



مروری بر روش‌های اندازه‌گیری کربن خاک: ملاحظات تجربی، مزایا و معایب

صبا باقری فام^۱، * محمد امیر دلاور^۲، پیمان کشاورز^۳ و علیرضا کریمی^۴

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان، دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان، ^۲ دانشیار بخش تحقیقات خاک و آب،

مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی، ^۳ استاد گروه جغرافیای محیطی، دانشگاه اصفهان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۳/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۱۸

چکیده

کربن آلی خاک از مهم‌ترین شاخص‌های قضاوت کیفیت، سلامت و حاصلخیزی خاک محسوب می‌شود؛ بنابراین، اندازه‌گیری دقیق، سریع و کم‌هزینه آن برای تدوین روش‌های مدیریتی و حفاظتی که منجر به ترسیب و افزایش کربن یا حداقل حفظ آن در خاک شود، ضروری است. روش‌های اندازه‌گیری کربن خاک به‌طور کلی در دو دسته خارج از منطقه نمونه‌برداری و روش‌های نوین اندازه‌گیری در جا، طبقه‌بندی می‌شوند. دسته اول که شامل نمونه‌برداری سنتی از خاک و تخریب شیمیایی آزمایشگاهی ماده آلی خاک با استفاده از روش‌های احتراق‌تر و احتراق خشک هستند، اغلب پرهزینه، وقت‌گیر و مخرب محیط‌زیست می‌باشند و خطاهای رایج نمونه‌برداری و تجزیه‌های آزمایشگاهی در بسیاری موارد باعث کم شدن دقت این روش‌ها می‌شوند. روش‌های اندازه‌گیری در منطقه که شامل طیف‌سنجی بازتاب مادون‌قرمز، پراکندگی ناکشسان نوترونی، طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزر و سنسور از دور هستند، با افزایش دقت و سرعت اندازه‌گیری و کاهش فراوان هزینه‌های نمونه‌برداری و تجزیه‌های آزمایشگاهی، به‌ویژه در مطالعات کلان‌مقیاسی بسیار راهگشا می‌باشند. آمارهای پایش سرتاسری کیفیت خاک‌های کشاورزی ایران نشان داده است که در بیش از ۶۰ درصد اراضی، میزان کربن آلی خاک کم‌تر از یک درصد است و بررسی‌های متوالی نیز بیانگر روند کاهشی ذخایر کربن آلی خاک‌های اکثر مناطق کشور است. قرار گرفتن بیش از ۸۰ درصد مساحت ایران در اقلیم خشک و نیمه‌خشک و محتوی کم کربن آلی این خاک‌ها از یک‌سو و شوری مساحت قابل‌توجه و آهکی بودن غالب خاک‌های ایران از سوی دیگر، روش صحیح اندازه‌گیری کربن آلی این خاک‌ها را به موضوعی چالشی و بحث‌برانگیز تبدیل کرده است. اگرچه در بین روش‌های اندازه‌گیری کربن خاک، استفاده از سنسورهای خودکار کربن، به‌عنوان روش استاندارد و مرجع شناخته می‌شوند؛ اما در خاک‌هایی که حاوی مقادیر زیادی کربنات هستند، در اغلب موارد هنگام احتراق نمونه تبدیل کربنات‌ها به کربن دی‌اکسید ناقص انجام می‌شود؛ بنابراین، استفاده از روش‌های احتراق‌تر، به‌دلیل تأثیر نپذیرفتن آن از حضور کربنات‌ها و محاسبه مستقیم کربن آلی مطلوب‌تر است. تمامی راهکارهای سنسور مقدار کربن آلی خاک نقاط قوت و ضعفی دارند که انتخاب آن ابزار یا روش اندازه‌گیری را منوط به ویژگی‌های خاک موردبررسی، هدف پروژه و بودجه تخصیص یافته می‌کند. بنابراین با توجه به عدم وجود مطالعه‌ای جامع در این زمینه،

* مسئول مکاتبه: amir-delavar@znu.ac.ir

این مطالعه با هدف کمک به ایجاد نگرشی بهتر نسبت به نتایج حاصل از روش والکلی بلک که اصلی‌ترین روش اندازه‌گیری کربن آلی خاک‌های کشور است و نیز کمک به تدوین پروتکلی استاندارد برای اندازه‌گیری کربن آلی خاک‌های شور و آهکی ایران، به ارزیابی مقایسه‌ای روش‌های اندازه‌گیری کربن خاک با تشریح نقاط قوت و ضعف آن‌ها پرداخته است.

واژه‌های کلیدی: احتراق‌تر، روش والکلی بلک، ضریب تبدیل کربن آلی، طیف‌سنجی بازتاب مادون‌قرمز

مقدمه

در اکثر مطالعات حوزه‌های محیط‌زیستی، مقدار کربن آلی خاک به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های خاک مدنظر پژوهش‌گران است. تأثیر چشم‌گیر کربن آلی بر خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی خاک موجب شده که این ویژگی کلیدی خاک مبنای ارزیابی کیفیت، سلامت و حاصلخیزی خاک محسوب شود. اندازه‌گیری سریع و دقیق کربن آلی برای تدوین سیاست‌ها و شیوه‌های صحیح مدیریت خاک در راستای افزایش و یا حفظ و نگهداری کربن آلی در خاک ضروری است؛ زیرا خاک پس از اقیانوس‌ها (محتوی ۳۸۴۰۰ گیگاتن^۱ کربن)، بزرگ‌ترین منبع ذخیره کربن در اکوسیستم است (۱۰۱). حدود دو سوم کربن خاک‌های جهان به شکل کربن آلی و باقی‌مانده به شکل کربن معدنی نگهداری می‌شود (۱۳). ذخایر کربن آلی شامل ترکیبات آلی محلول (قندها و پروتئین‌ها)، ترکیبات آلی بی‌شکل (اسید هیومیک، چربی‌ها، موم‌ها، لیگنین‌ها و پلی‌ساکاریدها) و ترکیبات ارگانومینرال است (۸۹) و کربن معدنی دربرگیرنده کربنات‌های اولیه و ثانویه است (۳۸) و (۹۳). مقدار کربن معدنی موجود در خاک تا عمق یک متری بین ۶۹۵ تا ۷۴۸ گیگاتن و مقدار کربن آلی خاک تا عمق سه متری ۲۳۴۴ گیگاتن برآورد شده است (۵۱) که این میزان نزدیک به چهار برابر کربن

موجود در بافت‌های گیاهی (۶۵۰ گیگاتن) و بین دو تا سه برابر مقدار آن در جو (۷۵۰ تا ۸۲۸ گیگاتن) است (۱۰۱).

طی دهه‌های گذشته تخمین‌های متعددی از ذخایر جهانی کربن آلی خاک منتشر شده است که تفاوت‌های قابل‌توجهی در مقادیر ارائه‌شده به‌چشم می‌خورد (جدول ۱). چنین به‌نظر می‌رسد که عمده دلایل ناهم‌خوانی‌های موجود میان ارقام برآورد شده، تفاوت در روش‌های اندازه‌گیری و یا نحوه گزارش مقادیر کربن آلی است. در اکثر مطالعات، مقدار کربن آلی در واحد وزن کربن به وزن خاک (گرم بر کیلوگرم) گزارش می‌شود، درحالی‌که برای تخمین ذخایر کربن آلی، مقدار آن باید بر اساس وزن کربن به مساحت منطقه (مگاگرم بر هکتار^۲) یا به حجم خاک (مگاگرم بر مترمکعب) ارائه شود. برای محاسبه ذخیره کربن آلی بر اساس مساحت منطقه طبق رابطه ۱، مقادیر جرم مخصوص ظاهری خاک (BD)، عمق نمونه‌برداری (D)، درصد حجمی ریشه گیاهان و سنگریزه بزرگ‌تر از دو میلی‌متر (G) موردنیاز است (۷۲)؛ که عدم قطعیت قابل‌توجه در محاسبه هریک از مؤلفه‌های ذکرشده نیز از عمده دلایل تناقض در گزارش‌های میزان ذخایر کربن آلی است.

2- Megagram= 106 Gram=1 Tonne, Mg ha⁻¹

1- 1 Gigatonne = 109 Tonne

$$\text{SOC (Mg ha}^{-1}\text{)} = \% \text{SOC (g 100}^{-1}\text{g}^{-1}\text{)} \times \text{BD (g cm}^{-3}\text{)} \times \text{D (cm)} \times (1 - G) \quad (1)$$

جدول ۱- تخمین ذخایر کربن آلی خاک در مطالعات مرجع.

Table 1. Estimates of soil organic carbon carbon (SOC) stocks in reference studies.

| نمونه Sample | ذخیره کربن آلی در هر عمق خاک (گیگاتن) SOC stock by soil depth (Gt) | | | منبع Reference |
|--|---|-----------|-------|---------------------------------|
| | 0-1 m | 0-2 m | 0-3 m | |
| ۱۸۷ خاکرخ 187 Profiles | 2207 | | | Bohn (1982) (۱۹) |
| ۱۱ رده خاک در پنج نوع کاربری 11 Soil orders under five land use | 1477 | | | Buringh (1984) (۲۱) |
| ۱۱ بوم نظام 11 Ecosystems | 1456-1515 | | | Schlesinger (1977) (۸۸) |
| ۴۳۵۳ خاکرخ 4353 Profiles | 1462-1548 | 2376-2456 | | Batjes (1996) (۱۳) |
| ۲۷۲۱ خاکرخ 2721 Profiles | 1502 | 1993 | 2344 | Jobbagy and Jackson (2000) (۵۱) |
| WISE ^۱ | 1589 | 2521 | | Henry et al (2009) (۴۶) |
| HWSD ^۲ | 1455 | | | Hiederer et al (2010) (۴۷) |

مدیریتی پایدار در ترسیب کربن و جلوگیری از انتشار کربن دی‌اکسید و گرمایش زیست‌کره را آشکارتر می‌سازد. بر اساس منحنی‌های سنجش، سطح فعلی کربن دی‌اکسید در اتمسفر از ۲۵۰ قسمت در میلیون در سال ۱۸۵۰ به ۴۱۱ قسمت در میلیون در سال ۲۰۲۰ افزایش پیدا کرده است؛ اما برآوردها بیانگر آن است که از طریق ترسیب کربن خاک، هدررفت سالانه ۰/۴ تا ۱/۲ گیگاتن کربن که هم‌ارز با ۵ تا ۱۵ درصد از کل انتشار جهانی است، خنثی می‌شود (۱۰۱). ترسیب کربن خاک، شامل روند ذخیره‌سازی کربن از طریق حذف دائم یا طولانی‌مدت (بیش از

شرلمان و همکاران (۲۰۱۴) با بررسی ۲۷ مطالعه در این زمینه، مقدار کربن آلی برآورد شده غالب مطالعات تا عمق یک متری خاک را ۱۵۰۰ گیگاتن گزارش کردند (دامنه تغییرات از ۵۰۴ تا ۳۰۰۰ گیگاتن و میانه آماری ۱۴۶۰ گیگاتن گزارش شد) (۸۷). اغلب این نتایج با استفاده از روش‌های اندازه‌گیری سنتی کربن آلی به‌دست‌آمده است اما در سالیان اخیر برای ایجاد روابطی قابل‌اطمینان بین داده‌های کربن آلی قدیمی و داده‌های جدید که حاصل اندازه‌گیری با روش‌های نوین هستند؛ مطالعات مقایسه‌ای مختلفی انجام شده است.

موارد ذکرشده لزوم وفاق جهانی برای اندازه‌گیری استاندارد ذخایر کربن آلی در راستای اتخاذ تصمیمات

1- World Inventory of Soil Emission Potentials, WISE

2- Harmonized World Soil Database, HWSD

داشته‌اند)، ۳) اکسایش و خروج ترکیبات آلی فرار در خلال شکستن خاکدانه‌ها و در نهایت، ۴) خطاهای سامانمند^۳ فرایند نمونه‌برداری هم‌چون انتخاب محلی برای نمونه‌گیری که به‌درستی منطقه مطالعاتی را نمایندگی نمی‌کند و یا حذف انتخابی ترکیبات آلی که از الک عبور کرده‌اند، اشاره کرد (۹۳).

طی سالیان اخیر و به دنبال یافتن راه‌حلی برای این مشکلات، راهکارهای اندازه‌گیری در منطقه طراحی شدند. روش‌های در منطقه عمدتاً مبتنی بر سنجش‌ازدور و طیف‌سنجی در منطقه بوده و روزبه‌روز در حال گسترش و بهبود هستند. توسعه این راهکارها نویدبخش افزایش دقت و سرعت اندازه‌گیری و کاهش قابل‌توجه هزینه‌های نمونه‌برداری و تجزیه‌های آزمایشگاهی، به‌ویژه در مطالعات کلان ملی است. نتایج پایش کیفیت خاک‌های کشاورزی ایران، در بیش از ۳۰۰۰ پایگاه مطالعاتی مشخص ساخت که ۶۸/۷ درصد اراضی دارای کربن آلی کم‌تر از یک درصد هستند (۸۴). پیش‌تر بلالی و همکاران (۲۰۱۴) میزان کربن آلی خاک‌های کشاورزی کشور را در بیش از ۶۱/۶ درصد اراضی، کم‌تر از یک درصد گزارش کرده بودند (۱۱). آمارها بیانگر روند نزولی میزان کربن آلی خاک‌های کشور دارد. این در حالی است که طبق سند چشم‌انداز ۱۴۰۴، وزارت جهاد کشاورزی موظف به اندیشیدن تمهیدات لازم در راستای افزایش میزان ماده آلی خاک‌های کشاورزی تا یک درصد شده است؛ اما سؤال اساسی این است ذخیره فعلی کربن آلی و ظرفیت خاک‌های ایران برای افزایش مقدار این شاخص کلیدی کیفیت خاک چقدر است. اندازه‌گیری سریع، دقیق و کم‌هزینه کربن آلی یک ضرورت اساسی برای موفقیت در انتخاب شیوه‌های مدیریتی و برنامه‌های اصلاحی و حفاظتی برای افزایش و ترسیب

کربن دی‌اکسید از اتمسفر و نگه‌داشت آن در خاک است (۱۷). در بعضی از مطالعات انجام شده در ایران مقدار ذخیره کربن، به‌عنوان مقدار ترسیب کربن در نظر گرفته می‌شود؛ اما در اصل ترسیب کربن معادل تفاضل مقدار کربن آلی قبل و بعد از انجام مدیریت حفاظتی خاک است (۵۳). هم‌چنین می‌توان با مقایسه میزان ذخیره کربن در دو منطقه مجاور با شرایط اقلیمی، توپوگرافی و مواد مادری یکسان که تحت مدیریت‌های متفاوت بوده‌اند، میزان ترسیب کربن ناشی از اعمال تغییرات مدیریتی را به‌دست آورد (۶ و ۵۳).

روش‌های مختلفی برای ارزیابی کربن خاک وجود دارد که به‌طورکلی می‌توان آن‌ها را در دو دسته روش‌های اندازه‌گیری خارج از منطقه^۱ (آزمایشگاهی) و روش‌های اندازه‌گیری در منطقه^۲ تقسیم‌بندی کرد. گروه نخست این راهکارها که مبتنی بر نمونه‌برداری از خاک و هضم شیمیایی ماده آلی خاک با استفاده از احتراق‌تر یا خشک هستند، در حال حاضر متداول‌تر می‌باشند؛ اما این روش‌ها گران و وقت‌گیر بوده و به‌دلیل بی‌دقتی‌های ناخواسته در فرآیندهای نمونه‌برداری و تجزیه‌های آزمایشگاهی، برای شناسایی تغییرات کم کربن آلی که در طول زمان نسبت به تنش‌های محیطی حاصل از تغییرات مدیریتی یا کاربری زمین رخ می‌دهد؛ به‌قدر کافی حساس نمی‌باشند (۲۳). در طول جمع‌آوری، حمل و پیش آماده‌سازی نمونه‌ها، برخی ترکیبات آلی به دلایل مختلفی از بین می‌روند که از آن جمله می‌توان به ۱) تخریب میکروبی و از بین رفتن بخشی از زیست‌توده میکروبی (که در شرایط معمول ۱ تا ۵ درصد از کربن آلی را تشکیل می‌دهند)، ۲) خشک شدن نمونه و اکسایش ترکیبات آلی (به‌ویژه در نمونه‌هایی که شرایط بی‌هوایی

1- Ex situ methods

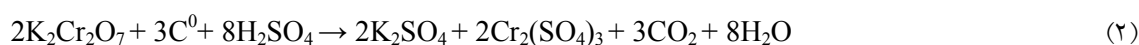
2- In situ methods

3- Sample processing biases

چکیده مقالات با موضوع) بیش از ۳۵۰ کتاب و مقاله موجود در راستای اندازه‌گیری کربن خاک بررسی و ۷۴ مورد که معیارهای ورود به این مطالعه را داشتند انتخاب و به‌طور کامل مطالعه شدند. معیارهای ورود به مطالعه شامل: پر استناد و معتبر بودن مقاله، استفاده از روش‌های نوین، روش‌های فعلی و متداول اندازه‌گیری کربن خاک، اقلیم و نوع خاک محل انجام تحقیق بود. اگرچه این مطالعه با تمرکز بر اندازه‌گیری کربن آلی خاک در خاک‌های آهکی، شور و با محتوی کم کربن آلی هم‌چون خاک‌های ایران انجام گرفته است، ولی برای بررسی جامع‌تر، مطالعات انجام شده روی سایر خاک‌ها نیز لحاظ شدند.

روش‌های خارج از منطقه (آزمایشگاهی)

احتراق تر سرد: نزدیک به یک قرن از معرفی این روش توسط شولنبرگر (۱۹۲۷) می‌گذرد؛ اما هنوز به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد (۹۰). احتراق (اکسایش) تر سرد که به‌عنوان روش والکلی بلک^۱ نیز شناخته می‌شود، شامل اکسایش ماده آلی به کربن دی‌اکسید طی واکنش با محلول پتاسیم دی‌کرومات^۲ و سولفوریک اسید، بدون استفاده از حرارت خارجی طبق رابطه ۲ است (۵ و ۷۶):



آلی، دارای ظرفیت صفر است که طی فرایند تبدیل به کربن دی‌اکسید، اکسید شده و به ظرفیت چهار می‌رسد؛ درحالی‌که کربنات‌های خاک، خود به شکل اکسید هستند و در واکنش‌های اکسایش و احیا شرکت نمی‌کنند (۴۲ و ۵۸).

کربن یا دست‌کم ذخیره و حفظ آن در سطح کنونی است و ارزیابی مقایسه‌ای روش‌های اندازه‌گیری موجود با روشن ساختن نقاط قوت و ضعف آن‌ها، امکان انتخاب هوشمندانه یک روش معین بر اساس نوع خاک منطقه، بودجه و هدف پروژه را میسر می‌سازد. با توجه به خلأ مطالعه‌ای جامع در این زمینه، این مطالعه با هدف ایجاد نگرشی بهتر نسبت به ارتباط نتایج ذخیره کربن آلی مطالعات قدیمی که از روش‌های سنتی اندازه‌گیری به‌دست آمده‌اند و نتایج کنونی که اغلب حاصل روش‌های مدرن اندازه‌گیری کربن آلی هستند و نیز کمک به تدوین پروتکلی استاندارد برای اندازه‌گیری کربن آلی در خاک‌های شور و آهکی ایران، به تشریح و مقایسه روش‌های اندازه‌گیری کربن خاک پرداخته است.

ارزیابی تفصیلی روش‌های اندازه‌گیری کربن خاک: به‌منظور بررسی جامع مطالعات منتشر شده مرتبط، کلمات و عبارات کلیدی مدنظر در موتورهای جستجو Google Scholar، Google Science Direct، Springer link، الکترونیک Taylor & Francis، ResearchGate، Magiran، SID، Irandoc، CIVILICA در مقالات و کتب منتشر شده تا اسفندماه سال ۱۳۹۸ جستجو شد. سپس با مرور اجمالی (بررسی سرفصل کتب و ارتباط

$Cr_2O_7^{2-}$ اضافی که در واکنش مصرف نشده با فرس آمونیوم سولفات^۳ تیترو و مقدار Cr^{+6} احیاشده به Cr^{+3} معادل با مقدار کربن آلی نمونه در نظر گرفته می‌شود (واکنش‌های تیتراسیون ۳ تا ۵). اساس روش بر این اصل استوار است که کربن موجود در ترکیبات

1- Walkley and Black

2- $K_2Cr_2O_7$

3- $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$



بخش‌ها کافی نیست، مربوط دانست. از سوی دیگر میخانیلوا و همکاران (۲۰۰۳) تغییرات نوع خاک را نسبت به نوع کاربری بر مقدار درصد بازیابی مؤثرتر عنوان کردند (۶۸). ایشان با مقایسه چهار نوع کاربری چمنزارهای بومی، مراتع تحت چرا، اراضی شخم‌خورده تحت آیش و کشت پیوسته، ضریب‌تصحیح واحد $1/63$ را مستقل از نوع کاربری ارائه کردند. یکی از پراستنادترین پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه، مطالعه دووس و همکاران (۲۰۰۷) است که با بررسی ۵۴۲ نمونه خاک جنگلی برداشت شده از اعماق مختلف خاک در ۱۳۵ ناحیه بلژیک که دارای پوشش گیاهی با تراکم متفاوتی بودند، انجام شده است (۳۲). این پژوهش‌گران درصد بازیابی کربن به روش والکلی‌بلک را بین ۶۰ تا ۸۶ درصد و اغلب کم‌تر از مقدار پذیرفته‌شده ۷۶ درصد گزارش کردند؛ بنابراین، ضریب $1/58$ را به‌جای مقادیر متداول $1/30$ تا $1/35$ پیشنهاد دادند. بازیابی کم‌تر نمونه‌ها به حضور بخش‌های مقاوم به تجزیه ماده آلی، کلاس بافت خاک و نوع افق‌های پدوژنیکی خاک ارتباط داده شد. درصد بازیابی در خاک‌های شنی سه تا هشت درصد بیشتر از خاک‌های لومی و لومی سیلتی است. به همین ترتیب در افق‌های شسته‌شده^۲ و عمق ۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متر، درصد بازیابی بالاتر از افق A و لایه سطحی صفر تا ۱۵ سانتی‌متری خاک گزارش شد؛ اگرچه این رابطه با افزایش عمق در طول خاکرخ برقرار نبود.

ضریب‌تصحیح^۱ روش والکلی‌بلک: در طول سالیان گذشته و به‌منظور بهبود نتایج حاصل، روش احتراق‌تر همواره دستخوش تغییراتی در رابطه با نوع و غلظت اسید مصرفی و لزوم یا عدم لزوم استفاده از حرارت خارجی بوده است. در احتراق‌تر سرد، واکنش ۱۱۰ تا ۱۲۰ درجه سلسیوس حرارت تولید می‌کند (۷۹) که برای اکسایش همه کربن موجود در ماده آلی کافی نیست و تنها کسری از کربن اکسید می‌شود؛ به همین علت برای تعمیم نتیجه به‌دست‌آمده به کل کربن، باید آن را در ضریب‌تصحیح ضرب نمود. والکلی و بلک (۱۹۳۴) با آزمایش روی ۲۰ نمونه خاک مختلف، مشاهده کردند که تقریباً ۷۶ درصد از کربن آلی اکسید و بازیابی می‌شود؛ بنابراین، برای پوشش دادن هضم ناقص کربن آلی، استفاده از ضریب $1/32$ را پیشنهاد کردند (۱۰۸)؛ اگرچه مطالعات بعدی مشخص نمود که ضریب‌تصحیح بسته به اقلیم، نوع پوشش گیاهی، نوع خاک، عمق خاک، کیفیت و کمیت زیست‌توده میکروبی، کیفیت و کمیت ماده آلی و درجه تجزیه آن، بسیار متغیر است (۱۸، ۳۲ و ۶۶). مطالعه دیاززوریتا (۱۹۹۹) درصد بازیابی کربن آلی را وابسته به نوع پوشش گیاهی منطقه نشان داد (۳۶). ایشان ضریب‌تصحیح برای مزارع و مراتع را به‌ترتیب، $1/35$ و $1/69$ به‌دست آورد که ۱۵ درصد بازیابی کم‌تر کربن آلی در مراتع نسبت به مزارع را به وجود مقادیر بالاتری از بخش‌های مقاوم به تجزیه ماده آلی (ترکیبات فنلی و لیگنینی) که حرارت واکنش گرمای دی‌کرومات و سولفوریک اسید، برای هضم این

همواره برقرار نیست؛ به‌عنوان مثال در خاک‌های خشک، به دلیل رطوبت بیشتر خاک در لایه‌های زیرسطحی، جمعیت میکروبی بیشتر است که بر میزان تجزیه ماده آلی در این افق‌ها تأثیر می‌گذارد (۱۸ و ۵۹).

با وجود همه موارد ذکر شده، پژوهش‌های بسیاری استفاده از ضریب $1/3$ را برای طیف وسیعی از خاک‌ها پیشنهاد و تأیید کرده‌اند (۷۳). برای خاک‌های آهکی نیز ساتی و همکاران (۲۰۰۶) با بررسی ۱۰۶ نمونه خاک‌های آهکی Rendzic Leptosols در بخش‌های مرکزی ایتالیا، استفاده از این ضریب را تأیید کردند (۸۶). در ایران اما علی‌رغم این‌که استفاده از روش والکل‌بلک و ضریب $1/3$ متداول‌ترین شیوه اندازه‌گیری کربن آلی است، مطالعات معدودی در زمینه کارایی روش والکل‌بلک و ضریب‌تصحیح انجام گرفته است. از آن‌جمله می‌توان به مطالعه بهادری و توفیقی (۲۰۱۷) اشاره کرد که برای بررسی کارایی روش و تأثیرپذیری ضریب‌تصحیح از پوشش گیاهی، خصوصیات خاک و سامانه‌های کشت، با مطالعه ۹۴ نمونه انجام شد (۹). مقدار ضریب‌تصحیح برای شالیزارها $1/22$ ، اراضی جنگلی $1/27$ و اراضی کشاورزی با میزان کربن آلی بیشتر و کم‌تر از ۱ درصد به ترتیب $1/21$ و $1/52$ به دست آمد. همچنین، برای مراتع کم باران با پوشش گیاهی ضعیف‌تر که مقدار کربن آلی کم‌تر از ۱ درصد بود ضریب‌تصحیح معادل $2/26$ و در مراتع با پوشش گیاهی متراکم‌تر و کربن آلی بیشتر از ۱ درصد، برابر $1/23$ محاسبه شد. مقدار بازیابی کربن در مراتع ۶۶ درصد و در مزارع ۷۲ درصد گزارش شد. ترکیبات ماده آلی که منتج از ترکیبات پوشش گیاهی برگشتی به خاک است، در مراتع چندساله نسبت به محصولات زراعی یک‌ساله از نظر مقادیر فنولیک و لیگنین غنی‌تر است که موجب کاهش بازیابی کربن می‌شود. نسبت بازیابی

مطالعات بسیاری همبستگی قوی بین مقدار کربن آلی و بخش رس خاک را گزارش کرده‌اند. کانی‌های رسی به‌واسطه داشتن منافذ ریز، بار الکتریکی و سطح ویژه بالا، قادر به محصور کردن و حفاظت فیزیکی کربن از ریز جانداران و در نتیجه تثبیت آن هستند (۶، ۵۲ و ۵۵)؛ بنابراین، در افق‌هایی با رس آبشویی شده و مقدار ماده آلی کم‌تر، بازیابی بالاتری مشاهده می‌شود (۳۲). در مقابل باتجاریا و همکاران (۲۰۱۵) با تمرکز بر تأثیر اقلیم و جمعیت میکروبی در اعماق مختلف خاک بر ضریب‌تصحیح، مطالعه‌ای با ۵۲۶ نمونه در زمین‌های زراعی مرکز و شمال هند انجام دادند (۱۸). نتایج پژوهش ایشان نشان داد که مقدار ضریب‌تصحیح در عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری خاک برای مناطق خشک و نیمه‌خشک $1/28$ تا $1/31$ و برای مناطق مرطوب و نیمه‌مرطوب، $1/15$ تا $1/23$ بود و با افزایش عمق خاک بازیابی کاهش و ضریب‌تصحیح افزایش می‌یابد. به‌نظر می‌رسد، دلیل تفاوت روند بازیابی کربن آلی با افزایش عمق خاک در این دو مطالعه، این است که تجزیه‌پذیری و کیفیت ماده آلی (نوع ترکیبات تشکیل‌دهنده آن) بیش از کمیت آن تعیین‌کننده مقدار ضریب‌تصحیح است. اگرچه به‌طور معمول افق‌های سطحی خاک‌رخ حاوی بیش‌ترین مقدار ماده آلی هستند که از دلایل عمده آن حضور بیش‌تر ریزجانداران خاک‌زی به‌عنوان تولیدکننده و مصرف‌کننده ماده آلی در افق‌های سطحی است (۷ و ۲۸)؛ ولی با افزایش عمق و کاهش جمعیت میکروبی خاک (به‌ویژه هتروتروف‌های هوازی) سرعت تجزیه ماده آلی کاهش‌یافته، بخش‌های فعال ماده آلی که به سهولت تجزیه می‌شوند (قندهای ساده و اسیدهای آمینه) و نیز حد واسط تجزیه شامل پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و چربی‌ها، کم‌تر می‌شود (۱ و ۱۸)؛ بنابراین، بازیابی کاهش و ضریب‌تصحیح افزایش می‌یابد؛ اما این رابطه

روش احتراق تر گرم: شولنبرگر (۱۹۲۷) برای تکمیل اکسایش ماده آلی و افزایش بازیابی، گرم کردن مخلوط خاک، اسید و دی کرومات را پیشنهاد کرد (۹۰). طی مدت کوتاهی پژوهشگران به دنبال رسیدن به حداکثر بازیابی دریافتند که علاوه بر غلظت دی کرومات و اسید، درجه حرارت و مدت زمان استفاده از آن بسیار مهم است و برای حصول اطمینان از اکسایش نسبت ثابتی از ماده آلی می بایست مقدار ثابتی از دی کرومات در حین هضم تجزیه شود؛ بنابراین، تیورین (۱۹۳۱) جوشاندن فلاسک حاوی مخلوط (۱۰۴) و تینسلی (۱۹۵۰) و مبیوس (۱۹۶۰) حرارت دادن مخلوط در ارزن مایر متصل به مبرد رفلاکس را آزمایش کردند (۶۵ و ۱۰۳) (جدول ۲).

والکلی بلک برای بخش هایی که به سهولت تجزیه می شوند (نشاسته، سلولز و همی سلولز) تقریباً ۱۰۰ درصد است؛ بنابراین، در هر سیستم پوشش گیاهی، مقادیر لیگنین و بخش های مقاوم به تجزیه ماده آلی، میانگین درصد بازیابی را تعیین می کنند (۱۰ و ۳۱). با این که مقدار عددی ضریب تصحیح یکی از مباحث چالش برانگیز پژوهشگران است و اجماع نظری برای آن وجود ندارد، کماکان ضریب تصحیح جهانی ۱/۳ به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد؛ اما بی شک لحاظ کردن تأثیر شرایط اقلیمی، پوشش گیاهی، نوع و عمق خاک مورد مطالعه و جمعیت میکروبی از طریق محاسبه جداگانه این ضریب برای هر گروه از خاک های نواحی مورد مطالعه، منجر به برآورد واقعی مقدار کربن آلی خواهد شد.

جدول ۲- بهبود تدریجی روش احتراق تر برای افزایش بازیابی کربن آلی (۶۹).

Table 2. Step by step modifications in wet combustion methods to enhance the OC recovery.

| روش Method | غلظت (نرمالیه) Concentration (N) | | نسبت آب به اسید Ratio of H ₂ O to acid (V:V) | شرایط هضم Digestion Conditions |
|----------------------------|---|--------------------------------|--|---|
| | K ₂ Cr ₂ O ₇ | H ₂ SO ₄ | | |
| Schollenberger (1927) (۹۰) | 0.058 | 18 | | ۱۷۵ درجه سلسیوس طی ۹۰ ثانیه 175°C for 90 s |
| Tyurin (1931) (۱۰۴) | 0.066 | 9 | 1.00 | ۱۴۰ درجه سلسیوس برای ۵ دقیقه 140°C for 5 min |
| Walkley-Black (1934) (۱۰۸) | 0.055 | 12 | 0.50 | بدون استفاده از حرارت خارجی Without use of external heat |
| Tinsley (1950) (۱۰۳) | 0.027 | 7.2 | 0.67 | ۱۵۰ درجه سلسیوس برای ۱۲۰ دقیقه 150°C for 120 min |
| Mebius (1960) (۶۵) | 0.045 | 10 | 0.42 | ۱۵۹ درجه سلسیوس برای ۳۰ دقیقه 159°C for 30 min |
| Heans (1984) (۴۴) | 0.055 | 12 | 0.50 | ۱۳۵ درجه سلسیوس برای ۳۰ دقیقه 135°C for 30 min |

گرم نمونه عبوری از الک ۲ میلی متر متداول است که لازم است برای همگن سازی نمونه و افزایش سطح اثر (به ویژه در روش احتراق سرد) نمونه ها آسیاب و پودری شکل شوند. همچنین با افزایش مقدار ماده آلی، وزن نمونه مورد بررسی باید کم تر شود. پژوهش های انجام گرفته در این زمینه، مشخص نمود که حرارت خارجی می تواند بازیابی کربن آلی را بهبود بخشد؛ باین حال روش والکلی بلک کماکان بسیار محبوب تر از روش های اصلاح شده با حرارت خارجی است.

مداخلات^۱: درحالی که حضور کلسیم کربنات در خاک، تأثیری بر روش احتراق تر ندارد، یون های کلراید (Cl⁻)، آهن فرس (Fe⁺²)، منگنز (Mn⁺³) و (Mn⁺⁴) و ترکیبات زغالی با شرکت در واکنش اکسایش و احیا کرومیک اسید، موجب برآوردی نادرست از مقدار کربن آلی می شوند. حضور یون های کلراید و آهن فرس منجر به خطای مثبت (بیش برآوردی^۳) و منگنز دی اکسید منجر به خطای منفی (کم برآوردی^۴) می شود.

مداخله کلراید (Cl⁻): در خاک های متأثر از تنش شوری، یون کلراید با دی کرومات واکنش داده و تولید کرومیل کلرید (CrO₂Cl₂) می کند که مصرف Cr₂O₇⁻² منجر به بیش برآوردی کربن آلی می شود (رابطه ۶):



استوکیومتری (رابطه ۷) حذف کرد (۱۰۹). هینس (۱۹۸۴) با بررسی اثر افزودن ۰/۵ گرم نقره سولفات (قبل یا بعد از K₂Cr₂O₇) در دو خاک حاوی ۲/۵ درصد و ۵ درصد کلراید، بیان داشت که افزودن نقره سولفات نمی تواند تداخل کلراید را (به ویژه در خاک هایی با مقادیر بالای کلراید) مهار کند. از این رو، اندازه گیری مجزای کلراید و سپس

یکی از جامع ترین پژوهش های انجام گرفته در این زمینه روش پیشنهادی هینس (۱۹۸۴) است. این روش برای خاک های آهکی و غیر آهکی با گستره ۰/۲ تا ۵/۵ درصد کربن آلی، کلر بیش از پنج درصد و کلسیم کربنات بیش از ۵۰ درصد، نتایج قابل قبولی به همراه دارد (۴۴). هینس حرارت دادن مخلوط در سه دمای ۱۲۵، ۱۳۵ و ۱۴۵ درجه سلسیوس را برای مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه بررسی و بیش ترین بازیابی با کم ترین خطا (کنترل تجزیه حرارتی K₂Cr₂O₇) را در استفاده از دمای ۱۳۵ درجه سلسیوس برای مدت ۳۰ دقیقه گزارش کرد. مطالعات پیش تر نیز بیانگر این موضوع بود که استفاده از دمای ۱۳۶ درجه سلسیوس و بالاتر، منجر به تجزیه حرارتی K₂Cr₂O₇ در نمونه حاوی کرومیک اسید^۱ شده (نمونه شاهد بدون خاک) که موجب می شود درصد بازیابی ماده آلی خاک بیش تر به نظر بیاید (۶۴). همچنین، آسیاب کردن نمونه ها از طریق افزایش سطح تماس نمونه با اسید کرومیک باعث افزایش واکنش پذیری و بازیابی می شود. با کاهش اندازه نمونه ها از ۰/۵ میلی متر (روش والکلی بلک) به ۰/۱۵ میلی متر (ضمن استفاده از حرارت ۱۳۵ درجه سلسیوس برای ۳۰ دقیقه) بازیابی از ۷۶ درصد به ۹۷ تا ۱۰۰ درصد افزایش یافت. مطالعات بسیاری به این مقوله پرداخته و بسته به روش اندازه گیری، وزن و اندازه متفاوتی از نمونه را برای آزمایش مناسب دانسته اند. در ایران استفاده از ۱

تداخل یون کلراید را می توان با شستشو دادن خاک با آب فاقد کلراید، افزودن نقره سولفات و رسوب دادن کلراید به شکل نقره کلراید و یا با تصحیح

۱- کرومیک اسید (H₂CrO₄) از ترکیب پتاسیم دی کرومات و سولفوریک اسید حاصل می شود.

- 2- Interferences
- 3- Overestimate
- 4- Underestimate

کلرید که دارای نقطه جوش ۱۱۸ درجه سلسیوس است نمی‌شود (ممکن است این ترکیب در دمای حدود ۱۵۰ درجه سلسیوس بخار شود). پیش‌تر جهت ممانعت از بخار شدن این ترکیب، دمای ۱۰۰ درجه همراه با مبرد رفلاکس استفاده می‌شد (۶۵).

تصحیح استوکیومتری مقدار کربن آلی به‌دست آمده را تنها فرایند مجاز برای ارزیابی کربن آلی خاک با روش والکللی بلک معرفی کرد (۴۴). حرارت دادن نمونه در دمای ۱۳۵ درجه سلسیوس در روش احتراق‌تر گرم، باعث از بین رفتن ترکیب واسطه و فرار کرومیل

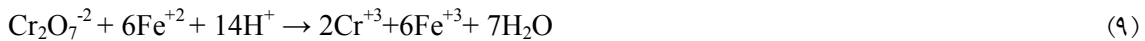
$$\text{Corrected SOC\%} = (\text{Estimated SOC \%}) - (\% \text{Cl}^-/12) \quad (7)$$

سولفات (به‌ویژه برای تعداد نمونه زیاد)، دیگر مزیت استفاده از این ضریب عنوان شد. باصری و همکاران (۲۰۱۹) نیز در مطالعه‌ای جامع بر روی خاک‌های دشت تبریز عنوان داشتند با افزایش مقدار کلراید (در دامنه ۰/۲۲ تا ۰/۷ مول بر لیتر از منبع سدیم کلرید)، به‌ویژه با اعمال حرارت خارجی، مقدار دی کرومات احیاشده (که متناظر با مقدار کربن آلی خاک در نظر گرفته می‌شود)، افزوده شده که این افزایش در نمونه خاک با کربن آلی بیش‌تر (۶۱/۵۷ گرم بر کیلوگرم)، کم‌تر از نمونه خاک با کربن آلی کم‌تر (۱/۹۷ گرم بر کیلوگرم) بود (۱۲). هم‌چنین نتایج نشان داد که افزودن نقره سولفات باعث کاهش تداخل کلراید در هر دو روش والکللی بلک و هینس می‌شود اما عملکرد آن در روش والکللی بلک بهتر بود. ایشان روش هینس را برای خاک‌های غیرآهکی غیرشور و روش والکللی بلک را برای خاک‌های آهکی شور مناسب دانستند. در مجموع با در نظر گرفتن وسعت قابل‌توجه اراضی شور کشور و خطای رایج در اندازه‌گیری کربن آلی از این نظر، می‌توان چنین استنتاج نمود که برآوردها از میزان ذخایر کربن آلی خاک‌های ایران غالباً بیش‌تر از مقدار واقعی آن است.

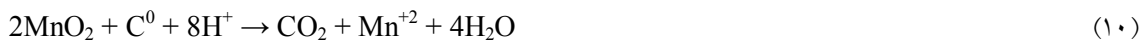
کشور ایران پس از هند و پاکستان در صدر کشورهای متأثر از تنش شوری در جهان قرار دارد (۷۷). بر اساس نقشه‌های منابع و استعداد خاک‌های ایران، اراضی دارای خاک‌های شور با درجات مختلف شوری مساحتی بالغ بر ۵۵/۶ میلیون هکتار یعنی ۳۴ درصد مساحت کل ایران را شامل می‌شوند که بیش‌تر در فلات مرکزی، دشت‌های ساحلی جنوب و دشت خوزستان قرار دارند. اهمیت مسأله شوری خاک در کشور آن‌جا نمایان‌تر می‌گردد که توجه شود از مجموع ۱۵/۸ میلیون هکتار اراضی کشاورزی (فاریاب و دیم) در کشور، ۶/۸ میلیون هکتار (۴۳ درصد) خاک‌هایی با درجات مختلف شوری هستند (۷۱). از این‌رو، تصحیح تداخل یون کلراید در اندازه‌گیری کربن آلی دارای اهمیتی انکارناپذیر است. بهادری و توفیقی (۲۰۱۷) با بررسی ۱۶ نمونه از خاک‌های شور ایران (در سطح شوری ۲۷ تا ۱۳۷ دسی‌زیمنس بر متر)، عنوان داشتند که عدم استفاده از نقره سولفات در روش والکللی بلک باعث بیش برآوردی کربن آلی در اکثر نمونه‌ها می‌شود (۹)؛ بنابراین، استفاده از ضریب ۰/۹ را برای تصحیح مقدار کربن آلی خاک‌های شور معرفی کردند (رابطه ۸). هزینه زیاد به‌کارگیری نقره

$$0.9 \times (\text{بدون استفاده از } Ag_2SO_4) \text{ درصد کربن آلی} = (\text{با استفاده از } Ag_2SO_4) \text{ درصد کربن آلی} \quad (8)$$

اکسایش یون آهن فرسوس موجب بیش‌برآوردی مقدار کربن آلی می‌شود (رابطه ۹). این خطا هنگامی که نمونه‌ها قبل از آزمایش هوا خشک نشده باشند، شایع‌تر است (۸، ۹، ۲۴ و ۳۲).



حاوی مقادیر زیادی منگنز هستند، مقدار کمی از دی‌اکسید منگنز برای اکسایش کربن آلی خاک با $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ رقابت می‌کند (۷۳). نظر به ذخایر کم کانسار پیرولوزیت^۱ و آهنکی بودن اکثر خاک‌های ایران (۹۵)، این تداخل قابل چشم‌پوشی به نظر می‌رسد.



مرسوم سوزاندن بقایای گیاهی بعد از برداشت محصول، می‌تواند به بروز این مشکل در زمین‌های کشاورزی نیز دامن بزند. هم‌چنین تداخل زغال‌سنگ، بیش‌تر در مناطقی که حاوی معادن و کانسارهای زغالی هستند، مورد توجه قرار می‌گیرد. ایران از نظر میزان ذخایر زغال‌سنگ در رتبه ۳۰ جهان قرار دارد و بیش‌ترین میزان کانسارهای زغالی ایران در حوضه البرز و مرکزی است (۸۵). کربن مشتق شده از زغال را می‌توان با اندازه‌گیری فعالیت رادیوکربن (^{14}C) تعیین کرد. از این فرایند، برای عمرسنجی کربن هم بهره گرفته می‌شود. ^{14}C در هنگام تخریب پرتو β از خود ساطع می‌کند. در ابتدا که میزان ^{14}C در نمونه زیاد است میزان رادیواکتیویته نیز زیاد است ولی با گذشت زمان و تجزیه و تبدیل آن به کربن دی‌اکسید، میزان ^{14}C و به دنبال آن اکتیویته کم می‌شود. برای اندازه‌گیری اکتیویته از شمارشگرهایی مانند Scintillation counter و Geiger muller tube استفاده می‌شود (۱۰۵). در زمینه عمرسنجی کربن آلی

مداخله آهن فرسوس (Fe^{+2}): خاک‌هایی با شرایط احیا، مقادیر زیادی Fe^{+2} دارند که طی واکنش با $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ به Fe^{+3} (آهن فریک) اکسید می‌شوند. اختصاص یافتن بخشی از $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ مصرف‌شده به

مداخله منگنز (Mn^{+3} , Mn^{+4}): اکسیدهای پایدارتر منگنز (به‌طور عمده دی‌اکسید منگنز) در رقابت با مواد قابل اکسایش در مخلوط خاک - اسید کرومیک، باعث ایجاد خطای منفی (کم‌برآوردی) می‌شوند (رابطه ۱۰). هرچند این تداخل خطای جزئی در محاسبات ایجاد می‌کند؛ زیرا حتی در خاک‌هایی که

مداخله ترکیبات زغالی: وجود ترکیبات زغالی (زغال چوب^۲، زغال‌سنگ^۳، کک و دوده) باعث کاهش بازیابی روش احتراق‌تر می‌شود. بدون استفاده از حرارت خارجی، بازیابی کربن آلی موجود در ترکیبات زغالی کم و با به‌کارگیری حرارت خارجی، درصد بازیابی این مواد متغیر است؛ زیرا اکسایش ترکیبات زغالی بسته به زمان و دمای حرارت دادن و نیز خصوصیات ترکیبات زغالی مانند تشکیل کمپلکس‌های ارگانومینرال و نوع گروه‌های عاملی موجود در آن‌ها متغیر است (۲۳ و ۹۷). از این‌رو، والکلی (۱۹۴۷) عنوان کرد که روش والکلی‌بلک فقط ۲ تا ۱۱ درصد از کربن آلی موجود در ترکیبات زغالی را بازیابی می‌کند (۱۰۹).

عموماً نگرانی از تداخل زغال چوب در اندازه‌گیری کربن آلی خاک بیش‌تر در جنگل‌های تحت‌تأثیر آتش‌سوزی وجود دارد؛ اما در ایران، اشتباه

- 1- Pyrolusite (MnO_2)
- 2- Charcoal
- 3- Coal

خاک در ایران، به جز مطالعه مقیسه و همکاران (۲۰۱۳) که با همکاری پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای انجام گرفته است، مستنداتی مشاهده نشد (۷۰). علاوه بر محدودیت شدید دسترسی به تجهیزات مورد نیاز برای سنجایی کربن و عدم امکان به‌روزرسانی تجهیزات خریداری شده به دلیل تحریم‌ها (حتی در حوزه باستان‌شناسی)، استفاده از این روش‌ها در سراسر جهان بسیار پرهزینه است (۸۰). از این رو مطالعات مختلفی برای یافتن روش‌هایی جایگزین که در عین مقرون به صرفه بودن، درصد بازیابی قابل قبولی در مقایسه با اندازه‌گیری ^{14}C داشته باشند، انجام شده است (۸۱ و ۱۰۶). همچنین بعضی مدل‌های کربن (هم‌چون RothC)، با استفاده از داده‌های ورودی و محاسبات درونی مدل، قادر به برآورد بخش‌های مختلف ماده آلی از جمله بخش ماده آلی بی‌اثر^۱ که سن رادیوکربنی آن بیش از ۵۰۰۰۰ سال است، می‌باشند. مطالعات متعددی همبستگی خوبی (۰/۵۰ تا ۰/۷۰) بین مقادیر اندازه‌گیری شده کربن زغالی و مقادیر برآوردی مدل را گزارش کرده‌اند (۹۶ و ۱۱۶).

تعیین نقطه پایان تیتراسیون: یکی از عمده‌ترین ایرادات روش احتراق‌تر، خطا در تعیین نقطه پایانی تیتراسیون است. از نظر تئوری نقطه پایان تیتراسیون (تغییر رنگ محلول)، معادل نقطه هم‌ارزی است که در آن میلی‌اکی‌والان‌های تیتراکننده با میلی‌اکی‌والان‌های تیتراشونده برابر می‌شود؛ اما در عمل همواره این‌گونه نیست و تغییر رنگ محلول ممکن است بسیار نزدیک به نقطه هم‌ارزی رخ دهد. ضمن این‌که تعیین دقیق لحظه تغییر رنگ، بسته به قدرت تشخیص هر فرد کار دشواری است. در تعیین کربن آلی خاک با احتراق‌تر، تیتراسیون با شناساگر، متداول‌ترین روش مورد استفاده در ایران است. در این روش برای وضوح بیشتر نقطه پایان تیتراسیون برگشتی دی‌کرومات مصرف نشده با

فروس آمونیوم سولفات، از شناساگر استفاده می‌شود. رایج‌ترین شناساگرهای مورد استفاده ارتو-فنانترولین^۲ با نام تجاری فروبین^۳ (تغییر رنگ از سبز به قهوه‌ای مایل به قرمز) و دی‌فنیل آمین^۴ (تغییر رنگ از آبی یا ارغوانی تیره به سبز) هستند (۷۳). نتایج مطالعه آنجلاوا و همکاران (۲۰۱۴) نشان داد که مقادیر کربن آلی تعیین شده با دی‌فنیل آمین به‌طور جزئی بالاتر از مقادیر تعیین شده با فروبین است (۵). به این دلیل که در جریان تیتراسیون، ترکیب سبز رنگ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ تشکیل می‌شود که در تشخیص تغییر رنگ نقطه پایانی تیتراسیون با شناساگر دی‌فنیل آمین (که آن‌هم سبز است) تداخل ایجاد می‌کند. برای خنثی کردن این تداخل از اسید فسفریک استفاده می‌شود که منجر به تشکیل FePO_4 می‌گردد (۳ و ۱۰۳). از این رو استفاده از شناساگر فروبین که در آن تشکیل کمپلکس آهن در پتانسیل رداکس بالاتری اتفاق می‌افتد، همراه با افزودن اسید فسفریک به محلول، توصیه می‌شود (۴۹). البته شناساگر فروبین باید درست قبل از تیتراسیون اضافه شود تا از غیرفعال شدن آن به دلیل جذب بر روی سطح رس‌ها جلوگیری شود. با افزایش واکنش‌پذیری محلول در احتراق‌تر گرم، این احتمال

بیش‌تر نیز می‌شود.

استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری یا رنگ‌سنجی در مقایسه با تیتراسیون شناساگر، می‌تواند دقت روش احتراق‌تر را افزایش دهد (۵۸ و ۱۰۰). در تیتراسیون پتانسیومتری، نقطه پایان تیتراسیون با اندازه‌گیری تغییرات پتانسیل الکتروود پلاتین (شناساگر) نسبت به الکتروود کالومل (مرجع)، به‌ازای افزایش حجم معینی از تیتراکننده تعیین می‌شود. راه و اونیملیچ (۱۹۷۲) در نقطه پایان تیتراسیون، تغییر ولتاژ ۴۰۰ میلی‌ولت برای ۰/۰۲ میلی‌لیتر از تیتراکننده را گزارش کردند؛ هرچند

2- Ortho-Phenanthroline ferrous
3- Ferroin
4- Diphenylamine

تعیین نقطه پایان تیتراسیون: یکی از عمده‌ترین ایرادات روش احتراق‌تر، خطا در تعیین نقطه پایانی تیتراسیون است. از نظر تئوری نقطه پایان تیتراسیون (تغییر رنگ محلول)، معادل نقطه هم‌ارزی است که در آن میلی‌اکی‌والان‌های تیتراکننده با میلی‌اکی‌والان‌های تیتراشونده برابر می‌شود؛ اما در عمل همواره این‌گونه نیست و تغییر رنگ محلول ممکن است بسیار نزدیک به نقطه هم‌ارزی رخ دهد. ضمن این‌که تعیین دقیق لحظه تغییر رنگ، بسته به قدرت تشخیص هر فرد کار دشواری است. در تعیین کربن آلی خاک با احتراق‌تر، تیتراسیون با شناساگر، متداول‌ترین روش مورد استفاده در ایران است. در این روش برای وضوح بیشتر نقطه پایان تیتراسیون برگشتی دی‌کرومات مصرف نشده با

1- Inert organic matter

مورد استفاده قرار می‌گیرد. به نظر می‌رسد این ضریب بر اساس مطالعه اسپینگل (۱۸۲۶) که عنوان کرد ماده آلی حاوی ۵۸ درصد کربن است، تعیین شده است (۲۲)؛ اما مطالعات انجام گرفته در سال‌های بعد مشخص ساخت که این نسبت فقط در بعضی خاک‌ها یا انواع به‌خصوصی از ماده آلی صادق است و برای بیش‌تر خاک‌ها رقمی بسیار پایین محسوب می‌شود. از این رو در سالیان اخیر استفاده از این ضریب مورد تردید و تحقیق پژوهشگران واقع شده است. پریبل (۲۰۱۰) با بررسی جامع مطالعات مختلف، اساس این چالش جهانی را ناشی از سه عامل می‌داند: (۱) پژوهش‌های بنیادین که در قرن نوزدهم منتشر شد، (۲) مطالعات تجربی منتشر شده در قرن بیستم و (۳) تئوری‌های ارائه شده درباره ترکیبات ماده آلی خاک. با مروری بر داده‌های منتشر شده در مطالعات پیشین، مقدار متوسط ضریب تبدیل در مطالعات تجربی ۱/۹ و در تئوری‌ها ۲ گزارش شده است. نتایج مبتنی بر فرض ۵۰ درصد کربن در ماده آلی، تقریباً در همه موارد دقیق‌تر از نتایج حاصل از ضریب متعارف ۱/۷۲۴ بوده‌اند. با در نظر گرفتن تغییرات ممکن در ترکیب ماده آلی، طیف وسیعی از ضرایب تبدیل بین ۱/۴ تا ۲/۵ قابل پیش‌بینی است (۷۵). در هر حال بسته به روش اندازه‌گیری، ترکیب خاک، نوع گیاهان منطقه، ترکیبات ماده آلی و در نهایت تعامل این عوامل، ضریب تبدیل متغیر است. از آنجاکه روش بحث‌برانگیز والکلی بلک اصلی‌ترین روش اندازه‌گیری کربن آلی در ایران است و در غالب مطالعات بدون لحاظ کردن موارد فوق، از ضریب تبدیل ۱/۷۲۴ استفاده می‌شود، ارائه شدن برآوردهای غیرواقعی از مقدار ماده آلی خاک‌های کشور، به‌ویژه در مقیاس کلان محتمل است.

احتراق خشک: با پیشرفت ابزار و فنون آزمایشگاهی، طراحی و به‌کارگیری روش احتراق خشک به‌عنوان

که کمی قبل از نقطه پایان، تغییر رنگ محلول هم مشاهده می‌شود (۷۸). اگرچه دقت این روش بیش‌تر از تیتراسیون با شناساگر است؛ ولی سختی در اجرا و زمان‌بر بودن از معایب این روش محسوب می‌شوند (۸).

برای تعیین کربن آلی خاک به روش رنگ‌سنجی دو رویکرد وجود دارد (۱) تعیین مقدار محلول دی‌کرومات مصرف‌نشده در واکنش که رنگ محلول را از نارنجی به سبز تغییر می‌دهد و (۲) اندازه‌گیری میزان جذب کمپلکس رنگ تولیدشده از واکنش Cr^{+3} در طول موج ۴۵۰ نانومتر با اسپکتروفوتومتر (۱۰۲). یون Cr^{+3} که به شکل $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ در محلول وجود دارد، دارای دو پیک جذب پهن در ۴۵۰ و ۶۰۰ نانومتر در محدوده نور مرئی است. از آنجاکه یون دی‌کرومات ($Cr_2O_7^{-2}$) نیز یک پیک جذب در ۴۵۰ نانومتر دارد، اندازه‌گیری میزان جذب در ۶۰۰ نانومتر توصیه می‌شود (۵۸). سوون و عبد (۱۹۹۱) میزان جذب محلول شفاف رویی (عبوری از کاغذ صافی) مخلوط خاک-کرومیک اسید را در ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و مقدار کربن آلی محاسبه‌شده با استفاده از سری محلول‌های استاندارد ساکاروز را با نتایج حاصل از احتراق خشک مقایسه و بازیابی ۱۰۰ درصد را گزارش کردند (۱۰۰). هرچند بهادری و توفیقی (۲۰۱۶) با اندازه‌گیری میزان جذب در ۴۵۰ نانومتر و مقایسه نتایج با تیتراسیون پتانسیومتری و شناساگر، استفاده از روش اسپکتوفوتومتری را به‌واسطه سهولت در اجرا و نیز مقرون‌به‌صرفه بودن (به‌دلیل عدم استفاده از فرس آمونیوم سولفات و شناساگر)، توصیه کردند اما موفقیت این روش را به‌دقت در تهیه محلول‌های منحنی استاندارد وابسته دانستند (۸).

ضریب تبدیل کربن آلی به ماده آلی خاک: ضریب ثابت ۱/۷۲۴ که به‌عنوان ضریب ون بملن^۱ شناخته می‌شود، برای تبدیل مقدار کربن آلی به ماده آلی خاک

1- Van Bemmelen factor

احتراق برای ممانعت از اتلاف کربن دی‌اکسید از کربنات‌ها و از دست‌رفتن آب ساختاری کانی‌های رسی و مواد آمورف و تجزیه نمک‌های هیدراته، بسیار مهم است (۱۶ و ۹۱). اگرچه مقداری آب هیگروسکوپیک خاک در خلال آون خشک‌کردن حذف می‌شود، ولی گاهی دهیدراته شدن نمونه به‌طور کامل انجام نمی‌شود و این مسأله موجب بیش برآوردی مقدار ماده آلی می‌شود. همچنین نمک‌های مختلف موجود در خاک، آب مولکولی را در دماهای بالاتر از ۱۰۵ درجه سلسیوس از دست می‌دهند. به‌عنوان مثال، گچ^۳ بالغ‌بر ۲۱ درصد آب دارد که ۱/۵ مولکول آب را در دمای ۱۲۸ درجه سلسیوس و باقی‌مانده را در دمای ۱۶۳ درجه سلسیوس از دست می‌دهد. به‌طور مشابه، نمک ایسوم^۴ شش مولکول آب را در ۱۵۰ درجه سلسیوس و باقی‌مانده را در ۲۰۰ درجه سلسیوس از دست می‌دهد (۹۱). دهیدروکسیلاسیون سیلیکات‌ها در دمای بین ۳۵۰ تا ۳۷۰ درجه سلسیوس شروع می‌شود، درحالی‌که سدیم مونت‌موریلونیت، ورمیکولیت، گیبسیت، گئوتیت و بروسیت آب ساختاری را در دمای بین ۱۵۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس از دست می‌دهند (۲۳). در جمع، پیش‌بینی دمای بهینه و مدت‌زمان مطلوب احتراق برای اطمینان از حداکثر بازیابی کربن آلی، در عین ممانعت از اتلاف جرم به‌دلیل دهیدراته شدن کانی‌های رسی و یا تجزیه سایر مواد تشکیل‌دهنده خاک، امری دشوار است. ابلا و زیمر (۲۰۰۷) گزارش کردند که در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس، طی ۳۰ دقیقه آغازین از شروع احتراق ۸۵ تا ۸۹ درصد از LOI و طی ۹۰ دقیقه آغازین، ۹۸ تا ۹۹ درصد از LOI رخ می‌دهد (۲). در مقابل، بن دور و بنین (۱۹۸۹) استفاده از دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس طی ۸ ساعت (۱۶) و دانکین (۱۹۹۱) دمای ۴۵۰

روشی استاندارد و مرجع موردتوجه قرار گرفت. در این روش، با احتراق نمونه، ماده آلی و کانی‌های کربناتی، تجزیه‌شده و تولید کربن دی‌اکسید می‌کند که با سنجش مقدار کربن دی‌اکسید آزادشده و کاهش جرم، برآوردی از مقدار کربن آلی به‌دست می‌آید. این اندازه‌گیری به دو روش انجام می‌پذیرد:

۱) احتراق خشک و به‌دنبال آن اندازه‌گیری مقدار کاهش جرم در نتیجه احتراق^۱ که مستلزم حرارت دادن نمونه در دمای بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس (۲۳) و یا ۳۵۰ تا ۴۴۰ درجه سلسیوس در کوره مافلی^۲ است (۹۳)؛

۲) احتراق خشک کربن آلی و جمع‌آوری و اندازه‌گیری کربن دی‌اکسید تولید شده که با استفاده از سنجش‌گرهای خودکار در دمای بین ۹۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه سلسیوس انجام می‌پذیرد (۲۳).

روش LOI. در این روش، نمونه خاک خشک شده در آون با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس درون کوره مافلی هواکش‌دار با دمای بالا مورد احتراق قرار می‌گیرد و سپس با اندازه‌گیری کاهش وزن نمونه، مقدار ماده آلی نمونه محاسبه می‌شود. اساس روش بر این دو فرضیه استوار است که LOI فقط به‌دلیل احتراق ماده آلی است و مقدار کربن موجود در ماده آلی نیز ثابت است (۲۶)؛ زیرا با فرض این که ۵۸ درصد از ماده آلی را کربن تشکیل می‌دهد، محاسبات انجام می‌گیرد. هرچند مطالعات نشان داده که این مقدار بسته به نوع خاک، عمق نمونه‌برداری و نوع ترکیبات آلی متفاوت است. روش کاهش جرم در نتیجه احتراق عموماً نشانگر مقدار ماده آلی نیست، زیرا طی این فرایند ممکن است ترکیبات معدنی قبل از احتراق تمام ذخایر ماده آلی تجزیه شوند. به‌کارگیری مقادیر بهینه درجه حرارت و مدت زمان

3- CaSO₄.2H₂O
4- MgSO₄.7H₂O

1- Loss On Ignition, LOI
2- Muffle furnace

شود. در تعیین کربن خاک به وسیله این دستگاه‌ها چند مرحله اساسی وجود دارد:

۱- ورود خودکار نمونه به قسمت اکسایش با دمای بالا که در آنجا کربن خاک به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شود؛

۲- حمل گاز کربن دی‌اکسید توسط یک گاز حامل (معمولاً هلیوم) و جداسازی آن از سایر گازها (N_2 , NOX, SO_2 و بخار آب) که اغلب با به‌کارگیری یک سیستم کروماتوگرافی گازی و یا یک سری تله‌های انتخابی برای هر گاز انجام می‌گیرد؛

۳- تعیین دقیق غلظت کربن دی‌اکسید که عمدتاً با استفاده از روش‌های هدایت حرارتی، طیف‌سنجی جرمی و یا به‌کارگیری سنسور گازی مادون‌قرمز انجام می‌شود (۹۹).

جزئیات روش‌های تشخیص و تعیین کربن دی‌اکسید به تبعیت از مدل دستگاه و کارخانه سازنده آن متفاوت است. سنسورهای خودکار با گلوتامیک اسید واسنجی شده و عموماً برای اطمینان از کیفیت اجراء، نمونه‌ها تکرار می‌شوند. مزایای اصلی سنسور خودکار عبارت هستند از: (۱) سریع و دقیق است، (۲) در هنگام احتراق کربن خاک از بین نمی‌رود، (۳) توانایی اندازه‌گیری هم‌زمان نیتروژن و گوگرد را دارد (و بسته به مدل برخی عناصر دیگر) و (۴) برای بررسی ایزوتوپ پایدار می‌توان به طیف‌سنج جرمی متصل شد.

مقدار وزن نمونه موردبررسی با سنسورهای غالباً ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم است که برای اطمینان از این‌که خاک مورد آزمایش را به‌درستی نمایندگی می‌کند، پس از عبور از الک ۲ میلی‌متر کاملاً آسیاب می‌شوند تا نمونه‌ای همگن به‌دست آید. اندازه نمونه نیز باید به‌قدر کافی بزرگ باشد تا توانایی ایجاد سیگنال‌های قابل‌ردیابی را داشته باشد و در فضای محدود احتراق داده‌هایی معتبر تولید کند. اغلب سنسورهای

درجه سلسیوس برای مدت ۶ ساعت را توصیه و عنوان داشتند که بالاتر بردن درجه حرارت از نظر درصد بازیابی هیچ مزیتی ندارد (۳۶). اسلتل و همکاران (۲۰۰۶) با مقایسه نتایج حاصل از روش والکل‌بلک و سنسورهای خودکار و LOI، بهترین دمای احتراق برای LOI را ۸۰۰ درجه سلسیوس ظرف ۴ ساعت گزارش کردند (۹۸). در ایران هاشمی و همکاران (۲۰۱۰) با مقایسه مقدار کربن آلی به‌دست‌آمده از ۲۰۵ نمونه خاک دشت‌های استان چهارمحال بختیاری با استفاده از دو روش والکل‌بلک و LOI، یک رابطه خطی مثبت و معنادار بین این دو روش مشاهده کردند و با آزمایش پنج دمای مختلف، حداقل تخریب کربن معدنی و از دست رفتن آب ساختمانی رس‌ها، ضمن احتراق تمام کربن آلی نمونه را در دمای حدود ۳۶۰ درجه سلسیوس طی ۲ ساعت گزارش کردند (۴۳).

اگرچه همبستگی نتایج حاصل از روش LOI با مقدار کربن آلی، بسته به دمای احتراق و مدت‌زمان آن، اندازه نمونه، نوع و بافت خاک (به‌ویژه درصد رس) و نوع ترکیبات تشکیل‌دهنده ماده آلی متغیر است (۳۳ و ۹۲)، ولی باوجود همه این محدودیت‌ها، LOI یک روش ساده، سریع و ارزان برای تعیین محتوی کربن آلی است که نظر به برخورداری از این مزایا و نیز عدم استفاده از کرومیک اسید و ترکیبات آلاینده محیط‌زیست، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

دستگاه‌های سنسور خودکار کربن: طراحی این دستگاه‌ها، با هدف تولید روشی مرجع و استاندارد انجام پذیرفت. دستگاه‌های سنسور خودکار، میزان کل کربن خاک را محاسبه می‌کنند و برای تعیین درصد کربن آلی می‌بایست کربن معدنی در مراحل پیش آماده‌سازی نمونه حذف شود و یا به‌طور جداگانه تعیین و مقدار آن از کل کربن خاک کسر

رابطه خطی قوی بین این دو روش بسیار اندک است (۲) راهکار احتراق‌تر نیز علاوه بر ارائه تنوع گسترده‌ای از درصد بازیابی کربن، رابطه مستقیمی با روش احتراق خشک خودکار نشان نمی‌دهد (۳۲). علاوه بر این، دفع مواد شیمیایی مصرفی آن نیز از مشکلات محرز محیط زیستی محسوب می‌شود. چاترج و همکاران (۲۰۰۹) از مطالعات مقایسه‌ای خود چنین دریافتند که احتراق خشک خودکار تنها روش قابل‌اعتماد و جامع برای تعیین غلظت کربن خاک است که هم‌زمان غلظت نیتروژن و گوگرد را نیز اندازه‌گیری می‌کند؛ اما با بودجه محدود، روش LOI می‌تواند جایگزین شود (۲۳). اگرچه نمونه‌برداری از خاک منطقه و احتراق خشک خودکار به‌عنوان روش استاندارد در نظر گرفته می‌شود، اما کل فرایند پرهزینه و وقت‌گیر است. علاوه بر این روش‌های ذکرشده از مقدار کمی نمونه همگن استفاده می‌کنند (عموماً بین ۰/۱ تا ۱ گرم) و در مناطق وسیع به‌دلیل ناهمگونی مکانی نمونه‌ها، بدون نمونه‌برداری گسترده از منطقه تشخیص تغییرات کربن خاک دشوار است (۴۰). فائق آمدن بر این ایرادات مستلزم بالا بردن تعداد نمونه و تکرار آن است؛ بنابراین، با لحاظ کردن محدودیت‌های روش‌های موجود، لزوم ایجاد روش‌های جایگزین در منطقه، برای دستیابی به دقت بالاتر، تجزیه و تحلیل سریع‌تر و هزینه‌های پایین‌تر در مقایسه با روش‌های فعلی، نمایان‌تر می‌شود.

روش‌های اندازه‌گیری در منطقه: روش‌های جدید سنجش در منطقه، نویدبخش اندازه‌گیری دقیق کربن خاک، بدون طی کردن فرایند وقت‌گیر و هزینه‌بر نمونه‌برداری و تجزیه‌های آزمایشگاهی هستند. این امر کمک شایانی به جمع‌آوری و پردازش وسیع اطلاعات مکانی خاک‌ها می‌کند که در مدیریت معضلات جهانی، هم‌چون پایش آلودگی‌های زیست‌محیطی، ترسیب کربن خاک برای جلوگیری از

خودکار گزینه‌هایی را برای افزایش مقدار اکسیژن و زمان احتراق ارائه می‌دهند که این راهکارها به‌ویژه برای خاک‌هایی با مقدار ماده آلی زیاد کاربردی و مفید هستند (۵۰). احتراق کامل نمونه همچنین به درجه حرارت داخل کوره احتراق بستگی دارد که معمولاً بین ۹۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سلسیوس نگه‌داشته می‌شود. در بعضی از دستگاه‌های سنجش‌گر، نمونه خاک درون فویل قلع محصور می‌شود که این عمل موجب بالا رفتن دمای احتراق تا حدود ۱۸۰۰ درجه سلسیوس می‌شود. رایت و بیلی (۲۰۰۱) دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس را برای اندازه‌گیری دقیق کربن کل خاک، ضروری دانسته و عنوان داشتند که در این دما نمونه خالص کلسیم کربنات تا ۹۸ درصد تجزیه می‌شود، درحالی‌که در دمای پایین‌تر از ۱۰۴۰ درجه سلسیوس تجزیه آن به پنج درصد کاهش می‌یابد (۱۱۴). اگرچه احتراق خشک با سنجش‌گرهای خودکار نسبت به احتراق‌تر و LOI از دقت بالاتری برخوردار است، اما به‌دلیل هزینه زیاد خرید دستگاه و اجزای مرتبط با آن از جمله ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی میکرو با دقت سنجش ۰/۰۰۰۰۰۰۱ گرم، رایانه، چاپگر، برق مصرفی قابل‌توجه برای گرم کردن کوره، گازهای با خلوص بالا (هلیوم و اکسیژن) و سایر مواد مصرفی موردنیاز، این روش در مجموع بسیار پرهزینه است.

مقایسه روش‌های اندازه‌گیری خارج از منطقه کربن خاک، دلالت بر آن دارد که اندازه‌گیری با دقت بالا و هزینه کم را نمی‌توان در یک روش توأمان داشت. همان‌طور که استفاده از روش احتراق خشک با سنجش‌گرهای خودکار دقت بالایی دارد، روش LOI هزینه‌های کمی دارد؛ بنابراین، اگر بتوان برای یک نوع خاک خاص، رابطه‌ای بین این دو روش برقرار کرد، هزینه آزمایش‌ها بسیار کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند در پروژه‌های کلان از نظر اقتصادی تعیین‌کننده باشد. با این حال احتمال پیدا کردن یک

عملکرد VIS-NIR هنگامی که برای واسنجی مجموعه‌ای از نمونه‌ها با توزیع اندازه ذرات مشابه استفاده می‌شود، عالی است و ضریب تبیین^۲ برابر با ۰/۹۶ تا ۰/۹۷ به دست می‌آید، اما برای نمونه‌هایی با توزیع اندازه ذرات ناهمگن و تغییرپذیری زیاد رطوبت خاک، قابلیت پیش‌بینی آن کم است (۶۰). کریستی (۲۰۰۸) با بررسی همبستگی بین نتایج کربن آلی به دست آمده از تجزیه آزمایشگاهی و برآورد شده به وسیله VIS-NIR، ضریب تبیین را برابر ۰/۶۷ گزارش کرد (۲۷). در حال حاضر ابزارهای قابل حمل VIS-NIR که امکان اندازه‌گیری درجا کربن خاک را فراهم می‌کنند، تجاری و قابل تهیه می‌باشند. طی سالیان اخیر در ایران نیز پژوهش‌هایی برای پیش‌بینی برخی ویژگی‌های خاک با به‌کارگیری این روش انجام شده است. اولین مطالعه در این زمینه را خیامیم و همکاران (۲۰۱۵) با همکاری دانشگاه SLU سوئد روی ۲۴۸ نمونه مرکب جمع‌آوری شده از خاک‌های استان اصفهان انجام دادند. بازتاب طیفی نمونه‌های خاک در محدوده طیفی ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد و با انواع روش‌های پیش‌پردازش مورد ارزیابی قرار گرفت؛ سپس از رگرسیون حداقل مربعات جزئی برای پیش‌بینی مؤلفه‌های مدنظر استفاده شد. با مقایسه نتایج کربن آلی به دست آمده از روش والکلی بلک و VIS-NIR، ضریب تبیین برابر ۰/۶۱ و با توجه به مقادیر RPD^۳ پیش‌بینی مدل برای کربن آلی قابل قبول گزارش شد (۵۶). همچنین متین‌فر (۲۰۱۹)، با انجام پیش‌پردازش مناسب و انتخاب مدل رگرسیون مؤلفه‌های اصلی، ضریب تبیین کربن آلی خاک را ۰/۸۵ گزارش کرد (۶۳). کریمی و همکاران (۲۰۱۷) با جمع‌آوری ۱۲۰ نمونه خاک از دشت‌های کردستان و به‌کارگیری رگرسیون خطی چندگانه گام‌به‌گام برای پیش‌بینی مؤلفه‌های مورد مطالعه، با

گرمایش زیست‌کره، فرسایش و بیابانی شدن اراضی و دستیابی به کشاورزی پایدار و امنیت غذایی نقش بسزایی دارد. روش‌های نوین مبتنی بر سنسج‌ازدور و طیف‌سنجی در منطقه هستند که با نمونه‌برداری و اندازه‌گیری کربن آلی با سنسج‌گرهای خودکار، واسنجی می‌شوند.

طیف‌سنجی بازتاب مادون قرمز^۱: طیف‌سنجی بازتاب مادون قرمز روشی سریع، ساده، غیرمخرب و ارزان برای اندازه‌گیری کربن بر اساس بازتاب تشعشع از خاک است. بازتاب تشعشع خاک، در محدوده‌های طیف مرئی (VIS) در طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر و مادون قرمز نزدیک (NIR) در ۷۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر (۴۸) و مادون قرمز میانی (MIR) در ۲۵۰۰ تا ۲۵۰۰۰ نانومتر برای تعیین مقدار کربن خاک مورد بررسی قرار می‌گیرد (۸۳). طیف‌سنجی MIR شامل تفسیر طیفی از ساختارهای شیمیایی است. درحالی که VIS-NIR از تعیین کمی اجزای ترکیبات آلی پیچیده استفاده می‌کند. این روش بر اساس جذب گروه‌های C-H، N-H و O-H ترکیبات آلی عمل می‌کند (۱۱۵) و به دلیل وجود گروه‌های C-H و O-H به ترتیب در حدود طول موج‌های ۱۷۳۰ و ۲۳۳۰ نانومتر جذب قوی و در طول موج‌های ۱۱۵۰، ۱۶۷۰، ۱۷۶۵، ۲۰۷۰، ۲۱۱۰، ۲۱۴۰، ۲۱۹۰، ۲۲۸۰، ۲۳۱۰ و ۲۳۹۰ نانومتر جذب ضعیف‌تری را نشان می‌دهند (۱۵). رطوبت خاک، بافت، ساختمان، کربنات‌ها، انواع کانی‌های رسی و فراوانی آن‌ها و مقدار ماده آلی خاک در شمار ویژگی‌های خاکی مؤثر بر بازتاب طیفی خاک هستند (۳۴). به هر حال، محدودیت عمده این روش نیاز مستمر به واسنجی و کنترل کیفیت است. به دلیل تفاوت در اندازه ذرات و شدت جذب مواد معدنی خاک، جذب VIS-NIR توسط خاک به‌طور خطی به اجزای جداگانه ماتریس خاک وابسته نیست (۸۳).

2- Coefficient of Determination, R²

3- Ratio of Prediction to Deviation

1- Infrared Reflectance Spectroscopy

INS مبتنی بر فرآیندهای هسته‌ای بسیار سریع و نسبت به پیکربندی شیمیایی عنصر غیر حساس است، می‌تواند در حالت اسکن استفاده شود. با قرار دادن سیستم INS در موقعیت، تقریباً $0/3$ متر بالاتر از سطح زمین شروع به درجا چرخیدن و اسکن می‌کند. جمع‌آوری داده‌ها به‌طور معمول برای فواصل بین 30 تا 60 دقیقه تنظیم شده است. INS متعاقباً طیف‌های به‌دست‌آمده را پردازش کرده و با استفاده از خط واسنجی تعیین‌شده، نتایج را فوراً در واحد kg C m^{-2} گزارش می‌کند. از ویژگی‌های منحصر به فرد INS، پردازش حجم زیادی از خاک (معمولاً بیش از 200 کیلوگرم)، سطح بزرگ تحت آزمایش (در حدود 2 متر مربع) و نمونه‌برداری از خاک تا عمق حدود $0/3$ متر است (۴۱). ویلوپولسکی و همکاران (۲۰۰۴) برای واسنجی سیستم INS، از خاکی مصنوعی شامل مخلوط ماسه با مقدار مشخصی کربن استفاده کردند و مقدار ضریب تبیین را برابر $0/99$ به‌دست آوردند. ایشان این واسنجی را در مناطق طبیعی نیز تکرار کرده و ضریب تبیین را در حدود $0/97$ گزارش کردند (۱۱۳). یکی از نکات جالب توجه آن است که سیستم INS به اطلاعات دقیق حجم مورد بررسی نیاز ندارد؛ در اولین تخمین، INS به‌دنبال یک حجم ثابت در حدود $0/4$ متر مکعب در خاک است که در آن سیگنال کربن با تعداد اتم‌های کربن در آن حجم متناسب است. تغییرات کوچک در جرم مخصوص ظاهری خاک نیز تأثیر ناچیزی بر روی حجم مورد بررسی دارد. همچنین، سیستم INS بی‌درنگ واسنجی می‌شود و کل کربن خاک موجود در ستون زیر سطح مورد بررسی را بدون در نظر گرفتن تغییرات جرم مخصوص ظاهری (که با عمق خاک متفاوت است) ارائه می‌دهد. پس از واسنجی شدن سیستم، می‌توان اطمینان داشت که مقدار کربن به‌دست‌آمده، همان مقداری است که با نمونه‌گیری معمولی و احتراق

توجه به آماره RPD برای کربن آلی تخمین قابل قبولی ($1/74$) مشاهده کردند و مقدار ضریب تبیین برابر $0/72$ به‌دست آمد (۵۴). نوروزی و همکاران (۲۰۱۹) با هدف بررسی تأثیر رطوبت خاک بر دقت برآورد کربن آلی به‌وسیله روش VIS-NIR مطالعه‌ای روی 50 نمونه خاک سطحی جمع‌آوری شده از اراضی استان تهران انجام دادند و بهترین نتیجه را در رطوبت آن خشک (105 درجه سلسیوس در مدت 24 ساعت) با ضریب تبیین $0/83$ و خطای جذر میانگین مربعات $0/422$ مشاهده کردند (۷۴). به‌طور کلی طیف‌سنجی VIS-NIR روشی سریع و مؤثر برای کمی‌سازی روش‌های آزمایشگاهی است و پتانسیل بالایی برای تخمین هم‌زمان ویژگی‌های خاک دارد به‌طوری‌که می‌توان با استفاده از آن بیش از 20 ویژگی خاک، از جمله ذخایر کربن آلی و معدنی خاک را به‌طور هم‌زمان اندازه‌گیری کرد (۵۷).

پراکندگی ناکشسان نوترونی^۲ (INS): ویلوپولسکی و همکاران (۲۰۰۰) برای اولین بار امکان استفاده از پراکندگی ناکشسان نوترونی را مطرح کردند (۱۱۰) و طی دو دهه گذشته مطالعات متعددی برای بهبود و ارتقا این روش انجام دادند. INS اندازه‌گیری کربن بر اساس طیف‌سنجی پرتوهای گاما است که ناشی از فعل‌وانفعال سریع نوترون‌ها با هسته عناصر موجود در خاک است. مولد نوترونی با تولید نوترون‌های سریع که به خاک نفوذ می‌کنند پرتوهای گاما را تحریک کرده که متعاقباً توسط یک رشته از آشکارسازهای سدیم یدور^۳ شناسایی می‌شوند. سطح زیر پیک در طیف اندازه‌گیری شده، متناسب با محتوی عناصر خاک است. در حال حاضر عناصر اصلی اندازه‌گیری شده کربن، سیلیسیم، اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن، آلومینیوم و پتاسیم هستند (۱۱۰ و ۱۱۲). از آنجا که

1- Root Mean Square Error, RMSE
2- Inelastic Neutron Scattering, INS
3- NaI

حیث مقرون به صرفه است؛ اما این سیستم در حال حاضر تجاری نیست. بایستی توجه نمود که INS وسیله‌ای الکتریکی است که تشعشع ایجاد می‌کند؛ بنابراین، الزاماتی چون تنظیم‌کننده تشعشع و حفاظتی روی مولد نوترونی^۱ برای آن تعبیه شده است. این وسیله به خوبی از قرار گرفتن در معرض برخورد محافظت شده و خطرات زیست‌محیطی ایجاد نمی‌کند (۴۱، ۱۱۰ و ۱۱۱).

خشک تعیین می‌شود (۱۱۱) ولی این تناسب بسته به عواملی تغییر می‌کند. وجود قطعات سنگی باعث کاهش مقدار خاک موجود در آن حجم و در نتیجه کاهش سیگنال‌های کربن می‌شود. INS نسبت به اشکال شیمیایی کربن غیرحساس است؛ با این حال با اندازه‌گیری عناصر فرعی برای مثال کلسیم و منیزیم، جداسازی کربن معدنی و کربن آلی میسر می‌شود. این روش نیازی به هیچ‌گونه مواد مصرفی ندارد و از این

جدول ۳- ویژگی‌های تجهیزات اندازه‌گیری کربن خاک در منطقه.

Table 3. Features of in situ soil C measurement techniques.

| روش Method | اصول کار Principle | نفوذ در خاک (سانتی‌متر) Penetration in soil (cm) | ویژگی‌ها Features |
|------------------|---|---|--|
| VIS/NIRS MIRS | طیف‌سنجی بازتاب تشعشع خاک در محدود طیف مرئی و مادون قرمز نزدیک و مادون قرمز میانی (۴۰۰ تا ۲۵۰۰۰) برای تعیین مقدار کربن بر اساس جذب گروه‌های C-H، N-H و O-H ترکیبات آلی. Soil diffuse reflectance spectroscopy in the visible, near infrared and mid infrared region (400-25000) utilized to quantify soil C based on the absorption of C-H, N-H and O-H groups found in organic constituents | 0.2-1 | تهاجمی، حجم نمونه در حدود ۱۰ سانتی‌متر مکعب، زمان نمونه‌برداری حدود ۲۰۰ میلی‌ثانیه (۴۱) Invasive, Sampled volume approximately 10 (cm ³), Sampling time approximately 200 ms |
| INS | پراکندگی ناکشسان نوترون‌ها از هسته‌های کربن موجب انتشار اشعه گاما می‌شود که پیک‌های کربن برای اندازه‌گیری شناسایی و آنالیز می‌شوند. Inelastic scattering of neutrons from C nuclei emits gamma rays that are detected and analyzed for C peak intensity | 30 | غیرتهاجمی، قابلیت اسکن هم‌زمان چند عنصر، حجم نمونه در حدود ۱۰ ^۵ سانتی‌متر مکعب (۱۱۲) Non-invasive, Ability to scan multiple elements simultaneously, Sampled volume approximately 10 ⁵ (cm ³) |
| LIBS | با متمرکز کردن لیزر بر روی نمونه میکروپلازما تشکیل می‌شود که نور ساطع شده از آن مشخصه ترکیب عنصری نمونه است. Laser is focused on sample forming microplasma that emits light characteristic of the sample elemental composition. | 0.1 | تهاجمی، نمونه‌برداری در کمتر از یک دقیقه، قادر به تهیه اطلاعات با وضوح ۱ میلی‌متر، ممکن است حضور ریشه‌ها و سنگریزه‌ها باعث تغییر سیگنال کربن شود (۲۹) Invasive, Sampling in less than 1 min, Able to provide data at 1 mm Resolution, roots and rock fragments presence may cause C signal variability. |

1- Deuterium-Tritium, D-T

که امکان جمع‌آوری و تجزیه و تحلیل هزاران نمونه را برای توصیف محتوی کربن، نحوه توزیع و تعیین ناهمگونی آن در یک منطقه بزرگ را فراهم می‌سازد. علاوه بر کربن، روش LIBS قادر است عناصر اصلی موجود در خاک نظیر نیتروژن، فسفر و پتاسیم را نیز اندازه‌گیری کند؛ در نتیجه می‌تواند برای ارزیابی وضعیت حاصلخیزی خاک یا حل مشکلات مرتبط با سلامت خاک مانند آلودگی فلزات سنگین، کاربرد زیادی داشته باشد.

از معایب LIBS می‌توان به تأثیرگذاری خصوصیات خاک همچون بافت، درصد کربنات و رطوبت بر نتایج اشاره نمود. از این رو منحنی‌های واسنجی متعددی بر اساس خصوصیات خاک‌ها مورد نیاز است که برای یک دستگاه مورد استفاده در عملیات زمینی این معضل قابل قبول نیست؛ بنابراین، ایجاد یک منحنی واسنجی جهانی برای اندازه‌گیری کربن خاک ضرورت می‌یابد. رویکرد نسبتاً جدید استفاده از تجزیه و تحلیل آماری چند متغیره^۲ به دلیل تأثیر ماتریس خاک که واسنجی بافت خاک را نیز در برمی‌گیرد، به کمی کردن تغییرات غلظت کربن کمک می‌کند. مارتین و همکاران (۲۰۰۳) گزارش کردند که شستشوی نمونه‌ها با اسید و از بین بردن کلسیم کربنات، انحراف معیار را تقریباً هشت درصد، پس از نرمال کردن سیگنال کربن به سیگنال سیلیسیوم کاهش می‌دهد. قابلیت تکرارپذیری آنالیزهای LIBS را می‌توان با موارد زیر بهبود بخشید:

- (۱) افزایش تعداد شات‌ها و میانگین‌گیری از طیف‌های حاصل از شات‌های بیش‌تر، (۲) استفاده از راهکار نسبت شدت کربن با سیلیسیوم یا آلومینیوم و
- (۳) استفاده از تکنیک‌های تجزیه و تحلیل آماری چندمتغیره (۶۲). در جمع، با در نظر گرفتن تعداد نمونه‌های قابل‌آزمایش و کسر هزینه‌های نیروی کار لازم برای پردازش نمونه، LIBS در مقایسه

طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزر^۱ (LIBS): این روش مبتنی بر گسیل اتمی است که با به‌کارگیری پلاسمای تولیدشده به وسیله لیزر، عناصر موجود در نمونه را به‌طور کمی و کیفی مشخص می‌کند (۴). پرتوی لیزری در طول‌موج خاص به‌عنوان مثال ۱۰۴۶ نانومتر بر روی نمونه مجهول به‌وسیله عدسی با فاصله کانونی ۵۰ میلی‌متر متمرکز می‌شود. حجم کوچکی از نمونه به‌شکل پلاسمای تابشی بسیار داغ و ناپایدار، کنده می‌شود (میکروپلاسم). پلاسمای یک گاز یونیزه با دمای بالا بوده که شامل اتم‌ها، یون و الکترون‌های آزاد است. عامل ایجاد آن برخورد پیاپی الکترون‌ها با مولکول‌ها و اتم‌های نمونه و برانگیختگی آن‌ها است. تعداد زیاد این برخوردها منجر به بالا رفتن دمای پلاسمای می‌شود. عناصر مختلف در پلاسمای پس از سرد شدن، نوری ساطع می‌کنند که مشخصه ترکیب عنصری نمونه است. نور گسیلی با استفاده از طیف‌سنج به مؤلفه‌های طول‌موجی تجزیه‌شده و سپس توسط آشکارساز ثبت می‌شود. با پردازش طول‌موج‌های ثبت‌شده، می‌توان به اطلاعاتی در مورد مقدار و نوع عناصر موجود در نمونه پی برد. به‌همین ترتیب، مقدار کربن خاک با پردازش اثر طیفی منحصربه‌فرد خود در ۱۹۳ نانومتر و ۲۴۷ نانومتر یا هردو، تعیین می‌شود (۳۷ و ۹۴). کرمس و همکاران (۲۰۰۱) با مقایسه داده‌های اندازه‌گیری شده از LIBS و داده‌های حاصل از احتراق خشک، همبستگی قوی ($R^2=0.96$) را برای خاک‌هایی با مورفولوژی مشابه، مشاهده کردند (۲۹). هم‌چنین آنان گزارش دادند که LIBS به‌سرعت (در کم‌تر از یک دقیقه) مقدار کربن خاک را با استفاده از ابزارهای تشخیص کارآمد، تعیین می‌کند. بزرگ‌ترین مزایای LIBS توانایی تجزیه و تحلیل شیمیایی سطح نمونه از راه دور و سرعت عمل اندازه‌گیری و قابلیت حمل دستگاه است

2- Multivariate statistical analysis

1- Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS

اندازه‌گیری آن از طریق سنجش‌ازدور را میسر ساخته است. نتایج مطالعه هندرسن و همکاران (۱۹۹۲) نشان داد که در خاک‌های متشکل از مواد مادری مشابه، بازتاب در طیف‌های VIS ۴۲۵ تا ۶۹۵ نانومتر و در خاک‌هایی با مواد مادری غیرمشابه، بازتاب در طیف‌های MIR ۱۹۵۵ تا ۲۴۹۵ نانومتر، بالاترین همبستگی را با کربن آلی خاک داشتند (۴۵). چن و همکاران (۲۰۰۰) با استفاده از تصاویر از راه دور زمین‌های بایر، نقشه کربن آلی خاک مناطقی از جورجیا را ترسیم کردند که توزیع کربن آلی خاک با استفاده از دو رویکرد پیش‌بینی شد. اولین رویکرد استفاده از رابطه بین کربن آلی سطح و مقادیر شدت تصویر در باندهای قرمز، سبز و آبی در پیکسل‌های اختصاصی و سپس تعیین توزیع هشت کلاس مجزا بود. رویکرد دوم شامل طبقه‌بندی اولیه تصاویر و سپس اعمال رابطه آماری برای مرزبندی کلاس‌ها بود. ایشان بین مقادیر پیش‌بینی‌شده و اندازه‌گیری شده در مقیاس منطقه‌ای (مساحت ۱۱۵ هکتار) همبستگی بالای ۰/۹۷ و ۰/۹۸ را به ترتیب برای هر دو رویکرد به دست آوردند. محدودیت‌های این مطالعه شامل تأثیر مداخله سایر خصوصیات خاک هم‌چون غلظت آهن و محدودیت در مقادیر شدت تصویر بود (۲۵). استفاده از تصاویر دیجیتال چندطیفی می‌تواند این محدودیت‌ها را به حداقل برساند. اگرچه این روش اقتصادی و دقیق است، ولی نیاز به نمونه‌گیری و نقشه‌برداری جداگانه برای هر نوع محصول دارد (۸۲). برای کاهش هزینه نمونه‌برداری، چن و همکاران (۲۰۰۸) پیشنهاد کردند گروه‌بندی و نقشه‌برداری مناطق بر اساس شباهت خصوصیات تصاویر آن‌ها انجام شود (۲۴). هم‌چنین برای خوشه‌بندی آماری و سیستم شبکه عصبی از فاصله اقلیدسی برای انتخاب مناطق با شباهت تصاویر استفاده شد؛ بنابراین، استنباط محتوی کربن آلی از تصاویر ماهواره‌ای در مقیاس بزرگ،

با سنجش‌گرهای خودکار، مقرون به صرفه‌تر است (۳۰ و ۳۹).

از این رو تجاری‌سازی دستگاه LIBS قابل‌حمل، در آینده به کارگیری آن را به‌طور قطع افزایش می‌دهد؛ اگرچه تحقیقات پیش‌تری برای کاهش تغییر در سیگنال LIBS به دلیل وجود قطعات سنگ، ریشه‌ها و مواد دیگر خاک مورد نیاز است. با وجود رایج بودن کاربرد روش LIBS در علوم هم‌چون فیزیک و پزشکی از سال‌ها قبل در ایران، مستندات در رابطه با به کارگیری آن در علوم خاک، به‌ویژه در اندازه‌گیری کربن خاک، مشاهده نشد.

سنجش‌ازدور: از سال ۱۹۶۰ استفاده از سنجش‌ازدور به‌عنوان روشی جایگزین و غیر مخرب، برای تعیین کربن آلی دست‌کم در خاک‌های سطحی، آغاز شد (۶۷). همبستگی ویژگی‌های خاک با بازتاب باندهای طیفی مختلف، امکان توسعه حس‌گرهای طیفی را فراهم آورد (۲۴). حس‌گرها معمولاً با طول‌موج بین ۰/۳ میکرومتر و ۱ متر عمل می‌کنند و به چهار گروه مرئی ۰/۴ تا ۰/۷ میکرومتر، مادون‌قرمز انعکاسی ۰/۷ تا ۳ میکرومتر، مادون‌قرمز حرارتی ۸ تا ۱۴ میکرومتر و ماکروویو ۱ میلی‌متر تا ۱ متر، تقسیم می‌شوند. طول‌موج بین ۰/۴ تا ۲/۵ میکرومتر برای خاک‌هایی با مقدار ماده آلی بیش‌تر از ۲ درصد مناسب است (۱۴) و (۴۵). سنجش‌ازدور امکان تخمین مکانی و زمانی پوشش اراضی، مدیریت و شیوه‌های کشت و خاک‌ورزی، بهره‌وری و بقایای گیاهی را فراهم می‌کند که همه این موارد پویایی کربن آلی خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ظرفیت سنجش‌ازدور برای دارا بودن این ویژگی‌ها به دلیل هزینه پایین و سهولت نسبی در نمونه‌برداری دوره‌ای است که امکان ارزیابی مکرر اراضی وسیعی را فراهم می‌آورد. رنگ خاک از طریق بازتاب در محدوده‌های طیفی VIS، NIR و MIR با کربن آلی خاک رابطه قوی شناخته‌شده‌ای داشته و

اندازه‌گیری را منوط به ویژگی‌های خاک موردبررسی، هدف پروژه و بودجه تخصیص یافته می‌کند. در مقایسه روش‌های آزمایشگاهی اندازه‌گیری کربن خاک، اگرچه استفاده از سنجش‌گرهای خودکار کربن به‌عنوان روش استاندارد و مرجع شناخته می‌شوند، اما این دستگاه‌ها میزان کل کربن خاک را محاسبه می‌کنند و برای تعیین درصد کربن آلی باید یا کربن معدنی در مراحل پیش آماده‌سازی نمونه حذف شود (که حتی با گاز هیدروژن فلورید هم حذف کربنات‌ها کامل انجام نمی‌پذیرد) و یا با تعیین جداگانه مقدار کربن معدنی و کسر آن از کل کربن خاک، مقدار کربن آلی محاسبه گردد. در خاک‌هایی که حاوی مقادیر زیادی کربنات هستند، تمامی کربنات‌ها در حرارت دستگاه به کربن دی‌اکسید تبدیل نمی‌شوند و در نتیجه، مقدار کل کربن خاک کم‌تر از واقعیت برآورد می‌شود؛ به‌گونه‌ای که گاهی حاصل تفریق کربن معدنی از کل کربن خاک که بیانگر میزان کربن آلی است، منفی می‌شود که موجب عدم اطمینان به نتایج حاصل از سنجش‌گرهای خودکار کربن آلی در خاک‌هایی که حاوی مقادیر زیادی کربنات می‌باشند است. از این رو استفاده از سنجش‌گرهای خودکار کربن برای خاک‌های بسیار آهکی ایران توصیه نمی‌شود. در مقابل استفاده از روش احتراق‌تر (موسوم به والکل‌بلک)، به دلیل تأثیر نپذیرفتن آن از حضور کربنات‌ها و محاسبه مستقیم کربن آلی مطلوب‌تر است. به‌رغم همه معایب و محدودیت‌های احتراق‌تر، این روش به‌طور گسترده در سراسر جهان کاربرد دارد. برجسته‌ترین مشکل احتراق‌تر، عدم اکسایش کامل کربن آلی و نیاز به ضریب تصحیح متغیر برای محاسبه غلظت کل کربن آلی است. مشکل دوم این است که حالت اکسایش کربن آلی مشابه با حالت عنصری کربن فرض می‌شود؛ درحالی‌که کربن آلی معمولاً حاوی اجزایی است که نسبت به کربن عنصری، بیش‌تر و یا

مستلزم اطلاع از شاخص‌های بیش‌تری مانند نوع و گونه‌های پوشش گیاهی و رطوبت خاک است (۴۵) و (۶۷). اقداماتی حفاظتی برای افزایش ترسیب کربن مانند باقی گذاشتن بقایای گیاهی روی سطح نیز کارآمدی روش سنجش‌ازدور را کاهش می‌دهد (۴۱). باین‌همه، سنجش‌ازدور به‌واسطه قابلیت پایش وسیع مناطق با قدرت تفکیک بالا و دریافت داده‌های مستمر ماهواره‌ای با قدرت تفکیک مکانی در فواصل زمانی مختلف، توانمندی‌هایی برای تخمین توزیع کربن آلی دارد که با سایر روش‌ها قابل قیاس نیست.

طی سالیان اخیر مطالعات مختلفی در ایران برای اندازه‌گیری کربن آلی با استفاده از این روش انجام گرفته است، میرزایی و همکاران (۲۰۱۶) با مقایسه نتایج مقدار کربن آلی حاصل از روش والکل‌بلک و برآوردهای سنجش‌ازدور، اعتبار نتایج به‌دست‌آمده را خوب و ضریب تبیین را برابر ۰/۶۳ گزارش کردند (۶۹). ملاح و همکاران (۲۰۱۲) با مروری بر پژوهش‌های انجام شده بر روی ماده آلی با استفاده از سنجش‌ازدور، عنوان داشتند که مطالعات بسیار کمی در این زمینه در مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان انجام شده است (۶۱). این امر در رابطه با بیش‌تر پژوهش‌های کربن آلی خاک صادق است و در جمع اطلاعات بسیار کمی از میزان ذخیره کربن و پویایی آن در بوم نظام‌های خشک و نیمه‌خشک جهان وجود دارد (۲۰). نکته قابل‌توجه آن‌که اگرچه این مناطق میزان کربن آلی پایینی دارند؛ ولی نزدیک به ۸۸ درصد مساحت کشور در مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان طبقه‌بندی می‌شوند (۱۰۷) که وسعت زیاد این خاک‌ها سبب می‌شود مقادیر زیادی از ذخیره کربن آلی خاک‌های ایران را به‌خود اختصاص دهند.

نتیجه‌گیری

تمامی راهکارهای سنجش مقدار کربن آلی خاک نقاط قوت و ضعفی دارند که انتخاب آن ابزار یا روش

کربن معدنی از محتوی کل کربن خاک، (۲) در نظر گرفتن جرم مخصوص ظاهری خاک، قطعات سنگ و ریشه در خاک و محتوی کربن آن‌ها، (۳) سعی در کاهش پیچیدگی در عملیات اجرایی و محاسبات و (۴) برنامه‌ریزی و تعریف پروتکل‌هایی برای اندازه‌گیری کربن در انواع مختلف خاک‌ها و زمین‌نماها. چنانچه بتوان در این ابزارهای پیشرفته، راهکارهایی مقرون‌به‌صرفه و سریع برای اندازه‌گیری جرم مخصوص ظاهری خاک (که در حال حاضر محدودیت این روش‌ها به شمار می‌آید) ادغام نمود، با تجاری‌سازی این فناوری‌ها و کاهش هزینه‌ها، می‌توان به جایگزینی کارآمد برای روش‌های قدیمی، وقت‌گیر و مخرب آزمایشگاهی دست یافت.

کمتر اکسید می‌شوند. سومین مشکل نیز بیش‌برآوردی کربن آلی در حضور اکسید شونده‌های دیگری هم‌چون Fe^{+2} و Cl^{-} است. با این‌همه، عدم تأثیرپذیری روش از کربن معدنی عمده مزیت آن، به‌ویژه برای استفاده در خاک‌های آهکی است. هم‌چنین سهولت و سرعت نسبی در اجرا، مقرون‌به‌صرفه بودن و انجام‌پذیری با حداقل تجهیزات، از دیگر مزایای این روش قلمداد می‌شود. در بین روش‌های اندازه‌گیری در منطقه نیز، روش‌های LIBS و INS که از دقت و تشخیص بهتری نسبت به سایرین برخوردارند، پیشنهاد می‌گردند. اگرچه سیستم LIBS و INS دارای مزایای عمده نسبت به روش‌های آزمایشگاهی هستند، اما هنوز هم باید عوامل ذیل را مدنظر قرار داد: (۱) جداسازی مقدار

منابع

1. Abasian, A., Delavar, M.A., Golchin, A., and Beheshti, A. 2014. Aggregate stability in relation to carbon, nitrogen, carbohydrate and calcium carbonate content in Histosols. Soil Management and Sustainable Production. 4: 1. 1-26. (In Persian)
2. Abella, S.R., and Zimmer, B.W. 2007. Estimating organic carbon from loss-on-ignition in northern Arizona forest soils. Soil Science Society of America. 71: 2. 545-550.
3. Allison, L. 1965. Total Carbon. P 1367-1378. In: C. A. Black. (ed.). Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties. American society of agronomy, Madison, Wisconsin.
4. Anabitarte, F., Cobo, A., and Lopez-Higuera, J.M. 2012. Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, applications, and challenges. ISRN Spectroscopy. 1: 1-12.
5. Angelova, V.R., Akova, V.I., Ivanov, K.I., and Licheva, P.A. 2014. Comparative study of titimetric methods for determination of organic carbon in soils, compost and sludge. International Science Public Ecology Safety. 8: 1. 430-440.6.
6. Bagherifam, S., Karimi, A., Lakzian, A., and IZANLOO, E. 2013. Effects of land use management on soil organic carbon, particle size distribution and aggregate stability along hillslope in semi-arid areas of northern Khorasan. Journal of Soil and Water Conservation. 20: 4. 51-73. (In Persian)
7. Bagherifam, S., Karimi, A., and Lakzian, A. 2015. Land management and its impact on soil enzyme activity. 1st national conference on maintenance of environmen, water and natural resources . 22-24 May, Arak, Iran. (In Persian)
8. Bahadori, M., and Tofighi, H. 2016. A modified Walkley-Black method based on spectrophotometric procedure. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 47: 2. 213-220.
9. Bahadori, M., and Tofighi, H. 2017. Investigation of soil organic carbon recovery by the Walkley-Black method under diverse vegetation systems. Soil Science. 182: 3.101-106.

10. Baker, G.O. 1936. A study of the practicability of the Walkley and Black method for determining soil organic matter. *Soil Science*. 141: 1. 47-52.
11. Balali, M.R., Rezaei, H., and Moshiri, F. 2014. Fertility of the Iran's soils and the need to improve its ability to provide services to agricultural products. In: Khavazi, K Comprehensive program of soil fertility and plant nutrition in order to increase the self-reliance of strategic crops 2014-2025. Soil and Water Research Institute, Karaj, Iran. 17-48. (In Persian)
12. Baseri, N., Ostan, Sh., Reyhanitabar, A., and Shahbazi, F. 2019. Evaluation of correcting the amounts of organic carbon measured in salt affected soils. MSc thesis. University of Tabriz. 115p. (In Persian)
13. Batjes, N.H. 1996. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European Journal of Soil Science*. 47: 2. 151-163.
14. Baumgardner, M., Kristof, S., Johannsen, C., and Zachary, A. 1969. Effects of organic matter on the multispectral properties of soils. *Proceedings of the Indiana Academy of Science*. Pp: 413-423.
15. Ben-Dor, E., and Banin, A. 1995. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Science Society of America*. 59: 2. 364-372.
16. Ben-Dor, E., and Banin, A. 1989. Determination of organic matter content in arid-zone soils using a simple "loss-on-ignition" method. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 20: 16. 1675-1695.
17. Bernoux, M., Feller, C., Cerri, C., Eschenbrenner, V., and Cerri, C. 2006. Soil carbon sequestration. In: Stockmann, U., and Adams, A. 2103. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 164: 1. 80-99.
18. Bhattacharyya, T., Chandran, P., Ray, S., Mandal, C., Tiwary, P., and Pal, D. 2015. Walkley-Black recovery factor to reassess soil organic matter: Indo-Gangetic plains and black soil region of India case studies. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 46: 20. 2628-2648.
19. Bohn. 1982. Estimate of organic carbon in world soils: II. *Soil science society of America Journal*. 46: 5. 1118-1129.
20. Bonino, E.E. 2006. Changes in carbon pools associated with a land-use gradient in the Dry Chaco, Argentina. *Forest Ecology and Management*. 223: 3. 183-189.
21. Buringh. 1984. Organic carbon in soils of the world. The role of terrestrial vegetation in the global carbon cycle: Measurement by remote sensing. Wiley, New York. Pp: 91-109.
22. Chaikaew, P., and Chavanich, S. 2017. Spatial variability and relationship of mangrove soil organic matter to organic carbon. *Applied and Environmental Soil Science*. 2017: 1. 1-9.
23. Chatterjee, A., Lal, R., Wielopolski, L., Martin, M.Z., and Ebinger, M. 2009. Evaluation of different soil carbon determination methods. *Critical Reviews in Plant Science*. 28: 3. 164-178.
24. Chen, F., Kissel, D.E., West, L.T., Adkins, W., Rickman, D., and Luvall, J. 2008. Mapping soil organic carbon concentration for multiple fields with image similarity analysis. *Soil Science Society of America*. 72: 1. 186-193.
25. Chen, F., Kissel, D.E., West, L.T., and Adkins, W. 2000. Field-scale mapping of surface soil organic carbon using remotely sensed imagery. *Soil Science Society of America*. 64: 2. 746-753.
26. Christensen, B.T., and Malmros, P.A. 1982. Loss-on-ignition and carbon content in a beech forest soil profile. *Ecography*. 5: 4. 376-380.
27. Christy, C.D. 2008. Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*. 61: 1. 10-19.
28. Conant, R.T., Paustian, K., and Elliott, E.T. 2001. Grassland management and conversion into grassland: effects on soil carbon. *Ecological Applications*. 11: 2. 343-355.

29. Cremers, D.A., Ebinger, M.H., Breshears, D.D., Unkefer, P.J., Kammerdiener, S.A., and Ferris, M.J. 2001. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Environmental Quality*. 30: 6. 2202-2216.
30. Cremers, D.A., and Chinni, R.C. 2009. Laser-induced breakdown spectroscopy-capabilities and limitations. *Applied Spectroscopy Reviews*. 44: 6. 457-506.
31. Davenport, J., Thomas, R., and Mott, S. 1988. Carbon mineralization of corn (*Zea mays* L.) and bromegrass (*Bromus inermis* Leyss.) components with an emphasis on the below-ground carbon. *Soil Biology and Biochemistry*. 20: 4. 471-476.
32. De Vos, B., Lettens, S., Muys, B., and Deckers, J.A. 2007. Walkley-Black analysis of forest soil organic carbon: recovery, limitations and uncertainty. *Soil Use and Management*. 23: 3. 221-229.
33. De Vos, B., Vandecasteele, B., Deckers, J., and Muys, B. 2005. Capability of loss-on-ignition as a predictor of total organic carbon in non-calcareous forest soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 36: 19-20. 2899-2921.
34. Demattê, J.A., Campos, R.C., Alves, M.C., Fiorio, P.R., and Nanni, M.R. 2004. Visible-NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. *Geoderma*. 121: 1-2. 95-112.
35. Díaz-Zorita, M. 1999. Soil organic carbon recovery by the Walkley-Black method in a typic hapludoll. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 30: 5-6. 739-745.
36. Donkin, M. 1991. Loss-on-ignition as an estimator of soil organic carbon in A-horizon forestry soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 22: 3-4. 233-241.
37. Ebinger, M., Cremers, D., Meyer, C., and Harris, R. 2006. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy and applications for soil carbon measurement. Carbon sequestration in soils of Latin America* Food Products Press, New York. Pp: 407-422.
38. Eswaran, H., Van den Berg, E., Reich, P., and Kimble, J. 1995. Global soil carbon resources. *Soils and Global Change*. Pp: 27-43.
39. Fortes, F., and Laserna, J. 2010. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 65: 12. 975-990.
40. Freibauer, A., Rounsevell, M.D., Smith, P., and Verhagen, J. 2004. Carbon sequestration in the agricultural soils of Europe. *Geoderma*. 122: 1. 1-23.
41. Gehl, R.J., and Rice, C.W. 2007. Emerging technologies for in situ measurement of soil carbon. *Climatic Change*. 80: 1-2. 43-54.
42. Gelman, F., Binstock, R., and Halicz, L. 2012. Application of the Walkley-Black titration for the organic carbon quantification in organic rich sedimentary rocks. *Fuel*. 96: 608-620.
43. Hashemibeni, B., Salehi, M., and Beigi, H.H. 2010. Estimation of Soil Organic Matter by Loss-on-Ignition Procedure in Four Major Plains of Chaharmahal-va-Bakhtiari Province. *Water and Soil Science*. 50: 13. 77-89. (In Persian)
44. Heanes, D. 1984. Determination of total organic-C in soils by an improved chromic acid digestion and spectrophotometric procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 15: 10. 1191-1213.
45. Henderson, T., Baumgardner, M., Franzmeier, D., Stott, D., and Coster, D. High dimensional reflectance analysis of soil organic matter. 1992. *Soil Science Society of America*. 56: 3. 865-872.
46. Henry, M., Valentini, R., and Bernoux, M. 2009. Soil carbon stocks in ecoregions of Africa. *Biogeosciences Discussions*. 6: 1. 797-823.
47. Hiederer, R., and Köchy, M. 2011. Global soil organic carbon estimates and the harmonized world soil database. Publications office of the EUR, Luxembourg. 225p.
48. Hong, Y., Yu, L., Chen, Y., Liu, Y., Liu, Y., and Liu, Y. 2018. Prediction of soil organic matter by VIS-NIR spectroscopy using normalized soil

- moisture index as a proxy of soil moisture. *Remote Sensing*. 10: 2. 28-40.
49. Jackson, M. 1958. *Soil chemical Analysis constable. Ltd Co, London.* 498p.
 50. Jimenez, R., and Ladha, J. 1993. Automated elemental analysis: A rapid and reliable but expensive measurement of total carbon and nitrogen in plant and soil samples. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 24: 15-16. 1897-1924.
 51. Jobbágy, E.G., and Jackson, R.B. 2000. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. *Ecological Applications*. 10: 2. 423-436.
 52. Kaiser, K., and Guggenberger, G. 2007. Distribution of hydrous aluminium and iron over density fractions depends on organic matter load and ultrasonic dispersion. *Geoderma*. 140: 1-2. 141-158.
 53. Karimi, A., Bagherifam, S., and Shayesteh, Z.H. 2015. Capability of haloxylon in carbon sequestration in sand dunes of Sabzevar. *Soil Management and Sustainable Production*. 5: 1. 187-200. (In Persian)
 54. Karimi, S.D., Bahrami, M., Babaeian, H., and Hosseini, A.M. 2017. Estimation of some basic soil characteristics by near-infrared visible spectroscopy in Kurdistan province. *Iranian Water and Soil Research*. 48: 3. 573-585. (In Persian)
 55. Keshavarz, P., Zangiabadi, M., and Abbaszadeh, M. 2013. The effect of soil moisture and salinity on the relationship between soil organic carbon and wheat yield. *Iranian Journal of Soil Research*. 27: 3. 271-259. (In Persian)
 56. Khayamim, F., Khademi, H., Stenberg, B., and Wetterlind, J. 2015. Capability of vis-NIR Spectroscopy to Predict Selected Chemical Soil Properties in Isfahan Province. *Water and Soil Science*. 19: 72. 81-92. (In Persian)
 57. Kim, Y., Kimball, J.S., Zhang, K., Didan, K., Velicogna, I., and McDonald, K.C. 2014. Attribution of divergent northern vegetation growth responses to lengthening non-frozen seasons using satellite optical-NIR and microwave remote sensing. *International Journal of Remote Sensing*. 35: 10. 3700-3721.
 58. Lal, R. 2006. *Encyclopedia of soil science: CRC Press.* Pp: 1164-1168.
 59. Lefèvre, C., Rekik, F., Alcantara, V., and Wiese, L. 2017. Soil organic carbon: the hidden potential: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 57p.
 60. Madari, B.E., Reeves, III JB., Coelho, M.R., Machado, P.L., De-Polli, H., and Coelho, R.M. 2005. Mid-and near-infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse set of soils from the Brazilian National Soil Collection. *Spectroscopy Letters*. 38: 6. 721-740.
 61. Mallah, S., Homaei, M., and Noroozi, A. 2012. Overview of remote sensing of organic matter. 1st National Conference on Strategies for Achieving Sustainable Development. 10-11 March, Karaj, Iran. (In Persian)
 62. Martin, M.Z., Wullschleger, S.D., Garten, C.T., and Palumbo, A.V. 2003. Laser-induced breakdown spectroscopy for the environmental determination of total carbon and nitrogen in soils. *Applied Optics*. 42: 12. 2072-2077.
 63. Matinfar, H. 2019. Evaluate the effectiveness of near-infrared visible spectroscopy in estimating soil organic matter. 2nd International Conference and 6th National Conference on Organic and Conventional Agriculture. 26 May, Tehran, Iran. (In Persian)
 64. McLeod, S. 1973. Studies of wet oxidation procedures for the determination of organic carbon in soils. *Soils, Notes on Soil Techniques*. Pp: 73-79.
 65. Mebius, L.J. 1960. A rapid method for the determination of organic carbon in soil. *Analytica Chimica Acta*. 22: 120-128.
 66. Meersmans, J., van Wesemael, B., De Ridder, F., Fallas Dotti, M., De Baets, S., and Van Molle, M. 2009. Changes in organic carbon distribution with depth in agricultural soils in northern Belgium, 1960–2006. *Global Change Biology*. 15: 11. 2739-2750.

67. Merry, C.J., and Levine, E.R. 1995. Methods to assess soil carbon using remote sensing techniques. *Soils and Global Change*. 5: 250-265.
68. Mikhailova, E., Noble, R., and Post, C. 2003. Comparison of soil organic carbon recovery by Walkley-Black and dry combustion methods in the Russian Chernozem. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 34: 13-14. 1853-1860.
69. Mirzaee, S., Ghorbani-Dashtaki, S., Mohammadi, J., Asadi, H., and Asadzadeh, F. 2016. Spatial variability of soil organic matter using remote sensing data. *Catena*. 145: 118-127.
70. Moghiseh, E., Ghanadi, M.M., and Heidari, A. 2013. Impacts of land use on variation of soil ¹⁴C- age and determination of organic matter quality by FTIR spectrometry. *nuclear science and technology*. 64: 2. 19-27. (In Persian)
71. Momeni, A. 2011. Geographical distribution and salinity levels of Iranian soil resources. *Soil Research*. 24: 3. 203-215. (In Persian)
72. Muñoz Rojas, M., Jordán, A., Martínez Zavala, L., González Peñaloza, F., Rosa, D., Anaya, A., and Romero, M. 2013. Modelling soil organic carbon stocks in global change scenarios: a Carbon soil application. *Biogeosciences*. 10: 8253-8268.
73. Nelson, D.W., and Sommers, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. P 961-1010. In: D.L. Sparks (ed.). *Methods of soil analysis: Part 3. Chemical methods*. American society of agronomy, Madison, Wisconsin.
74. Noroozi, A.A., Rezghi, Z., and Homaee, M. 2019. The effect of soil moisture on the accuracy of the spectroscopy method in estimating the amount of soil organic matter. *Soil and Water Resources Conservation*. 8: 3. 119-132. (In Persian)
75. Pribyl, D.W. 2010. A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma*. 156: 3-4. 75-83.
76. Ramamoorthi, V., and Meena, S. 2018. Quantification of Soil Organic Carbon- Comparison of Wet Oxidation and Dry Combustion Methods. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 7: 1. 146-154.
77. Ranjbar, G., and Pirasteh-Anosheh, H. 2015. A glance to the salinity research in Iran with emphasis on improvement of field crops production. *Iranian Journal of Crop Sciences*. 17: 2. 165-178. (In Persian)
78. Raveh, A., and Avnimelech, Y. 1972. Potentiometric determination of soil organic matter. *Soil Science Society of America*. 36: 6. 967-988.
79. Rayment, G., and Higginson, F.R. 1992. *Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods*: Inkata Press Pty Ltd. 568p.
80. Rumpel, C., Balesdent, J., Grootes, P., Weber, E., and Kögel-Knabner, I. 2003. Quantification of lignite-and vegetation-derived soil carbon using ¹⁴C activity measurements in a forested chronosequence. *Geoderma*. 112: 1-2. 155-166.
81. Rumpel, C., Janik, L.J., Skjemstad, J., and Kögel-Knabner, I. 2001. Quantification of carbon derived from lignite in soils using mid-infrared spectroscopy and partial least squares. *Organic Geochemistry*. 32: 6. 831-839.
82. Running, S.W., Loveland, T.R., Pierce, L.L., Nemani, R.R., and Hunt, J.R. 1995. A remote sensing based vegetation classification logic for global land cover analysis. *Remote sensing of Environment*. 51: 1. 39-48.
83. Russell, C. 2003. Sample preparation and prediction of soil organic matter properties by near infra-red reflectance spectroscopy. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 34: 11-12. 1557-1572.
84. Saadat, S.R., Bagheri, H., Davoodi, Y.R., Ghaemian, M.H., Bavardi, N., Sattari, A., and Shiraz, M.R. 2018. Final report of soil chemical change changes in soil quality monitoring databases. Soil and Water Research Institute, Karaj, Iran. (In Persian)

85. Saffari, A., Ataei, M., and Sereshki, F. 2020. Studying Relationship between Coal Intrinsic Characteristics in Spontaneous Combustion of Coal Potential Using Crossing Point Temperature Test Method. *Mining and Environment*. 11: 1. 315-333.
86. Santi, C., Certini, G., and D'Acqui, L.P. 2006. Direct determination of organic carbon by dry combustion in soils with carbonates. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37: 1-2. 155-162.
87. Scharlemann, J.P., Tanner, E.V., Hiederer, R., and Kapos, V. 2014. Global soil carbon: understanding and managing the largest terrestrial carbon pool. *Carbon Management*. 5: 1. 81-91.
88. Schlesinger. 1977. Carbon balance in terrestrial detritus. *Annual Review of Ecology and Systematics*. 8: 1. 51-81.
89. Schnitzer, M. 1991. Soil organic matter the next 75 years. *Soil Science*. 151: 1. 41-58.
90. Schollenberger, C.A. 1927. rapid approximate method for determining soil organic matter. *Soil Science*. 24: 1. 65-68.
91. Schulte, E., and Hopkins, B. 1996. Estimation of soil organic matter by weight loss-on-ignition. *Soil organic matter: Analysis and Interpretation*. 46: 2. 21-31.
92. Schulte, E., Kaufmann, C., and Peter, J. 1991. The influence of sample size and heating time on soil weight loss-on-ignition. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 22: 1-2. 159-168.
93. Schumacher, B.A. 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. *Ecological Risk Assessment Support Center Office of Research and Development US. Environmental Protection Agency*. Pp: 1-26.
94. Senesi, G.S., and Senesi, N. 2016. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. A review. *Analytica Chimica Acta*. 938: 1. 7-17.
95. Shahbazi, K., and Besharati, H. 2013. An overview of the fertility status of Iranian agricultural soils. *Land Management*. 1: 1. 1-15. (In Persian)
96. Skjemstad, J., Spouncer, L., Cowie, B., and Swift, R. 2004. Calibration of the Rothamsted organic carbon turnover model (RothC ver. 26.3), using measurable soil organic carbon pools. *Soil Research*. 42: 1. 79-88.
97. Skjemstad, J., and Taylor, J. 1999. Does the Walkley-Black method determine soil charcoal? *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 30: 15-16. 2299-2310.
98. Sleutel, S., De Neve, S., Singier, B., and Hofman, G. 2007. Quantification of organic carbon in soils: a comparison of methodologies and assessment of the carbon content of organic matter. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 38: 19-20. 2647-2657.
99. Smith, K.A., and Tabatabai, M.A. 2003. Automated instruments for the determination of total carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen. *Soil and Environmental Analysis; Modern Instrumental Techniques*. 18: 3. 202-246.
100. Soon, Y., and Abboud, S.A. 1991. Comparison of some methods for soil organic carbon determination. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 22: 9-10. 943-954.
101. Stockmann, U., Adams, M.A., Crawford, J.W., Field, D.J., Henakaarchchi, N., and Jenkins, M. 2013. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 164: 1. 80-99.
102. Tabatabai, M. 1996. Soil organic matter testing: An overview. *Soil organic matter: Analysis and Interpretation*. 46: 2. 1-9.
103. Tinsley, J. 1950. The determination of organic carbon in soils by dichromate mixtures. *Transactions 4th International Congress of Soil Science*. 1: 161-164.
104. Tyurin, I.V. 1931. A new modification of the volumetric method of determining soil organic matter by means of chromic acid. *Pochvovedenie*. 26: 36-47.

105. Usman, S., and Patil, A. 2018. Radiation detector deadtime and pile up: A review of the status of science. *Nuclear Engineering and Technology*. 50: 7. 1006-1016.
106. Ussiri, D.A., and Lal, R. 2008. Method for determining coal carbon in the reclaimed minesoils contaminated with coal. *Soil Science Society of America*. 72: 1. 231-247.
107. Vaghefi, S.A., Keykhai, M., Jahanbakhshi, F., Sheikholeslami, J., Ahmadi, A., and Yang, H. 2019. The future of extreme climate in Iran. *Scientific Reports*. 9: 1. 1-11.
108. Walkley, A., and Black, I.A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 1. 29-38.
109. Walkley, A. 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science*. 63: 4. 251-64.
110. Wielopolski, L., Orion, I., Hendrey, G., and Rogers, H. 2000. Soil carbon measurement using inelastic neutron scattering. *IEEE Trans. Nuclear Science*. 47: 1. 914-917.
111. Wielopolski, L., Chatterjee, A., Mitra, S., and Lal, R. 2011. In situ determination of soil carbon pool by inelastic neutron scattering: Comparison with dry combustion. *Geoderma*. 160: 3-4. 394-399.
112. Wielopolski, L., Hendrey, G., Johnsen, K.H., Mitra, S., Prior, S.A., and Rogers, H.H. 2008. Nondestructive system for analyzing carbon in the soil. *Soil Science Society of America*. 72: 5. 1269-1277.
113. Wielopolski, L., Mitra, S., Hendrey, G., Orion, I., Prior, S., and Rogers, H. 2004. Nondestructive soil carbon analyzer (ND-SCA). BNL Report. 7220p.
114. Wright, A.F., and Bailey, J.S. 2001. Organic carbon, total carbon, and total nitrogen determinations in soils of variable calcium carbonate contents using a Leco CN-2000 dry combustion analyzer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 32: 19-20. 3243-3258.
115. Xuemei, L., and Jianshe, L. 2013. Measurement of soil properties using visible and short wave-near infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Measurement*. 46:10. 3808-3814.
116. Zimmermann, M., Leifeld, J., Schmidt, M., Smith, P., and Fuhrer, J. 2007. Measured soil organic matter fractions can be related to pools in the RothC model. *European Journal of Soil Science*. 58: 3. 658-667.



A review of soil carbon measurement methods: Experimental considerations, advantages and disadvantages

S. Bagherifam¹, *M.A. Delavar², P. Keshavarz³ and A.R. Karimi⁴

¹Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, University of Zanjan, ²Associate Prof., Dept. of Soil Science, University of Zanjan, ³Associate Prof., Dept. of Soil and Water Research, Khorasan Razavi Agricultural and Natural Resource Research and Education Center, ⁴Professor, Dept. of Environmental Geography, Isfahan University

Received: 06.01.2020; Accepted: 11.08.2020

Abstract

Soil organic carbon is one of the most important basis for assessing soil quality, health, and fertility. Therefore, accurate, rapid, and inexpensive measurement of soil organic carbon is essential to determine efficient management and conservation practices, which might increase carbon sequestration or preservation in soils. Soil carbon measurement methods are generally classified into two categories: ex-situ and new in situ methods. The first category includes traditional field-collected samples and chemical laboratory degradation of soil organic matter using wet and dry combustion methods. These methods are often expensive, time-consuming, and environmentally destructive. In many cases, common sampling and laboratory errors have resulted in these approaches to be less precise. In situ methods, including infrared reflectance spectroscopy, laser-induced breakdown spectroscopy, inelastic neutron scattering, and remote sensing, are considered more efficient, especially in large-scale national studies as utilizing such methods may increase the speed and accuracy of measuring and significantly reduce the cost of conventional field sampling and laboratory analysis. National quality monitoring of Iranian agricultural soils showed that in more than 60% of lands, soil organic carbon content is less than one percent and further studies have confirmed the declining trend of organic carbon storages in most parts of the country. On one hand, more than 80% of Iran's land area is located in an arid and semi-arid climate whose soils are low in organic carbon content, and on the other hand, the salinity and predominance of calcareous soils in vast areas of Iran have become controversial issues, which have made the attempts to find the correct method of measuring the organic carbon of these soils more complicated. Although the use of an automated carbon analyzer is considered as the standard method for comparing the ex-situ soil carbon measurements, the incomplete conversion of carbonate to CO₂ under the combustion conditions in highly calcareous soils might happens which is problematic. Therefore, the use of wet combustion methods is more popular because it's not affected by the presence of carbonates and the direct calculation of organic carbon. All soil organic carbon measurement methods have strengths and weaknesses, so its choice depends on the characteristics of the studied soils, the purpose of the project as well as the financial considerations, and the allocated budget. Considering the lack of comprehensive studies in this field, the present study aims to help to gain a better understanding of the results of the Walkley Black method, as the basic method of measuring soil organic carbon in Iran, and to assist with developing a standard and robust protocol for measuring the organic carbon of saline and calcareous soils of Iran, and finally to comparatively evaluate the soil carbon measurement methods by outlining their strengths and weaknesses.

Keywords: Infrared reflectance spectroscopy, SOC to SOM conversion factor, Walkley Black method, Wet combustion

* Corresponding Author; Email: amir-delavar@znu.ac.ir