

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره شش، شهریورماه ۹۸

## مقایسه تأثیر کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه بر قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین در بنتونیت، کائولینیت و نانورس

محمد امیری<sup>\*۱</sup>

[amiri@chmail.ir](mailto:amiri@chmail.ir)

وحیدرضا اوحدی<sup>۲</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۱۶

### چکیده

**زمینه و هدف:** سه عامل کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه نقش قابل توجهی در نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین توسط خاک ایجاد می‌کنند. از سوی دیگر میزان و نقش هر کدام از این سه عامل در قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین به وضوح مشخص نیست. بر این اساس، هدف این تحقیق مطالعه آزمایشگاهی نقش هر کدام از عوامل فوق در قابلیت خاک به نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین برای استفاده در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست محیطی است. در این مقاله با استفاده از نمونه‌های رسی بنتونیت (با حضور ۰.۸٪ کربنات طبیعی، سطح ویژه قابل توجه و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد)، کائولینیت (با حضور ۰.۴٪ کربنات طبیعی، سطح ویژه کوچک و ظرفیت تبادل کاتیونی کم)، نانورس صنعتی کلوزایت  $Na^+$  (عدم حضور کربنات، سطح ویژه بزرگ و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه)، نانورس صنعتی کلوزایت  $B^{30}$  (عدم حضور کربنات، سطح ویژه بسیار بزرگ و ظرفیت تبادل کاتیونی کم)، و نمونه نانورس آزمایشگاهی اس-ال-بی (SLB) (عدم حضور کربنات، سطح ویژه بزرگ و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه)، بررسی سه عامل تأثیر گذار فوق بر قابلیت خاک‌های رسی در نگهداری آلاینده فلز سنگین مورد ارزیابی آزمایشگاهی قرار گرفته است.

**روش بررسی:** در این پژوهش با انجام یک سری آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست محیطی، فرایند اندرکنش نمونه‌های رسی کائولینیت و بنتونیت و نانورس‌های صنعتی کلوزایت  $Na^+$  و کلوزایت  $B^{30}$  و نانورس آزمایشگاهی با نام اختصار اس-ال-بی (SLB) با آلاینده‌های فلز سنگین سرب و مس مورد مطالعه، تجزیه و تحلیل آزمایشگاهی قرار گرفته است.

**بحث و نتیجه‌گیری:** بررسی ظرفیت بافرینگ، پراش اشعه ایکس و میزان نگهداری فلزات سنگین سرب و مس به وسیله نانوذرات اصلاح شده نشان می‌دهد که در مقایسه ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه و کربنات، بخش قابل توجهی از ظرفیت بافرینگ خاک ناشی از حضور کربنات است. بر اساس نتایج پژوهش حاضر مشخص شد که ترتیب تأثیر عوامل حضور کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه در قابلیت نگهداری آلودگی خاک را می‌توان به شرح ذیل نتیجه‌گیری نمود: کربنات < ظرفیت تبادل کاتیونی < سطح مخصوص

**واژه‌های کلیدی:** کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه، نانورس‌ها، بنتونیت، آلاینده فلز سنگین، پراش اشعه ایکس.

۱- استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان، دانشکده مهندسی، دپارتمان مهندسی عمران\* (مسئول مکاتبات).

۲- استاد گروه عمران، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده فنی، همدان

## **Comparison of Impact of Carbonate Content, Cation Exchange Capacity and Specific Surface Area in the Retention of Heavy Metal Contaminant by Bentonite, Kaolinite, and Nano-Clay**

**Mohammad Amiri** <sup>1\*</sup>

[amiri@chmail.ir](mailto:amiri@chmail.ir)

**Vahid Reza Ouhadi** <sup>2</sup>

Admission Date: January 21, 2018

Date Received: January 6, 2016

### **Abstract**

**Background and Objective:** Carbonate, Cation exchange capacity and Specific surface area are the three factors which play a significant role in the retention of heavy metal contaminants by the soil. However, the amount and role of each of these three factors in heavy metal retention process is not clearly known. Accordingly, this experimental study attempts to examine the role of each of these factors on the heavy metal retention process. This study has been performed by the use of bentonite clay sample (which has 8% natural carbonate, significantly large specific surface area and cation exchange capacity), kaolinite (which has 4% natural carbonate, small specific surface area and cation exchange capacity), industrial nano-clay called Cloisite®Na<sup>+</sup> (free of carbonate, large specific surface area and considerable cation exchange capacity), industrial nano-clay called Cloisite®30B (free of carbonate, large specific surface area and small cation exchange capacity), and laboratory sample of nano-clay called SLB (Surface Layer Bentonite) (free of carbonate, large specific surface area and considerable cation exchange capacity).

**Materials and methods:** In this regard, by conducting a series of geotechnical and geo-environmental experiments, the interaction process of kaolinite clay samples, bentonite, industrial Cloisite®Na<sup>+</sup>, industrial Cloisite®30B, and laboratory nano-clay SLB with heavy metal contaminants of lead and copper were experimentally explored and studied.

**Results and discussions:** The analysis of experimental studies including soil buffering capacity, X-ray diffraction test and the measurement of heavy metal retention by soil samples indicate that in comparing of carbonate content, cation exchange capacity, and specific surface area of soil samples the significant role of each parameter in heavy metal retention is as follows, respectively: Carbonate > Cation exchange capacity (CEC) > Specific surface area (SSA).

**Keywords:** Nano-clay; Carbonate; Cation exchange capacity; Specific surface area; XRD

---

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

2- Prof., Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

## مقدمه

چون مجتمع و توده‌ای شدن، تراکم و کاهش تورم می‌شود (۷).  
 ۱۰). همچنین کانی‌های کربنات موجود در خاک، به صورت ذرات ریز، در میان پولک‌های رسی و با پوشش دادن سطوح در خاک وجود دارند. کانی‌های کربناتی نقش مهمی در روند جذب و نگهداری فلزات سنگین ایفا می‌کنند (۱۱).

رس‌های بنتونیتیک (Bentonitic) به طور گسترده از کانی معدنی مونت‌موریلونیت و مقدار کم‌تری از کانی‌های رسی دیگر تشکیل شده است (۱۲). کانی‌های مونت‌موریلونیت دارای سطح ویژه (SSA) بزرگی هستند، همچنین به دلیل درصد زیاد جانشینی متعادل (خنثی) نشده در کانی‌های این گروه، این کانی‌ها دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگی هستند (۵، ۱۳، ۱۴). عامل اصلی بار منفی کل و به بیان دیگر ظرفیت تبادل کاتیونی کانی‌های گروه اسمکتیت، جانشینی هم‌شکل در صفحات آلومینا و یا جایگزینی ظرفیت تبادل کاتیونی منیزیم و آهن به جای آلومینیوم است (۱۵).

از سوی دیگر، نانو مواد، پودرها و موادی با اندازه در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر در مقیاس نانو هستند. نانو و میکروذرات در رس‌ها با روش‌های شیمیایی متفاوت تولید می‌شوند، اما آن‌ها می‌توانند تحت شرایط زیست محیطی نیز شکل بگیرند (۴، ۵). به طور مشخص، سطح ویژه بزرگ، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه‌ای و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، از رس‌ها یک ماده شگرف برای جذب آلاینده‌های زیست محیطی ساخته است (۵، ۱۶).

خاک‌های آلوده به فلزات سنگین یکی از مشکلات متداول ژئوتکنیک زیست محیطی در سراسر جهان می‌باشند. آلودگی خاک اغلب ناشی از چند نوع فلز است. آلاینده‌های فلز سنگین معمول در خاک‌ها شامل سرب، مس، جیوه، آرسنیک، کروم و کادمیوم هستند (۶، ۱۷، ۱۸). بین فلزات سنگین، سرب و مس از خطرناک‌ترین و شایع‌ترین آلاینده‌های محیط زیست می‌باشند. هر کدام از بخش‌های تشکیل دهنده کانی‌های رسی کربنات، مواد آلی، اکسیدها، مواد آمرف و غیره می‌توانند در فرایند نگهداری فلزات سنگین نقش داشته باشند. نقش ساختار

خاک‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی به‌طور پیوسته توسط مولفه‌های فلز سنگین آزاد شده توسط منابع مختلف هم‌چون فرآیندهای صنعتی و فعالیت‌های استخراج معادن آلوده می‌شوند (۱). محافظت و ترمیم خاک‌ها و آب‌های آلوده شده با فلزات سنگین یک امر ضروری است. از این‌رو نیاز به تولید و توسعه جاذب‌ها برای جذب آلاینده‌های فلز سنگین ضروری است (۲-۳).

از سوی دیگر نانو مواد، یک حرکت جدید را در سیستم تولید مواد ایجاد نموده است (۴). در حالی که مواد بسیار کوچک می‌شوند، خواص جدید قابل توجه‌ای پیدا می‌کنند. پتانسیل نانو مواد، فقط یک بخش از علم فن آوری نانو مواد است که نتایج و پی آمدهای مفیدی داشته که برخی از آن‌ها به شرح ذیل است (۵-۴): (۱) کمک به راه حل‌های مسایل زیست محیطی؛ (۲) تولید مواد و محصولات با خواص جدید؛ (۳) بهبود فن آوری‌های موجود و توسعه مواد کاربردی؛ (۴) بهینه‌سازی شرایط اولیه برای کاربردهای عملی.

کانی‌های رسی یکی از مهم‌ترین اجزای طبیعی محیط زیست است. 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 (۵). نوع و کمیت هر کانی در پوشش‌های رسی، تأثیر قابل توجهی در اندرکنش خاک آلودگی دارد (۶).

از دیدگاه ژئوتکنیک زیست محیطی، کانی رسی مونت‌موریلونیت از مهم‌ترین کانی‌های رسی است. مونت‌موریلونیت یک کانی رسی با خواص جانشینی ایزومورفیک ذاتی است. با استفاده از مواد اصلاح کننده آلی، می‌توان در خواص مهندسی مونت‌موریلونیت تغییرات اساسی ایجاد نمود. در حقیقت خواص مونت‌موریلونیت اصلاح شده، مربوط به ترکیب شیمیایی مواد اصلاح کننده و پارامترهای ساختاری آن است. جذب ماده‌ای با سطح فعال در کانی‌های مختلف رس موجب تغییر خواص سطح، هم-

ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه و ظرفیت زیاد جذب سطحی برای عدم انتقال و جداسازی آلودگی با روش جذب استفاده می‌شود.

فرایند جذب سطحی به دلایل اقتصادی بودن، کاربری مناسب در غلظت‌های مختلف، امکان استفاده مجدد و احیای خاک و هزینه کاربری پایین یکی از روش‌های مناسب برای حذف آلاینده‌های فلزات سنگین از خاک و آب است. سه عامل کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه نقش قابل توجهی در نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین توسط خاک و فرایند جذب سطحی ایجاد می‌کنند. با این وجود، میزان و نقش هر کدام از این سه عامل در قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین به وضوح مشخص نیست. از این‌رو در این پژوهش تلاش شده است تا به وسیله مطالعه آزمایشگاهی، نقش هر یک از این سه عامل در قابلیت خاک به نگهداری آلاینده فلز سنگین برای استفاده در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست محیطی مورد بررسی و مقایسه قرار گیرد.

#### مواد و روش‌ها

در این پژوهش، در بخش آزمایش‌های رفتاری از نانو ذرات رسی و نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت استفاده شده است. هدف از این انتخاب بررسی سه عامل کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه و نقش هر کدام در تعیین خصوصیات ژئوتکنیک زیست محیطی و قابلیت جذب و نگهداری آلاینده‌ها در انواع نانو ذرات رسی و نمونه‌های رسی مورد مطالعه بوده است. بدین منظور از نانورس‌های صنعتی کلوزایت  $\text{Na}^+$  (با خصوصیات: عدم حضور کربنات، سطح ویژه بزرگ و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه) و کلوزایت  $\text{B}^{30}$  (با خصوصیات: عدم حضور کربنات، سطح ویژه بسیار بزرگ و ظرفیت تبادل کاتیونی کم) و نمونه نانو رس آزمایشگاهی SLB (با خصوصیات: عدم حضور کربنات، سطح ویژه بزرگ و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه) و نمونه‌های رسی بنتونیت (با خصوصیات: حضور ۸٪ کربنات طبیعی، سطح ویژه قابل توجه و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد)، کائولینیت (با خصوصیات: حضور ۴٪ کربنات طبیعی،

خاک و یا فرآیند نگهداری فلز سنگین در بسیاری از مطالعات بررسی شده است (۲۰-۱۹). قابلیت نگهداری فلزات سنگین در خاک‌های رسی به شدت تحت تاثیر سه عامل اصلی ظرفیت تبادل کاتیونی، درصد کربنات و سطح ویژه است. میزان قابلیت نگهداری فلزات سنگین در خاک‌های رسی به سادگی یک تابع از ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) کانی‌های رسی نیست. این موضوع به واسطه آن است که جذب یون فلزی سنگین یک نوع از فرایندها را شامل می‌شود (۲۱، ۲۲، ۲۳).

کانی‌های کربنات موجود در خاک نقش مهمی در روند جذب و نگهداری فلزات سنگین ایفا می‌کنند (۱۱، ۱۹). در اثر حلالیت فاز کربنات و تمایل یون  $\text{H}^+$  به جذب در سطح رس، جذب آلاینده‌های فلزی سنگین کاهش می‌یابد (۲۰)، در حالی که در pH قلیائی، کلیه اجزای خاک در فرایند نگهداری آلاینده فلزی سنگین شرکت می‌نمایند (۲۱). نگهداشت یون‌های فلزی سنگین در هر فاز به pH محلول خاک، اجزای خاک و نوع فلز سنگین بستگی دارد (۱۱). از سوی دیگر، ارائه غلظتی از اسید که برای تغییر pH خاک به اندازه یک واحد مورد نیاز است، معرف ظرفیت بافرینگ خاک است. ظرفیت بافرینگ خاک، به‌طور مستقیم به عنوان معیاری برای تعیین قابلیت نگهداری آلودگی‌های یون فلز سنگین توسط خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۰-۲۱). ظرفیت بافرینگ خاک به‌طور مستقیم وابسته به میزان نگهداری فلز سنگین توسط خاک است (۲۲). هنگامی که pH سیستم خاک به ازای افزودن اسید به سرعت کاهش یابد، می‌توان نتیجه گرفت که خاک، دارای توانایی کمی برای نگهداری آلاینده است (۲۰). واکنش‌های اصلی بافرینگ، با تعادل کلسیت و واکنش‌های تعویض پروتون در سایت‌های گوشه رس رخ می‌دهد (۲۱).

روش‌های متفاوتی برای رفع آلودگی از خاک‌ها و آب‌های آلوده با فلزات سنگین در پژوهش‌های مختلف ارائه شده است. در کنار هزینه‌ها، غلظت یون‌های فلزی، pH و قدرت یونی و حالت یون‌ها (حل شده یا معلق) عوامل تأثیرگذار بر تعیین روش اصلاح است (۲۳). برای عدم انتقال و جداسازی اجزای فلزی با روش جذب، از کانی‌های رسی به خاطر سطح ویژه بزرگ،

انجام شده است (۲۹، ۳۰). محلول‌های اسید در غلظت‌های مختلف با نسبت ۱:۱۰ (خاک: محلول اسید) به خاک اضافه شده‌اند. سوسپانسیون خاک-الکترولیت به مدت حداقل سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی هم زده شده و نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت به منظور همگن شدن کامل سیستم و انجام تبادل کاتیونی لازم نگهداری شده است. پس از طی این مدت، مقادیر pH با استفاده از دستگاه pH متر مدل HANNA-Hi 9321 اندازه‌گیری شد. همچنین به منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های نانورس و کانی‌های رسی با آلاینده فلز سنگین، از آزمایش تعادل مخلوط اشباع استفاده شد. به این منظور یک سری آزمایش‌های نگهداری فلز سنگین، به روش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین به شرح ذیل انجام شد (۲۶): در ابتدا محلول‌های شامل نیترات سرب  $(Pb(NO_3)_2)$  و نیترات مس  $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$  در غلظت‌های ۰/۰۰۱ 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، همچنین برای بررسی تأثیر کربنات، نمونه‌های نانو رس با نسبت‌های وزنی ۰/۲، ۴/۸ و ۴/۱۰ کربنات کلسیم  $(CaCO_3)$  به صورت خشک مخلوط شده است. 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 rpm ۳۰۰۰ جدا شده، سپس غلظت یون سرب و یون مس 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 نیز برای کلیه نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. برای تهیه نمونه‌های پرارش

سطح ویژه کوچک و ظرفیت تبادل کاتیونی کم) استفاده شده است. در جدول (۱) برخی مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی نمونه‌ها ارائه شده است. نانورس‌های صنعتی مورد استفاده با نام تجاری "کلوزایت" شناخته شده و از شرکت "تولید رس جنوب آمریکا" تهیه 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. نمونه نانورس آزمایشگاهی SLB نیز با استفاده از فرآیند جداسازی مکانیکی به وسیله سانتریفیوژ و آب‌شویی و آسیاب ساچمه‌ای در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی ژئوتکنیک زیست محیطی، دانشگاه بوعلی سینا و دانشگاه هرمزگان توسط محققین همین پژوهش تهیه شده است (۲۴). بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست محیطی دانشگاه مک گیل کانادا صورت گرفته است (۲۶-۲۵). جهت تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است (۲۷). اندازه‌گیری سطح ویژه خاک (SSA) نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد (۲۸). برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، از محلول باریم کلراید استفاده شده است (۲۹). نمونه‌های پرارش پرتو ایکس هم به روی لام‌های شیشه‌ای بر طبق مرجع (۳۰) تهیه شده است.

در جدول (۱) برخی مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی مورد نیاز در این پژوهش و مرجع روش اندازه‌گیری این مشخصات برای کلیه نمونه‌ها آورده شده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه کلوزایت B ۳۰ در حالی که افزایش بسیار زیاد سطح ویژه مشاهده می‌شود، اما به علت اصلاح این نمونه‌ها با مواد شیمیایی، این مواد شیمیایی از تبادل کاتیونی در سایت‌های خاک جلوگیری کرده و موجب افت شدید ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌ها شده است. اندازه‌گیری ظرفیت نگهداری آلودگی توسط خاک با انجام آزمایش تیتراسیون و با افزودن غلظت‌های مختلف اسید نیتریک  $(HNO_3)$  به نمونه‌ها

ساعت دیگر نگهداری شده تا سیستم کاملاً همگن شده و تبادل کاتیونی لازم، صورت گیرد. پس از این مرحله، نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد و سپس بین ۵ تا ۷ قطره از این سوسپانسیون بر روی لام شیشه‌ای ریخته شده و در دمای محیط به مدت ۲۴ الی ۴۸ ساعت خشک شده است، سپس نمونه‌های تهیه شد توسط دستگاه اشعه ایکس مدل Siemens-Diffractometer D8 Advance مورد آنالیز قرار گرفته است.

اشعه ایکس (XRD) نیز یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتیفریوژ ۵۰ میلی لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه گردید. این سوسپانسیون الکترولیت- خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. آن گاه 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

جدول ۱- برخی از مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زینست محیطی نمونه‌های رسی کائولینیت و بنتونیت و نانورس‌های SLB، کلوزایت Na<sup>+</sup>، کلوزایت 30B

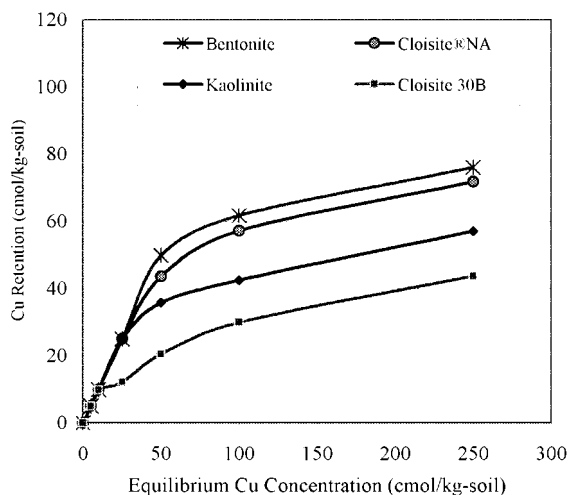
Table 1. Some of the geotechnical and geo-environmental properties of soil samples

Physical and chemical properties	Kaolinite	Bentonite	Cloisite® Na <sup>+</sup>	Cloisite® 30B	SLB	References
pH (1:10; soil; water)	۸/۳۳	۹/۹	۱۰/۰۳	۹/۹۱	۱۰/۰۰	(۲۵-۲۶)
Carbonate content (%)	۳	۰-۳۸/۵	۰/۰	۰/۰	۰-۳/۵	(۲۷)
Organic content (%)	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۳/۰	۰/۰	(۲۵)
Organic Modifier	-	-	-	MT2EtOH	-	
Modifier Concentration	-	-	-	۹۰ meq/۱۰۰ g clay	-	
Surface area (m <sup>2</sup> /kg*10 <sup>3</sup> )	۰-۳۶۳/۵	۴۱۶/۵	۵۲۴/۰-۳۸۵/۵	۷۵۴/۰-۳۵۵/۵	۵۲۲/۰-۳۵۵/۵	(۲۸)
CBC (cmol / kg soil)	Na <sup>+</sup>	۴۸۸/۰	۴۷۰/۰	۱۷۰/۰	۴۹۶/۰	(۲۹)
	Ca <sup>2+</sup>	۱۲/۳۸	۲/۶۸	۰/۰	۶/۶۸	(۲۹)
	Mg <sup>2+</sup>	۱/۰۱	۰/۵۸	۰/۳۰	۱/۳۸	(۲۹)
	K <sup>+</sup>	۰/۳۸	۰/۸۸	۰/۱۴	۰/۴۲	(۲۹)
	Total:	۱۵/۶۳	۴۵/۲۳	۵۱/۱۶	۱۷/۴۶	(۲۹)
G <sub>v</sub>	۲/۷۵	۲/۷۹	۲/۸۶	۱/۸۸	۲/۸۵	(۲۵)
Classification	CL	CH	CH	OH	CH	(۲۵)
Mineral composition	Kaolinite	Montmorillonite	Montmorillonite	Montmorillonite	Montmorillonite	(۲۵)
In decreasing abundance	Calcite, Quartz	Calcite, Quartz				

## بحث و بررسی

اصلاح آن با مواد شیمیایی و جلوگیری این مواد از تماس مستقیم سطح پولک‌های رسی با آلاینده، دارای میزان جذب کمتری نسبت به نمونه بنتونیت، کائولینیت و کلوزایت Na<sup>+</sup> بوده است، قابل ذکر است در غلظت‌های زیاد آلاینده، با رسوب این مواد شیمیایی میزان جذب این نمونه تا حدودی افزایش می‌یابد اما به دلیل عدم از بین رفتن کامل این مواد شیمیایی در سطوح داخلی رس‌ها همچنان میزان جذب فلز سنگین سرب و مس به ترتیب در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil در نمونه نانورس کلوزایت ۳۰B نسبت به نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup> حدود ۳۸٪ و ۳۷٪ کم‌تر است.

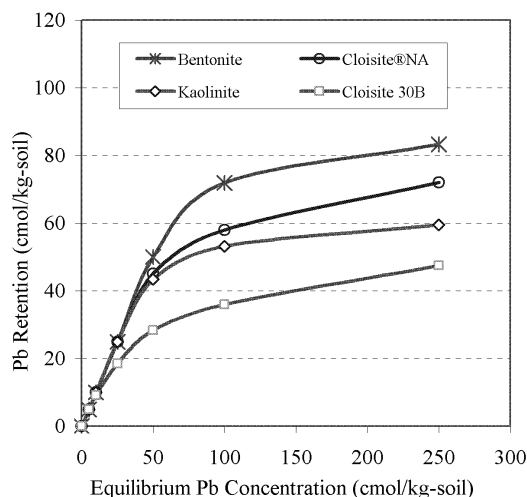
در شکل‌های (۱) و (۲) میزان جذب آلاینده فلزات سنگین سرب و مس در چهار نمونه بنتونیت، کائولینیت و نانورس‌های کلوزایت Na<sup>+</sup> و کلوزایت ۳۰B نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل‌های (۱) و (۲)، نمونه بنتونیت در مقایسه با دیگر نمونه‌ها از قابلیت نگهداری بیش‌تری برخوردار است. ضمن آن‌که نمونه نانورس کلوزایت ۳۰B دارای قابلیت نگهداری آلودگی فلزات سنگین کم‌تری در مقایسه با نمونه کلوزایت Na<sup>+</sup> و نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت است. در واقع اگرچه نمونه کلوزایت ۳۰B به واسطه اندازه ابعاد دارای سطح ویژه قابل توجهی است و سطح ویژه این نمونه ۸۰٪ بیش از نمونه بنتونیت و ۱۲ برابر کائولینیت است، لیکن به دلیل



شکل ۲- منحنی‌های جذب آلاینده فلز سنگین مس در دو نمونه نانورس در مقایسه با نمونه رسی کائولینیت و بنتونیت  
Figure 2. The Cu heavy metal contaminant retention in two nonoclay samples compared with kaolinite and bentonite samples

است که این مقدار در آلاینده مس تنها حدود ۴/۵ soil cmol/kg است، به عبارتی می‌توان گفت نرخ رشد قابلیت نگهداری آلاینده در فلز سنگین سرب در نمونه بنتونیت نسبت به نانورس کلوزایت  $Na^+$  در غلظت‌های زیاد آلاینده بیش از ۸ درصد است لیکن در فلز سنگین مس این درصد افزایش تنها حدود ۳ درصد است. علت اصلی این موضوع را (تفاوت ۵٪ درصدی رشد میان جذب سرب نسبت به مس) می‌توان به تاثیر نقش کربنات در نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب نسبت به دیگر آلاینده‌های فلزی از جمله مس نسبت داد.

مقایسه درصد جذب نمونه‌های کائولینیت و کلوزایت  $Na^+$  در شکل‌های (۱) و (۲) نشان می‌دهد در حالی که در غلظت‌های آلودگی کم (کم‌تر از ۲۵ cmol/kg-soil)، الگو و مقدار جذب آلودگی نمونه کائولینیت و کلوزایت  $Na^+$  مشابه است، اما با افزایش غلظت آلودگی، نمونه کلوزایت  $Na^+$  به ترتیب در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil به میزان ۷٪ و ۱۴٪ بیش‌تر از نمونه کائولینیت آلاینده سرب و مس را جذب نموده‌است. این موضوع به‌واسطه سطح اندرکنش قابل توجه نانورس کلوزایت  $Na^+$  بوده است. همان‌گونه که نتایج ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد

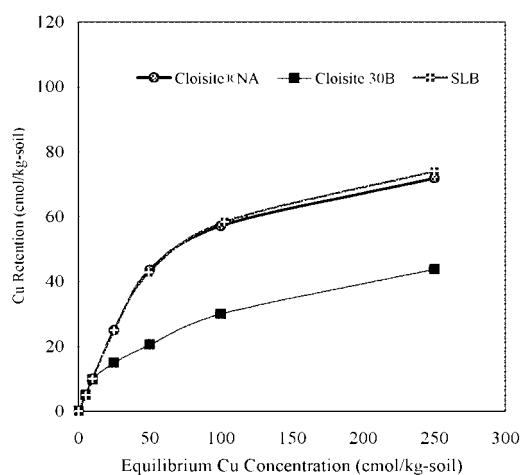


شکل ۱- منحنی‌های جذب آلاینده فلز سنگین سرب در دو نمونه نانورس در مقایسه با نمونه رسی کائولینیت و بنتونیت  
Figure 1. The Pb heavy metal contaminant retention in two nonoclay samples compared with kaolinite and bentonite samples

در عین حال نتایج شکل‌های (۱) و (۲) نشان می‌دهد که نمونه بنتونیت دارای درصد جذب بیش‌تری در مقایسه با نمونه‌های نانورس است. به‌طوری‌که درصد جذب آلاینده فلز سنگین سرب و مس در نمونه بنتونیت در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil به ترتیب بیش از ۹۷٪ و ۷۱٪ بیشتر از میزان قابلیت نگهداری نمونه کلوزایت ۳۰B است. از آنجا که نمونه بنتونیت در مقایسه با نمونه نانو رس از سطح ویژه کوچک‌تری برخوردار است، این درصد زیاد جذب (۹۷٪ سرب و ۷۱٪ مس) را می‌توان به وجود حدود ۸٪ کربنات و CEC بزرگ‌تر در نمونه رسی بنتونیت نسبت داد. به‌طوری‌که حضور این درصد کربنات سبب نگهداری آلاینده سرب به صورت رسوبات کربناتی در نمونه بنتونیت شده‌است. از سوی دیگر همان‌طور که بر اساس شکل‌های (۱) و (۲) مشاهده می‌شود تفاوت قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب میان دو نمونه بنتونیت و نانورس کلوزایت  $Na^+$  نسبت به فلز سنگین مس بیشتر است، به عبارتی در غلظت‌های

soil ۱۲ بیش‌تر از نانورس کلوزایت  $Na^+$  است این در حالی soil ۱۰۰ cmol/kg- و ۲۵۰ cmol/kg- آلاینده، تفاوت قابلیت نگهداری آلاینده سرب در نمونه بنتونیت - cmol/kg- soil ۱۲ بیش‌تر از نانورس کلوزایت  $Na^+$  است این در حالی

به منظور حصول اطمینان از نتایج اخذ شده و همچنین بررسی مجزای هر یک از سه عامل ظرفیت تبادل کاتیونی، درصد کربنات و سطح ویژه و همچنین بررسی نقش کربنات در قابلیت نگهداری به صورت کمی، در این تحقیق ابتدا با تولید نانورس SLB از نمونه مرجع بنتونیت، از میان سه عامل تاثیر گذار بر قابلیت نگهداری، عامل کربنات حذف شد. شکل‌های (۳) و (۴) مقایسه قابلیت نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین سرب و مس را در نمونه‌های نانورس SLB، کلوزایت  $\text{Na}^+$  و کلوزایت ۳۰B نشان می‌دهد که فاقد کربنات هستند. از سوی دیگر با توجه به جدول (۱) مشاهده می‌شود که سطح ویژه دو نمونه SLB و کلوزایت  $\text{Na}^+$  تقریباً با یکدیگر برابر است. بر این اساس اگر سطح ویژه در این دو نمونه ثابت فرض شود، تنها عامل ظرفیت تبادل کاتیونی بین دو نمونه در قابلیت نگهداری تعیین کننده است. افزایش ۱۳٪ ظرفیت تبادل کاتیونی نانورس SLB نسبت به نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  نتوانسته قابلیت نگهداری آلاینده را در این نمونه به مقدار قابل توجهی افزایش دهد و تنها حدود ۳ درصد قابلیت نگهداری آلاینده مس و سرب را در غلظت  $250 \text{ cmol/kg-soil}$  در نانورس SLB نسبت به نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  افزایش داده است.



شکل ۴- منحنی های جذب آلاینده فلز سنگین مس در نمونه-

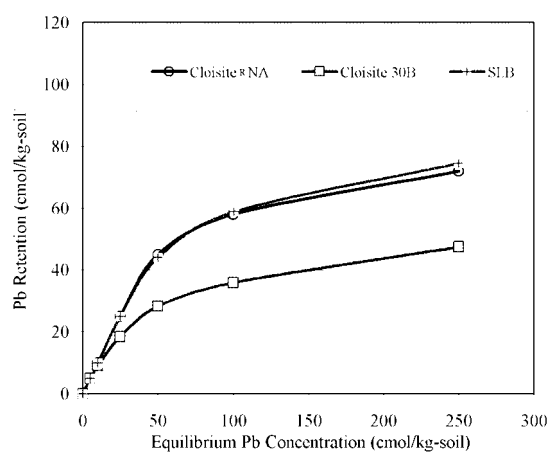
#### های فاقد کربنات

Figure 4. The Cu heavy metal retention by carbonate free samples.

این نمونه ظرفیت تبادل کاتیونی نسبتاً بزرگی نیز داشته است. دو مورد فوق سبب شده است که نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  در مقایسه با کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات از قابلیت بیشتری در نگهداری آلودگی برخوردار باشد. از مقایسه مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه کائولینیت و نمونه نانورس کلوزایت ۳۰B می‌توان نتیجه گیری نمود که وجود ۴٪ کربنات در نمونه کائولینیت عملاً سبب شده است که این نمونه دارای قابلیت نگهداری آلودگی بزرگ تری از نانورس کلوزایت ۳۰B باشد. این در حالی است که نمونه نانورس فوق دارای سطح ویژه بیش از ۱۲ برابر کائولینیت و ظرفیت تبادل کاتیونی آن نیز ۱۲٪ بزرگ تر از کائولینیت بوده است. ترتیب قابلیت نگهداری آلاینده‌های فلزات سنگین توسط نمونه‌های مورد آزمایش به صورت ذیل بوده است:

Bentonite > Cloisite® $\text{Na}^+$  > Kaolinite. > Cloisite®30B

تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که سه پارامتر درصد کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و مساحت سطح ویژه (SSA) نقش قابل توجهی در قابلیت نگهداری آلودگی توسط خاک دارند (۳۱). بر اساس نتایج حاصل تا این مرحله می‌توان بیان نمود که نقش کربنات در قابلیت نگهداری بیش از دو عامل سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی است.



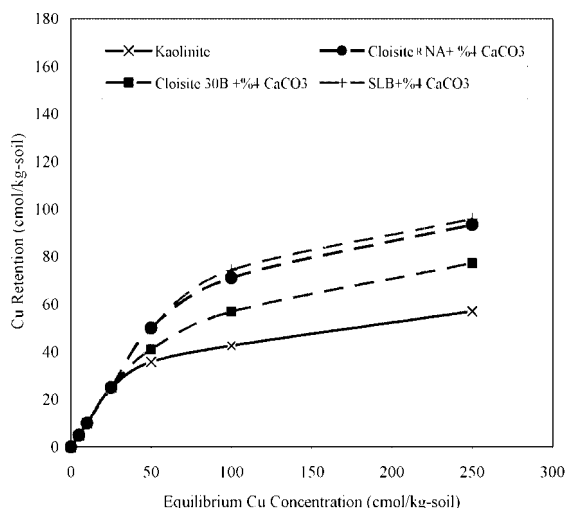
شکل ۳- منحنی های جذب آلاینده فلز سنگین سرب در

#### نمونه‌های فاقد کربنات

Figure 3. The Pb heavy metal retention by carbonate free samples.



نگهداری هر سه نمونه به مقدار قابل توجهی افزایش یافته، به نحوی که قابلیت نگهداری نانورس کلوزایت ۳۰B بیش از نمونه رسی کائولینیت شده است. به عبارتی با حضور ۴٪ کربنات در غلظت‌های زیاد آلاینده فلز سنگین به ازای هر ۱٪ کربنات، قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب حدود  $\text{cmol/kg-soil} \pm 5$  افزایش یافته است. این در حالی است که افزایش کمی قابلیت نگهداری با حضور کربنات در آلاینده فلز سنگین مس روند نسبتاً یکنواختی ندارد به نحوی که در غلظت  $\text{cmol/kg-soil} \pm 5$  آلاینده فلز سنگین مس به ازای هر درصد کربنات قابلیت نگهداری در نمونه نانورس SLB و کلوزایت  $\text{Na}^+$  حدود  $\text{cmol/kg-soil} \pm 5/3$  افزایش یافته اما این مقدار برای نانورس کلوزایت ۳۰B حدود  $\text{cmol/kg-soil} \pm 5/3$  به ازای هر درصد کربنات بوده است. به نظر می‌رسد که حضور مواد آلی در نمونه کلوزایت ۳۰B بر روند نگهداری تأثیر گذار بوده است. اما به طور کلی می‌توان مشاهده کرد که به ازای افزایش درصد کربنات روند رشد قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب بیش از آلاینده فلز سنگین مس بوده است.



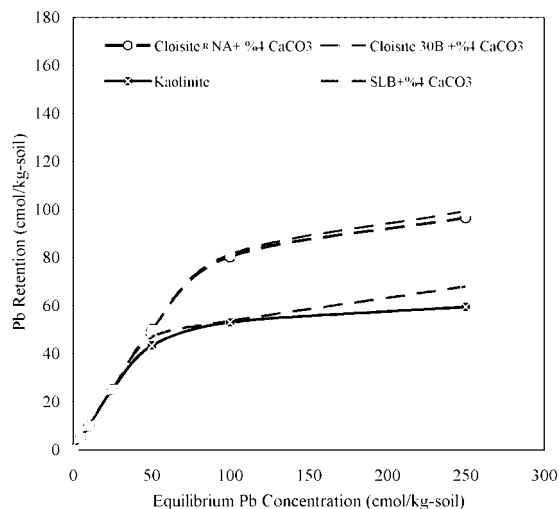
شکل ۶. منحنی‌های جذب آلاینده فلز سنگین مس در نانورس‌های غنی شده با ۴٪ کربنات در مقایسه با نمونه مرجع کائولینیت

Figure 6. Comparison of Cu retention by nanoclay samples enriched with 4% of calcium carbonate to the reference kaolinite sample

از سوی دیگر بر اساس شکل‌های (۳) و (۴) مشاهده می‌شود که افزایش ۴۵٪ سطح ویژه کلوزایت ۳۰B نسبت به نمونه نانورس SLB در مقابل کاهش ۷۰٪ ظرفیت تبادل کاتیونی این نمونه نسبت به نانورس SLB نتوانسته از کاهش شدید قابلیت نگهداری این نمونه نسبت به نانورس SLB جلوگیری کند. از این رو مشاهده می‌شود که نقش ظرفیت تبادل کاتیونی در نگهداری آلاینده بیش از سطح ویژه است. بر این اساس ترتیب تاثیر عوامل ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه در قابلیت نگهداری آلودگی خاک را می‌توان به شرح ذیل نتیجه‌گیری نمود:

#### ظرفیت تبادل کاتیونی < سطح ویژه

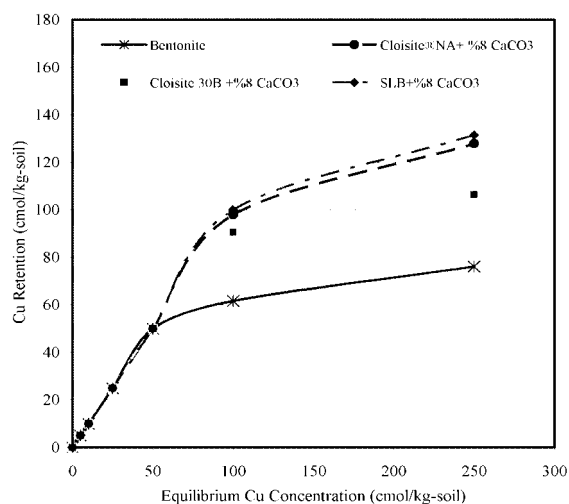
در بخش دیگری از این پژوهش با افزایش درصد کربنات به صورت آزمایشگاهی و مقایسه آن با نمونه‌های مرجع کائولینیت (۴٪ کربنات) و بنتونیت (۸٪ کربنات) به صورت هم‌زمان به افزایش کمی قابلیت نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین سرب و مس با حضور کربنات پرداخته شد. در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌شود با افزایش ۴٪ کربنات به صورت آزمایشگاهی به نمونه‌های نانورس SLB، کلوزایت  $\text{Na}^+$  و کلوزایت ۳۰B و مقایسه با نمونه مرجع کائولینیت با ۴٪ کربنات طبیعی، قابلیت



شکل ۵- منحنی‌های جذب آلاینده فلز سنگین سرب در نانورس‌های غنی شده با ۴٪ کربنات در مقایسه با نمونه مرجع کائولینیت

Figure 5. Comparison of Pb retention by nanoclay samples enriched with 4% of calcium carbonate to the reference kaolinite sample

نمونه بنتونیت و کلوزایت  $\text{Na}^+$  میزان کربنات یکسان است، افزایش ۲۵٪ سطح ویژه کلوزایت  $\text{Na}^+$  نسبت به نمونه بنتونیت علت اصلی افزایش قابلیت نگهداری آلاینده است. از سوی دیگر ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه رسی بنتونیت بدون حضور کربنات محلول  $57/43 \text{ cmol/kg-soil}$  بوده است، از این رو می توان گفت که افزایش ۲۵٪ سطح ویژه توانسته بر کاهش ۱۰٪ ظرفیت تبادل کاتیونی برتری یابد و قابلیت نگهداری را افزایش دهد. با این حال می توان نتیجه گیری نمود که اگرچه از میان سه عامل ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه و درصد کربنات، سطح ویژه کمترین نقش را در قابلیت نگهداری ایفا می کند اما این عامل نیز به نوبه خود نقش بسزایی در قابلیت نگهداری آلاینده ایفا می کند.

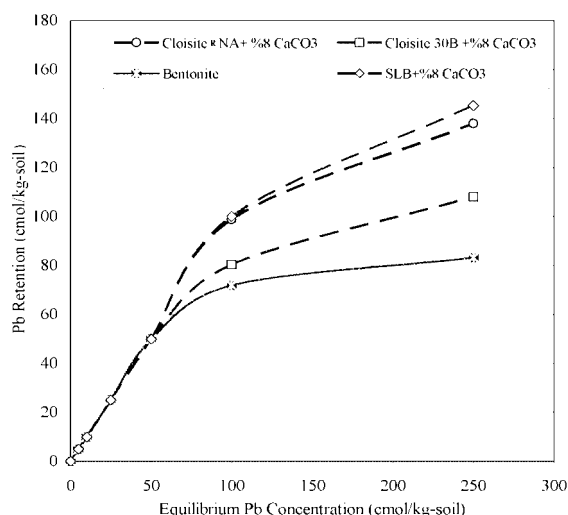


شکل ۸- منحنی های جذب آلاینده فلز سنگین مس در نانورس های غنی شده با ۸٪ کربنات کلسیم در مقایسه با نمونه مرجع بنتونیت

Figure 8. Comparison of Cu retention by nanoclay samples enriched with 8% of calcium carbonate to the reference bentonite sample

سرب در غلظت  $100 \text{ cmol/kg-soil}$  و افزایش ۴۰٪ قابلیت نگهداری آلاینده مس در همین غلظت شده است. شکل های (۹) و (۱۰) به بررسی قابلیت نگهداری آلاینده های فلز سنگین سرب و مس در سه نمونه بنتونیت و نانورس SLB و نانورس SLB غنی شده با ۸٪ کربنات می پردازد. همان طور که مشاهده می شود نانورس SLB غنی شده با ۸٪ کربنات

برای مقایسه رفتار ژئوتکنیک زیست محیطی نمونه های نانورس با نمونه رسی بنتونیت، با افزایش ۸٪ کربنات آزمایشگاهی به نمونه های نانورس، به بررسی رفتاری این نمونه ها در قابلیت نگهداری آلاینده در مقایسه نمونه بنتونیت پرداخته شد. همان طور که بر اساس شکل های (۶) و (۷) مشاهده می شود، قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب و مس در کلیه نمونه های نانورس غنی شده با ۸٪ کربنات بیش از نمونه رسی بنتونیت است، به نحوی که در نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  با ۸٪ کربنات آزمایشگاهی قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در غلظت  $100 \text{ cmol/kg-soil}$  نسبت به نمونه رسی بنتونیت افزایش ۳۷٪ و قابلیت نگهداری آلاینده مس در همین غلظت افزایش ۵۸٪ را نشان می دهد. به عبارتی در حالی که در دو



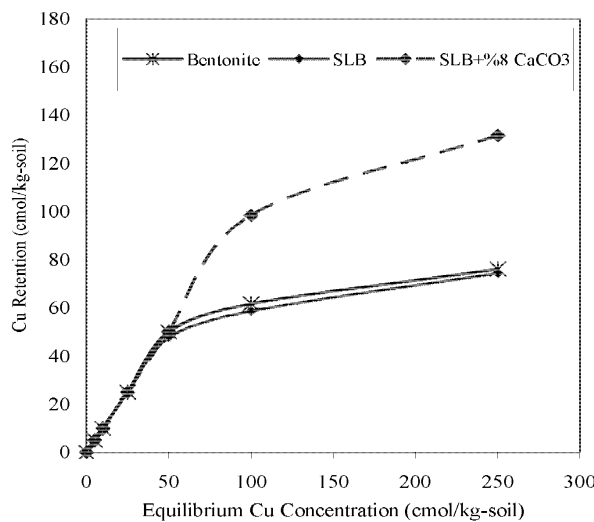
شکل ۷- منحنی های جذب آلاینده فلز سنگین سرب در نانورس های غنی شده با ۸٪ کربنات کلسیم در مقایسه با نمونه مرجع بنتونیت

Figure 7. Comparison of Pb retention by nanoclay samples enriched with 8% of calcium carbonate to the reference bentonite sample

در مقایسه نسبی دو نمونه نانورس کلوزایت ۳۰B حاوی ۸٪ کربنات با نمونه رسی بنتونیت می توان مشاهده کرد در حالی که ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه نانورس کلوزایت ۳۰B کاهش ۷۳٪ را نسبت به نمونه بنتونیت نشان می دهد، لیکن افزایش ۸۱٪ سطح ویژه نانورس کلوزایت ۳۰B نسبت به نمونه رسی بنتونیت موجب افزایش ۱۱٪ قابلیت نگهداری آلاینده

قابلیت نگهداری در این نمونه شده است. همچنین می‌توان مشاهده کرد که کاهش درصد کربنات در نمونه SLB نسبت به نمونه بنتونیت در مورد فلزسنگین سرب موجب افت بیش‌تری در قابلیت نگهداری آلاینده شده است. از این‌رو می‌توان نتیجه گرفت که نقش سه عامل ذکر شده در قابلیت نگهداری آلاینده به شرح ذیل است:

کربنات < ظرفیت تبادل کاتیونی < سطح ویژه

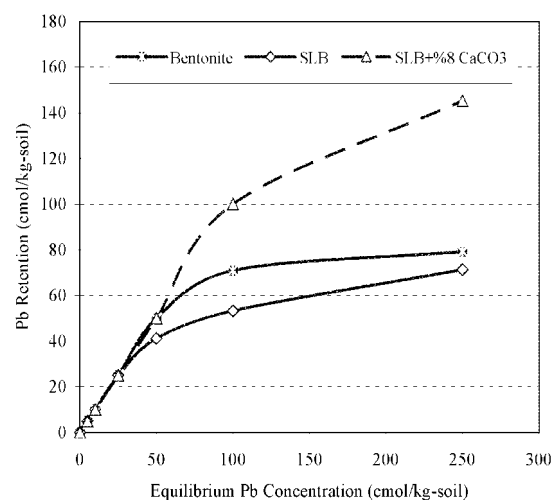


شکل ۱۰- منحنی های جذب آلاینده فلز سنگین مس در نمونه مرجع بنتونیت و نانو رس SLB فاقد کربنات کلسیم و غنی شده با ۸٪ کربنات

Fig 10. The retention of Cu by bentonite sample, SLB nano-clay and enriched SLB nano-clay samples with 8% of calcium carbonate

با نمونه‌ها فاقد کربنات از قابلیت بسیار مناسبی در مقاومت در مقابل تغییر pH ناشی از اسید ورودی برخوردار بوده است. به استثنای نتایج مربوط به کاتولینیت، نتایج دیگر نمونه‌ها به طور مناسبی با نتایج ارائه شده در شکل‌های (۱) الی (۴) انطباق دارد. به طوری که به استثنای نمونه کاتولینیت، ترتیب مقاومت در مقابل کاهش pH از ترتیب ارائه شده برای قابلیت نگهداری آلاینده تبعیت می‌کند.

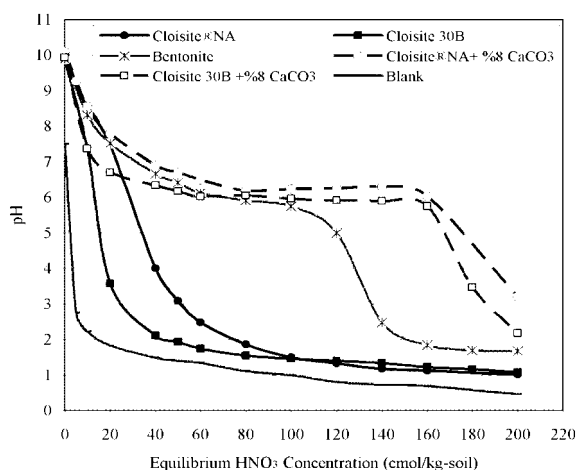
بیش‌ترین قابلیت نگهداری آلاینده را دارد و نانو رس SLB کم‌ترین قابلیت نگهداری را از خود نشان داده است. به عبارتی کاهش ۸٪ کربنات در نمونه SLB نسبت به نمونه بنتونیت موجب کاهش ۲۱٪ قابلیت نگهداری آلاینده سرب و کاهش ۷٪ قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین مس شده است، این در حالی است که افزایش ۲۵٪ سطح ویژه نمونه SLB نسبت به نمونه بنتونیت از سوی دیگر موجب جلوگیری از افت شدید



شکل ۹- منحنی های جذب آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه مرجع بنتونیت و نانو رس SLB فاقد کربنات کلسیم و غنی شده با ۸٪ کربنات

Fig 9. The retention of Pb by bentonite sample, SLB nano-clay and enriched SLB nano-clay samples with 8% of calcium carbonate

خاک‌های با قابلیت بافرینگ (نگهداشت) بیش‌تر، مقاومت بیش‌تری در مقابل تغییر pH از خود نشان می‌دهند (۲۰). به منظور حصول اطمینان از نتایج اخذ شده از شکل‌های (۱) الی (۱۰)، در قسمت بعدی آزمایش‌ها، مقادیر pH نمونه‌ها در حضور غلظت‌های مختلف اسید نیتریک مورد اندازه‌گیری قرار گرفته شد، تا میزان بافرینگ (نگهداشت) نمونه‌ها بررسی شود. نتایج این آزمایش‌ها در شکل‌های (۱۱) و (۱۲) ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱۱)، نمونه بنتونیت در مقایسه

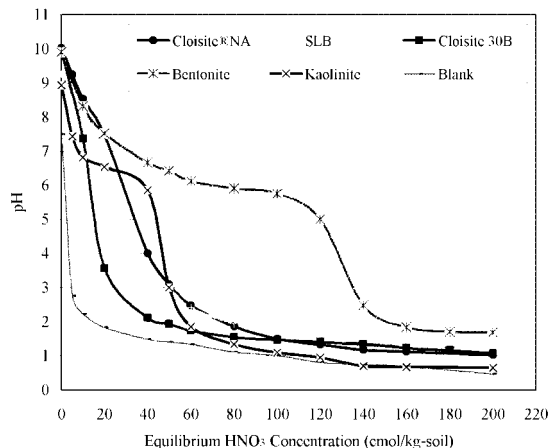


شکل ۱۲- مقایسه میزان ظرفیت بافرینگ در دو نمونه نانو

رس فاقد کربنات و نمونه های حاوی ۸٪ کربنات

Figure 12. Comparison of buffering capacity of carbonate free nano-clays and samples enriched with 8 percents of carbonate

رسی است، نتایج این آزمایش در مورد خاک نشان دهنده تغییرات شرایط ریز ساختاری خواهد بود. فرایند اندرکنش خاک-آلودگی به واسطه تأثیر نهادن بر نیروهای بین پولک‌ها سبب تغییر در ریزساختار خاک‌های رسی می‌شود. به طوری که پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار پراکنده دارای شدت بیش‌تری در مقایسه با شدت نظیر پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار درهم است. به منظور بررسی تأثیر آلاینده سرب بر ریز ساختار نمونه‌های مورد مطالعه و همچنین مطالعه تأثیر افزایش کربنات بر ریز ساختار نمونه‌ها، پراش پرتو ایکس تعدادی از نمونه‌ها تهیه شد. شکل (۱۳) نمودار پراش پرتو ایکس را برای نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  خالص و غنی شده با درصد‌های مختلف ۰.۲، ۴ و ۸ درصد کربنات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های حاوی کربنات، شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت در نانو رس کلوزایت  $\text{Na}^+$  دچار کاهش محسوسی شده است، این در حالی است که افزایش درصد کربنات از ۲ به ۴ و ۸ درصد تغییرات چندانی را در شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت ایجاد نکرده است. همچنین در مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه رسی بنتونیت با نانو رس کلوزایت  $\text{Na}^+$  و نانو رس کلوزایت  $\text{Na}^+$  غنی شده با ۸٪ کربنات مشاهده می‌شود که قله اصلی مونت-



شکل ۱۱- مقایسه میزان ظرفیت بافرینگ در سه نمونه

نانورس و نمونه های رسی بنتونیت و کائولینیت

Figure 11. Comparison of buffering capacity of nano-clays, kaolinite and bentonite samples.

علت کاهش بیش‌تر pH نمونه کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات در مقایسه با نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  را نیز می‌توان به کم‌تر بودن pH اولیه نمونه کائولینیت در مقایسه با pH اولیه نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  و مقدار کم‌تر ظرفیت تبادل کاتیونی این نمونه رسی نسبت داد. بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که نتایج آزمایش فوق انطباق مناسبی با نتایج آزمایش‌های جذب و نگهداری داشته است. همچنین در شکل (۱۲) مشاهده می‌شود که با افزایش ۸٪ کربنات به نمونه‌های نانو رس، مقاومت در مقابل تغییرات pH به مقدار قابل توجه‌ای افزایش یافته و از نمونه رسی بنتونیت بیش‌تر شده است. به نحوی که در نمونه نانو رس کلوزایت  $\text{Na}^+$  غنی شده با ۸٪ کربنات، تا میزان بیش از ۱۶۰ cmol/kg-soil اسید ورودی، در pH نمونه افت شدیدی مشاهده نشده است. این در حالی است که قابلیت نگهداری آلاینده این نمونه نیز به مقدار قابل توجه‌ای افزایش یافته است. این روند در دیگر نمونه‌های نانو رس غنی شده با ۸٪ کربنات نیز مشاهده می‌شود.

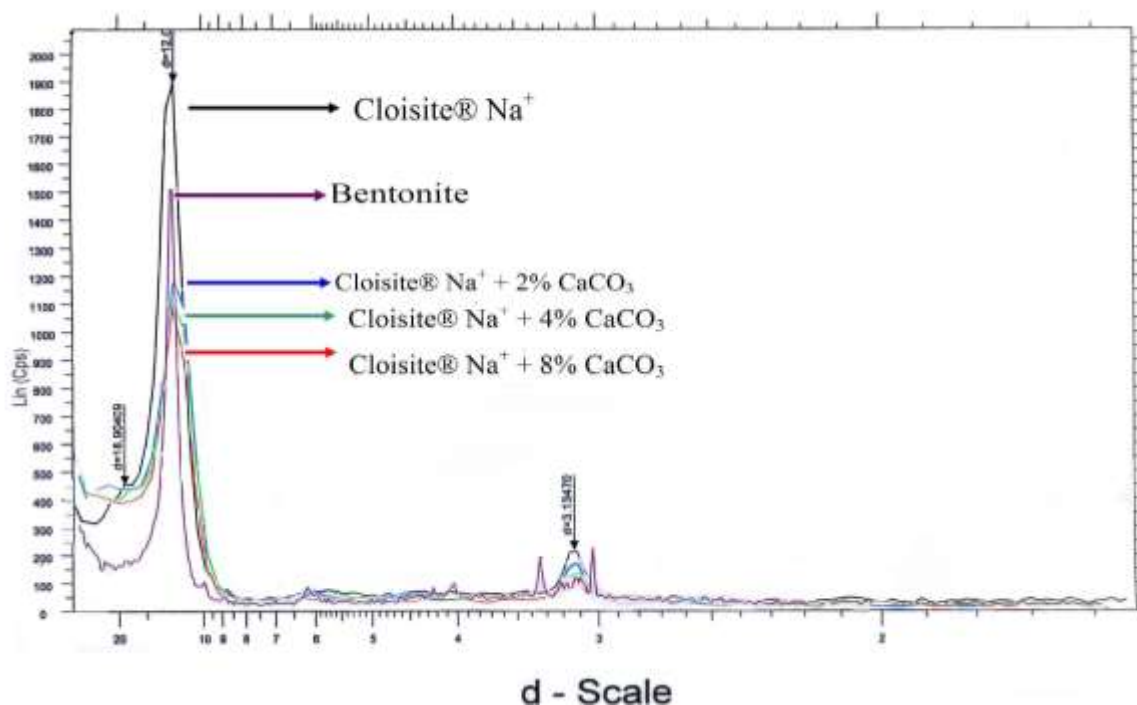
از سوی دیگر، پراش پرتو ایکس (XRD) یکی از روش‌هایی است که به طور گسترده برای شناسایی ریزساختاری کانی‌های خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجا که نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس نشان دهنده فاصله بین صفحات کانی‌های

نمونه‌ها شده که در نتیجه آن شدت قله اصلی و قله دوم کانی کاهش یافته است. قابل توجه است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تغییر موقعیت قله‌ها نشده است.

به منظور مقایسه تأثیر حضور آلاینده فلز سنگین بر ریزساختار دیگر نمونه‌های نانو رس، پراش پرتو ایکس دیگر نمونه‌های نانو رس نیز قبل و بعد از اندرکنش با آلودگی تهیه شد. نتایج آزمایش‌های تعیین پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلوزایت B<sub>۳۰</sub> و نانو رس SLB نیز با نتایج ارائه شده در خصوص میزان جذب و نگهداری آلاینده توسط نمونه‌ها که در بخش قبلی مقاله مورد بحث قرار گرفت انطباق مناسبی دارد. به نحوی که در نمونه نانو رس SLB حاوی غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده نیترات سرب، شدت قله اصلی به مقدار ۸۵۰ CpS کاهش یافته و در نمونه کلوزایت B<sub>۳۰</sub> حاوی غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده نیترات سرب نیز شدت قله اصلی به مقدار ۶۵۰ CpS کاهش یافته است. قابل ذکر است در نمونه‌های نانو رس افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تغییر موقعیت قله‌ها نشده است و تنها بر روی شدت قله تأثیر ایجاد کرده است.

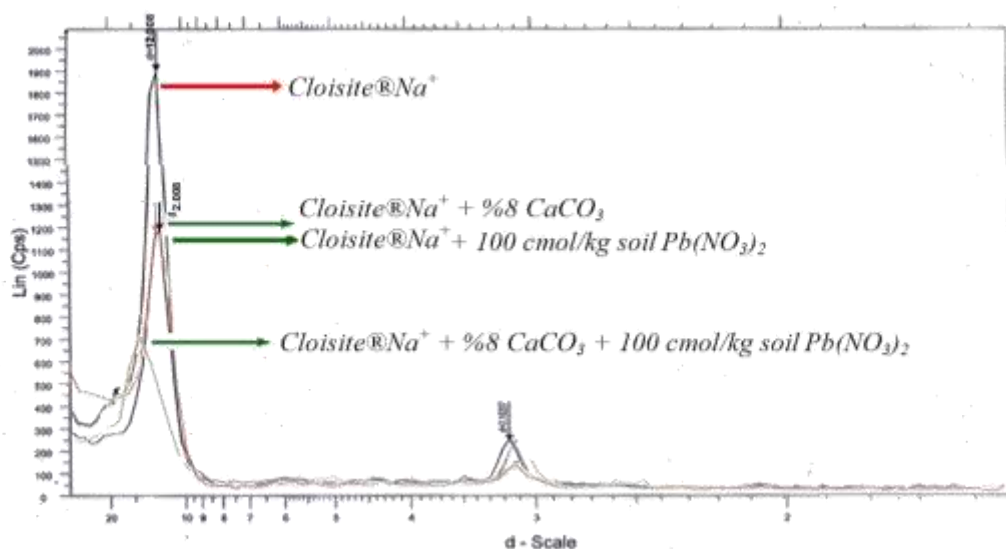
موریلونیت در نمونه بنتونیت نسبت به نانو رس کلوزایت Na<sup>+</sup> مقدار کمتری را نشان می‌دهد، این در حالی است که در نمونه نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup> غنی شده با ۰.۸٪ کربنات، شدت قله اصلی مونتموریلونیت کم‌تر از نمونه رسی بنتونیت است.

شکل (۱۴) نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس برای نمونه کلوزایت Na<sup>+</sup> و کلوزایت Na<sup>+</sup> غنی شده با ۰.۸٪ کربنات قبل از اندرکنش با آلودگی و نمونه‌های نانورس حاوی غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده نیترات سرب را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل با افزایش غلظت آلاینده سرب، شدت قله اصلی (مونتموریلونیت) در نمونه نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup> از ۱۹۰۰ CpS به ۱۱۵۰ CpS کاهش یافته، ضمن آنکه شدت قله دوم مونتموریلونیت دچار کاهش محسوسی شده است. همچنین در نمونه کلوزایت Na<sup>+</sup> غنی شده با ۰.۸٪ کربنات و حاوی غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده نیترات، شدت قله اصلی به مقدار ۵۰۰ CpS کاهش یافته است. این موضوع تایید کننده این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در



شکل ۱۳- تغییرات شدت و موقعیت قله اصلی مونتموریلونیت در نمونه رسی بنتونیت و نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup> فاقد کربنات و غنی شده با درصدهای مختلف کربنات

Figure 13. Variations of intensity and position of the main nano-montmorillonite's peak in the bentonite and Cloisite@Na<sup>+</sup> nanoclay samples enriched with different percentage of carbonate



شکل ۱۴- تغییرات شدت و موقعیت قله اصلی مونت‌موریلونیت در نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  فاقد کربنات و غنی شده با ۸٪ کربنات ناشی از افزایش غلظت آلاینده سرب

Figure 14. Variations of intensity and position of the main nano-montmorillonite's peak in Cloisite® $\text{Na}^+$  nanoclay and nanoclay enriched with 8% of carbonate as a result of increasing lead concentration.

#### نتیجه گیری

نگهداری آلودگی بیشتری دارند لیکن وجود درصدهای کربنات تا ۴٪ می‌تواند مقدار قابلیت نگهداری آلودگی توسط خاک را به میزان قابل توجهی افزایش دهد. به طوری که نمونه کائولینیت که اصولاً دارای سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی کوچکی است، با داشتن ۴٪ کربنات، از نمونه کلوزایت ۳۰B قابلیت نگهداری آلودگی بیشتری داشته است. (د) نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس با نتایج قابلیت نگهداری آلاینده سرب توسط نانو رس‌های مورد مطالعه انطباق مناسبی دارد و با حضور آلاینده فلز سنگین و تشکیل ساختار مجتمع از شدت قله‌های اصلی کانی رسی نمونه‌ها کاسته می‌شود. (ر) به طور کلی ترتیب قابلیت نگهداری آلاینده توسط کلیه نمونه‌ها به شرح زیر است:

$\text{SLB} + \%8 \text{ CaCO}_3 > \text{Cloisite}@\text{Na}^+ + \%8 \text{ CaCO}_3 > \text{Cloisite}@\text{30B} + \%8 \text{ CaCO}_3 > \text{Bentonite} > \text{SLB} \geq \text{Cloisite}@\text{Na}^+ > \text{Kaolinite} > \text{Cloisite}@\text{30B}$

#### سپاسگزاری

مولفین این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه بوعلی سینا و دانشگاه هرمزگان برای تهیه

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده، نتایج اخذ شده در این تحقیق را می‌توان به شرح ذیل خلاصه نمود: الف) ترتیب تأثیر عوامل حضور کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه در قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه را می‌توان بر اساس سری {کربنات} < ظرفیت تبادل کاتیونی > سطح ویژه { بیان نمود. ب) در حالی که در میان سه عامل تأثیرگذار بر قابلیت نگهداری، سطح ویژه کم‌ترین نقش را ایفا می‌کند، اما این عامل نیز به نوبه خود نقش بسزایی در قابلیت نگهداری آلاینده ایفا می‌کند. پ) کربنات تمایل بیشتری در نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در مقایسه با نگهداری آلاینده فلز سنگین مس دارد. با افزایش درصد کربنات، نرخ رشد قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب بیش از فلز سنگین مس است. ت) معمولاً در pH های بزرگ‌تر از ۵، فاز کربناتی بر روند نگهداشت آلودگی تأثیر ویژه‌ای می‌گذارد. ث) به ازای هر درصد کربنات، قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب و مس به ترتیب حدود  $0.5 \pm 0.5 \text{ cmol/kg-soil}$  و

$2.0 \pm 0.5 \text{ cmol/kg-soil}$  افزایش یافته است. ج) اگرچه نمونه‌های نانو رس بواسطه داشتن سطح ویژه بیشتر، قابلیت

7. Ouhadi, V.R., Goodarzi, A.R., Sedighi, M., 2003. "Relationship between mineral type and sorption characteristics of soil liner of Hamedan Landfill", Proceedings of the 2nd International Symposium on Contaminated Sediments, ASTM: Characterization, pp. 1-8.
8. Luckham, P. F., Rossi, S., 1999. "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Adv. Colloids Interface Sci.* 82, pp. 43-92.
9. Günister, E., İşçi, S., Alemdar, A., Güngör, N., 2004. "The modification of rheologic properties of clays with". PVA effect, *Mater. Sci.* 27, pp. 101-106.
10. Yarlagaadda, P.S., Matsumoto, M.R., Van Benschoten, J.E., Kathuria A., 1995. "Characteristics of heavy metals in contaminated soils", *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, Vol. 121, No. 4, pp.276-286.
11. Yong, R.N., Phadangchewit, Y., 1993. "pH Influence on Selectivity and Retention of Heavy Metals in Some Clay Soils", *Can. Geotech. J.*, 30, pp. 821-833.
12. Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M., 2005. "Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent". *Desalination* 185; pp. 391-397.
13. Bergaya, F., Lagaly, G., 2007. "General Introduction: Clays", *Clay Minerals, and Clay Science, Handbook of Clay Science*, pp 1- 18.
14. Mitchell, I. V., 2005. "Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications". Elsevier Applied Science.

بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر نمایند. همچنین مولفین این مقاله از حمایت "ستاد ویژه توسعه فناوری نانو" که امکان انجام مناسب تر و عمیق تر این تحقیق را فراهم آورد تشکر می نمایند.

## Reference

1. Ouhadi, V.R., Amiri, M., 2012. "Capability of nano clays for environmental contaminant adsorption with specific attention to the heavy metal retention", 9<sup>th</sup> International Congress on Civil Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Sevim, I. F., Güner, G., 2005. "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", *Progress in Organic Coatings*. 54 (1), pp. 28-33.
3. Papp, S. and Dékány, I., 2003. "Stabilization of palladium nanoparticles by polymers and layer silicates", *Colloid Polym. Sci.*, 281, 727.
4. Lines, M. G., 2008. "Nanomaterials for practical functional uses", *Focus on Powder Coatings*, (2), pp 1-3.
5. Ouhadi, V. R., 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*, 45, pp. 631-642.
6. Kónya1, 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*, 79, 537-543.

- contaminants”, *Engineering Geology* 85, pp. 102–110.
23. McLaren, R.G., Swift, R.S., Williams, J.G., 1981. “The adsorption of copper by soil minerals at low equilibrium solution concentrations”. *Journal of Soil Science* 32, pp. 247–256.
  24. Ouhadi, V.R., Amiri, M., 2012. “Segregation of bentonite components in order to achieve nano montmorillonite”, *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 20, 4, pp. 677-684.
  25. American Society for Testing and Materials, 1992. “ASTM, 1992 American Society for Testing and Materials, ASTM”, *Annual Book of ASTM Standards*, P.A., Philadelphia V.4, 08.
  26. 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.
  27. Hesse, P. R., 1971, “A textbook of soil chemical analysis”, William Clowes and Sons, 519p.
  28. Eltantawy and Arnold, I.N. Eltantawy and Arnold, P.W., 1973, “Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays”, *Soil Sci.* 24, pp. 232–238.
  29. 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.
  30. Ouhadi. V.R., Yong. R.N., 2003. “Experimental and theoretical evaluation of impact of clay
  15. Glen. E. F, Guozhong. C, 2005. “Environmental Applications of Nanomaterials Synthesis, Sorbents and Sensors”, Imperial College Press, 2007, pp.507.
  16. Ouhadi, V.R., Amiri, M., 2011. “Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant”, *Amirkabir J. of Civil Eng.*, 42, 3, pp. 29-36.
  17. Krishna B. G., Gupta, S. S., 2008. “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science* 140, pp. 114–131.
  18. Ukrit, S., Tzu-Huan, P., Jia-Hong, K., Chien-Hsing, L., 2016. “Thermal treatment of soil co-contaminated with lube oil and heavy metals in a low-temperature two-stage fluidized bed incinerator”. *Applied Thermal Engineering*, 93, pp. 131-138.
  19. Yong, R. N., 2000. “Geo-environmental engineering, contaminated soils”, pollutant fate and mitigation. p. 362.
  20. Yong, R. N., Galvez-Cloutier, R., Phadangchewit, Y., 1993. “Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soils”. *Can. Geotech. J.*, 30, pp. 834-847.
  21. Ouhadi. V.R., Amiri. M., 2014. “Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in Geo-Environmental Projects”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, pp. 78–87.
  22. Ouhadi. V.R., Yong. R.N., Sedighi, M., 2006. “Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal



contaminated soils under water inundation conditions”. Journal of Hazardous Materials, pp. 445–452.

microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis”. Elsevier Appl. Clay Sci. J. 23. pp. 141-148.

31. Miriam, M., 2015. “Mobilization of heavy metals from urban