

Impact of Heavy Metal Contaminants of Lead and Zinc on the Physical and Microstructure of Kaolinite

V. R. Ouhadi, F. Rafiee

Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamadan
Email: vahidouhadi@yahoo.ca

(Received: 15/4/2008, in revised form: 22/10/2008)

Abstract: Kaolinite is non-sensitive, low swelling clay with high chemical resistance and high workability. It is commonly found as a major fraction of clay liner in waste disposal sites. These clay liners are usually exposed to different concentrations of heavy metals. Even though there are several researches focusing on the interaction process of kaolinite and heavy metal contaminations, there are only few researches have been conducted to evaluate the influence of pore fluid properties on the microstructure of clayey soils. Therefore, the aim of this research is to investigate the impact of kaolinite and heavy metal interactions on the microstructure of kaolinite. For this purpose, kaolinite soil were laboratory contaminated with different concentrations of lead and zinc nitrates. Then, with performance of a series of physical and microstructural analysis, the change on the behaviour of contaminated kaolinite is assessed. The result of atterberg limits tests as physical experiment shows that with an increase on the concentration of heavy metal contamination, a decrease on the liquid limit happens. Furthermore, in the presence of high concentrations of zinc and lead ions, due to the formation of flocculated structure and retention of water in macropores of soil, the rate of reduction on the liquid limit decreases. The results of SEM micrograph and the variations on the intensity of the XRD peaks confirm the noticeable change on the microstructure of kaolinite.

Keywords: *Microstructural properties; Liquid Limit; Kaolinite, Pore fluid; SEM micrograph, XRD.*



تأثیر حضور آلاینده‌های فلزی سنگین سرب و روی در آب حفره‌ای، بر سرشتی‌های فیزیکی و ریزساختاری کائولینیت

وحید رضا اوحدی، فهیمه رفیعی

دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده مهندسی، گروه عمران، همدان
پست الکترونیکی: vahido@basu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۷/۱/۲۷، نسخه نهایی: ۸۷/۷/۱)

چکیده: کائولینیت، به عنوان خاک با حساسیت و قابلیت تورم‌پذیری بسیار کم و مقاومت شیمیایی و کارایی بالا، همراه با دیگر عناصر خاک در بستر مراکز دفن زباله‌های شهری و صنعتی، کاربرد دارد. اینگونه مراکز در معرض آلاینده‌های گوناگون هستند. از این‌رو، بررسی چگونگی و تأثیر برهمکنش کائولینیت و آلودگی ضروری به نظر می‌رسد. در بررسی‌های گذشته، ارزیابی تأثیر تغییر ویژگی‌های شاره‌های نفوذی بر سرشتی‌های فیزیکی از دیدگاه ریزساختاری، کمتر بررسی شده‌است. بر این اساس در این مقاله، فرایند برهمکنش کائولینیت و آلاینده‌های فلزات سنگین بر ریزساختار کانی کائولینیت مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین تلاش شده است تا ارتباط کیفی موثری بین میزان تغییر سرشتی‌های فیزیکی- شیمیایی شاره‌ روزه‌ای و تأثیر آن بر ویژگی‌های فیزیکی ریزساختار خاک کائولینیت ارائه شود. بدین منظور، خاک رسی کائولینیت به طور مصنوعی و در شرایط آزمایشگاهی با دو آلاینده فلزی سرب و روی و نیز کاتیون تک ظرفیتی سدیم، آلوده شده است. سپس با آزمایش‌های فیزیکی و بررسی‌های ریزساختاری، تغییر رفتار خاک مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حدود آتربرگ به عنوان شاخص فیزیکی خاک‌ها نشان می‌دهد که با افزایش تراکم‌های آلاینده، حد روانی کاهش می‌یابد. در حضور تراکم‌های بالای کاتیون‌های دو ظرفیتی روی و سرب، به ترتیب، به دلیل شکل‌گیری ساختار لخته‌ای و انباشت آب در روزه‌های ایجاد شده، نرخ کاهش حد روانی کمتر است. نتایج تصاویر SEM و میزان تغییرات شدت قله پراش پرتو X نیز تغییر ساختار در ریزبافت خاک و تشکیل ساختار لخته‌ای را تایید می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: سرشتی‌های ریزساختاری، حد روانی، کائولینیت، شاره روزه‌ای، SEM، XRD

مقدمه

است [۱ تا ۶]. رابطه بین سرشتی‌های فیزیکی- مکانیکی خاک، ساختار و چگونگی آرایش ذرات، را می‌توان به صورت زیر ارائه کرد [۷، ۸]:

در ساختار لخته‌ای و با فرض یکسان بودن حفره‌ها، مقاومت و تراوایی نسبت به ساختار پراکنده، بیشتر، و قابلیت

ویژگی‌های مهندسی خاک‌های رسی از جمله مقاومت برشی، تورم، انقباض، تراکم‌پذیری، و نفوذپذیری، تابعی از نوع کانی، ساختار شیمیایی اجزای تشکیل دهنده، مشخصات آب حفره‌ای، بافت، نحوه قرارگیری ذرات و عوامل زیست محیطی

خاک، از اثرهای واکنش محدود و جذب محدود یون‌های فلزی از این کانی رسی استفاده می‌شود [۱۲ تا ۱۴]. قابلیت تورمی کم کائولینیت و حساسیت کم به خشک شدن، این نوع خاک را به عنوان مصالح پوشش سطحی، مطلوب می‌سازد [۱۴]. کائولینیت مورد استفاده در این کار پژوهشی، به‌صورت پودر سفید مایل به شیری رنگ بود که از منطقه زنوز تبریز جمع‌آوری شد، و تحت عنوان کائولینیت سوپر شناخته شده است.

برای شناسایی خاک، ویژگی‌های فیزیکی آن، بر اساس روش استاندارد ASTM [۱۵] تعیین شد. ویژگی‌های شیمیایی نیز، بر پایه روش‌های ارائه شده در دستورکار آزمایش‌های مرکز تحقیقات ژئوتکنیک دانشگاه مگ‌گیل^۱ تعیین شده‌اند. بر اساس آزمایش‌های انجام شده، ویژگی‌های مهندسی و رفتاری کائولینیت مورد استفاده مطابق جدول ۱ بوده‌اند.

در آزمایش‌های تعیین حدود آتبرگ، به منظور بررسی اثر حضور و غلظت آلاینده‌های فلزی سنگین در شارۀ منفذی بر ویژگی‌های حد روانی و خمیری کائولینیت، به جای آب مقطر از الکترولیت‌های حاوی فلزات سنگین نیترات سرب، نیترات روی، و نیترات سدیم، در غلظت‌های ۰/۰۵ تا ۰/۱ مولار استفاده شد. نمونه‌ها پیش از آزمایش، حدود ۴۸ ساعت در معرض الکترولیت مورد نظر بودند، و سپس آزمایش مورد نظر روی آنها انجام گرفت.

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی- رفتاری خاک کائولینیت مورد استفاده.

مقدار اندازه‌گیری شده	مشخصه مورد ارزیابی	مقدار اندازه‌گیری شده	مشخصه مورد ارزیابی
۴	Carbonate content %	ML - CL	Soil Classification
۹/۰۵	pH (1:10; soil:water)	۱/۹۶	γ_{dmax} (ton/m ³)
۰/۱۵	EC (dS/m) (1:10; soil:water)	۲/۷۵	Gs
۶۱	Surface area (m ² /kg . 10 ⁻³)	۱۷/۵	W _{Opt} %
۱۱/۴۳	CEC (cmol/kg soil)	۳۶/۸	LL (%)
کائولینیت- کوارتز- کلسیت	XRD آنالیز	۲۴/۴	PI (%)

تراکم‌پذیری، کمتر است. مقاومت بیشتر و تراکم‌پذیری کمتر در ساختار لخته‌ای، به دلیل نیروی جاذبه بیشتر بین ذرات و در نتیجه عدم امکان جابه‌جایی آنها است. تراوایی بیشتر در این حالت نیز به دلیل وجود مسیرهای بزرگتر شکل گرفته برای عبور جریان است [۹].

بررسی‌ها نشان داد که رفتار مهندسی خاک‌های رسی، تحت تاثیر همزمان عوامل و نیروهای فیزیکی- شیمیایی بین ذره‌ای و نیز عوامل مکانیکی قرار دارد [۴]. نیروی دافعه لایه دوگانه و نیروی واندروالسی، دو عامل بسیار مهم و تعیین کننده در رفتار خاک‌های رسی هستند [۴ و ۱۰]. موضوع بررسی تغییر رفتار مصالح خاکی، به علت نیروهای ایجاد شده از تغییر در ویژگی‌های تهنشت شیرابه، یکی از مهمترین نکات در استفاده از مصالح رسی به عنوان نگهدارنده‌های آلودگی محسوب می‌شود [۱۱]. از این رو شناخت کانی‌ها، ویژگی‌های آب حفره- ای خاک، و نیز تغییر ساختار و بافت خاک ناشی از این ترکیب- ها، برای تحلیل و بررسی رفتار مهندسی خاک‌ها، نقش به سزایی خواهد داشت. در این راستا، استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و بررسی عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM)، از روش‌های بسیار متداول در تعیین ریزساختار خاک، است. اینگونه بررسی‌ها، در تشخیص نوع کانی و نیز تغییر ساختار خاک در اثر تغییر مشخصات شارۀ منفذی، حائز اهمیت خواهد بود [۹].

علیرغم بررسی‌های گسترده‌ای که در فرایند برهم‌کنش خاک و آلودگی انجام شده‌است، نگرش این فرایند از دیدگاه ریزساختاری کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به اهمیت تاثیر ریزساختار خاک بر انتقال آلودگی در خاک‌های رسی، در این مقاله بررسی کیفی و کمی تاثیر تغییر سرشتی- های شارۀ منفذی و حضور آلاینده‌های فلز سنگین بر ویژگی- های فیزیکی و ریزساختاری کائولینیت، به عنوان هدف اصلی انتخاب شده است.

روش‌های به کار گرفته در این کار پژوهشی

با توجه به ویژگی‌های خاص کائولینیت، کاربرد آن همراه با عناصر دیگر خاک در پایداری ستون‌های خاکی، حائز اهمیت است [۱۲]. از آنجا که کائولینیت کمترین میزان واکنش را در میان کانی‌های رسی داراست، معمولاً در بررسی‌های رفتار

قرارگیری ذرات و در نتیجه تغییر در اندازه و نحوه توزیع حفره‌های در خاک می‌شود، به‌طوریکه این سازوکار، کنترل کننده، تغییرات درصد رطوبت در حدود آتربرگ است [۱۶]. نیروهای بین ذره‌ای نیز در تعیین و برآورد حد روانی نقش برجسته‌ای دارد [۱۶].

در جدول ۲، نتایج اندازه‌گیری حدود روانی و خمیری کائولینیت، در غلظت‌های مختلف نیتراهای سدیم، روی، و سرب ارائه شده است. درصد رطوبت در غلظت‌های مختلف، به صورت از نسبت وزن شاره منفذی (آب + نمک محلول)، به وزن خاک خشک تعریف شد. نمودار تغییرات حد روانی با افزایش غلظت الکترولیت در شکل ۱ نشان داده شده است.

چنانکه در شکل ۱ دیده می‌شود، افت حد روانی در مورد کاتیون تک ظرفیتی سدیم نسبت به دو فلز سنگین سرب و روی، بیشتر است. بررسی‌های یانگ و وارکنتین [۱۶] نیز، با استفاده از داده‌های حد روانی کائولینیت اشباع با کاتیون‌های متفاوت، نشان داد که کائولینیت اشباع شده با کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی، به واسطه تاثیر کاتیون بر نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین لبه‌های با بار مثبت و سطوح با بار منفی، منجر به شکل‌گیری ساختار لخته‌ای می‌شود. این ساختار درهم، به دلیل نگهداری مقدار آب زیاد در حفره‌های بزرگ واحد ساختاری، حد روانی بیشتری در خاک نتیجه می‌دهد. اشباع کائولینیت با کاتیون تک ظرفیتی، مانند سدیم، موجب کاهش تشکیل ساختار درهم (لبه به وجه (E-F)) شده و در نتیجه، میزان حفره‌ها کمتر و در نهایت حد روانی کاهش می‌یابد.

جدول ۲ مقادیر حدود آتربرگ کائولینیت در غلظت‌های مختلف الکترولیت‌های حاوی فلزات سنگین و سدیم.

نوع کاتیون	حدود آتربرگ	غلظت الکترولیت (mol/L)				
		0.005	0.01	0.1	0.5	1.0
Na ⁺	LL	36.27	36.23	36.05	34.6	33.7
	PL	25.07	26.33	24.75	23.3	22.8
	PI	11.2	9.9	11.9	11.3	10.9
Pb ²⁺	LL	36.3	36.9	36.28	35.5	34.1
	PL	25.8	25.3	25.28	25.5	25.6
	PI	10.5	11.6	11	10	8.5
Zn ²⁺	LL	36.5	36.8	37.75	36.8	35.9
	PL	26.2	28.05	25.8	26	24.8
	PI	10.3	8.75	12.4	10.8	11.1

ساختار و بافت خاک‌های رسی را می‌توان با مشاهده مستقیم و یا با عکس‌برداری با میکروسکوپ الکترونی، مورد بررسی قرار داد. نمونه‌هایی از کائولینیت در غلظت‌های مختلف فلزات سنگین سرب، روی، و کاتیون تک ظرفیتی سدیم را برای بررسی میکروسکوپ الکترونی به روش ارائه شده آماده کردیم. این نمونه‌ها را در محلول تعلیق خاک و الکترولیت به نسبت ۱ به ۱۰ کاملاً هم‌زده و به مدت ۴۸ ساعت نگهداری کردیم. پس از این مرحله، این گل روان در مجموعه‌ای از لوله‌های پلاستیک فشرد که قابلیت سوار شدن روی هم را داشتند، ریختیم تا تنشی به بزرگی ۲۵ کیلو پاسکال تحکیم شود. پس از اتمام مرحله تحکیم، نمونه‌ها از لوله‌ها خارج و در دمای هوا، قرار داده شدند تا خشک شود. سپس نمونه‌ها به قطعات مناسب برش داده شدند و با وسیله‌ای نوک تیز و بسیار ظریف از سطح هر نمونه صیقل داده شد تا به صورت سطح مناسبی برای عکس‌برداری با میکروسکوپ الکترونی، حاصل شود. نمونه‌های آماده شده، با میکروسکوپ الکترونی مدل JEOL-JSM 840، دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا، مورد بررسی و عکسبرداری قرار گرفتند.

برای بررسی اثر غلظت الکترولیت بر ویژگی‌های ریزساختاری، از نتایج XRD نیز می‌توان استفاده کرد. بدین منظور از آلاینده سرب در غلظت‌های مختلف استفاده شد. نمونه‌ها به صورت خاک-آب-آلاینده تعلیقی در نسبت ۱:۵۰ تهیه شدند. سپس محصول تعلیقی به مدت ۱ دقیقه تکان داده شد تا کاملاً همگن شود. پس بعد از ۱۰ ثانیه چند قطره از این محلول خاک-الکترولیت روی لام ریخته، و پس از خشک شدن نمونه در هوای آزاد، با استفاده از پرتو ایکس مدل Bruker D8-Advanced، و نیز نرم‌افزارهای Evalو و DQuant، آنالیز کمی داده‌ها صورت گرفت.

بحث و بررسی

آزمایش‌های فیزیکی

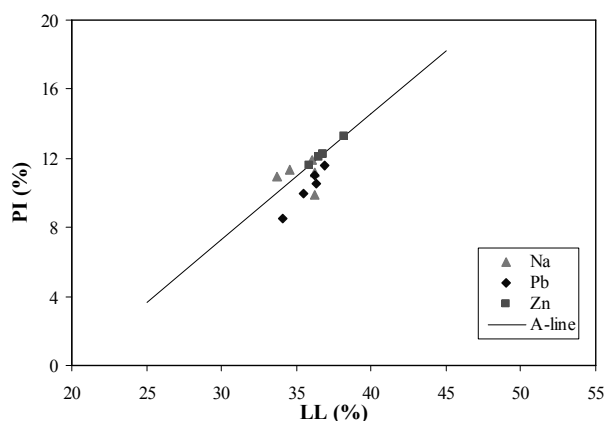
برای بررسی تاثیر تغییر شرایط شاره منفذی بر ویژگی‌های فیزیکی خاک، تغییرات حدود روانی و خمیری خاک مورد بررسی در غلظت‌های مختلف آلاینده، اندازه‌گیری شد. در نتیجه معلوم شد که حدود آتربرگ به عنوان یکی از اساسی-ترین مشخصه‌های فیزیکی خاک‌های رسی، به نحوه قرارگیری پولک‌های رسی و نوع ساختار خاک، وابسته است. تغییرات کاتیون‌های تبادلی و غلظت نمک، موجب تغییر در نحوه

A قرار دارند، به‌طوری‌که صرفاً نقاط با غلظت‌های بیش از ۰٫۱ مولار نیترات سدیم بالای خط قرار گرفته‌اند. در رده‌بندی مهندسی، نقاط با حد روانی کمتر از ۵۰ ($LL < 50$) که در بالا یا روی خط A قرار می‌گیرند، تحت عنوان خاک‌های CL یا رس‌های غیر آلی یا رس‌های ماسه دار با خاصیت خمیری کم طبقه‌بندی می‌شوند. همچنین نقاطی که در زیر خط A واقع می‌شوند ML یا لای غیر آلی، ماسه ریزدانه و یا رس با خاصیت خمیری کم، دسته‌بندی می‌شوند. نتایج ارائه شده در شکل ۲ نشان می‌دهد که خاک کائولینیت حاوی آلودگی در رده بین رس و یا رس لای‌دار و یا لای قرار می‌گیرد.

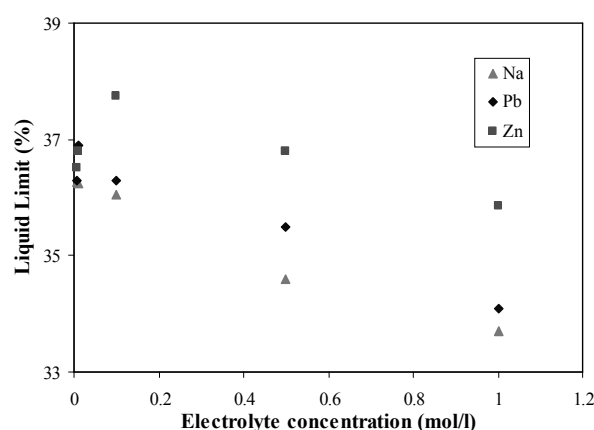
کائولینیت مخلوط شده با آب مقطر نیز در رده خاک‌های رس با خاصیت خمیری کم، CL یا ML طبقه‌بندی می‌شود. با افزایش غلظت نمک و تغییرات کم در حدود روانی و خمیری این خاک، به دلیل ایجاد خوشه‌های رسی تشکیل شده از اجتماع پولک‌های کائولینیت، رده‌بندی این خاک صرفاً تغییر جزئی کرده‌است و نسبت به تغییر ویژگی‌های آب حفره‌ای حساسیت محدودی داشته‌است.

عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM)

نتایج بررسی‌های فیزیکی نشان دهنده تاثیر ویژگی‌های شیمیایی شارء منفذی بر رفتار مهندسی خاک است. تغییر رفتار خاک می‌تواند ناشی از تغییر نیروی بین ذرات رس و در نتیجه تغییر نحوه قرارگیری و آرایش سطوح رسی باشد. از سوی دیگر، بافت خاک را می‌توان به صورت مستقیم با میکروسکوپ الکترونی ملاحظه کرد. قدرت بزرگ‌نمایی زیاد این دستگاه، امکان بررسی مستقیم نحوه قرارگیری پولک‌های رسی در کنار هم را فراهم می‌آورد.



شکل ۲ نمودار خمیری و نتایج حدود اتربرگ با الکترولیت‌های مختلف.



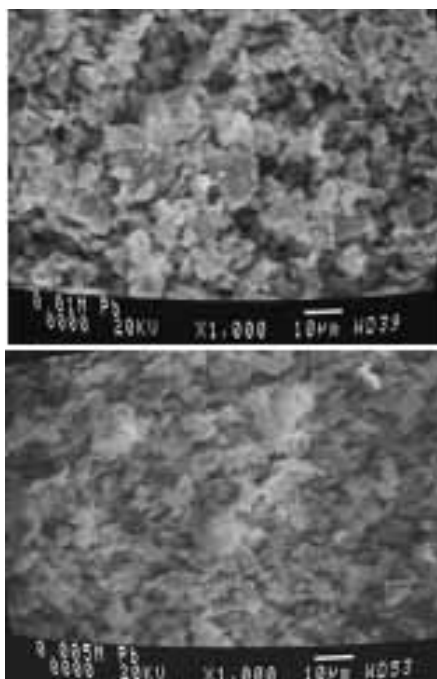
شکل ۳ تاثیر غلظت الکترولیت‌های مختلف بر حد روانی کائولینیت.

از سوی دیگر، تغییرات سطح مخصوص نیز بر ویژگی‌های فیزیکی خاک‌های رسی موثر است. به‌طوری‌که، در کانی‌های رسی با سطح مخصوص بیشتر، میزان آب مورد نیاز برای رسیدن به حد روانی، بیشتر است [۴، ۱۶ و ۱۷]. جذب آلاینده و شکل‌گیری ساختار لخته‌ای موجب کاهش سطح مخصوص و در نتیجه کاهش حد روانی می‌شود. همچنین، سریدهاران و همکارانش [۱۷] با بررسی حد روانی در خاک‌های کائولینیتی، به دلیل عدم وجود رابطه‌ای بین حد روانی و میزان کاتیون تک ظرفیتی سدیم تبدالی، نتیجه گرفتند که در این نوع خاک‌ها، حد روانی تابعی از ضخامت لایه دوگانه نیست.

در کائولینیت به دلیل کم بودن CEC و توانایی بسیار کم این خاک به جذب نمک و در نتیجه ایجاد ساختار لخته‌ای و تغییرات اندک در SSA، هر دو عامل فعالیت کمی دارند و به‌طور همزمان عمل می‌کنند، به‌طوری‌که در یک نمک خاص در غلظت‌های پایین، هیچیک از سازوکارها بر دیگری برتری ندارد. گرچه در برخی غلظت‌های کم، غلبه سازوکار اول و در نتیجه افزایش حد روانی، مشاهده می‌شود. در غلظت‌های زیاد، به دلیل وجود یون‌های بیشتر پیرامون پولک‌های رسی، سازوکار دوم غالب شده و حد روانی کاهش می‌یابد.

تفاوت در مقادیر حد روانی کائولینیت حاوی روی و سرب را نیز می‌توان به تشکیل ساختار خوشه‌ای و ایجاد حفره‌های بزرگ ساختاری بیشتر در حضور یون روی نسبت داد.

در شکل ۲، تغییرات دامنه خمیری نسبت به حد روانی (نمودار خمیری)، برای کائولینیت حاوی الکترولیت‌های مختلف ترسیم شده است. ملاحظه می‌شود که تقریباً تمامی نقاط به دست آمده، حدود اتربرگ روی خط A، و یا بیشتر پایین خط



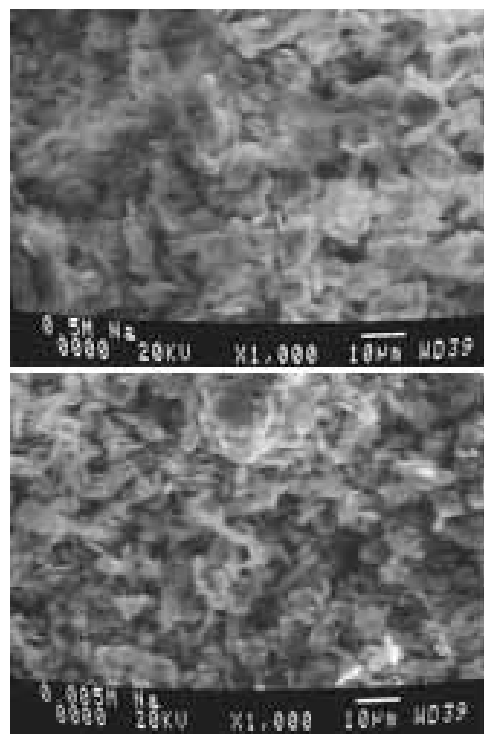
شکل ۴ نیمرخ عرضی نمونه کائولینیت با غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۱ مولار فلز سنگین سرب؛ بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر

نیروهای اصلی بین ذره‌ای در مورد کانی‌های رسی، بیشتر شامل نیروی دافعه لایه دوگانه و جاذبه واندروالسی بین پولک-هاست. با تغییر در ظرفیت و غلظت یون‌های موجود در شاره منفذی، مقدار نیروی جاذبه واندروالسی تقریباً ثابت می‌ماند [۱۱]. در حالی‌که با افزایش غلظت الکترولیت حاوی فلز سنگین، نیروهای دافعه لایه دوگانه کاهش می‌یابند. با کاهش نیروهای دافعه لایه دوگانه و ثابت ماندن نیروهای جاذبه واندروالسی، شرایطی فراهم می‌شود تا ذرات به حالت لخته درآیند. بنابراین، تغییر غلظت الکترولیت و فشرده شدن لایه دوگانه، موجب تغییر ساختار پولک‌ها و نحوه قرارگیری اجزاء خواهد شد.

با مقایسه غلظت‌های مختلف فلز سنگین روی (۰/۰۰۱)، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار)، مشابه با خاک در معرض سرب، شکل‌گیری ساختار خوشه‌ای قابل مشاهده است (شکل ۵). با افزایش غلظت الکترولیت و در اثر نگهداری بیشتر کاتیون Zn به وسیله خاک، نیروهای دافعه کمتر، و با نزدیک شدن پولک‌های رسی به یکدیگر، حفره‌های بزرگ‌ساختاری مشاهده می‌شود. به‌طوری‌که در اثر افزایش غلظت، ضخامت لایه دوگانه کاهش یافته و ساختار خوشه‌ای با منفذهای بزرگ‌تر ایجاد شده‌است. از این‌رو حفره‌های بزرگ‌ساختاری بیشتری در غلظت‌های بالاتر فلز سنگین روی در مقایسه با غلظت‌های مشابه سرب ملاحظه می‌شود.

برای بررسی تغییر ساختار ایجاد شده در خاک، نمونه‌هایی از کائولینیت به روش توضیح داده شده تهیه شدند و بافت خاک، با عکسبرداری با میکروسکوپ الکترونی مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ها شامل تعلیق‌هایی از کائولینیت با الکترولیت‌های حاوی فلزات سنگین سرب، روی، و کاتیون تک ظرفیتی سدیم در غلظت‌های مختلف ۰/۰۰۱ تا ۰/۵ مولار بوده است.

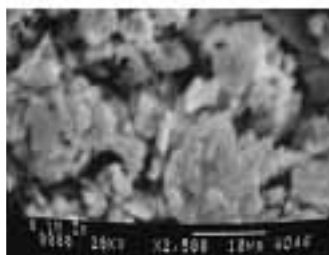
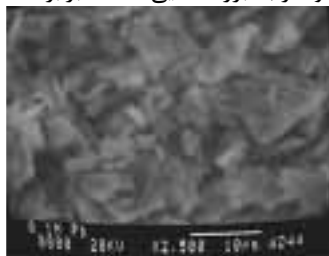
در شکل ۳ نیمرخ عرضی نمونه همراه با الکترولیت حاوی ۰/۰۵ و ۰/۵ مولار نیترات سدیم با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر نشان داده شده‌اند. در حضور کاتیون قلیائی تک‌ظرفیتی سدیم، قرارگیری پولک‌ها بیشتر به صورت جدا از هم و پراکنده است. از سوی دیگر، بافت خاک کائولینیت با الکترولیت‌های حاوی فلزات سنگین سرب، در شکل ۴، شکل‌گیری ساختار لخته‌ای (لانه زنبوری) را نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سرب، تشکیل این ساختار افزایش می‌یابد. وجود کاتیون دوظرفیتی سرب و جذب آن در لایه استرن پولک رسی، سبب کاهش پتانسیل سطحی رسی و تشکیل خوشه‌های کائولینیتی در غلظت ۰/۰۱ مولار نیترات سرب شده است. به بیان دیگر تشکیل ساختار خوشه‌ای نیز در این نمونه‌ها با افزایش غلظت سرب، قابل مشاهده است. به‌طوری‌که با افزایش ساختار لخته-ای، حفره‌های بین ساختاری نیز افزایش می‌یابد.



شکل ۳ نیمرخ عرضی نمونه کائولینیت با غلظت‌های ۰/۰۰۵ و ۰/۵ مولار کاتیون تک ظرفیتی سدیم؛ بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر.



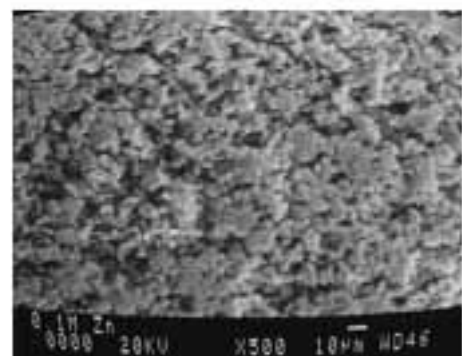
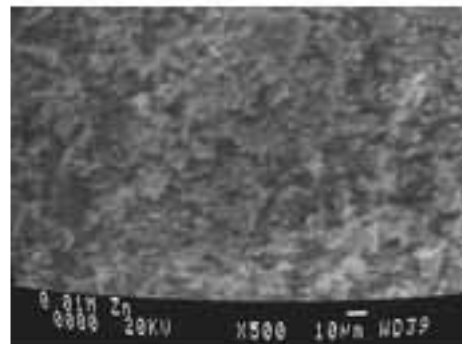
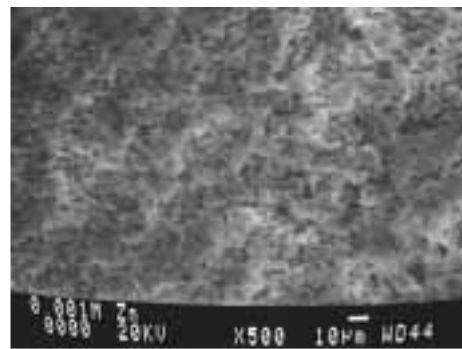
شکل ۶ نیمرخ عرضی نمونه کاتولینیت با غلظت‌های ۰/۰۰۱ مولار فلز سنگین روی و سرب؛ بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰ برابر



شکل ۷ نیمرخ عرضی نمونه کاتولینیت با غلظت‌های ۰/۱ مولار فلز سنگین روی و سرب؛ بزرگ‌نمایی ۲۵۰۰ برابر.

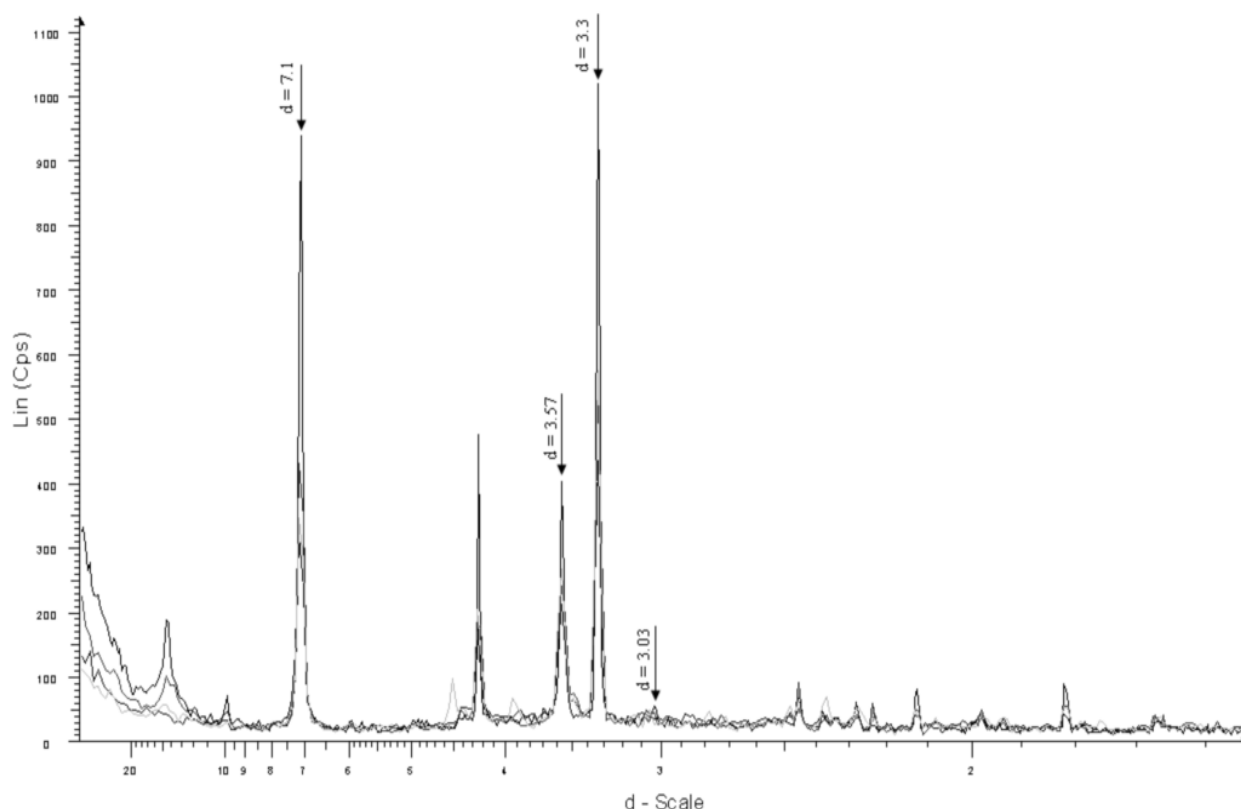
دستاوردهای XRD

از آنجا که موقعیت قله پراش پرتو ایکس در نتایج XRD تا حدودی نشان دهنده فاصله بین صفحات اصلی کانی‌های رسی است، بنابراین تغییر شرایط ریزساختاری خواهد بود [۱۸]. از این‌رو، به منظور ارزیابی کامل‌تر تأثیر حضور الکترولیت حاوی آلاینده فلز سنگین بر ریزساختار کاتولینیت، از XRD استفاده شد. در شکل ۸، نتایج طیف پرتو ایکس کانی کاتولینیت حاوی درصد‌های مختلف آلاینده سرب ارائه شده است. مکان قله اصلی و دوم کانی کاتولینیت، و نیز قله کوارتز و کلسیت با علامت روی منحنی پرتو ایکس مشاهده می‌شود. در شکل ۹ نیز تغییرات شدت قله اصلی ($7/1 \text{ \AA}$) در کانی کاتولینیت ناشی از افزایش غلظت آلاینده سرب، از شکل ۸ استخراج و به صورت منحنی نمایش داده شده است.

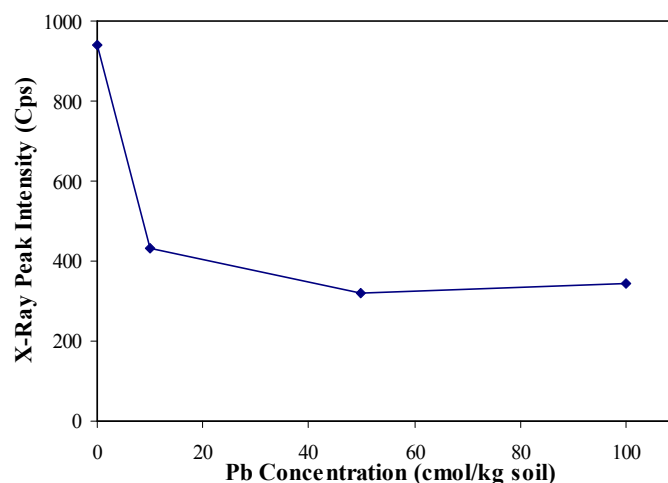


شکل ۵ نیمرخ عرضی نمونه کاتولینیت با غلظت‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار فلز سنگین روی؛ بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر

مقایسه غلظت‌های مشابه از دو فلز سنگین سرب و روی نشان می‌دهد که در غلظت‌های کم، تفاوت ساختاری قابل ملاحظه‌ای در کاتولینیت آلوده شده مشاهده نمی‌شود (شکل ۶). با افزایش غلظت، ساختار مجتمع (با پیوندهای گوشه به گوشه یا E-E) و ساختار خوشه‌ای بیشتری شکل می‌گیرد که میزان شکل‌گیری این ساختار در خاک آلوده شده با روی، بیشتر است (شکل ۷). تأثیر بیشتر روی موجود در شاره منفذی بر تغییر بافت خاک، بنابر نتایج ارائه شده در بخش بررسی فیزیکی (حد روانی) است. به بیان دیگر با وجود حفره‌های بین خوشه‌های بزرگ‌تر، تمایل خاک برای نگهداری آب بیشتر و حد روانی نیز بیشتر است (شکل ۱). بنابراین، در خاک کاتولینیت آلوده به روی، نسبت منفذها، تراکم‌پذیری، و نفوذپذیری بیشتری انتظار می‌رود.



شکل ۸ طیف پرتو ایکس کانی کائولینیت حاوی درصدهای مختلف الکترولیت سرب.



شکل ۹ تغییرات شدت قله اصلی (Å ۷/۱) در کانی کائولینیت ناشی از افزایش غلظت آلاینده سرب

ساختار، شدت قله اصلی کائولینیت $d(001) = 7.1 \text{ Å}$ و حتی شدت قله دوم $d(002) = 3.57 \text{ Å}$ کانی کائولینیت کاهش یافته است.

نتایج ارائه شده در شکل‌های ۸ و ۹ تایید می‌کند که افزایش غلظت آلاینده فلزی در شارء منفذی موجب نزدیک شدن پولک‌های رسی به یکدیگر و کم شدن فاصله بین پولک‌ها (تشکیل ساختار لخته‌ای) شده است. به واسطه تشکیل این

رابطه مستقیم تاثیر تغییر در ریزساختار در رفتار درشت‌ساختار خاک است.

مراجع

- [1] Bolt, G.H., 1956., "Physico-chemical analysis of the compressibility of pure clays", *Geotechnique* 6, No. 2: 86-93.
- [2] Mesri, G., Olson, R.E., 1971., "Consolidation characteristics of montmorillonite", *Geotechnique* 21, No. 4: 341-352.
- [3] Brandl, H., 1992., "Mineral liners for hazardous waste contaminants", *Geotechnique* 42, No. 1: 57-65.
- [4] Srivastava P., Singh B., Angove M., 2005., "Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 290, Issue 1, 1 pp. 28-38.
- [5] Yong R. N., Mulligan C. N., 2004., "Natural attenuation of contaminants in soils", CRC Press, New York: 319.
- [6] Ouhadi V.R., Yong R.N., Sedighi M., 2006., "Influence of heavy metal contaminants at variable pH regimes on rheological behaviour of bentonite", *Applied Clay Science* 32: 217-231.
- [7] Sridharan A., Jayadeva M.S., 1982., "Double layer theory and compressibility of clays", *Geotechnique* 32: 133-144.
- [8] Pusch R., Schomburg J., 1999., "Impact of microstructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay", *Engineering Geology* 54: 167-172.
- [9] Egloffstein T.A., 2001., "Natural bentonite – influence of ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonite used in GCLs", *J. Geotextiles and Geomembranes*, No. 19: 427-444.
- [10] Andreola F., Castellini E., Lusvardi G., Menabue L., Romagnoli M., 2007., "Release of ions from kaolinite dispersed in deflocculant solutions", *Applied Clay Science*, Volume 36, Issue 4, :271-278.
- [11] Yong R.N., 2000., "Geoenvironmental engineering, contaminated soils", pollutant fate and mitigation. CRC Press.
- [12] Miranda-Trevino J.C., Coles C.A., 2003., "Kaolinite properties", Structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science* 23: 133-139.

از دیگر نکات قابل مشاهده در نتایج بالا، افت شدت قله وابسته به کلسیت ($d = ۳,۰۳ \text{ \AA}$) با افزایش غلظت میزان کاتیون است. این موضوع را می‌توان به کاهش میزان کلسیت به دلیل انحلال و ترکیب کربنات خاک در برهم کنش با یون‌های فلزی سرب موجود در الکترولیت نسبت داد.

شدت قله اصلی کوارتز ($d = ۳,۳۳ \text{ \AA}$) نیز در هر نمونه مورد آزمایش با افزایش غلظت فلز سرب در محلول الکترولیت نسبت به الکترولیت فاقد سرب، کاهش یافته‌است. اندازه نسبتاً بزرگ ذرات کوارتز موجود در نمونه کائولینیت، در چنین شرایطی موجب پراکنش پرتوهای پرتو ایکس به‌طور نامنظم می‌شود که موجب نامنظم بودن تغییرات شدت قله مربوط به کوارتز است.

در مجموع با تغییر شدت قله XRD هر نمونه، می‌توان نتیجه گرفت که ویژگی‌های ریزساختاری خاک‌های رسی به‌طور موثری تابع سرشتی‌های شاره منفذی است. با توجه به ارتباط قابل ملاحظه سرشتی‌های رفتاری و مهندسی خاک با ریز ساختار آن، توجه به این تغییرات در قابلیت انتقال آب و آلودگی در خاک رسی بستر مراکز دفن مهندسی زباله، و نیز نمونه رسی استفاده شده در هسته سدهای خاکی اهمیت ویژه‌ای خواهد داشت.

برداشت

- نتایج بررسی‌های SEM و XRD نشان دهنده تاثیر تغییر ویژگی‌های شاره منفذی بر ریزساختار خاک است.
- نتایج SEM بیانگر آن است که نوع کاتیون موجود در خاک بر تغییرات ریزساختار خاک موثر است. به‌طوری‌که در حضور سدیم، عدم شکل‌گیری ساختار لخته‌ای و در حضور کاتیون‌های روی و سرب، به ترتیب، امکان شکل‌گیری چنین ساختاری بهتر و بیشتر است.
- بررسی‌های حاصل از آزمایش فیزیکی (حدود آتربرگ) نشان می‌دهد که در حضور کاتیون‌های فلزی مختلف، ویژگی جذب آب خاک نیز تغییر خواهد کرد. میزان و نحوه این تغییر، تابعی از ظرفیت و نوع کاتیون موجود در آب حفره‌ای است.
- بین نتایج آزمایش‌های فیزیکی (حدود آتربرگ)، نتایج آزمایش‌های ریزساختاری (عکس‌های SEM) و آنالیز پرتو ایکس، ارتباط مناسبی مشاهده می‌شود. این موضوع بیانگر

- [16] Yong R.N., Warkentin B.P., 1966., *"Introduction to soil behaviour"*, Mc Millan Co., London.
- [17] Sridharan A., Rao S.M., Murthy N.S., 1988., *"Liquid limit of kaolinitc soils"*, Geotechnique 38, No. 2: 191-198.
- [18] Hou Renkou Xu, T., Zhao A., 2007., *"Interaction between electric double layers of kaolinite and Fe/Al oxides in suspensions"*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 297, Issues 1-3, 5 pp. 91-94.
- [13] Bhattacharyya K. G., Gupta S. S., 2006., *"Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects"*, Vol. 277, Issues 1-3, 5;: 191-200.
- [14] Coles C.A., Yong R.N., 2002., *"Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd"*, Applied Clay Science 22: 39-45.
- [15] American Society for testing and materials, ASTM. 1992. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, Vol. 4, 08.