

# رفتار ژئوتکنیک زیست محیطی نانورس ها در اندرکنش با آلاینده های فلز سنگین

وحیدرضا اوحدی<sup>۱\*</sup>؛ محمد امیری<sup>۲</sup>

## چکیده

با وجود تحقیقات مختلف در کاربرد نانورس ها در طرح های مختلف مهندسی، در زمینه کاربرد ژئوتکنیک زیست- محیطی نانورس ها، تحقیقات قابل توجهی صورت نگرفته است. در این پژوهش امکان استفاده از نانورس ها برای جذب آلاینده های فلز سنگین مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفته است. با انجام آزمایش های ژئوتکنیک زیست محیطی، اندرکنش چند نانورس و کانی های رسی کائولینیت و بنتونیت با آلاینده های فلزی سرب و مس مطالعه شد. بررسی ظرفیت بافرینگ، میزان نگهداری آلاینده توسط نانورس، و نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که در مقایسه ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، سطح مخصوص و کربنات، بخش قابل توجهی از ظرفیت بافرینگ خاک ناشی از حضور کربنات است و CEC دومین عامل در این اندرکنش است. با حضور آلاینده سرب در خاک، شدت قله اصلی کلیه نمونه ها در پراش اشعه ایکس کاهش نشان داد. در نانورس کلوزایت ۱۵A که کمترین مقدار جذب آلاینده را داشت بعد از اندرکنش با آلاینده، کمترین کاهش شدت قله (۲۰۰ Cps) دیده شد. همچنین نتایج نشان داد که در نمونه های مورد مطالعه، ترتیب قابلیت نگهداری آلاینده عبارتست از:

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

## کلمات کلیدی

نانورس، بنتونیت، آلاینده فلز سنگین، پراش اشعه ایکس، ظرفیت بافرینگ.

## *Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metal Contaminants*

V. R. Ouhadi; M. Amiri

### ABSTRACT

In recent years, the use of nanoclays in different projects are reported. However, there has been very little attention on the application of nanoclays in geo-environmental projects. In this paper the possibility of application of nanoclays for retention of heavy metal (HM) contaminant were investigated. To achieve this objective a series of experiments were performed on bentonite, kaolinite and nanoclays samples. The buffering capacity, retention properties and XRD experiments show that among Cation Exchange Capacity (CEC), specific surface area, and carbonate, the main factor that controls the soil-HM interaction is carbonate phase. The CEC is the second important factor. Furthermore, after interaction of soil samples with HM the intensity of basal spacing of minerals in XRD decreased. In Cloisite 15A which had the minimum interaction with HM, the minimum reduction in peak intensity was observed (200 Cps). In addition, the contaminant retention of soil samples are in accordance to following order:

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

### KEYWORDS

Nanoclay; Bentonite; Heavy metal contaminant; XRD; Buffering Capacity.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۶/۷

تاریخ اصلاحات مقاله: ۱۳۸۸/۹/۱۰

<sup>۱\*</sup> نویسنده مسئول و استاد گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا: Email: vahidouhadi@yahoo.ca

<sup>۲</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا: Email: Eng.amirri.mohammad@gmail.com



فاز تبادلی، کربنات، هیدروکسیدها و نیز مواد آلی نگهداشته می شوند. نگهداشت یون های فلزی سنگین در هر فاز به pH محلول خاک، اجزای خاک و نوع فلز سنگین بستگی دارد [۱۸]. نتایج تحقیقات انجام شده نشان می دهد که قابلیت بافری (نگهداشت) خاک ها تا اندازه زیادی از سهم کربنات و مقدار CEC خاک تأثیر می پذیرد [۲۰]. معیارهای متفاوتی برای ارزیابی قابلیت یک خاک در جذب و نگهداری آلودگی وجود دارد. یکی از این معیارهای اساسی، اندازه گیری ظرفیت بافرینگ خاک است. ارائه غلظتی از اسید که برای تغییر pH خاک به اندازه یک واحد مورد نیاز است، معرف ظرفیت بافرینگ خاک است [۲۰].

علی رغم تحقیقات وسیعی که در سال های اخیر در موضوع اندرکنش خاک و آلودگی صورت گرفته است در زمینه فرایند اندرکنش آلاینده های فلز سنگین و نانورس ها تحقیقات قابل توجهی انجام نشده است. بر این اساس هدف این تحقیق مطالعه رفتار ژئوتکنیک زیست محیطی نانورس از نظر قابلیت آن در جذب آلاینده های فلز سنگین است.

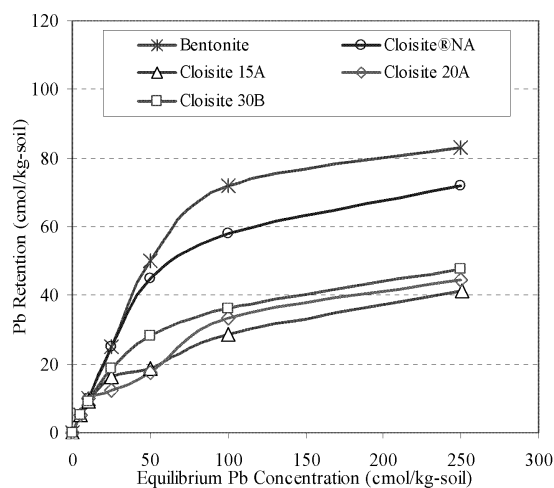
## ۲- مواد و روش ها

در این پژوهش، در بخش آزمایش های رفتاری از نانوپولک رسی و نمونه های رسی بنتونیت و کائولینیت استفاده شده است. هدف از این انتخاب تعیین خصوصیات ژئوتکنیک زیست محیطی و قابلیت جذب و نگهداری آلاینده ها در انواع نانوذرات رسی و مقایسه آن با نمونه های رسی مورد مطالعه بوده است. به این منظور از نانومواد رسی صنعتی با نام تجاری کلوزایت  $Na^{+}$ ، کلوزایت ۲۰A و کلوزایت ۳۰B استفاده شده است. این نانورس ها 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 آزمایش های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM، EPA و دستورالعمل انجام آزمایش های ژئوتکنیک زیست محیطی دانشگاه مک گیل کانادا صورت گرفته است [۱] [۴]. برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است [۸]. اندازه گیری سطح مخصوص خاک ۲ نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد [۳]. برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، از محلول کلراید باریم استفاده شد [۷]. در جدول (۱) و جدول (۲) برخی مشخصات ژئوتکنیک زیست محیطی و فیزیکی نمونه های

کانی های رسی به عنوان یکی از مصالح متداول در طرح های ژئوتکنیک زیست محیطی و مهندسی دفن زباله ها مورد استفاده قرار می گیرند. یکی از واکنش های سطحی کانی های رسی، جذب سطحی و مبادله کاتیون های فلزی است [۹]. رس های بنتونیتی به طور گسترده از کانی مونت موریلونیت و مقدار کمتری از کانی های دیگر تشکیل شده است. بنتونیت که یک نمونه رس با کاربرد صنعتی است، در زمینه های جذب آلاینده در طرح های ژئوتکنیک زیست محیطی، کاتالیزور ها، گل حفاری، ماده خام سرامیک، ماده پرکننده در صنایع پلاستیک، داروسازی و شیمی پزشکی مورد استفاده قرار می گیرد [۱۵]. چندی پیش، کامپوزیت های پلیمری در مقیاس نانو با رس های آلی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. مونت موریلونیت به طور گسترده به عنوان لایه های سیلیکات در نانوکامپوزیت های پلیمری استفاده شده است [۲] [۱۵]. پتانسیل نانومواد، فقط یک بخش از علم فناوری نانومواد است که نتایج و پی آمدهای مفیدی داشته که برخی از آنها عبارتند از: [۱۱] [۱۲]: ۱) کمک به راه حل های مسائل زیست محیطی. ۲) تولید مواد و محصولات با خواص جدید. ۳) بهبود فن آوری های موجود و توسعه مواد کاربردی. ۴) بهینه سازی شرایط اولیه برای کاربردهای عملی.

در حقیقت، کاربرد فناوری نانو برآمده از کاربرد عناصر است. از جمله کاربردهای نانوذرات می توان به تجزیه و جذب آلاینده های محیط زیست اشاره کرد [۱۶] [۵]. نانومواد، پودرها و موادی با اندازه نزدیک به ۱ تا ۱۰۰ نانومتر در مقیاس نانو هستند. در مقیاس نانو، اعتبار تئوری کلاسیک و مکانیک کوانتوم مورد بحث است. در این راستا یک تنوع بسیار زیاد و غیر منتظره در خواص مواد و ایجاد کاربردهای جدیدی برای مواد با فراهم کردن خواص جدید و مفید دیده می شود [۱۶] [۱۱]. نانو و میکروذرات در رس ها با روش های شیمیایی متفاوت تولید می شوند، اما آنها می توانند تحت شرایط زیست محیطی نیز شکل بگیرند [۹] [۱۳]. از سوی دیگر، خاک های آلوده به فلزات سنگین یکی از مشکلات متداول ژئوتکنیک زیست محیطی در سراسر جهان بوده اند. آلودگی خاک اغلب ناشی از چند نوع فلز است. آلاینده های فلز سنگین معمول در خاک ها شامل سرب، مس، جیوه، آرسنیک، کروم و کادمیم هستند [۱۰] [۱۷]. بین فلزات سنگین، سرب و مس به عنوان خطرناک ترین و شایع ترین آلاینده های محیط زیست شناخته شده اند. فلزات سنگین در بسیاری موارد در خاک های رسی با چندین ساز و کار از قبیل

واسطه اندازه ابعاد، دارای سطح مخصوص قابل توجهی هستند لیکن به دلیل اصلاح آنان با مواد شیمیائی و جلوگیری این مواد از تماس مستقیم پولک های رسی با آلاینده، دارای میزان جذب کمتری نسبت به بنتونیت مرجع و کلوزایت  $\text{Na}^+$  بوده‌اند. در فرایند جذب این نمونه‌ها سه عامل کربنات، سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی موثر بوده است. اگرچه بر اساس نتایج جدول (۱) و جدول (۲)، مقادیر سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های کلوزایت  $\text{Na}^+$  و بنتونیت تا اندازه‌ای با یکدیگر برابر است، لیکن وجود ۸٪ کربنات در بنتونیت سبب شده است که این نمونه دارای جذب آلاینده بیشتری در مقایسه با بنتونیت باشد. بیشتر الگوی جذب آلاینده در نمونه‌های مختلف نانورس توسط ظرفیت تبادل کاتیونی این نمونه‌ها کنترل می‌شود. به‌طوریکه نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  برخلاف داشتن سطح مخصوص کمتر نسبت به نمونه نانورس کلوزایت B ۳۰، مقدار جذب بیشتری را نشان داده است. علت این موضوع را می‌توان به بزرگتر بودن ظرفیت تبادل کاتیونی کلوزایت  $\text{Na}^+$  در مقایسه با ظرفیت تبادل کاتیونی کلوزایت B ۳۰ نسبت داد. در بین نمونه‌های مورد آزمایش، کلوزایت ۱۵A کمترین جذب آلودگی را داشته‌است. این رفتار را نیز می‌توان با مقایسه ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح مخصوص نمونه‌ها تفسیر نمود.



شکل (۱): بررسی میزان جذب آلاینده فلز سنگین سرب در چهار نمونه نانورس در مقایسه با نمونه بنتونیت

مورد مطالعه در این پژوهش ارائه شده‌است. اندازه گیری ظرفیت نگهداری آلودگی توسط خاک با افزودن غلظت های مختلف اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) به نمونه ها انجام شده است [۴][۱۹]. همچنین به منظور بررسی اندرکنش نمونه های نانورس و کانی های رسی با آلاینده فلز سنگین، از آزمایش تعادل مخلوط اشباع استفاده شد. به این منظور یک سری آزمایش های نگهداری فلز سنگین، به روش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده به شرح ذیل انجام شد [۴]: در ابتدا محلول های شامل نترات سرب ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) و نترات مس ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) در غلظت های  $0.001$  تا  $0.05$  مولار تهیه شد. یک گرم خاک خشک با دقت  $0.001$  گرم وزن شده و داخل لوله سانتریفیوژ  $50$  میلی لیتر ریخته شد. سپس  $50$  میلی لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه گردید. این سوسپانسیون الکترولیت- خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت  $24$  ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون دوباره به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی هم زده شده و نمونه ها به اندازه  $120$  ساعت دیگر نگهداری شده تا سیستم بطور کامل همگن شده و تبادل کاتیونی لازم، صورت گیرد. پس از این مرحله، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک به وسیله دستگاه سانتریفیوژ با سرعت  $1000$  rpm جدا، و در فاز مایع غلظت یون سرب و یون مس در آب حرفه‌ای با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (GBC932 AB Plus) تعیین گردید، و مقادیر pH سوسپانسیون خاک- الکترولیت نیز برای نمونه ها اندازه‌گیری شد.

### ۳- بحث و بررسی

در شکل (۱) و شکل (۲) مقایسه میزان جذب آلاینده فلزات سنگین سرب و مس در چهار نمونه نانورس در مقایسه با نمونه بنتونیت مرجع نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱) و شکل (۲)، نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  در مقایسه با دیگر نمونه های نانورس از قابلیت نگهداری فلز سنگین بیشتری برخوردار است. ضمن آنکه نمونه های کلوزایت ۱۵A، کلوزایت ۲۰A و کلوزایت ۳۰B دارای قابلیت نگهداری آلودگی کمتری در مقایسه با نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  بوده‌اند. مقایسه مقادیر سطح مخصوص نمونه‌های نانورس با سطح مخصوص نمونه‌های رسی کائولینیت و بنتونیت جدول (۱) و جدول (۲) نشان می‌دهد که سطح مخصوص کلیه نمونه‌های نانورس از سطح مخصوص کائولینیت و بنتونیت بیشتر است. در واقع اگرچه نمونه های کلوزایت ۱۵A، ۲۰A و ۳۰B به-

جدول (۱): مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی نمونه‌های رسی کائولینیت و بتونیت

خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی	بتونیت	کائولینیت
pH (آب:خاک؛ ۱:۱۰)	۹.۹	۸.۹۳
درصد کربنات	۸±۰.۵	۴
درصد مواد آلی	۱	۱.۳
مواد آلی اصلاح کننده	-	-
غلظت ماده اصلاح کننده	-	-
سطح مخصوص ( $m^2/kg \cdot 10^{-3}$ )	۴۱۶±۰.۵	۶۳±۰.۵
ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol / kg-soil)	۶۵.۲۳	۱۵.۶۲
چگالی ویژه ( $G_s$ )	۲.۷۹	۲.۷۵
طبقه بندی	CH	ML - CL
کانی‌های تشکیل دهنده نمونه	مونت‌موریلونیت، کلسیت، کوارتز	کائولینیت، کلسیت، کوارتز

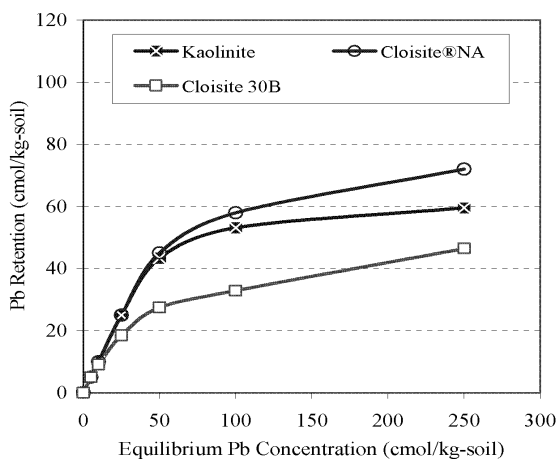
جدول (۲): مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی چهار نانورس مورد مطالعه

خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی	کلوزایت B۳۰	کلوزایت A۲۰	کلوزایت A۱۵	کلوزایت Na+
pH (آب:خاک؛ ۱:۱۰)	۹.۹۱	۹.۶۸	۸.۸	۱۰.۰۳
درصد کربنات	۰.۰	۰.۰	۰.۰	۰.۰
درصد مواد آلی	۳۰	۲۸	۴۳	۶
مواد آلی اصلاح کننده	MT2EtOH	2M2HT	2M2HT	-
غلظت ماده اصلاح کننده	۹۰ (cmol / kg-soil)	۹۵ (cmol / kg-soil)	۱۲۵ (cmol / kg-soil)	-
سطح مخصوص ( $m^2/kg \cdot 10^{-3}$ )	۷۵۴.۵±۵	۶۱۸.۵±۵	۸۳۵±۵	۵۲۴.۸±۵
ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol / kg-soil)	۱۷.۴۶	۱۹.۷۶	۱۰.۹۵	۵۱.۱۶
چگالی ویژه ( $G_s$ )	۱.۹۸	۱.۷۷	۱.۶۶	۲.۸۶
طبقه بندی	CH	CH	CH	CH
کانی‌های تشکیل دهنده نمونه	مونت‌موریلونیت	مونت‌موریلونیت	مونت‌موریلونیت	مونت‌موریلونیت

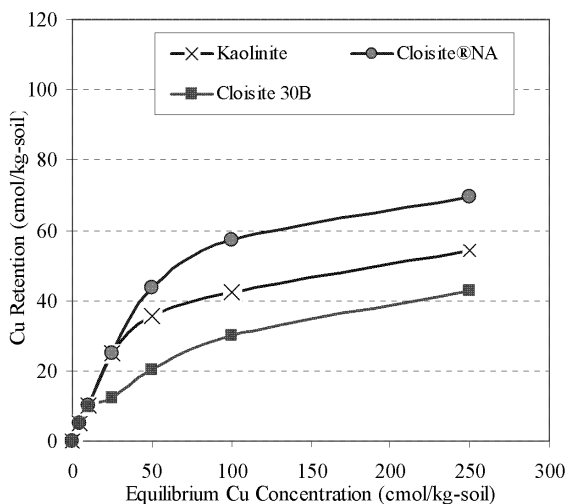


کلوزایت  $\text{Na}^+$  بوده است از این نمونه جذب کمتری نشان داده است. اما جذب آلایندگی در کائولینیت بیش از جذب آلایندگی در نانورس کلوزایت ۳۰B بوده است. وجود ۴٪ کربنات در کائولینیت، علت اصلی این تفاوت جذب در دو نمونه پیشین است. در مجموع ترتیب قابلیت نگهداری آلایندگی های فلزات سنگین توسط نمونه های مورد آزمایش عبارتند:

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



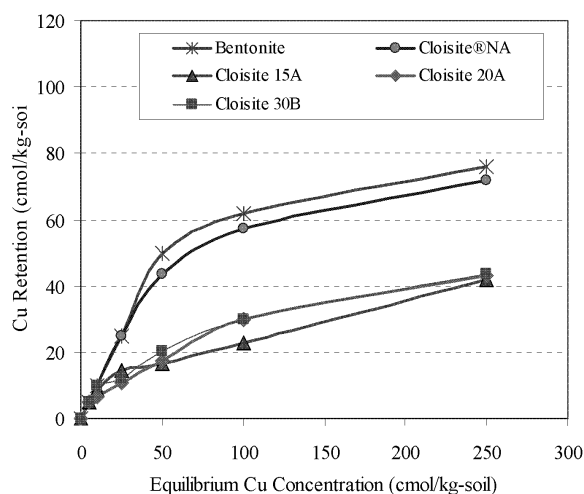
شکل (۳): بررسی میزان جذب آلایندگی فلز سنگین سرب در نمونه های کائولینیت، کلوزایت  $\text{Na}^+$  و کلوزایت ۳۰B



شکل (۴): بررسی میزان جذب آلایندگی فلز سنگین مس در نمونه های کائولینیت، کلوزایت  $\text{Na}^+$  و کلوزایت ۳۰B

به منظور امکان تفسیر بهتر نتایج ارائه شده در شکل (۲) تا شکل (۴)، ظرفیت تبادل کاتیونی، و سطح مخصوص نمونه ها دوباره در جدول (۱) ارائه و مقایسه شده است. در این جدول بر سه پارامتر درصد کربنات، ظرفیت تبادل

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۲)، با وجود آنکه سطح مخصوص نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  از سطح مخصوص کلیه نمونه های نانورس کمتر است اما ظرفیت تبادل کاتیونی این نمونه از ظرفیت تبادل کاتیونی کلیه نمونه های نانورس بیشتر بوده است. به بیان دیگر وجود ظرفیت تبادل کاتیونی در مقایسه با سطح مخصوص تأثیر بیشتری در جذب آلودگی داشته است. در عین حال نتایج شکل (۱) و شکل (۲) نشان می دهد که نمونه بنتونیت دارای درصد جذب بیشتری در مقایسه با نمونه های نانورس است. از آنجا که نمونه بنتونیت در مقایسه با نمونه نانورس از سطح مخصوص کمتری برخوردار است، این درصد بالای جذب (۳۸٪ سرب و ۳۱٫۵٪ مس) را می توان به حضور نزدیک به ۸٪ کربنات و CEC بیشتر در نمونه رسی بنتونیت نسبت داد. تفاوت ۷٪ درصدی میان جذب سرب و مس را می توان به تأثیر بیشتر کربنات موجود در بنتونیت در جذب سرب و قابلیت بیشتر نگهداری آلایندگی فلز سنگین سرب توسط نمونه ها نسبت به آلایندگی فلز سنگین مس نسبت داد (جذب انتخابی).



شکل (۲): بررسی میزان جذب آلایندگی فلز سنگین مس در چهار نمونه نانورس در مقایسه با نمونه بنتونیت

در شکل (۳) و شکل (۴) مقادیر قابلیت جذب آلودگی فلزهای سنگین سرب و مس در نمونه های نانورس در مقایسه با نمونه کائولینیت ارائه شده است. مقایسه درصد جذب نمونه های کائولینیت و نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  نشان می دهد که در دو مورد آلایندگی فلزی یاد شده، قابلیت نگهداری آلودگی در نمونه نانورس بیش از نمونه کائولینیت بوده است. نمونه کائولینیت برخلاف داشتن ۴٪ کربنات به دلیل آنکه سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی آن کوچکتر از مقادیر گفته شده در نمونه

کاتیونی (CEC) و سطح ویژه (SSA) به عنوان عوامل کنترل کننده در قابلیت نگهداری آلودگی در خاک تأکید شده است. با توجه به تجزیه و تحلیل ارائه شده قبلی در این مقاله و به استناد مقادیر جدول (۱)، وجود ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگ، نزدیک به ۸٪ کربنات و سطح مخصوص قابل توجه در نمونه بنتونیت سبب افزایش قابلیت نگهداری آلودگی در آن نسبت به دیگر نمونه ها شده است. از سوی دیگر بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۱)، نمونه کلوزایت  $Na^+$  سطح مخصوص بیشتری نسبت به نمونه بنتونیت دارد. این موضوع به واسطه تأثیر وجود ابعاد بسیار کوچک نمونه نانورس بوده که در عمل سطح قابل اندرکنش آن را به میزان قابل توجهی افزایش داده است. این نمونه ظرفیت تبادل کاتیونی تا اندازه زیادی نیز داشته است. دو مورد یاد شده سبب شده است که نمونه نانورس کلوزایت  $Na^+$  در مقایسه با کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات از قابلیت بیشتری در نگهداری آلودگی برخوردار باشد. از سوی دیگر، از مقایسه مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح مخصوص کائولینیت و نمونه نانورس کلوزایت ۳۰B می توان نتیجه گیری نمود که وجود ۴٪ کربنات در نمونه کائولینیت در عمل سبب شده است که این نمونه دارای قابلیت نگهداری آلودگی بیشتری از نانورس کلوزایت ۳۰B باشد. این در حالی است که نمونه نانورس گفته شده دارای سطح مخصوص بیش از ۱۲ برابر کائولینیت و ظرفیت تبادل کاتیونی آن نیز ۱۲٪ بیشتر از کائولینیت بوده است.

جدول (۱): مقایسه مقادیر CEC و SSA نمونه های مورد مطالعه

نمونه خاک	درصد کربنات	SSA ( $m^2/g$ )	CEC ( $cmol/kg-soil$ )
کائولینیت	۴	۶۳	۱۵.۶۲
بنتونیت	۸	۴۱۶.۵	۶۵.۲۳
کلوزایت $Na^+$	۰	۵۲۴.۸	۵۱.۱۶
کلوزایت ۱۵A	۰	۸۳۵	۱۰.۹۵
کلوزایت ۲۰A	۰	۶۱۸.۵	۱۹.۷۶
کلوزایت ۳۰B	۰	۷۵۴.۵	۱۷.۴۶

بر این اساس ترتیب تأثیر عوامل حضور کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح مخصوص در قابلیت نگهداری آلودگی خاک را می توان به شرح ذیل نتیجه گیری نمود:

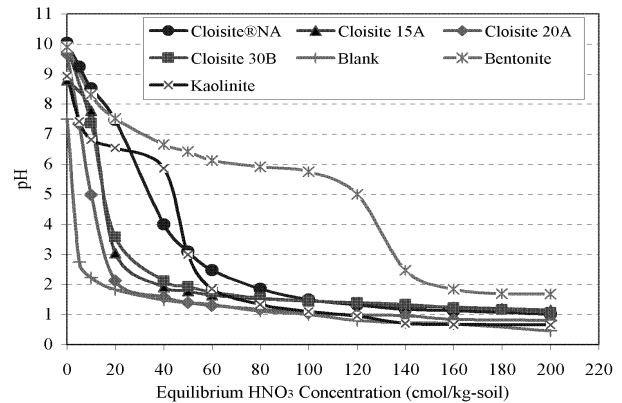
کربنات < ظرفیت تبادل کاتیونی < سطح مخصوص  
به منظور حصول اطمینان از نتایج اخذ شده از شکل (۱) تا شکل (۴)، تغییرات pH نمونه خاکهای مورد مطالعه در مقابل تغییر غلظت اسید اضافه شده به نمونه ها اندازه گیری و گزارش شد. نتایج تحقیقات محققین قبلی نشان می دهد که ارزیابی این تغییرات pH به عنوان یک معیار اساسی در ارزیابی قابلیت جذب و نگهداری آلودگی در خاک شناخته شده است [۱۹]. شکل (۵) نتایج اخذ شده از این آزمایشها را نشان می دهد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵)، نمونه بنتونیت در مقایسه با دیگر نمونه ها 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 نمونه ها به طور مناسبی با نتایج ارائه شده در شکل (۱) الی شکل (۴) انطباق دارد. به طوریکه به استثنای نمونه کائولینیت، ترتیب مقاومت در مقابل کاهش pH از ترتیب ارائه شده قبلی پیروی می کند.

علت کاهش بیشتر pH نمونه کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات در مقایسه با نمونه کلوزایت  $Na^+$  را نیز می توان به کمتر بودن pH اولیه نمونه کائولینیت در مقایسه با pH اولیه نمونه کلوزایت  $Na^+$  و مقدار کمتر ظرفیت تبادل کاتیونی این کانی رسی نسبت داد. براین اساس می توان نتیجه گیری نمود که نتایج آزمایش یاد شده برابری مناسبی با نتایج آزمایش های جذب و نگهداری داشته است.

به منظور بررسی تأثیر آلاینده سرب بر ریز ساختار نمونه های مورد مطالعه، طیف اشعه ایکس تعدادی از نمونه ها تهیه شد. شکل (۶) نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس را برای نمونه کلوزایت  $Na^+$  قبل از اندرکنش با آلودگی و نمونه نانورس حاوی غلظت  $100 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده نیترات سرب را نشان می دهد. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل با افزایش غلظت آلاینده سرب، شدت قله اصلی (مونت موریلونیت) از  $1900 \text{ Cps}$  به  $1150 \text{ Cps}$  کاهش یافته است. همچنین قله دوم مونت موریلونیت دچار کاهش معنی داری شده است. این موضوع تایید کننده این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه ها شده که در نتیجه آن شدت قله اصلی و قله دوم کانی کاهش یافته است. قابل توجه است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تغییر موقعیت قله ها نشده است.

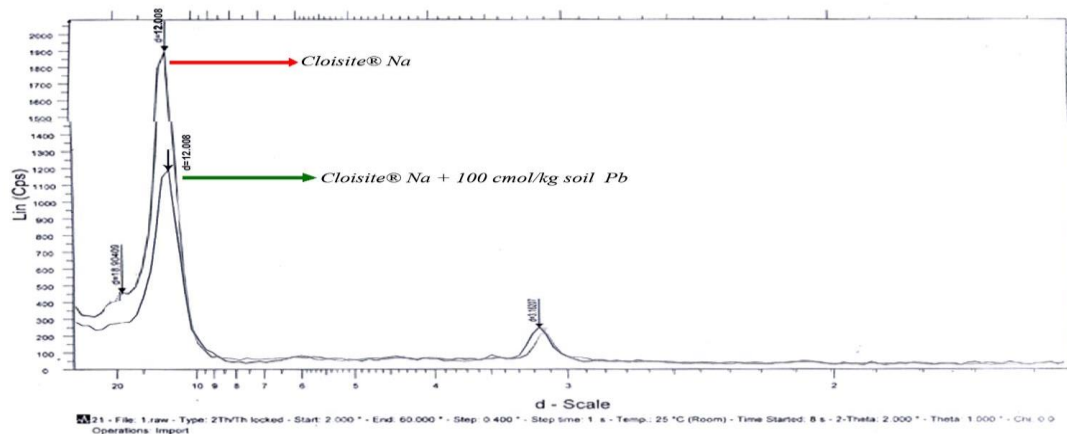
پیک اصلی در کلیه نمونه‌های کلوزایت کاهش یافته است. به طوری که کمترین کاهش پیک اصلی در مورد کلوزایت ۱۵A بود (۲۰۰Cps) که کمترین میزان جذب فلز سنگین نیز در این نمونه دیده شده بود. با بررسی پراش اشعه ایکس نمونه‌های نانورس کلوزایت ۲۰A و کلوزایت ۳۰B، دیده شد که شدت پیک اصلی کلوزایت ۳۰B نسبت به کلوزایت ۲۰A کاهش بیشتری را داشته است. این در حالی است که میزان جذب فلز سنگین سرب در نمونه کلوزایت ۳۰B بیش از میزان جذب نمونه‌های کلوزایت ۱۵A و ۲۰A بوده است. از این رو میزان شدت کاهش قله‌ها با نتایج ارائه شده در خصوص میزان جذب و نگهداری آلاینده توسط نمونه‌ها که در بخش قبلی مقاله مورد بحث قرار گرفت برابری مناسبی داشته است.

قابل ذکر است بر اساس نتایج آزمایشات اشعه ایکس، در چهار نمونه نانورس صنعتی افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تغییر موقعیت قله‌ها نشده است و تنها بر روی شدت قله تأثیر گذاشته است.

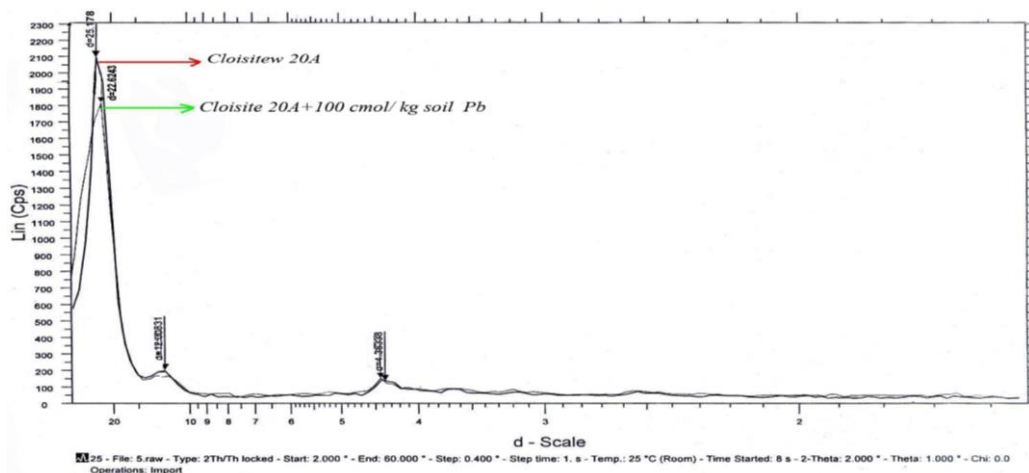


شکل (۵): مقایسه میزان ظرفیت بافرینگ در چهار نمونه نانورس و کانی‌های رسی بنتونیت و کائولینیت

به منظور مقایسه تأثیر حضور آلاینده فلز سنگین بر ریزساختار دیگر نمونه‌های نانورس، پراش اشعه ایکس دیگر نمونه‌های نانورس نیز قبل و بعد از اندرکنش با آلودگی تهیه شد. به عنوان نمونه نتایج آزمایش تعیین پراش اشعه ایکس کلوزایت ۲۰A در شکل (۶) ارائه شده است. بر اساس این نتایج دیده می‌شود که با افزایش غلظت آلاینده در سیال منفذی، شدت



شکل (۶): تغییرات شدت و موقعیت پیک در نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup> ناشی از افزایش غلظت آلاینده سرب



شکل (۷): تغییرات شدت و موقعیت پیک در نانورس کلوزایت ۲۰A ناشی از افزایش غلظت آلاینده سرب

## ۴- نتیجه گیری

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در این مقاله، نتایج قابل استخراج عبارتند از:

الف- اگرچه نمونه های نانورس به علت داشتن سطح مخصوص بیشتر، قابلیت نگهداری آلودگی بیشتری دارند لیکن وجود درصد های کربنات تا ۴٪ می تواند مقدار نگهداری آلودگی توسط خاک را به میزان قابل توجهی افزایش دهد. کائولینیت با داشتن ۴٪ کربنات از نمونه های کلوزایت B۳۰، کلوزایت A۲۰ و کلوزایت A۱۵ قابلیت نگهداری آلودگی بیشتری داشته است.

ب- در تهیه نانورس اگر بتوان این هدف را به گونه ای انجام داد که ظرفیت تبادل کاتیونی کاهش نیابد آنگاه زیاد شدن سطح مخصوص خاک در نمونه تهیه شده می تواند قابلیت

## ۶- مراجع

نگهداری آلودگی خاک را افزایش دهد. این موضوع نیاز استفاده از روش های فیزیکی برای تهیه نانورس را ایجاب می کند.  
ج- در نمونه های بنتونیت، کائولینیت و چهار نانورس مورد مطالعه، ترتیب نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب و مس به صورت ذیل بوده است:

Bentonite > Cloisite@Na<sup>+</sup> > Kaolinite > Cloisite@30B > Cloisite@20A > Cloisite@15A

## ۵- تقدیر و تشکر

موفین این مقاله بر خود لازم می دانند از حوزه پژوهشی دانشگاه بوعلی سینا برای تهیه بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر نمایند. همچنین موفین این مقاله از حمایت "ستاد ویژه توسعه فناوری نانو" که با حمایت مالی امکان انجام مناسب تر و عمیق تر این تحقیق را فراهم آورد تشکر می نمایند.

- Lines, M. G.; "Nanomaterials for practical functional uses", Journal of Alloys and Compounds 449, pp: 242–245, 2008. [۱۲]
- Papp, S.; Dékány, I.; "Stabilization of palladium nanoparticles by polymers and layer silicates", Colloid Polym. Sci., 281, 727, 2003. [۱۳]
- Plassard, F.; Winiarski, T.; Petit-Ramel, M.; "Retention and Distribution of Three Heavy Metals in a Carbonated Soil", Comparison Between Batch and Unsaturated Column Studies, J. of Contaminant Hydrology, 42, 99-111, 2000. [۱۴]
- Sevim, I. F.; Güner, G.; "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", Progress in Organic Coatings. Vol. 54, 1, 28-33, 2005. [۱۵]
- Wilson, M.; Kannangara, K.; Smith, G.; Simmons, M.; "NANOTECHNOLOGY Basic Science and Emerging Technologies", University of New South Wales Press Ltd. ; pp.263, 2002. [۱۶]
- Yarlagadda, P.S.; Matsumoto, M.R.; Van Benschoten, J.E.; Kathuria A.; "Characteristics of HMs in contaminated soils", Jour. of Environ. Eng., ASCE, Vol. 121, No. 4, pp.276–286, 1995. [۱۷]
- Yong, R.N.; Phadangchewit, Y.; "pH Influence on Selectivity and Retention of Heavy Metals in Some Clay Soils", Can. Geotech. J., 30, 821-833, 1993. [۱۸]
- Yong, R.N.; "Geoenvironmental Engineering, Contaminated Soils, Pollutant Fate and Mitigation", CRC Press, Boca Raton, 2001. [۱۹]
- Yong, R.N.; Warkentin, B.P.; Phadangchewit, Y.; Galvez, R.; "Buffer Capacity and Lead Retention in Some Clay Minerals", Water, Air, Soil, Pollut, J., 53, 53-67, 1990. [۲۰]
- American Society for Testing and Materials, ASTM, ASTM Standards, P.A., Philadelphia, Vol. 4.08, 1992. [۱]
- Chang, J. H.; and An Y. U.; J. Polym. Sci., Part B 40, p. 670, 2002. [۲]
- Eltantawy; Arnold, I.N.; "Reappraisal of EGME method for SSA estimation of clays", Soil Sci. 24, pp. 232–238, 1973. [۳]
- EPA.; Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environ. Research Laboratory, EPA-625/1-83-016, U.S., 1983. [۴]
- Glen. E. F.; Guozhong. C.; "Environmental Applications of Nanomaterials Synthesis, Sorbents and Sensors", Imperial College Press, pp. 507, 2007. [۵]
- Griffin, R.A.; Shimp, N.F.; Steele, J.D.; Ruch, R.R.; White, W.A.; Hughes, G.M.; "Attenuation of Pollutants in Municipal Leachate by Passage through Clay", Environ. Sci. Technol., 10, 1262-1268, 1976. [۶]
- Handershot, W. H.; Duquette, M.; "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Sci. Soc. Am. J. 50, pp. 605–608, 1986. [۷]
- Hesse, P. R.; "A textbook of soil chemical analysis", 519p, 1971. [۸]
- Kónya1, J.; Nagy, N. M.; Földvári, M.; "The Formation and Production of Nano and Micro Particles on Clays under Environmental-Like Conditions", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 79, 537–543, 2005. [۹]
- Krishna B. G.; Gupta, S. S.; "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, 2008. [۱۰]
- Lines, M. G.; "Nanomaterials for practical functional uses", Focus on Powder Coatings, Volume 2008, Issue 2, pp. 1-3, 2008. [۱۱]

## ۷- زیر نویس ها

<sup>1</sup> Cloisite

<sup>2</sup> SSA

<sup>3</sup> CEC