

کاربرد روش جدید اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی^۱ در بعضی خاکهای خوزستان*

بیژن نقشینه پور^۲

روش معمول برای اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی خاکهای آهکی و گچی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و با در نظر گرفتن محدودیتهای موجود روش جدید پیشنهاد شده برای اینگونه خاکها مورد آزمایش گذاشته شد. نمونهها از عمق سطحی ۵ پروفیل خاک از مناطق مختلف خوزستان محتوی مقادیر بسیار زیاد آهک و میزان متغیر گچ برداشته شد و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با روش جدید اندازه گیری و نتایج آزمایش با ارقام موجود که طبق روش معمول بدست آمده بود مقایسه گردید. نتایج نشان میدهند که روش جدید با مقایسه با روش معمول در خاکهای مطالعه شده رضایتبخش نبوده و ارقام صحیح و قابل انتظار به دست نمیدهد.

مقدمه و هدف

در خوزستان کلیه خاکهای مورد مطالعه و بررسی شده دارای مقادیر زیادی آهک و در مواردی گچ هستند. اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی اینگونه خاکها بنا بر ویژگیهای شیمیائی آنها بدون اشکال نبوده و اتخاذ یک روش اندازه گیری مناسب همواره مورد نظر میباشد. روشی که بطور معمول در اینگونه خاکها بکار برده میشود روش استات سدیم (۱) است که همانطوریکه در ذیل بطور مشروح مورد تجزیه و تحلیل قرار میگیرد عاری از هرگونه نقصی نیست. اخیراً "روش جدیدی برای اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی خاکهای آهکی و گچی توسط پل میو و رودز (۹) پیشنهاد شده که نتایج آن رضایتبخش بوده است. هدف از انجام این مطالعه بررسی کاربرد روش جدید و مقایسه آن با روش استات سدیم برای خاکهای خوزستان میباشد.

* تاریخ دریافت ۵۸/۹/۱۷، تاریخ پذیرش ۵۹/۳/۱۰

۱-Cation Exchange Capacity یا بطور اختصار CEC

۲- دانشیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی، دانشگاه جندی شاپور - اهواز

تحلیلی از روشهای اندازه گیری

روشهای مختلف اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی خاک معمولا " براساس سه مرحله اشباع نمودن کلوئیدی خاک توسط یک کاتیون ویژه، دفع محلول اشباع کننده اضافی و بالاخره استخراج و اندازه گیری کاتیون ویژه در عصاره خاک میباشند. نتایج اندازه گیری برحسب روش اتخاذ شده تغییر مینماید، زیرا در مراحل اشباع نمودن، شستشوی خاک و استخراج عوامل گوناگونی دخالت داشته و اثر متقابل بین عوامل فوق و مواد متشکله خاک وجود دارند (۳، ۵، ۶، ۷، ۱۰، ۱۱). انحلال کربناتها بویژه کربنات کلسیم و همچنین گچ یا سولفات کلسیم در حین اندازه گیری مشکلاتی را در تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها دارای مواد آهکی و گچی بوجود میآورند. گرچه روشهای مختلفی برای اینگونه خاکها ابداع گردیده (۲، ۴، ۸، ۱۲)، ولیکن اکثرا " مناسب هر دو نوع خاکهای آهکی و گچی نبوده و یا اینکه روشهای پیشنهاد شده پرزحمت و مستلزم صرف وقت زیاد و بنابراین برای آزمایشهای معمول خاکشناسی غیر عملی میباشند.

متداولترین طریق اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی برای خاکهای آهکی روش استاندارد (۱) می باشد. روش فوق از سه مرحله تشکیل شده است:

(۱) اشباع نمودن سطح تبادل کلوئیدهای خاک توسط سدیم با چهار بار اضافه نمودن محلول استات سدیم یک نرمال ($pH = 8/2$)، (۲) شستشوی خاک و دفع محلول استات سدیم اضافی با سه بار اضافه نمودن الکل اتانول ۹۵ درصد، و (۳) جایگزین نمودن سدیم تبدالی و استخراج آن توسط سه بار اضافه نمودن محلول استات آمونیوم یک نرمال با اسیدیتة خنثی و بالاخره تعیین غلظت سدیم در عصاره خاک.

ویژگیها و نقایص روش فوق اخیرا " توسط پل میو و رودز (۹) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته که خلاصه ای از این بررسی با تعیین منابع خطا در هر مرحله اندازه گیری بشرح زیر ارائه میگردد:

الف، مرحله اشباع نمودن خاک - بعلت قابلیت انحلال سولفات کلسیم (۳۱ میلی اکیوالنت در لیتر) و کربنات کلسیم (۱/۵ میلی اکیوالنت در لیتر) در محلول اشباع کننده استات سدیم^۱، مقدار کلسیمی که از ترکیبات فوق محلول و فعال میگردد با یون

۱- مقدار ناچیزی کانیهای سیلیکاتی نیز در استات سدیم قابل حل شدن میباشند.

سدیم برای مکانهای تبادلی در سطح کلوئیدهای خاک رقابت نموده و بنابراین اشباع شدن خاک بطور کامل انجام نمیگیرد. این منبع خطا باعث کاهش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک میگردد.

ب، مرحله شستشوی خاک - در این مرحله چهار منبع خطا احتمالا^۱ وجود دارد:

- ۱- رها شدن سدیم جذب سطحی شده^۱ یا تبادلی از طریق هیدرولیز.
- ۲- مقداری از سدیم جذب سطحی شده توسط سایر کاتیونها بویژه مقدار کلسیمی که از طریق انحلال کربنات کلسیم و سولفات کلسیم و سیلیکاتها آزاد و فعال میگردد قابل جایگزین و خارج شدن از خاک میباشد.
- ۳- مقداری از کلوئیدهای خاک بویژه ذرات بسیار ریز رس و کلوئیدهای آلی ممکن است در مرحله سانتریفیوژ نمودن و دور ریختن قسمت مایع خاک از دست بروند و این امر بخصوص در مراحل نهائی شستشوی خاک هنگامیکه غلظت املاح محلول خاک کاهش یافته و ذرات خاک شروع به پراکنده شدن^۲ مینمایند محسوس تر و پراهمیت تر میگردد.

۴- مقداری یون سدیم ممکن است بعلت عدم شستشوی کافی در خاک باقی بماند و در مرحله بعدی یعنی جایگزین شدن سدیم توسط آمونیوم رها گشته و جزو سدیم تبادلی محسوب گردد.

در کلیه موارد ۱، ۲ و ۳ خطای ایجاد شده در حین اندازه گیری رقم ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را کاهش میدهد.

ج، مرحله جایگزین شدن سدیم توسط آمونیوم - در این مرحله دو منبع خطا میتواند احتمالا^۳ وجود داشته باشد:

- ۱- در بعضی خاکهای حاوی رس ورمیکولیت^۳ و رسهای میکائی تخریب یافته^۴، امکان تثبیت آمونیوم در فضای بین لایه ای رسها و بسته شدن لایه های قابل انبساط این نوع رسها میباشد. نتیجتا^۳ مقداری از سدیم قابل تبادل استخراج نگردیده و در اندازه گیری منظور نمیشود. وقوع این پدیده ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را کاهش میدهد.
- ۲- در بعضی خاکها مقداری سدیم غیرقابل تبادل که در ساختمان کانیهای

۱- disperse

۱- adsorbed

۲- weathered

۳- vermiculite

خاصی از قبیل زئولیت^۱ و یا فلدسپارها موجود است که میتواند توسط یون آمونیوم آزاد گردد. در چنین مواردی ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رقم کاذب بزرگی را نشان میدهد.

همانطوریکه بطور ضمنی اشاره شد، بکاربردن روش استات سدیم در خاکهای دارای گچ بعلت حل شدن مقدار قابل ملاحظه‌ای سولفات کلسیم در مرحله اشباع شدن و شستشوی خاک جایز نمیشد. بنابراین با در نظر گرفتن کلیه نارسائیهایی موجود در روش فوق، روش جدیدی توسط پلمیو و رودز (۹) پیشنهاد و به مرحله اجراء گذاشته شد. روش جدید شامل دو مرحله بدون احتیاج به انجام مرحله شستشو با الکل بوده و هدف، حذف نمودن کلیه منابع خطا در حین اندازه‌گیری میباشد. نتایج بدست آمده توسط این روش و روش استاندارد استات سدیم در خاکهای منطقه کالیفرنیا که به آنها مقادیر معتدله‌ی کربنات کلسیم و سولفات کلسیم اضافه شده بود و یا اینکه مواد بطور طبیعی در نمونه خاکها یافت میشد نشان میدهد که در کلیه موارد رقم CEC تعیین شده با روش جدید بزرگتر از روش استات سدیم میباشد. بنابراین محققین فوق چنین نتیجه گرفتند که روش جدید بسیاری از خطاهای آزمایشی ذکر شده را برطرف نموده و میتوان این روش را بجای روش استات سدیم با دقت، سهولت، و مزیت بیشتری در اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی خاکهای آهکی و گچی مناطق خشک بکار برد.

روش آزمایش

در روش پیشنهاد شده چنین ذکر شده است که در صورتیکه هدایت الکتریکی عصاره اشباع بیش از ۲ میلی موز بر سانتیمتر باشد، خاک را بایستی در ابتدا آبشویی نمود.

خاکهای مورد مطالعه اکثراً "چنین حالتی داشته لذا شستشوی مقدماتی خاک توسط آب مقطر بشرح زیر انجام گرفت:

نمونه‌های خاک از لایه‌های سطحی از پنج منطقه خوزستان انتخاب گردیدند. مقدار ۵ گرم خاک خشک کوبیده شده و از الک ۲ میلیمتر عبور داده شده توزین و به لوله سانتریفیوژ منتقل گردید. جهت شستشوی خاک ۳۳ میلی لیتر آب مقطر اضافه گردیده و بعد از بهم زدن بمدت ۵ دقیقه، نمونه خاک در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و

قسمت مایع خاک دور ریخته شد. سپس ۳۳ میلی لیتر از محلول اشباع کننده شامل ترکیبی از استات سدیم ۰/۴ نرمال و کلرور سدیم ۰/۱ نرمال در اتانول ۶۰ درصد ($pH = 8/2$) اضافه شد و عمل بهم زدن، سانتریفیوژ کردن و دور ریختن قسمت مایع به ترتیبی که در مرحله شستشوی خاک ذکر شد انجام گردید. عمل فوق برای سه بار دیگر تکرار شد. بعد از اتمام مرحله اشباع نمودن خاک، مقدار ۳۳ میلی لیتر محلول نیترات منیزیم یک نرمال ($pH = 7$) به نمونه خاک اضافه و بعد از بهم زدن و سانتریفیوژ نمودن قسمت مایع یا عصاره خاک در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری بدقت جمع آوری گردید. عمل فوق دو بار تکرار و در هر مرحله عصاره خاک به قسمت‌های قبلی در بالن ژوژه افزوده شد. حجم عصاره خاک با اضافه نمودن نیترات منیزیم در ۱۰۰ میلی لیتر تنظیم گردید و بعد از مخلوط نمودن، عصاره خاک مورد تجزیه شیمیائی قرار گرفت. غلظت سدیم در عصاره خاک توسط فلیم فتومتر و غلظت کلرور از طریق تیتراسیون توسط نیترات نقره با استفاده از معرف کرمات پتاسیم تعیین گردیدند. همچنین نسبت سدیم به کلرور در محلول اشباع کننده بطریق روشهای فوق مشخص شد. آزمایش در سه تکرار برای هر نمونه خاک انجام گرفت. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک بشرح زیر محاسبه گردید:

$$CEC = (Na_t - Na_{sol}) \times \frac{100}{1000} \times \frac{100}{\text{گرم وزن خاک خشک}}$$

(میلی اکیوانت در ۱۰۰ گرم خاک)

$$= Na_t - (Cl_t \cdot Na/Cl) \times \frac{100}{1000} \times \frac{100}{\text{گرم وزن خاک خشک}}$$

که مفهوم علائم فوق بقرار زیر میباشد:

Na_t = غلظت سدیم کل (سدیم جذب شده و سدیم باقیمانده در محلول) پس از رسیدن خاک بحالت تعادل با محلول اشباع کننده برحسب میلی اکیوانت در لیتر.

Na_{sol} = غلظت سدیم محلول یا باقیمانده در عصاره خاک برحسب میلی اکیوانت در لیتر.

Na/Cl = نسبت غلظت سدیم به کلرور در محلول اشباع کننده.

نتایج و بحث

بعضی از خصوصیات خاکهای منطقه خوزستان که مورد آزمایش قرار گرفتند به قرار زیر میباشد (جدول ۱):

جدول ۱- بعضی از خصوصیات خاکهای مطالعه شده منطقه خوزستان

نمونه خاک (عمق صفر تا ۲۰ سانتیمتر)	درصد اشباع خاک	pH (۱:۱) در آب	EC عصاره اشباع (میلی موزبر سانتیمتر)	درصد مواد آهکی	درصد گچ	CEC خاک طبق روش استات سدیم (میلی اکیوالنت در ۱۰۰ گرم)
قریه رامین	۳۸	۷/۵	۶۱/۵	۳۹	۱۲/۲	۱۱/۳
دیمچه	۳۶	۷/۹	۳/۵	۴۰	۲/۱	۸/۴
هفت تپه	۳۴	۸/۱	۲/۴	۳۹	۳/۳	۸/۳
صفی آباد	۴۹	۷/۹	۱/۷	۳۷	۱/۰	۱۳/۷
دانشگاه	۴۷	۷/۵	۱۸/۷	۳۹	۲/۰	۱۴/۴

همچنین میانگین ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها طبق روش جدید که طی دو بار آزمایش هر بار در سه تکرار بدست آمده است در جدول ۲ ارائه گردیده است:

جدول ۲- میانگین ارقام ظرفیت تبادل کاتیونی خاکهای منطقه خوزستان طبق روش پیشنهاد شده توسط ماریوپلمیو و رودز.

نمونه خاک	Na_t (me/1)	Cl_t (me/1)	Na_{sol} (me/1)	CEC (me/100g)
قریه رامین	۱۳/۸	۲/۹	۱۲/۵	۲/۶
دیمچه	۱۴/۸	۲/۸	۱۲/۱	۵/۴
هفت تپه	۱۶/۸	۳/۱	۱۳/۳	۷/۰
صفی آباد	۱۲/۱	۲/۵	۱۰/۶	۳/۰
دانشگاه	۱۰/۹	۲/۴	۱۰/۳	۱/۲

۱- $Na_{sol} = Cl_t \times Na/Cl$ و در محلول اشباع کننده برابر با $4/3$ تعیین گردید.

نتایجی که طی یک سری آزمایشهای اولیه بدست آمد نوسانات زیادی در ارقام ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها نشان داده و در اکثر موارد نه تنها ارقام طبق روش جدید بزرگتر از روش معمول استات سدیم نبوده بلکه بجز چند مورد استثنا بقیه منفی بودند. چنین تصور میرفت که میزان آبشویی اولیه خاک توسط آب مقطر کافی نبوده و بعلت وجود املاح محلول تعادل بین کلوئیدی خاک و محلول اشباع کننده حاصل نگردیده است. جهت حصول اطمینان بیشتر و یکنواخت نمودن میزان آبشویی خاکها، در مورد کلیه نمونه ها شستشوی خاک تا مرحله ای ادامه یافت که در حین سانتریفیوژ نمودن عمل ته نشینی بخوبی صورت نگرفته و ذرات خاک تمایلی به پراکنده شدن نشان میدادند. در این حالت ۵ میلی لیتر از محلول اشباع کننده به خاک اضافه شده و با سانتریفیوژ نمودن مجدد ته نشینی کامل بدون از دست دادن ذرات خاک بدست آمده و مرحله بعدی یعنی اشباع نمودن خاک آغاز گردید. روال فوق یعنی آبشویی تا آستانه پراکنده شدن ذرات خاک برای کلیه نمونه ها رعایت شد. دفعات آبشویی برای نمونه های خاک بین یک تا سه بار بستگی به مقدار املاح محلول یا هدایت الکتریکی عصاره اشباع تفاوت میکرد. نتایجی که در جدول ۲ ارائه گردیده حاصل آبشویی کامل خاکها طبق ضابطه فوق میباشد. همانطوریکه ارقام نشان میدهند در مورد کلیه نمونه خاکها ظرفیت تبادل کاتیونی خیلی کمتر از روش معمول استات سدیم میباشد. فقط در مورد خاک هفت تپه رقم ۷/۲ میلی اکیوالنت در ۱۰۰ گرم تشابه نسبتا " نزدیکی با رقم ۸/۲ میلی اکیوالنت در ۱۰۰ گرم روش استات سدیم داشت. در اکثر نمونه ها تفاوت فاحشی بین تکرارها وجود داشته و حتی در مواردی ارقام منفی بدست آمد. گرچه اتخاذ یک شیوه یکنواخت برای آبشویی خاکها تا حدی نتایج آزمایش را رضایتبخش تر نمود و تعدد ارقام منفی را کاهش داد ولیکن مسئله کلی یعنی کم بودن ارقام ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها باقی ماند.

بنابر آنچه مشاهده شد میتوان چنین استنباط نمود که روش جدید ماریوپلمیو و رودز برای اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی خاکهای گچی و آهکی در خاکهای بررسی شده منطقه خوزستان نه تنها ارقام بالاتری نسبت به روش معمول استات سدیم بدست نمیدهد بلکه طبق شرایط این آزمایش نتایج آن صحیح و رضایتبخش نبوده و بکار بردن آن تا روشن شدن کلیه جوانب امر فعلا " توصیه نمیگردد.

خاکهاییکه توسط پلمیو و رودز مورد بررسی قرار گرفتند همگی آهکی و گچی بوده و لیکن درصد کربنات کلسیم آنها در مقایسه با خاکهای مطالعه شده کمتر میباشد.

میزان کربنات کلسیم در نمونه خاکهای کالیفرنیا از حداقل ۵% تا حداکثر ۲۸ درصد با میانگین تقریباً " ۱۰ درصد نوسان مینمایند. در مواردیکه خاک دارای مواد آهکی کمی است افزایش در رقم ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با روش جدید مشاهده میگردد ولیکن با ازدیاد در میزان کربنات کلسیم خاک تفاوت چندانی بین ظرفیت تبادل کاتیونی با روش جدید و روش معمول استات سدیم یافت نمیگردد. در خاکهای منطقه خوزستان که روش جدید بکار برده شد درصد کربنات کلسیم خاکها بطور یکنواخت با میانگین ۳۸ درصد بالا میباشد. بنابراین شاید بتوان وفور مواد آهکی در این نوع خاکها را بعنوان یک عامل در نتیجه ندادن روش جدید تلقی نمود. چنین تصور میشود که غلظت محلول اشباع کننده که تقریباً " نصف غلظت معمول در روش استات سدیم میباشد نمیتواند با وجود مقادیر بسیار زیاد کربنات کلسیم در محیط خاک سطح کلوئیدهای خاک را بطور یکنواخت و کامل اشباع نموده و بنابراین هیچگاه تعادل شیمیائی بین سطح فعال خاک و محلول اشباع کننده برقرار نگردیده و نتیجتاً " ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رقم کوچک و حتی منفی میگردد. بدون شک اثبات فرض فوق مستلزم مطالعات بیشتر روی خاکهای منطقه و خارج از منطقه خوزستان میباشد. امید است که گزارش این بررسی انگیزه ای برای ادامه چنین مطالعاتی را بوجود آورد.

تشکر

بدینوسیله از همکاری آقای علیرضا افتخار در گردآوری خصوصیات شیمیائی خاکها و همچنین از زحمات خانم کتانی و آقایان دهدشتی و کجباف که سهم عمده ای در انجام آزمایشها داشتند قدردانی میگردد.

منابع مورد استفاده

1. Bower, C. A., R. F. Reitemeier, and M. Fireman. 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Sci.* 73:251-261.
2. Carpena, O., A. Law, and K. Vahtras. 1972. Determination of exchangeable cations in calcareous soils. *Soil Sci.* 113:191-199.
3. Frink, C. R. 1964. The effect of wash solvents on cation-exchange measurements. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28:506-511.
4. Garman, M., and P. R. Messe. 1975. Cation exchange capacity of gypsum soils. *Plant Soil* 42:477-480.
5. Okazaki, R., M. W. Smith, and C. D. Moodie. 1962. Development of a cation-exchange-capacity procedure with few inherent errors. *Soil Sci.* 93:343-349.
6. Okazaki, R., M. W. Smith, and C. D. Moodie. 1963. Hydrolysis and salt-retention errors in conventional cation-exchange-capacity procedures. *Soil Sci.* 96: 205-209.
7. Okazaki, R., M. W. Smith, and C. D. Moodie. 1964. Some problems in interpreting cation-exchange-capacity data. *Soil Sci.* 97:202-208.

8. Papanicalaou, E. P. 1976. Determination of cation exchange capacity of calcareous soils and their percent base saturation. *Soil Sci.* 121:65-71.
9. Polmeio, M., and J. D. Rhoades. 1977. Determining cation exchange capacity: A new procedure for calcareous and gypsiferous soils. *Soil Sci. Am. J.* 41:524-528.
10. Rich, C. L. 1962. Removal of excess salt in cation exchange capacity determinations. *Soil Sci.* 93:87-94.
11. Smith, M. W., C. D. Moodie, R. Okazaki, and N. Ellsworth. 1966. Hydrolysis and salt-retention errors in conventional cation exchange capacity procedures: 2. *Soil Sci.* 102:94-106.
12. Yaalon, Dan M., J. Van Schuylenborgih, and S. Stager. 1962 The Determination of cation-exchange characteristics of saline and calcareous soils. *Neth. J. Agric. Sci.* 10(3-Aug.):217-222.