

علاقات الارتباط بين قيم الانعكاسية الطيفية وبيانات الأشعة السينية المفلورة XRF بالمقارنة مع الطريقة التقليدية في تقدير محتوى التربة لبعض العناصر الثقيلة

ممدوح شعار * محمد حسام بهلوان **

* قسم العلوم الأساسية، كلية الهندسة الميكانيكية، جامعة حلب

** قسم علوم التربة، كلية الزراعة، جامعة حلب

الملخص

يهدف هذا البحث إلى تقييم بيانات الانعكاسية الطيفية SR كتقنية سريعة في التنبؤ عن محتوى التربة من العناصر الثقيلة. من خلال علاقات الارتباط بين قيم الانعكاسية الطيفية وتركيز العناصر الثقيلة المقدر بالطرق التقليدية من جهة. وبين قيم الانعكاسية الطيفية وبيانات الأشعة السينية المفلورة XRF من جهة أخرى. أظهرت النتائج أن الترب ذات المحتوى العالي من الطين والمادة العضوية وأكاسيد الحديد، تكون ذات محتوى عالي من العناصر الثقيلة. وأشارت النتائج إلى وجود علاقة ارتباط عكسية بين تركيز العناصر الثقيلة وبيانات الانعكاسية الطيفية SR. وبينت العلاقات الرياضية أن كمية الطاقة المنعكسة من قبل دقائق التربة نقل أسياً بزيادة محتوى التربة من النيكل والكروم، وهذا يتفق مع ارتفاع محتوى التربة من الطين وأكاسيد الحديد، حيث تشكل العناصر الثقيلة مع هذه المكونات معقدات تنقل من امكانية ذوبانها، مما يؤدي إلى تراكمها في التربة. وتوصلت الدراسة إلى أن التنبؤ بمحتوى التربة من العناصر يرتبط بتركيز العنصر في التربة، حيث أشارت النتائج إلى أن الكادميوم (الذي يملك أقل تركيز في التربة) كان الأقل ارتباطاً في تفاعله مع بيانات الانعكاس الطيفي، بينما كان الكروم (الذي يملك أعلى تركيز) من أكثر العناصر تفاعلاً مع بيانات الانعكاس الطيفي. الكلمات المفتاحية: الانعكاسية الطيفية SR، الأشعة السينية المفلورة XRF، تلوث التربة بالعناصر الثقيلة، العناصر الثقيلة.

ورد البحث للمجلة بتاريخ 2010//

قبل للنشر بتاريخ 2010//

المقدمة Introduction:

توجد الفلزات الثقيلة والعناصر النادرة في الأوساط الطبيعية (التربة والمياه) بتركيز قليلة جداً (<0.1%) بالمقارنة مع العناصر الرئيسية. ومع ذلك فإن زيادة تركيز أي من هذه العناصر عن الحدود المتوقعة يمكن أن يكون مؤشراً هاماً على مقدار و نوع التلوث الحادث في الوسط، وذلك نتيجة للنشاط البشري أو العمليات الجيوكيميائية الطبيعية فيه (الخطيب، 1998).

وعموماً سواء كان زيادة تركيز العنصر في التربة يعود إلى نشاط الانسان أو طبيعياً فإن تقدير تركيز العنصر في التربة يكون أكثر أهمية للتعرف على الوضع الراهن في المناطق المعرضة لتراكم العناصر الثقيلة كما هو الحال في جنوب محافظة حلب في مناطق تجمع مياه الصرف في ساحة أبو ضهور وجزرايا، وأن وجود مستويات مفرطة من المعادن الثقيلة يمكن أن يكون ضاراً بصحة الانسان والكائنات الحية.

تقتضي الأساليب التقليدية للتحقق من تلوث التربة بالفلزات الثقيلة أخذ عينات ترابية من المناطق المراد الكشف عن حالة التلوث فيها، والقيام بعملية الهضم الرطب باستخدام الأحماض المركزة، ومن ثم تقدير تراكيز العناصر في هذه العينات باستخدام جهاز الامتصاص الذري AAS. وبما أن القيام بهذه العمليات أمر يتطلب وقتاً طويلاً وجهداً مالياً وكلفة مرتفعة، فإن تطوير تقنيات دقيقة وسريعة وغير مكلفة لمراقبة درجات التلوث بالعناصر الثقيلة أمر جدير بالاهتمام، وخاصة في ظل تصاعد وتيرة التنمية الاقتصادية وتجاهل ما تسببه هذه التنمية من تلوث ينعكس سلباً على كل من البيئة و الموارد الطبيعية المتاحة.

تم استخدام الانعكاسية الطيفية ضمن المجال المرئي Visible والمجال القريب من الأشعة تحت الحمراء VNIRS (350 - 2500 nm) على نطاق واسع كتقنية غير مكلفة وسريعة لتشخيص العديد من خصائص التربة الفيزيائية والكيميائية والمعدنية (Deaton and Balsam, 1991; Ben-Dor and Banin, 1995; Malley and Williams, 1997; Chang *et al.*, 2001).

ركزت الدراسات الأولى لتطبيقات الانعكاسية الطيفية في مجال علوم التربة على التطابق النوعي لمركبات التربة (Condit,1970; Stoner and Baumgardner, 1981). ومنذ مطلع التسعينات، ومع تطور طرق التحليل الرياضي بدأت الأبحاث تهتم بالتنبؤات الكمية لمختلف مكونات التربة التي تملك قدرة امتصاصية للطاقة ضمن المجال المرئي والمجال القريب من الأشعة تحت الحمراء VNIRS.

بالإضافة إلى أن استخدام الانعكاسية الطيفية كتقنية سريعة ومنخفضة التكاليف، فإنه يمكن الحصول على طيف الانعكاس للتربة مباشرة من الحقل عن طريق استخدام الراديو متر المحمول Portable spectroradiometers. وبناءً عليه فإن التنبؤ الصحيح لخصائص التربة المختلفة على أساس منحني الانعكاس الطيفي فتح الباب على مصراعيه أمام تقنيات الاستشعار عن بعد في السنوات الأخيرة لمزيد من الأعمال والدراسات كالأبحاث التي قدمها (Je et al., 2002; Siebielec et al., 2004; Wu et al., 2005a; Wu et al., 2005b; Brown et al., 2006; Wu et al., 2007).

بعد (Malley and Williams, 1997) أول من قاما بالتنبؤ عن وجود العناصر الثقيلة ضمن الرواسب الأرضية باستخدام تقنيات الانعكاس الطيفي، وبعد عدة سنوات تم التنبؤ الكمي مرة ثانية عن وجود العناصر الثقيلة ضمن الرواسب من قبل (Kooistra et al., 2001)، وفي عام 2002 قام (Kemper and Sommer, 2002) بدراسة تلوث التربة الناجم عن المناجم المعدنية. وكذلك قام (Siebielec et al., 2004) بدراسة تنبؤات التلوث بالعناصر الثقيلة في الترب المحيطة بمنطقة تنتشر فيها الصناعات التعدينية، وقام (Wu et al., 2005a; Wu et al., 2005b; Wu et al., 2007) بدراسة توزيع العناصر الثقيلة باستخدام الانعكاسية الطيفية في الترب الزراعية في بعض الترب المعرضة للتلوث. وقد قدمت هذه الأبحاث تقدماً هاماً في تطبيق بيانات الانعكاسية الطيفية من تشخيص مكونات التربة إلى تحديد محتوى التربة من العناصر الثقيلة والنادرة، رغم وجود صعوبات تبرز في أن هذه العناصر توجد في التربة بكميات غير محسوسة.

تعتمد تقنية الأشعة السينية المفلورة (XRF) على إصدار الأشعة السينية المميزة من المادة بعد إثارتها بواسطة قذفها بأشعة سينية عالية الطاقة، ومن ثم تحليل الإشعاع الناتج وفقاً للطاقة الناتجة والتي نحدد من خلالها كمية العناصر في المادة. فعندما يتحرك الإلكترون على أقرب مدار ممكن من النواة تكون الذرة في الحالة الأساسية (Ground Stat). تعد هذه الحالة أكثر الحالات استقراراً وتفضيلاً للذرة، حيث توافق أقل قيمة ممكنة للطاقة. يؤدي سقوط الأشعة السينية على مادة ما إلى إثارة بعضاً من إلكتروناتها أو انتزاعها. يستوجب ملئ الفراغات التي تركتها الإلكترونات سقوط إلكترونات من المدارات الأعلى. تترافق هذه العمليات مع إصدار فوتونات يحمل كل منها طاقة تساوي إلى الفرق بين طاقة السويتين المرتبطتين. يملك كل عنصر عدد محدد من الانتقالات التي تميزه عن غيره من العناصر (Burns, 1993). يرمز للانتقال $L \rightarrow K$ بالرمز K_{α} ولانتقال $M \rightarrow K$ بالرمز K_{β} ولانتقال $M \rightarrow L$ بالرمز L_{α} وهكذا. وبناءً عليه تملك العناصر المختلفة المكونة للجدول الدوري بصمات طيفية مميزة من خلال الإنتقالات الطاقية المحددة التي تميز العناصر.

الهدف من البحث Objectives:

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم بيانات الانعكاسية الطيفية (SR) Spectral Reflectance كتقنية سريعة في الحصول على معلومات بيئية حول درجة التلوث بالمعادن الثقيلة في تربة المناطق المعرضة لمصادر التلوث بهذه العناصر. وذلك من خلال إيجاد علاقات الارتباط بين تركيز العناصر الثقيلة في التربة، (والمقدرة بطريقتي الهضم الكيميائي باستخدام الماء الملكي وباستخدام الأشعة السينية المفلورة XRF) مع بيانات الانعكاسية الطيفية SR في المجال المرئي والمجال القريب من الأشعة تحت الحمراء VNIRS (2500-350 nm).

المواد وطرائق البحث Materials and Methods:

تم جمع ست وعشرون عينة ترابية من التربة المنتشرة في منطقتي خناصر وأبو ضهور (تسع عينات من منطقة خناصر الواقعة في الجنوب الشرقي

من محافظة حلب، وسبع عشرة عينة من الترب المجاورة لسيحة أبو ضهور الواقعة في جنوب محافظة حلب). بعد ذلك تم تجفيف العينات الترابية هوائياً تحت ظروف المخبر، وطحنها ونخلها بمنخل قطر فتحاته 2mm ، ومن ثم مجانسها بشكل جيد. بعد الانتهاء من عمليات تحضير العينات تم إجراء التحاليل الفيزيائية والكيميائية والمعدنية التالية:

- تحديد قوام الترب المدروسة باستخدام طريقة التحليل الميكانيكي، وذلك بغية التعرف على التوزيع الحجمي لحبيبات التربة الأولية Particles Size Distribution وفق الطريقة العالمية (Piper, 1950) باستخدام الهيدرومتر.

- تقدير التوصيل الكهربائي لعينات التربة في مستخلص (1:1) (Page, 1982).

- تقدير الـ pH في معلق الترب (1:2.5) باستخدام الكترود من الزجاج (Richards, 1954).

- تقدير المحتوى الكلي من المادة العضوية بطريقة المعايرة السريعة بعد أكسدتها بديكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، وفق طريقة الأكسدة الرطبة التي أوضحها Black & Walky والموصوفة من قبل (Jackson, 1969).

- تقدير محتوى الترب من كربونات الكالسيوم باستخدام الكالسيومتر Calcimeter (Hesse, 1971).

- تقدير المحتوى الكلي للعناصر الثقيلة (Cd, Pb, Zn, Co, Cr, Ni) بطريقة الهضم الرطب، وذلك باستخدام الماء الملكي aqua regia digestion. وقد تمت عملية الهضم باستخدام مزيج من حمض الأزوت المركز وحمض الهيدروكلوريك بنسبة 3:1 ولمدة ساعتين، وفق (McGrath and Cunliffe, 1985). بعد ذلك تم قياس تركيز كل عنصر باستخدام جهاز الامتصاص الذري (AAS) Atomic Absorption Spectroscopy.

- تقدير المحتوى الكلي من العناصر الثقيلة (Cd, Pb, Zn, Co, Cr, Ni) وفق طريقة الأشعة السينية المفلورة باستخدام جهاز XR-Fluorescence (XRF)، التابع لمخبر الفيزياء في كلية الهندسة الميكانيكية بجامعة حلب، بواقع خمس قراءات

للعيينة الواحدة ومن ثم أخذ القيمة الوسطية للقراءات. حيث تم أخذ البيانات السابقة لعينات مطحونة بواسطة طاحونة الغرويات roller mill.

-تقدير المحتوى الكلي للحديد باستخدام طريقة الهضم لمكونات التربة بواسطة حمض الهيدروفلوريك ومخلوط من الأحماض القوية (حمض الكبريتيك وحمض البوريك)، ومن ثم قياس تركيز الحديد باستخدام جهاز الامتصاص الذري (AAS) وفقاً للطريقة الموصوفة من قبل (Page, 1982).

- تم استخدام برنامج EXCEL لحساب معامل الارتباط ومعامل التحديد واستنباط العلاقات الرياضية.

تقدير الانعكاسية الطيفية Spectral Reflectance (SR) لعينات الترب المدروسة:

تم تسجيل الانعكاسات الطيفية لكافة عينات الترب المدروسة باستخدام جهاز الراديو متر الحقل المحمول FieldSpecPro - Spectroradiometer في الهيئة العامة للاستشعار عن بعد تحت أشعة الشمس، الساعة الثانية عشرة ظهراً بتاريخ 2009/5/25، وذلك بواقع ثلاث قراءات للعيينة الواحدة. كما تم تسجيل الانعكاسات الطيفية ضمن حزم طيفية تمتد من (350 - 2500 nm)، بحيث تشمل المجال الطيفي المرئي Visible وكذلك الخاص بالأشعة تحت الحمراء القريبة Near Infrared (NIR). وضع مجس الاستشعار Sensor على ارتفاع 20 سم من سطح عينة التربة. تمت معايرة الجهاز، قبل تسجيل القراءات الراديومترية لعينات الترب المدروسة، باستخدام لوح المعايرة White board، وتم تقسيم الطيف الكهرومغناطيسي، بناءً على بيانات القمر الصناعي Aster، إلى تسعة مجالات (Aster1, Aster2, Aster3, Aster4, Aster5, Aster6, Aster7, Aster8, Aster9).

النتائج والمناقشة Results and Discussions:

أصبحت مشكلة التلوث بالعناصر الثقيلة أمر يهدد العديد من الأراضي الزراعية، وذلك نتيجة للنشاط الصناعي الذي شهده القطر في العقدين الأخيرين،

ناهيك عن استخدام الأسمدة والمبيدات السامة بشكل عشوائي وغير عقلاني. تتميز معظم العناصر الثقيلة بضعف حركيتها (mobility) في بيئة التربة، حيث تدمص بقوة على غرويات التربة المعدنية والعضوية، أو تترسب على صورة أكاسيد وكربونات وكبريتات (الخطيب، 1998). وفقاً لما تقدم فقد أصبحت عملية مراقبة تراكم العناصر الثقيلة في الترب المعرضة إلى مصادر التلوث المختلفة أمراً ضرورياً، وذلك من أجل الكشف عن مدى تركيز العناصر الثقيلة فيها، كما هو الحال بالنسبة لسهول جنوب محافظة حلب في ساحة أبو ضهور التي تتجمع فيها المياه. تشكل هذه المنطقة منخفضاً طبيعياً شبه مغلق ترد إليه مياه الأمطار وكذلك مياه الصرف الصحي عبر مجرى نهر قويق، و يقوم المزارعون بري محاصيلهم الزراعية من هذه المياه.

تم جمع سبع عشرة عينة ترابية من مناطق متفرقة قريبة من الساحة وكذلك من الأراضي الزراعية التي تروى من مياه الساحة في الجزء الجنوبي من محافظة حلب. كما تم أخذ تسع عينات بعيدة عن مصادر التلوث من منطقة خناصر في الجزء الذي يقع في الجنوب الشرقي من محافظة حلب. يبين الجدول (1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للترب المدروسة. تشير هذه النتائج إلى تباين محتوى الترب المدروسة من الطين Clay والمادة العضوية وكربونات الكالسيوم. كما يشير هذا الجدول إلى وجود تباين واضح لمحتوى الترب المدروسة من أكاسيد الحديد Fe_2O_3 ، حيث تراوحت قيمتها بين $(26.6 - 314 g.kg^{-1})$. وقد وصل معدل وجود أكاسيد الحديد في الترب إلى حوالي $(179.7 g.kg^{-1})$. كما تراوح الرقم الهيدروجيني (pH) للترب المدروسة بين $(7.88 - 8.38)$. أما تركيز الأملاح الذوابة فقد ارتفع في بعض المواقع إلى الحدود العظمى، حيث وصلت قيمة التوصيل الكهربائي لمستخلص التربة في بعض العينات إلى حوالي $(17 dS/m)$. لوحظ أن عينات الترب الممتلئة للجزء الجنوبي، والقريبة من الساحة، هي العينات الأكثر تأثراً بارتفاع نسبة الأملاح الذوابة، وذلك بالمقارنة مع عينات التربة التي

أخذت من أماكن بعيدة عن السيحة. يمكن اعتبار هذا مؤشراً لتراكم الأملاح في التربة القريبة من السيحة.

الجدول (1): القيم العظمى والصغرى والمتوسطة والانحراف المعياري SD ومعامل الاختلاف %CV لبعض خصائص ومكونات التربة المدروسة.

| | % Clay | %CaCO ₃ g kg ⁻¹ | O.M g kg ⁻¹ | Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹ | pH _(1:2.5) | EC _(1:1) dS/m |
|------|--------|--|---------------------------|--|-----------------------|-----------------------------|
| Min. | 10.31 | 11.8 | 0.1 | 26.6 | 7.88 | 0.44 |
| Max. | 63.47 | 505.0 | 30.0 | 314.4 | 8.38 | 17.40 |
| Mean | 37.52 | 260.48 | 13.38 | 179.7 | 8.15 | 4.58 |
| SD | 14.29 | 135.90 | 9.90 | 82.80 | 0.17 | 4.44 |
| CV,% | 38 | 52 | 74 | 46 | 2 | 97 |

الجدول (2): محتوى عينات التربة المدروسة من العناصر الثقيلة بطريقة الهضم الكيميائي والمقدرة بواسطة جهاز الامتصاص الذري

| Sample No. | محتوى التربة من العناصر الثقيلة (mg.kg ⁻¹) | | | | | |
|------------|--|-------|--------|-------|--------|-------|
| | Cd | Pb | Zn | Co | Cr | Ni |
| 1 | 0.24 | 41.66 | 63.23 | 11.45 | 88.45 | 14.25 |
| 2 | 0.32 | 29.47 | 56.27 | 12.47 | 78.25 | 12.77 |
| 3 | 0.22 | 25.56 | 37.43 | 9.27 | 64.25 | 10.25 |
| 4 | 0.27 | 25.25 | 30.55 | 8.89 | 65.25 | 15.56 |
| 5 | 0.27 | 35.22 | 39.88 | 7.69 | 58.15 | 14.85 |
| 6 | 0.29 | 24.89 | 33.57 | 7.44 | 60.25 | 13.25 |
| 7 | 0.29 | 28.26 | 55.86 | 10.88 | 61.78 | 14.15 |
| 8 | 0.37 | 44.47 | 107.86 | 11.57 | 91.24 | 25.24 |
| 9 | 0.38 | 50.25 | 99.35 | 10.69 | 94.25 | 29.89 |
| 10 | 0.71 | 69.44 | 114.47 | 28.58 | 119.36 | 38.12 |
| 11 | 0.71 | 79.25 | 121.56 | 29.99 | 99.85 | 35.45 |
| 12 | 0.65 | 71.33 | 171.94 | 27.45 | 99.12 | 50.36 |
| 13 | 0.68 | 72.25 | 122.80 | 23.45 | 95.25 | 45.12 |
| 14 | 0.54 | 74.55 | 126.32 | 19.12 | 96.56 | 51.15 |
| 15 | 0.4 | 84.87 | 161.66 | 21.25 | 88.14 | 49.45 |
| 16 | 0.45 | 77.66 | 116.78 | 19.17 | 80.25 | 45.12 |
| 17 | 0.59 | 69.25 | 103.85 | 18.08 | 99.15 | 48.45 |
| 18 | 0.64 | 63.12 | 102.93 | 19.25 | 104.58 | 39.21 |
| 19 | 0.51 | 48.14 | 85.01 | 18.88 | 102.32 | 25.12 |
| 20 | 0.41 | 49.25 | 88.58 | 18.17 | 108.12 | 28.56 |
| 21 | 0.42 | 55.26 | 76.16 | 18.36 | 101.24 | 26.45 |
| 22 | 0.49 | 80.14 | 124.60 | 19.78 | 70.45 | 20.15 |
| 23 | 0.45 | 77.25 | 168.17 | 17.77 | 81.12 | 22.47 |
| 24 | 0.45 | 59.69 | 164.17 | 18.17 | 96.58 | 19.87 |
| 25 | 0.56 | 56.58 | 128.80 | 19.69 | 88.14 | 37.99 |
| 26 | 0.75 | 78.12 | 135.35 | 21.14 | 115.47 | 50.58 |

يبين الجدول (2) المحتوى الكلي من العناصر الثقيلة التي تم تقديرها بطريقة الهضم الرطب باستخدام الماء الملكي aqua regia digestion حيث تم قياس تركيز العناصر (Cd, Pb, Zn, Co, Cr, Ni) بواسطة جهاز الامتصاص الذري AAS. وتشير البيانات إلى وجود العناصر الثقيلة بكميات متفاوتة تبعاً للمنطقة التي أخذت منها. فقد تبين محتوى التربة من الرصاص بين موقعي عناصر والمنطقة المحيطة بسيحة أبو ضهور. ففي تربة منطقة عناصر (العينات من 1 إلى 9) تراوحت كمية الرصاص بين $(24.89 - 50.25 \text{ mg.kg}^{-1})$ ، بينما ارتفع تركيز الرصاص في عينات تربة المنطقة المحيطة بسيحة أبو ضهور (العينات من 10 إلى 26) إلى قيم عالية وصلت إلى $(84.87 \text{ mg.kg}^{-1})$. يتوافق هذا التباين في محتوى التربة من الرصاص مع اختلاف تعرض تربة المنطقتين لمصادر التلوث. فقد عزت العديد من الدراسات تلوث التربة بالرصاص إلى كل من عوادم السيارات والأحواض التي تتجمع فيها مياه الصرف الصحي والتي تحتوي عادة على تراكيز عالية من الرصاص [1]. تتوفر هذه الظروف أيضاً في التربة المحيطة بسيحة أبو ضهور بينما تفتقدها تربة منطقة عناصر.

تظهر النتائج المبينة في الجدول (2) وجود عنصر الزنك بكميات متوسطة إلى عالية في تربة المنطقتين. حيث انخفض محتوى التربة الكلي من الزنك إلى القيمة $(30.55 \text{ mg.kg}^{-1})$ في منطقة عناصر، بينما ارتفع إلى حوالي (168 mg.kg^{-1}) في التربة التي تروى من مياه السيحة. وكما هو معلوم فإن ادمصاص الزنك يزداد في التربة القاعدية على معادن الطين السليكاتية والأكاسيد. كذلك فإن عنصر الزنك يملك القدرة على تكوين معقدات مع الدبال (humus)، الأمر الذي يؤدي إلى خفض قابليته للذوبان ومن ثم تراكمه في التربة (الخطيب، 1998).

تراوحت كمية الكاديوم في عينات التربة التابعة لمنطقة عناصر بين $(0.22 - 0.38 \text{ mg.kg}^{-1})$ ، وهذه القيم تقع ضمن الحدود الطبيعية. من جهة أخرى فقد تراوحت كمية الكاديوم في عينات التربة التابعة لمنطقة سيحة أبو ضهور بين

($0.40-0.75\text{mgkg}^{-1}$). بعد هذا مؤشراً على تلوث التربة بالكاديوم، على اعتبار أن التركيز الطبيعي للكاديوم في التربة يجب أن لا يتجاوز القيمة (0.5mg.kg^{-1}) (الخطيب، 1998). أي يمكن اعتبار أن بعض المواقع في تربة سيحة أبو ضهور ملوثة بالكاديوم. ينسجم هذا مع حقيقة تسرب مياه الصرف الصحي إلى تربة هذه المنطقة، حيث أشارت العديد من الأبحاث إلى وجود مستويات عالية من الكاديوم في التربة سيحة الصرف وكذلك في تربة المناطق الجافة وشبه الجافة التي يكون فيها الغسيل ضعيفاً مما يؤدي إلى تراكم الكاديوم فيها (الخطيب، 1998).

بالانتقال إلى باقي العناصر (السيديروفيلية) الانتقالية، كالكروم والنيكل والكوبالت، فقد بينت النتائج المبينة في الجدول (2) وجود هذه العناصر بكميات لا بأس بها. فقد كان تركيز الكروم يقع في المجال ($58.15-119.36\text{mg.kg}^{-1}$)، ثم النيكل في المجال ($1025-5058\text{mg.kg}^{-1}$) فالكوبالت في المجال ($7.44-29.99\text{mg.kg}^{-1}$). تجدر الإشارة إلى أن التربة المحيطة بسيحة أبو ضهور حوت على التركيزات العظمى لهذه العناصر، بينما انخفضت تراكيز هذه العناصر في تربة عناصر إلى الحدود الدنيا. تشير الحدود العظمى من هذه العناصر إلى وجود بعض المواقع الملوثة بالكوبالت والنيكل.

مما تقدم نستنتج أن حماية التربة الزراعية والحد من تدهورها يقتضي وضع خطط إستراتيجية خاصة بمراقبة التلوث في المناطق الأكثر تعرضاً لتراكم العناصر الثقيلة. يتطلب هذا الأمر وجود تقنيات سريعة للحصول على البيانات التي تساهم في دراسة الواقع، ومن ثم وضع الحلول اللازمة قبل تفاقم المشكلة. ففي هذا البحث تم قياس تركيز نفس العناصر باستخدام جهاز الأشعة السينية المفلورة XRF، حيث توفر هذه التقنية الكثير من الوقت والجهد مقارنة مع طرائق التحليل الكيميائي. كما تم مقارنة القيم المتحصل عليها من XRF مع قيم التحليل الكيميائي بطريقة الهضم.

يبين الجدول (3) بعض البارامترات الاحصائية لتراكيز العناصر الثقيلة التي تم قياسها وفق التحليل الكيميائي وتقنية الأشعة السينية المفلورة (XRF)، وكذلك معامل الارتباط (r) لهذه العناصر مع بعض مكونات التربة كالمحتوى الطيني Clay والمادة العضوية O.M. ومحتوى التربة من أكاسيد الحديد.

تشير البيانات إلى وجود اختلاف في قيم الانحراف المعياري SD وقيم معامل الاختلاف CV، % بين نتائج طريقة التحليل الكيميائي وبيانات الأشعة السينية المفلورة (XRF). فقد كانت قيم الانحراف المعياري SD لعناصر الرصاص والكاديوم في بيانات التحليل الكيميائي أقل من مثيلاتها في بيانات (XRF)، بينما كانت قيم الانحراف المعياري SD لعناصر الزنك والنيكل والكوبالت في التحليل الكيميائي أعلى من مثيلاتها في (XRF). من جهة أخرى فقد كانت قيم معامل الاختلاف CV % لجميع العناصر في بيانات التحليل الكيميائي أقل من مثيلاتها في بيانات (XRF)، باستثناء عنصر الكوبالت، حيث كانت قيمة CV % لبيانات XRF هي الأقل بالنسبة لهذا العنصر. تشير هذه النتائج إلى أن استخدام بيانات التحليل الكيميائي هي الأقرب إلى الواقع في الدراسات التي تعتمد على نتائج دقيقة لتراكيز العناصر الثقيلة مقارنة مع بيانات التحليل باستخدام الأشعة السينية المفلورة (XRF).

تتسجم النتيجة التي تم التوصل إليها مع علاقات الارتباط (r) Correlation Coefficient لهذه العناصر مع بعض مكونات التربة التي تم دراستها. فقد أظهرت البيانات في الجدول (3) أن علاقات الارتباط لمحتوى التربة من الطين وأكاسيد الحديد بالنسبة لبيانات التحليل الكيميائي للعناصر الثقيلة كانت أعلى من مثيلاتها مع بيانات XRF.

الجدول (3): القيم الصغرى والعظمى والمتوسطة، وقيم الانحراف المعياري SD ومعامل الاختلاف CV% للعناصر الثقيلة المقدره بطريقتي الهضم الكيميائي (Chem.) والأشعة البنية المغلورة XRF لبعض العناصر الثقيلة. ومعامل ارتباطها مع بعض مكونات الترب المدروسة.

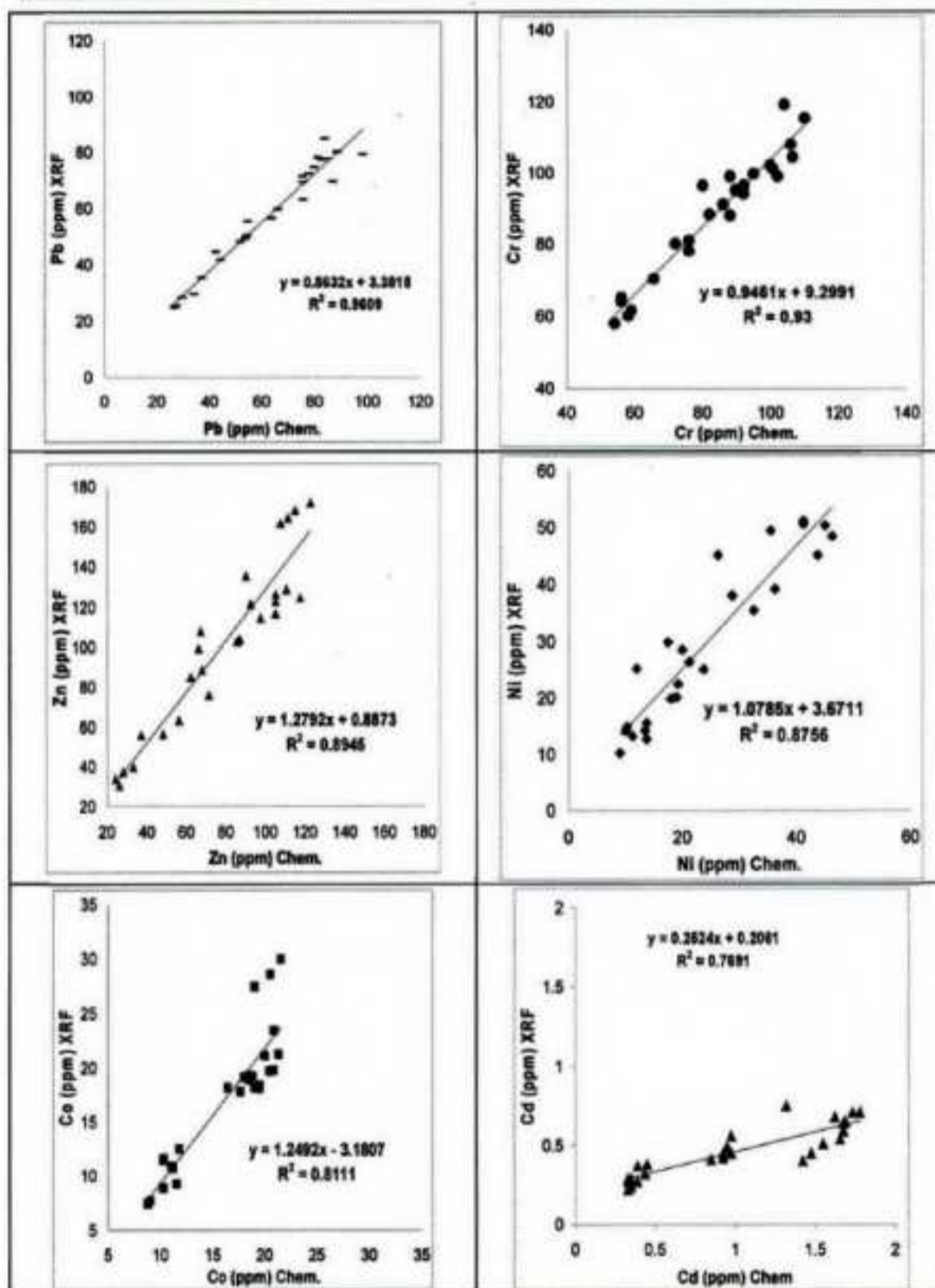
| | طريقة التحليل | معلومات إحصائية عن تركيز العناصر الثقيلة (ppm) | | | | | |
|---|---------------|--|--------|--------|-------|-------|------|
| | | Pb | Cr | Zn | Ni | Co | Cd |
| Min. | Chem. | 24.89 | 58.15 | 30.55 | 10.25 | 7.44 | 0.22 |
| | XRF | 26.63 | 54.04 | 24.15 | 9.01 | 8.79 | 0.33 |
| Max. | Chem. | 84.87 | 119.36 | 168.17 | 50.58 | 29.99 | 0.75 |
| | XRF | 98.38 | 110.08 | 122.81 | 46.28 | 21.54 | 1.77 |
| Mean | Chem. | 56.58 | 88.75 | 101.83 | 30.15 | 17.26 | 0.46 |
| | XRF | 61.63 | 83.98 | 78.60 | 24.55 | 16.36 | 1.02 |
| SD | Chem. | 19.85 | 17.16 | 42.68 | 14.04 | 6.29 | 0.16 |
| | XRF | 22.54 | 17.49 | 31.55 | 12.18 | 4.53 | 0.56 |
| CV,% | Chem. | 35 | 19 | 42 | 47 | 36 | 35 |
| | XRF | 37 | 21 | 40 | 50 | 28 | 54 |
| Clay _{content} [§] (r) | Chem. | 0.68 | 0.59 | 0.69 | 0.65 | 0.56 | 0.53 |
| | XRF | 0.63 | 0.57 | 0.72 | 0.56 | 0.48 | 0.55 |
| O.M _{content} [§] (r) | Chem. | 0.63 | 0.52 | 0.65 | 0.45 | 0.72 | 0.63 |
| | XRF | 0.66 | 0.50 | 0.73 | 0.55 | 0.73 | 0.69 |
| Fe _{content} [§] (r) | Chem. | 0.48 | 0.82 | 0.49 | 0.64 | 0.59 | 0.59 |
| | XRF | 0.47 | 0.80 | 0.49 | 0.64 | 0.47 | 0.54 |

Min: القيمة الصغرى. Max: القيمة العظمى. Mean: القيمة المتوسطة.

SD: Standard Deviation الانحراف المعياري. CV%: Coefficient Variation معامل hbojbt.

§: معامل الارتباط مع الطين. S: معامل الارتباط مع المادة العضوية. #: معامل الارتباط مع أكاسيد الحديد.

لابد من الإشارة إلى أن علاقات الارتباط (r) للعناصر الثقيلة المدروسة مع محتوى التربة من الطين كانت مع الزنك (0.72) والرصاص (0.68) هي الأعلى. يتماشى هذا مع الكثير من الدراسات التي تؤكد على قدرة هذه العناصر على الامتصاص على سطوح معادن الطين السليكاتية [1]. أما مع المادة العضوية فقد كانت قيمة (r) مع الزنك والكوبالت (0.73) هي الأعلى، حيث تملك هذه العناصر القدرة على الارتباط مع الدبال لتكوين معقدات تقلل من حركة هذه العناصر بشكل كبير [1]. أما بالنسبة لأكاسيد الحديد فقد كانت علاقة ارتباط الكروم هي الأعلى (0.82)، وهذا يتفق مع العديد من الدراسات التي أكدت على وجود علاقة ارتباط قوية بين أكاسيد الحديد ومحتوى التربة الكلي من الكروم [13,8,7] حيث يدمص الكروم على سطوح أكاسيد الحديد بقوة.



الشكل (1): علاقات الارتباط بين تركيز بعض العناصر الثقيلة (Pb, Cr, Zn, Ni, Co, Cd) المقدره بطريقة الهضم الكيميائي والمقدرة باستخدام الأشعة السينية المفلورة (XRF).

تعد نتيجة مقارنة بيانات التحليل الكيميائي مع بيانات الأشعة السينية المفلورة، بما في ذلك من حالات التوافق والاختلاف، مرضية إلى حد ما، وذلك نظراً لصعوبة التقدير الكمي لتراكيز العناصر الثقيلة بطريقة الأشعة السينية المفلورة XRF، حيث توجد هذه العناصر في التربة بكميات صغيرة جداً، كما هو الحال بالنسبة للكاديوم والكوبالت والنيكل من جهة. وكذلك فإن البقعة التي يتم تحليلها وفق تقنية الأشعة السينية المفلورة تغطي مساحة قدرها $80 \mu m^2$ من مساحة العينة الترابية من جهة أخرى. ومنه فإن وجود تراكيز منخفضة من العناصر الثقيلة، بالإضافة إلى صعوبة الحصول على دقائق ميكرونية لذرات التربة فإن هذا يزيد من نسبة الخطأ في الحصول على القيم الحقيقية بدقة كبيرة. ومع ذلك فإن الاعتماد على بيانات الأشعة السينية المفلورة XRF في تحديد المناطق الملوثة وخاصةً فيما يتعلق بالمحتوى الكلي للترب من العناصر الثقيلة، لا يقلل من أهمية هذه التقنية في حال الحصول على دقائق ميكرونية، ومجانسة العينة بشكل جيد. وهذا ما أكدته النتائج الموضحة في الشكل (1) حيث توجد علاقات ارتباط قوية بين محتوى التربة من الرصاص والكروم والزنك والنيكل والكوبالت والمقدرة بالتحليل الكيميائي مع مثيلاتها المقدرة باستخدام الأشعة السينية المفلورة XRF.

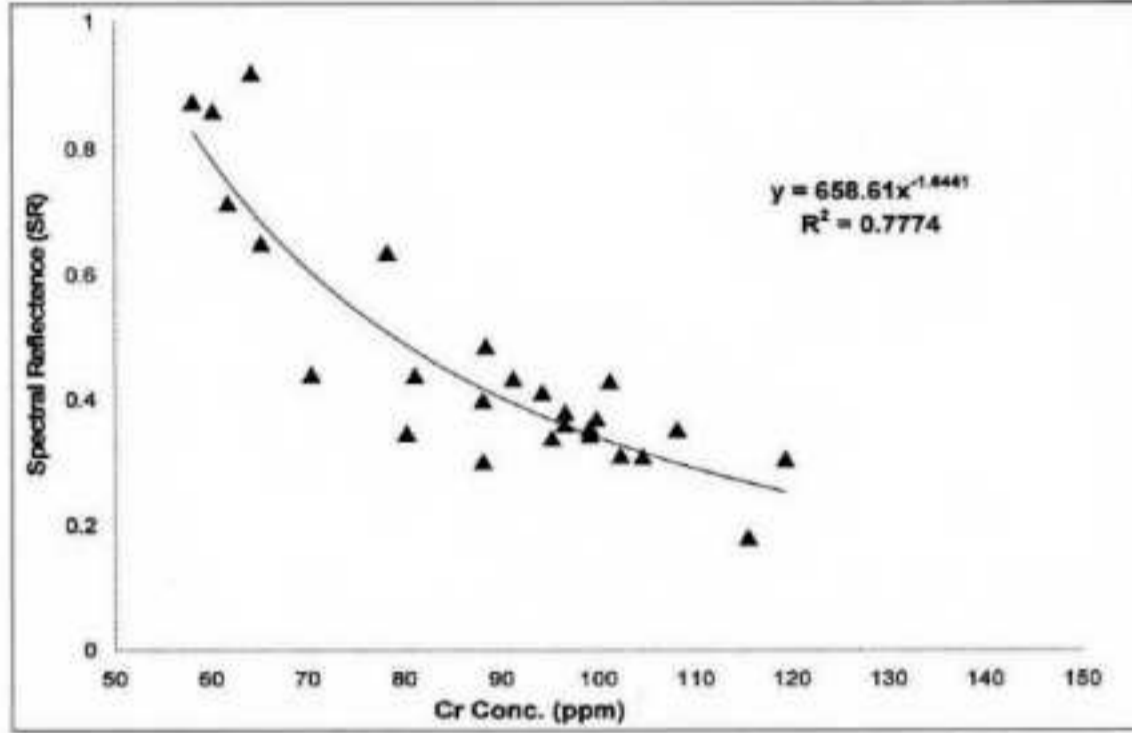
بالانتقال إلى علاقات الارتباط التي تم دراستها مع بيانات الانعكاسية الطيفية (SR) Spectral Reflectance للترب المختارة في هذه الدراسة، فقد أوضحت النتائج المبينة في الجدول (4) وجود تباين واضح في العلاقة بين قيم الانعكاسية الطيفية في المجالات المختلفة مع محتوى الترب من العناصر الثقيلة. في الواقع، تتوقف الاستجابة الطيفية للمعادن المختلفة على كمية الطاقة الممتصة في الجزيء الواحد على نوع الذرات وطبيعة الروابط الكيميائية التي تتضمنها البلورات المكونة للمعادن الموجودة في التربة. وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص الجزيئي للأشعة في المجال المرئي والمجال القريب من الأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة طاقة الامتصاص، والتي من خلالها يمكن حساب كمية الطاقة المنعكسة. ومنها يمكن معرفة نوع الذرات وطبيعة الروابط الموجودة في

الجزئي، ومن ثم تحديد نوع المعدن من خلال التركيب الجزيئي للمركب. وفقاً لما تقدم فإننا نستطيع التنبؤ من خلال العلاقات الرياضية بمدى وجود العنصر في التربة، وذلك من خلال كمية الطاقة التي تمتصها دقائق التربة ومعرفة كمية الطاقة المنعكسة منها. ففي هذه الدراسة أشارت النتائج المبينة في الجدول (4) إلى وجود علاقات ارتباط قوية بين محتوى التربة من الكروم (الشكل 2) والنيكل (الشكل 3) في المجالين الطيفيين Aster3 و Aster4 على الترتيب. يشير هذا إلى وجود امتصاص للطاقة من قبل المركبات الحاملة للكروم في المجال القريب من الأشعة تحت الحمراء (760-860 nm)، وكذلك امتصاص للطاقة من قبل المركبات الحاملة للنيكل في المجال الطيفي (1601-1700 nm).

جدول (4): معامل الارتباط (r) بين قيم الانعكاسية الطيفية (SR) وتركيز بعض العناصر الثقيلة المقدره بطريقتي الهضم الكيميائي والأشعة السينية المغلورة XRF.

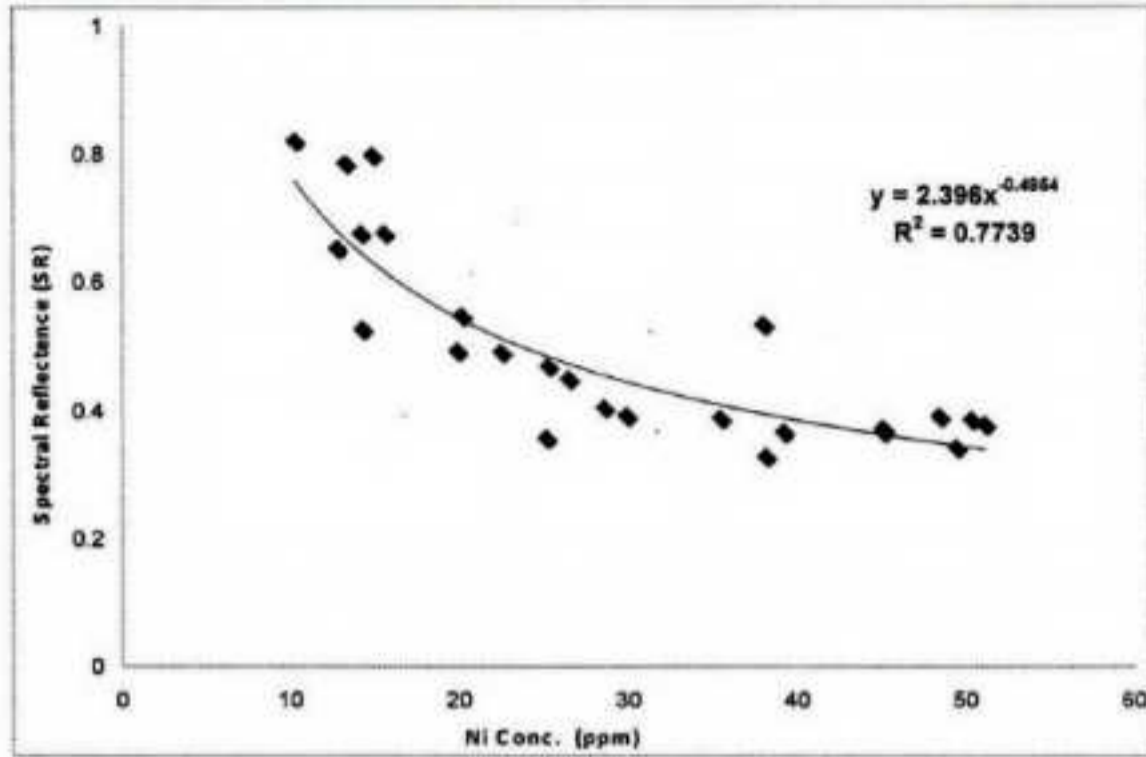
| المجال الطيفي (nm) وفق بيانات Aster | طريقة التحليل | معامل الارتباط (r) Correlation Coefficients بين تركيز العناصر الثقيلة وبيانات الانعكاسية الطيفية | | | | | |
|--|---------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Pb | Cr | Zn | Ni | Co | Cd |
| Aster 1 (520-600) | Chem. | 0.769 | 0.864 | 0.749 | 0.790 | 0.752 | 0.771 |
| | XRF | 0.759 | 0.867 | 0.742 | 0.773 | 0.754 | 0.764 |
| Aster 2 (630-690) | Chem. | 0.859 | 0.866 | 0.832 | 0.833 | 0.847 | 0.831 |
| | XRF | 0.850 | 0.851 | 0.840 | 0.841 | 0.841 | 0.850 |
| Aster 3 (780-860) | Chem. | 0.834 | 0.881 | 0.809 | 0.859 | 0.817 | 0.814 |
| | XRF | 0.824 | 0.861 | 0.804 | 0.837 | 0.794 | 0.824 |
| Aster4 (1601-1700) | Chem. | 0.790 | 0.869 | 0.736 | 0.879 | 0.804 | 0.803 |
| | XRF | 0.777 | 0.835 | 0.717 | 0.820 | 0.722 | 0.786 |
| Aster 5 (2145-2185) | Chem. | 0.690 | 0.743 | 0.606 | 0.841 | 0.680 | 0.750 |
| | XRF | 0.680 | 0.712 | 0.567 | 0.764 | 0.659 | 0.733 |
| Aster 6 (2185-2225) | Chem. | 0.759 | 0.786 | 0.681 | 0.864 | 0.738 | 0.792 |
| | XRF | 0.749 | 0.757 | 0.651 | 0.801 | 0.724 | 0.785 |
| Aster 7 (2225-2285) | Chem. | 0.766 | 0.793 | 0.694 | 0.864 | 0.744 | 0.798 |
| | XRF | 0.756 | 0.768 | 0.662 | 0.791 | 0.729 | 0.784 |
| Aster 8 (2295-2365) | Chem. | 0.492 | 0.538 | 0.392 | 0.652 | 0.505 | 0.613 |
| | XRF | 0.488 | 0.520 | 0.336 | 0.604 | 0.502 | 0.570 |
| Aster 9 (2360-2430) | Chem. | 0.439 | 0.567 | 0.369 | 0.580 | 0.497 | 0.596 |
| | XRF | 0.438 | 0.555 | 0.305 | 0.563 | 0.485 | 0.536 |

فيما يخص العلاقات الرياضية، يشير الشكل (2) إلى وجود علاقة أسية بين قيم الانعكاسية الطيفية (SR) ومحتوى التربة من النيكل في المجال القريب من الأشعة تحت الحمراء Aster3. أي أن كمية الطاقة المنعكسة من قبل دقائق التربة تقل أسياً بزيادة محتوى التربة من النيكل. ينسجم هذا تماماً مع ما توصل إليه العديد من الباحثين [13,14].



الشكل (2): العلاقة بين محتوى التربة من الكروم وقيم الانعكاسية الطيفية في المجال القريب من الأشعة تحت الحمراء (760 – 860 nm).

يبين الشكل (3) أيضاً وجود علاقة أسية بين قيم الانعكاسية الطيفية (SR) ومحتوى التربة من الكروم في المجال القريب من الأشعة تحت الحمراء Aster4، وهذه العلاقة تنسجم مع علاقة الارتباط القوية ($r=0.82$) بين تركيز الكروم في التربة ووجود أكاسيد الحديد الموضحة في الجدول (3). حيث أكدت العديد من الدراسات [1,7,8,9] على زيادة امتصاص الطاقة في المجال القريب من الأشعة تحت الحمراء من قبل أكاسيد الحديد.



الشكل (3): العلاقة بين محتوى التربة من النيكل وقيم الانعكاسية الطيفية في المجال Aster4 القريب من الأشعة تحت الحمراء (1601-1700 nm).

بالرغم من أن الكاديوم يملك أقل علاقة ارتباط من بين العناصر الثقيلة مع قيم الانعكاس الطيفي في المجال المرئي Aster1 (520 – 600 nm)، يمكن أن يعزى هذا إلى التركيزات القليلة لهذا العنصر في التربة، إلا أنه في المجالات الطيفية Aster3, Aster4 يملك استجابة طيفية أعلى من الزنك، ولكنها بقيت أقل من العناصر الأخرى.

وبشكل عام فإن استخدام بيانات الانعكاسية الطيفية بمفردها أو بيانات الأشعة السينية المفلورة XRF بمفردها لا يعتبر كافياً في معظم الحالات لمعرفة محتوى التربة من العناصر. وتزداد صعوبة تحليل بيانات الانعكاسية الطيفية أو الأشعة السينية المفلورة XRF بزيادة عدد الذرات في الجزيء، نظراً لزيادة عدد الامتصاصات وتداخلها. ولذلك فإنه نادراً ما يستخدم هذا التحليل أو ذلك بمفرده لمعرفة نوع المعادن الموجودة في التربة، ولكن تستخدم مع طرائق التحليل الأخرى بالتكامل و ذلك بهدف التقليل من التحاليل الكيميائية، وذلك لكشف الصورة الغامضة عن مكونات التربة.

الاستنتاجات Conclusions:

مما تقدم يمكن القول:

- تكون التربة التي تحتوي على نسب عالية من الطين والمادة العضوية وأكاسيد الحديد ذات محتوى عالي من العناصر الثقيلة، وذلك لأن هذه المكونات تشكل مع العناصر الثقيلة معقدات ثقيل من إمكانية ذوبانها، مما يؤدي إلى تراكمها في التربة.

- يشكل استخدام بيانات الأشعة السينية المفلورة XRF في قياس محتوى التربة من العناصر الثقيلة خياراً معقولاً في حالة وجود تراكيزات عالية، بالمقارنة مع طريقة الهضم الكيميائي التي تعتبر أكثر دقة، ولكن تحتاج إلى وقت وجهد كبيرين.

- أظهرت علاقات الارتباط بين تركيز العناصر الثقيلة المدروسة وبيانات الانعكاس الطيفي (SR) وجود علاقة ارتباط عكسية. بعبارة أخرى، كلما زاد تركيز العنصر في التربة انخفضت قيم الانعكاسية الطيفية. وخاصة في المجال القريب من الأشعة تحت الحمراء (780-1700nm) أي في المجالين Aster3 و Aster4.

- أشارت النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة إلى إمكانية استخدام بيانات الانعكاس الطيفي SR في الكشف عن بعض العناصر الثقيلة بكفاءة عالية كالسيوم والنيكل، بينما كان عنصر الكاديوم الأقل كفاءةً.

- أظهرت الدراسة ارتباط دقة التنبؤ بمحتوى التربة من العناصر الثقيلة بمدى تركيز العنصر في التربة. حيث أشارت النتائج إلى أن الكاديوم (الذي يملك أقل تركيز في التربة) كان الأقل ارتباطاً في تفاعله مع بيانات الانعكاس الطيفي، بينما كان الكروم (الذي يملك أعلى تركيز) من أكثر العناصر تفاعلاً مع بيانات الانعكاس الطيفي.

References

- الخطيب السيد أحمد، 1998- الكيمياء البيئية للأراضي، كلية الزراعة- جامعة الإسكندرية.
- Ben-Dor, E., and A. Banin. 1995. Near infrared analysis (NIRA) as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:364-372
- Brown D.J.; Shepherd K.D.; WALSH M.G.; MAYS M.D.; REINSCH T.G., 2006- Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 132, 273-290.
- Burns, R. 1993. Mineralogical applications of crystal field theory. 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.
- Chang, C.W., D.A. Laird, M.J. Mausbach, and C.R. Hurburgh, Jr. 2001. Near infrared reflectance spectroscopy—principal components regression analysis of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:480-490
- Condit, H.R. 1970. The spectral reflectance of American soils. *Photogramm. Eng. Remote Sens.* 36:955-966.
- Deaton, B.C., and W.L. Balsam. 1991. Visible spectroscopy—a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials. *J. Sediment. Petrol.* 61:628-632
- Hesse P.R., 1971- A text book of soil chemical analysis. Chemical publishing Co. Inc. New York, USA.
- Jackson M.L., 1969- Soil Chemical analysis. An advanced Course. 2nd Ed. Published by the author. University of Wisconsin, Madison, WI, 895.
- Ji, J.F., W.L. Balsam, J. Chen, and L.W. Liu. 2002. Rapid and quantitative measurement of hematite and goethite in the Chinese Loess-Paleosol sequence by diffuse reflectance spectroscopy. *Clays Clay Miner.* 50:208-216.
- Kemper, T., and S. Sommer. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 36:2742-2747.
- Kooistra, L., R. Wehrens, R.S.E.W. Leuven, and L.M.C. Buydens. 2001. Possibilities of visible near infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains. *Anal. Chim. Acta* 446:97-105.
- Malley, D.F., and P.C. Williams. 1997. Use of near-infrared reflectance spectroscopy in prediction of heavy metals in

- freshwater sediment by their association with organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31:3461–3467.
- McGrath, S.P.; Cunliffe C.H., 1985. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *J. Sci. Food Agric.*, 36, 794–798
 - Page A.L., 1982- Methods of Soil Analysis. Amer. Soc. of Agron. Inc. Soil Sci. Soc. Amer. Inc.
 - Piper C.S., 1950- Soil and Plant Analysis. Inter. Science Publ., Inc. New York, U.S.A.
 - Richards A.L., 1954- Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U.S. Dept. Agri. hand Book, 60.
 - Siebielec G.; McCarty G.W.; Stuczynsk T.I.; Reeves J.B., 2004. Near and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. *J. Environ. Qual.* 33, 2056–2069.
 - Stoner, E.R., and M.F. Baumgardner. 1981. Characteristic variations in reflectance on surface soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:1161–1165
 - Wu, Y., J. Chen, X. Wu, Q. Tian, and J. Ji. 2005a. Feasibility of reflectance spectroscopy for the assessment of soil mercury contamination. *Environ. Sci. Technol.* 39:873–878.
 - Wu, Y., J. Chen, X. Wu, Q. Tian, J. Ji, and Z. Qin. 2005b. Possibilities of reflectance spectroscopy for the assessment of contaminant elements in suburban soils. *Appl. Geochem.* 20:1051–1059.
 - Wu Y.; Chen J.; Ji, J.P., GONG Q.; LIAO Q.; TIAN., MA H., 2007- A Mechanism Study of Reflectance Spectroscopy for Investigation Heavy Metals in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71, 918–936.

Correlation of Spectral Reflectance Data with Analysis Using XRF with Traditional Method for the Prediction of Some Heavy Elements Content of Soil

Mamdouh Char^{*}, M. Hossam Bahlawan^{}**

^{*} Dept. of Science, Faculty of Mechanical Engineering, University of Aleppo

^{**} Dept. of Soil Science Faculty of Agriculture, University of Aleppo

Abstract

The objective of this study is to assess the utility of spectral reflectance data as a rapid technique for predicting soil content of heavy elements. This is done through (i) correlating spectral reflectance data for estimating heavy elements using conventional methods (ii) correlating spectral reflectance data for estimating heavy elements using X-ray fluorescence.

The results indicated that, soils of high content of clay, organic matter, and iron oxides exhibit high concentration of heavy elements. Also, there is a negative correlation between the concentration of heavy elements and spectral reflectance data (SR). The mathematical relations showed that the amount of energy reflected by soil particles decrease exponentially with increasing the soil content of Ni and Cr.

This is in consistent with the high soil content of clay and iron oxides, where the heavy elements forms complexes with this contents that decreases its solubility, which leads to its accumulation in the soil. The conclusion reached is that, prediction of soil content of elements is related to the concentration of the element in the soil. This is because the Cd (with the lowest concentration in soil) was the poorest correlated element in reacting with spectral reflectance data, while Cr (with the highest concentration in soil) was the best reacted element with spectral reflectance data.

Key Words: Spectral Reflectance (SR), X-ray fluorescence (XRF), Soil Pollution, Heavy elements.

Received //2010

Accepted //2010