جامعة الموصل
كلية الزراعة والغابات

استخدامُ المفاهيمِ الكيميائيَّةِ والمعدنيَّةِ في وصفِ تحوُّلاتِ معادنِ الكاربوناتِ بتأثيرِ نوعيةِ مياهٍ مختلفةٍ في بعضِ التُّربِ الكلسيَّةِ لشمالي العراقِ

رؤى نوفل نافع الشماع

أُطروحة دكتوراه
علوم التربة والموارد المائية

إشراف
الدكتور حازم محمود أحمد
أستاذ مساعد

1445هـ 2023 م

الخلاصة

تضمن البحث عشرة مواقع تختلف في محتواها من معادن الكاربونات والنسجة مختارة من شمالي العراق تمثل ترب ذات طبيعة كلسية تتمثل بـ (زاويتا ، اتروش ، باسطكي ، زاخو ، حرير ، شقلاوة ، دوكان ، جوارتا ، سماقولي ، عقرة) بثلاث اعماق (0 – 20) ، (20 – 50) ، (50 – 80) سم لدراسة التغيرات والتحولات التي تصاحب معادن الكاربونات في التربة عند اضافة مياه مختلفة القوة الايونية لها من حيث المدخل الثرموديناميكي والمدخل الحركي لهذه التحولات مع استخدام تقنية XRF لتحديد النسبة المئوية للعناصر ، النسبة المئوية لاكاسيد العناصر ، النسب الجزيئية بين الاكاسيد ، كذلك استخدام XRD للتعرف على سلوك معادن الكاربونات في التربة تجاه هذه المياه الثلاثة (ماء كلوريدي ، ماء كبريتي ، ماء نهر دجلة) . وتم الحصول على النتائج التالية:

- اظهرت نتائج الاتزان الثرموديناميكي ان معامل الفعالية لـ Ca^{++} ، Mg^{++}، Fe^{++}، Zn^{++} في ماء نهر دجلة والماء المخلوط كان عالياً وصل الى أعلى قيمة (0.85) و(0.83) في كلا النوعين من الماء على التوالي مقارنة مع الماء الكبريتي والماء الكلوريدي ، وأعطى الماء المخلوط أعلى فعالية لـ Ca و Mg (10.54) و (6.49) مول.لتر$^{-1}$ على التوالي ، وأعطى ماء نهر دجلة اعلى فعالية لـ Fe و Zn بلغت (0.54) و (0.024) مول.لتر$^{-1}$على التوالي .
- اوضحت نتائج الاوميكا (Ω) ان معادن الكاربونات أمكن ترتيبها من الاكثر ترسيباً الى الاقل ترسيباً حسب نوع الماء المستخدم :

  ماء كلوريدي : كالسايت – سديرايت – دولومايت – سمشونايت – مغنيسايت .

  ماء كبريتي : سديرايت – كالسايت – دولومايت – سمشونايت – مغنيسايت .

  ماء نهر دجلة : سديرايت – كالسايت – دولومايت – سمشونايت – مغنيسايت .

  وبينت نتائج دليل الاشباع (SI) أن معدن الكالسايت والسديرايت كانا اكثر ترسيباً مع الماء الكلوريدي (6.07) و(6.08) على التوالي ، ومعدن السديرايت أكثر ترسيباً مع ماء نهر دجلة (7.52) والماء الكبريتي (6.99) ، وكان معدن الكالسايت والسديرايت اكثر ترسيباً مع الماء المخلوط (7.07) و (7.56) على التوالي .
- اشارت نتائج مخططات الاذابة لمعادن الكاربونات ان معدن الكالسايت يتحكم بسلوك الكالسيوم ، ومعدن المغنيسايت يتحكم بسلوك المغنيسيوم ، ومعدن السديرايت يتحكم

بسلوك الحديد ، ومعدن السمثسونايت يتحكم بسلوك الزنك في ترب الدراسة من حيث الاذابة والترسيب .

- اظهرت نتائج المدخل الحركي لمنحنى مسار تحول معادن الكاربونات أن منحنى معدن الكالسايت ظهر بشكل واضح مع الماء الكلوريدي للأعماق الثلاثة لترب الدراسة مقارنة مع الماء الكبريتي وماء نهر دجلة في ترب أتروش وعقرة وشقلاوة ودوكان وجوارتا ، كما ظهر مسار التحول والتغير لمعدن المغنيسايت بشكل واضح ايضاً في مواقع الترب الخمسة مع ملاحظة حصول تداخل لمنحنى مسار الماء الكبريتي وماء نهر دجلة ولوحظ ايضاً ان منحنى معدن الدولومايت كان اكثر وضوحاً مع الماء الكلوريدي اضافة الى ذلك حصل تداخل لمنحنى مسار الدولومايت مع الماء الكبريتي وماء نهر دجلة . أما مسار التحول لمعدن السديرايت فقد اختلف عن الكالسايت والمغنيسايت والدولومايت اي لم يكن بشكل واضح ولكن غلب عليه التداخل في المياه الثلاثة للترب الخمسة ، كذلك بالنسبة لمسار التحول لمعدن السمثسونايت فقد حدث تداخل لمنحنى هذا المعدن مع المياه الثلاثة وللأعماق الثلاثة للترب الخمسة .
- بينت نتائج معامل سرعة التحول او الذوبان لمعادن الكاربونات أن معدن الكالسايت أعطى معامل سرعة تحول مع الماء الكلوريدي للترب الخمسة ($10^{-4} \times 343$ ساعة$^{-1}$) ، والمغنيسايت امتلك اقصى معامل سرعة تحول في الماء الكبريتي ($10^{-4} \times 356$ ساعة$^{-1}$) ، والدولومايت اعلى معامل سرعة تحول او ذوبان في الماء الكلوريدي ($10^{-4} \times 366$ ساعة$^{-1}$) ، والسديرايت اعلى معامل سرعة تحول او ذوبان في الماء الكلوريدي (247×10^{-4} ساعة$^{-1}$) .
- أوضحت نتائج الاشعة السينية XRF ان الكالسيوم ظهر عند اعلى نسبة مئوية (22.2%) و(21.9%) و (21.7%) في الماء الكبريتي وماء نهر دجلة والماء الكلوريدي على التوالي ، والمغنيسيوم عند (11.5%) و (11.3%) و (10.9%) في الماء الكبريتي والكلوريدي وماء نهر دجلة على التوالي.
- أظهرت النتائج أيضاً أن CaO% بلغت عند أعلى قيمة (31.08%) و (30.66%) و (30.38%) مع الماء الكبريتي وماء نهر دجلة والماء الكلوريدي على التوالي و MgO% عند أعلى قيمة (19.55%) و (19.21%) و (18.53%) مع الماء الكبريتي

Summary

Different locations were chosen from northern Iraq representing calcareous soils included (Zawita, Atrush, Bastaki, Zakho, Harir, Shaqlawa, Dukan, Jawarta, Samaquli, Aqrah) with three depths (0-20), (20-50), (50-80) cm to study the changes and transformations of carbonate minerals in the soil when adding water of different ionic strength in order to applicate thermodynamic and kinetic approach of these transformations using XRF analysis to measure the % of elements, % oxides of elements, the molar ratios between the oxides, as well as the using XRD to identify the carbonate minerals in the soil after using these waters.

The results of thermodynamic equilibrium showed that the effectiveness coefficient of Ca, Mg, Fe, Zn in the water of the Tigris River and the mixed water was high, reaching the highest value (0.85) and (0.83) in both types of water, respectively, compared with sulfuric water and chloride water. Mixed water had the highest activity for Ca and Mg (10.54) and (6.49) $mol.l^{-1}$, respectively, and Tigris River water gave the highest activity for Fe and Zn, which reached to (0.54) and (0.024) $mol.l^{-1}$, respectively.

The omega (Ω) results showed that the carbonate minerals could be arranged from the most precipitated to the least precipitated according to the type of water used:

Chloride water: calcite - siderite - dolomite - smithsonite - magnesite.

Sulfur water: siderite - calcite - dolomite - smithsonite - magnesite.

Tigris River water: siderite - calcite - dolomite - smithsonite - magnesite.

The results of the saturation index (SI) showed that calcite and siderite were more precipitated with chloride water (6.07) and (6.08) respectively, and siderite

mineral was more precipitated with Tigris River water (7.52) and sulfur water (6.99), and calcite and siderite were more precipitated with mixed water (7.07) and (7.56), respectively.

The results of solubility diagram indicated that calcite mineral controls the behavior of calcium, magnesite control the behavior of magnesium , siderite mineral controls the behavior of iron, and smithsonite mineral control the behavior of zinc in these soils.

The behavior of carbonate minerals due to kinetic approach showed that calcite appeared clearly with chloride water at the three depths compared with sulfur water and Tigris river water in the soils of (Atrush, Aqrah, Shaqlawa, Dukan , Jwarta) , also the behavior of magnesite transformation appeared clearly in the five locations , therefor there was an interference between sulfur water and Tigris river water , and it was also noted that the behavior of dolomite was more clear with chloride water , in addition there was an interference between sulfur water and Tigris river water for dolomite behavior . As for the pathway of siderite mineral , it differed from that of calcite , magnesite and dolomite , were not clear but it was dominated by interference in the three waters . Likewise , with regard to the solubility pathway of smithsonite mineral , because there was an interference of this mineral with the three waters in these soil .

siderite mineral, it differed from that of calcite, magnesite, and dolomite, i.e. it was not clear, but it was dominated by interference in the three waters of the five soils. Likewise, with regard to the transformation path of the smithsonite mineral, there was an overlap of the curve of this mineral with the three waters and the three depths of the five soils.

The results showed that calcite give a high rate coefficient for dissolution with chloride water for all soils reached to (343×10^{-4} hr $^{-1}$) , and magnesite had maximum rate in sulfur water (356×10^{-4} hr $^{-1}$) , but dolomite has the highest

rate of dissolution in chloride water (366×10^{-4} hr^{-1}) , and siderite has the highest rate of dissolution in chloride water (247×10^{-4} hr^{-1}).

XRF results showed that calcium appeared at the highest percentage (22.2%), (21.9%) , (21.7%) in sulfur water, Tigris River water, chloride water, respectively, magnesium at (11.5%) , (11.3%) , (10.9%) in the sulfur , chloride waters and the Tigris River water, respectively. The results also stated that CaO% reached the highest value (31.08%), (30.66%), (30.38%) with sulfur water, Tigris River water, and chloride water, respectively, and MgO% reached the highest value (19.55%) (19.21%) , (18.53%) with sulfur water , chloride water , Tigris River water, respectively, and FeO% at the highest value (7.67%) , (7.02%) , (6.64%) in chloride water , sulfur water , Tigris River water, respectively, and ZnO% at the highest value The value of (46.9×10^{-3}%) , (33.8×10^{-3} %) , (33.1×10^{-3} %) in chloride water, Tigris River water and sulfur water, respectively.

The results of the molar ratios between the oxides indicated that the ratio between SiO_2/R_2O_3 considered a criteria for the occurrence of weathering and transformation of minerals in the soil , as the low ratios (1.37 - Tigris River water), (2.74 - chloride water) and (2.88 - sulfur water) indicate the occurrence of Weathering intensity , unlike the high percentages , As for the CaO + MgO / Al_2O_3 ratio, its increase means that Ca and Mg are leached out in the soil system, where it reached at highest value (8.77 - Tigris River water), (7.87 - sulfuric water) and (7.29 - chloride water) , and the molar ratio of CaO/MgO% shows the extent of the transformation of the carbonate minerals that include Ca and Mg, as it reached at highest value (6.42 - chloride water), (6.57 - sulfur water) and (6.63 - Tigris river water).

The results of (XRD) for carbonate minerals in thees soils showed the presence of dolomite and calcite minerals in high quantities before using water

of different ionic strengths, but after using them, a predominance of calcite, dolomite and nesquhonite appeared in the soil of Atrush and in the soil of Aqrah, the presence of calcite, dolomite and nesquhonite before and after using different ionic strengths While the minerals magnesite, siderite, and smithsonite minerals did not appear. As for the Shaqlawa soil, dolomite, calcite and nesquhonite minerals were found before and after using this water with the absence of other carbonate minerals. The same minerals above also appeared before and after using water in Dokan soil (calcite - dolomite - nesquhonite). Calcite and nesquhonite were present before and after the use of this water in the Jwarta soil, with disappearance of dolomite, magnesite, siderite, and smithsonite minerals .

University of Mosul
College of Agriculture
and Forestry

USE OF SOME CHEMICAL AND MINERALOGICAL CONCEPTS IN DESCRIPTION OF CARBONATE MINERALS TRANSFORMATION BY EFFECT OF DIFFERENT WATER IN SOME CALCAREOUS SOILS NORTHERN IRAQ

Ruaa Nawfal Nafea Al-Shamaa

Ph.D Thesis

Soil Sciences and Water Resources

Supervised by
Dr. Hazim Mahmood Ahmed
Assistant professor

2023 A.D. **1445 A.H.**