

تشخيص اكاسيد الحديد في التربة باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء

غادة احمد محمد الهاشمي¹ عادل مولود صالح الطائي¹

- 1 جامعة الموصل - كلية الزراعة والغابات
- تاريخ تسلم البحث 2014/9/25 وقبوله 2018/5/21
- البحث مستل للباحث الاول من رسالة ماجستير

الخلاصة

شملت الدراسة خمسة مواقع من محافظتي نينوى ودهوك في شمال العراق وتم اختيار هذه المواقع اعتمادا على الاختلاف في الخطوط المطرية حيث تبدأ في منطقة الخضر جنوب شرق مدينة الموصل ومنطقة تسقف شمال الموصل ومنطقة سميل شمال غرب دهوك ومنطقة زاويتا شمال شرق دهوك وأخيرا منطقة باطوفة شمال شرق منطقة زاخو. حفرت 5 مقدرات وبواقع مقد واحد لكل موقع وتم جمع خمسة وعشرون عينة تربة من تلك المواقع. وظهرت النتائج ان اكاسيد الحديد المحسوبة على هيئة (Fe₂O₃) لعينات ترب الدراسة كانت اقل تركيزاً كمعدل في تربة الخضر (2,998 %) و اعلى تركيزاً كمعدل في تربة باطوفة وبمعدل (6,056 %). كما اعطت تقنية الاشعة تحت الحمراء كفاءة عالية في تشخيص اكاسيد الحديد القليلة منها واستخدمت حزم امتصاص الاشعة تحت الحمراء للأكاسيد المصنعة مختبريا ومخلوطاتها كحزم قياسية والاستعانة في تشخيص انواع أكاسيد الحديد الموجودة في الترب المدروسة، حيث ظهرت حزم امتصاص الاشعة تحت الحمراء المميزة للهماتايت القياسي عند الترددات 890، 801، 527 سم⁻¹ وحزمة متداخلة مع الفريهايدرايت عند التردد 1353 سم⁻¹. اما الجوتايت فظهرت له حزم امتصاص متعددة تقع بين الترددات 3136 سم⁻¹ و 1423 سم⁻¹ و 878 سم⁻¹ و 794 سم⁻¹ وحزمة عند التردد 624 سم⁻¹. في حين اظهر الفريهايدرايت امتصاص للاشعة تحت الحمراء عند الحزمة 1345 سم⁻¹ وهو انعكاس قوي جداً اضافة الى حزمتين عند 792 سم⁻¹، 834 سم⁻¹ وحزمة عند 1633 سم⁻¹ مع حزمة متداخلة ومقاربة للهماتايت عند 536 سم⁻¹. واختلفت مواقع الترب المدروسة في سلوكها تجاه حزم امتصاص الاشعة تحت الحمراء في تفوقها عند الانعكاسات الخاصة بالاكاسيد الثلاثة الهماتايت، الفريهايدرايت، الجوتايت.

الكلمات المفتاحية: اكاسيد الحديد، الاشعة تحت الحمراء، التربة.

Identifidcation of Iron Oxides in Soil Using Infra-Red Spectroscopy

Adel Mawloos Saleh Al-Tae¹ Ghada Ahmad Al-Hashimi¹

- 1 University of Mosul - College of Agricultural
- Date of research received 25/9/2014 and accepted 21/5/2018

Abstract

The study included five sites from the Nineveh and Dohuk governorates in northern Iraq. These sites were selected depending on the difference in the rainfall lines, starting in Al Khuder area, southeast of Mosul, Tel-Osquf area in northern Mosul, Sumail area north-west of Duhok, Zawita area northeast of Duhok, and finally Batofa area east of Zakho. A total of 5 soil profiles were excavated (one profile for each site). Twenty-five soil samples were collected from these sites. The results showed that iron oxides calculated as(Fe₂O₃) for the soil samples were less concentrated in the Al-Khuder soil (2,998%) and the highest concentrations were found in the Batofa soil (6,056%). Infrared spectroscopy technique was highly efficient in the diagnosis of a low concentrations of iron oxides. Infrared absorption beams were used for laboratory-synthesised oxides and their mixtures as standard absorption beams and for the diagnosis of iron oxides found in studied soils. Absorption bands of stander hematite at frequencies (890, 801and 527cm⁻¹) and a band overlapping with Ferrihydrite at 1353 cm⁻¹. Goethite showed several absorption bandsbetween the frequencies of 3136 cm⁻¹, 1423 cm⁻¹, 878 cm⁻¹, 794 cm⁻¹ and the absorpton band at the frequency of 624 cm⁻¹. While fryhydrite showed a very strong infrared absorption band at 1345 cm⁻¹., plus two bands at792 cm⁻¹, 834 cm⁻¹ and a weak absorption band at 1633 cm⁻¹ with an overlapping bands with hematite at 536 cm⁻¹ The studied soils were varied in their behavior toward infrared absorption bands, differed in their effect on the absorption of the three studied iron oxides (hematite, ferrihydrite and goethite)

Key words: Iron Oxides, Red Spectroscopy, Soil.

المقدمة

يعتبر الحديد من المكونات الرئيسية للقشرة الأرضية ويشكل حوالي (5,1%) من كتلة الصخور أما معدل تركيزه في التربة فيصل الى حوالي (3,8%) أما في المعادن الأولية فيعتبر الحديد مكونا أساسيا للمعادن الفيرومغنيسية (Follet ، 1965 و Carroll ، 1958). وينطلق الحديد خلال عمليات التجوية للمعادن الفيرومغنيسية ثم يترسب على هيئة أكاسيد وهيدوكسيدات (Schwertmann و Taylor 1972) وعادة ما تتواجد أكاسيد الحديد في التربة والرواسب على هيئة معادن ثانوية تتحدد نوعيتها وكمياتها بالعديد من العوامل مثل درجة الحرارة والرطوبة ومحتوى المادة العضوية ودرجة التفاعل (Schwertmann ، 1985).

ان اكاسيد وهيدوكسيدات الحديد قد نالت اهتمام الكثير من العلماء والباحثين منهم (Agbenin ، 2003 و Bech و اخرون ، 1997 و Blume و Schwertmann ، 1969 و Obi و اخرون ، 2009 و Oguniola و Omueti ، 1990) بسبب دورها في التأثير على الخواص الفيزيائية والكيميائية للتربة مثل تأثيرها الواضح على لون التربة وتكوين التجمعات (Aggregates) والمساحة السطحية وامتزاز الايونات السالبة والموجبة وخصائص الشحنتات (Deshpande و اخرون 1964 ، Greenland 1975). وطبقا ل (Schwertmann ، 1985) فقد تم تشخيص أكثر من ستة أنواع من أكاسيد الحديد في التربة تتفاوت هذه الأكاسيد في درجة تبلورها وتركيبها الكيميائي ومن اهم تلك الاكاسيد:-

الجوتايت (Goethite) ورمزه الكيماوي (α FeOOH) وهو أكثر المعادن انتشارا في البيئات والمناخات المختلفة وذلك بسبب استقراره من الناحية الثرمودايناميكية وهو المسؤول عن إعطاء اللون الاصفر البني للتربة. الهيماتايت (Hematite) ورمزه الكيماوي (α Fe₂O₃) ويأتي بالدرجة الثانية من حيث الانتشار وهو المسؤول عن إعطاء اللون الأحمر للتربة.

الليدوكروسايت (Lepidocrocite) ورمزه الكيماوي (γ -FeOOH) ويأتي بعد الجوتايت والهيماتايت من حيث الانتشار ويظهر في التربة عادة على هيئة بقع برتقالية براقية

المكاهمايت (Maghemite) ورمزه الكيماوي (γ -Fe₂O₃) ويتكون عادة في المناخات الاستوائية وشبه الاستوائية وكذلك في مناخات شمال اوربا الرطبة ويتميز بلونه البني المحمر.

المكانتايت (Magnetite) ورمزه الكيماوي (Fe₃O₄) ويتميز بطبيعته المغناطيسية وهو غير شائع في التربة ويتميز بلونه الاسود الداكن.

الفريهايدرايت (Ferrihydrite) ورمزه الكيماوي (Fe₅HO₈.4H₂O) ويتميز بتركيبه البلوري الضعيف (Amorphous) وعادة ما يترافق وجوده مع معدن الجوتايت وله مساحة سطحية كبيرة تصل الى 350 م²/غم والمعدن ذائب كليا بأوكزالات الامونيوم ولونه بني غامق.

يعتبر المناخ من اكثر العوامل تأثيرا على تكوين اكاسيد الحديد المختلفة وقد درس كل من Boero و Schwertmann ، 1987 و Torrent و اخرون ، 1983 بعض الترب المتكونة ضمن مناخ البحر المتوسط في جنوب ايطاليا واسبانيا وقد توصل الاخيران الى دور الصخور الكلسية والمناخ المحيط بالتربة من حيث الرطوبة المنخفضة وارتفاع درجات الحرارة الى سيادة معادن الهيماتايت على معدن الجوتايت في تلك المناطق (Torrent و Barron ، 1993) يتميز مناخ مناطق الدراسة المقترحة (محافظة نينوى ودهوك) كونه جاف الى شبه جاف ويقع ضمن مناخ البحر المتوسط ويتميز بصيف حار وشتاء بارد والأمطار عادة شتوية وفي جزء منها في الربيع وبالرغم من هذا نجد بان هناك تفاوت في درجات الحرارة وكميات الأمطار والسواقيت بين محافظة نينوى ودهوك هذا التفاوت لا بد انه قد أثر وعبر فترات وعصور طويلة في تكوين ترب هذه المناطق ومنها تواجد اكاسيد الحديد كما ونوعا.

تهدف هذه الدراسة الى التعرف على أنواع أكاسيد الحديد السائدة ومحاولة تشخيص أنواع تلك الاكاسيد باستخدام تقنيات الأشعة تحت الحمراء والمتوفرة في مختبراتنا.

المواد وطرائق البحث

شملت الدراسة ستة مواقع من محافظتي نينوى ودهوك في شمال العراق وتم اختيار هذه المواقع اعتمادا على الاختلاف في الخطوط المطرية حيث يبدأ الموقع الأول من منطقة الخضر جنوب شرق مدينة الموصل وبمعدل ساقط سنوي (250ملم) سنويا يليها منطقة تلسقف شمال الموصل وبمعدل ساقط مطري (350ملم) سنويا يليها منطقة سميل شمال غرب دهوك وبمعدل ساقط مطري (500ملم) سنويا يليها منطقة زاويتا شمال شرق دهوك بمعدل ساقط مطري (650 ملم) سنويا واخيرا منطقة باطوفة شمال شرق منطقة زاخو وبمعدل ساقط مطري (850 ملم) سنويا.

حفرت 5 مقدرات وبواقع مقد واحد في كل موقع من مواقع الدراسة وتم جمع خمسة وعشرون عينة تربة من تلك المواقع نقلت العينات إلى المختبر وجففت هوائيا تم تعويم التربة الجافة بواسطة مطرقة خشبية ونخلت بمنخل قطر فتحاته 2 ملليمتر وحفظت في أواني بلاستيكية بعد ترقيمها بصورة نظامية لغرض استخدامها في التحاليل المختبرية. تم تحضير اكاسيد الحديد القياسية في ظروف المختبر الهدف من تحضير اكاسيد الحديد مختبريا هو الحصول على اكاسيد حديد قياسية ونقية لغرض المقارنة مع

الاكاسيد المختلفة الموجودة في التربة ومحاولة الوصول الى تشخيصها باستخدام طرق القياس والتحليل المختلفة مثل قياسات اللون وتحليل الاشعة تحت الحمراء.

تم تحضير الفريهايدرايت ($Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) حسب الطريقة الموصوفة من قبل (Towe و Bradley ، 1967). و تحضير الجوتايث ($\alpha FeOOH$) و الهيماتايث (αFe_2O_3) حسب الطريقة الموصوفة من قبل (Murad و Schwertmann ، 1983).

استخدمت طريقة ال Na-DCB (Dithionite-Citrate-Bicarbonate) الموصوفة من قبل (Jackson و Mehra ، 1960) لإزالة اكاسيد الحديد بصورة كاملة (المتبلورة و غير المتبلورة)

تم فحص حجم معلوم من اكاسيد الحديد المصنعة مختبريا (الفريهايدرايت ، الهيماتايث و الجوتايث) والمجففة بجهاز التجفيف بالتبريد (Freeze Dryer) باستخدام جهاز FT-IR نوع Alpha H10 من شركة Bruker Optics وبأطوال موجية ما بين 400-4000 سم⁻¹.

النتائج والمناقشة

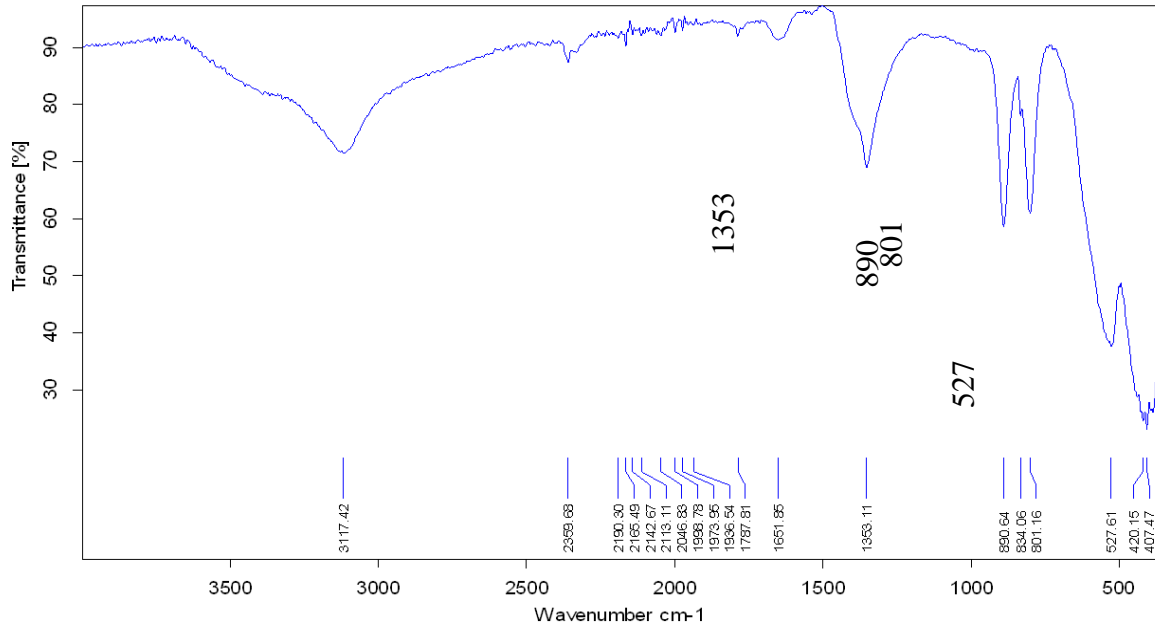
اكاسيد الحديد الحرة الكلية: اظهرت نتائج الجدول (1) وجود تدرج واضح في نسب اكاسيد الحديد الكلية في مناطق الدراسة حيث كانت اقل التراكيز في مقطع تربة الخضر وبمعدل (2,998 %) في حين بلغت اعلى التراكيز في مقطع تربة باطوفة وبمعدل (6,056 %) اما تربة زاويتا فقد بلغت معدل نسبة الاكاسيد (4,866 %) وفي تربة سميل كانت (4,156 %) اما تربة تلسقف فبلغت نسبة الاكاسيد فيه (3,098 %). ويمكن تفسير هذا التدرج في نسبة اكاسيد الحديد الى تأثير عوامل التجوية والتي ترتبط بعامل المناخ حيث ان اقل النسب كانت في تربة الخضر في المناطق محدودة الامطار (250 ملم سنويا) في حين كانت اعلى النسب في تربة باطوفة في المنطقة الاكثر رطوبة (850 ملم سنويا) ان السبب في ذلك زيادة عمليات التجوية مما يسبب في تحرر الحديد في المعادن الحاملة للحديد. اما توزيع اكاسيد الحديد ضمن مقدرات ترب الدراسة فقد اظهرت النتائج ان اعلى نسب الاكاسيد كانت في الافاق السطحية ولجميع المقدرات المدروسة (جدول 1) وقد اظهر مقد تربة الخضر ومقد تربة تلسقف تدرجا واضحا لتوزيع الاكاسيد مع العمق في حين لم تظهر بقية مقدرات ترب الدراسة هذا التدرج في التوزيع.

جدول (1) نسب اكاسيد الحديد الكلية في مفاصولات ترب الدراسة المستخلصة بطريقة DCB

المعدل (Fe_2O_3) %	Fe_2O_3 %	العمق Cm	موقع المقدرات
2.998	3.49	30-0	الخضر
	3.03	60-30	
	2.90	90-60	
	2.88	120-90	
	2.69	150-120	
3.098	3.48	30-0	تلسقف
	3.17	60-30	
	2.96	90-60	
	2.97	120-90	
	2.91	150-120	
4.156	4.43	30-0	سميل
	4.73	60-30	
	4.12	90-60	
	4.22	120-90	
	3.27	150-120	
4.866	4.84	30-0	زاويتا
	4.70	60-30	
	5.14	90-60	
	4.45	120-90	
	5.20	150-120	
6.056	6.85	30-0	باطوفة
	6.79	60-30	
	5.93	90-60	
	6.13	120-90	
	4.65	150-120	

تشخيص أكاسيد الحديد باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء FT-IR

تم فحص عينات من أكاسيد الحديد المصنعة مختبرياً باستخدام الأشعة تحت الحمراء باعتبارها معادن قياسية يتم الاعتماد عليها في تشخيص الأكاسيد الموجودة في عينات ترب الدراسة. يظهر الشكل (1) حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء المميزة للهيماتايت القياسي والتي تظهر عند الحزمة 527، 801، 890 سم⁻¹ وحزمة متداخلة مع الفريهايدرايت عند الحزمة 1353 سم⁻¹. أما الجوتايت فتظهر له انعكاسات متعددة تقع ضمن الحزمة 3136 سم⁻¹ ناتجة عن امتداد اصرة الهيدروكسيل (OH-) (stretching) وحزمة عند 878 سم⁻¹ ناتجة عن انحناء اصرة الهيدروكسيل (OH-bending) كما تظهر حزمة ثالثة عند 794 سم⁻¹ وحزمة عند 1423 سم⁻¹ و 624 سم⁻¹ (شكل 2). أما الفريهايدرايت فان أوضح امتصاص للأشعة تحت الحمراء ظهر عند الحزمة 1345 سم⁻¹ وهو انعكاس قوي جدا إضافة الى حزمتين عند 792 سم⁻¹ ، 834 سم⁻¹ وحزمة عند 1633 سم⁻¹ مع حزمة متداخلة ومقاربة للهيماتايت عند 536 سم⁻¹ (شكل 3) كما ذكر (Marijan and Svetozar ، 2007).

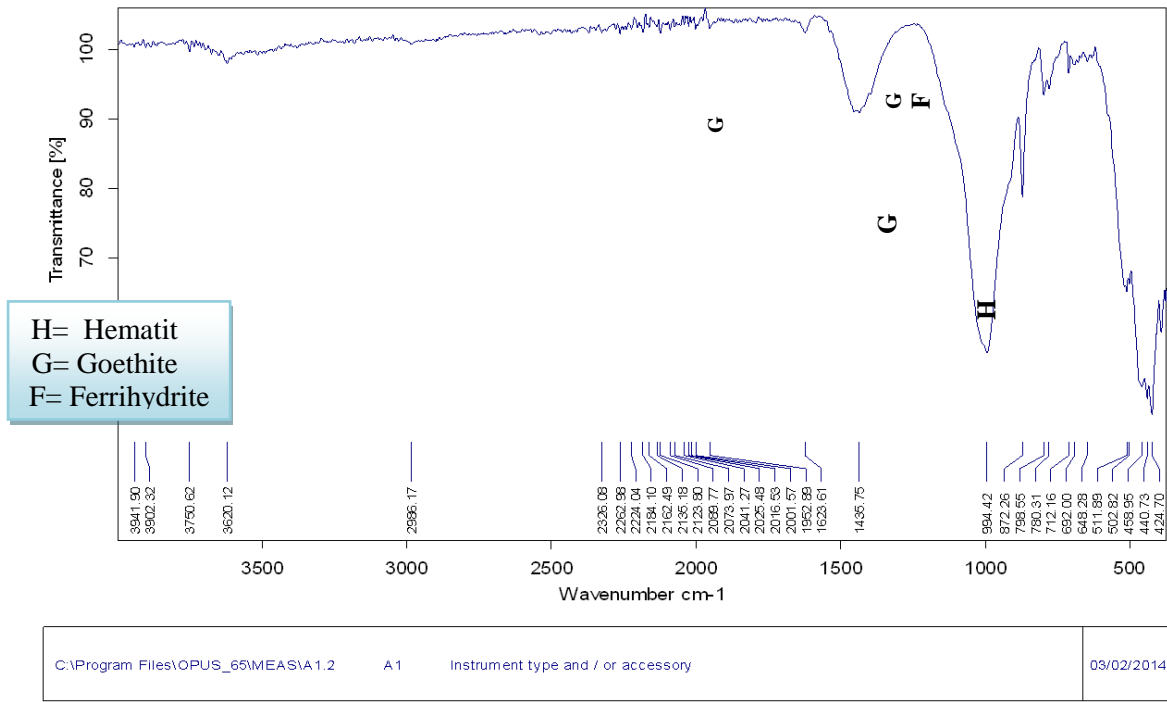


C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\Hematite.2	Hematite	Instrument type and / or accessory	18/02/2014
--	----------	------------------------------------	------------

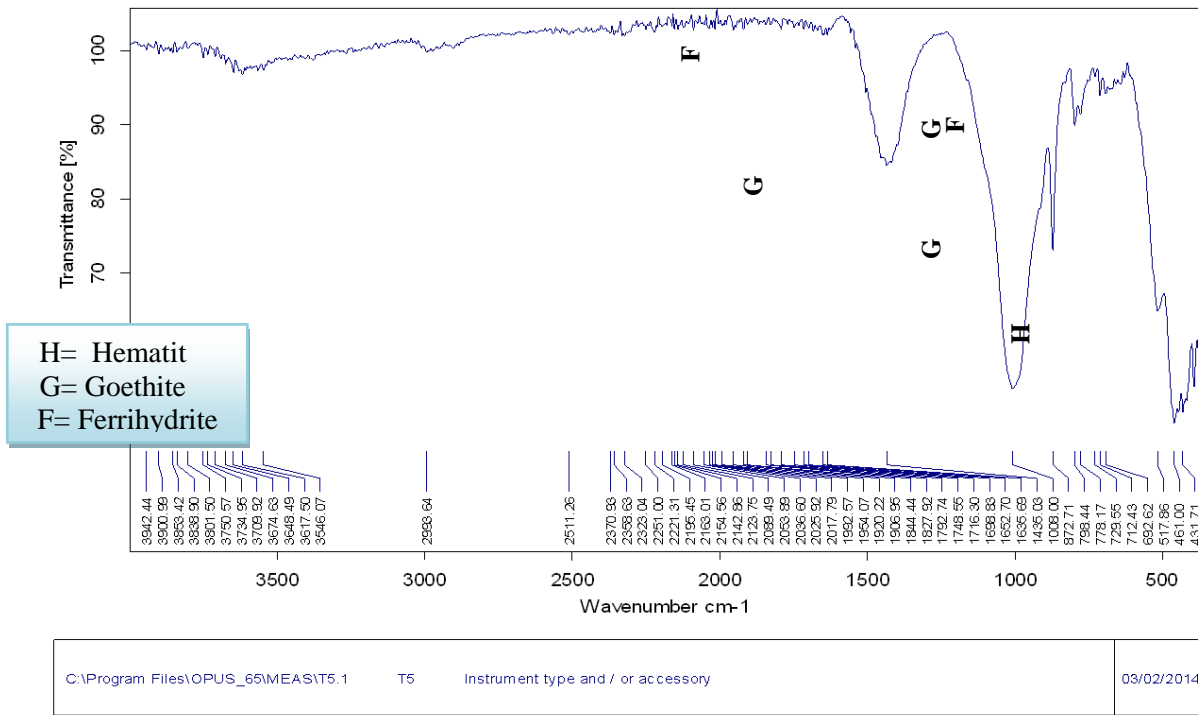
Page 1/1

شكل (1) طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لعينة الهيماتايت المصنعة مختبرياً

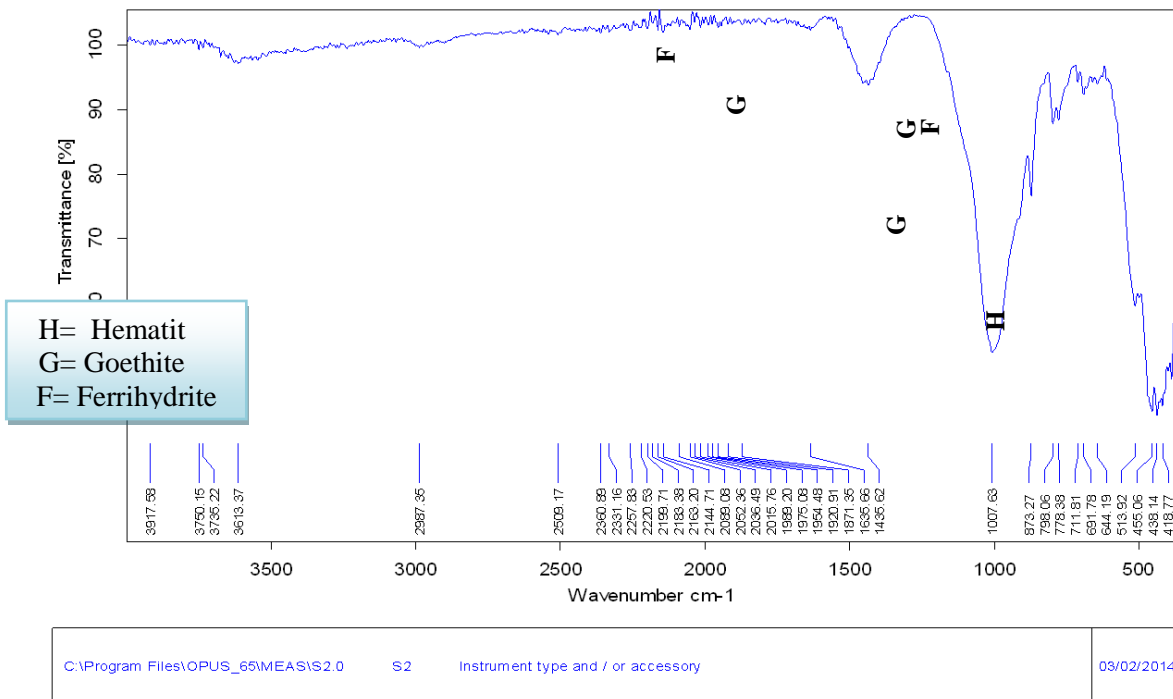
اما تربة منطقة تلسقف فقد اظهرت انعكاسات الاشعة تحت الحمراء (شكل 5) تواجد كميات الهيماتيت والجوتايت والفريهايدرايت وذلك من خلال الحزم (517 و 1435 و 778 سم⁻¹) على التوالي. في تربة سميل ظهر الجوتايت بصورة واضحة عند الحزمة (1435 و 798 سم⁻¹) والهيماتايت عند الحزمة (513 سم⁻¹) وانعكاس صغير جدا للفريهايدرايت عند الحزمة (778 و 1635 سم⁻¹) (الشكل 6). اما تربة زاويتا فقد اظهر تحليل الاشعة تحت الحمراء تواجد الجوتايت بشكل واضح من خلال الحزمة الكبيرة عند التردد (1427 و 873 و 799 سم⁻¹) كذلك تواجد انعكاس متوسط للهيماتايت من خلال الحزمة (511 سم⁻¹) مع حزمة صغيرة جدا للفريهايدرايت عند التردد (1628 سم⁻¹) وتعكس انعكاسات الاشعة تحت الحمراء لتربة زاويتا المحتوى المرتفع والمتنوع من الاكاسيد في هذه التربة وقد اكدت نتائج التحليل الكيماوي للاكاسيد الكلية في هذه التربة هذه النتائج (جدول 1) (شكل 7). في تربة باطوفة اظهرت تحاليل الاشعة تحت الحمراء تواجد انعكاس متوسط للهيماتايت عند الحزمة (511 سم⁻¹) والجوتايت عند الحزم (1435 و 872 و 798 سم⁻¹) وحزمة صغيرة جدا للفريهايدرايت عند الحزمة (777 سم⁻¹) وهذه النتائج تتفق مع نتائج التحليل الكيماوي لأكاسيد الحديد في هذه التربة (جدول 1) (شكل 8).



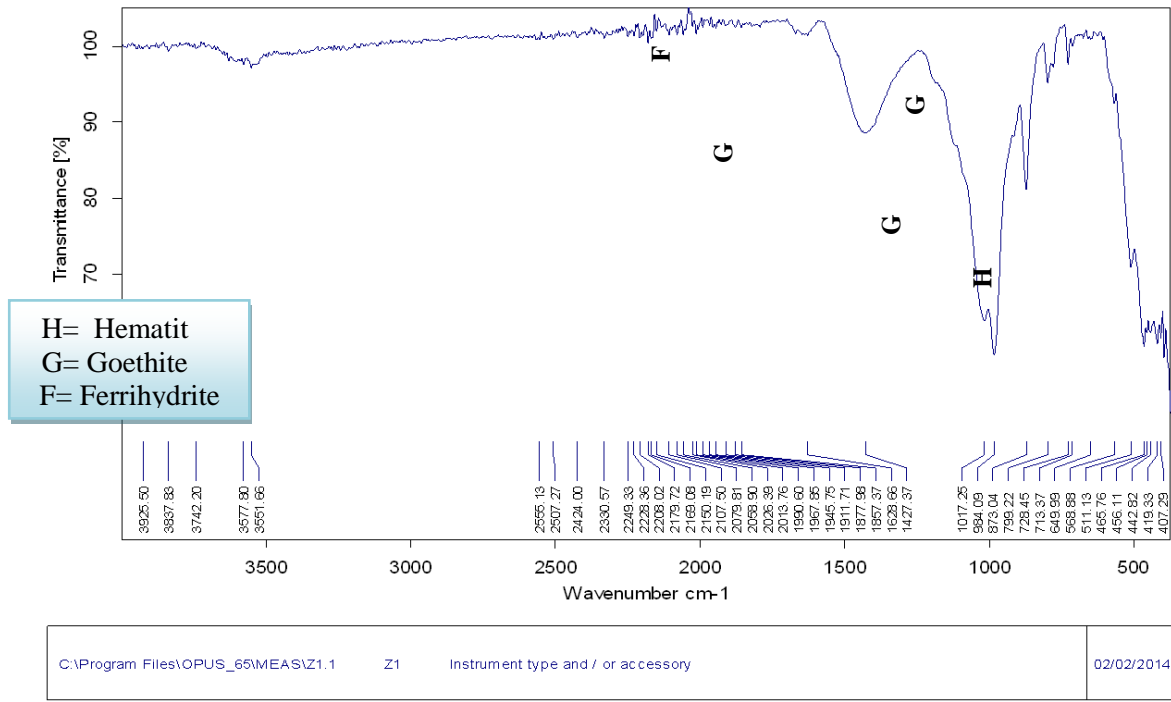
شكل (4) الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لتربة منطقة الخضر



Page 1/1
شكل (5) الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لتربة منطقة تاسقف

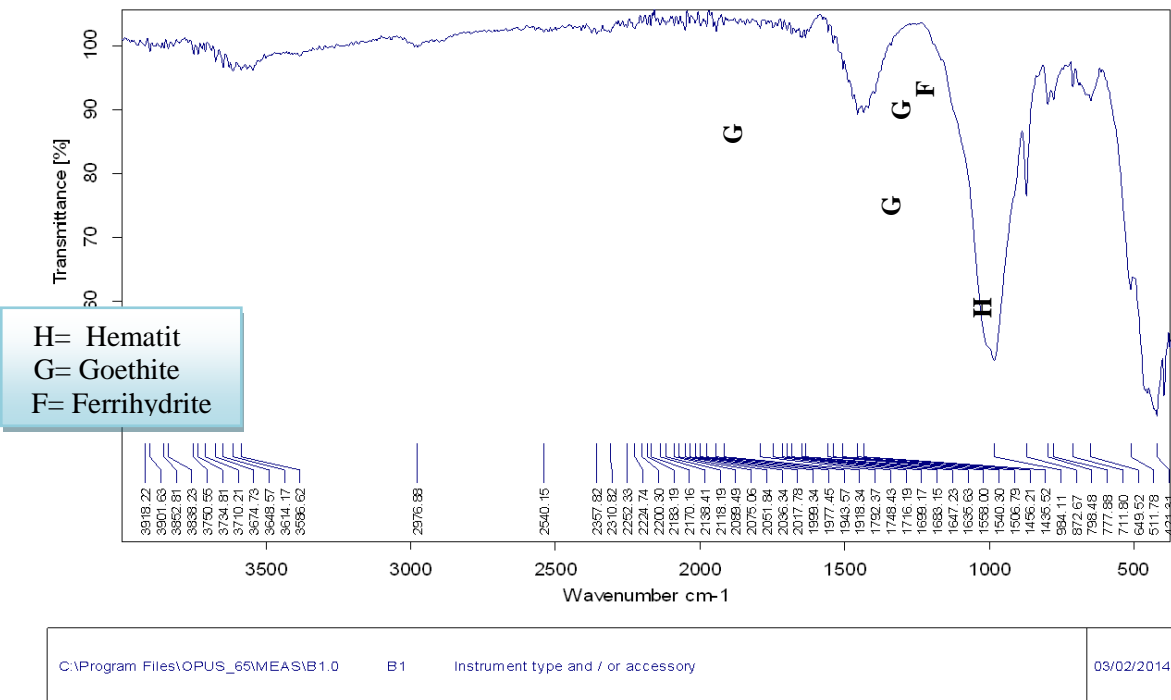


Page 1/1
شكل (6) الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لتربة منطقة سميل



Page 1/1

شكل (7) الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لتربة منطقة زاويتا



Page 1/1

شكل (8) الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لتربة منطقة باطوفة

المصادر

1. Agbenin J. O. (2003). Extractable iron and aluminum effects on phosphate sorption in savanna alfisol. Soil Science Society of American Journal 67: 589-593.
2. Bech, J. Rustullet, J. Garrigó, F.J. and R. M. Tobías (1997). The iron of some red Mediterranean soils from northeast Spain and its pedogenic significance. Catena 28:211-229.

3. Blume, H. P. and U. Schwertmann (1969). Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron, and manganese oxides. Proceeding of the 33th Soil Science Society of America. 438-444.
4. Boero, V. and U. Schwertmann (1987). Occurrence and transformation of iron oxides and manganese in colluvial terra rossa toposequence in North Italy; Catena: 14, 519-531.
5. Carroll, D. (1958). Role of clay minerals in Transportation of Iron. Geochim. Cosmochim. Acta, 14: 1-28.
6. Desphande, T.L. Greenland, D.J. and J.P. Quirk (1964). Influence of Iron and aluminium oxide on charge of soil and clay minerals. Trans. 8th Cong. Soil Sci. Bucharest VII. 15, 1213-1223.
7. Follet, E.A. (1965). The retention of amorphous colloidal ferric hydroxide by kaolinite. J. Soil Sci. 16: 334-341.
8. Greenland, D.J. (1975). Charge characteristics of some kaolinite-iron hydroxide complexes. Clay Minerals. 10: 407-417.
9. Marijan, G. and M. Svetozar (2007). Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions, Journal of Molecular Structure 834-836, 445-453.
10. Mehra, O. P. and M. L. Jackson (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. Clays and Minerals. 5: 317-327.
11. Obi, J. C., Akinbola, G.E. and H. I. Anozie (2009). Distribution of Dithionite and Oxalate-extractable iron oxides of a Catena in the Basement Complex soils of South Western Nigeria. Nigerian Journal of Soil Science 19(1): 100-109.
12. Ogunsola, O. A. and J. A. I. Omueti (1990). The physical, chemical and mineralogical characteristics of soils overlying limestone areas in Southern Nigeria. Nigeria Journal of Science 24: 110-118.
13. Schwertmann, U. and E. Murad (1983). The effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. Clays and Clay Miner. 31: 277-284.
14. Schwertmann, U. and R.M. Taylor (1972). The influence of silicate on the transformation of lepidocrocite to goethite. clays and clay miner. 20: 159-164.
15. Schwertmann, U. (1985). The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. Adv. Soil Sci., 1: 172-200.
16. Torrent, J., Schwertmann, U., Fechter, H., and F. Alferez (1983). Quantitative relationships between soil color and hematite content: Soil Sci. 136, 354-358.
17. Torrent, J. and V. Barron (1993). Laboratory measurement of Soil Color: theory and practice, pp. 21-33 in: soil color (J.M. Bigham & E.J. Ciolkosz, editors). Soil Science Society of America, Madison, WI.
18. Towe, K.M. and W.F. Bradley (1967) Mineralogical constitution of colloidal "hydrated ferric oxides": J. Colloid. Interface. Sci 24: 384-392.