



19th Iranian Soil Science Congress
02-04 September, 2025



نوزدهمین کنگره علوم خاک ایران
۱۱ تا ۱۳ آذرماه ۱۴۰۴



۰۴۲۵۰-۳۲۰۳۱

مدیریت جامع نگر و هوشمند خاک و آب

Holistic and Smart Soil and Water Management

دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran



مقایسه برخی روش‌های تعیین کاتیون‌های تبادلی در خاک‌های آهکی

حمیدرضا رفیعی سربیزن^{۱*}، اعظم جعفری^۲، احمد حیدری^۳، کاظم زمانیان^۴

۱ و ۲- دانشگاه شهید باهنر کرمان، گروه علوم و مهندسی خاک؛ * Rafiee.84@gmail.com

۳- دانشگاه تهران، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، گروه علوم و مهندسی خاک

۴- مؤسسه علوم زمین، بخش علوم خاک، دانشگاه لایبنتس هانوفر، آلمان

چکیده

روش‌های متداول تعیین کاتیون‌های تبادلی مانند استات آمونیوم و کلرید آمونیوم ممکن است در خاک‌های آهکی به دلیل حل کردن کانی کلسیت، مقادیر کلسیم تبادلی را بیش‌ازحد برآورد کنند. این مطالعه به مقایسه عملکرد این روش‌ها با روش‌های جایگزین مانند کلرید پتاسیم می‌پردازد. کلسیم و منیزیم تبادلی شانزده نمونه خاک با مقادیر متفاوتی از کربنات کلسیم معادل از ۱/۵ تا ۶۳ درصد با استفاده از چهار عصاره‌گیر مختلف شامل استات آمونیوم یک مولار با pH=7، آمونیوم کلرید یک مولار با pH=7، پتاسیم کلرید یک مولار و پتاسیم کلرید یک مولار + تری اتانول آمین با pH=8.2 اندازه‌گیری شد. کاتیون‌های سدیم و پتاسیم تبادلی نیز با استفاده از روش استاندارد استات آمونیوم یک مولار تعیین گردید. برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها، از محلول استات سدیم یک مولار pH=8.2 استفاده شد. بدلیل حلالیت زیاد کانی کلسیت در استات آمونیوم و کلرید آمونیوم، مقدار کلسیم تبادلی نسبت به دو روش دیگر بیشتر بدست آمد، به طوری که درصد اشباع بازی با این روش‌ها به ترتیب ۳۱۳ و ۱۸۰ درصد محاسبه شد. مقایسه نتایج نشان داد که عصاره‌گیر KCl یک مولار با تولید مقادیر قابل اعتماد (اشباع بازی $\approx 104\%$) و اجتناب از حل کردن کربنات‌ها، برتری واضحی بر روش‌های مبتنی بر آمونیوم دارد. این مطالعه کاربرد روش KCl را به عنوان روشی قابل اطمینان برای خاک‌های آهکی تأیید می‌کند.

واژگان کلیدی: استات آمونیوم، اشباع بازی، تبادل کاتیونی، خاک‌های آهکی، پتاسیم کلرید

مقدمه

رس و هوموس، ذرات کلوئیدی خاک با سطح ویژه زیاد هستند. اکثر ذرات رس دارای بار الکتریکی منفی هستند، با این حال هیومیک اسید و فولویک اسید- اجزاء به لحاظ شیمیایی فعال هوموس- ممکن است دارای بار منفی یا مثبت باشند. بارهای منفی معمولاً توسط گروهی از یون‌های دارای بار مثبت (کاتیون‌ها) خنثی می‌شوند. به این کاتیون‌ها که به صورت الکترواستاتیکی روی سطح کلوئیدهای خاک نگه داشته می‌شوند، کاتیون‌های جذب سطحی شده گفته می‌شود (Weil and Brady, 2017). این کاتیون‌های جذب سطحی شده می‌توانند توسط کاتیون‌های دیگری از محلول خاک مبادله یا جایگزین شوند. این فرآیند جایگزینی به عنوان تبادل کاتیونی شناخته می‌شود و یون‌های درگیر در واکنش تبدالی را کاتیون‌های تبدالی می‌نامند (Weil and Brady, 2017). سرعت واکنش‌های تبادل کاتیونی تقریباً آبی و سریع است. برای حفظ حالت خنثی بودن الکتریکی خاک واکنش‌های تبادل کاتیونی در مقادیر اکی‌والان رخ می‌دهند. ظرفیت خاک‌ها برای نگهداشت (جذب سطحی) و تبادل کاتیون‌ها، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نامیده می‌شود. بنابراین، CEC یک اندازه‌گیری کمی از تمام کاتیون‌های جذب شده در سطح کلوئیدهای خاک است (Tan, 2005).

برهمکنش بین خصوصیات تبدالی خاک و سایر خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک، قابلیت دسترسی عناصر غذایی را کنترل می‌کند. Ca^{2+} ، Mg^{2+} و K^{+} از جمله عناصر غذایی ضروری و پرمصرف هستند و برهمکنش بین این کاتیون‌های بازی و سایر عناصر غذایی از جمله نیتروژن و فسفر برای سلامت و پایداری اکوسیستم‌ها ضروری است (Zhang et al., 2013). تعیین کاتیون‌های قابل تبادل در خاک‌های آهکی با مشکل انحلال کلسیت مواجه است. این انحلال هر چند جزئی موجب برآورد بیشتر کلسیم تبدالی می‌شود (Normandin, 1998). این برآورد بیش از حد می‌تواند منجر به تفسیر نادرست از ظرفیت تبادل کاتیونی، وضعیت حاصلخیزی خاک و محاسبه اشتباه درصد اشباع بازی شود که پیامدهای مستقیمی در ارزیابی کیفیت خاک، مطالعات رده‌بندی و ارائه راهکارهای مدیریتی صحیح دارد. هدف پژوهش حاضر، مقایسه چند عصاره‌گیر مختلف جهت تعیین کلسیم و منیزیم تبدالی خاک در مقایسه با استات آمونیوم به عنوان عصاره‌گیر رایج در اکثر مطالعات خاکشناسی و شناسایی بهترین عصاره‌گیر از بین عصاره‌گیرهای مورد بررسی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

شانزده نمونه خاک از افق‌های مختلف خاک‌رخ‌ها در جنوب کرمان با تنوعی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و به خصوص درصد متفاوتی از کربنات کلسیم معادل جهت آنالیزها استفاده شد. نمونه‌ها ابتدا هوا خشک و سپس از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. بافت خاک (درصد ذرات شن، سیلت و رس) با استفاده از روش هیدرومتر پس از پراکنده کردن نمونه‌ها به مدت یک شب در محلول ۵ درصد هگزامتافسفات سدیم تعیین شد (Carter and Gregorich, 2007). pH خاک در گل اشباع با استفاده از دستگاه pH متر مدل Jenway و هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع با دستگاه هدایت‌سنج (Jenway) اندازه‌گیری شد. کربن آلی خاک به روش اکسیداسیون تر در حضور دی‌کرومات پتاسیم- اسید سولفوریک (Nelson and Sommers, 1982) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با استفاده از استات سدیم در pH=8.2 تعیین شد (Bower et al., 1952). کربنات کلسیم معادل نمونه‌ها توسط روش تیتراسیون برگشتی تعیین شد (U. S. Salinity Laboratory Staff, USDA, 1954).

جهت تعیین کاتیون‌های تبدالی کلسیم و منیزیم از چهار عصاره‌گیر استات آمونیوم یک مولار با pH=7، کلرید آمونیوم یک مولار با pH=7، پتاسیم کلرید یک مولار و پتاسیم کلرید یک مولار+ تری اتانول آمین pH=8.2 استفاده شد. بدین صورت که ابتدا ۲/۵ گرم خاک توزین و در لوله‌های سانتریفیوژ مخروطی از جنس پلی‌اتیلن ریخته شد و سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول عصاره‌گیر طی دو مرحله و هر مرحله ۲۵ میلی‌لیتر به خاک افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از دستگاه شیکر تکان داده شدند و محلول رویی هر نمونه بعد از سانتریفیوژ به مدت ۵ دقیقه با دور ۱۵۰۰، درون ظروف پلی‌اتیلن ۶۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری گردید و غلظت کلسیم و منیزیم نمونه‌ها توسط روش کمپلکسومتری و تیتراسیون با EDTA ۰/۰۱ نرمال تعیین شد. برای تعیین سدیم و پتاسیم تبدالی نمونه‌ها از استات آمونیوم یک مولار با pH ۷ استفاده شد و غلظت آن‌ها با دستگاه فلیم‌فوتومتر قرائت شد. از آنجایی که غلظت کاتیون‌های موجود در محلول‌های جمع‌آوری شده از هر کدام از عصاره‌گیرها شامل مجموع کاتیون‌های تبدالی و محلول است، بنابراین غلظت بخش محلول کاتیون‌ها با استفاده از آب مقطر تعیین شد و از غلظت تعیین شده توسط عصاره‌گیرها کم شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها

خلاصه آماری خصوصیات خاک‌ها از جمله حداقل، حداکثر و میانگین در جدول ۱ آورده شده است. pH خاک‌ها از ۷/۳۲ تا ۸/۲۲ متغیر است و به طور متوسط ۷/۸۷ می‌باشد. بنابراین، خاک‌ها دارای واکنش قلیایی هستند. میانگین ویژگی‌های فیزیکی از جمله رس، سیلت و شن به ترتیب ۲۰/۲، ۲۸/۳ و ۵۱/۵ می‌باشد. کربنات کلسیم معادل خاک‌ها دارای تنوعی از ۱/۵ تا ۶۳ درصد است. حداکثر هدایت الکتریکی خاک‌ها ۲/۹۷ میلی زیمنس بر سانتی‌متر است و در گروه خاک‌های غیرشور قرار دارند. میزان گچ در نمونه‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت که همه نمونه‌ها فاقد گچ بودند.

جدول ۱- خلاصه آماری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

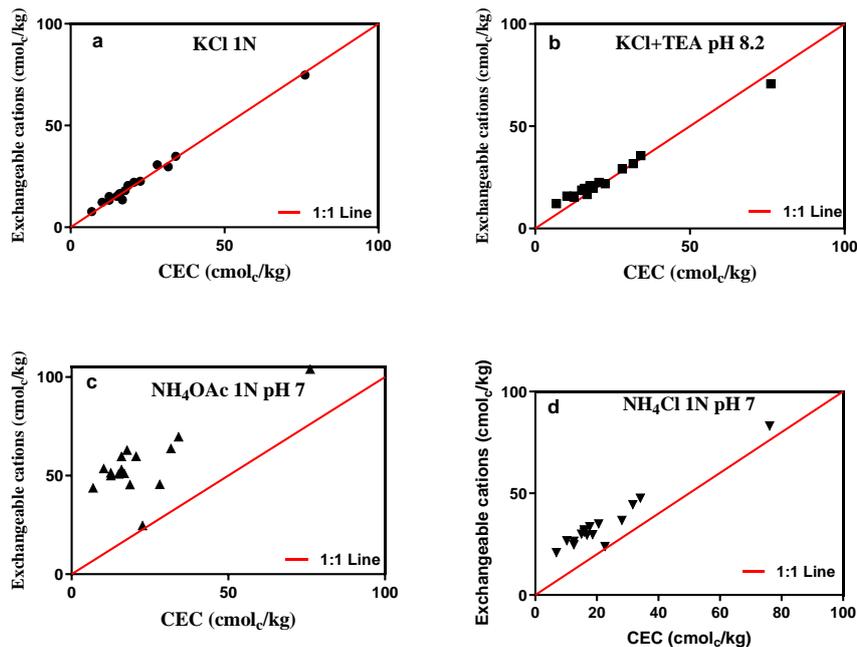
Soil properties	Minimum	Maximum	Mean
EC (mS/cm)	0.28	2.97	0.95
pH	7.32	8.22	7.87
SOC (%)	0.10	1.87	0.61
CaCO ₃ equivalent (%)	1.50	63.3	20.1
CEC (cmol+/kg)	6.78	72.7	22.3
Sand (%)	9.00	79.0	51.5
Clay (%)	5.40	49.4	20.2
Silt (%)	11.6	41.6	28.3

ارتباط بین CEC و کاتیون‌های تبادلی عصاره‌گیری شده

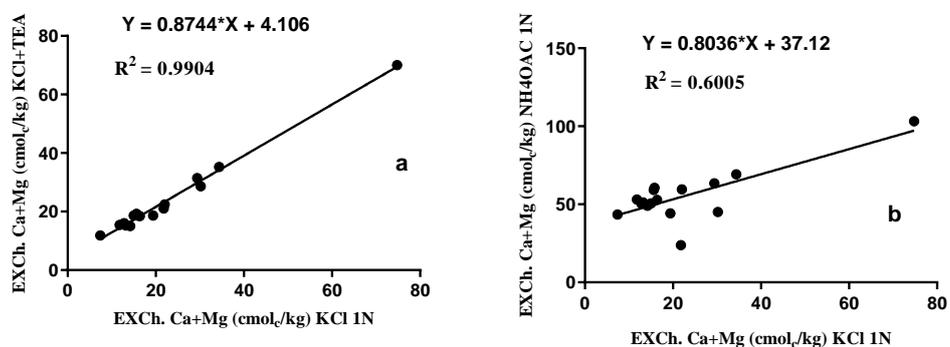
شکل ۱ ارتباط بین ظرفیت تبادل کاتیونی تعیین شده با استات سدیم یک مولار 8.2 pH و کاتیون‌های تبادلی اندازه‌گیری شده با روش‌های مختلف را نشان می‌دهد. با افزایش pH درصد مکان‌های تبادلی موجود در سطح کلئیدهای خاک که با کاتیون‌های بازی Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، K^+ و Na^+ اشباع شده‌اند افزایش می‌یابد، به طوری که در pH ۵-۵/۵ حدود ۷۰٪ مکان‌های تبادلی توسط کاتیون‌های بازی اشباع می‌شود و در pH ۷-۸ تقریباً ۱۰۰٪ مکان‌های تبادلی با کاتیون‌های بازی اشباع می‌شود (Weil and Brady, 2017). همانطور که ملاحظه می‌شود، مقدار کاتیون‌های کلسیم و منیزیم تبادلی عصاره‌گیری شده با استات آمونیوم یک مولار (NH₄OAc 1N) و آمونیوم کلرید یک مولار (NH₄Cl) برآورد بیشتری نسبت به دو روش دیگر نشان داده‌اند. مقادیر کاتیون‌های تبادلی اندازه‌گیری شده با پتاسیم کلرید یک نرمال (KCl 1N) و پتاسیم کلرید+تری اتانول آمین 8.2 pH در مقابل CEC روی خط 1:1 قرار گرفته است و نشان‌دهنده برآورد بهتر کاتیون‌های تبادلی می‌باشد.

شکل ۲ رابطه رگرسیونی بین کاتیون‌های کلسیم و منیزیم تبادلی بدست آمده بین عصاره‌گیرهای استات آمونیوم، پتاسیم کلرید و پتاسیم کلرید+تری اتانول آمین را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که مقادیر بدست آمده با عصاره‌گیرهای پتاسیم کلرید و پتاسیم کلرید+تری اتانول آمین 8.2 pH (شکل ۲-a) با داشتن ضریب تبیین ۰/۹۹ همبستگی زیادی با یکدیگر دارند و تفاوت بسیار زیادی بین مقادیر آنها وجود ندارد.

پارامترهای مربوط به روابط رگرسیونی خطی بین CEC و کاتیون‌های تبادلی عصاره‌گیری شده بوسیله هر کدام از عصاره‌گیرها در جدول ۲ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که پتاسیم کلرید یک مولار و پتاسیم کلرید+تری اتانول آمین بالاترین میزان ضریب تبیین و کمترین میزان خطای استاندارد تخمین را دارند.



شکل ۱- رابطه بین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و مجموع کاتیون‌های بازی تبدالی اندازه‌گیری شده با روش‌های مختلف عصاره‌گیری؛ (a) پتاسیم کلرید یک نرمال، (b) پتاسیم کلرید یک نرمال به علاوه تری اتانول آمین، (c) استات آمونیوم یک نرمال و (d) کلرید آمونیوم یک نرمال. خط ممتد قرمز رنگ نشان دهنده خط ۱:۱ است.



شکل ۲- مقایسه KCl با KCl+TEA و NH4OAc جهت تخمین مقادیر کلسیم و منیزیم تبدالی.

جدول ۲- پارامترهای مربوط به روابط رگرسیونی خطی بین ظرفیت تبادل کاتیونی و عصاره‌گیرهای مختلف برای تخمین مقدار کاتیون‌های تبدالی.

Extractants	Equation	R square	SEE*	P value
KCl 1N	$Y = 0.9656 * X + 1.229$	0.9907	1.573	<0.0001
KCl+TEA pH 8.2	$Y = 0.8571 * X + 5.010$	0.9909	1.375	<0.0001
NH ₄ OAc 1N pH 7	$Y = 0.7951 * X + 37.84$	0.6076	10.72	0.0004
NH ₄ Cl 1N pH 7	$Y = 0.8826 * X + 15.09$	0.9438	3.612	<0.0001

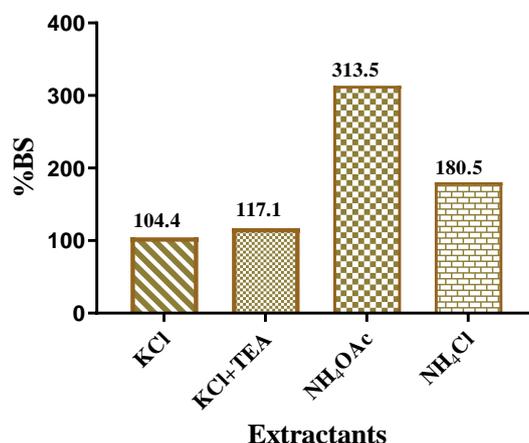
* Standard Error of the Estimate

تعیین درصد اشباع بازی خاک‌ها

اشباع بازی (BS) نشان‌دهنده درصدی از CEC است که توسط بازهای تبادلی اشغال شده است و مطابق معادله زیر بدست می‌آید.

$$\%BS = \frac{(Ca + Mg + K + Na)}{CEC} \times 100$$

بسته به pH خاک، اشباع بازی ممکن است بخشی از CEC یا تقریباً برابر با CEC باشد. در کل، اگر pH خاک کمتر از ۷ باشد، اشباع بازی کمتر از CEC است. در pH بالاتر از ۷، سطح کانی‌های رسی خاک و مواد آلی (هوموس) توسط کاتیون‌های بازی اشغال شده است و بنابراین، اشباع بازی برابر با CEC است (Weil and Brady, 2017). شکل ۳ میانگین درصد اشباع بازی بدست آمده توسط هر کدام از عصاره‌گیرها را نشان می‌دهد. عصاره‌گیر KCl با داشتن درصد اشباع بازی ۱۰۴/۴ درصد کمترین مقدار و استات آمونیوم با ۳۱۳/۵ درصد بیشترین مقدار درصد اشباع بازی را دارند. بنابراین، می‌توان گفت که عصاره‌گیر KCl صحت بهتری نسبت به سایر عصاره‌گیرها در تعیین کاتیون‌های تبادلی بازی دارد.



شکل ۳- میانگین درصد اشباع بازی تعیین‌شده بوسیله عصاره‌گیرهای مختلف.

نتیجه‌گیری

چهار عصاره‌گیر مختلف برای تعیین میزان کاتیون‌های تبادلی کلسیم و منیزیم در خاک‌های آهکی مورد استفاده قرار گرفت. روش استاندارد استات آمونیوم یک مولار با pH 7 بدلیل حل کردن بخشی از کانی کلسیت یا دولومیت موجود در خاک‌های آهکی، مقدار کلسیم و منیزیم تبادلی اندازه‌گیری شده را در این خاک‌ها بیشتر از واقعیت برآورد می‌کند. در میان روش‌های مورد بررسی، پتاسیم کلرید یک مولار به دلیل سادگی کاربرد، هزینه کمتر و همچنین داشتن میزان اشباع بازی نزدیک‌تر به ظرفیت تبادل کاتیونی (در مقایسه با روش‌های مبتنی بر آمونیوم) و بدون افزودن معرف اضافی در مقایسه با (KCl+TEA)، به عنوان روشی دقیق و عملی برای تعیین کلسیم و منیزیم تبادلی در خاک‌های آهکی توصیه می‌شود.

فهرست منابع

- Bower, C. A., Reitemeier, R. F., and Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil science*, 73(4), 251-262.
- Carter, M. R., and Gregorich, E. G. (2007). *Soil sampling and methods of analysis*. CRC press. Handbook no. 60. L. A. Richards (ed.) U.S. Government printing office Washington, D. C. 20402.
- Nelson, D. W., and Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 961-1010.
- Normandin, V., Kotuby-Amacher, J., and Miller, R. O. (1998). Modification of the ammonium acetate extractant for the determination of exchangeable cations in calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(11-14), 1785-1791.
- Tan, K. H. (2005). *Soil sampling, preparation, and analysis*. CRC press.
- Thomas, G. W. (1983). Exchangeable cations. *Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties*, 9, 159-165.
- U. S. Salinity Laboratory Staff, USDA. 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. USDA
- Weil, R. R. and Brady, N. C. *The Nature and Properties of Soils*, 15th Edition ,.. Pearson Press, Upper Saddle River NJ, 2017. 1086.
- Zhang, Y., Xu, Z., Jiang, D., and Jiang, Y. (2013). Soil exchangeable base cations along a chronosequence of *Caragana microphylla* plantation in a semi-arid sandy land, China. *Journal of Arid Land*, 5(1), 42-50.

Comparison between some methods for the determination of exchangeable cations in calcareous soils

Hamid Reza Rafiei-Sarbijan¹, Azam Jafari², Ahmad Heidari³, Kazem Zamanian⁴

1,2- Department of Soil Science, Shahid Bahonar University of Kerman

3- Soil Science Department, University of Tehran, Karaj

4- Institute of Earth System Sciences, Section Soil Science, Leibniz University of Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 8 30419 Hannover, Germany

Abstract

Common methods for determining exchangeable cations, such as ammonium acetate and ammonium chloride, may overestimate exchangeable calcium values in calcareous soils due to the dissolution of the calcite mineral. This study compares the performance of these methods with alternative methods like potassium chloride. Exchangeable calcium and magnesium in sixteen soil samples with varying calcium carbonate equivalent values (ranging from 1.5% to 63%) were measured using four different extractants: 1M ammonium acetate (pH=7), 1M ammonium chloride (pH=7), 1M potassium chloride, and 1M potassium chloride + triethanolamine (pH=8.2). Exchangeable sodium and potassium cations were also determined using the standard 1M ammonium acetate method. The cation exchange capacity (CEC) of the samples was determined using a 1M sodium acetate solution (pH=8.2). Due to the high solubility of the calcite mineral in ammonium acetate and ammonium chloride, the measured exchangeable calcium was higher compared to the other two methods, resulting in calculated base saturation percentages of 313% and 180%, respectively. Comparison of the results revealed the clear superiority of the 1M KCl extractant, which produced reliable values (base saturation \approx 104%) and avoided carbonate dissolution. This study confirms the applicability of the KCl method as a reliable technique for calcareous soils.

Keywords: Ammonium acetate, Base saturation, Cation exchange, Calcareous soils, Potassium chloride