

## روش جدیدی برای تعیین مقدار کربناتهای خاک

حسن توفیقی

دانشیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش مقاله ۸۱/۵/۲

### خلاصه

روشهای متفاوتی برای اندازه‌گیری کربناتهای خاک ارائه گردیده است، ولی هیچ یک از آنها به عنوان روش برتر در سطح جهان شناخته نشده است. لذا کوشش برای یافتن روشهای جدید و بهتر هنوز ادامه دارد. در این مطالعه روش جدیدی بر اساس هدایت سنجی ارائه گردید. این روش جهت ارزیابی با دو روش مشهور خنثی‌سازی اسیدوکلسیمتر فشاری مورد مقایسه قرار گرفت. برای انجام این کار ۴۸ نمونه خاک که از لحاظ بافت، درصد ماده آلی، CEC، درصد گچ، EC، pH و درصد کربناتها متفاوت بودند از بین تعداد زیادی خاک که از نقاط مختلف ایران جمع‌آوری شده بود، انتخاب گردید. در این بررسی روش کلسیمتر فشاری به دلیل دقت بیشتر به عنوان روش مرجع برای مقایسه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که روش جدید از همبستگی بالایی با دو روش دیگر برخوردار بوده ولی در مقایسه با روش خنثی‌سازی اسید از همبستگی بیشتری با روش مرجع برخوردار است. مقایسه میانگین انحراف و انحراف نسبی روش‌های خنثی‌سازی اسید و جدید از روش مرجع نشان داد که این کمیت‌ها برای روش جدید کمتر بوده که نشان دهنده خطای کمتر و دقت بیشتر این روش نسبت به روش خنثی‌سازی اسید می‌باشد. از لحاظ سرعت و سهولت اندازه‌گیری، اگر روش جدید بهتر نباشد، در حد دو روش دیگر بوده ولی از لحاظ ایمنی روش جدید کم‌خطرتر می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** کربنات کلسیم، روش خنثی‌سازی اسید، روش کلسیمتر فشاری، کربناتهای خاک.

### مقدمه

کربن معدنی در خاک عموماً به صورت کانیهای کلسایت  $(CaCO_3)$ ، دولومیت<sup>۱</sup>  $[CaMg(CO_3)_2]$  و کلسایت منیزیم‌دار<sup>۲</sup>  $(Ca_{1-x}Mg_xCO_3)$  یافت می‌گردد (۵) جزء مولی X معمولاً تا ۰/۰۵ می‌باشد. روشهای گوناگونی برای تعیین مقدار کربناتهای کم محلول خاک ارائه گردیده است. این روش‌ها عمدتاً به دو دسته تقسیم می‌گردند. دسته اول روشهایی است که بر مبنای تولید گاز کربنیک از ترکیب یک اسید قوی با کربناتهای خاک استوار است. مقدار گاز کربنیک حاصله به یکی از روشهای تعیین حجم در فشار ثابت (۶، ۱۷، ۱۴)، یا تعیین فشار گاز کربنیک در حجم ثابت (۹، ۱۵، ۱۹)، یا تیتراسیون (۴، ۱۱)،

یا از طریق وزنی (۱، ۲) یا با استفاده از الکتروود  $CO_2$  (۱۰)، یا یکی از روشهای اسپکتروسکوپی مادون قرمز، کروماتوگرافی گازی و ترموگرویمتری (۱۲)، اندازه‌گیری می‌گردد. از منابع احتمالی خطا در تمام روش‌های فوق، تولید گاز کربنیک در اثر واکنش اسید قوی با مواد آلی خاک و decarboxylation این مواد می‌باشد (۴، ۷، ۹). ولی بررسی‌های انجام شده نشان داده است که درصد این گونه خطا در خاک اندک و قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد (۴، ۹، ۱۲). یکی از این روشها، روش ریدر و گرمالدی (۱۹۶۱) می‌باشد که در آن حجم گاز  $CO_2$  متصاعد شده اندازه‌گیری می‌گردد. یکی از منابع خطا در این روش، تصاعد سایر گازها از قبیل  $H_2S$  و  $SO_2$  در اثر حرارت دادن مخلوط اسید و خاک (۱۲) و نیز نشت گاز از محل‌های اتصال شیشه آلات در دستگاه مربوطه می‌باشد. ثانیاً کار کردن با

1 . Dolomite

2 . Magnesian calcite

همکاران (۷) با شستشوی خاک با محلول ۰/۵ مولار اسید کلریدریک بعد از جایگزین نمودن کلسیم و منیزیم تبادلی با استات آمونیم، درصد کربنات کلسیم معادل را به دست آوردند. این روش که با اصلاح روش الووی و زتربرگ (۳) ارائه گردیده، گرچه نسبت به آن مزیت دارد، ولی دارای خطاهای خاص خود می‌باشد. لوپرت و همکاران (۸) در روش جدیدی از طریق اندازه‌گیری pH مخلوط خاک و اسید استیک درصد کربناتهای خاک را به دست آوردند. مزیت عمده این روش بی‌خطر بودن آنست ولی روش وقت‌گیری بوده و منابع احتمالی خطا در آن عبارتند از تبادل یون هیدروژن با کاتیونهای تبادلی، تبخیر اسید استیک، اثر فشار جزئی بالای گاز CO<sub>2</sub> روی pH و نیز اندازه‌گیری دقیق pH (۸).

روش دیگر، اندازه‌گیری مستقیم کاهش وزن نمونه در اثر آزاد شدن CO<sub>2</sub> حاصل از واکنش اسید قوی با کربنات کلسیم موجود در نمونه می‌باشد (۱۳). این روش گرچه ساده است ولی علاوه بر دارا بودن بعضی از معایب روشهای قبل، در درصدهای پائین آهک در خاک روش دقیقی نیست (۱).

روشهای فوق هر کدام دارای مزایا و معایبی است. لذا کوشش برای ارائه روشهای جدیدتر و متفاوت با روشهای موجود (از لحاظ مبانی، دقت، سرعت و هزینه و نیز دستگاههای مورد نیاز) کماکان ادامه دارد. در راستای این تلاشها بررسی حاضر برای ارائه روش جدیدی بر اساس هدایت سنجی انجام گرفت به این امید که روشی متفاوت (از لحاظ شیوه اندازه‌گیری و وسیله مورد نیاز)، کم خطر، بالنسبه سریع و با دقت خوب ارائه گردد.

## مواد و روشها

### ۱- تهیه خاکها

از بین تعداد زیادی نمونه خاک آهکی و غیر آهکی از نقاط مختلف کشور، ۴۸ نمونه خاک که از لحاظ خصوصیات عمومی شامل درصد آهک، CEC، درصد مواد آلی، pH، درصد گچ، EC و بافت تفاوت قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر داشتند، انتخاب گردید. CEC خاکها با روش باور (۱۶)، مواد آلی به روش واکلی و بلک (۱۱) و بافت به روش هیدرومتری تعیین گردید. درصد آهک خاکها از صفر تا ۴۰ درصد متغیر بود. ابتدا خاکها از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. سپس بخشی از هر خاک با دقت از

دستگاه (به علت استفاده از ظروف شیشه‌ای محتوی اسید و باز غلیظ و نیز حرارت دادن مخلوط اسید و خاک) از ایمنی پائینی برخوردار بوده و ثالثاً ساخت دستگاه به علت نیاز به وسائل شیشه‌ای خاص پرهزینه می‌باشد، و رابعاً بخشی از CO<sub>2</sub> تولید شده در اسید حل می‌گردد (۱).

یکی دیگر از این روشها، روش ویلیامز (۱۸) می‌باشد. در این روش فشار گاز CO<sub>2</sub> متصاعد شده اندازه‌گیری می‌گردد. منابع احتمالی خطا در این روش عبارتند از نشت گاز، گرفتگی سوزنها و عدم برقراری تعادل بین فشار ظرف و هوا یا مانومتر، نحوه سوزن زدن، تنظیم مانومتر در ابتداء و قرائت نهائی آن، و تغییر فشار هوا و دما در طول آزمایش به ویژه اگر زمان طولانی برای واکنش اسید و خاک در نظر گرفته شود. به علاوه ترکیدن ظرف شیشه‌ای واکنش در اثر فشار زیاد گاز CO<sub>2</sub> و پاشیدن اسید قوی به بیرون و نیز فوران جیوه از مانومتر به همین علت، از عواملی هستند که ضریب ایمنی دستگاه را کاهش می‌دهند. علیرغم این مسائل دقت دستگاه نسبتاً خوب بوده و ساخت آن چندان گران نیست.

روشهایی از قبیل اسپکتروسکوپی مادون قرمز، کروماتوگرافی گازی، X-Ray diffraction و نیز differential thermal analysis روشهایی است که نیاز به دستگاههای گران قیمت دارد و این گونه دستگاهها در اکثر آزمایشگاههای خاکشناسی فراهم نبوده و در صورت موجود بودن کار کردن با آنها زمان‌بر و پرهزینه می‌باشد.

در روشهای دسته دوم با اضافه کردن بیش از مقدار لازم از یک اسید قوی به خاک و تیتراسیون اسید باقیمانده با یک باز قوی، درصد کربنات کلسیم معادل خاک را به دست می‌آورند (۱۶). منابع احتمالی خطا در این روش عبارتند از نامشخص بودن نقطه پایان تیتراسیون به علت رسوب اکسیدهای آهن و آلومینیم (۸)، مصرف اسید به وسیله فاز جامد خاک (۱) و یا جذب یون هیدروژن توسط کلوئیدهای باردار خاک (۸). بررسی انجام شده روی ۲۶ نمونه خاک با خصوصیات فیزیکوشیمیائی متفاوت نشان داده، که مصرف اسید به وسیله فاز جامد غیر کربناتی خاک بسیار کم و قابل صرفنظر کردن می‌باشد (۷، ۸) علاوه بر دو دسته روشهای فوق‌الذکر، روشهای دیگری هم برای اندازه‌گیری کربناتهای خاک ارائه گردیده است. الماهی و

نحوی تنظیم گردید که پس از اضافه نمودن آن، pH مخلوط خاک و اسید بین ۵/۵ تا ۸ قرار گیرد. در چنین دامنه‌ای تقریباً تمام هیدروژن تبدالی آزاد شده و آهن و آلومینیوم محلول نیز رسوب کرده و آلومینیوم و آهن تبدالی نیز یا آزاد شده و رسوب می‌نماید و یا یون هیدروکسیل مصرف می‌نماید.

در مرحله بعد این مخلوط صاف می‌گردد و pH محلول زیر صافی مجدداً به حدود ۱ کاهش می‌یابد. در این حالت تمام بافر با پروتون اشباع شده و اسید باقیمانده به روش هدایت سنجی تیتراً می‌گردد. عامل احتمالی دیگر خطا در این روش وجود گچ در بعضی از خاکها بود که با اضافه کردن گچ به کلیه خاکها و نیز استانداردها برطرف گردید.

#### ۲-۱-۲- محلولها و مواد لازم

۱- محلول ۱/۸ مولار اسید کلریدریک

۲- بافر برای اتانول آمین. مقدار ۱۱۲ گرم از برای اتانول آمین را در فلاسک حجم سنجی یک لیتری ریخته و آن را با آب مقطر به حجم برسانید.

۳- محلول KCl یک صدم مولار

۴- گچ  $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$

۵- کربنات کلسیم  $(CaCO_3)$  خالص (GR)

#### ۲-۱-۳- روش کار

##### الف- تهیه منحنی استاندارد

مقادیر ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم کربنات کلسیم را درون بشرهای ۵۰ میلی‌لیتر ریخته (دو تکرار) و به آنها ۱/۵ گرم گچ اضافه می‌کنیم. سپس دقیقاً ۱۰ میلی‌لیتر از محلول اسید کلریدریک را به آرامی به هر بشر اضافه نموده و مخلوط را به مدت ۱۵ دقیقه گاهگاهی به هم زده تا واکنش آهک با اسید کامل گردد. سپس مقدار ۲۵ میلی‌لیتر از محلول بافر را به آن اضافه نموده، به هم می‌زنیم. پس از گذشت ۱۵ دقیقه که در خلال آن گاهگاهی مخلوط را به هم می‌زنیم آنرا در فلاسک حجمی سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتر که قبلاً به آن ۱۰ میلی‌لیتر از اسید کلریدریک اضافه نموده‌ایم صاف می‌کنیم (کاغذ واتمن ۴۰) پس از عبور تمام محلول از کاغذ صافی محتویات روی کاغذ صافی را تدریجاً و طی چند مرحله با محلول ۰/۰۱ مولار KCl به داخل فلاسک شسته و با محلول KCl به حجم می‌رسانیم. سپس EC محلول را قرائت می‌کنیم.

الک ۸۰ مش عبور داده شد. دقت گردید کل خاک از الک ریز عبور داده شود. خاکها برای آزمایشات بعدی نگهداری گردید.

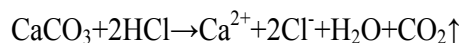
#### ۲- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم معادل خاکها

اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم معادل خاکها به روش‌های کلسیمتر فشاری (۱۲)، خنثی‌سازی اسید (۱۶) و روش جدید به شرح زیر انجام گرفت.

#### ۲-۱-۲- روش جدید اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل در خاکها

##### ۲-۱-۱- مبانی روش

این روش بر اساس خنثی‌سازی کربنات‌های خاک با اسید کلریدریک و اندازه‌گیری هدایت الکتریکی محلول اسیدی حاصله استوار است. در اثر اضافه نمودن کربنات کلسیم (یا سایر کربناتها) به محلول اسید کلریدریک واکنش زیر انجام می‌گیرد.



در اثر انجام این واکنش مقداری از اسید (پروتون) مصرف می‌گردد و در مقابل به میزان معادل آن یون کلسیم آزاد می‌گردد. اما از آنجائیکه هدایت یونی اکی‌والان در رقت بینهایت<sup>۱</sup> برای یونهای  $H^+$  و  $Ca^{2+}$  به ترتیب برابر با  $(10^{-4} m^2 Smol^{-1})$  و  $(10^{-4} m^2 Smol^{-1})$   $59/47$  می‌باشد، لذا هدایت الکتریکی (EC) محلول اسیدی بعد از اضافه نمودن کربنات کلسیم و انجام واکنش فوق کاهش می‌یابد. میزان این کاهش با مصرف پروتون رابطه‌ای خطی دارد. با استفاده از این رابطه می‌توان با اندازه‌گیری EC محلول حاصل از واکنش اسید و خاک و استفاده از منحنی استاندارد EC که محلول اسیدی را به مقدار آهک خنثی شده ربط می‌دهد، درصد کربنات‌های خاک را به دست آورد.

اما در خاک، علاوه بر اینکه اسید اضافه شده با آهک موجود در خاک واکنش می‌دهد، بخشی از آن نیز با فاز جامد خاک واکنش نموده و باعث آزاد شدن آهن و آلومینیوم و سایر فلزات می‌گردد. همچنین مقداری از یونهای هیدروژن جذب سطوح باردار خاک می‌گردد. این مصرف اضافی اسید، منشاء مهم خطا در روشهای اندازه‌گیری اسید باقیمانده می‌باشد. برای کاهش این خطا در روش جدید، پس از واکنش اسید با خاک، به خاک محلول بافر برای اتانول آمین اضافه گردید. غلظت این بافر به

## ب- اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل در خاک

مقدار لازم از خاک (دو تکرار) را که قبلا از الک ۸۰ مش عبور نموده به داخل بشر ۵۰ میلی لیتر ریخته و به آن ۱/۵ گرم گچ اضافه می‌کنیم. سپس دقیقا ۱۰ میلی لیتر از محلول اسید کلریدریک را به آرامی به آن اضافه نموده و به مدت یک ساعت گاهگاهی مخلوط را به هم می‌زنیم. سپس مقدار ۲۵ میلی لیتر از محلول بافر را به آن اضافه نموده و به مدت ۱۵ دقیقه گاهگاهی آن را به هم می‌زنیم. سپس محتویات بشر را در فلاسک حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی لیتر که قبلا به آن ۱۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک اضافه نموده‌ایم، صاف می‌کنیم (کاغذ واتمن ۴۰). پس از عبور تمام محلول از کاغذ صافی، محتویات روی کاغذ صافی را با محلول ۰/۰۱ مولار KCl تدریجا و طی چند مرحله به داخل فلاسک شسته و سپس با محلول KCl به حجم می‌رسانیم. سپس EC محلول را قرائت می‌کنیم.

بسته به درصد کربنات کلسیم خاک، مقدار خاک لازم به

شرح زیر می‌باشد:

مقدار خاک (گرم)	درصد کربنات کلسیم
۱	<۳۰
۰/۵	۳۰-۶۰
۰/۲۵	>۶۰

بررسی نشان داد که استفاده از این روش در خاک‌های حتی خیلی شور ( $EC_e \approx 150 \text{ dSm}^{-1}$ ) نیز با توجه به رقیق شدن خیلی زیاد محلول خاکها و EC بالای محلول نهائی، مشکلی ایجاد نمی‌کند و نیازی به شستشوی اولیه خاک نیست.

## نتایج و بحث

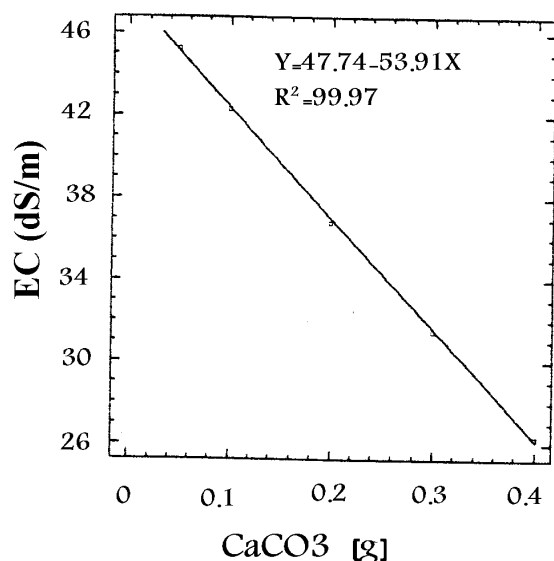
## ۱- خصوصیات کلی خاکها

جدول ۱ نتایج اندازه‌گیری بعضی از خصوصیات اساسی خاک و نیز میانگین و انحراف معیار داده‌ها را نشان می‌دهد. همانطوریکه این جدول نشان می‌دهد خصوصیات مورد اندازه‌گیری از دامنه وسیعی برخوردار بوده که نشان دهنده تنوع زیاد خاکها از لحاظ این خصوصیات و ویژگی‌های مرتبط با این خصوصیات می‌باشد. چنین تنوعی در خاکها برای اینگونه بررسی‌ها ضروری می‌باشد، زیرا خاکها در طبیعت از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیائی از گوناگونی زیادی برخوردار

می‌باشند که این تنوع در خصوصیات آنها می‌بایست در این گونه بررسی‌ها مورد توجه قرار گیرد.

## ۲- رابطه هدایت الکتریکی محلول و مقدار کربنات کلسیم در روش جدید

همانطوریکه شرح داده شد، هدایت یونی اکی‌والان در رقت بی‌نهایت برای یون هیدروژن بیشتر از کلسیم می‌باشد. در اثر مصرف پروتون در واکنش اسید کلریدریک با کربنات کلسیم و آزاد شدن یون کلسیم، هدایت الکتریکی محلول کاهش می‌یابد. از لحاظ تئوریک کاهش هدایت الکتریکی محلول با افزایش مقدار کربنات کلسیم در ECهای بزرگتر از EC در نقطه اکی‌والان رابطه‌ای خطی دارد. شکل ۱ رابطه هدایت الکتریکی محلول اسیدی و مقدار کربنات کلسیم مصرف شده در ECهای بزرگتر از نقطه اکی‌والان را نشان می‌دهد. ضریب تشخیص نزدیک به ۱ داده‌ها دلالت بر وجود رابطه‌ای خطی بین دو پارامتر دارد.



شکل ۱- رابطه هدایت الکتریکی محلول اسیدی و مقدار کربنات کلسیم

شکل ۱ در واقع منحنی استاندارد روش جدید می‌باشد که چگونگی تهیه آن در قسمت ۲-۱-۳ مواد و روشها شرح داده شده است. از معادله این منحنی برای به دست آوردن درصد کربنات کلسیم معادل خاکها استفاده گردید.

قابل ذکر است که تغییرات جزئی در غلظت اسید یا غلظت بافر باعث تغییر در شیب این خط نمی‌گردد زیرا شیب این خط

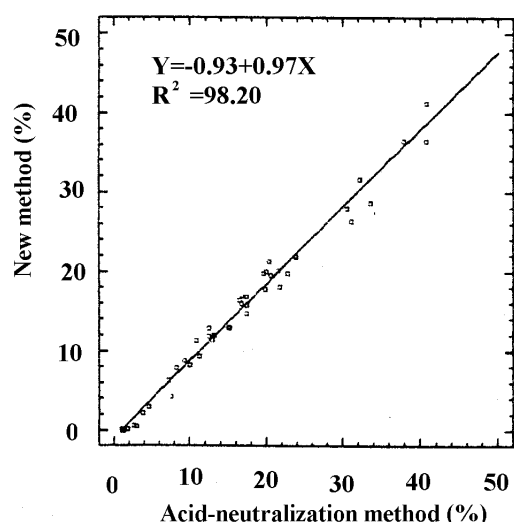
نیست و کافی است در هنگام اندازه‌گیری آهک خاک، یک استاندارد (مثلا برای X درصد کربنات کلسیم) به همراه خاکها مراحل اندازه‌گیری را طی نموده و از روی EC این استاندارد عرض از مبدا را در معادله خط استاندارد (شکل ۲) به صورت زیر اصلاح نمود.

به تفاوت هدایت یونی اکسی‌والان یون‌های هیدروژن و کلسیم و نیز اندکی به دما و قدرت یونی محلول بستگی دارد. این تغییرات (در دما و قدرت یونی ثابت) تنها موجب افزایش و یا کاهش در عرض از مبدا می‌گردد. لذا در هر بار تهیه محلولهای اسیدی یا بافر نیاز به تهیه گراف استاندارد

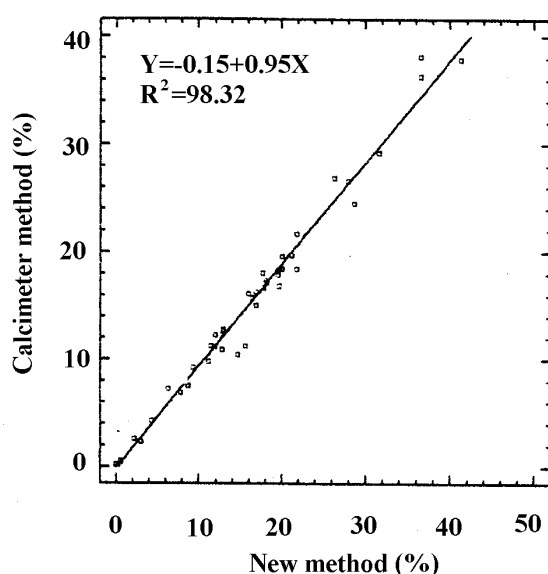
جدول ۱- برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکها

pH	CEC (CmolcKg <sup>-1</sup> )	EC (dSm <sup>-1</sup> )	کربن آلی (درصد)	رس (درصد)	شماره خاک	pH	CEC (CmolcKg <sup>-1</sup> )	EC (dSm <sup>-1</sup> )	کربن آلی (درصد)	رس (درصد)	شماره خاک
۴/۸	۲۹/۷۳	۰/۱۶	۰/۵۲	۶۵/۵	۲۶	۸/۱	۱۷/۳۸	۰/۵۲۹	۰/۳۶	۱۱	۱
۵/۸	۲۶/۴۲	۰/۴	۱/۷۱	۳۰/۱	۲۷	۷/۷	۱۹/۱۲	۰/۳۸۴	۰/۴۱	۲۶	۲
۵/۳۵	۲۸/۱۶	۰/۲	۰/۴۸	۵۰/۵	۲۸	۷/۹	۱۵/۶۴	۰/۷	۰/۱۵	۲۴	۳
۷/۲	۱۸/۲۵	۰/۶۳	۰/۹۷	۳۰/۵	۲۹	۷/۹	۲۰/۱۶	۰/۵۱	۰/۶۷	۴۵	۴
۸/۶	۱۳/۹	۰/۸	۰/۴۴	۳۳	۳۰	۷/۶	۴۷/۸۳	۰/۴۴۱	۰/۹۴	۶۹	۵
۸/۶	۲۷/۹	۲۵	۰/۹۳	۶۶/۵	۳۱	۷/۹	۱۲/۳۴	۱/۰۶	۰/۳۱	۲۵	۶
۶/۷۹	۳۱/۴۴	۱/۹	۳/۶۵	—	۳۲	۷/۹	۴۷/۸۳	۰/۶۱۲	۰/۴	۴۸	۷
۷/۴۵	۱۵/۷۲	۰/۹۴	۱/۴۶	۱۷/۰۴	۳۳	۷/۷	۱۵/۶۴	۳/۲۶	۰/۳۵	۲۲	۸
۷/۶۷	۱۰/۱۱	۰/۸۱	۱/۸۶	—	۳۴	۷/۴	۸/۷۳	۲/۱۹	۰	۱۸/۵	۹
۷/۶۹	۱۲/۱۳	۰/۸۵	۰/۹۲	۱۳/۲	۳۵	۷/۶	۱۱/۸۲	۲/۴	۰/۱۳	۱۶/۵	۱۰
۷/۴	۱۸/۳۶	۱/۰۶	۱/۹۵	۲۱/۵۱	۳۶	۷/۸	۲۶/۴۲	۰/۵۱	۰/۳۸	۴۴	۱۱
۷/۱	۴۴/۹۱	۱/۱	۲/۶۹	—	۳۷	۷/۹	۵۰	۰/۷۵	۱/۱۲	۶۳/۵	۱۲
۶/۶۲	۳۶/۸۴	۱/۰۳	۳/۷۸	—	۳۸	۷/۹	۲۰/۸۵	۲/۳	۱/۰۴	۳۰	۱۳
۶/۸۱	۱۸/۲۴	۱/۹۸	۲/۳۵	۴/۳۵	۳۹	۸/۴	۴۳/۴۸	۱/۱۴	۴/۱۹	۳۷	۱۴
۶/۶	۲۵/۹	۲/۵۹	—	—	۴۰	۷/۸	۳۸/۲۶	۱/۴	۴/۴۸	۳۸	۱۵
—	—	—	—	—	۴۱	۸/۸	۲۴/۵۶	۱۵	۰/۲۹	۶۷	۱۶
—	—	—	—	—	۴۲	۸/۵	۶/۹۴	۸/۷۴	۰/۳۴	۱۷/۵	۱۷
—	—	—	—	—	۴۳	۷/۷	۱۷/۳۸	۷۸/۴	۰/۳۷	۴۲/۷	۱۸
۸/۳	۱۹	—	۰/۸	۳۰	۴۴	۷/۹	۱۳/۹	۱۴۴	۰/۴۷	۵۱/۵	۱۹
۸/۲	۱۵	—	۰/۶۹	۱۸	۴۵	۸	۲۰/۸۶	۴/۷	۰/۲۷	۴۲/۵	۲۰
۷/۷	۱۸	—	۰/۶۱	۳۲	۴۶	۱۰/۳	۲۰/۸۶	۲۸/۲	۰/۲۲	۵۰	۲۱
۸/۳	۱۶	—	۰/۳۴	۲۲	۴۷	۸/۹	۲۰/۸۶	۳/۷۶	۰/۴۸	۴۶/۵	۲۲
۷/۸	۳۱	—	۰/۸۴	۳۸	۴۸	۹	۱۵/۸۲	۹۴	۰/۲۵	۳۳	۲۳
۷/۷۰	۲۲/۰۷	۱۶/۰۰	۱/۰۰	۳۵/۵۰	میانگین	۸/۸	۱۳/۹	۱۴۶/۶	۰/۴۵	۵۲/۱	۲۴
۰/۹۴	۱۱/۰۸	۳۶/۶۰	۱/۱۳	۱۶/۸۳	انحراف معیار	۸/۵	۱۳/۹	۵۸	۰/۲۹	۲۹	۲۵

نشان می‌دهد که گویای همبستگی کمتر این روش نسبت به روش جدید با روش کلسیمتر فشاری است.



شکل ۲- رابطه داده‌های روش جدید با روش خنثی‌سازی اسید



شکل ۳- رابطه داده‌های روش جدید با روش کلسیمتر فشاری

جدول ۴- میانگین درصد کربنات کلسیم معادل در ۴۸ خاک را برای این سه روش اندازه‌گیری نشان می‌دهد. اگر روش کلسیمتر فشاری به عنوان روش مرجع (یا روشی که با رعایت احتیاط‌های لازم دقیق‌تر می‌باشد) در نظر گرفته شده و دو روش دیگر با آن مقایسه گردد، جدول فوق نشان می‌دهد که میانگین درصد کربنات کلسیم معادل خاک‌ها در روش جدید به روش کلسیمتر فشاری نزدیک‌تر است.

$$EC = a - bY$$

$$EC = a - (EC_{XS} - EC_{XR}) - bY$$

$$Y = \frac{EC_{XR} - EC_{XS} - EC + a}{b}$$

در این روابط:

a - عرض از مبدا، خط استاندارد.

b - شیب خط استاندارد

$EC_{XS}$  - هدایت الکتریکی محلول با x با درصد کربنات

کلسیم در داده‌های استاندارد اولیه (گراف استاندارد) بر حسب  $dSm^{-1}$

$EC_{XR}$  - هدایت الکتریکی نمونه استاندارد با x درصد

کربنات کلسیم و قرائت شده به همراه نمونه خاکها بر حسب  $dSm^{-1}$

EC - هدایت الکتریکی محلول خاکها بر حسب  $dSm^{-1}$

Y - مقدار کربنات کلسیم بر حسب گرم

جدول ۲ داده‌های گراف استاندارد فوق را ارائه می‌دهد. از

این جدول می‌توان مقدار  $EC_{XS}$  را به دست آورد.

جدول ۲- داده‌های گراف استاندارد روش جدید

مقدار کربنات کلسیم (گرم)	هدایت الکتریکی ( $dSm^{-1}$ )
۰/۰۵	۴۵/۲۰
۰/۱	۴۲/۳
۰/۲	۸۰/۳۶
۰/۳	۳۱/۵۰
۰/۴	۲۶/۳

### ۳- مقایسه نتایج روش جدید با دو روش دیگر

جدول ۳- نتایج اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم معادل

خاک‌ها را به سه روش خنثی‌سازی اسید، کلسیمتر فشاری و

روش جدید نشان می‌دهد.

مقایسه نتایج به دست آمده از روش جدید با روش

خنثی‌سازی اسید در شکل ۲ و نیز داده‌های این روش با روش

کلسیمتر فشاری در شکل ۳ نشان داده شده است.

همانطوری که مشاهده می‌گردد همبستگی بالائی بین روش

جدید و دو روش دیگر وجود دارد، گرچه این همبستگی با روش

کلسیمتر فشاری اندکی بیشتر است. شکل ۴ همبستگی

داده‌های روش خنثی‌سازی اسید با روش کلسیمتر فشاری را

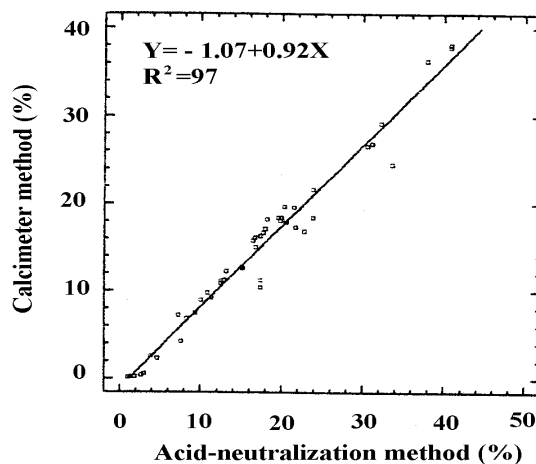
جدول ۳- درصد کربنات کلسیم معادل خاکها به سه روش

شماره خاک	روش کلسیمتر فشاری	روش خنثی سازی اسید	روش جدید	شماره خاک	روش کلسیمتر فشاری	روش خنثی سازی اسید	روش جدید
۱	۴/۲۸	۷/۵۹	۴/۲۷	۲۵	۱۷/۳۱	۲۱/۸۱	۱۸/۱۴
۲	۱۰/۹۰	۱۲/۵۸	۱۲/۹۰	۲۶	۰/۱۷	۱/۰۲	۰/۱۶
۳	۱۲/۲۶	۱۳/۲۳	۱۲/۰۰	۲۷	۰/۱۸	۱/۰۳	۰
۴	۱۸/۲۶	۱۸/۳۱	۱۹/۵۵	۲۸	۰/۱۷	۱/۰۰	۰
۵	۱۲/۷۵	۱۵/۰۶	۱۳/۰۳	۲۹	۰/۲۱	۱/۲۸	۰
۶	۱۱/۱۳	۱۲/۴۸	۱۱/۹۳	۳۰	۱۹/۶۴	۲۱/۵۹	۲۰/۱۸
۷	۱۶/۹۰	۲۲/۸۹	۱۹/۸۳	۳۱	۱۸/۴۴	۲۳/۹۵	۲۱/۸۸
۸	۱۱/۲۵	۱۷/۴۲	۱۵/۷۳	۳۲	۱۷/۹۰	۲۰/۶۰	۱۹/۶۵
۹	۳۶/۳۳	۳۷/۸۸	۳۶/۵۰	۳۳	۱۸/۴۵	۲۰/۰۷	۲۰/۱۱
۱۰	۱۶/۲۸	۱۷/۴۹	۱۶/۹۴	۳۴	۷/۲۲	۷/۲۵	۶/۲۸
۱۱	۱۶/۱۴	۱۶/۷۴	۱۶/۰۱	۳۵	۱۸/۰۹	۱۹/۸۹	۱۷/۷۷
۱۲	۱۲/۵۸	۱۵/۱۶	۱۲/۹۵	۳۶	۱۸/۴۴	۱۹/۶۴	۱۹/۸۱
۱۳	۲۱/۶۸	۲۳/۹۲	۲۱/۹۵	۳۷	۰/۵۷۶	۳/۰۶	۰/۵۵
۱۴	۲۴/۴۹	۳۳/۶۵	۲۸/۶۹	۳۸	۰/۳۹۷	۲/۷۲	۰/۶۲۰
۱۵	۰/۲۳	۱/۸۴	۰/۱۶	۳۹	۲/۵۶	۳/۸۷	۲/۲۰
۱۶	۲۶/۸۶	۳۱/۱۲	۲۶/۳۹	۴۰	۲/۲۹	۴/۶۹	۳/۰۳
۱۷	۶/۹۰	۸/۲۹	۷/۸۵	۴۱	۱۵/۰۶	۱۶/۹۱	۱۷/۰
۱۸	۲۹/۲۵	۳۲/۱۹	۳۱/۶۶	۴۲	۱۵/۷۹	۱۶/۴۶	۱۶/۴۸
۱۹	۳۷/۸۴	۴۰/۸۲	۴۱/۳۴	۴۳	۱۷/۱۱	۱۸/۰۳	۱۸/۲۴
۲۰	۱۶/۶۸	۱۷/۸۱	۱۷/۸۷	۴۴	۷/۵۵	۹/۳۶	۸/۷۸
۲۱	۲۶/۶۰	۳۰/۵۹	۲۷/۹۷	۴۵	۱۹/۶۹	۲۰/۳۳	۲۱/۳۲
۲۲	۹/۲۲	۱۱/۴۱	۹/۳۹	۴۶	۸/۹۶	۱۰/۱۰	۸/۲۸
۲۳	۱۰/۳۹	۱۷/۵۰	۱۴/۷۲	۴۷	۱۱/۲۲	۱۳/۰۲	۱۱/۴۴
۲۴	۳۸/۱۱	۴۰/۸۱	۳۶/۵۹	۴۸	۹/۷۶	۱۰/۸۷	۱۱/۲۸

جدول ۴- مقایسه سه روش اندازه گیری کربنات کلسیم معادل در خاکها

متغیر	روش کلسیمتر		روش جدید
	فشاری	اسید	
تعداد نمونه خاک	۴۸	۴۸	۴۸
میانگین	۱۴/۰۵	۱۶/۳۶	۱۴/۹۱
میانگین انحراف	—	۲/۳۱	۱/۱۶
انحراف نسبی (درصد)	—	۱۶/۴۴	۸/۲۵

در جدول فوق میانگین انحراف و انحراف نسبی برای دو روش خنثی سازی اسید و روش جدید نیز ارائه شده است این دو متغیر به صورت زیر تعریف شده اند:



شکل ۴- رابطه داده های روش خنثی سازی اسید با روش کلسیمتر فشاری

روشهایی است که اسید باقیمانده پس از خنثی شدن آهک خاک اندازه‌گیری می‌گردد. این روش با روش مرسوم خنثی‌سازی اسید و نیز روش نسبتا دقیق کلسیتر فشاری مقایسه گردید. نتایج این تحقیق نشان داد که همبستگی این روش با دو روش دیگر بالا بوده ولی با روش کلسیتر فشاری بیشتر است ( $r^2=98/32$ ). از طرف دیگر میانگین انحراف و انحراف نسبی روش جدید کمتر از روش خنثی‌سازی اسید بوده که نشان دهنده خطای کمتر و برتری این روش بر روش خنثی‌سازی اسید می‌باشد. از لحاظ سرعت، اگر روش جدید سریعتر نباشد، حداقل در حد دو روش دیگر بوده ولی از لحاظ ایمنی، این روش از دو روش دیگر کم خطرتر می‌باشد.

### سپاسگزاری

بدینوسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تهران که هزینه اجرای این طرح را فراهم نمود، سپاسگزاری می‌گردد.

$$\text{میانگین انحراف} = \frac{\sum_{i=1}^n |(pcm_i - ocm_i)|}{n}$$

$pcm_i$  = مقدار کربنات کلسیم به روش کلسیتر فشاری در خاک  $i$

$ocm_i$  = مقدار کربنات کلسیم معادل به روش دیگر در خاک  $i$

$$\% \text{ انحراف نسبی} = \frac{\text{میانگین انحراف}}{\text{میانگین روش کلسیتر فشاری}} \times 100$$

همانطوریکه این جدول نشان می‌دهد میانگین انحراف و انحراف نسبی روش جدید در مقایسه با روش خنثی‌سازی اسید کمتر است که گویای برتری این روش نسبت به روش خنثی‌سازی اسید می‌باشد.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش روش جدیدی ارائه گردید که از گروه

## REFERENCES

- Allison, L. E. and C. D. Moodie, 1965. Carbonate. In C. A. Black et al. (ed). Methods of soil analysis, part 2. Agronomy 9: 1379-1400. Am. Soc. of Agron. Inc. Madison, Wis. USA.
- Allison, L. E. 1960. Wet – combustion apparatus and procedure for organic and inorganic carbon in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24: 36-40.
- Always, F. J. and J. M. Zetterberg. 1935. Relative amount of calcium carbonate and magnesium carbonate in some Minnesota subsoils. Sci. 39: 9-14.
- Bundy, L. G. and J. M. Bremner. 1972. A simple titrimetric method for determination of inorganic carbon in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36: 273-275.
- Doner, H. E. and W. C. Lynn. 1989. Carbonate, halide, sulfate, and sulfide minerals. P. 279-330. In: J. B. Dixon and S. B. weed (ed.) Minerals in soil environments. Second ed. Soil Sci. Soc. of Am. Madison, Wis. USA.
- Dremanis, A. 1962. Quantitative gasometric determination of calcite and dolomite by using chittick apparatus. J. Sediment. Petrol. 32: 520-529.
- El Mahi, Y. E. et al. 1987. A simple method for the estimation of calcium and magnesium carbonates in soils. Soil Sci. Am. J. 51: 1152-1155.
- Leoppert, R. H., Hallmark, C. T., and M. M. Koshy. 1984. Routine procedure for rapid determination of soil carbonates. Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 1030-1033.
- Martin, A. E., and R. Reeve. 1955. A rapid manometric method for determining soil carbonate. Soil Sci. 79: 187-197.
- Morre, G. K. 1984. Rapid method for the determination of calcium carbonate in paper and board samples. Pub. By paper industry technical assoc. London, Eng. P. 305-313.
- Nelson, D. W. and L. E. Sommers. 1989. Total carbon, organic carbon, and organic matter. P. 539-579. In: A. L. Page (ed.) Methods of soil analysis, part 2, second ed. Fourth printing, Am. Soc. of Agron, Madison, Wis. USA.
- Nelson, R. E. 1989. Carbonates and Gypsum. P. 181-197. In: A. L. Page (ed.) Methods of soil analysis, Part 2, Second. Ed. Fourth printing Am. Soc. of Agron., Madison, Wis. USA.



13. Prokopovich, N. P. 1987. Quantitative determination of calcium carbonate in sediments. *Bul. Assoc. Eng. Geol.* 24: 562-563. Bur. Of reclamation, Sac, CA, USA.
14. Rader, L. F. and F. S. Grimaldi, 1961. Chemical analysis for selected minor elements in Pierre shale. U. S. Geological Survey prof. paper 391-A.
15. Skinner. S. I. M., and R. L. Halstead. 1958. Note on rapid method for determination of carbonates in soils. *Can. J. Soil. Sci.* 38: 187-188
16. U. S. Salinity Laboratory Staff, USDA. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA Handbook no. 60. L. A. Richards (ed.) U.S. Government printing office Washington, D. C. 20402.
17. Van Slyke, D. D., and J. Floch. 1940. Manometric carbon determination. *J. Biol. Chem.* 136: 509-541.
18. Williams, D. E. 1949. A rapid manometric method for the determination of carbonate in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 13: 127-129.
19. Woodward, L. 1961. A manometric method for the rapid determination of lime in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25: 248-250.

## **A New Method for Determination of Soil Carbonates**

**H. TOFIGHI**

**Associate Professor, Faculty of Agriculture, University of Tehran,**

**Accepted July. 24, 2002**

### **SUMMARY**

Different methods with varying degrees of success have been introduced in the past for determination of soil carbonates, with none of them being universally accepted as the superior one. Efforts to introduce new and better methods are being continued. In this study, a new conductometric method for determination of soil carbonates was developed then compared with the two well known methods, i.e. acid neutralization and pressure calcimeter, for evaluation. For this purpose, 48 soil samples of wide differences in texture, %OM, CEC, gypsum content, EC, pH and carbonate content were selected from among many soil samples collected from different parts of Iran. Due to higher accuracy, the pressure calcimeter method was used as the reference method. It was indicated that the new method was highly correlated with the other two methods, but it was better correlated with the reference method as compared with the acid neutralization method. In addition, the mean and relative deviations of the new method from the reference method were lower than those for the case of acid neutralization method, indicating comparatively lower error or higher accuracy for the new method. The ease and speed of measurement for the new method was almost the same as – if not better than – the other two methods, with the new method being safer.

**Key words:** Soil carbonates, Acid neutralization method, Pressure calcimeter method, Equivalent calcium carbonate.