

## التوزيع الجيوكيميائي للكاديوم في التكوينات الجيولوجية (المايوسين -

## البلايوسين) والمنكشفة في منطقة جمبور، محافظة كركوك/شمالى العراق.

حسن احمد علي الجميلي<sup>1</sup>، أحمد حسين مجيد الحمداني<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> قسم الجيولوجيا التطبيقية، كلية العلوم، جامعة كركوك، كركوك، العراق.

<sup>1</sup>hassanalauk@uokirkuk.edu.iq, <sup>2</sup>hussenahmed844@yahoo.com

### المخلص

اشتملت الدراسة الحالية على التوزيع الجيوكيميائي لعنصر الكاديوم في بعض التكوينات الجيولوجية المنكشفة في محافظة كركوك شمالى العراق. تم اخذ 15 نموذجاً من المكاشف الصخرية والمتمثلة بتكوين الفتحة ( Middle Miocene)، انجانة (Upper Miocene)، والمقدادية (Upper Miocene-Pliocene)، وبواقع 5 نماذج لكل تكوين. تم استخدام تقنية بلازما مزدوجة الحث (ICP-MS) الموجودة في مختبرات فانكوفر في كندا لقياس تركيز الكاديوم والعناصر الكيميائية الاخرى في منطقة الدراسة. بلغ معدل تركيز الكاديوم في مكونات التكوينات الجيولوجية المدروسة والمتمثلة بالفتحة، وانجانة والمقدادية الى (0.117 ppm)، (0.149 ppm) و(0.194 ppm) على التوالي وهو اقل مما منشور عالمياً باستثناء طبقة الرمل الحصوي (Pebbly Sandstone) الموجودة في تكوين المقدادية، اذ تجاوز تركيزه فيها عن ما هو منشور عالمياً.

الكلمات الدالة: الكاديوم، الجيوكيمياء، كركوك، العراق.

## **Geochemical distribution of Cadmium in geological formation (Miocene- Pliocene) Outcropped in Jambur area , Kirkuk Government /Northern IRAQ**

Hassan A. A. Al-Jumaily<sup>1</sup>, Ahmed Hussain Alhamdany<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Department of Applied Geology, College of Science, Kirkuk University, Kirkuk, Iraq.

<sup>1</sup>[hassanalauk@uokirkuk.edu.iq](mailto:hassanalauk@uokirkuk.edu.iq), <sup>2</sup>[hussenahmed844@yahoo.com](mailto:hussenahmed844@yahoo.com)

### **Abstract**

The study deals with geochemical distribution of cadmium ion in some geological formations outcropped, in Kirkuk area, Northern Iraq. Fifteen samples were taken from Fatha (Middle Miocene), Injana (Upper Miocene), Mukdadiya (Upper Miocene-Pliocene) Formation (5) samples from each formation were collected. Induced coupled plasma (ICP-MS) method used to measure the Cd ion concentration and other elements. Analysis done at Vancouver labs in Canada. Cadmium (Cd) ion concentration in Fatha, Injana and Mukdadiya formations are 0.117, 0.149 and 0.194 ppm respectively, which is below that internationally reported value except the pebbly sand unit of Mukdadiya Formation which have values above the international recorded.

**Keywords:** Cadmium, geochemistry, Kirkuk, Iraq.

## 1. المقدمة

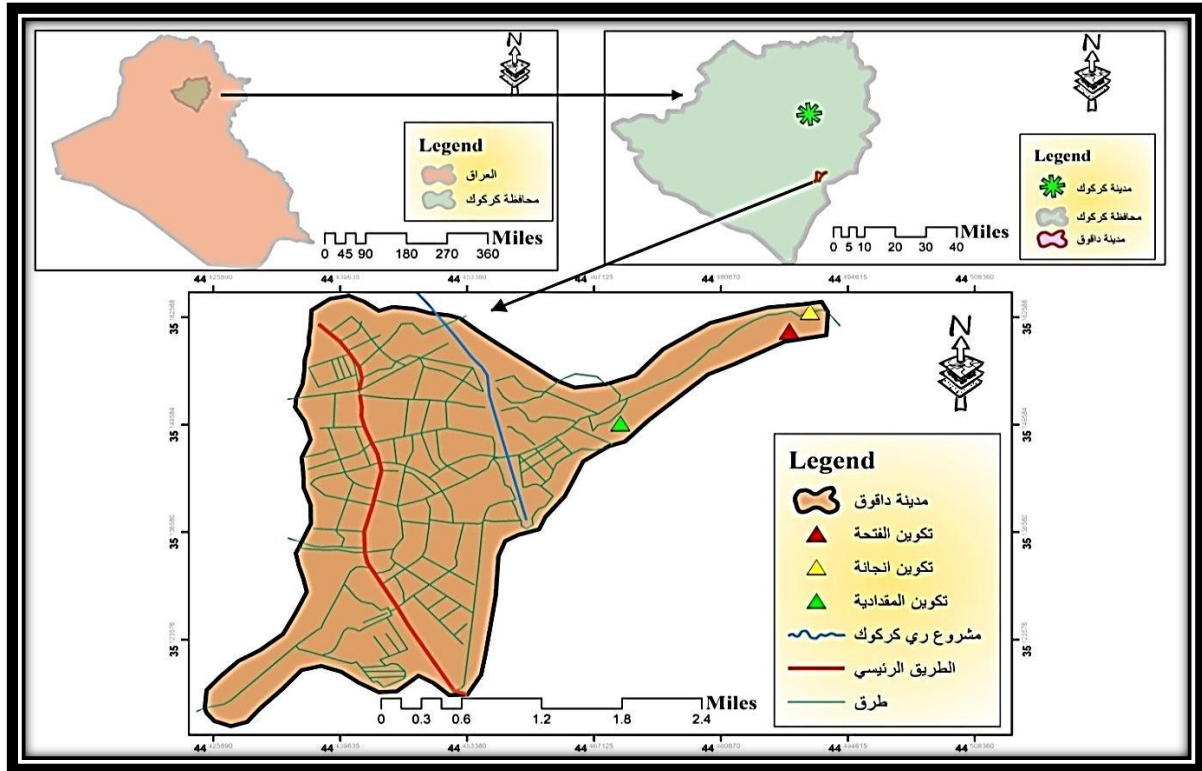
أن الكاديوم من بين العناصر الثقيلة اجتذب أكبر قدر من الاهتمام في الدراسات المتعلقة بالتربة والصخور والنبات بسبب حركته في هذه الأنطقة البيئية من جهة وسميته المحتملة للإنسان من جهة أخرى [1]. والكاديوم من العناصر الكيميائية القليلة الانتشار في الطبيعة فضلاً عن تراكيزه النادرة في الصخور والرواسب والمياه والغلاف الجوي، ولوحظ انتشاره وزيادة تركيزه في المناطق الصناعية والزراعية [2]. تعد الصخور الفوسفاتية بشكل عام والصخور الفوسفاتية البحرية بشكل خاص من أكثر الصخور اغتذاءً به وذلك كونه مصدر هذه الصخور هي بعض الأحياء البحرية الغنية بعنصر الكاديوم [3]. بما أن نصف القطر الأيوني للكاديوم كبير نسبياً ( $99 \text{ A}^\circ$ ) فإنه يدخل في تبلور كثير من المعادن، فمثلاً يدخل في تبلور معادن الزنك، والمعادن الفيرومغنيسية (Ferro magnesia mineral) [4]. يعد معدن السفيرايت (Sphalerite ;  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ ) هو المعدن الرئيسي للكاديوم في الطبيعة، كما يوجد بشكل ثانوي في معادن الزنك سيميشونيت ( $\text{Smithsonite ; ZnCO}_3$ )، وأكاسيد الحديد والمنغنيز المائية التي تتكون في مناطق رواسب الزنك [5]. أن الكاديوم له سلوك جيوكيميائي جالكوفيلي (Chalcophile) حسب تصنيف Goldschmidt [6] وقد يترافق في أطوار المعادن الكبريتيدية (Sulphides) كما في معادن غرينوكايت ( $\text{Greenockit ; CdS}$ )، والهولائيت (Howleyite  $\text{CdS}$ ;)، كما يتواجد في الصخور بأطوار معادن مستقلة منها كادموسيلات ( $\text{Cadmoselite ; CdSe}$ )، مونتيوناييت ( $\text{Monteponite ; CdO}$ )، وأوتافايت ( $\text{Otavite ; CdS}$ )، سوكوفايت ( $\text{Sukovite ; (Hg , Cd)S}$ ) [7]. يتأثر تركيز الكاديوم في التربة الطبيعية إلى حد كبير بالصخور الأم، إذ تتراوح مديات تركيزه في التربة المشتقة من الصخور النارية ( $0.01 - 0.30 \text{ ppm}$ ) والصخور المتحولة ( $0.1 - 1.0 \text{ ppm}$ ) بينما يكون في التربة المشتقة من الصخور الرسوبية بمديات اعلى ( $0.3 - 11.0 \text{ ppm}$ ) [8]. إن تركيزه في الصخور الرسوبية يكون أعلى ما يمكن في صخرة (Blak shale) إذ يصل إلى ( $24 \text{ ppm}$ ) أي يكون أعلى معدل له في الطبيعة [8].

هناك ندرة في بيانات توزيع الكاديوم في المكاشف الصخرية ضمن التكاوين الجيولوجية في محافظة كركوك بشكل خاص والعراق بشكل عام، لذلك فإنّ رصد وتقييم تراكيز الكاديوم في الصخور الرسوبية وعلى الاخص في هذه التكاوين المنكشفة في منطقة الدراسة قد يساهم في الفهم الفعال للعمليات الجيوكيميائية، ومدى تأثير صخور الأم على التربة

والنباتات بشكل عام, فأن البحث الحالي يهدف الى معرفة التوزيع الجيوكيميائي له في صخور منطقة الدراسة والمتمثلة بتكاوين الفتحة وانجانة و المقدادية وعلاقته مع العناصر الكيميائية الاخرى.

## 2. موقع وجيولوجية منطقة الدراسة

تقع منطقة الدراسة في الجزء الجنوب الشرقي لمركز مدينة كركوك، ضمن خطي طول ( $44^{\circ}$  -  $44^{\circ} 28' 56.54''$  E) و  $26' 46.54''$  ودائرتي عرض ( $35^{\circ} 9' 20.6''$  N -  $35^{\circ} 7' 10.3''$ ) وبمسافة تبعد (35) كم جنوب شرق مركز المحافظة، وبمسافة تبعد (225) كم شمال شرق عن العاصمة بغداد، شكل 1. إن مدينة كركوك مغطاة بعدة تكاوين جيولوجية تتراوح أعمارها بزم (Middle- Upper Miocene) [9]. ومن اهم التكاوين الجيولوجية المتكشفة في كركوك من الأقدم إلى الأحدث هي:



شكل 1: موقع منطقة الدراسة موضح عليها مواقع النمذجة.

### 1.2 تكوين الفتحة:

يتكون من تعاقبات لصخور الحجر الجيري مع الاطيان مع وجود عدسات من الجبسم والانهايدرايت فضلاً عن وجود قطع من المدملاكات [10]. كما يحتوي على طبقة من (Saliferous) وهي طبقة صخرية أو فتاتية تحتوي على كثير من

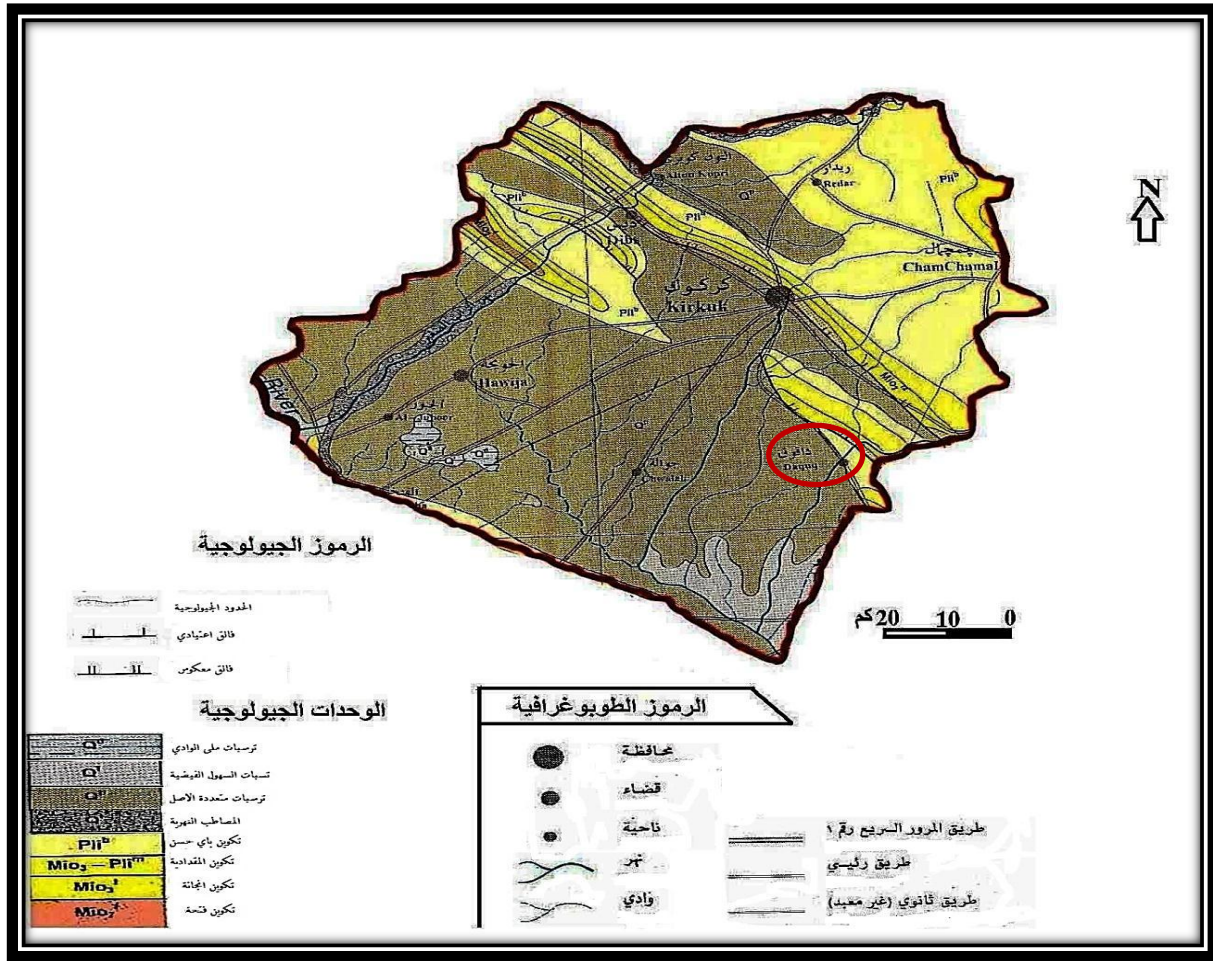
الانهايدرليت والأملاح مع كميات قليلة من الحجر الغريني والطيني وقطع قليلة من الحجر الجيري فضلا عن احتواءه على طبقات حمراء اللون هي عبارة عن صخور (Mudstone , Siltstone).

## 2.2 تكوين انجانة:

ان الوحدات الأساسية لهذا التكوين هي صخور فتاتية (Clastic rocks)، تتألف من طبقات الحجر الرملي (Sandstone)، (Mudstone) حمراء أو بنية اللون وتتخللها بعض الطبقات من الحجر الغريني الأرجوانية اللون، ويحتوي تكوين انجانة على طبقة رقيقة من gypsum وتكون بسلك (20cm) فقط [9]. تزداد خشونة حبيبات التكوين كلما اتجهنا الى الأعلى، حيث يكون الجزء العلوي معظمه حجراً رملياً، وتكون الحبيبات الناعمة من الطين والغرين والمكونات الكلسية في الجزء السفلي للتكوين، لذلك بعض العلماء قسم التكوين إلى جزء سفلي يتكون من حجر الطين الكلس (Calcareous Claystone) الأحمر والحجر الغريني (Silt Claystone) ذات لون قهوائي محمر متداخلة معه طبقات رقيقة من الحجر الرملي الناعم ذات اللون الرمادي المخضر، وجزء علوي يتكون نسبياً من الحجر الرملي (Sandstone) الرصاصي الشاحب ذو حبيبات خشنة، ويحتوي على كسور وتطبق متقاطع مع طبقة من الحجر الطيني قهوائي اللون الذي يحتوي على علامات النسيم (ripple marks) ومتداخل أيضاً مع بعض طبقات الحجر الطيني السلتي (SiltClaystone) ويحتوي على طبقات قليلة السمك من الطفل [9-11].

## 3.2 تكوين المقدادية:

يتكون من تعاقب صخور حجر الرملي، عصوي، والاطيان حيث غالباً ما يكون الحجر الرملي على شكل طبقات فيها تراكيب رسوبية متمثلة بالتطبق المتقاطع (Cross bedding) بالإضافة إلى تدرج في مكونات التكوين من الأسفل إلى الأعلى من حجم الغرين إلى أحجام مختلفة من الحصى (graval) والجلاميد (boulder) التي تعرف بـ (conglomerate) ذات الأصل القاري [11].



شكل 2: خارطة جيولوجية لمحافظة كركوك حسب Sissakian [12].

### 3. المواد وطرائق العمل

تم جمع نماذج من التكاوين الجيولوجية (تكوين الفتحة، وإنجانة، والمقادمية) بعد أن ميز كل تكوين عن الآخر في منطقة جمبور الجنوبي الذي يبعد (3) كم عن قضاء داقوق بالاتجاه الشرقي. إذ استخدمت مطرقة (همر) لكسر وقشط الصخور، وأكياس بلاستيكية لحفظ النماذج، وشريط لاصق لتثبيت موقع ونوع النماذج والتكوين المأخوذ منه. وبعد إزالة السطح العلوي للصخور وكسر جزء من الصخرة وضعت داخل أكياس وثبت عليها إحداثيات النماذج وتحديد نوعية الصخور والتكوين المأخوذ منه النموذج. إذ تم جمع (15) نموذجاً من التكاوين الثلاثة، أي بواقع (5) نماذج لكل تكوين. فقد تم تجفيف نماذج التكاوين الجيولوجية بدرجة حرارة (60 C°) لساعة واحدة، ثم طحنها بواسطة هاون خزفي بالدق العمودي وغربلتها بالمنخل (200 mash)، وأخذ (15-20) غم من النموذج العابر من المنخل ووضعت في أكياس

بلاستيكية محكمة الغلق وتم ترقيمها وترميزها، وتم إرسال النماذج إلى مختبرات شركة اكمي (Acme) في كندا وحللت باستخدام جهاز البلازما مزدوجة الحث (ICP-MS).

#### 4. النتائج والمناقشة

##### 1.4 التوزيع الجيوكيميائي للكاديوم في صخور تكوين الفتحة

اعتمدت دراسة عنصر الكاديوم في تكوين الفتحة (Fatha Formation) على (5) نماذج من مكونات التكوين وهي (Marl, Claystone, Siltstone, Sandstone, Gypsum). وكما في الجدول 1 الذي يبين تركيز الكاديوم في مكونات صخور تكوين الفتحة.

##### جدول 1: تركيز الكاديوم في الوحدات الصخرية لتكوين الفتحة (Fatha Formation).

الوحدات الصخرية لتكوين الفتحة	Cd ppm
Gypsum	$\geq 0.01$
Sandstone	0.08
Siltstone	0.16
Claystone	0.16
Marl	0.07
Min.	$\geq 0.01$
Max.	0.16
Average	0.117

ففي صخور الجبسوم (gypsum) لم يتم تحسس عنصر الكاديوم ضمن حدود تحسسه وبالباغة (0.01ppm)، وقد يعود السبب عدم احتواء الجبسوم على الكاديوم هو أن الظروف الجيوكيميائية لترسيب الجبسوم لا تسمح بحدوث احلال Cd بدلاً من Ca في الشبكة البلورية لمعدن الجبسوم، إذ إنّ نسبة أكسيد الكالسيوم في نتائج الدراسة الحالية بلغ (33.75%)، الجدول 2. وهذا يتفق مع دراسة علي [13]، إذ إنّ عنصر الكالسيوم له نصف قطر أيوني مقارب لنصف القطر الايوني للكاديوم الذي يزيحه من مواقع الإمتزاز ويحل محله عند ما يكون تركيز اوكسيد الكالسيوم عالياً جداً [14]، لذلك تركيزه في صخور الجبسوم أقل من (0.01ppm) وإنّ نتائج الدراسة الحالية تعزز هذا السبب إذ بينت أنّ تركيز (CaO) في صخور الجبس بلغ (33.75%) وهو أعلى من تركيزه في وحدات التكوين الاخرى والموضحة في الجدول 2.

إن تركيز الكاديوم يزداد في صخور الطين والجرين (Siltstone, Claystone) بقيمة (0.16ppm)، (0.16 ppm) على التوالي كما في **الجدول 1**، وقد يعود السبب في ذلك إلى أن المعادن الطينية من بين أكثر المكونات أهمية في عملية إمتزاز أيونات عنصر الكاديوم ( $Cd^{+2}$ ) من خلال التبادل الأيوني، وهذا يتفق مع ما ذكره [15] Alloway، إذ ذكر بأن عملية الامتزاز للكاديوم تكون قوية على المعادن الطينية بسبب التجاذب الكهروستاتيكي في مواقع الشحنات على أسطح المعادن الطينية، وذلك لما يمتلكه من نصف قطر أيوني كبير قياساً بالعناصر الأخرى، لذلك يزداد تركيزه في الصخور الطينية مقارنةً بالصخور الرملية، أو يعود سبب الزيادة في الصخور الطينية (Claystone) لتكوين الفتحة هو وجود أكاسيد الحديد التي يعود لها اللون الأحمر في صخور الطين بشكل خاص ووحدات التكوين بشكل عام، وهذا ما ذكرته [16]، إذ إن اللون الأحمر يعود إلى وجود أكاسيد الحديد والمنغنيز التي تمتز أيونات الكاديوم على الأكاسيد بسبب ما يمتلكه من مساحة سطحية كبيرة، أو ربما يعزى إلى الألفة العالية للأكاسيد في احتجاز أكبر كمية من أيونات الكاديوم [17]. أما محتواه في الصخور الرملية (Sandstone) فقد كان قليلاً جداً إذ وصل (0.08 ppm) **الجدول 1** وهذا يتفق مع [6] Goldschmidt، إذ أشار بأن القيم القليلة للعناصر في الرمال والحجر الرملي بصور عامة هي الأوثق بسبب قلة المعادن الطينية والأكاسيد فيها.

يتضح من خلال **الجدول 3** أن الكاديوم يرتبط بعلاقة موجبة مع أكسيد السليكا ( $SiO_2$ ) إذ بلغت ( $r=0.957$ )، أن هذا الارتباط قد يكون بسبب أن الكاديوم قد يحل محل البوتاسيوم في المعادن السليكاتية، فضلاً عن أن أكسيد السليكا تترسب عليها مواد أساسية مثل أكاسيد الحديد التي تمتز عنصر الكاديوم [18-19]. ويرتبط بعلاقة معنوية موجبة مع عنصر الكروم (Cr) بقيمة بلغت ( $r=0.960$ ) كما في **الجدول 3**، وقد يعزى ذلك إلى ترافقهما في صخور المايكا وبعض أطوار معادن الكبريتيدية [19]. كما يرتبط بعلاقة موجبة مع الفناديوم (V) بقيمة بلغت ( $r = 0.969$ ) كما في **الجدول 3**، إذ أن عنصر الفناديوم له نصف قطر مماثل لعنصر الحديد يمكن أن يحل محله في أكاسيد الحديد التي تمتز الكاديوم، كذلك يترافقان في بعض الصخور الرسوبية الطينية، إذ يمتزان على بعض سطوحهما [7]. ويرتبط بعلاقة معنوية سالبة مع أكسيد المنغنيز (MnO) إذ بلغت ( $r=-0.981$ ) كما في **الجدول 3**، وقد يحل الكاديوم محل المنغنيز عند امتزازه على أكاسيد المنغنيز وهذا يتفق مع [15] Alloway إذ ذكر أن أي عنصر يحل محل عنصر آخر يكون معامل الارتباط بينهما بالسالب.



الجدول 2: معدلات و تركيز الكاديوم والعناصر الرئيسية والثانوية والذالة الحامضية في الوحدات الصخرية لتكوين الفتحة.

Elements	Gypsum	Sandston	Siltston	Claystone	Marl
Cd (ppm)	≥ 0.01	0.08	0.16	0.16	0.07
SiO <sub>2</sub> (%)	≥ 0.01	39.47	45.41	45.44	34.83
Al <sub>2</sub> O (%)	≥ 0.01	11.1	13.94	10.5	7.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.07	4.74	6.47	4.82	3.28
MgO (%)	≥ 0.01	2.8	6.4	4.31	7.51
CaO (%)	33.75	19.17	9.13	14.15	20
Na <sub>2</sub> O (%)	≥ 0.01	1.14	0.92	1.27	1.04
K <sub>2</sub> O (%)	≥ 0.01	1.79	3.06	2.01	1.59
TiO <sub>2</sub> (%)	≥ 0.01	0.59	0.67	0.64	0.51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	≥ 0.01	0.11	0.13	0.13	0.12
MnO (%)	≥ 0.01	0.13	0.09	0.1	0.14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	≥ 0.01	0.031	0.033	0.049	0.035
LOI (%)	18.7	18.1	13.5	16.3	22.7
P (ppm)	≥ 0.01	530	540	570	520
Zn (ppm)	7.5	98.7	92.4	55.8	79.1
Pb (ppm)	0.27	10.72	11.07	19.94	12.07
Cu (ppm)	18.87	29.7	65.66	154.49	153.44
Mo (ppm)	≥ 0.01	0.2	0.4	0.46	0.31
Co (ppm)	≥ 0.01	17.9	22.6	17	13.5
As (ppm)	0.3	2.3	5.6	14.9	4.8
U (ppm)	≥ 0.01	0.3	0.6	0.7	0.8
Ni (ppm)	≥ 0.01	88	144	136	104
Cr (ppm)	≥ 0.01	65.2	89.2	82.7	67.5
Au (ppm)	0.0006	0.0011	0.0016	0.0007	0.0011
Ag (ppm)	0.0002	0.015	0.006	0.018	0.045
Hg (ppm)	≥ 0.01	0.015	0.006	0.012	0.008
V (ppm)	≥ 0.01	40	50	49	34
Th (ppm)	≥ 0.01	3.2	4.3	3.7	2.6
Zr (ppm)	≥ 0.01	121	143	179	131
Ba (ppm)	6	227	276	313	189
Sr (ppm)	882	167	258	359	530
Sc (ppm)	≥ 0.01	13	15	11	9
Y (ppm)	≥ 0.01	18	19	19	15
PH	8.3	8.1	7.9	8	8

**الجدول 3: معامل الارتباط للكاديوم مع العناصر الرئيسية والثانوية للوحدات الصخرية لتكوين الفتحة.**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Cd</b>	0.957*	0.674	0.759	-0.021	-0.913	0.042	0.753	0.902	0.866
	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L.O.I	P	Zn	Pb	Cu	Mo	Co
<b>Cd</b>	-0.981*	0.547	-0.891	0.815	-0.414	0.531	0.102	0.856	0.669
	As	U	Ni	Cr	Au	Ag	Hg	V	Th
<b>Cd</b>	0.684	0.188	0.937	0.960*	0.078	-0.677	-0.298	0.969*	0.903
	Zr	Ba	Sr	Sc	Y	PH	* Is significant at the 0.05 level		
<b>Cd</b>	0.782	0.938	-0.227	0.498	0.814	-0.663	** Is significant at the 0.01 level		

**2.4 التوزيع الجيوكيميائي للكاديوم في صخور تكوين إنجانة**

أظهرت النتائج بأن معدل تركيز عنصر الكاديوم في هذه الوحدات لتكوين إنجانة بلغ (0.148 ppm) ويمدى (0.09-0.19ppm) كما في الجدول 4، وإن نمط توزيع عنصر الكاديوم يظهر جلياً في مكونات هذا التكوين من خلال تركيزه في الوحدات الصخرية المتمثلة (Sandstone, Siltstone, Claystone, Silty marlstone, Marl) والتي وصل تركيزه فيها إلى (0.15, 0.16, 0.19, 0.09, 0.15 ppm) على التوالي.

**الجدول 4: تركيز الكاديوم في الوحدات الصخرية لتكوين إنجانة (Injana Formation).**

الوحدات الصخرية لتكوين إنجانة	Cd ppm
Sandstone	0.15
Siltstone	0.16
Claystone	0.19
Silty marlstone	0.09
Marl	0.15
Min.	0.09
Max.	0.19
Average	0.148

إن الكاديوم يزداد في الوحدات الصخرية الطينية و الغرينية بقيمة بلغت (0.16, 0.19ppm) على التوالي، وهذا قد يشير إلى ارتباطه بالمعادن الطينية أو يمتز على أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد والألمنيوم وعلى أسطحها، وبالتالي يزداد تركيزه فيهما. كما أن تركيز الكاديوم في صخور المارل بلغ (0.15 ppm)، وقد يكون بسبب زيادة أكاسيد الألمنيوم والحديد والمنغنيز في المارل (0.5%, 4.9%, 9.21%) على التوالي، الجدول 5 والتي تعد قانصات (Captures) جيدة لأمتزاز الكاديوم على أسطحها، وهذا يتفق مع [15] Alloway، والذي وضع دور أكاسيد الحديد والألمنيوم في أمتزاز

بعض العناصر الثقيلة ومنها الكاديوم. ولمعرفة علاقة عنصر الكاديوم في صخور تكوين انجانة مع بعض الأكاسيد (%) والعناصر الرئيسية و الثانوية (ppm) والدالة الحامضية الموضحة في الجدول 5. تم إيجاد معاملات الارتباط الثنائية للنماذج البالغة عددها (5) نماذج لتكوين الفتحة.

**الجدول 5: معدلات و تركيز الكاديوم والعناصر الرئيسية والثانوية والدالة الحامضية في الوحدات الصخرية لتكوين إنجانة.**

Elements	sandston	siltston	Clayston	Siltymarls.	Marl
Cd (ppm)	0.15	0.16	0.19	0.09	0.15
SiO <sub>2</sub> (%)	40.66	45.24	44.87	39.98	42.78
Al <sub>2</sub> O (%)	8.54	10.12	10.28	8.43	9.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4.14	5.09	5.06	4.9	4.91
MgO (%)	4.32	3.9	4.23	5.01	5.39
CaO (%)	19.6	14.96	14.56	18.25	14.54
Na <sub>2</sub> O (%)	1.66	1.59	1.23	0.91	1.43
K <sub>2</sub> O (%)	1.46	1.94	1.85	1.96	1.96
TiO <sub>2</sub> (%)	0.56	0.63	0.69	0.56	0.69
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.1	0.14	0.14	0.1	0.12
MnO (%)	0.14	0.11	0.1	0.11	0.15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.083	0.028	0.061	0.032	0.088
LOI (%)	18.5	16	16.7	19.4	18.4
P (ppm)	430	570	540	510	470
Zn (ppm)	111.2	85	58.7	69.3	53.1
Pb (ppm)	10.06	10.66	9.84	10.8	10.5
Cu (ppm)	243.06	104.29	43.75	103.2	66.8
Mo (ppm)	0.39	0.41	0.55	0.32	0.33
Co (ppm)	16.3	16.7	17.5	12.6	13.4
As (ppm)	2.6	7.1	5.7	3.9	4.1
U (ppm)	0.5	0.6	0.6	0.07	0.5
Ni (ppm)	149	140	142	98	127
Cr (ppm)	114.6	83.8	86.6	59.1	78.3
Au (ppm)	0.0014	0.0005	0.0002	0.00009	0.0012
Ag (ppm)	0.015	0.013	0.012	0.037	0.029
Hg (ppm)	0.005	0.024	0.01	0.009	0.011
V (ppm)	53	46	52	29	37
Th (ppm)	2.6	3.9	3.5	2.1	2.3
Zr (ppm)	143	126	196	119	123
Ba (ppm)	308	311	307	176	198
Sr (ppm)	229	269	315	498	328
Sc (ppm)	10	11	12	8	10
Y (ppm)	17	20	21	14	15
PH	8.5	7.9	7.7	7.8	7.9

إذ يتضح من خلال الجدول 6 أن عنصر الكاديوم يرتبط بعلاقة معنوية موجبة مع عنصر اليورانيم إذ بلغت ( $r = 0.947$ ) وقد يكون بسبب ترافقهما الجيوكيميائي أو إمتزاهما على أطوار المعادن الطينية هذا يتفق مع ما ذكره Alloway [19]، كما يرتبط بعلاقة موجبة قوية مع عنصر السكندنيوم بقيمة بلغت ( $r = 0.984$ ) في الجدول 6، إذ إن عنصري الكاديوم والسكندنيوم لهما اللفة والانجذاب لمركبات ( $PO_4, CO_3, SO_4$ ) لذلك يمكن أن يتراقفا على أطوار مركبات الكبريتيد ومركبات الكربونات وهذا يتفق مع Kabata-Pendias and Mukherjee [7]، إذ إن صخور تكوين إنجانة تحتوي على كميات جيدة من المواد الكربوناتيّة وخاصةً الكالسيات بحسب المعاضيدي [20]، وهذا قد يدعم معامل الارتباط القوي بين الكاديوم والسكندنيوم على أطوار الكربونات.

#### الجدول 6: معامل الارتباط للكاديوم مع العناصر الرئيسية والثانوية للوحدات الصخرية لتكوين إنجانة.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cd	0.795	0.796	0.132	-0.526	-0.577	0.548	-0.188	0.694	0.757
	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L.O.I	P	Zn	Pb	Cu	Mo	Co
Cd	-0.089	0.342	-0.776	0.216	-0.060	-0.745	-0.202	0.814	0.840
	As	U	Ni	Cr	Au	Ag	Hg	V	Th
Cd	0.441	0.947*	0.856	0.552	0.167	-0.860	0.209	0.827	0.719
	Zr	Ba	Sr	Sc	Y	PH	* Is significant at the 0.05 level		
Cd	0.729	0.762	-0.756	0.984**	0.844	0.827	** Is significant at the 0.01 level		

#### 3.4 التوزيع الجيوكيميائي للكاديوم في صخور تكوين المقدادية

إن تكوين المقدادية من أكثر التكاوين انتشاراً في منطقة الدراسة مقارنة بتكويني الفتحة وإنجانة، وإن صخرية هذا التكوين تكون خشنة مقارنة بتكوين الفتحة وإنجانة. ولدراسة عنصر الكاديوم في الوحدات الصخرية لهذا التكوين تم جمع (5) نماذج من مكونات التكوين، إذ يعرض الجدول 7 تركيز الكاديوم في السحنات الصخرية له، إذ بلغ معدل تركيزه فيه (0.194 ppm) وبمدى (0.36-0.14ppm)، كما وبلغ أعلى تركيز له في طبقة (pebbly Sandstone) بقيمة (0.36 ppm) الجدول 7، وقد يعزى هذا على احتواء هذه الطبقة على المعادن الطينية في حشوتها (Matrix)، فضلاً عن احتواء هذه الطبقة أيضاً على صخور الكالسايت ( $CaCO_3$ )، إذ بلغ تركيز أوكسيد الكالسيوم في طبقة (Pebbly Sandstone) حوالي (17.58 %) أكثر من الوحدات الصخرية الأخرى كما في الجدول 8، إذ إن الكاديوم يحل محل الكالسيوم في صخور الكالسايت مكوناً بذلك كاربونات الكاديوم، وكما في المعادلة الآتية بحسب Papadopoulos and Rowell [21]:



الجدول 7: تركيز الكاديوم في الوحدات الصخرية لتكوين المقدادية (Mukdadiya Formation).

الوحدات الصخرية لتكوين المقدادية	Cd ppm
Pebbly Sandstone	0.36
Clay Sandstone	0.16
Silt	0.14
Clay	0.16
Clay silt	0.15
Min.	0.14
Max.	0.36
Average	0.194

تم إيجاد معاملات الارتباط الثنائية بين عنصر الكاديوم في تكوين المقدادية مع الأكاسيد الرئيسية (%) والعناصر الثانوية (ppm) الموضحة في الجدول 8 لنماذج الوحدات الصخرية لتكوين المقدادية عند مستوى ثقة (95.5%) حسب البرنامج (spss)، وكانت قيمة (r) الجدولية (0.805) نماذج بحسب الراوي [22].

الجدول 8: معدلات و تركيز الكاديوم والعناصر الرئيسية والثانوية والدالة الحامضية في الوحدات الصخرية لتكوين المقدادية.

Elements	Pebbly sand.	Sand clay	Silt	Clay	Claysilt
Cd (ppm)	0.36	0.16	0.14	0.16	0.15
SiO <sub>2</sub> (%)	45.5	46.38	45.19	45.75	45.78
Al <sub>2</sub> O (%)	8.66	9	9.54	9.76	9.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3.95	4.08	4.31	4.54	4.42
MgO (%)	2.98	2.99	3.04	3.21	2.9
CaO (%)	17.58	16.71	15.21	13.54	15.54
Na <sub>2</sub> O (%)	1.03	1.04	1.07	1.09	1.08
K <sub>2</sub> O (%)	1.36	1.45	1.58	1.71	1.54
TiO <sub>2</sub> (%)	0.46	0.59	0.069	0.077	0.31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.09	0.11	0.14	0.014	0.14
MnO (%)	0.11	0.1	0.09	0.014	0.11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.033	0.062	0.076	0.091	0.034
LOI (%)	17.9	17.3	19.5	19.9	18.1
P (ppm)	400	510	520	580	100
Zn (ppm)	395.2	46.5	87.32	56.39	61.23
Pb (ppm)	16.48	9.25	9.37	9.01	9.32
Cu (ppm)	1032.34	23.85	60.21	33.89	29.31
Mo (ppm)	0.32	0.46	0.48	0.53	0.49
Co (ppm)	13.5	14.2	11.5	12.9	12.3
As (ppm)	5.8	4.7	8.1	5.2	6.2
U (ppm)	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5
Ni (ppm)	84	90	102	109	98
Cr (ppm)	56.8	63.2	69.5	70.5	58.32

Elements	Pebbly sand.	Sand clay	Silt	Clay	Claysilt
Au (ppm)	0.0013	0.001	0.0009	0.0002	0.0009
Ag (ppm)	0.033	0.009	0.014	0.011	0.01
Hg (ppm)	0.009	0.012	0.013	0.01	0.011
V (ppm)	47	47	46	46	46
Th (ppm)	2.6	3.3	3.8	3.2	3.1
Zr (ppm)	108	166	122	182	145
Ba (ppm)	342	285	273	302	309
Sr (ppm)	292	297	349	356	346
Sc (ppm)	10	10	9	9	9
Y (ppm)	16	19	19	21	19
PH	7.9	7.4	7.8	7.7	7.6

ويتضح من خلال الجدول 9 أن الكاديوم له علاقة معنوية موجبة وقوية مع بعض العناصر مثل الخارصين، الرصاص والنحاس بمعاملات مضاهاة بلغت (0.993, 0.992, 0.982) على التوالي، وهذا قد يعود إلى الألفة والتصاحب جيوكيميائي العالية معهما، إذ يصنفون ضمن العناصر الجالكوفيلية (Chalcophile Elements) حسب تصنيف Goldschmidt [6]، فضلاً عن تواجدهم على أطوار المعادن الكبريتيدية مثل معدن الكالينا (PbS)، سفاليريت (ZnS)، والبيرايت (FeS) [17][23]. كما ويرتبط بعلاقة معنوية سالبة مع عصر الموليبيديوم بلغت (r=-0.938) وقد يعزى ذلك إلى اختلاف مصادرها في الصخور الرسوبية [17].

ويرتبط الكاديوم بعلاقة معنوية قوية وموجبة مع الفضة إذ بلغت (r=0.965) كما في الجدول 9، إذ إن هذين العنصرين يترافقان في الصخور الكلسية الغنية بالكبريت بسبب خصائصهما الجالكوفيلية (Chalcophilic Elements) بحسب تصنيف Goldschmidt [6]، إذ يمتزان على أطوار المعادن الكبريتيدية (Sulfide Mineral) مثل معدن الكالينا والبيرايت والسفاليريت والجالكوبايريت [24].

**الجدول 9: معامل الارتباط للكاديوم مع العناصر الرئيسية والثانوية للوحدات الصخرية لتكوين المقدادية.**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cd	-0.101	-0.776	-0.715	-0.183	0.670	-0.699	-0.704	0.422	-0.155
	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L.O.I	P	Zn	Pb	Cu	Mo	Co
Cd	0.311	-0.558	-0.346	-0.044	0.982**	0.992**	0.993**	-0.938*	0.404
	As	U	Ni	Cr	Au	Ag	Hg	V	Th
Cd	-0.173	-0.815	-0.721	-0.616	0.577	0.965**	-0.747	0.647	-0.817
	Zr	Ba	Sr	Sc	Y	PH	* Is significant at the 0.05 level		
Cd	-0.606	0.863	-0.679	0.647	-0.849	0.591	** Is significant at the 0.01 level		

وعند اجراء مقارنة لمعدل تركيز الكاديوم في التكاوين الجيولوجية الثلاثة المدروسة وجد أنّ تكوين المقدادية يحتوي

على اعلى تركيز إذ بلغ معدله (0.194 ppm) كما في الجدول 10.

**الجدول 10: معدل تركيز الكاديوم في التكاوين الجيولوجية قيد الدراسة (Fatha, Injana, Mukdadiya).**

Geological Formation	Cd (ppm)
Fatha	0.117
Injana	0.148
Mukdadiya	0.194

وقد تكون هذه الزيادة في تركيز الكاديوم في مكونات تكوين المقدادية بسبب المعادن الطينية الموجودة في صخور هذا التكوين إذ ذكر Al-Khalidi and Al-Shimmary [25]، أنّ تكوين المقدادية يحتوي على نسبة جيدة من المعادن الطينية إذ تعد معادن الالاييت والمونتيمورالوناييت من أهم المعادن الطينية فيه والتي تمتاز الكثير من العناصر الثقيلة ومنها الكاديوم على سطوحها الخارجية بسبب تركيبها الكيميائي والذي يحل محل بعض العناصر فيه مثل أيون الكالسيوم، أي يدخل في التركيب الكيميائي للمعدن أو يمتاز على السطح الخارجي بسبب كبر نصف القطر الايوني له والذي يجذب كهروستاتيكيًا نحو مواقع الشحنات على أسطح هذه المعادن [15]، [26] فضلاً عن اطوار المعادن الكبريتيدية، وهذا ما اكدته نتائج تحاليل عناصر (Pb, Zn, Cu) إذ وصلت تراكيزها الى (1032.34 ppm) (395.3 ppm) (16.48 ppm) على التوالي في طبقة Pebbly Sandstone, كما في الجدول 8.

أما عند إجراء مقارنة لتركيزه مع مكونات الصخور الرسوبية المنشورة علمياً ( Sandstone, Siltstone, Claystone, ) (Marl) نجد أنّ مدى تركيز الكاديوم في طبقة (Sandstone) للتكاوين الثلاثة وصلت الى (0.08-0.35 ppm) وهو أعلى من معدله المنتشر عالمياً والبالغ (0.02-0.05) كما في الجدول 11.

**الجدول 11: مقارنة تركيز الكاديوم في صخور التكاوين الجيولوجية في منطقة الدراسة مع بعض الدراسات العالمية.**

Rocks bed	Cd (ppm)	References
Sandstone (Fatha)	0.08	Present study
Sandstone (Injana)	0.15	Present study
Sandstone (Mukdadiya)	0.35	Present study
Sandstone (background)	0.02-0.05	Kabata-Pendisa&Mukherjee[7]
Siltstone(Fatha)	0.16	Present study
Siltstone(Injana)	0.16	Present study
Siltstone(Mukdadiya)	0.14	Present study
Siltstone(background)	0.17-0.27	Holmgren et al[27]
Claystone(Fatha)	0.16	Present study

Rocks bed	Cd (ppm)	References
Claystone (Injana)	0.19	Present study
Claystone (Mukdadiya)	0.16	Present study
Claystone (background)	0.5-1.0	<b>Kabata-Pendisa&amp;Mukherjee [7]</b>
Marl(Fatha)	0.07	Present study
Marl(Injana)	0.15	Present study
Marl(background)	0.4-0.6	<b>Misli&amp;Ravera [28]</b>

كما يتبين من خلال الجدول اعلاه, بأنّ مديات تركيز الكاديوم في مكونات طبقات ( Siltstone, Claystone, ) (Marl) للتكوين الثلاثة قيد الدراسة هو أقل من تركيزه المنشور عالمياً إذ وصلت الى (0.15, 0.07 ppm) و (0.16, 0.19, 0.16 ppm) و (0.14, 0.16, 0.16 ppm) على التوالي، وقد يعزى ذلك الى اختلاف البيئات التي تترسب فيها هذه السحنات الصخرية.

## 5. الاستنتاجات

توصل البحث الحالي الى اهم الاستنتاجات الآتية:

1. تركيز الكاديوم في مكونات تكوين الفتحة متقارب بمعدل (0.117 ppm) ويمدى (0-0.16 ppm)، وكان اكثر تركيز له الجزء الطيني بقيمة (0.16 ppm) وهذا ربما يعود الى عمليات الامتزاز على سطوح المعادن الطينية وعلى اكاسيد في وهيدروكسيدات الحديد والمنغنيز.
2. هناك علاقة ارتباط معنوية للكاديوم مع اكاسيد (V, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) في مكونات تكوين الفتحة، وقد يعود ذلك الى دور اكاسيد الحديد والمعادن الطينية في امتزازه على سطوحها.
3. يرتبط عنصر الكاديوم بعلاقات معنوية موجبة مع (U) في مكونات تكوين انجانه، بسبب ترافقهما الجيوكيميائي على اسطح المعادن الطينية، كما ويرتبط بعلاقة موجبة مع عنصر السكانيوم (Sc) بسبب ترافقهما على اطوار مركبات الكبريتيد والكاربونات .
4. بلغ اعلى قيمة لتركيز الكاديوم في طبقة الرمل الحصى (Pebbly Sandstone) في تكوين المقدادية اذ وصلت الى (0.35 ppm)، وقد تعزى هذه الزيادة الى احتواء الطبقة على الكالسايت اذ بلغ تركيز اوكسيد الكالسيوم فيها الى (17.58%)، فضلاً عن احتوائها على المعادن الطينية في حشوة هذه الطبقة.



5. اشارت المعاملات الارتباط الثنائية إن الكاديوم في مكونات تكوين المقدادية له تصاحب جيوكيميائي مع (Cu,Pb,Zn,Ag)، اذ يصنفون ضمن العناصر الجالكوفيلية فضلاً عن تواجدهم على اطوار المعادن الكبريتيدية.
6. عند إجراء مقارنة لمعدل تركيز الكاديوم في التكاوين الثلاثة (الفتحة، انجانة والمقدادية) كان تركيزه في تكوين المقدادية الاعلى بمعدل (0.194 ppm)، وهذه الزيادة ربما تعود الى وجود اطوار المعادن الكبريتيدية. أما عند مقارنته مع دراسات عالمية تبين ان تركيزه اقل مما منشور عالمياً، باستثناء تركيزه في طبقة الرمل الحصوي (Pebbly Sandstone) لتكوين المقدادية فقد كان اعلى مما منشور عالمياً.

### المصادر

- [1] M. J. McLaughlin and B. R. Singh, "*Cadmium in soils and plants, in Cadmium in soils and plants*", Springer, (1999).
- [2] خلدون صبحي البصام، "العوامل البيئية المؤثرة في التوزيع المكاني للكاديوم في رواسب نهر الفرات في العراق"، مجلة الجيولوجيا والتعدين العراقية، 7(2)، 29 (2011).
- [3] L. Solorzano and J. H. Sharp, "*Determination of total dissolved phosphorus and particulate phosphorus in natural waters*", Limnol. Oceanogr., 25(4), 4 (1980).
- [4] I. Thornton *et al.*, "*Cadmium at Shipham-a unique example of environmental geochemistry and health.*", Trace Subst. Environ. Heal., 14 (2), 10 (1980).
- [5] R. Holmes, "*The regional distribution of cadmium in England and Wales*" (1976).
- [6] V. M. Goldschmidt, "*Geochemistry*", 1<sup>st</sup> Ed., Clarendon press, Oxford (1954).
- [7] A. Kabata-Pendias and A. B. Mukherjee, "*Trace elements from soil to human*", Springer Science & Business Media, (2007).
- [8] D. C. Adriano, "*Trace Elements in Terrestrial Environments*", Springer. (2001).

- [9] S. Z. Jassim and J. C. Goff, "*Geology of Iraq*". DOLIN, sro, distributed by Geological Society of London, (2006).
- [10] D. M. Bellen R.C., Dunington H.V., Wetzel R., and Morton, "*Lexique stratigraphique international*". Iraq Central, National researcher scientifique, (1959).
- [11] T. Buday, "*The regional geology of Iraq: stratigraphy and paleogeography*", (1980).
- [12] V. K. Sissakian, "*Geological map of Iraq*" , Scale 1:1000000 3<sup>rd</sup> ed., geosurv, Baghdad, Iraq, (2000).
- [13] رنا عبد الإله محمود محمد علي، "دراسة تصنيفية وتحويرية وبيئية لكبريتات تكوين الفتحة (المابوسين الأوسط) في منطقتي الموصل وكركوك ودورها في احتباس النفط". رسالة ماجستير غير منشورة كلية العلوم، جامعة بغداد، العراق، (2009).
- [14] M. B. McBride, "*Chemisorption of Cd<sup>2+</sup> on calcite surfaces*", Soil Sci. Soc. Am. J., 44(1), 26, (1980).
- [15] Alloway Brian J., "*Bioavailability of elements in soil,*" in *Medical Geology*, Springer, (2005).
- [16] نجلة مني حنا سرسم، "معنوية وجيوكيميائية ترسبات النيوجين قرب الرمادي وصلاحيتها لأغراض السيراميك". رسالة ماجستير غير منشورة، كلية العلوم، جامعة بغداد، العراق (1998).
- [17] B. J. Alloway, "*Heavy Metals in Soils.*", Blackie Acad. Prof. London, (1995).
- [18] M. Sanchez-Camazano, M. J. Sanchez-Martin, and L. F. Lorenzo, "*The content and distribution of cadmium in soils as influenced by the soil properties*", Sci. Total Environ., 156 (3), 183 (1994).
- [19] Alloway, "*Heavy Metals in Soils*", Springer, (2012).

[20] ساهر محمد عثمان المعاضيدي، " توزيع العناصر الرئيسية والثانوية والاثريّة في المكونات المعدنية لرواسب تكوين الفارس الاعلى/ بيرمام داغ/اربيل"، رسالة ماجستير غير منشورة، كلية العلوم، جامعة الموصل، الموصل، العراق (1990).

[21] P. Papadopoulos and D. L. Rowell, "*The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces*," Eur. J. Soil Sci., 39(1), (23) (1988).

[22] خاشع محمود الراوي، "المدخل إلى الإحصاء". دار الكتب للطباعة والنشر-جامعة الموصل، 469 (1980)

[23] A. Kabata-Pendias and B. Szteke, "*Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*", (CRC)Taylor & Francis Group, (2015).

[24] S. F. Etris, "*Silver and silver alloys*," Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., (1997).

[25] R. M. S. Al-Khalidi and T. A. Al-Shimmary, "*Clay Mineralogy of Mukdadiya Formation in Zawita*" , Amadia Areas, 56, (1), 162, (2015).

[26] J. E. Bittell and R. J. Miller, "*Lead, cadmium, and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite, and kaolinite*", J. Environ. Qual., 3, (3), 250, (1974).

[27] G. G. S. Holmgren, M. W. Meyer, R. L. Chaney, and R. B. Daniels, "*Cadmium, Lead, Zinc, Copper, and Nickel in Agricultural Soils of the United States of America*", J. Environ. Qual., 22(2), 335, (1993).

[28] H. Mislis and O. Ravera, "*Cadmium in the Environment*", Springer, (1986).