطور الصلب المتشكل في بداية عملية التبلور.

3.1.1.2 التبلور في جملة ثلاثية المكون تحوي محاليل صلبة ومزيجاً حرجاً تصلدياً

في حال كانت المكونات الثلاث تؤلف فيما بين بعض مكوناتها جملاً حرجة تصلدية وبين بعضها الآخر محلولاً صلباً سيكون من الممكن دراسة مسار تبلور المصهورات في أثناء تبريدها، إلّا أنّه من الصعوبة بمكان التنبؤ بتركيب الأطوار الصلبة خصوصاً في أجزاء المخطط التي يتم فيها التبلور في المحاليل الصلبة، ذلك أنّ مساقط خطوط السيولة والصلابة وكذلك مساقط سطوح السيولة والصلابة تنطبق بعضها على بعضها الآخر في المثلث، وبالتالي يكون للأعمال التجريبية أثر مهم في التنبؤ بتراكيب الأطوار الصلبة المتشكلة. ولكي نتمكن من فهم ما تقدّم سنقوم بشرح مسار تبريد مصهور ضمن الجملة الثلاثية ديوبسيد – ألبيت – أنورتيت.

- **جملة الديوبسيد – الألبيت – الأنورتيت**

يُعد البازلت أكثر الصخور النارية وفرة في القشرة الأرضية، وتتشكل القشرة المحيطية بكليتها تقريباً من البازلت، بينما يوجد البازلت في القشرة القارية كصبات ضخمة تغطي مناطق واسعة من القارات كما في الصبّات البركانية لجبل العرب، ويُشكل الغابرو المقابل العميق واضح التبلور الذي يوجد كاندساسات في صخور القشرة الأرضية كعدسات وجدر واندساسات بلوتونية كبيرة في القشرة. إنّ الفلزات الرئيسة للبازلت– غابرو هي البلاجيوكلاز، البيروكسين، والأوليفين، هذا إضافة إلى الماغنيتيت أو الكوارتز التي قد توجد كفلزات ثانوية.

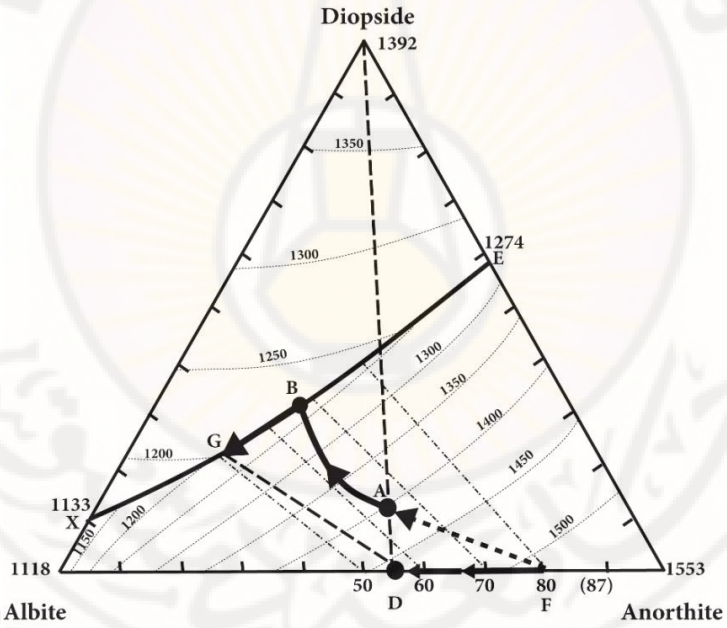
إنّ تبلور المهل البازلتي يُمكن وصفه من خلال المكونات الثلاثة: ألبيت ($NaAlSi_3O_8$)، أنورتيت ($CaAl_2Si_2O_8$)، ديوبسيد ($CaMgSi_2O_6$). يجدر بالذكر أنّ الحديد هو العنصر الرئيس الوحيد في البازلت الذي قد أهمل في هذه الجملة المبسطة، إلا أنّه من المعروف أنّ الحديد يدخل عادةً على شكل Fe^{+2} أي أنه يتصرف مثل الـ Mg^{+2}. لذا فإنّ تبسيط الجملة بهذا الشكل يؤدي إلى جملة مقبولة كي تُمثل البازلت الحقيقي، وقبل دراسة هذه الجملة الثلاثية يجب دراسة علاقة الأطوار بين الجمل الثنائية المكون ألبيت–

أنورتيت، وألبيت– ديوبسيد، وأنورتيت–ديوبسيد، وهذا ما كنا قد بدأنا به بالفعل وأنجزناه سابقاً في هذا الكتاب.

نُلاحظ أنّ كلاً من الجملتين الثنائيتين ألبيت – ديوبسيد، و أنورتيت – ديوبسيد هما جملتا مزيج حرج تصلدي أي لا محاليل صلبة فيما بينها.

أمّا الجملة أنورتيت – ألبيت فهي جملة محلول صلب.

يُظهر الشكل 38 خطاً كوتكتيكياً واحداً يصل بين النقطتين **E** و **X** ذات التصلب الثنائي الحرج، النقطة **E** للديوبسيد والأنورتيت و **X** للألبيت والديوبسيد. هذا وتمثل قاعدة المثلث سلسلةً من المحاليل الصلبة للألبيت والأنورتيت (لاحظ غياب الإيوتكتيك بينهما).



الشكل 38. مخطط الجملة الثلاثية ديوبسيد–ألبيت–أنورتيت. الاتجاه من F إلى D يُعبّر عن تغير تركيب الطور الصلب أثناء التبلور (قبل بلوغ تركيب الطور السائل خط الكوتكتيك في النقطة B وهو يتغير على المسار AB). المسار A، B، G يُعبّر عن تغير تركيب الطور السائل أثناء التبلور. نهاية التبلور تكون عندما يصبح كل من الديوبسيد وتركيب الفلدسبار D والجملة A على خط مستقيم واحد ويكون آخر ظهور للطور السائل هو في النقطة G. الخطوط المنقطة بشكل (•–– •–– •–– •) تُمثل خطوط تجريبية لتركيب الفلدسبار المتوقع بحسب موقع تركيب الطور السائل على المخطط وما يُتوقع أن يُقابله من تركيب للفلدسبار على الضلع أنورتيت–ألبيت. لاحظ انحناء مسار تركيب الطور السائل من A إلى B وذلك بسبب ميل الطور السائل للاغتناء بالألبيت أثناء تبلور الطور الصلب الأغنى بالأنورتيت.

في حال كان التركيب الأولي للجملة الآخذة بالتبرّد يقع في القسم العلوي من المخطط أي أعلى خط الكوتكتيك XE، فإنّ بلورات الديوبسيد هي أولى البلورات المتشكلة عند تبريد المزيج وعندها تكون بلورات الديوبسيد هي المتبلورة أولاً، وإنّ تركيب المزيج سيتغير تغييراً يبتعد فيه مباشرةً عن الركن الذي يحتوي على الديوبسيد حتى يصل إلى خط الكوتكتيك، ويبدأ تشكل طور صلب من الفلدسبار ذي التركيب المشترك ألبيت–أنورتيت على شكل محاليل صلبة إضافةً للديوبسيد المتشكل مسبقاً (انظر فقرة المحاليل الصلبة Solid Solutions).

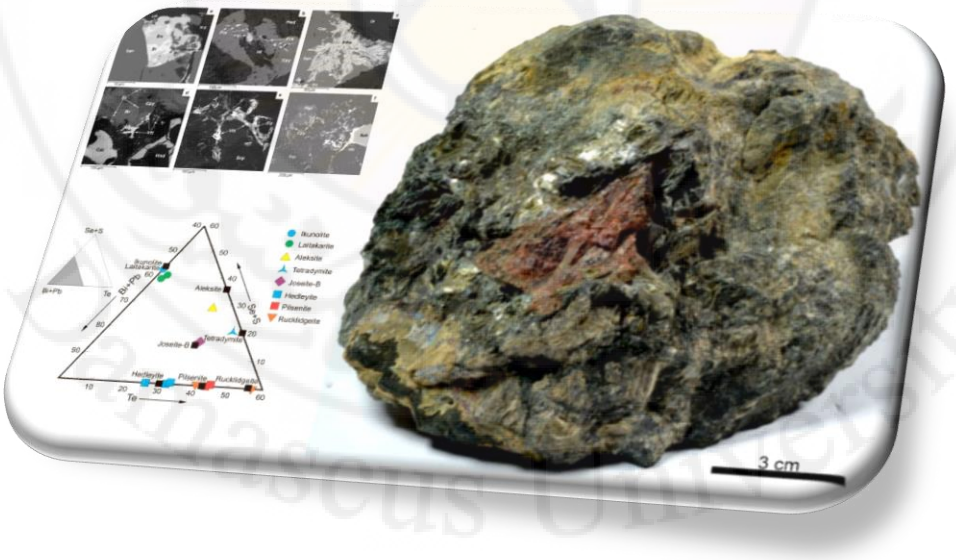
في حال كان التركيب الأولي للجملة الآخذة بالتبرّد يقع في القسم السفلي من المخطط أي أسفل خط الكوتكتيك XE فإنّ مراحل التبلور تصبح أكثر تعقيداً عمّا كانت عليه في الحالات السابقة فيما إذا كانت بلورات البلاجيوكلاز هي البلورات الأولية التشكل (يحدث هذا في حال كان التركيب الأولي للجملة تحت خط الكوتكتيك EX)، ولنأخذ مثالاً على ذلك تبرد المزيج المُبين في النقطة A حيث لا يكون للفلدسبار الأولي التشكل الناتج عن ذلك التبريد التركيب الذي يُتوقع له، والذي يتألف من 55% من الأنورتيت و 45% من الألبيت والذي تمثله النقطة D. ذلك الفلدسبار سيكون غنياً إلى درجة كبيرة بالأنورتيت كما في النقطة F. ومع استمرار التبلور واستمرار تشكل بلورات الألبيت سيتغير تركيب المصهور وفق الخط المنحني AB بحيث يقطع الخط الكوتكتيكي السابق عند نقطة B. وفي هذه النقطة يبدأ تبلور الديوبسيد ثم يتغير تركيب المصهور وفق الخط الكوتكتيكي السابق حتى نصل إلى النقطة G وأخيراً يتبلور جميع المصهور عندما يتركب آخر فلدسبار متبلور من الأنورتيت بنسبة 55%.

والخلاصة لا يستطيع المخطط السابق أن ينبئنا بالطريق الذي يسلكه المصهور السابق خلال تبلوره وذلك بعكس المخططات السابقة الذكر، غير أنّه يحدد لنا الخطوط العامة التي يحدث التبلور وفقها.

الفصل الثاني

مبادئ الجيوكيمياء التنقيبية Principles of

Geochemical Prospecting



وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

التنقيب الجيوكيميائي Geochemical Prospecting

التنقيب الجيوكيميائي هو أحد التطبيقات المباشرة التي تستخدم التوزع الكمي للعناصر الكيميائية كالعناصر الأثر (Trace elements) وبعض المركبات الكيميائية في البحث والتحري عن التوضعات المعدنية أو الهيدروكربونية بغض النظر إن كانت هذه التوضعات ذات أهمية اقتصادية أم لا على المدى القريب. بتعبير آخر فإن الجيوكيمياء التنقيبية هي استخدام الخصائص الكيميائية للمواد المتشكلة طبيعياً (بما في ذلك الصخور، الترب، الرسوبات النهرية، المياه، النبات، والهواء) وسائل في البحث عن التوضعات الاقتصادية من الخامات المعدنية أو الهيدروكربون. وإنّ تقنيات التنقيب الجيوكيميائي تكون عادةً (وفي أثناء برامج الاستكشاف) متضمَّنة في المسح الجيولوجي والجيوفيزيائي.

وإنّ العينة المستعملة في التنقيب الجيوكيميائي هي تلك التي يُمكن تحليلها إلى العناصر أو الشوارد المفيدة في البحث والتنقيب عن التوضعات الفلزية (من المعادن واللامعادن أو الهيدروكربون)، دون التقليل من أثر المؤشرات والمعطيات الأخرى في المناطق المحتملة للتوضعات الفلزية الاقتصادية مثل المعطيات المغناطيسية والثقالية والناقلية الكهربائية أو المقاومية الكهربائية والاهتزازية والصور الجوية أو عامةً كل أصناف الاستشعار عن بعد.

تاريخياً، كان التنقيب الجيوكيميائي موجوداً ولو بشكله البدائي، مثالاً على ذلك عمليات استخراج الرصاص والزنك بشكليهما الفلزي (غالينا PbS وسفاليريت ZnS) من العروق التمعدنية إبّان الاحتلال الروماني لإنكلترا الذي اعتمد بصورة رئيسة على عمليات الالتقاط اليدوي للبلورات كبيرة الحجم فقط والتي تكون خالية من الشوائب، و لم تتوفر آن ذاك تكنولوجيا خاصة لفصل العناصر الشائبة من البلورات للفلزين المذكورَين، إلّا أنّه وبفضل التطور التقني أصبح من الممكن أن يُفصل هذان الفلزين عن المواد الشائبة.

إنّ مبادئاً أساسية عدة في مجال الجيولوجيا والكيمياء كانت معروفة منذ القدم، وإنّ الإشارة إلى استخدام الكيمياء في البحث عن توضعات المعادن ليست نادرة بحسب المراجع العلمية. فإنّ تقنيات التنقيب الجيوكيميائي الحديث تعود في أصلها إلى الاتحاد السوفياتي

والدول الاسكندنافية، حيث عديد من الأبحاث في مجال الطرائق كان قد أُعدت خلال سنوات الثلاثينات من القرن الماضي. بعد الحرب العالمية الثانية فإنّ هذه التقنيات قد وصلت إلى دول الغرب وقد طرأ عليها تطور واسع، حيث وخلال أعوام الـ 1960 أصبحت مستخدمة على نطاق واسع من قبل كل من الحكومات وشركات التنقيب الخاصة على حد سواء. وخلال سنوات الـ 1970 أصبحت الجيوكيمياء وبشكل قوي واحدةً من أكثر أدوات الاستكشاف المعدني فعالية.

في وقتنا الحاضر أصبح بالإمكان الوصول إلى أكثر من 1 كم عمقاً في التنقيب، كما هو الحال في الأنابيب المستخدمة في استخراج الألماس من صخور الكمبرليت في جنوب إفريقيا إضافة للآبار المستخدمة في عمليات استخراج النفط.

وقد أعيد فتح عديد من المناجم التي كانت قد تُركت في الماضي بسبب المشاكل الناجمة عن تسربات المياه الجوفية وغياب التكنولوجيا المتقدمة في الحفر أو التخلص من المياه لاستثمار توضعاتها الفلزية في مستويات أكثر عمقاً.

عوامل عدّة أسهمت في التقدم السريع للتنقيب الجيوكيميائي خلال القرن العشرين. أهم هذه العوامل:

1. بعد اكتشاف أنّ معظم توضعات الخامات المعدنية تكون محاطة بهالات غير طبيعية (شاذة) من تراكيز من العناصر الأثر ضمن مواد مثل الرسوبات الجليدية، الترب، الينابيع أو المسيلات المائية، ورسوبات الأنهار، وإنّ هذه الهالات تكون ناتجة أو مشتقة من تجوية التوضعات المعدنية.
2. لقد طورت دقة الطرائق التحاليل الجيوكيميائية المناسبة وسرعتها من أجل تمييز التراكيز المنخفضة واكتشافها (أجزاء عدة من المليون ppm، أو حتى من البليون ppb) من العناصر أو المركبات ضمن الأوساط الطبيعية. هذه الطرق أو التقنيات تتضمن استخدام مقياس طيف الانبعاث، الكواشف اللونية عالية الحساسية، مقياس الطيف بالامتصاص الذري وعديد من التقنيات الحديثة غيرها. إنّ فعالية الاستكشاف الجيوكيميائي قد تحسنت تحسناً كبيراً من خلال استخدام التقنيات الإحصائية المدعومة حاسوبياً من أجل معالجة المعطيات وتقييمها.

3. إنّ تقنيات أخذ العينات قد ازدادت فعاليةً زيادة متصاعدة من خلال استخدام طائرات الهليكوبتر وأجهزة أخرى مثل حفّارات الطبقات المغطية للخامات.
4. يُضاف إلى ما تقدم أنّ استخدام توزع وكمية العناصر في مختلف المواد الأرضية الطبيعية كالترب والماء والجليد والصخور قد ساعد في اكتشاف توضعات فلزية مطمورة ومغطاة بمثل تلك المواد. وتبين أنّه وفي حالات كثيرة كانت تلك التوضعات الفلزية غير المتكشفة على السطح ذات مردود اقتصادي وهناك عديد من الأمثلة في أنحاء العالم قد اكتشفت توضعاتها الفلزية أو الهيدروكربونية باستخدام الجيوكيمياء التنقيبية أو الاستكشاف الجيوكيمائي.

إنّ التنقيب الجيوكيميائي يوظف توظيفا كبيراً في جميع المناطق عالمياً بدءاً من المناطق القطبية وصولاً للمناطق الاستوائية، وهي تساهم وبشكل فعال في نجاح برامج مهمة ومتعددة لاستكشاف المعادن. وإنّ تقنيات جديدة تَعد بتطورات أكثر تشمل استخدام مقياس الطيف البلازمي والرذاذ الهوائي لجسيمات المادة.

1 حركيّة العناصر الأثر Mobility of Trace Elements

لحركية أو انتقالية العناصر النادرة في أثناء عمليات التنقيب الجيوكيميائي أهمية كبيرة، **فالحركية** تعني انتقال تلك العناصر أو حركتها عبر المواد الموجودة وجوداً طبيعياً دون التأثير على تلك المواد. أي إنّ انتقال هذه العناصر يكون دون التأثير على الطبيعة المعدنية أو التركيبية للمواد التي تنتقل إليها أو تتحرك ضمنها. ويكون هذا الانتقال إمّا عبر الكسور صغيرة الحجم (Microfractures) أو بطريقة الانتشار (Diffusion) عبر الفلزات المكونة لهذه المواد.

وعلى قاعدة توزعها الجيوكيميائي خلال عمليات التجوية، فإنّ العناصر الكيميائية تُقسم في مجموعتين:

أ. **متحركة Mobile**: وكمثال عن العناصر عالية الحركية نذكر Ca، Na، P، K، Sr، Ba، Rb، Mg، Si. تُشتق العناصر ذات الحركية من الفلزات القابلة للغسل مثل الفلدسبار والميكا والأباتيت.

ب. **غير متحركة Immobile**: ومثال عنها في أثناء التجوية نَذكر Zr، Hf، Fe، Al، Th، Nb، Sc إضافةً للعناصر الأرضية النادرة. وإنّ العناصر شديدة "اللاحركية" تكون إمّا متركزة في الأطوار عالية المقاومة للتجوية أو أنّها مدمصّة بقوة بواسطة فلزات ثانوية.

وبناءً على طبيعة وظروف هذا الانتقال فقد أمكن تقسيم أنماط انتقالية العناصر إلى:

1.1 حركيّة العناصر في ظروف عالية الحرارة والضغط Mobility at High P–T Conditions

هذا النمط من الانتقال يحدث عملياً في نفس ظروف تشكُّل الصخور الأولية أو الصخور الأم عند أعماق كبيرة بدءاً من سطح الأرض. وفق هذا النمط تنتقل العناصر من خلال اصطيادها بواسطة الفلزات الرئيسة المكونة للصخر، أي تُنقل العناصر وهي مرتبطة بالفلزات الرئيسة المكونة للصخور الأم. فإنّه ومع بداية عملية التبلور بدءاً من الماغما تتوزع هذه العناصر على البلورات الآخذة بالتشكل من الماغما أولاً، ويبقى قسم منها في الماغما المتبقية.

على سبيل المثال يُمكن لعنصر الزنك (Zn^{2+}) أن يدخل في فلزات البيروكسين في بداية عمليات التبلور على الشكل الآتي:

$$Zn^{2+}_{\text{(مصهور)}} + CaMgSi_2O_6\ \text{(بيروكسين)} \rightarrow CaZnSi_2O_6 + Mg^{2+}_{\text{(مصهور)}}$$

إنّ عملية الاستبدال هذه ليست عشوائية، بل تعتمد على عدد من العوامل وهي:

1. الحجم الشاردي Ionic size
2. الشحنة أو التكافؤ Charge
3. العدد التناسقي أو الإحداثي Coordination number
4. خصائص الروابط Bonding characteristics

ويُبين الجدول 1 مُعامل الاستبدال الشاردي لعدد من العناصر النادرة، الذي يعتمد على العوامل المذكورة أعلاه.

الجدول 1. مُعامل الاستبدال الشاردي (Index of ionic replacement) لعدد من العناصر النادرة.
(Webb et al. 1979 في Green 1959)

العنصر	المُعامل	العنصر	المُعامل	العنصر	المُعامل
Ge^{4+}	0.46	Sc^{1+}	0.20	Ba^{1+}	0.07
Si^{4+}	0.48	Fe^{3+}	0.22	Pb^{2+}	0.08
As^{2+}	0.60	Cr^{3+}	0.22	Ca^{2+}	0.08
P^{2+}	0.62	Be^{3+}	0.24	Mn^{2+}	0.09
Ti^{1+}	0.03	Nb^{4+}	0.28	Zn^{2+}	0.13
K^{1+}	0.03	W^{4+}	0.28	Cu^{2+}	0.14
Ag^{1+}	0.04	Mo^{4+}	0.28	Co^{2+}	0.14
Na^{1+}	0.06	Ti^{4+}	0.28	Ni^{2+}	0.14
Cu^{1+}	0.06	Al^{3+}	0.35	Fe^{2+}	0.14

يُمكن من الجدول الاستنتاج مثلاً بأن عناصر مثل الـ (Cu، Co، Zn) يُمكن لها أن تحتل مواقع عناصر الـ (Ni^{2+}، Fe^{2+}) في الفلزات الحديدية المغنيزية لتشابه مُعامل الاستبدال الشاردي.

ما تجدر الإشارة إليه هنا أنّ عملية الاستبدال أو الإحلال المذكورة ستؤثر بصورة مباشرة في حركية العناصر وانتقالها، فلدى دخول أحد العناصر الأثر في بلورات الفلزات فإنّ ذلك من شأنه أن يُحدد مدى إمكانية انتقال ذلك العنصر، بمعنى آخر فإنّ عملية الاستبدال ستقود إلى ارتباط العنصر الأثر مع الفلز في بنيته البلورية، وبالنتيجة فإنّ حركة العنصر ستتوقف بسبب انتقاله من الطور السائل (الماغما) إلى الطور الصلب الذي يُمثل في هذه الحالة البلورات المتشكلة، ومن خلال مثال إحلال الزنك في بلورة فلز البيروكسين نجد أن الزنك سيرتبط بالفلز ويصبح سلوكه أو مصيره مرتبطاً به. ويُمكن له أن يتحرر فقط في حالة تخريب الشبكة البلورية لفلز البيروكسين في أثناء عمليات التجوية الكيميائية.

1.2 حركيّة العناصر في ظروف منخفضة الحرارة والضغط Mobility at Low P–T Conditions

إنّ الظروف منخفضة الحرارة والضغط تتمثل عادةً بالبيئة الجيوكيميائية السطحية التي تتمتع بعدد من الميزات فيما يخص انتقالية العناصر الأثر:

- يُمكن للعناصر الأثر أن تنتقل فيها تحت تأثير ضغط بحدود 1 ضغط جوي (أكثر أو أقل قليلاً) وحرارة منخفضة (أقل قليلاً من درجة تجمد الماء)، وقد تصل أحياناً إلى درجة غليان الماء في ظروف خاصة ومحددة من سطح الأرض.
- أهم ما يُميز مثل هكذا بيئة وجود الأوكسجين وجوداً حراً ووافراً في الغلاف الجوي أو المائي سواء كان في المياه السطحية أو المياه الجوفية وكذلك توفر غازات (SO_2 ،SO ،CO_2).
- إنّ عملية الأكسدة تؤثر على عدد غير قليل من الفلزات الأولية الناشئة وتدمر شبكاتها البلورية وتحرر عناصرها ومن ضمنها العناصر الأثر (التي توجد ضمن الشبكة على شكل شوائب)، وبالتالي ستصبح هذه العناصر حرّة الانتقال. وهذه ميزة أخرى إضافية توفرها هذه البيئة وتؤثر تأثراً مباشراً على قابلية انتقال العناصر.

1.3 الحركية النسبية Relative Mobility

تتفاوت قابلية العناصر للانتقال تحت الظروف السطحية تبعاً لِـ:

- طبيعة العنصر.
- قابلية ذلك العنصر للاستبدال التي سبق الحديث عنها.
- الظروف الجيوكيميائية الخاصة بالبيئة السطحية.

لذلك فعند دراسة حركية العناصر نستخدم مصطلح الحركيّة النسبية، والتي تُحسب بالمقارنة بين التركيب الكيميائي للمياه الناتجة عن غسل الصخور ورواسب الأنهار مع ما تحتويه تلك الصخور من عناصر.

ويُبين الجدول 2 الانتقالية النسبية لبعض العناصر الأساسية والنادرة في الأوساط الجيوكيميائية بحسب شروط تلك الأوساط من أكسدة وإرجاع وحموضة الوسط.

الجدول 2. الانتقالية النسبية لبعض العناصر الأساسية والنادرة بحسب الوسط الجيوكيميائي.

الانتقالية النسبية	شروط مؤكسدة (8 – 5 pH)	شروط مؤكسدة (4 > pH)	شروط مرجعة
عالية	Cl ،Br ،I ،S ، Rn ،He ،C ، N ،Mo ،B	Cl ،Br ،I ،S ، Rn ،He ،C ، N ،B	Cl ،Br ،I ،Rn ،He
متوسطة	Ca ،Na ،Mg ، Li ،F ،Zn ، Ag ،U ،V	Ca ،Na ،Mg ، Sr ،Li ،F ، Zn ،Cd	Ca ،Na ،Mg ،Li ،Sr ، Ba ،Ra ،F
طفيفة	K ،Rb ،Ba ، Mn ،Si ،Ge	K ،Rb ،Ba ، Si ،Ge،	K ،Rb ،Si ،P
غير متحركة	Fe ،Al ،Ga ، Sc ،Ti ،Zr ، Hf ،Th ،Pa ، Sn ،REEs ، Au، زمرة البلاتين	Fe ،Al ،Ga ، Sc ،Ti ،Zr ، Hf ،Th ،Pa ، Sn ،REEs ، زمرة البلاتين، Au ،As ،Mo ، Se	Fe ،Al ،Ga ،Ti ،Hf ، Th ،Pa ،Sn ،REEs زمرة البلاتين، ، Au ،Cu ،Ag ، Pb ،Zn ،Cd ،Hg ،Ni ، Co ،As ،Sb ،Bi ،U ، Se ،Te ،Mo ،In ،V ،Cr

2 العناصر الدالة Pathfinder Elements، الفلزات الدّالة Pathfinder Minerals، والعناصر الجيوكيميائية المرافقة Associated Elements

العنصر الدال في الجيوكيمياء التنقيبية هو ذلك العنصر أو الغاز ذو الحركيّة النسبية الذي يوجد وجوداً وثيق الصلة مع عنصر أو مادة يُبحث عنها ولكن يُمكن الكشف عنه بشكل أكثر سهولة لأنّه يُشكل هالة محيطة بالخام أو يُمكن الكشف عنه بسهولة بالطرائق التحليلية. يُفيد العنصر الدّال في توجيه التحريات إلى توضعات من المواد المستهدفة، ونطلق عليه غالباً اسم "العنصر الدال" إلّا أنّ هذا المصطلح يقتصر عند بعض الباحثين على العناصر التي تُعد مكونات مهمة للخامات التي يُبحث عنها. بتعبير آخر يُمكن القول أنّ العنصر الدّال هو ذلك العنصر الذي يوجد مع فلزات الخامات (Ore minerals) أو

مع الفلزات غير المرغوب بها (Gangue minerals) التي تشوب فلزات الخامات بكميات من الممكن تحسسها أو قياس كميتها بطريقة سريعة وكلفة مادية قليلة.

إنّ أهمية العناصر الدّالة في عمليات الاستكشاف الجيوكيميائي تتأتى من أهمية ودور تلك العناصر وأثرها في تحقيق أهداف رئيسة من أهداف عمليات التنقيب الجيوكيميائي، التي تركز بصورة رئيسة على:

1- تحري توضعات الخامات المعدنية غير المتكشفة على السطح التي تُسمى بالتوضعات الدفينة (Blind deposits).

2- الكشف عن امتدادات لتوضعات معدنية معروفة قد تكون خاضعة للاستثمار في الوقت الحالي أو قد استُثمر أجزاء منها فيما سبق.

ولتحقيق هذين الهدفين كليهما معاً (أو كل على حدة) فقد برزت أهمية استثمار تراكيز بعض العناصر في الاستدلال على وجود التوضعات المعدنية. وهذه هي أهمية العناصر الدالة ضمن مفهوم التنقيب الجيوكيميائي.

إنّ استخدام العناصر الدالة (لتحقيق الهدفين آنفي الذِّكر) يكون من خلال التحليل الكمي لهذه العناصر في الصخور، الترب، رواسب الأنهار، رواسب البحيرات، الهواء الملامس للتربة، أو المناطق المغطاة بالجليد من خلال تحليل الثلج للتعرف على محتواه من العناصر.

وعادةً ما ترتبط العناصر الدالة أو تواكب مواكبة مباشرة مترافقات جيوكيميائية من عناصر ذات سلوك جيوكيميائي مشابه للعنصر المنشود، وبحسب ما يظهر في الجدول 3 فإنّ المترافقات الجيوكيميائية تختلف في البيئات المختلفة، ويُمكن لنا من الجدول 3 أن نتبين أنّه هناك **مترافقات جيوكيميائية** نوعية لبعض العناصر تتغير بحسب البيئة الجيوكيميائية. و يُمكن استنتاج أنّ التوضعات المعدنية ذات الأهمية الاقتصادية تتفاوت فيما بينها في ماهية مرافقاتها من العناصر (التي تتشتت أو تتبعثر حول الجسم الخامي) والتي تختلف حسب طريقة تشكّل التوضعات الفلزية والبيئات الجيوكيميائية الثانوية اللاحقة.

على صعيدٍ آخر، فإنّ الفلزات الماغماتية والهيدروترمالية المنشأ مثل الزركون، الأباتيت، التيتانيت والروتيل هي فلزات مقاومة للتجوية وينتهي بها الأمر بأن توجد في التربة، أو رسوبات التيل، أو رسوبات الجداول، مؤشرةً لوجودها في الصخر الأساس المصاب بتمعدن معين، تبدل هيدروترمالي، أو ليتولوجي، وهذه الفلزات يتم تُستهدف استهدافاً متزايداً في أثناء الدراسات الاستكشافية للفلزات. ويُمكن تسمية هذه الفلزات بالفلزات الدّالة (مثل العناصر الدّالة) أو المؤشرة، والتي تزودنا بمعطيات عن كيميائية الماغما الأم، بما في ذلك درجة حرارة التبلور، مدى الاجتزاء (Fractionation)، المحتوى المائي، والحالة الأوكسيدية. إنّ الفلزات الدّالة أصبحت مهمة في استكشاف الذهب، الألماس، العناصر الأرضية النادرة REE، عناصر مجموعة البلاتين (PGE)، وتوضعات خامات الليثيوم خلال العقود الأربعة الأخيرة والآن. حالياً، فإن مجموعات من الفلزات المؤشرة لأنماط مختلفة من التوضعات الخامية قد تمّ حُددت بنتيجة عديد من الدراسات (الجدول4). على سبيل المثال، إنّ عملية المسح والتحري عن فلز مؤشر في الأراضي الجليدية الحاوية على تركيزات عالية من حبات السفاليريت وكميات أقل من الغالينا قد ساعدت في اكتشاف إمكانية التنقيب عن توضعات خامات المعادن "غير النبيلة" (base metals) المُستضافة في صخر الأساس المكون من الشيل في بعض المناطق، والذي يُمكن أن يوجد حول العالم في الصخور النارية والعميقة. مثال آخر عن ذلك هو بلورات الفاياليت في التوضعات الناتجة عن الماغما شبه الغرانيتية التي يُمكن أن تحتوي على كميات كبيرة من العناصر الأرضية النادرة الثقيلة (HREE). وبالتالي، فإنّ الفاياليت يُساعد في تحديد توضعات الخامات الغنية بـ HREE غير المستغلة. علاوةً على ذلك، فإنّه يُمكن الاعتماد على كيميائية حطام الروتيل مؤشراً على التمعدنات والكشف عن بعض العناصر الأثر كشفاً فريداً لتمييز حبات الروتيل المشتقة من التمعدنات عن تلك التي مصدرها صخور غير متمعدنة. على سبيل المثال، فإنّ فلزات الروتيل المحصول عليها من توضعات خامات الذهب والمُغتنية بِ الأنتموان Sb يُمكن أن تميز عن الروتيل بيغماتيتي المصدر، الذي يكون مغتنياً بالنيوبيوم Nb، التانتاليوم Ta والقصدير Sn. إنّ فلزات الروتيل الآتية من صخور غير متمعدنة يُمكن أن تُكشف بالاعتماد على محتواها من التنغستين W والحديد Fe. وتؤكد الدراسات الحديثة على أنّ الفلزات الرئيسة الدّالة على الذهب بصورة رئيسة هي

الكوارتز، الماغنيتيت، والهيماتيت. علماً أنّ، مساهمة فلزات مثل البيريت، الأرسينوبيريت، الإيريدوسمين، الشيليت، التيتراديميت، الغارنت، والجص تُعد قليلة الأهمية.

الجدول 3. نماذج من العناصر المرتبطة أو المرافقة لعنصر رئيس بحسب نوع الرسوبات.

نوع التوضع	العنصر الرئيس	العناصر المرتبطة (المرافقة)
نحاس بورفيري	Cu ،S	Mo ،Au ،Ag ، Re ،As ،Pb ، Zn
زئبق	Hg ،S	Sb ،As
خامات الكروم	Cr	Ni ،Mn ،Fe
رسوبات حديد غنية بالذهب والزرنيخ	Au ،As ،S	Sb
عروق يورانيوم	U	Mo ،Pb ،F
ماغنيتيت	Fe	V ،Ti

نوع التوضع	العنصر الرئيس	العناصر المرتبطة (المرافقة)
الحجر الرملي الحامل للنحاس	Cu ،S	Ag ،Co ،Ni
الطين أو الطمي الحامل للنحاس	Cu ،S	Ag ،Zn ،Pb ، Co ،Ni ،Cd ،Hg
يورانيوم في التوضعات الرسوبية السطحية	U	V
فلز الفلوريت	Ca ،F	Mo
رسوبات وديان	Pb ،Zn ،S	Ba ،F ،Cd ،Ni ، Co ،Hg

الجدول4 . الأنماط المختلفة من التوضعات، العناصر الدّالة، والفلزات (Balaram and Sawant 2022).

الخام المستهدف	نوع التوضع	الفلزات الدالة الرئيسة	العناصر الدالة الرئيسة
الذهب		بيريت، كالكوبيريت، أرسينوبيريت، بيزموتينيت، ماغنيتيت، تيللوريدات، تيتراهيدريت، سفاليريت، موسكوفيت، مونازيت، باستنازيت، كوارتز ، شيليت، وولفراميت، كاسيتيريت.	Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Sb, Zn, As, Bi, Te, Sn, Se, Tl, Ag, Hg, Pb, Mo, W.
العناصر الأرضية النادرة REEs	صخور كربوناتية	مجموعة الباستنازيت، أنسيليت، مونازيت، فلور أباتيت، بيروكلو، كزينوتايم، فلورنسيت.	Na, Mg, Fe, P, Ba, F, S, Sr, Ca, Nb, Th, U, Zr, Cu, Ta, Ti, V, Mn, Pb.
	صخور نارية (بما في ذلك الهيدروتيرمالية)	مجموعة الباستنازيت، إيجيرين، يوديالايت، لوباريت، ألانيت، مونازيت، فيرغوسونيت، زركون، كيزنوتايم، فلور اباتيت، أنسيليت، غادولينيت، يوكزينيت، موساندريت.	Na, K, Fe, Al, Zr, Ti, Nb, Ta, Li, F, Cl, Si, Th, U, P, Cs, Rb, Sn, W, Mo, Be, Ga, Hf, Mn, B.
	الرسوبات الموضعية placer أو الموضعية المطمورة والمتحولة	مونازيت، كزينوتايم، ألانيت، يوكسينيت.	Ti, Nb, Zr, Au, Sn, Th, U, Pb, F.

	ترب اللاتيريت	مونازيت، اباتيت، بيروكلور، مجموعة الكراندااليت، مجموعة الباستنازيت، روبدوفان، بلومبوغوميت، زركون، فلورنسيت، كزينوتايم، سيريانيت.	Fe, Al, Nb, Zr, Ti, Sn, Mn, P المحتوى المنخفض من Si، الشاذ السالب من Ce.
	العناصر الأرضية المُدمصّة بنواتج تجوية الغرانيت (الغضاريات). Ion adsorption	فلزات الغضاريات (بصورة رئيسة كاولينيت وهالوزيت)	محتوى مرتفع من Si (أكثر من 75%)، محتوى منخفض من P.
	توضعات النحاس والذهب المرتبطة بتوضعات أكاسيد الحديد (IOCG)	باستانيت، سينكيسيت، مونازيت، كزينوتايم، فلورنسيت، بريثوليت.	.Fe, Cu, U, Au, Ag, Ba, F, P, S
	توضعات خامات قاع البحر، كالعقد المغنيزية، القشرة المغنيزية الحديدية، الفوسفوريت	فيرناديت، تودوروكيت، أكاسيد الحديد الهيدروكسيدية، الفلورأباتيت الكربوناتي.	Mn, Fe, P, Cu, Ni, Co.
النحاس – النيكل – عناصر مجموعة البلاتين (PGE)		بينتلانديت، كالكوبيريت، بيريت، ميلليريت، فلزات البلاتين، الكروميت، كروم ديوبسيد، إينستاتيت، أوليفين، كروم أندراراديت	Ni, Cu, Pd, As, Cr, Co, S, PGE
توضعات خامات السولفيدات الهائلة		غالينا، السفاليريت، الكالكوبيريت، البيروتيت، الذهب، البيريت، الغانيت، الستورولیت،	Cu, Zn, Pb, Ag, Mo, Sn, Ba As, Sb, In, Te, Bi, Tl

بركانية المنشأ (VMS) اغنية بالـ (Cu، Pb، Zn، Ag، Au)		الكاسيتيريت، السبيسارتين، السيليمانيت، الأندالوزيت، البودانيتيت، الجاروسيت، الباريت، التورمالين، الهوغكميت، النيجيريت.	
توضعات W–Mo–Bi وتوضعات Sn–Wn–In		كاسيتيريت، وولفراميت، موليبدينيت، غالينا، سفاليريت، أرسينوبيريت، بيريت، لويلينجيت، بودانيت، أنجليزيت، بلومبوفيريت، بلومبوغوميت.	Ag, As, Cd, Cu, Pb, Re, Te, Tl
الليثيوم		السبودومين، البيتاليت، أمبليغونيت، كوارتز، فلدسبار بوتاسي، ألبيت، مونتبرازيت، ليبيدوليت، زينوالديت، يوكريبتيت، كاسيتيريت، ليثيوفيليت، كوارتز، موسكوفيت، أباتيت، تورمالين، تانتاليت–كولومبيت، بيريل.	K, Ca, Rb, Sr, Y, Nb, Sn, Cs, Ta, Sb, W, Bi, As, Ga, Tl, REE
الألماس المحتضن في الكمبرليت		كروم بيروب، كروم ديوبسيد، غارنت في الإيكلوجيت، الإيلمنيت الغني بالمغنزيوم، الكروميت، الأوليفين، الألماس.	C
اليورانيوم		الأورانينيت (بيتشبليند)، ثوريانيت، سولفيدات، مونازيت، ألانيت، زركون، باديليت، نيكوليت، أناتس غني بالثوريوم واليورانيوم، روتيل غني بالثوريوم واليورانيوم، برانيريت، ماغنيتيت.	

3 الخلفية (القاعدة الإقليمية) Background والشذوذ الجيوكيميائي Geochemical Anomaly

يتفاوت المحتوى من العناصر في المواد الطبيعية تبعاً للظروف الجيوكيميائية السائدة في أثناء تشكل تلك المواد، فالترب المتشكلة فوق أنواع مختلفة من الصخور سوف تختلف في محتواها من العناصر تبعاً لمقدار ما تحتوي تلك الصخور من العناصر قبل تعرضها للتجوية وتحولها إلى تربة.

تاريخياً، فإنّ أولى المحاولات لتحديد الاغتناء بالعناصر في عينات بيئية قد عُملت من قبل الجيوكيميائيين على قاعدة المقارنة بين تركيز العنصر في العينة مع التركيز الوسطي للعنصر في أعلى القشرة الأرضية. وفي بدايات 1889 فإن الجيوكيميائي الأمريكي كلارك أوجد متوسطات وزنية للتراكيب "العناصرية" لصخور متنوعة متكشفة على سطح الأرض. تلك التراكيز تعرف في الجيوكيمياء باسم قيم كلارك (Clarck values). وهناك مقاربة أخرى لتحديد التركيب الوسطي لأعلى القشرة الأرضية هي بقياس تراكيز العناصر في توضعات رسوبية حطامية ناعمة الحبات. وأفضل الأمثلة المعروفة عن ذلك هي القيم المتوسطة للعناصر في الشيل والتي قام بها Turekian & Wedepohl (1961).

تجدر الإشارة إلى أنه هناك فرق في المعنى في مصطلح "القاعدة الإقليمية" في الاستكشاف الجيوكيميائي وفي الجيوكيمياء البيئية، وهناك مقاربتان لتعريف هذا المصطلح. وإنّ التعريف الأول للقاعدة الإقليمية الجيوكيميائية قد ركز على التمييز بين التراكيز الطبيعية والشاذة من المواد في البيئة. هذه المقاربة ناسبت هدف الجيوكيمياء التنقيبية وجيوكيمياء الاستكشاف، لأنّ الهدف الرئيس لمثل تلك الدراسات كان عامةً هو البحث عن شذوذات موجبة. ومثال عن مثل تلك المقاربات يُمكن اقتباس التعريفين الآتيين للقاعة الإقليمية الجيوكيميائية:

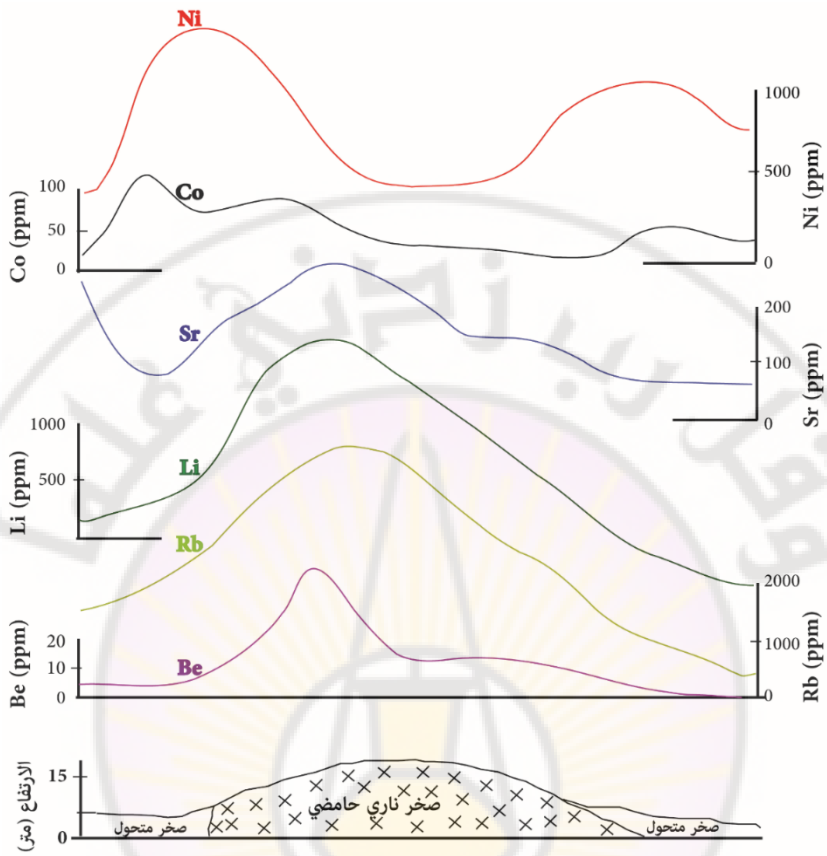
1. الوفرة الطبيعية لعنصر ضمن مادة أرضية قاحلة. (Hawkes and Webb 1962).

2. التركيز الطبيعي لعنصر ما في مادة خاضعة للتحري مثل الصخر، التربة، النباتات، والماء. (Bates and Jackson 1984).

وفي التعاريف الأكثر حداثة للقاعدة الإقليمية الجيوكيميائية المستخدمة في العلوم البيئية فإنّ المجال النظري للتركيز الطبيعي لمادة من عينة بيئية معينة (أو وسط) مع الأخذ بالحسبان التباين في توزعها المكاني والزماني يُمكن أن يطلق عليه تسمية القاعدة الإقليمية أو "الخلفية" التي يُمكن التعبير عنها تعبيراً آخر على أنها التركيز الطبيعي من عنصر أو مادة في وسط بيئي ما خالي من التأثيرات البشرية.

وعلى سبيل المثال فإنّ ما يحتويه صخر كالبيغماتيت (ناري) أو صخر الشيست (متحول) أو الحجر الرملي أو التربة وغيرها من أي من العناصر الرئيسة سوف يختلف حتى فيما بينها وينطبق ذلك حتى على محتواها من العناصر الأثر.

يوضح الشكل 39 أدناه اختلاف محتوى التربة التي تشكلت بدءاً من صخور مختلفة في محتواها من العناصر. حيث يظهر أنّ محتوى التربة التي تتكون فوق صخور الشيست على جانبي البغماتيت، من عناصر الـ Rb، Be على سبيل المثال يكون منخفضاً في التربة التي تنشأ من الشيست عند مقارنتها بالتربة التي تشكلت فوق صخور البيغماتيت، وهو عكس ذلك بالنسبة لعناصر مثل الـ Ni و Co.



الشكل 39. محتوى التربة من عدد من العناصر بالترابط مع أنواع الصخور التي تشكلت اعتباراً منها تلك الترب. لاحظ أنّ محتوى التربة من عناصر الـ Rb، Be عالياً في التربة التي تنشأ من الصخور النارية الحامضية مقارنةً بالتربة التي تشكلت فوق الصخور المتحولة. وهو عكس ذلك بالنسبة لعناصر مثل Co و Ni.

وعلى هذا الأساس يُمكن القول أنّ كميات العناصر قد تتفاوت حتى في نفس نوع المواد الطبيعية بالرغم من اختلال استقرار مقاديرها أو ثباتها. فمن الشكل 39 نلاحظ أيضاً أنّ تركيز النيكل يتراوح بين 220 ppm (في التربة أعلى الصخور النارية الحامضية) إلى أكثر من 1300 ppm في التربة فوق الصخور المتحولة، ويُمكن تطبيق ذلك على بقية العناصر.

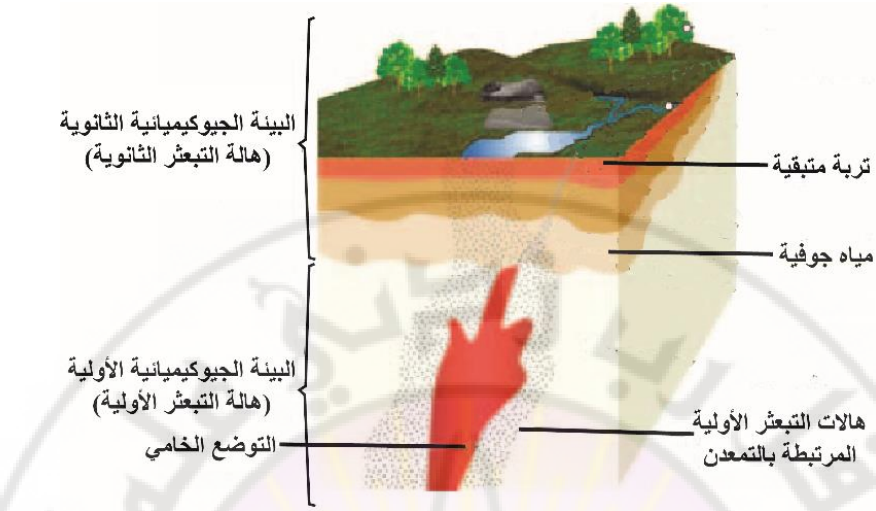
مما تقدم، نُطلق على المقادير أو النسب الكمية للعناصر في المواد الأرضية الطبيعية اسم الخلفية (Background) أو القاعدة الإقليمية، وتختلف قيم هذه المقادير كما هو مبين في الشكل 39 وتتفاوت بالعلاقة مع طبيعة هذه المواد الأرضية وأصلها.

ويُعبَّر عن مقدار الخلفية للعناصر كمدى أو مجال (Range) وليس كقيمة مطلقة (Absolute value) نظراً لخلل ثبات كمية العناصر في المواد الأرضية، حتى فيما يخص المواد المتكونة في بيئات جيوكيميائية متشابهة.

وفيما يتعلق باستخدام العناصر أو المركبات الكيميائية في عمليات التحري الجيوكيميائي عن المعادن والتوضعات الهيدروكربونية فإنّ الخلفية تحدد باستخدام عينات من المواد الطبيعية التي يجب أن تكون غير متأثرة بأي نوع من أنواع التمعدن أو أية عمليات قد تؤدي إلى تلوث هذه العينات.

4 هالات التشتت أو التبعثر Dispersion Halos

تُمثل التوضعات المعدنية تراكيز شاذة من عناصر معينة، عادةً ما تكون مقتصرة نسبياً على حجم معين من قشرة الأرض. ومعظم التوضعات المعدنية تتضمن نطاقاً مركزياً، أو نواة، وتتركز فيها العناصر أو المعادن القيّمة غالباً بكميات ذات نسب مئوية بدرجة كافية لتسمح باستثمارها اقتصادياً. إنّ العناصر القيّمة التي تحيط بهذه النواة تتناقص عموماً بالتركيز حتى تصل إلى مستوى يُقاس بأجزاء من المليون (ppm) أو أجزاء من البليون (ppb) يتخطى تخطياً ملحوظاً المستوى الطبيعي للصخور المحيطة. إنّ هذا النطاق المحيط بنواة التوضع يُعرف **بالهالة الأولية أو الشذوذ الأولي**، وهو يمثل نماذج انتشار العناصر التي تشكلت نتيجة للتبعثر الأولي أو توزعها، عامةً، هي قد تشكلت عند، أو بالقرب، أو في نفس الوقت الذي تشكل فيه مركز الخام أو جسمه (الشكل 40).



الشكل 40. شكل يوضح جسم خامي تحت سطحي وتبعثر عناصر كيميائية مرتبطة به. يُمكن تمييز هالة التبعثر الأولية المحيطة مباشرةً بنواة التمعدن، وكذلك يُمكن تمييز هالة التبعثر الثانوية التي وبفعل أوساط ناقلة مثل المياه الجوفية مثلاً يُمكن أن تتشتت وتصل إلى التربة السطحية والأنهار وكذلك قد يتم امتصاصها بالنبات.

إنّ التوضعات المعدنية عند، أو بالقرب، من السطح تخضع لعوامل كيميائية وفيزيائية من التجوية. وتعاني عدة خامات معدنية من تفكك أو انحلال، وتصبح مكوناتها الكيميائية مبعثرة ضمن حطام التجوية، الترب، المياه الجوفية، والنسج النباتية. أما التبعثر تبعثراً أكبر (أي على مقياس أكبر)، غالباً ما يكون على مسافات كبيرة، ويُمكن أن ينتج عن عوامل جليدية أو أنظمة نهرية. إنّ التراكيز الكيميائية غير الطبيعية ضمن نواتج التجوية عادةً ما تُعرّف بأنها **هالات أو شذوذات تبعثر ثانوية** وهي أوسع انتشاراً (الشكل 40). كلّ هذه الهالات تُشكل وسائل أو دلائل بواسطتها يُمكن تقصي التوضعات المعدنية واقتفاؤها، إنّها تشكل الشذوذات الجيوكيميائية التي تُشكل بدورها المواضيع البحثية لجميع الجيوكيميائيين التنقيبيين.

الخُلاصة، إنّ هجرة العناصر تؤدي إلى تشكيل ما يسمى بهالات التشتت الأولية (المصاحبة لتشكل التوضع الخامي) والثانوية التي تشكلت لاحقاً وفي ظروف سطحية. يكون (في حدود الهالات) محتوى العناصر الدالة (المشعرة) في ازدياد باتجاه التوضع الخامي، ويُمكن تمييز الأنواع التالية من صور هجرة العناصر: ميكانيكية، مائية، وغازية.

4.1 هالات التشتت الصلبة "الميكانيكية" Mechanical Halos

عبارة عن تبعثر لقطع صلبة يحدث في أثناء تفكك التوضعات الحاوية على فلزات ثابتة أولية أو ثانوية ضمن نطاق التجوية، حيث تتفكك شظاياها تدريجياً وتنتشر أجزاء المعدن المفيد في الرواسب والتوضعات الطينية والرسوبات المخروطية (Talus). حيث تتواجد في منطقة المكمن قطع ميكانيكية من الخام منتشرة ضمن الرسوبات أو التوضعات المحيطة بالمكمن. ولقد استُعملت منذ القديم عند البحث عن توضعات الخامات المفيدة وخاصة الذهب، البلاتين، الكاستيريت، وولفراميت، سينابار وغيرها من الفلزات الثابتة ضد التجوية التي تصادف في التركيزات المتبقية.

4.2 هالات تشتت المحاليل الملحية "المائية" Saline Halos

تُشكل هالات التشتت الملحية في المحاليل الشعرية للصخور والمياه الجوفية رواسب من الأملاح المعدنية وبعض الكبريتات المعدنية وغيرها من الفلزات الأولية والثانوية القابلة للذوبان بسهولة نتيجة للانتشار (diffusion) والارتفاع بالخاصة الشعرية وتبخر المحاليل المتمعدنة والتراكم الحيوي للعناصر الكيميائية للفلزات.

على سبيل المثال، من المعلوم أنّ المياه المارة على خامات كبريتيدية مثلاً لها تركيب مميز، وفي منطقة الأكسدة تصبح المياه حامضية حاوية على كمية كبيرة من SO_4، Z، Cu، Fe وغيرها كما في تفاعل أكسدة البيريت التالي:

$$2FeS_2\text{(صلب)} + 7O_2\text{(غاز)} + 2H_2O\text{(سائل)} \leftrightarrow 2Fe^{2+}\text{(محلول)} + 4SO_4^{2-}\text{(محلول)} + 4H^{+}\text{(محلول)}$$

وهذه المياه الجوفية المشبعة بعناصر مميزة للتوضع الخامي تتوزع مبتعدةً عن هذا التوضع مشكلةً حوله هالة تشتت مائية دالّة عليه، إذ إنّ احتواء العناصر الخامية والمشعرة فيها يزداد بالاقتراب من التوضع.

تُستعمل هالات التشتت المائية (الهيدروكيميائية) بكثرة عند التنقيب عن النفط، فالمياه التي تغسل التوضعات النفطية تستخلص منها الأحماض النفتينية واليود. فعند وجود تراكيز عالية لهذه المواد سيُستشعر بوجود النفط. ومن المشعرات غير المباشرة على وجود النفط غياب وجود شاردة (SO_4^{-2}) في المياه الجوفية حيث يقوم النفط بإرجاع السولفات

إلى سولفيدات، ويزداد المحتوى من عناصر البروم، البور، الباريوم، والسترونسيوم في هذه المياه، وكذلك احتواء الماء على الفحوم الهيدروجينية الثقيلة بالحالة الغازية.

من ناحية أخرى، تكون التربة حول بعض التوضعات غنية بالعناصر المميزة لهذه التوضعات مما يشكل ما يدعى بالهالات الملحية.

4.3 هالات التشتت الغازية Gas Halos

تنتشر عادةَ حول توضعات النفط والغاز الطبيعي (كما سنرى لاحقاً في فقرة الجيوكيمياء التنقيبية والكشف المباشر عن الهيدروكربون
Geochemical Prospecting and Direct Detection of Hydrocarbon)، والهيليوم، وكذلك حول توضعات خامات العناصر المشعة. فتيارات الفحوم الهيدروجينية التي تنتشر من التوضع النفطي أو الغازي يُمكن كشفها بتحليل غاز التربة وعينات صخرية ومائية مأخوذة من أعماق مختلفة وكذلك من تغير تركيب الفحوم الهيدروجينية. أما العناصر المشعة فيجري لها ما يُسمى بالمسح الانبثاقي (عدّاد جايغر). كذلك فإنّ عديداً من توضعات الخامات تترافق بهالات تبعثر بخار الزئبق وغازات أخرى.

4.4 هالات التشتت البيوجيوكيميائية (الجيوكيميائية الحيوية) Biogechemical Halos

تتشكل في النباتات في منطقة التوضع وهي تحتوي على كميات متزايدة من عناصر مفيدة قيّمة والفلزات المرتبطة بها.

على سبيل المثال، في بعض الحالات فإنّ الهالات البيوجيوكيميائية تُعد مؤشرات عالية الحساسية لتمعدنات البورون لأنها تعكس هالات داخلية المنشأ ضعيفة نسبياً. إنّ الهالات البيوجيوكيميائية الأميَز قد تميزت في توضعات الداتوليت (Datolite $CaBSiO_4(OH)$) الغنية بالبورون في مناطق السهول والغابات، وفي مثل هذه الحالات فإنّ البورون في النبات يقوم بالتعويض عن الضرر البيولوجي الناجم عن الزيادة في الكالسيوم.

إنّ الهالات البيوكيميائية المرتبطة ببورات الكالسيوم والمغنزيوم هي قليلة الثبات. يقوم كل من المغنزيوم والحديد بتعويض النقص في البورون، كونهما قابلان للامتصاص بشكل جيد في النباتات، وإنّ انخفاضاً في المحتوى من البورون يُمكن أن يتواجد في النباتات التي تنمو في الأراضي الغنية بعناصر أثر متعددة. وفي الأراضي الحاوية على خامات البورات، فإن المحتوى من البورون في الأجزاء القديمة من النبات عادةً ما تكون أعلى منها في الأجزاء الشابة.

5 طرائق الاستكشاف والتنقيب الجيوكيميائي Geochemical Exploration and Prospecting Methods

ممّا سبق ذكره حول عمليات انتشار العناصر وتكوُّن الشذوذات الجيوكيميائية، لاحظنا إمكانية استخدام مختلف المواد الأرضية وسطاً للنمذجة (التربة، الصخور، المياه، النباتات، الهواء) لتحديد نمط الانتشار ونوع الشذوذ الجيوكيميائي وعلاقته بالتوضعات المعدنية والهيدروكربونية.

وكما رأينا سابقاً، فإنّ الحوادث الجيولوجية عادةَ ما تؤدي إلى زيادة تراكيز عناصر كيميائية معينة أو بالعكس قد تؤدي إلى الافتقار بهذا العنصر أو ذاك، وذلك بحسب طبيعة الحدَث الجيولوجي وطبيعة الصخور المتشكلة وطبيعة الوسط، إضافةً إلى طبيعة السلوك الجيوكيميائي للعناصر الكيميائية، وسنورد فيما يلي أمثلة بسيطة عن القواعد شبه العامة فيما يخص سلوك العناصر بحسب الحدث الجيولوجي المصاحبة له:

مثال 1: في أثناء الحوادث الهيدروترمالية يزداد (كلارك) تركيز بعض العناصر الكالكوفيلية وينقص تركيز العناصر السيدروفيلية. بينما في الحوادث الرسوبية والتي قد ينتج عنها توضعات الحديد الرسوبية يزداد، على العكس، (كلارك) تركيز العناصر السيدروفيلية مثل الحديد والمنغنيز والزرنيخ... وينقص (كلارك) تركيز العناصر الكالكوفيلية العادية وكذلك الصوديوم والبوتاسيوم والسيليكون.

مثال 2: الكثير من التوضعات الخامية تكون ذات صلة بأنماط معينة من الاندساسات وهذا يقود إلى ما يسمى بالدلائل المهلية. فمثلاً يرتبط مع الصخور فوق

الأساسية والأساسية توضعات خامات عناصر زمرة البلاتين، كروم، تيتانيوم، نحاس، نيكل، ألماس، كورونـدوم، تالك وغيرها. بينما يرتبط بالصخور الحامضية كالغرانيت توضعات القصدير، وولفرام، موليبدين وكثير من العناصر النادرة، ويُلاحظ الاغتناء بالعناصر النادرة على وجه الخصوص في المراحل الأخيرة من التفاضلات المهلية الحامضية (البيغماتيت). أما المهل القلوية فيميزها التوضعات الغنية بالفوسفور، زيركونيوم، نيوبيوم، العناصر الترابية النادرة وغيرها.

مثال3: يُمكن أن نتحدث هنا عن أثر البيوجيوكيمياء، فلقد عُرف منذ القدم بأنّ بعض أنواع النباتات وحتى طبيعة الغطاء النباتي تساعد أحياناً على توقُّع تركز هذا العنصر أو ذاك في التربة، فهناك نباتات من فصيلة الزنبقيات تركز التوتياء، وهناك نبتة الملح التي تشير إلى توضعات الملح الصخري. كما أنّ المناطق الغنية بالرصاص تكثر فيها أعشاب مميزة، وكمثال على ذلك فإنّ طبيعة النباتات تختلف فوق السربنتين عنها في الغرانيت، ويُمكن من تحليل رماد النباتات التأكد من وجود توضعات فاناديوم، كوبالت، نيكل، موليبدينيوم تحت هذه النباتات. وعلاوة عن هذا النوع من الطريقة البيوجيوكيميائية هناك طرق أخرى. فمن المعروف أن التركيب الكيميائي للتربة يُحدّد الغلبة في انتشار بعض أنواع النباتات. ومن ناحيةٍ أخرى فإنّه يؤدي إلى تغيرات مميزة جداً في بعض الحالات في النباتات نفسها ومن ضمنها التغيرات الشكلية والمورفولوجية، وهكذا يُمكن إجراء طرق بحث متعددة على جغرافية النباتات ومورفولوجيتها.

تُستعمل الطرق الجيولوجية عند تحديد شكل شروط توضع المكمن الخامي ودراسة عمره، أمّا دراسة التركيب الكيميائي للمكمن وما يحيط به من صخور فتعتمد على طرق (علم الفلزات) والجيوكيمياء والبتروغرافية، وبالتالي فإنّ دراسة المسائل المتعلقة بتركز العناصر الخامية (أي تشكل المكامن) وكذلك مسائل التغير اللاحق في تركيبها فتُعد من اختصاص الجيوكيمياء التي تكون مهمتها عندئذٍ:

أولاً تحديد مصدر العناصر الخامية، ثانياً الأشكال التي هاجرت وفقها هذه العناصر، ثالثاً الأسباب التي أدت الى تركزها.

عند دراسة مسألة منشأ توضع خامي فإنّ الخطوات الرئيسة تتلخص بالآتي:

- بإجراء تحاليل للعناصر بطرق التحليل المختلفة
- ومن ثم مقارنتها بعضها ببعض
- كما تجري مقارنة تراكيزها بتراكيزها في القشرة الأرضية (كلارك العناصر)،
- وتُحدَّد العلاقة بين التوضع الخامي والصخور الأم.
- نتيجةً لهذه التحاليل فإنّه يُمكن تعيين العناصر المترافقة منشئياً والمميزة لنفس الحدث الجيوكيميائي.

5.1 تصميم المسح الجيوكيميائي السطحي Designing a Surficial Geochemical Survey

إنّ تصميم المسح واستراتيجية أخذ العينات في أثناء عمليات المسح الجيوكيميائي السطحي يجب أن تتمتع بالمرونة وأن تقوم على ما يلي:

1- المسح الأولي (الابتدائي) وتوجيهه Orientation Survey

2- المسح العام وبرنامج المسح General Survey and General Programs

3- المتابعة والاستكمال Follow-Up

ولنفصّل في كل منها على حدة:

5.1.1 أولاً- المسح الأولي (الابتدائي) وتوجيهه Orientation Survey

في التنقيب الجيوكيميائي فإنّ المسح الجيوكيميائي عادةً ما يتألف من سلسلة من التجارب الأولية الهادفة إلى تحديد وجود شذوذات وخصائص تلك الشذوذات المرافقة للتمعدنات. ثم توظف تلك المعطيات في اختبار تقنيات التنقيب الأنسب وفي تحديد العوامل والمعايير التي من شأنها أن تُغني وتُثمر في عمليات تفسير المعطيات الجيوكيميائية. وبالتالي يُمكن إيجاز أهداف المرحلة الأولية من المسح الجيوكيميائي بما يلي:

1. تحديد أفضل عمق أو نطاق من نطاقات التربة في حال استخدام التربة كوسط لجمع العينات.

2. تحديد أفضل نوع من أنواع المعادن في الصخور.
3. أفضل حجم من حجوم الرسوبات الحديثة.
4. تحديد أي جزء من النباتات، أو نوع النبات الذي من الممكن استخدامه في المسح الجيوكيميائي.
5. تحديد أفضل نوع من عمليات تحضير العينات وطريقة التحليل.
6. تحديد العناصر التي من الممكن استخدامها عناصر دالة في مشروع المسح الجيوكيميائي تمتلك أفضل تباين (Contrast) بين الخلفية والشذوذ.

5.1.2 ثانياً- المسح العام وبرنامج المسح – برنامج التنقيب الجيوكيميائي General Survey – Survey Program

إنّ برنامج التنقيب الجيوكيميائي يُمكن تقسيمه إلى عدة مراحل، وكل مرحلة تعتمد على الأخرى في تسلسل منطقي كما يلي:

1 – الإلمام بالجيولوجيا الإقليمية أو المحلية إضافة للخبرة الشخصية في منطقة الدراسة مع وجود المراجع ذات الصلة.

2 – المشاهدة الجيولوجية الحقلية بمساعدة الخرائط الطبوغرافية والجيولوجية والصور الجوية عند توفرها.

3 – دراسة سريعة أو عامة للمنطقة أو المناطق الممثلة للنطاق المهم من أجل تحديد طبيعة العينات الأفضل للاستعمال في هذا النطاق.

4 – جمع العينات والوصف الحقلي للعينات الجيوكيميائية وكذلك الوصف الجيولوجي والمورفولوجي لمواقعها.

5 – تحليل كيفي أو نصف كمّي في الحقل بخاصة في المناطق صعبة المنال.

6 – تحليل كمّي في المخبر.

7 – تحديد إحصائي لقيم القاعدة الإقليمية والمحلية وكذلك الشذوذات.

8 – تمثيل النتائج في مخططات أو دراسة بيانية.

9 – تفسير المعلومات والمعطيات التي جرى الحصول عليها.

10 – تقييم التنقيب الجيوكيميائي المنفذ.

استناداً إلى المسح الابتدائي الهادف يوضع برنامج لجمع العينات يستهدف الحصول على عينات تمثل قدر الإمكان تمثيلاً صحيحاً العلاقة بين توزع العناصر وإمكانية وجود توضعات معدنية أو هيدروكربونية. وهناك طرق عديدة لجمع العينات كما سنرى لاحقاً.

5.1.3 ثالثاً– المتابعة المفصّلة للمسح الجيوكيميائي Detailed Follow–up Geochemical Survey

إنّ حصيلة عمليات المسح الجيوكيميائي ستظهر لنا ما يُسمى بالشذوذات الجيوكيميائية للعناصر التي استخدمت كعناصر دالة على شكل مجموع إحصائي (Populations) قد يكون مستقلاً أو متداخلاً مع المجموع الرئيس الذي يمثل الخلفية (Background). إنّ مثل هذه الشذوذات قد تكون دالّة أو مميزة أو ذات أهمية ومدلول (Significant)، أي لها علاقة مباشرة بالتوضعات أو التجمعات المعدنية. أو غير مميزة وغير ذات مدلول (Non–Significant) أي لا عوامل محددة تتحكم بها. وفي كلا الحالتين يجب إجراء عملية متابعة لمثل هذه الشذوذات وتتلخص هذه المتابعة بـ:

1. تكثيف عمليات أخذ العينات في منطقة الشذوذ أي (جمع عينات إضافية) ويكون إمّا بتقليل المسافة بين العينة وأخرى (في حال استخدام المسارات) طريقة للأخذ، أو بتقليل مساحة الشبكات (في حال استخدام طريقة الشبكة).
2. تنفيذ خنادق (Trenches) في منطقة الشذوذات لدراسة توزع العناصر في مختلف نطاقات التربة في حالة استخدام التربة وسطاً لأخذ العينات، وملاحظة علاقة الزيادة أو النقصان في تركيز العناصر الدّالة مع العمق، والاختلاف في كل المتغيرات الأخرى مثل: درجة الحموضة (pH) أو الفلزات الثانوية، الفلزات الرئيسة ... إلخ. ودراسة نوع التربة كأن تكون موضعية النشأة أو منقولة، وعمل خنادق قد تصل إلى عدة أمتار، وقد تصل حتى إلى الصخور الأم، وبصورة خاصة عندما تكون التربة ذات سماكة قليلة نسبياً.

3. في بعض عمليات المسح الجيوكيميائي قد تُستخدم الصخور وسطاً لأخذ العينات يُلجأ إلى الحفر الماسي (Diamond drilling[1]) وأخذ عينات أكثر للتأكد من طبيعة الشذوذ.

5.2 طرائق (أخذ) جمع العينات Sampling Techniques

5.2.1 أخذ العينات بطريقة الأقنية على المسارات Channel Sampling on Traverses

يُقصد بالمسارات Traverses تحديد خطوط على الخارطة الطبوغرافية تؤخذ على أساسها أخذ العينات، وتكون هذه المسارات متوازية عندما تكون التوضعات المعدنية موجودة على شكل عروق معروفة الاتجاه (Oriented) بغية إيجاد عروق مشابهة لها وامتدادات لها.

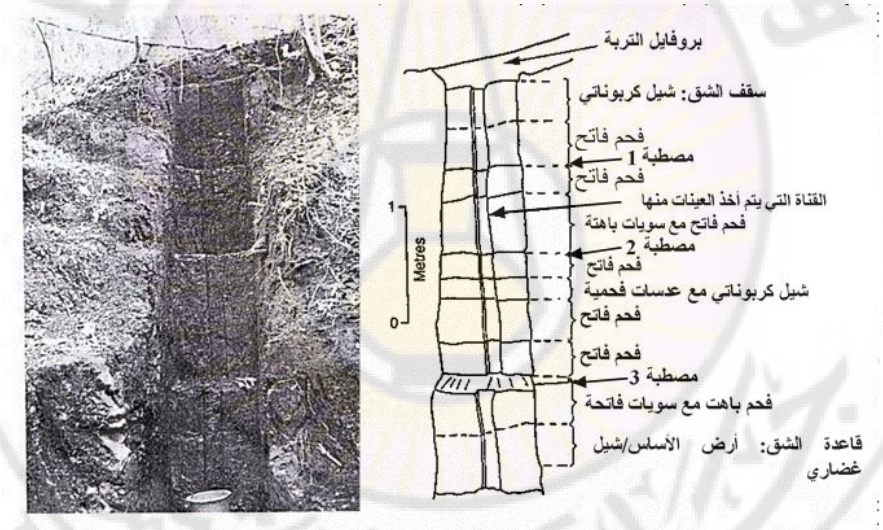
أخذ العينات على طول قناة هو تقنية يستخدمها الجيوكيميائيون لجمع قطع صغيرة من الصخور على طول مجال خطي محدد. الهدف هو اقتطاع قناة خطية عبر العرق أو الجسم الخامي للحصول على أكثر العينات تمثيلا خلال المجال المحدد.

تتكون العينة من عدد من القطع الصخرية الصغيرة المتجاورة التي كُسرت من الصخر على طول خط مستقيم تقريباً، أو قناة عبر المنطقة الهدف. تُركب القطع في عينة واحدة (3 – 5 كغ) تمثل عرض منطقة التمعدن. إلّا أنّ هذه العينة المركبة يجب ألّا تُغطي عادةً أكثر من 1 – 2 م من القناة. في حال كان النطاق أوسع من ذلك فإنّ عدداً من العينات المجاورة سيكون ضرورياً. ويجب أخذ عينات إضافية من الصخور المحيطة المجاورة مباشرةً لكلي الجانبين من النطاق المستهدف. وحيثما أمكن فإنّه يجب أن تتوافق حدود عينات القنوات المفردة مع أماكن تماس الليتولوجيا (الشكل 41).

---

[1] الحفر الاستكشافي الماسي (Exploration diamond drilling): يُستخدم في العمليات المنجمية لسبر محتوى توضعات خاميّة معروفة أو مواضع محتملة. يتم خلاله أخذ عينة لباب من الصخر من الجسم الخامي حيث يقوم الجيوكيميائيون بعمل تحاليل لها.

في حال وجود عروق معدنية في صخور ما بحيث تكون موثقة بخرائط جيولوجية وطبوغرافية وغير ذلك، يُوضع على أساس هذه المعلومات برنامجاً لعمل جمع للعينات على شكل مسارات عادةً ما تؤخذ عمودية على خط المضرب (Strike) بغية البحث عن عروق متكشفة أو مغطاة بتربة (متبقية أو موضعية المنشأ). ويجب أن تكون هذه المسارات على أبعاد مناسبة لتقطع أي شذوذ يُحتمل وجوده بما لا يقل عن مسارين، بمعنى آخر فإنّ المسافة بين نقطة جمع عينات وأخرى تليها على المسار يجب أن تغطي عرض الشذوذ بما لا يقل عن (عينتين). وعلى هذا الأساس فإنّ (المسافات بين مسار وآخر) والمسافات بين (نقاط جمع العينات على طول المسار الواحد) تكون معتمدة على طول الشذوذ المتوقع وعرضه.



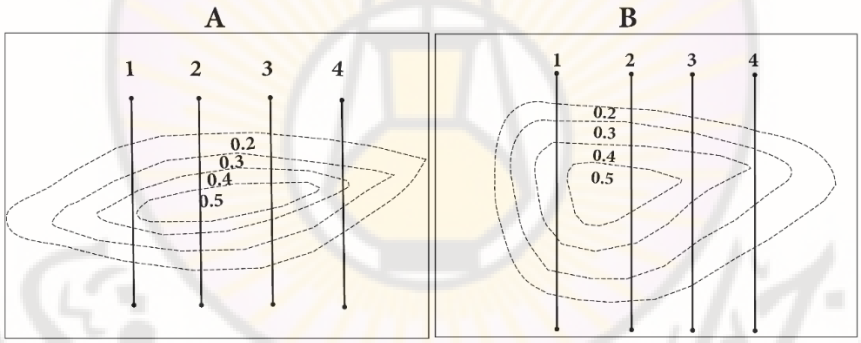
الشكل .41 أخذ عينة جيوكيميائية قناتية من توضعات حاوية على الفحم. لاحظ كيف تم تدريج بروفايل التربة إلى مصاطب وعند كل مصطبة تم أخذ عينة من فوق وتحت المصطبة ومنها هي أيضاً بحيث أن القناة التي يتم منها سحب العينات بالتتابع تشمل كامل البروفايل الحاوي وغير الحاوي على الفحم. مصدر الصورة:
https://slideplayer.info/slide/13658878/

في حال غياب معرفة العروق المعدنية، كأن تكون غير متجانسة من ناحية طبيعة وجودها في الصخور المضيفة من ناحية الطول والعرض، عند ذلك يُعتمد على مسافات أقل بين مسار وآخر وبين نقطة أخذ وأخرى على طول المسار الواحد، بحيث يكون لا يقل عن عينتين أو أكثر بشكل يحقق زيادة في مقدار تركيز العنصر الدّال عن مقدار العتبة (Threshold) ضمن منطقة الشذوذ.

العتبة (Threshold): هي بداية تركيز العنصر عن الخلفية الجيوكيميائية له في منطقة الشذوذ.

يُمثل الشكل 42 مخططاً للدراسة الهادفة الأولية لمنطقة مفترضة، و يُمكن افتراض أنّ العروق حاوية على فلزات الكبريتيدات Sulfides (سفاليريت، غالينا، ...إلخ)، ولدى القيام بعملية أخذ عينات للتربة المتبقية موضعية النشأة (Residual Soil)، وُجد أنّ العناصر الدّالة لهذه المنطقة هي عنصرا (Pb، Zn). وأنّ أفضل عمق للتربة (25 سم من السطح).

كذلك هناك طرق أخرى يُمكن استخدامها في عملية أخذ العينات عندما يكون التوضع الخامي المتوقع على شكل عدسي (Lenticular Shape) أو مروحي (Fan Shaped) فتكون بذلك مسارات الأخذ عمودية على نمط التوزع كما في الشكل 42.

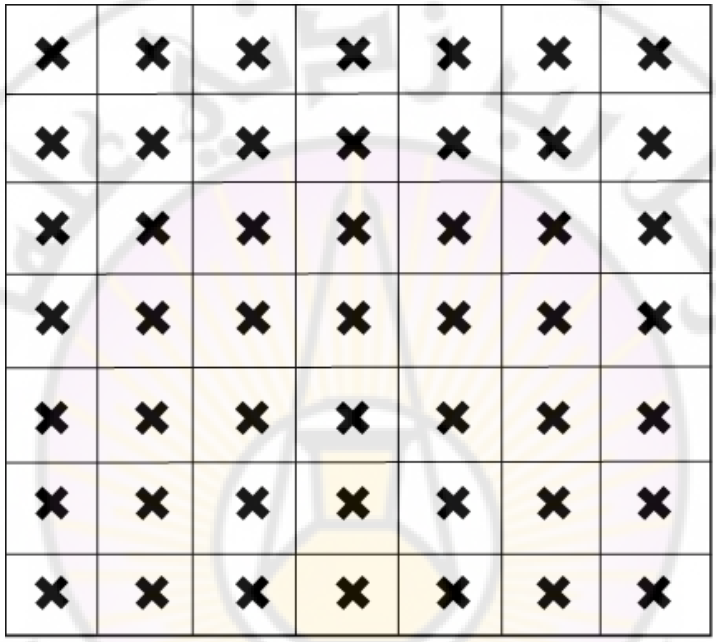


الشكل 42. النموذج أو المسارات المتبعة في أخذ العينات في حال نمط توزع الخام هو A) عدسي الشكل أو B) مروحي الشكل. يتم جمع العينات في مسارات (1، 2، 3، 4،..) عمودية على توزع الخام المدروس وتمثل الخطوط المنقطة خطوط تساوي تراكيز العنصر المدروس.

5.2.2 أخذ العينات بطريقة الشبكة Grid-based Sampling

في هذه الطريقة تُعمل شبكة على شكل مربعات أو مستطيلات منتظمة (Systematic Sampling) (الشكل 43) تكون الأساس المعتمد في اختيار مواقع الأخذ. وتُختار هذه الطريقة في عدد من الحالات منها:

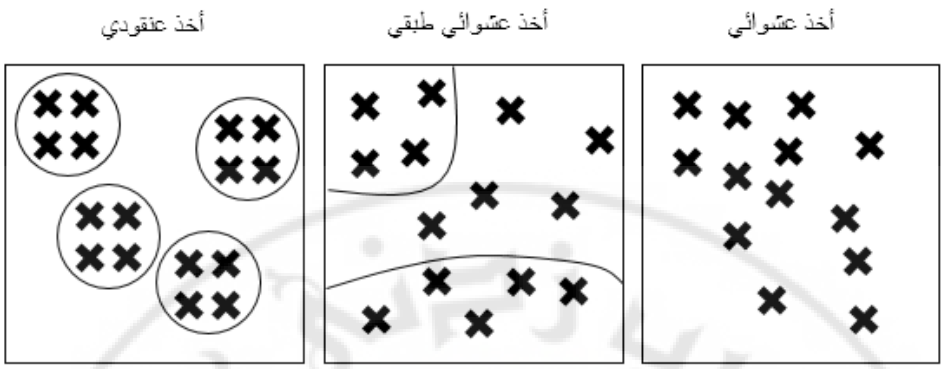
- يكون طبيعة نمط التوزع المتوقع ذا استطالة غير معروفة الاتجاه، أو غير معروفة الطول والعرض.
- يكون نمط التوزع الناتج من الشذوذ المتوقع غير منتظم كما هو الحال عند وجود الخام مبعثراً (Disseminated) في الصخور المضيفة.



الشكل 43. أخذ العينات بحسب نموذج الشبكة المنتظمة. (Systematic Sampling)

وتُمثل النقاط (X) مواقع أخذ العينات في الشكل 43.

ويُمكن أن يكون أخذ العينات عشوائياً (Random Sampling) بحيث تُؤخذ العينة بغض النظر عن مدى تمثيلها لمعظم منطقة الأخذ، وليس منتظماً، كما يُمكن أن يكون عشوائياً متطبقاً (Stratified Random Sampling) حيث تُقسم مناطق أخذ العينات إلى مجموعات متجانسة، ثم تُؤخذ عينة ممثلة من كل مجموعة. أو أن يكون أخذ العينات بطريقة الشبكة العنقودية (Cluster Sampling)، حيث يُميز بين مناطق الأخذ لتكون متجانسة تجانساً تبادلياً فيما بينها إلا أنها غير متجانسة داخلياً (الشكل 44).



الشكل 44. خيارات أخذ العينات بطريقة الشبكة.

ولكل خيار من خيارات طريقة الشبكة إيجابياته وسلبياته مثلما يوضح الجدول 5.

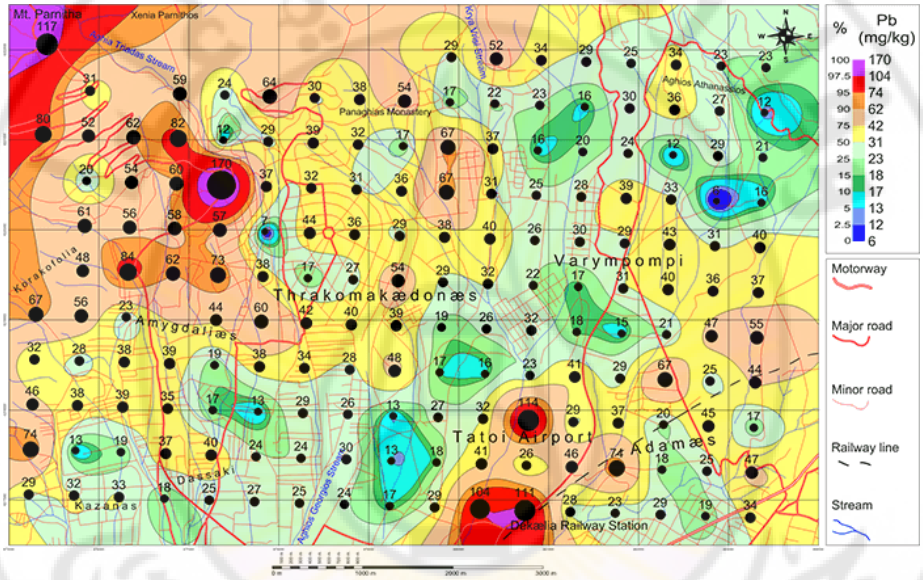
الجدول 5. خيارات أخذ العينات بطريقة الشبكة، وحسنات ومساوئ كل طريقة.

الطريقة	الشبكة المنتظمة	الشبكة العشوائية	الشبكة العشوائية المتطبقة	الشبكة العنقودية
الإيجابيات	انتشار منتظم	ممثلة لكافة المناطق	طبيعة إحصائية	توفير في الكلفة المادية
السلبيات	الترابط المكاني التلقائي	معرفة مسبقة	مناطق محدودة أو صغيرة	التبعية للمتغيرات

بعد أخذ العينات وإجراء التحاليل الجيوكيميائية والحصول على تراكيز العناصر الكيميائية، وخصوصاً الدّالة أو المشعرة منها، فإنّه يُمكننا القيام بإظهار نطاقات انتشار هذه العناصر وتوزعها وتركزها في المنطقة المدروسة، وهذا ما يُسمى إنشاء الخرائط والمقاطع الجيوكيميائية، وذلك حسب المنهجية التالية:

- تقسيم المنطقة المدروسة إلى شبكة مربعات، فإنّه واعتباراً من الخريطة يُمكن تقسيم المنطقة إلى مربعات متساوية.
- ميدانياً أو حقلياً، تُؤخذ عينات من المربعات، إمّا من مراكز المربعات أو من زواياها.
- تُحلل العينات وتُستخلص تراكيز العناصر الكيميائية التي تهمنا.

- توقيع هذه التراكيز أو إسقاطها على شبكة المربعات كل تركيز بحسب النقطة الممثلة له على الخريطة مع إيضاح قيمة هذا التركيز عند النقطة الموافقة.
- رسم خطوط تساوي التراكيز من خلال وصل قيم التراكيز المتساوية.
- بالنهاية سنحصل على خريطة للموقع المدروس مُسقط عليها منحنيات تساوي تراكيز العناصر، وإنّ تزايد تراكيز العناصر باتجاه معين يشير إلى مكان تموضع الجسم الخامي المأمول أو تركزه (الشكل 45).



الشكل 45. مخطط افتراضي لخريطة جيوكيميائية لشذوذات عنصر الرصاص Pb بالـ mg/Kg في ضاحية من ضواحي أثينا في اليونان. المنحنيات المرسومة من المفترض أنها تصل بين قيم التراكيز المتساوية للعنصر المدروس (الشذوذات). لاحظ كيف أنّ النقاط مأخوذة في مراكز مربعات الشبكة بعد أن تم تقسيم المنطقة المدروسة على الخريطة إلى شبكة من المربعات المتساوية. لاحظ كيف تتزايد قيم تركيز العنصر بحيث يُمكن استنتاج المنطقة ذات الشذوذات الأعلى وبالتالي المنطقة الأمل. مصدر الصورة:

.https://www.goldensoftware.com/success-stories/geochemical-mapping-of-urban-and-suburban-areas

قواعد تجب مراعاتها عند إنشاء الخرائط الجيوكيميائية

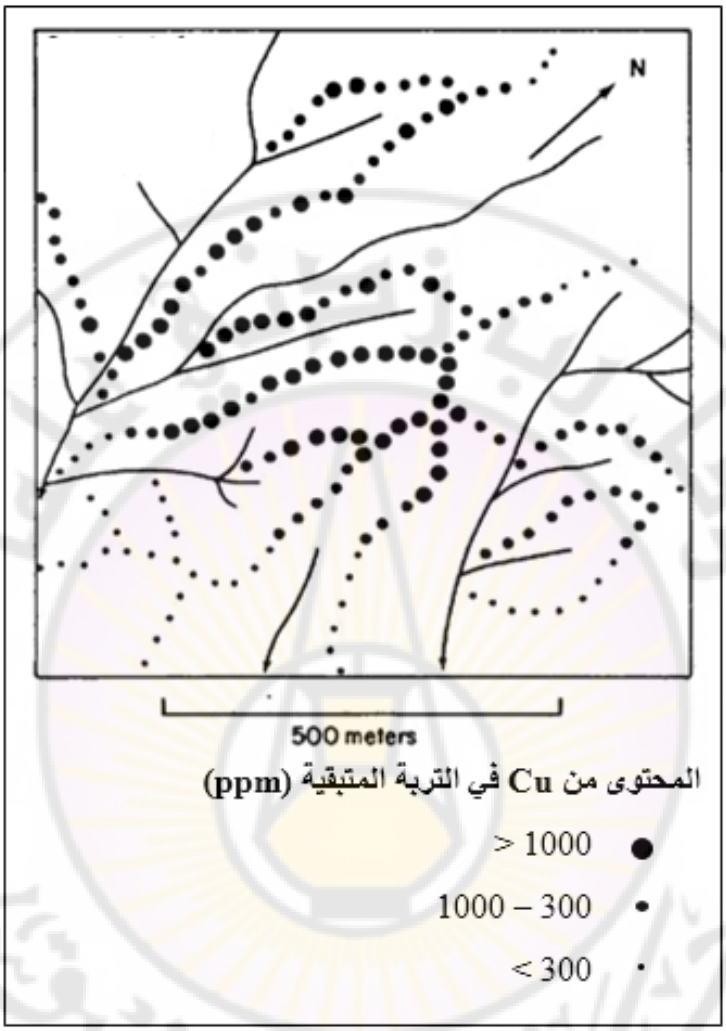
1- القاعدة الأولى: كل نقطة من نقاط أخذ العينات يجب أن تُبدي قيماً منسجمة مع النقاط المجاورة أي أنّ النقاط يجب أن تكون ذات تراكيز تتزايد تدريجياً بمعدلات شبه ثابتة أو ثابتة بالانتقال من نقطة إلى النقطة المجاورة. تؤمن هذه القاعدة

إمكانية الحصول على نفس قيمة الميل أو الانحدار بين أي نقطتين يُمكن اختيارهما عشوائياً من الشبكة.

2- القاعدة الثانية: إن الفواصل بين المنحنيات يجب أن تُختار بحيث أنّ الخطأ المحتمل في أي نقطة لا يتجاوز نصف قيمة الفاصل بين الخطوط. وهذا من شأنه أن يؤمن أنّ أي نقطة جديدة تُختار عشوائياً بين المنحنيات المرسومة يكون لها بالحد الأدنى الفرصة لأن تكون فعالة أو ذات قيمة تمثيلية حقيقية.

5.2.3 أخذ العينات من ترب القمم بين أنظمة تصريف الأنهار Sampling of Ridge and Spur Soil

نلجأ إلى هذا النمط من العينات في حال كون المنطقة المراد أخذ العينات منها وإجراء المسح الجيوكيميائي فيها وعرة وصعبة طبوغرافياً وغير مستوية كترب قمم التلال، كأن تكون جبلية أو ذات وديان، فيُلجأ إلى هذه الطريقة لجمع عينات التربة. فعادةً ما يكون في مثل هكذا مناطق نظام تصريف المياه وشبكة الجداول والأنهار موزعة بطريقة يصعب فيها وجود أرض منبسطة لتطبيق الطريقتين السابقتين. وتتوزع التربة في كثير من الأحيان بين الجداول حيث تُغسل جوانب وديان هذه الجداول في أثناء مواسم سقوط الأمطار، وبذلك فإن المناطق الوحيدة التي قد يبقى فيها كمية من التربة هي المناطق الواقعة بين الجداول فيُستفاد منها وسطاً لأخذ العينات. ويوضح الشكل 46 طريقة جمع العينات بهذه الطريقة في إحدى مناطق الفلبين في مشروع البحث عن النحاس، ومقادير تراكيز النحاس مقدرة بالـ ppm.



الشكل 46. طريقة جمع العينات من ترب القمم بين أنظمة تصريف الأنهار. Hawkes and Webb 1979

6 الشذوذات الكاذبة (غير ذات مدلول) False or Nonsignificant Anomalies

من الأسباب التي تؤدي إلى ظهور شذوذات غير ذات مدلول في عمليات المسح الجيوكيميائي:

1- الأخطاء التحليلية و تلوث العينة Contamination

2- الخطأ في أخذ العينات Sampling Errors

3- الخلفية العالية لبعض المواد الطبيعية High Background

6.1 الأخطاء التحليلية وتلوث العينة Contamination

إن الأخطاء التحليلية يُمكن أن تكون نتيجة خطأ قد وقع في المخبر وسيؤدي بالتالي إلى خطأ في النتائج. والحل عادةً يكون باللجوء إلى إعادة إجراء التحليل.

أمّا تلوث العينة فيُقصد به أنه في أثناء جمع العينة أو أخذها قد يحدث لها تلوث عَرَضي أو دون انتباه. وذلك التلوث يكون:

أ- التلوث الطبيعي: ويُقصد به تلوث الوسط الذي تكون فيه عمليات أخذ العينات بسبب الخلط الذي يحدث لعينات بمواد منقولة أو موضعية.

ب- التلوث الصناعي: ينتج من رمي نفايات المصانع (سائلة، غازية، صلبة) مما يؤثر في تركيب بعض العناصر في مختلف المواد الطبيعية (ماء، تربة، هواء، نبات). فالنباتات المتعرضة لمثل هذه النفايات قد تتأثر خارجياً في مختلف أجزائها (الأوراق، الأغصان، الجذور) من خلال تعرضها للملوثات الغازية من المصانع القريبة، أو قد يكون تأثرها داخلياً من خلال (امتصاص جذورها للعناصر المذابة في التربة التي تنمو عليها). كذلك يكون التلوث من استخدام الأسمدة الكيميائية التي تضيف عاملاً أخراً للتلوث ... إلخ.

لذلك فإنّه غالباً ما يتم تُؤخذ عينتان (ربما ليس في جميع مواقع أخذ العينات). ليكون لدينا عينة ثانية متوفرة يُمكن أن يتم إعادة تحليلها، وفي حال كون النتائج في العينة الثانية أصغر بكثير فإنّ ذلك يعني أنّها ضمن مجال قيم تراكيز الخلفية، وهذا يُعد مؤشراً قوياً على أن العينة الأولى قد تلوثت أو أنه هناك ثمة خطأ تحليلي.

6.2 الخطأ في أخذ العينات أو نقلها Sampling Errors

وهو من أهم العوامل التي قد تؤدي إلى الحصول على شذوذات كاذبة. وعلى سبيل المثال فإنّ غياب مراعاة استخدام نطاق واحد من نطاقات التربة في عملية جمع العينات، كاستخدام (النطاق A) لبعض العينات (والنطاق B) لعينات أخرى في نفس منطقة

الاستكشاف سيؤدي إلى ظهور تجمعين (Two Populations) من قيم الشذوذات، و أنّ النطاق B يحتوي على تراكيز من العنصر أو العناصر الدّالة أعلى مما هو عليه في النطاق A كما هو معروف من خلال دراستنا لنطاقات التربة (لأن النطاق A قد غُسلت منه العناصر وتركزت في النطاق B) (الشكل 57). ولذلك فإن التجمع قد يُفسر على أنّه شذوذ جيوكميائي.

بالنسبة للعينات المائية مثلاً فإنّ التحليل الكيميائي يجرى على العينة الكلية أو على العينة المرشحة، إلّا أنّه في هذه الحالة فإنّه يجب الأخذ بالحسبان نوع الوعاء الذي قد استعمل لنقل الماء ومراعاة الزمن المنصرم قبل إجراء التحليل. فإنّه من المعروف أن عينات مياه البحار أو مياه البحيرات تستطيع استبدال الشوارد مع الوعاء الزجاجي (يزداد معدل الاستبدال أكثر مع مرور الزمن) وبذلك فإنّها تشوه نتائج التحاليل. وكذلك عندما نستعمل أواني مصنوعة من البولي إيثلين فإنّ الشوارد الموجبة سوف تدمص إلى البولي إيثلين ولذلك فإنّ تحليل السائل سوف يكون مغلوطاً.

6.3 الخلفية العالية لبعض المواد الطبيعية High Background

لأنّ بعض المواد الطبيعية تتميز بتراكيز غير اعتيادية من العناصر، فإنّ أخذ نوعين أو أكثر من هذه المواد قد يظهر شواذاً كاذباً. فعلى سبيل المثال فإنّ صخور الدولوريت، والبازلت، والغابرو تمتاز بتراكيز عالية من عنصري (Ti ،Cu) إذا ما قورنت بصخور الغرانيت، بالتالي، فإنّ مقارنة النتائج لهذين النوعين سيُظهر تجمعين مختلفين، والصخور الثلاثة الأولى تمثل شذوذاً كاذباً في هذه الحالة.

إنّ مثل هذا التمايز في كميات العناصر سينعكس على نواتج التعرية والتجوية التي تتأثر بها هذه الصخور. فإنّ التربة المتبقية والمنقولة فوق الصخور من النوع الأول (دولوريت، بازلت، غابرو) ستتميز بتراكيز أعلى من العناصر من التربة التي تنشأ في النوع الثاني من الصخور (الغرانيت). وينطبق هذا أيضاً على أخذ العينات في الرسوبات الأخرى (رسوبات الجداول، الأنهار، النباتات) مما يؤدي إلى تفسيرات خاطئة للنتائج المستخلصة. وينتج بالتالي لدينا الشذوذات الكاذبة (غير ذات مدلول) False or Nonsignificant Anomalies، والتي يُمكن وصفها ببساطة بأنها شذوذات تشبه ظاهرياً

الشذوذ ذا المدلول ولكن لا علاقة له بالتوضع الخامي. كان يُطلق عليها سابقًا الشذوذ الكاذب.

7 التربة وتوزع العناصر Elements Distribution in Soil

تتجمع بعض العناصر في الجزء العلوي من التربة. وبحسب Goldschmidt فإنّ أوراق الأشجار المتساقطة هي المكون الرئيس للجزء العلوي من التربة الذي يسمى الأفق (Ao)، بعد تحلل تلك الأوراق فإنّ العناصر القلوية كالـ (Fe، K، Mn ... وغيرها) سيحدث لها غسل بواسطة المياه الراشحة إلى الأسفل بعد سقوط الأمطار، ويبقى النطاق (Ao) غنياً بالعناصر الأقل انحلالية مثل (Ni، Co، As، Pb، Ge، Ba، Sc، Cd، Zn، Be، Ag، Au).

بناءً عليه فإنّ استخدام التربة وسطاً لأخذ العينات في الاستكشاف الجيوكيميائي من أهم الطرق المتبعة في عمليات التحري والتنقيب الجيوكيميائي. علاوةً على ذلك فإنّ محتوى التربة من العناصر الرئيسة والنادرة على حد سواء له علاقة مباشرة بالمحتوى الأولي لهذه العناصر في التربة التي نتجت عنها.

ويُمكن تقسيم التربة من حيث المنشأ إلى:

أ- التربة المتبقية Residual Soil

ب- التربة المنقولة Transported Soil

والتربة المتبقية تنشأ مباشرةً خلال عملية التفكك الميكانيكي والتحلل الكيميائي للصخور دون نقل نواتجها فتبقى متوضعة في مكان نشأتها. في حين أنّ التربة المنقولة تنتج من انتقال التربة من موضع تشكلها إلى موقع آخر يختلف عن الموقع الذي تشكلت فيه.

إذاً، فالتركيب الكيميائي للتربة المتبقية له علاقة مباشرة بالتركيب الكيميائي للصخور التي نشأ منها كما رأينا في فقرة (حركيّة العناصر الأثر Mobility of Trace Elements) التي توضح انتقالية العناصر وتركيزها في تلك الترب. وفي عمليات المسح الجيوكيميائي

تُعد التربة المتبقية ذات أهمية كبيرة في التنقيب عن التوضعات المعدنية. وسنرى لاحقاً ما هي معايير أخذ هذه العينات وشروطها واعتمادها عينات تنقيب جيوكيميائي.

ومن الأسباب الإضافية لاعتماد التربة وسطاً لأخذ العينات في أعمال المسح الجيوكيميائي هو سهولة الحصول على العينات، فإنّ تحضير العينات للتحليل الكمي للعناصر تكون سهلة وسريعة خصوصاً بوجود مخبر جيوكيميائي حقلي، حتى لو جرت العملية من قبل أشخاص غير فنيين.

7.1 المعدات المستخدمة في أخذ عينات التربة Tools of Soil Sampling

إنّ أحد الأسباب التي جعلت من استخدامات المسح الجيوكيميائي للتربة في البحث عن التوضعات المعدنية هي سهولة الحصول على العينات باستخدام أجهزة ومعدات بسيطة نسبياً وخفيفة الوزن. وأهم هذه المعدات:

1- حفّار (مثقب) التربة Soil Auger

2- حفّار الخث Peat Borer

3- أداة أخذ اللباب Core sampler

4- الحفّار الهيدروليكي Hydraulic Auger

1-مثقب التربة Soil Auger

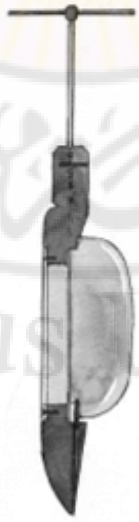
كما يظهر الشكل 47، يتكون من عمود ذي مقبضين على شكل حرف (T)، يكون طرفه الأسفل أشبه بالبرغي ويُدور الحفار في الموقع المختار لأخذ العينات، ثم يُسحب المثقب رأسياً إلى أعلى للحصول على العينة التي جُمعت داخل الجسم الأسطواني أعلى البرغي، ولا يتجاوز عادةً قطر البرغي 5 سم حتى تسهل عملية سحب الحفار. ويُمكن استخدامه للوصول إلى أعماق قد تزيد عن (2 م) حسب طبيعة التربة في المنطقة المدروسة.



الشكل 47. حفّار التربة Soil Auger.

2-حفّار الخثّ Peat Borer

كما في الشكل 48، ويُستخدم في التربة المغطاة بالمواد العضوية المتحللة من أوراق النباتات وأغصانها وبعمق قد يزيد عن نصف متر. يتكون من أنبوب أسطواني طويل ذو حافة قاطعة في الأسفل، يتم دفعه أو لفه في التربة الخثية وتستخرج العينة برفع الأداة من الأرض.



الشكل 48. حفّار الخثّ Peat Borer.

3- أداة أخذ اللباب Core Sampler

تستخدم لجمع عينات التربة غير المضطربة نسبياً بهدف وصف بروفايل التربة، وأخذ عينات تربة، وتدقيق الكتلة الحيوية للجذور، إضافةً للدراسات البيئية بما في ذلك كيمياء التربة وخصائصها الفيزيائية (الشكل 49). تتكون من أنبوب معدني ذات حافة قاطعة في أحد طرفيها ومقبض للاستخراج.



الشكل 49. أداة أخذ اللباب Core sampler.

4-الحفّار الهيدروليكي Hydraulic Auger

يستخدم الطاقة الهيدروليكية لتدوير شفرة حلزونية لتحفر في التربة بهدف الحصول على العينات التي قد يصل عمقها إلى 30 م أو أكثر. وفي بعض الحالات عندما تكون التربة ومواد الغطاء (Overburden) ذات سماكة كبيرة يُلجأ إلى استخدام حفارات محمولة على ناقلات (الشكل 50).



الشكل 50. الحفّار الهيدروليكي Hydraulic Auger.

Damascus University

8 العينات المستخدمة في التنقيب الجيوكيميائي Samples of Geochemical Prospecting

ما المقصود بعينة التنقيب الجيوكيميائي؟

إنّ العينة المستعملة في التنقيب الجيوكيميائي هي تلك العينة التي يُمكن تحليلها إلى العناصر أو الشوارد المفيدة في البحث والتنقيب عن التوضعات الفلزية (من المعادن واللامعادن أو الهيدروكربون)، دون التقليل من تأثير المؤشرات والمعطيات الأخرى في المناطق المحتملة للتوضعات الفلزية الاقتصادية مثل المعطيات المغناطيسية والثقالية والناقلية الكهربائية أو المقاوميّة الكهربائية والاهتزازية والصور الجوية أو عامةً كل أصناف الاستشعار عن بعد.

إنّ كل عينة جيوكيميائية تؤخذ بغرض التنقيب عامةً لها حسناتها ومميزاتها وذلك بالنسبة للمعطيات التي يُمكن أن تزودنا بها وكذلك إضافةً إلى المعطيات الجيوكيمائية والمنطقة التي تُمثلها والسهولة التي يُمكن بها جمعها ونقلها وتجهيزها للتحليل المخبري. وبناءً عليه يُمكننا تمييز الأنواع التالية من عينات التنقيب الجيوكيميائي التي يُمكن للجيوكيميائي أخذها من الحقل:

8.1 عينات مأخوذة من الصخور الأم Mother Rock

الصخر الأم هو الصخر المُضيف الذي وجد المعدن المنشود مغروساً بداخله أو متضمناً فيه. وهو مصطلح عام للصخور التي نشأت فيها توضعات خام ثانوية أو منقولة.

كلمة الأم هنا تتضمن كل أصناف الصخور حتى لو كانت متمايزة من ناحية المنشأ. وعينة الصخر الأم هي العينة التي تفيد بما يأتي:

1. تزودنا بأكثر المعلومات عن مكان التوضع والتطور وتقدير حجم التوضع وتفسير منشأه.

2. تزودنا بمعلومات جيوكيميائية ممثلة لمنطقة أخذ العينة كاملةً (كامل المنطقة أو التكشف أو التشكيلة)، فإذا كانت عينة نقطية فإنها تمثل نقطة الأخذ، أمّا إذا كانت عينة قناتية فإنّ ذلك يُمثل المنطقة المدروسة.
3. الملاحظات الجيولوجية في نطاق التكشف للصخر الأم ستسمح بإبراز منطقة واسعة وتحديدها وتُمثل جيوكيميائياً بالعينة المسحوبة.

مع مراعاة أن ما يظهر بأنه نسبياً صخر متجانس أو سلسلة من الصخور قد يكون ليس كذلك من الناحية الجيوكيميائية.

ويُمكن في الصخور الأم أن نُميز بين نمطين من الصخور، نمط الصخور الأم الطازجة، ونمط الصخور الأم الفاسدة.

8.1.1 عينات مأخوذة من الصخور الأم المضيفة الطازجة Fresh Host-rock

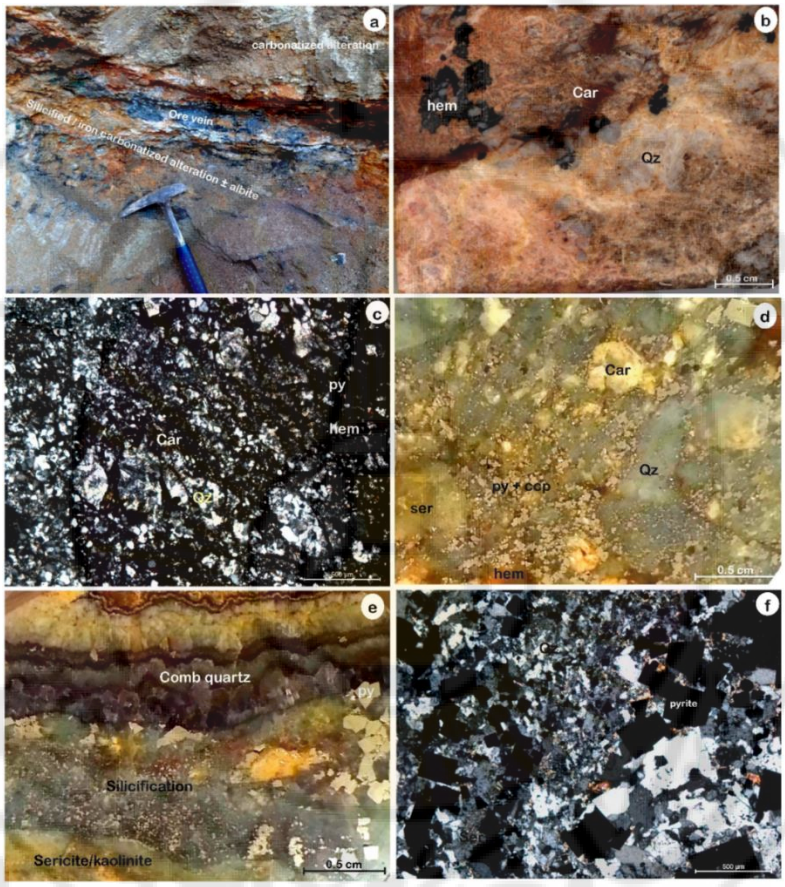
الصخور المضيفة يُقصد بها الصخور التي تحتوي على التوضع الخامي، وإنّ تلك الصخور قد تكون مُضيفة لأي نوع من التوضعات الخامية من الذهب إلى الألماس وصولاً لليورانيوم (الشكل 51). كما يُمكن النظر للصخور المُضيفة على أنّها تلك الصخور التي يحدث فيها التمعدن. والعينات المأخوذة من تلك الصخور هي العينات التي تكون أقرب إلى نطاق التمعدن، وبالتالي فإنّ الكمية من المؤشر أو تركيز العناصر الدالة والمتعلقة بالتمعدن تزداد في الصخر المضيف الطازج (أو / والفلزات المكونة) كلما اقتربنا من نطاق التمعدن.



الشكل 51. ألماس ضمن صخر مضيف (كمبرليت) غير فاسد (طازج). مصدر الصورة:
https://www.flickr.com/photos/jsjgeology/14843264863

8.1.2 عينات مأخوذة من الصخور الأم المضيفة الفاسدة Altered Host-rock

فساد الصخور بعمليات ثانوية كالهيدروترماليزم والتجوية ينتج عنه تركيب عناصر وخامات بتراكيز اقتصادية يُستدل عليها بهالات التشتت المنتشرة حولها (الشكل 52).



الشكل 52. صورة لصخر مضيف فاسد بعمليات هيدروتيرمالية حاوي على خامات. التركيب الفلزي للخام يتكون بشكل نموذجي من فلزات عميقة أولية التشكل مثل الكالكوبيريت، السفاليريت، الغالينا، والبيريت، مع فلزات سطحية ثانوية مثل الكوفيلليت، المالاكيت، والآزوريت. وإنّ الفساد في الصخور المُضيفة يشتمل على عمليات سيلسة متفشية، وعمليات تحول إلى سولفيدات، وعمليات سرسنة وعمليات تحول لكربونات وألبيت. a) فساد بعمليات سيلسة/حديد وكربونات ± ألبيت، b) منظر بالضوء المنعكس لفساد كربوناتي مع كوارتز، c) تشظي إلى بريشيا من الكوارتز المملوء بالكربونات والسولفيد (بيريت)، d) كربونات، كوارتز، وسولفيد (بيريت وكالكوبيريت) مع سريسيت،e) منظر بالضوء المنعكس النسيج المشطي (بلورات محاورها عمودية على جدران العرق) لبلورات الكوارتز ضمن الصخر المضيف (مسرسنة، متحولة لكاولينيت، و مسيلسة)، f) فلزات كوارتز و سولفيدات مع سيريسيت. الرموز: Car) كربونات، (ccp) كالكوبيريت، (hem) هيماتيت، (py) بيريت، (Qz) كواتز، (ser) سيريسيت. مصدر الصور: https://www.mdpi.com/

- مثال (1) في الصخور الفاسدة بعمليات نشاط هيدروثيرمالي يُمكن دراسة هالة التشتت الفلزية أو الكيميائية واستخدامها في محاولة لوصف امتداد نطاق الفساد وشدة الفساد في النطاقات التحتية. وهكذا يُشار إلى المنطقة التي يجب أن يتركز فيها البحث والتنقيب الجيوكيميائي.
- مثال (2) عمليات السرستة قد تترافق مع تمعدنات من Co و Cu. عمليات التحول الصفاحي (البوتاسي) والسيلسة قد تترافق مع تمعدنات من Mo.

8.2 عينات مأخوذة من فلزات دالّة مفصولة عن الصخر الأم Indicator Minerals from Mother Rock

إنّ وجود عناصر كيميائية معينة ضمن فلز معين قد يكون مؤشراً لوجود عناصر اقتصادية هامة في الصخر يرتبط وجودها بهذه العناصر. يُمكن للفلزات الدالّة المفصولة عن الصخر الأم أن تُحلَّل جيوكيميائياً وتعطي دلائل عن احتمال وجود عرق معدني أو أي نمط آخر للتوضع.

والفلزات الدّالة قد تشمل الخام نفسه، والفلزات الثانوية (أو الملحقة)، والفلزات الناتجة عن التبدل (alteration)، وعادةً ما تكون مبعثرة تبعثراً متقطعاً في الصخر المضيف. وتكون مبعثرة بعثرة كل أكثر تقطعاً في الرسوبات المشتقة، ليجب في هذه الحالة تجميع هذه الرسوبات وتركيزها بما يسمح بجمع هذه الفلزات وفحصها.

إنّ غالبية من الفلزات الدّالة تبدي وزناً نوعياً متوسطاً إلى مرتفع، وبالتالي فإنّ معظم تقنيات المعالجة أو الفصل تقوم على استخدام طرائق الفصل الكثافي، وغالباً بالاقتران بالفصل المغناطيسي/الحجمي.

إنّ وجود فلزات نوعية دالّة محددة في الرسوبات المفككة يُستخدم دليلاً على الصخر الأساس أو الأم في منطقة المصدر في بعض الحالات، ويرتبط التركيب الكيميائي لهذه الفلزات بمدى غنى أو فقر الصخر الأم بالخام. وقد يكون لعدد قليل جداً قد يصل لحبة واحدة من فلز دال تصل لحجم حبة الرمل ضمن عينة يصل وزنها لِـ 10 كغ دلالات مهمة جداً.

- مثال (1) دراسة التوزع لعناصر مختلفة في الماغنيتيت Fe_3O_4 المتواجد في اندساسات المونزونيت الكوارتزي خلال البحث عن الفلزات الكبريتية، حيث أنّ المحتوى المرتفع من Ti و Zn يرتبط بشكل جيد مع التمعدنات الهامة لِـ Zn و Pb. أمّا في حالة المحتوى القليل من Zn و Ti في الماغنيتيت فهذا يرتبط بشكل جيد مع التمعدن لِـ Cu المرتبط بالإندساس الأصلي.
- مثال (2) إنّ تركيز خامس أوكسيد النيوبيوم Nb_2O_5 في الموسكوفيت المأخوذ من البغماتيت الحامل للكولومبيت $Nb_2O_6(Fe, Mn)$ يكون ذي أهمية أكبر من تركيزه في الموسكوفيت المأخوذ من البغماتيت غير الحامل للكولومبيت.
- مثال (3) إنّ البيوتيت المأخوذ من اندساس عميق والمرتبط مباشرة بتوضعات خام الولفراميت (W) يحتوي على الكثير من Cu، F، Zn، Li والقليل من Na و Y مقارنةً بالبيوتيت المأخوذ من الإندساس غير الحامل للخام.

8.3 عينات مأخوذة من رسوبات الجداول النشطة Active Stream Sediments

تقوم جيوكيمياء رسوبات الجداول على دراسة تراكيز العناصر الرئيسة أو مقارنتها والأثر لمنطقة باستخدام رسوبات الجداول لتلك المنطقة المدروسة. وتحتوي رسوبات الجداول على أجزاء وكُسارات مشتقة من تعرية الصخور المعرضة للتجوية بواسطة مياه الجدول أو النهر.

من أكثر ما يُميز رسوبات الجداول هو تنوع كل من تراكيبها، حجوم حباتها، فرزها، وألوانها. وإنّ هذا التنوع يُعد ميزة من وجهة نظر جيوكيميائية، حقلية، ومناخية.

وكما ذكرنا، فإنّ رسوبات الجداول (الشكل 53) تحتوي على أجزاء مشتقة بعمليات التعرية لصخور معرضة للتجوية بواسطة مياه الجدول أو النهر. وإنّ القيمة الأساسية لمثل هذه العينات هي أنّ رواسب التيار تمثل نواتج التجوية والتآكل في بداية موقع العينة (أعلى الجدول غالباً) ويُمكنها بالتالي أن تسمح بالكشف عن التركيزات الشاذة للمعادن والمتحررة من التوضعات الخامية المعدنية داخل حوض التصريف.



الشكل 53. صورة تُعبّر عن عملية أخذ لرسوبات جدول مائي. مصدر الصورة: https://www.bgs.ac.uk/geology-projects/applied-geochemistry/g-base/

نلجأ لهذا النوع من العينات:

أ. في حال أن الصخر الأم لا يتكشف تكشفاً كافياً ليسمح بجمع العينات جمعاً نظامي.

ب. أو أنه لا يتكشف في المناطق التي تقوم التجوية فيها بتحطيم الصخر أو إذابته فيزيائياً وكيميائياً وبيولوجياً.

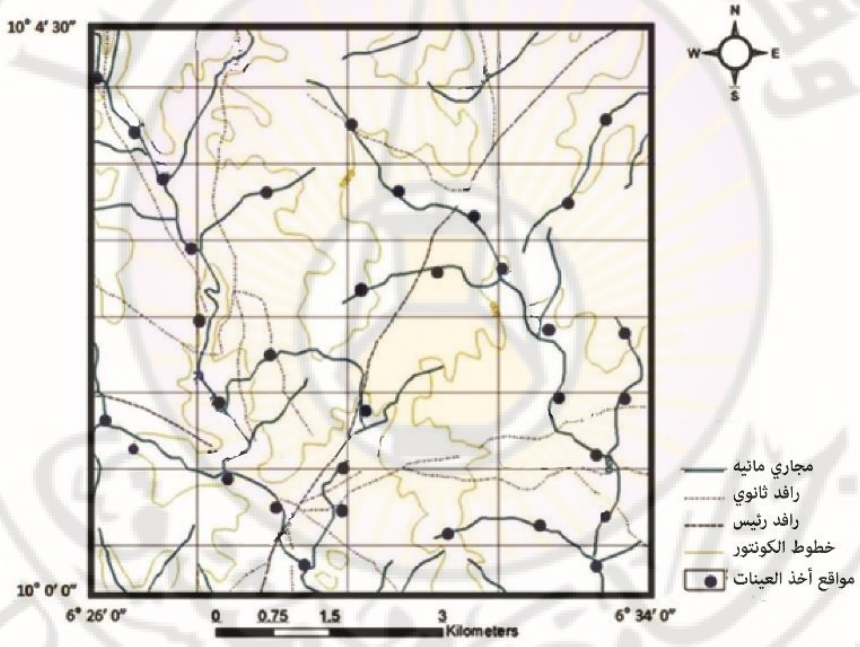
ت. في أنّ الصخر يختفي تحت التربة أو كذلك تحت غطاء نباتي مختلف السماكات.

وفي مثل هذه الحالات فإنّ رسوبات الجداول أو الطمي يُمكن أن تُستعمل كعينات استطلاع أو استكشاف ممثلةً منتجات التجوية لمواد المناطق العالية للجداول (أعلى النهر). ويُقيم بعد ذلك معنى المعطيات المحصول عليها من رسوبات الجداول وذلك اعتماداً على المعلومات المأخوذة من نظام حوض الجريان ومن الجيولوجيا الإقليمية. وهكذا فإنّ تحديد النطاقات ذات الأهمية الأعظمية للتنقيب الجيوكيميائي المُركز والمفصل يجب أن يجري بعد الاستكشاف أو الاستطلاع العام. وفي هذا الاستكشاف العام الذي يتم بواسطة رسوبات الجداول فإنّ كثافة أخذ العينات تتغير بحسب:

1. الشروط الجيولوجية والطبوغرافية والجيومورفولوجية لمناطق الدراسة.
2. نوع التوضع الذي يُمكن أن نتوقعه.
3. الوقت والإمكانية الإقتصادية للبرنامج. وعموماً فإن هذه الكثافة يُمكن أن تكون بين أخذ عينة لكل 400 متر إلى 1000 متر أو أكثر من ذلك.

توخذ العينات الجدولية بحسب نطاق التنقيب بعد تقسيم خريطة المنطقة المدروسة إلى مربعات (الشكل 54)، بحيث تؤخذ العينات بحسب تقدير الجيوكيميائي من المواقع الآتية:

1. من مركز المربع.
2. مباشرةً تحت موقع التقاء جدولين أو أكثر.
3. في الجداول التي معها ينابيعها في نفس المربع.
4. في المواقع السهلة الوصول والعمل بها نسبياً.



الشكل 54. حوض تصريف لنهر افتراضي. تمّ تقسيم الرقعة المدروسة إلى شبكة مربعات وأخذ عينات رسوبات جداول (الدوائر السوداء) من تلك المربعات بحيث تكون إمّا من الروافد أو من نقاط التقاء جدولين أو من المناطق سهلة الوصول. الصورة معدّلة اعتباراً من: https://staff.futminna.edu.ng/GEL/content/journal/PF0706/37.pdf

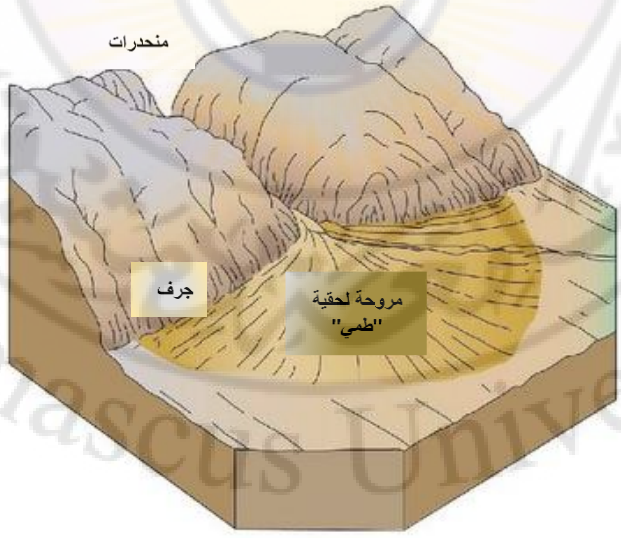
من عينات الرسوبات الجدولية، تتفرع دراسة ما يُسمى الطمي أو الرواسب اللّحقية، إضافةً لعينات الحصى:

8.3.1 عينات مأخوذة من الطمي أو الـ "غرين" Alluvial Samples

الطمي (الشكل 55) هو مصطلح عام للغضار، السيلت، الرمل، الحصى أو أي من المواد المفككة المشابهة وغير المتماسكة التي ترسبت خلال زمن جيولوجي حديث نسبياً بواسطة تيار مائي جاري، على هيئة رسوبات جيدة أو متوسطة الفرز.

في حال كانت نواتج التجوية على شكل تُرَب غير متماسكة موجودة عند مصادر تشكلها أو قريبة منها كما هو الحال بالنسبة للترب المتبقية، فإنّها يُمكن أن تتعرض للنقل لمسافات طويلة مشكلةً توضعات تُرَب الطمي أو الـ"غرين". وهي تُستخدم استخداماً كبيراً في الجيوكيمياء التنقيبية وكثيراً ما تُعطي نتائج ناجحة. و قد يحدث إغناء غير طبيعي (شاذ) بعنصر من التمعدن الكامن تحت ذلك الغطاء من الطمي بفعل عملية التبعثر أو التشتت الثانوي في التربة العلوية (نواتج التجوية)، أو بفعل المياه الجوفية خلال عمليات الغسل والتجوية.

تجدر الإشارة إلى أنّه قد يكون تشتت أو تبعثر العناصر كبيراً جداً مشكلاً هدفاً استكشافياً أكبر من الحجم الفعلي للتوضع.



الشكل 55. تشكُّل الطمي أسفل المنحدر النهري. التيار النهري الجارف ينهمر عبر المنحدرات حاملاً الرسوبات، عندما يصل هذا التيار الوادي تضعف سرعته وينتشر، وتتوضع الرسوبات أو المجلوبات على شكل مروحة لحقية "طمي". مصدر الصورة: https://www.quora.com/How-does-an-alluvial-fan-develop

8.3.2 عينات مأخوذة من الحصى Gravels

إنّ أخذ عينات من الحصى هي طريقة شائعة في الجيوكيمياء التنقيبية من أجل تحديد المصادر المحتملة للمعادن أو كشفها. وتشتمل هذه التقنية على جميع عينات رسوبية من الجداول والأنهار، التي تُحلل لاحقاً سواء من أجل العناصر الأثر، والمعادن، إضافةً للمؤشرات الأخرى للتوضعات المعدنية.

عينات الحصى تُؤخذ أخذاً نموذجياً في المناطق التي يُشتبه أنّ التمعدن قد حدث فيها، ويُمكن لها أن تزودنا برؤية قيّمة حول جيولوجية المنطقة والمحتوى من المعادن فيها. وإنّ المعطيات التي يُحصل عليها من عينات الحصى تُستخدم في اتخاذ القرار حول المكان الذي يجب أن تُركز عليه الجهود الاستكشافية اللاحقة.

يُمكن للحصى أو الحبات التي هي بحجم أكبر من حجم حبات الرمل أن تحمل صفات موروثة من صفات السرير الصخري الذي نتجت عنه. حتى تُؤخذ عينات من الحصى فإنّه يتوجب مراعاة مجموعة من الشروط والمعايير:

1. اختيار حصى جدولية تُظهر علامات من الفساد الهيدروترمالي (الشكل 56).
2. لطخات من أكاسيد الحديد كالهماتيت Fe_2O_3 مثلاً (الشكل 56).
3. عروق من الكالسيت أو الكوارتز أو أي من الفلزات الأخرى التي تشير إلى حدوث نشاطات جيولوجية متعلقة بالتمعدن (الشكل 56).
4. علامات تُشير إلى وجود الكسور والفوالق، أو أي خصائص قد تخدم في تفسير منشأ هذه العينات (الشكل 56).



الشكل 56. نماذج من عينات الحصى التي يُمكن استخدامها كعينات في التنقيب الجيوكيميائي.

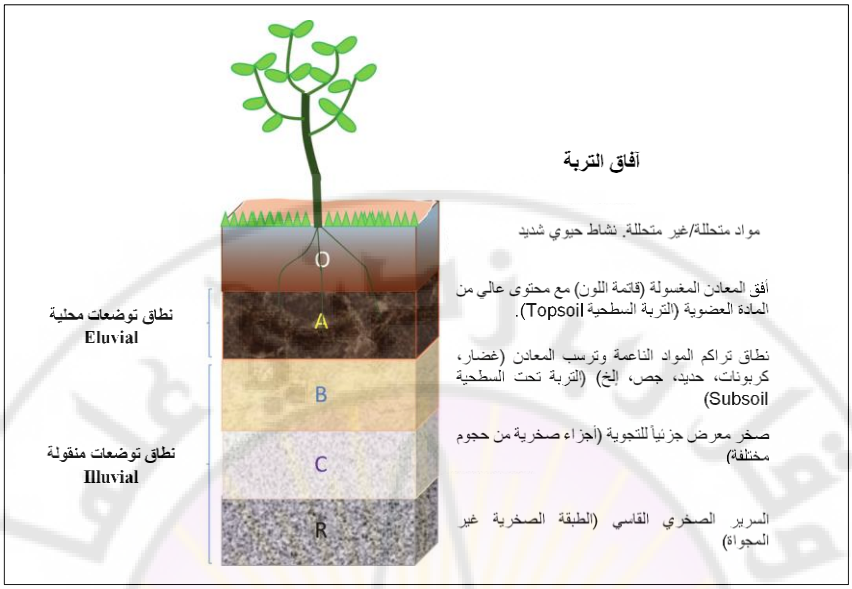
8.4 عينات مأخوذة من التربة المتبقية Residual Soils

عملياً هي نواتج عمليات الفساد والتجوية في المكان. بالأحرى هي تُرَب ناتجة عن تجوية وتفكك الصخور دون أن تُنقل من مكانها الأصلي.

غالباً ما توجد التربة المتبقية مستلقيةً فوق السرير الصخري. وغالباً ما تكون الصخور النارية مثل البازلت / الغرانيت، والصخور الرسوبية مثل الشيل والحجر الرملي / الصخور الكربوناتية هي مواد سابقة أو نواتج للتربة المتبقية. ومن الأمثلة على ذلك التربة اللاتيريتية.

إذاً، فالتربة المتبقية هي تلك المشتقة من الصخور الواقعة تحتها وتعطي صورة واضحة عمّا تحت السطح.

يُلجأ لهذا النمط من العينات عادةً في المناطق التي لا يتوفر فيها تكشف صخري، لذلك فمن المهم اختيار الأفق لهذا الغرض. آفاق التربة هي OABC (الشكل 57)، حيث تُؤخذ عينات من الأفق B لأنها منطقة تراكم وتوفُّر معادن التربة عامةً. عندما لا يكون الأفق B موجودًا، فيُمكن أن تُؤخذ عينات من أي أفق أو يُمكن أن يتم أخذ عينات من كامل التربة. عادةً ما يتم أخذ ما مقداره 100–200 غرام من أجل عينات تخص الرصاص والزنك والنحاس و 0.5–2 كغ للذهب.



الشكل 57. شكل يوضح بروفايل التربة (آفاق التربة). للتربة عادةً أربع آفاق عضوية أو O–horizon وثلاثة آفاق معدنية (A، B، C). الأفق R يمثل نطاق الصخر المتماسك الذي يتوضع فوقه بروفايل التربة. الأفقين A و B يمثلان التربة الحقيقية. كل أفق في بروفايل التربة له تقسيمات أيضاً. وتتم الإشارة إلى تلك التقسيمات بإضافة الأرقام العربية على النحو: O1، O2، A1، A2، إلخ. يحتوي الأفق O على المواد الهيومية أو الدبالية المتحللة جزئياً، في حين يحتوي الأفق A على تراكمات للمادة العضوية الرئيسة، غضاريات، حديد وألمنيوم، إضافةً لتشكل المعقدات العضوية المعدنية. أمّا الأفق B فهو قاتم اللون قاسي القوام لوجود الغضاريات الغنية بالسيليكا، تتراكم فيه المواد المغذية القادمة من الأفق A بعمليات الغسل. يكون الأفق C بلون فاتح ويحتوي على المادة الأم المعرضة للتجوية. أخيراً الأفق R، وفيه يتواجد الصخر الأساس غير المعرض للتجوية وغالباً ما تتراكم المياه المخترقة للتربة عل سطح هذا الصخر الأساس. تُشير كلمة Illuvial إلى التربة المنقولة من النطاقات الأعلى (كيميائياً أو فيزيائياً) عبر بروفايل التربة نحو الأسفل عبر وسيط مثل مياه المطر. تُشير كلمة Eluvial إلى التوضعات والترب المشتقة من التجوية الموضعة أو من التجوية والتراكم بالفعل الجاذبي.

تُستعمل عينات التربة المتبقية عادةً في المرحلة المفصلة من الاستكشاف الجيوكيميائي. وإنّ التربة المأخوذة تُمثل المنطقة المحلية المباشرة للعينة المسحوبة، وإنّ محتواها من المعادن قد يعطى مؤشراً للمحتوى النسبي لنفس المعادن في الصخر الأم الذي اشتقت منه التربة. وهنا أيضا يجب مراعاة مجموعة من المعايير عند أخذ هذه العينات:

1. لا يُنصح باستعمال الترب في مناطق التنقيب ذات الزحف الواضح أو النشط.
2. لا يُنصح باستعمال الترب حيث يحدث تحركات كتلية وانزلاقات.

3. يُسمح باستعمال هذه التربة المنقولة بعد أن يتم تحديد الاتجاه التقريبي الذي جاءت منه التربة، وإنّ لفهم العمليات الطبوغرافية والجيولوجية بالغ الأثر في ذلك، وعندها يُمكن لنا أن نقرر أو نحدد إمكانية الأشكال الهندسية للتوضعات (المصدر) المحتملة في النطاق.
4. إنّ حجم الجزء المستخدم في الدراسة يجب أن يُختار بعناية ودقة كما هو الحال أيضا في اختيار النطاق الذي ستُسحب العينات منه بحسب برنامج الاستكشاف. تماماً كما في حالة الرسوبات الجدولية.

ويجب عند أخذ عينة التربة مراعاة مجموعة من الأمور:

1. أن تكون كل عينة تُؤخذ ممثلة تمثيلاً حقيقياً للمنطقة التي تُسحب مها العينة.
2. إنّ فعالية النتائج يُحصل عليها من التحليل الجيوكيميائي تعتمد بصورة رئيسة على الدقة في عملية أخذ العينة.
3. يُجمع عدد كبير من العينات ليُمكن الحصول على عينة بحجم مطلوب يُمكن أن يتم تحقيقه من خلال أخذ عينات فرعية (Sub-samples).
4. تُؤخذ العينات من بروفايل التربة الممثل للتربة في المنطقة المحيطة.

مع مراعاة استخدام أدوات معينة في عملية الأخذ:

1. مجرف أو حفّار دوراني (برغي أو أنبوب أو عمود مفرغ) (راجع الشكل 47، الشكل 48، الشكل 49، الشكل 50)
2. مشحاف
3. آخذ اللباب
4. حافظات للعينات
5. علبة بلاستيكية أو دلو

كما أنه هناك عدد من النقاط يجب مراعاتها من أجل دقة التحليل وتجنب الأخطاء التحليلية:

1. خلع كل المجوهرات وعلى وجه الخصوص الخواتم عندما تُؤخذ عينات لعناصر ذات محتوى ضئيل كالذهب والفضة وعناصر زمرة البلاتين.
2. أخذ عدد كاف من عينات مزدوجة (Duplicate) لإجراء تحاليل مختلفة، لتحديد دقة عملية أو تقنية التحليل المتبعة، وكذلك عينات (Replicate) يُجرى عليها القياس مرتين في كل تحليل. والغاية هي دقة التحليل.
3. تحديد عينات معيارية (Standard) للتحقق من دقة المختبر.

برنامج أخذ عينات التربة

هناك مجموعة من المعاملات يجب أن تُوضع في الحسبان في أثناء التخطيط لأخذ عينات التربة:

1. تباعد العينات

عادةً ما تُجمع العينات على نموذج المستطيل، مع تباعد متقارب بين العينات على طول خطوط أكثر تباعداً، وعادةً ما تُوجه خطوط أخذ العينات (نظرياً) عمودياً أو بزاوية حادة على البعد الأكثر طولاً للهدف المدروس.

إنّ خيار التباعد بين خطوط جمع العينات ومواقع العينات يعتمد على هدف المسح والحجم المتوقع لهالة التبعثر (التشتت) التي يُعمل للكشف عنها. عادةً ما يكون الهدف هو الحصول على عينتين من الشذوذ على خط أخذ العينات. وإنّ التباعد الأكثر شيوعاً في أخذ عينات التربة هو 400 م بِـ 400 م أو 200 م بِـ 400 م. ومن أجل أخذ عينات تفصيلية للشذوذات فإنّه عادةً ما تُجمع بتباعد 100 م عند خطوط بتباعد 200 م، و 50 م لكل 100 م تباعداً بين الخطوط من أجل العينات البينية (infill).

2. أفق التربة التي تُؤخذ العينات منها، والذي يتعلق عامةً بعمق أخذ العينة

الأسهل والأسرع عادةً هو أخذ عينات تربة ضحلة (10 – 20 سم عمقاً). فإنّ الطبقة القرب سطحية من التربة (< 50 سم) لعديد من الترب يكون فيها كمية كبيرة من الغبار المنثور بالرياح أو أنها تآكلت واضطربت بالنشاطات الزراعية. وإنّ العينات قرب السطحية قد يكون لها مزايا في المناطق ذات التربة المفككة (regolith) المغسولة، حيث

تكون العناصر الهدف والعناصر المرشدة أو الدالّة قد تم أخذها بالجذور النباتية العميقة التي تتوضع وتتراكم في المُكون الهيومي أو الدبالي من طبقة التربة العلوية (في البعض المناطق تكون متآكلة ومُزالة أيضاً). إنّ النطاق قرب السطحي من التربة يُمكن أن يحتوي أيضاً أجزاءً من عقيدات أو مواد حديدية تحتفظ بالبصمة الجيوكيميائية من مصادرها.

في الترب شديدة الضحالة فإنّه من المحتمل أن يكون أفضل أخذ للعينات هو الأقرب لقاعدة التربة أكثر ما يُمكن. أمّا من أجل الترب الأكثر عمقاً مثل الغرين او الطمي المنقول نهرياً (Colluvial) والترب المنقولة جاذبياً (Alluvial) (خصوصاً إذا ما كانت معرضة للحراثة) فإنّ أخذ العينات من أسفل العمق الذي تصله أداة الحراثة (حوالي 50 سم) سوف يعطي عينات غنية بالغضاريات قليلة التشويش أو الاضطراب والتلوث.

3. جزء التربة الذي يتم الأخذ منه وتحليله (عموماً إمّا التربة الكلية أو جزء حجمي محدد)

تقليدياً، فإنّ المسح الجيوكيميائي للترب يستهدف الجزء الأكثر نعومة (< 120 ميكرومتر)، وهو الأفق B الغني بالغضاريات (الطين)، اعتقاداً بأنّ الكاتيونات الموجودة سيجري ادمصاصها إلى حد كبير على الغضاريات. إنّ ذلك يتأثر بنوع الغضار في التربة، ففلزات الكاولينيت على سبيل المثال والإيلليت تُبدي قدرة تبادلية ضعيفة بالنسبة للكاتيونات، في حين أن السمكتيت لديه قدرة تبادلية عالية للكاتيونات. في الترب المفككة (regolith) المجواة في المناطق نصف الجافة فإنّ معظم الكاتيونات يجري استضافتها في أكاسيد/هيدروكسيدات الحديد والمغنزيوم، وكذلك في الكربونات والمتبقيات من الصخور وحبات الكوارتز (كجسيمات تسد فلزات أخرى مضيفة). الجزء الأخشن (حتى 2 – 3 مم) يستهدف هذه المكونات من التربة وإنّ عدداً من الدراسات أظهرت أنّ الجزء ذا أبعاد 0.1– 2 مم عموماً يعطي استجابة أقوى لمعظم العناصر الهدف والعناصر الدالّة. إنّ الخيار الأبسط هو أن تُؤخذ عينة كلية من مادة أقل من 3 مم^3 حجماً، التي من شأنها أن تتضمن حبات من مادة صخرية وصخرية حديدية والغضاريات الأنعم والكربونات الحبية. إنّ الجزء المكون من الغبار الريحي يكون عموما بحجم 60 – 80 ميكرومتر لذلك فإنّ اختيار 100 ميكرومتر من جزء 3 مم من شأنه أن يزيل إزالة كبيرة هذا المكون (غالباً كوارتز وكاولينيت)

على الرغم من أنّه قد يُزيل أيضاً كثيراً من الغضار المتبقي، والكربونات المسحوقة والمادة العضوية الناعمة.

4. طريقة تهضيم العينة وتحليلها

إنّ طريقة تهضيم العينة ستعتمد لحدٍ ما على العناصر المستهدفة والطور المُضيف لها. التهضيم بحمض قوي هو الأنسب لفحص العينات المُكوّرة متعددة العناصر و تكون عناصر الهدف والعناصر الدّالة كلاهما مرتبطة بقوة أو بضعف بالمكون الصخري الحديدي والمعرض للتجوية.

الماء الملكي هو المستخدم عادةً، لأنّه من شأنه حلّ عنصر الذهب، وكذلك تفكيك أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد والمغنزيوم، الكربونات، السولفات، وعديد من الغضاريات. وإنّه لن يحرر العناصر أو المعادن المتضمَّنة في الكوارتز أو في سيليكات أخرى غير قابلة للانحلال، ولن يحلّ الفلزات عالية المقاومة مثل الكروميت، الروتيل، الكاسيتيريت، الإيلمنيت، والزركون.

إنّ التهضيم الكامل للعينات بما في ذلك السليكيات يُمكن أن يتحقق عن طريق التهضيم متعدد الحموض المكون من حمض الهيدروفلوريك–بيركلوريك–نيتريك. وهذا غير مناسب من أجل تحاليل الذهب ولديه سيئة أخرى بتوليده محاليل ذات محتوى كلّي عالي من المواد الصلبة المنحلة التي من شأنها أن تؤثر على حساسية طريقة التحليل.

إنّ المهضمات الأقل عنفاً تُصمم لتأخذ فقط الشوارد ضعيفة الارتباط، حمض الهيدروكلوريك المخفَّف يُستخدم في هذا المجال، وعلى وجه الخصوص من أجل الكشف عن الذهب.

المحاليل التي يُحصل عليها من التهضيم بالحمض تُغسل جزئياً، وعمليات استخلاص اختيارية تخضع لها، ويُمكن أن تُحلل بعدد من التقنيات. الأكثر شيوعاً حالياً، والأكثر فعالية من حيث الكلفة هي تقنية التحليل متعدد العناصر عبر المُزاوجة بين مطيافية الانبعاث الضوئي المقترنة بالحث باللازما Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP OES) وتقنية مطيافية الكتلة المقترنة بالحث

بالبلازما Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP MS). وإنّ تقنيات التحليل بالتنشيط النيتروني Instrumental neutron activation analysis (INAA) أو تحاليل الفَلورة بالأشعة السينية X-ray fluorescence analysis (XRF) يُمكن استخدامها من أجل تحاليل متعددة العناصر أيضاً. إنّ هذه الطرائق تُغطي طيفاً واسعاً من العناصر ولديها ميزة أنه ليس من الضروري أن يتم أخذ العناصر بالمحلول المائي. إنّ معظم هذه التقنيات التحليلية وغيرها سنتحدث عنها بشيء من التفصيل من حيث مبدأ عملها واستخداماتها لاحقاً في الفصل الرابع من هذا الكتاب.

8.5 عينات مأخوذة من التوضعات الجليدية Glacial Deposits

هي المواد المتوضعة من الجليديات المتحركة وسريرها الصخري وتكون مسحوقة سحقاً كبيراً ومضغوطة بدرجة عالية.

عادةً ما تتكون هذه المواد من حطام صخري وجلاميد ضمن أرضية رملية أو وحلية. وإنّ التركيب الفعلي لتلك المواد يعتمد بصورة رئيسة على المواد المتوفرة في النهر الجليدي لحظة "التوضع".

تستطيع المواد الجليدية (التي دُرست دراسةً واسعةً في إسكندنافيا وكندا وروسيا وفي المناطق الأخرى التي كانت مغطاة كلياً أو جزئياً بالجليديات) أن تزودنا بالعينات الجيوكيميائية التي هي مشابهة لحدٍ ما للرسوبات الجدولية والتربة. ويُمكن أن نميز في العينات الجليدية:

8.5.1 عينات مأخوذة من الحتّ الجليدي Glacial Till

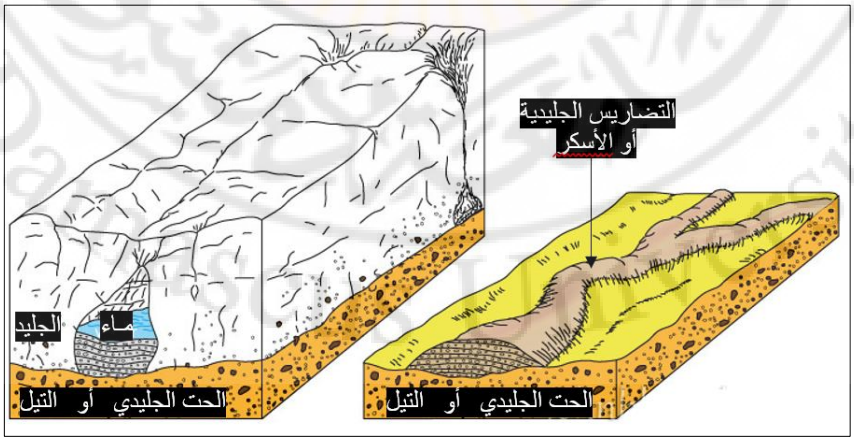
رسوبات جليدية سيئة الفرز، تُشتق من تعرية المواد وتآكلها من السرير الصخري بواسطة حركة الجليد، تتكون من الطين والرمل والحصى والصخور، مع تداخل هذه المكونات بنسب مختلفة (الشكل 58). بتعبير آخر هي الرسوبات الجليدية المحمولة في أسفل النهر الجليدي أي تحت الجليديات (في القاعدة).

يُمكن عد العينة المأخوذة من الحتّ الجليدي عينة جيوكيميائية مقبولة عندما:

1. يكون الحصول عليها ممكناً من غير الحاجة إلى الحفر أو الحفر الدوراني ضمن الغطاء الثخين.
2. يُمكن تغطية كلفتها المادية، علماً أنه مهما كانت كلفة الحفر الدوراني للحصول على التيل القاعدي هي تكلفة عالية القيمة فإنّه من الممكن غالباً أن تكون قيمة التوضع المحتمل قد تعطي وتتجاوز كلفة الإنفاق عليها.
3. يُراد الحصول على الشذوذات في المنطقة المستهدفة، فإنّ تحليل رسوبات التيل القاعدي يسمح بتحديد مركز التوضع الخامي وذلك بسبب أنّ رسوبات التيل تحمل شذوذات العناصر الخامية بدءاً من مناطق توضعها وتنقلها معها باتجاه حركة الجليديات.
4. يُراد عمل خرائط توزع خامات، فالتحليل المنيرالوجي للتيل القاعدي يُستخدم في وضع الخرائط الجيولوجية الموضوعة سابقاً للتنقيب الجيوكيميائي وتدقيقها.

8.5.2 عينات مأخوذة من التضاريس الجليدية Esker

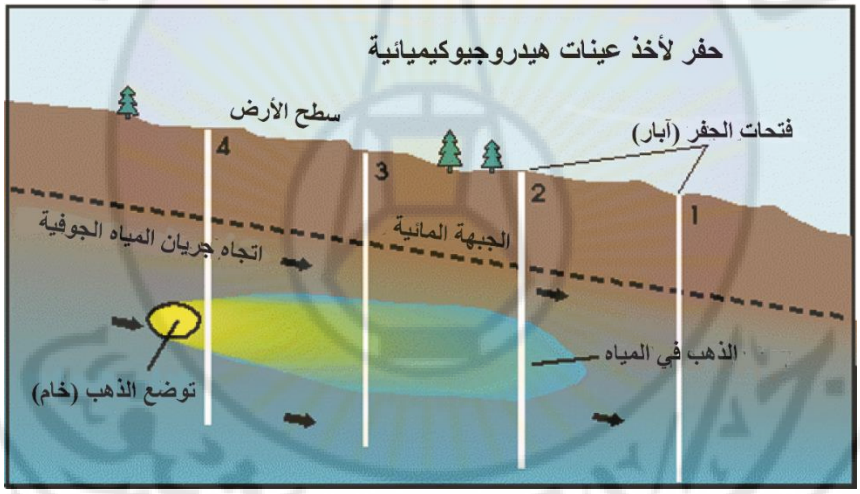
يُمكن تعريف الإسكر بأنّها عبارة عن المنحنيات والتغيرات في سطح الأرض التي تنشأ نتيجة تحركات الصفائح الجليدية. بتعبير آخر هي عن توضعات جدولية تحت جليدية يُعبَّر عنها طبوغرافياً كعرف لولبي طويل من الحصى والرمال المتطبقة تطبقاً مبعثراً (الشكل 58).



الشكل 58. طريقة تشكل توضعات التضاريس الجليدية (الإسكر) عندما يفرغ النهر الناتج عن ذوبان الجليد التوضعات الرسوبية أسفل الجليد. يُبين الشكل أيضاً توضعات الحت الجليدي أو التيل.

8.6 عينات مأخوذة من الماء Water Samples

يُعتمد على العينات المائية وخصوصاً عينات المياه الجوفية في معظم الدراسات التنقيبية الجيوكيميائية بهدف تحديد الأهداف المعدنية المطمورة تحت غطاء منقول في مناطق ذات طبوغرافية معتدلة. وإنّ عديداً من الأعمال والدراسات التنقيبية والجيوكيميائية قد اعتمدت على جيوكيمياء المياه السطحية في المناطق ذات التضاريس القممية والجبلية وقد أظهرت نجاحات متباينة. إلّا أنّ جيوكيمياء المياه الجوفية تُشكل أداة أكثر دقة وقوة لأن مواقع أخذ عينات المياه الجوفية يُمكن أن تُختار لاستهداف نطاق أو منطقة محددة منحدرة (الشكل 59). في حين أن المياه السطحية تشمل كامل البصمات الجيوكيميائية لكامل المجموع المائي أعلى منطقة أخذ العينة.



الشكل 59. توضع تحت سطحي من خام الذهب معرض لتيار من المياه الجوفية. العينات المائية المأخوذة من الآبار 1، 2، 3، و 4 تحتوي على شذوذات من الذهب الذي يزداد في تركيزه كلما اتجهنا من 1 إلى 4 بعكس اتجاه جريان المياه الجوفية التي تمر على توضع الذهب وتُصبح محملة بشوارد منه تنتشر حول التوضع الخامي على شكل هالة تشتت المسؤول عن تبعثرها هو تيار المياه الجوفية.

للعينات المائية خصائص مهمة في التنقيب الجيوكيميائي:

1 – إنّ الماء هو أحد العوامل الداخلة في العمليات الجيولوجية الجيوكيميائية النشطة المسؤولة عن تحضير العينات الجيوكيميائية ونقلها.

2 –إنّ الماء بحد ذاته يزودنا بعينات جيوكيميائية تُستعمل في البحث عن المناطق المتمعدنة.

- مثال (1) عندما تكون المياه الباطنية بتماس مع الخام فإنّ هذه المياه ستُشحن بشدة بـِ CO_2 و H^+ والكاتيونات المعدنية، ومع تعرُّض هذه المياه للغلاف الجوي فسيحدث ترسب سريع للأكاسيد المائية لـ Fe والغنية بـِ Cu، Pb، Zn.
- مثال (2) إنّ المياه تحت السطحية التي تمر من خلال توضعات حاملة للكبريتيد فإنّ بإمكانها أن تؤكسد الكبريتيد وتصبح بشكل شاذ مشحونة بالكبريتات.
- مثال (3) اعتماداً على الخصائص الجيوكيميائية للماء الذي يكون بحالة تماس مع توضعات النحاس البورفيري فالـ Mo يُمكن أن يوجد بتركيزات شاذة وهذا يخدم بوصفه عنصراً دالّ Path finder.
- مثال (4) المياه تحت السطحية التي تتدفق بقوة على سطح الأرض كينابيع موسمية أو دائمة قد تُستعمل أساساً للدراسات الجيوكيميائية الإقليمية.

العوامل المؤثرة التي يجب مراعاتها عند استخدام العينات المائية التحت سطحية:

1. الظروف المناخية والجيولوجية والهيدرولوجية.
2. معدل الهطول المطري السنوي يجب أن يساوي أو يكبر معدل التبخر السنوي.
3. الطبوغرافيا يجب أن تكون ذات آفاق قليلة النفوذية.
4. أقنية الجريان يجب أن تكون متكررة التقاطع مع سطح الأرض.
5. إنّ تشكيلات الصخر المُضيف (رسوبية أو بركانية) المتطبق يجب أن تتضمن آفاقاً متعددة وذات نفوذية متباينة لأن ذلك سيسهل الحركة الجانبية للمياه الجوفية وإلى الخروج كينابيع.
6. يجب أن تهيئ الشروط الطبوغرافية والهيدرولوجية تطابقاً كافياً بين نطاق الأكسدة والهالات الابتدائية لأجسام الخامات والتي قد لا تكون قابلة للكشف المباشر إلا بطريقة الاستكشاف بسحب عينات الينابيع.

8.7 عينات مأخوذة من الثلج Snow Samples

يُمكن استعمال عينات أخرى مرتبطة بالهيدرولوجيا في عمليات التنقيب الجيوكيميائي وذلك من خلال أخذ عينات من الثلج (الشكل 60).



الشكل 60. a) عملية أخذ عينة ثلجية، يتم دفع أنبوب من الأكريليك في كيس ثلج مخصص لجمع العينة. يبلغ سمك الثلج في هذا المثال 65 سم ويتم أخذ عينة من الـ 10 – 20 سم أعلى سطح التربة. b) ألواح مستعرضة يتم غرسها في أنبوب أخذ العينة وتُساعد في الحصول على العينة. مصدر الصورة: https://www.gtk.fi/ajankohtaista/science-blog-snow-an-alternative-sampling-material-for-mineral-exploration/.

وعلى الرغم من أنّ أصل الثلج هو الغلاف الجوي، إلّا أنّ الحرارة والغازات القادمة من التربة أسفل الثلج تؤثر في تركيز المركبات الهيدروكربونية والعناصر الأخرى في الثلج. من المعروف أنّ الغازات الآتية من الأعماق تنقل العناصر والأيونات المعدنية إلى الطبقة المغطية (العلوية) وإلى الأعلى ضمن نطاق الثلج، وهذه العناصر يُمكن أن تزودنا بمعلومات عن التمعدن المدفون. وبنفس هذه الطريقة فإنّ هذه الغازات تنقل المركبات الهيدروكربونية.

تُؤخذ عينات الثلج من مناطق خارج نطاق التمعدن ومن مناطق ذات عروق تمعدنية ضيّقة ومغلقة أي داخل نطاق التمعدن، وهي تُظهر طهوراً مميزاً محتوى عالياً ومجالاً واسعاً من القيم لعدة معادن (وذلك من الثلج الموجود في داخل نطاق الخام).

ولكلا المجموعتين من العينات (داخل نطاقات الخام أو خارجه) فإنّ التركيز يتدرج من الثلج الذي في مستوى الأرض (تركيز أعظمي) وإلى الأعلى حتى ثلج السطح (تركيز أدنى). وبالتالي فإنّ مصدر المعادن مثل Zn، Cu، Hg هو من تحت الثلج وليس من الجزيئات الجوية فوق الثلج. وإنّه لمن المحتمل أنّ المعادن تجد طريقها الخاص إلى داخل الثلج الساقط بواسطة عمليتين: الأولى وهي الانتشار الغازي للمركبات العضوية – المعدنية،

والثانية هي هجرة السوائل بواسطة الخاصة الشعرية للماء عبر الأوجه المتقابلة لبلورات الجليد.

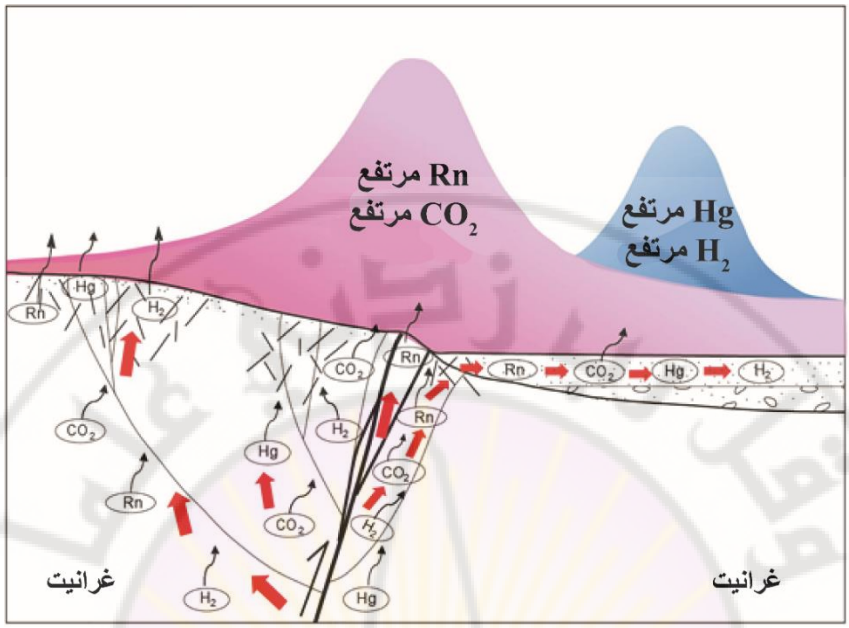
8.8 عينات مأخوذة من غازات التربة Gas Soil

إنّ استعمال هواء التربة أو الأبخرة التي تنطلق من سطوح الأراضي هي ليست بطريقة جديدة في التنقيب الجيوكيميائي.

غالباً ما تُستخدم مسوحات غازات التربة لتحديد مواقع الأطوار السائلة غير المائية التي هي عبارة عن موائع عضوية أو نفايات غير قابلة للامتزاج امتزاجاً كافياً في الماء بحيث يُمكن أن تستمر طوراً منفصلاً في باطن الأرض لسنوات عديدة.

إنّ تحاليل غازات التربة تُستخدم في الكشف عن التلوث ومصادره إضافةً للخامات المعدنية والهيدروكربونية ومصادرها. ويجري بواسطتها الكشف عن المركبات عالية التطاير (volatile compounds).

- **مثال (1)** استعمال قياسات الغازات العضوية في أجواء التربة للبحث عن الفحوم الهيدروجينية.
- **مثال (2)** استُعمل حديثا غاز الرادون 222 (Rn 222) الموجود في غازات التربة والمياه دليلاً في أثناء البحث عن اليورانيوم أو دليلاً على وجود نشاط تكتوني حيث يرتبط انبعاث الرادون وتحرره بالصدوع والفوالق (الشكل 61).
- **مثال (3)** يتميز الزئبق بتطايرية عالية، وبسبب هذه الخاصية إضافةً لسلوكه الجيوكيميائي فإنه يُعد عنصراً متطايراً رائداً مستكشفاً في البحث عن العناصر الأخرى (الذهب، والعناصر الأخرى المكونة للكبريتيد).



الشكل 61. مضاهاة وترابط بين توزع غازات التربة ونشاط فالقي. لاحظ ارتفاع تراكيز كل من Rn و CO_2 في الجدار المعلق وارتفاع تراكيز كل من Hg و H_2 في الجدار الهابط. (الصورة معدّلة). مصدر الصورة:
https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2020.554924/full

8.9 عينات مأخوذة من غبار الهواء Air Sampling (الغبار الجوي Aerosols)

الغبار الهوائي هو جسيمات دقيقة معلقة في الجو. عندما تكون هذه الجسيمات كبيرة بقدر كافٍ فإنه يُمكن لنا مشاهدتها لأنّها تتجمع وتمتص ضوء الشمس.

إنّ الجزيئات الدقيقة جداً من تكشفات الصخور أو من التربة المتمعدنة سوف تُحمل بواسطة التيارات الهوائية إلى الجو وهكذا فإنّها تشكل جزيئات الغبار الهوائي. ومن الممكن تحليل ذرات الغبار الهوائي ومعرفة تركيبها الكيميائي الذي يُمكن أن يشير إلى طبيعة توضعات الخام التي اشتقت منها.

كما يُمكن أيضاً إجراء مسح لتغيرات الحقل المغناطيسي في المنطقة المستهدفة الخاضعة للدراسة بواسطة لواقط خاصة تقيس مثلاً إشعاع غامّا أو قد تكون لواقط إلكترومغناطيسية محمولة بواسطة طائرات الهليكوبتر (الشكل 62) أو بواسطة طائرات

بدون طيار (Drone) (الشكل 63)، وإنّ كل تغير في الحقل المغناطيسي من شأنه أن يكون مؤشراً لتغير في طبيعة الصخور المدروسة وتركيبها.

يجري التقاط عينات الغبار الهوائي وتجميعها بواسطة طائرات الهليكوبتر أو الطائرات العادية.



الشكل 62. صورة لعملية مسح استكشافي للمعادن في المناطق النائية بواسطة طائرة هليكوبتر. مصدر الصورة
https://www.sookenewsmirror.com/business/b-c-mineral-exploration-permits-taking-longer-survey-146294

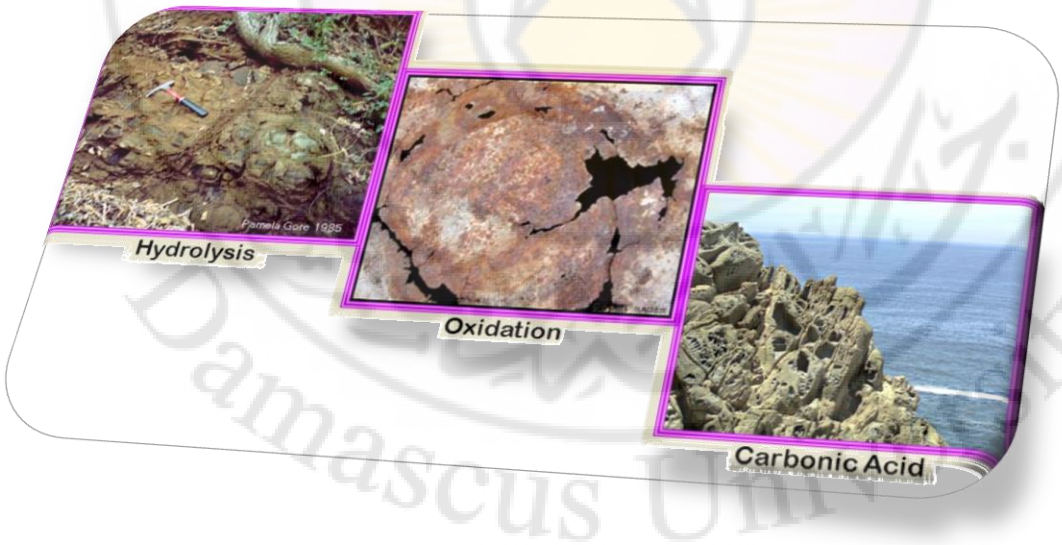


الشكل 63. صورة لطائرة بدون طيار (Drone) أثناء عملية مسح جوي لمناطق صعبة الوصول. مصدر الصورة https://www.uasvision.com/wp-content/uploads/2021/03/MagArrow-in-flight.jpg

وقل رب زدني علما
Damascus University

الفصل الثالث

التجوية الكيميائية وتفكك الصخور Chemical Weathering and Rocks Disintegration



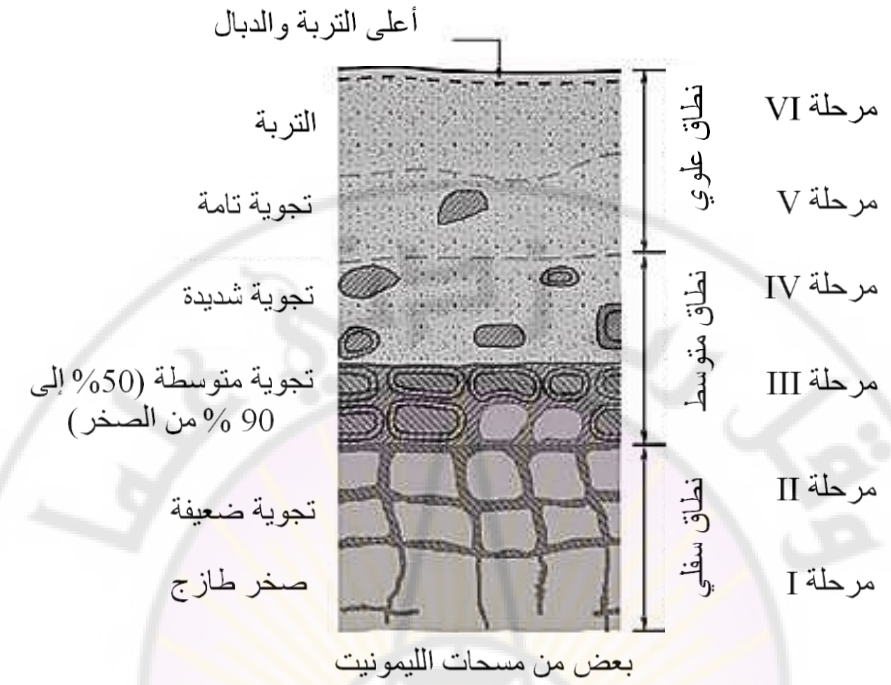
وقل رب زدني علما
Damascus University

التجوية الكيميائية Chemical Weathering

التجوية عامةً هي تفكك الصخر أو تبدله في مكانه الأصلي أو الطبيعي عند سطح الأرض أو بالقرب منه من خلال عمليات فيزيائية وكيميائية أو حيوية وبواسطة الرياح والمياه.

أما **التجوية الكيميائية** فتشمل عمليات إضعاف الصخر والتفكك اللاحق له من خلال التفاعلات الكيميائية. وتشتمل تلك التفاعلات على عمليات الأكسدة والتحلل المائي والكَربنة. إنّ هذه العمليات من شأنها إمّا أن تكوّن فلزات أو أن تحطمها، وبالتالي تُغير من طبيعة التركيب الفلزي للصخر. وإنّ الحرارة، والرطوبة خاصةً يُعدّان من العوامل الحاسمة في التجوية الكيميائية، فالتجوية الكيميائية للفلزات المكونة للصخور عامةً تحدث بسرعة أكبر في المناطق المناخية الحارة والرطبة، وبنتيجتها يتفكك الصخر عن طريق التفاعلات الكيميائية لمكوناته (الفلزات) نتيجة التعرض لعوامل عدة مثل الماء، الأوكسجين، ثاني أوكسيد الكربون والحموض، وتتحول بالتالي هذه الفلزات إلى فلزات أخرى أو تتفكك إلى عناصرها الأولية التي تُستوعب في محاليل أو مركبات أخرى، وتشكيل صخور أخرى.

إنّ نواتج التجوية الكيميائية تكون على شكل فلزات وترب في المكان، وتشكل بمجموعها ما نطلق عليه **بروفايل التجوية،** وهو المجموع العمودي لنطاقات التجوية (النطاقات تحت السطحية للتجوية التي تختلف عن النطاقات المجاورة فيزيائياً وكيميائياً وفلزياً) بدءاً من سطح التربة وصولاً إلى الصخر غير المعرض للتجوية (الشكل 64). بتعبير آخر، هو مقطع شاقولي بدءاً من سطح الأرض وصولاً للسرير الصخري غير المصاب بالتجوية، والذي يمر عبر نطاق التجوية. وهو أكثر ما يتشكل نموذجياً في المناطق الاستوائية الرطبة وقد يصل عمقه حتى 100 م إلّا أنّ العمق الرائج له هو 300 م. وإنّ طبيعة بروفايل التجوية معقدة تبعاً للعوامل الجيولوجية والمناخية، وللتغيرات طويلة الأمد.



الشكل 64. بروفايل تجوية نموذجي لتربة متبقية ناتجة من تجوية الغرانيت.

تقوم دراسة العمليات الداخلة في التجوية الكيميائية على البحوث والدراسات لبروفايلات التجوية، أو على العلاقات المتوازنة بين مياه الأمطار، مياه الأنهار، أو مياه البحار. وقد تُبنى أيضاً عمليات التجوية الكيميائية في المخبر (عملية محاكاة) وذلك بتمثيل تلك العمليات تمثيلاً أسهل من خلال دراسة تعيين انحلالية المكونات الفلزية الطبيعية وتعيينها مثل Al_2O_3، Fe_2O_3، SiO_2 في المحاليل المائية التي تُشبه من حيث التركيب تلك الموجودة في المياه الطبيعية.

1 أنواع التجوية الكيميائية Chemical Weathering Types

يوجد أنواع مختلفة للتجوية الكيميائية تتفاوت فيما بينها بعدد من الخصائص، ويُمكن أن يوجد أكثر من نوع مع الأخر في نفس البيئة وأن يعملوا سوياً على التأثير على الصخور والفلزات ويُمكن أيضًا أن يوجد نوع واحد فقط وجوداً مفرداً. ومن أهم هذه الأنواع:

1.1 الأكسدة Oxidization

يُعد الأكسجين العنصر الأساسي في تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وهو يتفاعل مع الصخور من خلال عملية تسمى الأكسدة. ومن أشهر الأمثلة عن نواتج عمليات الأكسدة هي عملية تكون الصدأ أو أكسيد الحديد الذي يحدث نتيجة تفاعل الأكسجين مع الحديد لتشكيل أكسيد الحديد وهو السبب الأساسي لتغيير لون الصخور وتحويلها إلى اللون الأحمر (الشكل 65)، هذا إضافة إلى جعل المنطقة التي تعرضت للصدأ أكثر عرضة للكسر وأكثر هشاشة. ومن الفلزات السيليكاتية الحديدية المغنيزية والتي تتأثر بشدة بالأكسدة الأوليفين والبيروكسين والأمفيبول. فالأوليفين مثلاً، يمر بالمراحل الآتية في أثناء تعرضه للأكسدة:

- إذا وُجد حمض الكربونيك فإن الأوليفين يُحول إلى حديد منحل، وكربونات، وحمض السيليسيك.

$$Fe_2SiO_4 + 4H_2CO_3 \rightarrow 2Fe_2+ + 4HCO_3^- + H_4SiO_4$$

أوليفين حمض الكربونيك حديد منحل كربونات منحلة حمض السيليسيك

وبوجود الأوكسجين، فإنّ الحديد المنحل سوف يتحول بسرعة إلى هيماتيت أو ليمونيت مثلاً (الشكل 65).

$$2Fe_2+ + 4HCO^{3-} + ½\ O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4H_2CO_3$$

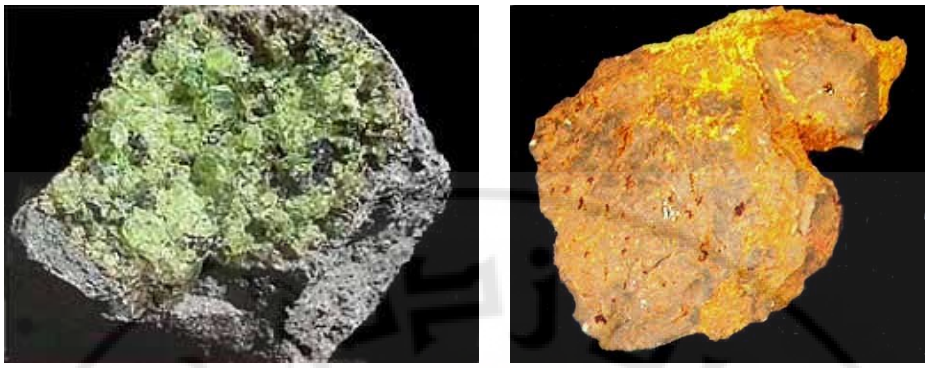
حديد منحل بيكربونات أوكسيجن ماء هيماتيت حمض الكربونيك

وينطبق ذلك على البيروكسين والأمفيبول وأي فلز سيليكاتي حديدي مغنيزي كالبيوتيت مثلاً.

ويُمكن للحديد في الفلزات السولفيدية (كالبيريت مثلاً) أن يتأكسد أيضاً بنفس تلك الطريقة. وإنّ فلز الهيماتيت ليس هو الوحيد الذي يُمكن أن يكون ناتجاً نهائياً، حيث أنّه هناك طيف واسع من فلزات أكاسيد الحديد التي يُمكن أن تتشكل بتلك الطريقة.

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + H_2SO_4 + 2H^+$$

شوارد هيدروجين حمض الكبريت شوارد الحديد ماء أوكسجين بيريت



ليمونيت أوليفين

الشكل 65. أكسدة الحديد في الأوليفين (Fe_2SiO_4) وتشكل الليمونيت ($Fe_2O_3.H_2O$). تحرّر السيليكون والإماهة يجعلان الفلز أكثر تأثراً بالتجوية الفيزيائية. مصدر صورة الأوليفين: USGS. مصدر صورة الليمونيت: http://www.csmate.colostate.edu.

1.2 الإرجاع Reduction

وهي عملية معاكسة لعملية الأكسدة وُيقصد بها إزالة الأكسجين من الفلز أو المركب، وتؤدي هذه العملية إلى التغير في لون التربة وتحويلها إلى اللون الأخضر أو الأزرق أو حتى الرمادي، وهي تقوم بتحويل الحديد إلى مركبات حديدية عند وجود المياه، أمّا في حالة فقدان الأكسجين أو نقصه يحدث الإرجاع فيُختزل الحديديك إلى حديدوز كما في التفاعل الآتي:

$$2Fe_2O_3 - O_2 \rightarrow 4FeO$$

أكسيد الحديدوز أوكسجين الهيماتيت

أو قد تؤدي إلى إرجاع الحديد من حالته الأوكسدية ضمن الفلز وتحويله إلى الحديد المعدني كما في الأوليفين الحديدي الذي بتعرضه للإرجاع ينفصل منه الحديد المعدني ليُشكل طوراً مستقلاً عن الأوليفين.

1.3 الكربنة Carbonization

يُمكن لغاز ثاني أوكسيد الكربون في الجو أن يتفاعل مع مياه الأمطار ليتشكل حمض الكربونيك H_2CO_3 ذو التأثير القوي في إذابة بعض الفلزات في الصخر:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

حمض الكربون الماء ثاني أوكسيد الكربون

ومع أنّه حمض ضعيف إلا أنّه يتفاعل مع كربونات الكالسيوم الموجودة في الصخور ويذيبها:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

بيكربونات كالسيوم حمض الكربون كالسيت

وتعُد الصخور الكربوناتية من أكثر أنواع الصخور تأثراً بعمليات الكربنة. ومن أهم ظواهر كربنة الحجر الكلسي هي ظاهرة الكارست أو الحت الكارستي المسؤول عن تشكل الكهوف والمغاور في عديد من المناطق حول العالم.

1.4 الإماهة Hydration

عملية إضافة الماء إلى شوارد أو جزيئات، وهو تفاعل كيميائي ناتج عن الماء، حيث يمتص عبر تلك العملية الفلز للماء، وبالتالي يأخذ الصخر الشكل المائي منه ويتغير التركيب الكيميائي للفلز فيؤدي ذلك إلى زيادة حجم الفلز وطراوته وزيادة حجم الفراغات في بنيته. فعند إضافة الماء مثلًا H_2O إلى كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$ يتشكل ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم (كبريتات الكالسيوم المائية) وهو ينتج عن الأنهدريت بإضافة الماء إلى الجص (الشكل 66)، أي يتشكل مركب جديد ومختلف عن الفلز الأصلي.

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$$

جص ماء أنهدريت



الشكل 66. تحول الأنهدريت إلى جص بعملية الإماهة. مصدر صورة الأنهدريت: http://csm.jmu.edu/minerals/Anhydrite.html. مصدر صورة الجص: http://www.nps.gov/brca/Geodetect/Photo%20book/RM%20pix/pages/Gypsum_jpg.htm.

1.5 التحميض (التعرض للحموض) Acidification والانحلال Solubility

التحميض أو التعرض للحموض عملية تعني التفاعل بين الصخور والحموض مثل التعرض للأمطار الحامضية المتولدة بفعل عمليات الاحتراق الناتج من الوقود الأحفوري والفحم أو حتى البراكين، وهي عبارة عن مياه تحتوي على حمض الكبريتيك والنيتريك التي تخلق تفاعلات بينها وبين الصخر عند التماس معه، فيؤدي ذلك التفاعل إلى التغيُّر في تركيبه وزيادة نعومة السطح وتآكله. بالإضافة إلى المطر الحمضي توجد أيضاً مجموعة من الطحالب والفطريات التي تقوم أيضاً بعملية التأثير بالحموض مثل الأشنيات التي تسبب تجوية سريعة وتغير لون الصخر.

والانحلال عملية من عمليات التجوية الكيميائية تنحل بنتيجتها انحلال الصخور وتفكك الترب، لذلك غالباً ما يُشار لتلك العملية بالتحميض أيضاً. ويُعد الماء من المذيبات القوية في حالة احتوائه على ثاني أكسيد الكربون أو احتوائه على أملاح أو حتى بعض الأحماض العضوية حتى لو كانت أحماض خفيفة كالنيتريك (HNO_3) أو الفسفوريك (H_3PO_4)، وتتزايد قابلية الأملاح للانحلال مع زيادة درجات الحرارة، ويُصبح جزيء الماء مهيّأً للارتباط بنفسه وإطلاق الأيونات ويُمكن أن يؤدي ذلك إلى انحلال الجص إلى شوارد

كبريتات ضمن المياه، وإنّ وجود كميات كبيرة من الكبريتات في المياه الطبيعية يؤدي إلى إضعاف الأسمنت بسرعة، وقد يُعاد أنتاج الجص في المياه المشبعة بالكبريتات عن طريق استبدال الكالسيت في الصخور المسامية، ويؤدي ذلك إلى تآكل الملح كتحويل الكالسيت إلى بيكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ مثلاً.

في بعض المناطق ذات الجريان السطحي التي يحدث فيها أكسدة للسولفيدات كما رأينا سابقاً، يتشكل ما يُسمى تصريف الصخور الحمضية (Acid rock ARD Drainage)، وحتى لو كان الصخر يحتوي على 1% أو 2% من البيريت فإنه يُمكن أن يُنتج ARD. ومن الأمثلة عن ذلك هو المناطق المنجمية المعدنية وخصوصاً عندما يجري استخراج الصخور الحاملة للبيريت والمخلفات وتعدينها من أعماق الأرض ومن ثم يجري تكديسها وتُترك مكشوفة للماء والأوكسجين. وفي عديد من تلك المناطق ذات الـ ARD فإن الـpH للمياه السطحية يكون أقل من 4 (شديد الحمضية). في ظلّ مثل هكذا ظروف فإنّ المعادن مثل النحاس، الزنك، والرصاص تكون قابلة قبولاً جيداً للانحلال، ما ينتج عنه تسمم في المياه وفي العضويات.

1.6 التحلل المائي Hydrolysis

التحلل المائي عبارة عن تفاعل ملح مع ماء لتشكيل محلول حمضي أو أساسي. ويُعد الماء من العناصر التي قد تؤدي إلى إذابة مادة ما وتغييرها كيميائياً، ويجري ذلك عبر عملية التحلل المائي التي تتفاعل من خلالها المياه والحمض الموجود به مع الفلزات الموجودة داخل أنواع معينه من الصخور فيؤدي ذلك إلى تحللها، فتتحول مثلاً فلزات الصوديوم إلى محلول مياه ملحي. ويُمكن أيضاً للغضار مثلًا ينتج من الفلدسبار كما في المعادلة الآتية:

$$CaAl_2Si_2O_8 + H_2CO_3 + ½O_2 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

شاردة الكربونات كالسيوم منحل كاولينيت حمض الكربونيك بلاجيوكلاز

إنّ التحلل المائي للفلزات السيليكاتية يؤدي لتشكيل فلزات مختلفة نوعاً ما عن الفلزات الأصلية، على سبيل المثال، البيروكسين يُمكن له أن يتحول إلى فلزات غضارية كالكلوريت والسمكتيت، والأوليفين يُمكن أن يتحول إلى سربنتين.

2 مُعدّل التجوية Weathering Rate

إنّ معدل التجوية الكيميائية يُمكن تحديده من خلال مجموعة من المعايير:

1– التفكك الصخري الميكانيكي السابق: تزيد التعرية الميكانيكية درجة التفاعل الكيميائي وذلك بزيادة المجموع الكلي لمساحة السطح للحبات الفلزية المتكشفة من الصخر.

2– درجة الحرارة: ارتفاع درجات الحرارة إضافة لزيادة معدلات الهطولات المطرية تؤديان إلى زيادة معدلات التجوية الكيميائية، فالصخور في المناطق الاستوائية على سبيل المثال تتعرض لهطولات مطرية غزيرة ودرجات حرارة مرتفعة، وبالتالي فهي تتعرض للتجوية بشدة قياساً بنفس أنواع الصخور في المناطق المدارية أو الباردة.

3 – تركيب محاليل التعرية: في المحاليل ذات الـpH المنخفض نجد أن تجوية السيليكات تتطور بسرعة كبيرة، و في بعض حالات التجوية الشديدة فإن معظم المادة تزول ولا يبقَ منها سوى بعض السيليكا SiO_2 (أوبال، كريستوباليت...) و ألومينا. كما أنّه، وعند تشكل الغضاريات، فإنّه لدى تفكك الصخر الأصلي بمحاليل قلوية نجد أن المونتموريلونيت هو الذي يتشكل، أمّا عند التفكك بمحاليل حامضية فإنّ الكاؤولينيت هو الذي يتشكل، وفي المراحل المتأخرة يتشكل الأوبال.

3 الملامح العامة لعمليات التجوية General Aspects

إنّ أكثر من 70% من الصخور "المهلية" المعرضة للتجوية أو الصخور الاستحالية المُعرضة للتجوية تتناقص حجوم حبيباتها، و يتراوح نصف قطرها من 0.1 إلى عدة ميلليمترات ثم يَصغر إلى أن يصل إلى أقل من 20 ميكرون (الغضار)، إذ أنّ تلك الصخور كانت قد تشكلت تحت شروط تختلف كثيراً عن تلك الشروط السائدة قرب سطح الأرض حيث تتفاعل فلزات الصخور "المهلية" والإستحالية بسهولة مع مياه سطح الأرض. تأخذ التفاعلات الكيميائية والفيزيائية مجراها تحت تأثير الضغط والحرارة المنخفضين لسطح الأرض مشكلة العمليات التي تُدعى بالتجوية وتتشكل الصخور الرسوبية بالنقل والترسيب والدياجينيز. غالباً ما تخضع المكونات الرسوبية لعدة دورات من التحول حيث يتشكل الغطاء الرسوبي على سطح الأرض تشكلاً رئيسياً من مواد قد خضعت لعدة عمليات إعادة

صياغة وتشكيل (Reworking process) (مثال: بعد توضع الرسوبات تتعرض مرة أخرى للتعرية والتوضع مرة أخرى كما في حالة رسوبات تيارات العكر). فالنواتج المتشكلة مباشرةً من تعرية الصخور "المهلية" أو الاستحالية تكون في أكثر الأحيان قليلة النواتج النهائية أي أنّ لهذه العمليات الفيزياكيميائية (التجوية) المتكررة أنواعاً قليلة من الصخور التي تكون ذات تركيب كيميائي متجانس تقريباً، بمعنى آخر فإنّ عدد الصخور الرسوبية كيميائية المنشأ متجانسة التركيب هو عدد محدود بسبب محدودية نواتج تجوية الصخور "المهلية" (غضار، سيليس، كربونات).

4 العمليات التفاضلية في تجوية الصخور Differential Processes

إنّ مقارنة بسيطة بين الصخور النارية من حيث التركيب الفلزي مع الصخور الرسوبية تسمح بمعرفة مراحل تطور عمليات التجوية وأي الفلزات تبدي ثباتاً ومقاومة للتجوية أكثر من غيرها وأي الفلزات تتفكك أولاً وهذا ما يُمكن تسميته بالتفاضل أثناء التجوية.

إنّ استنتاج العمليات التفاضلية الداخلة في التجوية الكيميائية يُمكن الحصول عليه من مقارنة المعدل الوسطي التركيبي للصخور الاندفاعية مع المعدل الوسطي التركيبي لصخور مثل الغضاري والشيل والمواد وسطية التركيب بين هذين النوعين مثل صخور الغريواك التي تحوي حطاماً أو فتاتاً صخرياً لم تُعد صياغته صياغةً قويةً وذلك بسبب قصر المسافة التي نقلت بها هذه المواد. إنّ احتواء الصخر نسبياً على قطع وأجزاء صخرية طرية دليل على أن الصخر لم يتعرض لعمليات إعادة صياغة متقدمة.

ويُمكن عامةً وضع مجموعة من القواعد العامة التي ترسم معالم العمليات التفاضلية في تجوية الصخور على النحو الآتي:

أ. لا يتبقى على الغالب في الصخور الرسوبية أثر من الأمفيبول والبيروكسين والأوليفين والبيوتيت التي هي من فلزات الصخر المهلي الأصلي.

ب. أمّا الصفاح البوتاسي فيتخرب تماماً وكذلك البلاجيوكلاز إلّا أنّ هذا التخرب بالنسبة للبلاجيوكلاز قد يكون أقل نسبياً، وبالنسبة للألبيت فيبدو أنّه أكثر

استقراراً وثباتاً و يتشكل غالباً تحت شروط منخفضة الحرارة عن البلاجيوكلاز الكلسي.

ت. أمّا الكوارتز والكلوريت والميكا التابعة للصخور الإستحالية فتكون موجودة وجوداً وافراً في الأجزاء ذات الحبات الخشنة في الصخور الناتجة.

ث. لدى مقارنة التحاليل الكيميائية للصخور المهلية والغضاريات فإنّه لمن الواضح ومن خلال التعرية بأنّ كمية كبيرة من الـ Ca، Na، Si قد فُقدت في مياه البحر أو أنّها قد اندمجت في الصخور الرسوبية مثل الصخور الكلسية والصخور الرملية، إذ إنّه لا يُمكن لسيليكات الكالسيوم وسيليكات الصوديوم أن تكون ثابتة تحت شروط التعرية في درجات الحرارة المنخفضة.

ج. يُعد الكوارتز ذا مقاومة عالية لعمليات التعرية إذ:

1. ليس له سطوح انفصام
2. يملك قساوة عالية
3. قابلية انحلاله في الماء ضعيفة جداً.

5 مراحل التجوية بحسب تركيب الصخر Weathering Stages According to Rock Composition

5.1 تجوية الصخور فوق الأساسية. مثال: تجوية الدونيت Ultramafic Rocks Weathering

العملية التي تحكم فساد الدونيت هي عملية التحول إلى سربتين وتشكل البروسيت عند تفاعل السربنتين مع الماء على درجات منخفضة من الضغط والحرارة.

1. بفعل عمليات الإماهة للأوليفين فإنّ طبيقات مختلطة مكونة من الليزارديت $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ وهو من فلزات السربنتين إضافةً للبروسيت $Mg(OH)_2$ والماغنيتيت Fe_3O_4 تتشكل، وذلك في المراحل المبكرة من عمليات الاستبدال.
2. يتبع ذلك ترسب هالات من الليزارديت خالية من البروسيت MgO حول حبات الأوليفين ضمن الطبيقات المختلطة مع تزايد لنشاط السيليكا في المحلول المتفاعل.

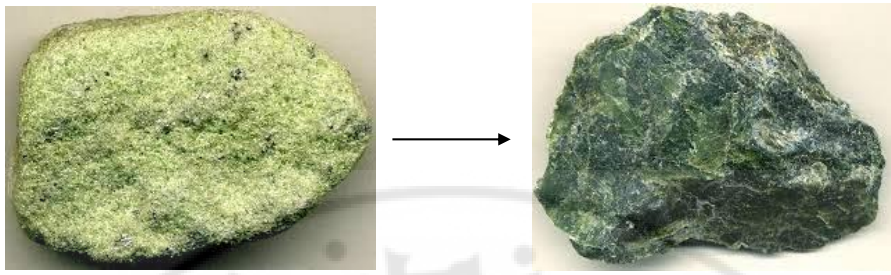
3. تجدر الإشارة إلى أنّه في حال توفر حمض الكربونيك من الجو سينتج عن ذلك تشكل الماغنيزيت $MgCO_3$ فاقد الشكل بدءاً من الأوليفين والذي عادةً ما يترافق مع الأنتيغوريت $(Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$ من فلزات السربنتين.
4. أمّا الفلزات الأخرى مثل الكروميت $FeCr_2O_4$ فتتفكك أولاً بأول وتكون هي المسؤولة عن اغتناء الليزارديت بالكروم، ويظهر كيميائياً في الكروميت المعرض للفساد أنّ التناقص في Cr و Al و Mg والزيادة في الحديد الكلي بدءاً من الكروميت الأولي إلى الكروميت الحديدي Ferritchromit[2] ومن ثم إلى ماغنتيت. يُعد الـ Ferritchromit أول مرحلة ومن ثم الماغنتيت هو ثاني مرحلة من مراحل فساد الكروميت.

إنّ تشكل الليزارديت دقيق الحبيبة والكريزوتيل $(Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$ (من فلزات السربنتين) أو الليزارديت ضمن العروق يرتبط بتفاعل مياه الامطار مع الصخر فوق الأساسي كما الدونيت في مثالنا عند درجات منخفضة من الحرارة (أقل من 20 درجة مئوية).

5. يُمكن للتفاعل بين الأوليفين والكروميت بوجود الماء أن ينتج عنه تشكل الأنتيغوريت $(Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$ (من فلزات السربنتين) ويتطلب ذلك درجات حرارة ليست بالقليلة.

يُعبر الشكل 67 عن الناتج الرئيس لتجوية صخر فوق أساسي كالبيريدوتيت.

[2] كروميت فاسد أغنى بالحديد.



سربنتين بيريدوتيت

الشكل 67. وصف عام للنواتج الرئيسة لتجوية الكيميائية للبيريدوتيت.

5.2 تجوية الصخور الأساسية. مثال: تجوية البازلت Mafic Rocks Weathering

1. يُعد الأوليفين الفلز الأول الذي يتفكك من فلزات صخر البازلت حيث يفسد الأوليفين ليعطي إيدينجزيت $MgFe_2Si_3O_{10}.4(H_2O)$ وسابونيت $Ca_{0.25}(Mg,Fe)_3((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot n(H_2O)$ (من الغضاريات) وغوتيت FeOOH ويدخل جزء فقط من المغنزيوم (Mg) المتشكل من فساد الأوليفين في تشكيل فلزات جديدة مثل الكلوريت والتالك والسربنتين.
2. يتفكك البلاجيوكلاز الغني بالكالسيوم بعد الأوليفين. الأنديزين $(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$ واللابرادوريت $(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$ تتفكك جزئياً إلى كاؤولينيت $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.
3. أمّا البيروكسين فإنّه في الغالب لا يتفاعل مع محاليل التعرية بقوة حتى ينتهي تفكك الأوليفين تقريباً وحتى يتحول الأنديزين واللابرادويت جزئياً إلى كاولينيت. وينتج عن تفكك البيروكسين الكلوريت إضافةً لأكاسيد حديد مائية ومحاليل سيليسية. يُمكن في بعض الأحيان إذا تحرر بعض من الكالسيوم من تفكك البيروكسين أن يشكل كالسيت.
4. أمّا الماغنيتيت Fe_3O_4 فلا يتأثر في المراحل المبكرة من عمليات التعرية.

يُعبر الشكل 68 عن النواتج الرئيسة للتجوية الكيميائية للبازلت.

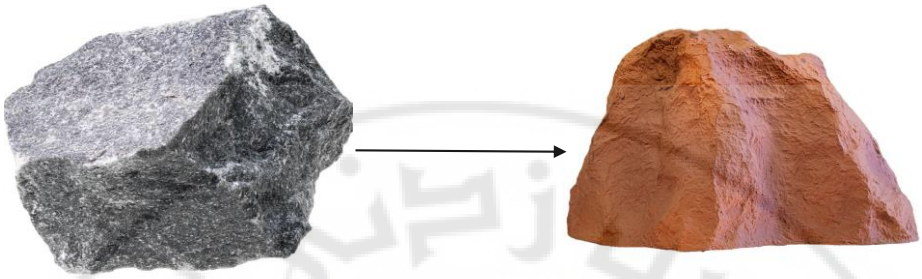


الشكل 68. وصف عام للنواتج الرئيسة للتجوية الكيميائية للبازلت.

5.3 تجوية الصخور المتوسطة. مثال تجوية الأنديزيت. Intermediate Rocks Weathering

1. خلال المراحل المبكرة من عمليات التجوية فإن بلورات الطور السيلكياتي الحديدي المغنيزي كالهيبرستين $(Mg,Fe)SiO_3$ تُبدي مقاومة عالية للتجوية خصوصاً في حال كانت كبيرة الحجم نسبياً. وتتشكل أغلفة من أكاسيد الحديد حول الحبات في بدايات عملية التجوية، وينتج عنه في النهاية فلزات غضار غنية بأكاسيد الحديد.
2. يُبدي البلاجيوكلاز (الأنديزين) مقاومة أقل للتجوية وكذلك الميكا، وتُستبدل بالغضار تدريجياً.
3. الكوراتز ثابت نسبياً في المراحل المبكرة من التجوية لكن تتناقص مقاومته سريعاً مع تقدم التجوية.
4. يزداد تشكل الأكاسيد الخالية من الحديد وتشكل الغضاريات مع تقدّم عمليات التجوية.
5. يُسيطر الغضار فاقد الشكل خلال المراحل المبكرة من التجوية ولكن مع تقدم العملية فإنّ الكاؤولين يزداد نسبةً إلى الغضار فاقد الشكل.

يُعبر الشكل 69 عن النواتج الرئيسة للتجوية الكيميائية للأتديزيت.



أنديزيت غضاريات

الشكل 69. وصف عام للنواتج الرئيسة للتجوية الكيميائية للأنديزيت.

5.4 تجوية الصخور الحامضية والمتوسطة. مثال تجوية الغرانيت Felsic Rocks Weathering

تُسيطر عمليات التحلل المائي (Hydrolysis) (انظر فقرة التحلل المائي Hydrolysis) على عمليات التجوية الكيميائية للغرانيت. حيث:

1. في المراحل الأولية لتجوية الغرانيت يسود التفكك الميكانيكي سادةً رئيسيةً للنمو المتداخل الفلزي يُمكن ملاحظة ثبات الماغنتيت (إن وُجد).
2. يترسب الحديد (Fe) المُخترج في أثناء تقدّم عمليات التجوية في الشقوق على شكل غوتيت FeOOH وفي المراحل المتقدمة لتفكك البيوتيت يحصل استبدال الغوتيت بالفيرميكوليت (من الغضاريات) $Mg_{0.7}(Mg,Fe^{3+},Al)_6(Si,Al)_8O_{10}(OH)_4\ 8H_2O$.
3. عامةً تتشكل الغضاريات من تجوية الصخور الحامضية، وتحوي عادةً الغضاريات المتشكلة من تعرية الغرانيت و الغرانوديويت والمونزونيت والسيانيت كميات كبيرة من الميكا الإيتيلية والكاولينيت، حتى في حال كون الصخور الأولية فقيرة بالموسكوفيت إلّا أنّ محتوى الرسوبات من الميكا يُمكن اشتقاقه بعملية تركيز للسيرسيت (حبات ناعمة مشابهة للموسكوفيت $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,\ OH)_2$) الموجود أصلاً في الفلدسبار البوتاسي للصخور الغرانيتية.

4. إنّ بلاجيوكلاز الغرانيت والريوليت يكون أقل مقاومة لتأثيرات محاليل التعرية من الفلدسبار البوتاسي، أمّا محتوى البلاجيوكلاز الذي أصابته التعرية من الكالسيوم فيُصبت محلياً على شكل كالسيت.
5. يُمكن للبوتاسيوم والمغنزيوم المتحرر من العمليات السابقة أن يتركز في الترب المحيطة.
6. تبقى بلورات الكوارتز عالية المقاومة للتجوية كحبات في التربة أو تتراكم كرمل على ضفاف الأنهار والشواطئ.

يُعبِّر الشكل 70 عن النواتج الرئيسة للتجوية الكيميائية للغرانيت.



الشكل 70. وصف عام للنواتج الرئيسة للتجوية الكيميائية للغرانيت.

5.5 الفقدان التفاضلي للعناصر في أثناء التجوية Differential Losses of Elements

إذا أردنا موازنة العمليات الكيميائية للتجوية فإنّنا سنحتاج إلى مرجع للمقارنة حتى نستطيع حساب الفقدان من الجملة المغلقة. وكذلك يجب حساب تغيرات التركيز وذلك بالنسبة للمحتوى من العناصر في الصخر الأصلي الذي لم تُصبه التجوية. وإنّ هذه الحسابات تكون ممكنة فقط في حال أنّ الصخر يحتوي على أجزاء أو أقسام تكون عملياً غير قابلة للانحلال (أي لم تتأثر التجوية).

في المناطق الرطبة على وجه الخصوص، فإنّ النسبة سيليكا إلى الألومينا اعتمدت دليلاً أو أداةً لتزودنا بمعلومات عن درجة تجوية الصخر. إنّ مصداقية هذا المؤشر تعتمد على:

1. تجانس الصخر الأساس (الأم)
2. ثباتية المحتوى من الألومينا في أثناء التجوية
3. مدى الترابط بين فقدان السيليكا وبين فقدان مجمل العناصر
4. وعلى مقدار الفرق بين القيم المولية النسبية للسيليكا بالنسبة للألومينا بين الصخر الطازج والمُعرّض كلياً للتجوية.

إنّ دراسة كامل تحاليل السيليكات للصخور الطازجة والصخور المشتقة المعرضة للتجوية لصخور بركانية غير حاملة للكوارتز ولصخور نارية واستحالية (بعضها حامل للكوارتز) في مناطق رطبة أظهرت ترابطاً وثيقاً ودلالات قيمة بين فقدان السليكا وفقدان مجمل العناصر، وبين النسبة المولية سيليكا إلى ألومينا وفقدان مجمل العناصر. إنّ النسبة المولية سيليكا إلى ألومينا ترتبط أيضاً ارتباطاً وثيقاً مع مؤشرات التجوية المطلقة والنسبية الأكثر تعقيداً والمحسوبة اعتماداً على تحاليل مجمل السيليكات. إنّ هذا المؤشر البسيط من شأنه أن يوفر لنا دليلاً مفيداً عن الخصائص الفيزيائية، الكيميائية والهندسية للصخور المعرضة للتجوية.

في حالة بروفيلات اللاتيريت فوق صخور الغرانيت على سبيل المثال نجد أنّ هناك اغتناءً بالـ Fe^{+3}، Ti، Al، Zr، O_2، H_2O، P في بعض النطاقات على حساب العناصر الأخرى.

إنّ النطاقات التي اغتني فيها بالـ Ti، Zr، Cr تميز الطبقات الحمراء الغنية بالغوتيت FeOOH. وإنّ هذا الاغتناء يقابله فقدان الـ Ca و Mg والقلويات، وإضافةً إلى ذلك نجد أنّ هناك إزالة كاملة للقلويات الأرضية من بعض النطاقات مع فقدان قليل للسيليس كنتيجة لتثبيت الـ Si في الكاولينيت المتشكل حديثاً.

الفصل الرابع

التحليل الجيوكيميائي Geochemical Analysis



Damascus University

وقل رب زدني علما
Damascus University

أجهزة التحليل الجيوكيميائي وتقنياته Instruments and Techniques of Geochemical Analysis

لقد شهدت التقنيات والأجهزة المستخدمة في عمليات التحليل الجيوكيميائي تطوراً كبيراً، وعلى وجه الخصوص ما يُسمى بالتحليل الآلي، من حيث قدرتها على إنجاز التحاليل بسرعة إضافة لإمكانية إجرائها على أجزاء صغيرة من العينة دون الحاجة لتخريب العينة بمجملها أو سحقها أو طحنها بكليتها كما في حال التحليل بالطرق الكيميائية التقليدية للعينات، علماً أنّه في بعض الحالات وبحسب هدف الدراسة فإنّه يكون لزاماً علينا اللجوء للطرق التقليدية في تحليل العينات. ومن المعلوم أنّ التحليل الكيميائي التقليدي لعينة صخرية هي عملية تحليل كيميائية تُستعمل من خلالها الحموض من أجل حلّ فلزات الصخر وتفكيكها إلى عناصرها المكونة لها ومن ثم استخلاص قيم تراكيز هذه العناصر في المحلول الناتج.

إذاً، لا بدّ لنا من الاطّلاع على أهم تقنيات الجيوكيمياء التحليلية وأكثرها استخداماً في تحديد المواد المدروسة لنواحي جيولوجية. إنّ ذلك من شأنه جعل الطالب أو الباحث أو الدّارس قادراً على تحديد الأداة الأنسب للتحليل الذي يسعى لإنجازه جيوكيميائياً، منيرالوجياً، وبترولوجياً. وبالتالي لا بدّ لنا من الاطّلاع على معلومات أساسية حول تقنيات التحليل الجيوكيميائي الأكثر شيوعاً بما في ذلك مبدأ عمل كل منها، مع وصف مختصر لها، وسنقوم بالتوسع في شرح بعض من تلك التقنيات من حيث التطبيقات التي تُستخدم من أجلها، نقاط قوتها وسلبياتها، تحضير العينات، النتائج وطريقة عرضها وتفسيرها، لِما لتلك التقنيات من أهمية في إنجاز الأعمال والتحاليل الجيوكيميائية سواء لأغراض بحثية أكاديمية أو لأهداف استكشافية وتنقيبية، و تختلف الأهداف التحليلية والعناصر المستهدفة في التحليل تبعاً للغاية المنشودة منه. فتحليل صخر ما للحصول على التركيب الكيميائي الكلي له قد يكون هدفاً أحياناً دون الحاجة لمعرفة التركيب الكيميائي لكل فلز موجود في الصخر، وأحياناً أخرى يكون العكس، أو قد يكون كل من هذين النمطين من التحليل ضرورياً لبلوغ هدف الدراسة. كما أنّه في بعض الحالات يكون ما يعنينا هو التركيب من العناصر الرئيسة دون العناصر الأثر وأحياناً أخرى يكون كلا النمطين من العناصر ضرورة

ليجري التفسير، وإنّ التحاليل الجيوكيميائية التي قد تستهدف المواد الهيدروكربونية قد تستلزم استخدام تقنيات تحليلية غير تلك الخاصة بتحليل الفلزات والصخور... إلخ.

وسنوجز فيما يلي التقنيات أو الأجهزة الأكثر شيوعاً واستخداماً في مخابر التحليل الجيوكيميائي عالمياً:

1 المقياس اللوني Colorimetry

1.1 تعريف

تقنية تحليلية لتحديد تركيز مركبات ملونة ضمن محاليل من خلال قياس امتصاص طول موجي محدد من الضوء الصادر عن منبع (LED) من قبل المحلول الموضوع في أنبوب زجاجي (cuvette) (الشكل 71).



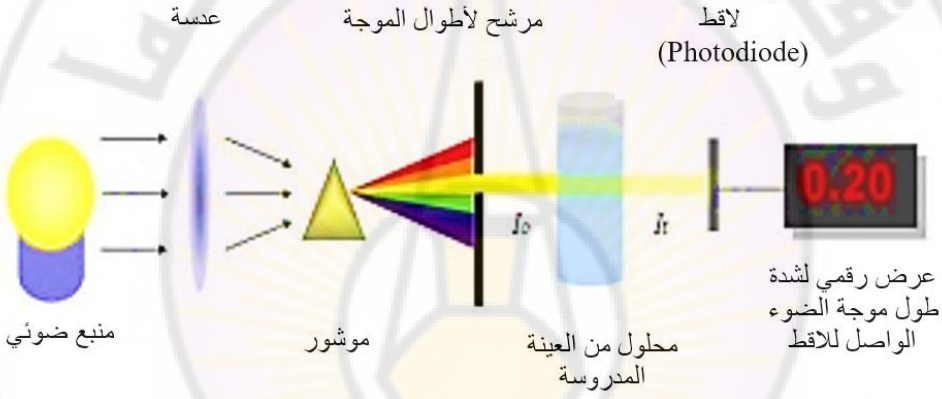
الشكل 71. مقياس الألوان الرقمي Colorimetry. يقيس الجهاز امتصاص أطوال موجية مختلفة للضوء عبر عينة سائلة. يتناسب الامتصاص طرديا مع تركيز المادة الممتصة وفقا لقانون بيير لامبرت. مصدر الصورة:
https://www.medicalexpo.com/prod/biochrom/product-99779-644095.html

1.2 المبدأ

إنّ زيادة تركيز مركب أو عنصر في المحلول يؤدي إلى زيادة امتصاص طول موجي معين من الضوء المار من خلاله، يُتلقى هذا الضوء بلاقط ضوئي (photodiode) وتحويله من طاقة ضوئية إلى طاقة (كهربائية مثلاً) و إنّ شدة هذه الطاقة تقابل تركيزاً

معيناً من العنصر أو المركب في المحلول (الشكل 72). تعمل التقنية إذاً من خلال تفاعل المادة المُراد تحليلها (النترات أو الفوسفات على سبيل المثال) مع مركبات كيميائية مختلفة ويتشكل مركب ملون. ومن ثم يُرسل الضوء عبر ذلك المركب الملون إلى لاقط يُقاس عبره شدة الامتصاص الضوئي من أجل تحديد المقدار الكمي للمنحل في تلك العينة السائلة.

إذاً، هذه التقنية تُستخدم للكشف عن تراكيز مركبات ملونة ضمن المحاليل من خلال تطبيق قانون بيير–لامبيرت الذي يقول بأن تركيز المادة المنحلة (solute) يتناسب طرداً مع قدرتها الامتصاصية الضوئية.



الشكل 72. مخطط لطريقة التحليل اللوني Colorimetry.

1.3 تطبيقات الطريقة

غالباً ما تُستخدم هذه التقنية في تحليل عينات المياه والعينات العضوية وكذلك عينات التربة.

1.4 الإيجابيات والسلبيات

من أهم مزايا هذه التقنية هي الكلفة المنخفضة، والبساطة في المبدأ والاستخدام. إلّا أنّه من عيوب هذه التقنية أنّ المواد عديمة التلون أو غير الملونة لا يُمكن تحليلها، إضافةً إلى الحاجة لأكثر من عينة من أجل التحليل، وتتطلب عادةً تحضير محلول مرجعي، علاوةً على أنّ حساسية القياس تُعد منخفضة نسبياً، يُضاف إلى ذلك أنّ الألوان نفسها

للمواد المتداخلة تؤدي لحدوث أخطاء في النتائج. لذلك فغالباً لا يُعتمد على نتائج هذه التقنية بمفردها تبعاً لطبيعة الدراسة.

2 مقياس طيف اللهب Flame Photometer

2.1 تعريف

جهاز يُستخدم في التحاليل الكيميائية غير العضوية من أجل الكشف عن تراكيز شوارد معدنية معينة من بينها الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم ضمن العديد من المواد مثل الصخور والفلزات والخلائط المعدنية والخامات. فمعادن المجموعتين الأولى والثانية من الجدول الدوري حساسة حساسيةً كافيةً لطيف اللهب نتيجة انخفاض طاقة التهييج الخاصة بهم (الشكل 73).

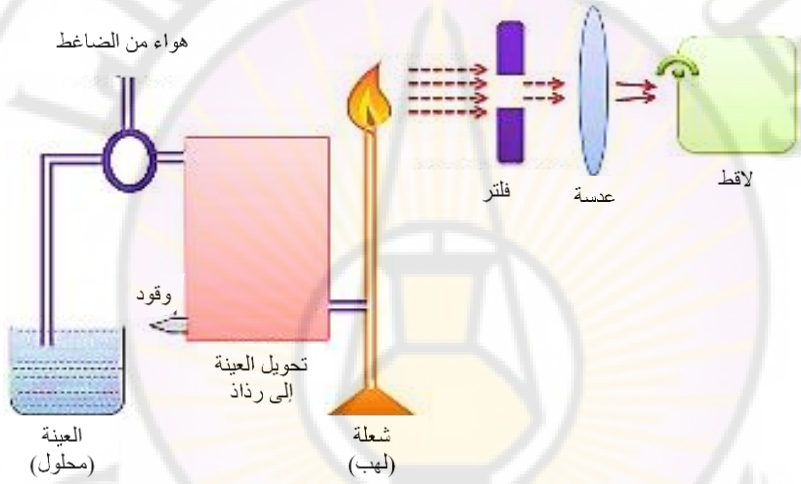


الشكل 73. جهاز قياس طيف اللهب Flame Photometer. الجهاز مزود بمرشحات Na، K، Li، ، Ba، Ca، Na، K، Li، Ba، و Ca ، وخراطيم التوصيل ، والمشابك ، ضاغط، صمامات ، ومصدر التيار الكهربائي. مصدر الصورة: https://www.camlab.co.uk/model-pfp7-flame-photometer-digital-industrial-version

2.2 المبدأ

يعتمد الاختبار فيه على استخدام الشعلة أو اللهب، وتُقاس شدة لون اللهب المنبعث من خلال تسخين مركب كيميائي بطرق كهرضوئية. شدة اللون تعتمد على الطاقة التي

امتُصت بالذرات والتي كانت كافية لتحفيزها. تُدخل العينة (على شكل محلول) إلى اللهب بمعدلات محسوبة، عند ارتفاع حرارة المحلول نتيجة اللهب يتبخر السائل ويبقى الجزء الصلب من المحلول، إنّ الشعلة ومن خلال حرارتها يُمكنها أن ترفع حالة الذرات من طاقة دنيا إلى طاقة عليا ولدى عودة الذرات إلى حالتها الأولية سيكون هناك انبعاث أو إصدار لفرق الطاقة على شكل إشعاعات. إنّ كشف هذه الإشعاعات يكون من خلال طرقة مطيافية اللهب. حيث يقوم فلتر باختيار أي الألوان التي سيقوم مقياس اللون بالتقاطها ويستثني تأثيرات الأخرى (الشكل 74).



الشكل 74. مخطط مقياس طيف اللهب Flame photometry.

2.3 تطبيقات الطريقة

كما أشرنا في التعريف فإنّ هذه التقنية تُستخدم من أجل تحديد الصوديوم، البوتاسيوم، الليثيوم والكالسيوم أو الكشف عنها في عديد من المواد بما في ذلك الصخور، الفلزات، الخامات، المعادن، الخلائط، ومواد السراميك.

2.4 الإيجابيات والسلبيات

من أهم مزايا استخدام هذه التقنية هو الكلفة المنخفضة مقارنةً بتقنيات مثل الامتصاص الذري أو مطيافية الانبعاث الذري. وليس هناك من تداخلات طيفية أو تداخلات في الشحنة لأنّ التأيين يُصبح مشكلة جديّة فقط عند درجات الحرارة العالية.

من عيوب هذه التقنية أنّه لا يُمكن من خلالها الكشف المباشر عن كل العناصر. أي أنّ بعض الذرات لا يُمكن الكشف عنها وتحليلها بهذه الطريقة، كالكربون والهيدروجين التي لا يُمكن أن تُكتشف نتيجة طبيعتها الكيميائية. ولا يُمكن بهذه الطريقة الكشف عن وجود الغازات الخاملة. ولا تزودنا بمعطيات حول البنية الجزيئية للمعدن الموجود في العينة.

3 الكروماتوغراف Chromatography

3.1 تعريف

هي تقنية لفصل المكونات أو المواد المنحلة (الخاضعة للتحليل) لمزيج على أساس الكميات النسبية لكل منحل موزعة بين: تيار مائع متحرك يُسمى الطور المتحرك، وبين طور مجاور ثابت. قد يكون الطور المتحرك إمّا سائلاً أو غازياً، بينما يكون الطور الثابت إمّا صلباً أو سائلاً (الشكل 75).

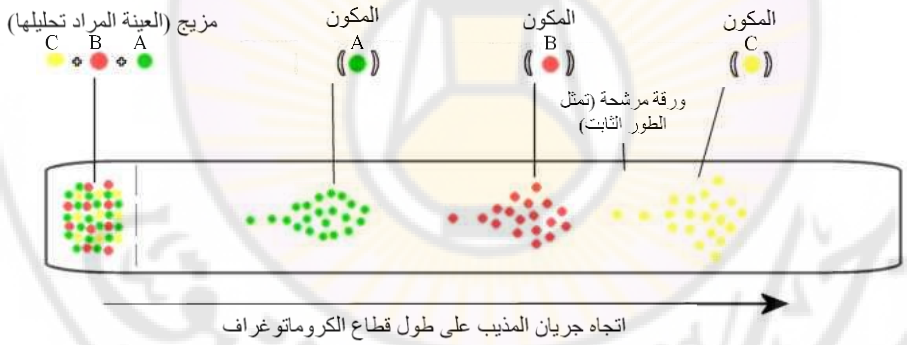


الشكل 75. جهاز كروماتوغراف غازي كتلوي Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS). تقنية لتحديد كمية وهوية المكونات في المادة الخاضعة للتحليل. يتم حقن المادة التحليلية في كروماتوغراف الغاز (الذي يفصل الخليط إلى مكوناته الفردية)، ويتم حقن الناتج من كروماتوغراف الغاز في مطياف الكتلة (الذي يحدد الصيغة الجزيئية لكل مكون). مصدر الصورة:
http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/G/gc_ms.html

3.2 المبدأ

يقوم مبدأ عمل هذه التقنية على عملية فصل مادي لمكونات خليط أو مزيج إلى طورين (الشكل 76).

أحد هذين الطورين هو طور سائل كلياً مسامي وثابت، ويُسمى الطور غير المتحرك، والطور الآخر هو الطور المائع المتحرك الذي يتدفق أو يندفع عبر الطور الثابت بتأثير الجاذبية. خلال حركة العينة يتشكل ناتج مفصول عن طريق تكرارية عمليات الامتزاز (sorption) والانتزاز أو اللفظ (desorption) في اتجاه ارتحال الطور المتحرك. وهناك عديد من العوامل المسؤولة عن عملية الفصل مثل الاقتسام بين سائل_سائل، والألفة بين الوزن الجزيئي والخصائص المرتبطة بالادمصاص سائل_صلب. ويكون التفاعل بين الجزيئات فيزيائياً ويتضمن روابط كيميائية ضعيفة التفاعل ثنائي القطب_ثنائي القطب وتشكل الروابط الهيدروجينية والالتصاق بالمكونات الثابتة غير المتحركة. وإنّ المكونات التي تلتصق بقوة إلى الطور الثابت تتحرك ببطء مقارنةً بتلك التي تلتصق التصاقاً ضعيفاً.



الشكل 76. مخطط عام لمبدأ العمل المبسط للكروماتوغارف. إنّ مركباً كيميائياً مكوناً من مزيج من المكونات A، B و C يتم إمراره عبر طور ثابت من مادة ذات تركيب تتمتع بالقدرة على الادمصاص بحيث يتم انتقال المزيج المراد تحليله عبر الطور الثابت من خلال مادة مذيبة ينحل فيها المزيج ويتحرك عبر الطور الثابت الذي يقوم بادمصاص جزيئات المركب و فصل مكوناته تباعاً.

3.3 تطبيقات الطريقة

إنّ هذه التقنية وعلى وجه الخصوص عند اقترانها بمطياف الكتلة (Mass Spectrometry) تُعد الخيار الأمثل لتحليل مركبات المؤشرات الحيوية (Biomarkers)

الموجودة في مزيجات عضوية مستخلصة من عينات جيولوجية، بيئية، وعضوية. وهي غالباً ما تُستخدم في تحليل الغازات والمواد الهيدروكربونية.

إذاً، يعتمد هذا النوع من التحليل على اختلاف المواد بعضها عن بعض في ميلها للادمصاص Adsorption أو التجزئة Partition أو التبادل Exchange خلال سطح مغلف بمُذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية ومن ثم يُمكن أن تنفصل تلك المواد، وتنقسم طرق التحليل الكروماتوغرافي إلى:

1. كروماتوغرافيا الادمصاص Adsorption Chromatography

ويُقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الادمصاص على السطح.

2. كروماتوغرافيا التبادل الأيوني Ion–Exchange Chromatography

ويُقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق تبادل الأيونات بين مادة العينة وبين أيونات السطح الذي يحدث علية التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية.

3. كروماتوغرافيا التجزئة Partition Chromatography

ويُقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الفصل التجزيئي لمخلوط من عدة مواد وتُسمى هذه الطريقة أيضاً كروماتوغرافيا العمود بالتجزئة Column partition ويجري فيها التحليل على عمود معبّأ بمادة معينة.

4. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography

وفيه يجري التحليل الكروماتوغرافي بالادمصاص أو الانتشار على ألواح زجاجية تُنثر عليها مادة مسامية يجري عليها الفصل والتحليل.

5. كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

يتضمن هذا التحليل الكروماتوغرافي باستخدام غاز ناقل يقوم بحمل أبخرة المواد المحللة، فتتصل أبخرة هذه المواد ببعضها تبعاً لدرجات غليانها، أي تظهر أولاً المواد ذات درجات الغليان المنخفضة، يتبعها المواد ذات درجات الغليان العالية، وتخرج هذه الأبخرة لتنضم إلى الغاز الناقل ومن ثم يُمكن فصل هذه المواد عن بعضها وتعيينها، ويُمكن أيضاً بطريقة كروماتوغرافيا الغاز إجراء التقدير الكمي لهذه المواد المنفصلة. بالنسبة للمخابر الجيوكيميائية التي تقوم بالبحث والتنقيب عن الفحوم الهيدروجينية (المواد الهيدروكربونية)، فإنّه لمن

الضروري أن تُجهز بتقنيات التحليل الخاصة بالكيمياء العضوية وخاصة بالـ (Gas Chromatography) الذي بواسطته يُمكن تعيين المكونات العضوية وتحديدها في التربة والصخر وغازات التربة (إيتان، بروبان...إلخ) والصخر وطينة الحفر والتسربات الغازية المحلية.

3.4 الإيجابيات والسلبيات

من أهم إيجابيات التقنية القدرة على الفصل الدقيق، والتحاليل، والتنقية للمركبات الخاضعة للتحليل في العينة، ولا يتطلب ذلك سوى حجم ضئيل جداً من العينة، ويُمكن تطبيق هذه التقنية على طيف واسع من العينات بما في ذلك العقاقير، جزيئات الطعام، المواد البلاستيكية، المبيدات الحشرية، عينات الهواء والماء، وكذلك الأنسجة.

من أهم سلبيات هذه الطريقة أنّها تتطلب أن تكون المركبات الخاضعة للتحليل قابلة قبولاً كافياً لأن تتطاير من أجل أن تسمح بالانتقال من الطور السائل إلى الطور المتحرك الحامل للغاز وبالتالي تجاوز عمود التحليل إلى الكاشف أو اللاقط. وإنّ جزيئات متشابهة يُمكن أن يكون لها قيم معامل تأخير (R_f[3]) متشابهة ما يعني أنّه سيكون من الصعب التمييز فيما بينها.

4 الفَلورة بالأشعة السينية X-Ray Fluorescence (XRF)

4.1 تعريف

تقنية للتحليل الكيميائي غير التحطيمي نسبياً للصخر، الفلزات، الرسوبات، والموائع. تعتمد التقنية على مبادئ مطيافية طول الموجة المشتت المشابهة لتقنية المسبار الإلكتروني (EPMA) كما سنرى لاحقاً. إلا أنّ XRF لا يُمكنها إنجاز تحاليل لحجم صغير نقطي مماثل لذلك الذي يُمكن لِـ EPMA أن تؤديه الذي قد يصل لحدود 2-5 ميكرون، بالتالي فهي تُستخدم استخداماً نموذجياً من أجل تحاليل شاملة لأجزاء أكبر من المواد الجيولوجية.

---

[3] معامل التأخير R_f Retention factor أو retardation factor تعبير عن النسبة بين المسافة التي قطعتها المادة المحمولة والمسافة التي قطعها الطور المتحرك.

إنّ السهولة النسبية والسعر المنخفض نسبياً لتحضير العينة، إضافةً لِـ "ثباتية" استخدام لمطيافية الأشعة السينية وسهولته تجعل من هذه التقنية واحدة من أكثر الطرائق استخداماً من أجل تحاليل العناصر الرئيسة والأثر في الصخور، الفلزات، والرسوبات.

4.2 المبدأ

إنّ طريقة XRF تعتمد على المبادئ الأساسية الشائعة في عديد من الطرائق الأخرى لناحية التفاعلات بين حزمة إلكترونية والأشعة السينية مع العينات، بما في ذلك مطيافية الأشعة السينية (المجهر الإلكتروني الماسح SEM ومطيافية الطاقة المشتتة EDS)، انعراجية الأشعة السينية (XRD)، ومطيافية طول الموجة المشتتة (WDS في المسبار الإلكتروني الدقيق).

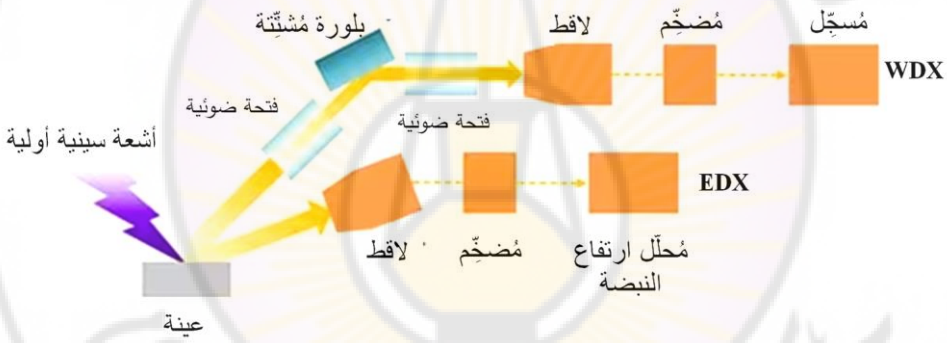
إنّ تحليل العاصر الرئيسة والأثر في المواد الجيولوجية بواسطة التلألؤ بالأشعة السينية XRF هو أمر مُمكن بسبب سلوك الذرات عندما تتفاعل مع الأشعة. عندما تُحفز المواد بالطاقة العالية (ذات طول موجي قصير مثل الأشعة السينية) فهي تُصبح مشحونة (متأيّنة). إذا كانت طاقة الأشعة كافية لإخراج إلكترون داخلي وثيق الارتباط بالذرة، فإنّ الذرة تصبح غير مستقرة وتستعيض بإلكترون من مدار خارجي عن الإلكترون الداخلي المفقود. حال حدوث ذلك، فإنّ طاقةً سوف تتحرر نتيجة طاقة الرابطة الأدنى لمدار الإلكترون الداخلي مقارنةً بالمدار الخارجي. إنّ الأشعة المنبعثة تكون ذات طاقة أدنى من طاقة الأشعة السينية الواردة وتسمى أشعة مُفلورة. لأنّ الفوتون المنبعث مُميِّز لفرق الطاقة المدارية الإلكترونية في عنصر معين، فإنّ الأشعة السينية المتلألئة الناتجة يُمكن أن يتم أن تُستخدم للكشف عن وفرة العناصر الحاضرة في العينة.

تقنية قياس الطاقة المشتتة للأشعة السينية المُفلورة (EDWAF)، وتقنية قياس طول الموجة للأشعة السينية المُفلورة (WDXRF)

إنّ أجهزة الفلورة بالأشعة السينية الحديثة تأتي مجهزة بأنبوب اشعة سينية لتحفيز الذرات في العينة وبلاقط لكشف وتسجيل شعاع التألق. فيما يخص لاقط الفوتونات، فهناك تقنيتين (الشكل 77): الطاقة المشتتة (EDXRF) وطول الموجة (WDXRF). بالرغم من أن طاقة الفوتون E و طول موجته λ قابلان افتراضياً للتبادل (بحسب العلاقة الثابتة E

$E = (c \cdot h)/\lambda$ =، حيث c هي سرعة الضوء و h ثابت بلانك) فإنّ طريقة فرز الفوتونات بحسب إما E أو λ تختلف لحدٍّ كبير:

إنّ مطيافية طول الموجة المشتتة تتعامل مع الأشعة السينية كموجات وتستخدم بعضاً من البنيات المنتظمة (شبكيات أو بلورات) من أجل إحداث أنماط تداخلية تسمح بتمييز دقة طيفية تمييزاً مُلفتاً. في حين أن لواقط الطاقة المشتتة تتعامل مع الأشعة السينية كجسيمات. هي تعمل مثل رمي كرات البولينغ (الفوتونات) في حفرة الكرات (اللواقط) من أجل أن يتميز كم عدد الكرات البلاستيكية الصغيرة التي ترتد بكل ضربة. كرات البولينغ الأثقل أو الأسرع (طاقة أعلى) ستتسبب بأن يرتد عدد أعلى من الكرات البلاستيكية.



الشكل 77. تقنيتي EDX و WDX لمعالجة الاشعة السينية المُفلورة. لاحظ صغر حجم الجهاز في حال اعتماد تقنية EDX فقط.

4.3 تطبيقات الطريقة

للفَلورة بالأشعة السينية تطبيقات واسعة:

1. الأبحاث في مجال بترولوجيا الصخور النارية، الرسوبية، والمتحولة.
2. مسوحات التربة.
3. التنقيب والأعمال المنحمية.
4. صناعات السيراميك والزجاج.
5. علم الفلزات.

6. الصناعات النفطية (المحتوى من الكبريت في النفط الخام والمنتجات النفطية على سبيل المثال).
7. التحاليل الحقلية في الدراسات الجيولوجية والبيئية (استخدام جهاز مطيافية الأشعة السينية المحمول باليد).

علماً أنّ الفَلورة بالأشعة السينية تقتصر على تحليل:

1. العينات كبيرة الحجم، عادةً أكبر من 1 غرام.
2. المواد التي يُمكن أن تُحضر على شكل مسحوق ومتجانسة مجانسةً فعّالةً.
3. المواد التي من أجلها تتوفر عينات مرجعية (Standards) ذات خصائص فريدة، ومشابهة كيميائياً للعينات المدروسة.
4. المواد الحاوية على تراكيز عالية من عناصر يكون الامتصاص والتلألؤ فيها مدروساً ومعروفاً معرفةً جيدًّد.

في معظم الأحيان فإنّ العينات من الصخور، الخامات، الرسوبات والفلزات تُطحن إلى مسحوق ناعم. وبهذا الشكل يُمكن تحليلها مباشرةً، خصوصاً في حالة تحليل العناصر الأثر. إلا أنّ المجال الواسع في الوفرة للعناصر المختلفة، وخصوصاً الحديد، والمجال الواسع في حجوم الحبات في العينة المطحونة، يجعل المقارنة النسبية مع العينات المرجعية أمراً إشكالياً أحياناً. لهذا السبب، فإنه عادةً ما يُمزج مسحوق العينة بمادة مساعدة للصهر (Flux) ويُستخدم فرن أو حرّاق غازي من أجل صهر العينة المطحونة. ينتج عن ذلك الانصهار زجاج متجانس يُمكن أن يُحلل وتُحسب وفرة العناصر (المُخفّفة الآن لحدٍّ ما).

4.4 الإيجابيات والسلبيات

الإيجابيات

إنّ الفَلورة بالأشعة السينية مناسبة جداً من أجل:

- التحاليل الكيميائية الكلية للعناصر الرئيسة (Si، Ti، Al، Fe، Mn، Mg، Ca، Na، K، P) في الصخور والرسوبات.

- التحاليل الكلية للعناصر الأثر (ذات التركيز أدنى من 1 ppm: Ba، Ce، Co، Cr، Cu، Ga، La، Nb، Ni، Rb، Sc، Sr، Rh، U، V، Y، Zr، Zn) في الصخور والرسوبات. وعادةً ما يكون حدّ الكشف (Detection Limit) من أجل العناصر الأثر نموذجياً هو في مجال عدة أجزاء من المليون.

السلبيات

إنّ نظرية الفَلورة بالأشعة السينية لديها القابلية للكشف عن انبعاث الأشعة السينية عن جميع العناصر افتراضياً، اعتماداً على طول الموجة الشّدة للأشعة السينية الواردة، إلّا أنّ:

- عملياً، معظم الأجهزة التجارية شائعة الاستخدام ذات إمكانيات محدودة جداً في قدرتها ودقتها في قياس وفرة عناصر ذات عدد ذري أقل من 11 في غالبية المواد الأرضية.
- إنّ الفَلورة بالأشعة السينية لا يُمكن أن تُميز التفاوت فيما بين النظائر للعنصر الواحد، لذلك فإنّ هذه التحاليل عادةً ما تُجرى برفقة أجهزة أخرى (تعتمد على مطيافية الكتلة).

5 جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometry

5.1 تعريف

تقوم هذه التقنية عامةً على تحديد تركيز مادّة في العينة اعتماداً على مدى امتصاصها للإشعاع المُسلط عليها (الشكل 78).



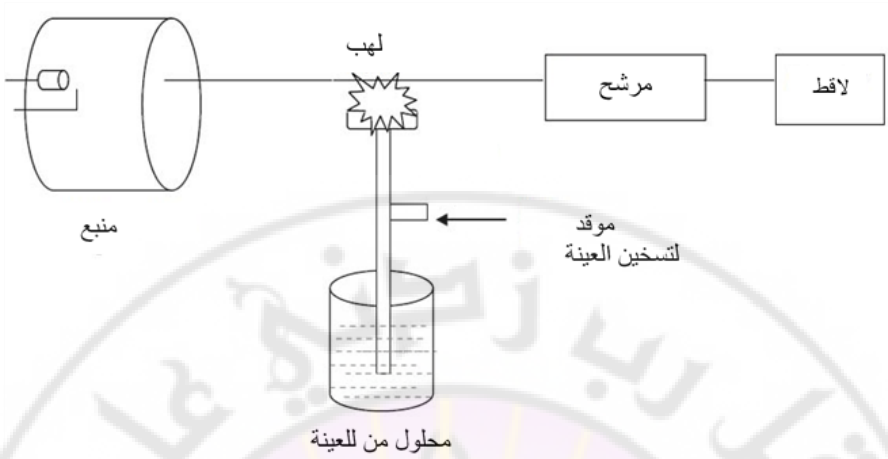
الشكل 78. جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometer. يتم بواسطة هذا الجهاز تحديد التركيب من العناصر للمركب الخاضع للتحليل بواسطة الطيف الكهرومغناطيسي أو الطيف الكتلي. يحدث الامتصاص الذري عندما تمتص ذرة الطاقة (على شكل ضوء بطول موجي محدد) وتنتقل إلى حالة الإثارة. إنّ كمية الطاقة الضوئية الممتصة عند الطول الموجي هذا سترتفع مع زيادة عدد ذرات العنصر المحدد والواقعة على مسار الضوء. يُمكن استخدام العلاقة بين كمية الضوء الممتص وتركيز المواد التحليلية الموجودة في "الستاندرات" المعروفة لتحديد تراكيز العينة غير المعروفة عن طريق قياس كمية الضوء التي تمتصها. مصدر الصورة: https://www.monash.edu.my/science/research/research-facilities/applied-chemistry/atomic-absorption-spectrometer

5.2 المبدأ

نتيجة تعرض الإلكترونات إلى الطاقة ستتهيج وتنتقل إلى مدارات ذرية ذات طاقة أعلى. عملية امتصاص الطاقة هذه تجري عند طول موجة معينة وتكون مميزة وخاصة لكل عنصر من العناصر الكيميائية، وإنّ مقارنة انخفاض الشدة الضوئية نتيجة امتصاص الطاقة عند طول موجة معين يُمكّن من تحديد التركيز اعتماداً على قانون بيير-لامبرت (علاقة تجريبية تربط امتصاص الضوء بخصائص المادة التي يعبر الضوء من خلالها) (الشكل 79).

5.3 تطبيقات الطريقة

غالباً ما يُستخدم في تحاليل المعادن، الصخور، الرسوبات، والفلزات. وهو يُعطي قياسات بدقة جيدة للعناصر المعدنية الأثر.



الشكل 79. مخطط عام لمبدأ عمل جهاز الامتصاص الذري.

5.4 الإيجابيات والسلبيات

من مزايا هذه التقنية أنّها عالية الحساسية لبعض العناصر مثل البيريليوم، النحاس، الكوبالت، المغنيزيوم، الكالسيوم، الليثيوم، والزنك. وهي عالية الدقة و قد تصل إلى ± 1 بالمئة.

إلّا أنّه من مساوئ هذه التقنية أنّه لا يُمكن تحليل العينة مباشرةً وهي في حالتها الصلبة. كما أنّ وجود بعض العناصر الكيميائية الشائبة ضمن الأرضية (Matrix) التي تحوي أيضاً على العنصر المراد تحليله، من شأنه إحداث تداخل بين تأثير العناصر المدروسة والعناصر الشائبة الموجودة اصلاً في الأرضية أو أنّه قد أُضيفت في أثناء تحضير المحلول. يُضاف إلى ذلك الأثر الناتج عن خصائص نوعية للمادة الحالة المستخدمة في تحضير المحلول.

6 جهاز طيف الإصدار Emission Spectroscopy

6.1 تعريف

جهاز (الشكل 80) يعتمد على قياس طول موجة الأشعة الكهرطيسية الصادرة عن ذرات المادة المدروسة بعد تعريضها للتسخين ما يؤدي إلى أن تكتسب هذه الذرات طاقة تؤدي إلى انتقال الإلكترونات من سوية طاقية منخفضة إلى سوية طاقية أعلى، وعند زوال

السبب تعود إلى مداراتها الأصلية مصدرة الطاقة المكتسبة على شكل شعاع ضوئي ذو تردد معين (فوتونات). و يُسجل طول الموجة للشعاع الصادر و تظهر على شكل خطوط ضوئية متوازية مميزة لكل عنصر وكأنّها بصمة خاصة بذلك العنصر التي تُستعمل في تحديد نوعية معظم العناصر وكميتها.



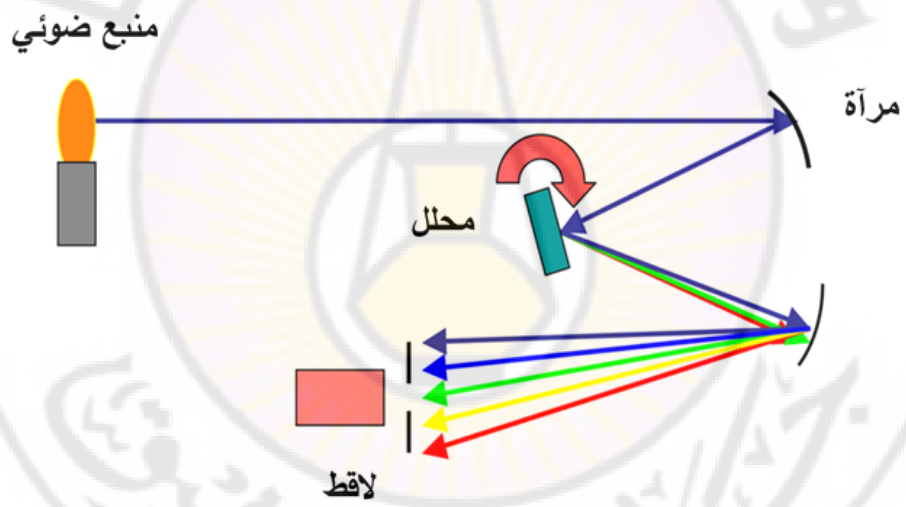
الشكل 80. جهاز طيف الإصدار Emission Spectroscopy. مصدر الصورة:
https://www.labcompare.com/Spectroscopy

6.2 المبدأ

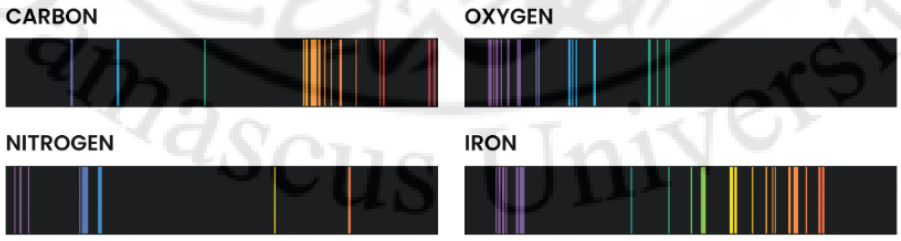
كما هو موضح في الشكل 81 يقوم على ما يلي:

1. تُهيج عينة بالقوس الكهربائي.
2. سوف يصدر ضوءٌ متمايزٌ بطول موجة معينة عن تلك العينة.
3. يدخل الضوء الصادر إلى السبيكتروغراف بواسطة فتحة ضيقة ويسقط على الغرامية أو الشبكية أو الموشور (Grating).
4. يُفصل الضوء المنعرج ليكون لكل طول موجة زاوية معينة وبعد ذلك يوجه الضوء.
5. ويُسجل على الفيلم أو لوحة تصويرية (detector).

6. يُستعمل مقياس الكثافة المقارن لقياس الشدة (اسوداد خطوط الطيف) المسجلة على لوحة السبيكتروغراف فإنّ لكل عنصر كيميائي أثراً طيفياً خاص به يُعد بصمة تميزه عن باقي العناصر. يجري استعمال أفلام عيارية (نيجاتيف) أو لوحات عيارية لكل عنصر وذلك في الطريقة التقليدية القديمة، أمّا في الأجهزة الحديثة فتظهر النتائج حاسوبياً على شكل لوحات لأطياف، كل طيف يكون مميّز بعدد من خطوط لونية فاتحة على أرضية قاتمة سوداء، بحيث يكون كل طيف والخطوط الظاهرة فيه وألوانها وأطوال موجاتها بمثابة بصمة مميّزة لكل عنصر كيميائي (الشكل 82).
7. تُحوَّل علائم السبيكتروغراف الى تركيز مئوي.



الشكل 81. مبدأ الحصول على طيف الإصدار.



الشكل 82. أطياف ملونة لعدد من العناصر الكيميائية ناتجة من تحليل بتقنية طيف الإصدار. لاحظ أن لكل عنصر كيميائي طيف خاص به يحتوي عدداً من الخطوط الملونة التي تظهر بمواقع وأطوال موجية محددة تظهر فوق خلفية سوداء اللون. مصدر الصورة: https://www.quora.com/

6.3 تطبيقات الطريقة

تسمح هذه الطريقة بتعيين العناصر الرئيسية والأثر والنادرة في كثير من المواد و يُمكن تعيين 70 عنصراً في الصخر أو المواد الجيولوجية الأخرى كالتُرَب، المعادن، والمياه وغير ذلك. في أغلب الأحيان تُنفذ التنقيب الجيوكيميائي تنفيذاً فعّالاً لمعرفة 15 إلى 30 عنصراً ويجرى تحليلها تحليلاً روتينياً بطريقة طيف الإصدار.

6.4 الإيجابيات والسلبيات

من مزايا هذه التقنية أنّها تُستخدم في مجال واسع من التطبيقات، سريعة، وحساسة.

إلّا أنّ هذه الطريقة التحليلية تتطلب عمليات من التحضير والحرق للعينة المدروسة. كما أنّه في بعض الحالات قد تحدث تداخلات طيفية (عديد من خطوط الانبعاث)، إضافةً للتكلفة ونفقات التشغيل وحقيقة أنّ العينات يجب أن تكون عادةً في محلول سائل.

7 جهاز مطياف الكتلة Mass Spectrometry

7.1 تعريف

هو تقنية تحليلية لتحديد العناصر المكونة لمادة أو جزيء ما. ويُستخدم أيضاً لتوضيح البنى الكيميائية للجزيئات (الشكل 83).



الشكل 83. جهاز مطياف الكتلة Mass Spectrometry. مصدر الصورة: www.quora.com

7.2 المبدأ

بحسب ما يظهر من الشكل 84، يعتمد مبدأ عمل مطياف الكتلة على تشريد (تأيين) المركبات الكيميائية لتوليد جزيئات مشحونة من العينة المدروسة سواء من مركبات عضوية أو غير عضوية، فيتولد طور غازي من شوارد المادة المدروسة بواسطة التشريد الإلكتروني، وتخضع هذه الشوارد الجزيئية للتقسيم أو التجزئة، وكل ناتج شاردي أولي مشتق من الشوارد الجزيئية يخضع بدوره للتجزئة أو التقسيم وهكذا... تُفصل الشوارد في الجهاز بحسب النسبة "كتلة إلى شحنة" (m/z) وقياس نسبة كتلتها إلى شحنتها، وتُحدد بالتالي بالعلاقة مع نسبها أو وفرة كل منها. بالتالي فإن طيفاً "كتلوياً" للجزيء سوف ينتج، وتُعرض النتيجة على شكل إسقاط لتركيز أو وفرة الشاردة بالعلاقة مع النسبة m/z. وتقدم الشوارد معطيات تتعلق بطبيعة وبنية الجزيء الأصلي.



الشكل 84. مخطط يُظهر مبدأ عمل جهاز مطياف الكتلة.

7.3 تطبيقات الطريقة

عادةً ما يُلجأ لهذه التقنية بوصفها أداة لتحديد الأعمار الجيولوجية، وتشمل التحاليل النظائرية لعناصر محددة، وتُستخدم أيضاً في الدراسات الباليونتولوجية التي تستند على دراسة الكربون في تحديد الأعمار التي تتطلب قياس نظائر الكربون 12 و الكربون 14 في عينة لتحديد عمر تلك العينة. وتوفر هذه الطريقة قياسات دقيقة للزمن عبر التاريخ الجيولوجي. كما تُستخدم في الدراسات النفطية وتحديد المركبات الهيدروكربونية.

7.4 الإيجابيات والسلبيات

هي أداة رائعة في تحديد المركبات المجهولة في عينة أو في تأكيد وجود مركب معين في عينة، وكذلك في حساب الوزن الجزيئي الدقيق لمكونات عينة، وفي إحصاء المركبات المختلفة وتحديد البنيات والخصائص الكيميائية للجزيئات.

وهي لا تُعد أداة جيدة جداً في كشف المركبات الهيدروكربونية التي تولد شحات متماثلة، كما أنّها لا تستطيع الفصل بين الإيزوميرات المتشابهة ضوئياً و هندسياً. ومن مساوئ التقنية أيضاً هو الافتقار للحساسية العالية في بعض الحالات.

8 التنشيط النيوتروني Neutron activation

8.1 تعريف

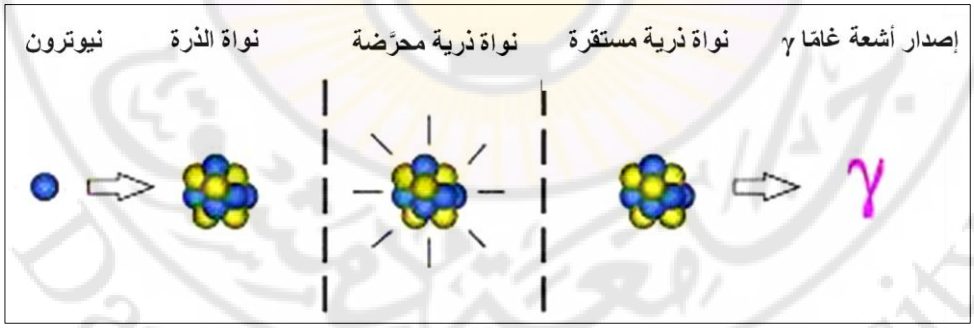
تقنية تحليلية تعتمد على قياس أشعة غامّا الصادرة عن عينة قد حُفزت أو هُيجت بواسطة نيوترونات (الشكل 85).



الشكل 85. جهاز التنشيط النيوتروني Atomic Activation. مصدر الصورة:
https://faculty.uml.edu/nelson_eby/Analytical%20Methods/INAA/trace_element_analysis_trace_ele.htm

8.2 المبدأ

تُعد هذه التقنية في التحليل من أكثر الطرق دقة وحساسية وهذا ما تطلبه الدراسات الجيوكيميائية الاستكشافية (الشكل 86).



الشكل 86. مبدأ طريقة التنشيط النيوتروني. نواة الذرة الهدف يتم قذفها بنيوترون يتم التقاطه فيزداد عدد النيوترونات في النواة وتصبح بحالة مهيجة كما لو أنها نظير غير مستقر للعنصر المستهدف نفسه فتبدأ بالتفكك الإشعاعي للعودة لحالة الاستقرار بعد إطلاق أشعة غامّا.

فالتنشيط النيوتروني Neutron activation عملية يجري خلالها تحفيز إشعاعي بواسطة الإشعاع النيوتروني، ويحدث ذلك عندما تلتقط الذرات نيوترونات حرة وتصبح أثقل وتدخل في حالة محرّضة وكأنها عنصر نظير غير مستقر للعنصر الأصلي. هذه الذرات

المحرضة حالما تتفكك لتعود لحالة الاستقرار مصدرةً أشعة غامّا الناتجة عن الفرق بالطاقة بين الحالة المحرضة والحالة الأصلية. إنّ معدّل التفكك والانبعاثات المشعة معروفة معرفةً جيدةً لكل عنصر، لذلك فإنّه من السهل تحديد تركيز العنصر المشع المدروس من خلال دراسة أطياف الانبعاث الصادرة عنه. فإنّ معدل انبعاث اشعة غامّا يتناسب طرداً مع تركيز العنصر المستهدف.

8.3 تطبيقات الطريقة

تُستخدم هذه الطريقة في الجيوكيمياء لإجراء تحاليل للعناصر الأرضية النادرة والعناصر الأثر. وتُساعد كذلك في تحديد مواقع التوضعات الخاميّة وتتبُّع بعض العناصر وذلك من خلال تحليل العينات الصخرية.

8.4 الإيجابيات والسلبيات

من مزايا هذه التقنية أنها متعددة العناصر قادرة على تحديد ما يصل إلى 70 عنصراً في وقت واحد في عديد من المواد، وهي تقنية غير تحطيمية للعينات وأخطاؤها التحليلية تكاد لا تُذكر.

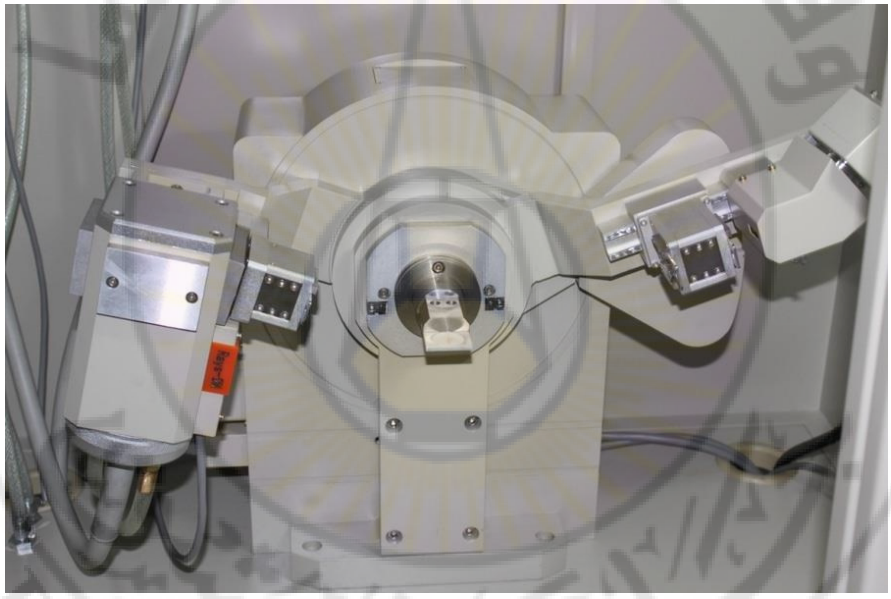
ومن أهم المساوئ لهذه الطريقة هي الكلفة العالية نسبياً وما تتطلبه من عمليات تحضير.

9 الأشعة السينية الانعراجية X-ray diffraction

9.1 تعريف

هي تقنية تُستخدم من أجل تحديد البنية الذرية والجزيئية للبلورة (الشكل 87). بحسب هذه التقنية فإنّ الذرات البلورية تُسبب تبعثراً أو انعراجاً باتجاهات محددة لحزمة من الأشعة السينية الواردة. من خلال قياس الزوايا وقيم الشدة لهذه الحزم المنعرجة فإنّه يُمكننا تحديد الكثافة الإلكترونية ضمن البلورة، وبدءاً من هذه الكثافة الإلكترونية فإنّه يُمكن استنتاج مواقع الذرات ضمن البلورة وبالتالي تحديد الروابط الكيميائية بينها، وكذلك ترتيبها، وعديد من المعطيات الأخرى.

إذاً، فالمهم في المادة المدروسة بالأشعة السينية أن تكون مبلورة. من الجدير بالذكر أن هناك الكثير من المواد التي تكون ذات بنيات بلورية، وليس بالضرورة أن تكون هذه المواد ذات بنية بلورية خشنة ظاهرة للعين ولكنها قد تكون صغيرة جداً وأحجامها تختلف بين 1/10 إلى 1/1000 ميلليمتر. إنّه لمن الضروري أن نعرف الكيفية التي تُبنى بها البلورات ليس فقط من أجل الأغراض العلمية، ولكن من أجل الفائدة والاستعمالات العملية للمواد. إنّ الأشعة السينية توفر لنا خدمات مفيدة جداً في هذا المجال إذ أن انعراجاً للأشعة عندما يجري التقابل بين الأشعة السينية والبلورات يُمكِّننا من أن نحصل على معلومات عن البنية والنوعية والترتيب للبلورات.



الشكل 87. جهاز التحليل الجيوكيميائي بالأشعة السينية XRD. مصدر الصورة:
https://trends.directindustry.com/angstrom-advanced/project-55646-147645.html

9.2 المبدأ

طبيعة الأشعة Nature of X-Ray

1. مشابهة للأشعة الضوئية
2. أطوال موجاتها أصغر بكثير من موجات الضوء العادي وهذه الأخيرة لها أطوال موجية موافقة لحساسية العين ممّا يُساعدنا على ملاحظتها ورؤيتها

3. هي من الأطياف ذات التوتر والتردد الكبير التي تشكلها مجموعة من الفوتونات.

كيفية توليد الأشعة السينية ?How to Generate

إنّ هذه الأشعة تتولد عندما تصطدم الأشعة المهبطية (أشعة غير مرئية تنتقل داخل أنبوب التفريغ من المهبط إلى المصعد وهي سالبة) بالهدف الذي هو صفيحة معدنية في أنبوب الأشعة السينية كالنحاس Cu والكروم Cr أو الموليبدنيوم Mo. وينتج عن هذا الاصطدام تأيين الذرات السطحية للصفيحة المعدنية أي اقتلاع الإلكترونات من المدارات الداخلية لذرات معدن الصفيحة ومن ثم هبوط الإلكترونات من مدارات أعلى لتشغل الأماكن الفارغة في السويات الطاقية الأدنى مُصدرةً بذلك فروقاً في الطاقة بشكل أشعة سينية مميزة أي: أشعة سينية وحيدة اللون.

إنّ طبيعة الأشعة السينية تابعة:

1. للمعدن الهدف
2. للكمون المطبق

إذ أنّه لن يكون هناك أشعة صادرة في أنبوب الأشعة السينية حتى يبلغ الكمون المطبق قيمة حديّة دنيا تختلف باختلاف مادة الهدف وببلوغ هذه القيمة الحدية تبدأ الأشعة السينية (الطيف المستمر) بالإصدار، وكلما ازداد الكمون المطبق (يقاس بالكيلوفولط) ازدادت شدة الإصدار وتناقصت قيمة طول الموجة "الأصغري" λ.

نستطيع تفسير مبدأ انعراج الأشعة السينية على سطوح البلورات من خلال الاستعانة بالرسم التوضيحي (الشكل 88) الذي يُبين أنّ البلورات مؤلفة من ذرات أو مجموعات ذرية تتكرر بصورة دورية وفق مستويات مُشكلةً ما يُسمى بالعقد الشبكية. تُعد الأوجه البلورية بأنّها مستويات ذرية ذات كثافة ذرية كبيرة ويتنضد كل نوع من المستويات البلورية تنضيداً موازياً لبعضها بعضاً ومُحافظاً على تباعد ثابت (d) الذي يُقاس بالإنغستروم.

يوضح الشكل مقطعاً في بلورة والتي تحتوي على الذرات الممثلة بالنقاط المنتظمة بمسافات ثابتة فيما بينها ضمن مستويات، ولقد رمزنا في هذا الشكل إلى التباعد الثابت بـِ (d) بين كل مستويين من هذه المستويات الذرية. فإذا ما انعكس شعاع سيني وارد عن

مجموعة من هذه المستويات الذرية. فإن كل مستوى من المستويات الذرية بمفرده سيكون له نصيبه من الشعاع المنعكس، ولكي يحدث تقوية بين هذه الأشعة المتناهية في شدتها الضعيفة فإنّه يجب أن تكون متفقة في الطور أي أن يكون فرق مسارها يساوي عدداً صحيحاً من أطوال الأمواج.

لنتصور حزمة من الأشعة السينية المتوازية الواردة وطول موجتها λ بزاوية θ والتي تسمى زاوية براغ (الشكل 88)، ونحصل من ملاحظة فرق المسير بين مسار الشعاع المنعكس عن (A) ومسار الشعاع المنعكس عن (B) والذي يساوي:

$$BC/d = Sin\ \theta \rightarrow BC = d\ Sin\theta$$

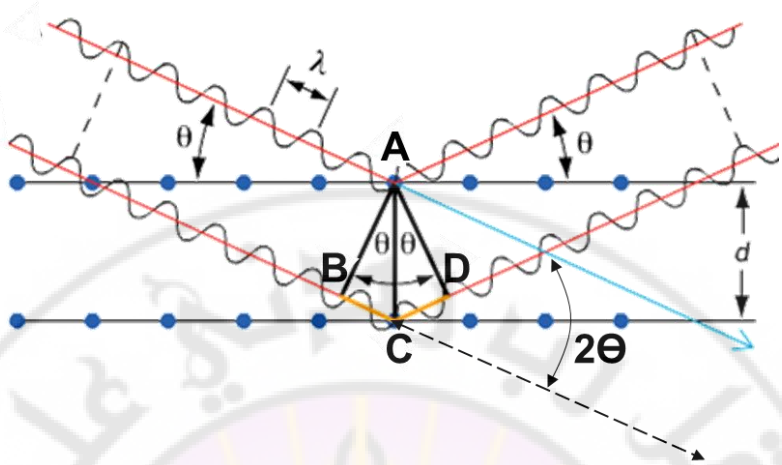
$$CD/d = Sin\ \theta \rightarrow CD = d\ Sin\theta$$

أي لكي تكون شدّة التداخل بين الموجات المنعرجة أعظمية فيجب أن تتحقق العلاقة (علاقة براغ) التالية:

$$\mathbf{n\lambda = 2d\ sin\theta}$$

حيث n يجب أن يكون عدداً صحيحاً. أي أن فرق المسير بين المستويات البلورية يجب أن يكون مساوياً عدداً صحيحاً من أطوال الموجة لكي يتحقق الانعراج ونتمكن من قياس المسافة d بين المستويات البلورية.

ومن قياس زوايا الإنعراج (2θ) فإنه يُمكننا حساب البعد d المميز لكل مجموعة من المستويات الذرية في البلورة وبالتالي يُمكن تحديد الفلز لأنّ هذه المسافة d هي صفة مميزة لكل بلورة من الفلزات المبلورة.



الشكل 88. شروط عمل انعراج الأشعة السينية. الانعراج يحدث فقط عندما يكون فرق المسير BCD هو عدد صحيح من اطوال الموجة للشعاع الوارد. إن طول الموجة λ والمسافة بين المستويات البلورية d إضافة للزاوية التي يحدث عندها الانعراج 2Θ جميعها ترتبط ببعضها بقانون براغ $n\lambda = 2d \sin\Theta$.

9.3 تطبيقات الطريقة

1. معرفة المواد المجهولة وتحديدها
2. تحليل العناصر الأثر
3. تعيين البنية البلورية
4. تحليل الأطوار الممتزجة (خلائط الأطوار)
5. تعيين تحولات الأطوار
6. تحديد نقاط الضعف وطبوغرافية البنية البلورية
7. تعيين سماكة الطبقة البلورية
8. تعيين الاجهادات الميكانيكية

وتُستعمل الأشعة السينية الانعراجية في العلوم والصناعات التالية:

1. علم البلورات، علم الفلزات، البتروغرافيا
2. فحص المواد
3. الصناعة المعدنية
4. صناعة الدهانات

5. الصناعة الكيميائية والصيدلانية
6. الصناعات الزجاجية والسيراميك
7. الصناعات الإسمنتية
8. المخابر الطبية
9. دراسة حماية البيئة

9.4 الإيجابيات والسلبيات

تُعد تقنية سريعة وفعّالة للكشف عن الفلزات والمواد. ولا تتطلب سوى تحضير بسيط للعينة الفلزية من أجل التحليل. وإنّ تفسير المعطيات التحليلية الناتجة بسيط نسبياً. علاوةً على ذلك فإنّ أجهزة الأشعة السينية شائعة الانتشار.

السلبية الرئيسة للتقنية أنّها لا تستطيع الكشف أو تحديد المواد فاقدة الشكل (غير المبلورة). وإنّ المادة الخاضعة للتحليل يجب أن يكون متجانسة تجانساً جيداً جدّاً. وإنّ تحضير العينة غالباً ما يتطلب سحقها وتحويلها إلى مسحوق (بودرة). وفي حال كون العينة البلورية لا تنتمي إلى الفئات العليا فإنّ إرجاع العينة إلى نمط أو نموذج بلوري يُمكن أن يكون معقداً عند تحديد الخلية الواحدية (Unit cell).

10 المسبار الإلكتروني الدقيق Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)

10.1تعريف

هو تقنية للتحليل الكيميائي من دون تفتيت (تخريب) العينة المدروسة وتسمح بتحري العناصر الكيميائية ضمن حجم يقدر بحوالي واحد ميكرو متر مكعب (على الأقل) من المادة المدروسة. وتُعد هذه التقنية من التقنيات التحليلية الثّورية في مجال التحاليل الجيوكيمائية، لذلك من المهم جداً البحث بشيء من التفصيل في مبدأ عمل استخدام هذه التقنية ومزاياه في إنجاز التحاليل الجيوكيميائية (الشكل 89).



الشكل 89. جهاز المسبار الإلكتروني الدقيق EPMA. مصدر الصورة: https://www.m-s.it/en/products/epma-sxfive/.

10.2 المبدأ

1. إنّ هذه التقنية قائمة على مطيافية الاشعة السينية (X) الصادرة عن عينة خاضعة لتأثير حزمة واردة من الإلكترونات.
2. إنّ هذه الإلكترونات الواردة تقوم بتأيين ذرات المادة المدروسة وبالتالي تصبح الذرة في حالة تحريض.
3. إنّ عودة الذرة الى حالتها الاولية يكون مصحوبا بإصدار فوتون (X) اشعة سينية ذي طاقة وطول موجة مميزة للذرة المصدر.
4. إنّ شدة هذه الاشعة السينية تقاس بواسطة عداد لاقط وطول موجتها يُمكن معرفته من خلال انكسارها على بلورة ذات توجه متغاير وفقا لقانون براغ.
5. هذه التقنية هي الأنسب خاصةً من أجل تحليل العناصر الكيميائية الرئيسة ضمن صخر ما.
6. ومن ثم من أجل الحصول على نتائج كمية نقوم بمقارنة المادة المراد تحليلها مع شواهد أو عينات مرجعية تركيبها الكيميائي كان قد حدد مسبقا باستخدام تقنيات تحليلية أخرى.

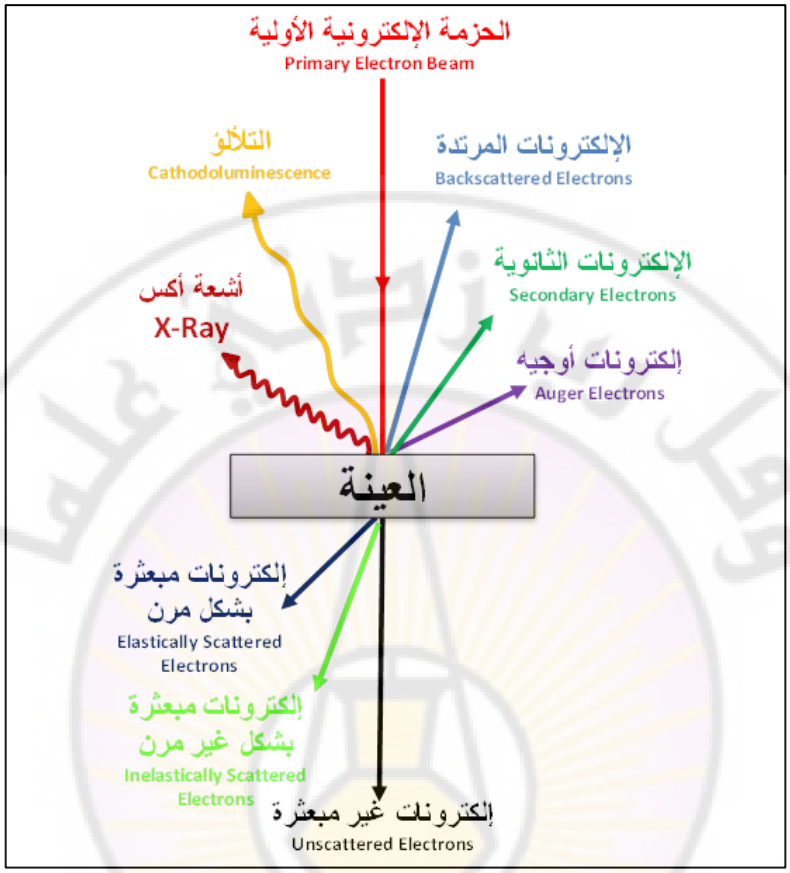
الهدف هو الحصول على التركيب الكيميائي للفلز أو الفلزات الخاضعة للتحليل.

10.3تطبيقات الطريقة

لتقنية EPMA عديد من الاستخدامات في الجيوكيمياء، وعلى وجه الخصوص في وضع خرائط التوزع المكاني للعناصر الرئيسة والعناصر فوق الأثر في العينات الصلبة. وهي مناسبة جداً لتحرّي التغيرات الطفيفة في التركيب ضمن العينة المدروسة لأنّ عمق الاختراق قد يصل إلى حوالي 5 ميكرو متر أحياناً.

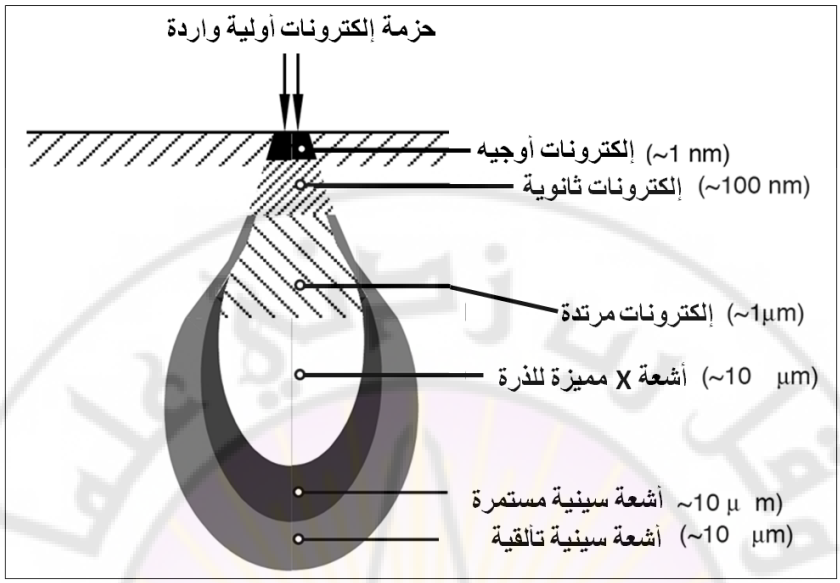
10.3.1الآلية التفصيلية لعمل الجهاز The Detailed Mechanism of Device Operation

يُظهر (الشكل 90) المخطط العام لعمل تقنية المسبار الإلكتروني الدقيق، والحزمة الإلكترونية الواردة، وما ينتج عن تفاعلها مع سطح العينة المدروسة من أشعة.



الشكل 90. مخطط عام يوضح مبدأ عمل تقنية EPMA. لاحظ ماذا ينتج عن تفاعل الحزمة الإلكترونية الأولية الواردة مع سطح العينة المدروسة، وبصورة أساسية: الإلكترونات الثانوية، الإلكترونات المرتدة، وأشعة أكس.

إنّ آلية عمل هذا الجهاز قائمة على إرسال حزمة من إلكترونات ناتجة عن قطب سالب ومن ثم التقاط إشارات ناشئة عن تفاعلية الإلكترونات مع العينة، هذه الإلكترونات التي تُهيج سطح العينة تخترق بعمق حوالي واحد ميكرو متر ضمن المادة وتشكل نطاقاً حجمياً يُسمى إجاصة التفاعل (الشكل 91).



الشكل 91. إجاصة التفاعل الناتجة عن تفاعل الحزمة الإلكترونية الأولية الواردة مع سطح العينة. يُظهر المخطط الأعماق اعتباراً من سطح العينة والتي تأتي اعتباراً منها الأنواع المختلفة من الإلكترونات والفوتونات الناتجة عن التحفيز أو التهييج بالإلكترونات الأولية.

ضمن هذا الحجم التفاعلي إلكترونات الحزمة سوف تفقد طاقتها بالتصادم المتكرر مع ذرات المادة، هذه التفاعلية تولد:

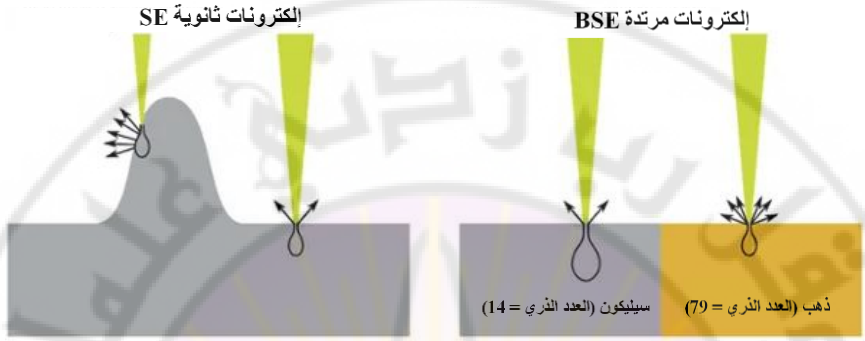
10.3.1.1 الإلكترونات الثانوية Secondary Electrons (SE)

تنشأ عن اصطدام الإلكترون الوارد بالذرة والذي يُمكن أن يُرسل جزءاً من طاقته الى إلكترون ضعيف الارتباط مسبباً أيضاً تأيناً بقذف هذا الإلكترون الأخير (انقذاف غير مرن).

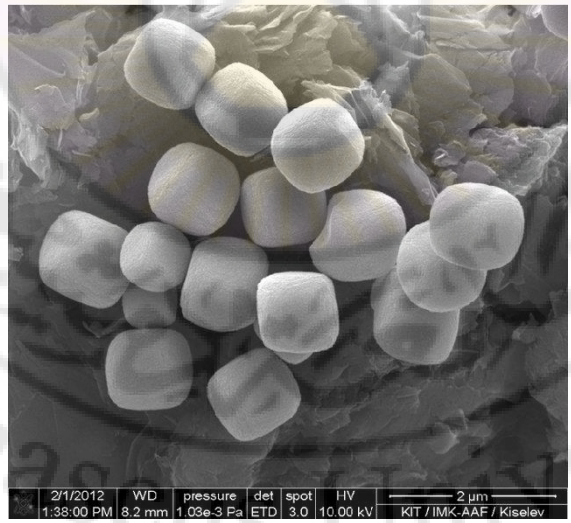
من حيث طاقتها المنخفضة، بسبب كثرة التصادمات في نطاق التفاعل، وحدها الإلكترونات الثانوية المنبعثة بالقرب من السطح (أقل من 10 نانو متر عمق) (الشكل 91) يُمكنها أن تخرج من العينة وأن تكون مُستقبلة من قبل اللاقط ومن ثم تُحول الى صور، وإنّ مدى سطوع الصورة يعتمد على عدد الإلكترونات الثانوية الواصلة الى اللاقط.

السطوح الحادة والمنحدرة والحواف تنحو لأن تكون أفتح (أكثر سطوعاً) من السطوح المستوية بسبب أنّ السطوح المائلة ستسمح لكمية أكبر من الإلكترونات الثانوية بالوصول

الى اللّاقط مقارنة بالسطوح المستوية (الشكل 92). وبالتالي فإنّ أي تباين بسيط في طبوغرافية العينة من شأنه أن يُعدّل كمية الإلكترونات الثانوية الملتقطة، إنّ هذا من شأنه أن يسمح بالحصول على صور ذات معالم ثلاثية الأبعاد شديدة الوضوح (الشكل 93).



الشكل 92. الإلكترونات الثانوية والإلكترونات المرتدة وإجاصة التفاعل على سطح عينة. على يسار الشكل، نُشاهد الإلكترونات الثانوية وكيف يُمكن لها أن تكون أكثر كمّياً على السطوح المائلة والحواف مقارنةً بالسطوح المستوية. على يمين الشكل، نُشاهد الإلكترونات المرتدة وكيف أنّ كمّيتها تعتمد على العدد الذري للعنصر المُستهدف؛ كمية أكبر من الإلكترونات المرتدة تتولد عن الذهب (عدده الذري 79) قياساً بالسيليكون (عدده الذري 14).



الشكل 93. صورة SE لحبّات من الهيماتيت على سطح فلز الغرافيت مأخوذة باستخدام تقنية EPMA. لاحظ كيف أنّ طبوغرافية سطح العينة بكل تفاصيلها تظهر بمنتهى الوضوح بحكم أنّ الإلكترونات الثانوية تصدر عن عمق قليل من سطح العينة وبالتالي فإنّها تُبدي حساسية عالية لشكل و"مورفولوجية" سطح العينة. مصدر الصورة:

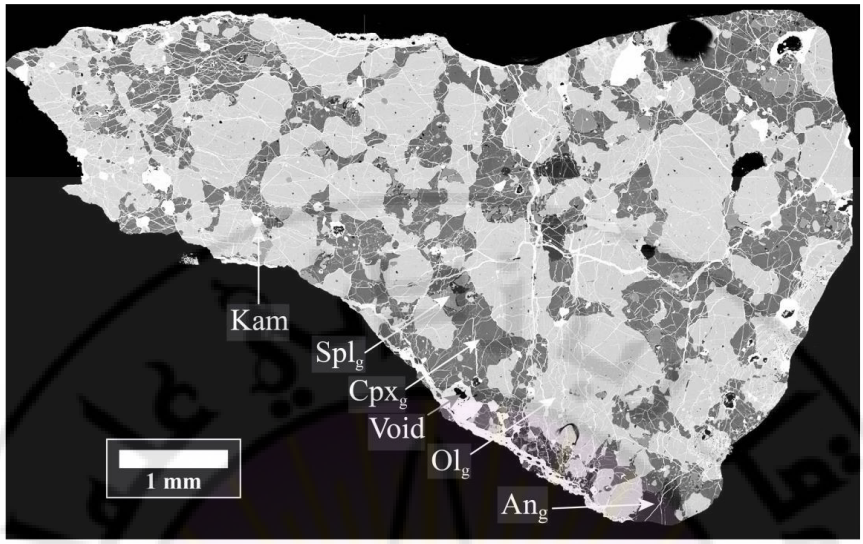
https://www.researchgate.net/publication/307654168_Experimental_quantification_of_contact_freezing_in_an_electrodynamic_balance/figures?lo=1

10.3.1.2 الإلكترونات المرتدة Back Scattered Electrons (BSE)

الإلكترونات المرتدة تنتج عن التصادم بين إلكترون وارد وذرة من العينة. هذه الإلكترونات هي الأوائل التي تفاعلت تفاعلاً مرناً مع نوى ذرات العينة. تكون هذه الإلكترونات مشتتة في جميع الاتجاهات مع ضياع مهمل في الطاقة.

فيما يتعلق بطاقتهم العالية، فإنّ الإلكترونات المرتدة الملتقطة تكون منبعثة عن عمق أكبر مقارنة بتلك الإلكترونات الثانوية (الشكل 91). ولهذه الإلكترونات حساسية طبوغرافية أقل قلةً واضحةً.

من الجدير بالّذكر أنّ كمية الإلكترونات المرتدة تزداد بزيادة العدد الذري للذرات الهدف (الشكل 92)، لذلك فإنّ الفلزات ذات العناصر التي عددها الذري عال تبدو ساطعة أكثر من العناصر ذات العدد الذري المنخفض، وبالتالي فإنّنا نحصل على صور ذات تدرجات من الرمادي القاتم (عدد ذري منخفض) إلى الرمادي الفاتح (عدد ذري مرتفع) وصولاً للأبيض (العدد الذري الأعلى) والأسود (العدد الذري المنخفض)، وبالتالي يُمكن تمييز المواد أو الفلزات المدروسة تركيبياً، وبالنتيجة فإنّ الصورة المحصول عليها بهذه الطريقة تكون تركيبية وليست طبوغرافية كما هو الحال في صور الإلكترونات الثانوية وتُدعى صورة BSE أو صورة مأخوذة بالإلكترونات المرتدة.



الشكل 94. صورة BSE لعينة من حجر نيزكي مدروس باستخدام EPMA. لاحظ كيف يتم تمييز التركيب الفلزي بحسب شدّة الدرجة اللونية، حيث أنّ الصورة تَظهر بتدرجات من الأبيض إلى الأسود (مع تدرجات الرمادي) وكل درجة لونية تعكس تركيب كيميائي معين يتبع الأعداد الذرية للعناصر المكونة لكل فلز، بالنتيجة تمّ تمييز الفلزات أوليفين Ol_g، كلينوبيروكسين Cpx_g، سبينيل Spl_g، أنورتيت An_g، كاماسيت Kam، ويظهر الفراغ Void بلون أسود. الحرف g يرمز إلى "grains" أو حبّات بهدف التفريق عن الفلزات ذاتها لكن عندما تظهر ضمن نطاقات تفاعلية كما سنرى في الشكل 95. (Baghdadi 2013).

إنّ أكثر ما يهمنا عادةً هو الصور الملتقطة بالأشعة المرتدة BSE حيث تَعبر الإلكترونات سماكة مهمة من المادة قبل أن تخرج (حوالي 450 نانو متر). وإنّ كمية الإلكترونات الملتقطة من قبل الذرات التي تصادفها وبالتالي كمية الإلكترونات المرتدة التي تخرج، تعتمد على الطبيعة الكيميائية للطبقات المخترقة، فإنّ معدل إصدار الإلكترونات يزداد بزيادة العدد الذري، بالتالي فإنّنا نحصل على تباين كيميائي كما ذكرنا سابقاً، فتظهر المناطق ذات الذرات الخفيفة قاتمة، في حين أنّ المناطق ذات الذرات الأكثر وزناً تظهر بألوان أفتح. بالمقابل فإنّ معدل الإصدار يعتمد اعتماداً مهملاً على "الريلييف" (التضاريس)، فتظهر الصورة بالتالي مسطحة (الشكل 94).

10.3.1.3 أشعة أكس (أو فوتونات أكس) X-Ray Photons

إنّ انبعاث فوتون أكس يسمح لذرة متأينة تحت تأثير حزمة إلكترونات بأن تعود لحالتها الأساسية. عندما يُطرد إلكترون من طبقة داخلية لذرة فإنّ إلكترون من طبقة أعلى

سوف يملأ الفراغ. وإنّ فرق الطاقة بين هاتين الطبقتين من شأنه أن يؤدي لانبعاث فوتون أكس.

إنّ الفوتونات أكس تمتلك طاقة مميزة خاصة بكل عنصر تصدر عنه. هذه الفوتونات يجري التقاطها وتصنيفها إمّا بحسب طاقاتها (مطياف الطاقة المشتتة: **EDS** Energy dispersive spectrometer) أو بحسب أطوال الموجات (**WDS** Wavelength dispersive spectrometer) من أجل معلومات عن تركيب العينة، هذه الفوتونات ذات قدرة عالية على الاختراق ومنبعثة من إجاصة تفاعل ذات حجم حوالي 1 ميكرون مكعب.

عندما تكون الحزمة الإلكترونية الواردة على العينة ذات طاقة كافية فإنّها تتفاعل كما رأينا مع العينة الهدف وتولد أشعة سينية، إضافةً لإلكترونات مشتقة (ثانوية، مرتدة، أو أوجيه[4]). هذه الاشعة السينية يجري التقاطها أو تلقيها بلواقط حسّاسة وتُعالج بإحدى الطريقتين الآتيتين:

10.3.1.4 مطيافية الطاقة المشتتة للأشعة السينية (EDS) –Energy Dispersive X–Ray Spectroscopy

لواقط مطيافية الطاقة المشتتة تقوم بالتقاط الاشعة السينية المنبعثة عن العينة ومن ثم تقوم بفرزها بحسب قيمها الطاقية، ومن ثم تُحول هذه القيم الى أطياف أو "سبيكترات" (بيكات) تعُرض على شاشة الحاسوب، كل بيك يقابل عنصر كيميائي معين.

في معظم الأحيان فإنّ البيكات الطاقية لعناصر مختلفة يُمكن أن تتراكب أو تتداخل، إضافة إلى النسبة العالية من "الضجيج" الناشئ على الأطياف ذات القيم الدنيا، وبالتالي فإنّ مطيافية EDS قليلة الحساسية وتحتاج الى عمليات تصحيح قبل أن تُعرض.

---

[4] عندما يتم اقتلاع إلكترون من طبقة تحت سطحية في الذرة تاركاً مكانه شاغراً، فإنّ إلكتروناً من مستوى طاقة أعلى سيملأ المكان الشاغر مسبباً تحرر طاقة. وعلى الرغم من أنّه في بعض الأحيان تتحرر هذه الطاقة عبر إصدار فوتون، إلّا أن الطاقة قد تنتقل إلى إلكترون آخر مسببةً باقتلاعه من الذرة. يُسمى الإلكترون الثاني المقتلع باسم إلكترون أوجيه.

بالتالي فإن هذه الطريقة تكون مناسبة عندما نقوم بتحديد سريع (تحاليل نوعية) للعناصر الموجودة في العينة المدروسة وليس من أجل تحديد تراكيزها.

وبالنتيجة فإنّ هذه الطريقة غالباً ما تكون رئيسة في جهاز مثل المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM).

10.3.1.5 مطيافية الاطوال الموجية المشتتة للأشعة السينية (WDS) Wavelength–Dispersive X–Ray Spectroscopy

تَستخدم مطيافية طول الموجة المشتتة WSD الأشعة السينية المتولدة من عناصر بمفردها من أجل عمل تحاليل كمية (تصل لحدود العناصر الأثر) ضمن نقطة بحجم بضعة ميكرومترات. يُمكن الاعتماد على طريقة WSD أيضاً في إنشاء خرائط توزع للعناصر الداخلة في التركيب. هاتان الخاصتان تسمحان مع بعضها بالتزويد بمعلومات كمية أساسية عن التركيب من أجل عدد كبير من المواد الصلبة. وهذه التقنية هي تقنية مُكملة لمقياس طيف الطاقة المشتتة (Energy–Dispersive Spectroscopy (EDS)) علماً أنّ مطيافية WDS لها دقة طيفية أعلى، إضافةً لقدرة معزَّزة في القياسات الكمية. ومُعظم أجهزة EPMA تكون مزودة بأكثر من مقياس طيفي واحد للـ WDS ما يسمح بإجراء قياسات لعدة عناصر على نحو متزامن. في أثناء إجراء الدراسات التحليلية باستخدام الـ EPMA، فإنّ EDS تُستخدم من أجل إجراء مسح سريع للعناصر لمعرفة ماهية ما تحتوي عليه من مواد، في حين أنّ WDS تُستخدم من أجل إنجاز تحاليل كيميائية دقيقة لأطوار فلزية مختارة.

من أجل عينة ما، حالما يجري تلقي شدّة الأشعة السينية لكل عنصر خاضع للتحليل فإنّ معدلات العدّ أو الالتقاط تُقارن مع تلك الخاصة بالعينات النموذجية أو العيارية لنفس العناصر الخاضعة للتحليل. تخضع بعد ذلك هذه القيم (الشدّة) من الأشعة السينية لعملية معالجة وتصحيح بواسطة برامج حاسوبية ومن ثم تُعرض النتائج عرض نسب مئوية وزنية من أكاسيد العناصر المدروسة (الجدول 6).

الجدول 6. تحاليل كميّة تركيبية لصخر بركاني مُنجزة باستخدام تقنية EPMA. تُظهر الأرقام النسب المئوية الوزنية للأكاسيد في سلسلة من النقاط في العينة المدروسة. مصدر الجدول:
https://rsc.aux.eng.ufl.edu/_files/documents/1.pdf

Point	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	FeO	Al_2O3	SiO_2	TiO_2	H_2O	O=F	Total
1	0.430	5.097	16.324	0.124	11.885	14.285	46.081	1.364	4.287	0.006	99.871
2	0.486	5.338	16.068	0.257	12.606	14.228	45.572	1.344	4.269	0.010	100.158
3	0.581	6.918	18.908	0.283	12.647	13.681	41.821	1.107	4.182	0.003	100.125
4	0.472	5.024	16.154	0.223	12.142	13.561	45.935	1.415	4.242	0.014	99.155
5	0.492	4.836	16.924	0.522	12.622	13.253	46.717	1.181	4.305	0.016	100.836
6	0.663	5.851	17.593	0.417	12.949	13.431	43.994	1.190	4.236	0.000	100.324
7	0.466	5.640	15.805	0.461	12.957	14.095	44.938	1.217	4.241	0.006	99.815
8	0.623	4.949	17.091	0.328	12.949	14.001	44.621	1.059	4.252	0.000	99.873

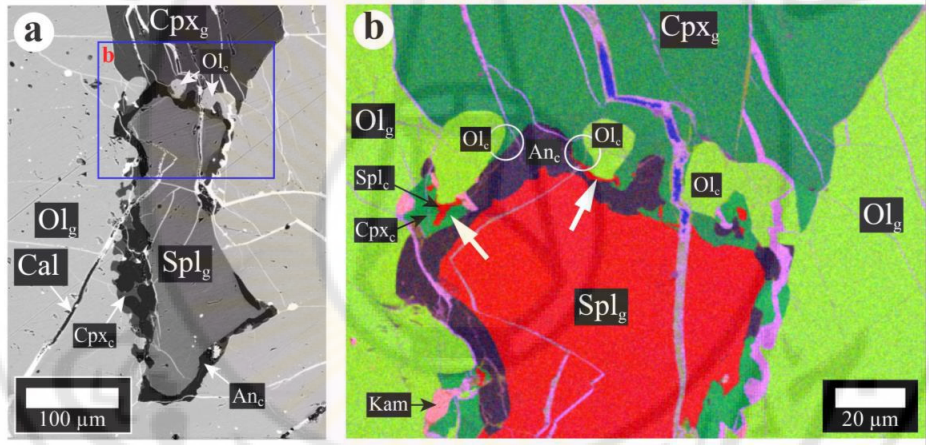
10.4 الإيجابيات والسلبيات

لهذه التقنية إيجابيات عديدة:

1. WDS تستخدم من أجل تحاليل كمية من دون تخريب العينة أو تحطيمها، وهي تحاليل نقطية بحجم عدة ميكرونات ومن أجل عناصر كيميائية برقم ذري من 5 و ما فوق.
2. WDS تبدي أداءً جيداً من أجل أنواع واسعة من المواد الصلبة الصناعية والطبيعية، بما في ذلك الفلزات، الزجاج، أسنان الحيوانات، أنصاف النواقل، السيراميك، المعادن... إلخ.
3. إنّ الدقة المكانية للـ WDS لا تسمح فقط بإجراء تحاليل كمية لأطوار صغيرة ولكن أيضا تسمح بتحليل النطاقات (التمنطق) الكيميائية على مقاييس صغيرة جداً من المادة (الفلز) (الشكل 95).
4. عندما تُسقط الحزمة الإلكترونية أو تلقيها، فإنّ أجهزة مطيافية اطوال الموجة المشتتة يُمكن أن تسمح ببناء صور لخرائط توزع العناصر المدروسة (الشكل 96).
5. عند المقارنة مع الـ EDS، فإن WDS يُبدي بيكات (ذرى) تحليلية للعناصر ذات دقة أكبر، كما تبدي حساسية للعناصر الأثر (الشكل 97).

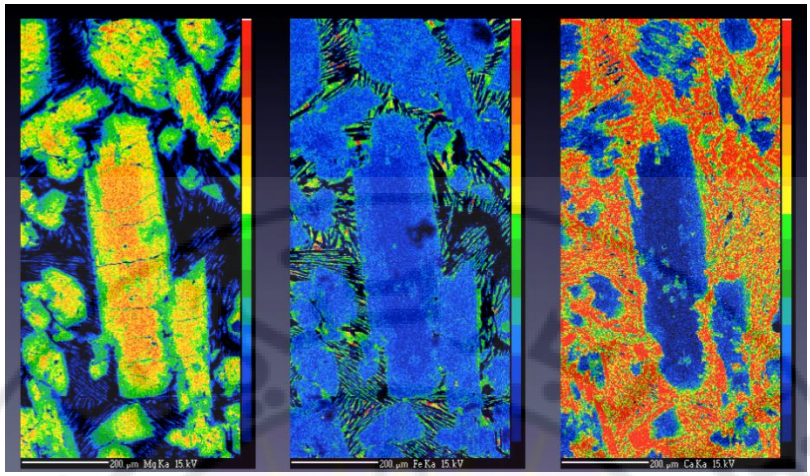
أما بالنسبة للقيود أو السلبيات، فهي على النحو الآتي:

1. لأنّ الـ WDS لا يُمكنه أن يحدد أرقاماً ذرية أدنى من 5 (بورون) فإنّ عناصر عديدة مهمة جيولوجياً لا يُمكن أن تُقاس بـ WDS (مثل Li، H، Be).
2. على الرغم من الدقة الطيفية المحسنة لبيكات العناصر فإنّ بعض البيكات تُبدي تراكبات (تداخل) كبيرة تمثّل تحديات في التحليل (مثل التيتانيوم والفاناديوم).
3. تحاليل WDS لا يُمكنها أن تُميز بين الحالات التكافؤية للعناصر (مثل Fe^{+3}، مع Fe^{+2}) لذلك فإنّه يجب علينا هنا تطبيق تقنيات أخرى للحصول عليها.
4. الكتل المتعددة لعنصر ما (النظائر) لا يُمكن تحديدها بـ WDS وغالباً ما يُحصل عليها بواسطة مطياف الكتلة Mass Spectrometry.

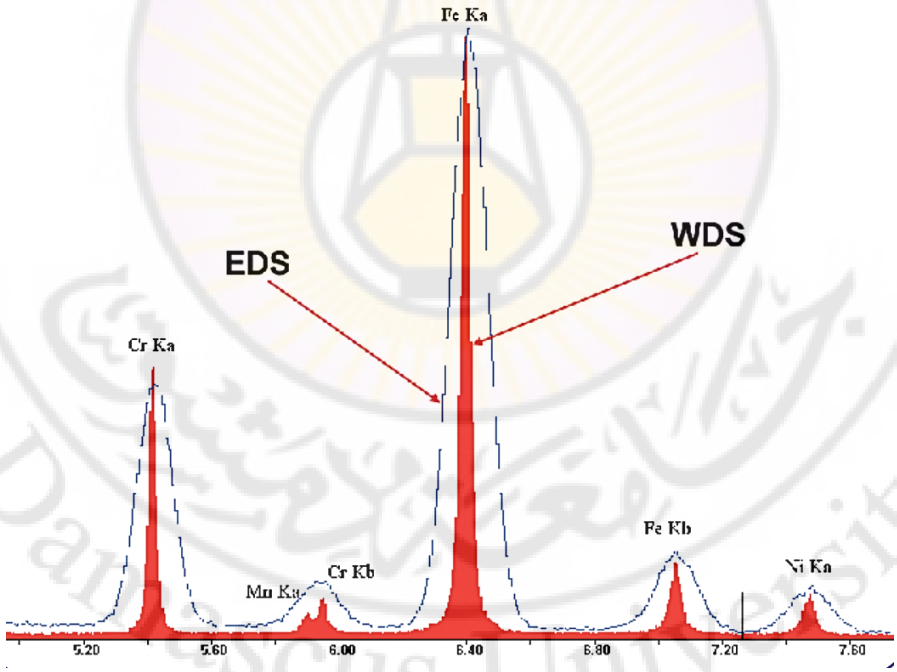


الشكل 95. صورة BSE مأخوذة باستخدام تقنية EPMA لعينة صخرية نيزكية. لاحظ كيف أمكن تمييز النطاقات التفاعلية في الصخر في الصورة a بين الحبات الفلزية الكبيرة، حيث تظهر ملونة ومُكبّرة في الصورة b ويُمكن تمييز نمطين من النطاقات التفاعلية بين حبّات (grains) رئيسة، ينتج عنها أطوار فلزية ضمن هالات (coronae):

$Ol_g + An_g \rightarrow Cpx_c + Spl_c$ و كذلك $Spl_g + Cpx_g \rightarrow Ol_c + An_c$ (Baghdadi 2013).



الشكل 96. خريطة توزع عناصر بطريقة X-ray في صورة مأخوذة باستخدام تقنية EPMA لبيروكسين في صخر من المريخ. من اليسار إلى اليمين يُمكن مشاهدة خرائط توزع المغنزيوم Mg، الحديد Fe، و الكالسيوم Ca في نفس العينة. مصدر الصورة: https://emil.sites.unlv.edu/the-applications-of-epma-and-sem/

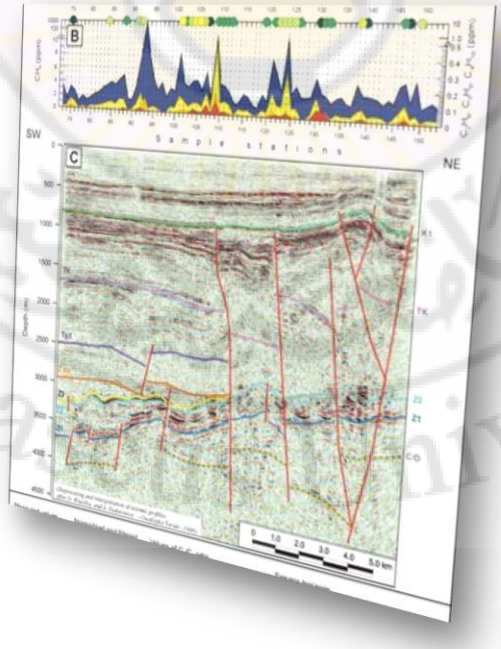


الشكل 97. مثال توضيحي لبيكات WDS مقارنةً ببيكات EDS لنفس المادة (الستانلس ستيل). لاحظ الدّقة الأكبر لبيكات WDS نتيجة الحساسية الطيفية الأعلى. مصدر الصورة: https://www.edax.com/-/media/ametekedax/files/integrated_technologies/brochures/materials_characterization_brochure.pdf

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الخامس

الجيوكيمياء السطحية والكشف المباشر عن الهيدروكربون Surficial Geochemistry and Direct Hydrocarbon Detection



وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الاستكشاف الجيوكيميائي السطحي والرشح البترولي

Surface Geochemical Exploration and Petroleum Seeping

يُعرّف **الرشح (التسرب) البترولي** بأنه مكان على سطح الأرض يُمكن للسوائل أو الغازات الهيدروكربونية الطبيعية أن تنفذ إلى الغلاف الجوي الأرضي وسطح الأرض، عادةً تحت ضغط منخفض. ويحدث الرشح عادةً سواء فوق البنيات التراكمية النفطية الأرضية أو فوق البنيات التراكمية النفطية البحرية. وقد يهرب الهيدروكربون على طول طبقات جيولوجية لمسافات شاسعة، أو عبر شقوق وصدوع في الصخر، أو مباشرةً من تكشُّف بحري حامل للنفط. بالتالي فإنّ الرشح شاهد مرئي على رشوحات حالية أو قديمة للهيدروكربون (زيت، غاز، بيتومين) من مصدر تحت سطحي. علماً أنّ الرشوحات المجهرية غير المرئية لا تدخل في هذا التعريف.



الشكل 98. صورة متعدّدة للتسربات الهيدروكربونية الجهرية Macroseeps السطحية سواء على اليابسة أو تحت سطح البحر. مصدر الصورة:

https://www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2017/42058tedesco/ndx_tedesco.pdf.html

ويعود استغلال الصخور البيتومينية وتوضعات الرشوحات الطبيعية تاريخياً إلى ما قبل العصر الحجري القديم. وإنّ أقدم استخدام للبيتومين (أسفلت طبيعي) كان من قبل

إنسان نياندرتال من حوالي 70 ألف عام مضت، وذلك من خلال البيتومين الملتصق بالأدوات القديمة التي وُجدت في مواقع إنسان نياندرتال في سورية.

كما أنّ الإنسان العاقل بدأ في استخدام البيتومين في تشييد المباني والعزل المائي لقوارب القصب، وإنّ استخدام الإنسان للبيتومين في العزل المائي ومادة لاصقة يعود على الأقل إلى الألفية الخامسة قبل الميلاد. كما استُخدم البيتومين في وقت مُبكر من الألفية الثالثة قبل الميلاد في التماثيل وجدران الطوب الخاصة بالمؤونة، والعزل المائي للحمّامات والتصريف الصحي وفي بناء السفن، كما كان الأسفلت الطبيعي قد استُخدم في بناء أسوار بابل وأبراجها.

وتُعد التسربات ذات أهمية خاصة في عمليات استكشاف البنيات والمصائد الهيدروكربونية، وذلك للأسباب التالية:

1. تُعد الرشوحات مؤشراً أكيداً لوجود الهيدروكربون وبالتالي فهي تقلل من نسبة المخاطرة الاستكشافية من خلال تقليل نسبة الخطأ بتحديد المناطق الأمل تحديداً مباشراً.
2. إنّ هذه الرشوحات تشكل شواهد مثبتة على وجود الهيدروكربون بالتالي هي تأكيد صريح على وجود صخور مصدرية ناضجة، تمكنت من توليد المواد البترولية وطردها.
3. طالما استطاعت تلك الرشوحات بلوغ سطح الأرض فهي تؤكد وجود طريق نفوذ يسمح بهجرة المواد المتولدة إلى الطبقات الخازنة.
4. ظهور الرشوحات يعني وجود مسارات تصل بين سطح الأرض والصخر الخازن، بالتالي فهي تزيد من احتمالية توفّر صخور خازنة، ذات خصائص بتروفيزيائية جيدة.
5. قد ترتبط الرشوحات بتراكمات هيدروكربونية تحت سطحية بالتالي فهي قد ترتبط مباشرةً بمكامن محققة لشروط الاصطياد، إذاً، فهي تزيد من احتمالية وجود مصائد مناسبة، ذات إغلاق بصخور كتيمة لكنها تعرّضت لحدث تكتوني ما أو أنّ وضعها الجيولوجي سمح للهيدروكربون بالرّشح.

وبالتالي فإنّ وجود هذه الرشوحات يرفع من احتمالية تحقيق جميع متطلبات وجود التراكم البترولي.

من الجدير ذكره أنّ عدداً كبيراً جداً من الأقاليم النفطية المهمة في العالم قد اكتُشفت أولاً خلال الرشوحات السطحية للنفط والغاز، وإنّ أولى عمليات الحفر، التي أكدت وجود اكتشافات بترولية اقتصادية في أوروبا (جرى حفر الآبار واستكشاف حقول نفطية في إيطاليا مثلاً عن طريق الرشوحات أولاً)، وأول بئر حُفر في شمال أمريكا كان في قرية أويل سبرينغز /أونتاريو/ كندا عام 1858، وكذلك في بنسلفانيا حيث ظهرت الرشوحات الهيدروكربونية السطحية. أي أنّ تلك الآبار كانت قد حُفرت جميعها بالقرب من تسربات سطحية نفطية. كما استُخدم النفط من التسربات في إيران وبلاد ما بين النهرين (Mesopotamia) من قبل السكان الأصليين لآلاف السنين للإنارة والعزل المائي والطب والتطبيقات الأخرى. وقد حُفر أول بئر نفطي في إيران في منطقة مسجد سليمان جنوب غرب إيران حيث الرشوحات النفطية في عام 1908. ويُعد ذلك أول اكتشاف بترولي عملاق في منطقة الشرق الأوسط.

1 الرشوحات الهيدروكربونية من وجهة نظر جيولوجيّة The Geological Concept of Hydrocarbon Seeps

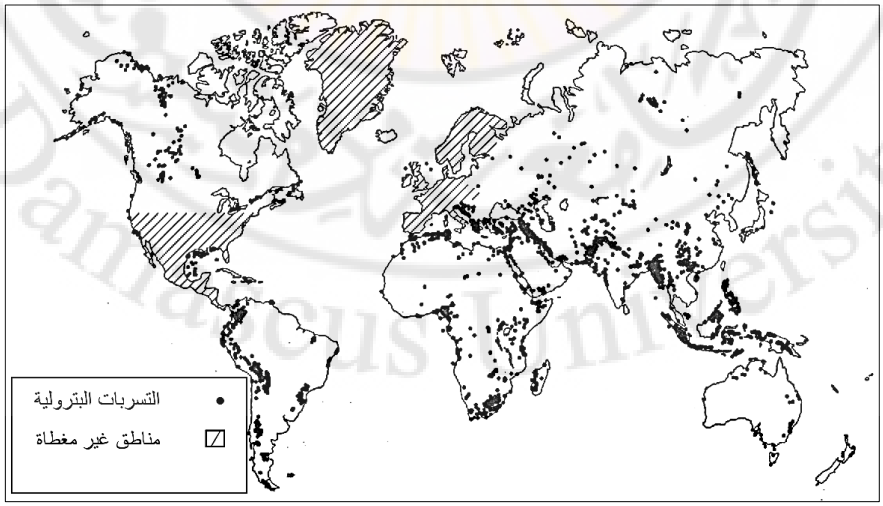
من وجهة نظر جيولوجية، فإنّ فهم الديناميكية الجيولوجية النفطية للحوض الأثر الرئيس في فهم آلية الرشوحات وتصورها والعلاقة المعقدة بين تلك الرشوحات السطحية أو تحت السطحية وبين تولّد الهيدروكربون وهجرته. وبناءً عليه، يُمكن تسجيل نقاط عدّة تربط بين الوضع الجيولوجي وبين الرشوحات الهيدروكربونية، وهي:

1. قد يحدث الرّشح البترولي نتيجة لضعف في الغطاء الذي يعلو الصخر الخازن أو تكسره أو ترققه، مما يتسبب بنشوء هجرة "ثالثية" للهيدروكربون نحو السطح تحت تأثير قوى الطفو المصاحبة. وإنّ الصخر المُغطي يتعرض للاختراق نتيجة التغلب على ضغط الدخول تحت تأثير الضغط المتزايد المُضاف لقوى الطفو بحيث تتغلب هذه القوى على المقاومة الشعرية التي أبقت الهيدروكربون محجوزاً بالأصل.

2. اعتماداً على درجة الضغط المُفرط يُمكن أن تبلغ خاصية الحجز بالقوى الشعرية مرحلة الفشل (ضغط مُفرط معتدل)، ما ينتج عنه رشح واسع ولكن غير شديد حتى يتم معادلة الضغط المتزايد وتتم إعادة التغطية أو الإغلاق. وفي بعض الحالات لا يُمكن معادلة الضغط المُفرط بسبب أنّ المسامات في الصخر صغيرة لدرجة أنّ ضغط الإزاحة أي الضغط المطلوب من أجل كسر الإغلاق مرتفع جداً. إذا ما استمر الضغط المُفرط بالتزايد للدرجة التي يتجاوز فيها الحد الأدنى لجهد الصخر قوى الشدّ فيها قبل التغلب على ضغط الإزاحة فإن الصخر سوف ينكسر مسبباً رشحاً موضعياً عالي الشدة حتى يتساوى الضغط وتُغلق الكسور.
3. قد تحدث الرشوحات على سطح الأرض في أي موقع يلتقي فيه السطح مع طريق نفوذ يسمح بنقل المواد الهيدروكربونية وإمرارها من الصخور المصدر (الناضجة) أو من الصخور الخازنة.
4. تكثر هذه الرشوحات في أماكن انتشار سطوح عدم التوافق وتكشفاتها وفي الطبقات الصخرية وحيدة الميل التي تتقاطع مع سطح الأرض وكذلك في أماكن الفوالق، ويُمكن أن تحدث أيضاً في مناطق انتشار الاندساسات النارية والقباب الملحية.
5. على امتداد مناطق التصادم القاري حيث تكثر الزلازل يُمكن للنفط أن يرشح ويتسرب على السطح نتيجة عملية تشقق الصخور المغطية في تلك النطاقات.
6. يتحكم الوضع التكتوني على المستويين المحلي والإقليمي بالرشوحات، لذلك فهي تكثر في الأحواض النشطة الغنية بالديابيرات (أجسام نارية تأخذ شكل الفطر)، في حين أنّها تندر في الأحواض الخاملة تكتونياً.
7. على نحو معاكس لما هو سائد في المناطق النشطة تكتونياً مثل نطاقات أحزمة الطي، التي تُبدي انتشاراً لأعداد كبيرة شاذة من الرشوحات. تُبدي الأحواض الكبيرة في المناطق المستقرة تكتونياً عدداً متواضعاً من التسربات مقارنةً بما تحتويه من خزانات. وإنّ معظم التجمعات الهيدروكربونية الكبيرة والعميقة لا ترشح إلى السطح مباشرةً.

8. إنّ وجود الرشوحات أعلى الأحواض من شأنه التقليل جداً من المخاطر الاستكشافية، وإنّ غيابها في المناطق النشطة تكتونياً ذات التصدعات قليلة العمق يزيد من هذه المخاطر.

يُعبّر الشكل 99 عن أماكن توزع الرشوحات الهيدروكربونة وانتشارها حول العالم، ويُمكن تمييز أماكن انتشار هذه الظاهرة بكثافة في منطقة الشرق الأوسط، فنتيجة النظام الجيوديناميكي المميز المعبّر عنه بالتصادم العنيف والمنتظم الحاصل بين كل من الصفيحتين العربية والأوراسية المعبّر عنه بحدود العراق، وإيران، تنتج رشوحات عديدة تظهر على الخريطة في حدود أماكن تلاقي هاتين الصفيحتين، فإنّ الفوالق والشقوق المتولدة في ذلك النطاق تقود إلى رشح النفط والغاز من الخزانات الهيدروكربونية العائدة إلى الكريتاسي. ومن أهم الرشوحات في منطقة الشرق الأوسط هو ذاك الرّشح الحاصل مباشرةً أعلى قمة بنية حقل بورغان العملاق في الكويت والمعروف للبشرية منذ العصر الحجري الحديث، وتلك الرشوحات مكونة من مواد بيتومينية حسب ما اكتُشف في قارب صيد في "الصبية" (شمال الكويت) وقد أُرخت إلى أنها تعود لقبل 5000 عام، يُضاف لذلك الرشوحات المهمة للنفط والغاز أعلى بنية حقل كركوك العملاق في شمال غرب العرق وكذلك عديد من الرشوحات النفطية في غربي العراق كما هو الحال في النطاق الفالقي "أبو الجير" في محافظة الأنبار.



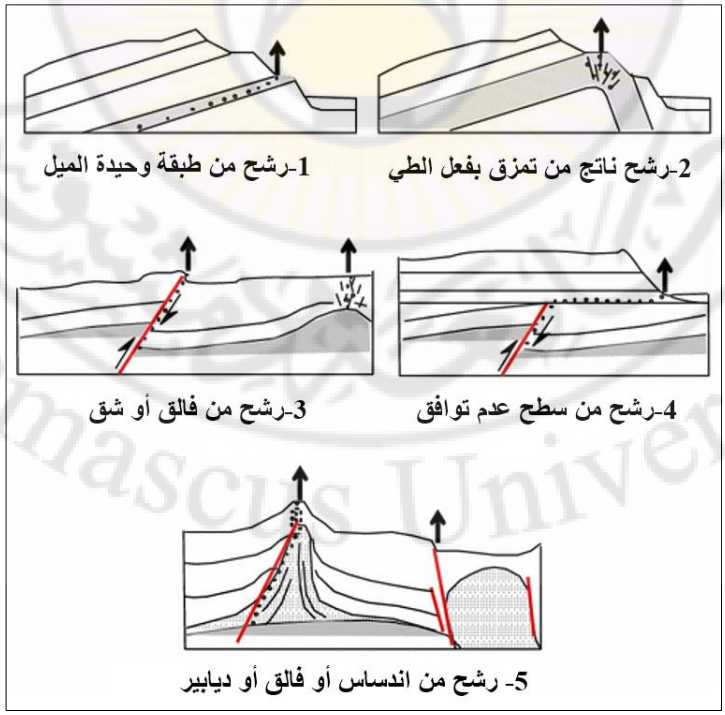
الشكل 99. خارطة الرشوحات أو التسربات البترولية في العالم

2 أنماط الرشوحات بحسب المنشأ Types of Seeps According to Origin

بالنظر إلى آلية نشأة الرشوحات يُمكن النّظر إليها على أنّها يُمكن أن تُصنف ضمن عدة أنماط تبعاً للمنشأ (الشكل 100)، وذلك على النحو الآتي:

1. رشوحات ناتجة من طبقات وحيدة الميل تتقاطع نهاياتها مع سطح الأرض. قد تترافق مع طبقات، وتشكيلات مولدة.
2. رشوحات من تجمعات هيدروكربونية كبيرة تعرضت للحت والتعرية، أو من مصائد قد تعرضت غطاءاتها للتمزق بفعل الطي والتصدع.
3. رشوحات ناتجة من تكشفات سطوح عدم التوافق.
4. رشوحات تنتج عن الديابيرات كالبراكين الوحلية والقباب الملحية، وكذلك عن الاندساسات النارية.

ويُجمل الشكل 100 هذه الأنماط.



الشكل 100. أنماط الرشوحات الهيدروكربونية السطحية بحسب المنشأ.

3 التغيرات التي تطرأ على الرشوحات عند السطح Alteration of Seeps at the Surface

عندما تصل الرشوحات الهيدروكربونية إلى سطح الأرض أو بالقرب منه فإنها تتعرض إلى سلسلة من عمليات التخرُّب والفساد تقود بمجملها إلى مجموعة من التغيرات الفيزيا–كيميائية يُمكن إجمالها بما يأتي:

1. فقدان المركبات الهيدروكربونية الخفيفة والطيارة بعمليات التبخر بدءً من المركبات ذات السلاسل الكربونية C15 خلال أول أسبوعين من بلوغها سطح الأرض، ومن ثم السلاسل الهيدروكربونية حتى الكربون C24 خلال أشهر لاحقة.
2. التآكل الحيوي أو التآكل بفعل البكتريا التي تهاجم السلاسل القصيرة بصورة رئيسة.
3. تعرُّضها للغسل بالمياه الجوفية ما يؤدي لفقدان المركبات الأروماتية القطبية الخفيفة، كما أنّ المركبات ذات القابلية للانحلال بالماء مثل مركبات NSO (نتروجين–كبريت–أوكسجين) تُفقد من الرشوحات.
4. تحوُّل الزيت إلى أسفلت بفعل ارتفاع نسبة الأوكسجين فيه نتيجة عملية الأكسجة التلقائية وامتصاص الهيدروكربون للأوكسجين بوجود أشعة الشمس فتزيد نسبة الأوكسجين في الهيدروكربون عن نسبة 0.06 وزناً كلما زادت مدة التعرض للشمس والهواء الجوي.
5. فقدان للهيدروجين والماء وثاني أوكسيد الكربون وتشكل جزيئات هيدروكربونية ضخمة ومعقدة بفعل تجمع جزيئات مفردة صغيرة بعضها مع بعضها الآخر بعملية بلمرة.

تكون محصلة هذه التحولات هي زيادة في كثافة تلك الرشوحات الهيدروكربونية ومن ثم تصلُّبها ليأخذ الرشح تدريجياً قوام الأسفلتيت أو الجيلسونايت ذي نقاط انصهار مرتفعة ويتصلب أخيراً متحولاً إلى بيتومين أسود، أو إلى بيروبيتومين (بيتومين غير منحل)، ومن الجدير ذكره هنا أنّ مصطلح البيروبيتومين يُستخدم غالباً للإشارة إلى مرحلة نضج متأخرة، لكن هذا المصطلح أُشيع استخدامه أيضاً للإشارة إلى مادة صلبة، صعبة الانصهار، لا

تنحل في CS_2، وذلك بغض النظر عن مرحلة النضج التي وصلتها تلك المادة، وبالتالي فإذا كان نفط الراشح المفكك صعب الانصهار، ولا ينحل في CS_2، فإنّه يُمكن أن يدخل ضمن مصطلح البيروبيتومين.

4 الجيوكيمياء التنقيبية والكشف المباشر عن الهيدروكربون

Geochemical Prospecting and Direct Detection of Hydrocarbon

إنّ الكشف المباشر عن الهيدروكربون هي طريقة استكشاف جيوكيميائية مصممة لاكتشاف وجود المركبات الهيدروكربونية في التربة والرواسب القريبة من السطح ورواسب قاع البحر وفي المياه.

إنّ مبدأ الكشف السطحي عن الهيدروكربون يقوم على فكرة أنّ الإغلاقات أعلى المصائد النفطية ليست بالمثالية التي يُمكن تصورها نظرياً وبالتالي فيُمكن لبعض من المواد الهيدروكربونية الحركة والهجرة بدءاً من التراكمات الهيدروكربونية تراكماً شاقولياً نحو السطح بعملية الانتشار مباشرةً فوق الخزان الهيدروكربوني. وذلك طبعاً في حال كون الرشوحات الهيدروكربونية مجهرية "Micro seepage". وتقوم الطريقة الشائعة في كشف هذه الرشوحات المجهرية وتحليلها على أخذ عينات من هواء التربة عند أعماق محددة، وتُقسم المنطقة المدروسة إلى شبكة مربعات (كما رأينا سابقاً في التنقيب الجيوكيميائي) وتُؤخذ عينات من أماكن محددة من تلك المربعات ومن ثم تحليلها وتحديد محتواها من المركبات الهيدروكربونية أو تلك المواد القابلة للتأثر بالمركبات الهيدروكربونية.

4.1 التحاليل الجيوكيميائية المتبعة في عمليات الكشف المباشر عن الهيدروكربون Geochemical Analysis Used in Direct Detection of Hydrocarbon

من أهم أنواع التحاليل المتّبعة في الكشف السطحي المباشر عن الهيدروكربون:

1. كشف المركبات الهيدروكربونية الموجودة بالشكل الحرّ ضمن المسامية الفعّالة في الترب وتحليلها وحتى ضمن المياه الجوفية.

2. الغاز الخلالي أو البيني المحبوس ضمن الفراغات المسامية بين الحبات.
3. كشف الغازات المدمصّة على جسيمات التربة أو المحتجزة ضمن الملاط الكربوناتي وتحليلها.
4. كشف أنواع البكتريا التي قد تتوفر في التربة والتي تعتاش على مركبات هيدروكربونية محددة والتي تتغذى على بعض الأنواع من المركبات الهيدروكربونية وتشكل مستعمرات إحيائية ودراستها.
5. دراسة أنواع وتراكيز العناصر المشعة والعناصر الأثر التي عادةً ما يتُمتص بالمركبات الهيدروكربونية وتراكيزها.
6. تحليل الغاز المنحل في المياه أو عمليات أخذ لعينات من الغبار أو الهواء الجوي في أجواء المنطقة المدروسة.
7. تحرّي وجود مركبات كربوناتية (مواد فلزية حاوية في تركيبها على CO_3) ناتجة من عمليات أكسدة الميتان ضمن التربة.
8. يُمكن أيضاً الكشف عن المركبات الهيدروكربونية الأكثر ثقلاً من المركبات الغازية وهذه المركبات تكون متطايرة أو شبه متطايرة مثل المركبات الأروماتية (العطرية) ذات الوزن الجزيئي المرتفع، أو المركبات الهيدروكربونية من نطاق البنزين، وحتى الزيوت العادية أو المتآكلة بيولوجياً وذلك من خلال تقنيات عدّة مثل الاستشعاع تحت المجهر.

يجب الانتباه إلى أنّ طرق المسح الجيوكيميائي السطحي في حال تطبيقها بمفردها ستكون غير ذات قيمة كبيرة لأنّ الشذوذات التي يُمكن كشفها من خلال هذه الدراسات ستكون مبتورة إذا لم تُربط بمعطيات إضافية مكملة كالمعطيات الجيوفيزيائية لكي يكتمل المشهد، ونحن هنا ندعو إلى توخي الحذر في التعامل مع هذه الطرائق الجيوكيميائية وألّا يُنظر إليها على أنّها الحل الأوحد في مسائل كشف المكامن الهيدروكربونية بل هي عامل مساعد ومرحلة مهمّة من مراحل الاستكشاف والتنقيب عن الهيدروكربون، ويُمكن أن لها أثراً حاسماً في تأكيد دراسات سيزمية سابقة مثلاً لنفس المنطقة المدروسة، ولكن لا يُمكن الاعتماد عليها بمفردها في تحديد نقطة حفر في حال كانت المكامن عميقة. وإنّ فهماً معمقاً لآلية حدوث الرشوحات والطرق التي تسلكها سواء كانت مجهرية أو جهرية وللتغيرات

التي تطرأ على التربة على طول مسار الحركة او عند السطح من شأنه أن يوفر استفادة أفضل من هذه المعطيات خصوصاً إذا ما رُبطت بالمعطيات الجيولوجية والجيوفيزيائية المتوفرة لمنطقة الدراسة. بتعبيرٍ آخر، وحده التحليل والتفسير للنماذج المتكاملة جيولوجياً وسيزمياً وجيوكيميائياً من شأنه أن يوفر مجموعة معطيات أو قاعدة بيانات شاملة تُمكن من تحديد مواقع حفر آبار الاستكشاف.

وبغية تقديم فهم أعمق وأشمل لما تقدم بخصوص الكشف المباشر عن الهيدروكربون بواسطة الطرق الجيوكيميائية السطحية، لا بدّ لنا من أخذ لمحة موجزة عمّا هو غير مباشر في الكشف الجيوكيميائي عن الهيدروكربون، أي أنّه هناك طرائق جيوكيمائية غير مباشرة في الكشف عن الهيدروكربون، وهي طرق بمعظمها مفهومة فهماً أفضل وأكثر موثوقية من غيرها، والسبب في ذلك ليس ضَعف الطرق المباشرة أو قلة مصداقيتها بقدر ما أنّ السبب في ذلك هو حداثة الطرق الجيوكيميائية السطحية في الكشف المباشر عن الهيدروكربون.

من الطرائق غير المباشرة في الكشف عن الهيدروكربون مثلاً الطرق الميكروبية، التي تكشف عن وجود ميكروبات مؤكسدة للهيدروكربون في التربة والرواسب. فإنّ هذه الميكروبات من غير المتوقع لها أن تكون حاضرة بتراكيز كبيرة لو لم يكن هناك من مصدر هيدروكربوني على شكل تسرب جهري أو مجهري. بالمقابل، لا يرتبط الهيليوم بالنفط ارتباطاً مباشراً، ومع ذلك فهو مكون شائع للتراكمات الهيدروكربونية، وبسبب قدرته على الحركة (mobility)، خموله الكيميائي، والطبيعة اللا إحيائية فهو يشكل علامة جيوكيميائية غير مباشرة جيدة جداً.

إنّ تشكل شذوذات إشعاعية وغير ذلك من شذوذات التبدل اللاحق (كربونات التربة، اليود، المعادن الأثر، كمون الأكسدة/الإرجاع Eh، الحموضة pH، الناقلية الكهربائية، الحساسية المغناطيسية... وما إلى ذلك) غير مفهومة قهماً جيداً. وقد يكون سبب هذه التربة والرواسب المتبدلة مرتبطاً بالرشوحات، ولكن هجرة الهيدروكربون هي سبب غير مباشر بأفضل الأحوال ولكنها ليست دائماً السبب الأكثر احتمالية. وحتى في حال كون السبب هو الهيدروكربون، فإنّ السبب يُمكن أن يكون غازاً حيوياً ضحلاً (وليس حراري

المنشأ) وبالتالي لا علاقة له بالرشح من تراكمات النفط والغاز الأكثر عمقاً. وذلك كله يجب الانتباه إليه وأخذه في الحسبان عند إجراء المسح الجيوكيميائي السطحي للكشف عن التراكمات الهيدروكربونية.

4.2 معطيات وأساسيات في عمليات المسح الجيوكيميائي والكشف المباشر عن الهيدروكربون Data and Basics in Geochemical Surveys for Direct Detection Of Hydrocarbons

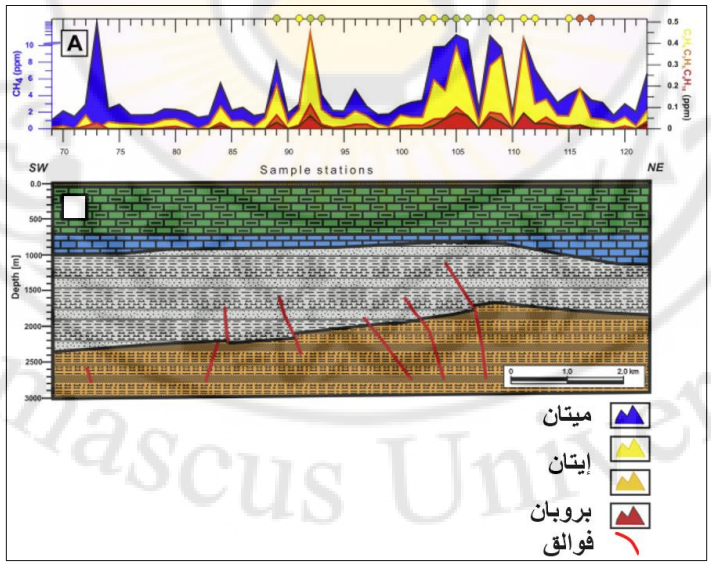
من خلال دراسة مشاريع التنقيب الجيوكيميائي السطحي يُمكن الخروج بالاستنتاجات التالية فيما يتعلق بمواصفات عمليات رشح المواد الهيدروكربونية، أشكال عمليات الرشح تلك، الطرق التي تسلكها تلك الرشوحات، وإنّ القيام بعمليات مسح جيوكيميائي سطحي للكشف المباشر عن الهيدروكربون يقوم على عددٍ من المعطيات العامّة بهذا الخصوص، وهي:

1. إنّ غالبية الخزانات الهيدروكربونية وعلى وجه الخصوص تلك الخاضعة لضغوط مرتفعة يحدث فيها رشوحات
2. إنّ عملية الرشح هي عملية غير مستمرة بالضرورة فيعمل طريق الهجرة عمل الصمامات فيقوم بالانفتاح والانغلاق دورياً.
3. الشّكل الرئيس لهجرة الرشوحات نحو السطح هو الهجرة بالطور الغازي وإنّ الانتشار ليس هو الطريقة المثالية لتلك الهجرة نظراً للمعدل المنخفض جداً للانتشار. وإنّ الشكل الثاني للهجرة والأقل حدوثاً هو هجرة الرشوحات على شكل محاليل.
4. إنّ مسارات هجرة الرشوحات نحو السطح هي المسارات الأكثر نفوذية كالشقوق والصدوع والصخور الرملية عالية النفاذية والديابيرات الطينية والقباب الملحية.
5. من غير الممكن الاعتماد على طرائق المسح الجيوكيميائي السطحي في وضع حدود لمعالم الخزان النفطي العميق، إلّا أنه يُمكن الاستفادة منها استفادةً أكبر في تحديد المكامن الغازية الضحلة وعلى وجه الخصوص الستراتيغرافية منها، وهي ذات فعالية كبيرة في تحديد تسرب المركبات الهيدروكربونية الخفيفة على طول الفوالق والشقوق.

يُمكن النظر إلى طرائق المسح الجيوكيميائي السطحي على أنه أداة إضافية مكملة ومساعدة في عمليات الكشف عن الهيدروكربون وهي تعطي نتائج ذات جدوى وذات أهمية كبرى بتكاملها مع المعطيات الجيولوجية والجيوفيزيائية الكلاسيكية كما ذكرنا سابقاً. وإنّ معطيات المسح الجيوكيميائي السطحي تؤكد في جميع الأحوال أو تنفي وجود الهيدروكربون في منطقة الدراسة من فقده.

4.3 الرشوحات والصدوع (Seeps and Faults (Cracks, Fractures...

إنّ الارتباط الوثيق بين الشذوذات الهيدروكربونية التي يُكشف عنها عند السطح وبين الصدوع والشقوق والفوالق هو أمر مثير للاهتمام. وإنّ الغاز عالي الضغط يتحرر تحرراً مضطرداً يؤدي إلى أنّ الصدوع تسلك سلوك الصمامات فتنفتح وتنغلق بشكل دوري بحيث تزداد وتنقص نفوذيتها بانتظام. بالنتيجة فإنّ دراسة الغاز عالي الانضغاط المتحرر عند السطح وتحليله ستظهر على شكل شذوذات فوق الفوالق فيرتفع فيها تركيز الغاز لعشرات أضعاف مستوياته الطبيعية في المنطقة المدروسة (الخلفية الإقليمية) كما يظهر الشكل 101.



الشكل 101. قيم الألكانات المُقاسة ونسب C2/C3 المحسوبة. B. المقطع الجيولوجي للمنطقة المدروسة. لاحظ الشذوذات في قيم تراكيز الألكانات فوق الأماكن التي يتواجد فيها فوالق في المقطع المدروس. (Sechman et al. 2015). مصدر الشكل: https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264817214003699

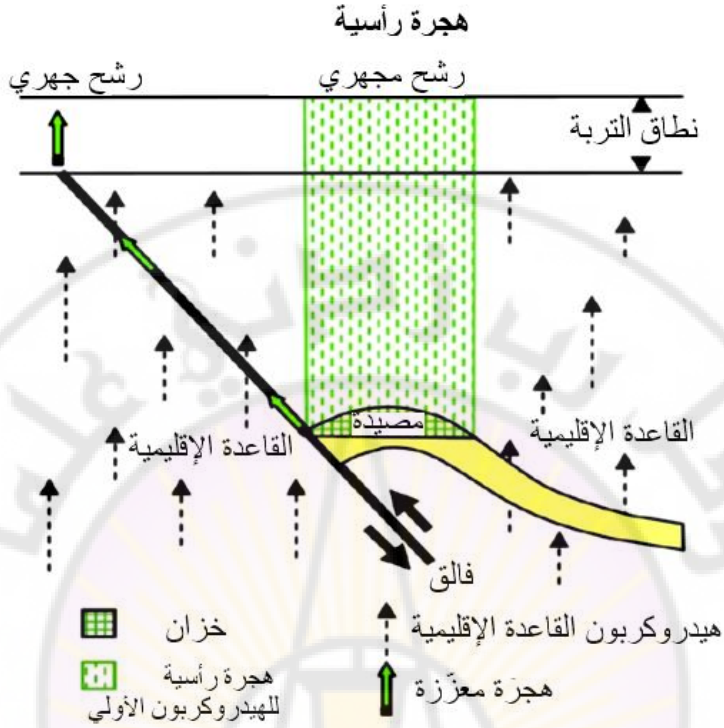
5 منهجية الجيوكيمياء السطحية في الكشف المباشر عن الهيدروكربون
Methodology of Surficial Geochemistry in Direct Detection of Hydrocarbon

إنّ المسح الجيوكيميائي السطحي هو ببساطة البحث بالطرق الكيميائية عن وجود الهيدروكربون عند السطح أو بالقرب منه، أو عن وجود لتغيرات محفَّزة بالهيدروكربون، كمؤشرات على مواقع التراكمات النفطية والغازية.

بتعبير آخر فإنّ الجيوكيمياء السطحية تقوم على البحث عن المؤشرات المباشرة أو غير المباشرة السطحية وقرب السطحية للرشوحات الهيدروكربونية القادمة بدءاً من أعماق أكبر للتراكمات الهيدروكربونية. إنّ هذه الرشوحات يُكشف عنها عند السطح أو عليه على شكل هيدروكربون صاعد، وتغيرات في التركيب الفلزي للرسوبات، و/أو الأثر (الفعل) الحيوي لتواجد الهيدروكربون.

ويشمل هذا المسح طيفاً من المشاهدات والملاحظات بدءاً من الرشح المرئي للنفط أو الغاز (Macroseepage) مروراً بالكشف عن الآثار الدقيقة للهيدروكربون (Microseepage)، وانتهاءً بالتغيرات الناتجة عن الهيدروكربون في التربة السطحية أو قرب السطحية.

يكون **الرشح المجهري** Microseepage ذا تراكيز منخفضة و يُمكن لكميات ضئيلة فقط من الهيدروكربون أن تتسرب بالهجرة الشاقولية نحو السطح. إنّ هذا النمط من التسرب ليس واضحاً أو مرئياً للباحث عند السطح ويجب أن يُكشف من خلال التحليل الجيوكيميائي للترب قرب السطحية (الشكل 102)، بالمقابل، فإن **الرشح الجهري** Macroseepage هو تسرب ذو تراكيز عالية و يُمكن لكمية كبيرة من الهيدروكربون أن تتسرب لتكون قابلة للكشف المباشر على شكل غاز أو نفط عند السطح. إنّ هذا النمط من التسرب شديد الارتباط بالنطاقات الفالقية أو الشقوق التي تمتد نحو الأسفل إلى حدود الخزان الهيدروكربوني (الشكل 102).



الشكل 102. مخطط أنماط الرشح الهيدروكربوني يوضح الرشح المجهري Microseepage والرشح الجهري Macroseepage. الصورة معدلة. مصدر الصورة https://www.semanticscholar.org/paper/Implication-of-Soil-Gas-Method-for-Prospecting-of-Rasheed-Rao/b6279e8723f371c700e90d053d707eb1d25f7b07

مقارنة بين الرشوحات الجهرية والمجهرية

الرشوحات الجهرية

1. تراكيز كبيرة من الهيدروكربون المهاجر
2. تلطخات مرئية من الزيت إضافةً لرائحة
3. تُهاجر أفقياً عبر نطاقات حطامية (بريشيا) مسامية نفوذة، أو فوالق، أو عبر طبقات حقنت (Injectites[5])
4. يُمكن كشفها بالنظر عند السطح

الرشوحات المجهرية

[5] طبقات غالباً من تكون رمليّة وكأنها تحركت وحُقنت وضُغطت ضمن تتابع طبقي مغلف لها.

1. يُكشف عنها كيميائياً عند السطح
2. تراكيزها أقل من الرشوحات الجهرية
3. لا هيدروكربون مرئي ولا رائحة
4. تهاجر شاقولياً عبر حدود الحبات
5. تقوم بفعل دياجينيزي وتُغير من تركيب الصخور (فساد) التي تمر عبرها

5.1 الطرائق الجيوكيميائية والطرائق الكلاسيكية Geochemical vs. Classical Methods

تُعد تطبيقات الجيوكيمياء في مجال الكشف المبكر أو المباشر عن الهيدروكربون موضوعاً إشكالياً لحدٍّ ما عند بعضهم. فإنّ الاعتماد على الطرق الكلاسيكية في الاستكشاف السطحي للخزانات الهيدروكرونية كالطرق السيزمية لمدة طويلة من الزمن جعل من إدخال طرائق أخرى في هذا المضمار أمراً مثيراً للجدل. ولا يزال يرى بعضهم أنّه لا قيمة للاعتماد على الرشوحات المجهرية في عمليات استكشاف التراكمات الهيدروكربونية، بل ذهب بعضهم أبعد من ذلك لحد التشكيك بوجود تلك الرشوحات أصلاً. بالمُقابل فإنّ الاعتماد على الرشوحات الجهرية يُعد أكثر قبولاً لأنّها مرئية ولا يُمكن التشكيك بوجودها. إلّا أنّ التطبيق الناجح لهذه الطرائق في أماكن عدّة من العالم يجعل من التفكير في إعادة النظر بالطرق المستخدمة في مرحلة الاستكشاف أمراً ضرورياً، خصوصاً لجهة ما توفره هذه الطرق من معطيات إضافية تُشكل بمجموعها مع المعطيات الجيوفيزيائية أساساً متيناً لكشف البنيات تحت السطحية المأمولة كخزانات للهيدروكربون وتحديدها. وبالتالي فإنّ وضع الطرائق الجيوكيمائية السطحية في الكشف المبكر عن الهيدروكربون في السياق الصحيح من شأنه حلّ هذه الإشكالية الجدلية، فإنّه يجب أن يكون واضحاً أنّه لا يُمكن القول باعتماد الجيوكيمياء السطحية وحدها للكشف المبكر أو المباشر عن الهيدروكربون، إنّما يكون القول بتكامل المعطيات الجيوفيزيائية مع المعطيات الجيوكيمائية للخروج بمعلومات أعلى دقة وأكثر متانة في كشف التراكمات الهيدروكربونية تحت السطحية والبنيات الحاضنة لها وتحديدها. بتعبير آخر، لا يُمكن الاعتماد على طرائق المسح الجيوكيميائي السطحي وحدها في الكشف المبكر عن الهيدروكربون، بل إنّ هذه الطرائق

تُقدم بتكاملها مع الطرائق الجيوفيزيائية صورة ذات دقة أعلى عمّا هو الوضع في حال استُخدم كل من هذين العلمين بمفرده.

5.2 مبادئ منهجية العمل Methodological Assumptions

يقوم البحث عن الرشوحات الهيدروكربونية وخصوصاً المجهرية على افتراضات عدّة:

- **أولاً:** إنّ الهيدروكربون ذو حركية أو بالأحرى فإنّ التراكمات الهيدروكربونية ذات خاصيّة ديناميكية وقدرة على الحركة، وينحو الهيدروكربون للانتقال من الأماكن ذات الضغط المرتفع إلى الأماكن ذات الضغط المنخفض، علاوةً على ذلك فإنّ الإغلاقات من وجهة نظر جيوكيميائية غير تامة مئة بالمئة، وبالتالي فإنّ جميع الخزانات قابلة لأن ترشح وبنسب متفاوتة. وإنّه بالمقارنة بين حجم التجمع الهيدروكربوني وبين الكمية الرّاشحة منه فإنّ هذه الكمية تُعد أقل بكثير بالتناسب مع ذلك الحجم، وبالتالي فإنّ الإغلاق يُعد فعالاً ومحققاً لحجز التراكم الهيدروكربوني، وإنّ تلك الكمية الصغيرة من التسرب كافية من وجهة نظر جيوكيميائية لدى كشفها لأن تُعد شذوذاً ومؤشراً مهماً على وجود تراكم هيدروكربوني تحت سطحي.
- **ثانياً:** تتحرك الرشوحات الهيدروكربونية عبر مئات وآلاف الأمتار من سماكات رسوبية أعلى الخزان حتى في حال غياب وجود فوالق وصدوع، ويتم ذلك خلال زمن يُعد قصير نسبياً وعلى وجه الخصوص للمركبات الهيدروكربونية ذات الوزن الجزيئي المنخفض وقليلة الكثافة، إذ لا يُمكن للمركبات الهيدروكربونية ذات الوزن الجزيئي المرتفع الحركة شاقولياً نحو الأعلى بيسر وسهولة كما هو الحال بالنسبة للمركبات منخفضة الوزن الجزيئي، وإنّ ميكانيكية حركية كالانتشار قد اقتُرحت لتسويغ الحركة الشاقولية للهيدروكربون نحو الأعلى، إلّا أنّ آلية الطفو تُعد التفسير الأقوى للقوة الدافعة المسببة لتلك العملية. وإنّ معدلات تلك الهجرة أو الحركة لا يُمكن التكهن بها مسبقاً إلا أنّه يُمكن حسابها وهي متفاوتة جداً وتتراوح من أقل

من متر واحد في اليوم إلى أكثر من عشرات الأمتار في اليوم وخصوصاً في الحقول النفطية التي يكون فيها الهيدروكربون مدفوعاً بتيارات مائية جوفية.

- **<u>ثالثاً:</u>** نتيجة وصول الهيدروكربون بالرشح إلى البيئة السطحية او قرب السطحية فإنّ مجموعةً من التغيرات يُمكن أن تنتج في تلك البيئة.

تغيرات البيئة السطحية المؤشرة لوجود مصدر هيدروكربوني للرشوحات

1. ازدياد المركبات الهيدروكربونية حرارية النّشأة في الرسوبات قرب السطحية. ويُستنتج ذلك من تحليل غازات التربة.
2. إنّ الرشوحات الهيدروكربونية (كالرشوحات الغازية مثلاً) من شأنها أن تُحدث تغييراً في تركيب الرسوبات التي تخترقها كعمليات الفساد والتغيير في التركيب الفلزي للتربة قرب السطحية، أو تعديل الخواص الكهربائية والمغناطيسية لبعض الفلزات في الرسوبات.
3. إنّ الفعل البكتيري قد يتعزز بوجود مركبات هيدروكربونية معينة معزّزة للنشاط الميكروبي الذي يتغذى عليها.
4. يُمكن للغطاء النباتي أن يتأثر بوجود الهيدروكربون في التربة فيتعزز نمو أنواع معينة من النباتات فيكون بالتالي الغطاء النباتي وتوزعه مؤشراً على وجود الهيدروكربون وتوزعه.

يجري تجميع كل التغيرات السابقة و"نمذجتها" ومن ثم تُسقط ضمن خرائط ويُضاهى فيما بينها وإجراء عمليات ترابط مع التراكمات الهيدروكربونية العميقة.

إنّ استخدام التسربات المجهرية يُمثل أداةً في الاستكشاف البري. وهناك محاولات قد جرت من أجل أخذ التقنية باتجاه المسح البحري، وهناك بعض التقارير الإيجابية بهذا الخصوص. علماً أنّ الظروف المحيطة بالبيئات البحرية والصعوبات اللوجستية المرتبطة بإجراء مسح بحري وعلى وجه الخصوص في المياه العميقة تعيق الكشف عن التسربات المجهرية.

5.3 نماذج المسح الجيوكيميائي السطحي وتفسير الشذوذات Surface Geochemical Survey Patterns and Anomalies Interpretation

إنّ عمليات المسح الجيوكيميائي السطحي تتباين فيما بينها من حيث الشكل والحجم، فقد تجري على مقياس كبير يشمل مساحات شاسعة ويسمى مسح على نطاق إقليمي، أو قد يكون على مقياس صغير ويشمل دراسات استكشافية تفصيلية في مساحات محدودة وصولاً لنقاط محددة ويُسمى مسحاً على نطاق محلي.

فيما يخص المسح على المستوى الإقليمي فهو يُعد ذا أهمية وقيمة كبيرة لجهة إظهار الشذوذات الجيوكيميائية على مساحات واسعة إلّا أنّ ذلك يعني بالضرورة أن تُؤخذ عينات بحيث تغطي تلك المساحات الكبيرة تغطيةً مفصّلةً أو ذات معنى، وبالتالي فإنّ كثافة أخذ العينات يجب أن تكون كبيرة من أجل تقييم فعّال للرشوحات المحتملة في منطقة الدراسة إلّا أنّ ذلك من شأنه رفع التكلفة المادية للمشروع علاوةً على المدة والمجهود الإضافيين المطلوبين لإنجاز تلك التغطية. لذلك فإنّ الخبرة والدقة مطلوبتين للحد من تلك النفقات وبالتالي الانتقال إلى التركيز على القطاعات الأصغر والمحتملة مناطق للرشوحات الهيدروكربونية، ويتطلب ذلك وفرةً في المعطيات الجيولوجية تحت السطحية التي من شأنها إذا ما رُبطت جيداً بالمعطيات الجيوكيميائية السطحية الخروج بنتائج قيّمة. ويكون هنا شكل المسح وحجمه كبيرين كبراً كافياً ويشملان كل المنعكسات السطحية للبنيات والأهداف تحت السطحية المحتملة، ويشملان أيضاً الشذوذات المحتملة ضمن القطاعات ذات القاعدة الإقليمية.

وليتم ذلك العمل وليكون له معنى وقيمة فإنّ قيم القاعدة الإقليمية يجب أن تُحسب حساباً أقرب ما يكون للدقة والواقع وذلك من خلال أخذ عينات شاملة وكافية لمنطقة الدراسة، تُحلل وتُدرس ليوضع خط القاعدة أو الأساس، وتُحسب الدقة من خلال حساب نسبة الإشارة إلى الضجيج في التقنية الجيوكيميائية المستخدمة، وبالمحصلة فإنّ المقارنة بين الإشارات المحصول عليها وبين خط القاعدة تكشف لنا الإشارة الشاذة.

إنّ عملية الأخذ لكل عينة من عينات التحليل الجيوكيميائي تجري وفق معايير معروفة في الجيوكيمياء التحليلية فيما يخص كل عينة من العينات المأخوذة من الحقل للتحليل، تشمل:

1. عينات تُسمى شاهد حقلي Field blanks: ماء أو محلول خال من المحلَّل يُسكب في وعاء أخذ العينات في الحقل ويؤخذ مع العينات الحقلية. الهدف منه تقييم فيما إذا كان التلوث قد حدث في الحقل في أثناء أخذ العينة.
2. عينات تُسمى شاهد مخبري Laboratory blanks: محلول لا يحتوي على مادة محلَّلة. فالمادة المحلَّلة هي المادة التي يرغب الجيوكيميائي في تحليلها كمياً. ويُستخدم الشاهد في تحديد خط القاعدة في التجارب المخبرية أو وضعه. غالباً ما تكون مكوّنة من محلول منظِّم (Buffer) تنحل ضمنه المادة المراد تحليلها.
3. عينات تكرارية أو مكررة Replicate samples: هي عينات تُعد بتقسيم عينة متجانسة إلى عدة أقسام منفصلة ليكون كل قسم منها متجانساً وممثلاً للعينة الأصلية.
4. يُضاف إلى ذلك تحاليل مكرّرة Replicate analysis لعدد من العينات التي تقتضي طبيعتها أو شروط أخذها ذلك، وذلك من شأنه ضمان جودة المعطيات ودقة الدراسة. و يكون الهدف منها هو تقييم مدى ترابط نتائج التكرار بالنتائج التحليل الأصلية أو بنتائج أخرى سابقة.

ويُمكن إجمال شكل عمليات المسح الجيوكيميائي السطحي بنموذجين:

أ. نموذج المسح في سلسلة من الخطوط.
ب. نموذج المسح بطريقة الشبكة.

5.3.1 نموذج المسح في سلسلة من الخطوط Survey in Series of Lines

بحسب هذا النموذج تُحدد مسارات أو خطوط يجري وفقها أخذ سلسلة من العينات للتحليل الجيوكيميائي. وإنّ هذه الطريقة تُتبع عادةً في الحالات الآتية:

1. في حال كان بلوغ الهدف أو المنطقة المدروسة ليس باليسير.

2. التكلفة المادية المخصصة لذلك الهدف أو للمسح عامةً لا تعطي ذلك الهامش من الحرية في العمل.
3. في حال توفر معطيات جيوفيزيائية من شأنها أن تشكل بتكاملها مع المعطيات الجيوكيميائية صورة جيدة عمّا تحت السطح مثل بروفايلات المسح السيزمي ثنائي البعد 2D للمنطقة المدروسة.

وتكون كثافة أخذ العينات بحسب هذا النموذج كبيرة كبراً كافياً لتغطي الهدف (الذي يبدي الشذوذات) وما بعد الهدف (الذي يبدي قيم القاعدة الإقليمية).

5.3.2 نموذج المسح بطريقة الشبكة Survey in a Grid

يتشابه المسح وفق هذا النموذج مع النموذج السابق من حيث الخطوط العريضة أو الملامح العامة، إذ إنّ عملية المسح يجب أن تُغطي الهدف موضع الشك وكذلك القطاع الذي يسبقه والذي يليه لتبيان قيم القاعدة الإقليمية.

تُعمل شبكة مربعة على خريطة للمنقطة المدروسة (راجع ثانياً– المسح العام وبرنامج المسح – برنامج التنقيب الجيوكيميائي General Survey – Survey Program)، وتُسقط نتائج تحليل العينات مثل معطيات غاز التربة في تلك الخرائط في نقاط شبكية أو نقاط أخذ العينات على طول خطوط المقطع أو المقاطع المدروسة. تشتمل تلك المعطيات عادةً على تركيز الغازات C5–C1، وبطبيعة الحال تراكيز الغازات المستقلة، وأي نسب بين تلك الغازات تُحسب. تُفسر تلك النتائج. في بعض مخططات التفسير يُستبعد الميتان من الحسبان لأّنه يُمكن أن يكون ذو منشأ عضوي حيوي أو ذا منشأ حراري فيحدث تشويش في النتائج، ويُمكن اعتماده في حال جرى الفصل وتحديد تراكيز الميتان حراري المنشأ.

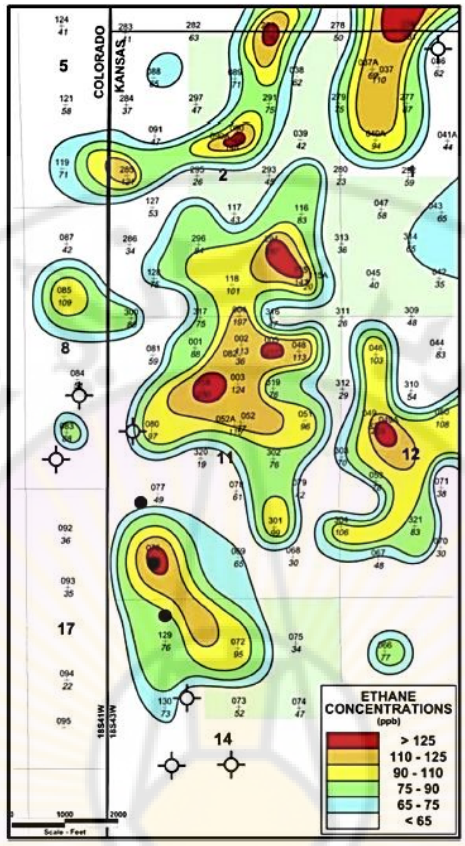
في نموذج الشبكة يُمكن إسقاط المعطيات على الخرائط بالشكلين الآتيين:

– خطوط "كونتور" (خطوط تساوي القيم) المعطيات، وقد تكون بشكل خطوط "كونتور" أو على هيئة ألوان، يُمكن أن تُرسم كجزء من عملية تحديد الشذوذات المحتملة كما هو موضح في الشكل 103.

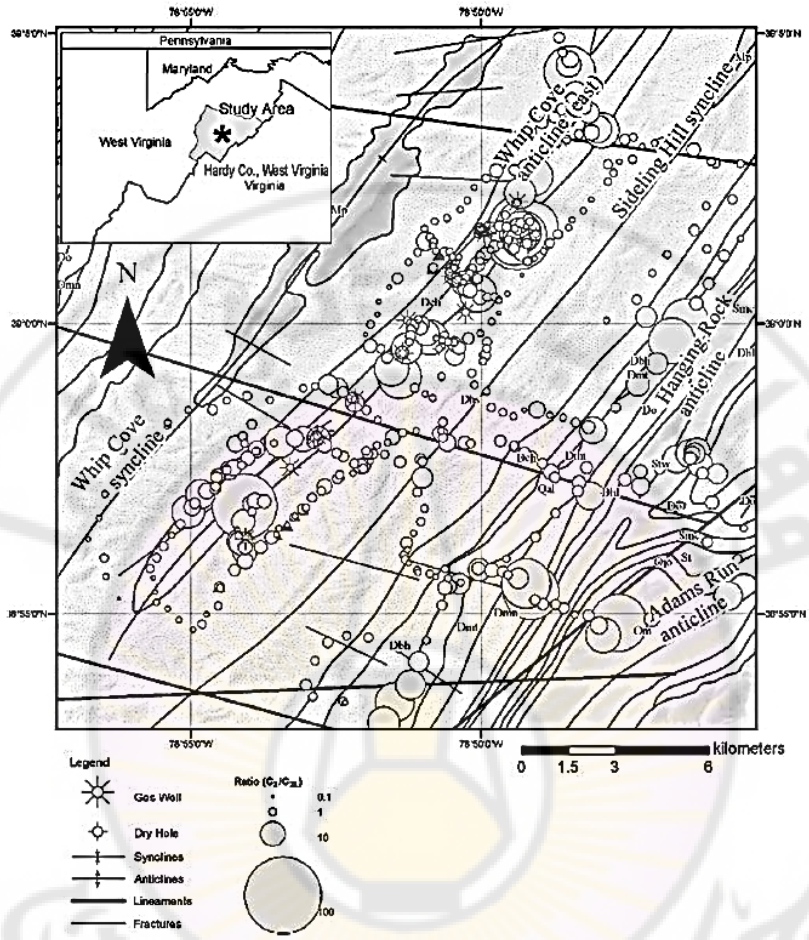
- خرائط توزع النقاط، تُستخدم في هذا النمط الدوائر (النقاط) في مكان أخذ العينة على الخريطة ليكون حجم الدائرة متناسباً مع شدّة المتغير المدروس (الشكل 104). وهي مفيدة أيضاً من أجل نماذج شبكية أخرى أو نماذج مقاطع أخرى.

إنّ كلاً من خرائط توزع "الكونتور" أو النقاط للمعطيات الجيوكيميائية السطحية يُمكن أن تُعزز تعزيزاً كبيراً إذا ما رُكبت على خرائط بنيوية تحت سطحية مناسبة.

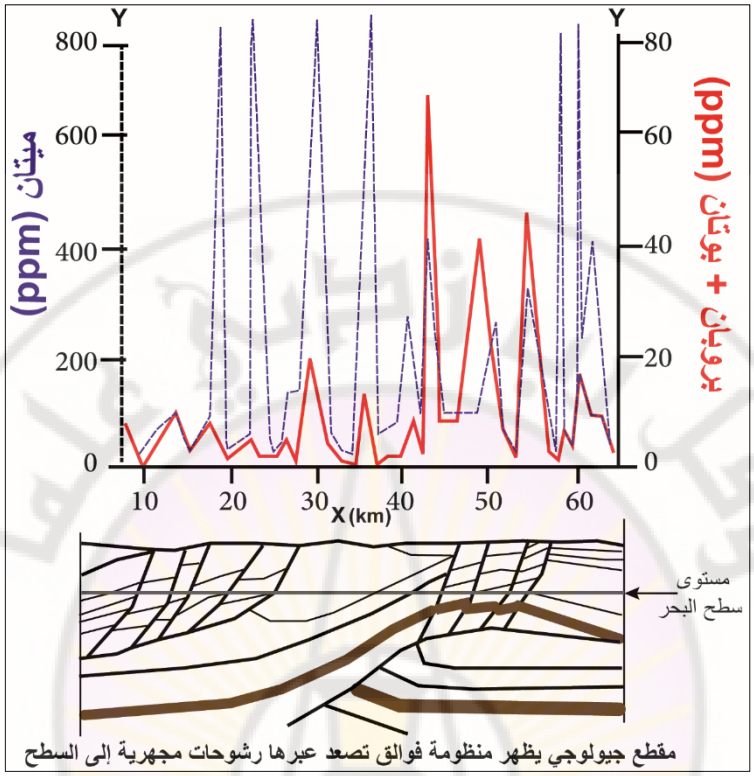
إضافةً إلى تلك الخرائط فإن إسقاطات X و Y، حيث X يُعبّر عن المسافة على طول المقطع و Y هي مقدار المتغير الخاضع للدراسة، يُمكن أن تكون مفيدة إفادةً كبيرةً كأدوات تظهير وتفسير. وإنّ متغيرات عديدة يُمكن إسقاطها على المحور X من أجل زيادة كمية المعطيات القابلة للمقارنة. إنّ هذا الإسقاط لِـ X و Y يُمكن أن يُزاوج بمقاطع جيولوجية عرضية تُسقط بنفس المقياس من أجل أن تسهم في تكامل الجيوكيمياء معّ الجيولوجيا كما في الشكل 105.



الشكل 103. مثال عن خريطة تساوي قيم غازات التربة (الإيتان على سبيل المثال).



الشكل 104. خريطة نقطية للنسبة إيتان/إيتيلين من غازات التربة. لاحظ أن هذه المعطيات الجيوكيميائية تتراكب على خريطة بنيوية.



الشكل 105. مقطع لمعطيات جيوكيميائية سطحية مسقطة على مخطط X–Y حيث X تمثل المسافة على طول المقطع و Y هو سعة الإشارة، في هذا المثال تم تمثيل الميتان بخط منقط والبروبان+البوتان بخط مستمر.

الشكل معدل. مصدر الصورة https://spu.edu.sy

5.4 أشكال الشذوذات الجيوكيميائية وتفسيرها Anomalies Patterns and Interpretation

عندما يُكشف عن التسربات المجهرية في الرسوبات السطحية أو قرب السطحية فإنه يكون هناك نوعان من الشذوذات الجيوكيميائية التي يُمكن أن نميزها بحسب الشكل الذي تأخذه، كما هو موضح في الشكل 106.

5.4.1 الشذوذ القممي Apical Anomaly

وهو الموضح على يسار الشكل 106، وهو نتيجة المسار المباشر للهيدروكربون نحو السطح الراشح فيكون الشذوذ مباشرةً فوق التجمعات الراشحة. وقد يُعبّر لحد كبير عن

شكل توزع الهيدروكربون وطريقته ضمن البنية الخازنة خصوصاً في حال غياب العوائق أو الحواجز على طريق هجرة تلك الرشوحات نحو السطح.

5.4.2 الشذوذ على شكل هالة Halo Anomaly

والموضح على يمين الشكل 106، وهو نتيجة ترسب التمعدنات أو الفلزات المحفَّز بالتسرب مباشرةً فوق التجمعات الرشاحة. إنّ هذه التغيرات في الرسوبات تحرف هجرة الهيدروكربون الرأسية بالقرب من نطاق الترسب ليتمظهر الشذوذ عند حواف التراكم أو التجمع المتسرب. وتكون النتيجة أنّ شكل الشذوذ لا يعكس الصورة الفعلية لشكل توزع الهيدروكربون وطريقته ضمن البنية الخازنة. لذلك لابدّ من مراعاة التغيرات قرب السطحية التي قد تحصل في التربة نتيجة التفاعلات التي يُحدثها الهيدروكربون الراشح والتبدّلات الفلزية والتركيبية التي تطرأ على تلك التربة في ذلك النطاق مثل ترسُّب الكربونات أو السولفيدات.



الشكل 106. النمطين من الشذوذات الجيوكيميائية للتسربات المجهرية.

5.5 طرق تمييز الشذوذات متناهية الصغر Microseepage Anomalies Recognition

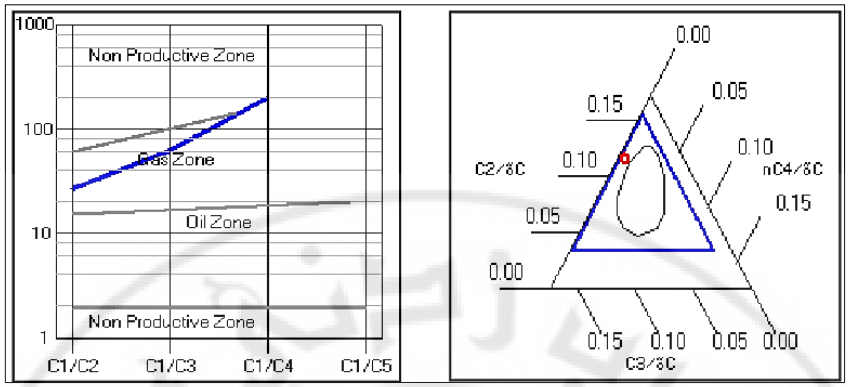
يجب الوضع في الحسبان أنّ التعرف إلى الشذوذات ليس بالأمر السهل دائماً. إلّا أنّ الازدياد في تراكيز الهيدروكربون الغازي في التربة ليتجاوز قيم القاعدة الإقليمية هو أكبر مؤشر على وجود الرشوحات. علماً أن تراكيز القاعدة الإقليمية تتطلب أن تُحسب في المناطق على الخرائط حيث لا تسربات منتظرة أو متوقعة.

إنّ قيم التراكيز النموذجية للقاعدة الإقليمية من غازات التربة هي عادةً بضعة أجزاء بالمليون ppm. إلّا أنّ الإشكاليات يُمكن أن تنشأ عندما تكون قيم الإشارة خارج مناطق القاعدة (أي في نطاق الرشوحات المحتملة) هي أيضاً صغيرة، وتبلغ فقط ضعفين أو ثلاثة أضعاف قيم القاعدة. إذا ما أخذنا بالحسبان الأخطاء المتعلقة بعملية اخذ العينات وأخطاء التحليل، إضافةً إلى بعض التفاوت في قيم القاعدة الإقليمية، فإنّه ببساطة سيكون التعرف إلى الشذوذ أو نحديده في المعطيات ذات التراكيز المتدنية ليس سهلاً في بعض الأحيان.

ومن أجل الإسهام في تحديد الشذوذات أو تشخيصا في إشارة الهيدروكربون فإنّ عملية نَسب الغازات بعضها إلى بعض يُمكن أن تكون مفيدة. في مثل هكذا حالة فإنّ التغيرات في النسب يُمكن أن تستخدم من أجل تحديد الاختلافات في مصدر إشارة الهيدروكربون. بعضاً من النسب التي يُمكن استخدامها تشتمل على النسبة المئوية للغاز الرطب، ونسب بيكلسر Pixler ratios، والنسبة C2/C3، و iC4/nC4. ومن جديد، فإنّ النسب يجب أن تُقارن مع إشارة القاعدة للمنطقة المدروسة.

غالباً ما تُمثل المعطيات أيضاً في مخطط بيكسلر Pixler Plot (أخذ قيم الغاز نقطة بنقطة عند كل عمق وحساب النسب C1/C2, C1/C3, C1/C4, و C1/C5) وإسقاطها في مخطط نصف لوغاريتمي أو ببساطة في مخطط تقاطعي Cross-plot[6] من أجل الحصول على رؤية إضافية (الشكل)107. وإذا ما توفرت أيضاً معطيات نظائرية عن الغازات فإنّه من الممكن تطبيق مخططات تفسير نظائر الغاز المَرجع من أجل فصل الغاز ذي المنشأ الحيوي عن الغاز ذي المنشأ الحراري.

[6] مخطط يقارن بين متغيرين أو أكثر تم قياسهما في مكان واحد (نقطة واحدة) أو في وقت واحد. مثال المسامية والنفاذية، النيوترونية والمسامية في نقاط معينة من الصخر.



الشكل 107. مخطط نسب بيكسلر Pixler Ratios (يسار الشكل)، ومخطط مثلثي لنسب الغاز Gas Ratios (يمين الشكل). يُعبر الشكل عن تحرّي أصل الغاز الخاضع للتحليل. (Tumbarinu et al. 2016)

محدوديات الطريقة Limitations

مع أن فرضية أنّ الإغلاقات قد تكون غير مُحكمة وتسمح لحد معين بالرشوحات غير صعبة القبول، إلّا أنّ قابلية المواد الهيدروكربونية الراشحة لأن تهاجر رأسياً وتصل إلى السطح بكميات قابلة للاكتشاف هو شيء غالباً ما يكون صعب القبول. إذا ما كان الرشح سوف يبلغ السطح ويكون قابلاً للاكتشاف يجب أن يعتمد على كمية الهيدروكربون المتسرب والعوامل الجيولوجية الحاضنة. فنطاقات الفوالق والشقوق، وكذلك الرسوبات ذات المسامية والنفاذية من شأنها أن توفر مسارات ذات مقاومة متدنية لهجرة الهيدروكربون وتحرفهم عن هجرتهم الرأسية، وإنّ الرسوبات ذات "السّماحية" أو النفوذية المنخفضة جداً يُمكن أن تشكل حواجز. كذلك الأمر فإنّ جريان المياه الجوفية بين التراكمات المتسربة والسطح يُمكن أن تُقلص وتحرف هذه الهجرة الرأسية معيقةً بذلك تشكل شذوذات قرب سطحية واضحة المعالم.

ونتيجة لتلك العوامل، فإنّ تفسيرات الجيوكيمياء السطحية للتسربات المجهرية لا يُمكن التعامل معها وحيدة بمفردها. بل إنّه من اللازم أن تتكامل تلك المعطيات مع المعطيات الاستكشافية الأخرى، ويكون بالتالي لهذه التفسيرات معنى جيولوجي واضح. إذا لم يكن ذلك، فإنّ لتلك المعطيات قيمة ضعيفة في برنامج الاستكشاف أو في مجموع التحاليل البترولية.

وقل رب زدني علما
Damascus University

المراجع العربية

مصطفى عتقي. (1981). الجيوكيمياء 2. مطبوعات جامعة دمشق.

المراجع الأجنبية

Baghdadi, B. (2013). Geochimie Analytique et Prospection: Application aux Roches Mantelliques de Type Peridotitique. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie UPMC – Sorbonne Universités. Paris – France.

Balaram, V., and Sawant, S. S. (2022). Indicator Minerals, Pathfinder Elements, and Portable Analytical Instruments in Mineral Exploration Studies. Minerals. 12, 394.

Bates, R. L. and Jackson, J. A. (Eds) (1984). Dictionary of Geological Terms. New York: Anchor Books. A Division of Random Hous. Inc.

Etiope, G. (2015). Seepage in Field Geology and Petroleum Exploration. In: Natural Gas Seepage. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14601-0_5.

Fletcher, W. (2013). Analytical Methods in Geochemical Prospecting. Netherlands: Elsevier Science.

Ginzburg, I. I. (1960). Principles of Geochemical Prospecting: Techniques of Prospecting for Non-ferrous Ores and Rare Metals. United Kingdom: Pergamon Press.

Green, J. (1959). Geochemical Table of the Elements for 1959. Geological Society of America Bulletin, Volume 70, p. 1127–1183.

Hawkes, H. E. (1957). Principles of Geochemical Prospecting: U.S. Geological Survey Bulletin 1000F, p. 225–355.

Hawkes, H. E. and Webb, J. S. (1962). Geochemistry in Mineral Exploration. New York and Evanston. 415 pp. in Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 27, Issue 6, p. 715–716.

Meyer, W. T., Theobald, P. K., Jr., and Bloom, H. (1979). Stream Sediment Geochemistry. in Hood, P. C. (ed.), Geophysics and Geochemistry in the Search for Metallic Ores: Geological Sutvey of Canada, Economic Geology Report 31, PP 411-434.

Rasheed, M. A., Rao, P. L. S., Annapurna, B. and Hasan, S. Z. (2015). Implication of Soil Gas Method for Prospecting of Hydrocarbon Microseepag. International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPPE). 1, 1, PP 31-41.

Tumbarinu, O. E., Tapia, R. J., Farias, Y. B., Orozco, J. A., Martins, A. Am., Torres, M. A., Arias Cprrea, J. (2016). Integration of Mud Logging and Advanced Wireline Log Data in Formation Evaluation. A Case Study from an Exploratory Well in Venezuela. Society of Petroleum Engineer. SPE Trinidad and Tobago Section Energy Resources Conference held in Port of Spain, Trinidad and Tobago, 13-15 June 2016.

Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. Geological Society of America, Bulletin 72: 175-192.

Webb, J. S., and Howarth, R. J. (1979). Regional Geochemical Mapping. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences, 288(1026), 81-93.

مواقع إلكترونية

https://www.semanticscholar.org/

https://spu.edu.sy/downloads/files/1536377597_Petroleum%20Geochemistry%202.pdf

https://.link.springer.com

https://www.usgs.gov/

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

اللجنة العلمية

أ. د. نهاد بهوي قسم الجيولوجيا – كلية العلوم – جامعة دمشق

أ. م. د. جريس شاهين قسم الجيولوجيا – كلية العلوم – جامعة دمشق

أ. م. د. فيروز المهنا قسم الجيولوجيا – كلية العلوم – جامعة دمشق

المدقّق اللغوي

د. محمود سالم محمد قسم اللغة العربية وآدابها – كلية الآداب والعلوم الإنسانية – جامعة دمشق

حقوق الطبع والنشر والترجمة محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات