

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 42 . العدد 24

1442 هـ - 2021 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير	أ. د. ناصر سعد الدين
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث
بشرى مصطفى

عضو هيئة التحرير	د. محمد هلال
عضو هيئة التحرير	د. فهد شريباتي
عضو هيئة التحرير	د. معن سلامة
عضو هيئة التحرير	د. جمال العلي
عضو هيئة التحرير	د. عباد كاسوحة
عضو هيئة التحرير	د. محمود عامر
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الحسن
عضو هيئة التحرير	د. سونيا عطية
عضو هيئة التحرير	د. ريم ديب
عضو هيئة التحرير	د. حسن مشرقي
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. نزار عبشي

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

سورية . حمص . جامعة البعث . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

. موقع الإنترنت : www.albaath-univ.edu.sy

. البريد الإلكتروني : [magazine@ albaath-univ.edu.sy](mailto:magazine@albaath-univ.edu.sy)

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
 - طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
 - إذا كان الباحث طالب دراسات عليا:
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.
 - إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.
 - يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1- مقدمة
 - 2- هدف البحث
 - 3- مواد وطرق البحث
 - 4- النتائج ومناقشتها .
 - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
 - 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
 - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
 - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
 - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
 - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
- . كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
- ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.
- 10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (-) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة . وفيما يلي مثال على ذلك:

-MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة . مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases Clinical Psychiatry News , Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

1. دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون ألف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة		
24-11	د. ثناء شريتح د. رشدي مدور علي سمارة ديب	تحضير مُشتق جديد للسلفون أميدات إنطلاقاً من 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل ودراسة الفعالية البيولوجية له
44- 25	عبد السلام تركماني محمد خالد يزبك	تقييم عُضاريات الأوليفوسين- الميوسين من الجزء الشمالي من منطقة تدمر (سوريا) لتطبيقات صناعة السيراميك
62-45	علي العاسمي جمعة مرزا	اصطناع مشتقين للثيازول: فينيل ثيازول إيمين و فينيل ثيازول أميد انطلاقاً من أمينو الثيازول
80-63	صالح الدرويش عبلة الزعبي ناصر سعد الدين	اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ ودراسة خصائصه البنيوية
108-81	صفوت معروف	دراسة السحنات المجهرية واستنباط بيانات الترسيب لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه (جبال البرز - شمال شرق إيران)

تحضير مشتق جديد للسلفون أميدات إنطلاقاً من 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل ودراسة الفعالية البيولوجية له

سمارة ديب * د. رشدي مدور ** د. ثناء شريتح ***

المُلخَص

تم في هذا البحث تحضير مشتق جديد للسلفون أميد وفق مرحلتين إذ جرى في المرحلة الأولى تحضير 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS)، ثم حُضِر في المرحلة الثانية 2-[4-أسيت أميد فينيل] سلفون أميد]-3- ميثيل حمض البوتانويك (V) انطلاقاً من مركب BAS مع الحمض الأميني الفالين وباستخدام وسط أساسي من هيدروكسيد الصوديوم حيث تم الحصول على راسب أبيض بمردود (70%).

أثبتت بنية المشتق المُحضّر بالطرائق الطيفية المناسبة: $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و DEPT-135^o و FT-IR، وقد جرى التأكد من فعالية وتأثير المركب المحضّر على نوعين من الأحياء الدقيقة فأبدى تأثيراً محدوداً على *Escherichia coli* ولم يُظهر فعالية تجاه *Staphylococcus aureus*.

الكلمات المفتاحية: 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل، السلفون أميد، الحمض الأميني.

(* طالبة ماجستير : قسم الكيمياء-كلية العلوم -جامعة البعث -حمص -سوريا

(** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة البعث-حمص -سوريا

(*** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء-كلية العلوم الثانية- جامعة البعث-حمص -سوريا

Preparation of new derivative for sulfonamide from 4-acetamidobenzenesulfanyl chloride and Studying a biological activity

SAMARA DEEB* RUSHDI MADWAR** THANAA SHRITEH ***

Abstract

In this research, new sulfonamide compound was prepared according two steps.

In the first step, 4-acetamidobenzenesulfanyl chloride (BAS) was prepared as a starting compound, In the second step, the derivative 2-[(4-acetamidophenyl) sulfonamido]-3-methyl butanoic acid (V) was prepared by reacted of (BAS) with the amino acid valine , using sodium hydroxide as basic aqueous solution .

The structure of the derivative was characterized by various spectroscopy methods: $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$,DEPT 135°, FT-IR.

A biological study of the derivative was also conducted against medically important strains, namely, *S. aureus* and *E. coli* . where it showed limited efficient towards *E. coli* and no activity against *S. aureus*.

Key words: 4-acetamidobenzenesulfonyl chloride, sulfonamide , amino acid.

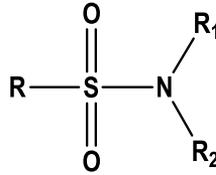
*) Master Student: Department of chemistry, Faculty of science Al-Baath university, Syria

***) Assoc. Prof. in chemistry department, Faculty of science Al-Baath university, Syria

****) Assoc. Prof. in chemistry department, Faculty of science Al-Baath university, Syria

1-مقدمة:

تُعد السلفون أميدات صنف هام من أصناف المركبات المستخدمة في صناعة المستحضرات الصيدلانية التي جذبت الكثير من الاهتمام[1]، وهي من أكثر المضادات الحيوية استخداماً في العالم وتُعرف بأدوية السلفا[2]. تحتوي بنيتها على الزمرة الوظيفية $R-SO_2-NR_2$ إذ تكون زمرة السلفونيل متصلة بزمرة الأمين كما في البنية التالية[3]:



يعد تطوير السلفون أميدات مجالاً رائداً في الكيمياء الطبية إذ أدت بعض أدوية السلفا إلى الوصول إلى ما يسمى بسحر الشفاء في عالم العلاج الكيميائي مثل السلفانياميد (مضاد حيوي) والسلفا ديازين (دواء لالتهاب السحايا) والسلفاسيتاميد (مسكن) والسلفا مونوميثوكسين (مدر للبول) والسلفا سالازين (خافض الضغط) والسلفا دوكسين (مضاد للملاريا)[4]، ومع بذل العديد من الجهود مؤخراً لتطوير طرائق اصطناع جديدة للسلفون أميدات، لا يزال الاصطناع التقليدي باستخدام المركبات الأمينية وكلوريد السلفونيل من الطرائق المفضلة بسبب كفاءتها وبساطتها وسهولة تطبيقها[5].

يُستخدم اسلوبان عامان لهذا الاصطناع أحدهما باستخدام المذيبات العضوية، والآخر وفق شروط Schotten-Baumann المعتدلة باستخدام محلول مائي قلوي وتعتبر هذه الطريقة من الطرائق الهامة إذ يُعد الماء من المذيبات الآمنة بيئياً وتُحد من استخدام المذيبات العضوية الضارة والباهظة الثمن[6].

2-هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى:

1- تحضير المركب 4- أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS).

2- تحضير المشتق الجديد 2-[4-أسيت أميد فينيل] سلفون أميد]-3-ميثيل حمض البوتانويك (V) إنطلاقاً من المركب السابق.

3- دراسة الفعالية البيولوجية للمركب المحضر تجاه نوعين من الاحياء الدقيقة: واحدة إيجابية الغرام *S. aureus* والأخرى سلبية الغرام *E. coli*. تأتي أهمية هذا البحث من كون مشتقات السلفون أميدات ذات تطبيقات هامة في المجال الدوائي.

3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز مطياف الأشعة تحت الأحمر من شركة Jasco اليابانية، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البعث.
- مطياف الطنين النووي المغناطيسي من شركة Bruker شدة حقله 400 MHz، هيئة الطاقة الذرية في دمشق .
- سخانة كهربائية مزودة بحساس حراري ومحرك مغناطيسي مركب عليها جهاز تقطير مرند ووحجلة ثنائية الفتحة وقمع تنقيط إضافة لزجاجيات مختلفة.
- ميزان تحليلي بدقة 0.1 mg وجهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal.
- قمع بوخنر موصول بمضخة تفريغ.
- سيليكاجل (مخصص للأعمدة الكروماتوغرافية) ذات نعومة 230 ميش من شركة Merck الألماني.
- أوراق ترشيح.
- ورق pH.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- حمض أميني (فالين) من إنتاج شركة Merck الألمانية .
- حمض كلور السلفونيك وحمض كلور الماء من شركة Sigma Aldrich الألمانية.
- مذيبات عضوية مختلفة (كلوروفورم ، إيثانول).

- هيدركسيد الصوديوم من شركة BDH.
- ماء مقطر.

3-3- الجزء العملي:

3-3-1: تحضير 4- أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS):

يُجهز دورق 250 ml ويبرد في حمام ثلجي ويوضع فيه (0.02 mol, 3 g) من الأسيت أنيليد الجاف، ويضاف (0.18 mol, 11.96 ml) فائض من حمض كلور السلفونيك على دفعات صغيرة حتى الانتهاء من كامل الكمية، يسخن بعدها مزيج التفاعل باستخدام حمام مائي عند الدرجة $50-60^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة حتى يكتمل التفاعل، يُترك بعدها الدورق يبرد لدرجة حرارة المخبر، وتفريغ محتوى التفاعل في دورق يحوي 100 g من الثلج فيتشكل راسب أبيض حليبي، يُرشح على قمع بوختر ويُغسل مرتين بمقدار 100 ml من الماء المقطر ثم يفصل الراسب ويجفف (المردود 85%، درجة انصهاره 148°C). يستخدم هذا المنتج لاحقاً في المرحلة الثانية [7].

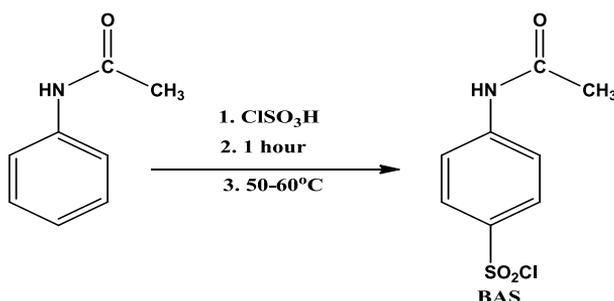
3-3-2: تحضير 2-[4-أسيت أميد فينيل) سلفون أميد]-3- ميتيل حمض البيوتانويك (V):

يُضاف (0.0029 mol, 0.669 g) من 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS) إلى 10 ml من محلول الحمض الأميني الفالين المحضر في 2% NaOH (0.004 mol, 0.468g) عند الدرجة 25°C ، ويُضبط pH التفاعل في المجال 8-10 وذلك ضمن مدد زمنية منتظمة بإضافة 2% NaOH مع التحريك المستمر بواسطة محرك مغناطيسي لمدة تسع ساعات حتى اكتمال التفاعل، بعدها يُعدل pH وسط التفاعل إلى المجال 2-3 بإضافة حمض كلور الماء 6M. يُجمع الراسب الناتج بالترشيح ويُنقى بواسطة كروماتوغرافيا العمود باستخدام طور جرف (كلوروفورم: إيتانول 40:60)، ليتم الحصول على راسب أبيض اللون ذي درجة انصهار $222-225^{\circ}\text{C}$ ، وبمردود 70%.

4- النتائج والمناقشة:

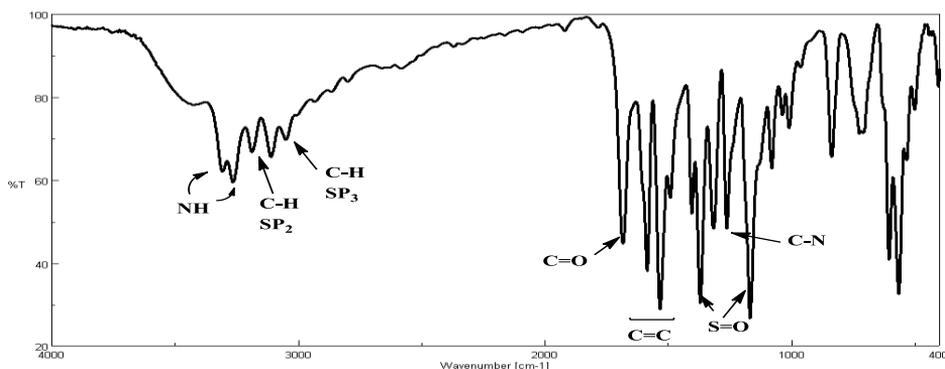
4-1 - نتائج تفاعل تحضير 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS):

حُضر المركب BAS انطلاقاً من تفاعل الاسيت أنيليد مع حمض كلور السلفونيك وفق الطريقة المرجعية المذكورة سابقاً في الجزء العملي عبر تفاعل استبدال الكتروليفي للحصول على منتج أبيض كامد قليلاً، وذو رائحة قريبة من رائحة حمض الخل، جرى استخدامه لاحقاً.



تفاعل (1): تحضير 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS).

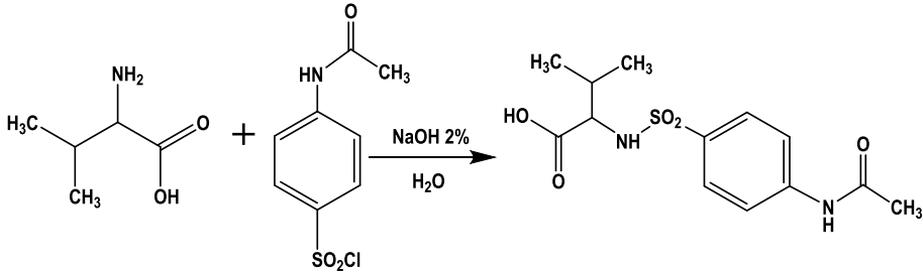
بيدي طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (BAS) الشكل (1) عصابتي امتصاص عند 1370 cm^{-1} و 1167 cm^{-1} عائدتين إلى الزمرة SO_2 وعصابتي امتصاص 3307 cm^{-1} , 3263 cm^{-1} عائدتين لزمرة NH وعصابات امتصاص أخرى عند كل من 1683 cm^{-1} , 1533 cm^{-1} , 1317 cm^{-1} عائدة لزمرة الكربونيل C=O ، والرابطة المضاعفة العطرية C=C ، وامتطاط الرابطة C-N على الترتيب [8].



الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (BAS)

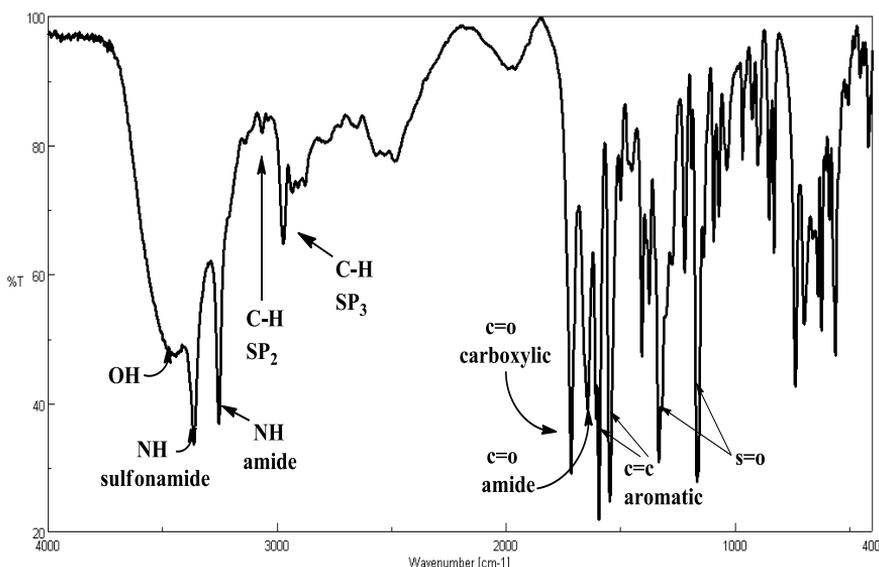
4-2- نتائج تفاعل تحضير 2-[4-أسيت أميد فينيل] سلفون أميد-3-ميتيل حمض البوتانويك (V):

حضر المنتج (V) من تفاعل (BAS) المحضر في المرحلة السابقة مع الحمض الأميني الفالين، وفق تفاعل استبدال نوكلوفيلي في وسط قلوي من NaOH المستخدم لتعزيز نوكلوفيلية الأمين من جهة وتعديل HCl المنطلق من جهة أخرى وفق المعادلة التالية:



تفاعل (2): تحضير المشتق الجديد للسلفوناميد (V).

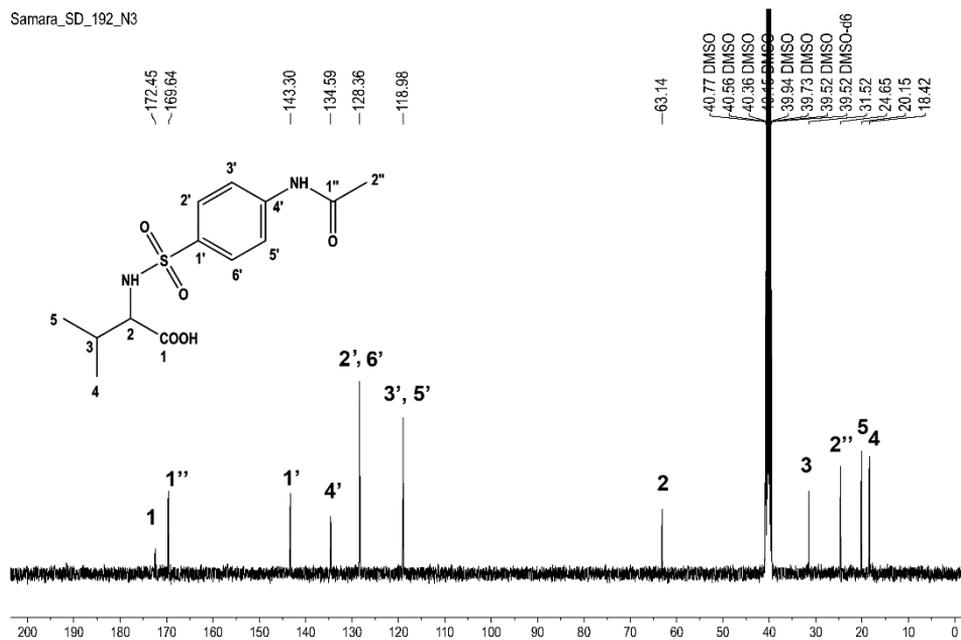
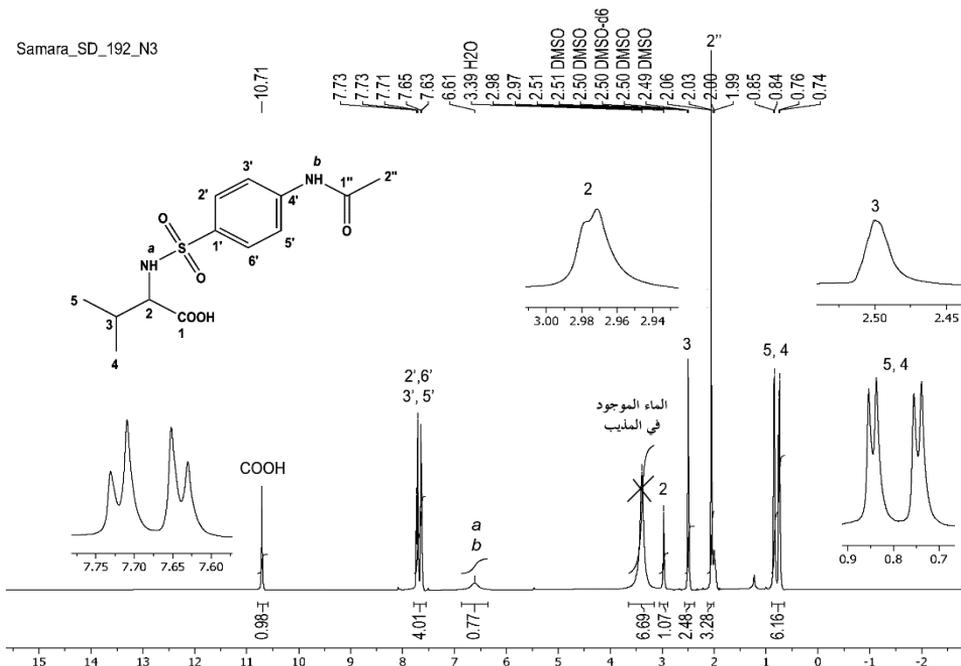
بيدي طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (V) الشكل (2) عصابات امتصاص عند 1332 cm^{-1} و 1165 cm^{-1} عائدتين إلى الزمرة SO_2 وثلاث عصابات عند القيم: 1546 cm^{-1} و 1593 cm^{-1} و 3064 cm^{-1} عائدة للحلقة العطرية، ومجموعة عصابات عائدة لعدة زمر على النحو الآتي: 3441 cm^{-1} (امتطاط) O-H الكربوكسيلية، و 3363 cm^{-1} (امتطاط) N-H السلفوناميدية، و 3254 cm^{-1} (امتطاط) N-H الأمينية، و 2972 cm^{-1} (امتطاط) $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ، و 1715 cm^{-1} C=O الكربوكسيل، و 1644 cm^{-1} C=O الأميدية.



الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء للمنتج (V)

سُجِّل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ في DMSO المديتر (الشكل 3) حيث أظهر إشارتين ثنائيتين عائدتين لكل من بروتونات زمرة الميثيل (H-4) و (H-5) عند الانزياح $(\delta 0.760, d, 3H)$ و $(\delta 0.850, d, 3H)$ وإشارة متعددة عائدة لبروتون (H-3) عند الانزياح $(\delta 2.51, m, 1H)$ متراكبة مع إشارة المحل وإشارة أحادية عائدة لبروتونات الميثيل (H-2") عند الانزياح $(\delta 2.06, s, 3H)$ وإشارة ثنائية عائدة للبروتون (H-2) عند الانزياح $(\delta 2.980, s, 1H)$ ، وظهرت البروتونات العطرية متعددة في المجال 6-8 ppm وإشارة أحادية عريضة عائدة لبروتوني الأمين (H-a) و (H-b) عند الانزياح $(\delta 6.610, br, s)$ [9][10] أما بروتون الزمرة الكربوكسيلية (H-1) فأظهر إشارة أحادية عند الانزياح $(\delta 10.71, s, 1H)$.

يظهر الشكل (4) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمركب (V) حيث يظهر (11) إشارة وبأخذ التناظر في صيغة المركب بعين الاعتبار فإن هذه الاشارات عائدة إلى (13) ذرة كربون.



جدول(1): قيم الانزياحات وثوابت التزاوج للمركب (V)

¹ H	DEPT	¹³ C	No
10.71, s	C	172.45	1
2.980 (d, J = 3.4 Hz, 1H)	CH	63.14	2
2.510, m	CH	31.52	3
0.760 (d, J = 6.7 Hz, 3H)	CH ₃	18.42	4
0.850 (d, J = 6.8 Hz, 3H)	CH ₃	20.15	5
	C	143.30	1'
7.719 (d, J = 8.76 Hz, 2H)	CH	128.36	2', 6'
7.640 (d, J = 8.36 Hz, 2H)	CH	118.98	3', 5'
	C	134.59	4'
		169.64	1''
2.06(s,3H)	CH ₃	24.65	2''
6.610 (br. s)			NH
6.610 (br. s)			CO-NH

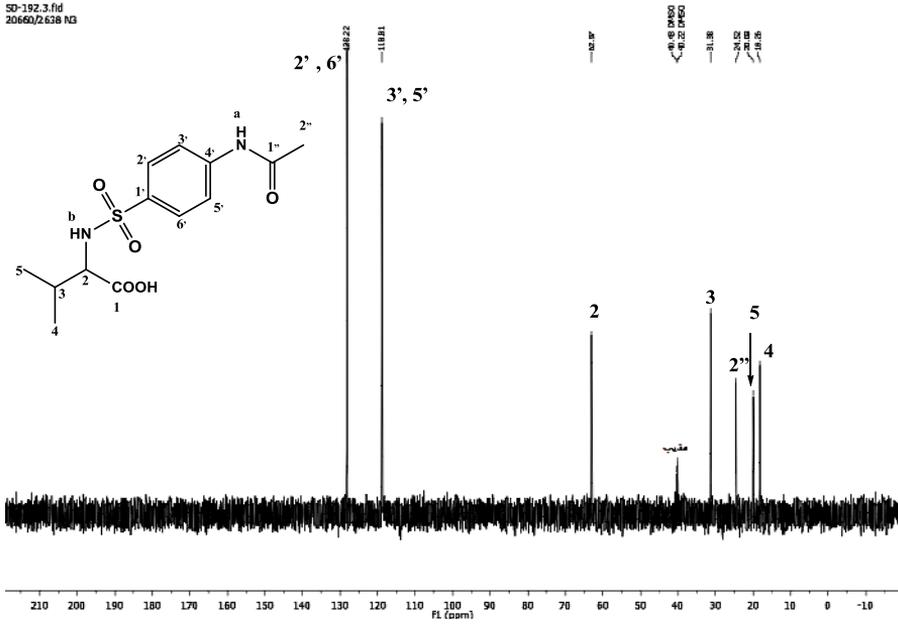
أظهر طيف DEPT 135° الشكل (5) سبع إشارات امتصاص عائدة لذرات الكربون الحاملة لأعداد فردية من ذرات الهيدروجين في الطور الموجب من الطيف وعدم وجود أي إشارات امتصاص تابعة لذرات كربون حاملة لأعداد زوجية في الطور السالب من الطيف بينما اختفت إشارات ذرات الكربون الرابعة.

5- دراسة الفعالية البيولوجية :

تم اجراء الدراسة البيولوجية على نوعين من البكتيريا إيجابية الغرام *S.aureus* وسلبية الغرام *E.Coli*، وفي ما يلي الخطوات العملية للدراسة البيولوجية :

1- تم تحضير تراكيز مختلفة للمنتج (V) ($50, 100, 200 \mu\text{g.ml}^{-1}$) في مذيب DMSO (6%).

2- تحضير الأقراص: حضرت الأقراص من ورق ترشيح Whatmans No 3 بقطر 6 mm ومن ثم توضع في طبق بتري ويضاف فوقها مقدار 10 ml من الماء المقطر، وتعقم في صاد موصل (Autoclave) لمدة 20 دقيقة عند الدرجة 120°C ، ومن ثم تشبع بمقدار $10\text{-}40 \mu\text{L}$ من تراكيز مختلفة للمنتج عن طريق غمرها .



الشكل (5): طيف $DEPT 135^\circ$ (400 MHz) لمركب (V) في $DMSO-d_6$.

- 3- أوساط الزرع: يحضر أغار الوسط ويصب في أطباق بتري ويترك حتى يتصلب.
- 4- يحضر اللقاح البادئ Inoculum أو المعلق البكتيري المتجانس من مزرعة حديثة عمرها بين 18 إلى 24 ساعة. تُؤخذ مسحة من المستعمرة البكتيرية المراد اختبارها، وتُزرع في وسط مغذي وتحضن لمدة 24 ساعة عند الدرجة $37^\circ C$ ، بحيث تكون البكتريا في مرحلة الثبات في الوسط المغذي، بعدها تكشف مستعمرات معينة متفرقة بواسطة إبرة تلقيح وتفرغ في أنبوب يحوي 3 ml من الماء الفيزيولوجي المعقم للحصول على المعلق البكتيري ثم تترك لمدة 15 دقيقة، ثم تضبط العكارة على محلول 0.5 McFarland، يجب استعمال هذا اللقاح في مدة 15 دقيقة الأولى من تحضيره لنفاذي نمو البكتيريا.
- 5- الزرع: يغمس ماسح قطني معقم في المعلق البكتيري ثم يمسح به على كامل السطح الصلب الجاف من الأعلى إلى الأسفل بصورة خطوط متلاصقة مع تكرار العملية ثلاث مرات وذلك بتدوير الطبق 60° في كل مرة، ثم تشعب الأقراص المعقمة ذات القطر 6 mm بمقدار $10-40 \mu L$ من التراكيز المختلفة للمركبات، ومن ثم توضع فوق الأوساط المزروعة.

6- عملية الحضان: تترك أطباق البتري لمدة 15 دقيقة في درجة حرارة الغرفة لتجف، وكذلك للانتشار الجيد للمادة الفعالة، بعدها تحضن لمدة 18-24 ساعة في درجة الحرارة $37^{\circ}C$.

7- اختيار الجنتاميسين كصاد مقارنة بتركيز 1 mg/ml لمقارنة المركبات المحضرة نسبة له وذلك بمقارنة قطر الهالة، ويوضح الجدول (2) النتائج التي حصلنا عليها من المركب المحضر تجاه كل من *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus*:

الجدول (2)، أقطار هالات التنشيط للمركب المحضر تجاه كل من *E. coli* و *S. aureus*.

نوع الجرثومة	تركيز العينة	قطر منطقة التنشيط (mm)
<i>S. aureus</i>	200 µg/ml	-
	100 µg/ml	-
	50 µg/ml	-
<i>E. coli</i>	200 µg/ml	9
	100 µg/ml	7
	50 µg/ml	-

أظهر المركب المحضر فعالية ضئيلة تجاه بكتريا *E. coli* بتركيز 200 µg/ml ، أما في حالة البكتريا *S. aureus* لم يظهر المركب أية منطقة تثبيط (هالة عدم نمو) مما يشير إلى عدم فعاليته تجاهها.

6- الاستنتاجات والتوصيات :

تم تحضير مشتق جديد للسلفون أميدات عبر مرحلتين باستخدام الحمض الأميني الفالين بحضور وسط أساسي من NaOH وبمردود 70%، وبناءً على نتائج بحثنا فإننا نوصي بأن يجري تحرٍ أكثر عمقاً في تفاعلات تحضير مشتقات سلفون أميدية مع الأحماض الأمينية وذلك لقلّة دراسة هذه المحضرات، إضافة للصعوبة التي تكتنف تحضير مثل هذه المشتقات، كما أن نتائج الدراسة البيولوجية تشير إلى إمكانية وجود قدرة

تنشيطية جيدة في حال استخدمت هذه المركبات بتركيز من مرتبة الملي غرام بدل الميكرو غرام.

Referances:

- [1] Mok. B .L .J, (2008), *The synthesis of functionalized sulfonamides*. University of London, University College London (United Kingdom), 307p.
- [2] Qadir. M. A, Ahmed. M, Khaleeq. A, (2016), *Synthesis, antibacterial and antifungal possession of amino acids containing sulfonamide moieties*, Pak. J. Pharm. Sci, 29(5), 1609-1613.
- [3] Abdul Qadir. M, Ahmed. M, Aslam. H, Waseem. S, Shafiq. M. I,(2015),*Amidine sulfonamides and benzene sulfonamides: synthesis and their biological evaluation*. Journal of Chemistry, 2015, 8p
- [4] Dorn. J. M, Alpern. M, McNulty. C, & Volcheck. G. W, (2018), *Sulfonamide drug allergy*, Current allergy and asthma reports, 18(7), 1-10.
- [5] Ajani. O. O, (2012), *Synthesis of New N, N-Disubstituted Aryl- and Alkylaryl Sulphonamides and their Antimicrobial Properties*. (Doctoral dissertation, Covenant University), 266p.
- [6] Deng. X, & Mani. N. S, (2006), *A facile, environmentally benign sulfonamide synthesis in water*. Green Chemistry, 8(9), 835-838.
- [7] Jabbar. A. H, (2016),*Synthesis of some sulfa drug derivatives as antibacterial agents*. (Doctoral dissertation, Ministry of Higher Education), 87p.
- [8] Tan. S, Yang. Y, Luo. Z, Zhao. S, Huang. D, Zhang. J, Wang. G, (2011), *An alternative synthetic process of p-acetamino benzene -sulfonyl chloride through combined chlorosulfonation by*

HClSO₃ and PCl₅. Chemical Papers, 65(4), 510-518.

[9] Turczan. J, & Medwick. T, (1972), *Identification of sulfonamides by NMR spectroscopy*, Journal of pharmaceutical sciences, 61(3), 434-443.

[10] Silverstein. R. M, Bassler. G. C, (1962), *Spectrometric identification of organic compounds*. Journal of Chemical Education, 39(11), 546.

Evaluation of Oligocene-Miocene clay from northern part of Palmyra region (Syria) for industrial ceramic applications

Abdulsalam Turkmani*

Muhammed Khaled Yazbek**

Abstract

Clay of the northern Palmyra region is one of the most important raw material used in Syrian ceramics industry. This study is focused on the evaluation of various laboratory analyses such as: chemical analysis (XRF), mineral X-ray diffraction analysis (XRD), differential thermal analysis (DTA), and semi-industrial tests carried out on samples collected on two representative locations of the upper Oligocene in AlMkamen valley (MK) and lower Miocene in AlZukara valley (ZR) of northern part of Palmyra, Syria. Chemical results classify the (MK) and (ZR) clays as semi-plastic red clay slightly carbonate and (eliminate probable) illite-chlorite clays with a very fine particle size distribution. Content of SiO₂ between 46.28-57.66%, Al₂O₃ 13.81-25.2%, Fe₂O₃ 3.47-11.58%, CaO 1.15-7.19%, Na₂O+K₂O varied between 3.34-3.71%. Based on clay chemical composition and iron and carbonate content, these deposits can be considered as red firing clays. Their mineralogical composition is mainly represented by illite, kaolinite and quartz, and accessories minerals such as calcite, feldspar, phillipsite and goethite. The results of the DTA test confirm the presence of gypsum and quartz phases in (MK) clay. Ceramic testing shows good green and dry bending strength values which varied between 9-14 kg/cm², at 1160°C to 1180°C. Water absorption moves from 14.6 % at 1120°C to 2.2% at 1180°C to 1.6% at 1200°C. Breaking load after firing changes from 400 to 590 kg/cm². At 1200°C (MK) clay reaches a perfect vitrification. After firing, color of clay changes from orange-hazel to red brown at 1180°C. Technological results confirm the suitability of the studied clays to produce floor and wall ceramic tiles. Using one of the two types of clay into ceramic body, or both types together, gave satisfactory industrial results.

Key Words: Ceramic – Clay – Industry – Palmyra

Corresponding authors

*Geo Mining L.L.C, Geological Studies and Consulting, Damascus, Syria.

E-mail address: abdulsalam.turkmani@gmail.com

** Geological Dept. Faculty of Science –Al Baath University- Syria.

E-mail address: mkhyzbek68@gmail.com

تقييم غضاريات الأوليغوسين- الميوسين من الجزء الشمالي من منطقة تدمر (سوريا) لتطبيقات صناعة السيراميك

عبد السلام تركماني * محمد خالد يزبك**

الخلاصة

تعتبر غضاريات منطقة شمال تدمر من أهم المواد الخام المستخدمة في صناعة السيراميك السوري. تركز هذه الدراسة على تقييم تلك الغضاريات بناءً على مجموعة كبيرة من الدراسات الحقلية والمخبرية والتي تشمل تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الكيميائي (XRF) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA, TG) وكذلك الاختبارات نصف الصناعية. لقد أجريت التحاليل على العينات التي تم جمعها من موقعين اثنين ممثلين لعمرى الأوليغوسين والميوسين في الجزء الشمالي من تدمر. حيث يمثل وادي الذكارة غضاريات أسفل الميوسين ، وتمثل غضاريات وادي المكمين الأوليغوسين الأعلى. دلت التحاليل المختلفة على أن الغضاريات المدروسة تصنف على أنها غضاريات حمراء شبه لدنة، الى لدنة، ذات محتوى قليل من كربونات الكالسيوم، كلوريتيه- ايلليتة التركيب، تتصف بتوزع دقيق جداً لحجم الحبات. بناءً على التركيب الكيميائي للغضاريات ومحتوى الحديد والكربونات، يمكن اعتبار هذه الرواسب بمثابة غضاريات حمراء، محتوى أكسيد السيليسيوم يتراوح ما بين 46.28-57.66٪، أكسيد الألمنيوم 13.81 - 25.2٪، أكاسيد الحديد 3.47-11.5٪، أكسيد الكالسيوم 1.15-7.19٪، مجموع القلويات تتراوح بين 3.34-3.71٪. أما التركيب الفلزي فهو مؤلف بشكل أساسي من الكاولينيت والإيليت والكوارتز وملحقاتها من فلزات الكالسيوم والفسبار والفيليسيت والغوتيت. تؤكد نتائج اختبار التحليل الحراري التفاضلي وجود أطوار الجبس والكوارتز في غضاريات وادي المكمين. بينت الاختبارات نصف الصناعية أن بلاطات السيراميك الممثلة لتلك الغضاريات ذات قيم جيدة لمقاومة الكسرا الأخضر والجاف والتي تراوحت بين 9-14 كغ / سم² ، عند 1160 درجة مئوية إلى 1180 درجة مئوية. ينتقل امتصاص الماء من 14.6٪ عند 1120 درجة مئوية إلى 2.2٪ عند 1180 درجة مئوية إلى 1.6٪ عند 1200 درجة مئوية. تتغير مقاومة الكسر بعد الحرق من 400 إلى 590 كجم / سم² ، يصل الغضار إلى درجة التزجج المثالية عند 1200 درجة مئوية. بعد الحرق ، يتغير لون الغضار من اللون البرتقالي البندقي إلى الأحمر النبي عند 1180 درجة مئوية. تؤكد النتائج التكنولوجية ملاءمة الغضاريات المدروسة لإنتاج بلاط السيراميك للأرضيات والجدران. وذلك باستخدام أحد نوعي الغضار في جسم بلاطة السيراميك، أو كلا النوعين معاً، ليعطي نتائج صناعية عالية الكفاءة.

الكلمات المفتاحية: سيراميك - غضار - صناعة - تدمر

* Geo Mining L.L.C, Geological Studies and Consulting, Damascus, Syria

E-mail address: abdulsalam.turkmani@gmail.com

** قسم الجيولوجيا - كلية العلوم - جامعة البعث

E-mail address: mkhyzbek68@gmail.com

1. Introduction

Syria is one of the most ancient civilizations in the world; its history has been known from **clay** tablets used in writing treaties and agreements signed by the Syrian kingdoms, especially the library of the Ebla Kingdom. Ceramics is defined (Wilson 1935; Ries 1927; Committee on Definition of the Term "Ceramics," 1920; Norton, 1952) as "*the arts and sciences of making products and articles mainly or totally from "earthy" nonmetallic raw materials excepting fuels and ores of metals with high temperature treatment*". Clay technology in ceramic field, therefore, includes evaluation of their technological characteristics at room-temperature and their behavior at high temperatures.

Syrian clays are considered as raw materials suitable for various industrial purposes, as in the ceramic and brick industry (Qatma, 1999), in the manufactures of drilling fluids, and some of them in the cement industry (Ponikarov et al., 1964).

Clay deposits in Syria are present in different geological ages, from the upper Triassic period to Quaternary age.

This article is focused on AlMkamen valley (**MK**) clay of Upper Oligocene and clay deposits of AlZukara valley (**ZR**) in the Lower Miocene of Palmyra area. These two sites represent great importance sources for the Syrian ceramic industry.

2. Geological Setting

Most important clay deposits are found in the northern part of the Al-Daw basin (Palmyra chain) (Fig. 1), they belong to the upper Oligocene and lower Miocene. The Oligocene rocks are extremely different and very variable in composition, in some localities they are terrigenous and clay-carbonate (sandstone, clay, marl, limestone) in the others – calcareous reefoidal rocks with algal and coral structures. This complex formation consisting mainly of shallow-water sediments, algal-coral reef limestone, marl, carbonate and noncarbonated clay, sand and sandstone. Vertically and laterally the rocks are rapidly replaced by one type to another (Ponikarov et al., 1967)

Sediments of Neogene are represented by continental deposits, in contrast to the marine deposits of the Paleogene and Cretaceous. The tectonic movements that occurred during Neogene period led to the activation of erosion, weathering, and transportation and sedimentation of the products to valleys that were filled with mixed deposits. They consist of

alternations of red clay, sandy clay, green silty marl, limestone, flint and conglomerate.

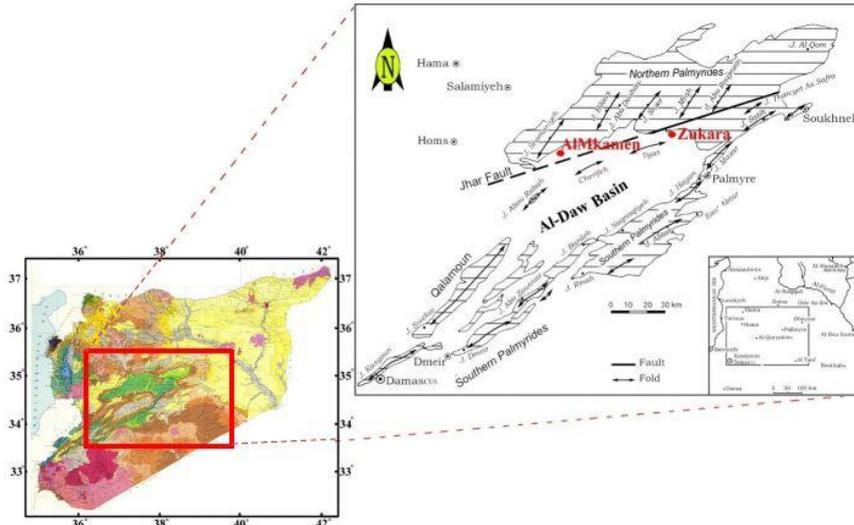


Figure 1: Syrian Map 1:1000000 show the studied area in Palmyra chain, includes the upper Oligocene clay of AlMkamen valley; and the lower Miocene clay in AlZukara valley; Ponikarov et al., 1964.

2.1 Upper Oligocene Clay AlMkamen valley (MK)

Clays of the Upper Oligocene known in the Palmyrides have greenish and bluish color, slightly carbonate, with a small silt portion. The clay in northern Palmyrides Mountain (Fig.1) is 29 m thick composed of 2 or 3 m beds alternating with marls, quartz sandstones and ferruginous siltstones. The upper formation contains grey, generally noncarbonated clays with thickness about 50 m.

Upper Oligocene clay deposits occur in this site on the edge of the geological basin with north-east and south-west 220° direction, and they are divided in two sections:

Lower section: It's composed of gray-greenish clay bearing gypsum, with clayey limestone and limestone. The thickness of the lower section is about 30 m.

Upper section: it's composed of interbedded white -yellowish limestone, gray-greenish clay bearing gypsum, yellow marl, gray-greenish clay bearing gypsum, yellow clay with sand, yellow sand and sandstone with sandy clay, grey clay with green, bluish and brownish shades. Thin intercalations of feldspar-quartz siltstone and yellow sandstone are also

present in this section. Total thickness of the upper part is 60 m and the thicknesses of the clay layer suitable for ceramic production is about 11 meters, as shown in (Fig. 2).

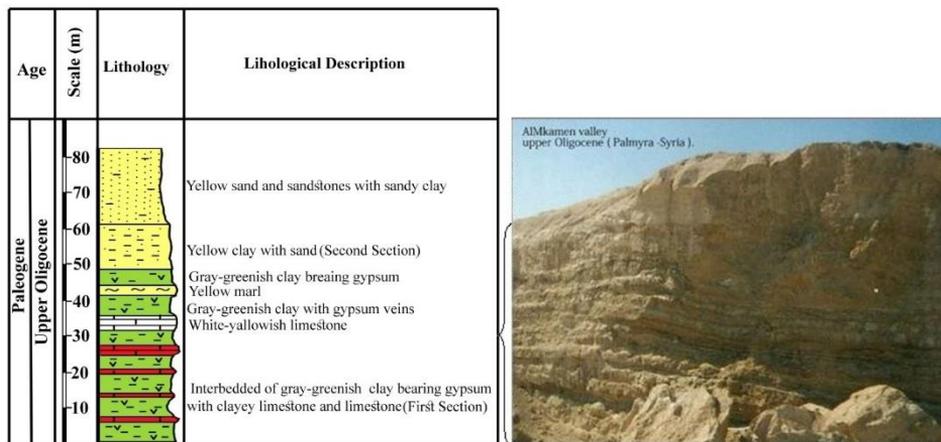


Figure 2: Stratigraphical description of the upper Oligocene clay (MK)

1.1 Miocene clay Al Zukara valley (ZR)

Lower Miocene continental rocks are known along the sides of the Al-Daw basin (Fig. 1). They have a different lithological composition with sharp changes of facies (Ponikarov *et al.*, 1967). Brownish sandy clay or white sandstone (occasionally conglomerates) lies at the base of the sequence with evident traces of erosion. Upwards comes an alternation of sandstone and limestone beds. The thickness of red clays becomes maximum at the foots of the slopes 20 or 30 m, towards high hills where clay material is replaced by gravels. Clay had probably been formed as a result of basalt and carbonate rock laterization. Al Zukara valley is located 20 km on the western side of Palmyra city. The lower Miocene clay deposits in Al Zukara valley extend 15 km from north to south, and it is characterized by a lateral change from clay to sandy clay. The total layer thickness reaches 44 m, and the thickness of clay layers is about 15 m (Fig. 3).

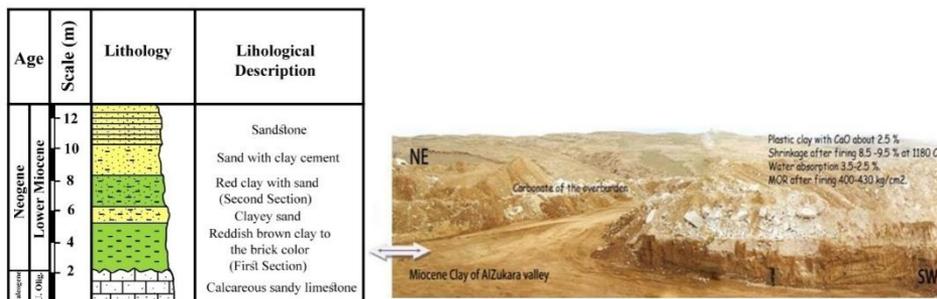


Figure 3: Stratigraphical description of the lower Miocene clay (ZR)

3. Analyses methods

50 representative samples from two locations (MK) and (ZR) studied and analyzed using XRD, XRF, and DTA in the laboratories of General Establishment of Geology and Minerals Resources, followed by semi-industrial analyzes were carried out at the Masa Ceramic Manufacture Laboratory in Syria.

Sample preparation All the samples were dried for a 24 h in laboratory drier at temperature of 110 °C. *Removing Carbonates before clay Separation by Hydrochloric Acid Treatment followed by clay separation method.*

3.1 Chemical Analysis using [Sequential ART 8410](#) X-Ray Fluorescence Spectrometer instrument, Chemical analysis were made mixing 10 g of micronized powder with Spectromelt A-B which consist of di-lithium tertaborate $\text{Li}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$, lithum borate LiBO_2 , lanthanum oxide in the following proportions: (15: 29: 56). The mixtures were dosed in a mould of an oleodynamic press adding a specific pressure of 2000 kg/cm² to produce round samples. This analysis allows the determination of the following main oxides present in raw materials: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , MnO , Na_2O , K_2O . The analysis is completed by the measurement of loss of ignition L.O.I (10 g of the same powders used to prepare pellet samples were fired in porcelain crucibles on a laboratory muffle kiln and weighed before and after firing, the firing cycle was: 3 h at 1050 °C with 1 hour at the maximum temperature) .

3.2 Mineralogical analysis X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using an automated (*Philips type: PW1840*) diffractometer equipment with Cu Ka radiation source and at a step size angle of 0.02°, scan rate of 2° in 2θ unit, and a scan range from 10° to 70°.

3.3 DTA&TG analysis the DTA/TG analysis was made with (DTG-60H SHIMADZU) simultaneous thermal analyzer.

3.4 Physical-ceramic properties They have been determined on small tiles (50x100 mm) produced with a laboratory press. Method for preparing the tile powder was the following:

- wet grinding of the material in a laboratory jar until reaching a maximum residue of 2-4 % over 0.063 mm span sieve (230 meshes)
- sieving of the slip on a 0.180 mm span sieve (80 meshes)
- drying of the suspension in an oven at 110 °C temperature
- Fragmentation and pulverization of the dry material in a laboratory hammer mill.
- wetting of the powder up to 5-6 % water and screening in a 0.6 mm mesh span sieve (30 meshes)
- Pressing of the powder in a laboratory hydraulic press.

4. Discussion and results

4.1 Chemical composition of the deposits clay in (MK) and (ZR)

Table.1 shows the chemical composition of (MK) clays. The major oxides of the first level are characterized by silica content variable between 46.91-51.11%, Al₂O₃ 18.70-19.44% and CaO 4.63-6.99%. Clay of (MK) upper level of show an increase of sand content with silica between 54.02-66.12% and Al₂O₃13.81-21.47%. Al₂O₃ content between 13.8 to 21.47% indicates the presence of clay minerals of kaolinite group which increases refractory grade of these clays. Contents of the other oxides are: CaO 1.15-6.99%, MgO1.17-1.76%, Fe₂O₃ 3.47-9.17 %, Na₂O+ K₂O about 0.7%. High L.O.I. values can be probably explained for the decarbonation and dehydration reaction of gypsum as evident in DTA analysis.

Table 1 Chemical analysis of upper Oligocene clays (MK)

Sample-ID	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	MnO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	L.O.I. %
Mk1	49.78	0.89	18.31	4.74	6.99	1.17	0	0.35	3.12	12.26
Mk2	46.91	1.03	18.7	4.83	6.38	1.7	0.1	0.48	3.14	16.15
Mk3	49.91	0.98	19.5	4.64	4.23	1.6	1	0.38	3.3	14.5
Mk4	51.11	0.96	19.44	4.85	4.63	1.76	0.06	0.5	2.2	14.49
Mk5	55.71	1.16	21.47	3.47	1.15	1.54	0.1	1.07	3.5	10.42
Mk6	54.02	0.87	19.22	5.33	2.19	1.29	0	0.4	3.64	13.5
Mk7	60.66	0.49	13.81	9.17	2.04	1.28	0	0.89	2.69	9.69
Mk8	66.12	0.87	14.17	5.33	2.19	1.29	0	0.4	3.64	5.99

تقييم غضاريات الأوليفوسين- الميوسين من الجزء الشمالي من منطقة تدمر (سوريا) لتطبيقات
صناعة السيراميك

MK	54.27	0.90	18.07	5.29	3.72	1.45	0.15	0.55	3.15	12.12
----	-------	------	-------	------	------	------	------	------	------	-------

Mk1 - Mk3: Lower section of (MK) clay, Mk4 - Mk8: Upper section of (MK) clay, MK: Average content of (MK) clay.

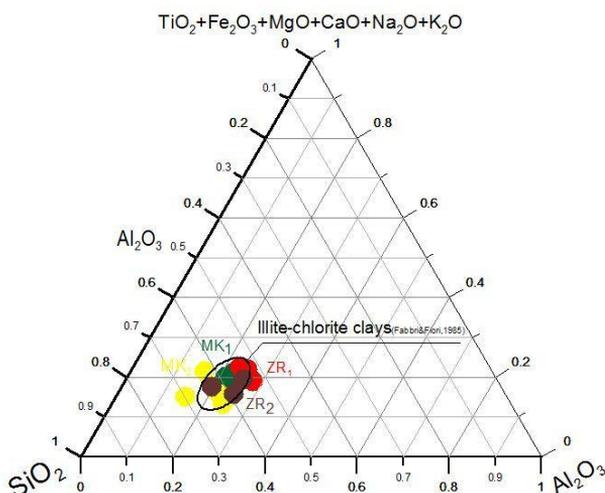
Chemical analysis of AlZukara clay (ZR) in Table.2 show that SiO₂ content varied between 47.18% in the lower section to 56.23 % in the upper section, Al₂O₃ content ranging from 25.20% to 17.57% in the second section. High iron content is observed 5.26 % to 11.58 %. L.O.I. varied between 10.5 % to 15.82%. More refractory clay samples show higher percentage of L.O.I. Based on the chemical composition of the studied clays, they can be classified as Illite-chlorite clays nature (as indicated in Fabbri & Fiori, 1985). Iron oxide content, is the main chromophore agent in the clays and it's responsible of their reddish color after firing (Abajo Manual sobre Fabricacio´n de Baldosas MF, 2000) and (Bertolotti, 2014). According to (Dondi et al., 2014) data, red clays include every iron-rich clay material with Fe₂O₃ over 3%, carbonates below 10%, so these clays can be classified as red clays (Fig. 4).

Table 2 Chemical analysis of lower Miocene clay (ZR)

Sample-ID	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	MnO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	L.O.I. %
Zr 1	47.96	0.57	22.6	11.58	1.12	0.71	0.1	1.84	2.22	12.14
Zr 2	46.28	0.92	21.11	9.5	1.73	1.65	0.1	0.2	2.88	15.82
Zr 3	47.18	0.89	22.41	9.14	3.53	2.1	0.1	0.85	3.03	11
Zr 4	47.47	0.91	20.42	7.29	7.19	1.47	0	0.18	3	12.5
Zr 5	48.39	0.71	24.57	9.18	2.81	2.01	0	0.39	2.45	10.34
Zr 6	48.28	0.62	25.2	9.5	2.2	2.27	0.01	0.51	2.28	10.05
Zr 7	52.45	0.26	22.51	5.26	3.05	2.02	0	0.81	2.8	10.62
Zr 8	56.23	0.94	17.57	7.39	2.9	0.58	0	0.27	3.65	10.5
Zr9	57.58	0.75	17.65	4.79	3.13	2.02	0.1	0.44	2.64	10.89

Zr1-Zr6: Lower section of (ZR) clay, Zr7-Zr9: Upper section of Al (ZR) clay, ZR:
Average content of (ZR) clay.

Figure: 4A
SiO₂ / Al₂O₃ / TiO₂+
Fe₂O₃+MgO+CaO+Na₂O+K₂O
tertiary diagram showing composition
fields of red gres clays (Fabbri&Fiori,
1985)



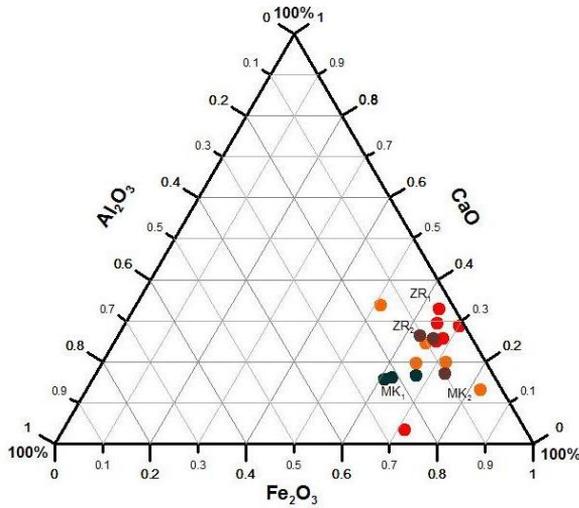


Figure: 4B
 $Fe_2O_3/Al_2O_3/TiO_2$
 Diagram it shows high iron content and low carbonates contents in the lower section of Zukara clay (Zr1, 2, 3, 4). $CaCO_3$ content increases in the upper part of Mkamen clay (Mk1, Mk2) due to contaminated by limestone.

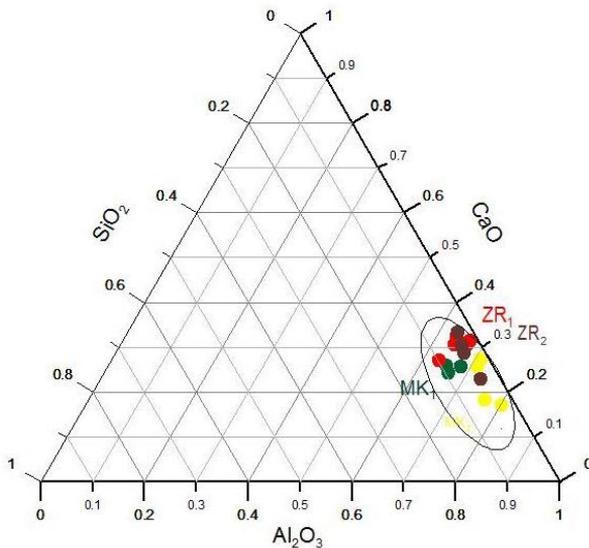


Figure: 4C
 $Al_2O_3/Fe_2O_3/CaO$
 Diagram shows the similar chemical composition of (ZR) and (MK) clays, with an increasing Al_2O_3 and decreasing SiO_2 content in (ZR) clay. SiO_2 content is higher in the upper section of (MK5) clay due to the predominant presence of the sandy clay.

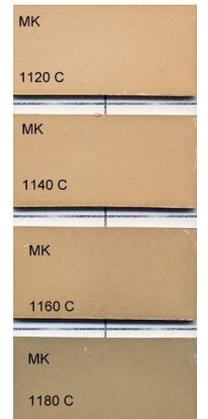
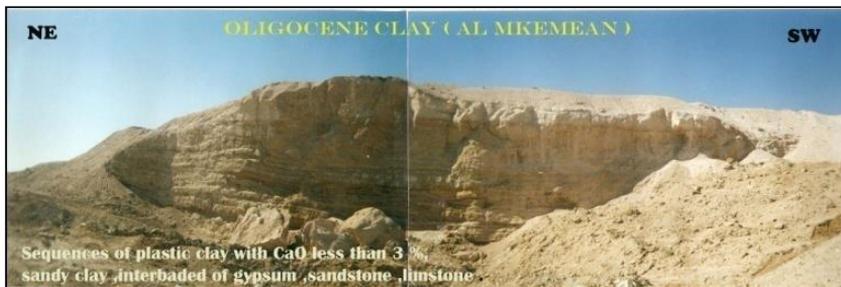
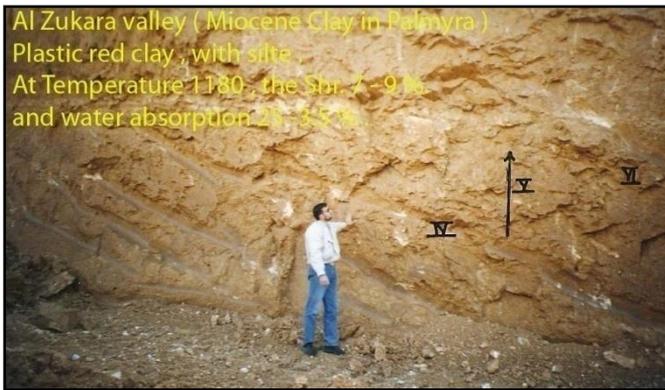


Figure: 4D Color of the Palmyra clay after firing at different temperatures. Lower Miocene (ZR) and Upper Oligocene (MK).

4.2 XRD analysis

By measuring the intensity of the diffraction lines and comparing them with the standards, it turns out that the mineral composition of Miocene clay in Al Zukara valley indicated in Table (3) has the following

composition: kaolinite is predominated in first section with quartz, while calcite and other minerals such as illite, goethite and phillipsite are present in lower percentage. On the contrary calcite, quartz and secondary minerals are present in higher proportion in the second level clays with appearance of illite, K-feldspar and montmorillonite. Upper Oligocene clay of (MK) mainly including illite, kaolinite, calcite and feldspar (Fig.5).

Table 3: Mineralogical composition of Oligocene-Miocene Palmyra clay

Location	Kaolinite	Illite	Quartz	Calcite	Feldspar	Montmorillonite	Goethite	Phillipsite	Sum
Lower section (ZR)	46	20	25	5	0	1	2	1	100
Upper section (ZR)	38	15	25	18	2	1	0	1	100
Lower section (MK)	13	48	29	7	3	0	0	0	100
Upper section (MK)	11	45	33	8	3	0	0	0	100

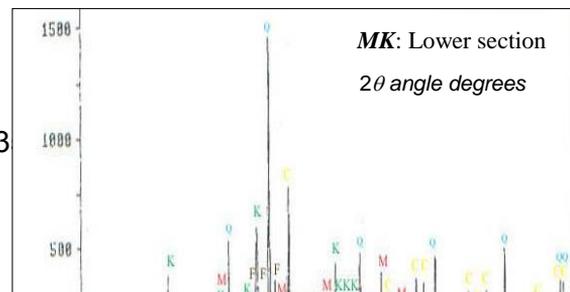
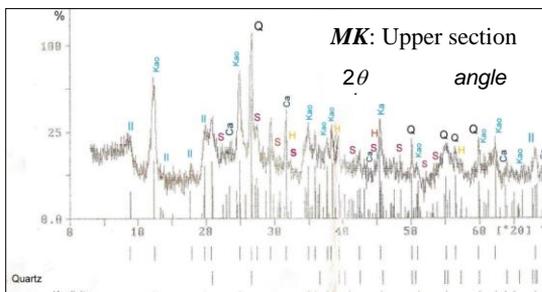
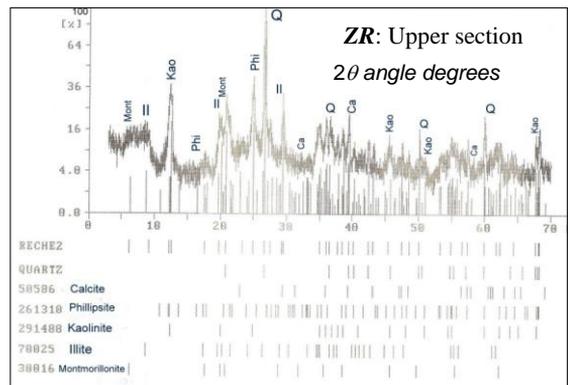
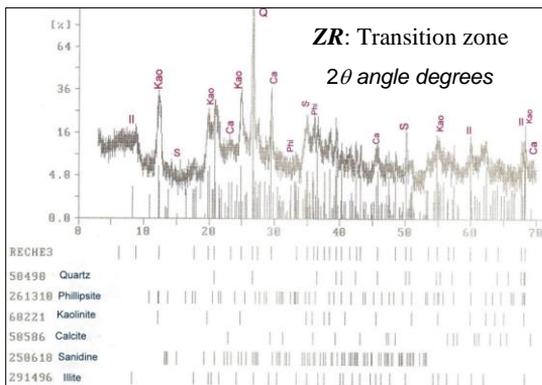
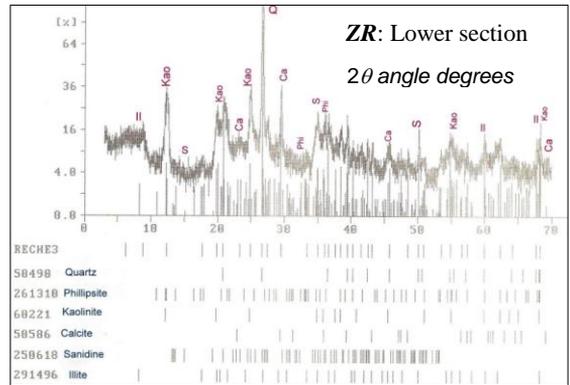
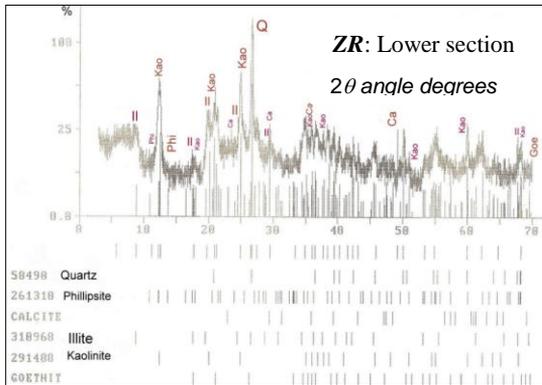


Figure 5: X-Ray Diffraction of the upper Oligocene (MK) and lower Miocene (ZR) clay.

4.3 DTA & TG analysis

Differential thermal analysis (DTA) made on upper Oligocene (MK) and lower Miocene clay (ZR) show similar patterns except some minor variations. In all the diagrams are present two kaolinite peaks due to a strong endothermic curve at 550°C to 600°C and a strong exothermic peak between 900°C to 1000°C. The first one corresponding to kaolinite and illite dehydration reaction and formation of meta-kaolinite, follow by exothermic peak due to mullite and/ or Al₂O₃ crystallization. (Fig. 6A). According to Carthew (1955), the amplitude of the endothermic peak at 600°C is practically proportional to kaolinite weight and increases with particle size and decreases with kaolinite crystallinity degree. Speil (1944) has discovered that the area of the endothermic peak at about 600°C in kaolinite DTA decreases with decreasing particle size of the kaolinite.

Two endothermic peaks present between in AlMkamen clay 120°C to 150°C indicate to dehydration reaction of gypsum. According to Rowland (1955), clays with monovalent cations exhibit one endothermic loop at about 150°C; most clay with divalent cations have a second loop or a shoulder on a loop similar to the monovalent loop at a higher temperature (220°C). (Fig. 6A). Miocene clay samples from AlZukara valley show strong endothermic peak at approximately 94°C that represent clay dehydration, and endothermic peak at approximately 311°C not reported in typical kaolinite and illite DTA curves (e.g. Carthew, 1955; Grim and Rowland, 1944). It can be attributed to the occurrence of hydrous iron oxide phase such as goethite dehydroxilation (e.g. Kulp and Trites, 1951). Endothermic curve at 655°C corresponding escape of H₂O of aluminite. The decarbonation reaction of calcite about 781°C was detected in the structure as well as the formation of quasi-amorphous materials (Fig. 6B)

TG analysis: Clays (MK) and (ZR) showed a main important loss of weight corresponding of the temperature of clay minerals crystal destruction (500-600°C).

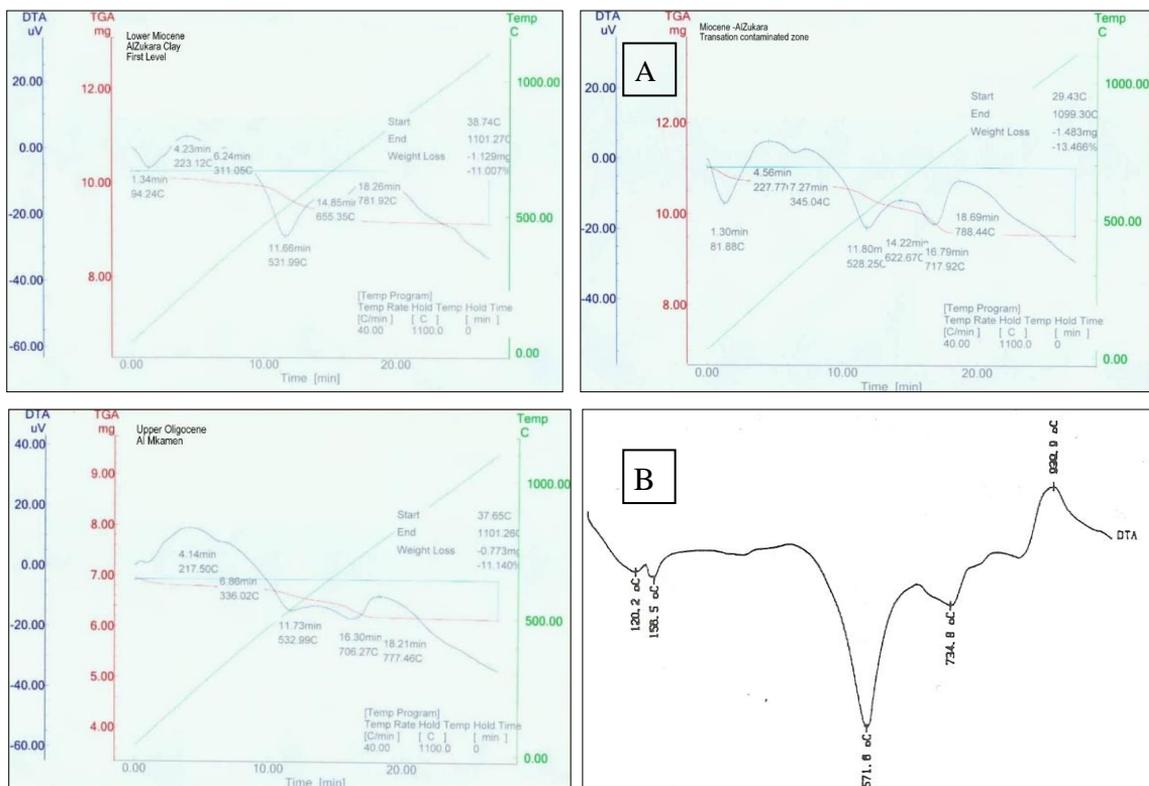


Figure 6. Differential thermal analysis curves (DTA) for two clay samples from the upper Oligocene clay in Makamen valley (A), and lower Miocene clay Zukara valley (B).

(A). Diagrams show two endothermic peaks at 120°C and 150°C due the dehydration reaction of gypsum and two strong peaks, the first one at 571°C

linked to the transformation of the kaolin into metakaolinite with the loss of the interstitial water, and the second exothermal peak at 930°C linked to mullite phase formation.

(B). Diagrams show endothermic peak at approximately 94°C linked to clay dehydration, and endothermic peak at approximately 300°C linked to the dehydroxilation of goethite $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Decarbonation reaction of calcite was detected about 781°C as well as the formation of quasi-amorphous materials.

4.4 Physical-Chemical properties of upper Oligocene (MK) and lower Miocene (ZR)

Tests have been made “tiles” formed with moulding pressure of 300 kg/sq.cm. On the obtained specimen were determined technological-ceramic characteristics as breaking load before and after firing, shrinkage and water absorption. Semi-industrial tests made in laboratory (Turkmani, 2005, 2009) gave the results indicated in the tables (4 and 5). Obtained results were compared with (La Tecnologia Ceramica,2004).

Table 4: Physical properties of upper Oligocene clay (MK).

Specification	Temperature °C	Value
“Green” breaking load before drying (kg/cm ²)	110	9-14
Breaking load after drying (kg/cm ²)	130	22-30
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1040	165-175
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1120	225-250
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1140	270-285
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1160	410
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1180	450
Shrinkage (%)	1120	-1.90
Shrinkage (%)	1160	-5.80
Shrinkage (%)	1180	-8.3
Water absorption (%)	1180	2.6
Color after firing	1040 -1180	From yellow- light grey - brown

Table 5: Physical properties of Miocene clay (ZR)

Specification	Temperature °C	Value
“Green” breaking load before drying (kg/cm ²)	110	10.5-13.50
Breaking load after drying (kg/cm ²)	130	24.5-30
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1040	250-330
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1120	330-340
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1140	380-400
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1160	480
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1180	500
Shrinkage (%)	1180	-10.8
Water absorption (%)	1180	2.2
Breaking load after firing (kg/cm ²)	1200	590
Shrinkage (%)	1200	-11.60
Color after firing	1040 -1200	From red to dark brown

The results of laboratory and semi-industrial experiments on clay were done using a laboratory electric oven, at a temperature of not less than 1040°C, and a maximum temperature of 1200°C, during a 80-minute cycle.

4.5 Summary of the analytical results

- 1) Chemical results classify AlMkamen valley (**MK**) clay as semi plastic/plastic slightly carbonates red clay showing a very fine particle grain size distribution. Average chemical content of (**MK**) clay is: SiO₂ 54.17%, Al₂O₃ 17.87%, Fe₂O₃ 5.38%, Na₂O+K₂O 3.71%. Mineralogical composition consists mainly of illite, quartz, kaolinite, some carbonates and gypsum. DTA results confirm the presence of gypsum and quartz phases.
- 2) Green and dried bending strength of AlMkamen clay (9-14 kg/cm²) shows normal to very good values. After firing, the clay shows a refractory behavior, from 1120 to 1160°C, as synthesized in the following diagram. At higher temperatures melting oxides like Fe₂O₃ start working and values water absorption values decrease (from 12.30 to 2.6 %) and shrinkage change quickly (from 1.9 to 9.3 %) (Fig. 7).

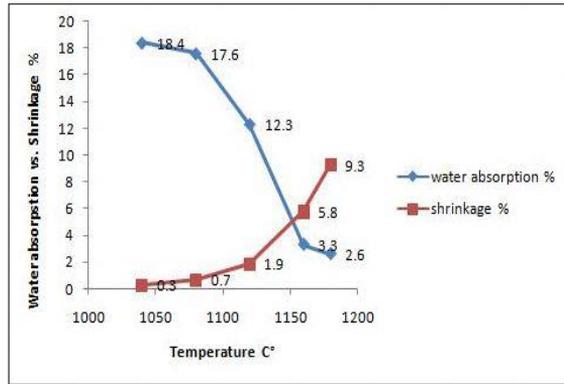


Figure 7: Fired shrinkage and water absorption at different temperatures of upper Oligocene clay –Al Mkamen valley.

- 3) This change is also determined by higher value of bending strength at 1160°C of 410 kg/cm² to 450kg/cm² at 1180°C. While after firing at 1200 C° the clay (**MK**) over fires. The first_section of (**MK**) clay could be considered well for floor tiles, although the presence of gypsum in the clay could cause subsequent problems during the firing process.
- 4) The clay of the upper section of (**MK**) characterized by medium to low plasticity and medium breaking load 165-250 kg/cm² and it could be suitable for good for wall tiles.
- 5) AlZukara clay (**ZR**) its fine grain size semi-plastic to plastic clay, with very low residue over 63 μm. It's mainly composed of kaolinite as major plastic phase in association with quartz, calcite and K-feldspar phase.
- 6) AlZukara clay (**ZR**) (essentially the lower section ZR₁-ZR₆) presents very good bending strength values before drying about 13.50 kg/cm² and medium-high value between 24.20 to 30 kg/cm² after drying. This clay start melting as shown in the (Fig. 8) at 1160°C to 1180°C when the value of water absorption changes from 14.6 % at 1120°C to 2.2% at 1180°C and to 1.6% at 1200°C Breaking load values after firing move from 400 to 480 and to 590 kg/cm² at 1200°C the clay looks perfectly vitrified (Fig. 8).

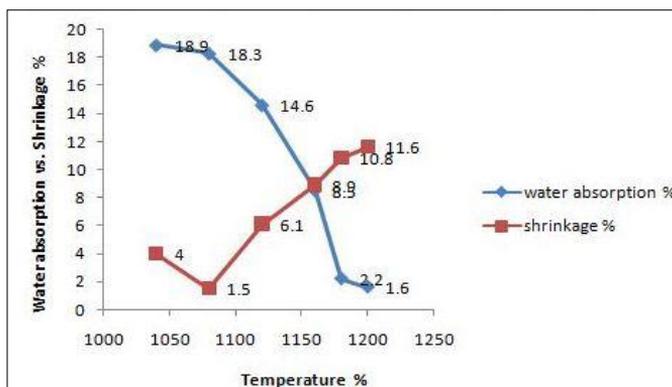


Figure 8: Fired shrinkage and water absorption at different temperatures of lower Miocene clay –Al Zukara valley

- 7) The results of the thermal and mineralogical analysis show that the first section of Zukara clay (ZR₁-ZR₆) can be considered as a very good clay for floor ceramic tiles and the second section (ZR₇-ZR₈), rich in carbonate and sand it is good to produce wall tiles, which the physical analysis results showing high water absorption reaching 21.5 % and low shrinkage 0.2% and low bending strength 170 kg/cm².

5. Conclusions

The results of the semi-industrial tests indicate that the northern clay of Palmyra region from the upper Oligocene (MK) and the lower Miocene (ZR) are suitable for the production of floor and wall ceramic tiles. However, their industrial importance varies according to their mineral composition and thus their different industrial properties. For example, in our opinion, to increase the mechanical resistance of a tile body composition we can use 3-5% of the lower section of Al Mkamen clay (MK1 to MK3) plus 20 % of the upper part section (MK5-MK6). Zukara clay (ZR) it's very good clay especially the lower section (ZR1 to ZR6) suitable for producing high quality ceramic floor tiles.

Acknowledgments

The authors would like to thank reviewers for their comments. Special thanks to Gian Paolo Bertolotti.

6. References

- Abajo Manual sobre Fabricación de Baldosas MF, (2000). Tejas y Ladrillos. In: Beralmar, S.A. (Ed.). Barcelona.
- Bertolotti, G.P., (2014). How to evaluate a raw material for a tile body composition? The Persian magazine Articles News Innovations in Ceramic & Tile industry
- Carthew, A.R., (1955). The quantitative estimation of kaolinite by differential thermal analysis. Am. Miner. 52, 293–298.
- Committee on Definition of the Term "Ceramics", (1920). Report of the committee: Am. Ceramic Soc. Jour., v. 3, no. 7, p. 526.
- Dondi M., Raimondo M., Zanelli C., Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. Applied Clay Science (2014) p1-19.
- Fabbri, B., Fiori, C., 1985. Clays and complementary raw materials for stoneware tiles. Mineral. Petrogr. Acta 535–545.
- Grim, R.E. & Rowland, R.A., (1944). Differential thermal analysis of clays and shales, control and prospecting method. J. Am. Ceram. Soc. 27, 65–76.
- Kulp, J.L. & Trites, A.F., (1951). Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides. Am. Miner. 36, 23–44.
- La Tecnologia Ceramica., (2004). 7volumes, SITI-Societa. Impianti Termoelettrici Industriali ITALIA , V2 , P.38 .
- Norton, F.H., (1952). Elements of ceramics, Cambridge, Mass., Addison-Wesley Press.
- Ponikarov *et al.*, (1964). Geological map of Syria. 1:1000000 .
- Ponikarov *et al.*, (1967). Geological map of Syria. 1:500000.
- Qatma E., (1999). Clay minerals in Syria . Geological Science review N°:15, December .p 39-52.
- Ries, Heinrich, (1927). Clays, their concurrency properties and uses. New York, John Wiley and Sons.
- Rowland, R.W., (1955). Differential thermal analysis of clays and carbonates. Calif. Dept. Nat. Resour, Diu. Min. Bull. 169, 151–163
- Turkmani, A.A., (2005). The reality of exploration and mineral exploitation activities in the Syrian Arab Republic. Seminar on prospects and opportunities for mining investments in the Arab countries Arab Organization for Industrial Development and Mining. Full Texts, Vol. II, Saudi Arabia, Jeddah, 5-7 March, Ministry of Petroleum and Mineral Resources, pp. 223-245
- Turkmani A.A., 2009. Giacimenti di argilla della Siria Ceramic information Feb, 17-23 p

- Speil, S., (1944). Application of thermal analysis to clays and aluminous minerals. U. S. Bureau of Mines, Rep. Inv., p. 3764
- Wilson, H., Page, G. A. & Cartwright, V., (1935). Dewatering clay suspensions by spray evaporation: U. S. Bur. Mines Rep. Inv. 3248, 42 pp. Ceramic Abstracts v. 14, N°: 4, p 103.

اصطناع مشتقين للثيازول: فينيل ثيازول إيمين وفينيل ثيازول أميد انطلاقاً من أمينو الثيازول

علي العاسمي*، جمعة مرزا**

الملخص

تم في هذا البحث اصطناع مركبين من مشتقات الثيازول: الأول فينيل ثيازول إيمين (1) انطلاقاً من 2-أمينو الثيازول مع البنز ألدهيد والثاني فينيل ثيازول أميد (2) انطلاقاً من 2-أمينو الثيازول مع حمض البنزويك، وفقاً لتفاعلات أسس شيف.

صُنِعَ المركب (1) بمرودود جيد حوالي 76% وخلال زمن قدره 5 ساعات وتمت تنقيته بالبلورة بالايثانول، بينما صُنِعَ المركب (2) بمرودود 62% وخلال زمن قدره 9 ساعات وتمت تنقيته باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية. تم تتبع التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC)، وحُدِدت البنية الجزيئية بالطرائق الطيفية المتوفرة IR, ¹HNMR, ¹³CNMR

الكلمات المفتاحية: ثيازول، إيمين، ثيازول أميد، أساس شيف، بنزالدهيد، حمض البنزويك.

* طالب دكتوراه: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

** أستاذ الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

Synthesis two thiazole derivatives: phenyl thiazole imine and phenyl thiazole amide from 2-amino thiazole

A. Alasmi*, J.Merza**

Abstract

In this paper two thiazole derivatives had been synthesized: The first is phenyl thiazole imine (**1**) from 2-amino thiazole with benzaldehyde, the second is phenyl thiazole amide (**2**) have been synthesized by schiff base reactions. The compound(1) had been synthesized with yield (76%) during 5 hours, and has recrystallized in ethanol, The compound(2) had been purified by T.L.C preparation with yield about 62% during 9 hours. The reaction followed by using thin layer chromatography (TLC), the molecular structures have determinate by available spectroscopy methods IR, ¹HNMR, ¹³CNMR.

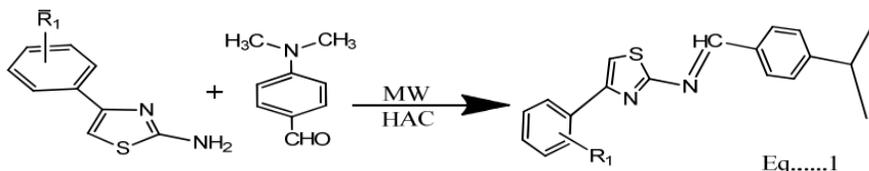
Keywords: *Phenyl thiazole imine, Phenyl thiazole amide, schiff base, benzaldehyde, benzoic acid.*

*) pHd student: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath university, Syria

**) Prof Organic chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, Syria

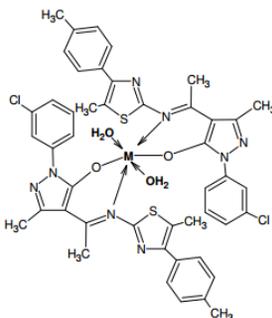
1- مقدمة:

يعد الثيازول ومشتقاته الأمينية من أهم الحلقات الخماسية نظراً لإمكانية استخدامه في اصطناع الكثير من المشتقات الثيازولية التي تمتاز بأهمية دوائية [1-3]، فهي تبدي خصائص مضادة لتخثر الدم [4]، ومضادات للسكري [5] واللاشمانيا [6]. يمكن تحضير مشتقات أمينو الثيازول وفق تفاعلات تحضير أسس شيف المعروفة وهي تكاثف المركبات الكربونيلية مع الأمينات الأولية [7] وصنّفت مشتقات الثيازول كأساس شيف من بين أهم المركبات العضوية المضادة للسرطان [8]، حيث أظهرت دراسة نُشرت عام 2005 تحضير مشتقات للثيازول كأساس شيف انطلاقاً من فينيل امينو الثيازول بوجود *N-N*-ثنائي ميثيل أمين بنز الدهيد [9] ودُرست خصائصها الدوائية كمركبات مضادة للسرطان ومركبات ذات خصائص مضادة للجراثيم والفطور ومعالجة الالتهابات إضافة إلى خصائص مضادة للملاريا.



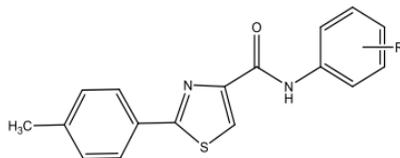
$R_1 = \text{H}, 4\text{-OH}, 4\text{-Br}, 4\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2, 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 2\text{-F}, 2\text{-OCH}_3, 2\text{-OH}$

كما استُخدمت أسس كمرتبطات عضوية في اصطناع معقدات عضوية معدنية ذات أهمية بيولوجية [10]، حيث أثبتت هذه المعقدات المحضرة نتائج قوية مضادة للميكروبات لأنواع مختلفة من البكتريا مثل: *E.coli*, *B.subtillis*

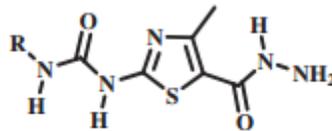


Where $M = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$ and Cu(II)

ومن الجدير بالذكر إلى أن مشتقات الأميدية لأمينو الثيازول تنتج من تفاعله مع الحموض الكربوكسيلية وهذه المركبات لها أهمية تطبيقية ودوائية أيضاً مثل مضادات البكتريا وذات فعالية عالية ضد الخلايا السرطانية. ففي عام 2014 قام العديد من العلماء بدراسة عدة مشتقات الثيازول والتي تحوي الزمرة الأميدية (CO-NH) وهذه المركبات لها الصيغة العامة التالية [11]:



استخدمت هذه المركبات وعلى شكل واسع كمرکبات مضادة للكثير من الخلايا السرطانية وبتراكيز مختلفة. كما حُضِر في العام نفسه عدة مشتقات أميدية للثيازول والموضحة بالشكل الآتي:



10a,b

R = a: Cyclo-C₆H₁₁, b: C₆H₅

وكان لهذه المركبات تطبيقات واسعة في المجال الدوائي [12]، حيث أظهرت فعالية ضد الفطريات والجراثيم وفعالية ضد مرض سرطان الدم وسرطان الأمعاء بالإضافة لفعاليتها ضد مرض عصابات السل. وانطلاقاً مما سبق ولأهمية هذه المركبات تم اختيار اصطناع مشتقات أمينو الثيازول.

2- هدف البحث: اصطناع مشتقات لأمينو الثيازول وتوصيفها بالطرائق الطيفية المناسبة.

3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي بروتوني و كربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز الامتصاص الضوئي ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية .
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F254 قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تحضيرية من الزجاج مطلية بالسليكا جل 60F254 قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- قيست درجات الانصهار لجميع المركبات التي تم الحصول عليها بطريقة الأنبوب الشعري على سخانة كهربائية.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة :

- حمض البنزويك، بنزالدهيد، 2-أمينو الثيازول، حمض الخل، تري إيثيل أمين، إيثانول، ميثانول، تولوين، كلوروفورم، دي كلورو ميثان. جميع هذه المواد من إنتاج شركة: PDH, MERCK & SIGMA ALDRICH.

3-3 - طريقة العمل:

أولاً: تحضير [PNTM] Phenyl-N-(thiazol-2-yl)methanimine

يُضاف إلى حوجة ثنائية الفتحة مصنفة مجهزة بمحرك مغناطيسي (0.1gr)، (0.001mol) من 2-أمينو الثيازول منحل بمقدار 10 مل من مذيب الإيثانول المطلق، بعدها يُضاف (0.106gr، 0.001mol) من البنزالدهيد المنحل في 10مل من نفس المذيب (الإضافة بالتقطيط)، ثم يُضاف بضع قطرات من حمض الخل كوسط حمضي للتفاعل. يُحرك مزيج التفاعل عند درجة حرارة المذيب 78°C وبالتقطير المرتد مع مراقبة

سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ألومنيوم T.L.C باستخدام جملة جرف مكونة من (دي كلورو ميثان:ميتانول) (10:90).

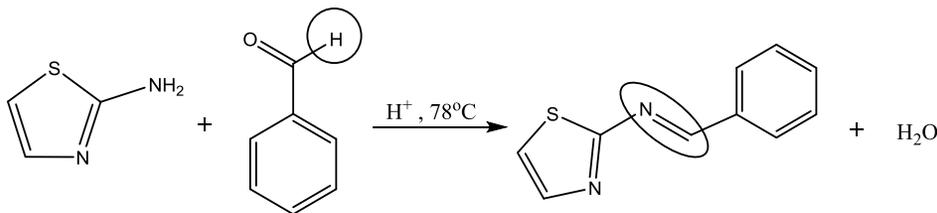
تم تسجيل المدة الزمنية الكافية للتفاعل حيث لوحظ اختفاء أحد بقع المواد المتفاعلة وهذا دليل على انتهاء التفاعل وذلك بعد زمن لم يتجاوز 5 ساعات، نرشح المحلول على الساخن للتخلص من آثار الملح المتشكل، يُترك الرشاحة لتبرد فنلاحظ تشكل راسب أصفر لامع تم فصله بالترشيح وتمت تنقيته بالبلورة لنحصل على مركب أساس شيف نقي بمردود (76%)، ودرجة انصهاره 108°C .

ثانياً: تحضير [NTBA] N-(thiazol-2-yl)Benzamide

يُوضع في حوجلة ثنائية الفتحة مجهزة بمحرك مغناطيسي (0.001mol، 0.1gr) من 2-أمينو الثيازول منحلة بمقدار 15 مل من مذيب التولوين ثم بعدها يُضاف (0.001mol، 0.122gr) من حمض البنزويك (بودرة بيضاء اللون) المنحل في 15مل من نفس المذيب، ثم يُضاف ثلاث قطرات من تري إيتيل أمين كوسط قلوي ضعيف. ثم يُحرك المزيج عند درجة حرارة 110°C مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ألومنيوم T.L.C باستخدام جملة جرف مكونة من (دي كلورو ميثان:ميتانول) (10:90). وعند انتهاء التفاعل بعد زمن قدره 9 ساعات تقريباً نلاحظ تشكل راسب أبيض يتم غسله بالميتانول ومن ثم ينقى باستخدام كروماتوغرافيا الصفائح الزجاجية لنحصل على منتج أبيض اللون بمردود (62%) وبدرجة انصهار حوالي 172°C .

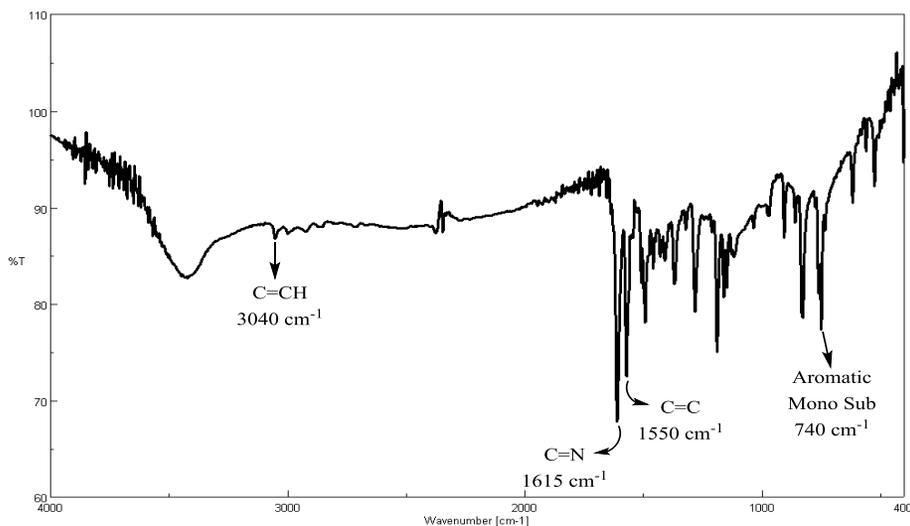
4 - النتائج والمناقشة:

أولاً: اصطناع المركب [PNTM]: صنّع المركب (1) من خلال تفاعل 2-أمينو الثيازول مع البنزالدهيد بوجود وسط حمضي من حمض الخل وفق المخطط التالي:



التفاعل-1: تفاعل 2-أمينو الثيازول مع البنزالدهيد

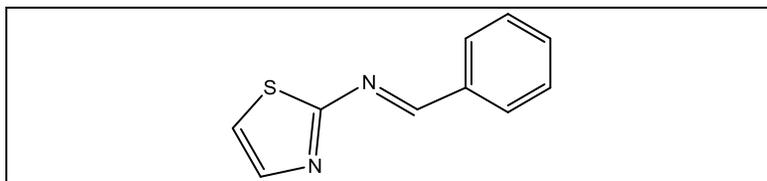
تم إثبات بنية الناتج من خلال معطيات أجهزة تحليل IR , ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$ ويبين الشكل التالي طيف الأشعة ماتحت الحمراء لناتج التفاعل:



الشكل-1 طيف IR في KBr للمركب PNTM

حيث يظهر الطيف امتصاصات المميزة للزمرة الموجودة في المركب الهدف مثل امتصاص الزمرة $C=N$ عند 1615 cm^{-1} وامتصاص الزمرة $C_{sp^2}H$ والتي ظهرت عند 3040 cm^{-1} ونلخص ذلك في الجدول-1.

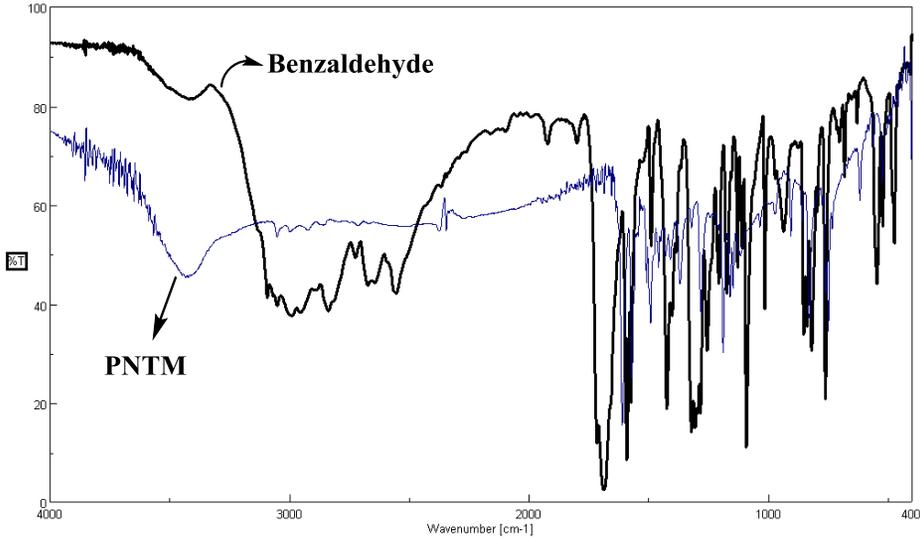
الجدول-1 أهم امتصاصات طيف الأشعة ماتحت الحمراء للمركب PNTM



اصطناع مشتقين للثيازول: فينيل ثيازول إيمين وفينيل ثيازول أميد انطلاقاً من أمينو الثيازول

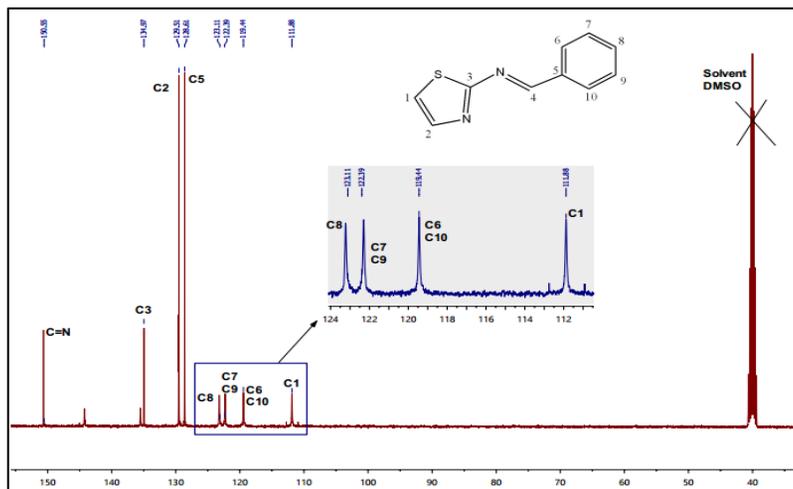
الزمرة الوظيفية	C=N	C=C	C _{sp2} H
الامتطاط الموافق cm ⁻¹	1615	1550	3040

يُلاحظ من مقارنة طيفي كل من البنز الدهيد والمركب PNTM اختفاء الزمرة التابعة لزمرة الكربونيل (C=O) وظهور عصابة امتصاص عند 1615 العائدة للزمرة الإيمينية (C=N) دلالة على تشكل المركب.



الشكل-2 طيف التراكب لكل من البنز الدهيد و PNTM

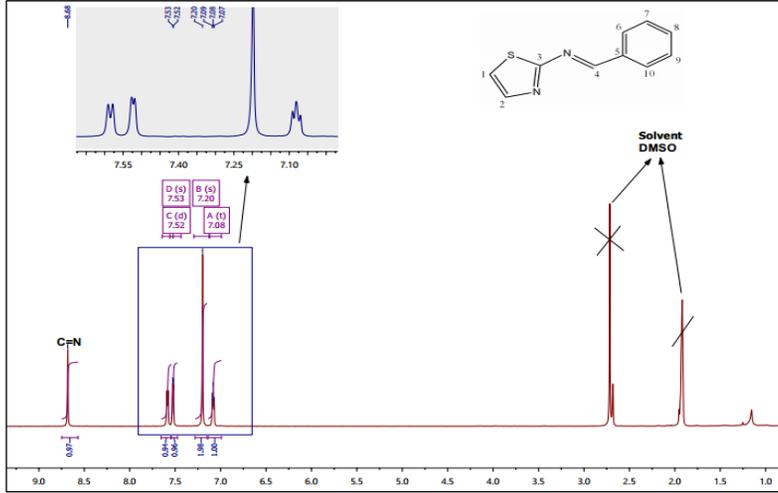
تم تسجيل طيف الطنين النووي الكربوني ¹³C-NMR للمركب PNTM باستخدام مذيب دي ميتيل سلفوكسيد، ويوضح الطيف التالي وجود ثمان إشارات عائدة لعشر ذرات كربونية.



الشكل-3 طيف ^{13}C -NMR للمركب PNTM (400 MHz, DMSO)

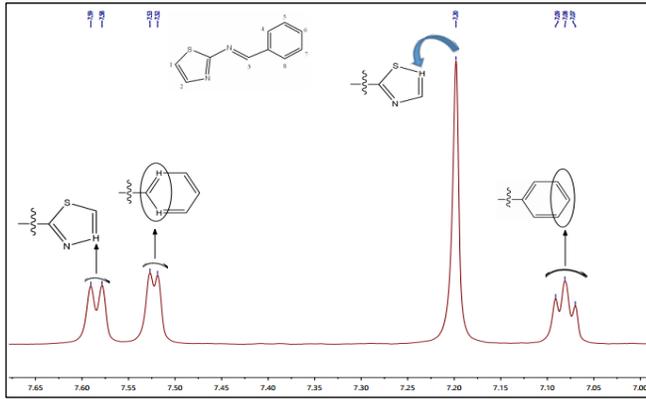
ونبين في الجدول-3 قيم الانزياحات الكيميائية لذرات الكربون في الطيف هذا المركب كما تم إجراء طيف الطنين النووي البروتوني ^1H -NMR للمركب PNTM باستخدام مذيب دي ميثيل سلفوكسيد المديتر، حيث يلاحظ وجود امتصاصات عائدة لـ 5 بيئات بروتونية مختلفة تعود لـ 8 بروتونات وأهم ما يميز المركب وجود الامتصاص المميز للبروتون H4 العائد لبروتون مجموعة الإيمين والذي ظهر عند 8.63 ppm، إضافة لبروتونات حلقة الثيازول والحلقة العطرية والتي ظهرت في المجال العطري [7-7.65]، ونبين قيم الانزياحات البروتونية مع عدد البروتونات وشكل الإشارة الموافقة لكل بروتون في الجدول-3

اصطناع مشتقين للثيازول: فينيل ثيازول إيمين و فينيل ثيازول أميد انطلاقاً من أمينو الثيازول



الشكل-4 طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب [PNTM] (400 MHz, DMSO)

ويوضح الشكل الآتي المجال البروتوني لبروتونات الحلقة العطرية وحلقة الثيازول للمركب:



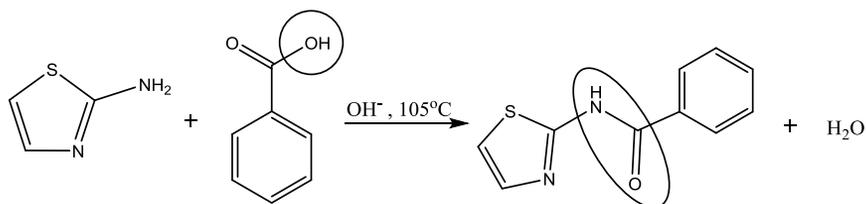
الشكل-5 توسيع طيف الطنين النووي البروتوني ضمن المجال بين PPM [7-7.65]

الجدول-2 تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي للمركب PNTM

نوع ذرة	δ_C	δ_H	No.

الهيدروجين			
عطرية	111.88	7.05-7.1 (d, J=4.9, 1H)	1
عطرية	129.87	7.58 (d, J = 4.9, 1H)	2
عطرية	134.24	—	3
إيمينية	150.51	8.63 (s, 1H)	4
عطرية	129.0	—	5
عطرية	119.30	7.50-7.55 (d, J=3.2, 2H)	6,10
عطرية	122.1	7.05-7.1 (t, J=4.2, 3H)	7,9
عطرية	123.31	7.05-7.1 (t, J=4.2, 1H)	8

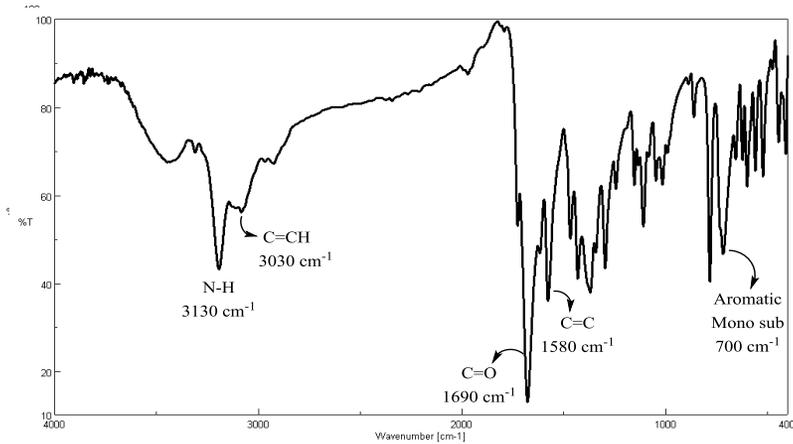
ثانياً: تم الحصول على المركب [NTBA] (3) من تفاعل 2-أمينو الثيازول مع حمض البنزويك بوجود حفّاز قلوي مناسب وفق التفاعل التالي:



التفاعل-2: تفاعل أميدة 2-أمينو الثيازول بحمض البنزويك

تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C وأخيراً فُصل الناتج وتم تنقيته كروماتوغرافياً. تم تحديد بنية المركب الناتج بالاعتماد على مطيافيات الامتصاص المعروفة المتوفرة IR , ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$ ويظهر الشكل التالي طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب الناتج (الشكل-6):

اصطناع مشتقين للثيازول: فينيل ثيازول إيمين و فينيل ثيازول أميد انطلاقاً من أمينو الثيازول



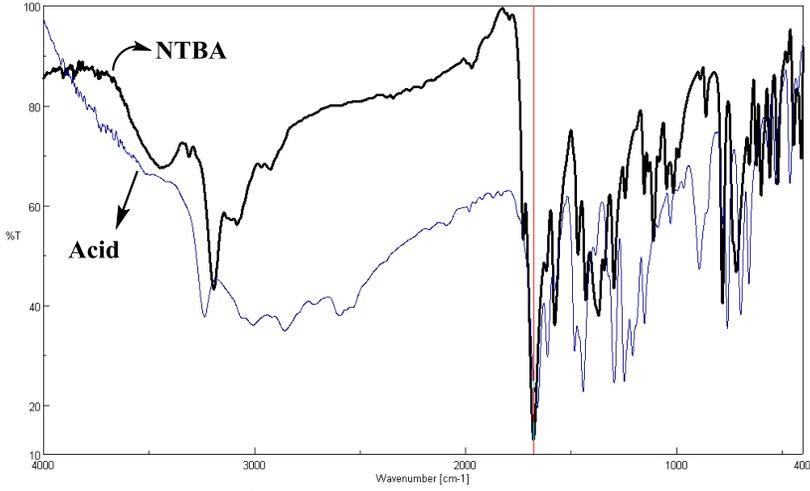
الشكل-6 طيف IR في KBr للمركب NTBA

يظهر في الطيف امتطاط لكل من الروابط الأميدية والعطرية. ونبين أهم الامتصاصات في هذا الطيف في الجدول التالي:

الجدول-3 أهم امتصاصات طيف الأشعة ماتحت الحمراء للمركب NTBA

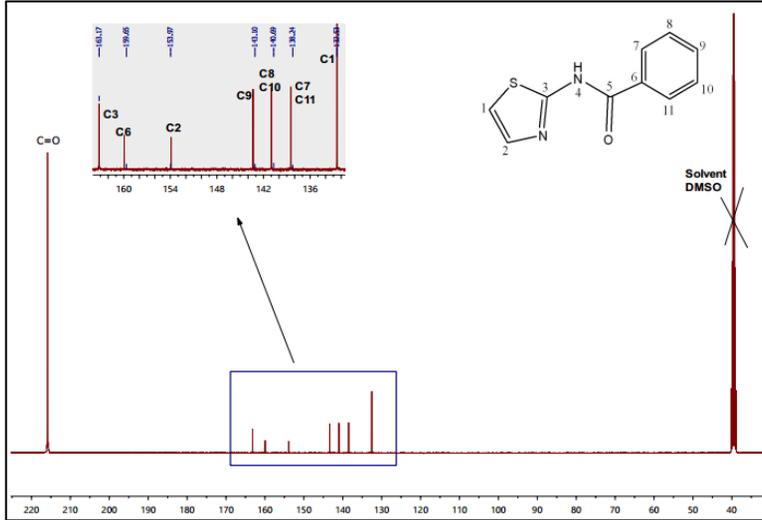
-NH	C _{sp2} H	C=C	C=O	الزمرة الوظيفية
3130	3030	1580	1690	الامتطاط الموافق cm ⁻¹

كما يُلاحظ في مقارنة طيفي كل من حمض البنزويك ومركب الأميد الناتج انزياح في قيمة امتصاص الزمرة الكربونيلية (C=O) عما هي عليه بالنسبة لزمرة الكربونيل في الحمض دلالة على تشكل المركب.



الشكل-7 طيف التراكب لكل من البنزوثييك أسيد و NTBA

أجري طيف الطنين النووي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب NTBA في محل دي ميثيل سلفوكسيد المديتر، ويوضح الطيف التالي وجود ثمان إشارات عائدة لـ 11 ذرات كربونية.

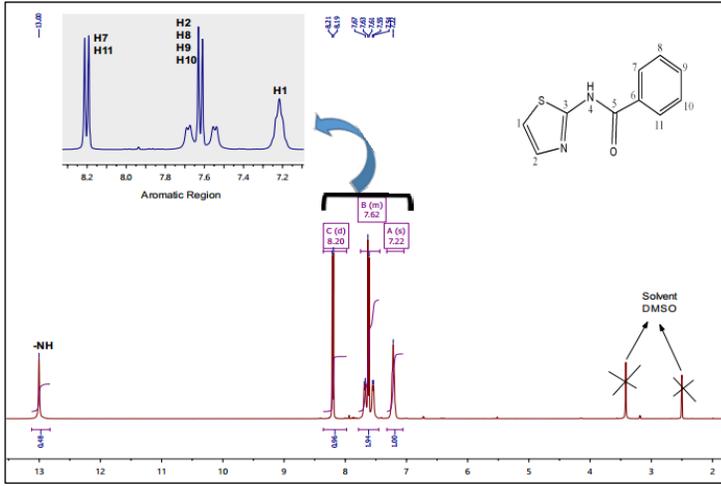


الشكل-8 طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب NTBA (400 MHz, DMSO)

حيث نلاحظ ظهور إشارة كربونية في الحقل الضعيف تابعة لكربون زمرة الكربونيل كما نلاحظ وجود 7 إشارات كربونية تابعة لذرات الكربون العطرية في المركب، ويوضح الجدول-4 قيم انزياحات ذرات الكربون في الطيف.

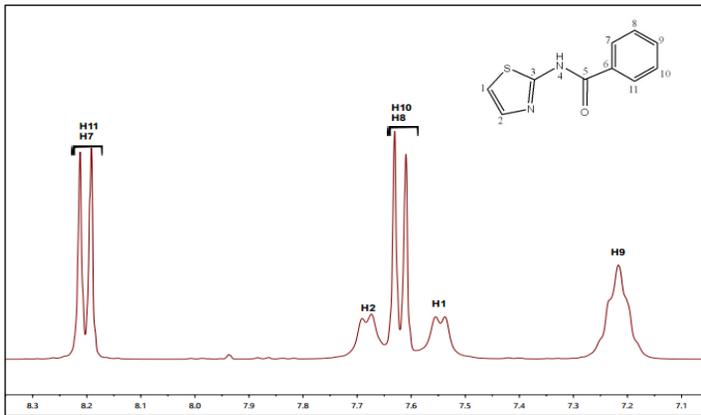
اصطناع مشتقين للثيازول: فينيل ثيازول إيمين و فينيل ثيازول أميد انطلاقاً من أمينو الثيازول

أما طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمركب NTBA في محل دي ميثيل سلفوكسيد المديتر نلاحظ ظهور امتصاص مميز لبروتون حركي تكاملي يساوي 1 أي انها تعود لبروتون أميدي والذي ظهر عند 8.63 ppm، إضافةً إلى 7 بيئات بروتونية ظهرت في المجال [7.2-8.2] والتي تعود إلى 7 بروتونات.



الشكل-9 طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لـ: NTBA (400 MHz, DMSO)

كما نوضح في الشكل التالي طيف الطنين البروتوني في المجال العطري [7.2-8.2]



الشكل-10 توسيع طيف الطنين النووي البروتوني للمركب NTBA

ونبين في الجدول-4 قيم الانزياحات الكيميائية الموافقة للامتصاصات في الطيف

الجدول-4 تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي للمركب NTBA

نوع ذرة الهيدروجين	δ_C	δ_H	No.
عطرية	132.5	7.55 (d, J=6.9, 1H)	1
عطرية	154.0	7.68 (d, J = 6.9, 1H)	2
عطرية	163.17	—	3
أميدية	—	8.63 (s, 1H)	4
عطرية	215.7	—	5
عطرية	160.0	—	6
عطرية	138.2	8.19 (d, J=8.3, 1H)	7,11
عطرية	140.1	7.62 (d, J = 8.3, 1H)	8,10
عطرية	143.1	7.63 (m, 3H)	9

5- الاستنتاجات والتوصيات:

- ✓ تم اصطناع مركبين عطريين من مشتقات الثيازول أحدهما جديد، وذلك انطلاقاً من 2-أمينو الثيازول، حيث تم الحصول على المركب (1) بمردود 76% وبمردود 62% للمركب الثاني. كما حُددت بنى النواتج بالطرائق الطيفية الحديثة.
- ✓ تم استخدام وسيط حمضي من حمض الخل لتحضير المركب (1) في حين تم استخدام وسيط قلوي من تري ايتيل امين لتحضير المركب (2).
- ✓ نقترح إجراء التفاعلات باستخدام حفاز الأمبرلست الحمضي غير المتجانس للتفاعل الأول (المركب-1) والأمبرلست القلوي غير المتجانس للتفاعل الثاني (المركب-2).
- ✓ نوصي بدراسة الخصائص الحيوية للمركبين الناتجين لأنهما يملكان هيكل المركبات الفعالة ضد تكاثر البكتريا [13].

المراجع:

- [1] H. S. Nagendra Prasad, C. S. Karthik, L. Mallesha and P. Mallu, A Short Review on Biological Activity of Triazole Containing Metal Complexes, *Asian Journal of Pharmaceutical Analysis and Medicinal Chemistry*. 2(4), **2014**, 214-229.
- [2] Cappelli A1, Pericot Mohr GI, Giuliani G, Galeazzi S, Anzini M, Mennuni L, Ferrari F, Makovec F, Kleinrath EM, Langer T, Valoti M, Giorgi G, Vomero S, Further studies on imidazo[4,5-b]pyridine AT1 angiotensin II receptor antagonists. Effects of the transformation of the 4-phenylquinoline backbone into 4-phenylisoquinolinone or 1-phenylindene scaffolds, *J Med Chem*. **2006** Nov 2;49(22):6451-64.
- [3] Namrata Singh, Annamalai Pandurangan, Kavita Rana, Preeti Anand, Arsad Ahamad and Amit Kumar Tiwari, Benzimidazole: A short review of their antimicrobial activities, *International Current Pharmaceutical Journal* **2012**, 1(5): 119-127.
- [4] Y.H. Zaki, Marwa S. Al-Gendey, A.O. Abdelhamid, A facile synthesis, and antimicrobial and anticancer activities of some pyridines, thioamides, thiazole, urea, quinazoline, b-naphthyl carbamate, and pyrano[2,3-d] thiazole derivatives, *Chem. Cent. J.* 12, **2018**, 1-14.
- [5] R. Morigi, A. Locatelli, A. Leoni, M. Rambaldi, Recent patents on thiazole derivatives endowed with antitumor activity, *Recent Pat. Anti-Cancer Drug Discov.* 10, **2015**, 280-297
- [6] A.M. Thompson, A. Blaser, B.D. Palmer, R.F. Anderson, S.S. Shinde, D. Launay, E. Chatelain, L. Maes, S.G. Franzblau, B. Wan, Y. Wang, Z. Ma, W.A. Denny, 6-Nitro-2,3-dihydroimidazo[2,1-b][1,3]thiazoles: facile synthesis and comparative appraisal against tuberculosis and neglected tropical diseases, *Bioorg. Med. Chem. Lett* 27, **2017**, 2583-2589.
- [7] B. Mathew, J.V. Hobrath, M.C. Connelly, R.K. Guy, R. C Reynolds, Oxazole and thiazole analogs of sulindac for cancer prevention, *Future Med. Chem.* 10, **2018**, 743-753.

- [8] Milan C., Maja M., Bojan S., Has-Schon E., Valentina R. Synthesis and antioxidant activity of some new coumarinyl-1,3-thiazolidine-4-ones. *Molecules*, **2010** ;15;6795- 6809.
- [9] Zeki A, Hanan A. Microwave Assisted Synthesis, Characterizations and Antibacterial Activity of Some Thiazole Schiff Base and Azetidinone Derivatives. *Chemistry and Materials Research*, **2015**, Vol.7 No.2.
- [10] Ambit.T, Krishnakant.J, Coordination Modes of a Schiff Base Derived from Substituted 2-Aminothiazole with Chromium(III), Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Metal Ions: Synthesis, Spectroscopic and Antimicrobial Studies, *E-Journal of Chemistry*, **2011**, 8(4), 1750-1764.
- [11] Ahmad.F, Alireza F, N-Phenyl-2-p-tolylthiazole-4-carboxamide derivatives: Synthesis and cytotoxicity evaluation as anticancer agents, *Iran J Basic Med Sci*, **2014**, Vol. 17, No. 7.
- [12] Sherif.R, Hassan.F, Bifunctional ethyl 2-amino-4-methylthiazole-5-carboxylate derivatives: Synthesis and in vitro biological evaluation as antimicrobial and anticancer agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2014**, Vol.76, p.170-181.

اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ ودراسة خصائصه

البنية

صالح الدرويش¹ عبلة الزعبي² ناصر سعد الدين³

ملخص :

تم تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

درست الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية والمركب $ZnMn_2O_4$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية.

تم تحديد درجة حرارة الاصطناع عند الدرجة $1000^\circ C$. بينت دراسات انعراج الأشعة السينية (XRD) أنه تم التوصل إلى تحضير المركب المطلوب. أظهرت النتائج أن المركب يتبلور وفق بنية بلورية رباعية متمركزة الحجم وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية I_{41}/amd .

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وكانت $c = 9.181A^\circ$ و $a = b = 5.696A^\circ$. وجد أيضاً أن حجم الخلية البدائية $V = 297.9889(A^\circ)^3$.

تم حساب حجم الحبيبات البلورية للمركب $ZnMn_2O_4$ وكانت قيمته $54nm$ ، كما أظهرت النتائج وجود انفعال انضغاطي في المركب المحضر عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

كلمات مفتاحية : الاصطناع الصلب _ البنية الرباعية _ حجم الحبيبات.

1- ماجستير في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث 2-أستاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم

قسم الفيزياء 3- أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-قسم الفيزياء

Synthesis of $ZnMn_2O_4$ and study of its structural properties

Saleh Aldarwish
University of Al-Baath Faculty of science
Dept. of Physics –Homs-Syria

Abstract

$ZnMn_2O_4$ was synthesized by a solid state reaction method. ZnO and Mn_2O_3 were used as precursors. The structural properties of primitive oxides and $ZnMn_2O_4$ compound were studied by X-ray diffraction technique.

The synthesis temperature of $ZnMn_2O_4$ compound was 1000°C. X-ray diffraction Data (XRD) revealed that the $ZnMn_2O_4$ compound was synthesized. XRD results showed that the prepared compound was polycrystalline in nature and had tetragonal structure (center body) with S.G (I_{4_1}/amd).

the lattice constants were calculated. The lattice constants were $a = b = 5.696A^\circ$, and $c = 9.181A^\circ$. It was found that the volume of unit cell was $V = 297.9889(A^\circ)^3$.

The crystallite size was determined from XRD data and it was 54 nm. The results showed that there is a compressive strain in the prepared compound at 1000°C for 6 hours.

Keywords : solid state reaction, tetragonal structure, crystallite size.

1 - مقدمة

جذبت الأكاسيد المعدنية المختلطة خلال العقود الأخيرة الماضية الكثير من الاهتمام. يعتبر أكسيد الزنك واحداً من أهم هذه المواد بسبب خصائصه المميزة واستخداماته في العديد من التطبيقات.

يتميز أكسيد الزنك ZnO أنه غير سام ويملك مجال محذور مباشر من مرتبة $3.37 eV$ عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ارتباط أكسيتونية عالية من مرتبة $60 meV$ بالمقارنة مع نتريد الغاليوم. جعلت منه هذه المميزات مستخدماً في العديد من التطبيقات بما فيها الحساسات الغازية والخلايا الشمسية والكواشف الضوئية [1,2].

يعد أكسيد المنغنيز الثلاثي Mn_2O_3 أكسيد معدن انتقالي يتبلور وفق بنى بلورية مختلفة كالبنية المكعبية في Mn_2O_3 و MnO ورباعية قائمة في Mn_3O_4 وذلك حسب شروط التلدين أي عند درجات حرارة مختلفة ويتبع لذلك تغير في عدد الأكسدة للمنغنيز .

يعتبر Mn_2O_3 من أكاسيد المنغنيز المستقرة في الشروط العادية ويوجد طبيعياً على شكل فلزات رمادية وعلى شكل بودرة سوداء له استخدامات كثيرة كالطوب الملون والطباعة وفي تصنيع الأفلام الرقيقة والبطاريات القابلة لإعادة الشحن والمقاومات المغناطيسية وصناعة البطاريات الجافة [3].

أصبحت جملة الأكسيدين $Mn_2O_3 - ZnO$ موضوع دراسة العديد من الباحثين. تركز الدراسة على التوازن الطوري للجملة ، على أي حال تختلف المخططات الطورية المحددة عن بعضها البعض من بين هذه المركبات يعتبر $ZnMn_2O_4$ مركباً واعداً متعدد الوظائف يمكن أن يستخدم كأنود في بطاريات الليثيوم وفي صناعة الحساسات الغازية كما يستخدم أيضاً في صناعة المكثفات الفائقة [13]، [7]، [6].

تم تحضير مركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ بعدة طرائق مثل الترسيب المشترك والطريقة الهيدروحرارية والسول جل والاصطناع الصلب [8]. تعد طريقة الاصطناع

الصلب من أكثر الطرائق المستخدمة في الحصول على الأكاسيد المختلطة حيث تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها ولا تحتاج المركبات المحضرة بها إلى الحل في أي محل. هذا بالإضافة إلى أن هذه الطريقة تعطي مزيجاً عالي النقاوة حيث تستخدم أكاسيد ذات نقاوة عالية [9].

2 - أهداف البحث :

يهدف البحث إلى :

1 - تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

2 - تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$.

3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$.

3 - مواد وطرق البحث :

3 - 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة :

1 - ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr نوع Precisa 125A.

2 - هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1200^{\circ}C$.

3 - فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 1200.

4 - جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILIPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

5 - مواد كيميائية نقية : أكسيد الزنك ZnO نقاوته 99% وأكسيد المنغنيز نقاوته 99% وأسيتون نقي.

3 - 2 - تحضير العينات :

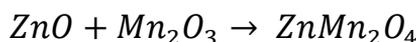
تم تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب ، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد. تم في البداية وزن المواد الأولية وبيين الجداول (1) أوزان الأكاسيد

الأولية الداخلة في تشكيل المركب $ZnMn_2O_4$ من أجل كمية مقدارها 10 gr من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة.

Mn_2O_3	ZnO	الأكسيد
6.5985	3.4014	وزن الأكسيد (gr)

الجدول (1)

تم الاعتماد على المعادلة الآتية في حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$:



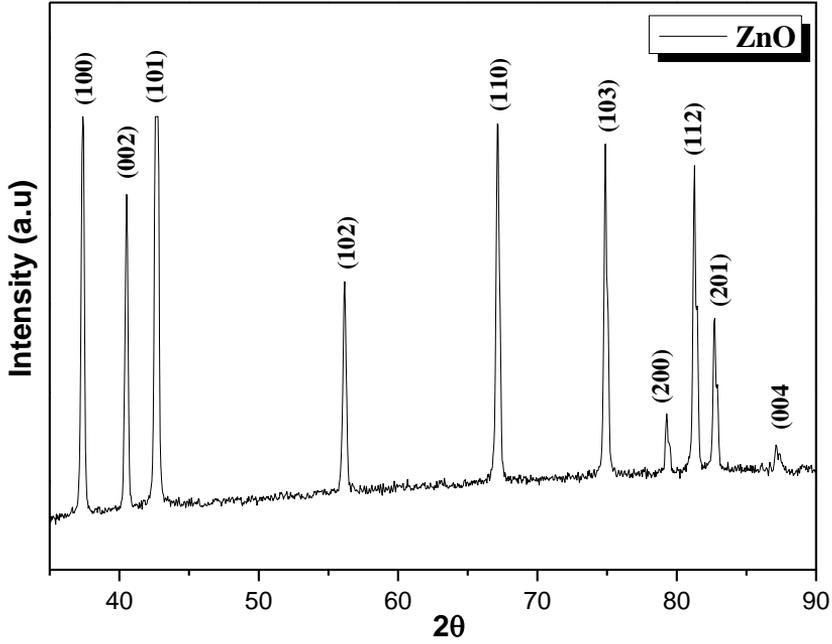
بعد أخذ هذه الأوزان تم وضعها في هاون عقيق وطحنها لمدة 15 دقيقة ولمرات متتالية لا تقل عن ثلاث مرات وذلك بغية الحصول على خليط متجانس حيث لوحظ أن لعملية الطحن دور أساسي في الاصطناع. يضاف في كل مرة القليل من الأسيبتون النقي بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأسيبتون.

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة مختلفة هي الدرجة $600^\circ C$ و $700^\circ C$ والدرجة $800^\circ C$ والدرجة $900^\circ C$ والدرجة $1000^\circ C$ ولمدة ست ساعات.

4 - النتائج والمناقشة

4 - 1 - الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية

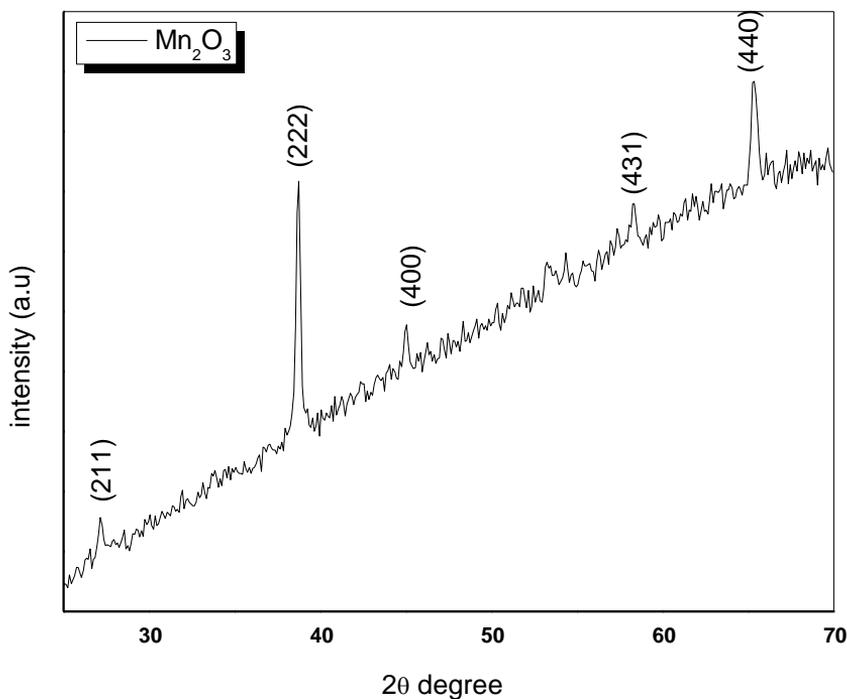
تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ وهي أكسيد الزنك ZnO وأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD . يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك.

لدى مقارنة طيف أكسيد الزنك المستخدم في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ مع البطاقة المرجعية (رقم 36-1451) لأكسيد الزنك الموجودة في بنك المعلومات JCPDS تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج للعينات المحضرة وكانت على النحو الآتي : (100) و (002) و (101) و (110) و (103) و (200) و (112) و (201) و (004). يتبلور أكسيد الزنك وفق البنية السداسية (*Hexagonal*) نوع *Wurzite* وينتمي للمجموعة الفراغية ($P6_3mc$) وثابت الشبكة البلورية له $a = 3.249$ و $c = 5.206$.

يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز الثلاثي المستخدم في عملية الاصطناع.

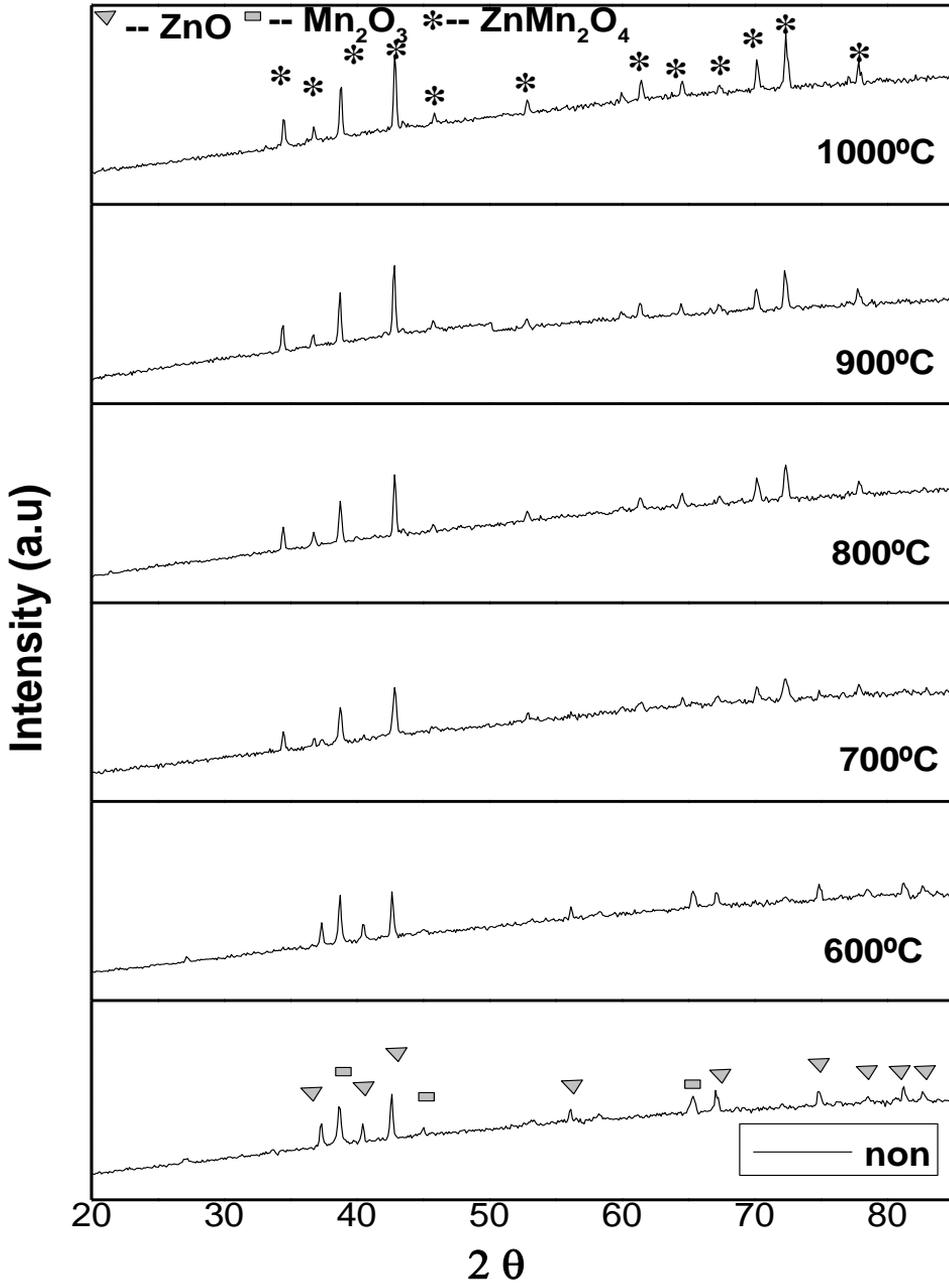


الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز .

تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج لأكسيد المنغنيز بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 41-1442) وكانت على النحو الآتي : (211) و(222) و(400) و(431) و(440). يتبلور أكسيد المنغنيز الثلاثي وفق بنية مكعبة وينتمي للمجموعة الفراغية $Ia3$ وثابت الشبكة البلورية له $a = b = c = 9.409 \text{ \AA}$

4 - 2 - تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$

تم تليدين الأوكسيد المختلط الناتج $ZnMn_2O_4$ عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $600 - 1000$ °C لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى لهذا المركب. تمت دراسة العينات الملدنة عند درجات حرارة مختلفة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية. يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.



الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.

بمقارنة طيف انعراج الأشعة السينية الذي تم الحصول عليه مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات (JCPDS) العائدة للأكاسيد الأولية ولمركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ نلاحظ من الشكل (3) عند الدرجة $600^\circ C$ أن معظم القمم الناتجة تعود للأكاسيد الأولية ، مما يدل على عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة. لوحظ أيضاً عند الدرجة $700^\circ C$ ظهور بعض القمم منخفضة الشدة تعود إلى المركب $ZnMn_2O_4$ وباقي القمم تعود للأكاسيد الأولية يمكن القول أن المركب المطلوب بدأ بالتشكل عند الدرجة $700^\circ C$ وتحتاج عملية تحول العينة بشكل كامل إلى $ZnMn_2O_4$ إلى درجات حرارة أعلى من هذه الدرجة حتى يتم التخلص من القمم العائدة للأكاسيد الأولية.

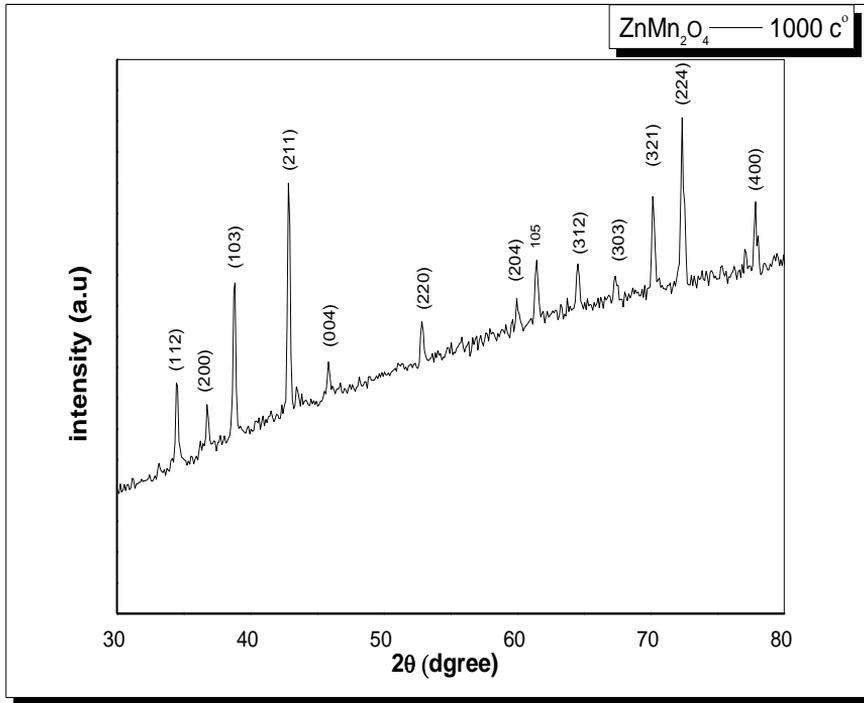
لدى زيادة درجة الحرارة إلى الدرجة $800^\circ C$ نلاحظ زيادة في شدة القمم العائدة للمركب $ZnMn_2O_4$ وتتاقص في شدات القمم العائدة إلى الأكاسيد الأولية ، كما بقيت القمم العائدة للمركب $ZnMn_2O_4$ موجودة أيضاً بشدات منخفضة.

لذا تمت زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة $900^\circ C$. يتبين من الشكل السابق أنه عند درجة الحرارة هذه تزداد شدة وحدة القمم العائدة للمركب المراد تحضيره .

تم رفع درجة الحرارة إلى الدرجة $1000^\circ C$ للتأكد من اكتمال عملية اصطناع المركب. نلاحظ من الشكل (3) اكتمال الاصطناع وظهور طور واحد يعود للأكاسيد المختلط بقمم ذات شدات عالية ، مما يدل على أن هذه الدرجة هي الدرجة الأفضل لاصطناع المركب $ZnMn_2O_4$. يمكن القول أن المجال الحراري لتشكيل البنية المطلوبة حدد عند هذه الدرجة لعدم ظهور أي قمة تعود للأكاسيد الأولية وهذا يتوافق مع بعض الأعمال العلمية [10,11].

4 - 3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$

يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمملدن عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.



الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات. تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة 1133-24). تبين أن المركب $ZnMn_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي للمجموعة الفراغية I_{41}/amd . تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية بالعلاقة الآتية [12]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [12]:

$$V = abc \quad (2)$$

يبين الجدول (2) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $ZnMn_2O_4$.

peak	$2\theta^\circ$	$d_{hkl}(A^\circ)$	(hkl)
1	34.515	3.015	(112)
2	36.790	2.834	(200)
3	38.795	2.693	(103)
4	42.890	2.446	(211)
5	45.870	2.295	(004)
6	52.870	2.009	(220)
7	60.050	1.787	(204)
8	61.455	1.750	(105)
9	64.545	1.675	(312)
10	67.375	1.612	(303)
11	70.195	1.555	(321)
12	72.405	1.514	(224)
13	77.060	1.435	(116)
14	77.885	1.423	(400)

الجدول (2)

يبين الجدول (3) قيم ثوابت الشبكة البلورية الموافقة للشدات العظمى.

(hkl)	$a(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$V(A^\circ)^3$
(112)	5.6543	5.6543	9.18107	297.988
(200)	5.6690	5.6690	-	
(103)	5.670	5.670	9.181	
(211)	-	-	9.1815	
(220)	5.6830	5.6830	-	
(321)	5.6915	5.6915	9.18158	
(224)	5.7001	5.7001	9.1815	
(116)	5.7001	5.7001	9.18158	
(400)	5.6924	5.6924	9.18158	

الجدول (3)

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة مع البطاقة المرجعية ومع بعض الأعمال العلمية [14,15].

يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

$c(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	العمل العلمي
9.1815	5.696	5.696	هذا العمل
9.245	5.720	5.720	البطاقة 24-1133
9.362	5.722	5.722	[14]
9.240	5.720	5.720	[15]

الجدول (4)

تم تحديد حجم الحبيبات والانفعال لكل عينة باستخدام طريقة ويلمسون-هول
Williamson-Hall بالعلاقة الآتية [16]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (3)$$

حيث λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ زاوية براغ و k ثابت يساوي الواحد تقريباً.

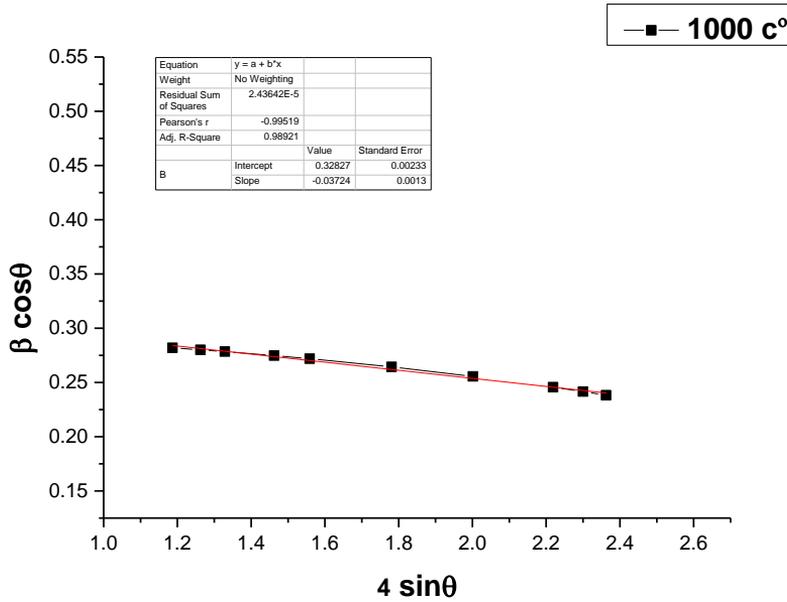
يمكن إعادة ترتيب المعادلة (3) لتعطي العلاقة بين التعريض وحجم الحبيبات والانفعال:

$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4)$$

حيث β العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان.

يمكن أن تستخدم المعادلة (4) لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$.

يبين الشكل (5) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$ للمركب المحضر.



الشكل (5) تغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$ للمركب $ZnMn_2O_4$ الملدن عند الدرجة 1000°C مدة ست ساعات.

تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$. من الشكل (5) نلاحظ أن قيمة حجم الحبيبات $D = 54 \text{ nm}$ والانفعال انضغاطي ويساوي $\varepsilon = -0.03724$.

5 - الاستنتاجات والتوصيات

1 - تم اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.

2 - بينت دراسة XRD أن أكسيد الزنك يتبلور وفق البنية السداسية نوع *Wurzite* وينتمي للمجموعة الفراغية $(P6_3mc)$ ، بينما يتبلور أكسيد المنغنيز وفق بنية مكعبة وينتمي للمجموعة الفراغية $(Ia3)$.

3 - وجد أن درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$ كانت 1000°C .

4 - لم يلاحظ وجود أي أطوار تعود للأكاسيد الأولية أو لجملة الأكسيدات $Mn_2O_3 - ZnO$ ، مما يؤكد اكتمال عملية اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ بشكل كامل عند الدرجة 1000°C مدة ست ساعات.

5 - تم حساب قيمة حجم الحبيبات ووجد أن الانفعال انضغاطي.

نوصي بـ :

- 1 - دراسة الخصائص الكهربائية للمركب المحضر.
- 2 - دراسة تأثير نسبة الخلط بين الأكسيدات على الخصائص البنيوية للمركب ولمركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ أيضاً.

- [1] – R. Abaira, J. El Ghoul, F. Fabbri, A. Matoussi, L. ElMir, G. Salviati, 2016 Synthesis and enhanced effect of vanadium on structural and optical properties of zinc oxide, **Opt Quant Electron** Vol 48:172.
- [2] - R. Abaira, E. Buffagni, A. Matoussi, H. Khmakhem, C. Ferrari, 2015 Synthesis and structural properties of Vanadium doped Zinc oxide, **Superlattices and Microstructures**, Vol 86 438-445.
- [3] - Kumar H, Manisha SP, Sangwan P. "**Synthesis and characterization of MnO₂ nanoparticles using co-precipitation technique**". Int J Chem Chem Eng. 2013;3(3):155-60..
- [4] - M.C. Rao¹ and K. Ramachandra Rao, 2014 Thermal Evaporated V₂O₅ Thin Films: Thermodynamic Properties, **International Journal of ChemTech Research**, Vol.6, No.7, pp 3931-3934.
- [5] - M. BENMOUSSA, A. OUTZOURHIT, R. JOURDANI, A. BENNOUNA and E. L. AMEZIANE, 2003 Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sol–Gel V₂O₅ Thin Films, **Active and Passive Elec. Comp.**, Vol. 26, No. 4, pp. 245–256.
- [6] - Morán-Lázaro, J. P., Guillen-López, E. S., López-Urias, F., Muñoz-Sandoval, E., Blanco-Alonso, O., Guillén-Bonilla, H., ... & Olvera-Amador, M. D. L. L. (2018). **Synthesis of ZnMn₂O₄ nanoparticles by a microwave-assisted colloidal method and their evaluation as a gas sensor of propane and carbon monoxide.** *Sensors*, 18(3), 701.
- [7] - Huang, T., Zhao, C., Qiu, Z., Luo, J., & Hu, Z. (2017). Hierarchical porous ZnMn₂O₄ synthesized by the sucrose-assisted combustion method for high-rate supercapacitors. *Ionics*, 23(1), 139-146..
- [8] - Deraz, N. M., Abd-Elkader, O. H., Selim, M. M., El-Shafey, O., & El-Asmy, A. A. (2014). **Preparation of Nano-Crystalline ZnMn₂O₄ System by Sol-Gel Route.** *Asian J. Chem*, 26, 2125-2128..
- [9] - Jiaolian Luo, Ruxue Chen, Xiaoming Zhang, 2017 Effect of Solvent on the Luminescence Properties of Zn₃V₂O₈ and the First Principle Calculation of α - Zn₃V₂O₈, **Materials Science and Engineering**, Vol 274 012145.
- [10] - Berbenni, V., Milanese, C., & Marini, A. (2007). Effect of High-energy Milling on the Solid State Formation of Zinc Manganites (Zn_xMn_{3-x}O₄, 0.5 ≤ x ≤ 1.5) from the System ZnC₂O₄ · 2H₂O-n MnCO₃ (n= 1, 1.5 and 2). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 62(5), 663-668.
- [11] - T. I. Krasnenko, M. V. Rotermel, S. A. Petrova, R. G. Zakharov,

- O. V. Sivtsova, and A. N. Chvanova, 2008 Phase Relations in the Zn₂V₂O₇-Cu₂V₂O₇ System from Room Temperature to Melting, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Vol. 53, No. 10, pp. 1641-1647.
- [12] - Hassan Zare Asl, Seyed Mohammad Rozati, 2018 Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, **Materials Research**. Vol 21.
- [13] - Courtel, F. M., Abu-Lebdeh, Y., & Davidson, I. J. (2012). **ZnMn₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries**. *Electrochimica acta*, 71, 123-127.
- [13] - Faheem K. Butt, Chuanbao Cao, Faryal Idrees, Muhammad Tahir, Rafaqat Hussain, R. Ahmed, Waheed S. Khan, 2015 Novel Zn₂V₂O₇ hierarchical nanostructures: Optical and hydrogen storage properties, **international journal of hydrogen energy**, Vol 40 9 3 5 9 -9 3 6 4.
- [14] - Zhu, X., Wei, Z., Zhao, W., Zhang, X., Zhang, L., & Wang, X. (2018). Microstructure and electrochemical properties of ZnMn₂O₄ nanopowder synthesized using different surfactants. *Journal of Electronic Materials*, 47(11), 6428-6436.
- [15] - Zou, J., Liu, B., Liu, H., Ding, Y., Xin, T., & Wang, Y. (2018). Facile synthesis of interconnected mesoporous ZnMn₂O₄ nano-peanuts for Li-storage via distinct structure design. **Materials Research Bulletin**, 107, 468-476..
- [16] - R. Abaira, T. Dammak, A. Matoussi, A. Younes, 2016 Structural and optical properties of zinc oxide doped by V₂O₅ synthesized by solid-state reaction, **Superlattices and Microstructures**, Vol 91 365-374.

دراسة السحنات المجهرية واستنباط بيئات الترسيب لتوضعات الترياسي

في منطقة سوادكوه (جبال البرز - شمال شرق إيران)

الباحث. صفوت معروف - كلية العلوم - جامعة تشرين

الملخص:

أُنجزت هذه الدراسة بهدف تحديد السحنات المجهرية واستنباط الوسط الترسيبي لرسوبيات دور الترياسي في منطقة سوادكوه التابعة لجبال البرز في محافظة مازندران شمال شرق إيران. تقسم رسوبيات الترياسي في المنطقة المدروسة إلى 1- تشكيلة اليكا (ترياسي أسفل- أوسط) المؤلف من تناوبات من الحجر الكلسي والدولوميت و2- توضعات سوادكوه (ترياسي أعلى) وهي تتابعات من الحجر الكلسي، الدولوميت، الجص، المارن و الشيل.

من أجل دراسة هذه الرسوبيات، تم اختيار مقطعين جيولوجيين هما: ميانا وشش رودبار، بسماكة 282 م و333 م على التوالي حيث يفصل بين تشكيلية اليكا (ترياسي أسفل - أوسط) وتوضعات سوادكوه (ترياسي أعلى) صبة من الصخور البركانية في مقطع ميانا وانقطاع ترسيبي في شش رودبار .

بناء على الدراسات البتروغرافية تم تحديد 10 سحنات مجهرية في مقطع ميانا و7 سحنات مجهرية في مقطع شش رودبار. تدل هذه السحنات على البيئات الترسيبية التابعة لمنطقة المد والجزر والبيئة اللاغونية وبشكل عام تدل السحنات المجهرية المدروسة على حدوث الترسيب فوق رمب كربوناتية متجانسة قليلة الميل (carbonate ramp) (homoclinal) تحت ظروف مناخية حارة وجافة.

الكلمات المفتاحية: الترياسي، سوادكوه، البرز، ميانا وشش رودبار، الوسط الترسيبي، السحنات المجهرية.

Sedimentary environment and microfacies of triassic deposits in savad kuh area (albourz mountain -north east iran)

Abstract:

The aim of this study is to recognize microfacies and sedimentary environment of the Triassic sediments in Savadkuh – Alborz region. Triassic sediments in the study area are consists of alternation of limestone and dolomite with Lower- Middle Triassic age (Elika Formation) and then the sequence of gypsum, marl, shale, limestone and dolomite with a thickness of more than a hundred meters with Upper Triassic age (Savadkuh deposits). In this study, two sections (Miana and Shesh Roudbar) with a thickness of 282 and 333 m. respectively have been selected. Lower- Middal Triassic (Elika Formation) was separated from the Upper-Triassic (Savadkuh deposits) by a volcanic mass in Miana section and a hiatus in Shesh Roudbar section

. The Petrographic studies of these sediments revealed 10 microfacies in Miana section, while another 7 microfacies were recognized in Shesh Roudbar section. These microfacies consists of tidal flat and lagoon environments. The thickness of tidal flat facies is much greater than that of lagoon facies in both sections. The identified microfacies indicate deposition under hot and dry climatic conditions along homocline carbonate ramp system.

Keywords: Triassic deposits, Savadkuh, Alborz, Diagenesis, Sedimentary environment, Microfacies.

1- مقدمة:

تُقسم صخور دور الترياسي في إيران من حيث النوع إلى مجموعتين أساسيتين:

- المجموعة الأولى: عبارة عن توضعات كربوناتية كلسية ودولوميتية تدل على وسط بحري من نوع الرصيف القاري توضعت بالقرب من اليابسة، وتعود إلى عمر الترياسي الأسفل - الأوسط حيث تبلغ سماكتها في المقطع النموذجي (مقطع اليكا) حوالي 295 متر

- المجموعة الثانية: عبارة عن توضعات شيلية، رملية وفحمية قاتمة اللون، تعود إلى الترياسي الأعلى بسماكة تتراوح بين 100 إلى 1150 متر ويُعتقد أن صخور الترياسي في إيران وتحديدًا الصخور الكربوناتية العائدة إلى الترياسي الأسفل مطابقة لسحنات الترياسي الألبى بسماكة 150 متر. [1].

تتكون صخور الترياسي الأسفل والأوسط في سلسلة جبال البرز من تتابعات من الصخور الكربوناتية الكلسية والدولوميتية ويطلق عليها تشكيلة اليكا. تكون هذه التشكيلة في سلسلة جبال البرز المركزية بشكل عام إما مغطاة بكتلة من الصخور البركانية العائدة للترياسي الأعلى، أو متوضعة أسفل تشكيلة شمشك، العائدة إلى الجوراسي، بعدم توافق حتى [1]. تتبع منطقة سوادكوه إلى محافظة مازندران ويلاحظ فيها وجود تناوبات من الجص، المارن، الحجر الكلسي والدولوميت بسماكة تبلغ 100 م، وتعود إلى الترياسي الأعلى، تفصل هذه التناوبات بين تشكيلة اليكا وتشكيلة شمشك أو بين تشكيلة اليكا والصخور البركانية المذكورة سابقاً وتتكشف هذه التوضعات فقط ضمن منطقة الدراسة ولم يسجل أي وجود لها في المناطق الأخرى وقد أُطلق على هذه التناوبات اسم توضعات سوادكوه. تتوضع رسوبيات الترياسي في المنطقة المدروسة (تشكيلة اليكا، توضعات سوادكوه) أسفل تشكيلة شمشك العائدة للجوراسي ويفصل بينهما عدم توافق حتى في حين أن الحد السفلي لهذه التوضعات هو عبارة عن تشكيلة نسن الكربوناتية العائدة للبرمي [2].

2- أهداف البحث وأهميته :

إن الهدف من دراسة توضعات الترياسي في كل من مقطعي ميانا وشش رودبار الواقعيين في مدينة سوادكوه هو :

- 1- تحديد السحنات المجهرية لتوضعات الترياسي في كلا المقطعين
- 2- إعادة بناء الوسط الترسيبي والشروط المناخية القديمة لرسوبيات الترياسي في منطقة الدراسة.
- 3- إعطاء تصور دقيق عن الموديل الترسيبي.

تكمن أهمية البحث في استخدام السحنات المجهرية، التي يتم تحديدها بناء على الدراسات البترولوجرافية، لوضع تقسيم مفصل للبيئات الترسيبية المختلفة و الخروج بموديل ترسيبي شامل للمقاطع المدروسة

3- طرائق البحث ومواده:

من أجل انجاز هذه الدراسة تم اقتطاع 100 عينة صخرية، صُنعت منها شرائح مجهرية بسماكة نموذجية 30 ميكرون، تم تلوينها بمحلول أحمر الأليزارين وذلك لتمييز الكلس عن الدولوميت وفق طريقة ديكسون (Dickson, 1965)، ومن ثم دُرست هذه الشرائح باستخدام المجهر الاستقطابي ضمن مخابر جامعة الشهيد بهشتي في ايران، حيث تمت دراستها من عدة نواح:

- 1- تم تحديد نوع الحبات المكونة (عضوية ولاعضوية)، تحديد نوع المادة اللاصقة (ملاط أو أرضية)، تحديد النسيج وتصنيف الشرائح حسب فولك ودونهام.
- 2- تحديد الأجزاء غير الكربوناتية.
- 3- تحديد أنواع السحنات المجهرية المميزة والمتفاوتة وتسميتها بناء على خواصها وتركيبها.

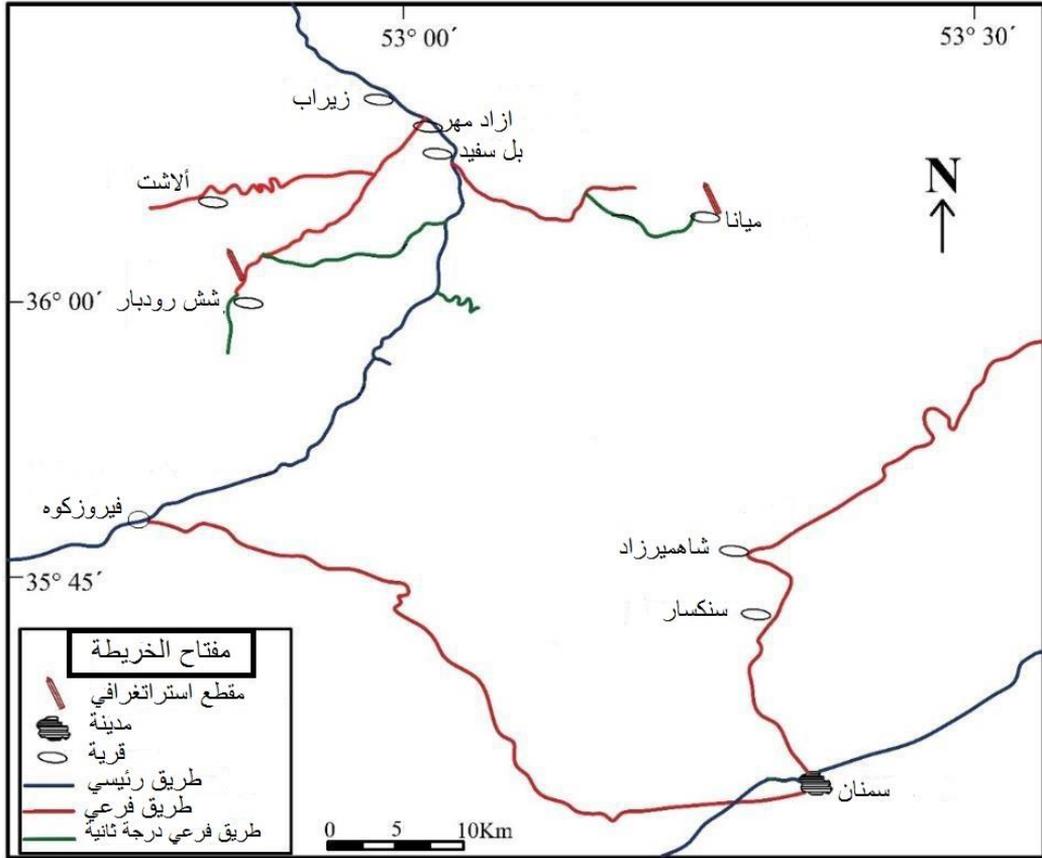
تم في نهاية البحث تفسير السحنات المجرية واستنباط الوسط الترسيبي بناء على فلوجل (Flugel, 2010)، كما تم دراسة وتصنيف الدولوميت حسب مقالة (Adabi, 2009).

الموقع الجغرافي، الوضع الجيولوجي والستراتغرافي لمنطقة الدراسة:

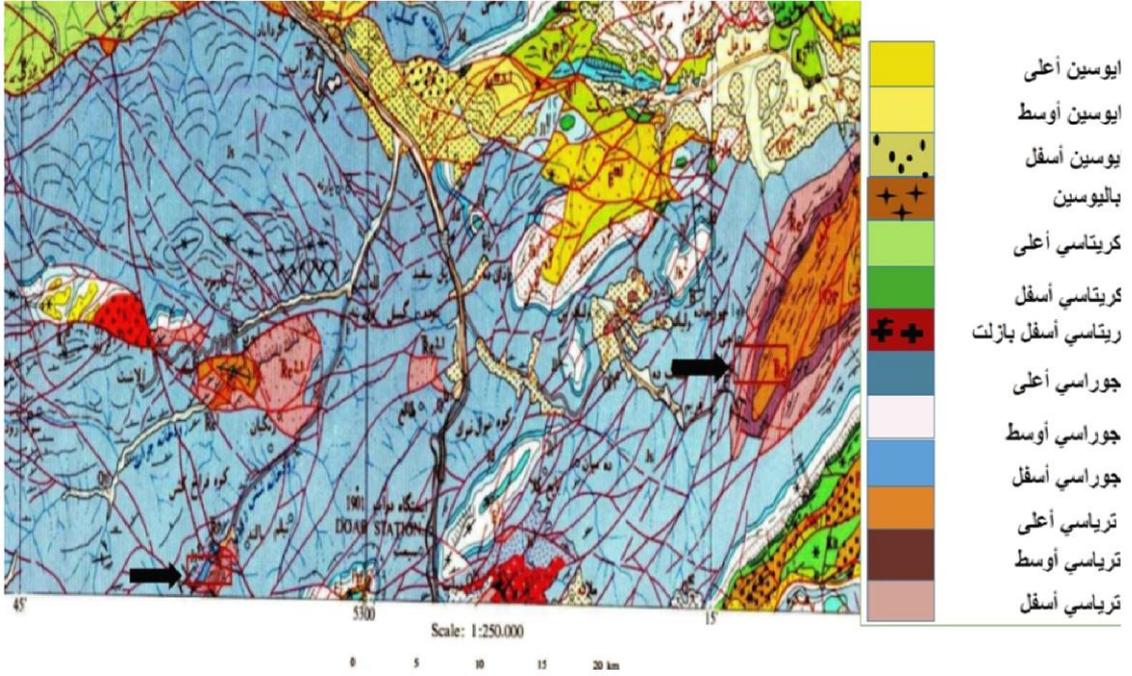
يقع المقطعان المدروسان (ميانا وشش رودبار) في مدينة سوادكوه التابعة لمحافظة مازندران، حيث تبلغ مساحة هذه المدينة 2441 كم² وتقع في القسم الجنوبي من محافظة مازندران على السفوح الشمالية لجبال البرز المركزية. يحدها من الشمال مدينة قائم شهر ومن الجنوب مدينة فيروزكوه، أما من الغرب فيحدها مدينة بابل ومن الشرق مدينة ساري. وتتألف من أربع مناطق رئيسة هي: زيراب، شيركاه، بل سفيد والإشت، بالإضافة إلى القرى الصغيرة والمزارع المجاورة التي تقع على أطراف هذه المناطق.

يظهر الشكل 1 طرق الوصول للمقاطع المدروسة ويظهر الشكل 2 منطقة الدراسة على الخارطة الجيولوجية (ضمن المربع الاحمر).

دراسة السحنات المجهرية واستنباط بيانات الترسيب لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه (جبال البرز - شمال شرق إيران)



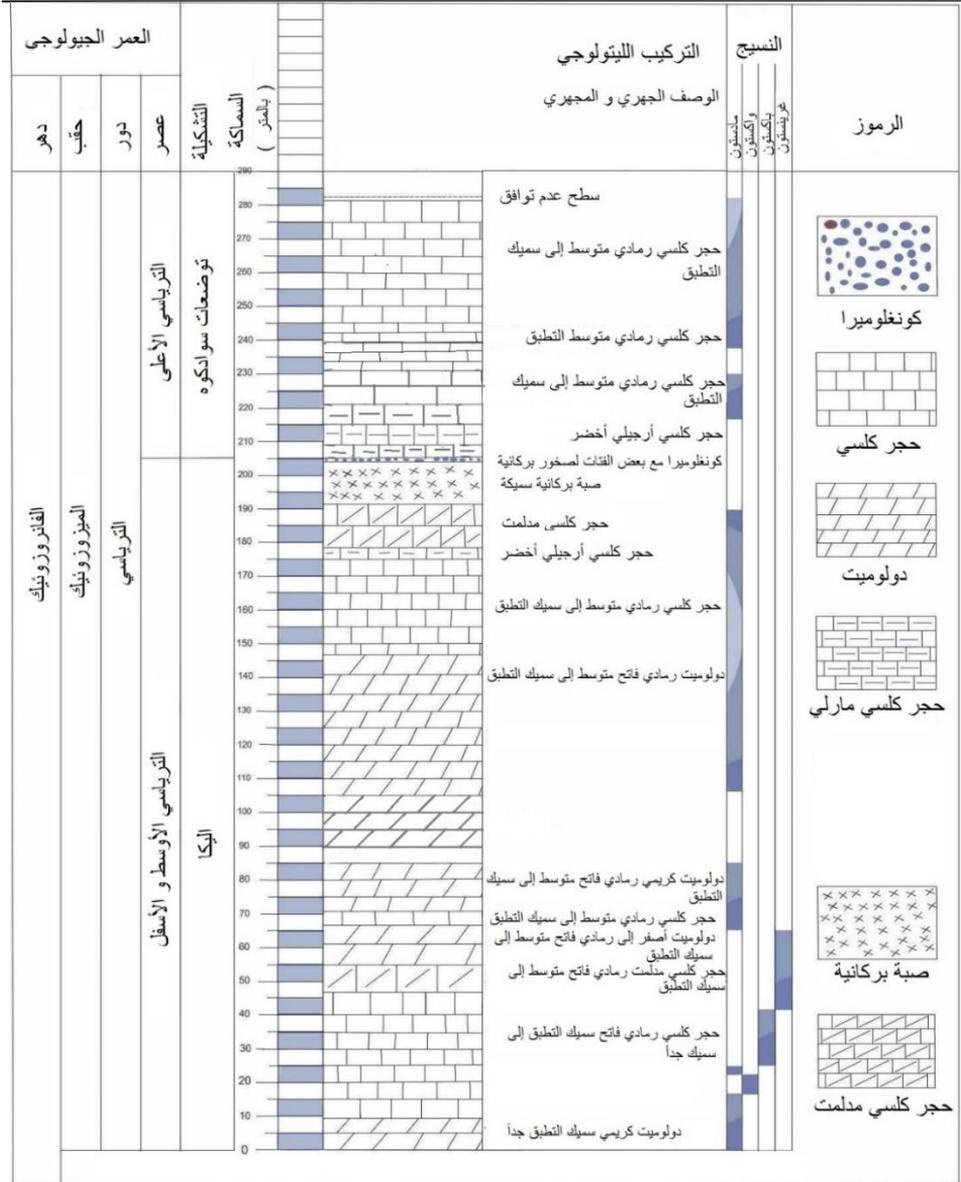
(الشكل 1): الموقع الجغرافي وطرق الوصول لمنطقة الدراسة والمقاطع المنفذة



(الشكل 2): الخارطة الجيولوجية لمكان المقاطع المدروسة مقطوعة من الخارطة الجيولوجية لمنطقة ساري بمقياس 1:250000 (المقاطع المدروسة مشار لها بالأسهم السوداء)

يقع مقطع ميانا بالقرب من قرية ميانا التي تبعد حوالي 37 كم شرقي قرية بل سفيد، ويبدأ على بعد 400 م شمال غرب منجم ميانا إلى الغرب من نهر ميانرود. يبدأ هذا المقطع من مستوي النهر، الذي يجري على طول وادي فالقي، وتبلغ سماكة توضعات الترياسي 282 م. يكون الحد العلوي لهذا المقطع تشكيلة شمشك (الجوراسي) وتتفصل تشكيلة اليكا عن توضعات سوادكوه في هذا المقطع بصبة من الصخور البركانية ونلاحظ أن الحجر الدولوميتي العائد إلى تشكيلة اليكا قد توضع بشكل مباشر إلى جانب تشكيلة شمشك (الجوراسي) بسبب وجود فالق (الشكل 3).

دراسة السحنات المجهرية واستنباط بيانات الترسيب لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه (جبال البرز - شمال شرق إيران)

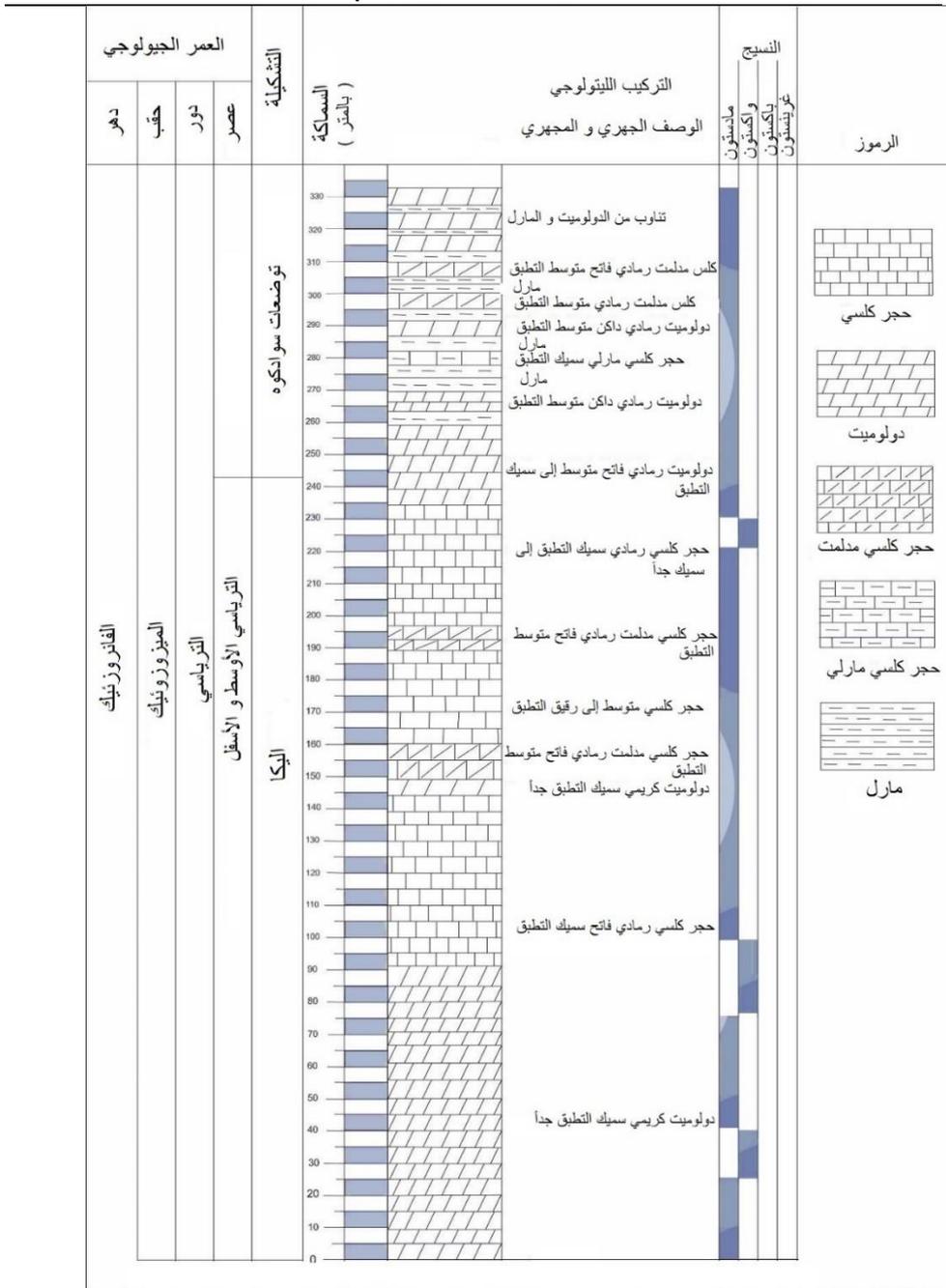


(الشكل 3): العمود الليتولوجي لمقطع ميانا

في حين أن مقطع شش رودبار يقع بالقرب من قرية شش رودبار التي تبعد حوالي 24 كم عن آزاد مهر غرباً، ومن المميز عدم ظهور أي آثار للحجر الكلسي العائد إلى الترياسي الأسفل. تبلغ سماكة توضعات الترياسي في هذا المقطع حوالي 333 م. ويكون

الحد العلوي له تشكيلة شمشك كما هو الحال في مقطع ميانا ولكن لم يلاحظ أي وجود للترياسي الأسفل في هذا المقطع، كما أن توضعات سوادكوه (الترياسي الأعلى) تنفصل عن تشكيلة اليكا (الترياسي الأوسط الأسفل) بواسطة انقطاع ترسيبي (الشكل 4).

دراسة السحانات المجهرية واستنباط بيانات الترسيب لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه (جبال البرز - شمال شرق إيران)



(الشكل 4): العمود الليتولوجي لمقطع شش رودبار

دراسة وتوصيف السحنات المجهرية:

تم تقسيم السحنات المجهرية بشكل عام إلى سحنات دولوميتية وكلسية، حيث تم تحديد 10 سحنات مجهرية في مقطع ميانا و 7 سحنات مجهرية في مقطع شش رودبار، وفيما يلي مناقشة مفصلة لهذه السحنات المجهرية:

أولاً: مقطع ميانا: تم تحديد سحنتين من الدولوميت وثمانية سحنات كلسية كما يلي:

- السحنات الدولوميتية:

1- دولومكريت مع حبات من الكوارتز الحطامي: تتكون هذه السحنة المجهرية من الدولوميت غامق اللون عديم المستحاثات حاوٍ على آثار من النسيج الرسوبي الأولي للصخر (مثل الترقق) مع حبات من الكوارتز حطامي المنشأ المتفرقة ضمن الأرضية الدولومكريتية (الشكل A-5). أهم العمليات الدياجينيزية المؤثرة على هذه السحنة المجهرية هي: تشكل الستيلوليت (دليل على الانضغاط الكيميائي)، البيرتة، السيلسة، التكسر وتشكل الشقوق. مع الأخذ بعين الاعتبار وجود حبات الكوارتز الحطامية ناعم الحبات (بحجم السيلت) المبعثرة ضمن الأرضية الدولومكريتية وعدم وجود مستحاثات ضمن هذه السحنة، فإن هذا النوع من الدولوميت على الغالب تشكّل تحت شروط سطحية ودرجة حرارة منخفضة ضمن مجال يمتد من الوسط ما فوق الحد الأعلى للمد (Supratidal) إلى القسم العلوي من منطقة ما بين المد والجزر (Intertidal) [3].

2- دولومكريت مع بلورات من المتبخرات: تشبه هذه السحنة المجهرية السحنة السابقة بشكل عام وتتألف من كربونات ناعمة البلورات (دولومكريت) ولكن تختلف عنها باحتوائها على بلورات من المتبخرات (بلورات جص معينة الشكل تقريباً) (الشكل B-5). يعتبر تشكل الستيلوليت من أهم العمليات الدياجينيزية في هذه السحنة المجهرية. يدل وجود قوالب لبلورات المتبخرات (الجص) ضمن هذا السحنة على حدوث الترسيب في مناخ حار

وجاف كما أن وجود بلورات الجص يؤيد فكرة أن هذه السحنة تشكلت على مسافة أقرب إلى القارة من السحنة السابقة [4].

- السحنات الكلسية:

1- حجر كلسي مادستوني خالٍ من آثار الاضطراب الحيوي (bioturbation): تتألف هذه السحنة من أرضية من المكريت الخالية من آثار الحبات (سواء عضوية أو لا عضوية) كما أنها تفتقد لآثار الاضطراب الناتج عن نشاط الكائنات الحية (الشكل 5-5- C). من أهم العمليات الدياجينية الملاحظة ضمن هذه السحنة هي: الانضغاط، تشكل المركبات الحاوية على الحديد، البيرتة، التشقق، التكسر وتشكل الملاط على طول هذه الشقوق. عدم وجود المستحاثات ضمن هذه السحنة دليل على دوران محدود للماء وعدم توفر الشروط المناسبة لعيش الكائنات البحرية [5] وبناء على ذلك يمكن أن تنسب هذه السحنة إلى منطقة ما بين المد والجزر ضمن الرطب الداخلي (Intertidal) [6].

2- حجر كلسي باندستون استروماتوليتي مدلمت: تتألف هذه السحنة المجهرية بشكل أساسي من الاستروماتوليت المصنف حسب دونهام باندستون وتظهر هذه السحنة على شكل أشرطة متناوبة غامقة و فاتحة اللون منتظمة إلى حد كبير. تحتوي هذه السحنة على حبات قليلة جداً من الكربونات تتألف بشكل أساسي من المكريت والطحالب. يشاهد أيضاً في هذه السحنة قوالب للمتبخرات وبنية المسامات الفجوية بأشكال غير منتظمة (الشكل 5-5- D). من أهم المظاهر الدياجينية في هذه السحنة عملية الدلمت وتشكل الحطام البريشي. إن السحنات الناتجة عن فعل الميكروبات والطحالب (الستروماتوليت والترومبوليت) هي من الدلائل الأساسية والنموذجية للترسيب في منطقة ما بين المد والجزر ولذلك فإن هذه السحنة تنسب بالتأكيد لمنطقة ما بين المد والجزر [4].

3- حجر كلسي باكستون إلى غرينستون بليتي حاوي على مسامات فجوية: إن الهيكل العام لهذه السحنة تحدده الحبات الكربوناتيّة المكونة لها (بنية حبات داعمة- grain support) وتكون هذه الحبات بشكل أساسي أنواع مختلفة من حبات البليت بالإضافة

إلى كمية قليلة من المنخربات القاعية وذوات المصراعين. إن المادة اللاصقة بين هذه الحبات هي أرضية من المكريت بشكل أساسي والتي تتحول في بعض الأماكن إلى السباريت (الشكل E-5). أهم العمليات الدياجينيزية الملاحظة هي انحلال الحبات العضوية (هياكل المنخربات وأصداف ذوات المصراعين)، الانضغاط الفيزيائي وتشكل الملاط (السمنتة). إن وجود بنية المسامات الفجوية ضمن هذه السحنة المجهرية كان السبب الأساسي في نسب هذه السحنة لمنطقة ما بين المد والجزر (Intertidal)[6].

4- حجر كلسي باكستون إلى غرينستون مؤلف من الانتراكلاست : تتألف هذه السحنة بشكل أساسي من حبات الانتراكلاست ذات حجوم وأشكال متفاوتة توضع إلى جانب بعضها البعض ضمن مادة لاصقة مؤلفة من السباريت (الشكل F-5). من أهم العمليات الدياجينيزية المشاهدة في هذه السحنة هي: تشكل الملاط (السمنتة)، الدلمة الانتقائية (حدوث الدلمة فقط ضمن حبات الانتراكلاست)، التكسر والتشقق. مع الأخذ بعين الاعتبار تركيب هذه السحنة المجهرية وموقعها بالنسبة لباقي السحنات ضمن العمود الليثولوجي فإنه يمكن نسب هذه السحنة إلى منطقة ما بين المد والجزر.

5- حجر كلسي غرينستون انتراكلاستي: تتألف هذه السحنة المجهرية بشكل كامل من حبات الانتراكلاست الكربوناتيّة خشنة الحجم والمتطاولة الملتحمة مع بعضها البعض بملاط سباريتي (الشكل G-5). بسبب شكل هذه الحبات يطلق عليها اسم حصى كونغلواميراتية مسطحة (flat pebble conglomerate). إن هذا النوع من حبات الكونغلوميرا بشكل عام تتجمع وترسب ضمن قنوات المد والجزر [7] وبسبب توضع هذه السحنة المجهرية إلى جانب سحنة الأستروماتوليت يمكن أن نتصور وجود قنوات مد وجزر على طول منطقة ما بين المد والجزر وقد ترسبت ضمنها هذه السحنة.

6- حجر كلسي واكستوني حاوي بقايا عضويات: تتألف هذه السحنة بشكل أساسي من حطام وقطع هياكل وأصداف العضويات من المنخربات القاعية وذوات المصراعين الملتحمة مع بعضها البعض ضمن أرضية من المكريت (الشكل H-5). بسبب العمليات

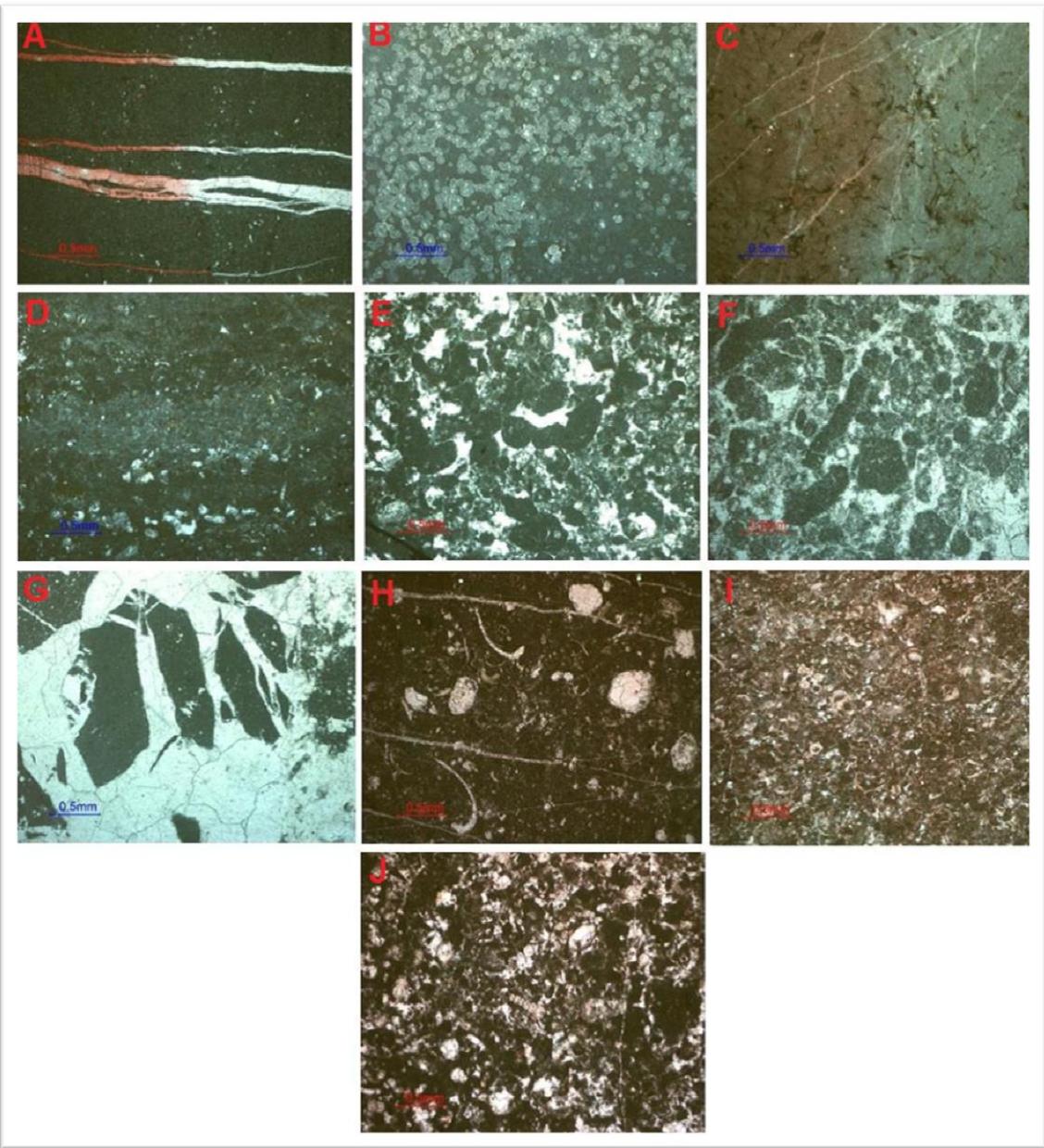
الدياجينيزية الشديدة ضمن هذه السحنة خصوصاً الانحلال من الصعب التعرف على أغلب الحبات العضوية المكونة لهذه السحنة. تعتبر حوادث تشكل مركبات الحديد ، الانحلال، تشكل المسامية القالبية، السمنتة، المكرتة والدلمتة من أهم المعالم الدياجينيزية المشاهدة في هذه السحنة. بسبب التركيب المستحاثي ونوعية المادة اللاحمة (مكرت) في هذه السحنة المجهرية فإن التفسير الأمثل لوسط ترسيب هذه السحنة هو البيئة اللاغونية الهادئة ومنخفضة الطاقة [6].

7- حجر كلسي باكستوني إلى واكستوني حاوي على حبات بليت و حطام عضويات: إن حبات البليت بالإضافة إلى حطام العضويات (بيوكلاست) هي المكون الأساسي لهذه السحنة المجهرية (الشكل 5-I). تتألف حبات البليت في هذه السحنة بشكل عام من حبات البيلت الناتجة عن فضلات الحيوانات وتتمتع بدرجة عالية من الفرز والتكور وهي ذات أشكال منتظمة وأبعاد متساوية. يشمل حطام العضويات كل من المنخربات القاعية، ذوات المصراعين، معديات الأرجل والأوستراكودا والذي تعرض للانحلال خلال المراحل الأولى من الدياجينيز ما أدى إلى تشكل مسامية قالبية ملئت لاحقاً بملاط كالكسيتي سباريتي في مراحل متأخرة من الدياجينيز. يمكن الإشارة أيضاً إلى عمليات دياجينيزية أخرى مثل الدلمتة، المكرتة، تشكل غلاف مكرتي حول الحبات العضوية وتشكل مركبات الحديد. إن عملية المكرتة وتشكل غلاف مكرتي على الحبات العضوية بالإضافة إلى انعدام الملاط المتشكل في الوسط الدياجينيزي البحري يدل على الترسيب في بيئات هادئة لاغونية ذات طاقة ترسيبية منخفضة [8].

8- حجر كلسي منخرباتي باكستوني إلى واكستوني حاوي على حبات بليت: نقل في هذه السحنة المجهرية كمية الحطام العضوي (بيوكلاست) وتزداد نسبة هياكل المنخربات الكاملة القاعية كما أن حبات البليت في هذه السحنة مشابهة للسحنة السابقة وتتمتع بدرجة عالية من الفرز والتكور (الشكل 5-J). أهم العمليات الدياجينيزية في هذه السحنة هي: المكرتة، السمنتة، انحلال هياكل المنخربات، تشكل المسامية القالبية والمسامية

داخل الحبات. يدل وجود مستحاثات المنخربات القاعية مثل Nodosaride وعملية المكرتة ضمن هذه السحنة المجهرية على تشكلها ضمن البيئة اللاغونية. كما أن نسيج الباكستون ووجود الملاط السباريتي بنسبة جيدة في هذه السحنة يدل على تشكلها في المناطق الأكثر طاقة من غيرها ضمن اللاغون نفسه [8].

دراسة السحنات المجهرية واستنباط بينات الترسيب لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه (جبال البرز - شمال شرق إيران)



(الشكل 5): صور مجهرية للسحنات المجهرية لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه - مقطع ميانا

ثانياً: مقطع شش رودبار: تم تحديد سحنتين من الدولوميت وخمس سحنات كلسية كما يلي:

- السحنات الدولوميتية:

1- دولومكريت: تتألف هذه السحنة من بلورات ناعمة جدا إلى ناعمة متساوية الأبعاد متراسة وعديمة الشكل من الدولوميت كما تحتوي هذه السحنة على حبات من الانتراكلاست والكوارتز الحطامي المبعثرة ضمن الأرضية الدولومكريتية. يمكن مضاهاة ومطابقة هذه السحنة المجهرية مع سحنة الدولومكريت الحاوي على حبات من الكوارتز الحطامي في مقطع ميانا ومع الأخذ بعين الاعتبار وجود هذه الحبات من الكوارتز الحطامي وشكلها وحجمها الناعم (بقياس السيلت) وعدم وجود مستحاثات فإنه على الأرجح أن هذه السحنة قد ترسبت ضمن بيئة ما فوق الحد الأعلى للمد والجزر (سويراتايدال)[3].

2- دولوسباريت: تتألف هذه السحنة من بلورت من الدولوميت عديمة الشكل إلى شبه ذات شكل موزاييكية متساوية الأبعاد ومتراسة، الحدود بين هذه البلورات مسطحة عديمة الشكل إلى شبه ذات شكل. أهم العمليات الدياجينيزية في هذه السحنة العروق، تشكل الملاط داخل العروق، تشكل الشقوق والبيريت على طول هذه الشقوق. إن تشكل الدولوسباريت يؤدي إلى تخريب الانسجة الرسوبية الأولية ويجعل التعرف على هذه الانسجة أمر صعب جداً كما أن هذا النوع من الدولوميت مؤشر على الاستبدال الدياجينيزي للرسوبات الكلسية الأصلية أو على عملية تبلور مجدد للدولوميت الأولي ناعم البلورات في درجة حرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة (يعني أقل من 60 درجة)[3]. مع الأخذ بعين الاعتبار موقع هذه السحنة ضمن المقطع الليثولوجي ومجاورتها لباقي السحنات وعلى الرغم من غياب البنيات الرسوبية أو المحتوى المستحاثي التي قد تساعد في تحديد بيئة الترسيب فإنه يمكن نسب هذه السحنة لبيئة ما بين المد والجزر[9].

- السحنات الكلسية:

1- حجر كلسي مادستوني مدلمت حاوي بلورات من الجص و مسامات فجوية: تتألف هذه السحنة بشكل كامل من المكريت والذي تعرض للدلمتة في بعض الأماكن بشكل كامل أو ناقص. تحتوي هذه السحنة أيضاً على بنية المسامات الفجوية وبلورات من الجص. لا تحتوي الأرضية المكريتية أية حبات كربوناتية (سواء كانت عضوية أو لا عضوية) من أهم العمليات الدياجينية المشاهدة في هذه السحنة: تشكل المسامية من نوع الفجوات، السمنتة، الدلمتة. أن وجود بلورات الجص في هذه السحنة كان السبب الأساسي في نسبها لبيئة ما فوق حد المد والجزر (supratidal). بشكل عام في هذه البيئة والقرب من اليابسة يتشكل حجر كلسي مادستوني حاوي على الحفرات والتجاويف حيث أن هذه الحفرات تتشكل أثناء الترسيب أو بعد حدوث الترسيب بقليل [6].

2- حجر كلسي باندستوني استروماتوليتي حاوي مسامات فجوية: تشكلت هذه السحنة بفعل نشاط الطحالب في بيئة ما بين المد والجزر حيث أن نشاط الطحالب وعملية التخمر وفساد المواد العضوية يؤدي إلى تشكيل المسامات الفجوية (حفرات داخل الرسوبات الطينية). في كثير من الحالات امتلأت هذه الحفرات بملاط كالسيتي سباريتي كما احتوت هذه السحنة بشكل جزئي وقليل في بعض الشرائح المجهرية على البليت الناتج عن نشاط البكتيريا، أهم العمليات الدياجينية في هذه السحنة هي تشكل الاستيلوليت، تشكل الشقوق وامتلائها بالملاط. بسبب طبيعة هذه السحنة الاستروماتوليتية واحتوائها على المسامات الفجوية فإن بيئة ترسيبها هي على الأرجح منطقة ما بين المد والجزر [8].

3- حجر كلسي مادستوني حاوي مسامات فجوية / حجر كلسي غرينستوني حاوي على حبات انتراكلاست و بليت: تتألف هذه السحنة من قسمين أساسيين الأول هو مادستون ذو بنية مسامات فجوية حيث أمتلئت هذه الحفرات بملاط كالسيتي اسباريتي والقسم الثاني هو حجر كلسي غرينستوني حاوي على حبات انتراكلاست و بليت حيث تشكل حبات البليت المكون الأساسي فيه ثم يليها الانتراكلاست من حيث الوفرة حبات البليت متجانسة

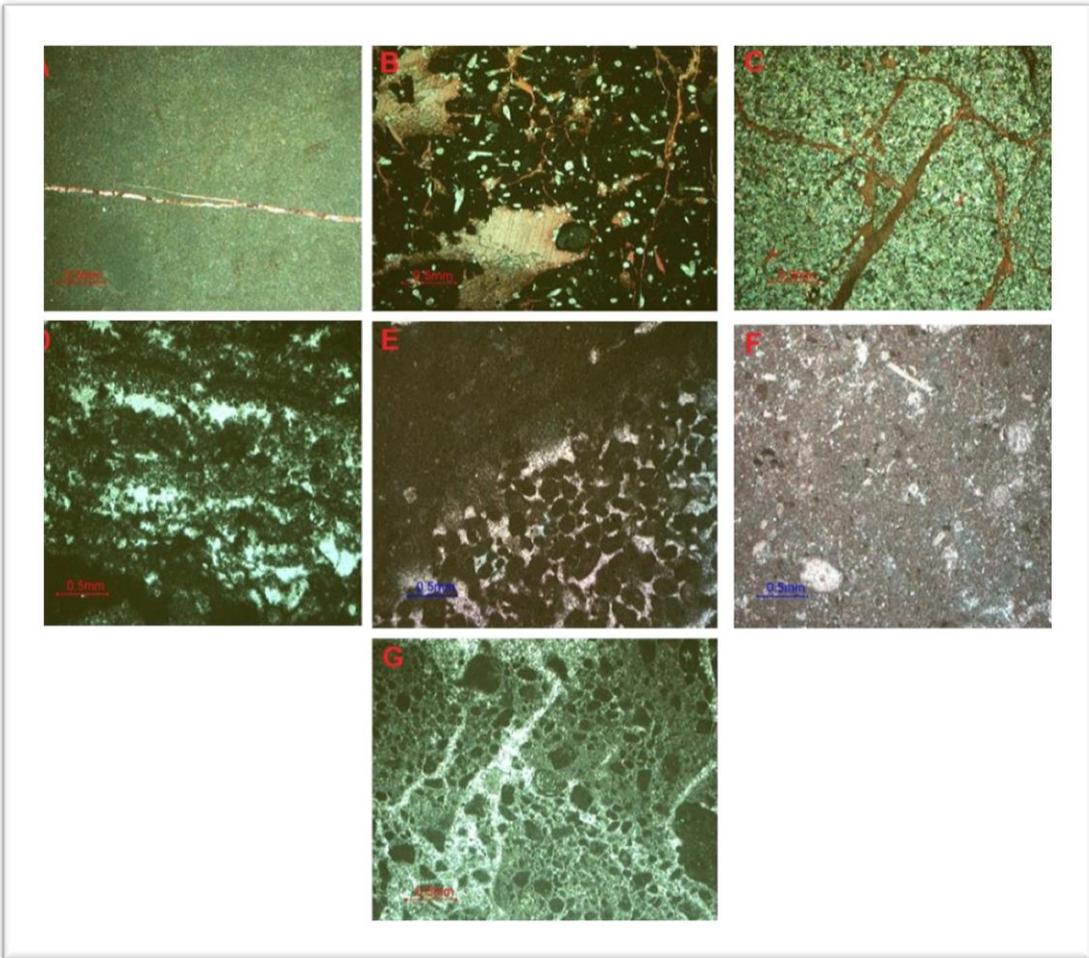
في الحجم وجيدة التدورة لحد ما وكذلك حبات الانتراكلاست. تشكل مركبات الحديد، تغشية الحبات بالهيماتيت، السمنتة وتشكل المسامية الفجوية من أهم العمليات الدياجينية المشاهدة في هذه السحنة. أن هذه السحنة تتألف من قسمين متميزين ومتجاورين حيث أن الحجر الكلسي المادستوني قد ترسب ضمن بيئة ما بين المد والجزر (من دلائل هذه البيئة بنية المسامات الفجوية) [7] في حين أن الحجر الكلسي الغرينستوني ترسب في وسط ذو طاقة أعلى والدليل على ذلك وجود الملاط السباريتي اللاحم للحبات وبالتالي يمكن نسب هذا القسم الي بيئة القنوات الموجودة على طول منطقة ما بين المد والجزر.

4- حجر كلسي مادستوني حاوي على حطام عضويات : تتألف هذه السحنة بشكل أساسي من الطين الكربوناتي (المكريت) وقطع وحطام العضويات الغير قابلة للتشخيص. تحتوي هذه السحنة على مقادير قليلة من حبات عضوية كاملة لبعض المستحاثات مثل المنخريات القاعية وذوات المصراعين. مبعثرة ضمن الأرضية المكريتية. الدلمتة، انحلال الحبات العضوية وتشكل المسامية القالبية من أهم العمليات الدياجينية في هذه السحنة. أن النسيج الطيني الداعم (mud support) و وجود قطع وبقايا هياكل وأصداف العضويات دليل على تشكل هذه السحنة ضمن المياه العمية والهادئة من البيئة اللاغونية. إن منشأ الحطام العضوي الخشن يعود بشكل أساسي للرخويات كما أن تنوع وطبيعة النباتات والحيوانات البحرية في بيئة اللاغونات الكربوناتيية يحدده درجة الملوحة ولذلك في المناطق الحارة والجافة تكون درجة الملوحة عالية وبالتالي التنوع الحيوي في اللاغونات قليل [10]. وهذا ما تم ملاحظته في هذه السحنة والسحنات المشابهة لها في مقطع ميانا.

5- حجر كلسي واكستوني إلى باكستوني حاوي على حبات البليت و بعض المستحاثات: تتألف هذه السحنة بشكل أساسي من حبات من البليت تصل نسبتها إلى 40 % ضمن أرضية من المكريت حيث تتمتع هذه الحبات بدرجة فرز سيئة ولكن درجة تكورها جيدة إلى حد ما. احتوت هذه السحنة على مقادير قليلة جداً (أقل من 1%) من

دراسة السحنات المجهرية واستنباط بينات الترسيب لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه (جبال البرز - شمال شرق إيران)

مستحاثات المنخربات القاعية مثل (*Nodosariidae* و *Glomospira.sp*) وذوات المصراعين مبعثرة ضمن الأرضية المكريتية. أن حبات البليت في الأوساط الكربوناتيية القديمة هي دليل على الترسيب ضمن وسط بحري محدود قليل العمق والطاقة ومع الأخذ بعين الاعتبار وفرة الطين الكربوناتي وقلّة الحبات العضوية ونوعها يمكن نسب هذه السحنة إلى البيئة اللاغونية [8].



(الشكل 6): صور مجهرية للسحنات المجهرية لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه -
مقطع شش رودبار

استنباط الوسط الترسيبي:

مكّنت دراسة الشرائح المجهرية لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه من تحديد 10 سحنات مجهرية في مقطع ميانا و7 سحنات في مقطع شش رودبار، حيث كانت هذه السحنات بشكل عام دالة على الترسيب في بيئتين رئيسيتين هما منطقة المد والجزر والبيئة اللاغونية حيث أن بيئة منطقة المد والجزر في كلا المقطعين قسمت إلى تحت بيئتين هما تحت بيئة ما فوق المد والجزر (supratidal) وتحت بيئة ما بين المد والجزر (intertidal) كما تمّ تحديد الموقع الجانبي للسحنات جميعاً بالنسبة لبعضها البعض وقربها من خط الشاطئ بناء على عناصرها المكونة والخصائص المميزة لكل سحنة على حدا وكانت هذه السحنات قابلة للمقارنة مع بعضها في كلا المقطعين الجيولوجيين المدروسين كما يلي:

سميت السحنات في مقطع شش رودبار اختصاراً sRMF1 وأعطيت الأرقام من 1 إلى 7 حسب موقعها بالنسبة لبعضها وخط الشاطئ حيث كانت السحنات sRMF1 و sRMF2 ممثلة لتحت بيئة ما فوق الحد الاعلى للمد والجزر (supratidal) والأقرب لخط الشاطئ في حين أن السحنات sRMF3، sRMF4 و sRMF5 ممثلة لتحت بيئة ما بين المد

والجزر (intertidal) والسحنات sRMF6 و sRMF7 ممثلة للبيئة اللاغونية وهي الأبعد عن خط الشاطئ

في مقطع ميانا تم تقسيم وتسميت السحنات المجهرية على نفس المنوال حيث أخذت كل سحنة الاختصار mRMF وأعطيت الأرقام من 1 إلى 10 وزعت كما يلي:

mRMF1، mRMF2، mRMF3 ممثلة لتحت بيئة ما فوق الحد الاعلى للمد (supratidal).

mRMF4، mRMF5، mRMF6، mRMF7 ممثلة لتحت بيئة ما بين المد والجزر (intertidal).

mRMF8، mRMF9، mRMF10 ممثلة للبيئة اللاغونية.

لاحظنا أن السحنات الممثلة لتحت بيئة ما فوق المد والجزر (supratidal) في مقطع شش رودبار ذات تنوع أقل من قريناتها في مقطع ميانا إلا أن محتواها ببلورات المتبخرات وبنية المسامات الفجوية أكثر أما السحنات الممثلة لتحت بيئة ما بين المد والجزر (intertidal) فهي متشابهة لدرجة التطابق في كلا المقطعين عدا وجود سحنة الدولوسباريت في مقطع شش رودبار أما بالنسبة للسحنات الممثلة للبيئة اللاغونية كانت سحنات مقطع شش رودبار أقل تنوعاً وعدداً من سحنات مقطع ميانا كما لاحظنا أن وفرة وتنوع بقايا وحطام قواقع وهياكل العضويات في سحنات مقطع شش رودبار أقل بكثير من مثيلاتها في مقطع ميانا (ما يدل على أن الشروط المناخية كانت أقل ملائمة لنمو العضويات في هذا المقطع من مقطع ميانا) حيث لا يمكن اعتبار هذه البقايا على أنها مكون أصلي لهذه السحنات وإنما وجدت مبعثرة بنسبة أقل من 1 % ضمن المادة اللاحمة (مكربت).

بناء على نوع السحنات المجهرية المحددة ودراسة التغيرات الجانبية والعمودية لهذه السحنات ومن موديل فلوجل [6] يمكن القول أن الوسط الترسيبي لكلا المقطعين (شش

رودبار وميانا) هو عبارة عن منصة كربوناتية (carbonate platform) من نوع رمب متجانس الميل (homocline ramp) أن غياب المؤشرات الدالة والممثلة للأرصفة الحاجزية (rim shelf) من قبيل الحيد المرجاني، الكربونات المعاد توضعها (calciturbidite)، حبات الكورتويد، حبات الانكرويد وغيرها من الحبات التجمعية من جهة والانتشار الواسع والكبير لبيئة المد والجزر من جهة أخرى دليل إضافي يؤكد أن وسط الترسيب هو منصة كربوناتية من نوع رمب متجانس الميل [11].

يقسم الرمب الكربوناتي حسب بناء على سطح أثر الأمواج من خط الشاطئ نحو المناطق الاعمق إلى ثلاث مناطق رئيسية وهي: 1- رمب داخلي (inner ramp)، 2- رمب أوسط (mid ramp) و 3- رمب خارجي (outer ramp) [13]، بناء على السحنات المدروسة والعناصر المكونة لها وعلاقتها ببعضها البعض في كلا المقطعين المدروسين يمكن القول أن توضعات الترياسي في منطقة الدراسة شغلت فقط القسم الداخلي من الرمب الكربوناتي (منطقة المد والجزر واللاغون) ولم يلاحظ أي أثر يدل على حدوث الترسيب في المناطق العميقة من الرمب.

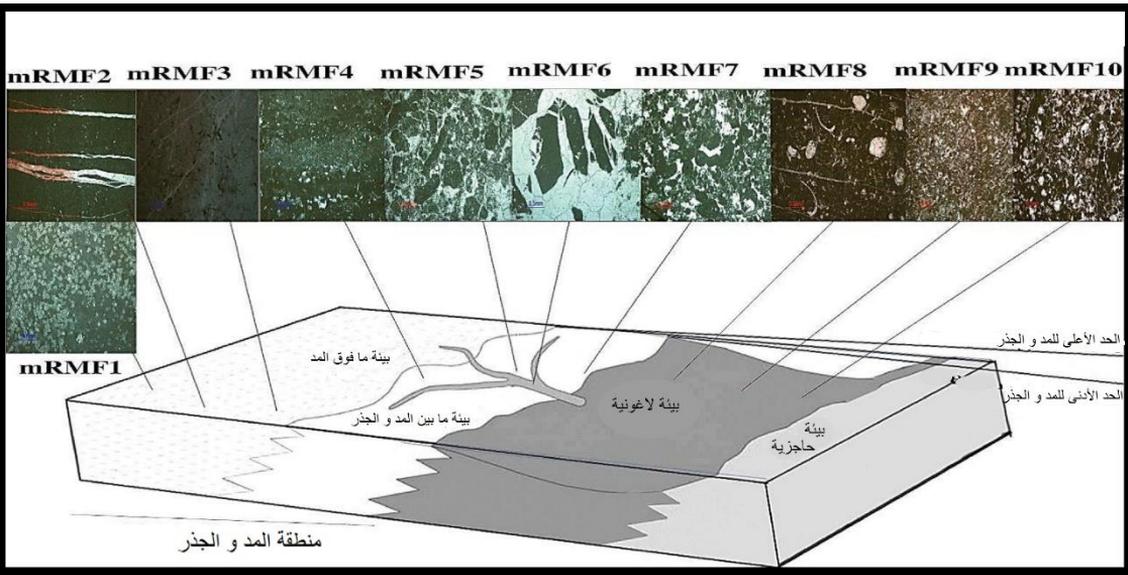
تعتبر منطقة المد والجزر من المناطق الأقل عمقاً في الوسط الترسيبي المحدد حيث شكلت هذه المنطقة القسم الأعظم منه وقد شوهدت السحنات المجهرية الدالة عليها في كلا المقطعين المدروسين، أن التنوع الحيوي القليل وتشكل المسامية الفجوية و وجود سحنات الدولومكريت وسحنة باندستون الاستروماتوليتي كانت من الأدلة التي تم الارتكاز عليها لتحديد منطقة المد والجزر. في حين أن البيئة اللاغونية هي عبارة عن منطقة واسعة تكون محدودة بالحوجز الكربوناتية ومحمية من تأثير الامواج والتيارات البحرية لذلك تمتاز بطاقة ترسيبية منخفضة بالعموم ودوران محدود لمياه البحر مما يؤدي لارتفاع درجة الملوحة، وبالتالي فإن التنوع الحيوي في هذه البيئة يكون قليل. إن وجود الحبات العضوية مثل معديات الارجل المنخربات القاعية والحبات الغير عضوية مثل البليت من المؤشرات الهامة التي تم الاعتماد عليها لتحديد هذه البيئة [14]. عند الدراسة التفصيلية

دراسة السحانات المجهرية واستنباط بينات الترسيب لتوضعات الترياسي في منطقة سوادكوه (جبال البرز - شمال شرق إيران)

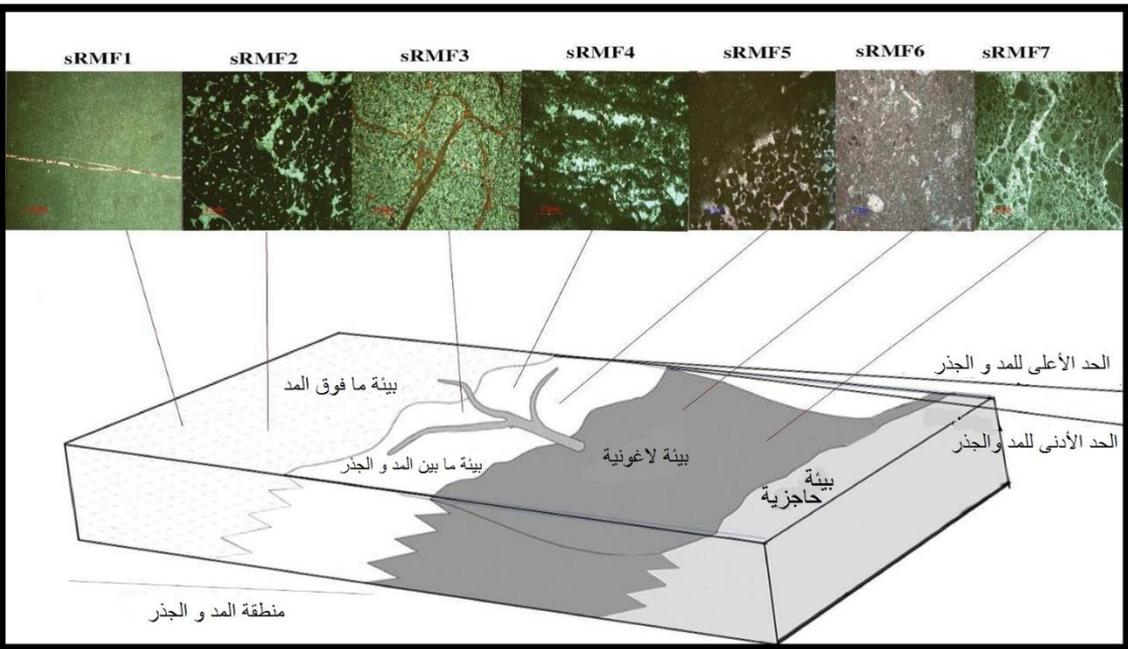
لسحانات هذه البيئة لاحظنا أن وجود الارضية المكربتية الواسع والسحانات الحاوية على نسيج المادستون والواكستون دليل على عدم وجود طاقة كافية لنقل الطين الكلسي وحدوث الترسيب في الأجزاء الهادئة والعميقة من اللاغون تحت خط أثر الأمواج، في حين أن السحانات الحاوية على نسيج باكستون مع حبات داعمة يدل على حدوث الترسيب في الأجزاء الأكثر طاقة من اللاغون.

وجود المتبخرات و المسامات الفجوية ضمن سحانات منطقة المد والجزر والتنوع الحيوي المحدود ضمن سحانات البيئة للاغونية يدل على شروط مناخية حارة وجافة أثناء حدوث الترسيب في تلك الفترة الزمنية[4].

يظهر الشكلان 7 و 8 الوسط الترسيبي المقترح في كلا المقطعين والتوزع الجانبي للبيئات المشكلة وانتشار السحانات المحددة وتموضعها ضمن هذه البيئات.



الشكل 7: الموديل والوسط الترسيبي المستنبت لتوضعات الترياسي في مقطع ميانا.



الشكل 8: الموديل والوسط الترسيبي المستنبط لتوضعات الترياسي في مقطع شش رودبار.

5- النتائج و التوصيات:

1. تدل السحنات المجهرية التي تم تحديدها على حدوث الترسيب في بيئات بحرية قليلة العمق (بيئة المد و الجذر و البيئة اللاغونية).
2. الوسط الترسيبي الشامل هو عبارة عن منصة كربوناتية متجانسة الميل
3. إن السحنات المجهرية في كلا المقطعين متطابقة الى حد كبير مما يدل على تجانس الترسيب جانبيا
4. حدوث الترسيب ضمن مناخ حار و جاف ومياه عالية الملوحة بسبب وفرة المتبخرات ضمن بيئة المد و الجذر و الوفرة القليلة والتنوع المحدود للعضويات ضمن البيئة اللاغونية

نوصي بأجراء دراسة مماثلة لهذه الدراسة لتشكيلات الترياسي ضمن سوريا وفي مناطق مختلفة بهدف القيام بمضاهاة أقليمية و تحديد التغيرات الترسيبية جانبيا و عموديا لبيئات ترسيب الترياسي على مقياس أقليمي. كما نوصي بأجراء دراسة جيوكيميائية لنظائر الكربون و الأوكسجين بهدف تحديد الشروط المناخية القديمة من درجة حرارة و ملوحة بشكل دقيق.

المراجع:

- 1- Agha Nabati, 2011. Geology of Iran, Geological Survey of Iran, third edition, 586 pages.
- 2- Alirezaei, Saeed, 1988. Research in stratigraphy and how fluorine-lead-barium deposits are formed in the eastern Triassic of Central Alborz, Master Thesis, University of Tehran, 84 pages.
- 3- Adabi, Mohammad Hussein, 2012. Sedimentary geochemistry. Arian Zamin Publications, Second Edition, 503 pages.
- 4- Shinn, E.A. 1983. Tidal flat environment. In: Scholle, P.A., Bebout, D.G., Moore, C.H.(Eds) Carbonate depositional environments. American Association of Petroleum Geologists Memoir, v. 33, p. 171-210.
- 5- Alsharhan, A. S.,and Kendall, C.G., 2002. Holocene carbonate/evaporates of Abu Dhabi and their Jurassic ancient analogues. In: Sabkha Ecosystems, Barth and Boer (Eds) (, Kluwer Acaemic Publishers, The Netherland, p. 187-202.
- 6- Flugel, E., 2010. Microfacioes of Carbonate Rocks, Analysis, Interpretation and Application, Springer- Verlag Berlin Heidelberg. 976p.
- 7- Scholle, P.A., and Scholle, D.S., 2006. A Colore Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, textures, porosity, diagenesis. Published by American Association of Petroleum

Geologists, Tulsa, Oklahoma, U.S.A. 459p.

8- Tucker, M.E., and Wright V.P., 1990. Carbonate Sedimentology. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 404p.

9- Adabi. M.H., 2009. Multistage dolomitization of Upper Jurassic Mozduran Formation, Kopet-Dagh Basin, N.E. Iran. Carbonates and Evaporites. v. 24, No. 1, p.16 - 32.

10- Nichols, G. J., 2000. Sedimentology and Stratigraphy, Blackwell Science, London, 355 p.

11- Dickson, J.A.D. (1965). A modified staining technique for carbonates in thin section. Nature., 205: p. 587.

12-Burchette, T. P., and Wright, v. P, 1992. Carbonate ramp depositional systems. Sedimentary Geology, v. 79, p. 3-57

13-Purser, B.H., 1973. The Persian Gulf, Holocen Carbonate sedimentation and diagenesis in shallow epicontinental sea, Springer Berlin. 471 p