

تأثیر فازهای نگهداری آلاینده فلز سنگین روی بر خاصیت خمیری بتونیت در اصلاح حرارتی

وحیدرضا اوحدی^{۱*}، سینا لطفی^۲

۱. استاد گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، دانشگاه تهران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۳/۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۶/۵

چکیده

در اصلاح حرارتی خاک‌های آلوده، خاک رسی حاوی آلاینده فلز سنگین تحت اثر حرارت قرار می‌گیرد. ویژگی‌های خمیری به عنوان یکی از معیارهای کاربردی در ارزیابی رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک‌ها شناخته شده است. هدف این مقاله تعیین تأثیر فاز نگهداری آلاینده فلز سنگین بر خاصیت خمیری بتونیت در اصلاح حرارتی خاک است. در این پژوهش بتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی‌شده در حالت غیر آلوده و آلوده به غلظت‌های مختلف فلز سنگین روی (Zn) تهیه شده است. نمونه‌های آلوده و غیر آلوده تحت تاریخچه حرارتی ۲۰، ۱۱۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته‌اند. سپس با استفاده از آزمایش‌های حدود اتربرگ، pH، SSE و XRD، تغییرات ویژگی‌های خمیری و ریزساختاری نمونه‌ها تجزیه و تحلیل شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، در غلظت‌های کم آلاینده، فاز کربنات کلسیم به عنوان فاز غالب در نگهداری آلاینده عمل کرده و مانع تغییر ساختار خاک شده است. با افزایش غلظت آلاینده و ورود همه فازهای نگهداری آلاینده در فرایند اندرکنش خاک-آلودگی، حضور کربنات نقش قابل توجهی در تغییر الگوی خمیری نداشته است. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات غلظت آلاینده نسبت به تغییرات درجه حرارت، تأثیر بیشتری بر کاهش دامنه خمیری بتونیت کربنات‌دار داشته است. با افزایش درجه حرارت به مقادیر بزرگتر از ۴۰۰ درجه، فازهای نگهداری آلاینده در رفتار خمیری خاک نقش قابل توجهی نداشته بطوری‌که دو نمونه بتونیت با کاتیون غالب تبادل‌ی سدیم و کاتیون غالب تبادل‌ی روی به ترتیب در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس خاصیت خمیری خود را از دست داده و حد خمیری برای آن‌ها قابل اندازه‌گیری نبوده است.

واژگان کلیدی: فلز سنگین، خاصیت خمیری، کربنات کلسیم، اصلاح حرارتی، بتونیت.

۱- مقدمه

مواد زاید جامد، به طور قابل توجهی افزایش یافته است [1].

فلزات سنگین موجود در خاک علاوه بر تغییر دادن ویژگی‌های

آلودگی فلزات سنگین در خاک در ده‌های اخیر به علت فعالیت-

های انسانی همچون استخراج سنگ معدن، صنایع مختلف و دفع

زیست محیطی خاک باعث تأثیر بر ویژگیهای ژئوتکنیکی آن می-شود [2-3]. به طور کلی ویژگیهای خمیری کانیهای رسی وابسته به ضخامت لایه دوگانه است [4]. با افزایش غلظت فلز سنگین و به دنبال آن کاهش ضخامت لایه دوگانه رس، دامنه خمیری خاک کاهش می یابد [3]. نرخ تغییرات حد روانی خاک-های رسی با غلظت فلز سنگین، غیر خطی است. به طوری که با افزایش غلظت فلز سنگین، از یک میزان حدی به بعد، تأثیر آن بر میزان کاهش حد روانی، کاهش می یابد [5-6]. در برخی از پروژه ها، خاک های رسی تحت رژیم حرارتی مختلف قرار می گیرند. در مراکز دفن زباله هسته ای بسته به نوع زباله، دما در خاک بنتونیت اطراف آن می تواند در بازه دمایی ۱۰۰ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس قرار گیرد [7]. در موارد دیگر همچون اصلاح حرارتی خاک های آلوده [8] و تثبیت حرارتی خاک هایی با خاصیت تورم پذیری زیاد [9]، خاک های رسی همواره تحت حرارت قرار می گیرند. منظور از اصلاح حرارتی خاک های آلوده، استفاده از حرارت در افزایش قابلیت نگهداری آلاینده در خاک و ممانعت از انتقال آلاینده در خاک است. در نتیجه بررسی تأثیر افزایش دما بر ویژگی های خاک های رسی یک مسئله مهم محسوب می شود [10]. به طور کلی حرارت با تغییر ساختار کریستالی، سوختن مواد آلی، تجزیه کربنات کلسیم و چسباندن ذرات رسی به یکدیگر، باعث تغییر در ویژگیهای مهندسی خاک رس می شود [11-13]. حرارت تا ۱۱۰ درجه سلسیوس نوع کانی های تشکیل دهنده خاک رسی را تغییر نمی دهد [12]. با دوباره اشباع کردن نمونه های خاک رس به مدت چهار ماه، که تحت حرارت ۱۱۰ درجه سلسیوس داخل گرمخانه قرار گرفته اند، حد روانی آنها تفاوت زیادی با نمونه های خشک شده در هوای آزاد نداشته است [14]. با افزایش حرارت در بازه دمایی ۲۷ تا ۱۵۰ درجه سلسیوس، حد خمیری تغییری نکرده و با کاهش حد روانی، دامنه خمیری خاک رس کاهش می یابد [15]. حد روانی خاک رس در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس نسبت به ۱۰۰ درجه، ۶۴ درصد کاهش داشته است. اما در بازه دمایی ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه، با تخریب ساختار کریستالی ذرات رسی، حد روانی به مقادیر تقریباً ثابت رسیده و تغییرات زیادی را از خود نشان نمی-دهد [16]. کانی رسی غالب در بنتونیت، مونت موریلونیت است.

مونت موریلونیت نسبت به دیگر کانی های رسی، بار الکتریکی و سطح ویژه قابل توجهی دارد [4]. به همین دلیل خاک بنتونیت با خاصیت خمیری زیاد، مورد توجه پژوهشگران بوده است. حد روانی بنتونیت در بازه دمایی ۲۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس، از مقدار ۱۸۰ درصد به ۶۰ درصد کاهش یافته است؛ با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه، بنتونیت خاصیت خمیری خود را از دست داده و فاقد حد خمیری است [10, 17].

از سوی دیگر، کربنات کلسیم به عنوان یکی از اجزای اصلی خاک، ماده ای غیر خمیری بوده و باعث کاهش حد روانی خاک رسی می شود [18]. در صورت ورود آلاینده فلز سنگین به خاک، ابتدا کربنات کلسیم شروع به نگهداری آلاینده کرده و سپس ذرات رسی فلزات سنگین را به خود جذب می کنند [19]. به عبارت دیگر کربنات کلسیم در مرحله اول مانع جذب فلز سنگین توسط ذرات رسی شده که این مورد باعث عدم تغییر کاتیون لایه دوگانه می شود. در واقع کربنات کلسیم با تأثیر بر سازوکار جذب فلز سنگین، تأثیر ثانویه ای بر رفتار ژئوتکنیک زیست محیطی خاک رسی دارد.

در تحقیقات گذشته، توجه جامعی به تعیین نقش فازهای نگهداری آلاینده در خاک نشده و تأثیر توأم حرارت و فلز سنگین بر تغییر ویژگی های خمیری خاک های رسی مورد بررسی کافی قرار نگرفته است. این در حالی است که کنترل تغییر ویژگی های خمیری خاک یکی از معیارهای اصلی در ارزیابی پروژه های ژئوتکنیک زیست محیطی است. در سایت هایی که عمق خاک آلوده قابل توجه است روش های اصلاح حرارتی توصیه شده است [15]. از آنجا که آلاینده روی به عنوان یکی از آلاینده های متداول در سایت های آلوده شناخته شده است هدف این مقاله تعیین تأثیر فاز نگهداری آلاینده فلز سنگین روی بر خاصیت خمیری بنتونیت کربنات دار و کربنات زدائی شده در اصلاح حرارتی خاک است. این مطالعه بر دو سری نمونه بنتونیت کربنات دار و کربنات زدائی شده انجام شده است. در این پژوهش با استفاده از نتایج آزمایش هایی همچون pH، پراش پرتو ایکس

و استخراج متوالی آلاینده^۱ انجام شده بر بنتونیت کربنات دار و کربنات زدایی شده دارای فلز سنگین، تغییرات ویژگیهای خمیری و ریزساختاری خاک در دماهای مختلف مطالعه شده است. نتایج این تحقیق در اصلاح حرارتی خاکهای آلوده به فلز سنگین کاربرد دارد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- خاک مورد استفاده

در این پژوهش از بنتونیت با نام تجاری بنتونیت فلات ایران (تولید شرکت ایران باریت) استفاده شده است. در جدول (۱) و (۲) برخی از ویژگیهای این نمونه درج شده است.

جدول ۱. برخی از ویژگیهای ژئوتکنیکی بنتونیت

Physical properties of Bentonite	Quantity measured	References for method of measurement
Liquid Limit (%)	320	ASTM D 4318-10 [20]
Plastic Limit (%)	41	ASTM D 4318-10 [20]
Plasticity Index (%)	279	ASTM D 4318-10 [20]
G _s	2.79	ASTM D 854-14 [20]
Classification	CH	ASTM D 2487-11 [20]

Table 1. Some of the bentonite geotechnical properties.

جدول ۲. برخی از ویژگیهای ژئوتکنیک زیست محیطی بنتونیت

Geo- environmental properties of Bentonite	Quantity measured	References for method of measurement
Cation exchange capacity (CEC), (cmol/Kg-soil)	58	[21]
Specific surface area (SSA), (m ² /g)	412	[22]
Carbonate content (%)	10	BS 1377-3 [23]
Organic content (%)	≈ 0	ASTM D 2974-14 [20]
pH	10.05	ASTM D 4972-13 [20]
X-ray diffraction (XRD)	Montmorillonite Calcite, Quartz	[24]

Table 2. Geo-environmental characteristics of bentonite.

۲-۲- چگونگی آماده سازی نمونه ها

برای حذف کربنات کلسیم موجود در خاک بنتونیت، روش پیشنهادی هس با استفاده از اسید هیدروکلریک، به کار برده شده است [25]. به این منظور، به ۵ گرم خاک خشک ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک (HCl) ۱ نرمال (۱ مولار) اضافه شده و سوسپانسیون حاصل به مدت نیم ساعت بر دستگاه لرزاننده قرار گرفت. سپس با استفاده از پیپت، ۲۰ میلی لیتر از مایع شفاف

برداشته شده و در درون ارلن ریخته شده است. بعد از اضافه کردن محلول شناساگر، به ترکیب حاصل محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) ۱ نرمال اضافه شده تا رنگ آبی ثابت در محلول ظاهر شود. در مرحله بعد، ۲۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک ۱ نرمال را در بشر کوچکی ریخته و به آن نیز ۶ قطره برمیتمول آبی^۲ اضافه کرده و این محلول را هم با محلول هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تیتیر کرده و مقدار NaOH لازم برای تیتیر شدن این نمونه نیز تعیین شده است. بر اساس روابط ارائه شده در مرجع فوق [25] درصد کربنات نمونه با دقت ۰.۵ درصد محاسبه شده است. نمونه های بنتونیت کربنات دار و کربنات زدایی شده با غلظت های ۵، ۱۰، ۲۰، ۷۰ و ۱۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک نیترات روی آلوده شده است. آلاینده مورد استفاده در این پژوهش نیترات روی با فرمول شیمیایی Zn(NO₃)₂·6H₂O و با نام تجاری مرک آلمان است. حدود مقادیر غلظت های انتخاب شده به شکلی صورت گرفته است که در دامنه مقادیر بسیار کوچکتر، حدود و بزرگتر از CEC خاک قرار گیرد تا امکان ارزیابی نقش CEC در فازهای نگهداری آلاینده فراهم شود. نمونه های خاک آلوده با نسبت خاک به آب ۱:۱۰ داخل بطری ۱/۵ لیتری درست شده و به مدت چهار شبانه روز، روزی دو ساعت بر روی لرزاننده الکتریکی قرار گرفته اند. سوسپانسیون های حاصل داخل گرم خانه در ۶۰ درجه سلسیوس خشک شده و سپس آسیاب شده اند. خاک آسیاب شده داخل کوره تحت حرارت ۲۰، ۱۱۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس با نرخ افزایش دمایی ۳ درجه بر دقیقه به مدت دو ساعت قرار گرفته است. نمونه های خشک شده در هوای آزاد (۲۵ درجه سلسیوس) به عنوان نمونه های بدون اصلاح حرارتی در نظر گرفته شده اند.

۲-۳- آزمایش های انجام شده

حدود اتربرگ بنتونیت در درجه حرارت و غلظت های مختلف فلز سنگین بر اساس استاندارد ASTM D4318-10 [20]، انجام شده است. برای اندازه گیری pH نمونه ها، ابتدا دو گرم خاک با دقت ۰/۰۱ گرم وزن شده و به داخل تیوپ ۵۰ میلی لیتری ریخته شده است. سپس ۴۰ میلی لیتر آب مقطر به آن ها اضافه شده پس

از حصول شرایط تعادل، pH نمونه‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) اندازه‌گیری شده است. ارزیابی تغییرات موقعیت و شدت قله اصلی پراش پرتو ایکس معیار مناسبی برای بررسی تغییرات ریزساختاری ایجاد شده در خاک رسی است [26]. برای تهیه نمونه‌های پراش پرتو ایکس، ابتدا دو گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۱ گرم وزن شده و به داخل تیوپ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده است. بعد از اضافه کردن ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه‌های خاک و حصول شرایط تعادل، از سوسپانسیون‌های حاصل ۱۰ قطره، توسط پیپت روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شده است. پس از خشک شدن نمونه‌ها، آزمایش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه Siemens-Diffractometer D8 Advance در محدوده ۲θ، ۴ تا ۴۰ درجه با گام ۰/۲ درجه انجام شد.

آلایندة فلز سنگین در خاک به صورت فازهای مختلف همچون کاتیون تبادلی (جذب ذرات رسی)، رسوب هیدروکسید کربنات فلزی، اکسید و هیدروکسید، جذب مواد آلی و دیگر ترکیبات شیمیایی (فاز باقیمانده)، نگهداری می‌شود [27]. در این پژوهش به منظور تعیین مقدار یون فلز روی نگهداری شده در هر یک از فازهای فوق از آزمایش SSE استفاده شده است. آزمایش SSE به روش پیشنهادی یانگ و همکاران انجام شده است [28]. خاک بتونیت مورد مطالعه فاقد مواد آلی بوده و به همین دلیل این آزمایش در چهار مرحله تبادلی، کربناتی، اکسید و فاز باقیمانده انجام شده است. در این نوشتار در هر قسمت که عبارت‌های "آلایندة"، "درجه" و "سانتی‌مول" بکار رفته، به ترتیب، مقصود آلایندة فلز سنگین روی، درجه سلسیوس و سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک است.

۳- بحث و بررسی

۳-۱- تأثیر آلایندة روی و فرایند کربنات‌زدایی بر حدود اتزبرگ بتونیت

به منظور ارزیابی نقش اندرکنش آلایندة فلز روی با کربنات کلسیم بر رفتار خمیری خاک، حدود اتزبرگ برای نمونه‌های بتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی‌شده در شکل (۱) نمایش داده شده است. بر اساس نتایج فوق، در غلظت‌های کم همچون ۵،

۱۰ و ۲۰ سانتی‌مول، حضور فلز روی بر حد روانی خاک بتونیت کربنات‌دار در مقایسه با بتونیت کربنات‌زدایی شده، تأثیر بیشتری دارد. بطوری‌که در بتونیت کربنات‌زدایی شده، با افزایش غلظت آلایندة از صفر تا ۱۲۰ سانتی‌مول، مقادیر حد روانی بتونیت با نرخ نسبتاً ثابتی کاهش نشان داده است. این در حالی است که در بتونیت کربنات‌دار تا غلظت ۲۰ سانتی‌مول، تغییرات حد روانی بتونیت بسیار قابل توجه بوده و از غلظت ۲۰ سانتی‌مول بیشتر، نمودار تغییرات حد روانی در مقابل افزایش غلظت آلایندة برای هر دو نمونه بتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی شده تقریباً بر یکدیگر منطبق شده‌اند. به عنوان نمونه در غلظت ۱۲۰ سانتی‌مول حد روانی بتونیت کربنات‌دار نسبت به حالت بدون آلایندة، ۷۱ درصد کاهش داشته ولی این رقم برای خاک کربنات‌زدایی شده کمتر از ۳۱ درصد بوده است. همچنین از آنجا که نمودار حد خمیری هر دو نمونه در غلظت‌های مختلف آلایندة تقریباً بر یکدیگر منطبق است می‌توان نتیجه‌گیری نمود که الگوی تغییرات نمودارهای دامنه خمیری نیز بطور تقریبی از الگوی نمودارهای حد روانی تبعیت می‌کنند. علت این روند تغییرات بصورت زیر قابل تحلیل است.

شعاع هیدراته و بار الکتریکی کاتیون تبادلی دو عامل اصلی تعیین‌کننده ضخامت لایه دوگانه هستند [4]. طبق مطالعات گذشته [21]، کاتیون تبادلی غالب در لایه دوگانه بتونیت کربنات‌دار مورد بررسی، در حالت بدون آلایندة، یون سدیم با یک بار مثبت است. از طرف دیگر یون سدیم با یک بار مثبت و شعاع هیدراته ۷،۹ انگستروم نسبت به یون فلز روی با دو بار مثبت و شعاع هیدراته ۲،۷۶ انگستروم، ضخامت لایه دوگانه بزرگتر و قابلیت نگهداری آب بیشتری را فراهم می‌کند [29]. به همین دلیل مطابق شکل (۱) با افزایش غلظت آلایندة فلز روی و جذب آن توسط ذرات رسی و به دنبال آن کاهش ضخامت لایه دوگانه، ساختار خاک بتونیت از حالت پراکنده به درهم تبدیل می‌شود. با درهم شدن ساختار خاک، حد روانی کاهش قابل توجهی می‌یابد. از سوی دیگر نتایج آزمایشات SSE ارائه شده در شکل (۲) نشان می‌دهد که در بتونیت کربنات‌دار، در غلظت های کمتر از ۲۰ سانتی‌مول، فاز تبادلی نقش قابل توجهی را در نگهداری آلایندة فلز روی نداشته است. بطوری‌که در این دامنه

شکل ۲. نتایج آزمایش SSE برای نمونه بتونیت کربنات دار آلوده به فلز روی در دمای ۲۵ درجه

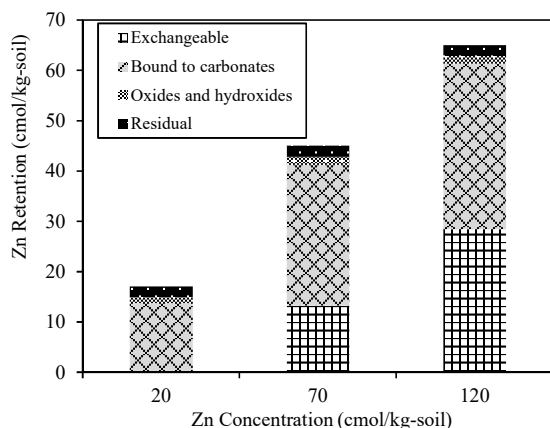


Fig 2. SSE test results for zinc metal contaminated carbonated bentonite at 25 ° C.

با افزایش غلظت آلاینده و متعاقب آن با کاهش pH و افزایش غلظت یون هیدروژن در سوسپانسیون خاک و آب، یون هیدروژن مقداری از بار متغیر ذرات رسی را خنثی می‌کند؛ این مورد عاملی برای کاهش بار الکتریکی ذرات رسی در محیط‌های اسیدی است [30-31]. بر این اساس علت تغییرات حد روانی در غلظت‌های کم آلاینده را می‌توان به تغییر بار متغیر ذرات رسی نسبت داد. به منظور بحث و بررسی دقیق‌تر در علت تغییرات ویژگی‌های خمیری بتونیت، به ویژه در غلظت‌های کم آلاینده، از آزمایش pH استفاده شده است. شکل (۳) نتایج آزمایش pH برای خاک بتونیت کربنات-دار و کربنات‌زدایی شده را نشان می‌دهد.

بر اساس نتایج شکل (۳)، بتونیت کربنات‌دار در فقدان آلاینده، pH برابر ۱۰/۰۵ داشته که در این حالت نیروی دافعه قابل توجهی بین ذرات رسی وجود دارد. این نیروی دافعه باعث شکل‌گیری ساختار پراکنده می‌شود. در این شرایط خاک قادر به جذب آب بین لایه‌ای زیاد است [4]. بر اساس نتایج شکل فوق، حذف کربنات موجب کاهش ۳ واحدی pH خاک شده است. این موضوع پیشتر نیز مورد اشاره دیگر پژوهشگران قرار گرفته است [34]. مطابق شکل‌های (۱ و ۳) در غلظت ۵ سانتی‌مول به علت کاهش کم pH و عدم جذب فلز روی توسط ذرات رسی، افزایش غلظت آلاینده نقش قابل توجهی در کاهش حد روانی نداشته است.

از غلظت آلاینده روی، بخش اعظم آلاینده موجود در خاک توسط کربنات نگهداری شده است. بر این اساس، با کاهش اندرکنش پولک‌های رسی و یون‌های فلزی آلاینده روی، مقادیر حد روانی اعداد بزرگتری را در مقایسه با نمونه بتونیت کربنات‌زدایی شده نشان داده است.

شکل ۱. حد خمیری و حد روانی بتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی شده در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز روی

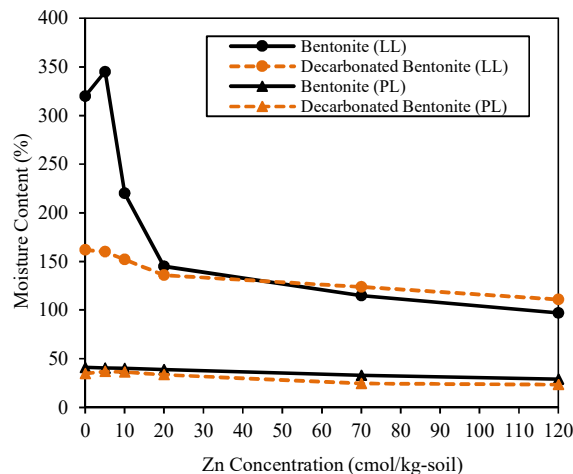


Fig 1. Plastic limit and liquid limit of carbonated and decarbonated bentonite at different Zn concentrations.

طبق شکل (۲) با افزایش غلظت آلاینده فلز روی، در نگهداری آلاینده ابتدا فاز کربناتی فعال شده و سپس فاز تبادلی فعال می‌شود. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که در غلظت‌های کم آلاینده فلز روی همچون ۵، ۱۰ و ۲۰ سانتی‌مول، آلاینده جذب ذرات رسی نشده و فاز تبادلی فعال نشده است. بر این اساس در غلظت‌های کم فلز روی همچون ۵، ۱۰ و ۲۰ سانتی‌مول، علت کاهش حد روانی را نمی‌توان به تغییر کاتیون تبادلی ذرات رسی ربط داد. مطابق شکل (۲) در غلظت‌های اولیه ۷۰ و ۱۲۰ سانتی‌مول مقدار کاتیون روی جابه‌جا شده با کاتیون‌های لایه دوگانه (فاز تبادلی)، به ترتیب برابر ۱۱/۲ و ۲۸/۸ سانتی‌مول است. به طوری‌که با افزایش غلظت اولیه فلز روی در خاک، نقش فرایند تبادل کاتیونی در نگهداری آلاینده فلز سنگین افزایش یافته است. در مجموع، با افزایش مقدار فلز روی جایگزین کننده یون‌های سدیم داخل لایه دوگانه، حد روانی بتونیت کربنات‌دار مطابق شکل (۱) کاهش یافته است.

فلزی حداقل اندرکنش را با پولک‌های رسی داشته و در نتیجه نزدیک شدن ذرات رسی به یکدیگر در حدی نبوده است که ساختار خاک تغییر قابل توجهی از حالت پراکنده به درهم داشته باشد. در واقع نتایج آزمایش‌های اشعه ایکس نیز نتایج آزمایش‌های SSE را تأیید می‌کند که واکنش کربنات کلسیم با آلاینده فلز روی، در غلظت‌های کم، مانع تغییر ساختار بنتونیت از پراکنده به توده‌ای می‌شود. بر این اساس مطابق نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس می‌توان نتیجه گرفت علت کاهش حد روانی در غلظت‌های کم آلاینده همچون ۱۰ و ۲۰ سانتی‌مول، عمدتاً به علت کاهش بار الکتریکی حاصل از کاهش pH بوده و نوع ساختار خاک تغییرات ناچیزی داشته است. همچنین بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۳) در بنتونیت کربنات‌زدایی‌شده در حالت بدون آلاینده، pH نمونه در حالت اسیدی بوده و مقداری برابر ۶/۷۶ دارد. در واقع در دوران فرایند کربنات‌زدایی، به سوسپانسیون‌های خاک و آب، اسید هیدروکلریک یک مولار اضافه می‌شود. فرایند کربنات‌زدایی به صورت حل‌شدگی کربنات کلسیم در شرایط pH اسیدی صورت می‌گیرد. در این حالت کانی کربنات کلسیم به یون‌های کلسیم و بی کربنات تجزیه می‌شود. با آزاد سازی یون کلسیم ناشی از تجزیه کربنات کلسیم، این یون جایگزین یون‌های سدیم لایه دوگانه پولک‌های رسی می‌شود. در نتیجه این فرایند تبادل کاتیونی، همان‌گونه که شکل (۱) نشان می‌دهد حد روانی خاک کاهش یافته است. از آنجا که فلز سنگین روی نیز دو ظرفیتی است، با در معرض قرارگیری بنتونیت کربنات‌زدایی شده با یون‌های فلز سنگین روی، حد روانی نمونه‌ها با نرخ کمی کاهش یافته است. به بیان دیگر نمونه‌های کربنات‌زدایی شده در فرایند اندرکنش با آلاینده فلز سنگین روی از پایداری بیشتری در ساختار برخوردار بوده اند.

نتایج آزمایشات اشعه ایکس در شکل (۴) نشان می‌دهد که در بنتونیت حاوی کربنات در غلظت‌های ۷۰ و ۱۲۰ سانتی‌مول، قله اصلی مانند کانی مونت‌موریلونیت به سمت چپ حرکت کرده که این مورد نشان‌دهنده افزایش فاصله پایه کانی^۱ (فاصله بین لایه‌های تشکیل‌دهنده پولک در مونت‌موریلونیت) به ۱۴/۷۳ انگستروم

شکل ۳. تغییرات pH نمونه بنتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی‌شده در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز روی

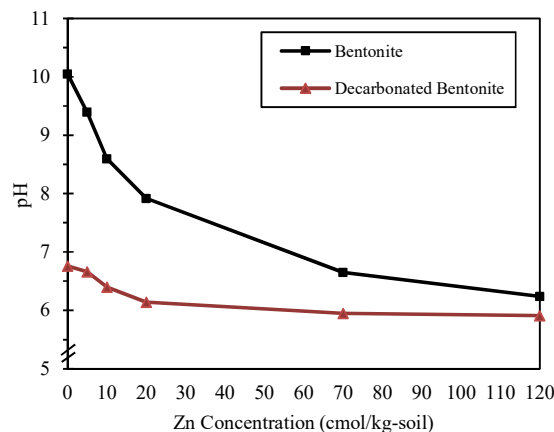


Fig 3. Variations of pH test for carbonated and decarbonated bentonite at different Zn concentrations.

همچنین کربنات کلسیم از یک سو نقش پوشش دهنده و پیوند دهنده بین پولک‌های رسی را دارد [32] و از سوی دیگر در فرایند اندرکنش با آلاینده فلز سنگین روی به صورت هیدروکسید کربنات فلزی با معادله شیمیایی $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ در خاک رسوب می‌کند [33]. بر این اساس مطابق شکل‌های (۱ و ۳) در غلظت ۵ سانتی‌مول به علت تغییرات ناچیز pH، افزایش حد روانی را می‌توان به علت شکستن پیوندهای کربناتی میان ذرات رسی، که حاصل واکنش آلاینده با کربنات کلسیم است، نسبت داد. در این راستا نتایج ارائه شده در شکل (۳) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آلاینده تا ۲۰ سانتی‌مول در بنتونیت کربنات‌دار، pH خاک به ۷/۹۲ رسیده بطوری‌که به نظر می‌رسد به علت کاهش بار متغیر الکتریکی بین پولک‌های رسی، نیروهای دافعه بین آنها کاهش یافته و به یکدیگر نزدیک می‌شوند [30, 31]. نتایج اخذ شده از آزمایشات اشعه ایکس، نشان داده شده در شکل (۴)، این استنباط را تأیید می‌کند. در این محدوده از غلظت آلاینده، موقعیت قله اصلی مونت‌موریلونیت نسبت به حالت بدون آلاینده تغییر نکرده و تنها شدت آن کاهش یافته است. به عبارت دیگر فاصله پایه کانی مونت‌موریلونیت مانند حالت بدون آلاینده برابر ۱۲/۶۴ انگستروم بوده است. به بیان دیگر، یون‌های

است. این افزایش را می‌توان به ورود یون‌های روی در فاصله میان لایه‌ای هر پولک مونت‌موریلونیت نسبت داد. این فرایند که متعاقب افزایش غلظت آلایندة در مقادیر بزرگتر از ۷۰ سانتی مول صورت گرفته است همزمان با افزایش فرایند اندرکنش آلایندة و پولک رسی و کاهش ضخامت لایه دوگانه به علت پیشرفت فرایند تبادل کاتیونی است. در این حالت می‌توان انتظار شکل‌گیری بیشتر ماکرو حفرات و غالب شدن بر میکرو حفرات را داشت [5, 26]. از سوی دیگر بر اساس شکل (۳)، با افزایش غلظت آلایندة فلز روی تا ۷۰ و ۱۲۰ سانتی مول، نرخ تغییرات pH در نمونه‌های بنتونیت کربنات‌دار کاهش یافته است. در واقع با توجه به نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس می‌توان نتیجه گرفت که علت کاهش حد روانی در غلظت‌های فوق، بطور عمده به علت تبادل کاتیونی بوده که باعث تغییر ساختار از درهم به توده‌ای شده است. اما برای غلظت‌های کم آلایندة فلز روی همچون ۱۰ و ۲۰ سانتی مول، اثر کاهش pH بر بار الکتریکی، علت اصلی کاهش حد روانی بوده است.

یکی دیگر از دلایل کاهش حد روانی در غلظت‌های بیشتر از ۵ سانتی مول را می‌توان به واکنش کربنات کلسیم با یون‌های روی نسبت داد. یون بی کربنات CO_3^{2-} با قرارگیری روی پولک‌های رسی باعث افزایش بار منفی ذرات رسی می‌شود [34]. با انجام واکنش یون‌های فلزی روی با کربنات کلسیم [33]، این افزایش بار منفی ذرات رسی کاهش می‌یابد. در واقع، با افزایش غلظت آلایندة فلز سنگین در خاک، بار الکتریکی متغیر حاصل شده از یون‌های بی کربنات، کاهش یافته و خاک قابلیت کمتری برای جذب آب بین لایه‌ای دارد [6].

از سوی دیگر، بر اساس نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس شکل (۵) و مقایسه آن با نتایج شکل (۴) برای نمونه‌های فاقد آلایندة، بر اثر فرایند کربنات‌زدائی فاصله اصلی نظیر کانی مونت‌موریلونیت از ۱۲،۶۴ آنگستروم به مقدار ۱۴،۷۳ آنگستروم افزایش یافته و سپس افزایش غلظت آلایندة فلز روی تأثیری بر فاصله پایه کانی مونت‌موریلونیت در بنتونیت کربنات‌زدایی شده نداشته است. به طوری که فاصله اصلی مانند کانی مونت‌موریلونیت در نمونه کربنات‌زدائی شده و در غلظت‌های مختلف آلایندة فلز سنگین، همواره برابر ۱۴/۷۳

آنگستروم بوده است. این مورد تأیید می‌کند که در نمونه بنتونیت کربنات‌زدائی شده به علت حضور کاتیون‌های کلسیم در لایه دوگانه، پس از قرارگیری خاک در معرض آلایندة فلز سنگین، تغییری در فاصله اصلی کانی مونت‌موریلونیت صورت نگرفته است. همین موضوع از یک سو تأیید کننده ثبات در ساختار بنتونیت کربنات‌زدائی شده در فرایند اندرکنش آلایندة فلزی با بنتونیت و از یک سو توجیه کننده علت نرخ تغییرات کم در مقادیر حد روانی نمونه‌های کربنات‌زدائی شده در غلظت‌های مختلف آلایندة فلز سنگین است. ضمن آنکه می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در نمونه‌های بنتونیت کربنات‌زدائی شده، لایه دوگانه داخلی پولک‌های مونت‌موریلونیت نقش کمتری در تغییر ویژگی‌های خمیری و نگهداری آلایندة در مقایسه با لایه دوگانه اطراف پولک رسی ایفا کرده‌اند. مطابق شکل (۵)، با وجود درهم بودن ساختار بنتونیت کربنات‌زدایی شده در تمامی غلظت‌های فلز روی، کاهش شدت مانند قله اصلی مونت‌موریلونیت با افزایش غلظت آلایندة، نشان‌دهنده نزدیک شدن ذرات رسی به یکدیگر است. این مورد علت کاهش حد روانی بنتونیت کربنات‌زدایی شده با افزایش غلظت فلز روی است. به عبارت دیگر مقدار pH بنتونیت کربنات‌زدایی شده قبل از افزودن فلز روی در حالت اسیدی بوده و جهت‌گیری ذرات آن از ابتدا به صورت درهم است. در نتیجه تغییرات غلظت فلز روی تأثیر چندانی بر حد روانی بنتونیت کربنات‌زدایی شده نداشته است.

مطابق شکل‌های (۴ و ۵)، در غلظت ۱۲۰ سانتی مول، ساختار خاک بنتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی شده به صورت درهم است. در واقع با افزایش غلظت آلایندة فلز سنگین و فعال شدن همه فازهای نگهداری آلایندة و غلبه غلظت آلایندة فلز سنگین بر ظرفیت بافرینگ خاک، رفتار خمیری خاک در دو سری نمونه تقریباً بر یکدیگر هماهنگی شده است.

شکل ۴. نتایج آزمایش اشعه ایکس برای نمونه خاک بتونیت کربنات‌دار در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی

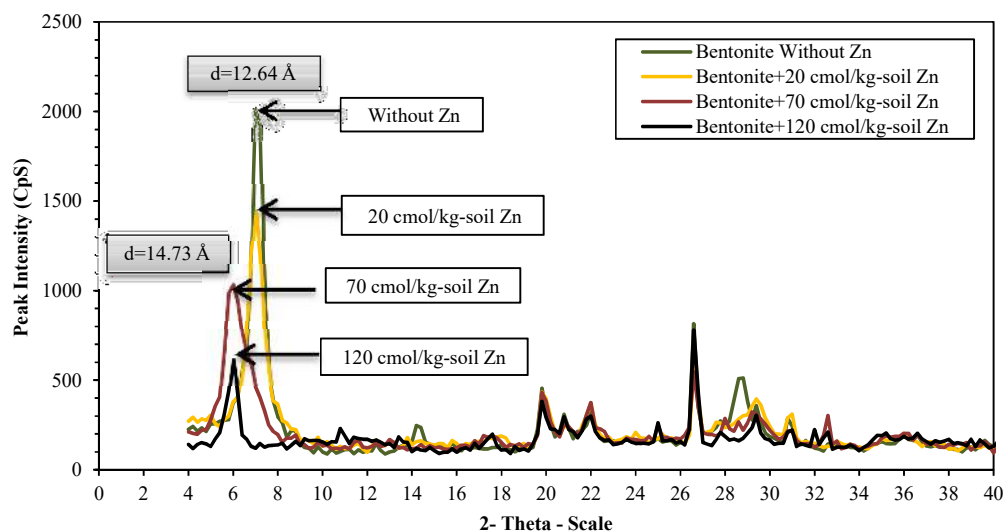


Fig 4. XRD analysis results for carbonated bentonite soil samples at different concentrations of heavy metal zinc contaminants.

شکل ۵. نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس برای نمونه خاک بتونیت کربنات‌زدایی‌شده در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی

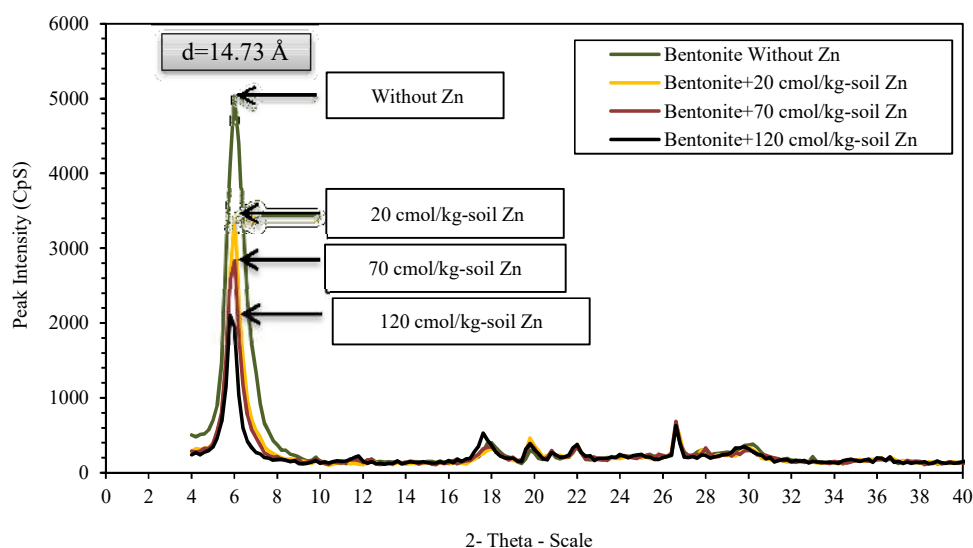


Fig 5. XRD analysis results for decarbonated bentonite soil samples at different concentrations of heavy metal zinc contaminants.

چندانی نداشته است. این در حالی است که تغییرات درجه حرارت سبب تغییر در حد روانی نمونه‌ها شده است. بر اساس نتایج شکل (۶) در دو نمونه بتونیت کربنات‌دار بدون آلاینده و آلاینده‌دار با افزایش دما تا ۱۱۰ درجه، حد روانی نسبت به قبل از اصلاح حرارتی، فقط در حدود ۳ درصد کاهش نشان داده است. کاهش حد روانی خاک تحت دمای ۱۱۰ درجه به علت نزدیک شدن ذرات رسی، چسبیدن ذرات به یکدیگر و تشکیل

۲-۳- تأثیر توأم حرارت و آلاینده فلز روی بر حدود ات‌برگ بتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی‌شده

نتایج آزمایش حدود ات‌برگ بتونیت کربنات‌دار آلوده و غیر آلوده به فلز روی در درجه حرارت‌های مختلف در شکل (۶) نمایش داده شده است. نتایج ارائه شده در شکل (۶) حاکی از آن است که حد خمیری خاک بتونیت در هر دو حالت آلوده و غیر آلوده به فلز سنگین روی، در برابر افزایش دما، تغییرات

آلاینده فلز روی به گونه‌ای بوده که خاک به ترتیب در دماهای ۵۰۰ و ۴۰۰ درجه، رفتار خمیری خود را از دست داده و حد خمیری برای نمونه‌های خاک قابل اندازه‌گیری نبوده است. علت از بین رفتن رفتار خمیری خاک آلوده در دماهای پایین‌تر نسبت به خاک بدون آلاینده را می‌توان به نوع کاتیون لایه دوگانه نسبت داد. کاتیون تبدلی غالب در خاک بنتونیت با آلاینده و بدون آلاینده به ترتیب کاتیون روی و کاتیون سدیم است. شعاع یونی کاتیون سدیم و روی به ترتیب برابر ۷۰،۹ و ۲۰۷،۶ انگستروم است [29]. یون روی به علت شعاع یونی کوچکتر و چگالی بار مثبت بیشتر نسبت به یون سدیم، طی حرارت به سهولت وارد ساختار کریستالی شده و بار الکتریکی رس را بیشتر کاهش می‌دهد. به همین دلیل خاک بنتونیت با کاتیون تبدلی روی در دمای ۴۰۰ درجه و خاک بنتونیت با کاتیون تبدلی سدیم در دمای ۵۰۰ درجه خاصیت خمیری خود را از دست داده‌اند.

برای مقایسه رفتار خمیری خاک بنتونیت کربنات‌دار در غلظت‌های صفر، ۲۰، ۷۰ و ۱۲۰ سانتی‌مول فلز روی، طی افزایش درجه حرارت، مقادیر دامنه خمیری چهار نمونه خاک اندازه‌گیری شده و در شکل (۷) نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۷)، دامنه خمیری بنتونیت کربنات‌دار غیر آلوده با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۰۰ درجه، به میزان ۳۳ درصد کاهش نشان داده است. اما دامنه خمیری آن قبل از اصلاح حرارتی با افزودن تنها ۲۰ سانتی‌مول آلاینده فلز روی، ۱۷۴ درصد کاهش یافته است. بر این اساس تغییرات غلظت آلاینده نسبت به تغییرات درجه حرارت، تأثیر بیشتری بر کاهش دامنه خمیری خاک بنتونیت کربنات‌دار، داشته است. بر خلاف خاک بنتونیت کربنات‌دار با غلظت ۱۲۰ سانتی‌مول، نمونه‌های بنتونیت کربنات‌دار حاوی غلظت‌های ۲۰ و ۷۰ سانتی‌مول مشابه خاک بدون آلاینده در دمای ۵۰۰ درجه خاصیت خمیری خود را از دست داده و حد خمیری برای آن‌ها قابل اندازه‌گیری نبوده است. علت این شباهت رفتاری را می‌توان به یکسان بودن تقریبی عملکرد کاتیون لایه دوگانه نسبت داد.

ذرات بزرگتر با سطح مخصوص کمتر است [15, 36-37]. با افزایش بیشتر دما، در دمای کمتر از ۳۵۰ درجه تمام آب بین لایه‌ای در خاک مونت‌موریلونیت تبخیر شده و فرایند دی‌هیدراسیون (حذف آب از ساختار خاک) کامل می‌شود [38]. شکل ۶. حدود اتربرگ بنتونیت کربنات‌دار آلوده و غیر آلوده به فلز سنگین روی در درجه حرارت‌های مختلف

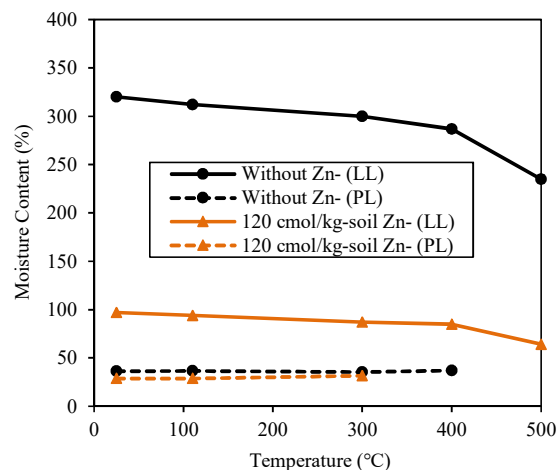


Fig. 6. Atterberg limits of contaminated and non-contaminated heavy metal zinc carbonated bentonite at different temperatures.

در این راستا، در بازه دمایی ۲۲۰ تا ۳۵۰ درجه، هیدروکسیدهای موجود در سطح ساختار کریستالی رس از ساختار جدا می‌شوند [39]. خروج هیدروکسیدهای سطحی با یک بار منفی، باعث کاهش بار الکتریکی ذرات رسی می‌شود. در نتیجه قابلیت ذرات رسی برای جذب دوباره آب کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر فرایند دی‌هیدراسیون کاملاً برگشت‌پذیر نبوده و مطابق شکل (۶) در دمای ۳۰۰ درجه، حد روانی برای بنتونیت کربنات‌دار با آلاینده و بدون آلاینده به ترتیب ۱۰/۳ و ۵/۶ درصد کاهش یافته است. این مورد نشان‌دهنده کاهش بیشتر در حد روانی بنتونیت کربنات‌دار با آلاینده فلز روی نسبت به نمونه بدون آلاینده است.

طبق نتایج بدست آمده از مطالعات امریچ و همکاران [40]: در دمای بالاتر از ۲۲۰ درجه سلسیوس، کاتیون لایه دوگانه که در حرارت از حالت هیدراته خارج شده، به راحتی وارد ساختار کریستالی رس شده و باعث خشی کردن بار الکتریکی ذرات رسی می‌شود. با کاهش بار الکتریکی، قدرت جذب آب توسط ذرات رسی کاهش می‌یابد. نتایج شکل (۶) نشان می‌دهد که این کاهش بار الکتریکی و تغییر در ساختار خاک در حالت بدون آلاینده و با

کربنات‌زدایی شده در درجه حرارت های مختلف تقریباً به هم نزدیک شده است. به بیان دیگر با افزایش غلظت آلایند، و ورود همه فازهای نگهداری آلایند در فرایند اندرکنش خاک-آلودگی، فرایند کربنات‌زدایی نقش قابل توجهی در تغییر الگوی خمیری خاک نداشته است.

شکل ۸. حد روانی بنتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی شده آلوده و غیر آلوده به فلز سنگین روی، در درجه حرارت‌های مختلف

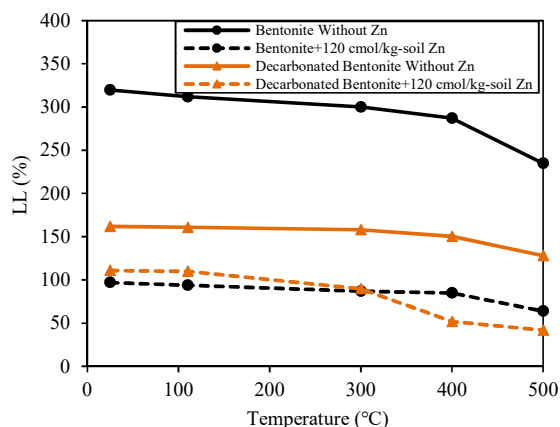


Fig. 8. Liquid limit of carbonated and decarbonated bentonite, contaminated and non-contaminated with heavy metal zinc, at different temperatures.

بزرگتر بودن حد روانی بنتونیت کربنات‌دار آلوده نسبت به بنتونیت کربنات‌زدایی شده آلوده در دماهای بیش از ۳۰۰ درجه را می‌توان به صورت زیر تفسیر نمود. در بنتونیت کربنات‌زدایی شده به علت حذف کربنات کلسیم، فاز غالب نگهداری آلایند فاز تبدالی است. به عبارت دیگر در لایه دوگانه بنتونیت کربنات-زدایی شده نسبت به بنتونیت کربنات‌دار، حضور یون فلز روی بر یون سدیم غالب شده است. طبق توضیحات بیان شده برای شکل (۶)، یون فلز روی نسبت به یون سدیم در دماهای بالاتر از ۳۰۰ درجه، حد روانی خاک را با نرخ بیشتری کاهش می‌دهد. به همین دلیل حد روانی بنتونیت کربنات‌زدایی شده در غلظت ۱۲۰ سانتی‌مول در دماهای بیش از ۳۰۰ درجه نسبت به حد روانی بنتونیت کربنات‌دار، مقادیر کمتری بوده است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- در غلظت‌های کم آلایند فلز روی همچون ۱۰ و ۲۰ سانتی-مول، فاز کربنات کلسیم به عنوان فاز غالب در نگهداری آلایند

شکل ۷. دامنه خمیری بنتونیت کربنات‌دار در دما و غلظت‌های مختلف آلایند فلز سنگین روی

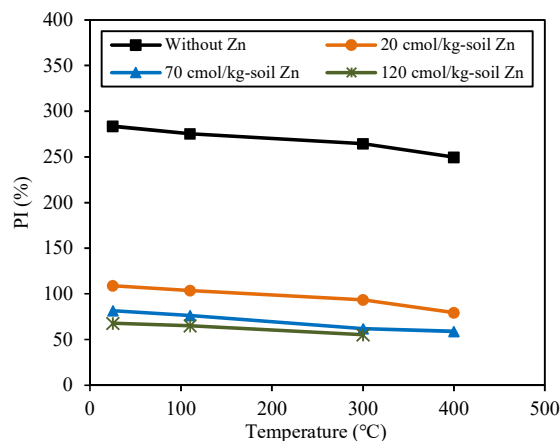


Fig. 7. Plasticity index of carbonated bentonite soil at different temperatures and concentrations of heavy metal contaminant zinc.

الگوی تغییرات فوق نیز با سازوکارهای غالب جذب آلایند در غلظت‌های مختلف آلایند فلز سنگین قابل تفسیر است. مطابق نتایج آزمایش SSE شکل (۲)، در غلظت ۲۰ سانتی‌مول به علت عملکرد اولیه فاز کربنات در نگهداری آلایند و عدم فعال شدن بخش رسی در نگهداری آلایند و همچنین در ۷۰ سانتی‌مول به علت اشباع نشدن کامل فاز رسی، آلایند فلز روی کمتری نسبت به غلظت اولیه ۱۲۰ سانتی‌مول به ذرات رسی جذب شده است. از این جهت مشابه بنتونیت بدون آلایند فلز روی، کاتیون تبدالی غالب در لایه دوگانه برای غلظت‌های ۲۰ و ۷۰ سانتی‌مول همچنان یون سدیم است.

برای مقایسه رفتار خمیری بنتونیت کربنات‌دار با بنتونیت کربنات‌زدایی شده طی افزایش حرارت، تغییرات حد روانی این دو سری نمونه در حالت با آلایند و بدون آلایند در شکل (۸) نشان داده شده است. نتایج شکل (۸) نشان می‌دهد که تغییرات حد روانی بنتونیت کربنات‌دار، در حرارت و در حالت بدون آلایند، نسبت به خاک بنتونیت کربنات‌زدایی شده بیشتر است. مقایسه نتایج ارائه شده در شکل‌های (۷ و ۸) حاکی از آن است که در حضور غلظت‌های زیاد آلایند (۱۲۰ سانتی‌مول) که در عمل همه فازهای نگهداری آلایند دخیل شده اند شکل (۲) افزایش درجه حرارت تأثیر قابل توجه‌تری بر تغییرات ویژگی‌های خمیری نمونه بنتونیت کربنات‌دار داشته است. همچنین با افزایش غلظت آلایند، رفتار خمیری بنتونیت کربنات‌دار و

- Huan Jing Ke Xue= Huanjing Kexue*, 41(2), 886-894.
- [2] Li J. S., Xue Q., Wang P., & Li Z. Z. (2015). Effect of lead (II) on the mechanical behavior and microstructure development of a Chinese clay. *Applied Clay Science*, 105, 192-199.
- [3] Nayak S., Sunil B. M., Shrihari S., & Sivapullaiah P. V. (2010). Interactions between soils and laboratory simulated electrolyte solution. *Geotechnical and Geological Engineering*, 28(6), 899-906.
- [4] Mitchell J. K., & Soga K. (2005). Fundamentals of soil behavior (Vol. 3). *New York: John Wiley & Sons*.
- [5] Ouhadi V. R., Yong R. N., Rafiee F., & Goodarzi A. R. (2011). Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils. *Applied Clay Science*, 52(3), 228-234.
- [6] Muththalib A., & Baudet B. A. (2019). Effect of heavy metal contamination on the plasticity of kaolin-bentonite clay mixtures and an illite-smectite rich natural clay. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 92, p. 10005). EDP Sciences.
- [7] Ewing R. C., Weber W. J., & Clinard Jr F. W. (1995). Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*, 29(2), 63-127.
- [8] Lee E. S., Cho S. J., Back S. K., Seo Y. C., Kim S. H., & Ko J. I. (2020). Effect of substitution reaction with tin chloride in thermal treatment of mercury contaminated tailings. *Environmental Pollution*, 114761.
- [9] Torabi-Kaveh M., & Heidari A. (2020). Assessing effectiveness of thermal treatment and mixing with coarse-grained particles in stabilization of marly soils. *Innovative Infrastructure Solutions*, 5(1), 13.
- [10] Yilmaz G., Koyuncu H., Guney Y., Ural N., & Bakis R. (2004). Mechanical and microstructural properties of heated and polluted kaolinite and bentonite. In *Key Engineering Materials* (Vol. 264, pp. 1657-1660). Trans Tech Publications LTD.
- [11] Joshi R. C., Achari G., Horsfield D., & Nagaraj T. S. (1994). Effect of heat treatment on strength of clays. *Journal of Geotechnical Engineering*, 120(6), 1080-1088.
- [12] Ouhadi, V.R., and Pourzafarani, M., (2014). Characteristics change of kaolinite and bentonite due to the heat treatment from micro-structural aspects, *Sharif Civil Engineering Journal*, 30(2), 65-72.
- [13] Geng J., & Sun Q. (2018). Effects of high temperature treatment on physical-thermal properties of clay. *Thermochimica Acta*, 666, 148-155.

عمل می‌کند. در نتیجه آلاینده فلز سنگین کمترین اندرکنش را با پولک‌های رسی دارد. بر این اساس حضور کربنات کلسیم مانع تغییر ساختار بنتونیت در اندرکنش با آلاینده فلز سنگین می‌شود. در غلظت‌های زیاد فلز روی، همچون ۷۰ و ۱۲۰ سانتی‌مول، علت کاهش حد روانی، انجام فرایند تبادل کاتیونی و تغییر ساختار بنتونیت به توده‌ای و درهم است.

۲- نرخ افزایش غلظت آلاینده فلز روی نسبت به افزایش درجه حرارت، تأثیر بیشتری بر تغییر ویژگی‌های خمیری بنتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدایی شده دارد.

۳- بنتونیت کربنات‌زدایی شده در مقایسه با بنتونیت کربنات-دار در برابر تغییرات غلظت آلاینده و تغییرات درجه حرارت از خود حساسیت کمتری نشان می‌دهد. علت این موضوع انتقال کاتیون کلسیم ناشی از فرایند کربنات‌زدایی به داخل لایه دو گانه پولک‌های رسی است. کوچکتر بودن دامنه خمیری بنتونیت کربنات‌زدایی شده از دامنه خمیری بنتونیت کربنات‌دار تأیید کننده این نتیجه‌گیری است.

۴- در غلظت‌های زیاد آلاینده فلز روی همچون ۱۲۰ سانتی-مول، با افزایش درجه حرارت فازهای نگهداری آلاینده در رفتار خمیری خاک نقش قابل توجهی نداشته بطوری‌که در دو نمونه بنتونیت با کاتیون غالب تبادلی سدیم و کاتیون غالب تبادلی روی به ترتیب در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس خاصیت خمیری خود را از دست داده و حد خمیری برای آن‌ها قابل اندازه‌گیری نبوده است.

۵- با توجه به نقش فازهای نگهداری آلاینده فلز سنگین بر ویژگیهای خمیری بنتونیت، در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی می‌توان با کنترل غلظت آلاینده و درصد کربنات خاک، محدوده تغییر ساختار خاک را کنترل نمود.

۶- به منظور امکان تعمیم نتایج این تحقیق، لازم است رفتار دیگر آلاینده‌های فلز سنگین نیز در چارچوب این تحقیق مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گیرد.

۵- مراجع

- [1] Yang A., Wang Y. H., Hu J., Liu X. L., & Li J. (2020). Evaluation and source of heavy metal pollution in surface soil of Qinghai-Tibet plateau.

- [27] Tessier A., Campbell P. G., & Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
- [28] Yong R. N., Galvez-Cloutier R., & Phadungchewit Y. (1993). Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(5), 834-847.
- [29] Railsback L. B. (2006). Some fundamentals of mineralogy and geochemistry. *On-line book, quoted from: www.gly.uga.edu/railsback*.
- [30] Bohn H.L., McNeal B.L., & O'Connor G.A. (2001). Soil chemistry. *John Wiley & Sons Inc.*
- [31] Wang S., Dong Y., He M., Chen L., & Yu X. (2009). Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 43(2), 164-171.
- [32] Fukue M., Nakamura T., & Kato Y. (1999). Cementation of soils due to calcium carbonate. *Soils and Foundations*, 39(6), 55-64.
- [33] Papadopoulos P., & Rowell D. L. (1989). The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*, 40(1), 39-48.
- [34] Yong R. N. (2000). Geoenvironmental engineering: Contaminated soils, pollutant fate, and mitigation. *CRC press*.
- [35] Bendou S., & Amrani M. (2014). Effect of hydrochloric acid on the structural of sodic-bentonite clay. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*.
- [36] Rao S. M., Sridharan A., & Chandrakaran S. (1989). Influence of drying on the liquid limit behaviour of a marine clay. *Geotechnique*, 39(4), 715-719.
- [37] Chen Z., Zhu H., Yan Z., Zhao L., Shen Y., & Misra A. (2016). Experimental study on physical properties of soft soil after high temperature exposure. *Engineering Geology*, 204, 14-22.
- [38] Bray H. J., & Redfern S. A. T. (1999). Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(7), 591-600.
- [39] Koster van Groos A. F., & Guggenheim S. (1987). High-pressure differential thermal analysis (HP-DTA) of the dehydroxylation of Na-rich montmorillonite and K-exchanged montmorillonite. *American Mineralogist*, 72(11-12), 1170-1175.
- [40] Emmerich K., Madsen F. T., & Kahr G. (1999). Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 47(5), 591-604.
- [14] Pandian N. S., Nagaraj T. S., & Sivakumar Babu G. L. (1993). Tropical clays. Index properties and microstructural aspects. *Journal of Geotechnical Engineering*, 119(5), 826-839.
- [15] Nayak S., & Preetham H. K. (2020). Effect of Drying Temperature and Rewetting on the Engineering Properties of Marine Clay. *Transportation Infrastructure Geotechnology*, 1-18.
- [16] Tan Ö., Yılmaz L., & Zaimoğlu A. S. (2004). Variation of some engineering properties of clays with heat treatment. *Materials Letters*, 58(7-8), 1176-1179.
- [17] Yilmaz G. (2011). The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite. *Scientific Research and Essays*, 6(9), 1928-1939.
- [18] Muntohar A. S., & Hantoro G. (2000). Influence of rice husk ash and lime on engineering properties of a clayey subgrade. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 5, 1-9.
- [19] Ouhadi V. R., Amiri M., & Goodarzi A. R. (2012). The special potential of nano-clays for heavy metal contaminant retention in geo-environmental projects. *Civil Engineering Infrastructures Journal*, 45(6), 631-642. (In Persian)
- [20] ASTM. (2016). American Society for Testing and Materials. *Annual Book of ASTM Standards*, Pennsylvania.
- [21] Ouhadi V. R., Deiranlou M. (2017). Development and Validation of modified barium choride method for CEC measurement and determination of accurate exchangeable calcium cation concentration in carbonated clayey soils. *Modares Civil Engineering Journal*, 17(3), 21-34. (In Persian)
- [22] Eltantawy I. M., & Arnold P. W. (1973). Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays. *Journal of Soil Science*, 24(2), 232-238.
- [23] British Standard. BS 1377-3. (1990). Methods of test for Soils for civil engineering purposes- Part 3: Chemical and electro-chemical tests. *British Standards Institution*.
- [24] Moore D. M., & Reynolds Jr, R. C. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *Oxford University Press (OUP)*.
- [25] Hesse P. R. (1971). A textbook of soil chemical analysis (No. 631.41 H4).
- [26] Ouhadi V. R., & Yong R. N. (2003). Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis. *Applied Clay Science*, 23(1-4), 141-148.

Impact of retention phases of zinc heavy metal contaminant on the plasticity properties of bentonite in thermal improvement

V. R. Ouhadi^{1*}, S. Lotfi²

1. Prof., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, and Adjunct Prof., University of Tehran, School of Civil Eng., Tehran, Iran

2. Master Student, Bu Ali Sina University, Hamedan, Iran

*vahidouhadi@yahoo.ca

Abstract:

In geotechnical and geo-environmental projects such as thermal stabilization, thermal remediation of contaminated soils and nuclear waste disposal, clays are always exposed to heat and heavy metal contamination. The study of the effect of heavy metal contaminants and thermal treatment on the geo-environmental engineering properties of clayey soils has long been considered by many researchers. Calcium carbonate as a major component of clay soils and as a non-plastic material reduces the plasticity properties of the soil. Calcium carbonate affects the process of heavy metal adsorption by clay particles. Accordingly, the presence or absence of calcium carbonate in the soil can have a secondary effect on the plasticity properties of clay. Generally, clayey soils retain the heavy metal contaminants by four phases. These phases include retention by cation exchange, precipitation by hydroxide carbonates (oxide and hydroxide), organic fraction and residual retention. A review of the literature studies has shown that little attention has been paid to the effect of retention phases of heavy metal contaminant on the plasticity properties of bentonite in thermal improvement from a micro-structural point of view. For this reason, this study is aimed to investigate the influence of retention phases of heavy metal contaminant on the behaviour of bentonite in thermal process. A natural bentonite soil is used in this study. The soil has been decarbonated by the use of hydrochloric acid. To achieve the above mentioned objective, carbonated and decarbonated bentonite was prepared in a non-contaminated state and laboratory contaminated with heavy metal zinc (Zn) at concentrations of 5, 10, 20, 70 and 120 cmol/kg-soil. Contaminated and non-contaminated samples are first ground and then subjected to a temperature of 20, 110, 300, 400 and 500 °C for two hours. Then, by the use of Atterberg limit, XRD, pH and SSE experiments, micro-structural and macro-structural analysis of changes in carbonated and decarbonated bentonite plasticity properties has been investigated. According to the achieved results, in low concentrations of zinc heavy metals, calcium carbonate phase of heavy metal retention is the dominant phase in soil contaminant interaction process which prevents the change of bentonite structure. Therefore, the reason for the reduction of the Liquid limit is the reduction of the electrical charge of the clay particles, which is the result of lowering the pH. By an increase in contaminant content, all of the soil retention phases contribute to soil contaminant interaction process. Therefore, the role of calcium carbonate reduces in soil plasticity behaviour changes. As the temperature rises, Zinc metal as an accelerating agent has further reduced the Liquid limit in carbonated bentonite and decarbonated bentonite. In decarbonated bentonite, due to the absence of calcium carbonate, the clay particles adsorb more zinc. As a result, the effect of lowering the Liquid limit during increasing temperature by the heavy metal zinc in decarbonated bentonite is greater than in carbonated bentonite. Bentonite with its predominant sodium and zinc exchange cations loses its plasticity properties at temperatures of 400 and 500 °C, respectively, and the plastic limit for them is not measurable.

Keywords: Heavy metal, plasticity properties, calcium carbonate, heat treatment, bentonite.