

## تأثیر حرارت و نوع کاتیون لایه آب دوگانه رس بر جذب فلز آلاینده مس

وحیدرضا اوحدی\*<sup>۱</sup>، علی‌رضا وجدانی وحید<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استاد گروه عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا و استاد وابسته دانشکده مهندسی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

<sup>۲</sup> کارشناس ارشد عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

دریافت: ۱۴۰۱/۲/۳، بازنگری: ۱۴۰۱/۹/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۳، نشر آنلاین: ۱۴۰۱/۱۰/۳

### چکیده

در زمینه تأثیر حرارت و نوع کاتیون لایه آب دوگانه رس بر جذب فلزات سنگین، تحقیقات محدودی صورت گرفته است. هدف اصلی این پژوهش، تعیین تأثیر حرارت و کاتیون لایه آب دوگانه بر جذب یون مس در بنتونیت (Bentonite) است. ابتدا نمونه‌های بنتونیت تحت حرارت‌های ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و سپس فلز سنگین مس در غلظت‌های ۱۰ الی ۲۰۰ cmol/kg-soil، به بنتونیت اضافه شده و رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه‌ها مطالعه شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش حرارت تا پیش از دمای دی‌هیدروکسیلاسیون (Dehydroxylation)، بر نگهداشت یون مس توسط بنتونیت، اثر قابل توجهی نداشته و سپس جذب و نگهداشت مس به دلیل تخریب ساختمان رس کاهش می‌یابد و در دمای ۱۰۰۰ درجه ناچیز می‌شود. کلسیم-بنتونیت (Calcium Bentonite) در برابر تغییرات حرارت در مقایسه با سدیم-بنتونیت (Sodium Bentonite) پایدارتر است. نتایج تحقیق حاضر بیانگر اهمیت حضور کربنات کلسیم در حفظ ظرفیت بافرینگ (Buffering Capacity) خاک‌هایی است که دماهای بزرگ‌تر از ۶۰۰ درجه را تجربه می‌کنند.

**کلیدواژه‌ها:** رس، حرارت، آلاینده فلز سنگین، کاتیون لایه آب دوگانه، دی‌هیدروکسیلاسیون.

### ۱- مقدمه

دفن زباله صنعتی و رادیواکتیو استفاده شود (Haydn و Murray، ۲۰۰۶؛ Yong و همکاران، ۲۰۱۹).

از سوی دیگر خاک‌های رسی به دلایل مختلف در معرض حرارت قرار می‌گیرند. این موضوع سبب ایجاد تغییرات در رفتار مهندسی خاک می‌شود. استفاده از رس به عنوان مصالح ساختمانی و استفاده از بنتونیت به عنوان پوشش محافظ در مراکز دفن زباله، به‌ویژه زباله‌های هسته‌ای، از جمله مواردی است که خاک در معرض حرارت‌های متوسط تا زیاد قرار می‌گیرد (Tan و همکاران، ۲۰۱۴). بسیاری از محققان، دفن زباله‌های هسته‌ای و تأثیر حرارت ناشی از آن‌ها را بر رفتار و کارایی خاک‌های رسی مورد تحلیل و بررسی قرار داده‌اند (Gu و همکاران، ۲۰۰۱؛ Yoon و همکاران، ۲۰۱۹). نتایج تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که حرارت باعث ایجاد تغییرات قابل توجهی در ویژگی‌های بنتونیت، نظیر تغییر در اندازه ذرات، ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح مخصوص، خصوصیات خمیری، چسبندگی، تورم و نفوذپذیری می‌شود.

در مراکز دفن زباله به‌طور گسترده از خاک‌های رسی به‌علت ضریب نفوذپذیری کم و قابلیت جذب آلاینده استفاده می‌شود تا از آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی، به‌علت نشت شیرابه‌های حاوی فلزات سنگین جلوگیری شود (Abollino و همکاران، ۲۰۰۳؛ Zhan و همکاران، ۲۰۲۲). استفاده از سدیم-مونت موریلونیت و کلسیم-مونت موریلونیت، در مراکز دفن مهندسی زباله صنعتی و زباله رادیواکتیو توصیه شده است. استفاده از بنتونیت به‌علت داشتن درصد قابل توجهی از کانی اسمکتیت<sup>۱</sup> در مراکز دفن زباله هسته‌ای متداول است (Yong و همکاران، ۲۰۰۹). بر این اساس لازم است تأثیر تغییر نوع کاتیون لایه آب دوگانه بر نگهداری فلز سنگین توسط بنتونیت از جنبه‌های مختلف مورد مطالعه قرار گیرد تا خاکی با بیشترین بازدهی و کارایی در مراکز

1. Smectite

\*نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۹۱۲۱۰۷۲۰۴۲

آدرس ایمیل: vahidouhadi@yahoo.ca (و. ر. اوحدی)، alireza.vejdaniyahid@gmail.com (ع. وجدانی وحید).

خاک‌های رسی با دامنه خمیری زیاد، نظیر بنتونیت است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مشخصات نمونه‌های خاک

بنتونیت مورد استفاده در این تحقیق از نوع سدیم- بنتونیت بوده و از شرکت تجاری ایران باریت تهیه شده است. از این خاک برای تهیه نمونه کلسیم- بنتونیت استفاده شده است. برای ساخت نمونه‌های همیونیک کلسیم- بنتونیت، ابتدا ۴ برابر  $CaCl_2$  خاک بنتونیت، نمک کلسیم کلرید دوآبه با فرمول شیمیایی  $(CaCl_2 \cdot 2H_2O)$  داخل آب مقطر ریخته شده و پس از حل شدن نمک در آب، در نسبت ۱:۲۰ خاک-الکترولیت، به بنتونیت اضافه شده است. بطری‌های حاوی سوسپانسیون خاک به مدت ۲ ساعت بر دستگاه لرزاننده الکتریکی قرار داده شده، سپس ۲۴ ساعت برای رسیدن به تعادل نگهداری شده‌اند. به منظور حصول اطمینان از تبادل کاتیونی، این فرایند در مدت ۹۶ ساعت تکرار شده است (فرایند حصول تعادل نمونه سوسپانسیون). سپس به منظور خارج نمودن تمامی یون‌های اضافی سوسپانسیون، با افزودن آب مقطر به بخش جامد خاک و هم زدن به مدت ۲ ساعت و سپس ۲۴ ساعت نگهداری برای رسیدن به تعادل، نمونه‌ها چندین بار آبشویی شدند. تعداد دفعات آبشویی هر نمونه، تا زمان رسیدن هدایت الکتریکی محلول خروجی به کمتر از  $200 \mu S/cm$  ادامه داده شد. این سطح از هدایت الکتریکی بیانگر خارج شدن الکترولیت‌های اضافی از سوسپانسیون خاک است (Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۰). مشخصات فیزیکی خاک‌های سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت شامل حدود اثر برگ،  $G_s$  و همچنین pH سوسپانسیون نمونه‌ها، با نسبت ۱:۲۰ خاک-الکترولیت بر طبق استاندارد ASTM تعیین شد. اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها، با استفاده از روش باریم کلرید (Hendershot و Duquette، ۱۹۸۶) صورت گرفت. همچنین اندازه‌گیری سطح مخصوص<sup>۴</sup> خاک‌ها، با استفاده از روش اتیلن گلیکول منواتیل اتر<sup>۵</sup> انجام شده است (Eltantaway و Arnold، ۱۹۷۳). درصد کربنات نمونه‌ها بر اساس روش تیتراسیون اندازه‌گیری شده است (Hess، ۱۹۷۲). جداول (۱) و (۲) به ترتیب برخی مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک سدیم- بنتونیت و خاک کلسیم- بنتونیت را نشان می‌دهند. برای تهیه پراش اشعه ایکس، از نمونه‌های پودر شده عبوری از الک ۲۰۰ استفاده شده است (Santana و همکاران، ۲۰۱۴). بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس و دانه‌بندی، نمونه بنتونیت مورد مطالعه حاوی ۷۶٪ مونت‌موریلونیت است. همچنین نتایج جداول (۱) و (۲) نشان می‌دهد که، نمونه‌های سدیم- بنتونیت و کلسیم-

خروج آب و تشکیل کانی‌های جدید از واکنش‌های اصلی ناشی از اعمال حرارت به خاک‌های رسی است (Wang و همکاران، ۱۹۹۰؛ El-Wardi و همکاران، ۲۰۲۲).

خروج آب از خاک شامل دو مرحله است که در مرحله اول فرآیند دی‌هیدراسیون اتفاق افتاده و مرحله دوم، خروج آب ناشی از فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون است (Lin و همکاران، ۲۰۲۲). همچنین کانی‌های رسی در اثر اعمال حرارت‌های زیاد تجزیه شده و سپس در اثر تبلور مجدد، ساختمان کریستالی جدیدی را تشکیل می‌دهند. به‌طور کلی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد دی‌هیدراسیون سبب کاهش رطوبت شده و بعد از آن از دمای حدود ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، دی‌هیدروکسیلاسیون آغاز شده و در نهایت در دماهای بزرگ‌تر از ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، تغییر فاز و در نتیجه تغییر ساختمان کانی‌های رسی موجود در خاک حاصل می‌شود (Bayram و همکاران، ۲۰۱۰؛ Novikau و Lujanene، ۲۰۲۲). در نتیجه آن، سیلیکات‌های کریستالی جدیدی در دمای ۸۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه تشکیل می‌شوند. همچنین در حرارت‌های بیش از ۱۰۰۰ درجه، این سیلیکات‌های جدید تبدیل به مواد آمورف<sup>۲</sup> و شیشه‌ای شکل شده و با افزایش حرارت‌های بیشتر به خاک، ذوب می‌شوند (Heller-Kallai، ۲۰۰۶).

دی‌هیدراسیون، واکنشی تقریباً برگشت پذیر است و از جذب آب و هیدراته شدن مجدد کاتیون‌ها، در دمای پایین برگشت پذیری حاصل می‌شود. ولی دی‌هیدروکسیلاسیون، حذف و خروج یون هیدروکسیل از ساختمان کریستالی کانی‌های رسی به شکل آب است. هیدروکسیل یا آب کریستالی، واحدهای OH هستند که در اثر حرارت، اکسید شده و به شکل آب از ساختمان رس خارج می‌شوند (Lang و همکاران، ۲۰۱۷).

دی‌هیدروکسیلاسیون در نتیجه واکنش بین دو هیدروکسیل موجود در اکتاهدرال، طبق معادله (۱) رخ می‌دهد (Emmerich و همکاران، ۱۹۹۹):



تحقیقات وسیعی در مورد اثر حرارت بر رفتار رس‌ها، تأثیر کاتیون لایه آب دوگانه بر رفتار خاک و نیز اندرکنش کانی‌های رسی و آلاینده‌های فلز سنگین به‌طور مجزا، انجام شده است. با این وجود در زمینه تأثیر حرارت بر نگهداری آلاینده فلز سنگین توسط بنتونیت، تحقیقات محدودی صورت گرفته است. بر این اساس مهم‌ترین هدف این پژوهش، تعیین تأثیر توأم حرارت و نوع کاتیون لایه آب دوگانه رس، بر جذب آلاینده‌های فلز سنگین در

4. Specific surface Area (SSA)  
5. EGME

2. Amorphous  
3. Cation Exchange Capacity

نمونه‌های حرارت دیده اضافه شد. برای تهیه خاک‌های آلوده، محلول نیترات مس آبدار  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، با نام تجاری مرک<sup>۷</sup> آلمان در غلظت‌های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک به نمونه‌های بنتونیت اضافه شد. به‌منظور حصول شرایط تعادل، مراحل قراردادن بطری‌های حاوی نمونه بر لرزاننده الکتریکی در طول ۹۶ ساعت مطابق شرایط تهیه نمونه‌های کلسیم-بنتونیت انجام شد.

## ۲-۲- آزمایش‌های انجام شده

به‌منظور انجام آزمایش حدود اتربرگ، ابتدا محلول نیترات مس آبدار  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  در غلظت‌های تعیین شده آماده شد. سپس سوسپانسیونی از خاک-الکترولیت با نسبت ۱:۲۰ خاک-الکترولیت و از طریق مخلوط کردن ۵۰ گرم خاک مورد نظر و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر محلول، در ظروف پلاستیکی در بسته تهیه شد. برای حصول اطمینان از واکنش کامل خاک و محلول، سوسپانسیون مورد نظر در بطری‌های آزمایشگاهی تحت فرایند حصول تعادل نمونه سوسپانسیون قرار گرفتند. این فرایند برای اطمینان از جایگزینی کامل کاتیون‌ها در ۹۶ ساعت (۴ بار) تکرار شد. آزمایش حد روانی توسط دستگاه کاساگرانده<sup>۸</sup> و بر اساس استاندارد ASTM D4318 انجام شد و حد روانی نمونه‌های غیرپلاستیک<sup>۹</sup>، توسط آزمایش نفوذ مخروط و بر اساس استاندارد BS-1377-2-1990 (3-4) انجام شده است.

آزمایش pH در نسبت ۲۰:۱ خاک-الکترولیت انجام شده است. به این منظور، ابتدا ۲ گرم از خاک مورد نظر را با دقت ۰/۰۰۰۱، توزین و در داخل تیوب‌های سانتیفریوژ با درپوش‌های پیچی ریخته، سپس ۴۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت مشخص، به خاک اضافه شد. برای حصول اطمینان از واکنش کامل خاک و محلول، سوسپانسیون مورد نظر تحت فرایند حصول تعادل نمونه سوسپانسیون قرار گرفت. درنهایت pH نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM D4972 و با استفاده از دستگاه pH متر مدل HANNA-Hi 9321، اندازه‌گیری شد. پس از اندازه‌گیری pH نمونه‌های ساخته شده، از طریق سانتیفریوژ کردن، با سرعت ۳۶۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه، فاز مایع از فاز جامد جدا شد. سپس فاز مایع نمونه‌ها را از کاغذ صافی (42 Whatman) عبور داده تا محلول به‌دست آمده کاملاً صاف و زلال شود. مقادیر یون فلز سنگین مس موجود در فاز مایع حاصل، از طریق طیف‌سنج جذب اتمی<sup>۱۰</sup>، به‌وسیله دستگاه جذب اتمی مدل (GBC 932 AB PLUS) اندازه‌گیری شد. همچنین به‌منظور مطالعه تأثیر حرارت بر تغییرات درصد کربنات بنتونیت، درصد کربنات نمونه‌های سدیم-بنتونیت

بنتونیت دارای ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح مخصوص نسبتاً مشابهی هستند.

## جدول ۱- برخی از خصوصیات نمونه سدیم‌بنتونیت

مقدار	خصوصیات
۹/۹	pH (۱:۲۰ خاک-آب)
۵۷	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol/kg soil)
۴۸۶	سطح مخصوص (m <sup>2</sup> /g)
۳۳۵	حد روانی %
۴۲	حد خمیری %
۲۹۳	دامنه خمیری %
۱۰	کربنات %
CH	طبقه‌بندی خاک
مونت موریلونیت، کوارتز، کربنات	کانی‌های موجود در نمونه

## جدول ۲- برخی از خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه کلسیم بنتونیت

مقدار	خصوصیات
۸/۸	pH (۱:۲۰ خاک - آب)
۵۷	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol/kg soil)
۴۸۴	سطح مخصوص (m <sup>2</sup> /g)
۱۲۶	حد روانی %
۳۴	حد خمیری %
۹۲	دامنه خمیری %
۱۰	کربنات %
CH	طبقه‌بندی خاک
مونت موریلونیت، کوارتز، کربنات	کانی‌های موجود در نمونه

برای آماده‌سازی نمونه‌های حرارت دیده، نمونه‌های مختلف خاک سدیم-بنتونیت با استفاده از کوره ساخت شرکت کربولیت<sup>۶</sup> در معرض حرارت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. همچنین نمونه‌های مختلف خاک کلسیم-بنتونیت، در معرض حرارت‌های ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. با شروع کار کوره، حرارت با نرخ ۳ درجه بر دقیقه افزایش یافته و پس از رسیدن به دمای مورد نظر، به‌مدت دو ساعت در این دماها باقی‌ماند. پس از آن کوره خاموش شده و خاک درون کوره در بسته، به‌تدریج خنک شد. برای مدل کردن شرایط مراکز دفن زباله، بعد از حرارت دادن به خاک‌های مورد نظر، آلاینده فلز مس به نمونه‌های موجود در دمای محیط (دمای ۲۵ درجه) و

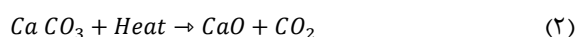
9. Non-Plastic  
10. AAS

6. Carbolite Furnace ELF Model  
7. Merck  
8. Casagrande

لایه آب دوگانه و کاهش حد روانی نمونه‌های سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت را در پی دارد. در دماهای بزرگتر از ۴۰۰ درجه، حذف آب جذبی پولک‌های رسی با شکل‌گیری بیشتر پیوند الکتروشیمیایی، ذرات بزرگ‌تری را تشکیل می‌دهند که تغییر فوق برگشت‌ناپذیر برگشت‌ناپذیر است (Wang و همکاران ۲۰۰۸؛ Yilmaz، ۲۰۱۱؛ Lin و همکاران، ۲۰۲۲).

همان‌گونه که قبلاً اشاره شد در دمای حدود ۸۰۰ درجه، تکمیل قابل توجهی در فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون، صورت می‌گیرد. در تأیید موارد فوق، نتایج ارائه شده در شکل (۱) حاکی از آن است که در دمای ۸۰۰ درجه، حد روانی سدیم- بنتونیت از مقدار ۳۳۵٪ در دمای ۲۵ درجه به مقدار ۶۷٪ رسیده است. ضمن آن که در این محدوده دمایی، حد روانی کلسیم- بنتونیت نیز از مقدار ۱۲۶٪ در دمای ۲۵ درجه به مقدار ۵۰٪ در دمای ۸۰۰ درجه رسیده است. در واقع می‌توان نتیجه‌گیری نمود که تکمیل نسبی فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون سبب شده است که مقدار حد روانی دو نمونه به مقدار قابل توجهی کم شده است. نزدیک شدن مقدار حد روانی دو نمونه با افزایش دمای نمونه سدیم- بنتونیت در دماهای حدود ۶۰۰ درجه حاکی از آن است که حضور سدیم- بنتونیت به لحاظ اثر کاتیون لایه آب دوگانه سبب تأخیر قابل توجه در خروج آب لایه جذبی شده است. با این وجود نتایج ارائه شده در شکل (۱) نشان می‌دهد که در تغییرات دمایی از ۲۵ تا ۸۰۰ درجه، دامنه تغییرات حد روانی نمونه کلسیم- بنتونیت کمتر بوده و به بیان دیگر، نمونه خاک کلسیم- بنتونیت در برابر تغییرات حرارت پایدارتر است. این نتیجه‌گیری با یافته‌های دیگر محققین انطباق مناسبی دارد (Emmerich و همکاران، ۲۰۱۵؛ Lang و همکاران، ۲۰۱۷).

جدول (۳) اثر حرارت و نوع کاتیون لایه آب دوگانه را بر تغییرات درصد کرنات بنتونیت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با تغییر در نوع کاتیون لایه آب دوگانه، درصد کرنات (کلسیت) بنتونیت تغییر نکرده ولی با افزایش حرارت، درصد کرنات خاک کاهش می‌یابد. با افزایش حرارت اعمالی به بنتونیت، درصد کرنات آن به‌صورت تدریجی کاهش یافته و در دمای ۸۰۰ درجه، به ۵۰٪ مقدار اولیه خود در دمای ۲۵ درجه رسیده است. در حرارت بیشتر، کرنات کلسیم در دمایی حدود ۸۳۰ تا ۸۷۰ درجه به‌مقدار قابل توجهی تجزیه می‌شود که در نتیجه آن مطابق با معادله (۲) به دی‌اکسید کربن و اکسید کلسیم تبدیل می‌شود (Cultrone و همکاران، ۲۰۰۱؛ Lin و همکاران، ۲۰۲۲):

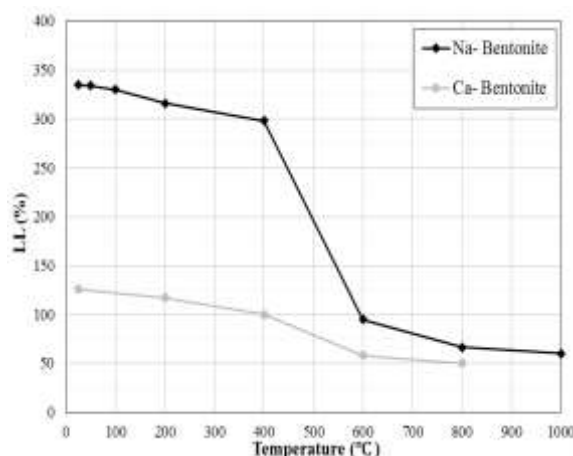


و کلسیم- بنتونیت در دماهای ۲۵، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، از روش تیتراسیون (Hesse، ۱۹۷۲) اندازه‌گیری شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اثر حرارت و نوع کاتیون لایه آب دوگانه بر حدود اثربرگ رس بنتونیتی

شکل (۱) اثر اعمال حرارت و تغییر خصوصیات آب منفذی را بر حد روانی نمونه‌های رسی سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در شرایط طبیعی و بدون اعمال حرارت، با تغییر در نوع کاتیون لایه آب دوگانه، حد روانی کلسیم- بنتونیت نسبت به حد روانی سدیم- بنتونیت به مقدار حدود ۶۵٪ کاهش یافته است.



شکل ۱- منحنی تغییرات حد روانی نمونه‌های رس با تغییر کاتیون لایه آب دوگانه و افزایش حرارت

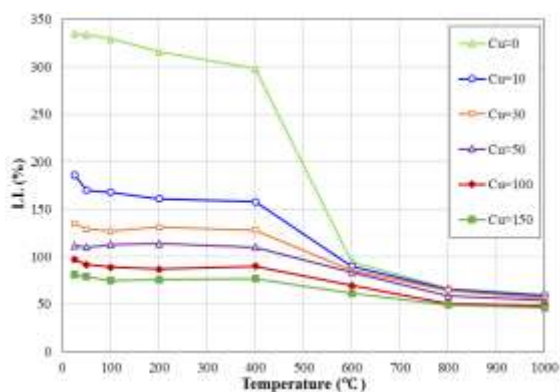
با افزایش غلظت کاتیون  $Ca^{2+}$  در سیال حفره‌ای خاک، انجام تبادل کاتیونی و تشکیل خاک همیونیک کلسیم- بنتونیت، میزان آب نگهداری شده در لایه آب دوگانه نمونه کلسیم- بنتونیت به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. این مورد منجر به کاهش حد روانی و دامنه خمیری نمونه کلسیم- بنتونیت می‌شود. در نتیجه این فرایند، مقدار شکل‌پذیری نمونه خاک و تمایل به جذب آب نیز نسبت به نمونه سدیم- بنتونیت کاهش قابل توجه می‌یابد (Soga و Mitchell، ۲۰۰۵؛ Huang و Chen، ۲۰۱۳).

این مکانیزم یکی از عوامل کنترل‌کننده اصلی بر تفاوت حد روانی نمونه‌های کلسیم- بنتونیت در مقایسه با نمونه سدیم- بنتونیت در دمای محیط است. در ادامه با افزایش حرارت تا دمای ۴۰۰ درجه، و تکمیل دی‌هیدراسیون، در واقع از یک‌سو غلظت کاتیون‌ها در لایه آب دوگانه افزایش می‌یابد که فشردگی بیشتر

جدول ۳- تغییرات درصد کربنات در سدیم- بنتونیت و

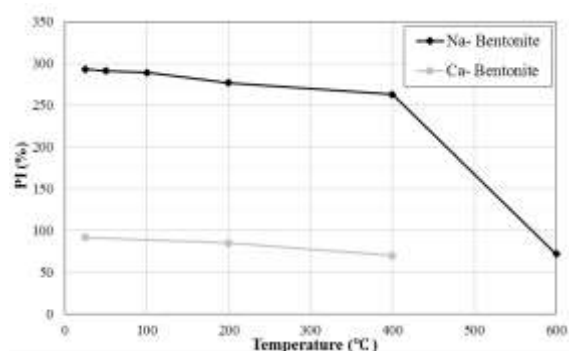
کلسیم- بنتونیت تحت اثر حرارت		
دما (سانتی‌گراد)	سدیم بنتونیت	کلسیم بنتونیت
۲۵	۱۰	۱۰
۴۰۰	۹	۹
۶۰۰	۸	۸
۸۰۰	۵	۵
۱۰۰۰	۱/۵	۱/۵

درجه، تغییرات حد روانی نمونه‌هایی که در اندرکنش با آلایندہ مس در غلظت‌های ثابت و مختلف هستند کم بوده و با شیب بسیار کمی کاهش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که در بازه دمایی ۲۵ تا ۴۰۰ درجه، تأثیر فلز سنگین مس بر تغییرات حد روانی سدیم- بنتونیت بسیار بیشتر از اثر حرارت است. در بازه دمایی ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه، حرارت نسبت به فلز سنگین مس، اثرگذاری بیشتری بر حد روانی سدیم- بنتونیت داشته و در نتیجه با افزایش حرارت، حد روانی خاک با شیب بزرگ‌تری کاهش یافته و تغییرات حد روانی نمونه‌ها در دماهای مختلف تقریباً مستقل از تغییرات غلظت آلایندہ فلز سنگین بوده است. در مقابل، شکل (۴) بیان‌کننده حد روانی کلسیم- بنتونیت در حضور حرارت و فلز سنگین مس است. برای نمونه‌های کلسیم- بنتونیت عمل‌آوری شده در دمای ۲۵ تا ۴۰۰ درجه و سپس قرار گرفته در معرض غلظت‌های مختلف آلایندہ فلز سنگین، حرارت و آلایندہ فلز سنگین بر حد روانی کلسیم- بنتونیت اثرگذار بوده و حد روانی کاهش یافته است. در بازه دمایی ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه و بر خلاف حرارت اعمال شده تا دمای ۴۰۰ درجه، تغییرات حد روانی کلسیم- بنتونیت به مانند سدیم- بنتونیت، وابسته به حرارت بوده و در نتیجه، حرارت نسبت به فلز سنگین مس، اثرگذاری بیشتری بر حد روانی کلسیم- بنتونیت داشته است. در این نمونه‌ها نیز در هر دمای انتخابی، تغییرات حد روانی نمونه‌ها تقریباً مستقل از تغییرات غلظت آلایندہ فلز سنگین بوده است. مقایسه دو سری نمودارهای ارائه شده در شکل‌های (۳) و (۴) نشان می‌دهد که در شرایط دمایی نظیر، با تکمیل شدن فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون، حد روانی نمونه‌های سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت در کلیه غلظت‌ها به سمت مقدار ثابت و مشابهی میل می‌کند. در واقع در مراحل تکمیل فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون، نوع کاتیون لایه آب دوگانه تأثیری در خصوصیات خمیری خاک نداشته است. لازم به تأکید است که بخش قابل توجه فرایند دی‌هیدراکسیلاسیون در فاصله دمایی ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه صورت می‌گیرد (Bayram و همکاران، ۲۰۱۰؛ Novikau و Lujanieni، ۲۰۲۲).



شکل ۳- منحنی تغییرات حد روانی سدیم- بنتونیت

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲)، در نمونه‌های سدیم بنتونیت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش قابل توجه ۷۵ درصدی در دامنه خمیری (قابلیت نگهداری آب نمونه) رخ می‌دهد. علت این کاهش در نگهداری آب به دو عامل قابل تعمیم است. الف) حذف آب جذبی و پیشرفت فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون در دمای ۶۰۰ درجه و ب) تبدیل بخشی از کربنات به اکسید کلسیم در فرایند حرارت دهی و تبدیل آن به آهک شکفته در فرایند آزمایش تعیین حد روانی. از آنجا که بر اساس نتایج جدول (۳) در نمونه‌های حرارت داده شده در دمای ۲۵ تا ۴۰۰ درجه و ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه، در هر بازه دمایی، کربنات موجود در نمونه صرفاً ۱٪ کاهش یافته است لذا کاهش ۷۵ درصدی حد روانی در بازه دمایی ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه را نمی‌توان به کاهش ۱٪ کربنات کلسیم و تبدیل آن به آهک شکفته در فرایند آزمایش حد روانی نسبت داد. این نتیجه‌گیری با نتایج تحقیقات قبلی نیز انطباق مناسبی دارد (Ouhadi و همکاران، ۲۰۲۰). براین اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که علت اصلی کاهش ۷۵ درصدی حد روانی نمونه‌های بنتونیت عمل‌آوری شده تا دمای ۶۰۰ درجه ناشی از خروج آب جذبی و پیشرفت واکنش‌های دی‌هیدروکسیلاسیون بوده است.



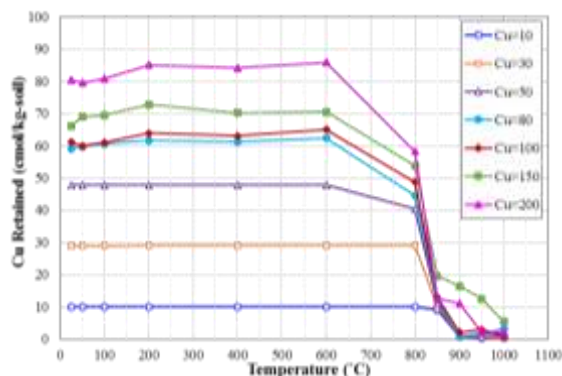
شکل ۲- منحنی تغییرات شاخص خمیری نمونه‌های رس با تغییر کاتیون لایه آب دوگانه و افزایش حرارت

در شکل (۳)، تغییرات حد روانی نمونه سدیم- بنتونیت در حضور حرارت و آلایندہ فلز سنگین مس نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش حرارت تا دمای ۴۰۰

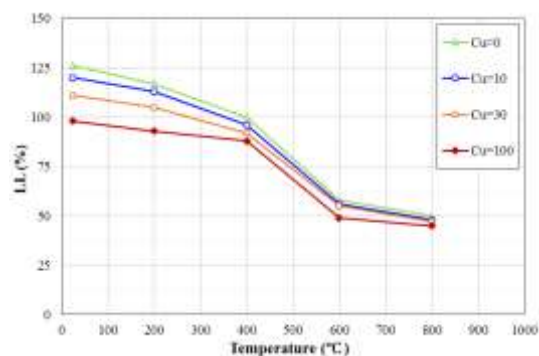
می‌رسد تأثیر دی‌هیدروکسیلاسیون بر جذب آلاینده توسط مونت‌موریلونیت در دماهای بزرگ‌تر از ۶۰۰ درجه تأثیر ویژه‌ای بر رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک داشته است.

اصولاً قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه‌های مورد مطالعه در دماهای مختلف می‌تواند ناشی از نگهداری آلاینده در لایه دو گانه رسی با اثر بر آب جذبی، اثرپذیری از فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون، و اثر کربنات بر نگهداری آلاینده فلز سنگین نسبت داده شود. نتایج ارائه شده در شکل (۵) حاکی از آن است که تا دمای حدود ۶۰۰ درجه، مقدار جذب آلاینده در همه نمونه‌های مورد مطالعه تقریباً ثابت بوده است. از سوی دیگر، در تحلیل تأثیر حرارت بر خصوصیات خمیری خاک نتیجه‌گیری شد که فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون فرایند حاکم در رفتار جذب آب خاک در نمونه‌های سدیم بنتونیت در دماهای حدود ۶۰۰ درجه است. ضمن آن‌که در این محدوده دمایی با حذف آب لایه آب دوگانه، در عمل فرضیه جذب و نگهداری آلاینده در لایه آب دوگانه منتفی است. بر این اساس در بازه دمایی بیش از ۶۰۰ درجه، مکانیزم اصلی نگهداری آلاینده حضور کربنات کلسیم بوده است. این موضوع اهمیت حضور کربنات کلسیم به‌عنوان بخشی از خاک رسی را در نمونه‌هایی که دماهای بزرگ‌تر از ۶۰۰ درجه را تجربه می‌کنند نشان می‌دهد.

در واقع، با افزایش دما به مقادیر بازه ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و بزرگ‌تر، و تسریع در فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون، بنیان‌های رسی شروع به تجزیه کرده و این موضوع سبب کاهش قابل توجه قابلیت نگهداشت آلاینده توسط خاک شده است. ضمن آن‌که با افزایش دمای اولیه اعمال شده به نمونه به مقادیر ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و تکمیل فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون و تجزیه کربنات کلسیم، مقدار نگهداشت فلز سنگین رو به کاهش رفته و تقریباً درصدهای بسیار ناچیز جذب در این محدوده دمایی مشاهده می‌شود.



شکل ۵- منحنی میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین مس توسط سدیم- بنتونیت



شکل ۴- منحنی تغییرات حد روانی کلسیم- بنتونیت

### ۳-۲- تأثیر حرارت بر نگهداشت فلز سنگین مس

نتایج نگهداشت نمونه‌های مختلف سدیم- بنتونیت که ابتدا تحت تجربه دمایی ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه قرار گرفته و سپس قابلیت آن‌ها در نگهداری آلاینده فلز سنگین مس اندازه‌گیری شده در شکل (۵) نشان داده شده است. در این شکل، غلظت‌های مختلف یون مس که بعد از اعمال حرارت به نمونه خاک اضافه شده در راهنمای درج شده در سمت راست شکل نوشته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش حرارت اعمالی به خاک تا دمای ۶۰۰ درجه، مقدار حفظ و نگهداشت فلز سنگین مس در هر غلظت اولیه مشخص، تقریباً یکسان است و برای هر یک از غلظت‌های اولیه ۱۰ تا ۲۰۰ cmol/kg-soil مس، شیب نمودار تقریباً به‌صورت یک خط افقی از دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه ادامه می‌یابد. با توجه به آن‌که دمای دی‌هیدراسیون خاک‌های رسی و خروج آب جذبی، در محدوده دمایی ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است (Palou و Zivica, ۲۰۱۵). بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که افزایش حرارت تا دمای حدود دی‌هیدراسیون، اثر چندانی بر توانایی نگهداشت فلز سنگین مس توسط خاک سدیم- بنتونیت نداشته و تغییرات کمی در میزان نگهداشت آلاینده مس در دماهای ذکر شده مشاهده می‌شود. در دماهای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه، دو فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون و میزان غلظت فلز سنگین، دو عامل کنترل‌کننده رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک بوده است. همچنین در دمای ۸۰۰ درجه، حفظ و نگهداشت صد درصدی آلاینده تا غلظت اولیه ۳۰ cmol/kg-soil مس، توسط سدیم- بنتونیت مشاهده شده است و سپس با افزایش مقدار اولیه فلز سنگین از ۳۰ تا ۲۰۰ cmol/kg-soil مس، مقدار نگهداشت آن کاهش یافته به‌طوری‌که برای نمونه حرارت داده شده در دمای ۸۰۰ درجه و سپس قرار گرفته در معرض غلظت اولیه ۲۰۰ cmol/kg-soil مس، فقط ۳۱٪ آلاینده توسط نمونه خاک نگهداری شده است. با وجود آن‌که گزارش شده است که دمای دی‌هیدروکسیلاسیون خاک‌های رسی از حدود ۴۵۰ درجه سانتی-گراد آغاز می‌شود بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵) به نظر

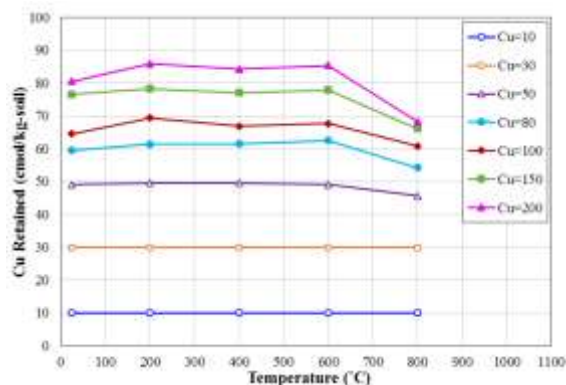
تغییرات خصوصیات خمیری و شکل پذیری آن در مقادیر دمایی مختلف نیز در برابر افزایش حرارت بسیار کمتر از خاک سدیم- بنتونیت است. در نتیجه علاوه بر شرایط دمایی محیط (Dutta و Mishra, ۲۰۱۶) از این منظر نیز استفاده از کلسیم- بنتونیت در مراکز دفن زباله از اولویت مناسبی برخوردار است.

### ۳-۳- تغییرات pH خاک

مقادیر pH خاک معیار مناسبی برای تحلیل و ارزیابی قابلیت نگهداری آلاینده توسط خاک و مقاومت خاک در مقابل تغییر ساختار در حضور انواع آلاینده‌های فلز سنگین محلول است (Ouhadi و همکاران، ۲۰۲۱). نمونه‌های خاک دارای pH قلیایی و نمونه‌هایی که با قرارگیری در معرض آلاینده کماکان شرایط قلیایی خود را حفظ می‌کنند قابلیت مناسب‌تری در ممانعت از انتقال آلاینده به لایه‌های زیرین خاک را دارند (Yong, ۲۰۰۱). نتایج تأثیر حرارت بر تغییرات pH نمونه‌های فاقد آلاینده مس و همچنین اثر حرارت و غلظت‌های مختلف فلز سنگین مس، بر pH نمونه‌های سدیم- بنتونیت در شکل (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، در نمونه‌های سدیم- بنتونیت فاقد آلاینده، با افزایش حرارت از دمای ۲۵ تا ۴۰۰ درجه، pH خاک تقریباً ثابت بوده و شیب آن به صورت یک خط افقی و ثابت ادامه داشته است. سدیم- بنتونیت از ابتدا در شرایط قلیایی بوده و با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین مس نیز شرایط قلیایی خود را حفظ کرده است. به طوری که با اعمال حرارت تا دمای ۴۰۰ درجه، تغییرات قابل توجهی در pH آن ایجاد نشده است. در واقع از آنجا که تا دمای ۴۰۰ درجه، فرآیند دی‌هیدراسیون حاکم است (Palou و Zivica, ۲۰۱۵)، تا این محدوده دمایی فقط آب بین لایه‌های از سدیم- بنتونیت خارج شده و ساختار آن تغییر قابل توجهی نکرده است. ضمن آن که بر اساس نتایج جدول (۳)، تا این محدوده دمایی درصد کربنات نمونه کاهش بسیار جزئی داشته و بر این اساس تغییر قابل توجهی در ظرفیت بافرینگ نمونه‌ها نسبت به شرایط اولیه هریک مورد انتظار نیست. با این وجود اثر کاتیون لایه آب دوگانه بر خصوصیات نمونه‌های مورد مطالعه کماکان مطابق نتایج جداول (۱) و (۲) مورد انتظار است. افزایش دما به مقادیر بیش از ۴۰۰ درجه از یک سو آستانه تبدیل کربنات کلسیم به اکسید کلسیم (جدول (۳))، و از یک سو آستانه شروع فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۷) برای نمونه فاقد نیترات مس، تبدیل کربنات کلسیم به اکسید کلسیم (آهک) در دماهای ۴۰۰ تا ۸۰۰ سبب افزایش pH نمونه سدیم- بنتونیت شده است. با این وجود با اضافه نمودن غلظت‌های مختلف نیترات مس به این نمونه‌ها، کاهش pH نمونه ناشی از حضور یون فلز سنگین مس مشاهده می‌شود. به طوری که با افزایش

همچنین در شکل (۶) مشاهده می‌شود که روند نگهداشت یون مس در نمونه‌های کلسیم- بنتونیت برای غلظت‌های اولیه ۱۰ تا ۲۰۰ cmol/kg-soil مس و در دمای ۲۵ تا ۸۰۰ درجه، تقریباً مشابه روند نگهداشت سدیم- بنتونیت در دماهای مذکور بوده و نشان می‌دهد با وجود آن که سدیم- بنتونیت و کلسیم بنتونیت دارای کاتیون‌های مختلفی در لایه آب دوگانه خود هستند ولی الگوی جذب و نگهداشت تقریباً یکسانی را در دماهای ۲۵ تا ۸۰۰ درجه تجربه کرده‌اند. در شکل (۶) نیز، غلظت‌های مختلف یون مس که بعد از اعمال حرارت به نمونه خاک اضافه شده در راهنمای درج شده در سمت راست شکل نوشته شده است.

کربنات کلسیم (کلسیت) یکی از عوامل اصلی نگهداری آلاینده فلز سنگین در خاک است که به ازای افزایش یک درصد کربنات، قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین تقریباً به میزان ۵ cmol/kg-soil افزایش می‌یابد و در نتیجه حتی در خاک‌های دارای CEC کم نیز، باعث نگهداشت آلاینده قابل قبولی در خاک می‌شود (Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۰). بر همین اساس و با توجه به نتایج بیان شده در جدول (۳)، از آنجا که درصد کربنات موجود در خاک‌های سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت در دمای ۸۰۰ درجه، در حدود ۵٪ بوده است، حضور این میزان درصد کربنات کماکان منجر به جذب قابل قبول آلاینده مس در نمونه‌های مختلف شده است.



شکل ۶- منحنی میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین مس توسط کلسیم- بنتونیت

در مجموع با توجه به آن که الگوی نگهداشت آلاینده مس برای سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت تقریباً یکسان است و همچنین از آنجا که بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲)، تغییرات شاخص خمیری هر دو نمونه خاک مورد مطالعه در دماهای زیاد به سمت مقدار یکسان میل می‌کند می‌توان نتیجه‌گیری نمود که خاک کلسیم- بنتونیت یک جاذب خوب فلز سنگین مس در حرارت‌های مختلف است زیرا علاوه بر قابلیت مناسب نگهداری آلاینده،

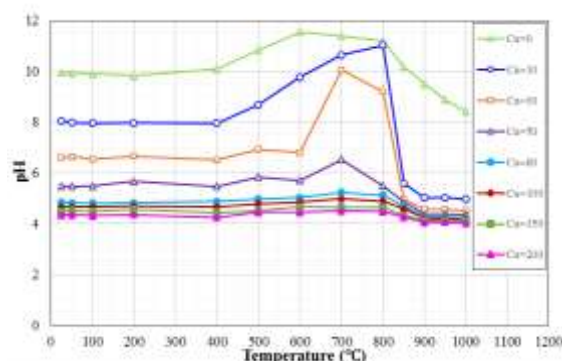
غلظت مس، کاهش بیشتری در pH خاک مشاهده می‌شود. این تغییرات رفتاری ناشی از هیدرولیز فلز سنگین و تولید یون  $H^+$  در سیال حفره‌ای خاک است (Yong و همکاران، ۲۰۰۹). با این وجود در غلظت‌های بزرگتر از ۵۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک نیترات مس، غلظت یون مس بر بافرینگ ناشی از تجزیه کربنات غلبه کرده و pH همه نمونه‌های عمل‌آوری شده در دماهای مختلف تقریباً مشابه و به عدد حدود ۴/۵ میل کرده‌اند.

کربنات خاک تجزیه شده و مانع از کاهش pH در اثر آزاد شدن یون هیدروژن شده است، اما این شرایط در خاک کلسیم- بنتونیت نیز حاکم بوده و از دمای ۲۵ تا ۴۰۰ درجه، pH خاک تغییر چندانی نکرده است. ضمن آن‌که pH مقدار ناچیزی نیز افزایش یافته که ناشی از تبدیل کربنات کلسیم به اکسید کلسیم و بهبود شرایط قلیایی خاک است. با افزایش حرارت و تجزیه بیشتر کربنات کلسیم، اکسید کلسیم بیشتری حاصل شده که در نتیجه آن و در حضور آب، pH نمونه‌های سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت در دمای ۶۰۰ درجه، افزایش یافته است. از آنجایی که دو عامل کربنات و بارهای منفی بخش رسی بنتونیت، منجر به ممانعت از کاهش pH خاک در حضور فلز سنگین می‌شوند، هر گونه تغییر در آن‌ها سبب تغییر در pH خاک خواهد شد. از طرفی انتظار می‌رود در حرارت‌های بیش از ۶۰۰ درجه و با توجه به تجزیه بیشتر کربنات، pH خاک افزایش یابد. تحقیقات نشان داده است (Emmerich و همکاران، ۲۰۱۵) که با تغییر در نوع کاتیون‌های بین لایه‌ای و حضور کاتیون‌های با ظرفیت بزرگتر در خاک، دمای دی‌هیدروکسیلاسیون بنتونیت افزایش می‌یابد. زیرا کاتیون  $Ca^{2+}$  با تشکیل پیوند قوی با گروه‌های  $OH^-$ ، مانع خروج آن از ساختار خاک می‌شود و در نتیجه، کلسیم- بنتونیت نسبت به سدیم- بنتونیت، به انرژی حرارتی بیشتری برای شکست پیوندها و خروج یون هیدروکسیل به صورت آب، نیاز دارد.

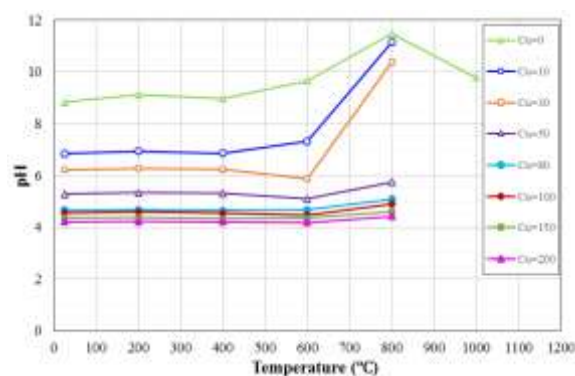
بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که دی‌هیدروکسیلاسیون کلسیم- بنتونیت ممکن است در دماهای بزرگتر از ۸۰۰ درجه تکمیل شود (شکل ۸). همچنین با توجه به افزایش حرارت اعمالی تا دمای ۸۰۰ درجه، تجزیه کربنات در خاک افزایش یافته (Ouhadi و همکاران، ۲۰۲۰) و در نتیجه آن، pH نمونه کلسیم- بنتونیت در دمای ۸۰۰ درجه نسبت به دمای ۶۰۰ درجه افزایش یافته و در نهایت، pH آن تا دمای ۱۰۰۰ درجه کاهش نشان داده و به مقدار ۹/۸ رسیده است. بر اساس شکل (۷)، تمام نمونه‌های حرارت دیده در خاک‌های سدیم- بنتونیت بزرگتر از ۸ بوده و شرایط قلیایی قابل قبولی را برای نگهداشت آلاینده مس دارند. نکته حائز اهمیت در آن است که pH تمام نمونه‌های مورد آزمایش در هر دو خاک کلسیم- بنتونیت و سدیم- بنتونیت بیش از ۴ بوده و به‌طور کلی جذب و نگهداشت فلز سنگین مس در  $pH > 4$  با درصد قابل قبولی توسط مکانیزم تبادل کاتیونی خاک، حاصل می‌شود (Yong، ۲۰۰۱).

### ۳-۴- تأثیر حرارت بر ساختمان خاک رس

آزمایش پراش پرتو ایکس ابزار مناسبی برای ارزیابی و مقایسه تغییر در ساختمان (حذف آب، حذف قله‌های نظیر کانی‌های رسی، تشکیل کانی‌های جدید) و ریز ساختار نمونه‌های سدیم- بنتونیت



شکل ۷- تغییرات pH نمونه‌های سدیم- بنتونیت بعد از قرارگیری در دماهای مختلف و سپس قرارگیری در معرض غلظت‌های مختلف آلاینده



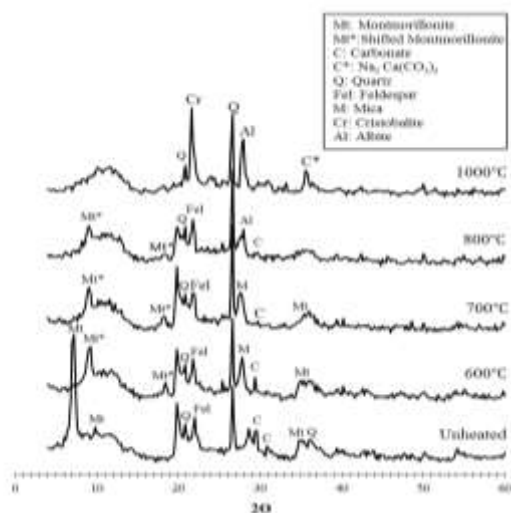
شکل ۸- تغییرات pH نمونه‌های کلسیم- بنتونیت بعد از قرارگیری در دماهای مختلف و سپس قرارگیری در معرض غلظت‌های مختلف آلاینده

در مجموع، در خاک‌هایی که دماهای بزرگتر از ۴۰۰ درجه را تجربه می‌کنند، الگوی تغییرات فوق اهمیت ویژه حضور کربنات کلسیم برای حفظ ظرفیت بافرینگ خاک را نشان می‌دهد. الگوی مشابهی نیز برای نمونه‌های کلسیم- بنتونیت حاوی آلاینده مشاهده شد (شکل ۸). برای نمونه‌های کلسیم بنتونیت تغییرات pH فقط تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده است. در واقع، در نمونه‌های سدیم- بنتونیت اگرچه در اثر اعمال حرارت تا دمای ۴۰۰ درجه، مقدار کمی (در حدود یک درصد) از

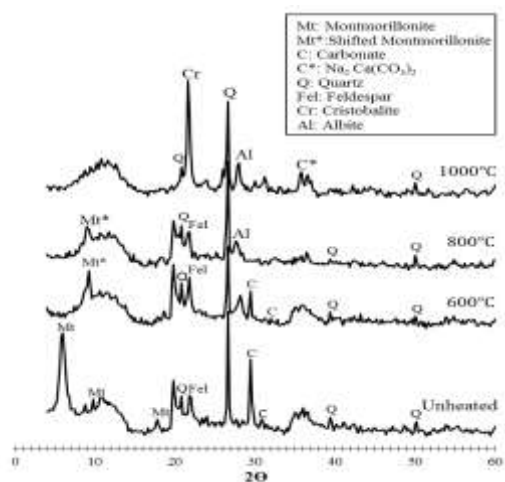


بنتونیت رسیده است. این تغییرات بیانگر تغییر ساختار خاک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد است که سبب ایجاد ساختار پایدارتر در نمونه کلسیم- بنتونیت می‌شود.

تحقیقات محققین (Moore و Reynolds, ۱۹۸۹) حاکی از آن است که مقدار فاصله صفحات پایه کانی برای حالت هیدراسیون کاتیون‌های تک ظرفیتی در محدوده  $12.2-12.7\text{\AA}$  بوده و برای حالت هیدراسیون کاتیون‌های دو ظرفیتی در محدوده  $14.2-15.7\text{\AA}$  است. این افزایش فاصله صفحات پایه کانی مونت‌موریلونیت در خاک کلسیم- بنتونیت را می‌توان به تعویض کاتیون‌های سدیم موجود در فضای بین لایه‌ای، با کاتیون‌های دو ظرفیتی کلسیم نسبت داد.



شکل ۹- پراش پرتو ایکس نمونه سدیم- بنتونیت تحت حرارت‌های مختلف



شکل ۱۰- پراش پرتو ایکس نمونه کلسیم- بنتونیت تحت حرارت‌های مختلف

و کلسیم- بنتونیت (تغییر موقعیت و شدت قله‌های نظیر کانی‌های اصلی رسی) در اثر تغییر درجه حرارت است. در شکل‌های (۹) و (۱۰) نتایج یک مجموعه آزمایش پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت نشان داده شده است. این نمونه‌ها قبل از آزمایش پراش پرتو ایکس، شرایط دمایی ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه را تجربه کرده‌اند.

در شکل (۹)، نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های سدیم- بنتونیت که تحت دماهای ۲۵، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه قرار گرفته‌اند ارائه شده است. شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت بعد از دمای ۷۰۰ درجه به شدت کاهش یافته که این امر نشان دهنده مراحل میانی فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون است (Zivica و Palou, ۲۰۱۵). همچنین شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت در دمای ۸۰۰ درجه ناچیز شده است که بیانگر مراحل تقریباً نهایی دی‌هیدروکسیلاسیون و شروع تغییر ساختمان قابل توجه در نمونه خاک است. در نهایت قله اصلی مونت‌موریلونیت به علت تخریب ساختمان کانی رسی تا دمای ۱۰۰۰ درجه، به طور کامل حذف شده و دو قله جدید حاصل شده است که شامل قله‌های نظیر کانی‌های آمورفی کریستوبالیت<sup>۱۱</sup> ( $4.11\text{\AA}$ ) و آلبایت<sup>۱۲</sup> ( $3.18\text{\AA}$ ) است. نکته حائز اهمیت در آن است که قله اصلی نظیر کرنات در دمای ۱۰۰۰ درجه مشاهده نشده و در مقابل، قله جدیدی از سایر ترکیبات کلسیت ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ) با فاصله صفحات پایه کانی  $2.53\text{\AA}$  تشکیل شده و کانی  $\text{CaCO}_3$  در اثر اعمال حرارت ۱۰۰۰ درجه، تجزیه و حذف شده است. همچنین حضور قله نظیر کوارتز با شدت زیاد، بیانگر آن است که کوارتز با افزایش حرارت همچنان به مقدار قابل توجهی در نمونه خاک حضور داشته و فرایند حرارت دهی بر آن بی اثر بوده است (Lang و همکاران، ۲۰۱۷). لازم به تأکید است که حذف قله اصلی نظیر مونت‌موریلونیت در دماهای زیاد (بیش از ۶۰۰ درجه)، سبب کاهش قابلیت نگهداری آلاینده توسط نمونه‌های حرارت داده شده در دماهای بیش از ۶۰۰ درجه شده است (شکل (۵)). به طوری که بخش عمده نگهداشت مشاهده شده در شکل (۵) برای نمونه‌های فوق نیز به علت تجزیه کرنات کلسیم و pH قلیائی ناشی از آن بوده است. در واقع به علت حذف بخش رسی، اصولاً ظرفیت نگهداشت برای نمونه‌های حرارت دیده بیش از ۶۰۰ درجه کاهش یافته است.

نتایج آنالیز اشعه ایکس نمونه‌های کلسیم- بنتونیت در حرارت‌های مختلف اعمال شده به خاک نیز در شکل (۱۰) ارائه شده است. یکی از تفاوت‌های اصلی آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه کلسیم- بنتونیت نسبت به سدیم- بنتونیت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، در فاصله صفحات پایه کانی مونت‌موریلونیت بوده که از  $12.24\text{\AA}$  در سدیم- بنتونیت، به مقدار  $14.55\text{\AA}$  در کلسیم-

12. Albite

11. Cristobalite

۱۰٪ آلاینده را تا غلظت اولیه  $50 \text{ cmol/kg-soil}$  مس و ۴۲٪ فلز سنگین را از غلظت اولیه  $200 \text{ cmol/kg-soil}$  مس، نگهداری کرده‌اند.

- بر اساس نتایج اخذ شده از این تحقیق، در نمونه‌های سدیم- بنتونیت، غالب شدن حضور یون سدیم در لایه آب دوگانه رس سبب شده است که خصوصیات خمیری خاک به مقدار قابل توجهی تابع دمای دی‌هیدروکسیلاسیون شود. به طوری که با افزایش دما و پیشرفت فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون در دماهای حدود ۶۰۰ درجه، خصوصیات خمیری سدیم بنتونیت بر خصوصیات خمیری کلسیم بنتونیت تقریباً منطبق شده‌اند.

- در نمونه‌هایی که دمای بزرگتر از ۴۰۰ درجه را تجربه می‌کنند شروع و پیشرفت فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون سبب کاهش قابلیت خاک به نگهداری آلاینده فلز سنگین می‌شود. نتایج تحقیق حاضر بیانگر آن است که حضور کربنات کلسیم در این نمونه‌ها در فرایند تبدیل کربنات کلسیم به اکسید کلسیم و هیدراته شدن آن سبب افزایش قابل توجه pH و ایجاد یک ظرفیت بافرینگ برای نگهداری فلز سنگین مس می‌شود. این موضوع بیانگر اهمیت نقش کربنات کلسیم در حفظ ظرفیت بافرینگ خاک‌هایی است که دماهای بزرگتر از ۴۰۰ درجه را تجربه می‌کنند.

- تغییر قله اصلی کانی مونت‌موریلونیت از حرارت ۶۰۰ درجه، مستقل از نوع کاتیون لایه آب دوگانه بوده و با اعمال حرارت‌های بیشتر از ۸۰۰ درجه، قله اصلی کانی مونت‌موریلونیت از بین رفته و در اثر تخریب آن، کانی‌های جدیدی در بنتونیت حاصل می‌شود. این موضوع بیانگر آن است که از منظر ریزساختاری، نوع کاتیون لایه آب دوگانه تا دمای ۶۰۰ درجه بر رفتار مهندسی ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک تأثیر قابل توجه دارد. در دماهای بیشتر، تغییر در ساختمان کانی‌های رسی صورت گرفته ضمن آنکه نوع کاتیون لایه آب دوگانه تأثیر قابل توجهی بر تغییر ساختمان سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت نداشته است.

- وجود سدیم- بنتونیت به لحاظ اثر کاتیون لایه آب دوگانه سبب تأخیر قابل توجه در خروج آب لایه جذبی شده است.

- در بازه دمایی ۶۰۰ درجه و دماهای بیشتر، مکانیزم اصلی نگهداری آلاینده، حضور کربنات کلسیم بوده است. این موضوع اهمیت حضور کربنات کلسیم به عنوان بخشی از خاک رسی را در نمونه‌هایی که دماهای بزرگتر از ۴۰۰ درجه را تجربه می‌کنند نشان می‌دهد.

- می‌توان نتیجه‌گیری کرد که خاک کلسیم- بنتونیت یک جاذب عالی فلز سنگین مس در حرارت‌های مختلف است زیرا علاوه بر قابلیت مناسب نگهداری آلاینده، تغییرات خصوصیات خمیری و شکل‌پذیری آن در مقادیر دمایی مختلف نیز در برابر افزایش حرارت بسیار کمتر از خاک سدیم- بنتونیت است.

با افزایش حرارت تا دمای ۶۰۰ درجه، شدت قله اصلی نظیر مونت‌موریلونیت در خاک کلسیم- بنتونیت کاهش یافته و علاوه بر آن فاصله صفحات پایه کانی از  $14.55 \text{ \AA}$  به  $9.58 \text{ \AA}$  کاهش پیدا کرده است که مشابه روند تغییرات مقدار فاصله صفحات پایه کانی نظیر در خاک- سدیم بنتونیت است. در واقع با افزایش دما در این دو نمونه، تفاوت در فاصله صفحات پایه کانی از بین رفته و مقادیر فوق در هر دو کانی تقریباً بر یکدیگر منطبق شده است. علت این موضوع را می‌توان به از بین رفتن اثر نوع کاتیون لایه آب دوگانه در تفاوت هیدراتاسیون پولک‌های رسی در هر دو خاک نسبت داد که ناشی از فرآیند دی‌هیدراتاسیون بوده و از بین رفتن کامل آب بین لایه‌ای را به همراه دارد. مقایسه نتایج ارائه شده در شکل (۱۰) نیز نشان می‌دهد که سپس شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت در دمای ۸۰۰ درجه ناچیز می‌شود که بیانگر آن است که در حدود دمای ۸۰۰ درجه، فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون تقریباً پایان یافته و ساختمان خاک کلسیم- بنتونیت شروع به تغییرات اساسی کرده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل‌های فوق، بعد از پایان فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون و شدت یافتن تغییرات ساختمان بخش رسی در نمونه‌های بنتونیت، نوع کاتیون لایه آب دوگانه بر تغییرات ایجاد شده در ساختمان نمونه‌های موجود بی‌اثر بوده و هر دو خاک بعد از دمای ۸۰۰ درجه، تقریباً تغییرات یکسانی را تجربه کرده‌اند. این رفتار مشاهده شده با نتایج محققین قبلی نیز انطباق مناسبی دارد (Emmerich و Reynolds، ۱۹۸۹؛ Lang و همکاران، ۲۰۱۵؛ Lang و همکاران، ۲۰۲۲). در واقع اگرچه بر اساس نتایج ارائه شده در جداول (۱) و (۲)، نوع کاتیون لایه آب دوگانه سبب تغییر خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی می‌شود لیکن اثر این مکانیزم در نمونه‌های قرار گرفته تحت دمای حدود ۸۰۰ درجه تقریباً از بین رفته است. با توجه به نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس بررسی شده در شکل‌های (۹) و (۱۰)، مقدار بسیار کم کربنات اندازه‌گیری شده در دمای ۱۰۰۰ درجه، در نتیجه تشکیل کانی ناپرئیت  $3(\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2)$  در خاک‌های سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت در دمای مذکور است. موارد فوق نیز تغییر در ساختمان خاک رسی بر اثر افزایش حرارت را تأیید می‌کند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

مهم‌ترین نتایج پژوهش حاضر به شرح زیر است:

- نتایج آزمایش‌های ارزیابی تأثیر نوع کاتیون لایه آب دوگانه رس بر جذب و نگهداری فلز سنگین مس توسط نمونه رسی بنتونیت در دمای ۲۵ درجه و بدون اعمال حرارت، بیانگر آن است که با تغییر در نوع کاتیون لایه آب دوگانه از سدیم به کلسیم، میزان نگهداشت فلز سنگین مس توسط رس تغییر نمی‌کند. به طوری که خاک‌های رسی سدیم- بنتونیت و کلسیم- بنتونیت،

- America Journal, 1986, 50 (3), 605-608.  
<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030013x>
- Hesse PR, "A textbook of soil chemical analysis", 14, Cambridge Univ. Press, 1972.  
<https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c6>
- Lang LZ, Xiang W, Huang W, Schanz T, "An experimental study on oven-drying methods for laboratory determination of water content of a calcium-rich bentonite", Applied Clay Science, 2017, 150, 153-162. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.022>
- Lin M, Chen G, Chen Y, Han D, Xu J, "Hydrothermal solidification of alkali-activated clay-slaked lime mixtures", Construction and Building Materials, 2022, (325), 126660.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126660>
- Mitchell JK, Soga K, "Soil composition and engineering properties", Fundamentals of Soil Behavior, 2005, 83-108.
- Moore DM, Reynolds RC, "X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals", (Vol. 322): Oxford University press Oxford, 1989.
- Murray HH, "Bentonite applications. Developments in Clay Science", 2016, 2, 111-130.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.103803>
- Novikau R, Lujaniene G, "Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review", Journal of Environmental Management, 2022, (309), 114685.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114685>
- Ouhadi VR, Yong R, Goodarzi AR, Safari-Zanjani M, "Effect of temperature on the re-structuring of the microstructure and geo-environmental behaviour of smectite", Applied Clay Science, 2010, 47 (1-2), 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.08.008>
- Ouhadi VR, Yong RN, Hejazifar H, Bahadorinezhad O, "Effect of temperature on buffering capacity of carbonated and decarbonated kaolinite in copper contaminated soil", Environmental Engineering and Management Journal, 2020, (19), 6, 1067-1077.  
<https://doi.org/10.30638/EEMJ.2020.101>
- Ouhadi VR, Yong RN Diranlou M, "Enhancement of stabilization/solidification cement based process with NaOH according to Pb concentration in bentonite", Journal of Hazardous Materials, 2021, (403), 123969.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123969>
- Santana L, Gomes J, Neves G, Lira H, Menezes R, Segadães A, "Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters", Applied Clay Science, 2014, (87), 28-33.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.018>
- Tan Ö, Yılmaz L, Zaimoğlu AS, "Variation of some engineering properties of clays with heat treatment", Materials Letters, 2004, 58 (7-8), 1176-1179.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.08.030>
- Wang M, Benway JM, Arayssi AM, "The effect of heating on engineering properties of clays", In Physico
- ۵- مراجع
- Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Sarzanini C, Mentasti E, "Adsorption of heavy metals on Namontmorillonite, effect of pH and organic substances", Water Research, 2003, 37 (7), 1619-1627. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00524-9)
- ASTM, "Annual Book of ASTM Standards", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2017.
- Bayram H, Önal M, Yılmaz H, Sarıkaya Y, "Thermal analysis of a white calcium bentonite", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 101 (3), 873-879. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0626-y>
- Chen WC, Huang WH, "Effect of groundwater chemistry on the swelling behavior of a Ca-bentonite for deep geological repository", Physics and Chemistry of the Earth, 2013, Parts A/B/C, 65, 42-49.  
<https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.05.012>
- Cultrone G, Sebastian E, Elert K, De la Torre MJ, Cazalla O, Rodriguez-Navarro C, "Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks", Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24 (3), 547-564. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00249-8)
- Dutta J, Mishra AK, "Influence of the presence of heavy metals on the behaviour of bentonites", Environmental Earth Sciences, 2016, 75 (11), 993.  
<https://doi.org/10.1007/s12665-016-5811-2>
- Eltantawy I, Arnold P, "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays", Journal of Soil Science, 1973, 24 (2), 232-238. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1973.tb00759.x>
- El Wardi FZ, Ladouy S, Atbir A, Khabbazi A, "Study of the thermal and mechanical properties of local clay materials activated with quicklime, Sefrou (Morocco)", Materials Today: Proceedings, 2022.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.348>
- Emmerich K, Madsen FT, Kahr G, "Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites", Clays and Clay Minerals, 2017, 47 (5), 591-604.  
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470506>
- Emmerich K, Koeniger F, Kaden H, Thissen P, "Microscopic structure and properties of discrete water layer in Na-exchanged montmorillonite", Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 448, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.087>
- Gu B, Wang L, Minc L, Ewing R, "Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectites", Journal of Nuclear Materials, 2001, 297 (3), 345-354. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00631-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00631-6)
- Heller-Kallai L, "Thermally modified clay minerals", Developments in Clay Science, 2006, 1, 289-308.  
[https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01009-3](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01009-3)
- Hendershot WH, Duquette M, "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Science Society of

- chemical aspects of soil and related materials: ASTM I, 1990.  
<https://doi.org/10.1520/STP23553S>
- Wang M, Jao M, Ghazal M, "Heating effect on swelling behaviour of expansive soils", *Geomechanics and Geoengineering: An International Journal*, 2008, 3 (2), 121-127.  
<https://doi.org/10.1080/17486020802069067>
- Yang YL, Reddy KR, Du YJ, Fan RD, "Retention of Pb and Cr (VI) onto slurry trench vertical cutoff wall backfill containing phosphate dispersant amended Ca-bentonite", *Applied Clay Science*, 2019, (168), 355-365.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.023>
- Yilmaz G, "The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite", *Scientific Research and Essays*, 2011, 6 (9), 1928-1939. <https://doi.org/10.5897/SRE10.727>
- Yong RN, "Contaminated soils, pollutant fate and mitigation", In: CRC press, New York, 2001.  
<https://doi.org/10.1201/9781420036886>
- Yong RN, Ouhadi VR, Goodarzi AR, "Effect of Cu<sup>2+</sup> ions and buffering capacity on smectite microstructure and performance", *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2009, 135 (12), 1981-1985. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2009\)135:12\(1981\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2009)135:12(1981))
- Yoon S, Jeon JS, Kim GY, Seong JH, Baik MH, "Specific heat capacity model for compacted bentonite buffer materials", *Annals of Nuclear Energy*, 2019, (125), 18-25.  
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.10.045>  
[tps://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.10.045](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.10.045)
- Zhan LT, Ni JQ, Feng S, Kong LG, Feng T, "Saturated hydraulic conductivity of compacted steel slag-bentonite mixtures, A potential hydraulic barrier material of landfill cover", <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.004>
- Zivica V, Palou MT, "Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite", *Composites Part B: Engineering*, 2015, (68), 436-445.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.07.019>

## EXTENDED ABSTRACT

# Impact of Temperature and Type of Clay Double Layer Cation on Adsorption of Copper Heavy Metal Contaminant

Vahid Reza Ouhadi<sup>a\*</sup>, Ali Reza Vejdani Vahid<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Civil Engineering, Bu-Ali Sina University, Iran; Adjunct Prof, School of Civil Engineering, University of Tehran

<sup>b</sup> Faculty of Civil Engineering, Bu-Ali Sina University, Iran, Hamedan, Iran

**Received:** 23 April 2022; **Review:** 16 December 2022; **Accepted:** 24 December 2022

---

### Keywords:

Clay, Temperature, Heavy Metal Contaminant, Double Layer Cation, De-hydroxylation.

---

## 1. Introduction

Bentonite is commonly used as a liner in landfills to prevent the leaching of the waste leachate to the groundwater (Yong et al., 1992; Abollino et al., 2003; Zhan et al., 2022). Sodium-bentonite and calcium-bentonite are among the useful materials for this purpose. On the other hand, in several cases clayey soils are exposed to high temperature in engineering and geo-environmental engineering projects (Tan et al., 2004). Dehydration and de-hydroxylation are the two major phenomena during heating process of clayey soils (El Warid et al., 2022). In spite of several researches on the interaction of heavy metals and clayey soils, there are lack of research on the subject of mutual effect of temperature and double layer cation type on the adsorption of heavy metals in clayey soil. Therefore, the main objective of this paper is to investigate on the impact of temperature and type of double layer cation on adsorption of copper heavy metal by the clayey soils with high plasticity index. To achieve the above mentioned objective, calcium chloride salt was used to make homo-ionic bentonite. Several types of geo-environmental engineering experiments were performed to address and to achieve the above mentioned objective.

## 2. Methodology

To make homo-ionic bentonite, calcium chloride salt from Merck Company, was used, for which the calcium chloride with four times of bentonite cation exchange capacity was added to the soil. To prepare the heat treated soil samples, sodium-bentonite samples were heated at 50, 100, 200, 400, 600, 700, 800, 850, 900, 950, and 1000 degrees centigrade. In addition calcium-bentonite samples were heated at 200, 400, 600, and 800 degrees centigrade. Then, samples were exposed to different concentration of copper nitrate. After achieving equilibrium, samples were dried. Finally, a series of geo-environmental engineering experiments were performed on soil samples.

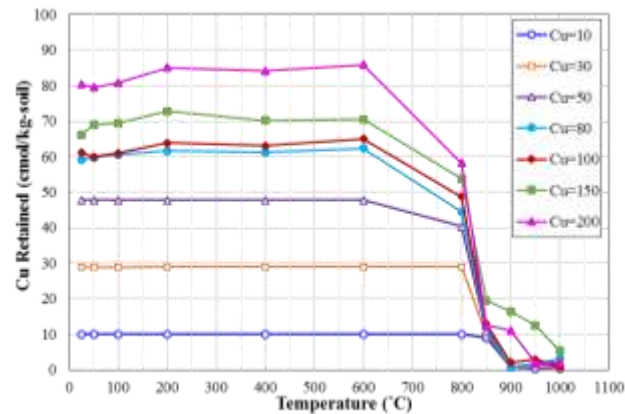
## 3. Results and discussion

The results of heavy metal retention by sodium bentonite samples which already were treated at 25 to 1000 degrees of centigrade and then were exposed to different concentration of copper nitrate are plotted and presented in Fig. 1.

---

\* Corresponding Author

E-mail addresses: vahidouhadi@yahoo.ca (Vahid Reza Ouhadi), alireza.vejdaniwahid@gmail.com (Ali Reza Vejdani Vahid).



**Fig. 1.** The contaminant retention by pre-heated sodium-bentonite at different Cu-concentrations

As the results of Fig. 1 show, with increasing the temperature up to 600 degrees, the contaminant retention of samples at any specific initial heavy metal concentration are relatively similar. The dehydration temperature of clay minerals is reported to be around 350 degrees (Zivica and Palou, 2015). Therefore, based on the results of Fig. 1, it can be concluded that an increase in initial temperature around dehydration temperature, has low impact upon contaminant retention in soils with high plasticity index. In addition, for samples initially treated at 600 to 800 degrees centigrade, the de-hydroxylation and initial concentration of heavy metals were two major controlling factors.

#### 4. Conclusions

According to the results of this paper the following conclusions can be addressed:

- In sodium-bentonite samples, due to the presence of sodium ions in clay double-layer, the soil behaviour is noticeably function of de-hydroxylation at temperatures above 600 degrees centigrade.
- At 400 to 600 degrees centigrade and above, the major mechanism for contaminant retention is the existence of carbonate in soil. This emphasizes on the importance of presence of carbonate in clayey soils to have a stable buffering capacity at high temperature.
- The change in the intensity of major peak of montmorillonite at 600 degrees centigrade and above is independent of type of double layer cations.

#### 5. References

- Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Sarzanini C, Mentasti E, "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite", Effect of pH and organic substances, *Water research*, 2003, 37 (7), 1619-1627. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00524-9)
- El Wardi FZ, Ladouy S, Atbir A, Khabbazi A, "Study of the thermal and mechanical properties of local clay materials activated with quicklime", Sefrou (Morocco), *Materials Today: Proceedings*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.348>
- Tan Ö, Yılmaz L, Zaimoğlu AS, "Variation of some engineering properties of clays with heat treatment", *Materials Letters*, 2004, 58 (7-8), 1176-1179. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.08.030>
- Yong RN, Mohamed AMO, Warketin BP, "Principles of contaminant transport in soils", Elsevier, Holland, 1992.
- Zhan LT, Ni JQ, Feng S, Kong LG, Feng T, "Saturated hydraulic conductivity of compacted steel slag-bentonite mixtures A potential hydraulic barrier material of landfill cover", *Waste Management*, 2022, 144, 349-35. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.004>
- Zivica V, Palou MT, "Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite", *Composites Part B: Engineering*, 2015, 68, 436-445. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.07.019>