

اندرکنش نانورس و آلاینده فلزی مس در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی

وحیدرضا اوحدی^۱

محمد امیری^{*۲}

amirii@basu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۸۹/۱/۲۵

تاریخ دریافت: ۸۸/۹/۱۰

چکیده

هدف از بررسی مواد در مقیاس نانو، یافتن طبقه جدیدی از مصالح با عملکردهای نوین است، که آن‌ها را می‌توان به‌عنوان مصالحی با عملکرد ویژه و چندمنظوره بیان نمود. با توجه به تحقیقات وسیعی که در سال‌های اخیر در موضوع اندرکنش خاک و آلودگی صورت گرفته است در زمینه فرایند اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین و نانورس‌ها تحقیقات قابل توجهی انجام نشده است. آلاینده فلز سنگین مس، به‌عنوان یکی از آلاینده‌های فلز سنگین متداول در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی شناخته شده است. بر این اساس هدف این پژوهش مطالعه رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی نانورس‌ها و نانورس‌های اصلاح‌شده با کربنات از نظر قابلیت جذب آلاینده فلز سنگین مس بوده است. برای دستیابی به این هدف، با انجام یک‌سری آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی، فرایند اندرکنش نانورس و آلاینده فلز مس مطالعه شده است. بررسی ظرفیت بافرینگ و میزان نکه داری فلز مس به وسیله نانورس‌های اصلاح‌شده در حضور کربنات نشان می‌دهد که بخش قابل توجهی از ظرفیت بافرینگ و قابلیت خاک در نکه داری آلاینده، ناشی از حضور کربنات است. نتایج تحقیق حاضر بیان‌گر آن است که در نمونه‌های بنتونیت، کائولینیت و چهار نانورس کلوزایت، ترتیب قابلیت نکه داری آلودگی به‌صورت ذیل بوده است:

Bentonite > Cloisite®Na⁺ > Kaolinite > Cloisite®30B > Cloisite®20A > Cloisite®15A

لیکن با افزایش درصد کربنات ترتیب قابلیت نکه داری آلاینده توسط نمونه‌های رسی فوق تغییر می‌کند. هنگامی که نمونه‌های نانورس با ۸٪ کربنات اصلاح می‌شوند، ترتیب قابلیت نکه داری آلودگی فلز سنگین مس توسط نمونه‌ها به‌صورت ذیل بوده است:

Cloisite®Na⁺ > Cloisite®15A ≥ Cloisite®20A > Cloisite®30B > Bentonite

واژه های کلیدی: نانورس، کربنات، فلز سنگین مس، ظرفیت بافرینگ.

۱- استاد گروه عمران، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده فنی، همدان

۲- دانشجوی دکتری مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده فنی، همدان* (مسئول مکاتبات).

مقدمه

خاک‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی به طور پیوسته توسط مؤلفه‌های فلز سنگین آزادشده توسط منابع مختلف همچون فرایندهای صنعتی و فعالیت‌های استخراج معادن آلوده می‌شوند (۱). محافظت و ترمیم خاک‌های و آب‌های آلوده‌شده با فلزات سنگین یک امر ضروری است. از این رو نیاز به تولید و توسعه جاذب‌های برای جذب آلاینده‌های فلز سنگین ضروری است (۲).

از سوی دیگر نانومواد، یک حرکت جدید را در سیستم تولید مواد ایجاد نموده است (۳). منظور از یک ماده نانوساختار یا یک بدنه نانوساختار جامدی است که در آن انتظام اتمی، اندازه کریستال‌های تشکیل‌دهنده و ترکیب شیمیایی در سراسر بدنه در مقیاس چند نانومتری گسترده شده باشد. در حقیقت کاربرد فناوری نانو از کاربرد عناصر پایه نشأت می‌گیرد. هر کدام از این عناصر پایه، ویژگی‌های خاصی دارند که استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف، موجب ایجاد خواص جالبی می‌شود. از جمله کاربردهای نانوذرات می‌توان به تجزیه و جذب آلاینده‌های محیط‌زیست اشاره کرد (۲-۳).

خاک‌های آلوده به فلزات سنگین به‌عنوان یکی از مشکلات متداول شناخته شده‌اند. آلودگی خاک اغلب ناشی از چند نوع فلز سنگین است. آلاینده‌های فلزی معمول در خاک‌ها شامل سرب، مس، جیوه، آرسنیک، کروم و کادمیم هستند (۲ و ۴-۷). بین فلزات سنگین، مس به عنوان یکی از خطرناک‌ترین و شایع‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست شناخته شده است. فلزات سنگین در بسیاری موارد در خاک‌های رسی با چندین مکانیسم از قبیل فاز تبدیلی، کربنات، هیدروکسیدها و نیز مواد آلی نگه داشته می‌شوند. نگه داشت یون‌های فلزی سنگین در هر فاز به pH محلول خاک، اجزای خاک و نوع فلز سنگین بستگی دارد (۵). مجموعاً در میان همه مکانیسم‌های مختلف موجود در نگه داشت آلودگی، کربنات‌ها نقش اصلی را ایفا می‌کنند (۸). معمولاً در pH‌های بزرگتر از ۵، فاز کربناتی بر روند نگه داشت آلودگی تأثیر ویژه‌ای می‌گذارد (۸). همزمان با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین، pH سیستم کاهش می‌یابد. به عبارتی

حضور فلزات سنگین به دو دلیل pH سیستم را کاهش می‌دهد، (۱) آزادسازی یون H^+ به دلیل جذب یون‌های فلزی. (۲) هنگامی که آلودگی فلزی در آب حل می‌شود، یون هیدراته تولید و ناشی از پدیده هیدرولیز فلزات، محلول اسیدی شده و pH سیستم آب-خاک کاهش می‌یابد (۵).

از سوی دیگر کانی‌های رسی یکی از مهم‌ترین اجزای طبیعی محیط‌زیست است. کانی‌های رسی با واکنش‌های متفاوتی که از خود نشان می‌دهند در فرایند اندرکنش خاک-آلودگی نقش مهمی را ایفا می‌کنند که به عنوان مثال می‌توان به چرخه ماده اصلی خاک، محافظت محیط‌زیست یا حتی در صنعت مواد شیمیایی ترکیبی اشاره کرد. خاک‌های رسی به دلیل ساختار خاص، با مواد موجود در آلاینده‌ها اندرکنش نموده و تمام یا قسمتی از مواد خطرناک موجود در محلول آلاینده عبوری از خاک را جذب می‌کنند (۸). هر کدام از بخش‌های تشکیل‌دهنده کانی‌های رسی، کربنات، مواد آلی، اکسیدها، و مواد آمرف می‌توانند در فرایند نگه داری فلزات سنگین نقش داشته باشند. در فرایند اندرکنش کانی‌های رسی و آلاینده‌های فلزی، کربنات‌ها نقش ویژه‌ای ایفا می‌کنند (۵ و ۹).

از دیدگاه ژئوتکنیک زیست‌محیطی، کانی رسی مونت‌موریلونیت از مهم‌ترین کانی‌های رسی است. مونت-موریلونیت یک کانی رسی با خواص جانشینی ایزومرفیک ذاتی است. با استفاده از مواد اصلاح‌کننده آلی، می‌توان در خواص مهندسی مونت‌موریلونیت تغییرات اساسی ایجاد نمود. در حقیقت خواص مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده مربوط به ترکیب شیمیایی مواد اصلاح‌کننده و پارامترهای ساختاری آن است. جذب ماده‌ای با سطح فعال در کانی‌های مختلف رس موجب تغییر خواص سطح، همچون فولوکوله شدن، تراکم و کاهش تورم می‌شود (۱۰-۱۲). حضور مواد آلی در خاک موجب پیچیدگی درک رفتار تک‌تک اجزای رسی در جذب فلزات سنگین می‌شود، زیرا مواد آلی بر سطوح اجزای رس می‌چسبند و اندرکنش پیچیده‌ای را ایجاد می‌کنند (۱۳-۱۴). همچنین کانی‌های کربنات موجود در خاک، به صورت ذرات ریز، در میان

مطالعه بوده است. بدین منظور از نانومواد رسی صنعتی اصلاح شده با نام تجاری کلوزایت⁺ Na، کلوزایت^A ۱۵، کلوزایت^A ۲۰ و کلوزایت^B ۳۰ استفاده شده است. این نانورس‌ها با نام تجاری "کلوزایت" شناخته شده و از شرکت "تولید رس جنوب آمریکا" تهیه شده است.

نمونه بنتونیت مورد استفاده در این تحقیق با نام صنعتی "بنتونیت فلات ایران" بوده و از شرکت "ایران باریت" تهیه شده است. نمونه کائولینیت نیز از منطقه زنوس تبریز تهیه شده و تحت عنوان کائولینیت سوپر زنوس تبریز شناخته شده است. بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه مک گیل کانادا صورت گرفته است. در جدول‌های (۱) و (۲) برخی مشخصات ژئوتکنیک زیست‌محیطی و فیزیکی نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش ارائه شده است، همان طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های کلوزایت^A ۱۵، کلوزایت^A ۲۰ و کلوزایت^B ۳۰ در حالی که با افزایش بسیار زیاد سطح مخصوص مواجه‌ایم، اما به علت اصلاح این نمونه‌ها با مواد شیمیایی، مواد اصلاح‌کننده فوق از تبادل کاتیونی در سایت‌های خاک جلوگیری کرده و موجب افت شدید ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌ها شده است. اندازه‌گیری ظرفیت نگه داری آلودگی توسط خاک با انجام آزمایش تیتراسیون و با افزودن غلظت‌های مختلف اسید نیتریک (HNO₃) به نمونه‌ها انجام شده است (۱۳). محلول‌های اسید در غلظت‌های مختلف با نسبت ۱:۱۰ (خاک: محلول اسید) به خاک اضافه شده‌اند. سوسپانسیون خاک-الکترولیت به مدت حداقل سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی هم زده شده و نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت به منظور همگن شدن کامل سیستم و انجام تبادل کاتیونی لازم نگه داری شده است. پس از طی این مدت، مقادیر pH با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) اندازه‌گیری شد.

همچنین به منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های نانورس و کانی‌های رسی با آلاینده فلز سنگین مس، از آزمایش تعادل مخلوط اشباع استفاده شد. به این منظور با انجام آزمایش تعادل

پولک‌های رسی و یا با پوشش دادن سطوح در خاک وجود دارند. کانی‌های کربناتی نقش مهمی در روند جذب و نگه داری فلزات سنگین ایفا می‌کنند (۵).

یکی از شاخص‌های مهم خاک‌ها، مقاومت در برابر تغییرات سریع محیطی یا قدرت بافر آن‌ها است. یک محلول بافر وقتی اجزای مختلفی به آن اضافه و یا از آن خارج شوند، دارای توانایی ماندن در وضعیت پایدار را دارد. ظرفیت بافرینگ خاک به طور مستقیم وابسته به میزان نگه داری فلز سنگین توسط خاک است (۷). هنگامی که pH سیستم خاک به ازای افزودن اسید به سرعت کاهش یابد، می‌توان نتیجه گرفت که خاک، دارای توانایی کمی برای نگه داری آلاینده است (۹). تحقیقات نشان می‌دهد ظرفیت بافرینگ خاک‌ها از ظرفیت تبادل کاتیونی و میزان کربنات موجود در خاک تأثیر می‌پذیرد (۹).

موضوع اندرکنش خاک و آلودگی در مطالعات زیادی مورد بررسی قرار گرفته است، لیکن در زمینه فرایند اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین و نانورس‌ها تحقیقات قابل توجهی انجام نشده است. همچنین ارزیابی مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که در تحقیقات قبلی به تأثیر حضور کربنات بر فرایند اندرکنش نانورس و آلاینده‌های فلزی، همچنین بررسی کمی نقش کربنات در قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین توجه ویژه‌ای معطوف نشده است. بر این اساس هدف این تحقیق مطالعه رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی نانورس‌ها و نانورس‌های اصلاح شده با کربنات از نظر قابلیت جذب آلاینده فلز سنگین مس و بررسی کمی نقش کربنات در قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین مس بوده است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، در بخش آزمایش‌های رفتاری از نانورس‌های صنعتی و نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت استفاده شده است. هدف از این انتخاب تعیین خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی و قابلیت جذب و نگه داری آلاینده‌ها در انواع نانوذرات رسی و مقایسه آن با کانی‌های رسی مورد

آنگاه پس از نگه داری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً به مدت سه ساعت هم زده شد. نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگه داری شده تا با انجام کامل تبادل کاتیونی، شرایط تعادل در سیستم خاک-الکترولیت کاملاً صورت گیرد. پس از این مرحله، با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک جدا شده و سپس غلظت یون مس در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus) آنالیز شده است.

سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین، قابلیت نگه داری فلز سنگین در نمونه‌ها مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفت. به منظور انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل نیترات مس $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و در غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت-خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه‌های رسی کائولینیت و بنتونیت

خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی	بنتونیت	کائولینیت
pH (آب:خاک؛ ۱۰:۱)	۹.۹	۸.۹۳
درصد کربنات	۸±۰.۵	۴
سطح مخصوص ($\text{m}^2/\text{kg} \cdot 10^{-3}$)	۴۱۶±۰.۵	۶۳±۰.۵
ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol / kg soil) Na^+	۴۸.۸	۲.۰۵
Ca^{+2}	۱۴.۵۵	۱۲.۲۸
Mg^{+2}	۱.۴۶	۱.۰۱
K^+	۰.۴۲	۰.۲۸
مجموع:	۶۵.۲۳	۱۵.۶۲
چگالی ویژه (G_s)	۲.۷۹	۲.۷۵
ترکیب کانی‌های تشکیل‌دهنده نمونه	مونت‌موریلونیت، کلسیت، کوارتز	کائولینیت، کلسیت، کوارتز

جدول ۲- مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی چهار نانورس مورد مطالعه

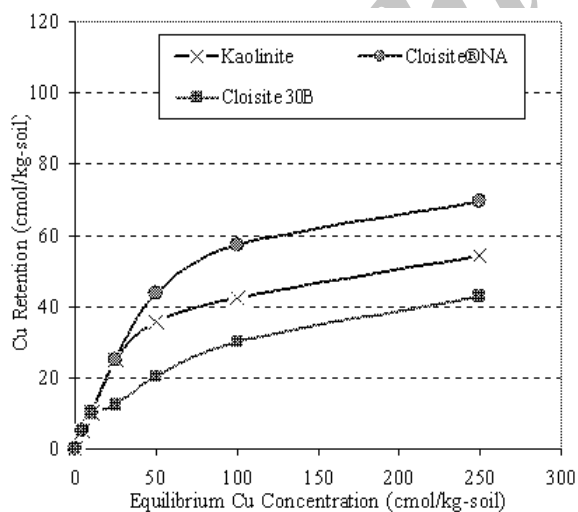
خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی	کلوزایت Na^+	کلوزایت ۱۵A	کلوزایت ۲۰A	کلوزایت ۲۰B
pH (آب:خاک؛ ۱۰:۱)	۱۰.۰۳	۸.۸	۹.۶۸	۹.۹۱
درصد کربنات	۰.۰	۰.۰	۰.۰	۰.۰
درصد مواد آلی	۶	۴۳	۳۸	۳۰
مواد آلی اصلاح‌کننده	-	2M2HT	2M2HT	MT2EtOH
غلظت ماده اصلاح‌کننده	-	meq/100g clay	meq/100g clay	meq/100g clay
سطح مخصوص ($\text{m}^2/\text{kg} \cdot 10^{-3}$)	۵۲۴.۸±۵	۸۳۵±۵	۶۱۸.۵±۵	۷۵۴.۵±۵

ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol / kg soil) Na ⁺	۴۷.۰۲	۱۰.۸۱	۱۹.۳۶	۱۷.۰۲
Ca ⁺²	۲.۶۸	۰.۰	۰.۰	۰.۰
Mg ⁺²	۰.۵۸	۰.۱۴	۰.۴	۰.۳۰
K ⁺	۰.۸۸	۰.۰	۰.۰	۰.۱۴
مجموع:	۵۱.۱۶	۱۰.۹۵	۱۹.۷۶	۱۷.۴۶
چگالی ویژه (G _s)	۲.۸۶	۱.۶۶	۱.۷۷	۱.۹۸

اشباع، رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی این نمونه‌ها با نمونه‌های مرجع کائولینیت و بنتونیت مورد مقایسه قرار گرفت.

نتایج پژوهش

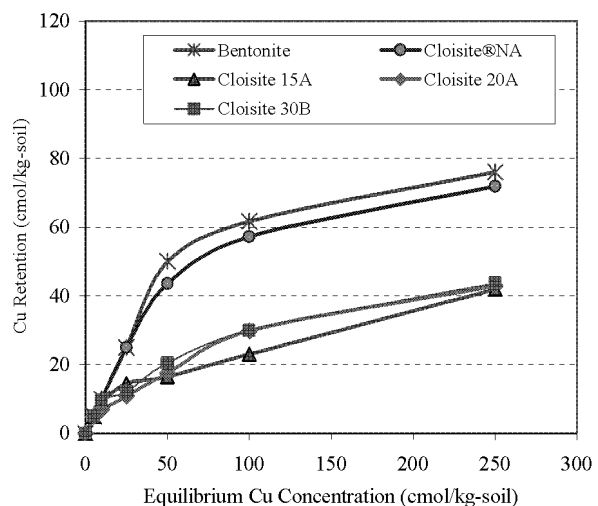
نتایج حاصل از بررسی‌های آزمایشگاهی و آنالیزهای مختلف در نمودارهای ۱ تا ۱۰ به شرح ذیل ارائه شده است. خصوصیات جذب و نگه‌داری آلاینده فلزی مس توسط نانورس‌های کلوزایت Na⁺، کلوزایت ۱۵A، کلوزایت ۲۰A و کلوزایت ۳۰B و نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت در اندرکنش با آلاینده فلز سنگین مس در نمودارهای (۱) و (۲) نشان داده شده است.



نمودار ۲- جذب آلاینده فلز سنگین مس در نمونه‌های

کائولینیت، کلوزایت Na⁺ و کلوزایت ۳۰B

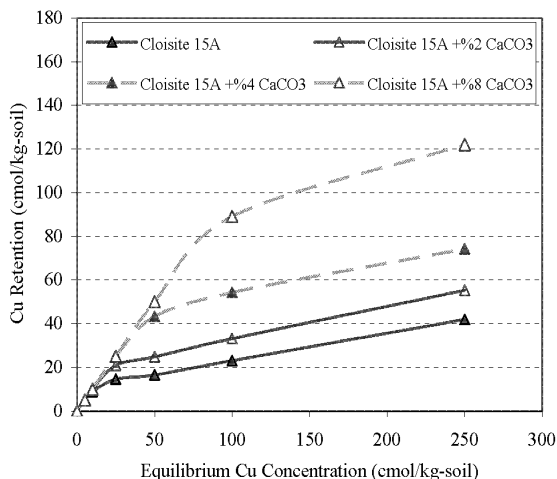
به منظور بررسی وضعیت اندرکنش نانورس‌های خالص و نانورس‌های اصلاح‌شده با درصد‌های مختلف کربنات با فلز سنگین مس و مقایسه رفتار جذب و نگه‌داری آن‌ها با نمونه‌های رسی کائولینیت و بنتونیت، یک سری آزمایش جذب به روش تعادل سوسپانسیون خاک-الکترولیت، انجام گرفته است. در این آزمایش‌ها ابتدا نمونه‌های نانورس با نسبت‌های وزنی ۲٪، ۴٪، ۸٪ کربنات کلسیم به صورت خشک مخلوط شده است. سپس به این نمونه‌ها در نسبت ۱ به ۵۰ (خاک-محلول)، الکترولیت‌های حاوی نترات مس آبدار در غلظت‌های صفر، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، و ۲۵۰ cmol/kg-soil اضافه شد. همچنین با انجام یکسری آزمایش‌های تعادل مخلوط



نمودار ۱- جذب آلاینده فلز سنگین مس در چهار نمونه

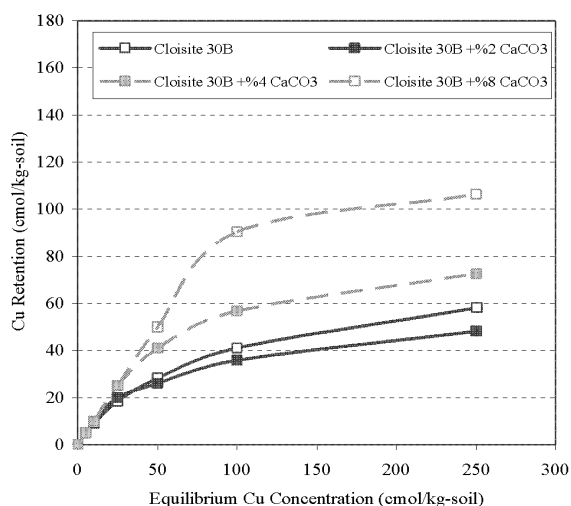
نانورس در مقایسه با نمونه بنتونیت

افزایش کربنات بر قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین مس توسط نانورس کلوزایت ۱۵A ارایه شده است.



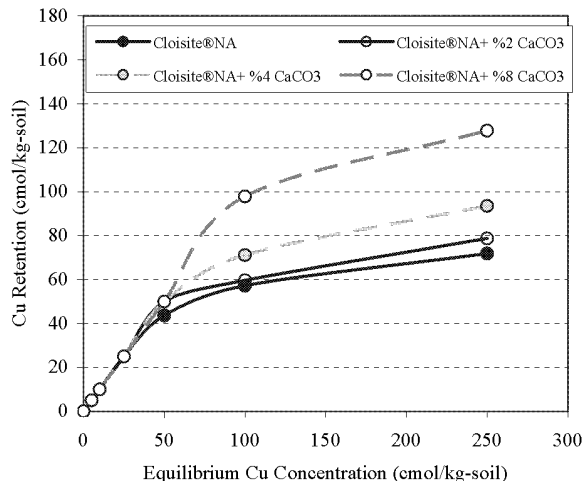
نمودار ۴- میزان نگه داری فلز سنگین مس توسط نانورس صنعتی کلوزایت ۱۵A در حضور کربنات

است. نمودار (۶) به ارایه میزان قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین مس در نمونه کلوزایت ۳۰B در حالت های اصلاح شده با درصد های مختلف (۲، ۴ و ۸ درصد) کربنات پرداخته است.



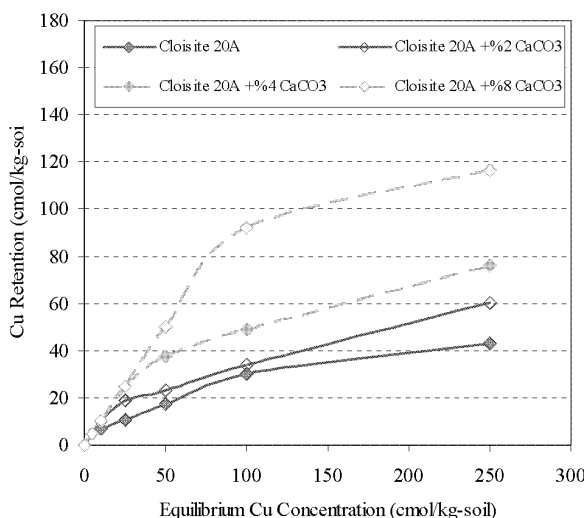
نمودار ۶- میزان نگه داری فلز سنگین مس توسط نانورس صنعتی کلوزایت ۳۰B در حضور کربنات آزمایشگاهی

در نمودار (۳) میزان جذب فلز سنگین مس توسط نانورس کلوزایت Na⁺ اصلاح شده با درصدهای مختلف (۰.۲٪، ۰.۴٪ و ۰.۸٪) کربنات کلسیم نشان ارایه شده است. در نمودار (۴) تأثیر



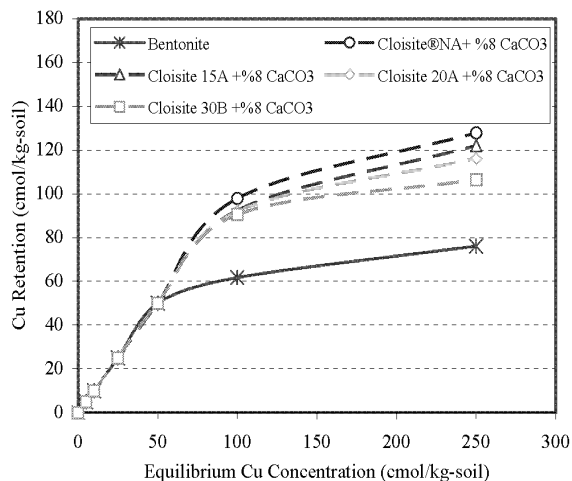
نمودار ۳- میزان نگه داری فلز سنگین مس توسط نانورس صنعتی کلوزایت Na⁺ در حضور کربنات

در نمودار (۵) تغییرات میزان جذب و نگه داری آلاینده فلز سنگین مس توسط نانورس کلوزایت ۲۰A خالص و نمونه های اصلاح شده با درصدهای متفاوت کربنات ارایه شده



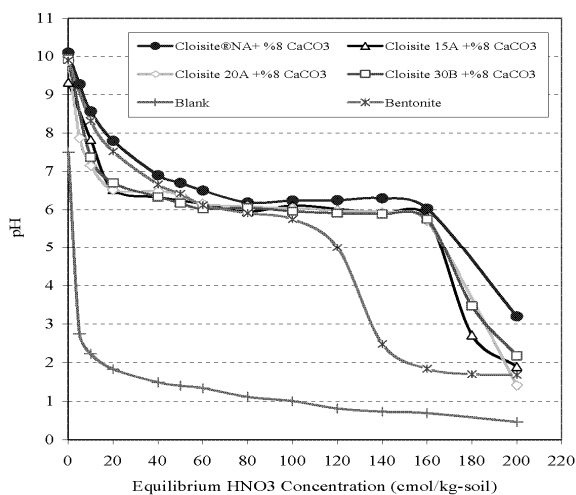
نمودار ۵- میزان نگه داری فلز سنگین مس توسط نانورس صنعتی کلوزایت ۲۰A در حضور کربنات آزمایشگاهی

(۸) قابلیت نگه داری آلاینده فلزی مس توسط نمونه بنتونیت حاوی ۸٪ کربنات طبیعی و نمونه‌های نانورس کلوزایت حاوی ۸٪ کربنات مصنوعی را نشان می‌دهد.



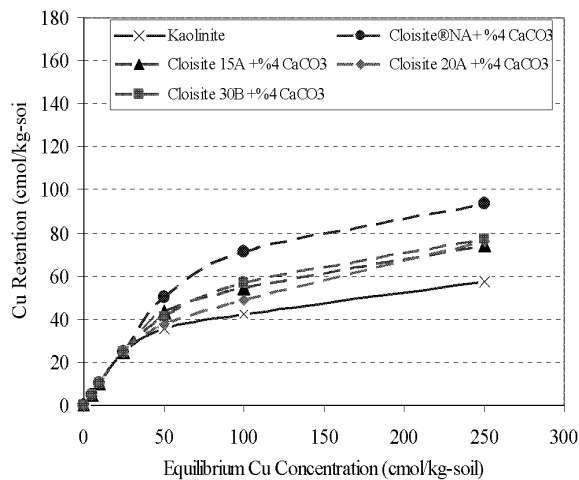
نمودار ۸- میزان نگه داری فلز سنگین مس توسط نمونه رسی بنتونیت و چهار نانورس در حضور ۸٪ کربنات

نیتریک اندازه‌گیری شد. نتایج این آزمایش‌ها در نمودارهای (۹) و (۱۰) ارائه شده است.



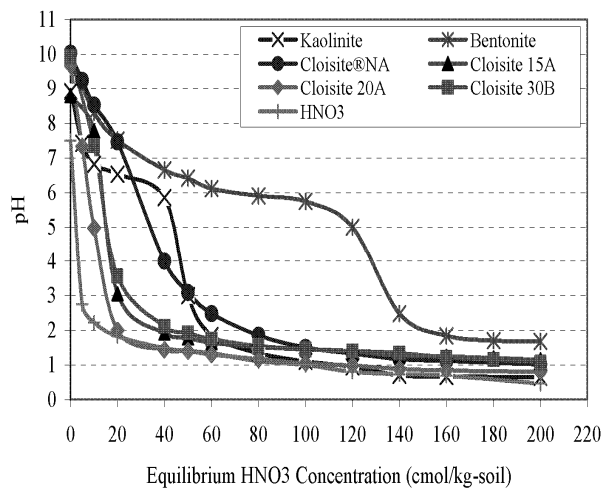
نمودار ۹- بررسی میزان ظرفیت بافرینگ در چهار نمونه نانورس اصلاح‌شده با ۸٪ کربنات و نمونه رسی بنتونیت

منحنی قابلیت نگه داری آلاینده ارایه‌شده در نمودار (۷) به بررسی قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین مس در کلیه نمونه‌های حاوی ۴٪ کربنات می‌پردازد. همچنین نمودار



نمودار ۷- میزان نگه داری فلز سنگین مس توسط نمونه رسی کائولینیت و چهار نانورس در حضور ۴٪ کربنات

به منظور حصول اطمینان از نتیجه‌گیری اخذشده از نمودارهای (۱) تا (۸)، در قسمت بعدی آزمایش‌های این پژوهش، pH نمونه‌های آلوده‌شده به غلظت‌های مختلف اسید



نمودار ۱۰- مقایسه میزان ظرفیت بافرینگ در چهار نمونه نانورس و نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت

بحث و بررسی نتایج

خصوصیات جذب و نگه داری نانورس‌های کلوزایت Na^+ ، کلوزایت $15A$ ، کلوزایت $20A$ و کلوزایت $30B$ و نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت در اندرکنش با آلاینده فلز سنگین مس در نمودارهای (۱) و (۲) نشان داده شده است. ارزیابی مطالعات انجام شده توسط دیگر محققین نشان می‌دهد که سه پارامتر درصد کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و سطح مخصوص (SSA) نقش قابل توجهی در قابلیت نگه داری آلودگی توسط خاک دارند (۱۵). از این رو بر اساس نتایج آزمایش‌های صورت گرفته و نتایج ارایه شده در جداول (۱) و (۲)، نمونه رسی بنتونیت به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگ، حدود ۸٪ کربنات و سطح مخصوص قابل توجه، بیشترین قابلیت نگه داری آلاینده را ارایه می‌دهد. از سوی دیگر قابلیت نگه داری آلاینده مس در نمونه کلوزایت Na^+ در مقایسه با دیگر نمونه‌های نانورس، بیشتر است. در واقع اگرچه نمونه‌های کلوزایت $15A$ ، کلوزایت $20A$ و کلوزایت $30B$ به واسطه اندازه ابعاد دارای سطح مخصوص قابل توجهی بوده‌اند لیکن به دلیل تأثیر یون سدیم در افزایش قابلیت تبادل کاتیونی نمونه کلوزایت Na^+ ، این نمونه از دیگر نمونه‌های نانورس قابلیت جذب آلودگی بیشتری دارد.

از سوی دیگر، نمونه کلوزایت Na^+ سطح مخصوص بزرگتری نسبت به نمونه کائولینیت دارد. این موضوع به واسطه سطح اندرکنش قابل توجه نانورس کلوزایت Na^+ بوده است. همچنین در مقایسه با دیگر نمونه‌ها کلوزایت Na^+ ظرفیت تبادل کاتیونی نسبتاً بزرگی نیز داشته است. دو مورد فوق سبب شده است که نمونه نانورس کلوزایت Na^+ در مقایسه با کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات از قابلیت بیشتری در نگه داری آلودگی برخوردار باشد (نمودار (۲)). از مقایسه مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح مخصوص کائولینیت و نمونه نانورس کلوزایت $30B$ می‌توان نتیجه‌گیری نمود که وجود ۴٪ کربنات در نمونه کائولینیت عملاً سبب شده است که این نمونه دارای قابلیت نگه داری آلودگی بیشتری از نانورس کلوزایت $30B$ باشد (نمودار (۲)). این در حالی است که نانورس کلوزایت $30B$ دارای سطح

مخصوص بیش از ۱۲ برابر کائولینیت و ظرفیت تبادل کاتیونی آن نیز ۱۲٪ بیشتر از کائولینیت بوده است. از این رو با توجه به مطالب بیان شده، عامل کربنات یکی از علل اصلی و موثر نگه داری آلاینده فلز سنگین توسط خاک است. بر این اساس در ادامه آزمایش‌های این تحقیق، با افزایش کربنات کلسیم به نمونه‌های مورد مطالعه، به بررسی کیفی و کمی درصد افزایش قابلیت نگه داری نمونه‌ها نسبت به نمونه اولیه و نیز به بررسی تغییرات روند میزان قابلیت نگه داری در نمونه‌های نانورس در مقایسه با یکدیگر و نمونه‌های رسی مرجع کائولینیت و بنتونیت پرداخته شده است. همچنین تلاش خواهد شد در ارزیابی نتایج این آزمایش‌ها به دو عامل ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه خاک و تأثیر آن در فرایند اندرکنش خاک-آلودگی توجه ویژه‌ای معطوف شود.

در نمودار (۳) میزان جذب فلز سنگین مس توسط نانورس کلوزایت Na^+ اصلاح شده با درصد‌های مختلف (۲٪، ۴٪ و ۸٪) کربنات کلسیم نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود، نمونه کلوزایت Na^+ اصلاح شده با ۲٪ کربنات، افزایش ۱۰٪ درصدی میزان قابلیت نگه داری فلز سنگین مس را نسبت به نمونه اولیه در بیشترین غلظت آلاینده نشان می‌دهد. بر اساس نمودار (۳) مشاهده می‌شود، افزایش ۲٪ کربنات موجب می‌شود در غلظت‌های کمتر از 100 cmol/kg-soil تقریباً تمام فلز سنگین مس موجود در الکترولیت توسط نمونه نگه داری می‌شود. این در حالی است که در صورتی که این درصد کربنات به ۴٪ افزایش یابد، افزایش ۲۰٪ در میزان قابلیت نگه داری آلاینده نسبت به نمونه اولیه در غلظت 100 cmol/kg-soil مشاهده می‌شود. به بیان دیگر به ازای هر درصد کربنات میزان جذب آلاینده فلز سنگین ۵٪ افزایش یافته است. این در حالی است که این درصد افزایش در همین غلظت نسبت به نمونه رسی کائولینیت حدود ۶۷٪ است، به عبارتی درحالی که میزان کربنات دو نمونه با یکدیگر برابر است بیش از ۸ برابر بودن سطح مخصوص نانورس کلوزایت Na^+ نسبت به کائولینیت و افزایش بیش از ۳۰۰٪ ظرفیت تبادل

قابلیت نگه داری آلاینده در نمونه رسی کاتولینیت حضور ۰.۴٪ کربنات در این نمونه است. کلوزایت ۱۵A اصلاح شده با ۰.۸٪ کربنات قابلیت نگه داری ۰.۸۷٪ آلاینده فلز سنگین مس را در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil نشان می‌دهد. به بیان دیگر در غلظت‌های کمتر از ۵۰ cmol/kg-soil تمامی آلاینده موجود در الکترولیت توسط نانورس کلوزایت ۱۵A اصلاح شده با کربنات نگه داری می‌شود. در این حالت از مقایسه میزان قابلیت نگه داری کلوزایت ۱۵A و بنتونیت این نتیجه حاصل می‌شود، که میزان قابلیت نگه داری کلوزایت ۱۵A در غلظت ۱۵A cmol/kg-soil ۲۵۰ نسبت به نمونه رسی بنتونیت حدود ۰.۶۰٪ افزایش یافته است.

در نمودار (۵) تغییرات میزان جذب و نگه داری آلاینده فلز سنگین مس توسط نانورس کلوزایت ۲۰A خالص و نمونه‌های اصلاح شده با درصد‌های متفاوت کربنات ارایه شده است. درحالی‌که کلوزایت ۲۰A در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil تنها حدود ۰.۲۹٪ آلاینده فلز سنگین مس را جذب می‌کند، با افزایش ۰.۲٪، ۰.۴٪ و ۰.۸٪ کربنات این درصد جذب به ترتیب به حدود ۰.۳۳٪، ۰.۴۸٪ و ۰.۹۱٪ افزایش می‌یابد. اصلاح کلوزایت ۲۰A با ۰.۴٪ کربنات نیز میزان جذب نمونه را نسبت به کاتولینیت در بیشترین غلظت آلاینده ۰.۳۲٪ افزایش می‌دهد. از سوی دیگر با افزایش ۰.۸٪ کربنات به نمونه نانورس کلوزایت ۲۰A، میزان جذب و نگه داری آلاینده نسبت به بنتونیت ۰.۵۰٪ افزایش یافته است.

نانورس کلوزایت ۳۰B با ظرفیت تبادل کاتیونی ۱۷.۴۶ cmol/kg-soil و سطح مخصوص ۷۵۴.۵ m²/g دارای قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین مناسبی است. به طوری که در حالت خالص دارای قابلیت نگه داری بیشتری نسبت به نانورس‌های کلوزایت ۱۵A و کلوزایت ۲۰A است. نمودار (۶) به ارایه میزان قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین مس در این نمونه در حالت‌های اصلاح شده با کربنات پرداخته است. افزایش ۰.۲٪ کربنات به کلوزایت ۳۰B میزان قابلیت نگه داری فلز سنگین مس را در نمونه ۰.۱۸٪ الی ۰.۲۰٪ افزایش می‌دهد. درحالی‌که غنی‌سازی کلوزایت ۳۰B با ۰.۴٪ کربنات قابلیت نگه داری را بیش از ۰.۵۰٪ افزایش می‌دهد. در این حالت میزان جذب نسبت به

کاتیونی این نمونه باعث افزایش میزان قابلیت نگه داری آلاینده در نانورس کلوزایت Na⁺ شده است.

اصلاح کلوزایت Na⁺ با ۰.۸٪ کربنات موجب افزایش قابل توجه میزان جذب و نگه داری فلز سنگین مس در این نمونه می‌شود، به نحوی که قابلیت نگه داری نمونه کلوزایت Na⁺ بیش از نمونه بنتونیت می‌شود. درحالی‌که ظرفیت تبادل کاتیونی اولیه بنتونیت نسبت به کلوزایت Na⁺ خالص بیشتر است، اما افزوده شدن کربنات کلسیم به کلوزایت Na⁺ و به تبع آن رسوب آلاینده فلزی به صورت هیدروکسید کربنات فلزی و از سوی دیگر بزرگ‌تر بودن سطح مخصوص کلوزایت Na⁺ در مقایسه با بنتونیت سبب وقوع رفتار فوق شده است، عدم خلوص بنتونیت (وجود ۰.۲۳٪ سیلت در نمونه بنتونیت)، یکی دیگر از علل این افزایش بوده است.

کلوزایت ۱۵A با ظرفیت تبادل کاتیونی حدود ۱۱ cmol/kg-soil و سطح مخصوص ۸۳۵ m²/g در بیشترین غلظت آلاینده مس تنها قابلیت نگه داری حدود ۰.۱۷٪ آلاینده را دارد. اصلاح کلوزایت ۱۵A با درصد‌های متفاوت کربنات کلسیم موجب افزایش قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین مس از طریق تشکیل رسوب کربناتی می‌شود. بر اساس نتایج ارایه شده در نمودار (۱)، نانورس صنعتی کلوزایت ۱۵A در میان نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش دارای کمترین میزان نگه داری فلز سنگین مس بوده است، بی‌شک علت اصلی این امر نوع فرایند اصلاح شیمیایی در تهیه این نمونه نانورس صنعتی بوده است.

بر اساس نمودار (۴) افزایش ۰.۴٪ کربنات به کلوزایت ۱۵A نیز در بیشترین غلظت آلاینده مس، سبب افزایش ۰.۸۴٪ قابلیت نگه داری نسبت به نمونه اولیه شده است. این در حالی است که میزان جذب و نگه داری کلوزایت ۱۵A با ۰.۴٪ کربنات نسبت به نمونه رسی کاتولینیت در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil به میزان ۰.۲۷٪ افزایش یافته است، که نشان‌دهنده تأثیر کربنات در میزان جذب و نگه داری آلاینده فلز سنگین بوده است. لیکن می‌توان نتیجه‌گیری نمود علت اصلی

نمونه نانورس در مقایسه با بنتونیت فاقد کربنات است. این قابلیت منحصربه‌فرد در نمونه‌های نانورس عمدتاً به واسطه سطح مخصوص بزرگ‌تر نمونه‌های نانورس، بسیج سطح مخصوص به واسطه تأثیر یون سدیم در پراکندگی پولک‌های رسی و بسیج و تسهیل در تبادل کاتیونی به واسطه عملکرد یون سدیم با والانس واحد در رفتار نمونه نانورس در مقایسه با نمونه بنتونیت است.

با دقت در نتایج ارائه‌شده در نمودارهای (۷) و (۸) می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با افزایش درصد کربنات در میان سه نمونه نانورس کلوزایت ۱۵A، کلوزایت ۲۰A و کلوزایت ۳۰B در غلظت‌های بالای آلاینده، نرخ صعودی قابلیت نکه داری آلاینده در کلوزایت ۱۵A از دو نمونه دیگر سریع‌تر بوده و کندترین روند صعود قابلیت نکه داری برای نمونه کلوزایت ۳۰B است. بی‌شک نوع و مقدار ماده استفاده‌شده در فرایند اصلاح شیمیایی این نمونه‌ها علت اصلی این امر است (جدول (۲)). همان‌طور که در نمودار (۸) مشاهده می‌شود با افزایش ۸٪ کربنات در میان سه نانورس کلوزایت ۱۵A، کلوزایت ۲۰A و کلوزایت ۳۰B قابلیت نکه داری به شرح ذیل است.

$\text{Cloisite}^{\text{Na}^+} > \text{Cloisite}^{\text{15A}} > \text{Cloisite}^{\text{20A}} > \text{Cloisite}^{\text{30B}}$

این در حالی است که در این حالت نیز کلوزایت Na^+

بیش‌ترین قابلیت نکه داری را از خود نشان می‌دهد و بنتونیت مرجع نیز دارای کمترین میزان جذب است. بدین ترتیب می‌توان قابلیت نکه داری آلاینده فلز سنگین مس را در نمونه‌های اصلاح‌شده با ۴٪ و ۸٪ کربنات به شرح زیر طبقه‌بندی نمود:

$\text{Cloisite}^{\text{Na}^+} > \text{Cloisite}^{\text{30B}} \geq \text{Cloisite}^{\text{15A}} \geq \text{Cloisite}^{\text{20A}} > \text{Kaolinite}$

$\text{Cloisite}^{\text{Na}^+} > \text{Cloisite}^{\text{15A}} \geq \text{Cloisite}^{\text{20A}} > \text{Cloisite}^{\text{30B}} > \text{Bentonite}$

به منظور حصول اطمینان از نتایج اخذشده از نمودارهای (۱) تا (۸)، در بخش بعدی آزمایش‌های این پژوهش، pH نمونه‌های

نمونه رسی کائولینیت حدود ۳۰٪ افزایش داشته است. به عبارتی در اینجا به وضوح می‌توان بر اساس مطالب گفته‌شده در بخش اول تحقیق و نتایج حاصل در این بخش نقش کربنات را در قابلیت نکه داری نمونه رسی کائولینیت مشاهده کرد.

از سوی دیگر هنگامی که کلوزایت ۳۰B با ۸٪ کربنات اصلاح شود، قابلیت نکه داری مس به بیش از ۱۲۰٪ افزایش می‌یابد، شایان‌ذکر است که در بعضی غلظت‌ها این میزان افزایش به ۱۵۰٪ نیز رسیده است. در این حالت کلوزایت ۳۰B نسبت به بنتونیت افزایش بیش از ۴۰٪ قابلیت نکه داری آلاینده مس را از خود نشان می‌دهد.

منحنی قابلیت نکه داری آلاینده ارائه‌شده در نمودار (۷) به بررسی قابلیت نکه داری آلاینده فلز سنگین مس در کلیه نمونه‌های حاوی ۴٪ کربنات می‌پردازد. نمونه رسی کائولینیت با ظرفیت تبادل کاتیونی $15.62 \text{ cmol/kg-soil}$ ، سطح مخصوص $63 \text{ m}^2/\text{g}$ و ۴٪ کربنات دارای کمترین میزان قابلیت نکه داری آلاینده است. درحالی‌که نانورس کلوزایت Na^+ اصلاح‌شده با ۴٪ کربنات با ظرفیت تبادل کاتیونی cmol/kg-soil ۵۱.۱۶، سطح مخصوص $524.8 \text{ m}^2/\text{g}$ بیش‌ترین قابلیت نکه داری آلاینده را دارد، به نحوی که نانورس کلوزایت Na^+ قابلیت نکه داری بیش از ۷۰٪ آلاینده فلز سنگین مس را در غلظت 100 cmol/kg-soil دارد و در غلظت‌های کمتر از 50 cmol/kg-soil تمامی آلاینده موجود در الکترولیت را نکه داری می‌کند. منحنی جذب سه نانورس کلوزایت ۱۵A، کلوزایت ۲۰A و کلوزایت ۳۰B که دارای اصلاح شیمیایی هستند، در میان منحنی جذب کائولینیت و کلوزایت Na^+ قرار می‌گیرد و قابلیت نکه داری هر سه نمونه تقریباً با هم برابر است.

با دقت در نمودارهای جذب آلاینده نمونه‌های نانورس اصلاح‌شده حاوی ۸٪ کربنات و نمونه بنتونیت (نمودار ۸)، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که توانایی جذب قابل‌توجه در نمونه بنتونیت نیز عمدتاً به واسطه وجود کربنات بوده است به طوری که نانورس اصلاح‌شده با کربنات، قابلیت جذب بیشتری از بنتونیت را نشان داده‌اند. این موضوع تأییدکننده قابلیت بیشتر

مخصوص بیشتر، قابلیت نگه داری آلودگی بیشتری دارند لیکن وجود درصدهای کربنات تا ۴٪ می‌تواند مقدار قابلیت نگه داری آلودگی توسط خاک را به میزان قابل توجهی افزایش دهد. به طوری که نمونه کائولینیت که اصولاً دارای سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی کوچکی است، با داشتن ۴٪ کربنات از نمونه‌های کلوزایت B۳۰، کلوزایت A۲۰ و کلوزایت A۱۵ قابلیت نگه داری آلودگی بیشتری داشته است. (۲) در روش‌های تهیه نانورس، نوع و مقدار ماده شیمیایی استفاده شده ممکن است بر سایت‌های قابل تبادل کاتیونی خاک تأثیر بگذارد. در چنین مواردی اگر تأثیر مواد شیمیایی استفاده شده در راستای کاهش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک باشد، افزایش سطح مخصوص ناشی از کاهش ابعاد پولک‌های رسی تأثیر کاهش قابلیت نگه داری آلودگی ناشی از کاهش CEC را جبران نمی‌کند. (۳) اگرچه نتایج آزمایش‌های ظرفیت بافرینگ و میزان نگه داری فلز سنگین مس به وسیله نانوذرات اصلاح شده در حضور کربنات نشان می‌دهد که در مقایسه تأثیر سطح مخصوص خاک و درصد کربنات نمونه، بخش قابل توجهی از ظرفیت بافرینگ و قابلیت خاک در نگه داری آلاینده، ناشی از حضور کربنات است، لیکن بیشتر بودن ظرفیت بافرینگ نانورس‌های غنی شده در مقایسه با بنتونیت، بیانگر کارایی نمونه‌های نانورس در جذب و نگه داری آلاینده‌های فلز سنگین است که این موضوع به سطح مخصوص بسیار بزرگ نمونه‌های نانورس وابسته است. (۴) روند قابلیت نگه داری آلاینده توسط نمونه‌ها با افزایش درصدهای مختلف کربنات به شرح ذیل تغییر می‌کند:

آلوده شده به غلظت‌های مختلف اسید نیتریک ارزیابی شد. نتایج این آزمایش‌ها در نمودارهای (۹) و (۱۰) ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در نمودار (۹)، نمونه بنتونیت در مقایسه با دیگر نمونه‌ها از قابلیت بسیار مناسبی در مقاومت در مقابل تغییر pH ناشی از اسید ورودی برخوردار بوده است. به استثنای نتایج مربوط به کائولینیت، نتایج دیگر نمونه‌ها به طور مناسبی با نتایج ارائه شده در نمودارهای (۱) و (۲) انطباق دارد. به طوری که به استثنای نمونه کائولینیت، ترتیب مقاومت در مقابل کاهش pH از ترتیب ارائه شده قبلی تبعیت می‌کند. از سوی دیگر در نمودار (۱۰) ظرفیت بافرینگ چهار نمونه نانورس اصلاح شده با ۸٪ کربنات و نمونه رسی بنتونیت ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد کربنات، ظرفیت بافرینگ کلیه نمونه‌های نانورس به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است، به نحوی که میزان ظرفیت بافرینگ کلیه نمونه‌ها از نمونه رسی بنتونیت حاوی ۸٪ کربنات بیشتر است. اضافه نمودن ۸٪ کربنات کلسیم به کلوزایت Na^+ موجب می‌شود منحنی تیتراسیون نمونه تا غلظت 160 cmol/kg-soil اسید ورودی افت ملایمی در pH سوسپانسیون داشته باشد. این افزایش ظرفیت بافرینگ با افزایش بیش از ۶۰٪ قابلیت نگه داری آلاینده در غلظت‌های زیاد آلاینده مس در این نمونه انطباق مناسبی دارد.

نتیجه‌گیری

نتایج اخذ شده در این تحقیق را می‌توان به شرح ذیل خلاصه نمود: (۱) اگرچه نمونه‌های نانورس به واسطه داشتن سطح

Bentonite> Cloisite®Na ⁺ > Kaolinie> Cloisite®30B>	الف) عدم حضور کربنات
Cloisite®20A> Cloisite®15A	
Cloisite®Na ⁺ > Cloisite®30B≥ Cloisite®15A≥ Cloisite®20A> Kaolinie	ج) نانورس‌های اصلاح شده با ۴٪ کربنات
Cloisite®Na ⁺ > Cloisite®15A≥ Cloisite®20A> Cloisite®30B> Bentonite	د) حضور ۸٪ کربنات در نانورس‌ها

6. Krishna B. G. and Gupta, S. S., (2008). "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science* 140, pp. 114–131.
7. Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2008). "Geo-Environmetal behaviour of nano-clays in interaction with heavy metal contaminants", *Proceedings of the fourth Conference on Nano-Technology*, Razi University, Kermanshah.
8. Ouhadi. V.R., Yong. R.N., (2003). "The role of clay fractions of marly soils on their post Stabilization failure", *Engineering Geology* 70, pp. 365–375.
9. Yong, R. N. and Warkentin, B. P. and Phadangchewit, Y. and Galvez, R., (1990). "Buffer capacity and lead retention in some clay minerals". *Water, Air, Soil, Pollution, J.*, 53, pp. 53-67.
10. Luckham, P. F. and Rossi, S., (1999). "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Adv. Colloids Interface Sci.* 82, pp. 43-92.
11. Günister, E. and İşçi, S. and Alemdar, A. and Güngör, N., (2004). "The modification of rheologic properties of clays with. PVA effect", *Mater. Sci.* 27, pp. 101–106.
12. Sevim, İ. and Seniha, F. G., (2005). "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", *Progress in Organic Coatings.* 54 (1), pp. 28-33.

سپاسگزاری

مؤلفین این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه بوعلی سینا برای تهیه بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر نمایند. همچنین مؤلفین این مقاله از حمایت «ستاد ویژه توسعه فناوری نانو» که امکان انجام مناسب‌تر و عمیق‌تر این تحقیق را فراهم آورد تشکر می‌نمایند.

منابع

1. Bradbury, M. H, Baeyens; B., (2009). "Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73; pp. 990–1003.
2. Cruz-Guzmán, M., Celis, M. C. Hermosín, W. C. Koskinen, E. A. Nater and J. Cornejo., (2006). "Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations", *Published in Soil Sci Soc Am J* 70: pp. 215-221.
3. Lines, M. G., (2008). "Nanomaterials for practical functional uses", *Journal of Alloys and Compounds* 449, pp. 242–245.
4. Tiller, K.G., (1996). "Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective." In: Naidu, R., Kookana, R.S., Oliver, D.P., Rogers, S., McLaughlin, M. J. (Eds.). *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. Kluwer, Dordrecht, pp. 1–27.
5. Yong, R. N. and Phadangchewit, Y., (1993). "pH Influence on Selectivity and Retention of Heavy Metals in Some Clay Soils," *Can. Geotech. J.*, 30, pp. 821-833.

15. Handershot, W. H., and Duquette, M., (1986). "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Sci. Soc. Am. J. 50, pp. 605-608.
13. Hesse, P. R., (1971), "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes and Sons, 519p.
14. Yong, R. N., (2000). "Geoenvironmental engineering, contaminated soils, pollutant fate and mitigation", CRC Press.

Archive of SID