

Vol. 17, No. 1, Spring 1388/2009



# 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.* 

نحمن ىلەرشناسى و كانى شناسى ايران

سال هفدهم، شمارهٔ ۱، بهار ۸۸، از صفحهٔ ۵۵ تا ۶۴

تاثیر حضور آلایندههای فلزی سنگین سرب و روی در آب حفرهای، بر سرشتیهای فیزیکی و ریزساختاری کائولینیت وحید رضا اوحدی، فهیمه رفیعی بانشگاه بوعلی سینا، دانشکده مهندسی، گروه عمران، همدان بست 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 تاثیر برهمکنش کائولینیت و آلودگی ضروری به نظر می سد. در بررسیهای گذشته، ارزیابی تاثیر 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 شارهٔ روزنهای و تاثیر آن بر ویژگیهای فیزیکی ریزساختار خاک نازکلینیت ارائه شود. بدین منظور، خاک رسی کائولینیت به طور مصنوعی و در شرایط آزمایشگاهی با دو آلایندهٔ فلزی سرب و روی و نیز کاتیون تک ظرفیتی سدیم، آلوده شده است. سپس با آزمایشهای فیزیکی و بررسیهای ریزساختاری، تغییر رفتار خاک مورد روانی کاهش مییابد. در حضور تراکمهای بالای کاتیونهای دو ظرفیتی روی و سرب به ترتیب، به دلیل شکل گیری ساختار فاک رازیابی قرار گرفته می با دو آلایندهٔ فلزی سرب و روی و نیز کاتیون تک ظرفیتی سدیم، آلوده شده است. سپس با آزمایشهای فیزیکی و بررسیهای ریزساختاری، تغییر رفتار خاک مورد روانی کاهش مییابد. در حضور تراکمهای بالای کاتیونهای دو ظرفیتی روی و سرب، به ترتیب، به دلیل شکل گیری ساختار لختهای و نیز تغییر ساختار در ریزبافت خاک و تشکیل ساختار لختهای را تایید میکند.

واژههای کلیدی: سرشتیهای ریزساختاری، حد روانی، کائولینیت، شارهٔ روزنهای، SEM ،SEM

ساختار و چگونگی آرایش ذرات، را میتوان به صورت زیر ارائه کرد [۲، ۸]: در ساختار لختهای و با فرض یکسان بودن حفرهها، مقاومت

و تراوایی نسبت به ساختار پراکنده، بیشتر، و قابلیت تراکمپذیری، کمتر است. مقاومت بیشتر و تراکمپذیری کمتر در ساختار لختهای، به دلیل نیروی جاذبه بیشتر بین ذرات و در 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 است [۱ تا ۶]. رابطهٔ بین سرشتیهای فیزیکی-مکانیکی خاک،

مقدمه

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 دافعهٔ لایهٔ دوگانه و نیروی واندروالسی، دو عامل بسیار مهم و تعیین کننده در رفتار خاکهای رسی هستند [۴ و۱۰]. 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 می شود [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 متـداول در تعیین ریزساختـار خاک، است. اینگونه بررسیها، در تشخیص نوع کانی و نیز تغییر ساختار خاک در اثر تغییر مشخصات شارهٔ منفذی، حائز اهمیت خواهد ېود [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 شارهٔ 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 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 می سازد [۱۴]. کائولینیت مورد استفاده در این کار پژوهشی، به صورت پودر سفید مایل به شیری رنگ بود که از منطقه زنوز تبریز جمع آوری 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 مکگیل<sup>۱</sup> تعیین شدهاند. بر اساس آزمایشهای انجام شده، ویژگیهای مهندسی و رفتاری کائولینیت مورد استفاده مطابق جدول ۱ بودهاند.

در آزمایشهای تعیین حدود آتربرگ، به منظور بررسی اثر حضور و غلظت آلایندههای فلزی سنگین در شارهٔ 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 ۲۰۰۵ تا ۲٫۱ 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.

مشخصة مورد	مقدار اندازهگیری	شخصة مميد النباب	لقدار اندازهگیری	
ارزيابي	شده	مساحصة موره ارزيابي	شده	
Soil Classificati on	ML - CL	Carbonate content %	4	
$\gamma_{dmax} \ (ton/m^3)$	١,٩۶	pH (1:10; soil:water)	٩/٠۵	
Gs	۲٬۷۵	EC (dS/m) (1:10; soil:water)	• , 10	
w <sub>Opt</sub> %	١٧٫۵	Surface area $(m^2/kg \cdot 10^{-3})$	۶۱	
LL (%)	۳۶٬۸	CEC (cmol/kg soil)	11,42	
PI (%)	26/6	آناليز XRD	ئائولينيت- كوارتز- كلسيت	

ساختار و بافت خاکهای رسی را می توان 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

1- Laboratory Manual of the Geotechnical Research Center of McGill University

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 فشرده که قابلیت سوار شدن رویهم را داشتند، ریختیم تا مشرده که قابلیت سوار شدن رویهم را داشتند، ریختیم تا تنشی به بزرگی ۲۵ کیلو پاسکال تحکیم شود. پس از اتمام مرحلهٔ 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 نمونه صیقل داده شد تا به صورت سطح مناسبی برای اماده شده، با میکروسکوپ الکترونی، حاصل شود. نمونههای آماده شده، با میکروسکوپ الکترونی مدل 340 IEOL دانشکدهٔ مهندسی دانشگاه بوعلی سینا، مورد بررسی و عکسبرداری قرارگرفتند.

برای بررسی اثر غلظت الکترولیت بر ویژگیهای ریزساختاری، از نتایج XRD نیز میتوان استفاده کرد. بدین منظور از آلایندهٔ 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 evalu و نیز نرمافزارهای Bruker D8-Advanced و نیز نرمافزارهای DQuant

#### بحث و بررسی آزمایشهای فیزیکی

برای بررسی تاثیر تغییر شرایط شارهٔ 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 نحوهٔ قرارگیری پولکهای رسی و نوع ساختار خاک، وابسته است. تغییرات کاتیونهای تبادلی و غلظت نمک، موجب تغییر در نحوهٔ قرارگیری ذرات و در نتیجه تغییر در اندازه و نحوهٔ توزیع حفرههای در خاک میشود، بهطوریکه این سازوکار، کنترل کننده، تغییرات درصد رطوبت در حدود آتربرگ است [۱۶].

نیروهای بین ذرمای نیز در تعیین و براورد حد روانی نقش برجستهای دارد [۱۶].

در جدول ۲، نتایج اندازه گیری حدود روانی و خمیری کائولینیت، در غلظتهای مختلف نیتراتهای سدیم، روی، و سرب ارائه شده است. درصد رطوبت در غلظتهای مختلف، به صورت از نسبت وزن شارهٔ 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 شکل گیری ساختار لختهای میشود. این ساختار درهم، به دلیل نگهداری مقدار آب زیاد در حفرههای بزرگ واحد ساختاری، حد روانی بیشتری در خاک نتیجه می دهد. اشباع کائولینیت با کاتیون تک ظرفیتی، مانند سدیم، موجب کاهش تشکیل ساختار درهم (لبه به وجه (F-I)) شده و در نتیجه، میزان حفرهها کمتر و در نهایت حد روانی کاهش میابد.

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

نوع کاتیون	حدود	غلظت الكتروليت (mol/L)					
	اتربرگ	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	
	ΡI	11.2	9.9	11.9	11.3	10.9	
Pb2+	LL	36.3	36.9	36.28	35.5	34.1	
	PL	25.8	25.3	25.28	25.5	25.6	
	ΡI	10.5	11.б	11	10	8.5	
Zn2+	LL	36.5	36.8	37.75	36.8	35.9	
	PL	26.2	28.05	25.8	26	24.8	
	ΡI	10.3	8.75	12.4	10.8	11.1	



شکل ۱ تاثیر غلظت الکترولیتهای مختلف بر حد روانی کائولینیت.

از سوی دیگر، تغییرات سطح مخصوص نیز بر ویژگیهای فیزیکی خاکهای رسی موثر است. بهطوری که، در کانیهای رسی با سطح مخصوص بیشتر، میزان آب مورد نیاز برای و شکل گیری 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 تبادلی، نتیجه گرفتند که در این نوع خاکها، حد روانی تابعی از ضخامت لایهٔ 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 می کنند، بهطوری که 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 می شود. در غلظتهای زیاد، به دلیل وجود یونهای بیشتر پیرامون پولکهای رسی، سازوکار دوم غالب شده و حد روانی کاهش می یابد.

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 دامنهٔ خمیری نسبت به حد روانی (نمودار خمیری)، برای کائولینیت حاوی الکترولیتهای مختلف ترسیم شده است. ملاحظه می شود که تقریباً تمامی نقاط به دست آمده، حدود آتربرگ روی خط A، و یا بیشتر پایین خط

A قرار دارند، بهطوریکه صرفا نقاط با غلظتهای بیش از ۰٫۱ مولار نیترات سدیم بالای خط قرار گرفتهاند. در ردهبندی مهندسی، نقاط با حد روانی کمتر از ۵۰ (۵۰ >LL) که در بالا یا روی خط A قرار می گیرند، تحت عنوان خاکهای LL 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 ردهٔ بین رس و یا رس لایدار و یا لای قرار می گیرد.

کائولینیت مخلوط شده با آب مقطر نیز در ردهٔ خاکهای رس با خاصیت خمیری کم، CL یا ML طبقه بندی 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 صرفا تغییر جزئی کردهاست و نسبت به تغییر ویژگیهای آب حفرهای حساسیت محدودی داشتهاست.

## عکسهای میکروسکوپ الکترونی (SEM)

نتایج بررسیهای فیزیکی نشان دهندهٔ تاثیر ویژگیهای شیمیایی شارهٔ منفذی بر رفتار مهندسی خاک است. تغییر رفتار خاک میتواند ناشی از تغییر نیروی بین ذرات رس و در نتیجه تغییر نحوهٔ قرارگیری و آرایش سطوح رسی باشد.

از سوی دیگر، بافت خاک را می توان به صورت مستقیم با میکروسکوپ الکترونی ملاحظه کرد. قدرت بزرگنمایی زیاد این دستگاه، امکان بررسی مستقیم نحوهٔ قرارگیری پولکهای رسی در کنار هم را فراهم می آورد.



شکل۲ نمودار خمیری و نتایج حدود اتربرگ با الکترولیتهای مختلف.

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 ۲۰/۰۰ تا ۲۵ مولار بوده است.

در شکل ۳ نیمرخ عرضی نمونه همراه با الکترولیت حاوی ۰٬۰۰۵ 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 لایهٔ 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. به طوری که با افزایش ساختار لخته-ای، حفرههای بین ساختاری نیز افزایش مییابد.



۳ نیمرخ عرضی نمونه کائولینیت با غلظتهای ۰٬۰۰۵ و ۰٬۵ مولارکاتیون تک ظرفیتی سدیم؛ بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.



**شکل ۴** نیمرخ عرضی نمونه کائولینیت با غلظتهای ۰٬۰۰۵ و ۰٬۰۱ مولار فلز سنگین سرب؛ بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر

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

با مقایسهٔ غلظتهای مختلف فلز سنگین روی (۲۰۱۰، با مراجو ۲٫۱ مولار)، مشابه با خاک در معرض سرب، شکل گیری ساختار خوشهای قابل مشاهده است (شکل ۵). با افزایش غلظت الکترولیت و در اثر نگهداری بیشتر کاتیون Zn به وسیلهٔ خاک، نیروهای دافعه کمتر، و با نزدیک شدن پولکهای رسی به یکدیگر، حفرههای بزرگساختاری مشاهده میشود. به-طوریکه در اثر افزایش غلظت، ضخامت لایهٔ 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.



شکل ۵ نیمرخ عرضی نمونهٔ کائولینیت با غلظتهای ۰۰٬۰۰۱، ۰۰٬۰۰ و ۰٬۱ مولار فلز سنگین روی؛ بزرگنمایی ۵۰۰ برابر

مقایسهٔ غلظتهای مشابه از دو فلز سنگین سرب و روی نشان می دهد که در غلظتهای کم، تفاوت ساختاری قابل ملاحظهای در کائولینیت آلوده شده مشاهده نمی شود (شکل ۶). با افزایش غلظت، ساختار مجتمع (با پیوندهای گوشه به گوشه یا E-E) و ساختار خوشهای بیشتری شکل می گیرد که میزان شکل گیری این ساختار در خاک آلوده شده با روی، بیشتر است (شکل ۷). تاثیر بیشتر روی موجود در شارهٔ منفذی بر تغییر بافت خاک، بنابر نتایج ارائه شده در بخش بررسی فیزیکی (حد روانی) است. به بیان دیگر با وجود حفرههای بین خوشهای بزر گتر، تمایل ناست (شکل ۱). بنابراین، در خاک کائولینیت آلوده به روی، نسبت منفذها، تراکمپذیری، و نفوذپذیری بیشتری انتظار می رود.



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



**شکل ۲** نیمرخ عرضی نمونه کائولینیت با غلظتهای ۰٫۱ مولار فلز سنگین روی و سرب؛ بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر.

#### دستاوردهای XRD

از آنجا که موقعیت قلهٔ پراش پرتو ایکس در نتایج XRD تا حدودی نشان دهندهٔ فاصلهٔ بین صفحات اصلی کانیهای رسی است، بنابراین تغییر این دستاوردها در یک خاک مشخص، نشان دهندهٔ تغییر شرایط ریزساختاری خواهد بود[۱۸]. از اینرو، به منظور ارزیابی کاملتر تاثیر حضور الکترولیت حاوی آلایندهٔ فلز سنگین بر ریزساختار کائولینیت، از XRD استفاده شد. در شکل ۸، نتایج طیف پرتو ایکس کانی کائولینیت حاوی شد. در شکل ۵، نتایج طیف پرتو ایکس کانی کائولینیت حاوی اصلی و دوم کانی کائولینیت، و نیز قلهٔ کوارتز و کلسیت با علامت روی منحنی پرتو ایکس مشاهده میشود. در شکل ۹ نیز تغییرات شدت قلهٔ اصلی (Å ۱/۷) در کانی کائولینیت ناشی از افزایش غلظت آلاینده سرب، از شکل ۸ استخراج و به صورت منحنی نمایش داده شده است.



شكل، تغييرات شدت قلهٔ اصلی (۸/ Å) در كانی كائولينيت ناشی از افزايش غلظت آلاينده سرب

شدت قلهٔ دوم (d(002) = ۳٬۵۷ Å) کانی کائولینیت کاهش یافته است.

از دیگر نکات قابل مشاهده در نتایج بالا، افت شدت قلهٔ وابسته به کلسیت ( $d = r_0 \cdot r$  Å) وابسته به کلسیت کلسیت (کاتیون است. این موضوع را میتوان به کاهش میزان کلسیت

نتایج ارائه شده در شکلهای ۸ و ۹ تایید می کند که افزایش غلظت آلایندهٔ فلزی در شارهٔ منفذی موجب نزدیک شدن پولکهای رسی به یکدیگر و کم شدن فاصله بین پولکها (تشکیل ساختار لختهای) شدهاست. به واسطه تشکیل این ساختار، شدت قلهٔ اصلی کائولینیت Å ۷/۱ = (d(001) و حتی [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.

[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. به دلیل انحلال و ترکیب کربنات خاک در بر هم کنش با یون-های فلزی سرب موجود در الکترولیت نسبت داد.

شدت قلهٔ اصلی کوارتز (Å d = ۳٬۳۳ م) نیز در هر نمونهٔ مورد آزمایش با افزایش غلظت فلز سرب در محلول الکترولیت نسبت به الکترولیت فاقد سرب، کاهش یافتهاست. اندازهٔ نسبتا بزرگ ذرات کوارتز موجود در نمونهٔ کائولینیت، در چنین شرایطی موجب پراکنش پرتوهای پرتو ایکس بهطور نامنظم می شود که موجب نامنظم بودن تغییرات شدت قلهٔ مربوط به کوارتز است.

در مجموع با تغییر شدت قلهٔ XRD هر نمونه، میتوان نتیجه گرفت که ویژگیهای ریزساختاری خاکهای رسی به طور موثری تابع سرشتیهای شارهٔ 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 نمونهٔ رسی استفاده شده در هستهٔ سدهای خاکی اهمیت ویژه-ای خواهد داشت.

برداشت

- نتایج بررسیهای SEM و XRD نشان دهندهٔ تاثیر تغییر ویژگیهای شارهٔ 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 شکل گیری ساختار لختهای و در حضور کاتیونهای روی و سرب، به ترتیب، امکان شکل گیری 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 نحوهٔ این تغییر، تابعی از ظرفیت و نوع کاتیون موجود در آب حفرهای است.

- بین نتایج آزمایشهای فیزیکی (حدودآتربرگ)، نتایج آزمایشهای ریزساختاری (عکسهای SEM) و آنالیز پرتو ایکس، ارتباط مناسبی مشاهده میشود. این موضوع بیانگر رابطهٔ مستقیم تاثیر تغییر در ریزساختار در رفتار درشتساختار خاک است.

مراجع

kaolinite and Fe/Al oxides in suspensions", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 297, Issues 1-3, 5 pp. 91-94.

[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.

[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