

مجله علمی – پژوهشی

مهندسی عمران مدرس

دوره بیست و دوم، شماره6، سال1401

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

وحیدرضا اوحدی1\*، سینا لطفی2

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

2. دانشجوی کارشناسی‌ارشد عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

**vahidouhadi@yahoo.ca**

تاریخ دریافت: تاریخ پذیرش:

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 بنتونیت در اصلاح حرارتی خاک است. در این پژوهش بنتونیت 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 20، 110، 300، 400 و 500 درجه سلسیوس قرار گرفته­اند. سپس با استفاده از آزمایش‌های حدود اتربرگ، pH، SSE و XRD، تغییرات ویژگیهای خمیری و ریزساختاری نمونه‌ها تجزیه و تحلیل شده‌است. 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 قابل‌توجهی در تغییر الگوی خمیری نداشته است. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات غلظت آلاینده نسبت به تغییرات درجه حرارت، تأثیر بیشتری بر کاهش دامنه خمیری بنتونیت کربنات‌دار داشته است. با افزایش درجه حرارت به مقادیر بزرگتر از 400 درجه، فازهای نگهداری آلاینده در رفتار خمیری خاک نقش قابل توجهی نداشته بطوری‌که دو نمونه بنتونیت با کاتیون غالب تبادلی سدیم و کاتیون غالب تبادلی روی به ترتیب در دماهای 400 و 500 درجه سلسیوس خاصیت خمیری خود را از دست داده و حد خمیری برای آن­ها قابل اندازه‌گیری نبوده است.

واژگ**ان کلیدی:** فلز سنگین، خاصیت خمیری، کربنات کلسیم، اصلاح حرارتی، بنتونیت.

1- مقدمه

آلودگی فلزات سنگین در خاک در ده­های اخیر به علت فعالیت­های انسانی همچون استخراج سنگ معدن، صنایع مختلف و دفع مواد زاید جامد، به طور قابل‌توجهی افزایش یافته است [1]. فلزات سنگین موجود در خاک علاوه­بر تغییردادن ویژگی‌های زیست‌محیطی خاک باعث تأثیر بر ویژگیهای ژئوتکنیکی آن می­شود [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 می­یابد [3]. نرخ تغییرات حد روانی خاک­های 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 می‌یابد [5-6]. در برخی از پروژه­ها، خاک­های رسی تحت رژیم حرارتی مختلف قرار می‌گیرند. در مراکز دفن زباله هسته­ای بسته به نوع زباله، دما در خاک بنتونیت اطراف آن می­تواند در بازه دمایی 100 تا 450 درجه سلسیوس قرار گیرد [7]. در موارد دیگر همچون اصلاح حرارتی خا­ک­های آلوده [8] و تثبیت حرارتی خاک­هایی با خاصیت تورم­پذیری زیاد [9]، خاک­های رسی همواره تحت حرارت قرار می­گیرند. منظور از اصلاح حرارتی خاک‌های 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 ویژگی‌های خاک­های رسی یک مسئله مهم محسوب می­شود [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 می‌شود [11-13]. حرارت تا 110 درجه سلسیوس نوع کانی‌های تشکیل­دهنده خاک رسی را تغییر نمی­دهد [12]. با دوباره اشباع کردن نمونه‌های خاک رس به مدت چهار ماه، که تحت حرارت 110 درجه سلسیوس داخل گرم­خانه قرار گرفته‌اند، حد روانی آن­ها تفاوت زیادی با نمونه­های خشک شده در هوای آزاد نداشته است [14]. با افزایش حرارت در بازه دمایی 27 تا 150 درجه سلسیوس، حد خمیری تغییری نکرده و با کاهش حد روانی، دامنه خمیری خاک رس کاهش می­یابد [15]. حد روانی خاک رس در دمای 300 درجه سلسیوس نسبت به 100 درجه، 64 درصد کاهش داشته است. اما در بازه دمایی 400 تا 1000 درجه، با تخریب ساختار کریستالی ذرات رسی، حد روانی به مقادیر تقریباً ثابت رسیده و تغییرات زیادی را از خود نشان نمی­دهد [16]. کانی رسی غالب در بنتونیت، مونت­موریلونیت است. مونت­موریلونیت نسبت به دیگر کانی­های 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 20 تا 400 درجه سلسیوس، از مقدار 180 درصد به 60 درصد کاهش یافته است؛ با افزایش دما تا 500 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، ماده­ای غیر خمیری بوده و باعث کاهش حد روانی خاک رسی می­شود [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 می‌کنند [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 می­شود. در واقع کربنات کلسیم با تأثیر بر سازوکار جذب فلز سنگین، تأثیر ثانویه­ای بر رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی 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 ویژگی‌های خمیری خاک­های رسی مورد بررسی کافی قرار نگرفته است. این در حالی است که کنترل تغییر ویژگی‌های خمیری خاک یکی از معیارهای اصلی در ارزیابی پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی است. در سایت‌هایی که عمق خاک آلوده قابل توجه است روش‌های اصلاح حرارتی توصیه شده است [15]. از آنجا که آلاینده روی به عنوان یکی از آلاینده‌های متداول در سایت‌های آلوده شناخته شده است هدف این مقاله تعیین تأثیر فاز نگهداری آلاینده فلز سنگین روی بر خاصیت خمیری بنتونیت کربنات‌دار و کربنات زدائی شده در اصلاح حرارتی خاک است. این مطالعه بر دو سری نمونه بنتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدائی شده انجام شده است. در این پژوهش با استفاده از نتایج آزمایش­هایی همچون pH، پراش پرتو ایکس و استخراج متوالی آلاینده[[1]](#footnote-1) انجام شده بر بنتونیت کربنات­دار و کربنات­زدایی­شده 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.

2- مواد و روش­ها

2-1- خاک مورد استفاده

در این پژوهش از بنتونیت با نام تجاری بنتونیت فلات ایران (تولید شرکت ایران باریت) استفاده شده است. در جدول (1 و 2) برخی از ویژگی‌های این نمونه درج شده‌است.

جدول1. برخی از ویژگی‌های ژئوتکنیکی بنتونیت

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

**Table 1.** Some of the bentonite geotechnical properties.

جدول2. برخی از ویژگی‌های ژئوتکنیک زیست­محیطی بنتونیت

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **References for method of measurement** | **Quantity measured** | **Geo- environmental properties of Bentonite** |
| [21] | 58 | Cation exchange capacity (CEC), (cmol/Kg-soil) |
|  [22] | 412 | Specific surface area (SSA), (m2/g) |
| BS 1377-3 [23] | 10 | Carbonate content (%) |
| ASTM D 2974-14 [20] | $$≈0$$ | Organic content (%) |
| ASTM D 4972-13 [20] | 10.05 | pH |
| [24] | MontmorilloniteCalcite, Quartz | X- ray diffraction (XRD) |

**Table 2.** Geo-environmental characteristics of bentonite.

**2-2- چگونگی آماده­سازی نمونه­ها**

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 5 گرم خاک خشک 100 ميلي‌ليتر اسيد کلريدريک (HCl) 1 نرمال (1 مولار) اضافه شده و سوسپانسيون حاصل به مدت نيم‌ساعت بر دستگاه لرزاننده قرار گرفت. سپس با استفاده از پيپت، 20 ميلي‌ليتر از مايع شفاف برداشته شده و در درون ارلن ريخته شده است. بعد از اضافه کردن محلول شناساگر، به ترکيب حاصل محلول هيدروکسيد سديم (NaOH) 1 نرمال اضافه شده تا رنگ آبي ثابت در محلول ظاهر شود. در مرحله‌ بعد، 20 ميلي‌ليتر از اسيد کلريدريک 1 نرمال را در بشر کوچکي ريخته و به آن نيز 6 قطره برمتيمول آبي[[2]](#footnote-2) اضافه کرده و اين محلول را هم با محلول هيدروکسيد سديم 1 نرمال تيتر کرده و مقدار NaOH لازم براي تيتر شدن اين نمونه نیز تعیین شده است. بر اساس روابط ارائه شده در مرجع فوق [25] درصد کربنات نمونه با دقت 0،5 درصد محاسبه شده است.

نمونه‌های بنتونیت کربنات­دار و کربنات‌زدایی­شده با غلظت‌های 5، 10، 20، 70 و 120 سانتی­مول بر کیلوگرم خاک نیترات روی آلوده شده است. آلاینده مورد استفاده در این پژوهش نیترات روی با فرمول شیمیایی $Zn\left(NO\_{3}\right)\_{2}∙6H\_{2}O$ و با نام تجاری مرک آلمان است. حدود مقادیر غلظت‌های 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. نمونه­های خاک آلوده با نسبت خاک به آب 1:10 داخل بطری 5/1 لیتری درست شده و به مدت چهار شبانه روز، روزی دو ساعت بر روی لرزاننده الکتریکی قرارگرفته­اند. سوسپانسیون‌های حاصل داخل گرم‌خانه در 60 درجه سلسیوس خشک شده و سپس آسیاب شده‌اند. خاک آسیاب شده داخل کوره تحت حرارت 20، 110، 300، 400 و 500 درجه سلسیوس با نرخ افزایش دمایی 3 درجه بر دقیقه به مدت دو ساعت قرارگرفته است. نمونه­های خشک شده در هوای آزاد (25 درجه سلسیوس) به عنوان نمونه­های بدون اصلاح حرارتی در نظر گرفته شده­اند.

**2-3- آزمایش­های انجام شده**

حدود اتربرگ بنتونیت در درجه حرارت و غلظت­های مختلف فلز سنگین بر اساس استاندارد ASTM D4318-10 [20]، انجام شده است. برای اندازه­گیری pH نمونه­ها، ابتدا دو گرم خاک با دقت 01/0 گرم وزن شده و به داخل تیوپ 50 میلی­لیتری ریخته شده است. سپس 40 میلی­لیتر آب مقطر به آن­ها 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 01/0 گرم وزن شده و به داخل تیوپ 50 میلی­لیتری ریخته شده است. بعد از اضافه کردن 40 میلی­لیتر آب مقطر به نمونه‌های خاک و حصول شرایط تعادل، از سوسپانسیون‌های حاصل 10 قطره، توسط پیپت روی اسلاید شیشه­ای ریخته شده است. پس از خشک شدن نمونه­ها، آزمایش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه Siemens-Diffractommeter D8 Advance در محدوده θ2، 4 تا 40 درجه با گام 2/0 درجه انجام شد.

آلاینده 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 بنتونیت 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 "آلاینده"، "درجه" و "سانتی­مول" بکار رفته، به ترتیب، مقصود آلاینده فلز سنگین روی، درجه سلسیوس و سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک است.

**3- بحث و بررسی**

**3-1- تأثیر آلاینده روی و فرایند کربنات­زدایی بر حدود اتربرگ بنتونیت**

به منظور ارزیابی نقش اندرکنش آلاینده فلز روی با کربنات کلسیم بر رفتار خمیری خاک، حدود اتربرگ برای نمونه‌های بنتونیت کربنات­دار و کربنات­زدایی­شده در شکل (1) نمایش داده شده است. بر اساس نتایج فوق، در غلظت­های کم همچون 5، 10 و 20 سانتی­مول، حضور فلز روی بر حد روانی خاک بنتونیت کربنات‌دار در مقایسه با بنتونیت کربنات‌زدائی شده، تأثیر بیشتری دارد. بطوری‌که در بنتونیت کربنات‌زدائی شده، با افزایش غلظت آلاینده از صفر تا 120 سانتی مول، مقادیر حد روانی بنتونیت با نرخ نسبتاً ثابتی کاهش نشان داده است. این در حالی است که در بنتونیت کربنات‌دار تا غلظت 20 سانتی مول، تغییرات حد روانی بنتونیت بسیار قابل توجه بوده و از غلظت 20 سانتی مول بیشتر، نمودار تغییرات حد روانی در مقابل افزایش غلظت آلاینده برای هر دو نمونه بنتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدائی شده تقریباً بر یکدیگر منطبق شده‌اند. به عنوان نمونه در غلظت 120 سانتی‌مول حد روانی بنتونیت کربنات­دار نسبت به حالت بدون آلاینده، 71 درصد کاهش داشته ولی این رقم برای خاک کربنات­زدایی شده کمتر از 31 درصد بوده است. همچنین از آنجا که نمودار حد خمیری هر دو نمونه در غلظت‌های مختلف آلاینده 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 بنتونیت کربنات­دار مورد بررسی، در حالت بدون آلاینده، یون سدیم با یک بار مثبت است. از طرف دیگر یون سدیم با یک بار مثبت و شعاع هیدراته 7،9 انگستروم نسبت به یون فلز روی با دو بار مثبت و شعاع هیدراته 2،76 انگستروم، ضخامت لایه دوگانه بزرگتر و قابلیت نگهداری آب بیشتری را فراهم می‌کند [29]. به همین دلیل مطابق شکل (1) با افزایش غلظت آلاینده فلز روی و جذب آن توسط ذرات رسی و به دنبال آن کاهش ضخامت لایه دوگانه، ساختار خاک بنتونیت 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 (2) نشان می‌دهد که در بنتونیت کربنات‌دار، در غلظت های کمتر از 20 سانتی مول، فاز تبادلی نقش قابل توجهی را در نگهداری آلاینده فلز روی نداشته است. بطوری‌که در این دامنه 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 بنتونیت کربنات‌زدائی شده نشان داده است.

**شکل1.** حد خمیری و حد روانی بنتونیت کربنات­دار و کربنات‌زدایی­شده در غلظت­های مختلف آلاینده فلز روی

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

طبق شکل (2) 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 5، 10 و 20 سانتی‌مول، آلاینده جذب ذرات رسی نشده و فاز تبادلی فعال نشده است. بر این اساس در غلظت­های کم فلز روی همچون 5، 10 و 20 سانتی‌مول، علت کاهش حد روانی را نمی­توان به تغییر کاتیون تبادلی ذرات رسی ربط داد. مطابق شکل (2) در غلظت­های اولیه 70 و 120 سانتی­مول مقدار کاتیون روی جابه­جا شده با کاتیون­های لایه دوگانه (فاز تبادلی)، به ترتیب برابر 2/11 و 8/28 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 بنتونیت کربنات­دار مطابق شکل (1) کاهش یافته است.

شکل 2. نتایج آزمایش SSE برای نمونه بنتونیت کربنات­دار آلوده به فلز روی در دمای 25 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 بنتونیت، به ویژه در غلظت­های کم آلاینده، از آزمایش pH استفاده شده است. شکل (3) نتایج آزمایش pH برای خاک بنتونیت کربنات­دار و کربنات­زدایی­شده را نشان می‌دهد.

بر اساس نتایج شکل (3)، بنتونیت کربنات‌دار در فقدان آلاینده، pH برابر 05/10 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 3 واحدی pH خاک شده است. این موضوع پیشتر نیز مورد اشاره دیگر پژوهشگران قرار گرفته است [34]. مطابق شکل­های (1 و 3) در غلظت 5 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.

شکل 3. 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 $Zn\_{5}\left(OH\right)\_{6}\left(CO\_{3}\right)\_{2}$ در خاک رسوب می‌کند [33]. بر این اساس مطابق شکل­های (1 و 3) در غلظت 5 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 (3) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آلاینده تا 20 سانتی­مول در بنتونیت کربنات­دار، pH خاک به 92/7 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 (4)، 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 64/12 انگستروم بوده است. به بیان دیگر، یون‌های 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 10 و 20 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 (3) در بنتونیت کربنات­زدایی­شده در حالت بدون آلاینده، pH نمونه در حالت اسیدی بوده و مقداری برابر 76/6 دارد. در واقع در دوران فرایند کربنات­زدایی، به سوسپانسیون­های خاک و آب، اسید هیدروکلریک یک مولار اضافه می‌شود. فرایند کربنات‌زدائی به صورت حل شدگی کربنات کلسیم در شرایط pH اسیدی صورت می‌گیرد. دراین 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 (1) نشان می‌دهد حد روانی خاک کاهش یافته است. از آنجا که فلز سنگین روی نیز دو ظرفیتی است، با در معرض قرارگیری بنتونیت کربنات‌زدائی شده با یون‌های فلز سنگین روی، حد روانی نمونه‌ها با نرخ کمی کاهش یافته است. به بیان دیگر نمونه‌های کربنات‌زدائی شده در فرایند اندرکنش با آلاینده فلز سنگین روی از پایداری بیشتری در ساختار برخوردار بوده‌اند.

نتایج آزمایشات اشعه ایکس در شکل (4) نشان می‌دهد که در بنتونیت حاوی کربنات در غلظت‌های 70 و 120 سانتی­مول، قله اصلی مانند کانی مونت‌موریلونیت به سمت چپ حرکت کرده که این مورد نشان­دهنده افزایش فاصله پایه کانی[[3]](#footnote-3) (فاصله بین لایه‌های تشکیل‌دهنده پولک در مونت‌موریلونیت) به 73/14 انگستروم است. این افزایش را می‌توان به ورود یون‌های روی در فاصله میان لایه‌ای هر پولک مونت‌موریلونیت نسبت داد. این فرایند که متعاقب افزایش غلظت آلاینده در مقادیر بزرگتر از 70 سانتی مول صورت گرفته است همزمان با افزایش فرایند اندرکنش آلاینده 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 میکروحفرات را داشت [5, 26]. از سوی دیگر بر اساس شکل (3)، با افزایش غلظت آلاینده فلز روی تا 70 و 120 سانتی­مول، 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 آلاینده فلز روی همچون 10 و 20 سانتی‌مول، اثر کاهش pH بر بار الکتریکی، علت اصلی کاهش حد روانی بوده است.

یکی دیگر از دلایل کاهش حد روانی در غلظت­های بیشتر از 5 سانتی­مول 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 آلاینده 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 (5 و مقایسه آن با نتایج شکل 4) برای نمونه‌های فاقد آلاینده، بر اثر فرایند کربنات‌زدائی فاصله اصلی نظیر کانی مونت‌موریلونیت از 12،64 آنگستروم به مقدار 14،73 آنگستروم افزایش یافته و سپس افزایش غلظت آلاینده 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 آلاینده فلز سنگین، همواره برابر 73/14 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 آلاینده 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 آلاینده فلزی با بنتونیت و از یک سو توجیه کننده علت نرخ تغییرات کم در مقادیر حد روانی نمونه‌های کربنات‌زدائی شده در غلظت‌های مختلف آلاینده 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 آلاینده در مقایسه با لایه دوگانه اطراف پولک رسی ایفا کرده‌اند. مطابق شکل (5)، با وجود درهم بودن ساختار بنتونیت کربنات­زدایی شده در تمامی غلظت­های فلز روی، کاهش شدت مانند قله اصلی مونت­ موریلونیت با افزایش غلظت آلاینده، نشان­دهنده نزدیک شدن ذرات رسی به یکدیگر است. این مورد علت کاهش حد روانی بنتونیت کربنات‌زدایی‎‌شده با افزایش غلظت فلز روی است. به عبارت دیگر مقدار pH بنتونیت کربنات‌زدایی­شده 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 کربنات­زدایی­شده نداشته است.

مطابق شکل­های (4 و 5)، در غلظت120 سانتی­مول، ساختار خاک بنتونیت کربنات­دار و کربنات­زدایی­شده به صورت درهم است. در واقع با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین و فعال شدن همه فازهای نگهداری آلاینده و غلبه غلظت آلاینده فلز سنگین بر ظرفیت بافرینگ خاک، رفتار خمیری خاک در دو سری نمونه تقریباً بر یکدیگر هماهنگی شده است.

شکل 4. نتایج آزمایش اشعه ایکس برای نمونه خاک بنتونیت 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 5. نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس برای نمونه خاک بنتونیت 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.

**3-2- تأثیر توأم حرارت و آلاینده فلز روی بر حدود اتربرگ بنتونیت کربنات­دار و کربنات­زدایی­شده**

نتایج آزمایش حدود اتربرگ بنتونیت کربنات­دار آلوده و غیر آلوده به فلز روی در درجه حرارت­های مختلف در شکل (6) نمایش داده شده است. نتایج ارائه شده در شکل (6) حاکی از آن است که حد خمیری خاک بنتونیت در هر دو حالت آلوده و غیر آلوده به فلز سنگین روی، در برابر افزایش دما، تغییرات چندانی نداشته است. این در حالی است که تغییرات درجه حرارت سبب تغییر در حد روانی نمونه‌ها شده است. بر اساس نتایج شکل (6) در دو نمونه بنتونیت کربنات­دار بدون آلاینده و آلاینده­دار با افزایش دما تا 110 درجه، حد روانی نسبت به قبل از اصلاح حرارتی، فقط در حدود 3 درصد کاهش نشان داده است. کاهش حد روانی خاک تحت دمای 110 درجه به علت نزدیک شدن ذرات رسی، چسبیدن ذرات به یکدیگر و تشکیل ذرات بزرگتر با سطح مخصوص کمتر است [36-37, 15]. با افزایش بیشتر دما، در دمای کمتر از 350 درجه تمام آب بین لایه­ای در خاک مونت‌موریلونیت تبخیر شده و فرایند دی‌هیدراسیون (حذف آب از ساختار خاک) کامل می­شود [38].

شکل 6. 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 220 تا 350 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 (6) در دمای 300 درجه، حد روانی برای بنتونیت کربنات­دار با آلاینده و بدون آلاینده به ترتیب 3/10 و 6/5 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 220 درجه سلسیوس، کاتیون لایه دوگانه که در حرارت از حالت هیدراته خارج شده، به راحتی وارد ساختار کریستالی رس شده و باعث خنثی کردن بار الکتریکی ذرات رسی می­شود. با کاهش بار الکتریکی، قدرت جذب آب توسط ذرات رسی کاهش می­یابد. نتایج شکل (6) نشان می‌دهد که این کاهش بار الکتریکی و تغییر در ساختار خاک در حالت بدون آلاینده و با آلاینده فلز روی به گونه­ای بوده که خاک به ترتیب در دماهای 500 و 400 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 تبادلی 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 7،9 و 2،76 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 تبادلی روی در دمای 400 درجه و خاک بنتونیت با کاتیون تبادلی سدیم در دمای 500 درجه خاصیت خمیری خود را از دست داده‌اند.

برای مقایسه رفتار خمیری خاک بنتونیت کربنات­دار در غلظت­های صفر، 20، 70 و 120 سانتی­مول فلز روی، طی افزایش درجه حرارت، مقادیر دامنه خمیری چهار نمونه خاک اندازه­گیری شده و در شکل (7) نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (7)، دامنه خمیری بنتونیت کربنات­دار غیر آلوده با افزایش دما از 25 تا 400 درجه، به میزان 33 درصد کاهش نشان داده است. اما دامنه خمیری آن قبل از اصلاح حرارتی با افزودن تنها 20 سانتی­مول آلاینده فلز روی، 174 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 120 سانتی­مول، نمونه‌های بنتونیت کربنات‌دار حاوی غلظت­های 20 و 70 سانتی‌مول مشابه خاک بدون آلاینده در دمای 500 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.

**شکل 7.** دامنه خمیری بنتونیت کربنات­دار در دما و غلظت­های مختلف آلاینده 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 آلاینده در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین قابل تفسیر است. مطابق نتایج آزمایش SSE شکل (2) ، در غلظت‌20 سانتی مول به علت عملکرد اولیه فاز کربنات در نگهداری آلاینده و عدم فعال شدن بخش رسی در نگهدای آلاینده و همچنین در 70 سانتی­مول به علت اشباع نشدن کامل فاز رسی، آلاینده فلز روی کمتری نسبت به غلظت اولیه 120 سانتی­مول به ذرات رسی جذب شده است. از این جهت مشابه بنتونیت بدون آلاینده فلز روی، کاتیون تبادلی غالب در لایه دوگانه برای غلظت­های 20 و 70 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 آلاینده و بدون آلاینده در شکل (8) نشان داده شده است. نتایج شکل (8) نشان می‌دهد که تغییرات حد روانی بنتونیت کربنات­دار، در حرارت و در حالت بدون آلاینده، نسبت به خاک بنتونیت کربنات­زدایی­شده بیشتر است. مقایسه نتایج ارائه شده در شکل‌های (7 و 8) حاکی از آن است که در حضور غلظت های زیاد آلاینده (120 سانتی مول) که در عمل همه فازهای نگهداری آلاینده دخیل شده اند شکل (2) افزایش درجه حرارت تأثیر قابل توجه‌تری بر تغییرات ویژگی‌های خمیری نمونه بنتونیت کربنات‌دار داشته است. همچنین با افزایش غلظت آلاینده، رفتار خمیری بنتونیت کربنات‌دار و کربنات‌زدائی شده در درجه حرارت های مختلف تقریباً به هم نزدیک شده است. به بیان دیگر با افزایش غلظت آلاینده، و ورود همه فازهای نگهداری آلاینده در فرایند اندرکنش خاک-آلودگی، فرایند کربنات‌زدائی نقش قابل توجهی در تغییر الگوی خمیری خاک نداشته است.

**شکل 8.** حد روانی بنتونیت کربنات­دار و کربنات­زدایی­شده 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 کربنات­زدایی­شده آلوده در دماهای بیش از 300 درجه را می‌توان به صورت زیر تفسیر نمود. در بنتونیت کربنات‌زدایی شده به علت حذف کربنات کلسیم، فاز غالب نگهداری آلاینده فاز تبادلی است. به عبارت دیگر در لایه دوگانه بنتونیت کربنات­زدایی شده نسبت به بنتونیت کربنات­دار، حضور یون فلز روی بر یون سدیم غالب شده است. طبق توضیحات بیان شده برای شکل (6)، یون فلز روی نسبت به یون سدیم در دماهای بالاتر از 300 درجه، حد روانی خاک را با نرخ بیشتری کاهش می­دهد. به همین دلیل حد روانی بنتونیت کربنات­زدایی شده در غلظت 120 سانتی­مول در دماهای بیش از 300 درجه نسبت به حد روانی بنتونیت کربنات­دار، مقادیر کمتری بوده است.

**4- نتیجه­گیری**

1- در غلظت­های کم آلاینده فلز روی همچون 10 و 20 سانتی­مول، فاز کربنات کلسیم به عنوان فاز غالب در نگهداری آلاینده 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 70 و 120 سانتی­مول، علت کاهش حد روانی، انجام فرایند تبادل کاتیونی و تغییر ساختار بنتونیت به توده­ای و درهم است.

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

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

4- در غلظت­های زیاد آلاینده فلز روی همچون 120سانتی­مول، 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 400 و 500 درجه سلسیوس خاصیت خمیری خود را از دست داده و حد خمیری برای آن­ها قابل اندازه­گیری نبوده است.

5- 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.

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

**5- 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. *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] Yılmaz G., Koyuncu H., Guney Y., Ural N., & Bakıs 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.

[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.

[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.

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

**V. R. Ouhadi1\*, 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.

1. . Selective sequential extraction (SSE) [↑](#footnote-ref-1)
2. . Blue Bromthymol [↑](#footnote-ref-2)
3. . Basle Spacing [↑](#footnote-ref-3)