

AUGSNES ADSORBCIJAS KAPACITĀTES NOTEIKŠANAS METOŽU SALĪDZINĀJUMS COMPARISON OF CEC DETERMINATION METHODS

A. Kārkliņš

LLU Augsnes un agroķīmijas katedra
Department of Soil Science and Agrochemistry, LUA

Abstract. Analytical procedures for soil cation exchange capacity (CEC) determination are not commonly used in Latvia. However, this parameter becomes more important for the use in soil research, especially for soil diagnosis, as Latvia is more interested to coordinate national soil classification system with internationally recognized ones, like FAO - ISRIC systems and Soil Taxonomy. This study includes results from soil analysis where 6 different methods of soil CEC determination were compared. Ammonium acetate (pH 7) and barium buffer solution methods give a direct CEC determination, but others - indirect CEC calculations such as summation of cation concentrations or use of soil hygroscopic value. Ammonium acetate method showed the highest stability and is recommended to use as a standard method for soil research in Latvia. Indirect methods after their further development and calibration could be used in routine soil tests.

Key words: soil, cation exchange capacity, determination methods.

1. Ievads

Pēdējos gados Latvijas augsnes zinātniekiem ir pieaugusi interese par augsnes adsorbcijas kapacitātes (AAK) rādītāja izmantošanu pētnieciskajā darbā, kā arī citās nozarēs. Piemēram;

- augsnes klasifikācijā;
- vides monitoringa programmās, lai novērtētu organisko un neorganisko savienojumu iespējamo izskalošanos no augsnes, zudumus ar virspusējo noteici;
- lai novērtētu rūpniecības izmešu iespējamo nelabvēlīgo ietekmi uz augsnī, to uzņemšanu augos;
- kaļķošanas, organisko mēslu, minerālmēslu, pesticīdu pielietošanas rekomendāciju sastādišanā integrētās (vidi saudzējošās) lauksaimniecības apstākļos.

Pasaulē ir izstrādāts liels skaits dadžādu AAK noteikšanas metožu, kuras ir piemērotas noteiktiem augsnes apstākļiem, kā arī daļa no tām ir samērā universālas. Taču pamatā analītiskā AAK noteikšana ir dārga un darbītīlpīga, tāpēc tiek meklētas vietējiem apstākļiem piemērotas netiešas noteikšanas metodes. Šādi pētījumi un mēģinājumi - izstrādāt mūsu augsnēm piemērotas AAK noteikšanas netiešas metodes - ir uzsākti arī Latvijā (A. Kārkliņš, 1990; L. Reinfelde, 1991). Taču darbs ir jāturpina, jo pašreiz ir vēl maz eksperimentālo pētījumu šajā jomā. Vienlaicīgi Latvijas zinātniekiem ir jāizšķiras par vietējiem apstākļiem piemērotākās AAK tiešās analītiskās noteikšanas metodes izvēli, kura turpmāk varētu kalpot kā standartmetode. Līdz šim AAK rādītājs nav plaši lietots un neviens no tās noteikšanas metodēm nav ieguvusi Latvijā vispārātzītu statusu. Tas zināmā mērā atvieglo izvēli, jo nav iepriekš uzkrāts analītiskais materiāls, kurš traucētu metodes nomaiņu. Acīmredzot, vēlams izvēlēties kādu no ārzemēs atzītām un plaši pielietotām metodēm, jo tas sekmētu Latvijas iekļaušanos starptautiskajā sadarbībā. Tāpat vēlams, lai šī metode būtu pēc iespējas universāla, tas ir, to varētu pielietot augsnes auglības rekomendāciju programmās, kur, galvenokārt, analizē augsnes virskārtu (0-20 cm slāni), kā arī augsnes diagnostikā, kur analizēti tiek arī augsnes dzīļākie horizonti, kuri raksturojas ar ievērojami atšķirīgākām īpašībām un var būt ar augstu brīvo karbonātu, amorfās dzelzs un citu savienojumu saturu. Starptautiskā mērogā kā standartmetodes augsnes diagnostikā ir atzītas sekjošas AAK noteikšanas metodes: amonija

acetāta metode, sudraba tiourīnvielas metode un katjonu, kuri no augsnes ekstrāģēti ar 1 M amonija acetāta šķidumu, summēšana (L. P. van Reeuwijk, 1993).

Izstrādājot AAK noteikšanas netiešās (aprēķinu) metodes, tās jābalsta ar konkrētu AAK tiešo analītisko metodi, kā arī periodiski jāveic tās kalibrācija. Šādu netiešo metožu izveide un pielietošana nedrīkst būt balstīta tikai uz kādu abstraktu pieņēmumu. Pašreiz literatūrā nav atrodami eksperimentālie dati par Latvijā ieteikto AAK netiešo metožu kalibrāciju un korelāciju ar kādu noteiktu tiešo analītisko metodi.

2. Materiāls un metodes

Pētījumos tika izmantoti 37 augsnes paraugi no izmēģinājumu lauciņiem (G. Mežals), kuros notika augsnes optimālo īpašību skaidrošana. Augsnes raksturojumu un atsevišķu izmantoto paraugu agroķimiskos rādītājus skatīt publikācijā (A. Kārkliņš, 1996). Augsnes paraugu ievākšana un sagatavošana analīzei tika veikta atbilstoši Latvijā pieņemtajai metodikai.

Augsnes analīzē pielietotās metodes.

Granulometriskais sastāvs noteikts pēc pipetēšanas metodes. Organiskā viela - pēc Tjurina metodes (CINAO modifikācija) pH 1M KCl suspensijā. Hidrolītiskais skābums - pēc Kappena metodes (CINAO modifikācija). Apmaiņas bāzu summa - izmantojot Kappena-Giilkovica metodi. Apmaiņas kālijs pēc Egnera-Rīma metodes (DL-metode) noteikts ar liesmas fotometru. Apmaiņas Ca un Mg 1M KCl izvilkumā noteikts ar atomu adsorbcijas spektrofotometru. Iepriekšminētās analīzes veica G. Mežals, LLU.

Augsnes adsorbcijas kapacitātes analītiskai noteikšanai tika izmantotas divas metodes:

- ◆ amonija acetāta metode. Augsnes paraugu ekstrakcija ar 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, (pH 7). Brīvais, augsnes adsorbcijas kompleksā nesaistītais amonija katjons tika izdalīts no augsnes, to atkārtoti (3 reizes) skalojot ar etilspīra šķidumu. Augsnes adsorbcijas kompleksā saistīto amoniju aizvieto ar kāliju (augsnī 1 stundu skalo ar 2M KCl). Šķidumā pārgājušo NH_4^+ kvantitatīvi nosaka pēc Kjeldāla metodes. Šī metode turpmāk ir apzīmēta kā A metode. Analīzi autors veica Zviedrijā;
- ◆ Bobko-Askinadzes-Alošina metode (augsnes piesātināšana ar bārija buferšķidumu - $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ un $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, pH 6.5. Bārija aizvietošana ar 0.1M H_2SO_4 , titrēšana ar 0.1M NaOH). Šī metode turpmāk ir apzīmēta kā B metode. Analīzi autors veica LLU.

Papildus minētajām tiešajām noteikšanas metodēm tika izmantotas un savstarpēji salīdzinātas arī citas AAK noteikšanas netiešās vai aprēķinu metodes:

- ◆ C metode - apmaiņas katjonu, kuri noteikti augsnī ekstrāģējot ar 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (Ca, Mg, K, Na) un 0.5M CaCl_2 (H^+), koncentrācijas summēšana. Šis rādītājs literatūrā tiek apzīmēts kā efektīvais AAK. Analīzi autors veica Zviedrijā;
- ◆ D metode - apmaiņas katjonu, kuri noteikti augsnī ekstrāģējot ar 1M KCl (Ca, Mg), ar kalcija laktāta buferšķidumu - pH 3.6 (K), ar 1M CH_3COONa - pH 8.0 (H), koncentrācijas summēšana;
- ◆ E metode - apmaiņas katjonu, kuri noteikti augsnī ekstrāģējot ar 0.1M HCl (apmaiņas bāzes pēc Kappena-Giilkovica), koncentrācijas summēšana un augsnes ekstrakcija ar 1M CH_3COONa (hidrolītiskais skābums pēc Kappena);
- ◆ F metode - AAK rādītājs izskaitlots, balstoties uz augsnes higroskopisko mitrumu.

Iegūto analītisko rezultātu apstrādei tika pielietotas matemātiskās statistikas metodes: Pīrsona korelācijas analīze, vienfaktoru un daudzfaktoru lineārās regresijas analīze, iegūto lielumu būtiskuma pārbaude un citas.

3. Rezultāti

Dažādu AAK noteikšanas metožu pielietošana dod atšķirīgas šī rādītāja skaitliskās vērtības (skat. 1. tab.). Šis fenomens ir vispārizināms un tiek pieņemts kā nenovēršams. Tādējādi, zināmā mērā augsnes adsorbētās kapacitāte ir jāuzskata kā relatīvs rādītājs, atbilstošs vienai noteiktai analītiskai metodei, nevis augsnī raksturojošs absoluots parametrs. Protams, turpinās pētījumi, lai izstrādātu AAK noteikšanas metodes, kuras pēc iespējas pilnīgāk modelētu dabā notiekošos procesus, kā arī izslēgtu iespējamās analītiskās procedūras klūdas un nepilnības. Vienlaicīgi svarīgs faktors ir arī metožu sarežģītība, veikšanas izmaksas, nepieciešamais aprikojums, kas var veicināt, vai gluži pretēji - traucēt noteiktas metodes pielietošanu.

Augsnes pētnieki norāda uz sekojošiem iemesliem, kuru rezultātā novērojama rezultātu nesakritība, pielietojot dažādas metodes (J. D. Rhodes, 1982; P. R. Hesse, 1972; H. D. Chapman, 1965).

1. Analīzes gaitā, augsnes piesātināšanas fāzē ar indikatorkatjonu vai arī tās apstrādē ar ekstraģentu, katjonu izspiešana no adsorbētās kompleksa var būt nepilnīga, jo šķidumā esošie citi katjoni arī konkurē uz brīvajām adsorbētās vietām. Lietotā indikatorkatjona izspiešanas spēja var būt nepietiekoša, lai apmainītu uz koloīdiem ciešāk saistītos katjonus (piem. apmaiņas Al^{3+} un tā hidroksilformas). Šķidumā var parādīties arī citi katjoni, kuri radušies, šķistot karbonātiem, ģipsim un silikātu minerāliem augsnes apstrādes laikā (J. D. Rhoades & D. B. Krueger, 1968; M. Poleonio & J. D. Rhoades, 1977). Piesātināšanas fāzes indikatorkatjons var arī reaģēt ar augsnē esošajiem fosfātiem, veidojot nešķistošus savienojumus.
2. Vairākas klūdas potenciāli ir iespējamas ar indikatorkatjonu piesātinātās augsnes mazgāšanas (atbrīvošanas no joniem, kuri nav adsorbēti uz koloīdiem) procesā. Uz koloīdiem adsorbēto indikatorkatjona var aizvietot H^+ jons, kas radies dažādās hidrolīzes reakcijās, vai arī Ca^{2+} jons, kurš veidojies, mazgāšanas šķidumam šķidinot karbonātus, ģipsi vai silikātus. Sīkās koloidālās daļīnas (pamatā duļķu frakcija un organiskā viela) var tikt pazaudētas dekandēšanas procesā, tā kā vienvērtīgo indeksa katjonu šķidumi ir veicinājuši augsnes koloīdu disperģēšanos.
3. Uz augsnes koloīdiem adsorbētā indikatorkatjona izspiešanas stadijā iespējamas sekojošas klūdas: adsorbētais katjons (NH_4^+ , K^+) var neapmaināmā veidā fiksēties uz 2:1 tipa mālu minerālu (hidrovizlas, vermkulīts) iekšējām starprežgu struktūrām un, tādējādi, tas netiek izspiests šķidumā. Savukārt, pretēji citām augsnēm, šādi dabiskos apstākļos fiksētie katjoni var tikt atbrivoti šķidumā un arī ienest klūdas AAK noteikšanas procesā, sevišķi, ja augsnē satur brīvus karbonātus.

Papildus minētajam jāatzīmē arī indikatorkatjona adsorbētās īpatnības uz augsnes koloīdiem, piesātināšā šķiduma pH ietekme, lietotā augsnes piesātināšanas un mazgāšanas metode (vienreizēja apstrāde, kas var radīt klūdas katjonu koncentrācijas līdzsvara iestāšanās dēļ, vairākpakāpju apstrāde, caurskalošana), šķidumi, kurus lieto mazgāšanas procedūrā (ūdens, etilspirts, polivinilspirts, acetons u.c.).

Tādējādi, lietojot jebkuru metodi, ir iespējams lielākā vai mazākā mērā saskarties ar dažādām nelabvēlīgām izpausmēm. Tāpat, izvēloties noteiktu metodi, jāņem vērā arī augsnes īpatnības, kuras var šīs klūdas pastiprināt.

Daudzo AAK noteikšanas metožu vidū amonija acetāta metode zināmā mērā tiek uzskatīta pat kā standartmetode, ar kuru salīdzina citu metožu piemērotību. Tā tiek plaši pielietota zinātniskajos pētījumos (H. D. Chapman, 1965). Amonija acetāta metodēm ir vairākas priekšrocības.

To var lietot karbonātiskām un nekarbonātiskām augsnēm. Amonija acetāts ir ļoti labi buferēts šķidums ar pašreakciju pH 7.0. Tādējādi, iedarbojoties ar augsni, tas nemaina savu reakciju augsnes reakcijas ietekmē. Amonija katjonu ir viegli noteikt, kas nav mazsvārīgi pie augsnes analizes. Papildus minētajam, amonija acetātam ir tā priekšrocība, ka to pēc augsnes apstrādes (ekstraģēšanas) var izmantot kā izvilkumu, kurā viegli noteikt no augsnes izspiestos apmaiņas katjonus Ca, Mg, K, Na, kuri arī gandrīz pilnībā (izņemot H un Al) kvalitatīvi reprezentē katjonu sastāvu augsnē. Dabīgi, ka augsnē amonija jons uz augsnes koloīdiem, kā arī augsnes šķidumā, ir pārstāvēts ļoti nedaudz, tāpēc ar to var nerēķināties.

Tomēr arī amonija acetātam ir savas nepilnības. Augsnēs ar augstu organisko vielu saturu un kuras ievērojamā daudzumā satur kaolinītu, halluazītu vai citus 1:1 tipa māla minerālus, dažreiz ar šo metodi noteiktais AAK rādītājs ir samazināts, salīdzinot ar metodēm, kur augsni piesātinā ar bāriju. Tas ir saistīts ar to, ka amonija acetāts pilnībā nespēj aizvietot uz šo augšņu koloīdiem adsorbētos ūdeņraža un alumīnija katjonus. Arī vermkulītu saturošās augsnēs šis šķidums nespēj apmainīt Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ un H^+ no kristālrežgu iekšējām struktūrām, bet pats amonija katjons fiksējas neapmaināmā veidā un to no turienes ar parasti pielietotajām metodēm vairs nevar dabūt atpakaļ šķidumā. Savukārt, pielietojot citas AAK noteikšanas metodes, šāda saistīšanās nenotiek, tāpēc tās uzrāda salīdzinoši augstākus rezultātus.

Problēmas var rasties arī brīvus karbonātus saturošās augsnēs sakarā ar CaCO_3 daļēju šķidību amonija acetātā. Tādējādi atbrīvojas Ca^{2+} , kurš neļauj pilnībā piesātināt augsnes adsorbcijas kompleksu ar amonija katjonu. Lai no tā izvairītos, karbonāti ir jāsadalī un no tiem jātbrīvojas, piemēram ar NH_4Cl vai citādi, un pēc tam var turpināt parasto procedūru.

Skābās augsnēs ar caurskalojošu ūdens režīmu, kurās vērā nemamā daudzumā neatrodas ne šķistošie sāli, ne arī brīvie karbonāti, AAK rādītāju var aprēķināt kā apmaiņas katjonu Ca, Mg, K, Na, H, Al summu. To pieņemts apzīmēt par efektīvo AAK (V. A. Haby *et al*, 1990).

Augsnes koloīdu negatīvā lādiņa lielumu un, tādējādi, tās AAK galvenokārt nosaka tādi faktori kā augsnes minerālo koloīdu kopējā masa augsnē un to mineraloģiskais sastāvs, organisko un organominerālo koloīdu masa, augsnes reakcija. Praksē saskarsme ir ar visu šo faktoru summāro izpausmi. Ir bijuši daudzi mēģinājumi izdalīt un analitiski noteikt atsevišķu faktoru īpatsvaru. Taču metodoloģiski tas ir ļoti sarežģīti, tāpēc nav vienota uzskata par to parciālo nozīmīgumu, sevišķi apstākļos, kurus varētu pielīdzināt Latvijas augsnēm (M. L. Jackson, 1962; M. Duquette & W. H. Hendershot, 1987; K. H. Tan & P. S. Dowling, 1984; J. Sippola, 1974).

Eksperimentā pielietotās 6 AAK noteikšanas metodes ir devušas atšķirīgas šī parametra skaitiskās vērtības (skat. 1. tab.). Pielietojot metodes A, C, D un F, vidējie rādītāji atrodas intervālā 10.97-14.27, bet metodēm B un E ir ievērojami augstāki - 20.88-23.12. Lai pārbaudītu, kura no metodēm pilnīgāk atspoguļo summāro augsnes adsorbcijas spēju un, tādējādi, ir objektīvāka, tika izdarīts pieņemums: šai metodei ir jāuzrāda salīdzinoši augstāka korelācija ar tiem augsnes parametriem, kuri nosaka AAK lielumu. Šajā gadījumā tās bija augsnes granulometriskā sastāva trīs frakcijas: fizikālā māla (<0.01 mm), putekļu (0.05 - 0.001 mm) un duļķu (<0.001 mm), kā arī augsnes apmaiņas reakcija (pH KCl skaitlis), organiskās vielas saturs augsnē. Vēl papildus tika izmantots augsnes higroskopiskā mitruma rādītājs, kuram ir novērota cieša kopsakarība ar augsnes adsorbcijas spēju. Katra šī parametra vērtību rindai ir veikta pārī korelācija ar ikvienu no AAK metodes iegūtajiem rezultātiem. 1. tabulā ir parādīti korelācijas koeficienti - r , kas rāda šīs kopsakarības ciešumu, kā arī t kritērijs, kas ļauj izvērtēt kopsakarības būtiskumu.

Kopumā visciešākā korelācija AAK rādītājam ir ar augsnes granulometriskā sastāva visām pārstāvētām frakcijām - fizikālo mālu, putekļu un duļķu frakcijām. Augsta korelācija ir arī ar augsnes apmaiņas reakciju. Grūti izskaidrojama ir organiskās vielas zemā korelācija ar AAK rādītāju. No visām pārbaudītajām metodēm, B un E metodes relatīvi vissliktāk korelē ar izvēlētiem augsnes parametriem. AAK rādītājiem, kas noteikti pēc A, C, D metodēm, ir cieša korelācija ar

AAK notelkšanas metožu salīdzinājums
Comparison of soil CEC determination methods

Rādītājs Parameter	Augsnes granulometriskais sastāvs, % Soil texture			pH KCl	OV, % OM, %	Higr. mitr., % Hygr. hum., %	Augsnes adsorbcijas kapacitāte, cmol(+) kg ⁻¹ Soil CEC					
	<0.01 mm	0.05-0.001 mm	>0.001 mm				A	B	C	D	E	F
Minimālais Min.	3.59	0.45	0.28	4.70	0.62	0.53	4.27	11.50	4.60	4.63	4.43	4.03
Maksimālais Max.	74.05	33.06	40.62	7.20	4.15	4.33	18.03	34.75	22.31	22.72	30.15	32.92
Vidēji Average	23.09	8.66	9.39	6.49	2.66	1.64	10.97	23.12	14.27	11.71	20.88	12.47
Standartnovirze STDV	19.47	8.50	10.80	0.48	0.78	0.92	3.73	5.49	4.82	4.90	7.34	7.04
Korelācijas koeficienti, to ticamības pārbaude Coefficient of correlation, probability test							t teor.					
r - A	0.722	0.672	0.646	0.573	0.095	0.845						
r - B	0.415	0.365	0.437	0.625	0.259	0.611						
r - C	0.671	0.585	0.635	0.662	0.130	0.821						
r - D	0.842	0.763	0.779	0.515	-0.090	0.932						
r - E	0.340	0.243	0.353	0.687	0.427	0.512						
r - F	0.896	0.809	0.882	0.406	-0.356	1.00						
t - A	5.313	4.746	4.484	3.803	0.555	7.226						
t - B	2.573	2.229	2.732	4.276	1.545	4.140						
t - C	4.740	3.903	4.374	4.648	0.761	6.756						
t - D	7.155	5.857	6.082	3.319	-0.528	9.765						
t - E	2.068	1.445	2.152	4.914	2.659	3.296						
t - F	8.479	6.561	8.063	2.513	-2.172	28.234						

augsnes higroskopisko mitrumu (metodei F to var neņemt vērā, jo šeit sakarība ir funkcionāla). Tāpēc turpmāk šīs augsnes rādītājs tiks izmantots metožu novērtējumā un salīdzinājumā.

Datu apstrādes rezultāti rāda, ka dažādu augsnes granulometriskā sastāva frakciju korelācija ar AAK rādītāju ir aptuveni līdzīga. Atšķirības korelācijas koeficientu vērtībās ir nelielas. Tāpēc turpmākos aprēķinos ir iespējams pielietot tikai vienas frakcijas skaitliskās vērtības. Nemot vērā praktiskos apsvērumus, izdevīgāk ir izvēlēties fizikālā māla (<0.01 mm) skaitlisko vērtību, jo uz to balstās augsnes granulometriskā sastāva pašreizējā klasifikācija Latvijā.

Lai noskaidrotu vairāku faktoru kopietekmi un mijiedarbību uz AAK vērtību, kas iegūta, pielietojot dažādas noteikšanas metodikas, tika izmantota daudzfaktoru lineārā regresijas analīze (skat. 2. tab.). Kā regresents ir izvēlēts pēc dažādām metodēm noteiktais AAK rādītājs, bet kā faktorālās pazīmes - trīs galvenās augsnes īpašības, kas nosaka tās adsorbcijas spēju: fizikālā māla daļiņu (<0.01 mm) daudzums %, augsnes organiskās vielas saturs % un apmaiņas skābums (pH KCl skaitlis). Iegūtie regresijas vienādojumi tika vērtēti pēc sekojošiem kritērijiem:

- R^2 - determinācijas koeficients, raksturo regresijas ciešumu;
- F - Fišera kritērijs, norāda regresijas būtiskumu;
- Q_y - regresijas noviržu kvadrātu summa, kopējās izkliedes daļa, kas izsaka regresijas taisnes punktu izkliedi ap vidējo aritmētisko;
- Q_z - atlikuma noviržu kvadrātu summa, punktu izkliede ap regresijas taisni, kuras cēloņi ir dažādi nekontrolēti faktori un mērījumu klūdas. Tādējādi mazāka Q_z vērtība raksturo labāku izvēlēto regresijas vienādojumu.

Savukārt katras faktorālās pazīmes būtiskumu un nozīmīgumu regresijā raksturo t kritērijs.

Atsevišķām metodēm ir doti vairāki regresijas vienādojumi, vispirms iekļaujot visas trīs faktorālās pazīmes, bet pēc tam izslēdzot tās, kuras nav būtiskas pie $\alpha=0.05$ būtiskuma līmeņa. Vērtējot kopumā pēc Fišera kritērija, visi izskaitlotie regresijas vienādojumi ir būtiski pie $\alpha=0.01$ būtiskuma līmeņa.

Salīdzinot savā starpā dažādas metodes apstiprinās iepriekšminētā likumsakarība. Relatīvi zemāks determinācijas koeficients R^2 un lielāka atlikuma noviržu kvadrātu summa ir metodēm B un E. No pārstāvētām metodēm labākus rezultātus, vērtējot pēc iepriekšminētajiem kritērijiem, uzrāda metode A un metode D. Vērtējot faktorālo pazīmu nozīmīgumu šo metožu regresijas vienādojumos, redzam, ka abos gadījumos visbūtiskākā tā ir fizikālā māla saturam augsnē, un pēc tam - augsnes organiskajai vielai. pH skaitlis ir atzīts par nebūtisku un tāpēc to var no vienādojuma izslēgt, būtiski nesamazinot tā determinācijas koeficientu un nepalielinot atlikuma kvadrātu summu.

Metode B (Bobko-Askinadze-Ajošina), kura ir pieņemta kā standartmetode Krievijā un tiek rekomendēta izmantošanai Latvijā, mūsu pētījumos ir uzrādījusi vissliktākos rezultātus. Iespējams, ka ar nelīneārās regresijas analīzi rezultātus varētu uzlabot. Tāpat arī metode E, kura pamatojas uz hidrolītiskā skābuma un apmaiņas bāzu skaitlisko vērtību summēšanu, un kuru līdz šim par AAK rādītāju uzskatīja Latvijas augsnes pētnieki, uzrāda sliktus rezultātus. Acīmredzot, hidrolītiskā skābuma noteikšana pēc Kappena, bet it sevišķi apmaiņas bāzu summas - pēc Kappena-Gijskovica (tā kā tieši apmaiņas bāzes sastāda ievērojamāko AAK īpatsvaru vāji skābās - aptuveni neitrālās augsnēs), nespēj pilnībā modelēt procesus dabā, ko var attiecināt uz augsnes kopējo adsorbcijas spēju. Iespējams, ka galvenais iemesls šīs metodes neprecizitātei ir apmaiņas bāzu noteikšanā lietotā augsnes apstrāde ar 0.1M HCl šķidumu, kurš nav buferēts, un kurš šķidina augsnes karbonātus un daļēji arī minerālus. Tāpēc arī AAK rādītājs, kurš iegūts pēc šīs metodes, ir ievērojami augstāks nekā ar A, C, D un F metodēm iegūtie.

Labus rezultātus uzrāda arī C metode. Tā ir balstīta uz katjonu koncentrācijas summēšanu, kuri ekstraģēti ar amonija acetātu. Ja šāda katjonu noteikšanas procedūra tiek (tiks) lietota Latvijā, tad šī metode var radīt interesī AAK noteikšanai.

2. tabula/Table 2

AAK rādītāja kopsakarība ar augsnēs īpašībām
CEC correlation with some soil parameters

Regreſents (y) Regressand	b	Faktorālā pazīme (regresors) Regressor			Novērtēšanas kritēriji Test values			
		fiz. māls clay	OV OM	pH	R ²	F	Qy	Qz
Metode A Method A	-5.8331 1.24` -0.0073 0`	0.1675 7.42*** 0.1845 9.91***	2.0418 3.46*** 2.5281 5.47***	1.1578 1.30`	0.758 0.745	34 50	380 374	121 128
Metode B Method B	-12.853 1.29` -19.266 2.02**	0.1275 2.67*** 0.0733 1.96**	2.1781 1.74*	4.1986 2.23** 6.2732 4.18***	0.499 0.453	11 14	542 492	545 595
Metode C Method C	-16.085 2.57**	0.1804 6.04***	2.0083 2.57**	3.215 2.73***	0.745	32	623	213
Metode D Method D	-7.6005 1.45` -0.2324 0.14`	0.2321 9.27*** 0.2535 12.2***	1.6747 2.56** 2.2898 4.43***	1.4644 1.48`	0.827 0.815	53 75	714 704	149 159
Metode E Method E	-30.209 2.57**	0.1746 3.10***	4.587 3.12***	5.3741 2.42**	0.611	17	1183	755
Metode F Method F	-1267 1.72` -10.432 1.53`	0.2881 8.15*** 0.307 11.5***	-0.7599 0.82`	3.1619 2.27** 2.4381 2.27**	0.833 0.830	55 83	1485 1479	298 304

t - kritērija novērtējums: - nav būtisks/insignificant;

t - distribution: * - būtisks pie/significant at $\alpha=0.1$;

** - būtisks pie/significant at $\alpha=0.05$;

*** - būtisks pie/significant at $\alpha = 0.01$.

Metode D pamatojas uz koncentrācijas summēšanu katjoniem, kuri noteikti pēc Latvijā standartizētām metodēm Šajā gadījumā tika summēta Ca, Mg, K, H koncentrācija. Nav pārstāvēts Na, taču autora Zviedrijā veiktās analīzes rādīja, ka tā īpatsvars ir joti niecīgs, pamatā nepārsniedzot 0.5 % no kopējās katjona koncentrācijas AAK, tāpēc to var neņemt vērā. Galvenie divi AAK adsorbētie katjoni Ca un Mg ir noteikti 1M KCl šķidumā (pH 7.0), šķidums nav buferēts. Kālijam ir lietots cits ektraģents - buferēts kalcija laktāts (pH 3.6). Tā ir zināma atkāpe no AAK rādītāja noteikšanas koncepcijas, jo eksraģentam jābūt buferētam un ar vienādu reakciju. Vienīgi kālija īpatsvars AAK adsorbēto katjona kopējā masā ir neliels, daži procenti (nepārsniedzot 5 %), tāpēc lielu klūdu tas nerada. H īpatsvars mainās atkarībā no augsnēs reakcijas, un analizētajos paraugos atsevišķos gadījumos tas sasniedz līdz 30 % no AAK. H⁺ tiek noteikts 1M nātrijs acetāta buferšķidumā (pH 8.0).

Iepriekšminētais liecina, ka iegūtie rezultāti nevar pretendēt uz pilnīgu likumsakarību izpēti. Pētījumi jāturpina ar skābām augsnēm, kuru AAK sastāvā palielinās H (arī Al) īpatsvars, ar smilts augsnēm, kuras rasturojas ar zemu AAK, ar organiskām vielām nabagām, un otrādi - bagātām augsnēm, kā arī ar glejotām um gleja augsnēm, kurām ir atšķirīgs mineraloģiskais sastāvs.

3. tabula/Table 3

AAK metožu kopsakarība ar standartmetodi A
Correlation between standard method A and other methods of CEC determination

Vienādojuma modelis Model of equation	b	Faktorālā pazīme (regresors) Regressor						Novērtēšanas kritēriji Test values			
		fiz. māls clay	OV OM	pH	higr. mitr. hygr. hum.	met. D meth. D	met. E meth. E	R ²	F	Qy	Qz
1	0.4272 0.197`	-0.0217 1.145`	0.7350 1.937*	-0.0635 0.15`	0.1556 0.229`	0.7899 6.191***		0.956	133	479	22
2	-0.0481 0.078`		0.8711 4.935***			0.7435 26.31***		0.954	349	478	23
3	0.7353 0.216`	0.0298 1.161`	2.2968 4.775***	-0.4431 0.685`	3.5466 5.56***		0.0244 0.458`	0.901	57	452	49
4	-1.4023 1.332`		2.1040 4.771***		4.0157 10.18***		0.0098 0.1913`	0.896	94	449	52
5	-1.4655 1.488`		2.1682 7.679***		4.0751 16.99***			0.896	146	449	52
6	5.3783 7.862***				3.4160 9.358***			0.715	88	358	143

t kritērija novērtējums: ` - nav būtisks/insignificant;

t - distribution: * - būtisks pie/significant at $\alpha=0.1$;

** - būtisks pie/significant at $\alpha=0.05$;

*** - būtisks pie/significant at $\alpha=0.01$.

Lai varētu savstarpēji salīdzināt analītiskos rezultātus, kas ir noteikti pēc dažādām metodēm, tika izskaitoti 6 regresijas vienādojumu modeļi (skat. 3. tab.). Tajos kā rezultatīvā pazīme ir ņemta metode A, bet kā faktorālās: metodes D un E, kā arī citas augsnes īpašības. Tādējādi tika meklēta iespēja pielīdzināt standartmetodei A analīžu rezultātus, kas ir iegūti ar citu metodi, kā arī izskaitot to netieši, balstoties uz augsnes organiskās vielas saturu un tās higroskopisko mitrumu (5. un 6. modelis). Iegūto koeficientu būtiskums vienādojumos ir novērtēts ar t kritērija palīdzību.

Visi regresijas vienādojumi ir būtiski pie $\alpha=0.01$ būtiskuma līmena. Determinācijas koeficients vienādojumos, kuros kā faktorālā pazīme ir metode D, ir augsts (0.954-0.956). Augstu determinācijas koeficientu ($R^2=0.901$) uzrāda arī 3. modelis, kur kā faktorālā pazīme ir arī metode E, taču tas praktisku interesi tomēr nerada, jo pati šī pazīme (metode E) dotajā vienādojumā ir atzīta par nebūtisku. Tādējādi praktiskai pielietošanai var ieteikt sekojošus vienādojumus:

$$\text{metode A} = -0.0481 + 0.8711 \times \text{OV} \times 0.7435 \times \text{metode D};$$

$$\text{metode A} = -1.4655 + 2.1682 \times \text{OV} + 4.0751 \times \text{higr. mitrums}.$$

4. Slēdziens

Veiktais analītisko metožu salīdzinājums ļauj gūt informāciju tikai par nelielu daļu no Latvijā sastopamām augsnēm. Tāpēc pētījumi jāturpina, aptverot arī citas augšņu grupas un apstākļus, kā arī jāpaplašina, iekļaujot citas augsnes adsorbēcijas kapacitātes metodes. Jāturpina AAK metožu piestrāde, kuras būtu piemērotas Latvijas augšņu apstākļiem. Nemot vērā amonija acetāta metodes priekšrocības, kuras parādījās veiktais eksperimentā, kā arī tās plašo pielietošanu pasaulē, šī metode ir rekomendējama kā standartmetode. Savukārt jāturpina pētījumi par netiešo AAK noteikšanas metožu izstrādi un jau ieteikto kalibrāciju. Netiešās metodes var būt vienkāršākas un lētākas par standartmetodi, vienlaicīgi nodrošinātu pietiekamu rezultātu precizitāti aptuvenos aprēķinos un augsnes sērijeida analīzēs.

Literatūra

1. Kārkliņš A. (1996). Augsnes skābuma un piesātinājuma ar bāzēm noteikšanas metožu salīdzinājums. LLU Raksti. 3(280) laid.: Jelgava, LLU. 3-6.
2. Chapman H. D. (1965). Cation exchange capacity. In: Methods of soil analysis, Part 2. Ed. by C. A. Black et. al. Madison, WI.: ASA, SSSA. 891-901.
3. Duquette M., Hendershot W. H. (1987). Contribution of exchangeable aluminum to cation exchange capacity at low pH. Can. J. Soil Sci., vol. 67. 175-185.
4. Hendershot W. H., Duquette M. (1986). A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 50. 605-608.
5. Hesse P. R. (1972). A textbook of soil analysis. New York: Chemical Publishing Co., Inc. 520.
6. Jackson M. L. (1956). Soil chemical analysis. Advanced course, 2nd Edition. Madison, WI. 895.
7. Jackson M. L. (1962). Soil chemical analysis. London: Constable & Co. Ltd. 498.
8. Poleonio M., Rhoades J. D. (1977). Determining cation exchange capacity: A new procedure for calcareous and gypsiferous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 41. 524-528.
9. Procedures for soil analysis. L. P. van Reeuwijk (ed). (1993). Wageningen: ISRIC. 98.
10. Rhoades J. D. (1982). Cation exchange capacity. In: Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties. Ed. by A. L. Page. Madison, WI.: ASA, SSSA. 149-157.
11. Rhoades J. D., Krueger D. B. (1968). Extraction of cations from silicate minerals during the determination of exchangeable cations in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., vol. 32. 488-492.

12. Sippola J. (1974). Mineral composition and its relation to texture and to some chemical properties in Finish subsoils. *Annales Agriculturae Fenniae*. Helsinki, vol. 13. 173-234.
13. Tan K. H., Dowling P. S. (1984). Effect of organic matter on CEC due to permanent and variable charges in selected temperate region soils. *Geoderma*, vol 32. 89-101.