

ارزیابی ریزاساختاری تأثیر نحوه عمل آوری در فرایند تشبیت/جامدسازی پایه‌ی سیمانی در بنتونیت آلوده به یون سرب

مهمشی عماران شریف، (ایرانستان ۱۴۰۲)، دوری ۹۴، شماره ۳، صص ۱۰۱-۱۰۷، پژوهشی

وحیدرضا اوحدی* (استاد)
دانشکده‌ی هندسی عمران، دانشگاه پویا سینا، همدان
دانشکده‌ی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

بهنام یوسفی (دانشجوی دکتری)
ریحانه صفادوست (دانشجوی کارشناسی ارشد)
دانشکده‌ی هندسی عمران، دانشگاه پویا سینا، همدان

تشبیت/جامدسازی پایه‌ی سیمانی از روش‌های جلوگیری از انتقال آلودگی در خاک است. هدف پژوهش حاضر ارزیابی ریزاساختاری مکانیزم‌های کنترل‌کننده در تشبیت/جامدسازی بنتونیت آلوده در شرایط عمل آوری سیستم باز (قرارگیری در معرض رطوبت) و شرایط عمل آوری سیستم بسته (عدم قرارگیری در معرض رطوبت) بوده است. به این منظور، یک مجموعه آزمایش pH، آب‌شویی آلودگی (TCLP) و اشعه‌ی ایکس انجام شد. براساس نتایج بدست آمده، در حضور ۱۵٪ سیمان، pH محیط در ناحیه‌ی این قرار گرفته و نوع عمل آوری، تأثیری در بازده تشبیت نداشته است. در دو سیستم عمل آوری سیستم‌های باز و بسته، مکانیزم رسوب آلاینده، عملکرد نسبتاً یکسانی داشته است. نتایج آزمایش‌های اشعه‌ی ایکس، پیشرفت محدود واکنش‌های پوزولاتی را به دلیل حضور فاز سنگین نشان داده است. با وجود این، براساس نتایج آزمایش‌های ریزاساختاری اشعه‌ی ایکس، احراز محدودیت‌های استاندارد EPA در نمونه‌های عمل آوری شده در سیستم بسته را می‌توان به پیشرفت بهتر واکنش‌های پوزولاتی و جامدسازی آلاینده با تشکیل C-S-H و C-A-S-H برای نمونه‌های عمل آوری شده در سیستم بسته نسبت داد.

vahidouhadi@yahoo.ca
behnyousefi@yahoo.com
reyhanehsafadoust@yahoo.com

واژگان کلیدی: تشبیت/جامدسازی، TCLP، پراش پرتوایکس، بنتونیت آلوده، سیمان.

۱. مقدمه

امروزه با رشد تکنولوژی و به علم سرعت توسعه‌ی شهری و صنعتی شدن و استفاده‌ی بیشتر از مواد شیمیایی و پسماندهای تولید شده، حضور آلاینده‌های فاز سنگین در خاک‌ها به طور قابل توجهی افزایش یافته و تبدیل به یکی از مشکلات متدالوژیک زیستمحیطی در سراسر جهان شده است.^[۱] فلزات سنگین

به علم سمی بودن، دوام، تجمع و حضور در پسماندها، یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های زیستمحیطی هستند.^[۲] در میان فلزات سنگین، یون سرب (Pb) به صورت ویژه‌ی

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۰/۱/۱۴۰۱، اصلاحیه ۳۰/۹/۱۴۰۱، پذیرش ۱۱/۱۰/۱۴۰۱.
DOI:10.24200/J30.2023.61334.3163

استناد به این مقاله:

اوحدی، وحیدرضا، یوسفی، بهنام و صفادوست، ریحانه، ۲، ۱۴۰۱. ارزیابی ریزاساختاری تأثیر نحوه عمل آوری در فرایند تشبیت/جامدسازی پایه‌ی سیمانی در بنتونیت آلوده به یون سرب. مهندسی عمران شریف، (۲۳۴)، صص. ۱۰۱-۱۰۷.

که در بیشتر مطالعات ثبت و جامدسانزی پایه‌ی سیمانی خاک‌های آلوده، حضور ۱۰ تا ۲۵ درصدی سیمان پرتلند به عنوان چسباننده، موجب کاهش استخراج فلز سنگین سرب می‌شود.^[۱۸, ۱۹]

با توجه به آنکه در مطالعات پیشین، به موضوع تأثیر همزمان pH محلول سیال حفره‌بی در تشکیل فازهای رسوب و نحوه عمل آوری توجه کمتری صورت گرفته است، هدف نوشتار حاضر، به تعیین تأثیر درصد رطوبت، pH محلول سیال حفره‌بی و نحوه عمل آوری در نگهدارش فلز سنگین سرب تحت فرایند ثبت و جامدسانزی پایه‌ی سیمانی معطوف شده است. در پژوهش حاضر، نمونه‌های بتنوتیت حاوی سرب در درصدهای رطوبت بهینه مختلف و با نحوه عمل آوری سیستم‌های باز و بسته در حضور سیمان پرتلند ثبت و جامدسانزی شده‌اند. سپس با ارزیابی تغییرات pH در طی زمان و استخراج آلاینده‌ی قابل دسترس توسط آزمایش آشوبی آلودگی (TCLP) به همراه آنالیز اشعه‌ی ایکس (XRD)، کارایی سیستم ثبت و جامدسانزی، بحث و بررسی شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد استفاده شده

ظرفیت نگهدارش آلاینده‌ی فلز سنگین در بتنوتیت به دلیل مساحت ویژه بزرگ و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، مورد توجه سیاری از پژوهشگران قرار گرفته است.^[۲۰] خاک استفاده شده در پژوهش حاضر، بتنوتیت تجاري با نام «بتنوتیت فلات ایران» تهییه شده از شرکت «ایران باریت» است. در جدول ۱، مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیستمحیطی خاک بتنوتیت استفاده شده در پژوهش حاضر درج شده است. به علت آنکه در نوشتارهای علمی معتبر، روش اندازه‌گیری pH و درصد کربنات براساس استاندارد BS ۶۷۳۰ توصیه شده است، در پژوهش حاضر نیز این مقادیر براساس استاندارد فوق اندازه‌گیری شده است. از مهم‌ترین ویژگی‌های خاک بتنوتیت می‌توان به مساحت ویژه ($418 m^2/g$)^[۲۱] و ظرفیت تبادل کاتیونی ($62/2 cmol/kg - soil$)^[۲۲] اشاره کرد. برای آلوده کردن خاک در آزمایشگاه از نیترات سرب با فرمول شیمیایی ($Pb(NO_3)_2$) استفاده شده است. این آلاینده‌ی فلز سنگین از شرکت مرک (Merck) خریداری شده است. در پژوهش حاضر، جدول ۱. مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیستمحیطی بتنوتیت استفاده شده.

	مشخصات فیزیکی بتنوتیت	مقدار	روش اندازه‌گیری
BS EN ۱۲۴۵۷ - ۲	pH	۹/۸	
BS ۱۳۷۷ - ۳	درصد کربنات	۱۰	
[۲۱]	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (cmol/kg – soil)	۶۲/۲	
[۲۲]	سطح مخصوص (SSA) (m^2/g) ^{**}	۴۱۸	
ASTM C ۱۸۸	توده‌ی ویژه (G_s)	۲/۷۹	
ASTM D ۴۳۱۸	حد روانی (LL)	۳۱۹	
ASTM D ۴۳۱۹	دامنه خمیری (PI)	۲۷۵	
ASTM D ۷۹۲۸	ذرات هم اندازه رس (%)	۷۲	

* Cation Exchange Capacity (CEC)

** Specific Surface Area (SSA)

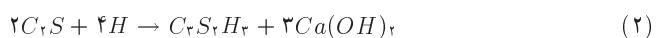
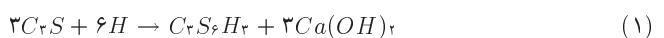
*** Liquid Limit (LL)

**** Plasticity Index (PI)

کاهش نفوذپذیری و کپسوله شدن اجزاء خط‌رنگ است. همچنین، ثبت سبب ایجاد تغییرات شیمیایی در مواد پسماند و جلوگیری از انتقال آن می‌شود.^[۲۰]

سیمان پرتلند معمولی به علت اختلاط ساده، در دسترس بودن، قیمت مناسب و سازگاری با بسیاری از آلاینده‌ها، پرصرف‌ترین و رایج‌ترین چسباننده‌ی استفاده شده در فرایند ثبت و جامدسانزی است.^[۱۰] به دلیل pH قیایی سیمان، فلزات به صورت رسوب هیدروکسیدی یا نمک‌های کربناتی، به ساختارهایی با استحکام بیشتر تبدیل می‌شوند. فرایند شیمیایی تشکیل ژل C-S-H در ثبت، کپسوله کردن آلاینده‌ها، بهبود خواص مکانیکی و مقاومتی ملات‌های سخت شده، نقش اساسی در فرایند ثبت و جامدسانزی پایه‌ی سیمانی ایفا می‌کند.^[۱۱] استفاده از ترکیب‌هایی، همچون نانوسیلیس در حضور سیمان پرتلند سبب افزایش میران شکل‌گیری ژل C-S-H^۱ می‌شود که سبب غالب شدن مکانیزم جامدسانزی بر مکانیزم ثبت می‌شود.^[۱۲] استفاده از ترکیب سیمان - خاکستر بادی به عنوان چسباننده، ضمن کاهش pH و تنظیم آن در ناحیه‌ی این (ناحیه‌ی رسوب آلاینده)، مقدار سرب تراویش شده از قابل قبول (کوچک‌تر از ۵ میلی‌گرم بر لیتر) قرار داده است.^[۱۳]

سیلیکات‌های کلسیم (CaS) و مکانیزم (C_۲S) دو بخش چسباننده‌ی اصلی در سیمان هستند. هیدراتات C_۲S_۲H_۲ و مقدار آهک جدا شده به صورت Ca(OH)_۲ محصول هیدراسیون C_۲S هستند. هیدراته شدن C_۲S نیز ترکیب مشابه تولید می‌کند، با این تفاوت که مقدار آهک آن کمتر است. تشکیل Ca(OH)_۲ در طی فرایند هیدراسیون، سیمان اصلی‌ترین عامل افزایش pH در محیط است (معادله‌های ۱ الی ۳):^[۱۴, ۱۵]



هیدراسیون سیمان فرایند بسیار مهمی است و حضور فلزات سنگین در شکل‌گیری آن اختلال ایجاد می‌کند. مطالعات نشان داده است که دی‌آمونیوم فسفات باعث اسیدی شدن محیط خاک و افزایش انجلاپ‌ذیری سرب و فسفر در خاک و نیز سبب تشکیل کانی پایرومorfایت و ثبت در جای سرب در خاک می‌شود.^[۱۶] در حالت اخیر انتظار می‌رود از تأثیر منفی یون سرب در کاهش تشکیل واکنش‌های پوزولانی سیمان کاسته شود. در مجموع، هدف از عمل آوری در دمای عادی، حفظ محیط سیمانی در حالت مرطوب است، تا زمانی که فضاهای پراز آب موجود در خمیر سیمان تاره، به میران مطلوب با فراورده‌های هیدراسیون سیمان اشغال شوند. لزوم عمل آوری، برخاسته از این حقیقت است که هیدراسیون سیمان فقط در منفذ مویینه پر از آب اتفاق می‌افتد و به این دلیل باید از افت آب در منفذ مویینه جلوگیری کرد.^[۱۷] پژوهشگران مختلف برای ثبت و جامدسانزی پایه‌ی سیمانی از دو روش عمل آوری در شرایط محیط مرطوب (سیستم باز) و عمل آوری در حالت آب پنهان شده (سیستم بسته) بهره گرفته‌اند.^[۱۸, ۱۹] یکی از محدودیت‌های مطالعات پیشین، تأکید و تمرکز بر مطالعه‌ی رفتار خاک‌های جامدسانزی شده‌ی پایه‌ی سیمانی با آماده‌سانزی نمونه در شرایط رطوبت بهینه بوده است.^[۱۸] تهییه نمونه‌های ثبت و جامدسانزی براساس درصد رطوبت بهینه‌ی ترکیب خاک و سیمان بدون درنظر گرفتن آلودگی و اندازه‌گیری مقاومت تک محوری نمونه‌ها به عنوان معیاری برای پیشرفت هیدراسیون سیمان در نظر گرفته شده است. در این راستا، معیار استفاده از ۱/۲ برابر درصد رطوبت بهینه (OWC)^۲ برای حصول بیشینه‌ی مقاومت تک محوری خاک‌های ثبت شده‌ی سیمانی پیشنهاد شده است.^[۱۹, ۲۰] بررسی نتایج سایر پژوهشگران نشان داده است

جدول ۲. مقادیر اکسیدهای اصلی معادل اجزاء تشکیل‌دهنده مصالح

عنصر تشکیل‌دهنده	مقدار %	بنتونیت	سیمان
SiO ₂	57/3	21/5	۲۱/۵
Al ₂ O ₃	۱۴	۴/۹	۴/۹
Fe ₂ O ₃	۲/۲	۳/۸	۳/۸
CaO	۲/۸	۶۳/۳	۶۳/۳
MgO	۲/۹	۱/۶	۱/۶
SO ₂	۰/۴	۲/۴	۲/۴
Na ₂ O	۲/۳	۰/۵	۰/۵
K ₂ O	۰/۷	۰/۸	۰/۸
L.O.I	۱۴/۷	۱/۲	۱/۲

از سیمان پرتلند تیپ II، محصول شرکت سیمان هگمتان ایران استفاده شده است. مقادیر اکسیدهای اصلی معادل اجزاء تشکیل‌دهنده بنتونیت و سیمان مصرفی توسط آنالیز XRF بررسی و در جدول ۲ ارائه شده است.

۲.۲. تهیه‌ی نمونه

براساس مطالعات صورت گرفته بر روی بنتونیت با مشخصات جدول ۱، پیشنهای ظرفیت جذب آلودگی سرب توسط بنتونیت، معادل 90 cmol/kg-soil است.^[۱۲] بنابراین به منظور بررسی تأثیر سیمان و تغییرات pH ناشی از آن در فرایند تهییت و جامدسانسازی، خاک موردنظر با غلظت آلودگی معادل 100 cmol/kg-soil به صورت مصنوعی آلود شده است. برای تهیه خاک آلوده در آزمایشگاه، ابتدا نمک نیترات سرب ($Pb(NO_3)_2$) به صورت سوسپانسیون و با نسبت W:S (آب: مواد جامد) برابر با $10 : 1$ به خاک اضافه شده است. سوسپانسیون به مدت ۹۶ ساعت، هر روز به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده مکانیکی برای انجام تبادل کاتیونی کاملاً مخلوط و پس از آن در گرمخانه با دمای 60°C خشک شده است. خاک مذکور به عنوان خاک آلوده در فرایند تهییت و جامدسانسازی استفاده شده است. سیمان پرتلند معمولی به میزان 15% وزنی خاک خشک آلوده به نمونه‌ها اضافه شده است. با توجه به اینکه تأثیر تغییرات درصد رطوبت اولیه در راندمان جامدسانسازی پایه‌ی سیمانی خاک‌های آلوده در مطالعات پیشین کمتر بررسی شده است، در پژوهش حاضر، معیار رطوبت ساخت نمونه‌ها در ضرایب مختلف درصد رطوبت بهینه (OWC) بوده است. بر این اساس، نمونه‌ها در چهار درصد رطوبت متفاوت آزمایش و هر یک در دو سیستم متفاوت باز و بسته عمل آوری شده‌اند. در سیستم عمل آوری باز، نمونه‌ها در اتاق مرطوب با درصد رطوبت ثابت 95% و دمای 25°C نگهداری شده‌اند. در سیستم عمل آوری بسته نیز نمونه‌ها به منظور حفظ درصد رطوبت اولیه، سلفون پیچ شده و پس از قرارگیری در پلاستیک زیپ‌دار در اتاق مرطوب قرار گرفته‌اند.

۳. شیوه انجام آزمایش‌ها

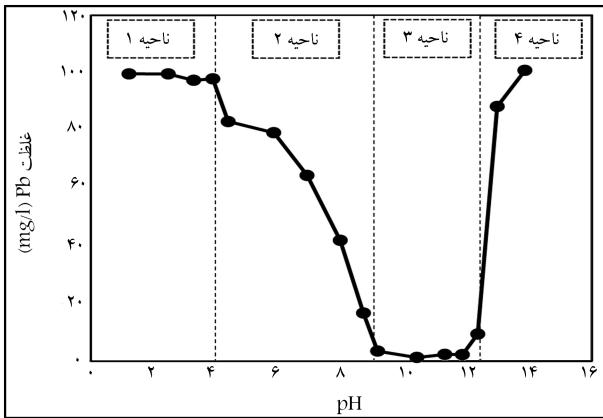
به منظور بررسی اندرکنش آلاینده‌های فلز‌سنگین سرب با بنتونیت و سایر ترکیب‌های بنتونیت و تصمیم‌گیری درباره‌ی میزان غلظت آلودگی اعمالی به خاک، آزمایش نگهداشت فلز‌سنگین به روش تعادل سوسپانسیون خاک، ارائه شده در استاندارد

EPA، به این شرح انجام شده است: محلول‌های حاوی غلظت‌های متفاوت از فلز سنگین تهییه و 20 میلی لیتر از آن‌ها به عنوان آلاینده مرجع برای استفاده در آزمایش‌ها انتخاب شده است. سوسپانسیون نمونه‌ها با نسبت W:S (محلول آلاینده: مواد جامد) برابر با $1:20$ تهییه شده است. پس از قرارگیری بر روی لرزاننده مکانیکی به مدت ۹۶ ساعت و هر روز به مدت ۲ ساعت همزده شده است تا سیستم کاملاً همگن شود و تبادل کاتیونی صورت گیرد. سپس توسط دستگاه سانتریفیو، فاز مایع از جامد جدا، مقدار pH اندازه‌گیری و بخشی از فاز مایع توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل GBC ۶۳۲ AB Plus موجود در آزمایشگاه پژوهشی ژئوتکنیک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشکده‌ی مهندسی دانشگاه بوعلی سینا آنالیز شده است. رسوب ترکیب‌های حاوی فلز سنگین سرب در مقادیر pH مختلف، یکی از مکانیزم‌های تثبیت آلودگی در خاک است، که در روند هیدراسیون سیمان پرتلند نیز تأثیر می‌گذارد.^[۱۳] بر این اساس، یک مجموعه‌ی آزمایش، به منظور بررسی چگونگی تشکیل رسوب آلاینده Pb با تغییر pH صورت گرفته است. بدین منظور، ابتدا یک لیتر محلول استاندارد Pb با غلظت (ppm) 100 آماده شده است. در ادامه، 20 ml از محلول استاندارد، همراه با اسید هیدروکلریدریک یک مولار (1M) یا محلول سدیم هیدروکسید یک مولار (1M) در محدوده pH ۲ تا ۱۲ تنظیم شده است. پس از تنظیم pH، به منظور ایجاد شرایط تعادل، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده مکانیکی تکان داده شده و به مدت ۲۴ ساعت به طور ثابت نگهداری شده‌اند. در ادامه، pH نهایی محلول اندازه‌گیری و پس از سانتریفیو، فاز مایع نمونه از کاغذ صافی با استفاده از دستگاه مکش EPEC عبور داده شده و در لوله‌ی آزمایش ریخته شده است. در انتهای غلظت کاتیون‌های Pb در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شده است.

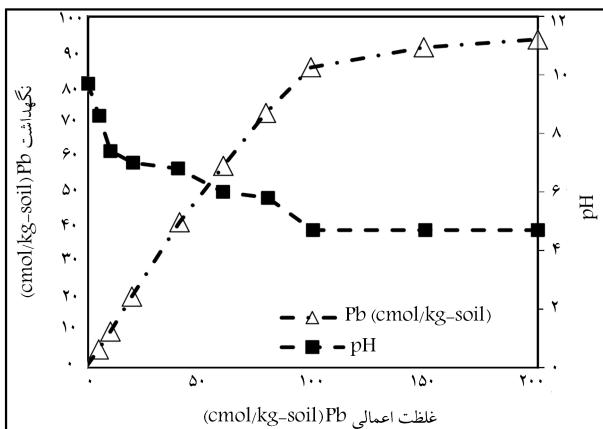
براساس روش‌های متداول، میزان درجه‌ی عدم تحرک فلزات سنگین بعد از انجام فرایند تهییت و جامدسانسازی با استفاده از آزمایش آب‌شوبی آلودگی (TCLP) ارزیابی شده است.^[۱۴] آزمایش TCLP براساس روش EPA-۱۳۱۱ انجام شده است، تا میزان غلظت فلز سنگین استخراج شده از خاک آلوده تثبیت/جامدسانسازی شده تعیین شود.^[۲۴] برای این منظور، نمونه‌های تهییت و جامدسانسازی، پس از طی دوره‌ی عمل آوری 7 و 28 روز در دو سیستم باز و بسته خرد و در گرمخانه با دمای 60°C خشک شده است. سیمان پرتلند معمولی به میزان 15% وزنی خاک خشک آلوده به نمونه‌ها اضافه کمتر از $9/5 \text{ mm}$ باشد. براساس استاندارد مذکور، محلول استخراج استفاده شده، استیک‌اسید $1/10 \text{ مولار}$ است که پس از تهییه، در pH $0/5 \pm 0/88$ به تعادل رسیده است. سوسپانسیون نمونه‌ها با نسبت W:S (محلول استخراج: مواد جامد) برابر با $1:20$ تهییه شده است. تمامی سوسپانسیون‌ها به مدت ۲ ساعت به طور مداوم توسط دستگاه لرزاننده مکانیکی تکان داده شده‌اند. با اندازه‌گیری pH نمونه‌ها و سانتریفیو کردن آن‌ها، فاز مایع جدا و مقدار Pb^{+2} توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده است. براساس معیار سازمان حفاظت از محیط‌زیست آمریکا برای پذیرش مقدار آلودگی رها شده از نمونه بعد از انجام آزمایش TCLP، پیشنهای غلظت مجاز آلاینده (ppm) 5 تعیین شده است.^[۲۴] به منظور تحلیل و بررسی پیشرفت واکنش‌ها و عناصری که در طی فرایند هیدراسیون و اندکش میان خاک آلوده و سیمان رخ داده است، از آنالیز پرتو ایکس استفاده شده است. با توجه به حضور مواد چسباننده و تأثیر رطوبت در مقدار پیشرفت هیدراسیون از روش نمونه‌سازی پودری و دستگاه Siemens – Diffractometer D8 Advance واقع در دانشکده‌ی مهندسی دانشگاه بوعلی سینا استفاده شده است.

۳. بحث و بررسی

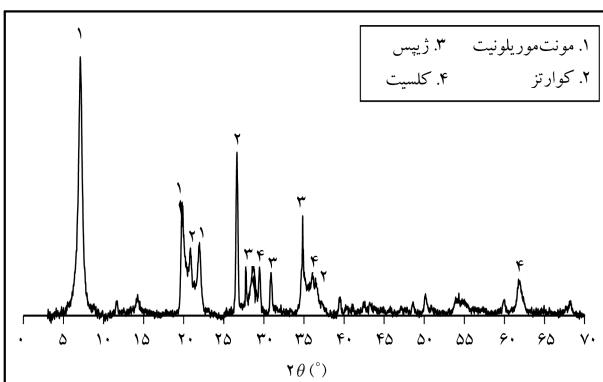
۱. رسوبر فلز سنگین سرب تحت pH های مختلف



شکل ۱. تغییرات تشکیل و رسوبر هیدروکسید سرب با تغییرات pH محلول.



شکل ۲. قابلیت نگهداری فلز سنگین سرب توسط بتونیت و تغییرات pH آن.



شکل ۳. منحنی های پراش پرتوایکس بتونیت.

در طی زمان انجام شود. مقدار سیمان مصرفی در نوشتار حاضر، براساس قرارگیری pH در محدوده بیشینه‌ی رسوبر آلینده بوده و نمونه‌ها در چهار درصد رطوبت متفاوت ($1/4$ ، $1/2$ ، $1/3$ و $1/4$ رطوبت بهینه) و در دو سیستم عمل اوری باز و بسته آماده شده‌اند.

در شکل ۴، روند تغییرات pH نمونه‌ها در زمان‌های متفاوت به تفکیک سیستم‌های باز و بسته مشاهده می‌شود که مطابق آن، با افزایش زمان نگهداری، pH کلیه‌ی نمونه‌ها در بازه‌ی حدود $10/5$ تا $11/5$ به صورت افزایشی تغییر کرده است. در واقع، پیشرفت هیدراسیون سیمان در زمان و تولید پرتندیت (CH)، عامل اصلی افزایش pH بوده است.

اصولاً حضور فلزات سنگین در خاک سبب اسیدی شدن محیط خاک می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شده است، استفاده از سیمان در فرایند تثبیت و جامدسازی سبب افزایش pH نمونه می‌شود. اولین گام در فرایند تثبیت و جامدسازی فلزات سنگین، تغییر pH در محیط معادل با کمترین مقدار اتحلال پذیری آلینده است.^[۲۴] فلز سنگین سرب، رفتار آمفوتیریک دارد؛ بدین معنی که با تغییر pH محلول حفره‌یی در محدوده اسیدی و بازی شدید، غلظت سرب محلول افزایش می‌یابد.^[۱۴] به منظور امکان ارزیابی رفتار سرب با تغییرات pH، یک مجموعه آزمایش رسوبر انجام شده است. مطابق شکل ۱، رفتار فلز سنگین سرب در چهار ناحیه‌ی ۱، ۲، ۳ و ۴ تغییرات تشکیل و رسوبر هیدروکسید سرب با تغییرات pH محلول.

۲. جذب و نگهداری آلینده‌ی سرب توسط خاک بتونیت

ارزیابی مطالعات و آزمایش‌های انجام شده توسط پژوهشگران نشان می‌دهد که فلزات سنگین در خاک‌های رسی توسط مکانیسم‌های تبادل کاتیونی، کربنات، هیدروکسید (عامل pH)، سطح مخصوص و فاز آلی نگهداری می‌شوند.^[۱۵] به منظور مطالعه‌ی رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی بتونیت در میزان جذب و نگهداری فلز سنگین، در پژوهش حاضر یکسری آزمایش جذب صورت گرفته است که نتایج آن در شکل ۲ مشاهده می‌شود؛ که مطابق آن، در حضور آلینده، pH محیط خاک شروع به کاهش کرده و از $9/8$ pH در شرایط عدم حضور آلودگی تا 5 pH در غلظت‌های زیاد آلودگی کاهش یافته است. این امر به دلیل حل شدگی فلز سنگین در آب و آزادسازی یون H^+ رخ داده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، بیشینه‌ی میزان جذب و نگهداری آلینده فلز سنگین سرب توسط بتونیت در حدود $93 \text{ cmol/kg - soil}$ است.

با توجه به نتایج جدول ۱ و آنالیز پراش پرتوایکس خاک بتونیت در شکل ۳، اصلی‌ترین عوامل جذب زیاد سرب در خاک بتونیت، شامل: ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، سطح مخصوص بزرگ و حضور کربنات و کانی مونت‌موریلوبنیت است. سهم قابل توجه کانی مونت‌موریلوبنیت و همچنین حضور کربنات با توجه به نتایج آنالیز پراش پرتوایکس خاک بتونیت در شکل ۳ مشاهده می‌شود. براساس نتایج شکل ۲ و بیشینه‌ی قابلیت نگهداری آلینده سرب توسط بتونیت، در پژوهش حاضر برای بررسی مستقیم تأثیر سیمان و نحوه‌ی عمل آوری در فرایند تثبیت/جامدسازی، نمونه‌ی خاک با $(\text{cmol/kg - soil})^{100}$ سرب به صورت مصنوعی آلوه شده است.

۳. پایش تغییرات pH نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده

حضور سیمان در تثبیت و جامدسازی، با توجه به فرایند هیدراسیون سیمان و تشکیل پرتندیت (CH) و به تبع آن آزاد شدن ترکیب‌های یون OH^- و آهک، موجب افزایش pH محیط می‌شود. براساس نتایج شکل ۱، تغییرات pH در فرایند حلایلت یون سرب، تأثیر مستقیم و قابل توجهی دارد. بنا بر این لازم است تا پایش تغییرات pH

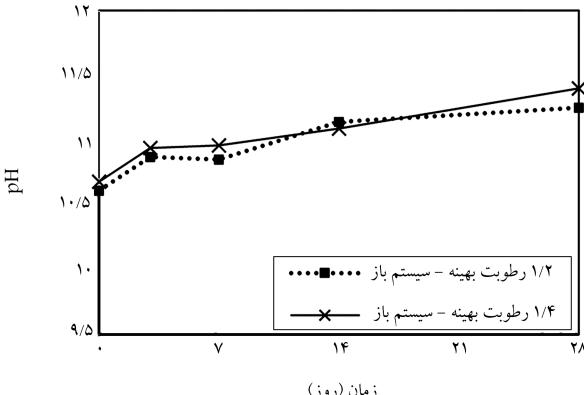
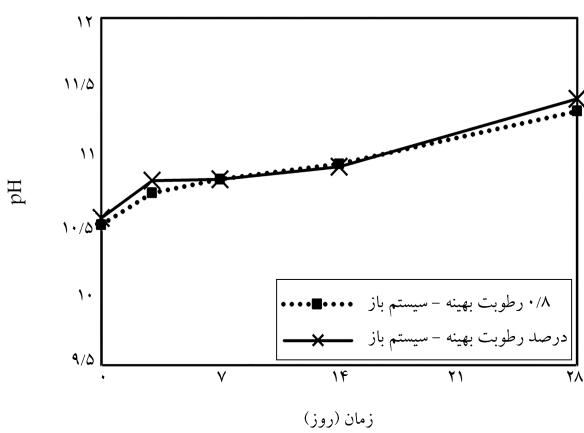
از سوی دیگر نمونه‌های عمل آوری شده در شرایط با رطوبت بیشتر، عموماً به مقدار جزئی دارای مقادیر pH نسبتاً بزرگ‌تری در مقایسه با نمونه‌های دارای درصد رطوبت کمتر بوده‌اند. از آنجا که خطای اندازه‌گیری با pH متر برابر $1/0$ بوده، مقدار تفاوت مشاهده شده معنی دار بوده است. در هر سیستم عمل آوری، این تغییرات در نمونه‌های دارای درصد رطوبت بیشتر در مقایسه با نمونه‌های دارای درصد رطوبت کمتر، قابل مشاهده است. همچنین در درصد رطوبت اولیه یکسان، pH نمونه‌های نگهداری شده در سیستم باز به مقادیر جزئی از مقادیر pH نمونه‌های نگهداری شده در سیستم بسته بیشتر بوده است. این افزایش جزئی در pH نمونه‌ها را می‌توان به حضور بهتر آب در نمونه‌های سیستم باز و تسریع در واکنش‌های هیدرولیزیون سیمان نسبت داد. در نتایج سایر پژوهشگران، تغییرات pH از ابتدا تا انتهای زمان عمل آوری بررسی نشده است؛ با این حال نتایج pH در انتهای زمان عمل آوری سایر پژوهشگران با نتایج ارائه شده در نوشتار حاضر مطابقت دارد.^[۱۸, ۱۹]

در مجموع، در هر دو نحوه عمل آوری در طی زمان، pH نمونه‌ها در بازه‌ی حدود $10/5$ تا $11/5$ بوده است. براساس شکل ۱، در بازه‌ی اخیر تغییرات pH، رفتار یون سرب در ناحیه‌ی 3 در شکل ۱ قرار گرفته است که بیانگر محدوده‌ی نظری رسوب بیشینه‌ی آلاینده سرب است. همین موضوع سبب می‌شود که در نمونه‌های مورد مطالعه در فرایند ثبت/جامدسازی، مکانیزم نگهداری آلاینده از طریق ثبت (رسوب آلاینده) نقش نسبتاً یکسانی داشته باشد. براین اساس می‌توان نتیجه‌گیرفت که نوع سیستم عمل آوری و حدود درصد رطوبت نمونه‌ها (در دامنه‌ی حدود درصد رطوبت بهینه) نقش قابل توجهی بر ثبت آلاینده در فرایند فوق نداشته است. از سوی دیگر، تأثیر 15% سیمان در نگهداری pH نمونه‌ها در بازه‌ی نظری ناحیه‌ی 3 از شکل ۱، بیانگر مناسب بودن حدود درصد سیمان انتخابی در پژوهش حاضر است.

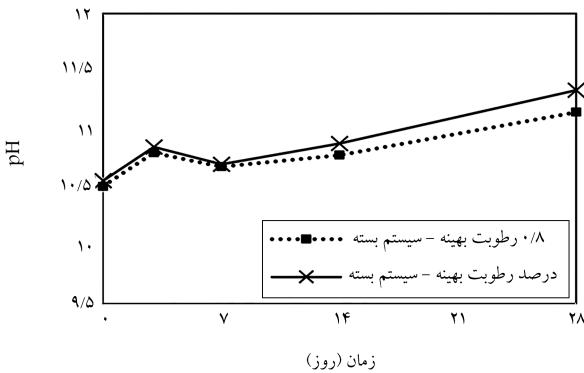
۴. آزمایش آب‌شویی آلودگی (TCLP)

نمونه‌های ثبت و جامدسازی شده توسط سیمان، ممکن است در طی زمان تحت عوامل جوی و محیطی مختلف، از جمله‌ی باران‌های اسیدی، حمله‌ی سولفات‌ها و یا شیرابه‌های صنعتی رهاسازی شده در طبیعت در محیط با pH اسیدی قرار گیرند. به همین منظور سازمان حفاظت از محیط‌زیست آمریکا، آزمایش آب‌شویی آلودگی (TCLP) را معیار متابسی برای ارزیابی کارآمدی نمونه‌های ثبت و جامدسازی شده در طی زمان بیان کرده است. بر این اساس، خاک ثبت و جامدسازی شده، پس از عمل آوری همراه با سیمان با محلول اسیدی $1/0$ مولار که در $2/88 \pm 0/05$ pH به تعادل رسیده است، با نسبت W:S (محلول استخراج: مواد جامد) برابر با $1:20$ تهیه شده و تمامی سوپانسیون‌ها به مدت 18 ± 2 ساعت به طور مداوم توسط دستگاه لرزانده مکانیکی تکان داده شده است. سپس بعد از احراز دیگر شرایط آزمایش، غلظت یون سرب در محلول اندازه‌گیری شده است. با وجود ظرفیت باقی‌مانده قابل توجه نمونه‌های جامدسازی شده پایه سیمانی،^[۲۰] در صورتی که این نمونه‌ها در معرض شرایط محیط اسیدی قرار گیرند، می‌توان انتظار کاهش pH نمونه‌ها را داشت.

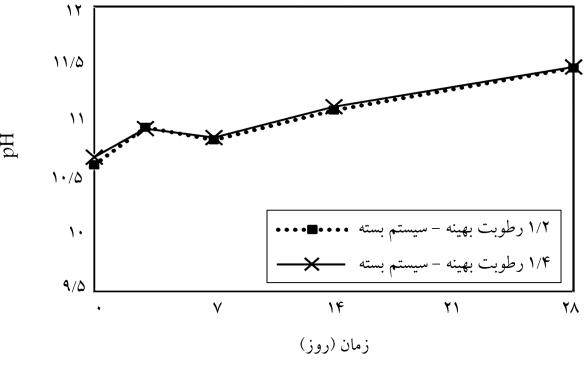
براساس نتایج ارائه شده در شکل ۱، در چنین شرایطی مسیر کاهش pH به سمت دامنه‌ی از pH است که ضمن حفظ شرایط قلیایی، حلالیت یون سرب و رهاسازی آن با شبیه کمتری نسبت به محدوده به شدت قلیایی صورت گرفته است. نتایج آزمایش آب‌شویی آلودگی (TCLP) در شکل‌های ۵ و ۶، به ترتیب برای سیستم‌های باز و بسته تحت شرایط عمل آوری مختلف و درصد رطوبت ساخت متفاوت ارائه شده‌است. مطابق شکل ۵، هیچ‌کدام از نمونه‌های مطالعه شده در حالت



الف) عمل آوری سیستم باز؛



زمان (روز)



زمان (روز)

ب) عمل آوری سیستم بسته.

شکل ۴. تغییرات pH نمونه‌های ثبت و جامدسازی شده بنتونیت آلوده به فلز سنگین سرب همراه با 15% سیمان در درصدهای مختلف رطوبت.

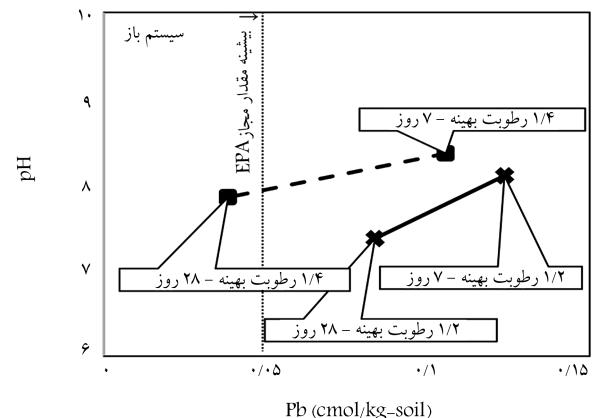
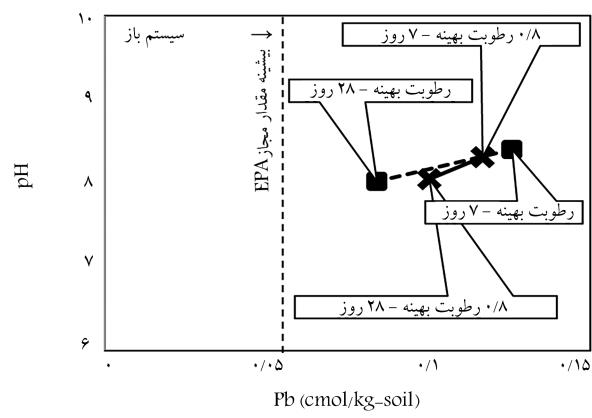
سیستم باز در ۷ روز عمل آوری، محدودیت استاندارد EPA در آزمایش را احراز نکرده‌اند. برای نمونه‌های عمل آوری شده در ۲۸ روز نیز فقط نمونه با ۱/۴ رطوبت بهینه، محدودیت استاندارد EPA در آزمایش TCLP را احراز کرده است. از سوی دیگر، براساس نتایج شکل ۶، با وجود آنکه تقریباً همه نمونه‌های عمل آوری شده در ۷ روز نیز محدودیت‌های استاندارد را احراز نکرده‌اند، ولی مقادیر یون سرب واجذبی در آزمایش TCLP برای نمونه‌های مذکور به مقدار مجاز ۵ ppm بسیار نزدیک است. ضمن آنکه برای کلیه نمونه‌های اخیر، بعد از ۲۸ روز عمل آوری، محدودیت مجاز استاندارد احراز شده و غلظت یون سرب واجذبی در آزمایش TCLP، کمتر از مقدار مجاز ۵ ppm بوده است. قرارگیری pH نمونه‌ها در بازه‌ی مناسب برای رسوب آلاینده در دوره‌ی عمل آوری ۷ و ۲۸ روز نشان می‌دهد که کاهش واجذبی نمونه‌ها بعد از ۲۸ روز عمل آوری، احتمالاً به علت پیشرفت واکنش‌های پوزولانی در درازمدت (۲۸ روز) بوده است. برای تفسیر رفتار اخیر، یادآوری این نکته ضروری است که براساس نتایج ارائه شده در نمودارهای شکل ۴، دامنه‌ی تغییرات pH برای کلیه نمونه‌های سیستم‌های باز و بسته در مقادیر مشابه زمان عمل آوری، نسبتاً مشابه بوده است. ضمن آنکه در دامنه‌ی اخیر از تغییرات pH براساس نتایج ارائه شده در شکل ۱، الاینده فاز سنتگین سرب از منظر ثبت (رسوب) در ناحیه ایمن قرار گرفته است. از سوی دیگر، براساس نمودارهای شکل ۶، برای نمونه‌های عمل آوری شده در سیستم بسته، تغییرات غلظت یون سرب واجذبی شده تقریباً مستقل از تغییرات درصد رطوبت هین ساخت نمونه‌ها بوده است.

با بررسی توان نمودارها در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود که مقدار pH نمونه‌ها پس از آزمایش TCLP، در طی زمان ۷ تا ۲۸ روز کاهش یافته است. این کاهش مقدار pH بیانگر کاهش ظرفیت بافرینگ سیستم در طی زمان است. با وجود کاهش ظرفیت بافرینگ در تمامی حالت‌ها، مقدار یون سرب واجذبی کاهش یافته است. در نتیجه، غلظت بسیار کم یون سرب در نمونه‌های ۲۸ روزه، عمل آوری برای سیستم بسته (شکل ۶)، تأییدکننده این موضوع است که احتمالاً پیشرفت بهتر واکنش‌های پوزولانی در سیستم بسته، سبب واجذبی کمتر یون سرب در آزمایش TCLP شده است.

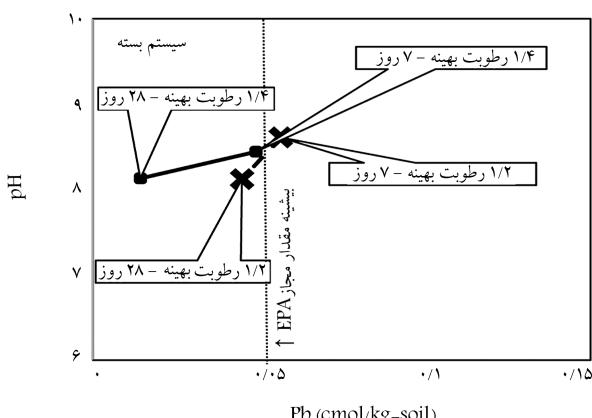
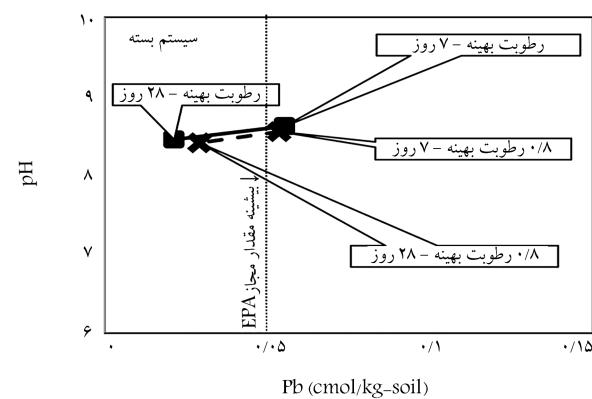
در نتیجه با عنایت به نمودارهای شکل ۴ و مشابه بودن شرایط لازم برای شکل‌گیری و پیشرفت مکانیزم ثبت در هر دو سری نمونه‌ی عمل آوری شده، دلایل احراز محدودیت‌های استاندارد EPA در نمونه‌های عمل آوری شده در سیستم بسته را می‌توان به پیشرفت بهتر فرایند جامدسانسی در نمونه‌های اخیر نسبت داد. از آنجا که در مطالعات پیشین فقط بر تراکم بهتر نمونه‌های جامدسانسی شده در شرایط رطوبت بهینه تمرکز شده و در عموم آن‌ها، به تأثیر تغییرات درصد رطوبت اولیه در نتایج آزمایش‌های TCLP توجهی نشده است،^[۱۸] لذا در مطالعات پیشین فقط اینگونه نتیجه‌گیری شده است که در محدوده‌ی درصد رطوبت مناسب برای کارآیی مخلوط سیمان - خاک، تأثیر قابل توجهی در تراوش آلاینده در نمونه‌های جامدسانسی شده مشاهده نشده است. محدودیت اصلی مطالعات مذکور رفتار نمونه‌های جامدسانسی شده در یک دامنه‌ی محدود از تغییرات درصد رطوبت بوده است.^[۱۸,۱۹] با توجه به تأثیر قابل توجه درصد رطوبت در نتایج مشاهده شده در آزمایش‌های TCLP که در نمودارهای اخیر ارائه شده است، برای مطالعه‌ی ریزاساختاری این موضوع از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شده است.

۵.۳ آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

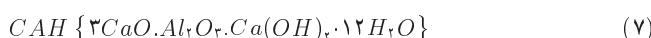
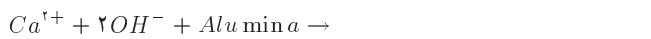
از آنالیز (XRD) به منظور بررسی ریزاساختاری تشکیل کانی‌های مختلف و یافتن



شکل ۵. نتایج آزمایش TCLP در حالت سیستم باز.



شکل ۶. نتایج آزمایش TCLP در حالت سیستم بسته.



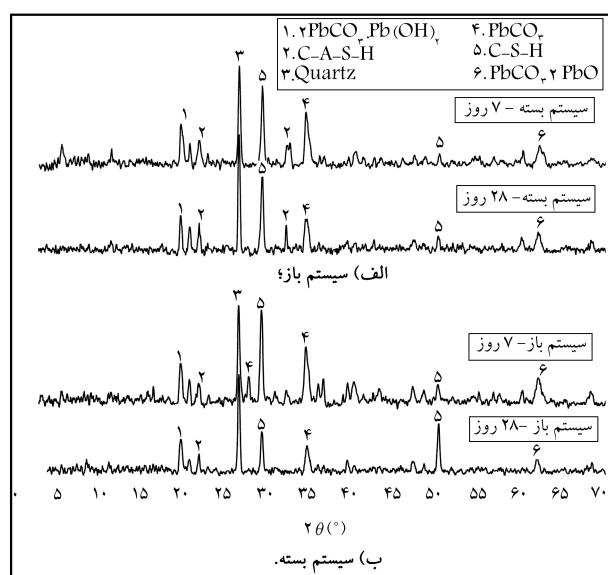
تجزیه و تحلیل قله‌های موجود در نمودارهای شکل ۷، امکان تکیک مکانیزم‌های تشییت و جامدسانی و مقایسه‌ی آن‌ها را در دو سیستم عمل‌آوری باز و بسته فراهم می‌کند. در شکل ۷، موقعیت و شدت قله‌های نظیر ترکیب‌های کریستال‌های سرب شامل:

- کربنات سرب (PbCO₃, ICDD ۰۷۲۲۰)،
- کربنات اکسید سرب (PbCO₃/PbO, ICDD ۰۶۸۱۰)،
- کربنات هیدروکسید سرب (PbCO₃.Pb(OH)₂, ICDD ۰۶۸۰۰) –

نشان داده شده است.

شدت قله‌ی نظیر این کربنات‌ها به عنوان اصلی‌ترین ترکیب‌های شکل رسوبی ترکیب‌های سرب بیانگر پیشرفت مکانیزم تشییت در فرایند تشییت/جامدسانی پایه‌ی سیمانی است. براساس شکل ۷، سمه ترکیب رسوبی سرب در هر دو سیستم عمل‌آوری باز و بسته تشکیل شده است. در نمودارهای ارائه شده در شکل ۴ نیز نشان داده شد که تغییرات pH نمونه‌ها مستقل از شرایط عمل‌آوری بوده و در تمامی نمونه‌های موردمطالعه با تغییر جزئی در بازه‌ی حدود ۵/۱۰ تا ۱۵/۱۱ درجه‌گرفته است. همانگونه که قبل از اشاره شد، بازدهی تغییرات pH براساس نتایج شکل ۱ منطبق بر تشکیل رسوب‌های پایدار ترکیب‌های سرب است. بنابراین، انطباق شدت و موقعیت قله‌های نظیر ترکیب‌های سرب برای دو سیستم عمل‌آوری در شکل ۷، ضمن تأیید نتایج قبلی، بیانکننده‌ی این نکته‌ی اساسی است که فرایند تشییت در هر دو نحوی عمل‌آوری تقریباً یکسان و مستقل از مکانیزم و نوع عمل‌آوری بوده است.

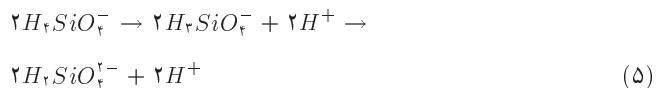
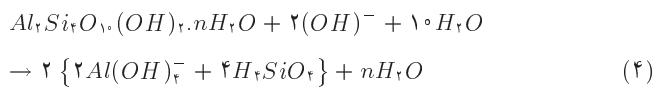
از سوی دیگر انتظار می‌رود در مکانیزم جامدسانی، بخشی از رسوب فلز سنگین سرب، هنگام تشکیل هیدراسیون سیمان از طریق جذب‌شدتن بر سطح محصولاتی از جمله نانوساختار (C-S-H, ICDD ۰۵۳۸ – ۰۴۲)، (C-S-C, ICDD ۰۵۱۸C – ۰۲۲) و یا کپسوله شدن توسط محصولات هیدراسیون سیمان ثابت و پایدار شوند. سایر پژوهش‌گران نیز رسوبات هیدروکسی و کربناتی حاوی فلز سنگین سرب را در آنالیز XRD مشاهده کرده‌اند.^[۲۸, ۲۹] برای تمايز بهتر مکانیزم‌های تشییت و جامدسانی و تحلیل کامل تر نتایج، از نمودار میله‌یی تجمعی شدت قله‌ها در شکل ۸ استفاده شده است. همان‌طور که در نتایج شکل ۸ و در مدت عمل‌آوری ۷ روز برای سیستم باز و بسته مشاهده می‌شود، مقدار تجمعی رسوبات کربناتی تشکیل شده در سیستم عمل‌آوری باز نسبت به سیستم بسته اندکی بیشتر بوده است. با توجه به میزان خطای موجود در قله‌ی تعیین شده در آزمایش‌های اشعه‌ی ایکس، این اختلاف معنی‌دار بوده است.^[۲۷] با وجود این، مقایسه‌ی نمودارهای میله‌یی در شکل ۸، حاکی از آن است که شدت تجمعی نظیر رسوب‌های سرب در ۲۸ روز کمتر از ۷ روز بوده و در مقابل در هر دو سیستم باز و بسته، شدت قله‌ی نظیر ترکیب‌های پوزولانی (جامدسانی‌کننده) در ۲۸ روز بیشتر از مقدار نظیر در ۷ روز بوده است. این الگوی تغییرات را می‌توان به رشد واکنش‌های پوزولانی در زمان و جذب و کپسوله کردن بخشی از ترکیب‌های سرب در ترکیب‌های پوزولانی (کاهش شدت قله‌ی نظیر ترکیب‌های سرب در ۲۸ روز) نسبت داد. همچنین، با مقایسه‌ی محصولات جامدسانی شده در هر دو سیستم



شکل ۷. متحنی‌های پراش پرتوایکس نمونه‌های با درصد رطوبت بهینه‌ی عمل‌آوری شده در مدت ۷ و ۲۸ روز.

علم تغییرات در نتایج نمونه‌های عمل‌آوری شده در سیستم‌های باز و بسته استفاده شده است. براین اساس، نمونه‌های با درصد رطوبت بهینه و مدت عمل‌آوری ۷ و ۲۸ روز در سیستم‌های عمل‌آوری باز و بسته بررسی شده‌اند. نتایج شکل ۷، با استفاده از پرتو ایکس در محدوده‌ی $Cu - K\alpha$ در محدوده‌ی ۲۰° تا ۷۰° درجه‌بهینه شده است. برای تشخیص فازهای کریستالی در نتایج پراش پرتوایکس از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus بر مبنای پایگاه داده‌ها نسخه‌ی PDF – ۲/ICDD(۲۰۱۷ release) استفاده شده است.

پراش پرتوایکس یکی از روش‌هایی است که به شکل گسترده در شناسایی ریزساختاری کانی‌های رسی و مطالعه‌ی تغییر ساختار آن‌ها استفاده می‌شود.^[۲۶] اصلی‌ترین کانی رسی خاک بتونیت استفاده شده، کانی مونت‌موریلوفیت است، که براساس Montmorillonite, ICDD ۹۶-۹۰۱-۰۹۵۸ که برای ۲۰° و زاویه‌ی ۲۰° برابر با ۲/۲۶ دارد که در شکل ۳ نشان داده شده است. براساس معادله‌های ۲، افزایش pH محیط به مقدار بیش از ۵/۱۰ موجب انحلال کانی‌های رس می‌شود:^[۲۷, ۲۸]



با توجه به معادله‌های ۴ و ۵ و تغییرات pH محیط در طی عمل‌آوری که در شکل ۴ نشان داده شده است؛ تمامی نمونه‌ها طی عمل‌آوری، pH بیش از ۱۰/۵ را تجربه کرده‌اند. با مقایسه‌ی طیف‌های اشعه‌ی ایکس ارائه شده در شکل‌های ۳ و ۷، حذف قله‌ی اصلی نظیر کانی مونت‌موریلوفیت در نتایج شکل ۷، تأییدکننده‌ی این مطلب است که کانی رسی مونت‌موریلوفیت انحلال یافته است. براساس معادله‌های ۶ الی ۸، حضور یون‌های آلومینا و سیلیکات ناشی از انحلال کانی رسی مونت‌موریلوفیت در محیط و همچنین حضور یون کلسیم، احتمال تشکیل این محصولات وجود دارد:^[۱۶]



۴. نتیجه‌گیری

مهم‌ترین نتایج پژوهش حاضر را می‌توان به این شرح خلاصه کرد:

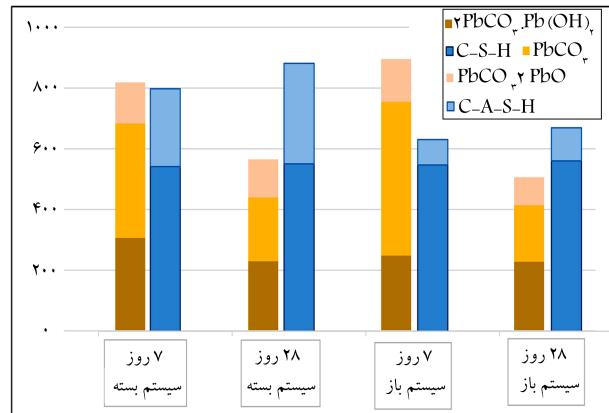
۱. با توجه به اهمیت pH در رسوب آلودگی، مقدار pH اولیه در هنگام اختلاط سیمان با خاک آلوده، بسیار حائز اهمیت است. لازم است با توجه به غلظت آلاینده فلز سنگین، کمینه‌ی درصد سیمان برای جامدسانی به میرانی انتخاب شود که pH نمونه‌ی تثبیت/جامدسانی شده در محدوده‌ی این رسوب آلاینده قرار گیرد.
۲. الگوی غییرات pH در نمونه‌های نظری در دو سیستم باز و بسته در زمان‌های عمل آوری یکسان، تقریباً مشابه و در محدوده‌ی رسوب یون سرب بوده است. در نمونه‌های مطالعه شده در فرایند تثبیت/جامدسانی، مکانیزم نگهداری آلاینده از طریق تثبیت (رسوب آلاینده) نقش نسبتاً یکسانی داشته است. بر این اساس، نوع سیستم عمل آوری و حدود درصد رطوبت نمونه‌ها (در حدود رطوبت بهینه) نقش قابل توجهی در مکانیزم تثبیت آلاینده نداشته است.
۳. با عنایت به مشابه بودن شرایط لازم برای شکل‌گیری و پیشرفت مکانیزم تثبیت در هر دو سری نمونه‌ی عمل آوری شده، احراز محدودیت‌های استاندارد EPA در نمونه‌های عمل آوری شده در سیستم بسته را می‌توان به پیشرفت بهتر واکنش‌های پوزولانی و تشکیل کریستال‌های C-A-S-H و محبوب شدن آلاینده فلز سنگین برای نمونه‌های عمل آوری شده در سیستم بسته نسبت داد.
۴. در روش عمل آوری در سیستم بسته، محدودیت استاندارد EPA مستقل از مقدار درصد رطوبت اولیه حین ساخت نمونه احراز شده است و تمامی نمونه‌های مذکور صرف نظر از درصد رطوبت اولیه، در آزمایش آب‌شویی آلودگی، مقدار واجذبی کمتر از حد مجاز استاندارد را کسب کرده‌اند.
۵. براساس نتایج پژوهش حاضر از منظر اجرایی استفاده از تثبیت پایه‌ی سیمانی در سایت‌هایی که خاک آلوده در ترازهای بالاتر از سفره‌ی آب زیرزمینی واقع است، راندمان و عملکرد بهتری داشته است و انتظار می‌رود در این موارد، واجذبی آلاینده از مصالح جامدسانی شده به میران کمتری صورت گیرد.

پانوشت‌ها

1. Calcium Silica Hydrate
2. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)
3. Optimum Water Content (OWC)
4. Shaker
5. Basal Spacing

منابع (References)

1. Xia, W.Y., Feng, Y.S., Du, Y.J. and et al. "Solidification and stabilization of heavy metal-contaminated industrial site soil using KMP binder", *Journal of Materials in Civil Engineering*, **30**(6), p. 04018080 (2018).



شکل ۸. نمودار میله‌ای مقادیر تجمعی شدت قله‌های تثبیت و جامدسانی.

عمل آوری در مدت زمان ۷ و ۲۸ روز، افزایش محصولات سیمانی مشاهده می‌شود. شدت بیشتر قله نظری ترکیب‌های پوزولانی در سیستم بسته در مقایسه با سیستم باز حاکی از آن است که مکانیزم جامدسانی در سیستم بسته، پیشرفت بهتری داشته است.

از آنجا که شدت نظری قله C-S-H در دو سری نمونه‌های سیستم‌های باز و بسته در زمان‌های ۷ و ۲۸ روز تقریباً یکسان بوده است، می‌توان به روز پوزولانی در ۲۸ روز برای نمونه‌های مجموع شدت قله‌های نظری واکنش‌های پوزولانی در سیستم بسته را به تشکیل و رشد کریستال‌های پوزولانی و جامدسانی کنندگی C-A-S-H نسبت داد. همین موضوع سبب شده است تا نمونه‌های سیستم بسته براساس نتایج شکل ۶ و به علت پیشرفت بهتر فرایند جامدسانی در سیستم بسته، واجذبی کمتری در آزمایش TCLP نسبت به نمونه‌های عمل آوری شده در سیستم باز نشان دهند. همچنین نتایج ارائه شده در شکل ۸ حاکی از آن است که با پیشرفت واکنش‌های پوزولانی خصوصاً در سیستم بسته، بخشی از آلاینده‌های فلزی سنگین رسوب کرده و برای نگهداری به قالب فرایند جامدسانی منتقل شده‌اند. این نتیجه‌گیری با نتایج آزمایش‌های TCLP نیز انطباق مناسبی دارد.

2. Glatstein, D.A. and Francisca, F.M. "Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite", *Applied Clay Science*, **118**, pp. 61-67 (2015).
3. Muthu, M., Santhanam, M. and Kumar, M. "Pb removal in pervious concrete filter: Effects of accelerated carbonation and hydraulic retention time", *Construction and Building Materials*, **174**, pp. 224-232 (2018).
4. Ouhadi, V.R., Amiri, M. and Goodarzi, A.R. "The Special potential of nano-clays for heavy metal contaminant retention in geo-environmental projects", *Journal of Civil and Surveying Engineering*, **45**(6), pp. 631-642 (2012).
5. Wang, X.L., Wang, M.H., Xiang Quan, Sh. and et al. "Influence of thermal treatment on fixation rate and

- leaching behavior of heavy metals in soils from a typical e-waste processing site”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(1), pp. 82-88 (2016).
6. Rajendran, S., Priya, T.A.K., Khoo, K.S. and et al. “A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils”, *Chemosphere*, **287**(4), (Article 132369) (2022).
 7. Wang, H., Ju, C., Zhou, M. and et al. “Sustainable and efficient stabilization/solidification of Pb, Cr, and Cd in lead-zinc tailings by using highly reactive Pozzolanic solid waste”, *Journal of Environmental Management*, **306**, p. 114473 (2022).
 8. Su, Y., Yang, J., Liu, D. and et al. “Effects of municipal solid waste incineration fly ash on solidification/stabilization of Cd and Pb by magnesium potassium phosphate cement”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(1), pp. 259-265 (2016).
 9. Wang, L., Tsang, D.C. and Poon, C.S. “Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification”, *Chemosphere*, **122**, pp. 257-264 (2015).
 10. Akkarapongtrakul, A., Julphunthong, P. and Nochaiya, T. “Setting time and microstructure of Portland cement-bottom ash-sugarcane bagasse ash pastes”, *Monatsh Chem*, **148**, pp. 1355-1362 (2017).
 11. Malviya, R. and Chaudhary, R. “Study of treatment effectiveness of solidification/stabilization process for waste bearing heavy metals”, *J. Hazard. Mater.*, **6**, pp. 147-153 (2004).
 12. Ouhadi, V.R. and Sahraie, N. “Solidification/stabilization of cadmium contaminated bentonite by the use of cement, impact of nano-silica upon this process”, *Modares Civil Engineering Journal*, **22**(3), pp. 133-146 (2022).
 13. Ouhadi, V.R. and Deiranlou, M. “Impact of fly ash on the process of cement based solidification of heavy metal contaminated bentonite”, *Journal of Civil Engineering of Sharif University*, **37.2**(1.1), pp. 85-94 (2021).
 14. Ouhadi, V.R., Yong, R.N. and Deiranlou, M. “Enhancement of cement-based solidification/stabilization cement-based solidification/stabilization of a lead-contaminated smectite clay”, *Journal of Hazardous Materials*, **403**, p. 123969 (2021).
 15. Lu, L., Xiang, C., He, Y. and et al. “Early hydration of C3S in the presence of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cr³⁺ and the immobilization of heavy metals in pastes”, *Construction and Building Materials*, **152**, pp. 923-932 (2017).
 16. Barani motlagh, M., Emani, T., Bostani, A. and et al. “In situ chemical stabilization of lead using phosphate compounds in a calcareous contaminated soil”, *Water and Soil Science*, **25**(3), pp. 91-103 (2015).
 17. Aitcin, P.C. and Neville, A.M. “How the water/cement ratio affects concrete strength”, *Concrete International*, **25**(8), pp. 51-58 (2003).
 18. Kogbara, R.B., Al-Tabbaa, A., Yi, Y. and et al. “Cement-fly ash stabilisation/solidification of contaminated soil: Performance properties and initiation of operating envelopes”, *Applied Geochemistry*, **33**, pp. 64-75 (2013).
 19. Behnood, A. “Soil and clay stabilization with calcium- and non-calcium-based additives: A state-of-the-art review of challenges”, *Approaches and Techniques. Transp. Geotech*, **17**, pp. 14-32 (2018).
 20. Ouhadi, V.R., Yong, R.N. and Sedighi, M. “Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants”, *Engineering Geology*, **85**(1.2), pp. 102-110 (2006).
 21. Ouhadi, V.R., and Deiranlou, M. “Development and validation of the modified barium chloride method for CEC measurement and determination of accurate exchangeable calcium cation concentration in carbonated clayey soils”, *Modares Civil Engineering Journal*, **17**(3), pp. 21-34 (In Persian) (2017).
 22. Eltantawy, I.N. and Arnold, P.W. “Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether, (EGME) method for surface area estimation of clays”, *Soil Science*, **24**(2), pp. 232-238 (1973).
 23. Dermatas, D. and Meng, X. “Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils”, *Engineering Geology*, **70**(3.4), pp. 377-394 (2003).
 24. U.S. Environmental Protection Agency, “Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation”, EPA/600/R-09/148 November, Cincinnati (2009).
 25. Yong, R.N. and Phadungchewit, Y. “pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils”, *Canadian Geotechnical Journal*, **30**(5), pp. 821-833 (1993).
 26. Mitchell, J.K. “Fundamentals of soil behavior”, 2nd Edn., John Wiley & Sons. Inc, New York, pp. 420-450 (2005).
 27. Ouhadi, V.R. and Yong, R.N. “Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis”, *Applied Clay Science*, **23**, pp. 141-148 (2003).
 28. Chiu, A.C.F., Akesseh, R., Moumouni, I.M. et al. “Laboratory assessment of rice husk ash (RHA) in the solidification/stabilization of heavy metal contaminated slurry”, *Journal of Hazardous Materials*, **371**, pp. 62-71 (2019).
 29. Wang, F., Shen, Z., Liu, R. and et al. “GMCs stabilized/solidified Pb/Zn contaminated soil under different curing temperature: Physical and microstructural properties”, *Chemosphere*, **239**, p. 124738 (2020).