

## تأثیر ظرفیت و غلظت کاتیون بر نتایج آنالیز پرتو ایکس کانی اسمکتیت

وحیدرضا اوحدی\*، سید ایمان چوپچیان لنگرودی

گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(دریافت مقاله: ۸۹/۱/۱۴، نسخه نهایی: ۸۹/۶/۲۸)

**چکیده:** پراش پرتو ایکس (XRD) از دیرباز برای شناسایی نوع کانی‌های رسی مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از این فناوری در شناخت رفتار ریزساختاری خاک‌های رسی نیز بسیار مفید است. از آنجا که شدت و موقعیت قله‌های پراش پرتو ایکس کانی‌های رسی متناسب با چگونگی قرارگیری پولک‌ها و تغییر در ضخامت لایه‌ی دوگانه‌ی آنها تغییر می‌کند، این روش می‌تواند تا حدود زیادی بازگو کننده‌ی تغییرات رفتاری خاک‌های رسی در شرایط مختلف زیست‌محیطی باشد. به این منظور، این مقاله به بررسی تأثیر ظرفیت و غلظت کاتیون‌ها بر نتایج پراش پرتو ایکس کانی رسی اسمکتیت (از دیدگاه ریزساختاری) و تناسب آن با چگونگی رسوب‌گذاری و تغییرات نفوذپذیری خاک (که معرف رفتار خاک از دیدگاه درشت‌ساختاری است) می‌پردازد. کاتیون‌های مورد استفاده در این پژوهش، کاتیون سدیم به صورت نمک‌های NaCl و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> به عنوان کاتیون تک ظرفیتی و کاتیون‌های کلسیم و سرب به صورت نمک‌های CaCl<sub>2</sub> و Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> به عنوان کاتیون‌های دو ظرفیتی بوده‌اند. همچنین این تغییرات در مورد سرب افزوده شده به نمونه اسمکتیت حاوی درصد‌های مختلف کلسیت (CaCO<sub>3</sub>) نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان‌دهنده‌ی آن است که بر اثر برهم کنش نمک با کانی رسی، موقعیت و شدت قله‌ی اصلی رس ثابت نمی‌ماند. این در حالی است که ساختار این نمونه‌ها بر حسب ظرفیت و غلظت نمک موجود در ساختار خاک، به‌طور محسوسی تغییر می‌کند. به‌طور کلی می‌توان گفت با چشم پوشی از واکنش‌های پیچیده‌ی عوامل موجود در خاک-الکترولیت تعلیقی، حضور غالب یک کاتیون در ساختار خاک سبب تغییر در ساختار خاک می‌شود که این تغییر از دیدگاه ریزساختاری (XRD) و نیز درشت‌ساختاری (مانند رسوب‌گذاری) قابل تشخیص است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که حضور کربنات در افزایش ظرفیت خاک میانگر بیش از حضور یون بی‌کربنات در افزایش پتانسیل سطحی رس در فرایند برهم کنش خاک-آلاینده تأثیرگذار است.

**واژه‌های کلیدی:** اسمکتیت؛ پرتو ایکس؛ تراوایی؛ ظرفیت کاتیون؛ غلظت کاتیون.

### مقدمه

و شدت این قله‌ها، مقدار نسبی هر کانی رسی در نمونه را می‌توان تعیین کرد [۱]. شدت بازتاب‌ها توسط عوامل شبکه‌ی بلوری کانی کنترل می‌شود [۲]. در طیف پرتو ایکس، موقعیت قله‌ی اصلی کانی‌ها، عموماً بازتاب‌های با شدت بیشتری را نشان می‌دهد. این پدیده به قرارگیری نزدیک اتم‌ها در شبکه‌ی بلوری کانی در صفحات مجازی اصلی، نسبت داده می‌شود [۳].

روش پراش پرتو ایکس یکی از روش‌هایی است که به‌طور گسترده برای شناسایی ریزساختار کانی‌های موجود در خاک و بررسی ساختار آنها مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجا که الگوی شدت XRD کانی‌های رسی مختلف، شناخته شده است، بنابراین، با اندازه‌گیری موقعیت قله‌های کانی‌های مختلف

از کربنات نیز رسوب‌های کربنات و هیدروکسید ممکن است بطور قابل توجهی تخلخل را کاهش دهد [۱۲]. یانفول و همکاران [۱۲] در پژوهش‌هایی روی نمونه‌های مورد آزمایش خود، گسترش لایه‌ی دوگانه در اثر جذب  $\text{Na}^+$ ، انباشت باکتری‌ها در منافذ خاک، و رسوب فلزات سنگین را دلیل کاهش رسانندگی هیدرولیکی ( $k$ ) نمونه‌های رسی دانسته‌اند. همچنین از پژوهش‌های گذشته معلوم شد که ارزیابی اولیه تأثیر خروج فلزات سنگین بر تخلخل ( $n$ )، سبب ایجاد اندکی کاهش در تخلخل ( $n$ ) می‌شود [۱۳]. بنابراین، جذب  $\text{Na}^+$  می‌تواند تأثیر بیشتری نسبت به رسوب فلزات سنگین بر ضریب نفوذپذیری داشته باشد. با توجه به این پژوهش‌های، به‌صورت محدود، نفوذپذیری برخی نمونه‌ها نیز محاسبه شده، و با نتایج دیگر مقایسه شد.

از سوی دیگر، میزان حضور یون‌های سدیم در ساختار لایه-ی دوگانه خاک‌های رسی، به‌خصوص کانی‌های گروه اسمکتیت‌ها می‌تواند موجب تغییر در ساختار خاک شود [۱۴-۱۶]. به‌ازای مقادیر کم سدیم، ساختار خاک از حالت اولیه به سمت ساختار پراکنده تغییر می‌کند. هنگامی که جایگاه‌های تبادل‌ی پولک‌های رسی با یون‌های تک ظرفیتی سدیم پر شوند، خاک رسی ساختار پراکنده‌ای به خود خواهد گرفت. در این حالت به دلیل سمت‌گیری موازی پولک‌ها، خاک دارای قله اصلی با بیشترین شدت خواهد بود [۶]. این ادعا را می‌توان به این ترتیب توجیه کرد که با قرارگیری پولک‌های رسی به‌صورت موازی، بازتاب پرتو ایکس در یک جهت شدت گرفته و آنالیز X-ray شدت قله‌ی اصلی بیشتری را نشان خواهد داد. در صورتی که اگر پولک‌های رسی در معرض غلظت‌های زیادتر سدیم قرار گیرند، جذب بیشتر یون‌های سدیم موجب تغییر قابل‌توجه‌تری در ساختار خاک می‌شود. به‌طوری‌که در این ساختار جدید، توده‌های رسی حاوی پولک‌های موازی تشکیل می‌شوند [۱۴، ۱۶-۱۸]. این حالت موجب کاهش شدت قله‌ی اصلی خاک رسی خواهد شد.

در صورتی که نمونه‌ی رسی با یون‌های سدیم در ساختار لایه‌ی دوگانه خود، در معرض محلول حاوی یون‌های با ظرفیت بزرگ‌تر قرار گیرند، جایگزینی این یون‌ها با یون‌های تک ظرفیتی سدیم موجب کاهش شدت قله اصلی خاک خواهد شد [۱۹]. این کاهش شدت قله بسته به غلظت یون با ظرفیت بزرگ‌تر تغییر خواهد کرد.

از طرفی، ویژگی‌های بازتاب پرتو ایکس رس‌ها، به دلیل جذب آنیون‌ها و کاتیون‌ها از سوی کانی‌های رسی و قرارگیری آن‌ها در حالت تبدالی [۴] وابسته به نوع کاتیون و آنیون‌های موجود در جایگاه‌های تبدالی است [۵]. به عنوان مثال، بررسی‌های پژوهشگران [۶] بیانگر تأثیر آنیون‌های تعیین‌کننده‌ی پتانسیل (Potential Determining Ions or PDI) بر شدت قله‌ی اصلی رس و تأثیر ناچیز آن بر موقعیت قله‌ها بوده است. از سوی دیگر، حضور کاتیون‌های مختلف در جایگاه‌های تبدالی موجب تغییر در ضخامت لایه‌ی دوگانه خاک می‌شود. بر اساس مدل گوی-چپمن [۷]، ضخامت لایه‌ی دوگانه را می‌توان با استفاده از معادله‌ی ۱ محاسبه کرد:

$$\frac{1}{K} = \left( \frac{DkT}{\lambda \pi n_0 \epsilon^2 V^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

که در آن  $D$  ثابت دی‌الکتریک محیط،  $T$  دما،  $n_0$  غلظت الکترولیت و  $V$  ظرفیت کاتیون است. بنابر معادله‌ی بالا می‌توان گفت که افزایش غلظت الکترولیت موجب کاهش پتانسیل سطحی در حالت بار سطحی ثابت می‌شود. ضمن آنکه بررسی‌ها نشان داده‌اند که کاهش پتانسیل با افزایش فاصله، بسیار سریع رخ می‌دهد. همچنین افزایش ظرفیت، به دلیل کاهش پتانسیل بین صفحات برهم‌کنش‌کننده، منجر به کاهش دافعه‌ی درون‌صفحه‌ای می‌شود [۸]. اندازه‌ی یونی نیز می‌تواند بر ضخامت لایه‌ی دوگانه تأثیرگذار باشد. به همین دلیل تئوری گوی-چپمن اصلاح شد، و روابط آن برای تئوری استرن، توسط ون اولفن [۹] برای لایه‌ی دوگانه ساده و لایه‌ی دوگانه مسطح برهم‌کنشی ارائه شد. بنابر بررسی‌های انجام شده، از دیدگاه برهم‌کنش پولک‌ها، یون بزرگ‌تر موجب می‌شود تا لایه‌ی ضخیم‌تری برای جای دادن کاتیون‌ها فراهم شود، بنابراین دافعه‌ی درون‌ذره‌ای بزرگ‌تری را به وجود خواهد آورد [۸] از دیدگاه درشت‌ساختاری، همان‌گونه که ظرفیت کاتیون بر ساختار خاک تأثیرگذار است، بر ویژگی‌های ژئوتکنیکی خاک نیز می‌تواند مؤثر باشد. یکی از پارامترهای ژئوتکنیکی که به شدت از تغییر در ساختار خاک تأثیر می‌پذیرد رسانندگی هیدرولیکی خاک‌هاست. خاک‌های دارای اندازه‌ی ذرات کوچکتر، دارای کانال‌های جریان کوچکتری هستند، بنابراین نفوذپذیری کمتری خواهند داشت [۱۰]. از سوی دیگر ایجاد بار منفی گوشه‌ها و در نتیجه، گسترش ساختار پراکنده‌تر، منجر به کاهش نفوذپذیری خواهد شد [۱۱]. در خاک‌های غنی

در مجموع، علیرغم پژوهش‌های گسترده‌ای که در خصوص فرایند بر همکنش خاک و آلودگی صورت گرفته است در خصوص تأثیر ویژگی‌های آب حفره‌ای بر مشخصات درشت و ریزساختاری کانی رسی اسمکتیت پژوهش‌ها اندک بوده‌اند. بر این اساس در این مقاله اثر غلظت‌های مختلف کاتیون‌های یک و دو ظرفیتی بر ویژگی‌های درشت‌ساختاری و ریزساختاری اسمکتیت مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا ارتباط موجود بین نتایج آنالیز XRD، رسوب‌گذاری و نفوذپذیری اسمکتیت در غلظت‌های مختلف آلاینده‌ی فلزی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

خاک رس مورد استفاده در این پژوهش، با نام تجاری "بنتونیت فلات ایران" تهیه شده از شرکت "ایران باریت" بوده که مشخصات فیزیکی آن در جدول ۱ آورده شده است. لازم به یادآوری است که در تعیین مقادیر ارائه شده در جدول ۱ از استاندارد ASTM, 1999 [۲۰] استفاده شد. در تعیین مشخصات ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه‌ها (جدول ۲)، CEC خاک مطابق روش هاندرشات و دوکویت [۲۱]، سطح مخصوص از روش التانتاوی و آرنولد [۲۲]، آنالیز XRD بر اساس روش پیشنهاد شده از سوی مور و رینولدز [۵]، درصد کربنات خاک از روش عیارسنجی [۲۳] و pH خاک، در نمونه‌ی تعلیقی ۱ : ۱۰ (خاک- آب) اندازه‌گیری شد.

برای ساخت نمونه‌ها، نخست درصدهای مختلف نمک به نمونه‌ی خاک افزوده شدند. به این ترتیب که برای نمونه‌های حاوی کربنات سدیم، محلول‌های حاوی ۱۳٫۲۵، ۶٫۶۲ و ۱٫۳۲۵ درصد  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  با نسبت آب به خاک ۱:۵۰ به خاک اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دستگاه لرزاننده قرار داده و

سپس برای رسیدن به تعادل به مدت ۹۶ ساعت به حال خود رها شدند. از آنجا که میزان حضور سدیم در ساختار لایه‌ی دوگانه رس بر ویژگی‌های ساختاری خاک‌های رسی (به‌خصوص گروه اسمکتیت) تأثیرگذار است [۱، ۲۴-۲۶]، غلظت‌های مختلف نمک‌های سدیمی به نحوی انتخاب شدند که ساختار خاک را از حالت بنتونیت خالص (Bt) به حالت قبل از حداکثر پراکندگی (BP)، حداکثر پراکندگی (PP) و پس از حداکثر پراکندگی (AP) که ساختاری درهم است، تغییر دهند.

برای نمونه‌های حاوی کربنات سدیم، محلول‌های حاوی ۱٫۳۲۵، ۶٫۶۲ و ۱۳٫۲۵ درصد  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  با نسبت آب به خاک ۱:۵۰ بترتیب با سه ساختار یاد شده متناظر بوده‌اند. پس از تهیه‌ی نمونه‌های با شرایط پراکندگی مختلف، نمونه‌ها در دمای  $5 \pm 35^\circ\text{C}$  خشک و سپس از الک نمره ۲۰۰ عبور داده شدند. در این حالت، غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌مول سرب بر کیلوگرم خاک (نسبت ۱۰ : ۱) بنابر روش تعادل مخلوط اشباع [۲۷] به نمونه‌ها اضافه شدند و پس از اتمام برهم‌کنش‌ها، برای آنالیز X-ray روی اسلاید شیشه‌ای قرار داده شد. پس از خشک شدن نمونه‌های آنالیز شده در هوای آزاد، آنها را با دستگاه پرتو ایکس مدل Siemens-D8 مورد آزمایش قرار دادیم. به‌صورت مشابه، نمونه‌گیری برای حالت حضور نمک کربنات کلسیم (که به صورت خشک به خاک افزوده شد)، بنتونیت تک‌یونه با کلسیم و بنتونیت حاوی درصدهای مختلف نمک کلریدسدیم (معادل غلظت‌های BP، PP و AP) پس از برهم‌کنش با غلظت‌های مشابه سرب انجام گرفت. نتایج آزمایش پرتو ایکس نمونه‌ی بنتونیت، نشان می‌دهد که کانی رسی مونت‌موریلونیت (اسمکتیت) کانی غالب در این نمونه است.

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی بنتونیت مورد استفاده

| Characteristic                | Quantity |
|-------------------------------|----------|
| Clay (%)                      | 76       |
| Sand (%)                      | 1        |
| Liquid Limit (%)              | 314.5    |
| Plastic Limit (%)             | 31.2     |
| P.I. (%)                      | 283.3    |
| Activity                      | 3.73     |
| Soil classification           | CH       |
| Water content (air-dried, %)  | 5.9      |
| Water content (oven-dried, %) | 7.1      |

جدول ۲ ویژگی‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی بنتونیت مورد استفاده

| Characteristic  | Quantity                         |
|---|----------------------------------|
| Carbonate content (%)                                     | 8                                |
| CEC (cmol/kg soil)  | 68.2                             |
| Exchangeable $\text{Na}^+$ (cmol/kg soil)                 | 48.5                             |
| Exchangeable $\text{Ca}^{2+}$ (cmol/kg soil)              | 14.2                             |
| Exchangeable $\text{Mg}^{2+}$ (cmol/kg soil)              | 3.4                              |
| Exchangeable $\text{K}^+$ (cmol/kg soil)                  | 2.1                              |
| Specific surface area ( $10^{-3} \text{ m}^2/\text{kg}$ ) | 413                              |
| pH (1 : 10, soil/water content)                           | 9.5                              |
| Mineral composition in decreasing abundance               | Montmorillonite, Calcite, Quartz |

بر کیلوگرم خاک، ساختار توده‌ای تر خاک منجر به کاهش شدت قله‌ی اصلی بنتونیت شده است. در واقع با افزایش غلظت سرب، نیروهای دافعه بین پولک‌های رسی کاهش یافته و ساختار خاک از حالت وجه-وجه، به وجه-گوشه و گوشه-گوشه تغییر می‌کند. در بخش (ب) این شکل، نمونه‌های بنتونیت نخست با ۲٫۶۵٪ کلسیت (اضافه بر کلسیت اولیه‌ی نمونه) مخلوط شده و سپس در معرض غلظت‌های سرب ۵۰ و ۱۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک قرار گرفته‌است. از آنجا که اصولاً کربنات کلسیم (کلسیت) دارای حلالیت بسیار ناچیزی است، در نبود آلاینده‌ی فلزی در خاک، با خاک واکنشی انجام نمی‌دهد. بر این اساس در این نمونه‌ها پس از اضافه شدن کلسیت به خاک، تغییری در ریزساختار خاک رخ نمی‌دهد. البته در اینحالت از آنجا که با افزودن کربنات به خاک، در عمل درصد کانی رسی کاهش می‌یابد و نیز از آنجا که وجود کربنات اضافی سبب پوشش نسبی بخشی از پولک‌های رسی با کربنات می‌شود، انتظار کاهش شدت قله‌ی رس در نمونه بنتونیتی حاوی کربنات اضافی در مقایسه با بنتونیت مرجع دور از انتظار نیست. در عین حال بنابر بررسی‌های انجام شده، شکل‌گیری کربنات فلزی پیش از تبادلات یونی انجام می‌گیرد [۲۸]. به این ترتیب، پس از اضافه کردن آلاینده‌ی فلزی به خاک، با شکل‌گیری کربنات سرب، یون‌های دو ظرفیتی کلسیم آزاد شده همراه با سرب برای جایگزینی با یون‌های جذب شده از

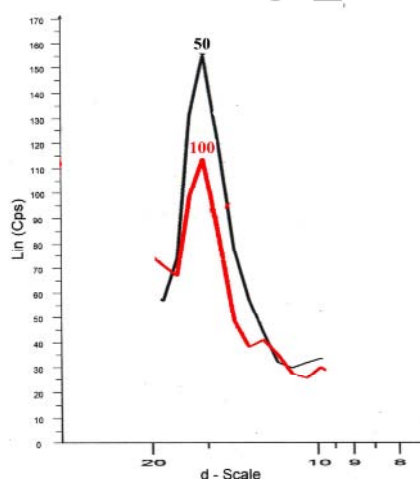
آزمایش رسوب‌گذاری نیز با اختلاط بنتونیت مرجع با غلظت‌های مختلف نمک در نسبت ۱:۱۰ و سپس افزودن سرب با غلظت‌های مختلف به نحوی که نسبت اختلاط کل تعلیقی در نهایت به ۱:۵۰ تغییر یابد، انجام شد. پس از گذشت زمان لازم برای به تعادل رسیدن مواد تعلیقی، نمونه‌ها در استوانه‌ی مدرج ریخته شد، و پس از گذشت ۴۸ ساعت، نشست نهایی آنها ثبت شد.

از طرف دیگر به منظور بررسی تغییر در پارامترهای ژئوتکنیکی خاک بر اثر واکنش‌های سرب با بنتونیتی که بر اثر حضور غلظت‌های مختلف نمک کربنات‌سدیم دارای ساختار متفاوتی بوده‌است، تغییرات نفوذپذیری این نمونه‌ها با استفاده از نتایج آزمایش تحکیم محاسبه شد. لازم به یادآوری است که آزمایش تحکیم بر اساس آیین‌نامه‌ی ASTM D2435-70 [۲۰] بر روی نمونه‌های حاوی غلظت ۱۰۰ سانتی مول سرب بر کیلوگرم خاک انجام گرفت.

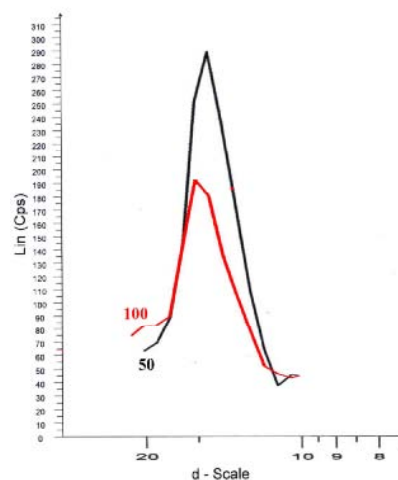
#### بحث و بررسی

##### تغییر در شدت قله‌ی اصلی

شکل (۱) تغییرات شدت قله‌ی نمونه‌های بنتونیت حاوی درصدهایی از نمک را که بر اساس بررسی‌های قبلی، معرف حالت قبل از پراکنده شدن است نشان می‌دهد. چنانکه در بخش الف این شکل مشاهده می‌شود، در حالت استفاده از نمک کلرید سدیم، با افزایش غلظت سرب از ۵۰ به ۱۰۰ سانتی مول



الف) NaCl



ب) CaCO<sub>3</sub>

شکل ۱ کاهش شدت قله‌ی اصلی بنتونیت با افزایش غلظت سرب در حالت: الف) بنتونیت حاوی ۰٫۲۹۲ درصد نمک NaCl (ساختار خاک پراکنده نشده است)، ب) بنتونیت حاوی ۲٫۶۵ درصد کلسیت (اضافه بر کلسیت اولیه خاک).

پراکنده‌تری نسبت به بنتونیت مرجع هستند (شکل ۲-الف). کاهش شدت قله‌ی اصلی در حالت نمونه‌ی پیش از پراکندگی (BP)، احتمالاً به واسطه‌ی بررسی تأثیر یون سدیم بر اثر یون بی‌کربنات در غلظت‌های کمتر کربنات سدیم (غلظت نظیر پیش از پراکندگی) است. در مجموع خصوصاً در غلظت‌های نظیر قله‌ی پراکندگی و پس از پراکندگی، با اضافه کردن آلایندگی فلز سنگین، شاهد تغییر کمتری در ساختار نمونه رسی بنتونیت بوده‌ایم. این فرایند از تغییرات محدود شدت قله-ی اصلی کانی رسی در این نمونه‌ها قابل استنباط است.

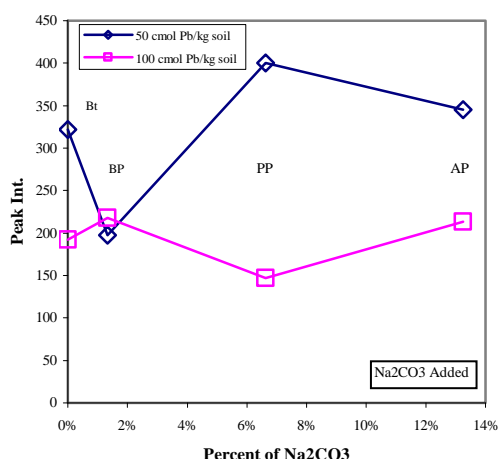
شکل ۲-ب، تغییرات شدت قله‌ی اصلی را در نمونه بنتونیت حاوی درصدهای مختلف نمک  $\text{CaCO}_3$  نشان می‌دهد. این درصدها به گونه‌ای انتخاب شدند که درصد کربناتی مشابه با نمونه‌های حاوی نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  در خاک وجود داشته باشد. چنانکه در این شکل مشاهده می‌شود، در این حالت نیز روند کلی افزایش شکل‌گیری ساختار توده‌ای با افزایش غلظت سرب قابل مشاهده است، به‌طوری‌که با افزایش غلظت آلایندگی اضافه شده به نمونه، از شدت قله‌ی نظیر مونت‌موریلونیت کاسته شده است. بالا بودن نرخ کاهش شدت قله در نمونه‌های حاوی کربنات کلسیم نسبت به این نرخ در نمونه‌های حاوی کربنات سدیم، بیانگر مناسب‌تر بودن تأثیر کربنات سدیم در افزایش ظرفیت میانگیری بنتونیت در مقایسه با تأثیر کربنات کلسیم است. از سوی دیگر رابطه‌ی ۲ نشان داد که ضخامت لایه‌ی دوگانه با ظرفیت و مجذور غلظت رابطه‌ی عکس دارد. بنابراین در صورتی که از اثر عوامل مختلف (مانند تأثیر نوع آنیون بر روند جایگزینی کاتیون‌ها) چشم‌پوشی شود، به تقریب می‌توان انتظار داشت که اگر ظرفیت کاتیون ۲ برابر شود، ضخامت لایه-ی دوگانه به نصف کاهش یابد. همچنین هنگامی که غلظت سرب در محلول از  $50 \text{ cmol/kg soil}$  (معادل محلول  $M$   $0.02$ ) به  $100 \text{ cmol/kg soil}$  (معادل محلول  $M$   $0.04$ ) افزایش یابد، ضخامت لایه‌ی دوگانه  $0.7$  برابر خواهد شد. در خصوص تأثیر ظرفیت و غلظت بر قدرت تبادل یونی، با استفاده از رابطه‌ی ۳ که اولین بار توسط گابون مورد استفاده قرار گرفت [۲۹]، می‌توان تأثیر عوامل بالا را در تبادل یون‌ها و در نتیجه، تغییرات ضخامت لایه‌ی دوگانه مورد بررسی قرار داد.

$$\frac{M_e^{+m}}{N_e^{+n}} = K \frac{(M_o^{+m})^{1/m}}{(N_o^{+n})^{1/n}} \quad (3)$$

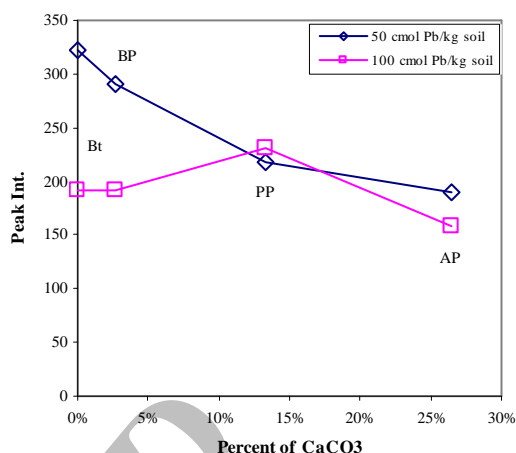
سوی پولک‌های رسی رقابت می‌کنند. بنابراین، تا پیش از به تعادل رسیدن شکل‌گیری کربنات سرب، هرچقدر یون‌های فلزی وارد محیط شود، با آزاد شدن مقدار بیشتری از یون‌های کلسیم، ساختار خاک فشرده‌تر و شدت قله‌ی اصلی خاک کمتر خواهد شد. ولی از آنجا که در نمونه‌ی حاوی کلرید سدیم، برهمکنش آلایندگی فلزی با سطوح رسی زودتر صورت گرفته است، بنابراین در آزمایش‌های ارائه شده در شکل ۱-الف، کاهش بیشتری در شدت قله‌ی اصلی کانی رسی مشاهده می‌شود.

به منظور مقایسه‌ی تفاوت تأثیر نمک‌های  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{CaCO}_3$  در رفتار ریزساختار خاک، نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف نمک اضافه شده (حالت مرجع (Bt)، حالت پیش از پراکندگی (BP)، حالت پراکندگی (PP)، و حالت پس از پراکندگی (AP)) تحت تأثیر غلظت‌های سرب  $50$  و  $100$  سانتی مول بر کیلوگرم خاک قرار دادیم و سپس با پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند.

نتایج این آزمایش‌ها در شکل‌های ۲-الف و ۲-ب نشان داده شده‌اند. لازم به تأکید است که بر اساس پژوهش‌های قبلی، وجود آنیون PDI در نمونه‌ی حاوی کربنات سدیم سبب ایجاد ساختار پراکنده‌تر در این نمونه می‌شود. در واقع در حالت اضافه کردن کربنات سدیم به رس، از یکسو وجود یون سدیم در غلظت‌های زیاد تمایل به فشرده کردن ضخامت لایه دوگانه را دارد و از سوی دیگر وجود یون بی‌کربنات سبب پراکنده شدن ساختار می‌شود. در غلظت‌های مختلف کربنات سدیم اضافه شده به رس ممکن است تأثیر هریک از دو مورد بالا بسته به غلظت نمک اضافه شده، غالب شود. این پدیده در شکل‌های ۲-الف و ۲-ب با استفاده از نتایج پرتو ایکس نمونه‌های مورد بررسی، قابل تجزیه و تحلیل است. ۱- نمونه‌های حاوی غلظت سرب  $50$  سانتی مول بر کیلوگرم خاک به طور نسبی دارای شدت قله‌ی بیشتری نسبت به نمونه‌های حاوی غلظت سرب  $100$  سانتی مول بر کیلوگرم خاک‌اند. این پدیده ناشی از فشرده‌تر شدن ضخامت لایه‌ی دوگانه در مورد نمونه‌های حاوی غلظت آلایندگی سرب بیشتر است. ۲- در مقایسه با بنتونیت مرجع، از آنجا حضور نمک کربنات سدیم موجب پراکندگی اولیه‌ی ساختار خاک می‌شود، پس از برهم‌کنش با سرب نیز همچنان این نمونه‌ها به طور نسبی دارای ساختار



(الف)



(ب)

شکل ۲ نمودار تغییرات شدت قله ی اصلی خاک به‌ازای افزایش غلظت سرب و درصد‌های مختلف الف) نمک Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و ب) نمک CaCO<sub>3</sub> (منظور از Bt؛ بنتونیت مرجع، BP؛ حالت پیش از پراکندگی، PP؛ حالت حداکثر پراکندگی، و AP؛ حالت پس از پراکندگی بیشینه است).

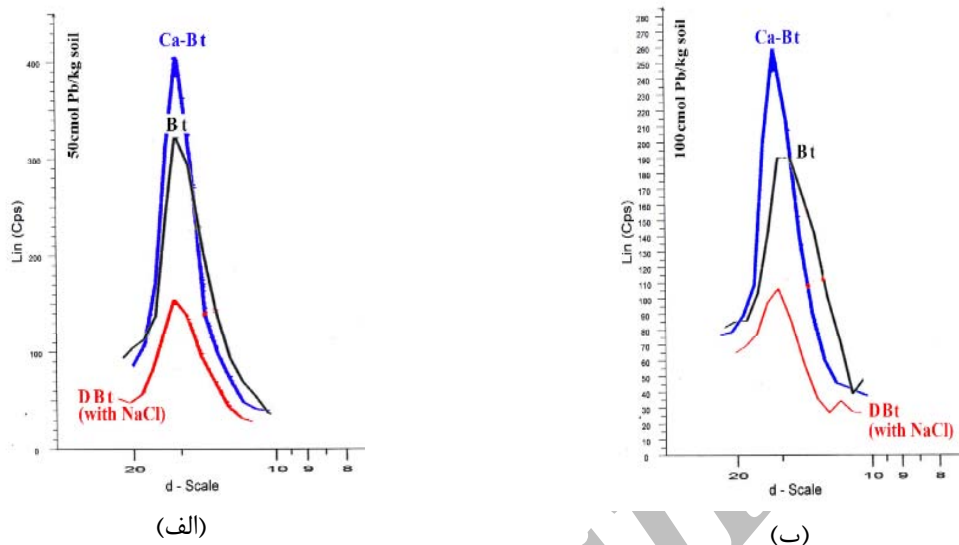
به منظور بررسی گسترده تأثیر ساختار اولیه ی خاک بر روند تغییرات ضخامت لایه ی دوگانه، مقایسه‌ای بین تغییرات شدت قله ی اصلی بنتونیت تک‌یونه شده با کلسیم که دارای ساختار اولیه ی به شدت توده‌ای است، با بنتونیت مرجع و بنتونیت با ساختار اولیه ی پراکنده صورت گرفت که نتایج آن در شکل ۳ دیده می‌شوند. در بنتونیت تک‌یونه با کلسیم (Ca-Bt)، نظر به اینکه تمامی یون‌های موجود در ساختار دوگانه، یون‌های دو ظرفیتی کلسیم‌اند، رقابت یون‌های سرب و کلسیم برای جذب از سوی سطوح رسی شدت می‌یابد. در حالی که در نمونه ی بنتونیت مرجع (Bt)، به دلیل جذب بیشتر یون‌های سرب از سوی نمونه ی Bt، کاهش بیشتر شدت قله نسبت به نمونه ی Ca-Bt مشاهده می‌شود. اندازه ی یونی سرب نسبت به کلسیم نیز در این فرایند مؤثر است. در هر دو بخش الف و ب شکل ۳ ملاحظه می‌شود که با کاهش میزان کلسیم موجود در ساختار، و بنابراین افزایش حضور سرب، شدت قله (و در نتیجه، ضخامت لایه ی دوگانه) در نمونه ی حاوی NaCl بیشترین کاهش را داشته است. ضمن آنکه میزان این کاهش در نمونه ی بنتونیت مرجع در مقایسه با نمونه کلسیم-بنتونیت بیشتر بوده است. به این ترتیب می‌توان چنین استدلال کرد که علاوه بر غلظت کاتیون تبادلی و ظرفیت کاتیون غالب در ساختار لایه ی دوگانه، نوع کاتیون موجود در لایه ی دو گانه نیز در تغییر ساختار خاک پس از قرار گرفتن در معرض آلاینده ی فلز سنگین مؤثر است.

که m و n نشان‌دهنده ی ظرفیت کاتیون‌ها و شاخص‌های پایین e و o به ترتیب یون‌های تبادلی و یون‌های موجود در محلول حجمی را نشان می‌دهند. K مقدار ثابتی است که تابعی از جذب مخصوص کاتیون و سطح پولک رسی بوده و مقادیر آن با افزایش چگالی بار سطحی کاهش می‌یابد. با توجه به این رابطه، به عنوان مثال در مورد حالت حداکثر پراکندگی با نمک Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و غلظت 50 cmol/kg soil سرب در نمونه ی بنتونیت، بیانگر غلظت‌های 0.125 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و 0.1 نیترات سرب در خاک‌اند. در این‌صورت بنا بر رابطه ۳ خواهیم داشت:

$$\frac{Na_e}{Pb_e} = K \frac{(Na_o^+)}{(Pb_o^{+2})^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \frac{Na_e}{Pb_e} = K \frac{(0.125)}{(0.1)^{1/2}} = 0.125K$$

این معادله نشان می‌دهد که نسبت سدیم تبادلی به سرب تبادلی برای یک مقدار K مشخص برابر 0.125K خواهد بود. به این ترتیب می‌توان دریافت که میل ترکیبی سرب بسیار بیشتر از سدیم است. به‌طور مشابه برای غلظت 100 سانتی‌مول سرب که معادل غلظت 0.2 M است، این نسبت برابر 0.288K است. بنابراین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت سرب از 50 به 100 سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک، نسبت "سدیم تبادلی به سرب تبادلی" تقریباً ۳۰٪ کاهش می‌یابد. حضور بیشتر سرب تبادلی نسبت به سدیم تبادلی باعث کاهش بیشتر لایه ی دوگانه و ساختار توده‌ای تر خواهد شد.



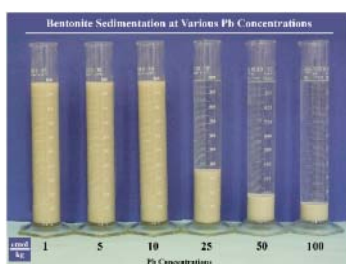
شکل ۳ تغییر در شدت قله‌ی اصلی نمونه‌های کلسیم بنتونیت (Ca-Bt)، بنتونیت مرجع (Bt) و بنتونیت پراکنده شده با نمک NaCl (DBt) پس از واکنش با سرب در غلظت‌های: الف) ۵۰ cmol/kg soil و ب) ۱۰۰ cmol/kg soil

بیشترین پراکندگی (شکل پ)، ساختار پراکنده‌تری نسبت به نمونه‌های دیگر دارد. این مسئله در ارزیابی شدت قله‌ی این نمونه‌ها نیز مشاهده شده بود.

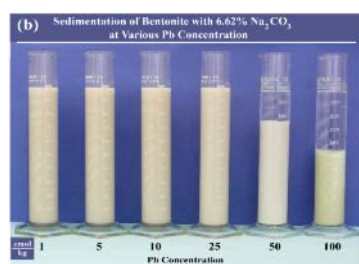
از سوی دیگر چنانکه پیش از این نیز اشاره شد، اضافه کردن کربنات سدیم به نمونه‌ی بنتونیت، دارای سه تأثیر همزمان است. از یک سو اضافه کردن کربنات سدیم به خاک به‌واسطه‌ی وجود یون سدیم، سبب ایجاد ساختار درهم در خاک می‌شود. از سوی دیگر به‌واسطه‌ی وجود یون بی‌کربنات، به عنوان یک یون PDI، ساختار خاک به پراکنده شدن تمایل می‌یابد. نهایت آنکه وجود کربنات باعث افزایش ظرفیت خاک میانگیر می‌شود. نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد با توجه به آنکه نمونه‌های شکل ۴-پ از رسوب کمتری برخوردار بوده‌اند تأثیر کربنات در افزایش ظرفیت خاک میانگیر بیش از تأثیر ایجاد ساختار با بیشترین پراکندگی در نمونه شکل ۴-ب

### بررسی چگونگی رسوب‌گذاری

تغییر در ساختار خاک را می‌توان از دیدگاه درشت‌ساختاری نیز مورد بررسی قرار داد. شکل ۴ نشست نهایی نمونه‌های بنتونیت مرجع (شکل الف)، بنتونیت پراکنده شده در اثر نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (شکل ب) و بنتونیت پس از بیشترین پراکندگی با نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (شکل پ) را به‌ازای غلظت‌های ۱ تا ۱۰۰ سانتی‌مول سرب بر کیلوگرم خاک نشان می‌دهد. با بررسی این تصاویر می‌توان چند نکته را برداشت کرد: (۱) در هر سه دسته نمونه، به‌ازای غلظت معینی از سرب، نمونه‌ها شروع به رسوب‌گذاری کرده‌اند. این غلظت‌ها را می‌توان غلظت‌های شروع تغییر ساختار خاک از حالت اولیه به حالت توده‌ای دانست. (۲) نمونه‌ای که دارای کربنات سدیم بیشتری است، در غلظت بالاتری از سرب به سمت توده‌ای شدن پیش خواهد رفت. (۳) در غلظت ۱۰۰ cmol Pb/kg خاک، نمونه‌ی حالت پس از



الف (Bt)



ب (PP)



پ (AP)

شکل ۴ رسوب نهایی نمونه‌های: الف) بنتونیت مرجع، ب) بنتونیت پراکنده شده با نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و پ) بنتونیت پس از بیشترین پراکندگی با نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، به‌ازای غلظت‌های ۱ تا ۱۰۰ سانتی‌مول سرب بر کیلوگرم خاک.

بوده است. ضمن آنکه در مجموع، نمونه‌های بنتونیت شکل گرفته با کربنات سدیم، رفتار بسیار بهتری در مقایسه با رفتار نمونه‌های بنتونیت شکل نگرفته داشته‌اند.

### تغییر در ضریب رسانندگی هیدرولیکی بنتونیت در اثر برهم‌کنش با آلایندگی فلز سنگین

نتایج تغییرات نفوذپذیری نمونه‌ها به‌ازای غلظت  $\text{cmol/kg}$  soil ۱۰۰ سرب (شکل ۵) نشان داد که اگرچه نسبت کاهش نفوذپذیری در درصد‌های مختلف نمک کربنات سدیم نسبتاً کم بوده‌است، ولی حضور این نمک در نمونه‌ی خاک موجب کاهش نفوذپذیری تا چند صد برابر، در نمونه حالت پس از بیشترین پراکندگی (AP) نسبت به بنتونیت مرجع (Bt) شده‌است. می‌توان چنین عنوان کرد که با توجه به ترتیب کاهش ضریب نفوذپذیری نمونه‌های مورد بررسی ( $\text{Bt} > \text{BP} > \text{PP} > \text{AP}$ ) ترتیب توده‌ای تر بودن ساختار خاک رسی در این غلظت از سرب نیز در نمونه‌های مختلف مورد بررسی به صورت  $\text{Bt} > \text{BP} > \text{PP} > \text{AP}$  بوده‌است. نتایج آنالیز پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد که این روند در تغییر فاصله‌ی بنیادی خاک نیز رخ داده‌است. به عنوان یک نتیجه می‌توان گفت که علی‌رغم آنکه حضور نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و تغییر ساختار اولیه‌ی خاک در روند تبدالی یون‌های سرب و توده‌ای شدن ساختار خاک تأثیرگذار است، حضور نمک با  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  غلظت‌های بیشتر در برهم‌کنش با سرب می‌تواند روند توده‌ای شدن خاک را به تعویق بیندازد.

در واقع، با توجه به آنکه بر اثر حضور کاتیون‌های مختلف در لایه‌ی دوگانه‌ی پولک‌های رسی، ساختار خاک تغییر می‌کند، می‌توان انتظار داشت که نفوذپذیری نمونه‌ها در خاک‌های رسی که تابعی از نحوه‌ی قرارگیری ذرات در کنار هم است نیز تغییر یابد. ضمن آنکه افزایش ظرفیت خاک میانگیر بر اثر حضور یون کربنات سدیم باعث افزایش ظرفیت خاک میانگیر و به پیروی از آن افزایش مقاومت خاک نسبت به تغییر ساختار خواهد شد. در نمونه‌های حاوی غلظت پیش از پراکندگی، ساختار خاک بر اثر شکل‌گیری با کربنات سدیم، نسبت به بنتونیت مرجع تغییر چندانی نیافته‌است. شکل‌گیری ساختار گوشه به وجه در حالت حضور نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  در خاک منجر به پیدایش نسبت منافذ بیشتر در این حالت می‌شود. با افزایش غلظت نمک کربنات سدیم تا غلظت همخوان با نقطه‌ی بیشترین واگرایی، ساختار گوشه به وجه ذرات رسی (Card-house) شکسته شده و تمایل ذرات به سمتگیری موازی، موجب شکل‌گیری ساختار پراکنده ذرات می‌شود (کاهش ضریب نفوذپذیری). در این حالت، نیروی دافعه الکترواستاتیکی

بر نیروی جاذبه واندروالسی غالب می‌شود. با قرارگیری این نمونه‌ها در معرض یون‌های دو ظرفیتی سرب، بخشی از یون‌های سرب با یون‌های سدیم موجود در ساختار لایه‌ی دوگانه تعویض شده و به این ترتیب، ساختار خاک به سمت حالت توده‌ای پیش خواهد رفت. در غلظت‌های بیشتر کربنات سدیم، کاهش در ضخامت لایه‌ی دوگانه، بواسطه‌ی افزایش غلظت یون سدیم، موجب افزایش جاذبه‌ی واندروالسی شده که شکل‌گیری ساختار وجه به وجه را به دنبال خواهد داشت. از سوی دیگر، حضور آنیون‌های PDI نیز موجب افزایش بار منفی نمونه خواهد شد. ولی با افزودن محلول حاوی سرب به این نمونه، به دلیل زیاده‌تر بودن ظرفیت میانگیری نمونه، تغییر در ساختار خاک در مقایسه با نمونه‌های حاوی درصد کمتر کربنات سدیم، کمتر بوده است. این موضوع سبب شده است که این نمونه‌ها در مقایسه با دیگر نمونه‌های ارائه شده در شکل ۵، از ضریب نفوذپذیری کمتری برخوردار باشند.

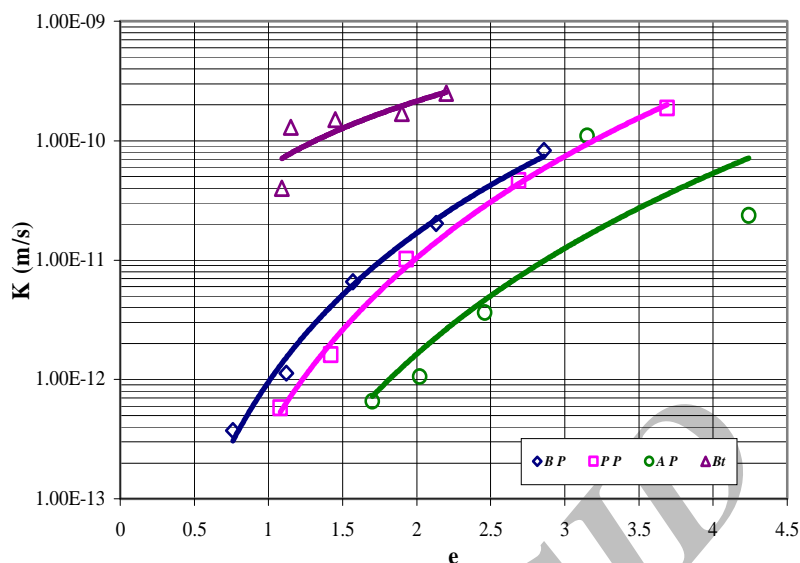
### برداشت

- در مقایسه با بنتونیت مرجع، چنانکه حضور نمک کربنات سدیم موجب پراکندگی اولیه‌ی ساختار خاک می‌شود، پس از برهم‌کنش با سرب نیز همچنان نمونه‌ها دارای ساختار پراکنده‌تری نسبت به بنتونیت مرجع هستند. در مورد نمونه‌ی حالت پس از بیشترین پراکندگی (AP) نیز بر هم‌کنش با سرب موجب جایگزینی بخشی از یون‌های سرب که در واکنش‌های کربناتی شدن مشارکت نکرده‌اند با یون‌های سدیم لایه دوگانه می‌شود. ولی وجود یون‌های سدیم باقی‌مانده در ساختار لایه‌ی دوگانه و ایجاد بار منفی اضافی به‌واسطه‌ی حضور آنیون‌های PDI بی‌کربنات، همچنان موجب پراکنده‌تر بودن ساختار این نمونه نسبت به بنتونیت مرجع شده‌است.

- ساختار اولیه‌ی خاک بر روند تغییرات ضخامت لایه‌ی دوگانه تأثیرگذار است. اگرچه ممکن است نقش مختلط سازی و یا رسوب‌گذاری آنیون‌ها نتایج متفاوتی را به همراه داشته باشد.

- هنگامی که نمونه‌های حاوی نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (حالت‌های BP، PP، و AP) در معرض برهم‌کنش با سرب قرار می‌گیرند، سه فرایند اثر یون سدیم در کاهش ضخامت لایه‌ی دوگانه، اثر یون بر کربنات به عنوان آنیون PDI در افزایش ساختار پراکنده، و تأثیر کربنات در افزایش ظرفیت خاک میانگیر سبب ایجاد رفتار ریزساختار و درشت ساختار متفاوت در برهم‌کنش با آلایندگی سنگین می‌شوند. تأثیر کربنات در افزایش ظرفیت خاک میانگیر، بیش از دو سازو کار دیگر در این فرایند موثر است.





شکل ۵ تغییرات ضریب نفوذپذیری محاسبه شده در نسبت به منافذ نمونه‌های بنتونیت مرجع (Bt)، بنتونیت پیش از پراکندگی (BP)، بنتونیت با ساختار پراکنده (PP) و بنتونیت پس از بیشترین پراکندگی (AP) با استفاده از نمک کربنات سدیم و به ازای غلظت ۱۰۰ سانتی‌مول سرب بر کیلوگرم خاک.

#### مراجع

- [7] Gouy G., "Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un electrolyte. *Anniue Physique (Paris)*", Serie 4, Vol. 9, (1910) 457-468.
- [8] Mitchell J.K., "Fundamentals of Soil Behaviour", 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, New York, (1993) 422 pp.
- [9] Van Olphen H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry.", John Wiley & Sons, New York, (1977) 318 pp.
- [10] Yong R.N., Warkentin B.P., "Soil Properties and Behaviour. Elsevier Scientific Publishing Co.", Amsterdam, (1975) 449 pp.
- [11] Sivapullaiah P.V., "Pollution Effects on Soil Geotechnical Properties. *Geo-engineering in Arid Lands, Mohamed & al-Hosani (eds)*," Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5809 160 0, (2000) 99-106.
- [12] Yanful E.K., Quigley R.M., Nesbitt H.W., "Heavy Metal Migration at a Landfill Site, Sarnia, Ontario", Canada: 2- Metal Partitioning and Geotechnical Implication. *Applied Geochemistry*, Vol. 3, (1988) 623-629.
- [13] Yanful E.K., Quigley R.M., "Heavy Metal Deposition at the Clay/Waste Interface of a Landfill Site, Sarnia", Ontario. Proc. 3rd Canadian Hydro-geological Conference, Saskatoon, Saskatchewan, (1986) 35-42, April.
- [14] Abend S., Lagaly G., "Sol-Gel Transitions of Sodium Montmorillonite Dispersions. *Applied Clay Science*", Vol. 16, (2000) 201-227.
- [1] Ouhadi V.R., Yong R.N., "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis". *Appl. Clay Sci. J.*, Vol. 23 (1-4), (2003) 141-148.
- [2] Willis A.L., Pennington R.P., Jackson M.L., "Mineral Standards for Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Soil Clays. I. Abridgement of Component Percentages Based on Weathering Sequence.", In: *Soil Science Society Proceedings*, (1947) 400-406.
- [3] Cullity B.D., "X-ray Diffraction. New York:" Addison Wesley. (1976)
- [4] Yong R.N., "Geo-environmental Engineering, Contaminated Soils", Pollutant Fate and Mitigation. New York, CRC. (2001)
- [5] Moore D.M., Reynolds R.C., "X-ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals.", Oxford Univ. Press, New York. (1989) 332 pp.
- [6] Ouhadi V.R., Yong R.N., Bayesteh H., Goodarzi A.R., "Influence of Potential Determining Ions on the Micro-structural Performance and Contaminant Adsorption of a Homo-ionic Illitic Clay.", *Water Air Soil Pollution*, Vol. 181, (2007) pp. 77-93.

- [23] Hesse P.R., "A Textbook of Soil Chemical Analysis. William Clowes & Sons", London. (1971) 250 pp.
- [24] Sherard J.L., Decker R.S., Ryker N.L., "Piping in Earth Dams of Dispersive Clays. Proceedings, Specialty Conference on Performance of Earth and Earth-Supported Structures", ASCE, Vol. 1, part 1, (1972) 584-626.
- [25] Sherard J.L., Dunnigan L.P., Decker R.S., "Identification and Nature of Dispersive Soils", Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, Vol. 102, No. GT 4, (1976) 298-312.
- [26] Yildiz N., Sarikaya Y., Çalimli A., "The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -activated Kütahya bentonite". Applied Clay Science, Vol. 14, (1999) 319-327.
- [27] EPA, "Batch type adsorption procedures for estimating soil attenuation of chemicals. Office of Solid Waste and Emergency Response, USEPA", Washington, D.C., EPA/530-SW-87-006. (1987)
- [۲۸] چوپچیان لنگرودی سید ایمان، "قابلیت نگهداری آلاینده‌های فلزی سنگین در بنتونیت واگرا شده". پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران. (۱۳۸۷).
- [29] Yong R.N., Mohamed A.M.O., Warkentin B.P., "Principles of Contaminant Transport in Soils.", Elsevier, Holland, (1992) 327 pp.
- [30] Herbert H.J., Moog H.C., "Cation Exchange, Interlayer Spacing, and Water Content of MX-80 Bentonite in High Molar Saline Solutions.", Engineering Geology, Vol. 54, (1999) 55-65.
- [15] Penner D., Lagaly G., "Influence of Organic and Inorganic Salts on the Coagulation of Montmorillonite Dispersions. Clays & Clay Minerals", Vol. 48, No. 2, (2000) 246-255.
- [16] Penner D., Lagaly G., "Influence of Anions on the Rheological Properties of Clay Mineral Dispersions.", Applied Clay Science, Vol. 19, (2001) 131-142.
- [17] Goldberg S., Forster H.S., Heick E.L., "Flocculation of Illite/Kaolinite and Illite/Montmorillonite Mixtures as Affected by Sodium Adsorption Ratio and pH. Clays & Clay Minerals", Vol. 39, No. 4, (1991) 375-380.
- [18] Lagaly G., Schulz O., Zimehl R., "Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale.", Steinkopff Verlag Darmstadt.
- [19] Ouhadi V.R., Goodarzi A.R., "Assessment of the Stability of a Dispersive Soil Treated by Alum. Engineering Geology", Vol. 85, pp. 91-101.
- [20] ASTM "ASTM Standards and Other Specifications and Test Methods on the Quality Assurance of Landfill Liner Systems. ASTM", 1916 Race Street, Philadelphia, PA. April. (1999).
- [21] Handershot W.H., Duquette M., "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations.", Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 50, (1986) 605-608.
- [22] Eltantawy I.N., Arnold P.W., "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays.", Soil Sci., Vol. 24, (1973) 232-238.