توانمندی و محدودیت‌های روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در پیش‌بینی مقدار کانی‌های رسی غالب در خاک‌های سطحی استان اصفهان

فاطمه خیامیم[1]، حسین خادمی و شمس اله ایوبی

دانش‌آموخته دکتری دانشگاه صنعتی اصفهان؛ f.khayamim@yahoo.com

استاد دانشگاه صنعتی اصفهان؛ hkhademi@cc.iut.ac.ir

استاد دانشگاه صنعتی اصفهان؛ ayoubi@cc.iut.ac.ir

دریافت: 96/4/20 و پذیرش: 96/7/12

چکیده

کانی‌های رسی جزء اصلی و بنیادی خاک هستند و تعیین مقدار آنها در مدیریت خاک‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. لذا، این مطالعه با اهدافِ بررسی توانایی روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در تعیین مقدار کانی‌های رسی غالب خاک‌های استان اصفهان و بررسی محدودیت‌های احتمالی در تعیین مقدار کانی‌های رسی اجرا شد. آنالیزهای کانی‌شناسی بر روی 100 نمونه خاک سطحی جمع‌آوری‌شده از کل استان اصفهان، با استفاده از دستگاه XRDو بصورت نیمه کمّی انجام شد. آنالیز طیفی نمونه‌های خاک با استفاده از دستگاه طیف‌سنج زمینی با دامنه طول موج 350 تا 2500 نانومتر انجام شد. بعلاوه، رگرسیون حداقل مربعات جزئی و طیف‌های حذف پیوستار برای مدلسازی به کار رفت. نتایج کاربرد روش حذف پیوستار در پیش‌بینی مقادیر سه کانی ایلیت، اسمکتیت و پالیگورسکیت از عدم توانایی این روش حکایت داشت. مقایسه دو روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی و حذف پیوستار در پیش‌بینی کانی-های خاک نشان داد که قابلیت روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی بسیار بیشتر از حذف پیوستار است. بررسی علل عدم موفقیت روش طیف‌سنجی در برآورد کانی‌های رسی خاک نشان داد که اختلاط هر یک از کانی‌ها (پالیگورسکیت، اسمکتیت و ایلیت) با یکدیگر تأثیر چشمگیری بر موقعیت جذبی سایر کانی‌ها گذاشته و پیش‌بینی مقدار کانی را مشکل می‌سازد. در مناطق خشک و نیمه‌خشک، با تنوع کانی‌شناسی فراوان و حضور گچ و کربنات‌ها، سیستم خاک پیچیده‌تر شده و امکان کسب اطلاع از طیف‌ها مشکل می‌شود و بنابراین، پیش‌بینی مقادیر کانی‌ها با دقت کمی همراه است.

واژه‌های کلیدی: پالیگورسکیت، ایلیت، اسمکتیت، رگرسیون حداقل مربعات جزئی، طیف حذف پیوستار

[1]. نویسنده مسئول، آدرس: اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده کشاورزی، گروه خاکشناسی،کدپستی: 84156-83111

Archive of SID

www.SID.ir

مقدمه

کانی‌های رسی به عنوان جزء اصلی و بنیادی خاک، نقش مهمی در چرخه‌های بیوشیمیایی ایفا نموده و با ایجاد واکنش با محیط بر فرآیندهای ژئومورفیک نظیر هوادیدگی، فرسایش و رسوب تأثیرگذار هستند. اطلاع از فرآیندهای ژئومورفیک، نگرش انسان را درباره خاک در چشم‌انداز و اکوسیستم تغییر داده و به درک امور مرتبط با حاصلخیزی خاک، تولید غذا، تخریب زمین و تغییر اقلیم کمک می‌کند (ویسکارا راسل، 2011). بنابراین، تهیه اطلاعات کمّی و مکانی کانی‌های رسی خاک برای استفاده حداکثری از پتانسیل ویژه کانی‌ها در حاصلخیزی خاک و مدیریت دقیق مزرعه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش‌های مرسوم آنالیز کانی‌شناسی شامل تفرق اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز تفریقی حرارتی (DTA)، آنالیز حرارتی جرمی (TGA) و روش-های شیمیایی هستند که این روش‌ها در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی برای تعیین کانی‌های خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند. به علت اینکه این روش‌ها پرهزینه، وقت‌گیر، بسیار مشکل و پیچیده می‌باشند، اطلاعات دقیق کمّی و کیفی از کانی‌ها در مقیاس‌های مختلف مکانی و زمانی محدود می‌باشد (براون و بریندلی، 1984، هیلیر و همکاران، 2003 و ییگاتیسو و همکاران، 2011).

کاربرد طیف سنجی مرئی_مادون قرمز نزدیک و میانی در خاک‌شناسی در طی 20 سال گذشته توجهات زیادی را به خود جلب کرده است (گوئررو و همکاران، 2010). با پیشرفت‌های علوم رایانه، تولید وسایل و توسعه آمار چندمتغیره، کاربرد طیف‌سنجی نیز در علوم خاک و کشاورزی افزایش یافته است. این روش در مقایسه با روش‌های مرسوم آنالیز خاک مزایایی دارد. این روش‌ها غیرمخرب، سریع و ارزان بوده و نیازمند حداقل زمان آماده‌سازی نمونه، بدون ضرر و تخریب برای محیط زیست هستند. بنابراین، طیف‌سنجی، اطلاعات کمّی را برای نقشه‌برداری رقومی خاک، پایش خاک و مدلسازی فرآیندهای خاک و محیط زیست فراهم می‌سازد (گوئررو و همکاران، 2010).

کانی‌های خاک نور را در ناحیه‌های مرئی_مادون قرمز نزدیک و میانی جذب می‌کنند. پاسخ طیفی کانی‌های رسی در نتیجه ارتعاش مولکول‌های آب ساختمانی، گروه‌های هیدروکسیل، چارچوب سیلیکات و کاتیون‌های موجود در چهار وجهی و هشت وجهی و بین لایه‌ای است (فارمر و راسل، 1964). ویژگی‌های طیفی به ترکیب شیمیایی، آرایش ساختمانی و ویژگی‌های پیوند بستگی دارد و به عنوان یک فاکتور ارزشمند در تشخیص کانی‌ها به حساب می‌آید (کلارک، 1999). اکسیدهای آهن به شدت نور را در ناحیه ماوراء بنفش و به طور ضعیف در ناحیه مرئی_مادون قرمز نزدیک جذب می‌کنند. این در حالیست که سایر کانی‌های خاک نظیر فیلوسیلیکات‌ها ویژگی‌های طیفی مجزا در ناحیه مرئی_مادون قرمز نزدیک دارند. جذب کانی‌های رسی، به علت حضور ارتعاشات ترکیبی طول موج‌های بالاتر در ناحیه مادون قرمز میانی و گروه‌های هیدورکسیل، آب و کربنات رخ می‌دهد (ویسکارا راسل و همکاران، 2006).

کائولینیت دو جذب ویژه در 2200 و 1400 نانومتر دارد. جذب ویژه در طول موج‌های نزدیک 1400 نانومتر (1395 و 1415 نانومتر) به علت جذب‌های فرعی، ارتعاش حاصل از کشش پیوند O-H در نزدیکی طول موج 2778 نانومتر می‌باشد. در حالیکه جذب 2200 نانومتر (2165 و 2207 نانومتر) به علت ترکیبی از خمش پیوند Al-OH و کشش پیوند O-H می‌باشد (استنبرگ و همکاران، 2010). اسمکتیت سه جذب ویژه قوی در نزدیکی 1400، 1900 و 2200 نانومتر دارد. باند نزدیک به 1400 نانومتر به اولین جذب فرعی کشش O-H ساختمانی در لایه اکتاهدرال مربوط است. بعلاوه، باندهای 1400 و 1900 نانومتر به علت ارتعاشات ترکیبی آب موجود در شبکه بین لایه‌ای به عنوان کاتیون هیدراته و آب جذب شده روی سطوح ذرات ایجاد می‌شوند (بیشاپ و همکاران، 1994). این آب در گروه کائولینیت وجود ندارد و به همین دلیل در خاک‌های دارای کائولینیت یک جذب بسیار ضعیف در نزدیکی طول موج 1900 نانومتر مشاهده می‌شود. باندهای ترکیبی به علت ارتعاشات آب موجود در شبکه بین لایه‌ای در طول موج‌های کوتاه‌تر از 1400 و 1900 نانومتر رخ می‌دهند. درحالیکه آب‌های جذب شده به صورت شانه‌هایی نزدیک طول موج‌های 1468 و 1970 نانومتر بروز می‌کنند (بیشاپ و همکاران، 1994). ایلیت نیز جذب‌های ویژه در طول موج‌های 1400، 1900 و 2200 نانومتر نشان می‌دهد. اما به طور کلی جذب ویژه ضعیف‌تر از اسمکتیت دارد. بعلاوه، ایلیت جذب‌هایی در نزدیکی طول موج‌های 2340 و 2445 نانومتر نیز نشان می‌دهد. اگرچه این باندها ضعیف هستند و ممکن است با مواد آلی اشتباه شوند اما عامل تشخیص ایلیت از اسمکتیت هستند (پست و نوبل، 1993).

به علت جذب فرعی و باندهای ترکیبی کربنات که در محدوده مادون قرمز میانی رخ می‌دهد، کربنات‌ها

Archive of SID

www.SID.ir

چندین جذب در ناحیه مادون قرمز نزدیک نشان می‌دهند (کلارک و همکاران، 1990). قوی‌ترین آن در نزدیکی طول موج 2335 نانومتر بوده اما جذب‌های ضعیف‌تر آن در طول موج‌های 2160، 1990 و 1870 نانومتر رخ می‌دهد. بعلاوه، کربنات‌ها جذب قوی درست در لبه ناحیه مادون قرمز نزدیک یعنی در 2500 نانومتر نشان می‌دهند (کلارک، 1999). پالیگورسکیت نیز ویژگی‌های جذبی خود را در محدوده مادون قرمز نزدیک در طول موج‌های 1400، 1900 و 2200 نشان می‌دهد که بسیار به ویژگی-های جذبی اسمکتیت شبیه است با این تفاوت که ویژگی-های جذبی پالیگورسکیت باریک‌تر از اسمکتیت هستند (کلارک، 1999 و کلارک و همکاران، 1990). ویژگی‌های جذبی گچ در 1000، 1200، 1400، 1600، 1740، 1900 و 2200 نانومتر به علت کشش یون هیدروکسیل و ارتعاشات خمشی مولکول آب رخ می‌دهد (هانت و همکاران، 1971).

اغلب مطالعات طیف‌سنجی انعکاسی مرئی_مادون قرمز نزدیک جهت شناخت کانی‌های رسی خاک به صورت کیفی انجام شده است اما مطالعات محدودی نیز به صورت کمّی ترکیب کانی‌ها را در خاک تعیین کرده‌اند. بن دور و بنین (1990) از طیف‌سنجی مرئی_مادون قرمز نزدیک برای تخمین غلظت کربنات استفاده کردند. سِلیتو و همکاران (2009) از روش طیف-سنجی انعکاسی پخشیده برای تشخیص اکسیدهای آهن خاک استفاده کردند. آنان از خاک‌های با ماده مادری متفاوت (آهکی و آذرین) و از دو اقلیم (مدیترانه‌ای و حاره‌ای) استفاده کردند. مقایسه دو نوع ماده مادری از دو اقلیم متفاوت نیز نشان داد که خاک‌های با میزان هوادیدگی زیاد برای ارزیابی اکسیدهای آهن خاک مناسب هستند. ویسکارا راسل و همکاران (2009) کانی‌های خاک را به وسیله طیف‌سنجی مرئی_مادون قرمز نزدیک به طور کمّی اندازه‌گیری کردند. این مطالعه در 10 پروفیل خاک با مواد مادری مختلف انجام شد. تخمین کمّی ترکیب کانی‌ها با مقایسه طیف خاک و طیف کانی‌های خالص بدست آمد. این تخمین‌ها با استفاده از آنالیز نیمه‌کمّی XRD مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کانی-شناسی کمّی خاک به روش طیف‌سنجی قابل قبول است، زیرا توافق مناسبی بین نتایج این روش و آنالیز XRD وجود دارد. در نهایت این محققین بیان کردند که روش مرئی_مادون قرمز نزدیک در مقایسه با XRD کم زحمت-تر است زیرا به آماده‌سازی نمونه نیاز ندارد و در تشخیص اکسیدهای آهن نیز بهتر عمل می‌کند.

وندرامی و همکاران (2012) قابلیت روش طیف‌سنجی مرئی_مادون قرمزنزدیک را در پیش‌بینی بافت و مینرالوژی خاک در منطقه‌ای از مرکز برزیل مورد بررسی قرار دادند. کانی‌های خاک‌های مذکور عمدتاً کائولینیت، گیبسیت و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن می‌باشد. نتایج این محققین نشان داد که رگرسیون حداقل مربعات جزئی قادر به پیش‌بینی دقیق کانی‌های خاک مناطق حاره نظیر (گیبسیت، کائولینیت، هماتیت و گئوتیت) بود. مولدر و همکاران (2013b) یک روش جامع را برای ارزیابی فراوانی کانی‌های رسی در مخلوط‌هایی با بیش از دو کانی با استفاده از ویژگی-های جذبی محدوده مادون قرمز نزدیک ارائه کردند. آنان با استفاده از روش پیشنهادی توانستند فراوانی کائولینیت، میکای دی‌اکتاهدرال، اسمکتیت، کلسیت و کوارتز را در نمونه‌هایی که خود به طور مصنوعی مخلوط کرده بودند با ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) کمتر از 9 درصد پیش‌بینی کنند.

در مجموع با توجه به آنچه که ذکر شد می‌توان دریافت که اهمیت و قابلیت روش طیف‌سنجی مرئی_مادون قرمز نزدیک در ارزیابی ویژگی‌های خاک بسیار زیاد است. این در حالیست که تاکنون مطالعه‌ای در زمینه کاربرد این روش در تعیین کانی‌های رسی خاک‌های کشورمان انجام نشده است، لذا این پژوهش با اهداف ذیل انجام شد: 1- بررسی توانایی روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در تعیین مقدار کانی‌های رسی غالب خاک‌های سطحی استان اصفهان و 2- بررسی محدودیت-ها و موانع موجود در تعیین مقدار کانی‌های رسی در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک.

مواد و روش‌ها

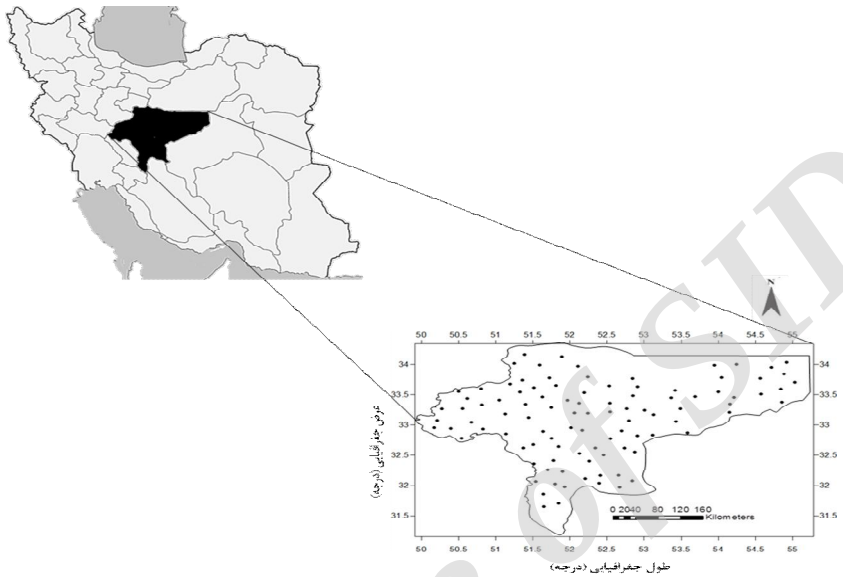
این مطالعه در کل استان اصفهان با وسعت 107045 کیلومتر مربع انجام شد. استان اصفهان بین ′42 °30 تا ′27 °34 عرض شمالی و ′38 °49 تا ′32 °55 طول شرقی در بخش مرکزی ایران واقع شده است (پرتال استان اصفهان، 1392). به منظور تعیین نیمه کمّی مقدار کانی‌های موجود در خاک‌های استان، 100 نمونه مرکب به طور تصادفی و از عمق 0 تا 20 سانتی‌متر خاک جمع-آوری شد.(شکل 1)

ابتدا گچ، کربنات‌ها، ماده آلی و اکسیدهای آهن نمونه‌های خاک حذف شد و پس از جداسازی شن از سیلت و رس بوسیله الک، جداسازی رس خاک از سیلت توسط سانتریفیوژ انجام شد (جکسون، 1979). رس¬ها پس از خشک شدن در آون با دمای 50 درجه سانتی گراد در ظروف مناسب نگه¬داری شدند. تیمارهای اشباع با

Archive of SID

www.SID.ir

منیزیم، اشباع با منیزیم و اتیلن گلیکول، اشباع با پتاسیم و تیمار حرارتی 550 درجه سانتی‌گراد بر نمونه‌های رس اعمال شدند. دستگاه تفرق اشعه ایکس مورد استفاده از نوع بروکر(Brucker) مستقر در آزمایشگاه دانشگاه پلی-تکنیک کارتاخنای اسپانیا دارای لامپ مس بوده و نمونه‌ها در 2θ معادل 3 تا 35 درجه در مجاورت اشعه ایکس با جریان 30 میلی‌آمپر و ولتاژ 40 کیلوولت قرار گرفتند. به منظور تعیین نیمه‌کمّی فراوانی سه کانی رسی پالیگورسکیت، ایلیت و اسمکتیت از روش جونز و همکاران (1954) استفاده شد. با استفاده از نرم‌افزار Xpert High Score Plus، شناسایی و تعیین شدت پیک‌های XRD انجام شد.



شکل 1- موقعیت جغرافیایی نقاط انتخاب شده جهت مطالعات کانی‌شناسی رسی در استان اصفهان

برای آنالیز طیفی خاک‌های مورد نظر از دستگاه طیف‌سنج زمینی با دامنه طول موج 2500-350 نانومتر مستقر در دانشگاه علوم کشاورزی سوئد استفاده شد. تقریباً 50 گرم از هر نمونه خاک هواخشک با اندازه کوچکتر از 2 میلی‌متر برای آنالیز مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایشگاه با استفاده از اسپکترومتر مرئی-مادون قرمز نزدیک طیف پخشیده انعکاسی نمونه‌ها ثبت شد و لامپ هالوژنه 20 واتی به عنوان منبع نوری مورد استفاده قرار گرفت. سرعت برداشت هر منحنی طیفی 0/1 ثانیه بود. این اسپکترومتر با صفحه سفید مبنا (Spectralon White panel) در هر 5 نمونه واسنجی شد. برای هر نمونه 50 طیف برای به حداکثر رساندن نسبت سیگنال به نویز میانگین گرفته شد. منحنی‌های بدست آمده بلافاصله و به طور خودکار با استفاده از نرم‌افزار RS3 موجود بر روی رایانه قابل حمل متصل به دستگاه میانگین‌گیری شده و به صورت یک منحنی طیفی به نمایش در آمد. برای هر نمونه 3 تکرار ثبت گردید. پس از ثبت طیف‌ها ابتدا از سه طیف ثبت شده برای هر نمونه میانگین گرفته شد و سپس مقادیر انعکاس به جذب تبدیل شد. دو محدوده نویزی ابتدا (350-400 نانومتر) و انتهای طیف (2450-2500 نانومتر) به همراه دو وقفه حاصل از تغییر ثَبات در محدوده‌های (965-972 نانومتر) و (1784-1791 نانومتر) حذف گردید. پس از انجام پیش‌پردازش، از Bagging Partial Least Square Regression برای پیش‌بینی مقدار کانی‌های رسی استفاده شد. بهترین مدل برازش داده شده بر اساس حداقل ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی، ضریب تبیین و انحراف پیش‌بینی باقیمانده[2] (RPD) که نسبت انحراف معیار مقادیر اندازه‌گیری شده به حداقل مربعات خطای مدل می‌باشد، معرفی شد (اسبنسِن، 2006). کلیه مراحل آنالیزهای طیف‌سنجی با استفاده از نرم¬افزار Unscrambler X 10.3 انجام شد.

علاوه بر روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی، تعیین مقدار کانی‌های رسی خاک به روش طیف-سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک با استفاده از منحنی‌های طیفی حاصل از حذف پیوستار نیز میسر است. بدین منظور ابتدا ویژگی جذبی هر کانی را با توجه به منابع

[1.] Residual predictive deviation

Archive of SID

www.SID.ir

تعیین نموده و سپس منحنی حذف پیوستار نمونه‌های خاک تهیه شد. به عبارتی حذف پیوستار روشی است که با استفاده از آن می‌توان یک ویژگی جذبی خاص را در محدوده طیف انعکاسی پخشیده جدا نمود. پس از تهیه منحنی حذف پیوستار نمونه‌های خاک و نمونه‌های کانی خالص (پالیگورسکیت فلوریدا، اسمکتیت وایومینگ آمریکا و ایلیت همدان)، عمق باند (BD) از هر ویژگی جذبی خاص برای طیف کانی استاندارد (m) و برای طیف‌های خاک (s) بوسیله تفریق انعکاس حذف پیوستار (CRR) در طول موج خاص محاسبه شد (رابطه 1) (ویسکارا راسل و همکاران، 2009):

$$BD_{m,s}(\lambda)=1-CRR \quad (1)$$

پس از نرمال و بارزسازی طیف هر کانی، فراوانی نسبی کانی‌های مورد بررسی (MA) از تقسیم میزان انعکاس کانی مورد نظر به میزان انعکاس کانی استاندارد قرائت شده با دستگاه به دست آمد (رابطه 2) (ویسکارا راسل و همکاران، 2009):

$$MA=BD_s/BD_m \quad (2)$$

به منظور ارزیابی روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در تعیین مقادیر کانی‌های خاک نیز از معیارهای حداقل ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی و ضریب تبیین استفاده شد. منحنی حذف پیوستار طیف‌های مورد بررسی با استفاده از محیط نرم‌افزاری R (R Development Core Team, 2012) تهیه شد.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به کاربرد روش حذف پیوستار در تعیین مقدار کانی‌های رسی نشان داد که انتخاب ویژگی جذبی خاص و استفاده از طیف حذف پیوستار برای هر یک از کانی‌های سیلیکاتی نتوانست نتیجه رضایت‌بخشی را رقم بزند (R^2 کمتر از 0/2 برای هر سه کانی). نتایج مربوط به کاربرد Bagging-PLSR در تخمین مقادیر کانی‌های سیلیکاتی در جدول 1 آمده است. R^2 بدست آمده برای پیش‌بینی مقادیر پالیگورسکیت، اسمکتیت و ایلیت به ترتیب 0/47، 0/53 و 0/25 است. تفسیر RPD بین محققین متفاوت است ولی آن‌چه که به طور کلی قابل قبول است اینست که زمانی‌که مقدار RPD کمتر از 1/5 باشد، پیش‌بینی مدل ضعیف است و اگر بین 1/5 تا 2 باشد پیش‌بینی قابل قبول است و اگر بیش از 2 باشد پیش‌بینی کاملاً مناسب است. مقادیر کمتر از یک نشان می‌دهند که نه تنها مدل مناسب نبوده بلکه بهتر است از میانگین مشاهدات استفاده شود (ویلیامز، 2001). با توجه به مقادیر RPD پیش‌بینی مدل برای اسمکتیت قابل قبول است و برای پالیگورسکیت نیر تا حدی مناسب است، در حالی‌که در مورد ایلیت نتایج رضایت‌بخش نیست.

جدول 1- نتایج مدلسازی کانی‌های رسی خاک به روش Bagging-PLSR

نوع کانی	R^2*	RMSE**	RPD***
پالیگورسکیت	0/47	9/54	1/32
اسمکتیت	0/53	9/68	1/6
ایلیت	0/25	8/93	1/03

*، ** و *** به ترتیب ضریب تبیین، ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی و انحراف پیش‌بینی باقیمانده می‌باشند.

مقایسه رگرسیون حداقل مربعات جزئی و حذف پیوستار در پیش‌بینی کانی‌های رسی

مقایسه دو روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی و حذف پیوستار در پیش‌بینی مقدار کانی‌های رسی نشان می‌دهد که قابلیت روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی بسیار بیشتر از حذف پیوستار است. علیرغم انتظار مبنی بر کاربرد بخش کوچکتر و مهم طیف در پیش‌بینی یک کانی، حذف پیوستار و کاربرد یک ویژگی جذبی خاص نتوانست به طور قابل قبولی در پیش‌بینی کانی‌های خاک مؤثر باشد. این درحالیست که روش حداقل مربعات جزئی در مقایسه با حذف پیوستار بهتر توانست به پیش-بینی مقادیر کانی‌ها بپردازد. این روش از تمام محدوده طیف جهت پیش‌بینی ویژگی خاک استفاده می‌کند و سعی می‌کند اطلاعات مهم در جهت پیش‌بینی یک ویژگی خاص را از تمام طیف استخراج نماید.

علل عدم موفقیت روش حذف پیوستار در پیش‌بینی مقادیر کانی‌های خاک

اگر چه اخیراً در چند مطالعه از موفقیت‌آمیز بودن روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در برآورد کانی‌های خاک صحبت شده است (مولدر و

Archive of SID

www.SID.ir

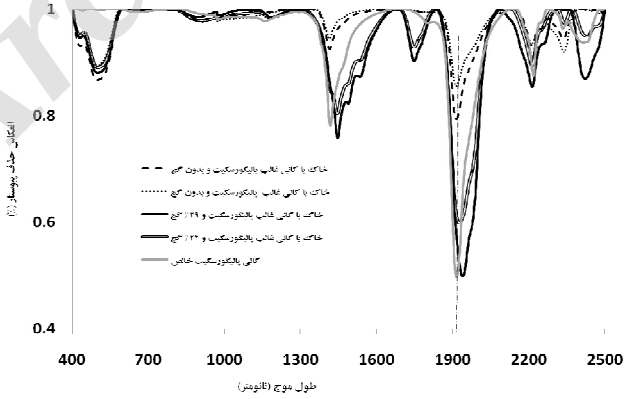
همکاران، 2013a,b و وندرامی و همکاران، 2012)، اما اغلب مطالعات انجام شده در شرایطی متفاوت با منطقه مطالعاتی مطالعه حاضر انجام شده به‌گونه‌ای که تنوع اقلیمی، ارتفاعی و کانی‌شناسی وجود نداشته و پیش‌بینی‌ها در محیط همگنی از لحاظ کانی‌شناسی انجام شده است. ازآنجاکه مطالعات طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در مناطق خشک و نیمه خشک اندک می‌باشند، لذا بررسی دلایل عدم موفقیت روش در یک مطالعه گام مهمی در جهت اصلاح و بهبود کالیبراسیون بوده و اطلاعات جامعی را در زمینه کاربرد روش نوین طیف سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در مناطق خشک و نیمه-خشک جهان ارائه می‌نماید.

الف) تأثیر گچ بر موقعیت جذبی پالیگورسکیت

شکل 2 طیف حذف پیوستار مرئی-مادون قرمز نزدیک 4 نمونه خاک دارای پالیگورسکیت را در مقایسه با کانی خالص پالیگورسکیت نشان می‌دهد. از میان چهار نمونه خاک دو نمونه دارای گچ (29 و 22 درصد) و دو نمونه بدون گچ هستند. موقعیت جذبی پالیگورسکیت در 1917 نانومتر در اثر حضور گچ دچار انحراف شده و نقطه حداکثر جذب در 1924 نانومتر رخ داده است. این در حالیست که در نمونه‌های خاک بدون گچ نقطه حداکثر جذب تقریباً با نقطه حداکثر جذب کانی خالص منطبق است. این مسئله به روشنی نشان می‌دهد در اغلب خاک-های مناطق خشک حضور پالیگورسکیت با حضور مقادیر زیاد گچ همراه است. این کانی غیرسیلیکاتی به عنوان یک عامل پوشش‌دهنده اجازه وقوع پدیده جذبی را در مکان اصلی خود نداده و با تأثیر بر موقعیت جذبی و همچنین شدت آن از میزان دقت روش حذف پیوستار در تعیین کانی مورد نظر می‌کاهد. به عبارت دیگر در روش حذف پیوستار محاسبه تعیین مقدار کانی در یک طول موج خاص (1917 نانومتر) انجام می‌شود، این انحرافات به شدت از دقت تعیین مقدار کانی می‌کاهد. از سوی دیگر باید در نظر داشت آنالیزهای کانی‌شناسی به روش معمول پس از حذف گچ، آهک و مواد آلی انجام شده درحالی‌که مطالعات طیف‌سنجی بر روی خاک بکر و بدون هیچ‌گونه تغییری انجام شده است. این درحالیست که در مطالعاتی که در اروپا و سایر نقاط جهان در زمینه استفاده از طیف-سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در برآورد کانی‌های خاک انجام شده مطالعات بر روی خاک‌های مناطقی انجام شده که خاک عاری از شوری، گچ و آهک بوده و لذا دقت و صحت مطالعات در این مناطق بیشتر است.

ب) تأثیر کربنات‌ها بر موقعیت جذبی ایلیت

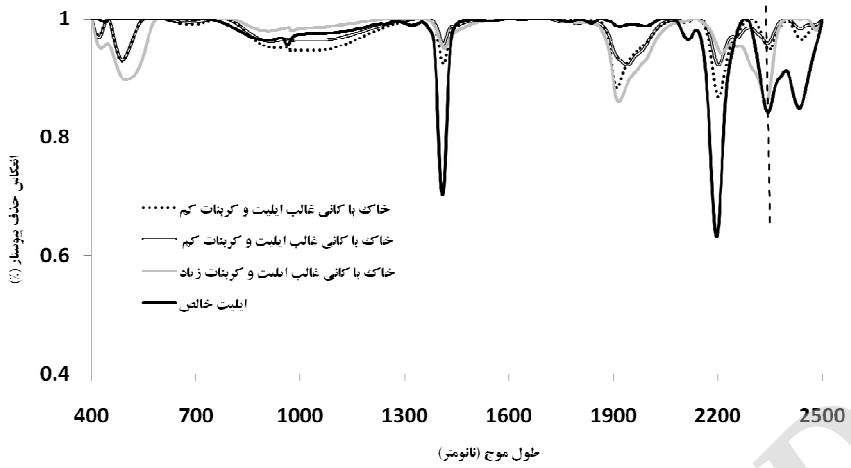
شکل 3 تأثیر حضور کربنات‌ها را بر وقوع پدیده جذبی کانی ایلیت نشان می‌دهد. از آن‌جا که ویژگی جذبی کربنات‌ها و ایلیت بسیار به هم نزدیک هستند (2338 و 2344 نانومتر) هر دو این کانی‌ها بر دقت پیش-بینی دیگری تأثیرگذار است. در این شکل دو خاک ایلیتی با کربنات کم (جنوب غرب استان) و در مقابل یک خاک ایلیتی با کربنات فراوان (جنوب شرق استان) قرار گرفته است. این شکل به روشنی نشان می‌دهد که در خاک دارای کربنات فراوان موقعیت جذبی ایلیت به سمت موقعیت جذبی کربنات منحرف شده است در حالیکه در دو خاک دیگر با کربنات کم موقعیت جذبی ایلیت با موقعیت جذبی ایلیت خالص تقریباً منطبق است.



شکل 2- تأثیر گچ بر موقعیت جذبی کانی پالیگورسکیت در خاک‌هایی با کانی غالب پالیگورسکیت و بدون گچ (مربوط به جنوب شرق استان، رامشه) و در خاک‌هایی با کانی غالب پالیگورسکیت و دارای گچ (مربوط به شمال استان (29%) و جنوب شرق استان (22%)) در مقایسه با کانی پالیگورسکیت خالص

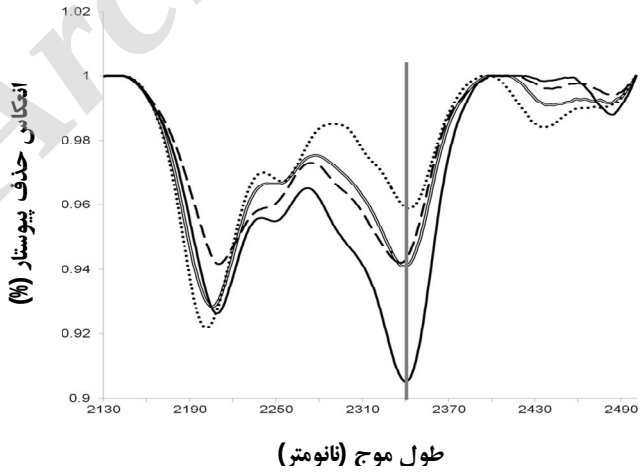
Archive of SID

www.SID.ir



شکل 3- تأثیر کربنات‌ها بر موقعیت جذبی کانی ایلیت در خاک‌هایی با کانی غالب ایلیت و دارای کربنات کم (جنوب غرب استان) و دارای کربنات زیاد (جنوب شرق استان) در مقایسه با کانی ایلیت خالص

شکل 4 نیز تأثیر حضور ایلیت و کلریت را بر موقعیت جذبی کربنات‌ها نشان می‌دهد. در این شکل تمامی طیف‌ها مربوط به خاک‌هایی با درصد کربنات مشابه و مقادیر متفاوت ایلیت می‌باشد. مشاهده می‌شود که موقعیت جذبی کربنات‌ها از حضور مقادیر متفاوت ایلیت متأثر شده و انحراف یافته است. ویژگی جذبی کانی کلریت در 2250 نانومتر رخ می‌دهد، خاک دارای بیشترین مقدار کلریت (خط پررنگ مشکی) بزرگترین جذب را دارا می‌باشد. بنابراین، حضور دو کانی ایلیت و کلریت هم در عمق جذب باند مورد نظر و هم در محل رخداد موقعیت جذبی تأثیرگذار هستند. بنابراین، در خاک‌های با تنوع کانی‌شناسی زیاد تخمین هر یک از کانی‌ها به دلیل حضور سایرین پیچیده می‌شود.



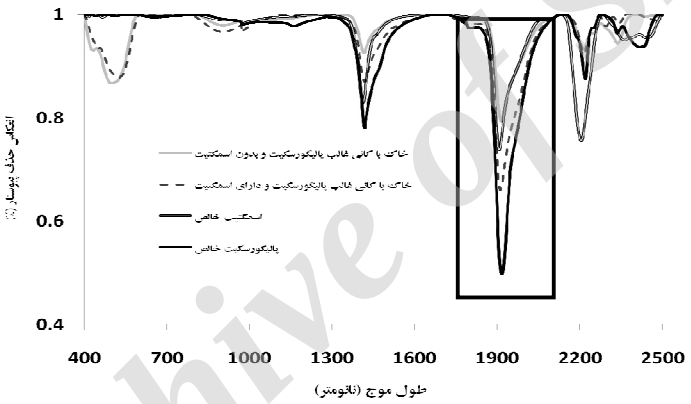
شکل 4- تأثیر ایلیت بر موقعیت جذبی کربنات‌ها در چهار نمونه خاک (مربوط به شرق، مرکز و غرب استان) که حاوی مقادیر مشابه کربنات‌ها (34-41%) می‌باشند

Archive of SID

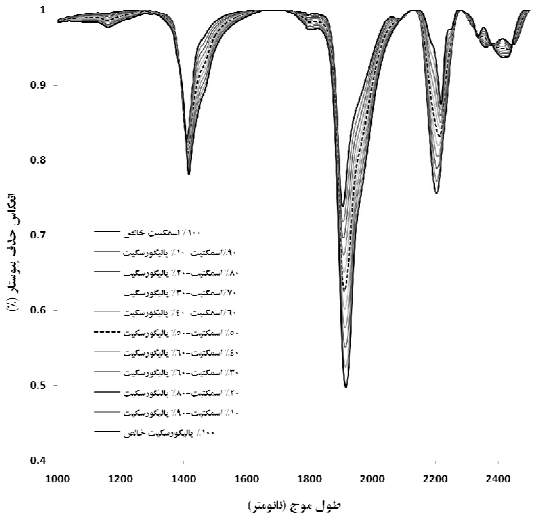
www.SID.ir

ج) تأثیر حضور اسمکتیت بر موقعیت جذبی پالیگورسکیت

شکل 5 تأثیر حضور دو کانی سیلیکاتی پالیگورسکیت و اسمکتیت را بر موقعیت جذبی یکدیگر نشان می‌دهد. از آن‌جا که موقعیت جذبی این دو کانی به یکدیگر نزدیک است، این دو کانی قادرند بر یکدیگر اثرگذاشته وموقعیت جذبی هر یک به سمت دیگری متمایل شود. در این شکل علاوه بر کانی‌های خالص پالیگورسکیت و اسمکتیت دو خاک دارای پالیگورسکیت یکی حاوی مقادیر بالای اسمکتیت و دیگری بدون اسمکتیت نشان داده شده است. کاملاً واضح است که در خاک بدون اسمکتیت ویژگی جذبی پالیگورسکیت به نمونه خالص شبیه‌تر است. درحالیکه در نمونه حاوی اسمکتیت موقعیت جذبی بین دو موقعیت جذبی پالیگورسکیت و اسمکتیت قرار گرفته است. به منظور بررسی دقیق‌تر، طیف‌های کانی‌های خالص با یکدیگر مخلوط گردید، بطوریکه 100 درصد یک کانی تا 100 درصد کانی دیگر قابل مشاهده است. هر چه از درصد اسمکتیت در نمونه کاسته می‌شود موقعیت جذبی اسمکتیت در 1906 دور شده و به موقعیت جذبی پالیگورسکیت در 1917 نزدیک می‌شویم به طوریکه در موقعیت 50-50 دو کانی موقعیت جذبی در 1912 نانومتر رخ خواهد داد (خط نقطه چین) (شکل 6)، به طور مشابه آنچه که در مورد اختلاط پالیگورسکیت و اسمکتیت ذکر شد، اختلاط ایلیت و اسمکتیت (شکل 7) و ایلیت و پالیگورسکیت (شکل 8) و اختلاط هر سه کانی با یکدیگر تأثیر چشمگیری بر موقعیت جذبی هر یک گذاشته و امکان کسب اطلاع از طیف‌ها را مشکل می‌سازد.



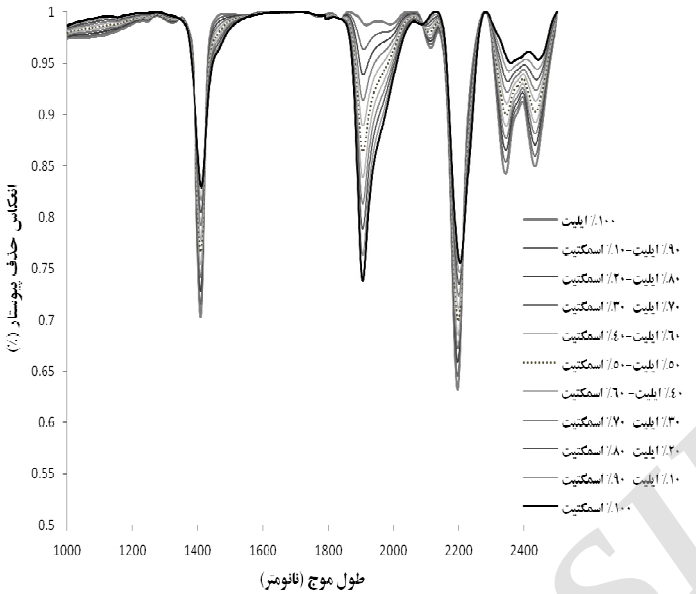
شکل 5- تأثیر اسمکتیت بر موقعیت جذبی پالیگورسکیت در خاک‌هایی با کانی غالب پالیگورسکیت یکی بدون اسمکتیت (جنوب شرق استان) و دیگری دارای اسمکتیت (شمال شرق استان) در مقایسه با کانی‌های خالص اسمکتیت و پالیگورسکیت



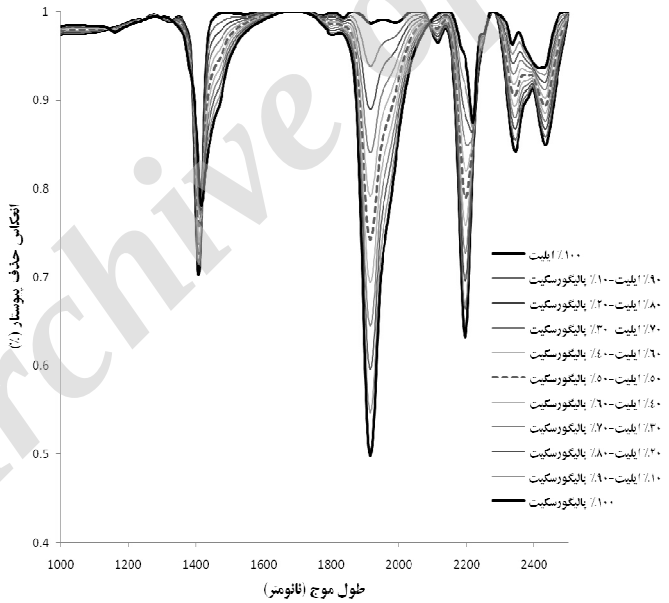
شکل 6- تأثیر اختلاط دو کانی پالیگورسکیت و اسمکتیت بر موقعیت جذبی یکدیگر

Archive of SID

www.SID.ir



شکل 7- تأثیر اختلاط دو کانی ایلیت و اسمکتیت بر موقعیت جذبی یکدیگر



شکل 8- تأثیر اختلاط دو کانی ایلیت و پالیگورسکیت بر موقعیت جذبی یکدیگر

نتیجه گیری

در این پژوهش از روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک به منظور پیش‌بینی مقدار کانی‌های رسی خاک‌های سطحی استان اصفهان استفاده شد. نتایج کاربرد روش حذف پیوستار در پیش‌بینی مقادیر سه کانی ایلیت، اسمکتیت و پالیگورسکیت از عدم توانایی این روش حکایت داشت. مقایسه دو روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی و حذف پیوستار در پیش‌بینی کانی‌های رسی خاک نشان داد که قابلیت روش رگرسیون حداقل

Archive of SID

www.SID.ir

مربعات جزئی بسیار بیشتر از حذف پیوستار است. علیرغم انتظار، مبنی بر کاربرد بخش کوچکتر و مهم طیف در پیش‌بینی یک کانی، حذف پیوستار و کاربرد یک ویژگی جذبی خاص نتوانست به طور قابل قبولی در پیش‌بینی کانی‌های خاک مؤثر باشد. درحالیکه روش حداقل مربعات جزئی تلاش می‌کند اطلاعات مهم در جهت پیش‌بینی یک ویژگی خاص را از تمام طیف استخراج نماید. بررسی علل عدم موفقیت روش طیف-سنجی در برآورد کانی‌های رسی خاک نشان داد که اختلاط هر یک از کانی‌های رسی با یکدیگر تأثیر چشمگیری بر موقعیت جذبی هر یک گذاشته و این مسئله در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک که اغلب اختلاط هر سه کانی وجود دارد و البته کانی‌های گچ و کربنات را نیز دارا می‌باشد، بطور شدید رخ داده و بر ویژگی جذبی هر کانی اثر می‌گذارد. نمونه‌های خاک در این مناطق چنان پیچیده شده‌اند که امکان کسب اطلاع از طیف‌ها به شدت سخت شده و پیش‌بینی مقادیر کانی‌ها با دقت کمی همراه است.

تشکر و قدردانی

کلیه مراحل اندازه‌گیری‌های طیفی، آنالیز و مدلسازی داده‌های طیفی در دانشگاه علوم کشاورزی سوئد انجام گرفته که بدینوسیله از همکاری‌های آن دانشگاه قدردانی می‌گردد. بعلاوه، از همکاری‌های دانشگاه پلی تکنیک کارتاخنای اسپانیا به منظور همکاری در جهت آنالیزهای XRD قدردانی می‌گردد. نمونه برداری و برخی آنالیزها با حمایت مالی دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شده است که بدینوسیله قدردانی می‌گردد.

فهرست منابع:

1. Ben-Dor, E., and A. Banin. 1990. Near-infrared reflectance analysis of carbonate concentration in soils. Appl. Spectrosc. 44: 1064-1069.
2. Bishop, J. L., C. M. Pieters, and J. O. Edwards. 1994. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. Clays Clay Miner. 42: 702-716.
3. Brown, G., and G. W. Brindley. 1984. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification, p. 305-361. In Brindley, G. W. and G. Brown (eds.). Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. Miner. Soc. London.
4. Churchman, G. J., P. G. Slade, P. G. Self, and L. J. Janik. 1994. Nature of interstratified kaolin-smectites in some Australian soils. Aust. J. Soil Res. 32: 805-822.
5. Clark, R. N. 1999. Spectroscopy of rock and minerals, principles of spectroscopy. p. 3-58. In Rencz, A. (ed.). Manual of Remote Sensing. John Wiley & Sons, New York.
6. Clark, R. N., T. V. V. King, M. Klejwa, G. A. Swayze, and N. Vergo.1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. J. Geophys. Res. 95: 12653-12680.
7. Esbensen, K. H. 2006. Multivariate data analysis. CAMO Software AS. 5th Edition. 589 Pages.
8. Farmer, V. C. and J. D. Russell. 1964. The infrared spectra of layer silicates. Spectrochimica Acta. 20: 1149-1173.
9. Guerrero, C., R. A. Viscarra Rossel, and A. M. Mouazen. 2010. Diffuse reflectance spectroscopy in soil science and land resource assessment. Geoderma 158: 1-2.
10. Hillier, S., M. J. Roe, J. S. Geelhoed, A. R. Fraser, J. G. Farmer, and E. Paterson. 2003. Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue. Sci. Total Environ. 308: 195-210.
11. http://www2.ostan-es.ir/Default.aspx?tabid=303
12. Hunt, G. R., J. W. Salisbury, and C. J. Lenhoff. 1971. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: IV. Sulphides and sulphates. Mod. Geol. 3: 1-14.
13. Jackson, M. L. 1979. Soil chemical analysis advanced course. 2nd Edition. University of Wisconsin, Madison, WI.

Archive of SID

www.SID.ir

14. Johns, W. D., R. E. Grim, and W. F. Bradley. 1954. Quantitative estimation of clay minerals by diffraction methods. J. Sed. Petrol. 24: 242-251.
15. Mulder, V. L., S. de Bruin, J. Weyermann, R. F. Kokaly, and M. E. Schaepman. 2013. Characterizing regional soil mineral composition using spectroscopy and geostatistics. Remote Sens. Environ. 139:415-429.
16. Mulder, V. L., M. Plötze, S. de. Bruin, M. E. Schaepman, C. Mavris, R. F. Kokaly, and M.Egli. 2013. Quantifying mineral abundances of complex mixtures by coupling spectral deconvolution of SWIR spectra (2.1–2.4 μm) and regression tree analysis. Geoderma 207-208: 279-290.
17. Post, J. L. and P. N. Noble. 1993. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites. Clays Clay Miner. 41: 639-644.
18. Sellitto, V.M., R.B.A. Fernandes, V. Barrón, and C. Colombo. 2009. Comparing two different spectroscopic techniques for the characterization of soil iron oxides: Diffuse versus bi-directional reflectance. Geoderma.149: 2-9.
19. Stenberg, B., R. A. Viscarra Rossel, A. M. Mouazen, and J. Wetterlind. 2010. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. p. 163-215. In Sparks, D. L. (ed.), Advances in Agronomy, Academic Press. Burlington.
20. Vendrame, P. R. S., R. L. Marchão, D. Brunet, and T. Becquer. 2012. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. Eur. J. Soil Sci. 63: 743-753.
21. Viscarra Rossel, R. A. 2011. Fine-resolution multiscale mapping of clay minerals in Australian soils measured with near infrared spectra. J. Geophys. Res. 116: 1-15.
22. Viscarra Rossel, R. A., R. N. McGlynn, and A. B. McBratney. 2006. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. Geoderma 137: 70-82.
23. Viscarra Rossel, R. A., S. R., Cattle, A. Ortega, and Y. Fouad. 2009. *In situ* measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. Geoderma 150: 253-266.
24. Williams, P. C. 2001. Implementation of near-infrared technology. p. 145-169. *In* P. Williams, P. C. and K. Norris, (eds.), Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists Inc., St. Paul, MN.
25. Yitagesu, F. A., F. van der Meer, H. van der Werff, and C. Hecker. 2011. Spectral characteristics of clay minerals in the 2.5–14 μm wavelength regions. Appl. Clay Sci. 53: 581-591.

Archive of SID

www.SID.ir

Capability and Limitations of Clay Minerals Estimation in Surface Soils of the Isfahan Province by Vis-NIR Spectroscopy

F. Khayamim[1], H. Khademi, and S. Ayoubi
Ph.D, Isfahan University of Technology; E-mail: f.khayamim@yahoo.com
Professor, Isfahan University of Technology; E-mail: hkhademi@cc.iut.ac.ir
Professor, Isfahan University of Technology; E-mail: ayoubi@cc.iut.ac.ir
Received: July, 2017 and Accepted: October, 2017

Abstract

Clay minerals constitute a fundamental fraction of soils and their quantitative information is important in soil management. Therefore, the objectives of this research were to evaluate the ability of vis-NIR spectroscopy to quantify the dominant clay minerals of soils and to determine the limitations of this approach. One hundred surface soil samples were collected from the Isfahan province. Semi-quantitative mineralogical analyses were performed by XRD. Soil spectral analyses were carried out by a field spectrometer using 350-2500 nm wavelength range. Partial least squares regression and continuum-removed spectra were used for modeling. Modeling by continuum-removed spectra could not precisely predict dominant clay minerals. Clay minerals estimation by partial least square regression was more accurate than continuum-removed spectra. It appears that mixing the clay fraction with each mineral (palygorskite, smectite and illite) significantly influences the special absorption features of mineral and makes it difficult to estimate clay minerals accurately. In arid and semi-arid regions, mineralogical diversity is high and the presence of gypsum and carbonates increases the complexity of the soil system. Therefore, information from spectra is difficult to obtain and clay minerals could not be accurately estimated.

Keywords: Palygorskite, Illite, Smectite, Partial least square regression, Continuum removed spectrum

Archive of SID

[1]. Corresponding author: Soil Science Department, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan. 84156-83111.

www.SID.ir