

بررسی ریخت شناسی و ریزساختاری قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین در

خاک‌های واگرا

وحیدرضا اوحدی^۱

محمد امیری^{۲*}

amiri@chmail.ir

مرتضی دیرانلو^۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: پژوهشگران، جاذب‌های مختلفی برای نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین را مورد بررسی قرار داده‌اند؛ اما به خاک‌های واگرای طبیعی و ریخت‌شناسی این خاک‌ها توجه محدودی شده‌است. خاک واگرای طبیعی مورد نظر در این مقاله، یک نمونه خاک رسی است که ابعاد ذرات آن در مقیاس میکرو و نانو قرار دارد. بر این اساس هدف این پژوهش مطالعه نگهداشت آلاینده فلز سنگین و تغییرات ساختار و ریخت‌شناسی خاک‌های واگرا در اندرکنش با آلاینده‌های زیست‌محیطی است.

روش بررسی: با انجام یکسری آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی، فرایند اندرکنش خاک واگرای طبیعی، نمونه رسی بنتونیت و نمونه رسی کائولینیت با آلاینده‌های فلز سنگین سرب و روی مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفته است. بررسی میزان نگهداری فلزات سنگین توسط خاک واگرا، نتایج پراش اشعه ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌سنجی پاشندگی انرژی (EDX) نشان می‌دهد که خاک واگرای طبیعی مورد مطالعه به دلیل ریخت‌شناسی، ساختار پراکنده و درصد زیاد کربنات در مقایسه با نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت دارای قابلیت نگهداری بیشتر آلاینده فلز سنگین است.

بحث و نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج پژوهش حاضر درحالی‌که ظرفیت تبادل کاتیونی خاک واگرای طبیعی مورد مطالعه بیش از ۵۰٪ کمتر از نمونه رسی بنتونیت است، اما قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین در این نمونه نسبت به نمونه رسی بنتونیت در غلظت‌های زیاد آلاینده فلز سنگین بیش از ۲۰٪ است. این در حالی است که قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین توسط خاک واگرای طبیعی بیش از ۲/۳ برابر جاذب رسی کائولینیت است. بر اساس نتایج پژوهش حاضر نحوه فرارگیری ساختار و ابعاد صفحات رسی به شدت بر میزان نگهداری آلاینده تأثیرگذار است.

واژه‌های کلیدی: فلز سنگین، خاک واگرا، XRD، SEM و EDX

*۱- استاد گروه مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران.

۲- (مسوول مکاتبات): استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان، دانشکده مهندسی، بندرعباس، ایران.

۳- مربی گروه مهندسی عمران، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، دپارتمان مهندسی عمران، اسفراین، ایران.

Morphological and Microstructural Study of Heavy Metal Contaminant Retention in Dispersive Soils

Vahidreza Ouhadi¹

Mohammad Amiri^{2*}

amirii@chmail.ir

Morteza Diranlou³

Abstract

Background and Objective: Various adsorbents have been used for retention of heavy metal contaminants. However, natural dispersive soils and soil morphology have received little attention. The dispersive natural soil used in this study is a clayey soil with micro and nano-scale particles. Accordingly, the main objective of the present study is to investigate retention of heavy metal contaminants and the changes in the structure and morphology of dispersive soils exposed to environmental contaminants.

Method: To achieve this objective, environmental and geotechnical tests were performed to investigate and to compare the interaction of natural dispersive soil, bentonite and kaolinite clay samples with lead and zinc. The retention of heavy metals by dispersive soil was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM) images and energy dispersion spectroscopy (EDX) experiments.

Conclusion: According to the results, the retention capacity of natural dispersive soil is higher than that of bentonite and kaolinite, because of its morphology, dispersive structure and high percentage of carbonate. Although cation exchange capacity (CEC) of the natural dispersive soil is approximately 50% less than that of bentonite, retention of the heavy metal contaminant in this sample is more than 20% as compared with that of bentonite at high concentrations of heavy metals. Furthermore, the retention capacity of the natural dispersive soil is 2.3 times more than that of kaolinite sample. According to the results obtained in this paper, the orientation and structure of clay platelets strongly influence the retention of contaminant by clay samples.

Keywords: Heavy Metal, Dispersive Soils, XRD, SEM, EDX.

1- Prof., Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University; Adjunct Prof., School of Civil Engineering, University of Tehran, Iran

2- Assistant Professor, Faculty of Engineering, Hormozgan University, Bandar Abbas, Iran. * (Corresponding Author)

3- Instructor, Faculty of Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.

مقدمه

کانی‌های رسی یکی از مهم‌ترین اجزای طبیعی محیط زیست می‌باشند. کانی‌های رسی با واکنش‌های متفاوتی که از خود نشان می‌دهند در زمینه‌های مختلف نقش مهمی را ایفا می‌کنند، که می‌توان به چرخه ماده اصلی خاک، محافظت محیط زیست یا حتی در صنعت مواد شیمیایی ترکیبی اشاره نمود. یکی از واکنش‌های سطحی کانی‌های رسی جذب سطحی و مبادله کاتیون‌های فلزی است (۱-۳). نوع و کمیت هر کانی در پوشش‌های رسی تأثیر قابل توجهی در اندرکنش خاک آلودگی دارد (۴).

آلاینده‌های فلز سنگین در چندین نوع از زباله‌ها و محلول‌های (شیرابه‌های) عبوری از خاک در مراکز دفن یافت می‌شوند. به دلیل اینکه در این مکان‌ها تمرکز آلاینده در خاک زیاد است، احتمال آلوده شدن آب‌های زیرزمینی افزایش می‌یابد. آلودگی خاک اغلب ناشی از چند نوع فلز است. آلاینده‌های فلز سنگین معمول در خاک‌ها شامل سرب، مس، جیوه، آرسنیک، کروم، روی و کادمیوم هستند (۵-۶). بنابراین باید به دنبال فراهم کردن راه‌حل‌های قابل اطمینانی برای ممانعت از انتقال فلزات خطرناک در خاک بود. در اغلب مراکز دفن زباله، یک لایه خاک رس برای جلوگیری و کنترل یون‌های فلز سنگین موجود در شیرابه‌ها به خارج از مراکز دفن استفاده می‌شود. به عبارت دیگر کانی‌های رسی در خاک، همراه با هیدروکسیدهای فلزی و مواد آلی غلظت یون‌های فلز سنگین را در محلول عبوری از خاک کنترل می‌کنند. رابطه میزان و سهم مؤلفه‌های خاک در نگهداری یون‌های آلاینده فلز سنگین می‌تواند به عوامل مختلفی از جمله یون‌های فلز سنگین (۷-۹)، pH محلول و دیگر عامل‌های محیطی وابسته باشد (۴ و ۹).

به طور کلی خاک‌هایی که پولک‌های رسی آن‌ها به خودی خود از یکدیگر جدا شده و به داخل سوسپانسیون در آب ساکن وارد می‌شوند به عنوان خاک‌های واگرا معرفی می‌شوند (۱۰-۱۱). واگرایی یک روند فیزیکی- رفتاری است که اصولاً تحت تأثیر متغیرهایی چون کانی‌شناسی، مشخصات آب حفره‌ای خاک و نمک‌های حل شده در خاک است (۱۲). پدیده واگرایی در

خاک‌ها عمدتاً به حضور کانی‌های رسی فعال مانند مونت-موریلونیت و حضور کاتیون‌های سدیم وابسته است (۱۰-۱۳). خاک‌های رسی به دلیل ساختار خاص و به طور مشخص، سطح مخصوص زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه‌ای و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) قادر به اندرکنش با مواد موجود در آلاینده‌ها و جذب تمام یا قسمتی از مواد خطرناک موجود در محلول آلاینده عبوری از خاک هستند. این قابلیت باعث می‌شود که جریان محلول آلاینده عبوری از خاک به آب زیرزمینی محدود شده یا با تأخیر صورت گیرد. بنابراین از خاک رسی به عنوان یک نگه‌دارنده مناسب برای جلوگیری و انتقال شیرابه، در طراحی مراکز دفن آلاینده‌ها و زباله‌های شهری و صنعتی استفاده می‌شود (۱-۴).

کانی‌های کربنات موجود در خاک، به صورت ذرات ریز، در میان پولک‌های رسی و یا با پوشش دادن سطوح در خاک وجود دارند. کانی‌های کربناتی نقش مهمی در روند جذب و نگهداری فلزات سنگین ایفا می‌کنند (۹ و ۱۴). در pH‌های کم، ترکیبات کربناتی در نمونه‌های خاک تجزیه شده که در نتیجه موجب می‌شود، سطح فعال بیشتری در فرایند تبادل شرکت نماید (۱۴). در اثر حلالیت فاز کربنات و تمایل یون H^+ به جذب در سطح رس، جذب آلاینده‌های فلزی سنگین کاهش می‌یابد (۵) (۱۶)، درحالی‌که در pH زیاد کلیه اجزای خاک در فرایند نگهداری آلاینده فلزی سنگین شرکت می‌کنند. معمولاً در pH‌های بزرگتر از ۵، فاز کربناتی بر روند نگه داشت آلودگی تأثیر ویژه‌ای می‌گذارد.

محافظت آب‌های زیرزمینی و خاک‌ها از آلاینده‌های فلز سنگین و تولید و توسعه جاذب‌ها برای جذب آلاینده‌ها یک امر ضروری می‌باشد. پژوهشگران، جاذب‌های مختلفی برای نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین را مورد بررسی قرار داده‌اند. اما به خاک‌های واگرای طبیعی و ریخت‌شناسی و تغییر ریزساختار این خاک‌ها در مواجهه با آلاینده‌های فلز سنگین توجه محدودی شده‌است. بر این اساس هدف این پژوهش مطالعه نگهداشت

آلاینده فلز سنگین و تغییرات ساختار خاک‌های واگرا در اندرکنش با آلاینده‌های زیست‌محیطی است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، در بخش آزمایش‌های رفتاری از خاک واگرای طبیعی و نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت استفاده شده است. هدف از این انتخاب بررسی عوامل مورفولوژی، پتانسیل واگرایی، کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه و نقش هر کدام در تعیین خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی و قابلیت جذب و نگهداری آلاینده‌ها در خاک واگرای طبیعی و نمونه رسی بنتونیت مورد مطالعه بوده است. بدین منظور از خاک واگرای طبیعی (با خصوصیات: حضور ۲۰٪ کربنات، سطح ویژه متوسط، ظرفیت تبادل کاتیونی متوسط و پتانسیل واگرایی زیاد (۱۰۰٪)) و نمونه رسی بنتونیت (با خصوصیات: حضور ۸٪ کربنات طبیعی، سطح ویژه زیاد، ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه و پتانسیل واگرایی زیاد (۱۰۰٪))، کائولینیت (با خصوصیات: حضور ۴٪ کربنات طبیعی، سطح ویژه کم، ظرفیت تبادل کاتیونی کم و عدم پتانسیل واگرایی (۱۰٪)) استفاده شده است. مشخصات کامل نمونه‌های مورد مطالعه در جدول (۱) ارائه شده است.

نمونه بنتونیت مورد استفاده در این تحقیق با نام صنعتی «بنتونیت فلات ایران» بوده و از شرکت «ایران باریت» تهیه شده است. نمونه کائولینیت نیز از منطقه زنوس تبریز تهیه شده و تحت عنوان کائولینیت سوپر زنوس تبریز شناخته شده است. خاک واگرای طبیعی نیز از دشت قزوین تهیه شده است. بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه مک گیل کانادا صورت گرفته است (۱۵-۱۶). برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است (۱۷). اندازه‌گیری سطح مخصوص خاک (SSA) نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد (۱۸). به منظور تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، از محلول باریم کلراید استفاده شده است (۱۹). نمونه‌های پراش اشعه ایکس هم به روی لام‌های شیشه‌ای بر طبق مرجع (۲۰) تهیه

شده است. همچنین به منظور بررسی واگرایی خاک رسی مورد مطالعه، آزمایش هیدرومتری دوگانه و تعیین میزان یون سدیم موجود در خاک برای نمونه‌های مورد مطالعه انجام شد (۱۵). در جدول (۱) برخی مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی مورد نیاز در این پژوهش و مرجع روش اندازه‌گیری این مشخصات برای کلیه نمونه‌ها آورده شده است. به منظور مطالعه اندرکنش نمونه‌های خاک واگرای طبیعی و کانی‌های رسی با آلاینده فلز سنگین، از آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک استفاده شد. به این منظور یک سری آزمایش‌های نگهداری فلز سنگین، به روش تعادل سوسپانسیون خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین به شرح ذیل انجام شد (۱۶): در ابتدا محلول‌های شامل نترات سرب $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ و نترات روی آبدار $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}))$ در غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت- خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شده و نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا سیستم کاملاً همگن شده و تبادل کاتیونی لازم، صورت گیرد. پس از این مرحله، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک به وسیله سانتریفیوژ نمودن با سرعت ۳۰۰۰ rpm جدا شد، سپس غلظت یون سرب و یون روی در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus) آنالیز شده است. قابل توجه است که مقادیر pH سوسپانسیون خاک- الکترولیت برای کلیه نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. برای تهیه نمونه‌های اشعه ایکس (XRD) از کلیه نمونه‌های بین ۵ تا ۷ قطره از سوسپانسیون بر روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شد و پس از خشک شدن، با دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Siemens-Diffractometer D8 Advance مورد آزمایش قرار گرفتند (۲۰). همچنین

برای بررسی ساختار و مرفولوژی، نمونه‌ها توسط دستگاه
میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل (TESCAN-510)

(SEM-01) آنالیز شدند.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک واگرای طبیعی و نمونه‌های رسی کائولینیت و بنتونیت

Table1- Some of the geotechnical and geo-environmental properties of soil samples.

خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی	بنتونیت	کائولینیت	خاک واگرای طبیعی	مرجع اندازه‌گیری
pH (آب: خاک؛ ۱:۱)	۹/۹	۸/۹۳	۹/۸۰	[۱۵]
درصد کربنات	۸±۰/۵	۴	۲۰	[۱۷]
سطح مخصوص ($m^2/kg \cdot 10^{-3}$)	۴۱۶±۰/۵	۶۳±۰/۵	۱۱۵±۵	[۱۸]
ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol / kg soil)	۶۵/۲۳	۱۵/۶۲	۲۹/۳۲	[۱۹]
چگالی ویژه (G_s)	۲/۷۹	۲/۷۵	۲/۶۳	[۱۵]
درصد واگرایی	۱۰۰	۱۰	۱۰۰	[۱۳]
درصد سدیم تبادلی (پتانسیل واگرایی)	۷۴	۱۳	۷۱	[۱۳]
رنگ	شیری	شیری	قهوه‌ای	[۱۵]
طبقه‌بندی	CH	CL	CL/CH	[۱۵]
ترکیب کانی‌های تشکیل‌دهنده نمونه	مونت- موریلونیت، کلسیت، کوارتز	کائولینیت، کلسیت، کوارتز	کائولینیت، ایلیت، مونت- موریلونیت، کلسیت، کوارتز	ASTM, -[۱۵] D3282

یافته‌ها

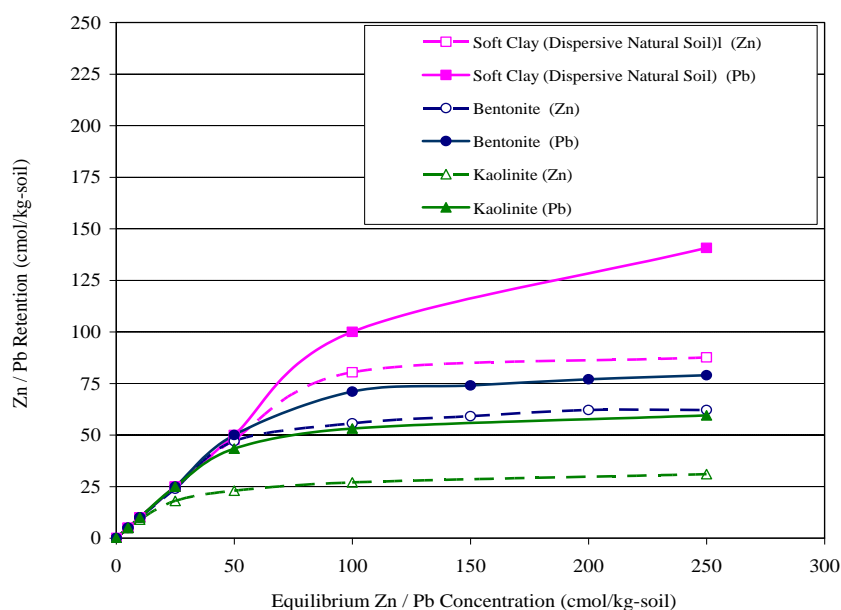
قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین

خاک طبیعی مورد آزمایش و نمونه رسی بنتونیت بر اساس آزمایش‌های صورت گرفته به مقدار قابل توجهی واگرا هستند. بر اساس نتایج آزمایش‌های هیدرومتری و هیدرومتری دوگانه، درصد واگرایی در نمونه‌های بنتونیت و خاک طبیعی مورد مطالعه تقریباً ۱۰۰٪ است. از سوی دیگر بر اساس مطالعه پژوهشگران، پتانسیل واگرایی با وجود یون سدیم به عنوان کاتیون اصلی تبادلی نسبت مستقیم دارد (۱۱-۱۳). بر این اساس با توجه به حضور زیاد کاتیون Na^+ میزان درصد سدیم تبادلی (پتانسیل واگرایی) برای خاک طبیعی و نمونه رسی بنتونیت حدود ۷۱٪ و ۷۴٪ حاصل شده است. قابلیت نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین سرب و روی توسط نمونه رسی با پتانسیل ۱۰۰٪ واگرایی و نمونه رسی بنتونیت در

شکل (۱) ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱) قابلیت نگهداری آلاینده سرب در خاک واگرای طبیعی به مقدار قابل توجهی بیش از نمونه‌های دیگر بوده است. به نحوی که در غلظت 100 cmol/kg-soil ، آلاینده فلز سنگین سرب به‌طور کامل توسط خاک نگهداری شده است. با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین سرب تا غلظت 250 cmol/kg-soil نیز خاک واگرا قابلیت نگهداری حدود 140 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین را از خود نشان می‌دهد. از سوی دیگر بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل (۱) نمونه رسی بنتونیت نیز در غلظت 100 cmol/kg-soil قابلیت نگهداری بیش از ۷۰٪ آلاینده فلز سنگین سرب را از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین سرب تا غلظت

کربنات از دو عامل دیگر بیشتر است [۴-۵ و ۹]. یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار بر قابلیت نگهداری آلاینده را می‌توان ساختار خاک بیان کرد. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۱) میزان ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه رسی بنتونیت بیش از ۲/۲ برابر خاک واگرای مورد مطالعه است، همچنین مساحت سطح مخصوص (SSA) نمونه رسی بنتونیت حدود ۴ برابر بیش از خاک واگرای طبیعی مورد مطالعه است؛ اما میزان کربنات موجود در خاک واگرای طبیعی حدود ۲٫۵ برابر بیش از نمونه رسی بنتونیت است. به نظر می‌رسد حضور حدود ۲۰٪ کربنات در خاک واگرای طبیعی مورد مطالعه و از سوی دیگر ساختار پراکنده خاک واگرا موجب افزایش قابل توجه قابلیت نگهداری آلاینده شده است.

۲۵۰ cmol/kg-soil قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه رسی بنتونیت به حدود ۷۹ cmol/kg-soil رسیده است. بررسی میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین روی نیز در نمونه-های واگرای مورد مطالعه نشان می‌دهد که درحالی‌که قابلیت نگهداری آلاینده روی در هر دو نمونه کمتر از آلاینده فلز سنگین سرب است، اما مقادیر قابلیت نگهداری قابل توجه است. خاک واگرای طبیعی مورد مطالعه قابلیت نگهداری بیش از ۸۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی را در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil خاک از خود نشان می‌دهد. بر اساس مطالعه پژوهشگران، قابلیت نگهداری آلاینده توسط خاک به سه عامل اصلی ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، مساحت سطح مخصوص (SSA) و میزان کربنات وابسته است که نقش



شکل ۱- منحنی قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب و روی توسط خاک رسی (واگرای طبیعی)، نمونه رسی کائولینیت و بنتونیت

Figure1- The Pb^{+2} and Zn^{2+} heavy metal contaminant retention curves of natural clayey soil, kaolinite and bentonite samples

آلاینده توسط فازهای دیگر از جمله کربنات، مواد آلی و هیدروکسیدها نگهداری شده است. با توجه به نقش کم دو فاز مواد آلی و هیدروکسیدها در pHهای کم، عامل اصلی نگهداری حدود ۱۱۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین، بخش کربناتی خاک است. بر این اساس می‌توان بیان کرد که به ازای

همان گونه که اشاره شد در خاک واگرای طبیعی در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil حدود ۱۴۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب توسط نمونه نگهداری شده است، به عبارتی در صورتی که کلیه سایت‌های تبدالی در فرایند نگهداشت آلاینده سرب شرکت کرده باشند، حدود ۱۱۰ cmol/kg-soil از

در مقابل کاهش pH در حضور آلاینده از خود نشان داده‌است. با افزایش غلظت آلودگی فلز سنگین سرب و در غلظت‌های بیش از ۱۵۰ cmol/kg-soil، منحنی‌های خاک واگرا و نمونه رسی بنتونیت تقریباً بر روی یکدیگر منطبق شده‌اند. این در حالی است که در فلز سنگین روی در غلظت‌های بیش از ۱۰۰ cmol/kg-soil، منحنی‌های خاک واگرا و نمونه رسی بنتونیت تقریباً بر روی یکدیگر منطبق شده‌اند. در واقع در این غلظت‌ها کلیه فازهای فعال در نگهداری آلودگی با یون‌های فلز سنگین اشغال شده و نمونه خاک قادر به جذب آلودگی بیشتر نبوده‌است. این موضوع سبب یکسان شدن pH نمونه‌ها در غلظت‌های بیش از ۱۵۰ cmol/kg-soil آلودگی سرب و ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده روی شده‌است. در نمونه رسی بنتونیت هر چند بخش عمده‌ای از فرایند نگهداری به‌وسیله فاز تبادل کاتیونی صورت می‌گیرد، اما با پایان این فرایند، pH محیط دچار افت شدید شده است. شایان ذکر است که بخش زیادی از فرایند جذب در نمونه خاک واگرای طبیعی از طریق فرایند رسوب کربنات ایجاد شده‌است. از بررسی منحنی‌های ارائه شده در شکل (۲) مشاهده می‌شود، در غلظت‌های زیاد آلاینده ورودی، pH محلول حاوی سرب به مقادیر بیشتری از pH محلول حاوی روی تنزل یافته است، که علت این امر را می‌توان به هیدرولیز بیشتر نترات سرب و توانایی بیشتر سرب در تشکیل کمپلکس پایدار نسبت داد.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲) با افزایش غلظت آلاینده، مقدار pH در نمونه‌ها کاهش یافته‌است. در مقادیر کم pH، یون‌های فلزات سنگین آزادتر شده و از طرفی به علت رقابت H^+ در لبه‌های قابل تعویض پولک‌های رسی، pH محیط کاهش یافته است. در pHهای زیاد، همه فازهای تبادل کاتیونی، هیدروکسیدها، مواد آلی و کربنات‌ها در روند جذب و نگهداری شرکت می‌کنند، این امر عامل اصلی بالا بودن میزان جذب در pHهای زیاد است. وقتی pH کاهش می‌یابد از مشارکت فازهای مختلف کاسته می‌شود به طوری که شرایط انحلال کربنات فراهم شده و باعث کاهش جذب فیزیکی فلزات سنگین می‌شود. به عبارتی در خاک واگرای طبیعی مورد

هر درصد کربنات قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب و روی به ترتیب حدود ۵ cmol/kg-soil و ۳ cmol/kg-soil افزایش یافته است.

بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل (۱)، در بیش‌ترین غلظت آلاینده ورودی سرب و روی (۲۵۰ cmol/kg-soil) قابلیت نگهداری خاک واگرای طبیعی بیش از ۲/۳ برابر نمونه رسی کائولینیت بوده است. در واقع درحالی که تفاوت ظرفیت تبادل کاتیونی خاک واگرای طبیعی و نمونه رسی کائولینیت تنها حدود ۱۴ cmol/kg-soil و تفاوت مساحت سطح ویژه کمتر از ۵۰٪ است، اما تفاوت قابلیت نگهداری آلاینده‌های سرب و روی در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil به ترتیب ۲۵۰ cmol/kg-soil و ۸۶ soil بوده است. به نظر می‌رسد ساختار به شدت پراکنده خاک واگرا و در دسترس بودن سایت‌های تبادلی در فرایند نگه داشت، همچنین حضور کربنات در این خاک موجب تفاوت قابلیت نگهداری در این نمونه نسبت به نمونه کائولینیت شده‌است.

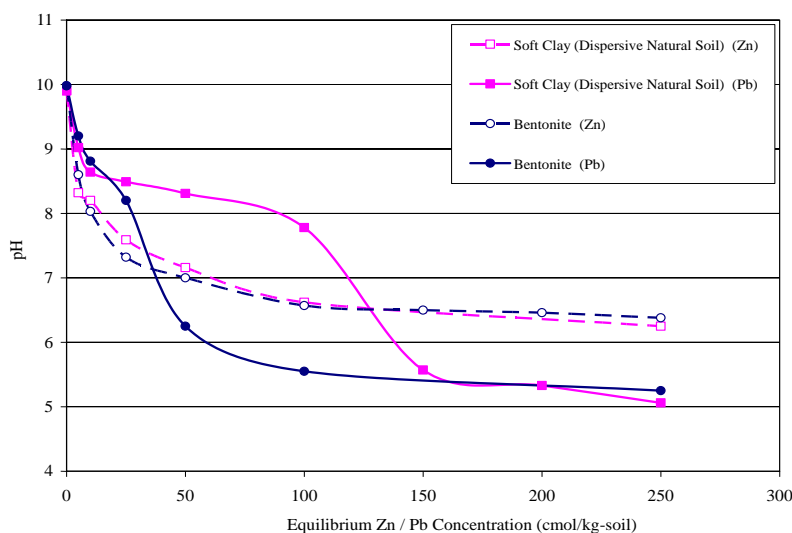
مقایسه منحنی‌های قابلیت نگهداری آلاینده‌های سرب و روی در نمونه‌ها امکان نتیجه‌گیری در خصوص مفهوم جذب انتخابی را نیز فراهم می‌کند. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱) در کلیه نمونه‌ها، قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب بیش از فلز سنگین روی است؛ به عبارت دیگر کلیه نمونه‌ها تمایل بیشتری به جذب یون سرب در مقایسه با جذب یون روی از خود نشان داده‌اند. این رفتار مشاهده شده تحت عنوان ویژگی جذب انتخابی در نگهداری آلاینده شناخته شده است. به نظر می‌رسد حضور کربنات و فرایند رسوب بهتر کربنات با سرب (که علت این امر را می‌توان توانایی بیشتر سرب در تشکیل کمپلکس پایدار نسبت داد [۵])، در مقایسه با روی یکی از علل اصلی افزایش قابلیت نگهداری آلاینده سرب است.

۳. ۲. pH محیط سوسپانسیون

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲) الگوی کاهش pH نمونه‌ها با افزایش غلظت آلاینده از الگوی قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه‌ها تبعیت می‌کند. به طوری که همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود نمونه خاک واگرای طبیعی مقاومت بیشتری

الکترواستاتیکی است که نقش اصلی را در نگهداری فلزات سنگین ایفا می کند.

مطالعه، در pH های زیاد با توجه به ناچیز بودن مواد آلی و هیدروکسیدها، فرایند نگهداری آلاینده توسط کربنات صورت می گیرد. در pH های کمتر از ۴، تنها فاز قابل تعویض یا جذب



شکل ۲- تغییرات pH محیط سوسپانسیون خاک رسی (واگرای طبیعی) و نمونه رسی بنتونیت در حضور آلاینده فلز سنگین سرب و روی

Figure 2- pH variations of clayey soil and bentonite samples at the presence of Pb^{+2} and Zn^{+2} heavy metals

مابقی آن از کانی های غیر رسی (کوارتز، کلسیت، و فلدسپات) تشکیل شده است (شکل (۳)).
به منظور مقایسه تأثیر حضور آلاینده فلز سنگین بر ریزساختار نمونه های حاوی غلظت های مختلف آلاینده نیترات روی، پراش پرتو ایکس نمونه ها بعد از اندرکنش با آلودگی تهیه شد (شکل (۳-الف)). بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل با افزایش غلظت آلاینده روی، شدت قله اصلی (مونت موریلونیت؛ $d_{001}=14.0 \text{ \AA}$) از 370 Cps به 60 Cps کاهش یافته است. همچنین قله ($d_{001}=10.0 \text{ \AA}$) مربوط به کانی ایلیت و قله ($d_{001}=7.1 \text{ \AA}$) مربوط به کانی کائولینیت دچار کاهش محسوسی شده است. این موضوع و تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) تأییدکننده این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه ها شده که در نتیجه آن شدت قله اصلی کانی های رسی مونت موریلونیت، ایلیت، کائولینیت کاهش یافته است. قابل توجه

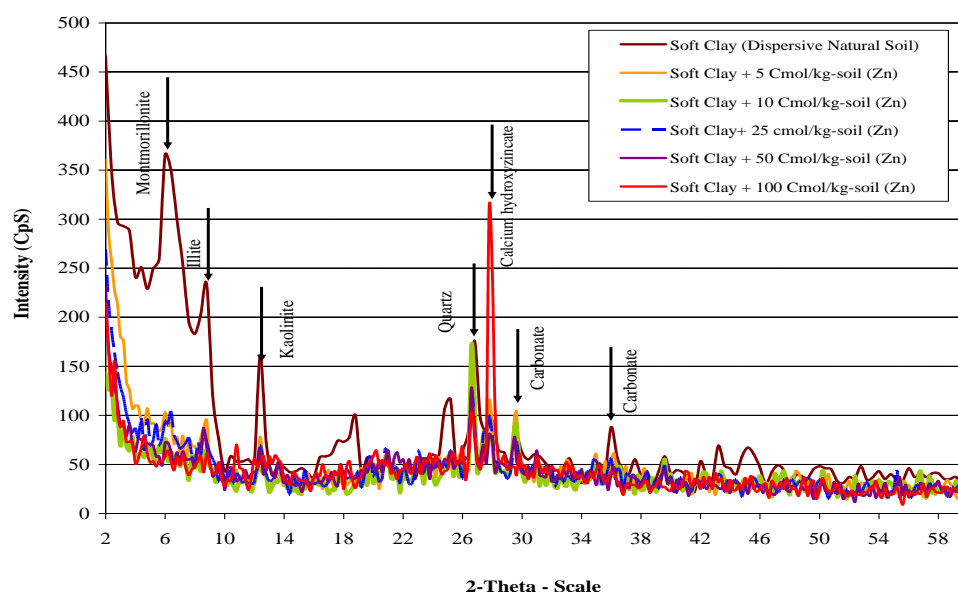
ارزیابی تغییر ریزساختار و ریخت شناسی

ارزیابی پراش پرتو ایکس (XRD) به عنوان یک معیار در تعیین ریزساختار خاک ها شناخته شده است، به طوری که قله اصلی پراش پرتو ایکس نمونه های رسی با ساختار پراکنده دارای ارتفاع بیشتری در مقایسه با قله اصلی پراش پرتو ایکس نمونه های رسی با ساختار درهم است. به منظور امکان تفسیر رفتار مشاهده شده از دیدگاه ریزساختاری، پراش پرتو ایکس خاک واگرای طبیعی و نمونه های خاک واگرای طبیعی حاوی غلظت های مختلف آلاینده نیترات روی، تهیه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مقایسه نتایج آنالیز XRD انجام گرفته بر روی خاک طبیعی در شکل (۳) نشان می دهد که بخش قابل توجه این خاک از کانی های رسی است، قله ($d_{001}=14.1 \text{ \AA}$) مربوط به کانی اسمکتیت، قله ($d_{001}=7.1 \text{ \AA}$) مربوط به کانی کائولینیت، قله ($d_{001}=10.0 \text{ \AA}$) مربوط به کانی ایلیت، و

شکل (۱)، خاک واگرای طبیعی تا غلظت ۵۰ cmol/kg-soil قابلیت نگهداری بیش از ۹۴٪ آلاینده ورودی را دارد؛ اما در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil حدود ۷۷ cmol/kg-soil آلاینده نگهداری شده و حدود ۲۳ cmol/kg-soil آلاینده در خاک رسوب کرده که به نظر می‌رسد به علت فوق قله (3.1 Å) مربوط به آلاینده فلز سنگین روی (کلسیم هیدروکسید روی) ظاهر شده است.

است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تغییر موقعیت قله‌ها نشده است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۳) درحالی که با افزایش غلظت آلاینده روی از شدت قله کانی‌های مونت‌موریلونیت، کائولینیت و ایلیت کاسته شده است، اما در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی ناگهان قله (3.1 Å) ظاهر شده است. بر اساس نتایج آزمایش جذب اتمی ارائه شده در



شکل ۳- ارزیابی ریزساختاری خاک رسی (واگرای طبیعی) در حضور غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی

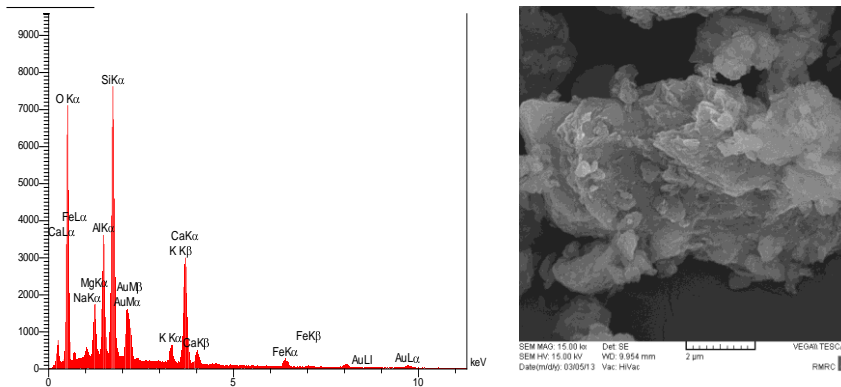
Figure 3- Microstructural study of clayey soil samples (dispersive soil) at the presence of different concentrations of Zn^{2+} heavy metals.

کامل پراکنده است، از سوی دیگر افزایش ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی موجب تغییر ساختار خاک واگرا شده- است به نحوی که ساختار از حالت پراکنده به مجتمع (فلاک) تبدیل شده است. این تغییر ساختار از حالت پراکنده (شکل (۴)) به مجتمع در شکل (۵) قابل مشاهده است. بر اساس تصویر ارائه شده در شکل (۶) ساختار خاک واگرای طبیعی در حضور ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی به صورت کامل به صورت مجتمع در آمده است. در این پژوهش همچنین، طیف‌سنجی پاشندگی انرژی (EDX) خاک واگرای طبیعی و خاک واگرای طبیعی حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی مورد ارزیابی و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. در

برای مطالعه ساختار و مرفولوژی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) و آنالیز طیف‌سنجی پاشندگی انرژی (EDX) نمونه‌های مورد مطالعه در شکل‌های (۴)، (۵) و (۶) ارائه شده است. بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی ارائه شده در شکل (۴)، ساختار پراکنده و صفحه‌ای نمونه خاک واگرای طبیعی قابل مشاهده است. بر اساس تصاویر ارائه شده می‌توان مشاهده کرد که ضخامت صفحات ترکیبات رسی در ابعاد نانو است. به عبارتی به نظر می‌رسد یکی از دلایل اصلی واگرا بودن نمونه خاک طبیعی مورد مطالعه ابعاد ذرات آن است، که اکثراً در مقیاس نانو است. بر اساس ریخت‌شناسی ارائه شده در شکل (۴) در خاک واگرای طبیعی مورد مطالعه ساختار به صورت

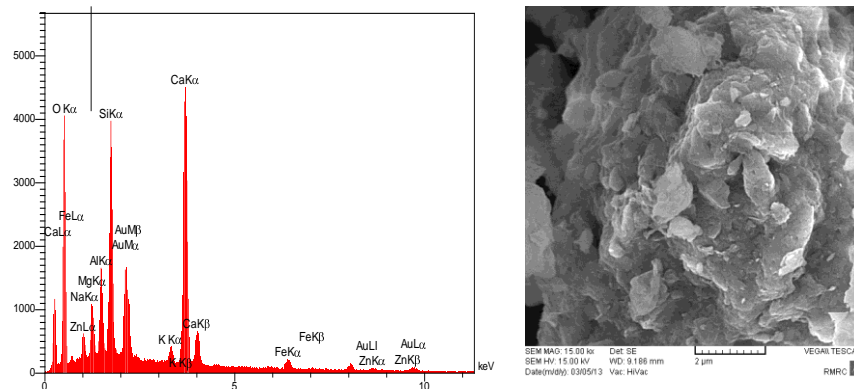
این طیفسنجی چهار عنصر اصلی لایه تبادل کاتیونی به صورت

خاص مورد بررسی قرار گرفته است (شکل‌های (۴)، (۵) و (۶)).



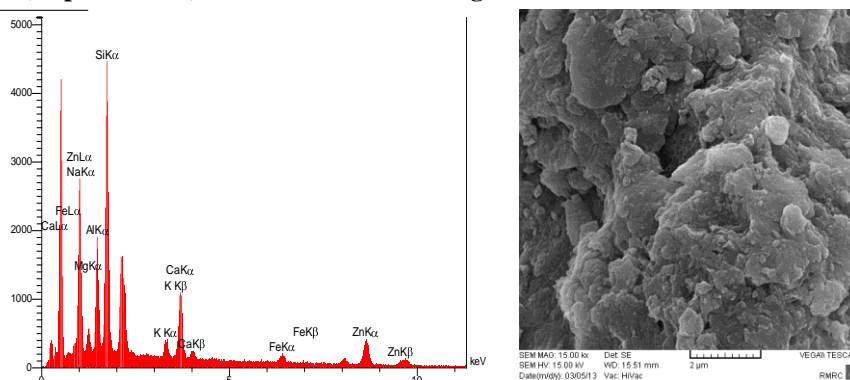
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی و نتایج آنالیز طیفسنجی پاشندگی انرژی (EDX) از خاک رسی (واگرای طبیعی)

Figure 4- SEM photograph and energy dispersion spectroscopy (EDX) analysis of the clayey soil sample (dispersive soil).



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی و نتایج آنالیز طیفسنجی پاشندگی انرژی (EDX) از خاک رسی (واگرای طبیعی) حاوی ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی

Figure 5- SEM photograph and energy dispersion spectroscopy (EDX) analysis of the clayey soil sample (dispersive soil) that contains 25 cmol/kg-soil concentration of Zn contaminant.

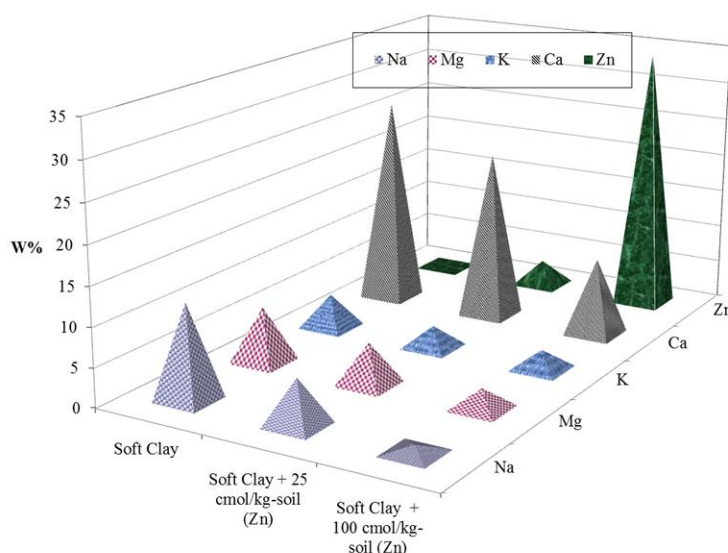


شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی و نتایج آنالیز طیفسنجی پاشندگی انرژی (EDX) از خاک رسی (واگرای طبیعی) حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی

Figure 6- SEM photograph and energy dispersion spectroscopy (EDX) analysis of the clayey soil sample (dispersive soil) that contains 100 cmol/kg-soil concentration of Zn contaminant.

غلظت 25 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین حدود 9.8% آلاینده توسط خاک نگهداری شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۷)، در حضور 100 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی افت شدید وزنی چهار یون سدیم، کلسیم، پتاسیم و منیزیم مشاهده می شود، این در حالی است که درصد وزنی یون روی به بیش از 32% رسیده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱) میزان قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین روی در این غلظت حدود 78% است، که با نتایج ارائه شده از ارزیابی طیفسنجی پاشندگی انرژی همخوانی مناسبی دارد. قابل توجه است که در نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس (شکل (۳)) نیز در غلظت 100 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی قله (3.1 \AA) مربوط به فلز سنگین روی مشاهده شده بود.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۷) در میان چهار عنصر سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم، درصد وزنی یون کلسیم حدود 25% است، که علت اصلی این موضوع حضور حدود 20% کربنات در خاک واگرای طبیعی است. از سوی دیگر میزان درصد وزنی یون سدیم در خاک واگرای طبیعی حدود 15% وزنی است. بررسی درصد وزنی تغییرات یونی در حضور غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین روی در شکل (۷) ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در حضور 25 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین، میزان درصد وزنی یون سدیم حدود 51% و یون کلسیم حدود 10% کاهش یافته است. این در حالی است که در این حالت کمتر از 2% وزنی نمونه، حاوی فلز سنگین روی است. قابل توجه است که بر اساس نتایج آزمایش جذب اتمی در



شکل ۷- بررسی تغییرات درصد وزنی یونی بر اساس طیفسنجی پاشندگی انرژی خاک واگرای طبیعی خالص و نمونه های حاوی 25 cmol/kg-soil و 100 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی، (W درصد وزنی)

Figure 7- Analysis of changes in ion mass percentage based on divergent energy dispersion spectroscopy (EDX) for clayey soil sample and samples containing 25 cmol/kg-soil and 100 cmol/kg-soil concentration of Zn contaminant.

بحث و نتیجه گیری

(۱) ارزیابی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویش (SEM) نشان می دهد علاوه بر حضور یون سدیم تبدالی، ابعاد صفحات رسی

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در این پژوهش، نتایج زیر قابل استخراج است:

منابع

- 1- Sevim, I. F. and Güner, G. (2005). "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant". *Progress in Organic Coatings*. Vol. 54, 1, 28-33.
- 2- Kónya, J., Nagy, N. M., Földvári, M., (2005). "The Formation and Production of Nano and Micro Particles on Clays under Environmental-Like Conditions", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 79, 537-543.
- 3- Ouhadi, V.R., Yong, R.N., (2003), "The role of clay fractions of marly soils on their post Stabilization failure", *Engineering Geology* 70, pp 365-375.
- 4- Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2011), "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", *Amirkabir J, Civil*, 42, 3, pp 29-36
- 5- Yong, R. N. and Mohamed, A.M.O and Warketin, B. P., (1992), "Principles of contaminant transport in soils", Elsevier, Holland.
- 6- Yong, R. N. & Warketin, B. P. (1975). *Soil properties and behaviour*. Elsevier Scientific Publishing Company
- 7- Elliott, H. A., Liberati, M. R., Huang, C. P., (1986). "Competitive adsorption of heavy metals by soils." *Journal of Environmental Quality* 15, pp. 214-219.
- 8- Lumsdon, D.G., Evans, L.J., Bolton, K.A., (1995). "The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury and zinc by soils". *Journal of Soil Contamination* 4, 137-150.

نیز در میزان واگرایی مؤثر است. به عبارتی حضور صفحات رسی در مقیاس نانو از دلایل اصلی واگرایی است.

۲) خاک‌های واگرایی طبیعی به دلیل ریخت‌شناسی و ساختار پراکنده صفحات با ابعاد نانو، سایت‌های تبدیلی را بهتر در فرایند نگهداری آلاینده شرکت می‌دهند و این امر سبب افزایش قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین می‌شود.

۳) بر اساس نتایج این پژوهش درحالی‌که مساحت سطح مخصوص نمونه رسی بنتونیت تقریباً ۳ برابر سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی آن هم بیش از ۲/۲ برابر خاک واگرایی طبیعی است و پتانسیل واگرایی آن نیز ۱۰۰٪ است، اما خاک واگرایی طبیعی قابلیت جذب و نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین بیشتری را دارد. به نظر می‌رسد قابلیت جذب بیشتر خاک واگرایی طبیعی از نمونه بنتونیت عمدتاً به واسطه درصد قابل توجه کربنات (۲۰٪) در این نمونه است.

۴) در قیاس خاک‌های واگرا (خاک واگرایی طبیعی و نمونه رسی بنتونیت و هر دو نمونه دارای میکرو و نانو ذرات رسی) و خاک غیر واگرا (نمونه رسی کائولینیت دارای صرفاً میکرو ذرات رسی) مشاهده شد، که خاک‌های واگرا به دلیل ساختار پراکنده، سایت‌های تبادل کاتیونی را به نحوه بهتری در فرایند نگهداری آلاینده شرکت می‌دهند، از این رو دارای قابلیت نگهداری آلاینده بیشتری می‌باشند.

۵) ارزیابی طیف‌سنجی پاشندگی انرژی (EDX)، نتایج آزمایش جذب اتمی را اعتباربخشی می‌کند.

۶) بر اساس نتایج آزمایش‌های جذب، اندازه‌گیری pH و پراش پرتو ایکس در نمونه‌های بنتونیت، کائولینیت و خاک واگرایی طبیعی، ترتیب قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب و روی در نمونه‌های مورد آزمایش این تحقیق به صورت ذیل بوده است:

کائولینیت > بنتونیت > خاک واگرایی طبیعی.

تشکر و قدردانی

مؤلفین این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه بوعلی سینا و دانشگاه هرمزگان برای تهیه بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر نمایند.

- ASTM Standards", P.A., Philadelphia V.4, 08.
- 16- EPA, (1983), "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory", EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York.
- 17- Hesse, P. R., (1971), "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes and Sons, 519p.
- 18- Eltantawy and Arnold, I.N. Eltantawy and Arnold, P.W., (1973), "Reappraisal of ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays", Soil Sci. 24, pp. 232–238.
- 19- Handershot, W. H., and Duquette, M., (1986), "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Sci. Soc. Am. J. 50, pp. 605–608.
- 20- Ouhadi. V.R., Yong. R.N., (2003). "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis". Elsevier Appl. Clay Sci. J. 23. pp 141-148.
- 9- Ouhadi, V.R., and Amiri, M., Goodarzi, A.R. (2012). "The Special Potential of Nano-Clays for Heavy Metal Contaminant Retention in Geo-Environmental Projects", Journal of Civil and Surveying Engineering, Vol: 45, Issue: 6, pp. 631-642.
- 10- Ouhadi, V. R. & Goodarzi, R. V., (2006), "Assessment of the stability of a dispersive soil treated by alum", Engineering Geology Vol. 85: 91-101.
- 11- Mitchell, I. V., (2005). "Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications". Elsevier Applied Science.
- 12- Yong, R. N., Sethi, A. J., Ludwig, H. P. & Jorgensen, M. A. (1978). Physical chemistry of dispersive clay particle interaction. American Society of Civil Engineers, Chicago, 1-21
- 13- Sherard, J. I., Dunnigan, L. P. & Decher, R. S., (1977). "Some engineering problems with dispersive soils", ASTM, STP, No. 623: 3-12.
- 14- Yong, R. N. and Phadangchewit, Y., (1993), "pH Influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils", Can. Geotech. J., 30, 821-833.
- 15- American Society for Testing and Materials, (1992). "ASTM, 1992 American Society for Testing and Materials, ASTM, Annual Book of