

توسعه و اعتبارسنجی روش اصلاح شده باریم کلرید برای اندازه‌گیری CEC و غلظت دقیق کاتیون تبادل کلسیم در خاک‌های رسی حاوی کربنات

وحیدرضا اوحدی^{۱*}، مرتضی دیرانلو^۲

۱- وحیدرضا اوحدی، استاد گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا
۲- مرتضی دیرانلو، دانشجوی دکتری عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۵/۱۲/۲۳]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۴/۰۷/۰۷]

چکیده

ظرفیت تبادل کاتیونی به عنوان مهمترین سرشتی زیست‌محیطی خاک‌ها است. براساس پژوهش‌های ارائه شده به وسیله پژوهشگران مختلف، روش‌های رایج تعیین کاتیون‌های تبدالی و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) خاک‌های رسی کربنات‌دار به دلیل انحلال کربنات کلسیم با مشکلات زیادی همراه است. با توجه به گستردگی خاک‌های حاوی کربنات کلسیم در ایران، مطالعه تأثیر کربنات بر مقادیر اندازه‌گیری شده CEC در این خاک‌ها ضروری است. همچنین انتخاب وزن بهینه و مناسب خاک برای تعیین CEC مشکل رایج در پژوهش‌ها است. هدف این مقاله توسعه و اعتبارسنجی روش اصلاح شده باریم کلرید برای تعیین دقیق ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های حاوی کربنات کلسیم و یا حاوی مقادیر قابل توجه کاتیون تبدالی Ca^{2+} است. به این منظور روش باریم کلرید، با اشباع نمودن محلول تبدالی با کربنات کلسیم اصلاح شده است. برای اعتبارسنجی روش اصلاح شده پیشنهادی، بنتونیت مورد مطالعه با استفاده از اسید، کربنات‌زدائی شده و مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی این نمونه، قبل و بعد از کربنات‌زدائی و نیز برای نمونه‌های دارای درصد مختلف کربنات طبیعی و آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده بیانگر کاهش ۶۰٪ در مقدار اندازه‌گیری شده ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه بنتونیت در روش اصلاح شده در مقایسه با مقادیر بدست آمده از روش متداول بوده است. علت این موضوع به عدم رسوب باریم در روش اصلاح شده نسبت داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در روش اصلاح شده، مقدار CEC اندازه‌گیری شده و مجموع کاتیون‌های تبدالی، به درصد کربنات در هر وزن خاک وابسته نبوده و همچنین مستقل از نسبت محلول-جامد است.

واژگان کلیدی: ظرفیت تبادل کاتیونی، بنتونیت، کربنات کلسیم، باریم کلرید، یون کلسیم

۱- مقدمه

مهندسی خاک از جمله نفوذپذیری، چسبندگی و حدود اتربرگ [1-3] و همچنین بر مساحت سطح مخصوص، pH و به طور غیر آشکار بر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک دارد [4].
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC^۱) به عنوان میزان توانایی رس یا خاک در جذب کاتیون‌های خنثی کننده بار منفی سطحی

کربنات جزء اصلی خاک‌های نواحی خشک و نیمه خشک است. بخش‌هایی از آسیا از جمله ایران در محدوده مناطق خشک و نیمه خشک زمین طبقه بندی می‌شوند. بنابراین خاک‌های کربنات‌دار به وفور در این مناطق وجود دارند. کربنات تأثیر زیادی بر ویژگی‌های زیست محیطی و رفتار

1 Cation Exchange Capacity

خاک، به شکلی که آنها بتوانند به راحتی توسط یون‌های قابل رقابت جذب شوند، تعریف می‌شود [5,6]. شناسایی ظرفیت تبادل کاتیونی و توزیع کاتیون سطوح مبادله کننده می‌تواند به عنوان مشخصه‌ی قدرتمندی برای شرح ویژگی کانی‌های رسی و خاک‌های رس‌دار، بهبود ویژگی‌های کانی‌های رسی برای استفاده‌ی صنعت [4]، و مطالعه ریزساختار مونت موریلونیت [7] استفاده شود. همچنین مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی یکی از مهمترین پارامترها برای تعیین ویژگی کانی، مانند ظرفیت تورم و ایلیتاسیون در آزمایش‌های دگرگونی اسمکتیت است [8].

روش‌های معمول اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی در خاک‌های حاوی کربنات شامل موارد زیر است: الف) روش باریم کلرید [9]. ب) روش تری‌تانولامین روش BaCl₂-TEA (triethanolamine) [10]. ج) روش چند مرحله استخراج باریم کلرید [11]. د) روش پیشنهادی از سوی دستورالعمل EIEPS [12]. با استفاده از روش یک مرحله استخراج باریم کلرید [13]. به دلیل انحلال کربنات کلسیم در خاک‌های کربناتی و افزایش غلظت یون کلسیم اندازه‌گیری شده در مراحل تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی، روش‌های متداول اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی، مشکلاتی اساسی در تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی دارند. به طوری که در این خاک‌ها مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی به اشتباه بیش از مقدار واقعی اندازه‌گیری می‌شود. در مجموع، با وجود پژوهش‌های وسیعی که در این زمینه انجام شده، تاکنون هیچ روش جامع و یا استاندارد برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی رس‌های کربناتی (آهکی) ارائه نشده است [13]. همان‌گونه که اشاره شد یکی از ساده‌ترین، سریع‌ترین و کم هزینه‌ترین این روش‌ها روش باریم کلرید است، علاوه بر این به علت قدرت جانیشینی زیاد کاتیون باریم (قرار داشتن در رده‌های بالای سری لیوتروپی) بدون اینکه هرگونه جذب ترجیحی داشته باشد و این حقیقت که موجب فروپاشی فیلولسیلیکات‌ها نمی‌شود (برخلاف کاتیون‌هایی مانند K⁺ و NH₄⁺)، موجب شده تا این روش مورد توجه قرار گیرد [9]. پژوهشگران قبلی نشان داده‌اند که تغییرات غلظت آبشویی Ba²⁺ با تغییر pH شبیه به الگوی آمفوتری و با وابستگی بسیار کم به تغییرات pH است. در حالی که، تغییرات برای کاتیون‌هایی مانند

Ca²⁺، Mg²⁺، Cd²⁺ و Cr²⁺ شبیه الگوی کاتیونی و وابسته به تغییرات pH است [14]. روش (BaCl₂-TEA (triethanolamine) بافر شده در pH برابر ۸/۲، که شامل سه مرحله‌ی اشباع، شستشو و استخراج است برای اندازه‌گیری CEC خاک‌های آهکی پیشنهاد شده است [10]. در سال‌های بعد پژوهشگران دیگر روش گیلمن را با افزایش غلظت هر دو محلول اشباع کننده و جانیشینی و حذف مرحله تنظیم هدایت الکتریکی اصلاح کردند. نتایج پژوهشگران فوق نشان داد که مجموع کاتیون‌های استخراج شده با استفاده از محلول نمک کاتیون‌های دوظرفیتی (BaCl₂, SrCl₂) تخمین خوبی از ظرفیت تبادل کاتیونی را ارائه می‌دهد [15]. با توجه به قابلیت زیاد کاتیون باریم در جانیشینی کاتیون‌های قابل تبادل خاک، روش ساده‌ی یک مرحله استخراج باریم کلرید برای اندازه‌گیری CEC در خاک‌های اسیدی تا طبیعی پیشنهاد شد [15]. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی در این روش از مجموع کاتیون‌های Ca، Mg، Na، و K به دست می‌آید. نتایج به دست آمده از این روش با روش چند مرحله استخراج باریم کلرید [11] مقایسه و مشاهده شد که هماهنگی خوبی بین دو روش وجود دارد و نتایج به دست آمده برای مجموع کاتیون‌ها از دو روش تقریباً یکسان است. همچنین این روش با روش پیشنهادی از سوی دستورالعمل EIEPS [12] که استفاده از روش یک مرحله استخراج باریم کلرید ۰/۱ M را پیشنهاد داده مقایسه شد. لازم به گفتن است که در روش پیشنهادی از سوی دستورالعمل EIEPS، لازم است خاک را به جای یک مرتبه شستشو، سه مرتبه با باریم کلرید شستشو داده و کاتیون تبدالی در محلول جمع‌آوری شده، اندازه‌گیری شود. نتایج نشان دادند که روش یک مرحله استخراج، نتایج یکسانی با روش پیشنهادی EIEPS دارد و علاوه بر این در مراحل انجام نیز ساده‌تر و کامل‌تر است [16].

جدول ۱. ویژگی‌های زیست محیطی نمونه بنتونیت

Quantity	Characteristics
Montmorillonite, Quartz, Calcite.	Minerals
10.30	pH in H ₂ O
9.60	pH in CaCl ₂ (0.01N)
8.70	pH in KCl (1N)
8%	Carbonate
<1%	Organic Material
398	Specific Surface Area (m ² /g) (SSA)

۲-۱- ترکیب خاک و کربنات کلسیم

خاک بنتونیت طبیعی استفاده شده در این پژوهش ۸٪ کربنات طبیعی داشته است. به منظور حصول درصد کربنات ۲٪، این نمونه به روش اسید شویی تا حصول درصد کربنات ۲٪ مورد کربنات زدائی قرار گرفت. بر این اساس دو نمونه بنتونیت دارای ۲٪ و ۸٪ کربنات (نمونه‌های حاوی کربنات طبیعی) بوده و سه نمونه با عنوان درصد کربنات ۱۲٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ به ترتیب با اضافه نمودن ۴٪، ۱۲٪ و ۲۲٪ کربنات کلسیم آزمایشگاهی (CaCO₃) به نمونه بنتونیت، تهیه و مورد تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی قرار گرفته‌اند. در این مقاله در هر قسمت که عبارت "کربنات" بکار برده شده مقصود کربنات کلسیم است.

۲-۲- تهیه محلول باریم کلرید اشباع شده با کربنات کلسیم

یکی از مشکلات موجود در کاربرد روش سنتی و متداول تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با استفاده از محلول باریم کلرید [15] در خاک‌های آهکی، انحلال کربنات کلسیم است که در pH نسبتاً کم، یون‌های کلسیم اضافی را تولید می‌کند.

پیش‌تر از محلول غنی از کربنات کلسیم برای اندازه‌گیری CEC در روش Silver-Thiourea (AgTU) استفاده شده است [22]. همچنین روش‌های کبالت هگزآمین (Co(III)

به تخمین نادرست در تعیین CEC خواهد شد. بنابراین استفاده از این روش برای خاک‌های کربنات‌دار (آهکی) و گچی نتایج نادرستی ارائه می‌دهد [17,18].

همان‌گونه که مرور پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد، با وجود مطالعات وسیعی که در خصوص تعیین صحیح ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های رسی صورت گرفته، تعیین دقیق ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های رسی کربنات‌دار بواسطه حل شدگی کربنات کلسیم و افزایش غلظت کاتیون کلسیم در سیال حفره‌ای، با خطای قابل توجه روبرو است. بر این اساس، هدف این مقاله ارائه شیوه‌ای اصلاحی در روش متداول استخراج یک مرحله‌ای کاتیون‌های تبادلی با استفاده از باریم کلرید برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های رسی آهکی است.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش از بنتونیت حاوی اسمکتیت به عنوان یکی از کانی‌های رسی با ضریب فعالیت و ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگ استفاده شده است. خاک بنتونیت استفاده شده در این پژوهش از "شرکت ایران باریت" تهیه شد. در همه آزمایش‌ها از خاک خشک شده در هوا و با اندازه ذرات >2mm استفاده شده است.

درصد مواد آلی مطابق روش آیین‌نامه ASTM تعیین شده است [19]. مساحت ویژه (SSA) با استفاده از روش اتیل گلیکل مونو اتیل اتر (EGME) اندازه‌گیری شد [20]. درصد کربنات خاک نیز با استفاده از روش تیتراسیون تعیین شده است [21]. کربنات زدائی از نمونه بنتونیت، با استفاده از شستشوی خاک با اسید 0.1M HCl و سپس با سه مرتبه شستشو با آب مقطر انجام شده است. همچنین به منظور مطالعه تأثیر کربنات کلسیم بر مقادیر اندازه‌گیری شده ظرفیت تبادل کاتیونی، درصدهای مختلف کربنات به صورت نمونه-سازی دستی به خاک افزوده شده است. برای بررسی درستی تکرارپذیری نتایج نیز، هم‌ه‌ی آزمایش‌های این پژوهش حداقل با سه مرتبه تکرار انجام شده‌اند. ویژگی‌های زیست محیطی نمونه بنتونیت استفاده شده در این مقاله در جدول (۱) ارائه شده است.

گرم، با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ ml ریخته شدند. سپس، ۳۰ ml محلول $BaCl_2$ ۰/۱ M به عنوان الکترولیت به تیوپ‌های سانتریفیوژ اضافه شد. سپس، تیوپ‌ها روی شیکر افقی به مدت ۲ ساعت تکان داده شدند. بعد از این مرحله، pH خاک-محلول اندازه‌گیری شد. در گام بعدی، نمونه تحت سرعت ۲۵۰۰ rpm و به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شده و الکترولیت از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. متعاقب این گام، الکترولیت فوق در لوله‌های پلی اتیلن به منظور آنالیز کاتیون‌های قابل تبادل و تعیین غلظت یون باریم جمع‌آوری شد. در نهایت مقادیر غلظت کاتیون‌های محلول در الکترولیت با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل (GBC 932 AB Pluse) آنالیز شد.

۴-۲- انتخاب نسبت محلول به جامد مناسب

انتخاب نسبت محلول به جامد مناسب برای بهینه کردن دقت نتایج CEC اهمیت زیادی دارد. نسبت‌های محلول به جامد مناسب برای به دست آوردن نتایج واقعی با کمترین خطا باید استفاده شود. به عنوان نمونه اگر نسبت محلول به جامد غیر مناسب بزرگ انتخاب شود، ساختار خاک درهم خواهد شد [4]. این موضوع سبب خواهد شد که مقادیر کاتیون‌های قابل تبادل در طی آزمایش CEC کمتر از مقادیر واقعی استخراج شوند. از سوی دیگر، اگر نسبت محلول به جامد خیلی کوچک انتخاب شود، به‌گزینی کاتیون شاخص برای آزادسازی همه‌ی کاتیون‌های واقع در لایه دوگانه در طی آزمایش تبادل کم خواهد بود [22,23]. در مقابل اگر در همه‌ی موارد حجم محلول یکسان انتخاب شود، در واقع جرم نمونه خاک عامل تعیین‌کننده برای حصول دقت مناسب و تعیین بهینه‌ی CEC و کاتیون‌های قابل تبادل خواهد بود. اگر نمونه‌های رسی که محدوده‌ی وسیعی از مقادیر CEC را دارند مورد آزمایش قرار می‌گیرند، بهینه‌سازی نسبت‌های محلول به جامد اهمیت بیشتری خواهد داشت.

hexamine و تری‌تیلن تتراآمین مس (Cu(II) triethylenetetramine) نیز به وسیله پژوهشگران استفاده و توصیه شده است [23]. این روش‌ها فقط به عنوان روش‌های یک مرحله‌ای توصیه شده‌اند و در شرایطی قابل استفاده است که کاتیون اشباع‌کننده توان رقابت با کاتیون کلسیم برای جانشینی در سایت‌های تبادل‌ی خاک را داشته باشد. در این پژوهش برای ممانعت از انحلال کربنات کلسیم، با الهام از روش دوه‌رمان [22] و به منظور اصلاح روش سنتی و متداول باریم کلرید، ابتدا محلول باریم کلرید با محلول اشباع شده با کربنات کلسیم مخلوط شد. به این منظور در مرحله اول، محلول تبدالی $BaCl_2$ اشباع شده با کربنات کلسیم به عنوان محلول جانشینی در روش سنتی و متداول باریم کلرید استفاده شد. برای تهیه محلول باریم کلرید، ابتدا ۲۴/۴۳g از پودر $BaCl_2$ با مخلوط نمودن با آب مقطر به حجم ۲۰۰ml رسانده شد. سپس مقدار ۴g پودر کربنات کلسیم به محلول اضافه شده و محلول با آب مقطر در بالن حجمی به ۱۰۰۰ ml رسانده شد. بعد از این مرحله، محلول به مدت ۲ ساعت با استفاده از صفحه گرمکن مغناطیسی (هات پلیت مگنت‌دار) تکان داده شد. در ادامه، محلول به مدت ۲۴ ساعت برای ته‌نشینی در آزمایشگاه به صورت ثابت نگهداری شد. در انتها، مایع شناور از کاغذ صافی عبور داده شد تا هیچ‌گونه ذره کربنات کلسیم معلقی در محلول وجود نداشته باشد. این محلول باریم کلرید اشباع شده با کربنات کلسیم، به عنوان الکترولیت جانشین‌کننده محلول باریم کلرید در روش سنتی و متداول برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های رسی کربناتی استفاده شده است.

۳-۲- اندازه‌گیری CEC به وسیله روش سنتی و متداول

باریم کلرید

به منظور امکان مقایسه و کنترل نتایج به دست آمده، در این پژوهش از روش رایج باریم کلرید نیز [15] برای تعیین CEC نمونه‌های خاک استفاده شده است. برای این منظور، نمونه‌های خشک شده بتونیت به مقادیر ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷

۳- بحث و بررسی در خصوص داده‌های گرفته شده از آزمایش‌ها

ظرفیت تبادل کاتیونی واقعی خاک‌های کربنات‌دار، فقط متأثر از CEC بخش رسی خاک است به گونه‌ای که در واقعیت، کربنات تأثیری در مقدار واقعی ظرفیت تبادل کاتیونی خاک ندارد. اما کربنات‌ها به دلیل مشکلاتی که در روش‌های اندازه‌گیری CEC ایجاد می‌کنند نتایج CEC غیر واقعی خاک را موجب می‌شوند [4]. برای بررسی تأثیر کربنات بر نتایج روش متداول و سستی باریم کلرید در اندازه‌گیری CEC، تعدادی نمونه از خاک بنتونیت با درصد‌های متفاوت از کربنات تهیه شد. برای هر یک از نسبت‌های ترکیبی خاک و کربنات، روش باریم کلرید بر روی سه وزن مختلف از هر نمونه انجام شد. شکل (۱) نشان دهنده نتایج بدست آمده روی نمونه بنتونیت است.

شکل ۱. تغییرات CEC با درصد کربنات برای خاک بنتونیت در روش سستی $BaCl_2$

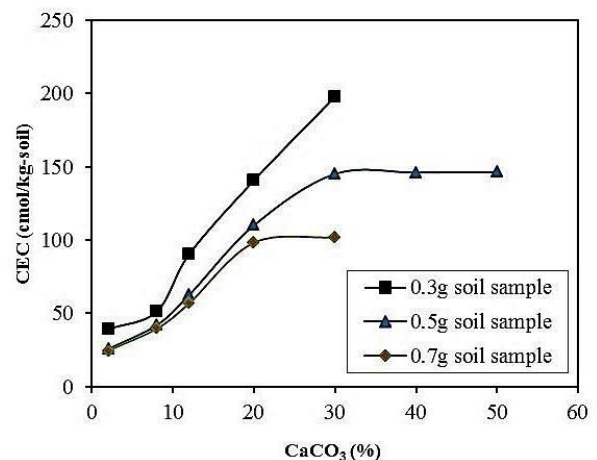


Fig. 1. CEC variations of bentonite at different calcite concentrations in common $BaCl_2$ method.

همان‌گونه که در شکل (۱) نشان داده شده، با افزایش مقدار کربنات کلسیم نمونه‌ها، افزایش قابل توجهی در CEC نمونه مشاهده شده است. همچنین نتایج شکل (۱) نشان می‌دهد که برای هر آزمایش در غلظت خاصی از کربنات کلسیم با افزایش وزن اولیه نمونه‌های خاک، CEC کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده در شکل (۱) می‌تواند مطابق ذیل تفسیر شود: حضور باریم کلرید منجر به انحلال قسمتی از کربنات کلسیم

موجود در نمونه‌های خاک می‌شود [4] و در نتیجه آن باریم کربنات ($BaCO_3$) تشکیل شده و رسوب می‌کند. از آنجایی که در اندازه‌گیری CEC، ظرفیت تبادل کاتیونی بر اساس کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت به علت جذب آن به وسیله خاک محاسبه می‌شود، تشکیل $BaCO_3$ منجر به تخمین بیش از مقدار واقعی CEC، به دلیل کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت، خواهد شد. این مطلب دلیل اصلی برای به دست آمدن CEC اشتباه در کاربرد روش متداول و سستی باریم کلرید برای خاک‌های رسی آهکی است.

بر این اساس در نتایج شکل (۱) در نمونه‌های دارای غلظت بیشتر کربنات، افزایش CEC مشاهده می‌شود. همچنین بر اساس نتایج شکل (۱)، برای حجم یکسان الکترولیت در آزمایش، در نمونه‌های خاک با وزن متفاوت، تأثیر انحلال-پذیری کربنات کلسیم بر نتایج CEC مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، در نسبت خاک-الکترولیت کوچکتر، CEC بیشتری بدست آمده است. نتایج پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد هنگامی که انحلال ناقص باشد، در مقادیر کمتر خاک محلول تبدیلی قابلیت نسبی انحلالی بیشتری برای ذرات کربنات کلسیم خاک دارد [24]. در نمونه کربنات زدایی شده خاک، نتایج ارائه شده در شکل حاکی از آن است که به دلیل عدم خطای ناشی از انحلال کربنات کلسیم، علاوه بر اینکه CEC بسیار کاهش پیدا کرده، تفاوت CEC در نسبت‌های محلول به جامد متفاوت نیز بسیار اندک است. این تغییرات جزئی نیز بیان کننده اثر انحلال کربنات کلسیم بر روند نتایج بدست آمده از روش متداول و سستی باریم کلرید در تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های آهکی است.

در شکل (۲) تغییرات pH برای نمونه‌های شکل (۱) به عنوان تابعی از درصد کربنات کلسیم موجود در خاک نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲)، تغییرات pH تابعی از درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها و نیز نسبت وزنی الکترولیت به خاک در نمونه‌ها بوده است. ضمن آنکه برای نمونه‌های با وزن ۰/۵ و ۰/۷ گرم در درصد کربنات بیش از ۲۰٪، مقدار pH تقریباً روند ثابتی را در پیش گرفته

کربنات‌های بیشتر از ۸٪ تفاوت بین مقادیر CEC برای سایر وزن‌ها روند افزایشی بیشتری را نشان می‌دهد. افزایش ناگهانی pH نمونه‌های با درصد کربنات بیشتر از ۸٪ به مقادیر pH بزرگتر از ۹ منجر به تشکیل رسوب هیدروکسید باریم می‌شود (شکل ۳). با رسوب باریم و کاهش غلظت آن در فاز محلول، مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی که از تفاضل غلظت اولیه اضافه شده به نمونه خاک و غلظت باریم محلول پس از مخلوط نمودن و سانتیفریوژ مخلوط الکترولیت و خاک بدست آمده- است می‌تواند علت مشاهده رفتار فوق باشد. افزایش pH نمونه‌های با وزن خاک ۰/۳g نسبت به نمونه‌های با وزن بیشتر در غلظت‌های مختلف کربنات کلسیم (شکل ۲) از عوامل موثر در قرائت ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر (شکل ۱) در این نمونه-ها بوده است. بنابراین در فرآیند اندازه‌گیری CEC خاک به روش باریم کلرید، سه منبع نگهدارنده باریم شامل سایت‌های تبدیلی، رسوب باریم کربنات و رسوب هیدروکسید باریم وجود دارند، که دو منبع آخر منجر به کاهش غلظت باریم در الکترولیت و بنابراین افزایش غیر واقعی CEC می‌شوند.

شکل ۳. تأثیر تغییرات pH الکترولیت بر غلظت اولیه باریم

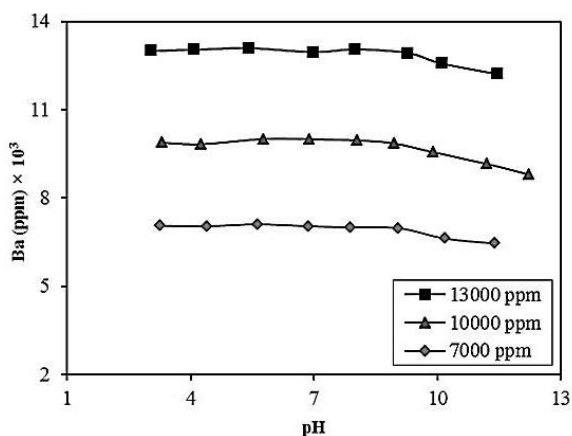


Fig. 3. Impact of pH variations of electrolyte on initial concentration of barium.

همچنین نتایج ارائه شده در شکل (۱) حاکی از آن است که در نمونه حاوی ۰/۷g گرم بنتونیت، از مقدار درصد کربنات بیشتر از ۲۰٪، افزایش کربنات کلسیم تأثیری در نتایج CEC نداشته است. در واقع می‌توان نتیجه‌گیری نمود که از مقادیر مشخصی از کربنات کلسیم بیشتر به بعد، محلول تبدیلی قابلیت

است. همچنین از نتایج شکل (۲) فهمیده می‌شود که با افزایش مقدار کربنات کلسیم در نمونه‌ها، خاک احتمالاً رفتار بافر بیشتری نشان خواهد داد. محلول باریم کلرید، ظرفیت بافر خیلی کمی دارد و با تغییر pH محیط، مقدار pH آن به سرعت تغییر می‌کند تا به تعادل برسد، pH اولیه‌ی محلول ۵/۸ است [25].

شکل ۲. تغییرات pH با درصد کربنات برای خاک بنتونیت در روش سنتی

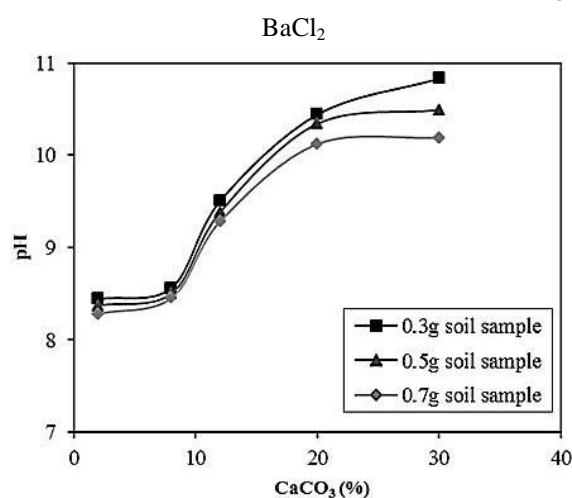


Fig. 2. pH variations of bentonite at different calcite concentrations in common BaCl₂ method.

براین اساس افزایش بافرینگ مشاهده شده در شکل (۲) ناشی از حضور کربنات کلسیم بوده است. همچنین از نتایج ارائه شده در شکل (۲) مشخص است که برای هر سه وزن خاک در درصد کربنات‌های بیشتر از ۸٪، مقدار pH تغییر ناگهانی از ۵/۸ به مقادیر بیشتر از ۹ داشته‌است و در ادامه به حدود pH برابر با ۱۰ رسیده است. از طرفی، نمودارهای میزان جذب باریم با تغییرات pH شکل (۳) نشان می‌دهند که افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۹ منجر به کاهش مقدار غلظت باریم اندازه‌گیری شده، در هر سه غلظت باریم مورد آزمایش شده است. این موضوع را می‌توان به تشکیل هیدروکسید باریم (Ba(OH)₂) و در نتیجه رسوب آن نسبت داد، که سبب کاهش میزان باریم محلول مرجع و در نتیجه کاهش مقادیر اندازه‌گیری شده آن در الکترولیت می‌شود. نرخ این تغییرات با افزایش غلظت اولیه باریم افزایش یافته است. از سوی دیگر همانطور که در شکل (۱) برای نمونه بنتونیت مشاهده شد، در درصد

نتایج به دست آمده یکسان بودن مقادیر کاتیون کلسیم اندازه-گیری شده با افزایش وزن کربنات در مقادیر بیشتر از ۰/۱۵g کربنات کلسیم را نشان داد. نتایج آزمایش فوق نیز نشان دهنده عدم انحلال کربنات کلسیم بیشتر در مقادیر وزنی بزرگتر کربنات کلسیم است. بنابراین، مقدار وزنی ۰/۱۵g کربنات کلسیم برای محلول تبادلی در روش اصلاح شده پیشنهادی انتخاب شده است.

به منظور فایق آمدن بر مشکلات اندازه‌گیری CEC در خاک‌های آهکی، بر مبنای بحث فوق و توصیه‌های ارائه شده به وسیله پژوهشگران قبلی [22,23] در این پژوهش استفاده از محلول $BaCl_2$ اشباع شده با کربنات کلسیم به عنوان الکترولیت تبادلی، مطالعه شده آزمایشگاهی قرار گرفت. شکل (۵) نشان دهنده نتایج به دست آمده برای مقادیر CEC نمونه‌های مشابه با شکل (۱) در تعیین CEC به روش اصلاح شده باریم کلرید است.

همان‌گونه که از نتایج ارائه شده در شکل (۵) فهمیده می‌شود، مقادیر محاسبه شده ظرفیت تبادل کاتیونی، به تغییرات غلظت کربنات کلسیم در نمونه بتونیت تقریباً غیر حساس بوده است. همچنین پراکندگی CEC بدست آمده در مقایسه آن با روش سنتی باریم کلرید بسیار کمتر بوده است.

شکل ۵. تغییرات CEC با درصد کربنات برای خاک بتونیت در روش اصلاح شده $BaCl_2$

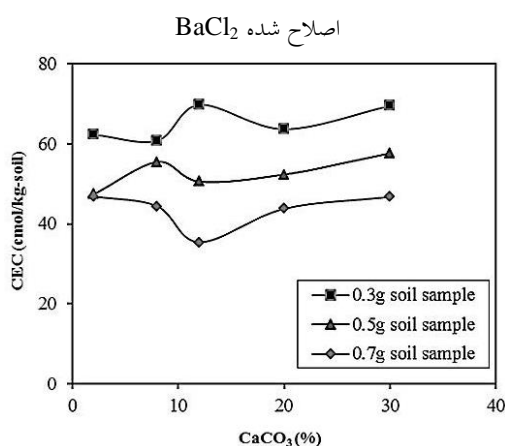


Fig. 5. CEC variations of bentonite at different calcite concentrations in modified $BaCl_2$ method.

برای اطمینان از دقت نتایج بدست آمده، برای روش اصلاحی پیشنهاد شده، pH این سری از نمونه‌ها نیز اندازه‌گیری شد و نتایج در شکل (۶) ارائه شده است. همان‌گونه که در

انحلال کربنات کلسیم بیشتری را نداشته است. این رفتار برای نمونه‌های با وزن ۰/۵ g خاک قابل مشاهده است. به بیان دیگر به نظر می‌رسد در شرایط فوق تشکیل باریم کربنات متوقف شده است بطوری‌که با توقف رسوب باریم، افزایش کاذب CEC در محاسبه کاهش غلظت باریم در سیال حفره‌ای رخ نداده است. برای اطمینان از این نتیجه‌گیری، CEC برای دو نمونه ۰/۵g بتونیت حاوی ۴۰ و ۵۰ درصد کربنات کلسیم اندازه-گیری شد. همان‌گونه که نتایج شکل (۱) نشان می‌دهد، ظرفیت تبادل کاتیونی در این دو مخلوط بتونیت و کربنات تغییر نکرده است. همچنین اگر در شکل (۱) در محور افقی به جای درصد کربنات کلسیم وزن کربنات کلسیم موجود در نمونه بتونیت قرار داده شود، نتیجه جالب دیگری مشاهده می‌شود. در این حالت، برای مقادیر کربنات کلسیم بیشتر از ۰/۱۵g صرف نظر از وزن نمونه، CEC تغییر نمی‌کند شکل (۴). در حقیقت، در این مقدار خاص کربنات کلسیم در نمونه‌های بتونیت، واکنش انحلالی-تبادلی کربنات کلسیم با باریم کربنات در محلول به تعادل رسیده است. به عبارت دیگر، در این مقدار خاص کربنات (۰/۱۵g) کربنات کلسیم در ۳۰ میلی لیتر محلول $BaCl_2$ ۰/۱ M یا ۴g در ۱۰۰۰ ml الکترولیت با کربنات کلسیم قابل حل، اشباع شده است.

شکل ۴. تغییرات CEC با وزن کربنات کلسیم برای نمونه بتونیت در روش سنتی $BaCl_2$

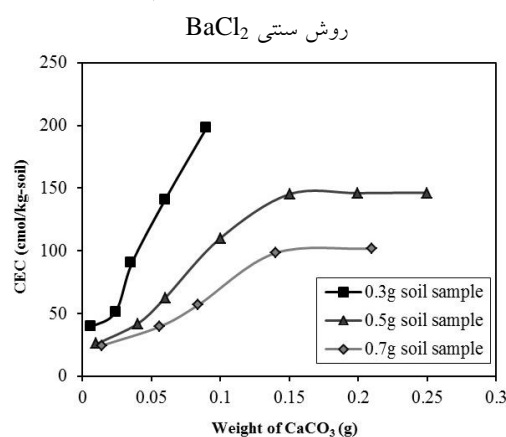


Fig. 4. CEC variations of bentonite at different calcite weight in common $BaCl_2$ method.

به منظور حصول اطمینان بیشتر از نتیجه‌گیری فوق، یک سری آزمایش‌های جذب یون کلسیم روی مقادیر وزنی مختلف کربنات کلسیم در محلول الکترولیت باریم کلرید انجام شد.

شکل (۶) قابل مشاهده است، در روش اصلاح شده پیشنهادی، pH اندازه‌گیری شده نیز به تغییرات کربنات کلسیم در نمونه‌ها غیر حساس بوده است. از آنجایی که انحلال کربنات یکی از منابع اصلی برای افزایش pH است، بنابراین حصول pH ثابت در این مورد به این معنی است که با اشباع محلول خاک به وسیله کربنات، انحلال‌پذیری کربنات کلسیم در محلول متوقف شده است. در نتیجه، حضور کربنات کلسیم در شرایط فوق بر مراحل اندازه‌گیری CEC تأثیر گذار نبوده است و اختلاف‌های اندک مشاهده شده در حد خطاهای آزمایشگاهی است.

در روش اصلاح شده، pH اولیه‌ی محلول حاوی باریم کلرید و کربنات برابر ۱۱/۳ است و بنابراین هنگام واکنش با خاک از آنجا که pH خاک کمتر از این مقدار است در نتیجه pH سوسپانسیون قطعاً کمتر از ۱۱/۳ خواهد بود. این مطلب از نتایج ارائه شده در شکل (۶) نیز قابل نتیجه‌گیری است. در واقع از آنجا که کاهش pH رخ داده، بنابراین تشکیل رسوب ناشی از هیدروکسید حداقل بوده است. با پذیرش آنکه به علت عدم انحلال کربنات خاک هیچ‌گونه رسوب ناشی از باریم کربنات نیز رخ نداده، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که جذب باریم تنها از سوی سایت‌های تبادلی خاک انجام شده و مقادیر به دست آمده با این روش شکل (۵)، به مقادیر واقعی ظرفیت تبادل کاتیونی حقیقی خاک بسیار نزدیک است.

شکل ۶. تغییرات pH با درصد کربنات برای خاک بنتونیت در روش اصلاح شده BaCl_2

همان‌گونه که از داده‌های ارائه شده در جدول (۲) مشخص است، مقادیر CEC، انحراف معیار و ضریب تغییرات داده‌های اخذ شده در روش اصلاح شده نسبت به روش اصلاح نشده بسیار کاهش یافته است. به عنوان نمونه مقدار CEC میانگین در نمونه دارای وزن ۰/۳g خاک بنتونیت از ۱۰۳/۹ $(\text{cmol}/\text{kg} - \text{soil})$ در روش اصلاح نشده به مقدار ۶۵/۲ $(\text{cmol}/\text{kg} - \text{soil})$ در روش اصلاح شده کاهش یافته است. همچنین مقادیر انحراف معیار و ضریب تغییرات نیز به ترتیب از ۵۸/۹ $(\text{cmol}/\text{kg} - \text{soil})$ و ۵۶/۶۹٪ در روش اصلاح نشده به ۳/۷ $(\text{cmol}/\text{kg} - \text{soil})$ و ۵/۷۱٪ به ترتیب در روش اصلاح شده، کاهش یافته است. همچنین داده‌های ارائه شده در جدول (۲) نشان می‌دهد که مقادیر مجموع کاتیون‌های قابل تبادل خاک که از اندازه‌گیری غلظت چهار کاتیون اصلی Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} و Mg^{2+} بدست آمده است، در نمونه دارای وزن ۰/۳g از حدود ۱۲۰ $(\text{cmol}/\text{kg} - \text{soil})$ به حدود ۶۲ $(\text{cmol}/\text{kg} - \text{soil})$ کاهش یافته است. نتایج فوق نشان می‌دهد که با استفاده از روش اصلاح شده ارائه شده در این مقاله، منابع خطای بیان شده در روش سنتی باریم کلرید کمترین تأثیر را بر روش اندازه‌گیری و نتایج به دست آمده داشته است. پژوهش‌های صورت گرفته به وسیله دیگر پژوهشگران نشان داده است که اصولاً در روش سنتی مهمترین منبع خطا که بر مقدار کلسیم تبادلی خاک و در نتیجه بر میزان مجموع کاتیون‌های قابل تبادل و نیز بر مقادیر CEC در اثر رسوب باریم کربنات (BaCO_3) تأثیر می‌گذارد، انحلال کربنات کلسیم و گچ است [18,26]. اساساً برای رس‌ها و خاک‌های رس‌دار، CEC باید ثابت و مستقل از وزن خاک باشد. به طور

شکل (۶) قابل مشاهده است، در روش اصلاح شده پیشنهادی، pH اندازه‌گیری شده نیز به تغییرات کربنات کلسیم در نمونه‌ها غیر حساس بوده است. از آنجایی که انحلال کربنات یکی از منابع اصلی برای افزایش pH است، بنابراین حصول pH ثابت در این مورد به این معنی است که با اشباع محلول خاک به وسیله کربنات، انحلال‌پذیری کربنات کلسیم در محلول متوقف شده است. در نتیجه، حضور کربنات کلسیم در شرایط فوق بر مراحل اندازه‌گیری CEC تأثیر گذار نبوده است و اختلاف‌های اندک مشاهده شده در حد خطاهای آزمایشگاهی است.

در روش اصلاح شده، pH اولیه‌ی محلول حاوی باریم کلرید و کربنات برابر ۱۱/۳ است و بنابراین هنگام واکنش با خاک از آنجا که pH خاک کمتر از این مقدار است در نتیجه pH سوسپانسیون قطعاً کمتر از ۱۱/۳ خواهد بود. این مطلب از نتایج ارائه شده در شکل (۶) نیز قابل نتیجه‌گیری است. در واقع از آنجا که کاهش pH رخ داده، بنابراین تشکیل رسوب ناشی از هیدروکسید حداقل بوده است. با پذیرش آنکه به علت عدم انحلال کربنات خاک هیچ‌گونه رسوب ناشی از باریم کربنات نیز رخ نداده، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که جذب باریم تنها از سوی سایت‌های تبادلی خاک انجام شده و مقادیر به دست آمده با این روش شکل (۵)، به مقادیر واقعی ظرفیت تبادل کاتیونی حقیقی خاک بسیار نزدیک است.

شکل ۶. تغییرات pH با درصد کربنات برای خاک بنتونیت در روش

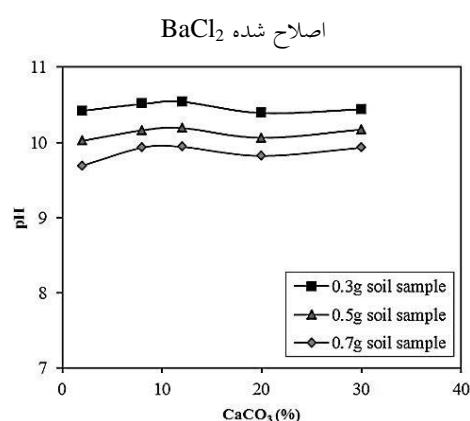


Fig. 6. pH variations of bentonite at different calcite concentrations in modified BaCl_2 method.

۱-۳- مقایسه‌ی روش‌های متداول (سنتی) و اصلاح شده‌ی باریم کلرید

به منظور مقایسه دو روش فوق نتایج اخذ شده از

کلری اصلاح شده ارائه شده است. در کلیه نتایج ارائه شده در جدول (۲) مقادیر تفاضلی فوق برای روش اصلاح شده نسبت به روش سنتی کاهش یافته است. این موضوع بیانگر دقت بیشتر روش باریم کلرید اصلاح شده در تعیین مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک است. به عنوان مثال، برای نمونه به وزن ۰/۳g و حاوی درصد کرنات ۳۰٪، "مقدار تفاضلی" از ۵۲/۸ $(\text{cmol/kg} - \text{soil})$ در روش سنتی به مقدار ۹/۴ $(\text{cmol/kg} - \text{soil})$ در روش اصلاح شده کاهش یافته است. بدین ترتیب مشاهده می شود که "مقدار تفاضلی" در روش اصلاح شده حدود ۸۲٪ نسبت به مقدار فوق در روش سنتی کاهش یافته است. از این موضوع می توان نتیجه گرفت که در روش اصلاح شده پیشنهادی، عامل اصلی ایجاد کننده خطا که ناشی از انحلال کرنات کلسیم است، به حداقل رسیده است.

کلی دو شیوه برای تخمین مهندسی مقادیر کاتیون های قابل تبادل و CEC پیشنهاد شده است. در شیوه پیشنهادی اول، مقدار CEC اندازه گیری شده باید سازگار با کانی شناسی نمونه باشد [27]. این دیدگاه کیفی است، زیرا دانستن کانی شناسی، فقط محدوده ی مقادیر قابل قبول ظرفیت تبادل کاتیونی را می دهد. در شیوه ی دوم، لازم است که تفاوت مجموع غلظت کاتیون های قابل تبادل از غلظت باریم در الکترولیت در حد خطاهای آزمایشگاهی باشند [22]. بر این اساس هر چه تفاوت بین CEC و مجموع کاتیون های قابل تبادل (مقدار تفاضلی) کمتر باشد، نشان دهنده ی دقت روش اندازه گیری و درستی نتایج به دست آمده است.

در جدول (۲) نتایج تفاضل CEC محاسبه شده از مجموع کاتیون های تبدالی برای هر دو روش باریم کلرید سنتی و باریم

جدول ۲. مقادیر CEC و مجموع کاتیون های تبدالی در نمونه های بتونیت در روش های باریم کلرید سنتی و اصلاح شده

CEC-Sum.	Modified BaCl ₂ Method					Common BaCl ₂ Method					CaCO ₃	Soil Mass ¹	
	Sum.	COV	Std.	Ave.	CEC	CEC-Sum.	Sum. ⁶	COV ⁵	Std. ⁴	Ave. ³			CEC ²
48.0	14.3	-	-	-	62.3	1.8	37.4	-	-	-	39.2	2	0.3
-5.4	66.2	-	-	-	60.8	-37.8	89.1	-	-	-	51.3	8	0.3
6.3	63.4	5.7	3.7	65.2	69.8	-28.1	118.5	56.7	58.9	103.9	90.4	12	0.3
4.6	59.1	-	-	-	63.7	-4.3	145.1	-	-	-	140.9	20	0.3
9.4	60.1	-	-	-	69.5	52.8	145.2	-	-	-	198	30	0.3
33.4	14	-	-	-	47.4	-8.2	33.9	-	-	-	25.7	2	0.5
-8.4	63.8	-	-	-	55.5	-33.7	75.6	-	-	-	41.9	8	0.5
-10.6	61.2	6.9	3.6	52.9	50.5	-40.50	103	57.5	44.3	77.1	62.6	12	0.5
-5.1	57.4	-	-	-	52.3	1.0	109.1	-	-	-	110.1	20	0.5
-2.7	60.4	-	-	-	57.7	31.9	113.3	-	-	-	145.2	30	0.5
34	12.8	-	-	-	46.9	-7.3	31.8	-	-	-	24.5	2	0.7
-17.3	61.7	-	-	-	44.4	-33	72.6	-	-	-	39.6	8	0.7
-25.8	61.2	9.7	4.2	43.4	35.4	-35	91.9	48.3	31.1	64.3	56.9	12	0.7
-14.0	57.8	-	-	-	43.7	5.7	92.6	-	-	-	98.3	20	0.7
-12.9	59.7	-	-	-	46.7	8.7	93.3	-	-	-	102	30	0.7

(۱) وزن خاک بتونیت (g) (۲) ظرفیت تبادل کاتیونی بر اساس محاسبه کاهش غلظت بون باریم در محلول $(\text{cmol/kg} - \text{soil})$

(۳) میانگین مقادیر CEC هر وزن $(\text{cmol/kg} - \text{soil})$ (۴) انحراف معیار مقادیر CEC هر وزن $(\text{cmol/kg} - \text{soil})$

(۵) ضریب تغییرات مقادیر CEC هر وزن (%) (۶) مجموع کاتیون های قابل تبادل اندازه گیری شده $(\text{cmol/kg} - \text{soil})$

Table 2. CEC quantities and total exchangeable cations of bentonite samples in common and in modified BaCl₂ methods.

آزمایشگاهی است. همان‌گونه که اشاره شد CEC به عنوان یک مشخصه خاک بایستی مستقل از وزن خاک مورد آزمایش باشد، اما از طرفی نسبت محلول به جامد بایستی به گونه‌ای انتخاب شود که کاتیون شاخص، در اینجا باریم، بتواند با جابه‌جایی تمام سایت‌های قابل تبادل خاک، مقدار واقعی CEC و کاتیون‌های قابل تبادل در خاک را تعیین کند. بدین منظور بیان شده است که برای حصول اطمینان از تبادل کامل، لازم است پس از انجام آزمایش، کمینه به میزان ۳۰٪ غلظت اولیه کاتیون شاخص در محلول باقی مانده باشد [28]. به بیان دیگر لازم است که نسبت محلول به جامد به گونه‌ای انتخاب شود که این مقدار حداقلی برآورده شود.

جدول ۳. مقادیر کاتیون‌های قابل تبادل در نمونه‌های بنتونیت در روش‌های باریم کلرید اصلاح شده و سنتی

Sum. ($\frac{cmol}{kg-soil}$)	Exchangeable Cations of Bentonite				Soil Mass (g)	Method
	K	Mg	Na	Ca		
124.40	0.7	2.6	54.7	66.4	0.30	Common BaCl ₂ Method
100.00	0.9	2.5	49.5	47.1	0.50	
87.40	0.8	2.6	47.8	36.2	0.70	
62.20	0.4	3.0	50.7	8.1	0.30	Modified BaCl ₂ Method
60.70	1.1	2.80	49.0	7.8	0.50	
60.10	0.7	2.90	48.6	7.9	0.70	

Table 3. Quantities of exchangeable cations of bentonite samples in common and in modified BaCl₂ methods.

همچنین مقدار CEC محاسبه شده بر اساس کاهش غلظت کاتیون شاخص در الکترولیت، بایستی برابر و یا اختلاف بسیار اندکی با مجموع کاتیون‌های قابل تبادل، که به عنوان مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی حقیقی خاک در نظر گرفته می‌شوند، داشته باشد.

در مجموع براساس موارد ذکر شده فوق وجود مقادیر کمتر خطا در روش اصلاحی قابل نتیجه‌گیری است. مقادیر میانگین کاتیون‌های قابل تبادل Ca، Na، Mg و K بدست آمده برای هر وزن خاک بنتونیت توسط هر دو روش باریم کلرید سنتی و اصلاح شده در جدول (۳) نشان داده شده است. همانطور که از مقادیر نشان داده شده در جدول (۳) برای کاتیون کلسیم مشخص است، در روش سنتی مقادیر کاتیون قابل تبادل اندازه‌گیری شده نسبت به تغییرات نسبت محلول به جامد بسیار متغیر است و با افزایش آن افزایش می‌یابد. دلیل این تغییرات، انحلال کلسیت موجود در خاک و اندازه‌گیری کلسیم تبدلی از منبعی به غیر از سایت‌های تبدلی خاک است که منجر به افزایش مقدار کلسیم قابل اندازه‌گیری شده است. ولی در روش باریم کلرید اصلاح شده، مشاهده می‌شود که غلظت کلسیم قابل تبادل اندازه‌گیری شده بسیار کمتر از مقادیر غلظت اندازه‌گیری شده در روش باریم کلرید سنتی بوده است. ضمن آنکه با تغییر نسبت محلول به جامد نیز میزان غلظت یون کلسیم تغییر قابل توجهی نکرده است. به طوریکه به عنوان مثال برای نمونه بنتونیت با وزن ۰/۳g، مقدار کلسیم تبدلی اندازه‌گیری شده در روش اصلاح شده در حدود ۸۸٪ نسبت به روش سنتی کاهش یافته است. این موضوع به خوبی بیان می‌کند که شیوه‌ی اصلاحی ارائه شده بر مشکل اندازه‌گیری صحیح غلظت یون کلسیم قابل تبادل فائق آمده و نتایج بدست آمده بیانگر مقدار کاتیون قابل تبادل شده از سایت‌های تبدلی خاک است. برای سایر کاتیون‌های تبدلی خاک نیز مشاهده می‌شود که نتایج در هر دو روش سنتی و اصلاح شده تقریباً مشابه هستند و تغییرات اندک مشاهده شده در حد خطای

جدول ۴. مقایسه‌ی CEC با مجموع کاتیون‌های قابل تبادل با استفاده از داده‌های آماری در روش اصلاح شده

CEC-Sum. ($\frac{cmol}{kg-soil}$)	COV (%)	Std.	CEC ($\frac{cmol}{kg-soil}$)	COV (%)	Std.	Sum. ($\frac{cmol}{kg-soil}$)	Soil Mass (g)	Soil
3.00	5.70	3.70	65.20	4.50	2.80	62.20	0.30	Bentonite
-8.00	6.90	3.60	52.70	3.70	2.30	60.70	0.50	
-16.70	9.70	4.20	43.40	2.50	1.50	60.10	0.70	

Table 4. Comparison of CEC with total exchangeable cations by the use of statistics data in modified BaCl₂ methods.

از سوی دیگر، "مقدار تفاضلی" در نمونه بنتونیت برای نمونه $0.3g$ کمتر از نمونه $0.5g$ بوده است (جدول ۴). همچنین نتایج ارائه شده در جدول (۴) نشان می‌دهد که مقادیر انحراف معیار و ضریب تغییرات (COV) برای CEC بدست آمده از محاسبه کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت و مجموع کاتیون‌های قابل تبادل در وزن‌های $0.3g$ و $0.5g$ گرم خاک بنتونیت در خصوص نمونه بنتونیت به وزن $0.3g$ تقریباً یکسان است. در مجموع با در نظر گرفتن نکات فوق به نظر می‌رسد که نمونه بنتونیت دارای وزن $0.3g$ بهترین نتایج را در تعیین CEC به روش اصلاح شده داده است.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به خطاهای موجود در تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های رسی حاوی کربنات با استفاده از روش باریم کلرید، در این مقاله، اصلاحی برای روش باریم کلرید متداول پیشنهاد شده است.

۱- اساس روش اصلاح شده $BaCl_2$ ، به صورت اشباع محلول تبدالی باریم کلرید با کربنات کلسیم قبل از استفاده آن به عنوان الکترولیت حاوی کاتیون شاخص برای نمونه‌های خاک است.

۲- مقایسه نتایج بدست آمده از روش اصلاح شده باریم کلرید با روش سنتی $BaCl_2$ نشان می‌دهد که مقادیر به دست آمده از روش باریم کلرید اصلاح شده در تعیین CEC خاک-های رسی حاوی کربنات، نتایج واقع بینانه و منطقی ارائه می‌دهد. به گونه‌ای که تفاوت بین مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی محاسبه شده ناشی از کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت و مجموع کاتیون‌های تبدالی بدست آمده در روش باریم کلرید اصلاح شده بسیار اندک است. این موضوع به توقف انحلال کلسیت در الکترولیت اشباع شده از کربنات کلسیم نسبت داده شده است که از عوامل مشخص کننده آن، کاهش تغییرات pH الکترولیت تهیه شده از محدوده $8/5$ الی $10/8$ در روش باریم کلرید سنتی به حدود $10/4$ در روش باریم کلرید اصلاح شده است.

۳- مقادیر CEC، داده‌های اخذ شده در روش اصلاح شده

به منظور اطمینان از وجود کمینه غلظت کاتیون شاخص در محلول پس از اتمام فرایند تبادل کاتیونی، پس از اتمام آزمایش، غلظت کاتیون شاخص باریم برای هر سه وزن خاک اندازه‌گیری شد. نتایج اندازه‌گیری‌ها نشان داد که درصد باریم باقی مانده در نمونه‌های دارای وزن‌های $0.3g$ ، $0.5g$ و $0.7g$ گرم به ترتیب 51% ، 44% و 38% بوده است.

بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که کاهش مقادیر CEC با افزایش وزن نمونه ناشی از کم بودن غلظت کاتیون شاخص در الکترولیت نبوده است و علت دیگری داشته است. به منظور تعیین علت دقیق کاهش مقادیر CEC با افزایش وزن نمونه شکل (۵)، در جدول (۴) مقادیر مجموع کاتیون‌های تبدالی، و ظرفیت تبادل کاتیونی محاسبه شده بر اساس کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت و تفاضل دو مقدار فوق ارائه شده است. در واقع تفاضل دو کمیت فوق بیانگر میزان خطای مطلق مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی محاسبه شده بر اساس کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت می‌باشد. براساس جدول (۴) با مقایسه نتایج CEC بدست آمده از محاسبه کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت و مجموع کاتیون‌های تبدالی در روش اصلاحی، به نظر می‌رسد که وجود نسبت محلول به جامد بسیار کم در وزن $0.7g$ گرم (مقدار زیاد خاک) برای نمونه بنتونیت سبب شده که در مدت زمان واکنش سوسپانسیون، سایت‌های تبدالی کانی رسی به طور کامل با کاتیون شاخص اشباع نشده و اشباع ناقص منجر به کاهش CEC محاسبه شده بر اساس کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت شده است. نتایج ارائه شده در جدول (۴) حاکی از آن است که با کاهش وزن خاک، مقادیر CEC بدست آمده از محاسبه کاهش غلظت یون باریم در الکترولیت نه تنها افزایش پیدا کرده بلکه تغییرات آن با تغییر وزن خاک نیز کاهش یافته است. در این مطالعه سعی بر این بوده که مراحل بیان شده برای روش باریم کلرید تا آنجا که شیوه اصلاحی اجازه می‌دهد مطابق روش مرجع [15] باشد، بنابراین با در نظر گرفتن مدت زمان ۲ ساعت برای واکنش سوسپانسیون، تنها نتایج به دست آمده برای وزن‌های $0.3g$ و $0.5g$ گرم از نمونه بنتونیت برای ادامه بررسی مد نظر قرار می‌گیرند.

L., Olsson, S., Plotze, M., Sanden, T., Sellin, P., and Svensson, D.; "Inter-laboratory CEC and exchangeable cation study of buffer materials: I. Cu(II)-Triethylenetetramine method"; Clays and Clay Minerals, 60(2); 2012, 162-175.

[9] Wada, K. and Harada, Y.; "Effects of salt concentration and cation species on the measured cation exchange capacity of soils and clays"; Proc. Int. Clay Conf.; Tokyo; 1969, 561-572.

[10] Bascomb, C.L.; "Rapid method for the determination of cation exchange capacity of calcareous and non-calcareous soils"; Journal of the Science of Food and Agriculture, 15(12); 1964, 821- 823.

[11] Gillman, G.P.; "A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils"; Australian Journal of Soil Research, 17(1); 1979, 129-139.

[12] Expert Panel on Soil; "Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part IIIa. sampling and analysis of soil"; Int. cooperative program on assessment and monitoring of air pollution effects on forests; Institute for Forestry and Game Management; Belgium; 2003.

[13] Holden, A.A., Mayer, K.U. and Ulrich, A.C.; "Evaluating methods for quantifying cation exchange in mildly calcareous sediments in Northern Alberta"; Applied Geochemistry, 27; 2012, 2511-2523.

[14] Komonweeraket, K., Cetin, B., Benson, C., Aydilek, A.H., and Edil, T.B.; "Leaching characteristics of toxic constituents from coal fly ash mixed soils under the influence of pH"; Waste Management, 38; 2015, 174-184.

[15] Hendershot, W.H. and Duquette, M.; "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations"; Soil Science Society of America journal (USA), 50; 1986, 605-608.

[16] Schwertfeger, D.M. and Hendershot, W.H.; "Determination of effective cation exchange capacity and exchange acidity by a one-step BaCl₂ method"; Soil Science Society of America Journal, 73(3); 2009, 737-743.

[17] Yong, R.N., Ouhadi, V.R.; "Reaction factors impacting on instability of bases on natural and lime-stabilized marls"; Special Lecture, Keynote Paper, International Conference on Special Lecture, Keynote Paper, International Conference on Foundation Failures, Singapore; 1997, 87-97

[18] Amrhein, C. and Suarez, D.L.; "Procedure for determining sodium-calcium selectivity in calcareous and gypsiferous soils"; Soil Science Society of America Journal, 54(4); 1990, 999-1007.

[19] ASTM; "Annual Book of ASTM Standard American Society for Testing and Materials"; Philadelphia; 4, 80, 1994.

[20] Eltantawy, I.N. and Arnold, P.W.; "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether, (EGME) method for surface area estimation of clays"; Soil Science, 24;

نسبت به روش سنتی به میزان ۲۰٪ الی ۱۸۰٪ و انحراف معیار و ضریب تغییرات داده‌های اخذ شده در روش اصلاح شده نسبت به روش سنتی بین ۵ الی ۱۲ برابر، برای نمونه‌های بنتونیت کاهش یافته است. همچنین، مجموع کاتیون‌های تبادلی خاک نیز، به علت کاهش غلظت کاتیون کلسیم اندازه‌گیری شده در روش اصلاح شده، بسیار کاهش یافته است به طوری - که در نمونه‌ی بنتونیت دارای وزن ۰/۳g از حدود ۱۲۰ (cmol/kg - soil) در روش سنتی به حدود ۶۲ (cmol/kg - soil) در روش اصلاح شده رسیده است.

۴- علاوه بر لزوم استفاده از الکتروولیت اشباع شده از کربنات کلسیم در تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های رسی کربنات‌دار، انتخاب وزن بهینه خاک نیز به منظور حصول اطمینان از اشباع شدن کلیه سایت‌های تبادلی با کاتیون شاخص از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در روش اصلاح شده پیشنهادی استفاده از وزن ۰/۳g برای نمونه بنتونیت کمترین مقادیر خطا را نتیجه داده است.

References

۵- مراجع

- [1] Ouhadi, V.R., Amiri, M.; "Geo-environmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant"; Amirkabir J. Civil, 42; 2011, 29-36 (In Persian).
- [2] Lamas, F., Irigaray, C. and Chacon, J.; "Geotechnical characterization of carbonate marls for the construction of impermeable dam cores"; Engineering Geology, 66(3-4); 2002, 283-294.
- [3] Yong, R.N., Ouhadi, V.R., and Mohamed, A.M.O.; "Physicochemical evaluation of failure of stabilized marl soil"; Proceedings of the 49th Canadian geotechnical conference frontiers in geotechnology, 2; 1996, 769-776.
- [4] Yong, R.N.; "Geo-environmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation"; CRC; New York, 2001.
- [5] Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Amiri, M., and Ouhadi, M.H.; "Pozzolanic consolidation of stabilized soft clays"; Applied Clay Science, 95; 2014, 111-118.
- [6] Bache, B.W.; "The measurement of cation exchange capacity of soils"; Journal of the Science of Food and Agriculture, 27(3); 1976, 273-280.
- [7] Sanqin, W., Zepeng, Z., Yunhua, W., Libing, L., Jiansheng, Z.; "Influence of montmorillonites exchange capacity on the basal spacing of cation-anion organo-montmorillonites"; Materials Research Bulletin, 59; 2014, 59-64.
- [8] Dohrmann, R., Genske, D., Karnland, O., Kiviranta,

- achieved result of cation exchange capacity of clayey soils in three measurement methods"; Master Thesies, Bu-Ali Sina University; 2011, p. 178. (In Persian).
- [26] Polemio, M.R. and Rhoades, J.D.; "Determining cation exchange capacity: A new procedure for calcareous and gypsiferous soils"; Soil Science Society of America Journal, 41(3); 1977, 524-528.
- [27] Iturri, L.A., and Buschiazzo, D.E.; "Cation exchange capacity and mineralogy of loess soils with different amounts of volcanic ashes"; CATENA, 121; 2014, 81-87.
- [28] Dohrmann, R.; "Cation exchange capacity methodology II: A modified silver-thiourea method"; Applied Clay Science, 34(1-4); 2006b, 38-46.
- 1973, 232-238.
- [21] Hesse, P.R.; "A textbook of soil chemical analysis"; William Clowes and Sons; London; 1971.
- [22] Dohrmann, R.; "Cation exchange capacity methodology III: Correct exchangeable calcium determination of calcareous clays using a new silver-thiourea method"; Applied Clay Science, 34(1-4); 2006c, 47-57.
- [23] Dohrmann, R. and Kaufhold, S.; "Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays"; Clays and Clay Minerals, 57(3); 2009, 338-352.
- [24] Dohrmann, R.; "Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results"; Applied Clay Sci., 34(1-4); 2006a, 31-37.
- [25] Deiranlou, M.; "Impact of calcium carbonate on the

Development and Validation of Modified Barium Chloride Method for CEC Measurement and Determination of Accurate Exchangeable Calcium Cation Concentration in Carbonated Clayey Soils

V.R. Ouhadi^{1*}, M. Deiranlou²

1-Prof., Bu-Ali Sina Univ. Hamedan, Iran, Adjunct Prof., University of Tehran, School of Civil Eng., Tehran, Iran

2-PhD Student, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

vahidouhadi@yahoo.ca*

Abstract

Cation exchange capacity (CEC) is known as the main geo-environmental characteristic of soil. According to the results of several researches, the current method for determination of CEC and exchangeable cations in carbonated soils has faced several problems due to the solubility of calcium carbonate. In this type of soil, it is essential to study the impact of calcium carbonate concentration of soil through the quantity measurements of soil CEC. In addition, the selection of optimum soil weight for CEC experiment is a common problem in previous researches. The objective of this research is to develop and to validate the modified barium chloride method for CEC measurement and determination of accurate exchangeable calcium cation concentration in carbonated clayey soils. To achieve this objective, the current method of barium chloride is modified by saturation of exchangeable electrolyte with calcium carbonate. In this step, the dried samples of bentonite with the initial weights of 0.3, 0.5, and 0.7 grams were mixed with 30 ml of 0.1 M BaCl₂ for two hours. Then, samples were centrifuged at 2500 rpm for a 5 minutes period. The achieved electrolytes were used for analysis of exchangeable cations and the measurement of barium concentration. Generally, by the use of the current barium chloride method for CEC measurement of carbonated soils, one observes an increase in the measured quantity of CEC of a single soil sample as its carbonate concentration increases. This can be attributed to the solubility of calcium ions and precipitation of barium ions which cause a wrong measured quantity for CEC. Furthermore, for validation of the proposed modified method, a bentonite sample was de-carbonated with acid. The CEC of this sample was measured before and after de-carbonation. Moreover, the CEC was measured for laboratory added calcium carbonate to the de-carbonated bentonite. The achieved results show around 60% reduction in the measured quantity of CEC of bentonite in the proposed modified method in comparison to the common barium chloride method. This is attributed to the prevention of the precipitation of barium in the modified method. In addition, according to the achieved results in the validation section of this research, the reduction of the deviation of CEC and summation of exchangeable cations, in some cases was around 80%. For instance, for a sample with initial weight of 0.3 grams, the measured quantity of calcium ion decreases from 66.45 to 8.09 cmol/kg-soil. The achieved results show that in the modified method the measured quantity of CEC and the summation of exchangeable cations was independent to the weight of carbonate in the soil sample and soil: electrolyte ratio. It should be emphasized that according to the results of this paper, the standard deviation and coefficient of variation of the proposed modified method show 5 to 12 times reduction in comparison to that of the current barium chloride method.

Keywords: Cation Exchange Capacity, Bentonite, Carbonate Calcium, Barium Chloride, Calcium Ion.