

مطالعه ریزساختاری و زیست محیطی تأثیر وجود کانی‌های کربناتی بر قابلیت میرایی آلودگی در رس کائولینیت

وحید رضا اوحدی
سعید سعیدی جم
دانشیار گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا
کارشناس ارشد مکانیک خاک و پی، گروه مهندسی عمران، دانشگاه
آزاد واحد همدان

چکیده

قابلیت جذب خاک‌های رسی که عامل مؤثری در فرایند میرایی آلودگی‌هاست به خصوصیات مختلف خاک و آلودگی بستگی دارد. در این فرایند خصوصیات بخش رسی و اجزاء غیر رسی خاک نقش مهمی ایفا می‌کنند. خاک‌های غنی در کربنات در ایران و دیگر مناطق نیمه خشک جهان، انگیزه‌ای برای مطالعه بر نقش کربنات‌ها در میرایی آلودگی ایجاد می‌کنند. مطالعات قبلی گزارش شده نشان داده است که در میان بخش‌های جامد خاک، کربنات‌ها تأثیر قابل توجهی بر نگهداشت فلزات سنگین می‌گذارند. این تحقیق اندرکنش کائولینیت-کلسیت-آلودگی را در مقادیر مختلف pH و غلظت‌های فلزات سنگین بررسی می‌کند. توجه خاصی به برآیند تأثیر این عوامل بر میرایی آلودگی شده است. به منظور دستیابی به اهداف بیان شده، چندین آزمایش تعادل مخلوط و نیز تحلیل پرتو X انجام شد. آزمایش‌های pH کنترل به منظور ارزیابی تأثیر سهم کلسیت بر جذب Zn در مخلوط‌های کلسیت-کائولینیت انجام گردید. با تحلیل پرتو X نمونه‌های کائولینیت-کلسیت-آلودگی روند اندرکنش بخش رسی و کربنات، بررسی و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که وجود کربنات در خاک‌های رسی، سبب افزایش غلظت‌های تعادلی نگهداشت آلاینده فلز سنگین با الگوی هم‌دمای لانگمیر و به تبع آن افزایش قابلیت میرایی آلودگی در رس کائولینیت می‌گردد.

کلمات کلیدی: کربنات، کائولینیت، ریزساختار، میرایی آلودگی، pH، XRD.

Microstructural and Geoenvironmental Influence of Carbonate Minerals on the Heavy Metal Attenuation of Kaolinite

V.R. Ouhadi Department of Civil Eng., Bu-Ali Sina University

S. Saeidijam Department of Civil Eng., Azad University of Hamedan

Abstract

The sorption characteristics of soils, which are fundamental to contaminant attenuation, depend on many soil-related and contaminant-related factors. The carbonate-rich soils in semi-arid regions provide the motivation for this study on the role of carbonates on contaminant attenuation. Previous reported studies have shown that carbonates exert considerable influence on the retention of heavy metals in soils. This study investigates kaolinite-calcite-contaminant interaction at different pH values and heavy metals concentrations. Particular attention is paid to the resultant effect on contaminant attenuation. To achieve the stated objectives, several batch equilibrium and XRD analyses were performed. pH control experiments were conducted to evaluate the influence of calcite content on sorption of Zn in the kaolinite-calcite mixtures. The interaction process of the clay fraction and carbonate was monitored through XRD analyses of the soil samples at various stages of the tests. It is concluded that the presence of carbonate minerals in clayey soils causes an increase in heavy metal attenuation of kaolinite.

۱- مقدمه

میزان توانایی خاک‌های رسی برای جلوگیری از حرکت آلودگی و افزایش میرایی آلودگی به طور عمده تابعی از اجزای سازنده خاک است [۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸]. کربنات‌ها یکی از اجزای اصلی خاک‌های رسی در مناطق خشک و نیمه خشک جهان هستند. این بخش از خاک تا حد زیادی بر مشخصات میرایی آلودگی خاک تأثیرگذار است. حلالیت نسبتاً زیاد کربنات‌ها و سولفات‌ها در مقایسه با سیلیکات‌های لایه‌ای و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم به این معنی است که حضور آنها به نواحی با تراوش محدود و تبخیر زیاد یعنی مناطق خشک و نیمه خشک جهان محدود می‌گردد [۸].

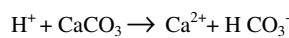
سه گروه عمده کانی‌های کربناتی شامل کلسیت، آراگونیت و ملاکیت می‌باشند. کلسیت و دولومیت مشهورترین کانی‌های کربناتی از گروه کلسیت هستند و متداولترین کانی کربناتی که در خاک یافت می‌شود شامل کانی کلسیت (CaCO_3) می‌باشد. دیگر انواع کانی‌های کربناتی، مگنسیت (MgCO_3)، دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)، تورنا ($\text{Na}_3\text{CO}_3\text{HCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)، ناهکولیت (NaHCO_3) و کانی نسبتاً متداول کربنات سدیم یا سودا ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) هستند. کربنات‌ها همچنین می‌توانند از سنگ‌های رسوبی به دست آیند. تحت شرایط احیایی، سیدرایت (FeCO_3) با Fe^{2+} می‌تواند شکل گیرد. به عقیده محققین، کانی‌های کربناتی جاذب‌های خوب یون‌های فلزی سنگین و فسفات‌ها هستند [۹].

کربنات‌ها در خاک به صورت ذرات مستقل متصل به دیگر ذرات یا به عنوان پوششی بر ذرات خاک ظاهر می‌شوند. حضور آنها سطح مخصوص (SSA) خاک را عوض می‌کند زیرا تشکیل پیوندهای کربناتی منجر به اجتماع ذرات می‌شود. لذا با حضور کربنات در خاک در مقایسه با خاک بدون کربنات، سطح مخصوص خاک (SSA) کاهش می‌یابد [۷]. براساس مطالعه‌ای بر نقش سهم کربنات خاک بر فعالیت و SSA رس، کوئیگ لی (۱۹۸۵) تأثیر جمع کننده حضور کربنات را نشان داده است [۱۰]. کانی کربنات کلسیم یا کلسیت (CaCO_3) به خوبی به عنوان بافر (Buffer) تغییرات pH در مخلوط آب- خاک عمل کرده و مشخصات رسوب و حلالیت آن، مشخصات شیمیایی مایع روزنه‌ای را تغییر می‌دهد. در این راستا بارهای سطحی کانی به وسیله Ca^{2+} و CO_3^{2-} تأثیر می‌پذیرد. بارهای سطحی غالباً در pH معمولی آب زیرزمینی (بالای ZPC حدود ۴/۵) مثبت

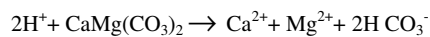
هستند. در زیر نقطه ZPC علامت بارهای سطحی به صورت صعودی با افزایش pH منفی می‌گردد [۹]. میتوان یون‌های فلزی نگهداری شده توسط فاز کربنات خاک را با استفاده از اسید استات به عنوان استخراج کننده، آزاد نمود. استفاده از محلول یک مولار HOAcNaOAc (pH=۵) معمولاً برای حل کردن بخش کلسیت و دولومیت خاک و به منظور آزاد نمودن یون‌های فلزی متصل به آنها، بدون حل کردن مواد آلی، اکسیدها یا سطوح ذرات کانی رسی کافیست [۳].

حضور کربنات در خاک تأثیر قابل توجهی بر CEC خاک نمی‌گذارد، زیرا CEC کربنات‌ها نسبتاً کوچک بوده و سهم آن در CEC کلی خاک ممکن است به صورت مؤثر محسوس نباشد [۹]. کربنات‌های کلسیم و معمولاً همه گروه‌های کربناتی به عنوان اجزای با قابلیت حل پایین شناخته می‌شوند. کربنات‌ها در کنترل انتقال آلودگی در خاک‌ها از سه جنبه مختلف نقش دارند. این سه جنبه شامل خنثی کردن اسیدیته خاک، افزایش مقدار pH مایع روزنه‌های خاک و واکنش با اجزای مختلف آلودگی‌ها به منظور ایجاد مواد نامحلول (رسوب) می‌باشد. کربنات‌های فاز جامد در خصوصیات میرایی خاک طی روند اسیدی شدن سهمیه هستند. روند این واکنش می‌تواند به شکل ذیل خلاصه گردد:

برای واکنش کلسیت:



و برای واکنش دولومیت:



از نظر تأثیر pH بر واکنش‌های خاک- آلودگی معمولاً ملاحظه می‌شود که جذب فلزات سنگین (HM) به خاک‌های رسی عمدتاً وابسته به وضعیت pH خاک است و معمولاً با افزایش pH میزان جذب هم افزایش می‌یابد [۱۱ و ۱۲]. همچنین باید متذکر شد که تغییرات در pH خاک تا حد زیادی بر مکانیسم حاکمی که فلزات سنگین را در خاک نگه می‌دارد تأثیرگذار است. فلزات سنگین در بسیاری موارد در خاک‌های رسی با چندین مکانیسم از قبیل فاز تبادل، کربنات، هیدروکسیدها و نیز مواد آلی نگهداشته می‌شوند. نگهداشت یون‌های فلزی سنگین در هر فاز به pH محلول خاک، اجزای خاک و نوع فلز سنگین بستگی دارد. در مقادیر pH بالا، نگهداشت یون‌های فلزی سنگین عمدتاً از طریق مکانیسم رسوب است، در حالی که در pH‌های پایین خاک،

آلودگی فلز سنگین در شرایط اسیدی متفاوت با نگاهی به بخش ریزساختاری و رفتار خاک-کربنات است. در تحقیق حاضر جهت حصول هدف فوق، ارزیابی‌هایی در رابطه با اطلاعات پراش پرتو ایکس (XRD)، اندازه‌گیری تحلیلی کربنات‌ها، نگهداشت فلزات سنگین در فاز کربناتی و روابط واکنشی ریزساختاری ایجاد شده به عمل آمده است.

۲- مصالح و روش‌های آزمایشگاهی

۲-۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی مصالح

در مطالعه حاضر سه نمونه خاک مورد استفاده قرار گرفته است. اولین خاک مورد مطالعه در این تحقیق، کانی کائولینیت مشهور به کائولینیت سوپر زنونز (در این مقاله کائولینیت Z) از منطقه شمالغرب ایران و دومین سری نمونه‌ها، شامل نمونه‌های کائولینیت Z با درصد‌های مختلف کلسیت (به‌عنوان جزء افزودنی مصنوعی) بوده است. تغییرات درصد کلسیت افزوده شده به ترتیب ۶، ۱۱، ۱۶، ۲۱ و ۲۶ درصد بود. از آنجا که نمونه کائولینیت Z حاوی ۴ درصد کلسیت اولیه بوده است مقدار مجموع کلسیت موجود در نمونه‌ها به ترتیب ۴ (برای کائولینیت Z شرایط طبیعی)، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد بود. سومین خاک مورد استفاده در این مطالعه نمونه خاک استفاده شده در پوشش رسی مرکز دفن زباله همدان است که به عنوان ((نمونه معرف)) خاک این پوشش شناخته شده است [۱۶]. مشخصات فیزیکی و شیمیایی کائولینیت Z و نمونه خاک همدان در جداول (۱ و ۲) ارائه گردیده است.

نگهداشت به وسیله قابلیت تبادل کاتیونی غالب می‌شود [۳]. یانگ و پادانگچوویت (۱۹۹۳) گزارش نمودند که قابلیت انتخاب و نگهداشت فلزات سنگین در بعضی از خاک‌های رسی بسیار به pH خاک وابسته است [۳]. آنها نشان دادند که در pH اسیدی فرایند جذب غالب بوده و انتخاب و میزان نگهداشت فلزات سنگین به شعاع هیدراته نشده یون‌ها، مقدار pH یونهای فلزی و نیز نوع خاک بستگی دارد. در مقابل در شرایط pH در حدود خنثی، رسوب هیدروکسیدی غالب است و نگهداشت فلز سنگین به نوع فلزات موجود در الکترولیت خاک بستگی خواهد داشت. در شرایط قلیایی، فرایند رسوب غالب شده و فلزات به‌صورت کربنات‌ها یا دیگر نمک‌ها (در صورت وجود لیگاندهای مناسب) رسوب خواهند کرد. به‌طوریکه مجموعاً در میان همه مکانیسم‌های مختلف موجود در میرایی آلودگی، کربنات‌ها نقش اصلی ایفاء می‌کنند [۱۳ و ۱۵]. معمولاً در pH‌های بزرگتر از ۵، فاز کربناتی بر روند نگهداشت آلودگی تأثیر می‌گذارد. نشان داده شده است که قابلیت بافری خاک‌ها تا حد زیادی از سهم کربنات و مقدار CEC خاک تأثیر می‌پذیرد [۱۴]. در pH‌های کم، محلول بودن کربنات‌های موجود در خاک، باعث کاهش نگهداشت آلودگی یونهای فلزی سنگین به وسیله فاز کربناتی موجود در خاک می‌[۱۵ و ۱۶].

مطالعات قبلی معمولاً به‌طور مشخص، روند سهم کربنات را در نگهداشت فلزات سنگین از جنبه‌های فیزیکی- شیمیایی و ریزساختاری بررسی نکرده است. هدف اصلی این مطالعه، تحقیق در خصوص روند اندرکنش کربنات- کائولینیت و

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های کائولینیت

مشخصه مورد ارزیابی	کائولینیت Z	کائولینیت جورجیا
طبقه بندی	CL	CH
تحلیل XRD	کائولینیت-کوارتز-کلسیت	کائولینیت- ایلیت
CEC ($meq/100gr$)	13.6	4.2-8
LL (%)	24.1	64
PI (%)	11.2	30
Sulphate Content (%)	صفر	صفر
Carbonate Content (%)	4	صفر
W_{opt} (%)	17.5	31
$(KN/m^3) \gamma_{d max}$	19.6	13.7
Initial pH	9.05	4.75-5
G_s	2.75	2.58-2.65

جدول ۲- مشخصات نمونه خاک مرکز دفن زباله همدان

مشخصه مورد ارزیابی	مقدار اندازه‌گیری شده
طبقه بندی	CL-ML
LL (%)	22.4
PI (%)	3.9
چسبندگی (kN/m^2)	47
زاویه اصطکاک داخلی (درجه)	21
Carbonate Content (%)	23-28
$\gamma_d \text{ max}$ (KN/m^3)	19.7
W_{opt} (%)	12.5

گردید. سری دوم نمونه‌های مورد آزمایش که در این مقاله ((نمونه‌های پودری)) نامیده می‌شود با مخلوط نمودن نمونه کائولینیت خشک با درصد مناسب کلسیت مصنوعی آماده گردید. مخلوط‌های تهیه شده خاک و کلسیت در شرایط خشک مخلوط شده، و بر نمونه‌گیر پلاستیکی مخصوص به قطر ۳/۵ سانتی‌متر و به عمق ۳ میلی‌متر قرار گرفت. تلاش شد که همه نمونه‌های خشک تهیه شده، چگالی یکسانی داشته باشند تا اثر چگالی بر اطلاعات پراش XRD حذف شود. پراش XRD با تحلیل در محدوده 2θ ، ۱۰ تا ۶۰ درجه به دست آمد. دستگاه Bruker (Siemens) D8 Advance با پرتو Cu-K α برای به دست آوردن الگوهای تحلیل پرتو ایکس استفاده شد. این نمونه‌ها با مقایسه با پرونده‌های استاندارد الگوهای پراش پرتو ایکس شناخته شده در نرم افزار حاوی پرونده پراش کانی‌های پودری مرکز بین‌المللی اطلاعات پراش (ICDD) توصیف شده است.

۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها و روش‌های آزمایشگاهی

به منظور تحقیق اندرکنش فلزات سنگین (HM) با کائولینیت از دیدگاه فیزیکی- شیمیایی، نمونه‌های مورد آزمایش با افزودن محلول‌های نیتрат روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با غلظت‌های مختلف به نمونه‌های کائولینیت آماده شد. تعلیق‌های خاک-الکترولیت در نسبت ۱:۱۰ تهیه گردید. به منظور ارزیابی روند شیمیایی اندرکنش فلزات سنگین با کانی کائولینیت، یک سری آزمایش تعادل مخلوط بر طبق روش سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) انجام شد [۲۳]. نمونه‌های تعلیق خاک-الکترولیت پس از افزودن محلول به خاک، به مدت ۲۴ ساعت جهت حصول تعادل بر دستگاه لرزاننده افقی قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شدند. مقادیر یون فلزی سنگین باقی‌مانده در بخش مایع با استفاده از دستگاه جذب اتمی (GBC932 AB Plus) تجزیه و تعیین گردید. به منظور بررسی تأثیر کربنات بر اندرکنش خاک-آلودگی، کلسیت مصنوعی در درصد‌های مختلف به نمونه‌های مورد آزمایش اضافه شد.

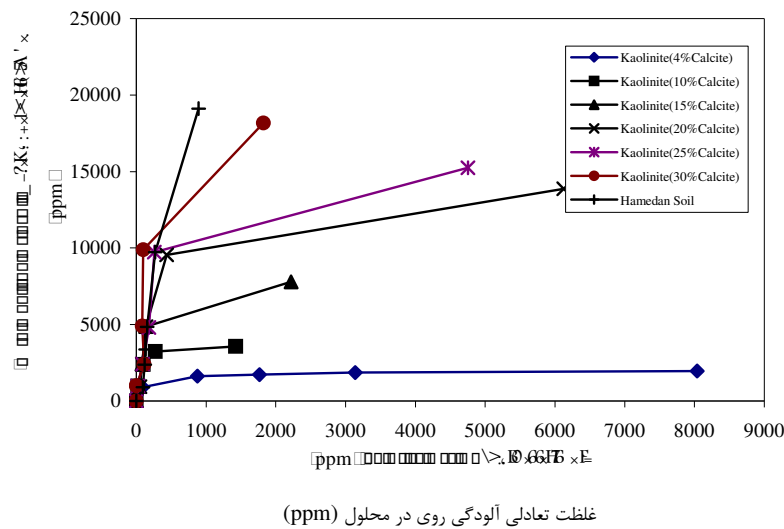
۳- بررسی نتایج

شکل (۱) الگوی جذب هم دمای تعادل مخلوط کائولینیت-آلودگی روی را نشان می‌دهد.

همچنین در جدول (۱) مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه کائولینیت Z با کائولینیت مشهور جورجیا PX مقایسه شده است. مشخصات فیزیکی شامل چگالی، دانه‌بندی، حدود اتزبرگ، سهم مواد آلی و درصد رطوبت براساس روش‌های ASTM ارزیابی گردیده است [۱۷].

کلیه آزمایش‌های شیمیایی انجام شده بر خاک کائولینیت، بر بخش عبوری از الک نمره ۲۰۰ این خاک انجام شده است. آزمایش‌های شیمیایی فوق براساس روش‌های توصیه شده توسط محققین مختلف انجام گردیده است [۱۱ و ۱۲ و ۱۸ و ۱۹ و ۲۰]. سطح مخصوص (SSA) با استفاده از روش اتیلن گلیکول مونو اتیل اتر (EGME) بر طبق روش توصیف شده به وسیله التنتاوی و آرنولد (۱۹۷۳) تعیین شد [۱۹]. درصد کربنات خاک با روش تیتراسیون [۲۰] معین و pH خاک در نمونه‌های محلول ۱:۱۰ اندازه‌گیری گردید.

تهیه و تحلیل نمونه‌های پرتو ایکس با استفاده از روش پیشنهادی در مطالعات گزارش شده قبلی انجام شد [۱۱ و ۲۲]. براساس روش‌های نمونه‌سازی، دو نوع نمونه برای تحلیل XRD در این تحقیق استفاده گردید. اولین سری نمونه‌ها که در این مقاله به نام ((نمونه‌های غرقاب)) شناخته می‌شود به روش ذیل تهیه گردید: برای هر نمونه XRD، ۰/۲ گرم خاک خشک شده در هوا، با آب مقطر در یک بالن حجمی ۱۰ سی سی مخلوط شده و به مدت ۵ دقیقه تکان داده شد. پس از رها کردن نمونه به مدت ۲۴ ساعت برای رسیدن به شرایط تعادل، نمونه‌ها مجدداً به مدت ۳۰ ثانیه تکان داده شد تا قبل از انجام آزمایش XRD، خاک تا حد مناسبی پراکنده شود. سرانجام شش قطره از محلول حاضر روی یک لام شیشه‌ای قرار داده شد. پوشش روی لام شیشه‌ای برای همه نمونه‌ها به یک ضخامت تهیه



شکل ۱- منحنی‌های جذب هم دمای نمونه‌های خاک حاوی Zn

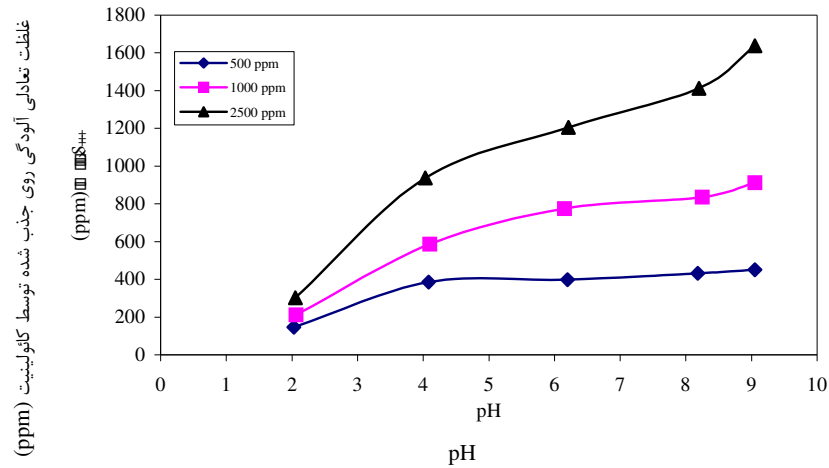
نگهداشت آلودگی در نمونه کائولینیت Z بررسی گردید. شکل (۲) نتایج این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. سه سری مختلف نمونه با غلظت اولیه مختلف فلز سنگین به ترتیب ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۵۰۰ قسمت در میلیون (ppm) در این آزمایش‌ها استفاده شد. هر سری آزمایش‌ها شامل پنج نمونه مختلف با غلظت اولیه مشابه یون فلزی روی در pHهای مختلف تنظیم شده با افزودن HNO_3 و $NaOH$ بوده است. از اطلاعات ارائه شده در شکل فوق دو نتیجه استخراج می‌شود. ابتدا میتوان نتیجه گرفت که مقدار آلودگی جذب شده به رس کائولینیت تابع غلظت اولیه آلودگی فلز سنگین است. به عبارت دیگر برای نمونه‌های با pH اولیه مشابه و غلظت‌های مختلف اولیه فلز سنگین مشاهده می‌شود که مقدار جذب متفاوت میباشد. از سوی دیگر بر اثر محلول بودن فاز کربنات، نگهداشت فلز سنگین توسط کائولینیت به طور قابل توجهی در pH کم کاهش می‌یابد. در واقع در pHهای بالا مقادیر زیادی از فلز سنگین موجود در مایع روزن‌های به وسیله فاز کربنات نمونه‌ها نگهداشته شده است.

شکل (۳) مقایسه تفاوت ظرفیت بافرینگ نمونه‌های کائولینیت حاوی درصد‌های مختلف کربنات را نشان می‌دهد. هنگامی که غلظت کربنات افزایش می‌یابد افزایش ظرفیت بافرینگ خاک مشاهده می‌شود. نمونه کائولینیت با حداقل غلظت اولیه کربنات (۴ درصد)، حداقل مقاومت در برابر تغییر pH را در بین نمونه‌ها نشان داده است.

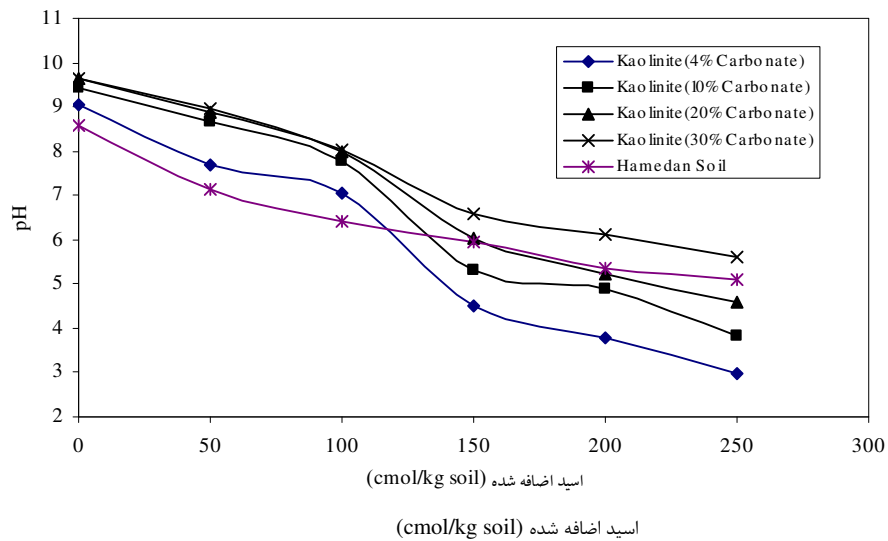
برای مقایسه، یک محلول بدون آلودگی در این سری آزمایش‌ها استفاده شده است. در این سری، شش غلظت مختلف یون فلزی روی به شش نمونه خاک اضافه گردید. سری هفت تایی نمونه‌ها شامل نمونه خاک همدان، نمونه کائولینیت (حاوی ۴ درصد کربنات شرایط اولیه) و نمونه کائولینیت با درصد‌های مختلف کلسیت اضافه شده می‌باشد. در شکل (۱) محور افقی غلظت تعادلی یون روی (Zn) و محور قائم غلظت نگهداشته Zn به وسیله خاک را نشان می‌دهد. نتایج بیان می‌کند که با افزایش غلظت کلسیت، توانایی خاک کائولینیت برای نگهداشت فلزات سنگین افزایش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به افزایش قابلیت بافرینگ خاک بر اثر افزایش کربنات نسبت داده شود [۴].

الگوی مقدار نگهداشت آلودگی نمونه کائولینیت حاوی ۳۰ درصد کربنات، با الگوی نگهداشت آلودگی خاک طبیعی مرکز دفن زباله همدان تطبیق می‌کند. براساس اطلاعات ارائه شده در جدول (۲)، نمونه خاک طبیعی همدان شامل کائولینیت، ۲۸ درصد کلسیت، ایلیت و کوآرتز است. حضور ۳۰ درصد کلسیت در نمونه کائولینیت (۲۶ درصد کربنات مصنوعی به علاوه ۴ درصد کربنات اولیه نمونه کائولینیت) میزان نگهداشت فلز سنگین را تا حدود ۴ برابر در حدود غلظت‌های مطالعه شده در این تحقیق افزایش داده است.

چنانکه قبلاً اشاره شد کربنات به سه شکل مختلف در نگهداشت آلودگی سهیم است. یک راه عمده نگهداشت آلودگی با ((اثر pH)) می‌باشد. به منظور بررسی این جنبه، تأثیر تغییر pH بر



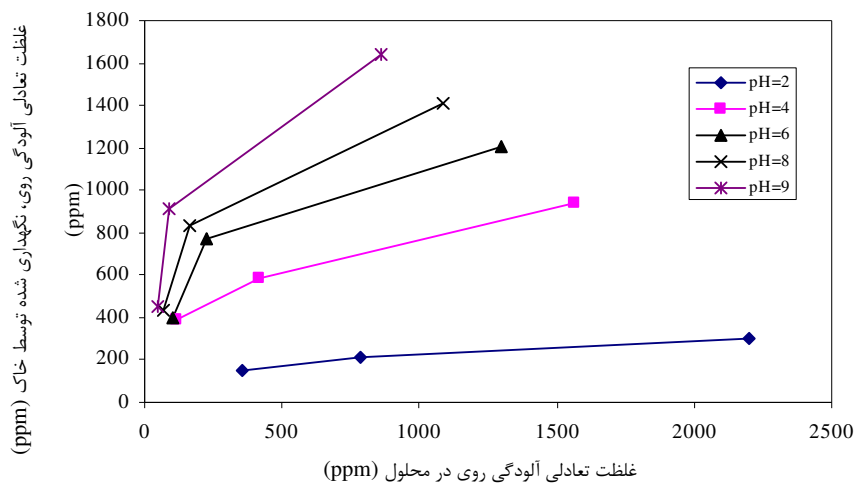
شکل ۲- اثر تغییر pH بر نگهداشت آلودگی نمونه‌های کائولینیت Z



شکل ۳- مقایسه تفاوت ظرفیت بافرینگ در درصد‌های مختلف کلسیت موجود در خاک

نمونه کائولینیت Z هنگامیکه pH نمونه‌های تعادل مخلوط به صورت مصنوعی کاهش می‌یابد الگوی جذب هم دمای نمونه‌های خاک از الگوی لانگمیر به الگوی منحنی C باشیب کم (الگوی ثابت با صرفنظر از محدودیت رابطه جذب ثابت که جذب را نامحدود پیشبینی می‌کند) تغییر می‌یابد. در الگوی جذب هم دمای منحنی C، تا حصول جذب حداکثر، شیب اولیه مستقل از تغییر غلظت یون جذبی می‌باشد [۲۴].

این نتایج در سازگاری خوبی با نتایج ارائه شده قبلی می‌باشد. در این سری آزمایش‌ها مشابهتی بین نتایج نمونه طبیعی (با ۲۸ درصد کربنات) و نمونه تهیه شده به وسیله مخلوط نمودن کائولینیت Z و ۳۰ درصد کربنات مشاهده می‌گردد. به منظور بررسی تأثیرات تغییر pH بر الگوی جذب هم دمای نمونه‌های کائولینیت، سری دیگری از آزمایش‌های تعادل مخلوط انجام شد. در هر نمونه، pH پس از رسیدن به شرایط تعادل اندازه‌گیری گردید. چنانکه در شکل (۴) دیده می‌شود در



شکل ۴- تغییرات منحنی جذب هم دما در خاک کائولینیت بر حسب تغییرات pH

سطح شیشه‌ای فراهم گردید. ضمن آنکه اجزاء مختلف بخش خاک و کربنات مصنوعی اضافه شده به خاک، شرایط لازم را برای حصول اندرکنش کافی به دست آوردند. این نمونه‌ها پس از خشک شدن مورد آزمایش XRD قرار گرفتند.

شکل (۵) تغییر شدت قله کائولینیت Z را در نمونه‌های تهیه شده به روش پودری و غرقاب برحسب درصدهای مختلف کلسیت اضافه شده به آن نشان می‌دهد. چنانکه در شکل (۵) دیده می‌شود برای نمونه‌های با غلظت مشابه کربنات، نمونه‌های غرقاب شدت قله‌های بیشتری را در مقایسه با نمونه‌های پودری مشابه نشان می‌دهد. این موضوع را میتوان به ساختار خوب جهت یافته نمونه مرطوب که بر روی لام به آرامی خشک می‌شود نسبت داد. با افزایش غلظت کلسیت، شدت قله کائولینیت بر اثر کاهش غلظت کائولینیت در نمونه کاهش یافته است. باید دانست که شدت قله نمونه حاوی ۴ درصد کلسیت (بدون کربنات مصنوعی اضافی) در نمونه پودری از این روند تبعیت نمی‌کند. آزمایش XRD برای این نقطه پنج بار تکرار گردید و شدت‌های مشابه مشاهده شد. شدت کمتر این نقطه در مقایسه با دیگر نقاط (که مقداری کلسیت مصنوعی اضافه شد) میتواند به ضریب شدت جذب متفاوت کربنات مصنوعی و کربنات طبیعی در نمونه کائولینیت Z مربوط باشد. چنانکه بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد نسبت شدت جذب کانی‌ها میتواند به طور مستقیم الگوی شدت XRD را تحت تأثیر قرار دهد [۲۲]. به علاوه تفاوت بین شیب‌های دو نمودار برای نمونه‌های پودری و غرقاب می‌تواند

به عبارت دیگر با کاهش pH در نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف کربنات، نه تنها غلظت تعادلی فلز سنگین نگهداشته به وسیله نمونه کائولینیت کاهش می‌یابد بلکه همچنین شیب منحنی هم دمای جذب نیز کاسته می‌شود. این امر می‌تواند به حل شدن فاز کربنات یا فاز بخش رس منسوب گردد. اگر تغییر شیب منحنی جذب هم دما به حل شدن کربنات خاک مربوط شود نتیجه‌گیری به خوبی با نتایج شکل (۱) تطبیق می‌کند به‌طوری‌که با کاهش سهم کربنات، الگوی مشابهی از تغییر در خصوصیات منحنی جذب هم دما مشاهده می‌شود. بنابراین میتوان نتیجه‌گیری کرد که رفتار نشان داده شده در شکل (۴) به طور عمده بر اثر حل شدن فاز کربنات نمونه‌ها می‌باشد. الگوهای نسبتاً مشابه شکل‌های (۱ و ۴) منجر به این استنتاج می‌گردد که حضور کربنات باعث افزایش pH محلول و لذا منجر به افزایش قابلیت نگهداشت یون‌های فلزی Zn می‌شود.

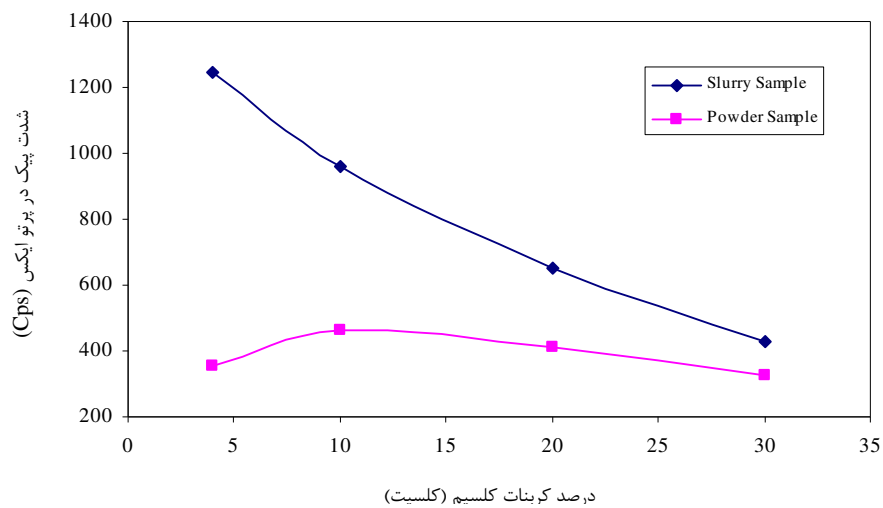
به‌منظور ارزیابی جنبه‌های ریزساختاری تأثیر کانی‌های کربناتی بر قابلیت میرایی آلودگی دو مجموعه متفاوت آزمایش پرتو ایکس از نقطه نظر نحوه تهیه نمونه انجام شد. اولین سری آزمایش‌ها شامل انجام چند آزمایش XRD می‌باشد که بر ((نمونه‌های پودری)) خاک در شرایط خشک (بدون استفاده از آب مقطر در مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها) انجام گردید. در دومین سری آزمایش‌ها، ((نمونه‌های غرقاب)) با استفاده از روند اختلاط اشباع ساخته شدند. با ریختن چند قطره مخلوط خاک-الکترولیت بر لام شیشه‌ای امکان قرارگیری پراکنده ذرات بر

مشاهده شده می‌تواند به پوشانده شدن ذرات کوارتز با کانی کائولینیت مربوط باشد. در حقیقت به دلیل اندرکنش بین کربنات و کانی‌های رسی در نمونه‌های غرقاب، نوعی پیوند سیمانی ذرات کوارتز را می‌پوشاند و لذا باعث نزول شدت در تحلیل پراش XRD می‌شود.

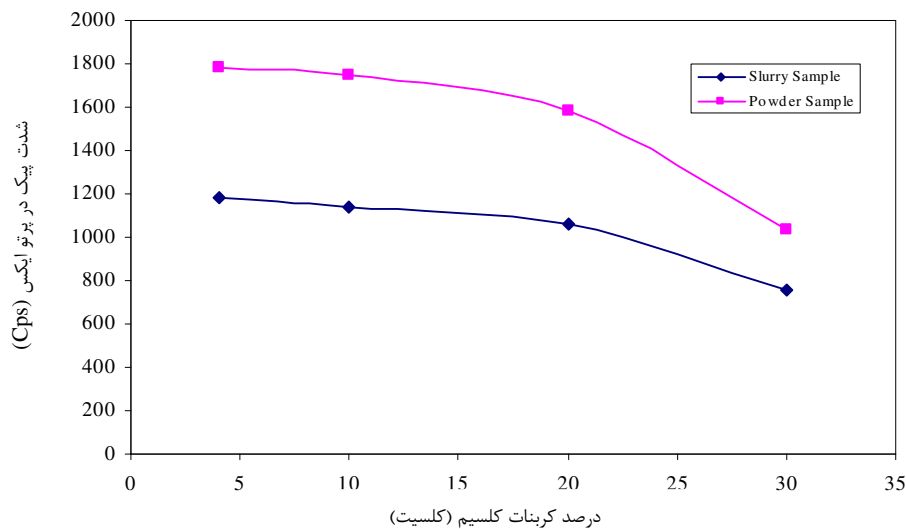
در شکل (۷) تغییر شدت قله برحسب محل قله اصلی کانی‌ها برای نمونه‌های کائولینیت با درصدهای مختلف کلسیت مصنوعی مشاهده می‌شود.

به اندرکنش کانی کربناتی و کائولینیت در روند آماده‌سازی نمونه غرقاب منسوب شود. به عبارت دیگر به دلیل واکنش انجام شده و افزایش pH بر اثر وجود کربنات، در نمونه‌های غرقاب بخشی از آلومینیوم و سیلیسیم خاک‌های رسی تمایل به حل شدن دارند [۲۲] که منجر به کاهش بیشتر در شدت قله کائولینیت می‌شود.

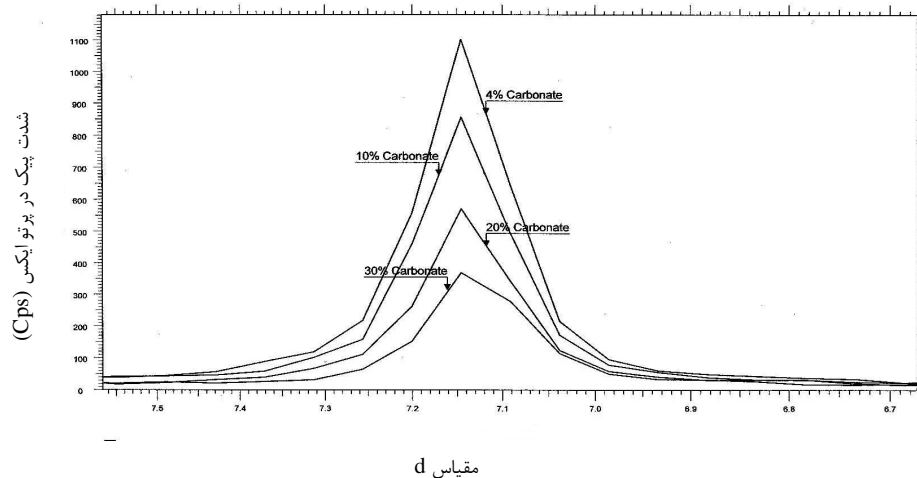
شکل (۶) تغییر در شدت قله کوارتز را در نمونه‌های غرقاب و پودری نشان می‌دهد. نمونه‌های پودری شدت بالاتری در مقایسه با نمونه‌های غرقاب با درصد مشابه کلسیت دارند. این الگوی



شکل ۵- تغییر شدت قله کائولینیت در نمونه‌های تهیه شده به روش پودری و غرقاب با درصدهای مختلف کلسیت مصنوعی



شکل ۶- تغییر شدت قله کوارتز در نمونه‌های پودری و غرقاب



شکل ۷- تغییر شدت قله بر حسب محل قله اصلی برای نمونه‌های کائولینیت با درصد‌های مختلف کلسیت

۴- به دلیل اندرکنش بین کانی‌های کربناتی و کائولینیت در نمونه‌های غرقاب، نوعی پیوند سیمانی ذرات کوارتز را پوشانده و آنها را به یکدیگر متصل میکند. این امر منجر به کاهش شدت الگوهای پراش XRD می‌گردد.

کاهش شدت قله مشاهده شده در کائولینیت می‌تواند به افزایش سهم کلسیت و در نتیجه کاهش سهم کائولینیت و همچنین اندرکنش کائولینیت-کربنات و حل شدن بخش رسی مربوط باشد. به علاوه می‌توان مشاهده نمود که این روند در محل قله اصلی کائولینیت تغییری ایجاد نکرده و آن را جایجا نمی‌کند.

مراجع

- [1] Yanful, E.K., Quigley, R.M., and Nesbitt, H.W., Heavy metal migration at a landfill site, Ontario, Canada, II: Metal Partitioning and geotechnical implications, Appl. Geochem., Vol 3, pp. 623-629, 1988.
- [2] Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., and Warkentin, B.P., "Principles of contaminant transport in soils", Elsevier, Holland, p. 327, 1992.
- [3] Yong, R.N., and Phadangchewit, Y., "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils", Can. Geotech. J., 30, pp.821-833, 1993.
- [4] Yong, R.N., Galvez-Cloutier, R., and Phadangchewit, Y., "Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil", Can. Geotech. J., 30, pp. 834-847, 1993.
- [5] Plassard, F., Winiarski, T., and Petit-Ramel, M., "Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies", Journal of Contaminant Hydrology, Vol.42, pp. 99-111, 2000.

۴- نتیجه‌گیری

تأثیرات مهم کربنات بر مشخصات میرایی آلودگی کائولینیت در این مقاله بررسی گردید. از بررسی‌های انجام شده موارد ذیل قابل استنتاج می‌باشد:

۱- وجود کربنات، pH محلول خاک را افزایش می‌دهد. این موضوع منجر به افزایش غلظت‌های تعادلی نگهداشت Zn با الگوی جذب هم دمای لانگمیر و به تبع آن افزایش قابلیت میرایی آلودگی در رس کائولینیت میگردد.

۲- با افزایش غلظت فلزات سنگین در مایع روزنه‌ای به حدی که بر ظرفیت بافرینگ خاک غلبه کند، روند اندرکنش خاک-آلودگی نمونه‌های مختلف کائولینیت با غلظت‌های مختلف کلسیت با یکدیگر تقریباً منطبق میشود.

۳- حل شدن کربنات یا بخش رس، در واکنش افزایش pH ناشی از حضور کربنات، بر الگوی XRD مخلوط‌های خاک و کربنات تأثیر می‌گذارد. تفاوت بین شیب‌های الگوهای XRD نمونه‌های پودری و غرقاب می‌تواند به اندرکنش بین کانی‌های کربنات و کائولینیت در روند آماده‌سازی نمونه‌های غرقاب منسوب گردد.

- sorption characteristics of soil liner of Hamedan landfill". Proceedings of the 2nd International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Monitoring and Performance, Quebec City, pp. 567-576, 2003.
- [17] American Society for Testing and Materials, ASTM, "Annual Book of ASTM Standards", Philadelphia, V.4, 08, 1992.
- [18] Hendershot, W.H., and Duquette, M., "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations". Soil Sic. Am. J., 50, pp. 605-608, 1986.
- [19] Elthantany, I.N., and Arnold, P.W., "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether, (EGME) method for surface area estimation of clays", Soil Sci., 24, pp. 232-238, 1973.
- [20] Hess, P.R., "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes & Sons, London, p. 250, 1971.
- [21] Moore, D.M., Reynolds, R.C., "X-Ray diffraction and identification and analysis of clay minerals", Oxford Univ. Press, New York, p. 332, 1989.
- [22] Ouhadi, V.R. and Yong, R.N., "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructures on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis", The Elsevier Applied Clay Science Journal, Vol. 23, Issue 1-4, pp. 141-148, 2003.
- [23] EPA. "Process design manual, land application of municipal sludge", Municipal Environmental Research Laboratory, EPA-625/1-83-016, 1983.
- [24] Chiou, C.T., Peters, L.J., and Freed, V.H., "A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds", Science, Vol. 206, pp. 831-832, 1979.
- [6] Ottosen, L.M., Hansen, H.K., Ribeiro, A.B., and Villumsen, A., "Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils", J. of Hazardous Materials, B85, pp. 291-299, 2001.
- [7] Elzahabi, M. and Yong, R.N., "Soil acidification effect on some physico-chemical soil properties of clayey materials", Geoenvironmental Impact Management, ed. by Yong and Thomas, Thomas Telford, London, pp. 277-285, 2001.
- [8] Yong, R.N., and Mulligan, C.N., "Natural attenuation of contaminants in soils", CRC Press, New York, p. 319, 2004.
- [9] Yong, R.N., "Geoenvironmental engineering, contaminated soils, pollutant fate and mitigation", CRC Press, Boca Raton, p. 307, 2001.
- [10] Quigley, R.M., Sethi, A.J., Boonsinsuk, P., Sheeran, D.E., and Yong, R.N., "Geologic control on soil composition and properties, Lake Ojibway clay plain, Matagami, Quebec", Can. Geotech. J., Vol. 22, pp. 491-500, 1985.
- [11] Farrah, H., and Pickering, W.F., "The sorption of zinc species by clay minerals", Aust. J. Chem., Vol. 29, pp. 1649-1656, 1976.
- [12] Farrah, H., and Pickering, W.F., "pH effects in the adsorption of heavy metals ion by clays", Chem. Geol., Vol. 25, pp. 317-326, 1979.
- [13] Griffin, R.A., Shimp, N.F., Steele, J.D., Ruch, R.R., White, W.A., and Hughes, G.M., "Attenuation of pollutants in municipal leachate by passage through clay", Environ. Sci. Technol., Vol. 10, pp. 1262-1268, 1976.
- [14] Yong, R.N., and Warkentin, B.P. and Phadangchewit, Y. and Galvez, R., "Buffer capacity and lead retention in some clay minerals", Water, Air, Soil, Pollut, J., Vol. 53, pp. 53-67, 1990.
- [15] Buckman, H.O., and Brady, N.C., "The nature & properties of soils", 7th Ed. Macmillan, London, p. 653, 1969.
- [16] Ouhadi, V.R., Goodarzi, A.R., and Sedighi, M., "Relationship between Mineral Type and

Key words: Carbonate, Kaolinite, Microstructure, Contaminant Attenuation, pH, XRD.