تمييز أطوار الحديد في بعض عينات تربة منطقة الجبل الأخضر في شمال شرق ليبيا باستخدام مطياف مسبور

عبد الحميد محمد يونس[1] ديفيد وات[2] محمد محمد يعقوب[3]
سوزان كلكوين[2] برنارد قودمان[4]

DOI: https://doi.org/10.54172/mjsc.v7i1.417

الملخص

تم دارسة بعض عينات تربة من منطقة الجبل الأخضر من شمال شرق ليبيا باستخدام مطياف مسبور بهدف الربط بين أنواع مركبات الحديد المعدنية والموقع الجغرافي . أخذت هذه العينات من تربة ذات جدوى زراعية ومن ثلاث مناطق مختلفة (من الساحل – ومن الواجهة الشمالية والجنوبية للجبل الأخضر) .

بعد تجفيف العينات في الهواء وغربلتها للتخلص من الحجر والمواد العضوية ، تم استخلاص الجزء الطيني ذي الحجم أقل من 2 ميكرو متر ، درست العينات باستخدام مطياف الحيود للأشعة السينية . كان الكوارتز ، الكولنايت ، الألايت المكونات الرئيسية التي تم التعرف عليها في كل العينات . استخدمت طرق كيميائية (مثل ديثيونايت – سيترايت – بيكربونات والأوكسالات) لتمييز المجموعات الرئيسية للحديد .

وضعت عينات الطين الكلية في مطياف مسبور عند درجة حرارة الغرفة و (77) كلفن والتي بينت تواجد الهماتيت الجوثايت في أحجام صغيرة جدا ، حيث كانت الكميات المركبة تماثل تلك لاستخلاص أكسيد الحديد بأحد الطرق الكيميائية المذكورة سالفا . لم يكن هناك ارتباط منتظم بين نسب الهماتيت والجوثايت والمصادر الجغرافية للتربة . كان الحديد في الألايت ثلاثيا بينما تبين وجود الحديد الثنائي في بعض العينات وبالذات تلك التي من الوجهة الجنوبية للجبل الأخضر . تمت دراسة أطياف مخلفات التحاليل الكيميائية .

[1] قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة عمر المختار – ليبيا .
[2] قسم الفيزياء – جامعة سانت أندروز – اسكتلندا .
[3] قسم التربة والمياه – كلية الزراعة – جامعة عمر المختار – ليبيا .
[4] مركز البحوث للمحاصيل الأسكتلندي – داندي – اسكتلندا .

© للمؤلف (المؤلفون)، يخضع هذا المقال لسياسة الوصول المفتوح ويتم توزيعه بموجب شروط ترخيص إسناد المشاع الإبداعي CC BY-NC 4.0

المقدمة

يعتبر الحديد رابع العناصر غزارة في القشرة الأرضية وبنسبة 6.2% وهو واسع الانتشار على شكل أكاسيد وكربونات كما أنه يحل مكان الألمنيوم في معادن سيليكات الألمنيوم . تتكون الترب عموما من معادن قابلة لعدة مستويات من الأكسدة (التجوية) والتي تتأثر بالعمر والبيئات المناخية . المعادن المجواة تكون دائما رديئة التبلور وقد تحتوي كميات وفيرة من الألمنيوم البديل المماثل للحديد . نتيجة لذلك قد تكون هناك صعوبة في استخدام انحراف الأشعة السينية X-ray diffraction (XRD) لوصف أشكال الحديد في مثل تلك الترب خاصة في المعادن الغنية بالحديد والتي قد تكون موجودة بتراكيز منخفضة نسبيا . في مثل هذه الحالات إن استخدام جهاز مسبور الطيفي Mossbauer Spectroscopy سيكون ذا قيمة عالية في إعطاء معلومات حول التراكيب وهيئاتها الكيميائية لأشكال الحديد المتنوعة في عينات المعادن رغم أن وجود نواة حديد مسبور Mossbauer Fe^{57} في الطبيعة حوالي 2.2% .

هناك عدة دراسات بينت استعمال جهاز مسبور للتحليل الطيفي لتمييز توزيع الحديد في الترب (Vandenberghe et al., 1990, Coey et al., 1991; Wang et al., 1992; Taneja & Raj, 1993; Murad, 1990; Alonzo et al., 1991; Goodman, 1980) ولكن القليل من الباحثين اهتموا بترب شمال إفريقيا . وفي الوقت الحالي هناك مجهودات كبيرة مبذولة لتطوير الإنتاج الزراعي في ليبيا من خلال مشاريع هندسية لنقل المياه من الخزانات الأرضية في الصحراء إلى المناطق الشمالية .

نقدم هنا أول دراسة عينات تربة في منطقة الجبل الأخضر في شمال شرق ليبيا وذلك باستخدام مطياف مسبور .

المواد وطرق البحث

جمعت العينات من التربة على عمق 0-25سم من عدة مواقع وارتفاعات مختلفة (انظر الخريطة والجدول رقم 1) . وأماكن أخذ العينات تعتبر ممثلة للمنطقة المحيطة كأراضٍ صالحة للزراعة عموما .

جففت العينات هوائيا وغربلت للتخلص من الحجارة والكتل العضوية . ثم فصل جزء الطين clay fraction الأقل من 2 ميكرومتر (2 μm) بالطرد المركزي والتجفيف الهوائي (Jackson et al; 1950) .

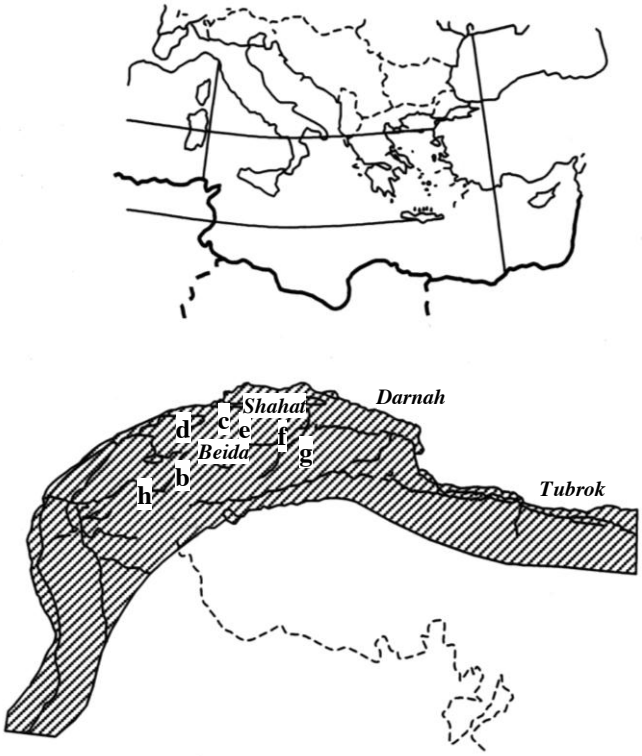
لقد تم تحديد كمية الحديد باستخدام X-ray fluorescence (XRF) ، والمكونات من المعادن الرئيسية باستخدام X-ray diffraction (XRD) .

عينت كمية الحديد المستخلص بطرق المحلول القياسي من dithionite-citrate-

جدول 1 : مواقع العينات وارتفاعها عن سطح البحر

العينة	الموقع	الارتفاع بالمتر*
a 21	سمالوس	200
b 61	تفيفيحة	600
c 71	ساحل الحمامة	60
d 101	ساحل الحنية	80
e 131	الوسيطة من المزرعة رقم 36	300-250
f 291	سطية	450-400
g 321	الصفصاف من المزرعة رقم 2	600
h 331	وادي الذهب من جردس	700-650

* قيم تقريبية .



خريطة مواقع العينات a, b, c,...

bicarbonate (Mehra & Jackson, 1960) ومحلـول الأوكسـالات oxalate (DCB) (Schwertmann & Pflanzenernahr, 1964) وذلك باستخدام مطياف الامتصاص الذري .

سجلت أطياف مسبور Mossbauer Spectra عند درجة حرارة الغرفة و K 77 بجهاز قياس طيف مسبور ذي التسارع الثابت والمصدر المشع Co^{57}/Rh بنشاط إشعاعي قدره 25 مللي كوري (25 mCi) وسمك العينات عند القياس كان 8-10 ملجرام / سم^2 . حسبت الأطياف بالمطابقة مع خط أشكال لورنتز (Lorentzian line shapes) انظر الأشكال من 1 إلى 3 .

تحليل RFX و XRD

تحتوي العينات 21 و 321 على كميات عالية من أكسيد الكالسيوم CaO وكميات منخفضة من ثاني أكسيد السليكون SiO_2 وأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وأكسيد الحديديك Fe_2O_3 مقارنة بالعينات الأخرى .

انحراف الأشعة السينية (XRD) أوضح أن كل العينات تحتوي الكولنيات Kaollinite والكوارتز quartz . وقد وجد اللايت illite في جميع العينات ماعدا العينات 291 و 331 كما تم وجود الكالسيت calcite في العينات 21 و 331 فقط . لم يعين إيجابيا وجود أكاسيد الحديد باستخدام XRD في أي من العينات غير المعاملة والتي دلت على أنها تفتقر إلى التبلور Poorly crystallized أو أقل من حدود قراءة الجهاز (أقل من 3%) .

التحليل الكيميائي

أكاسيد الحديد الحرة استخلصت بمعاملة DCB (انظر جدول 2) التي توضح أن العينات 61 و 71 و 101 و 131 و 291 المأخوذة من منحدرات الجبال الشمالية المقابلة للساحل بها أكثر من 50% من الحديد في شكل أكاسيد في حين أن سليكات الحديد iron silicates كانت كمياتها عالية في العينات 21 و 321 و 331 والتي جاءت من القمم العالية أو من منحدرات الجبال المواجهة للجنوب .

استخلصت كميات قليلة من الحديد بطريقة الأوكسالات من كل العينات بالرغم من أن العينات 21 و 321 و 331 كانت الأقل بالنسبة للعينات الأخرى (انظر جدول 2) .

النتائج

نتائج مطياف مسبور

أطياف مسبور الناتجة من الحاسوب لرسم المنحنيات (انظر شكل 1 إلى 3) Computer fitting (Barb et al., 1992) لمكونات أكاسيد الحديد الهماتايت Hematite والجوثايت Goethite (أكسيد الحديد المائي) لكل العينات وقياسات مسبور المميزة لكل من المكونات موجودة في جدول 3 .

جدول 2 : كميات الحديد من XRF والتحليل الكيميائي

رقم العينة	Fe_w%	Fe_t%	Fe_o%	Fe_d%	$(Fe_t–Fe_d)/Fe_t$	Fe_o/Fe_d
21	1.65	3.17	0.11	0.70	77.92	0.59
61	5.70	8.15	0.32	4.52	44.54	4.20
71	5.56	7.44	0.28	4.46	39.76	4.20
101	5.17	7.36	0.51	4.34	41.03	3.83
131	6.36	8.16	0.29	4.80	41.18	4.70
291	6.51	7.87	0.34	5.04	36.09	4.70
321	2.82	5.28	0.22	1.88	64.39	1.66
331	4.40	5.72	0.18	1.56	72.73	1.38

Fe_w = كمية الحديد في التربة ككل .

Fe_t = كمية الحديد في جزء الطين .

Fe_o = كمية الحديد المستخلص بطريقة الأوكسلات .

Fe_d = كمية الحديد المستخلص بطريقة DCB .

الجوانب الداخلية لقمم طيف الجوثايت للعينة 331 عريضة مما يدل على توزيع لعدة قيم لحقل البناء الرفيع المغناطيسي في المعدن . بالإضافة ، ($9.3 \pm 0.5\%$) في صورة حديد ثنائي Fe^2 و $\delta = 1.08$ mm s^{-1} و $\Delta = 2.80$ m s^{-1} عند درجة حرارة الغرفة ، $\delta = 1.62$ mm s^{-1} و $\Delta = 2.92$ mm s^{-1} عند 77 K ، نتائج مسبور لجزء الطين الطبيعي مدونة في الجدول (4) .

المناقشة

أوضحت أطياف مسبور أن الجوثايت موجود في كل عينات التربة وملازم للهماتيت في كل العينات ما عدا العينة 331 والتي هي من منحدر مرتفع بتميز باحتوائه على ترسيبات عالية من المادة العضوية ، بالرغم من أن المعدنين لم يستدل عليهما باستخدام XRD في أي من العينات . أطياف مسبور دلت على أن في كل حالة للمعادن إما أنها رديئة التبلور أو أنها تحتوي على مستويات مرتفعة من البدائل المماثلة لأن : (1) قيم B_{hf} تعتبر أصغر من قيم المعادن النقية . (2) لا وجود لحقل البناء الرفيع المغناطيسي للجوثايت عند درجة حرارة الغرفة ، وعدم حدوث انتقال Morin في الهماتيت في درجة حرارة أعلى من 77 K . (3) خطوط الجوثايت نسبيا عريضة عند درجة الحرارة 77 K . مستويات أكاسيد الحديد التي حددت بأطياف مسبور كانت مشابهة لتلك التي حددت كيميائيا بطريقة DCB لكن في كل حالة كانت نتائج مسبور أعلى بقيم ما بين 7% إلى 18% .

جدول 3 : متوسط قياسات مسبور للهيماتيت والجوثايت في كل العينات

	درجة الحرارة / °K	δ ($mm\ s^{-1}$)	Δ ($mm\ s^{-1}$)	B_{hf} (Tesla)
هيماتيت	RT	0. 34 ± 0.01	–0.12 ± 0.03	48.2 ± 0.2
	77	0.40 ± 0.03	–0.14 ± 0.03	50.8 ± 0.2
جوثايت	77	0.42 ± 0.02	–0.14 ± 0.02	48.3 ± 0.5

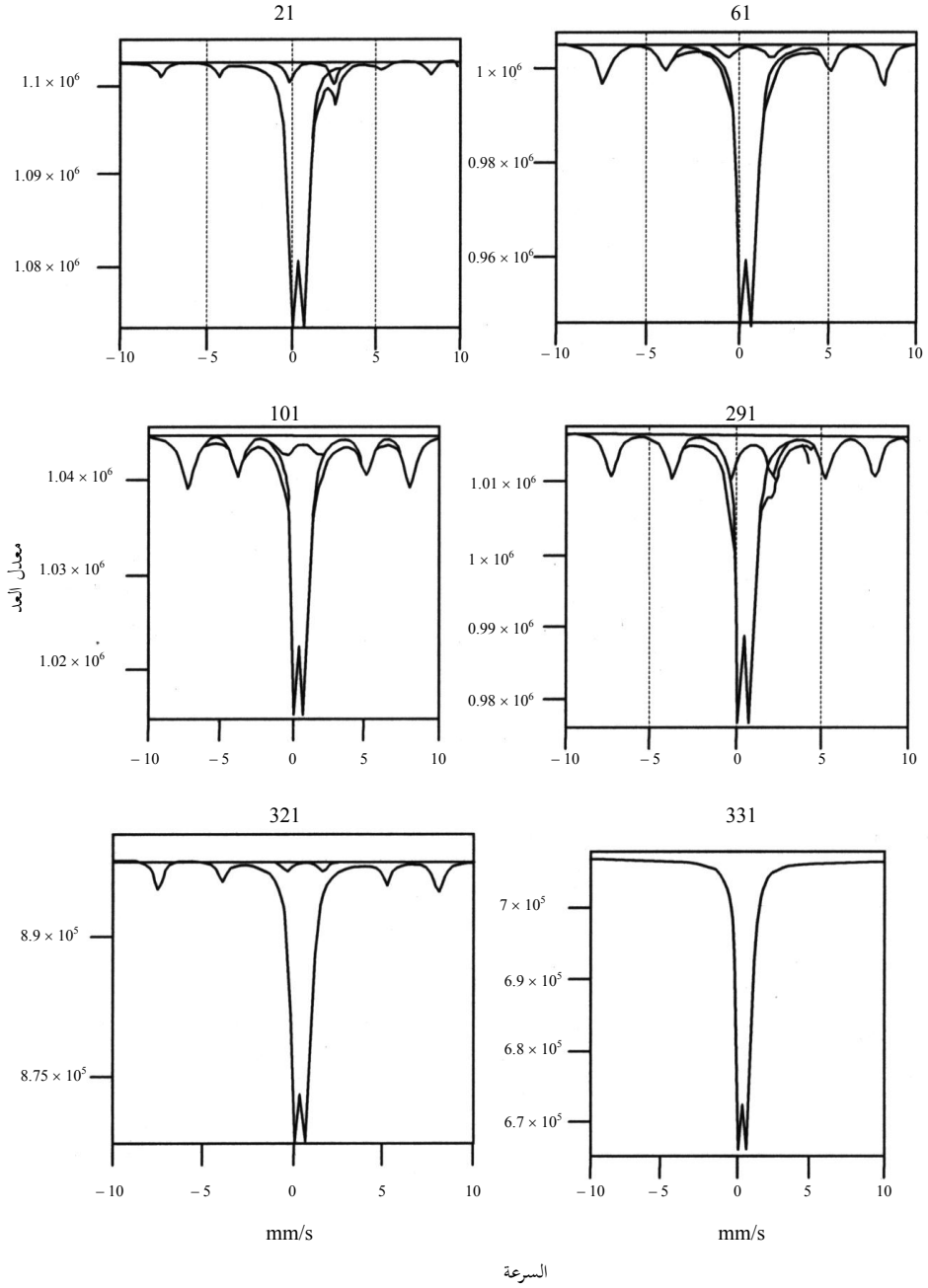
الجدير بالملاحظة أنه لا دليل على وجود ferrihydrite (Parfitt & Childs, 1988) في العينات المذابة في محلول الأوكسلات والتي تبين أنها تحتوي على كميات ضئيلة من أكاسيد رديئة التبلور .

أطياف الرواسب من المعاملة في طريقة DCB تدل على أن الحديد في معادن سليكات الألومنيوم ومن المحتمل أن تكون الالاليت (illite) والذي تمت مشاهدته في أطياف XRD في معظم العينات . أغلب صور الحديد كانت حديديك Fe^{+3} ولكن بعض العينات احتوت حديدوز Fe^{+2} وقد يكون جزء منها تكون نتيجة الاختزال في أثناء معاملة DCB .

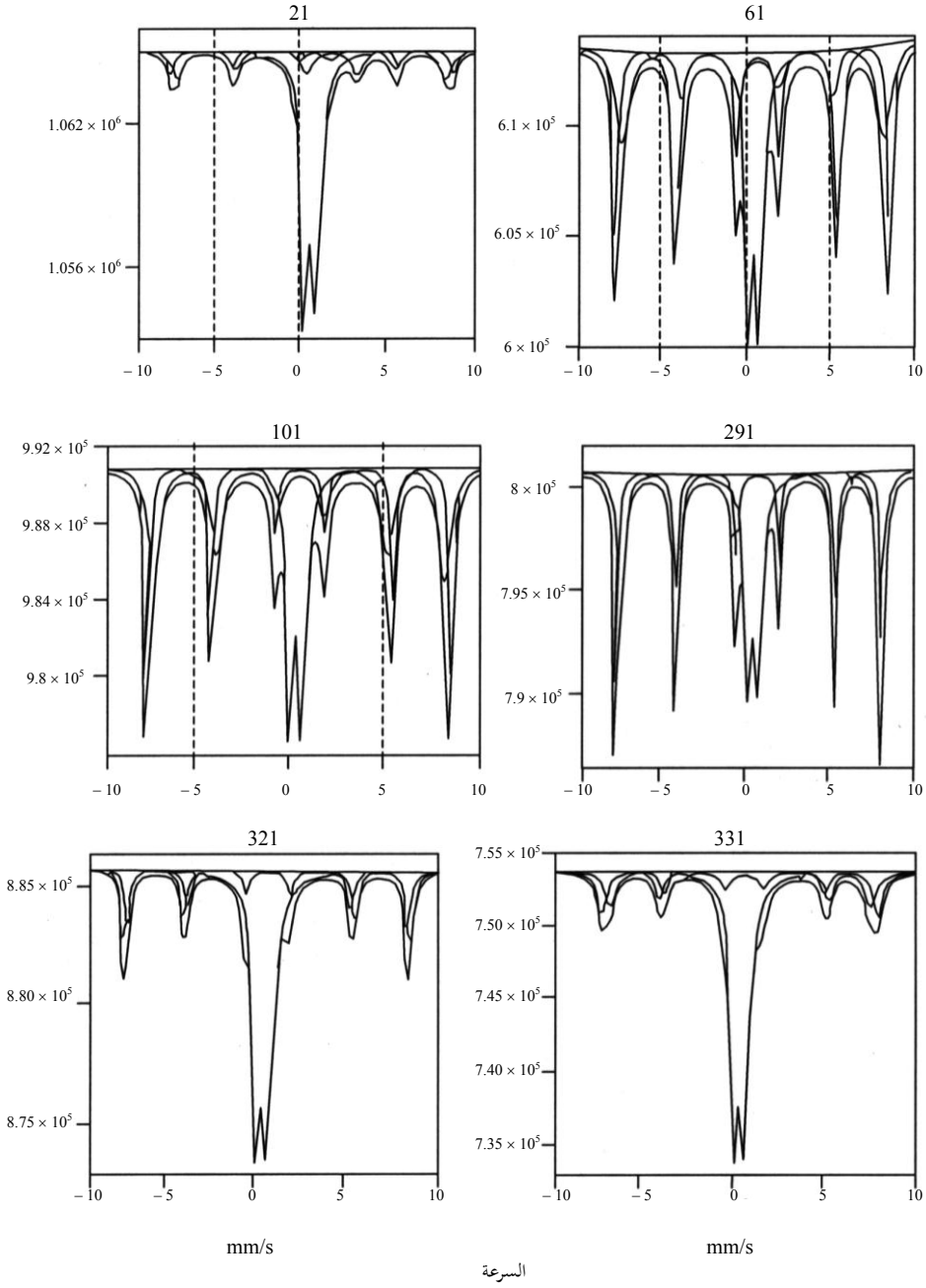
باستثناء العينة 61 فإن العينات المأخوذة من المناطق الساحلية بينت نسبة عالية من الهماتيت : الجوثايت أكثر منها في المواقع المرتفعة والتي أيدت الرأي القائل بأن تكوينات الهماتيت يلائمها المناخ الدافئ والذي يكون متوفرا في المنحدرات المنخفضة (Fitzpatrick, 1988) .

الخلاصة

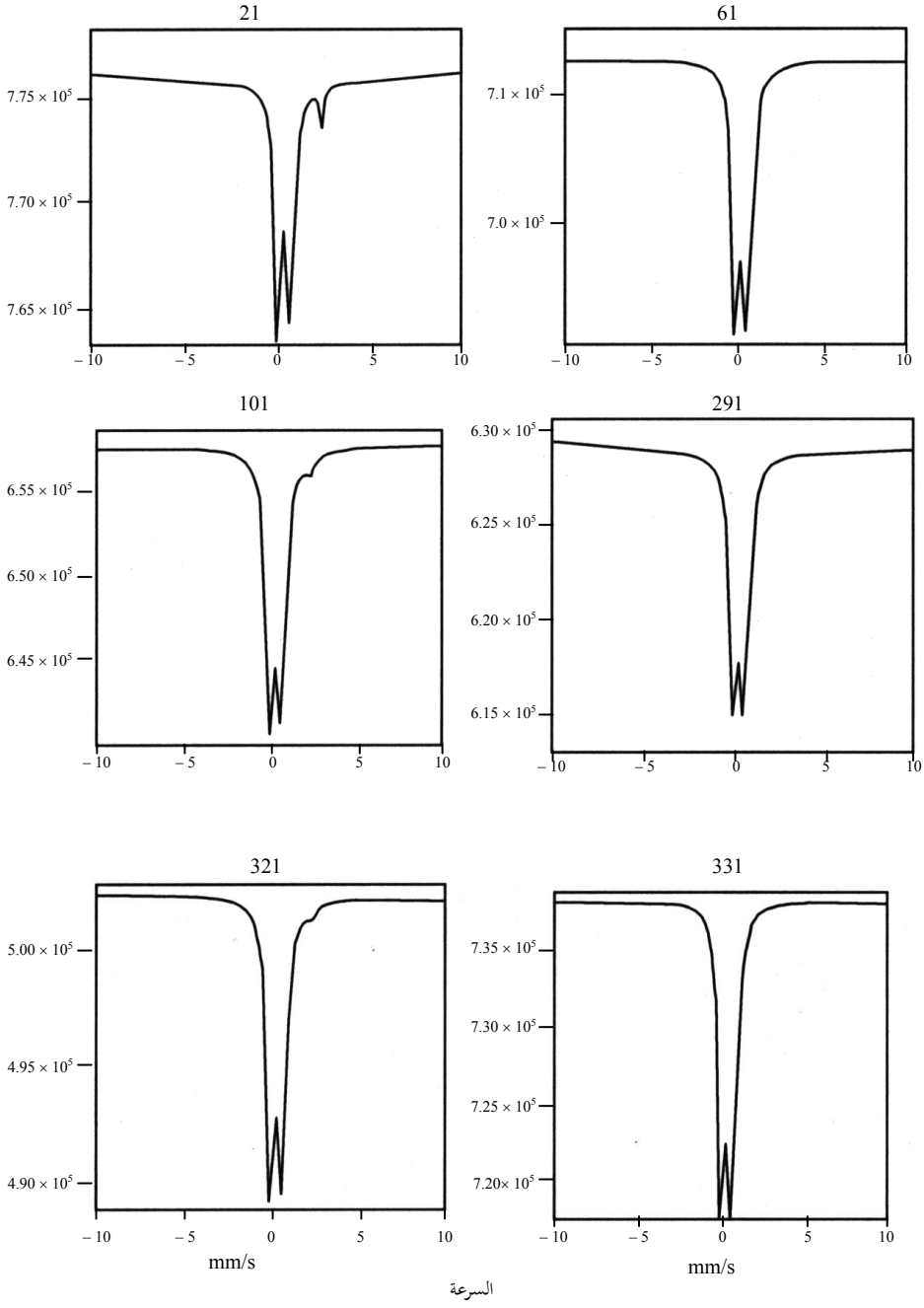
تواجد الهماتيت والجوثايت كأكسيد حديد رئيسية تتفق مع المشاهدة بأنه في منتصف الكرة الشمالي ، حيث أن الترب المحتوية على الهماتيت تتواجد جنوب الخط 40° (Schwertmann, 1988) ، المستويات المنخفضة من ferrihydrite وأكاسيد الحديد غير المحدودة تعكس المستويات المنخفضة للرطوبة النسبية في شمال ليبيا . ويلاحظ أن التربة (العينة 331) تحتوي على مقدار لا بأس به من المواد العضوية هي الوحيدة التي لا تحتوي على الهماتيت كما نتج من دراسة أطياف مسبور ، وهذا متناسق مع رأي شوارتمان (Schwertmann, 1988) بأن المواد العضوية تمنع تكون أكاسيد الحديد المتبلورة .



شكل 1 أطياف مسبور للعينات عند درجة حرارة الغرفة



شكل 2 أطياف مسبور للعينات عند درجة حرارة 77 كلفن



شكل 3 أطياف مسبور للعينات عند درجة حرارة 77 كلفن بعد معاملة DCB

لم يكـن هنـاك أي تناسـق في التجـارب الحالية بين نسب الهماتيت : الجوثايت والارتفاعات كمـا وصـف للـترب الحمـراء مـن البرازيـل والمـلاوي . وقـــــــد يكـــــــون الاخـــــــتلاف في العينـات في هـذه الدراسـة نتيجـة تجميـع العينـات مــن أمــاكن متباعــدة جغرافيــا عــن تلــك الــتي في الدراســـــة المقدمـــــة مـــــن شـــــوارتمان (Schwertmann, 1988) ومع تغيرات مناخية غير مرتبطة ببساطة مع الارتفاعات . للأسف لم تتوفر معلومات مناخية دقيقة للمواقع التي أخذت منها العينات في هذه الورقة .

جدول 4 : قياسات مسبور لمكونات الطين الطبيعي للعينات عند درجة حرارة الغرفة (RT) و 77K

العينة	درجة الحرارة k/	الهماتيت %	الجوثايت %	Fe^{+2} δ mm/s	Fe^{+2} Δ mm/s	Fe^{+2} %	Fe^{+3} δ mm/s	Fe^{+3} Δ mm/s	Fe^{+3} %
21	RT	11.8	–	1.084	2.8	9.8	0.39	0.67	78.4
	77	11.0	21.0	1.62	2.92	8.8	0.50	0.66	59.2
61	RT	31.5	–	–	–	–	0.37	0.61	68.5
	77	42.5	31.0	–	–	–	0.44	0.66	26.5
71	RT	39.5	–	–	–	–	0.37	0.64	60.5
	77	47.3	20.1	–	–	–	0.39	0.76	32.5
101	RT	43.6	–	–	–	–	0.36	0.65	56.4
	77	31.0	43.0	–	–	–	0.40	0.66	26.0
131	RT	10.9	–	–	–	–	0.30	0.578	89.1
	77	10.9	60.1	–	–	–	0.41	0.70	29.0
291	RT	41.4	–	–	–	–	0.34	0.65	58.6
	77	33.5	39.8	–	–	–	0.38	0.64	26.7
321	RT	20.5	–	–	–	–	0.35	0.62	79.5
	77	23.1	19.1	–	–	–	0.38	0.67	57.0
331	RT	–	–	–	–	–	0.30	0.56	100
	77	–	44.0	–	–	–	0.38	0.60	56.0

δ و Δ بوحدات mm/s . δ معايرة بالنسبة لمعدن الحديد .

Characterization of the Iron Phases in Some Soils from The Jabal Al–Akhdar Region of North–East Libya Using Mossbauer Spectroscopy

A. M. Younis[1] **D. E. Watt**[2] **M. Yacob**[3]
S. Kilcoyne[2] **B. A. Goodman**[4]

Abstract

A range of soils from the Jabal Al-khdar region of Cyrenaica in N.E. Libya have been investigated by Mossbauer spectroscopy with the objective of relating the mineralogical forms of iron to geographical location. All soils were of good agricultural quality and from three distinct types of locations; the coastal plain and north – or south-facing slopes on inland mountain ranges. After air-drying and sieving to remove stones and organic debris, the < 2μm clay fraction was separated and its major mineral components characterised by X-ray diffraction. Quartz, kaolinite and illite were the main components identified in all specimens. Chemical discrimination of the major groups of iron-containing phases was performed using the standard dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) and the oxalate methods. Mossbauer spectroscopy, at ambient temperature and 77K, of whole clay fractions showed the presence of microcrystalline hematite and goethite, in combined amounts that were similar to the iron oxide fraction determined by the DCB method. There was, however, no systematic relationship between the relative proportions of hematite and goethite and the geographical origins of the soils. The iron in the illite components was principally in the Fe (III) form, although Fe (II) could also be detected in some specimens, particularly those from the south-facing mountain slopes. Spectra of the residues from both the DCB and oxalate treatments were also investigated and the spectral results related to primary minerals in the soils.

(1) Department of Physics, Omar Elmukhtar University, Beida, Libya.

(2) Soil and Water Department, Omar Elmukhtar University, Beida, Libya.

(3) Scottish Crop Research Institute, Invergowrie, Dundee DD2 5DA, Scotland.

(4) Department of Physics, University of St. Andrews, St. Andrews, Fife KY16 9SS, Scotland.

المراجع

Alonzo, G., Consiglio, M., Palazzolo, B., Panno, M. and Bazan, E. 1991. "^{57}Fe Mossbauer in soil and Agricultural Investigations. I. Correlation of the Spectroscopic Behavior with Some Chemical Properties for a Number of Natural Sicilian Soils". Agrochimica. 35. 212-220.

Coey, J.M.D., Fabris, J.D. and Resende, M. 1991. "^{57}Fe Mossbauer Studies of Oxisols". Hyperfine Interactions. 66. *5* 1-62.

Fitzpatrick, R.W. 1988. "Iron compounds as indicators of pedogenic processes: examples from the southern hemisphere". "Iron in soilsand clay minerals". eds., Stucki, J.W., Goodman, B.A. and Schwertmann, U.D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, Holland. 351-396.

Goodman, B. 1980. "Mossbauer spectroscopy". "Advanced Chemical Methods for Soil and Clay Minerals Research". eds., Stucki, J.W. and Banwart, W.L. D. Reidal Publishing Company. Dordrecht, Holland. 1-92.

Jackson, M.L., Whittig, L.D. and Pennington, R.P. 1950. "Segregation procedure for the mineralogical analysis of soils". Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 14. 77-81.

Mehra, O.P. and Jackson, ML. 1960. "Iron oxide removal from soils and calys by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate". Clays and Clay Minerals. 7. 3 17-327.

Murad, E. 1990. "Application of ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy to proplems in clay mineralogy and soil science: Possibilities and limitations". Adv. Soil Sci. 12. 125-157.

Parfift, R.L. and Childs, C.W. 1988. "Estimation of forms of Fe aiid Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mossbauer methods". Australian Journal of Soil Research. 26. 121-144.

Schwertmann, U. 1964. "Differenzlerung der Eisenoxide des Bondes durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Losung". Z. Pflaiizenernahr. Bodenkunde. 105. 194-202.

Schwertmann, U. 1988. "Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenviroments". "Iron in soils and clay minerals". eds., Stucki, J.W., Goodman, B.A. and Schwertmann, U.D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, Holland. 267-307.

Taneja, S.P. and Raj, D. 1993. "Mossbauer and X-ray Studies of Soils". Nuclear Instruments and Methods. B76. 233-235.

Vandenberghe, R.E., De Grave, E., Landuydt, C. and Bowen, L.H. 1990. "Some Aspects Concerning the

"Mossbauer Study on the Iron Oxide Minerals of Paddy Soils Derived from Red Soil Fujian, China". Hyperfine Interactions. 70. 103 7-1040.

Wang, Y., Zhou, X. and Wu, J. 1992. Characterization of Iron Oxides and Hydroxides in Soils and Clays". Hyperfine Interactions. 53. 175-195.