



## Study of different sample preparation methods for SEM micrographs from heavy metal-contaminated illite and kaolinite

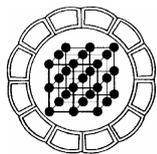
Vahid R. Ouhadi<sup>1</sup>, Homa Shafiei

Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University  
Email: vahido@basu.ac.ir

(Received: 11/3/2006, received in revised form: 7/6/2006)

**Abstract:** The soil properties are function of mineral type, characteristics of pore fluid, microstructure of soil, and environmental conditions. Scanning electron microscope (SEM) can be used as a tool for a direct study of soil microstructure. In addition, one of the methods for evaluation of heavy metal contaminated clayey soils is related to the application of SEM. In this paper, a method for homogeneous sample preparation for SEM micrograph from clayey soil suspension is presented. Due to the importance of the application of undisturbed samples for SEM study, different methods of sample preparation including; peeling, fracturing, and resin application for contaminated soils are investigated. Sample of illite and kaolinite were laboratory contaminated with different concentrations of lead nitrate as a source of heavy metals. After achieving equilibrium, samples were exposed to the resin. Then, different sample preparation methods were applied for those contaminated illite and kaolinite. Finally, micrographs of samples were taken by scanning electron microscope. The impact of sample preparation method on the quality of SEM images in these clay minerals and in the presence of Pb ions is investigated. The prepared SEM pictures are compared with untreated samples as well. The results indicate that the exposure of samples to resin has a noticeable impact on the quality of SEM micrographs of contaminated clay minerals.

**Keywords:** SEM micrograph, Heavy metal contamination, Illite, Kaolinite, Resin, Peeling.



## مطالعه روش‌های مختلف تهیه نمونه‌های میکروسکوپ الکترونی خاک در ایلیت و کائولینیت حاوی آلاینده‌های سنگین فلزی

وحید رضا اوحدی، هما شفيعی

گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

پست الکترونیکی: vahido@basu.ac.ir

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۱۲/۲۰، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۵/۳/۱۷)

**چکیده:** خواص خاک ارتباط مستقیم با نوع کانی‌ها، مشخصات آب حفره‌ای، ریز ساختار خاک، نحوه قرارگیری ذرات و عوامل زیست محیطی دارد. برای شناخت مستقیم ریزساخت خاک، می‌توان از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده کرد. یکی از روش‌های ارزیابی ساز و کار برهم‌کنش کانی‌های رسی و آلاینده‌های سنگین فلزی، استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی است. در این مقاله، روشی برای تهیه نمونه همگن از مخلوط معلق رس برای عکسبرداری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده است. همچنین به دلیل اهمیت استفاده از نمونه‌های با حداقل دست خوردگی در تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و اهمیت روش‌های آماده سازی نمونه‌ها، روش‌های مختلف در تهیه نمونه‌هایی شامل انواع پیلینگ، روش شکست، و استفاده از رزین در تهیه تصاویر (SEM) از خاکهای آلوده ارزیابی شده است. نمونه‌هایی از ایلیت و کائولینیت با غلظت‌های مشخص آلاینده سنگین فلزی مخلوط شده و پس از تعادل، به نمونه‌ها رزین تزریق شد. سپس با استفاده از روش‌های ذکر شده، از نمونه‌ها عکس‌برداری شد. در نهایت با مقایسه تصاویر حاصل از روش‌های نمونه‌سازی مختلف با یکدیگر، ارزیابی تاثیر نوع کانی و روش نمونه‌سازی بر کیفیت تصاویر میکروسکوپ الکترونی، بر کانی‌های رسی حاوی آلاینده سنگین فلزی ارائه شده است. به علاوه تصاویر حاصل، با تصاویر تهیه شده از نمونه‌های آماده شده بدون تزریق رزین مقایسه شده‌اند. براساس آزمایش‌های انجام شده، معلوم شد که تزریق رزین تاثیر چشمگیری بر افزایش کیفیت تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های خاک حاوی آلاینده سنگین فلزی داشته است.

**واژه‌های کلیدی:** تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، آلاینده سنگین فلزی، ایلیت، کائولینیت، رزین، پیلینگ.

## مقدمه

خصوصیات مکانیکی خاک‌ها، متأثر از نوع کانی‌ها، مشخصات آب حفره‌ای، ریزساختار خاک و چگونگی قرارگیری ذرات، و عوامل زیست محیطی است [۱]. به عبارت دیگر شناخت کانی‌ها و ترکیبهای شیمیایی موجود در خاک، می‌تواند به آگاهی و تحلیل بنیادی رفتار مهندسی خاک کمک کند. شناسایی کیفی کانی‌های رسی و ناری، معمولاً با پراش پرتو ایکس (XRD) صورت می‌گیرد. با تجزیه‌های شیمیائی می‌توان مواد آلی و ترکیبهای دیگر موجود در خاک را تعیین کرد. از آزمایش‌های مکانیکی نیز می‌توان در تعیین خواص مکانیکی خاک بهره برد. اما برای شناخت مستقیم ریزساخت خاک، استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی اجتناب ناپذیر است و امکان مشاهده مستقیم ریزساختارها فراهم می‌شود [۲]. مطالعات گذشته به این نتیجه انجامید که مناسبترین روش نمونه‌سازی برای تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه‌هایی با کمترین دست‌خوردگی است [۳]. آنچه که اهمیت کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی را نشان می‌دهد اهمیت ریزساخت خاک، نحوه چیدمان ذرات، نوع کانی‌ها و مواد آلی خاک در مطالعات خاک‌شناسی و مهندسی ژئوتکنیک است [۴]. وجود آلاینده‌های سنگین فلزی در خاک از طریق ساز و کارهای جذب و رسوب بر بافت و ساختار خاک تاثیر مستقیم می‌گذارد. تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از خاکهای آلوده، به آگاهی از ساز و کار برهم کنش بالا کمک می‌کند [۵]. به‌طوری‌که امروزه انواع میکروسکوپ‌های الکترونی از جمله میکروسکوپ‌های تراگسیلی و میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی در علوم، صنعت، و مهندسی ژئوتکنیک کاربرد دارند که سبب پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در شناخت ریزساخت مواد مختلف شده است [۶ تا ۱۲]. در پژوهشها و مقالات ارائه شده، تاثیر روش‌های نمونه‌سازی متفاوت بر کیفیت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، کمتر مورد توجه قرار گرفته است [۳ و ۱۳]. به طوری‌که علیرغم استفاده از روش‌های مختلف نمونه‌سازی توسط پژوهشگران، عملاً روش ویژه‌ای برای تهیه نمونه SEM از خاک‌ها ارائه نشده است [۱۴]. از سوی دیگر یکی از روشهای ارزیابی شناخت ساز و کار برهم کنش آلاینده‌های سنگین فلزی و کانی‌های رسی، استفاده از عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی به منظور مشاهده مستقیم ریز ساختار خاک است. به طوری‌که در این روش، امکان رفتارسنجی تاثیر آلاینده‌های زیست محیطی بر بافت خاک فراهم می‌شود. ولی در این زمینه نیز مطالعات جامعی در عکسبرداری الکترونی انجام نشده است. در این مقاله به دلیل اهمیت استفاده از نمونه‌های با حداقل دست‌خوردگی در تهیه عکسهای میکروسکوپ الکترونی سنگین، و به منظور ارزیابی تاثیر روش‌های نمونه‌سازی در دستیابی به ساختار واقعی خاک، ضمن بررسی روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه در خاکهای رسی،

کیفیت تصاویر تهیه شده از نمونه‌های آماده شده از روش‌های مختلف با یکدیگر مقایسه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

#### آماده سازی اولیه نمونه

ساختار برخی از خاک‌ها، هنگامی که به ابعاد نمونه‌های لازم برای تهیه عکسهای میکروسکوپی در می‌آیند، دچار آشفستگی و دست‌خوردگی می‌شوند. در نتیجه نیاز به روش‌هایی است که دست‌خوردگی نمونه در آن‌ها به کمینه برسد [۳]. در نمونه‌گیری خاک از محل، برای برطرف کردن تردی، شکنندگی و دست‌خوردگی خاک، می‌توان از تزریق رزین استفاده کرد [۱۵] و [۱۶]. از رزین برای جایگزینی آب نمونه، سخت کردن حین برش، و پرداخت و جلا دادن آن نیز استفاده می‌شود. یک رزین ایده آل باید، تمیز، خالص و همسانگرد باشد، با اجزای نمونه واکنش ندهد، و در هنگام سخت‌شدن، تغییر حجمی در آن مشاهده نشود. همچنین وشکسانی آن پایین و دسترس‌پذیر باشد، و برای سلامتی زیان‌آور نباشد. از جمله رزین‌های جایگزین آب کربوواکس<sup>۱</sup> است [۱۷]. کربوواکس (اتیلن گلاکول) با وزن مولکولی بالاست، و وقتی با آب مخلوط می‌شود خواصش تغییر نمی‌کند. این ماده در ۵۵ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود ولی در دمای پایین‌تر جامد است. برای اشباع نمونه‌ها از کربوواکس، نمونه مکعبی دست‌نخورده خاک را در کربوواکس مذاب (۶۰-۶۵ درجه سانتیگراد) غوطه‌ور می‌سازند. جایگزینی آب نمونه‌ها با کربوواکس، چندین روز طول می‌کشد. در پایان فرایند جایگزینی، نمونه اشباع شده را از کربوواکس مذاب بیرون می‌آورند تا در هوای آزاد سرد می‌شود. با اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس معلوم شد که جایگزینی آب با کربوواکس روی ساختار کاتولینیت مرطوب اثری نداشته است [۱۷]. به غیر از کربوواکس، از ژلاتین و رزین‌های محلول در آب نیز می‌توان برای جایگزینی آب نمونه استفاده کرد [۱۸].

#### آماده سازی سطوح مورد مطالعه

در آماده سازی سطوح باید نهایت دقت به کار گرفته شود تا سطوح انتخابی بازتابگر، ساختار اصلی خاک بوده و از روش آماده‌سازی تأثیر نگرفته باشند. پس از خشک کردن نمونه، سطح مورد نظر را باید برای مطالعات میکروسکوپی با یکی از روش‌های پیلینگ (لایه برداری)، و یا شکست آماده کرد [۱۸]. در روش شکست، با استفاده از فرایند شکست، سطح مورد نظر برای تهیه تصاویر آماده می‌شود ولی به علت در کشش و خمش قرار داشتن نمونه، در سطح آن

<sup>1</sup> Carbowax

دست‌خوردگی ایجاد می‌شود [۱۸]. بنابراین در نمونه‌های با ساختار باز، با روش شکست نمی‌توان به سطح دست‌نخورده مناسب دست‌یافت و سطوح شکست به دست آمده از این روش معمولاً ناهموارند. برای برطرف کردن مشکلاتی این چنین از روش آماده‌سازی پیلینگ استفاده می‌شود. در این روش با اشباع نمونه از رزین مناسب (با وشکسانی پایین که برای مدتی طولانی حالت آبگونی خود را حفظ می‌کند) امکان لغزش نسبی ذرات نسبت به یکدیگر حذف شده و ذرات نمونه به توده‌ای یکپارچه تبدیل می‌شوند. برای اشباع نمونه از رزین، از روش تزریق در خلأ استفاده می‌شود، و سپس نمونه با چسب مناسب بر روی جایگاه خود قرار می‌گیرد و در مرحله آخر از سطح نمونه با وسیله‌ای نوک‌تیز بسیار ظریف و یا با پرداخت سطح نمونه تا رسیدن به یک سطح صاف و هموار، لایه‌برداری می‌شود [۱۳ و ۱۴]. اگر دست‌خوردگی سطحی بیش از عمق لایه‌های برداشته شده از سطح نمونه باشد، لایه‌برداری سطح نمونه به دفعات بیشتری ادامه می‌یابد. تعداد دفعات لازم برای پرداخت، بستگی به نوع خاک، تراکم نمونه، و میزان دست‌خوردگی سطحی نمونه دارد. روش پرداخت نخستین بار توسط تووی مطرح شد [۳ و ۱۸]. قبلاً استفاده از رزین‌های متنوع و نوارهای چسبنده را در تهیه نمونه‌ها برای مطالعه با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی توصیه کرده بودند. از جمله مواد و رزین‌های مورد استفاده در روش پرداخت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: ۱- ژلاتین [۱۸]، ۲- رزین دوکان [۱۸]، ۳- رزین پلی‌استر [۱۴]، ۴- اپوکسی رزین [۱۳].

#### بررسی روش‌های مختلف تهیه نمونه برای مطالعه با SEM در خاک‌های ایلیت و کائولینیت در حضور آلاینده‌ی سرب

آلاینده‌های سنگین فلزی از معمولترین و فراوانترین مواد موجود در شیرابه اکثر مواد زائد شهری- صنعتی و پساب حاصل از معادن و کارخانجات به دست می‌آورند [۴]. به منظور بررسی مشخصات جذب، نگهداری و استخراج آلاینده‌های فلزی از یک خاک، باید آگاهی کاملی از مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک و نیز ساختار خاک در شرایطی که در معرض آلودگی قرار می‌گیرد، فراهم کرد [۱۹]. ارزیابی و آنالیز برهم‌کنش خاک- آلودگی در دستیابی به نگرش کلی در خصوص فرایندهای مختلف تجمع آلودگی‌ها، انتقال آنها در خاک و میزان جذب آنها به وسیله خاک، کمک وافر می‌کند [۲۰]. اصولاً، نحوه قرارگیری پولک‌های رسی تابعی از نیروهای الکترواستاتیکی پولک‌هاست. هنگامی که اجزای رسی در معرض تماس با یک محلول الکترولیتی قرار می‌گیرند، سطوح موثر ذرات رسی وارد برهم‌کنش با کاتیون‌ها و مواد شیمیایی محلول در فاز مایع شده و به علت طبیعت بار الکتریکی روی سطوح رسی، توزیع یون‌ها در فضای میان پولک‌های رسی شکل گرفته و سبب ایجاد لایه دوگانه الکتریکی می‌شود [۲۱]. حضور

آلاینده‌های مختلف، ضخامت لایه دوگانه را تحت تاثیر قرار می‌دهد و به این سبب بر خواص مکانیکی و شیمیایی خاک‌های رسی تاثیر می‌گذارد. بزرگنمایی بسیار بالایی میکروسکوپ الکترونی امکان بررسی مستقیم چگونگی قرار گرفتن پولک‌های رسی و تاثیر حضور آلاینده‌ها در ریزساختار خاک را فراهم می‌آورد.

در این کار پژوهشی، به منظور ارزیابی تاثیر آلودگی‌های زیست محیطی بر ساختار خاک و ارزیابی توام کارایی روش‌های نمونه‌سازی در وضوح تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، تعدادی نمونه ایلیت و کائولینیت در حضور فلز سنگین سرب با غلظت‌های مختلف که یکی از متداول‌ترین آلاینده‌های صنعتی است، به روش‌های مختلف نمونه‌سازی آماده و با استفاده از SEM عکسبرداری می‌شود. لازم به تذکر است که در پژوهش‌های پژوهشگران مختلف، روش مشخص و ویژه‌ای برای تهیه نمونه از خاک‌های دستخورد رسی برای تهیه نمونه SEM در مطالعات آزمایشگاهی اشاره نشده است.

### مواد و روشها

دو نمونه خاک استفاده شده در این کار شامل نمونه‌های خاک رسی ایلیت و کائولینیت بوده‌اند. نمونه رسی ایلیت، از شرق کانادا بود که زیر عنوان رس (Domtar Seal Bond) نامیده می‌شود. نمونه رسی کائولینیت نیز زیر عنوان کائولینیت سوپر زنوز تبریز شناخته شده است. این دو نمونه در تحقیقات انجام شده توسط پژوهشگران مختلف در زمینه ارزیابی فرایند برهم‌کنش خاک-آلودگی و قابلیت خاک به جذب آلاینده‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته اند [۴ و ۲۲]. به منظور تهیه نمونه‌های همگن، از روش نمونه‌سازی زیر تحت عنوان نمونه‌سازی با قالب های تو در تو استفاده شده است. در مرحله نخست، مخلوط خاک و محلول سرب  $\{Pb(NO_3)_2\}$  به نسبت ۱ به ۱۰ و در غلظت‌های مشخص سرب آماده شده است. به منظور واکنش بهتر میان خاک و یون سرب، به مدت یک هفته این مخلوط‌ها در ظروف در بسته نگهداری شدند. سپس نمونه‌ها در ارلن ۱۰۰۰ میلی لیتر ریخته شده و با پمپ خلاء، در حدود ۲ ساعت از هوا تخلیه، و پس از این مرحله، گل روان حاصل، در قالب‌هایی از جنس پلاستیک فشرده صنعتی با نام تجاری تفلون به قطر ۷ سانتیمتر و ارتفاعی در حدود ۱۵ سانتیمتر ریخته شد. قالب‌های یاد شده چند بخشی بود و هر بخش در داخل بخش دیگر کاملاً فرو رفته و آب بندی شدند. این مجموعه در داخل یک قالب مشابه قالب‌های آزمایش تحکیم از جنس پلاستیک فشرده به قطر ۷ سانتیمتر قرار داده شدند. در بخش پائینی قالب، صفحه متخلخلی به قطر ۷ سانتی متر قرار می‌گیرد (شکل ۱). صفحه متخلخل به همراه کاغذ صافی داخل الکترولیتی معادل مایع تعلیقی به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد تا اشباع شود و به

غلظتی هم ارز آبگون تعلیقی در آید. پس از قرار دادن صفحه متخلخل یک کاغذ پالاینده (Whatman #50) به منظور جلوگیری از فرسویی ذرات رسی به درون صفحه متخلخل، روی صفحه متخلخل قرار داده شد. پیستون‌هایی از جنس پلاستیک فشرده همراه با سوراخ‌ها و شیارهای طولی به منظور زهکشی، به طولی در حدود ۱۰ تا ۱۵ سانتیمتر و با قطر خارجی کمتر از ۷ سانتیمتر تراشیده و ساخته شدند تا عمل بارگذاری و تحکیم به وسیله این پیستون‌ها به نمونه اعمال شود. کاغذ پالاینده، و یک صفحه متخلخل دیگر روی آبگون تعلیقی (سوسپانسیون) قرار داده شد و سپس پیستون به آهستگی بار اولیه را به نمونه اعمال می‌کرد. بارگذاری به تدریج و گام به گام تا تنش ۵۰ کیلوپاسکال به نمونه‌ها اعمال شد. پس از اتمام مرحله تحکیم (با گذشت حدود یک هفته)، نمونه‌ها از قالب‌های یاد شده خارج و در هوای آزاد خشک شدند. برای تکمیل رطوبت‌زدایی نمونه‌ها، نمونه‌ها تا ۴۸ ساعت در دمای ۶۰°C در گرمخانه قرار داده شدند.

در مرحله پایانی آماده‌سازی، پیش از برش نمونه‌ها و قرار دادن پوشش طلا بر روی آن‌ها، تزریق رزین به نمونه‌ها انجام گرفت. به واسطه تزریق رزین به نمونه‌ها، ذرات نمونه در کنار یکدیگر تثبیت شده و ساختار اولیه نمونه بهتر از حالت پیش از تزریق رزین حفظ می‌شود و دست‌خوردگی در نمونه‌ها کاهش می‌یابد. رزین پلی استر سال‌ها توسط پژوهشگران مختلف مورد استفاده قرار گرفته و نتایج رضایت بخشی از کاربرد آن حاصل شده است [۳ و ۱۴ و ۱۸]. در این کار پژوهشی از رزین پلی استر به همراه مونومر متیل‌متاکریلیت<sup>۲</sup> به منظور رقیق‌سازی رزین و کاهش وشکسانی آن، و کاتالیزور کومن هیدروپروکساید<sup>۳</sup> به منظور کنترل سرعت واکنش پلیمریزاسیون رزین، و ممانعت از سخت‌شوندگی سریع رزین استفاده شد [۱۴ و ۱۶]. استفاده از کاتالیزور سبب می‌شود تا که مخلوط مدت زمان بیشتری به حالت آبگون بوده و در نتیجه میزان نفوذ آن در حفره‌های خاک افزایش یابد. از دیگر مواد افزودنی به مخلوط خاک و رزین، رنگ فلورسانتی مخصوصی (مانند Uvtext OB) است که به حفره‌های خاک نفوذ کرده و شفافیت و درخشندگی تصویر را افزایش می‌دهد. در این کار، علاوه بر مواد یاد شده در بالا، از رنگ فلوروسان<sup>۴</sup> نیز به منظور ایجاد درخشندگی بیشتر در تصاویر، در مخلوط بالا استفاده شده است. مخلوط رزینی مورد استفاده در این کار پژوهشی شامل مواد نشان داده شده در جدول ۱ بوده‌اند.

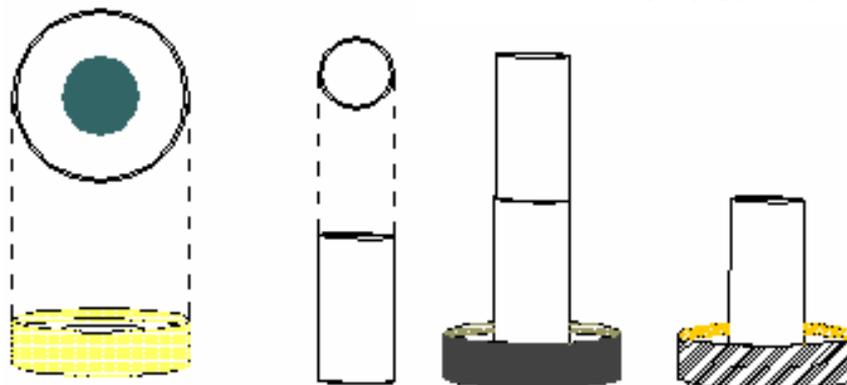
2 Methyl methacrylate monomer

3 Cumene hydroperoxide

4 Fluorescent dye

نمونه‌های خشک شده سپس در ظروف شیشه‌ای قرار گرفتند و نخست، مقداری رزین به نمونه افزوده شده تا بدون پوشاندن سطح نمونه، پیرامون نمونه را در بر گیرد. این عمل به رزین فرصت می‌دهد که به واسطهٔ موئینگی، به حفره‌های داخلی نفوذ کرده تا هوای موجود در آنها از سطح نمونه خارج شود. پس از گذشت زمان لازم و مرطوب شدن سطح نمونه، دوباره به نمونه رزین افزوده شد تا در حدود ۲ سانتیمتر روی نمونه را بپوشاند. سپس نمونه در حدود ۵ ساعت در خلاء (85 kPa) قرار گرفت. به نمونه‌ها تقریباً سه هفته فرصت داده شد تا قطبش صورت پذیرد. آنگاه نمونه‌ها ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  قرار گرفتند تا فرایند پلیمریزاسیون تکمیل شده و نمونه برای برش زدن و تهیه اسلاید آماده شود [۱۴ و ۲۳]. پس از این مرحله، نمونه‌ها به قطعات مناسب برش داده شد و با یک وسیلهٔ نوک تیز و بسیار ظریف از سطح نمونه لایه‌برداری شده تا سطح مناسب حاصل شود [۱۸].

تعدادی نمونه نیز به روش‌های پیلینگ (لایه‌برداری)، با نوار چسبنده و پیلینگ با سنباده به همراه شکست، آماده شدند. تعدادی نمونه نیز بدون تزیق رزین آماده و به روش شکست همراه با پیلینگ<sup>۵</sup> که توسط باردن و سایدس [۳] ارائه شده بود، آماده شدند. نمونه‌های آماده شده در دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (JEOL-JSM 840) مورد مطالعه و عکس‌برداری قرار گرفتند. نمونه‌ها از تعلیق‌های ایلیتی و کائولینیتی حاوی فلز سنگین سرب، در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲۴ مول بر لیتر آماده شدند.



شکل ۱ (الف) چگونگی قرارگیری استوانهٔ تحکیم مورد استفاده در مراحل نمونه‌سازی (ب) نمای کلی استوانهٔ تحکیم، استفاده شده در مراحل نمونه سازی.

جدول ۱ مواد مورد استفاده برای ساخت مخلوط رزینی در تهیهٔ نمونه‌های SEM.

Ingredient	Quantity (by weight of CR64)
CR64 clear, polyester, casting, embedding resin	1 Part
Methyl methacrylate monomer	0.5-1 Parts
Cumene hydroperoxide catalyst	0.005-0.001 Parts
Fluorescent dye	0.0015 Parts

### بحث و بررسی

#### نمونه‌های ایلیت حاوی آلایندۀ فلز سنگین سرب

در شکل ۲، نمونه‌ای از ایلیت خالص حاوی آلایندۀ سرب را که با رزین آماده شده است می‌توان دید. نمونهٔ یاد شده به روش پیلینگ با سنباده‌کاری برای تهیهٔ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آماده شده است. در این تصویر نمونهٔ ایلیت با بزرگنمایی ۵۰۰ دیده می‌شود. در تصویر بالا پولک‌های ایلیت به همراه اثر تجمعی آلایندۀ سرب در مجتمع کردن این پولک‌ها به خوبی قابل مشاهده است. در شکل ۳، نمونهٔ ایلیت بالا با بزرگنمایی ۱۰۰۰ آمده است. در این تصویر نسبت به بزرگنمایی ۵۰۰، درخشندگی تصویر کمتر شده ولی تاثیر حضور آلایندۀ سرب بر مجتمع کردن ساختار پولک‌ها واضح‌تر است. حضور آلایندۀ فلز سنگین سبب کاهش ضخامت لایهٔ دوگانه، کاهش نیروهای دافعه پولک‌های رسی و نهایتاً ایجاد ساختار مجتمع پولک‌ها شده است. با توجه به تصاویر ۲ و ۳ مشاهده می‌شود که استفاده از رزین، سبب ثبات قرارگیری ذرات شده و با استفاده از سنباده می‌توان به سطوح مناسبی برای تهیه تصاویر روشنتر و بزرگنمایی‌های بیشتر دست یافت.

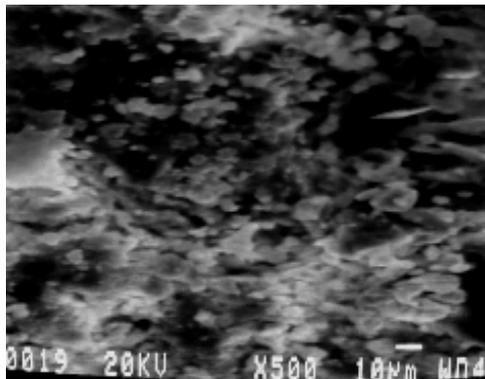
در شکل ۴ نمونهٔ ایلیت حاوی آلایندۀ سرب همراه با رزین و در حالت دست نخورده (سطح نمونه‌ها بدون اعمال هیچ نوع فرایند آماده سازی خاص) در بزرگنمایی ۵۰۰ قابل مشاهده است. درخشندگی تصویر در این بزرگنمایی خوب است ولی از مقایسهٔ ساختار نمونه با ساختار موجود در شکل ۲، همگنی بیشتری در ساختار قابل مشاهده است، که ناشی از دست‌نخوردگی سطح نمونه است. در شکل ۵ نمونهٔ یاد شده در بزرگنمایی ۱۰۰۰ دیده می‌شود. درخشندگی تصویر در این نمونه بالاست و برای یافتن ذرات از وضوح مناسبی برخوردار است. در شکل ۶ نمونهٔ ایلیت همراه با آلایندۀ سرب، آماده شده با رزین که برای تهیه تصاویر تحت فرآیند شکست قرار گرفته‌اند، ارائه شده است. کیفیت تصویر به شدت پایین بوده و دستیابی به بزرگنمایی‌های بالاتر در این نمونه ممکن نبود. بنابر این از روش شکست در تهیهٔ نمونه‌های ایلیت چشم‌پوشی شد. در شکل ۷، نمونهٔ ایلیت همراه با آلایندۀ، آماده شده با رزین و استفاده از روش پیلینگ با

نوار چسبیده قابل مشاهده است. از مقایسه این تصویر با تصاویر ۲ و ۴، می‌توان القای سمتگیری خاص به پولک‌های ایلیت را در مراحل نمونه‌سازی این نمونه‌ها مشاهده کرد. در این روش تا بزرگنمایی ۱۵۰۰ نیز تصاویر با کیفیت نسبتاً مطلوب حاصل شده‌اند (شکل ۸). در این تصویر نیز القای سمتگیری خاص به ذرات خاک تحت اثر اعمال نیرو به واسطه نوار چسبیده قابل مشاهده است، که نمایانگر دست خوردگی نمونه است. استفاده از نوار چسبناک سبب اعمال نیرو بر سطح نمونه و تغییر ساختار سطحی آن می‌شود. در این فرایند به ذرات، راستای تازه‌ای اعمال شده، که سبب تفسیرهای نادرست در مورد ریزساخت نمونه می‌شود.

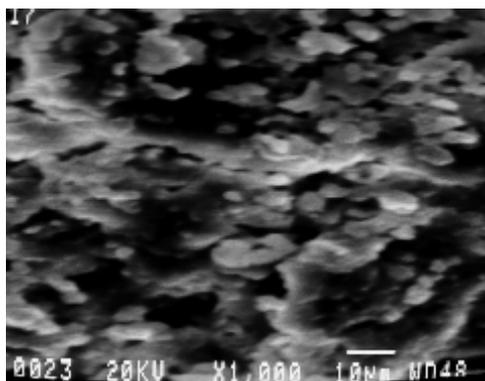
علاوه بر نمونه‌های یاد شده، مجموعه‌ای از نمونه‌ها به روش لایه‌برداری با یک وسیله نوک تیز از نمونه‌های تثبیت شده با رزین نیز آماده شده است. این روش تنها در حالت استفاده از رزین قابل کاربرد بوده است چرا که در صورت عدم استفاده از رزین، بافت خاک به دلیل هر نوع لایه برداری به شدت دستخوش تغییرات می‌شود. در شکل ۹، نمونه ایلیت حاوی سرب و تثبیت شده با رزین پس از استفاده از روش پیلینگ با شیء نوک تیز، در بزرگنمایی ۵۰۰ قابل مشاهده است. با این روش مانند روش استفاده از سنباده کاری می‌توان به تهیه تصویر از عمق نمونه دست یافت و لایه‌های داخلی را بهتر بررسی کرد. در حالیکه تا حدی از درخشندگی تصاویر کاسته شده است. در شکل ۱۰، نمونه مذکور در بزرگنمایی ۱۰۰۰ دیده می‌شود. در این تصویر نیز کاهش درخشندگی حضور پولک‌ها و حفره‌های ساختار رس قابل مشاهده است. با توجه به تصاویر بررسی شده در بالا مشاهده می‌شود که استفاده از روش تثبیت با رزین و تهیه عکس از سطح دست نخورده در نمونه‌های ایلیت حاوی آلاینده، تصاویر بهتر و با کیفیت مطلوب‌تری از ساختار درونی نمونه در بزرگنمایی‌های بالاتر را نتیجه داده است. به منظور مقایسه میان نمونه‌های آماده شده با رزین و نمونه‌های تهیه شده به روش معمول و بدون استفاده از رزین، تعدادی نمونه ایلیت بدون رزین نیز آماده شده‌اند. این نمونه‌ها به دو روش شکست و پیلینگ با نوار چسبیده (اعمال دو روش استفاده از سنباده و شیء نوک تیز در این نمونه‌ها میسر نبود)، آماده شده‌اند و تصاویر میکروسکوپی از این نمونه‌ها تهیه شد.

در شکل ۱۱، نمونه ایلیت و آلاینده بدون رزین و آماده شده به روش شکست در بزرگنمایی ۲۵۰ قابل مشاهده است. در شکل ۱۲، تصویر نمونه یاد شده در بزرگنمایی ۵۰۰ دیده می‌شود. در بزرگنمایی‌های بالاتر در این نمونه‌ها، تصاویر با کیفیت مطلوب حاصل نشد. با دقیق شدن در شکل ۱۲ و مقایسه آن با تصاویر تهیه شده به روش‌های توضیح داده شده در بزرگنمایی ۵۰۰، می‌توان به خوبی دست خوردگی در نمونه را مشاهده کرد. تشخیص ساختار خاک و پولک‌های ایلیت در این تصویر ناممکن بوده و تصویر بالا دارای کیفیت و درخشندگی پایین‌تری در مقایسه با نمونه‌های آماده شده با رزین است. در شکل ۱۳، نمونه ایلیت به همراه آلاینده، بدون استعمال رزین و آماده شده با روش پیلینگ با نوار چسبیده قابل مشاهده است. تصویر نشان

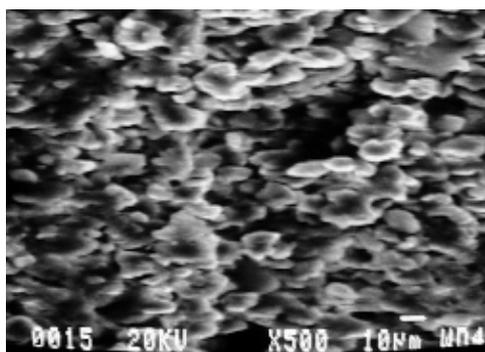
می‌دهد که در این نمونه ساختار خاک به شدت متاثر از سمت‌گیری ناشی از پیلینگ قرار گرفته است. از مقایسه این تصاویر با تصاویر نمونه‌های آماده شده با رزین، کیفیت پایین تصاویر نمونه‌های فاقد رزین و ایجاد دست خوردگی شدید در نمونه‌ها قابل مشاهده است. هرچند تهیه نمونه با رزین امری دشوار، هزینه‌دار و زمان‌بر است (حتی ایجاد خلاء و پوشش طلا روی این نمونه‌ها دشوارتر از نمونه‌های بدون رزین است)، ولی آنچه که مسلم است، استفاده از رزین سبب کاهش دست خوردگی در نمونه و دستیابی به تصاویر روشن و آشکارتر در نمونه‌های مورد بررسی است.



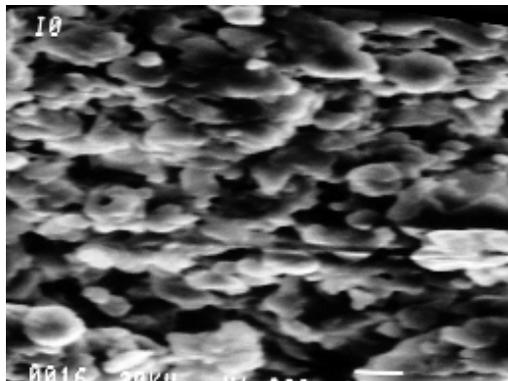
شکل ۲ نمونه ایلیت + آلایند سرب  
(0.024mol/l) + رزین + پیلینگ با  
سنباده (بزرگنمایی ۵۰۰).



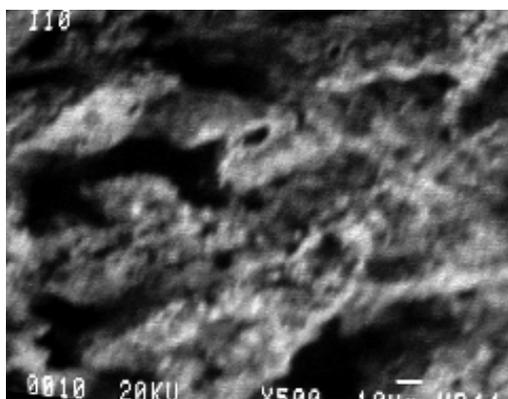
شکل ۳ نمونه ایلیت + آلایند سرب  
(0.024mol/l) + رزین + پیلینگ با  
سنباده (بزرگنمایی ۱۰۰۰).



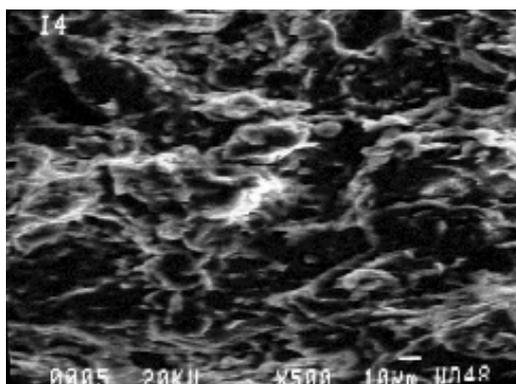
شکل ۴ نمونه ايليت + آلاينده سرب  
( 0.024mol/l ) + رزين + سطح دست  
نخورده ( بزرگنمایی ۵۰۰ )



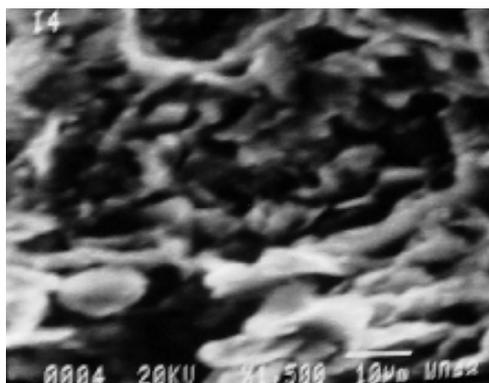
شکل ۵ نمونه ايليت + آلاينده سرب  
( 0.024mol/l ) + رزين + سطح دست  
نخورده (بزرگنمایی ۱۰۰۰).



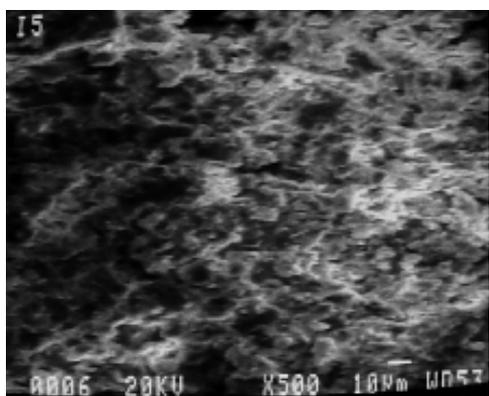
شکل ۶ نمونه ايليت + آلاينده سرب  
( 0.024mol/l ) + رزين + روش شکست  
(بزرگنمایی ۵۰۰).



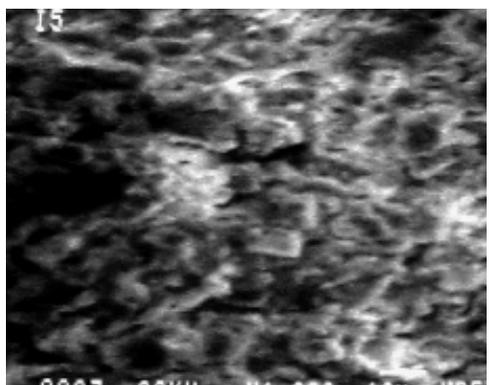
شکل ۷ نمونه ایلیت + آلایندۀ سرب  
( 0.024mol/l ) + رزین + روش پیلینگ  
با نوار چسبنده (بزرگنمایی ۵۰۰)



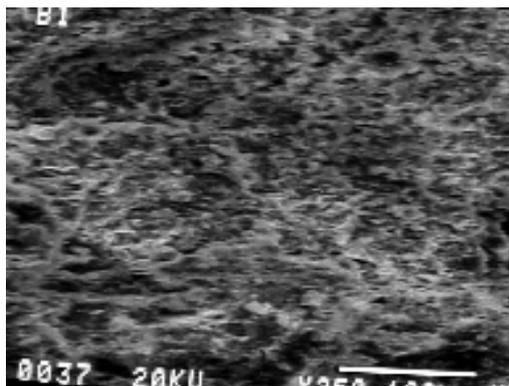
شکل ۸ نمونه ایلیت + آلایندة سرب  
( 0.024mol/l ) + رزین + روش‌تکنیک  
پیلینگ با نوار چسبندة (بزرگنمایی  
۱۵۰۰).



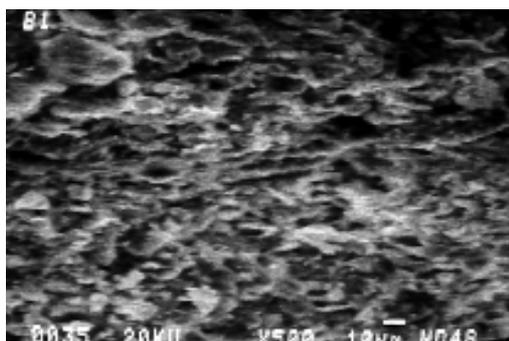
شکل ۹ نمونه ایلیت + آلایندة سرب  
( 0.024mol/l ) + رزین + روش پیلینگ  
با شیء نوک تیز (بزرگنمایی ۵۰۰).



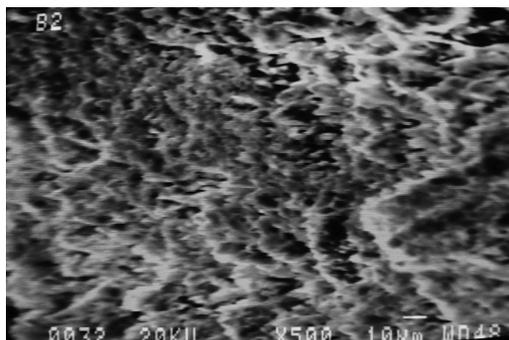
شکل ۱۰ نمونه ایلیت + آلایندة سرب  
( 0.024mol/l ) + رزین + روش پیلینگ  
با شیء نوک تیز (بزرگنمایی ۱۰۰۰).



شکل ۱۱ نمونه ایلیت + آلایندۀ سرب  
( 0.1mol/l ) + روش شکست (بزرگنمایی  
۲۵۰).



شکل ۱۲ نمونه ایلیت + آلایندۀ سرب  
( 0.1mol/l ) + روش شکست (بزرگنمایی  
۵۰۰).



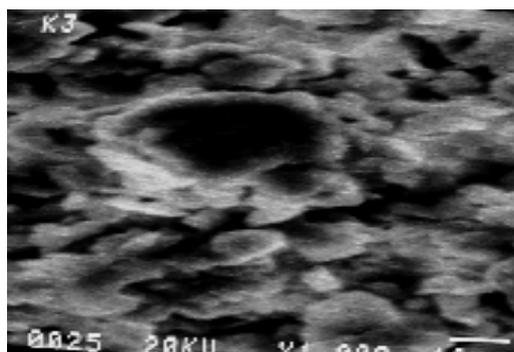
شکل ۱۳ نمونه ایلیت + آلایندۀ سرب  
( 0.1mol/l ) + روش پیلینگ با نوار  
چسبندۀ (بزرگنمایی ۵۰۰).

#### نمونه‌های کاتولینیت حاوی آلایندۀ فلز سنگین سرب

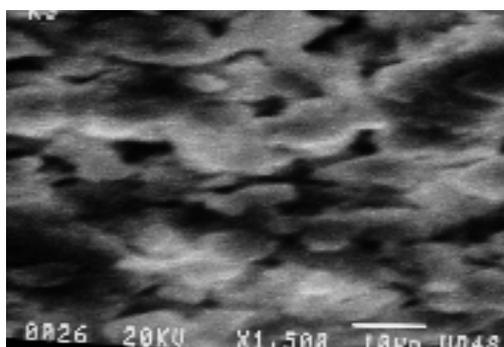
به منظور بررسی بیشتر تاثیر رزین بر درخشندگی تصاویر SEM، تعدادی نمونه کاتولینیت حاوی آلایندۀ سرب نیز به روش‌های مختلف آماده سازی شدند و از آنها تصاویر SEM تهیه

شد. در شکل ۱۴، تصویری از سطح نمونه کائولینیت تهیه شده با رزین و بدون هیچ فرآیند آماده سازی دیگر قابل مشاهده‌اند (بزرگنمایی ۱۰۰۰). در این تصویر، پولک‌های کائولینیت به خوبی قابل مشاهده می‌باشند ولی نفوذ به اعماق نمونه‌ها و مشاهده ساختار دست نخورده آنها ممکن نبوده است. در بزرگنمایی ۱۵۰۰ از نمونه مذکور، پولک‌های کائولینیت و تاثیر آلاینده در مجتمع کردن پولک‌های رسی قابل مشاهده است (شکل ۱۵). در شکل ۱۶ نمونه‌ای از کائولینیت، در فرایند لایه‌برداری با شیء نوک تیز با بزرگنمایی ۵۰۰ دیده می‌شود. در این شکل، پولک‌های کائولینیت و فضاهای خالی را می‌توان دید و دست خوردگی بسیار اندکی در این تصویر قابل رویت است. ثبات ذرات در ساختار خاک به خوبی در تصویر ملاحظه می‌شود. در شکل ۱۷، تصویر این نمونه در بزرگنمایی ۱۰۰۰ ارائه شده است. در این شکل، پولک‌های کائولینیت و ساختار خاک از وضوح بیشتری برخوردارند. در این نمونه حتی در بزرگنمایی ۲۵۰۰ نیز تصاویر با کیفیت مطلوب هستند (شکل ۱۸). روش لایه برداری با شیء نوک تیز از نمونه‌های کائولینیت به همراه رزین، نتایج بسیار خوبی ارائه داده است و تصاویر با کیفیت مطلوبی از این روش حاصل شده است. ضمن آنکه، آماده سازی تصاویر SEM از نمونه‌های کائولینیت به همراه رزین به روشهای پیلینگ با سنباده و نوار چسبنده، تصاویر با کیفیت مطلوبی نداده‌اند. لازم به ذکر است که پوشش روی نمونه‌ها با طلا و ایجاد خلأ در دستگاه پوشش ساز و ستون میکروسکوپ روبشی، در نمونه‌های رسی نسبتاً دشوار و زمان‌بر است. با این وجود در نمونه‌های کائولینیت این فرآیندها نسبت به نمونه‌های ایلیت با سهولت بیشتری امکان‌پذیر بوده است.

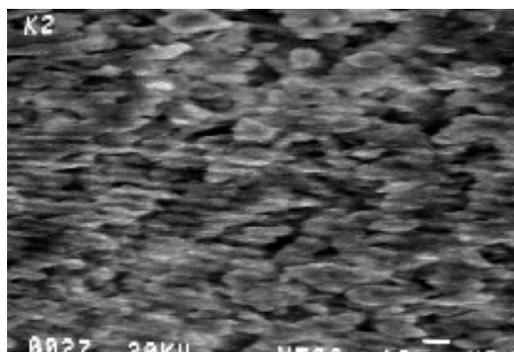
با توجه به مقایسه تصاویر ایلیت و کائولینیت و توضیحات ارائه شده می‌توان به این نتیجه رسید که علاوه بر موارد موثر در کیفیت تصاویر SEM شامل میزان خلأ، یکنواختی و ضخامت پوشش طلا، و عاری بودن نمونه از آب، روش تهیه نمونه و نوع کانی‌های موجود در نمونه نیز بر کیفیت تصاویر تاثیر می‌گذارد. چنانکه که در تصاویر ارائه شده در این بخش مشاهده شد، در نمونه‌های کائولینیت تهیه شده با رزین که به روش پیلینگ با شیء نوک تیز قرار گرفته‌اند (شکل ۱۷) کیفیت تصاویر از سایر روش‌ها بهتر بوده است. در صورتی که تصاویر نمونه‌های ایلیت به همراه رزین (نمونه‌های حاوی رزین و بدون کاربرد پیلینگ) (شکل‌های ۴ و ۵)، دارای کیفیت بهتری بوده‌اند.



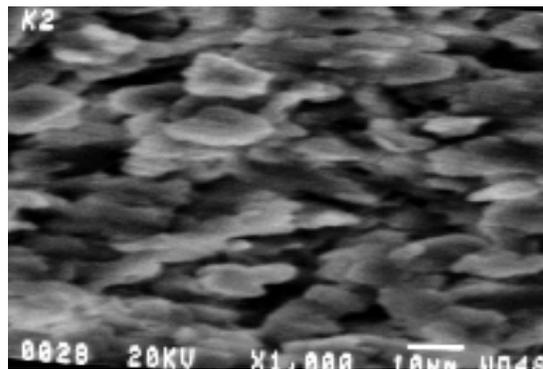
شکل ۱۴ نمونه کائولینیت + آلایندۀ سرب ( 0.024mol/l ) + رزین + سطح دست نخورده (بزرگنمایی ۱۰۰۰).



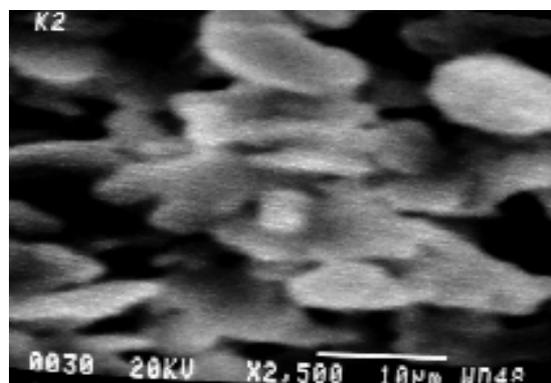
شکل ۱۵ نمونه کائولینیت + آلایندۀ سرب ( 0.024mol/l ) + رزین + سطح دست نخورده (بزرگنمایی ۱۵۰۰).



شکل ۱۶ نمونه کائولینیت + آلایندۀ سرب ( 0.024mol/l ) + رزین + روش پیلینگ با لایه‌برداری با شی نوک تیز ( بزرگنمایی ۵۰۰ ).



شکل ۱۷ نمونه کائولینیت + آلایندۀ سرب (  $0.024\text{mol/l}$  ) + رزین + روش پیلینگ با لایه برداری با شی نوک تیز (بزرگنمایی ۱۰۰۰).



شکل ۱۸ نمونه کائولینیت + آلایندۀ سرب (  $0.024\text{mol/l}$  ) + رزین + روش پیلینگ با لایه برداری با شی نوک تیز (بزرگنمایی ۲۵۰۰).

#### برداشت

خواص خاک ارتباط مستقیم با نوع کانی‌ها، ترکیبات شیمیایی، ساختار خاک و نحوه قرارگیری و چیدمان ذرات آن دارد. عکسهای میکروسکوپ الکترونی روبشی امکان مشاهده تأثیر مشخصات آب حفره ای بر ریزساختار خاک رسی را فراهم می‌کند. در مورد نمونه‌های رسی، دست‌خوردگی نمونه اهمیت و تأثیر قابل توجهی بر کیفیت درخشندگی تصاویر دارد. در اثر دست‌خوردگی، ساختار حساس رس‌ها به شدت تحت تأثیر قرار گرفته و مطالعه ساختار اولیه

خاک ناممکن می‌شود. به منظور کاهش دست خوردگی نمونه‌های رسی، روش‌های متفاوت نمونه‌سازی توسط پژوهشگران مختلف ارائه شده است.

۱- با توجه به تصاویر SEM تهیه شده در این کار پژوهشی می‌توان نتیجه گرفت که تزریق رزین به نمونه‌ها، علیرغم صرف هزینه و زمان بیشتر برای آماده‌سازی، نسبت به روش عدم تزریق رزین، در نهایت به حصول تصاویر با کیفیت مناسبی می‌انجامد. در عین حال استفاده از رزین به میزان قابل توجهی زمان ایجاد خلا و زمان ایجاد پوشش روی نمونه‌ها را افزایش می‌دهد. استفاده از روش شکست (به علت دست خوردگی ساختار) روش پیلینگ با نوار چسبیده (به علت القای سم‌گیری خاص به ساختار خاک) نیز در نمونه‌های رسی توصیه نمی‌شوند. نکته قابل توجه در این تصاویر، تاثیر نوع خاک در کیفیت تصاویر حاصل از روش‌های مختلف پیلینگ و سهولت آماده‌سازی نمونه‌هاست. به عنوان مثال در نمونه‌های ایلیت، استفاده از رزین بدون کاربرد پلینگ، تصاویر درخشان‌تر و در نمونه‌های کائولینیت استفاده از رزین به همراه روش پیلینگ با شیء نوک تیز تصاویر روشن‌تری را نتیجه داده‌است. علاوه بر موارد بالا، در تصاویر ارائه شده در این مقاله اثر آلاینده سرب بر مجتمع کردن ساختار خاک قابل مشاهده است.

۲- روش کاربرد قالب‌های تو در تو برای تهیه نمونه از تعلیقی‌های خاک (استفاده شده در این کار) به همگن بودن تصاویر تهیه شده در کلیه روشها انجامیده است. استفاده از این روش به همراه رزین در تهیه تصاویر مطلوب از نمونه‌های دست‌خورده بسیار موثر است.

#### تشکر و قدردانی

تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا انجام شد. مولفین مقاله از آقایان مهندس امیر رضا گودرزی، مهندس سید جلال موسویان، و مهندس پرویز خانجانه‌زاده که در مراحل تهیه این تصاویر همکاری مستمر داشته‌اند، صمیمانه تشکر می‌نمایند.

#### مراجع

- [1] Yong R.N., Mulligan C.N., "Natural attenuation of contaminants in soils", CRC Press, New York, (2004) 319p.
- [2] Wong K. Y., "A new specimen preparation technique for the scanning electron microscope", J. Geotechnique, Vol. 25, (1975) 142-145.
- [3] Barden L., Sides G., "Sample disturbance in the investigation of clay structure", J. Geotechnique 21, (1971) Vol. 3, 211-222.
- [4] Yong R.N., "Geoenvironmental engineering, contaminated soils, pollutant fate and mitigation", CRC Press, New York, (2001) 307p.

- [5] Dermatas D., Meng X., "Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soil", Engineering Geology Journal, Vol. 70, (2003) 377-394.
- [6] Suraj G., Iyer C.S.P., Rugmini S., Lalithambika M., "The effect of micronization on kaolinite and their sorption behavior", Journal Applied Clay Science, Vol. 12, (1997) 111-130.
- [7] Martinez-Nistal A., Veniale F., Setti M., Cotecchia F., "Scanning electron microscopy image processing method for quantifying fabric orientation of clay geomaterials", Journal Applied Clay Science, Vol.14, (1999) 235-243.
- [8] Yagi M., Yamada Y., Okada H., Yamagishi H., "Occurrence and variation of clay minerals as hydrothermal scale in the Yamagawa geothermal wells", Kyusyu, Japan. (2000)World Geothermal Congress.
- [9] Blvd, S., Clara, S., "Atomic force microscopy for polymer application", Application note, (2002) Pacific Nanotechnology.
- [10] Kadire S., Karakas Z., "Distribution and origin of clay minerals in konya neogene sedimentary basin, central Anatolia", Turkey. J. Earth Sciences, Vol. 11, (2002) 161-167.
- [11] Cao R. X., Ma L., Chen M., Singh S. P., Harris W. G., "Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site", J. Environmental Pollution, Vol. 122, (2003) 19-28.
- [12] Chavan V. B., Sarwade B. D., Varma A. J., "Morphology of cellulose and oxidized cellulose in powder form. Journal Carbohydrate Polymers", Vol. 50. (2002) 41-45.
- [13] Drees R., "Equipment and consumable supplies for thin section preparation", (2003), Soil micromorphology Homepage.htm.
- [14] Drees R., "Practical application of soil micro morphology sampling and sample preparation", (1997), Summary of presentation, Soil Sci. Society of America, Soil micro morphology workshop.
- [15] Jongerius A., Heintzberger G., "Method in soil micromorphology. A technique for the preparation of large thin sections", Soil Survey Papers No.10, (1975) Netherlands soil survey institute.
- [16] Salins I., Ringrose-Voase A.J., "Impregnation techniques for soils and clay materials (The problems and overcoming them)", CSIRO Division of Soils, GPO box 639, Canberra, ACT 2601(1990), ww.users.bigpond.com.
- [17] Mitchell J.K., "Fundamentals of soil behavior", John Wiley & Sons, New York, (1976), 442 p.
- [18] Tovey N.K., "Quantitative analysis of electron micrographs of soil structure", Proc. Int. Symposium on soil structure, Gothenberg, (1973),50-59

- [19] Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation", Engineering Geology, Vol. 60, Issues 1-4, (2001)193-207.
- [20] Yong R.N., Mohamed A.M.O., Warkentin B.P., 1992. "Principles of contaminant transport in soils", Elsevier, Holland, (1992), 327 p.
- [21] Ouhadi V.R., Goodarzi A.R., Sedighi M., 2003. "Relationship between mineral type and sorption characteristics of soil liner of Hamedan landfill", The 2<sup>nd</sup> international symposium on contaminated sediments: Characterization, evaluation, mitigation/restoration, monitoring and performance, Quebec city, Canada, (2003).
- [22] Ouhadi V.R., Yong R. N., Saeidijam S., 2005, "Impact of Carbonate and Solubility of Clay Fraction on Contaminant Attenuation Characteristics of Kaolinite", Paper accepted by the 58<sup>th</sup> Canadian Geotechnical Conference and 6<sup>th</sup> Joint CGS/IAH Groundwater Specialty Conference, (2005), CANADA.
- [23] Murphy C.P., "Faster methods of liquid phase acetone replacement of water from soils and sediment prior to resin impregnation", J. Geoderma, Vol. 35, (1986) 251-272.