

# مطالعه ریزساختاری امکان تثبیت حرارتی بنتونیت آلوده به سرب با استفاده از XRD و TCLP

وحیدرضا اوحدی<sup>۱\*</sup>، مهتاب محمدی<sup>۲</sup>، زینب میرزازاده<sup>۳</sup>، بهنام یوسفی<sup>۴</sup>

- ۱- استاد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تهران
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد ژئوتکنیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان
- ۳- دانشجوی دکتری ژئوتکنیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان
- ۴- دانشجوی دکتری ژئوتکنیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

پست الکترونیکی نویسندگان:

۱- [vahidouhadi@basu.ac.ir](mailto:vahidouhadi@basu.ac.ir) ; [vahidouhadi@yahoo.ca](mailto:vahidouhadi@yahoo.ca)

۲- [mahtab.mohammadi@eng.basu.ac.ir](mailto:mahtab.mohammadi@eng.basu.ac.ir)

۳- [Z.mirzazadeh@eng.basu.ac.ir](mailto:Z.mirzazadeh@eng.basu.ac.ir)

۴- [behiousefi@yahoo.com](mailto:behiousefi@yahoo.com)

## چکیده:

در تحقیقات صورت گرفته در مورد جامدسازی آلاینده فلزسنگین به روش حرارتی، به تعیین دمای بهینه توجه کمتری معطوف شده است. در این پژوهش، قابلیت روش اصلاح حرارتی برای تعیین دمای بهینه در تثبیت و جامدسازی سرب در بنتونیت آلوده به  $Pb(NO_3)_2$  مورد مطالعه قرار گرفته است. نمونه‌های آلوده با غلظت‌های مختلف تحت تیمار حرارتی در بازه ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند و با استفاده از آزمون‌های  $pH$ ،  $TCLP$ ،  $XRD$  و انحلال‌پذیری، از نظر تغییرات ساختاری و رفتاری بررسی شدند. نتایج نشان داد که در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، با شروع دی‌هیدروکسیلاسیون و تشکیل فازهای آمورف و معدنی نظیر مولایت، کریستوبالایت و سرب سیلیکات، قابلیت نگهداشت آلاینده فلز سنگین سرب در خاک به‌طور چشمگیری افزایش یافته و آزادسازی یون  $Pb$  در آزمون  $TCLP$  به کمتر از حد مجاز  $EPA$  ( $5\text{ mg/l}$ ) رسید. در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس، واجدبی سرب به صفر کاهش یافت. یافته‌ها نشان می‌دهند که دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس دمای بهینه برای تثبیت سرب در خاک رس بنتونیت است و کنترل  $pH$  نیز نقشی کلیدی در بهبود عملکرد فرآیند تثبیت و جامدسازی دارد.

## واژگان کلیدی:

اصلاح حرارتی،  $pH$ ، بنتونیت، فلز سنگین سرب،  $XRD$ ، آبشویی آلودگی ( $TCLP$ ).

# Microstructural Investigation of Thermal Stabilization/Solidification of Lead-Contaminated Bentonite Using XRD and TCLP

Vahid Reza Ouhadi<sup>1\*</sup>, Mahtab Mohammadi<sup>2</sup>, Zeinab Mirzazadeh<sup>3</sup>, Behnam Yousefi<sup>1</sup>

۱. Professor, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, and Adjunct Professor, School of Civil Engineering, University of Tehran

۲. M.Sc. Candidate in Geotechnical Engineering, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

۳. Ph.D. Candidate in Geotechnical Engineering, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

Corresponding author: [vahidouhadi@basu.ac.ir](mailto:vahidouhadi@basu.ac.ir); [vahidouhadi@yahoo.ca](mailto:vahidouhadi@yahoo.ca)

## Abstract:

This study evaluates the effectiveness of optimum thermal treatment for the stabilization and solidification (S/S) of lead in contaminated bentonite, with particular focus on phase transformation, leachability, and structural modification across a wide temperature range (۳۰–۹۰۰ °C). Lead-contaminated bentonite samples with different Pb concentrations were subjected to controlled heating, and the resulting mineralogical and environmental responses were analyzed using X-ray diffraction (XRD), Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), solubility assessments, and pH monitoring.

The results demonstrated a clear sequence of thermally induced reactions that progressively improved the immobilization of lead. At approximately ۴۰۰ °C, a measurable increase in pH (to around ۸,۰) and a corresponding reduction in Pb<sup>2+</sup> solubility indicated the onset of mineral transformations, including the initial formation of stable lead-bearing compounds. With further heating, dihydroxylation reactions became dominant near ۷۰۰ °C, disrupting the smectite layer structure and facilitating the development of amorphous and crystalline phases such as mullite, cristobalite, and lead silicate. These mineral phases played a crucial role in binding lead within low-solubility matrices, thereby reducing its mobility. At this critical temperature, TCLP results confirmed that the concentration of lead released into the leachate dropped below the U.S. EPA regulatory limit of ۵ mg/L, establishing ۷۰۰ °C as the optimum stabilization threshold.

When the temperature was elevated to ۹۰۰ °C, leachability of lead was completely suppressed, signifying nearly total immobilization. XRD analyses and weight loss measurements (approximately ۳.۰% for high-concentration samples) further confirmed the transformation of bulkier nitrate phases into denser, more stable oxides such as litharge and massicot. These structural changes not only minimized contaminant release but also enhanced the long-term durability of the treated soils for environmental applications.

Overall, the findings highlight that thermal treatment provides an effective pathway for lead immobilization in bentonite without the need for additional chemical stabilizers. The process capitalizes on sequential mineral transformations, with ۷۰۰ °C identified as the balance point between effective stabilization and preservation of soil properties. Moreover, the synergy between thermal reactions and the alkaline environment was found to be a decisive factor in optimizing retention capacity. This work contributes to the development of sustainable thermal remediation techniques for heavy-metal-contaminated soils.

**Keywords:** Thermal treatment; Bentonite; Lead Heavy Metal; TCLP

## ۱ - مقدمه و تاریخچه تحقیقات

خاک یکی از مهم‌ترین و در عین حال آسیب‌پذیرترین عناصر طبیعت است که نقش اساسی در پایداری محیط‌زیست دارد. آلودگی خاک می‌تواند سبب تغییرات اقلیمی، کاهش بهره‌وری خاک و از بین رفتن تنوع زیستی شود؛ اگرچه آلودگی خاک بر اثر فعالیت‌های انسانی و صنعتی، به آرامی رخ می‌دهد؛ اما اثرات مخرب آن برای مدت طولانی باقی می‌ماند [۱]. ورود آلاینده‌های فلز سنگین به خاک سبب تغییر در خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک می‌شود. [۲]. خاک‌های رسی به‌ویژه بنتونیت (غنی در اسمکتیت)، به دلیل ساختار خاص خود می‌توانند به‌عنوان یک عامل مهم برای نگهداشت آلاینده فلز سنگین و جلوگیری از انتقال آن به محیط‌زیست عمل کنند [۳]. اسمکتیت به علت سطح مخصوص بزرگ، نفوذپذیری کم، قدرت جذب و نگهداری قابل توجه، و ظرفیت بافرینگ زیاد، به‌عنوان یکی از بهترین جاذب‌های فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته‌است [۴]. بر همین اساس، اسمکتیت و بنتونیت (غنی در اسمکتیت) به‌عنوان پوشش مناسب در مراکز دفن مهندسی زباله، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند تا از آلودگی خاک بستر مراکز دفن زباله و آب‌های زیرزمینی، توسط شیرابه‌های حاوی فلزات سنگین جلوگیری کنند [۵]. در حوزه مهندسی عمران، آلودگی ناشی از فلزات سنگین بر خصوصیات مهندسی خاک همچون ضریب نفوذپذیری و چسبندگی تأثیر منفی گذاشته و پایداری رفتاری خاک را کاهش می‌دهد [۶]. به‌همین دلیل، محققین به‌طور گسترده در حال توسعه فناوری‌های نوین برای پالایش و اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین هستند. روش‌های مختلفی برای جلوگیری از انتقال آلاینده در خاک توسط محققین ارائه شده‌است. در میان روش‌های متداول می‌توان به پالایش بیولوژیکی، روش الکتروکینتیک، شستشوی خاک، تثبیت و جامدسازی و اصلاح حرارتی اشاره نمود [۷] و [۸]. تثبیت و جامدسازی ( $S/S$ )<sup>۱</sup>، یک روش مؤثر برای کاهش تحرک، سمیت و افزایش رسوب یون‌های فلزی است (تثبیت) [۹]. همچنین در فرآیند جامدسازی، با کپسوله کردن آلاینده‌ها و ایجاد ساختار یکپارچه و پایدار از طریق اتصال فیزیکی میان چسباننده و آلاینده، از افزایش غلظت آن‌ها در فرآیند آبشویی جلوگیری می‌شود

[۱۰]. به بیان دیگر، در فرآیند تثبیت و جامدسازی، فلزات سنگین با انجام واکنش‌های فیزیکی (جذب، کپسوله شدن) و واکنش‌های شیمیایی (رسوب، تشکیل کمپلکس)، به ترکیبات پایدار و قابل قبول از نظر زیست‌محیطی تبدیل می‌شوند [۱۱]. یکی از روش‌های مهم برای تثبیت و جامدسازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، استفاده از فناوری اصلاح حرارتی<sup>۲</sup> است. این روش می‌تواند با تغییر ساختار شیمیایی فلزات سنگین در خاک، سبب کاهش قابلیت واکنشی آن‌ها شود [۱۲]. اصلاح حرارتی روشی کارآمد و مطمئن برای کاهش غلظت آلاینده‌های خاک در شرایط مختلف محسوب می‌شود. یکی از مزایای اصلی این روش، سرعت انجام فرآیند بهسازی است که امکان بازگشت خاک‌های تیمار شده به کاربری موردنظر را در کوتاه‌ترین زمان فراهم می‌کند [۱۳]. در گذشته، از این فناوری بیشتر برای تصفیه فاضلاب و پسماندهای صنعتی استفاده می‌شد، اما امروزه تحقیقات نشان داده‌است که حرارت می‌تواند برای پاکسازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین نیز مؤثر باشد.

در سال‌های اخیر، مطالعاتی در زمینه بررسی اثر حرارت برای جلوگیری از انتقال آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین در خاک‌ها صورت گرفته‌است [۱۲]. اصلاح حرارتی نقش مهمی در تثبیت فلزات سنگین دارد [۱۴] و [۱۵]. افزایش دما و مدت زمان حرارت‌دهی، سبب کاهش میزان انحلال فلزات سنگین، و افزایش پایداری آن‌ها در خاک می‌شود؛ که نشان‌دهنده کارایی روش اصلاح حرارتی در کاهش خطرات زیست‌محیطی ناشی از خاک‌های آلوده به پسماندهای الکترونیکی است [۱۲]. در فرآیند اصلاح حرارتی خاک، تغییرات  $pH$  وابسته به دما است. در دماهای کمتر از ۲۵۰ درجه سلسیوس، تغییرات  $pH$  خاک ناچیز است، اما در دماهای بیشتر از آن، حرارت سبب تجزیه اسیدهای آلی خاک و جایگزینی یون‌های  $H^+$  با کاتیون‌های قلیایی می‌شود. این تغییرات منجر به افزایش  $pH$  و کاهش اسیدیته خاک می‌گردد [۱۶]. اصلاح حرارتی روشی متداول برای پاکسازی خاک‌های آلوده به فلز سنگین جیوه است، که با تبدیل ترکیبات جامد جیوه به بخار، به کاهش آلودگی خاک کمک می‌کند [۱۷]. تحقیقات اخیر نشان داده‌است که اصلاح حرارتی در دامنه دمایی ۱۶۵ تا ۲۰۰ درجه می‌تواند سبب افزایش ۱،۸ برابری

<sup>۲</sup>. Thermal remediation

<sup>۱</sup>. Solidification/Stabilization

در زمینه نقش فاز کربناتی در اصلاح حرارتی تحقیقات محدودی انجام شده است.

مرور تحقیقات انجام شده حاکی از آن است که با وجود تمرکز تحقیقات اخیر بر مطالعه فرآیند تثبیت و جامدسازی حرارتی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، در زمینه تأثیر اصلاح حرارتی بر ریزساختار خاک‌های رسی آلوده به فلزات سنگین مانند سرب و نیز در زمینه تعیین دمای بهینه برای جامدسازی خاک آلوده به یون سرب، تحقیقات محدودی انجام شده است. بر این اساس، هدف اصلی این مقاله، مطالعه و بررسی ریزساختاری بنتونیت آلوده به فلز سنگین سرب و نقش کربنات و تشکیل فازهای سیلیکاتی در فرآیند تثبیت و جامدسازی به روش اصلاح حرارتی و نیز تعیین دمای بهینه برای جامدسازی خاک آلوده به فلز سنگین سرب است.

## ۲ - مواد و روش‌ها

### ۲-۱ - مشخصات مواد مورد استفاده در این تحقیق

خاک مورد استفاده در این پژوهش، بنتونیت تجاری با نام "بنتونیت فلات ایران" تهیه شده از شرکت "ایران باریت" است. مشخصات فیزیکی و زیست‌محیطی آن در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی بنتونیت مورد استفاده

Parameter	Quantity	Method
pH	۹.۸	BS EN ۱۲۴۵۷-۲
Carbonate (%)	۱۰	BS ۱۳۷۷-۳
CEC (cmol/kg-soil)	۶۲.۲	[۲۹]
SSA (m <sup>2</sup> /g)	۴۱۸	[۳۰]
Liquid limit (%)	۳۱۹	ASTM D۴۳۱۸
Plasticity index (%)	۲۷۵	ASTM D۴۳۱۸
Clay fraction (%)	۷۲	ASTM D۷۹۲۸

<sup>۲</sup>. Dihydroxylation

در ضریب نفوذپذیری بنتونیت شود [۱۸]. اصلاح حرارتی در حضور ترکیبات کلسیتی سبب افزایش قابلیت نگهداری فلز سنگین توسط خاک می‌شود [۱۹]. در خاک‌های آلوده به فلز سنگین روی (Zn)، افزایش دما به بیش از ۳۰۰ درجه سلسیوس، ضمن تبخیر بخشی از فلز روی، با تبدیل فاز محلول آن به فازهای غیرقابل حل در آب مانند اکسید روی (ZnO)، سبب کاهش مقدار آزادسازی آلاینده شده است [۲۰]. اصلاح حرارتی خاک‌های رسی با دمای بیشتر از ۷۰۰ درجه سلسیوس، منجر به تغییرات فیزیکی و شیمیایی در ریزساختار خاک می‌شود [۲۱]. خروج آب از خاک‌های رسی بر اثر اعمال حرارت، در دو مرحله شامل: (۱) دی‌هیدراسیون<sup>۱</sup> (خروج آب آزاد حفره‌ای، آب جذب و آب بین‌لایه‌ای) و (۲) دی‌هیدروکسیلاسیون<sup>۲</sup> (خروج یون هیدروکسید OH<sup>-</sup> از ساختار کریستالی کانی رسی) صورت می‌گیرد، که منجر به تغییرات ساختاری و تشکیل کانی‌های جدید می‌شود [۲۲]. در خاک‌های رسی، آب آزاد حفره‌ای تا دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس از بافت خاک خارج می‌شود؛ در حالی که آب جذب و آب بین‌لایه‌ای در دمای حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس از خاک حذف خواهند شد [۲۳]. با افزایش دما، خروج آب از ساختار کریستالی رس سبب کاهش ضخامت لایه دوگانه اطراف ذرات رسی می‌شود. با کاهش ضخامت لایه دوگانه، ذرات رسی به یکدیگر نزدیک شده و ساختار متراکم و پایداری تشکیل می‌دهند [۲۴].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که آلاینده‌های فلزات سنگین توسط فازهای تبادل کاتیونی، کربناتی، اکسید و هیدروکسید و مواد آلی در خاک رس جذب و نگهداری می‌شوند [۲۵]. کربنات یکی از اجزای اصلی خاک در مناطق خشک و نیمه خشک است، که به‌طور قابل توجهی به نگهداشت آلاینده فلز سنگین در خاک کمک می‌کند [۲۶]. از کانی‌های کربناته می‌توان به کلسیت (کربنات کلسیم) و دولومیت اشاره کرد که کلسیت، متداول‌ترین کانی کربناتی موجود در خاک است [۲۷]. کربنات‌ها به سه روش مختلف به جلوگیری از انتقال آلاینده‌های فلز سنگین در خاک کمک می‌کنند: (۱) خنثی کردن اسیدیته خاک، (۲) افزایش سطح pH آب منفذی خاک، (۳) واکنش با اجزای مختلف آلاینده‌ها و تشکیل ترکیبات نامحلول [۲۸]. با وجود نقش ویژه کربنات به‌عنوان یکی از فازهای نگهدارنده آلاینده در خاک،

<sup>۱</sup>. Dehydration

از ظرفیت نگهداشت، غلظت ۱۰۰ در محدوده ظرفیت نگهداشت، و غلظت‌های ۲۰۰ و ۳۰۰ نیز در دامنه بیشتر از ظرفیت نگهداشت آلاینده سرب توسط بنتونیت قرار دارند. این حدود غلظت در دامنه غلظت متداول گزارش شده در سایت‌های آلوده است [۲۷]. به‌منظور آلوده‌کردن خاک بنتونیت در آزمایشگاه، ابتدا نمک نیترات سرب به‌صورت سوسپانسیون با نسبت ۱:۱۰ (آب: مواد جامد) به خاک اضافه شده‌است. به‌منظور همگن‌سازی و جذب آلاینده توسط خاک، نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت، هر روز به مدت ۲ ساعت بر روی لرزاننده الکتریکی<sup>۳</sup> قرار گرفته‌است؛ سپس در گرمخانه (آون) تحت دمای ۶۰°C خشک و در نهایت توسط دستگاه آسیاب پودر شده‌اند.

در این پژوهش به‌منظور بررسی اثر حرارت بر رفتار خاک آلوده به فلز سنگین سرب، نمونه‌های بنتونیت آلوده در معرض حرارت‌های مختلف قرار گرفته‌اند. بدین‌منظور، نمونه‌های خاک بنتونیت آلوده به سرب با غلظت‌های (cmol / kg – soil) ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درون دستگاه کوره حرارتی ساخت شرکت کربولیت<sup>۴</sup> تحت دماهای ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته‌اند. نمونه‌ها در کوره حرارتی با نرخ افزایش دمای ۳ درجه سلسیوس بر دقیقه، از دمای محیط (۲۵°C) به دمای مورد نظر رسیده‌اند؛ در ادامه نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای مورد نظر، تحت تأثیر حرارت قرار گرفته و پس از اتمام دو ساعت حرارت‌دهی به نمونه‌ها، دمای کوره با روند آهسته به دمای محیط رسیده‌است.

نمونه بنتونیت مورد استفاده در این پژوهش حاوی کانی غالب مونت‌موریلونیت است. خاک‌های رسی به‌ویژه خاک رسی غنی از کانی مونت‌موریلونیت (اسمکتیت)، به‌دلیل سطح مخصوص ( $m^2 / g$ ) ۴۱۸ و ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۱</sup> قابل توجه (cmol / kg – soil) ۶۲/۲، قابلیت بسیار مناسبی در جذب و نگهداری آلودگی‌های فلز سنگین دارد. مهم‌ترین اجزاء در عملکرد خاک بنتونیت به‌عنوان جاذب و نگهدارنده فلزات سنگین، کانی مونت‌موریلونیت (سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگ) و کانی کلسیت (کربنات کلسیم) موجود در این خاک است [۳۱] و [۳۲]. بنابراین، خاک بنتونیت یکی از کاربردی‌ترین خاک‌های رسی در زمینه‌های جذب آلودگی و تیمار در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی است. آلاینده مورد استفاده در این پژوهش، فلز سنگین نیترات سرب با فرمول شیمیایی  $Pb(NO_3)_2$  و جرم مولی ۳۳۱/۲ گرم بر مول، تولید شده توسط شرکت تجاری مرک<sup>۲</sup> می‌باشد (جدول ۲).

جدول ۲: مشخصات مواد شیمیایی نیترات سرب و اکسید سرب (لیترژ)

Substance	Molar Mass (g / mol)	Approx. Density (g / cm <sup>3</sup> )
Lead Nitrate $Pb(NO_3)_2$	۳۳۱,۲	۴,۵
Litharge (PbO)	۲۲۳,۲	۹,۵

## ۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها

در شکل (۱)، نتایج آزمایش تعادل مخلوط اشباع برای نمونه بنتونیت حاوی نیترات سرب ارائه شده‌است. مقادیر  $pH$  به علت هیدرولیز شدن یون سرب کاهش می‌یابد [۲۷]. مقادیر متناظر نیز در چند غلظت مشخص بر روی شکل (۱) نشان داده شده‌است. با افزایش غلظت سرب، مقادیر  $pH$  کاهش می‌یابد متناظر مقدار حداکثر ظرفیت نگهداشت آلاینده سرب در خاک بنتونیت با مشخصات ارائه شده در جدول (۱) برابر با (cmol / kg – soil) ۹۰ است. در این پژوهش خاک بنتونیت با غلظت‌های آلودگی معادل (cmol / kg – soil) ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ در آزمایشگاه آلوده شده‌است. غلظت ۵۰ در محدوده ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) خاک (جدول ۱) و کمتر

<sup>۳</sup>. Shaker

<sup>۴</sup>. Carbolite Furnace ELF Model

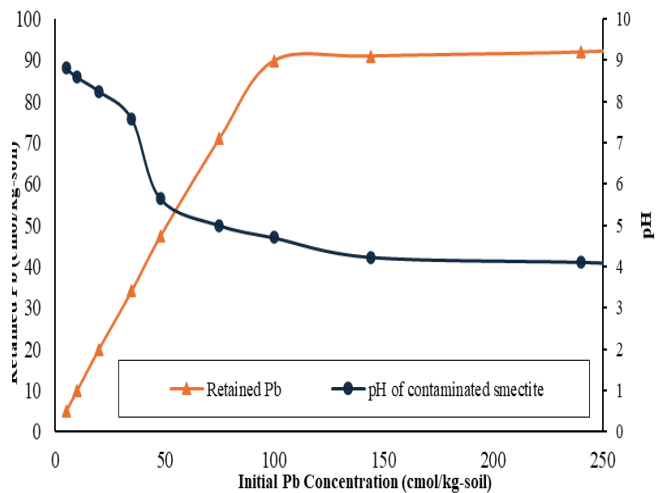
<sup>۱</sup>. Cation Exchange Capacity

<sup>۲</sup>. Merck

قرار داده شده‌اند. سپس برای تفکیک فاز محلول از جامد، نمونه‌ها سانتریفیوژ شدند. در نهایت، میزان غلظت سرب آزاد محلول توسط دستگاه جذب اتمی مدل *GBC ۹۳۲ AB Plus* موجود در آزمایشگاه تحقیقاتی ژئوتکنیک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا آنالیز شده‌است.

همچنین در حالت کلی از آزمایش آلودگی (TCLP)<sup>۱</sup> به منظور ارزیابی مقدار آزادسازی آلودگی فلز سنگین از خاک استفاده می‌شود [۳۳]. در این پژوهش برای تعیین میزان آزادسازی آلاینده فلز سنگین سرب از خاک، قبل و بعد از اصلاح حرارتی از آزمایش TCLP بر اساس استاندارد EPA-۱۳۱۱ استفاده شده‌است. در این آزمایش، نمونه‌های بنتونیت آلوده به نیترات سرب که تحت درجه حرارت‌های مختلف قرار گرفته‌اند با محلول استخراج (اسید استیک ۰/۱ مولار) که با  $pH$  برابر  $۲/۸۸ \pm ۰/۰۵$  تنظیم شده، به صورت سوسپانسیون با نسبت ۱:۲۰ (محلول استخراج: مواد جامد) تهیه شده‌است. نمونه‌ها به مدت  $۱۸ \pm ۲$  ساعت بر روی دستگاه لرزاننده الکتریکی قرار داده شده، و سپس توسط دستگاه سانتریفیوژ فاز مایع از جامد جدا شده است. در ادامه مقدار  $pH$  اندازه‌گیری شده و غلظت  $Pb$  آزاد شده در فاز مایع با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل *GBC ۹۳۲ AB Plus* آنالیز شده‌است. سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA) حداکثر غلظت مجاز فلز سنگین سرب استخراج شده از نمونه در آزمایش TCLP را برابر با  $(mg/l)$  ۵ تعیین کرده‌است [۳۴].

در این پژوهش به منظور ارزیابی ریزساختاری فرآیند اصلاح حرارتی، از آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۲</sup> بر اساس روش ارائه شده توسط نیکولایس و همکاران (۲۰۱۸)، [۳۵] بر روی پودر خشک و عبوری از الک شماره ۲۰۰ نمونه‌های بنتونیت آلوده به نیترات سرب که تحت درجه حرارت‌های مختلف قرار گرفتند، با استفاده از دستگاه XRD مدل *Siemens-Diffractometer D<sup>۸</sup> Advance* استفاده شده‌است. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، آنالیز پراش پرتو ایکس توسط دستگاه با استفاده از پرتو  $Cu-K\alpha$  در محدوده  $2\theta$  ۴ تا ۷۰ درجه انجام شد. برای تشخیص فازهای کریستالی در نتایج پراش پرتو ایکس از نرم‌افزار *X-Pert High Score Plus* بر مبنای پایگاه داده‌های



شکل ۱: نمودار جذب آلاینده سرب به نمونه بنتونیت در آزمایش تعادل مخلوط اشباع

## ۲-۲-۳- آزمایش‌های انجام شده

یکی از عوامل اساسی در تعیین میزان انحلال‌پذیری و انتشار آلودگی از خاک‌های آلوده، مقدار  $pH$  است. اندازه‌گیری مقدار  $pH$  نمونه‌ها مطابق استاندارد ۱۲۴۵۷-۲ *BS EN* با استفاده از دستگاه  $pH$  سنج مدل *HANNA-HI ۲۲۱۱* انجام شده‌است. برای اندازه‌گیری  $pH$ ، سوسپانسیون نمونه‌ها با نسبت ۱:۱۰ (آب مقطر: مواد جامد) تهیه شده و پس از قرارگیری بر روی دستگاه لرزاننده الکتریکی به مدت ۲ ساعت، برای رسیدن به تعادل به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند؛ سپس با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه، فاز مایع سوسپانسیون از فاز جامد آن جدا شده و مقدار  $pH$  الکترولیت اندازه‌گیری و ثبت گردید.

به منظور بررسی میزان انحلال‌پذیری فلزات سنگین و تعیین میزان آلاینده‌های آزاد شده در محیط خاک، از آزمایش انحلال‌پذیری (*Solubility*) استفاده می‌شود [۲۵]. در این آزمایش، نمونه‌های بنتونیت آلوده به نیترات سرب و قرار گرفته تحت اصلاح حرارتی در دماهای مختلف، با محلول استخراج (آب مقطر) به صورت سوسپانسیون با نسبت ۱:۱۰ (آب مقطر: مواد جامد) تهیه شده و بر روی دستگاه لرزاننده الکتریکی به مدت ۱ ساعت با سرعت یکنواخت

<sup>۲</sup>. X-ray Diffraction Analysis

<sup>۱</sup>. Toxicity Characteristic Leaching Procedure

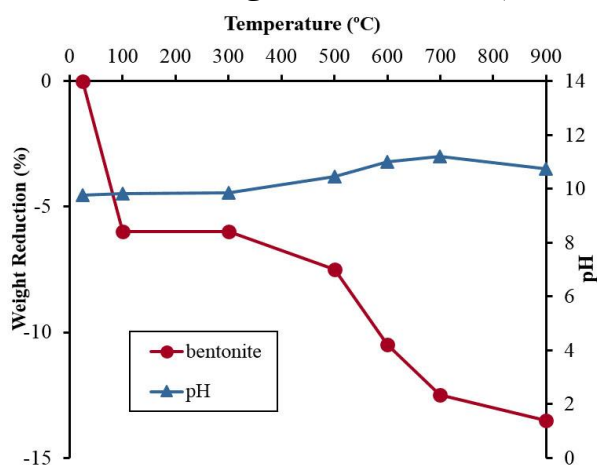
(*release 2011*) PDF-2/ICDD استفاده شده است. همچنین وزن نمونه‌ها متناظر با هر دما توزین شده و تغییرات وزنی هر نمونه تحت تأثیر حرارت محاسبه و گزارش شده است.

### ۳- بحث و بررسی

به منظور بررسی تأثیر حرارت بر تغییرات رفتاری و ریزساختاری بنتونیت فاقد آلایند، تغییرات وزنی و  $pH$  خاک بنتونیت و همچنین آنالیز  $XRD$  نمونه‌ها در شرایط دمایی ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۲)، اعمال حرارت تا ۱۰۰ درجه سلسیوس، منجر به کاهش وزن خاک به میزان ۶ درصد شده است که نشان دهنده شروع فرآیند دی‌هیدراسیون و خروج آب آزاد بین‌لایه‌ای از ساختار اسمکتیت است. این فرآیند تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس حاکم بوده و نرخ کاهش وزن نمونه تا این دما تقریباً ثابت است. دی‌هیدراسیون نخستین واکنش حرارتی در کانی‌های رسی است، که با افزایش تدریجی دما سبب خروج آب از نمونه می‌شود. در دماهای کم، این فرآیند می‌تواند با جذب مجدد آب و هیدراته شدن کاتیون‌ها به حالت اولیه باز گردد [۳۶]. همچنین  $pH$  خاک در طول فرآیند دی‌هیدراسیون تقریباً ثابت بوده و شیب نمودار آن به صورت یک خط تقریباً افقی و ثابت ادامه داشته است. آنالیز  $XRD$  نمونه‌های خاک بنتونیت تحت حرارت‌های مختلف در شکل (۳) نشان می‌دهد که کربنات کلسیم ( $CaCO_3$ ) موجود در خاک تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس هنوز تجزیه نشده، و پایدار است. در فرآیند اصلاح حرارتی خاک، کربنات کلسیم به‌عنوان یک بافر در برابر تغییرات  $pH$  عمل می‌کند و تنها در دماهای زیاد تجزیه می‌شود [۱۶]. بنابراین فرآیند دی‌هیدراسیون تأثیر چندانی بر تغییر رفتاری و ریزساختار بنتونیت ندارد.

از سوی دیگر، یکی از معیارهای مناسب به منظور تشخیص دمای نظیر آستانه دی‌هیدروکسیلاسیون کانی‌های رسی، کاهش وزن ناگهانی آن‌ها است [۳۷]. مطابق با نتایج شکل (۲)، کاهش وزن نمونه‌های بنتونیت تا دمای حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس به تدریج صورت گرفته، اما مشاهده می‌شود با افزایش دما تا ۷۰۰ درجه

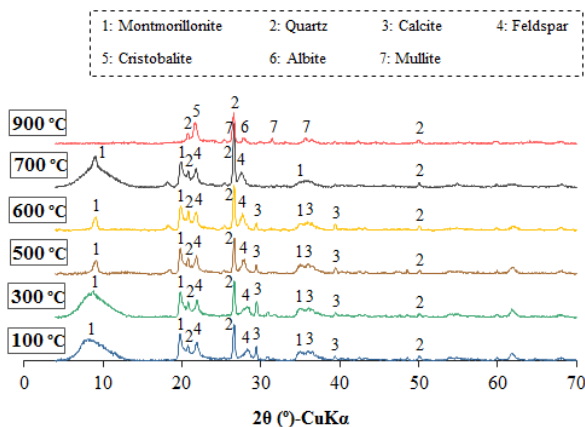
سلسیوس، کاهش وزن قابل توجهی در خاک به میزان ۱۲/۵ درصد رخ داده است که نشان دهنده شروع فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون و تغییر ساختار کانی رسی در این دما است. دی‌هیدروکسیلاسیون، خروج یون‌های هیدروکسید  $OH^-$  موجود در بین لایه‌های سیلیکاتی رس به صورت بخار آب ( $H_2O$ ) است که منجر به تغییر در ساختار کریستالی مونت‌موریلونیت می‌شود [۳۶]. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود افزایش دما از ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس، ضمن کاهش وزن نمونه‌های بنتونیت، سبب افزایش مقدار  $pH$  نمونه‌ها شده است که دلیل آن در این بازه دمایی را می‌توان به دو عامل مهم تعمیم داد: الف) مطابق با آنالیز  $XRD$  نمونه‌های بنتونیت تحت حرارت‌های اعمال شده مختلف در شکل (۳)، کاهش شدت قله اصلی کربنات کلسیم (کلسیت) در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس نشان دهنده شروع تجزیه کربنات کلسیم موجود در خاک است که این روند کاهشی تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس ادامه یافته است. این فرآیند مطابق معادله (۱)، سبب خروج  $CO_2$  و تشکیل ترکیب قلیایی اکسیدکلسیم یا آهک زنده ( $CaO$ ) می‌شود [۳۸].



شکل ۲: تأثیر حرارت بر تغییرات وزن و  $pH$  خاک بنتونیت تحت دماهای مختلف

همچنین مطابق معادله (۲)، اکسیدکلسیم در حضور آب به هیدروکسیدکلسیم یا آهک شکفته (پرتلندیت)<sup>۱</sup>  $Ca(OH)_2$  تبدیل می‌شود که خاصیت قلیایی بیشتری دارد [۱۶]. ب) شروع فرآیند

<sup>۱</sup>. Portlandite



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس خاک بنتونیت تحت حرارت‌های مختلف

در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس، قله نظیر فاصله بین‌لایه‌ای مونت‌موریلونیت به دلیل تخریب ساختار آن به طور کامل حذف شده و قله‌های جدید نظیر کانی‌های سیلیکاتی مولایت<sup>۱</sup> (۲/۶۹Å)، کانی‌های آلپایت<sup>۲</sup> (۳/۳۹Å)، و کریستوبالایت<sup>۳</sup> (۴/۰۷۸Å) شکل گرفته‌است. همچنین مطابق شکل (۳)، شدت قله‌های نظیر کوارتز نشان می‌دهد که ساختار این کانی در برابر فرآیند حرارت‌دهی مقاوم است و با وجود افزایش دما، کوارتز همچنان در نمونه خاک حضور دارد و تغییرات قابل توجهی در ساختار آن مشاهده نمی‌شود. در بازه دمایی ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس ضمن تجزیه کامل کربنات کلسیم، روند کاهش وزن نمونه‌های بنتونیت به حداقل رسیده و ساختار کلسیت کاملاً تغییر می‌کند. همچنین  $pH$  تقریباً ثابت مانده و به مقدار پایداری رسیده‌است (مقدار کاهش  $pH$  کوچکتر از انحراف معیار آزمایش اندازه‌گیری  $pH$  بوده است. لذا تغییرات کاهشی فوق معنی‌دار نیست). این تغییرات، در دامنه معنی‌دار آن، ناشی از تغییر در ساختار بخش رسی بنتونیت و تشکیل فاز پایدار در آن است.

در شکل (۴)، با انجام یک مجموعه آزمایش تعیین کاهش وزن نمونه‌ها در شرایط دمایی ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس، تأثیر حرارت بر تغییرات وزنی نمونه بنتونیت آلوده شده با غلظت‌های (cmol / kg – soil) ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ نیترا سرب مورد بررسی قرار گرفته‌است. همچنین در فرآیند حرارتی

<sup>۱</sup>. Cristobalite

دی‌هیدروکسیلاسیون و تغییر ساختار بنتونیت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، منجر به آزاد شدن یون‌های  $OH^-$  در محیط خاک می‌شود. آزاد شدن یون‌های هیدروکسید سبب افزایش خاصیت بازی می‌شود. به دلیل خروج  $CO_2$  ناشی از تجزیه کربنات کلسیم و همچنین فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون و تبخیر آب از ساختار خاک، کاهش وزن شدید نمونه‌های بنتونیت صورت می‌گیرد. همچنین افزایش  $pH$  نیز به دلیل کاهش اسیدیته و بهبود شرایط قلیایی خاک ناشی از تشکیل  $CaO$ ،  $Ca(OH)_2$  و آزاد شدن یون‌های  $OH^-$  است.

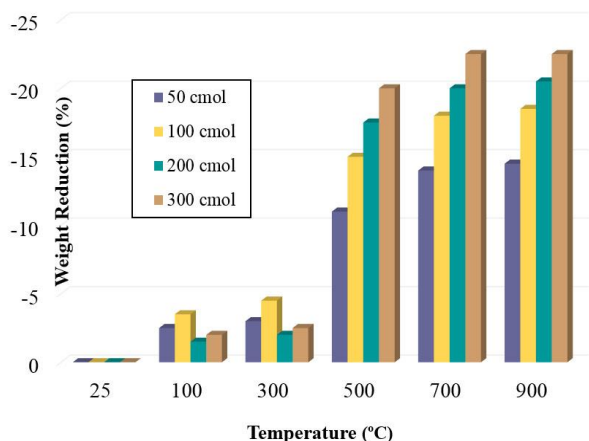


تحقیقات نشان داده‌است که دی‌هیدروکسیلاسیون خاک‌های رسی عمدتاً در بازه دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد و منجر به حذف آب موجود در شبکه کریستالی رس و فروپاشی ساختار کانی رسی می‌شود. این تغییرات ساختاری زمینه را برای تشکیل فازهای آمورف فراهم می‌کند [۳۹]. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲) و شکل (۳)، قله نظیر فاصله بین‌لایه‌ای مونت‌موریلونیت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس پهن‌تر شده که نشان‌دهنده شروع فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون و کاهش نظم بلوری کانی رسی و یا تشکیل فازهای آمورف (بی‌شکل) است. این نتایج با نتایج دیگر محققین در مورد آنکه خاک اسمکتیت حاوی کانی مونت‌موریلونیت در دمای بین ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس دی‌هیدروکسیله شده و بخشی از ساختار لایه‌ای آن تخریب می‌شود؛ و با افزایش دما تا حدود ۸۰۰ درجه سلسیوس، ساختار کریستالی آن به طور کامل از بین می‌رود انطباق مناسبی دارد [۳۷].

<sup>۱</sup>. Mullite

<sup>۲</sup>. Albite

آلاینده، با افزایش دما، خروج بیشتر آب جذبی مورد انتظار است که همین موضوع سبب شده است که در بازه دمایی متناظر با تبخیر و خروج آب جذبی، در نمونه‌های حاوی غلظت آلاینده کمتر، کاهش وزن بزرگتری مشاهده شود.



شکل ۴: تأثیر حرارت بر تغییرات وزنی بنتونیت آلوده به نترات سرب از سوی دیگر، با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین و جایگزینی یون‌های سرب ( $Pb^{2+}$ ) با کاتیون‌های تبادلی کلسیم و سدیم در لایه دوگانه بخش رسی بنتونیت، ضمن افزایش فشردگی و تراکم ساختار بین‌لایه‌ای رس، و ضمن کاهش آب جذبی خاک، در فرآیند تبخیر آب جذبی موجود نیز تأخیر صورت می‌گیرد. بر این اساس ضمن آن‌که با افزایش غلظت سرب تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس، میزان کاهش وزن نمونه‌ها بسیار کم بوده، این کاهش وزن برای نمونه‌های حاوی غلظت‌های بیشتر آلاینده فلز سنگین نیز کمتر بوده و موجب پایداری ساختار خاک در برابر تغییرات حرارتی شده است. تفاوت جزئی در نرخ کاهش وزن در نمونه ۱۰۰ سانتی‌مول نسبت به نمونه ۵۰ سانتی‌مول و در نمونه ۳۰۰ سانتی‌مول نسبت به نمونه حاوی ۲۰۰ سانتی‌مول آلاینده احتمالاً به علت قابلیت تبخیر بیشتر سرب با افزایش غلظت آن در نمونه مورد مطالعه است. اگرچه تحقیقات قبلی حاکی از آن است که میزان چنین تبخیری ناچیز است [۲۷]. البته در این تحقیق مقدار تبخیر احتمالی آلاینده به صورت جداگانه اندازه‌گیری نشده است.

به‌منظور ارزیابی تأثیر میزان غلظت‌های مختلف فلز سنگین سرب بر تغییرات وزنی و ساختاری نمونه‌های بنتونیت آلوده تحت درجه حرارت‌های فوق، در راستای تطابق با نتایج اخذ شده در شکل (۴)، آنالیز پراش پرتو ایکس ( $XRD$ ) نترات سرب تحت تأثیر حرارت در شکل (۵) نشان داده شده است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴) مشاهده می‌شود که افزایش دما در بازه ۱۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس منجر به کاهش وزن نمونه‌ها شده است. از سوی دیگر نتایج ارائه شده در شکل (۵) نشان می‌دهد که با افزایش دما در بازه ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس از شدت قله‌های نظیر نترات سرب کاسته شده به طوری که در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، نترات سرب به اکسید سرب یا لیتارژ<sup>۱</sup> و در ۷۰۰ درجه سلسیوس این ترکیب به اکسید سرب یا ماسیکوت<sup>۲</sup> تبدیل شده است. محققین دیگر نیز بر مکانیزم تبدیل لیتارژ به ماسیکوت در فرآیند افزایش حرارت تأکید کرده‌اند [۱۴] و [۱۵]. همچنین، بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴)، با اعمال حرارت تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزن نمونه‌های بنتونیت آلوده به آرامی صورت گرفته است، با توجه به ناچیز بودن آب جذبی نگهداری شده در بخش رسی بنتونیت، این کاهش وزن در بازه دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس را می‌توان به خروج آب بین‌لایه‌ای پولک‌های اسمکتیت نسبت داد. به نظر می‌رسد جایگزینی یون‌های سرب در فاصله بین‌لایه‌ای اسمکتیت سبب شده است که بخشی از آب بین لایه‌ها در فرآیند آلوده‌سازی نمونه خارج شده و در نتیجه مقادیر کاهش وزن نمونه‌های آلوده (شکل ۴)، در مقایسه با نمونه‌های غیرآلوده (شکل ۲)، کمتر بوده است.

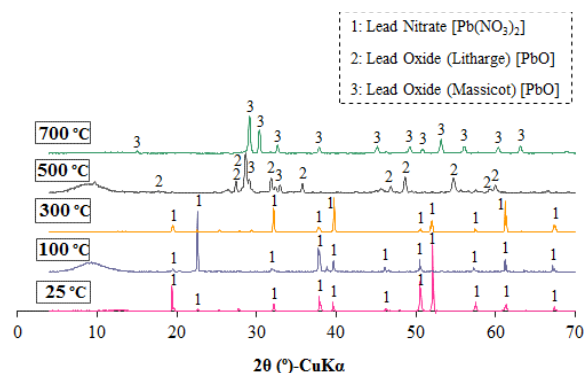
از سوی دیگر، بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴)، در محدوده دمایی تا ۳۰۰ درجه سلسیوس، نمونه‌های بنتونیت حاوی غلظت‌های بیشتر سرب (۲۰۰ و ۳۰۰ سانتی‌مول) کاهش وزن کمتری نسبت به نمونه‌های بنتونیت با غلظت‌های کمتر سرب (۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌مول) نشان داده‌اند. در واقع از آنجا که با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین، خصوصیات خمیری بخش رسی کاهش می‌یابد انتظار می‌رود نمونه‌های حاوی غلظت‌های بیشتر آلاینده فلز سنگین، حاوی آب جذبی کمتری باشند. در نتیجه در نمونه‌های حاوی غلظت‌های کمتر

<sup>۱</sup>. Massicot

<sup>۲</sup>. Litharge

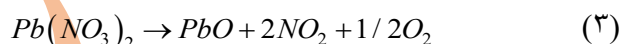
$Pb^{2+}$  ساختاری ساده تر و فشرده تر دارد، و تنها از یون های  $O^{2-}$  و نسبت به نیترات سرب دارد. بنابراین با وجود جرم مولی کمتر، لیتارژ چگال تر است. به بیان دیگر، وقتی  $NO_3^-$  ها در فرآیند حرارتی دفع می شوند، ساختار نهایی  $PbO$  بسیار متراکم تر و چگال تر می شود. بر این اساس چگالی بزرگتر لیتارژ نسبت به نیترات سرب نه به جرم مولی، بلکه به فشردگی ساختار بلوری و حذف یون های حجمی (نیترات) مربوط است. با افزایش دما به  $700^\circ C$  درجه سلسیوس و تبدیل لیتارژ به ماسیکوت، بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴)، با وجود استمرار کاهش وزن نمونه، نرخ کاهش وزن نسبتاً ناچیز بوده است. فاز ماسیکوت (ارتورومبیک) و فاز لیتارژ (تتراگونال) هر دو ترکیب شیمیایی یکسان دارند ( $PbO$ )، ولی ساختار بلوری متفاوت دارند [۱۴] و [۱۵]. بنابراین جرم مولی آن ها برابر است، اما چگالی شان کمی تفاوت دارد. بر این اساس نرخ کم در کاهش وزن نمونه در بازه دمایی  $500$  تا  $700^\circ C$  درجه سلسیوس عمدتاً به علت فرار بخش دیگری از ناخالصی های نمونه در افزایش دما است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴) مشاهده می شود که با افزایش دما از  $700^\circ C$  درجه سلسیوس به  $900^\circ C$  درجه سلسیوس، کاهش وزن نمونه های مورد مطالعه تقریباً متوقف شده است. این تثبیت در وزن نمونه بیانگر پایداری بنتونیت آلوده حاوی ماسیکوت با افزایش درجه حرارت است. در واقع ترکیبات سرب هنگامی که به صورت ماسیکوت تبدیل می شوند از پایداری بیشتری برخوردار هستند. این موضوع با تحقیقات صورت گرفته توسط دیگر محققین در مورد پایداری بودن کریستال های ماسیکوت با افزایش حرارت بزرگتر از  $700^\circ C$  درجه سلسیوس انطباق مناسبی دارد [۱۵]. محققین قبلی نیز گزارش کرده اند که نرخ خروج یون سرب به صورت اکسیژن از ماسیکوت در فواصل دمایی فوق متوقف شده است [۱۵] و [۴۱]. این موضوع ناشی از اتمام فرآیندهای تبخیر آب بین لایه ای و تجزیه ترکیبات سرب موجود در خاک است، که منجر به تثبیت یون های سرب در بنتونیت و پایداری حرارتی در ساختار خاک شده است. در مجموع از نمودارهای تغییرات وزن نیترات سرب با درجه حرارت می توان انتظار داشت که با افزایش حرارت به نمونه های بنتونیت آلوده، پایداری بیشتری در شکل ترکیبات سرب ایجاد شود. البته در ابتدا بخش کمی از سرب موجود در خاک ممکن است به صورت تبخیر

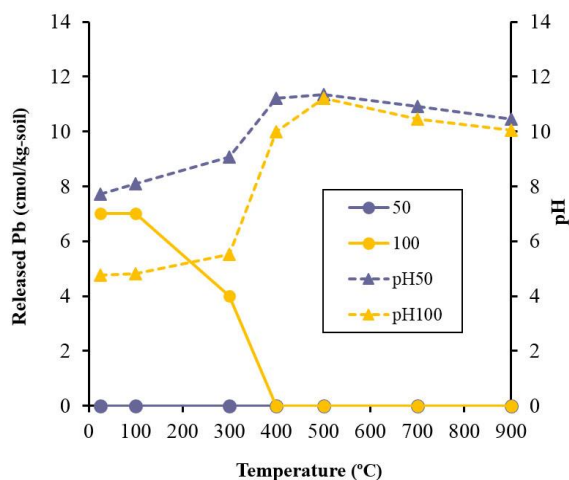


شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس نیترات سرب تحت حرارت های مختلف

نتایج ارائه شده در شکل (۴) حاکی از آن است که بیشینه تغییرات کاهش وزن در نمونه های بنتونیت آلوده در دماهای  $500^\circ C$  درجه سلسیوس و بیشتر رخ داده که نشان دهنده دمای بحرانی در تجزیه نیترات سرب و تبدیل آن به لیتارژ است. کاهش ناگهانی وزن نمونه های بنتونیت حاوی غلظت های بیشتر سرب را می توان این گونه توجیه نمود: بر اساس جدول (۲) جرم مولی نیترات سرب حدود  $48$  درصد بزرگتر از جرم مولی لیتارژ است. در واقع واکنش حرارتی تجزیه نیترات سرب به صورت معادله (۳) خواهد بود:



یعنی در این واکنش از هر  $331/2$  گرم نیترات سرب، حدود  $223/2$  گرم لیتارژ باقی می ماند و باقی جرم حدود  $108$  گرم به صورت گازهای  $NO_2$  و  $O_2$  خارج می شود. این موضوع سبب می شود که در فرآیند افزایش حرارت نمونه و تبدیل نیترات سرب به اکسید سرب (لیتارژ) کاهش ناگهانی وزن نمونه صورت گیرد. این استدلال با نتایج دیگر محققین انطباق مناسبی دارد [۴۰] و [۴۱]. البته تبخیر رطوبت یا فرار ناخالصی های نمونه نیز به این کاهش وزن اضافه می شود. در برخی موارد نیز در دامنه دمایی فوق ممکن است واکنش کامل نشده و یا لیتارژ در دمای زیاد به شکل های دیگر مانند  $Pb_3O_4$  یا  $Pb_2O_3$  تبدیل شود [۱۴] و [۱۵]. لازم به ذکر است که چگالی علاوه بر جرم مولکولی (وزن مولی) به ساختار بلوری ماده (نحوه چیدمان اتم ها در واحد حجم) نیز بستگی دارد. به طوری که نیترات سرب شامل یون های بزرگ  $NO_3^-$  است که ساختار فضایی حجیم تری دارند و باعث افزایش فاصله بین یون ها در بلور می شوند؛ این موضوع سبب حجم بیشتر آن و چگالی کمتر نیترات سرب می شود. در حالی که لیتارژ



شکل ۶: نتایج تعیین آلایندگی قابل حل (*Solubility*) یون سرب با غلظت‌های آلودگی ( $cmol / kg - soil$ ) ۵۰ و ۱۰۰ در خاک بنتونیت تحت درجه حرارت‌های مختلف

*pH* معیار مناسبی برای ارزیابی قابلیت نگهداشت آلایندگی توسط خاک است. کربنات کلسیم با افزایش ظرفیت بافرینگ خاک مانع از تغییرات شدید *pH* در حضور یون‌های فلز سنگین می‌شود. بنابراین، کنترل *pH* و استفاده از مواد بافر نظیر کربنات کلسیم در فرآیندهای تثبیت و جامدسازی فلزات سنگین نظیر سرب نقش مؤثری در کاهش انحلال و تحرک آن دارد [۳۱]. با توجه به الگوی تغییرات *pH* نمونه‌های بنتونیت آلوده به غلظت‌های مختلف نیترات سرب تحت دماهای مورد نظر در شکل (۶) مشاهده می‌شود که با اعمال حرارت از دمای محیط تا ۱۰۰ درجه سلسیوس، غلظت ( $cmol / kg - soil$ ) ۵۰ بر ظرفیت بافرینگ خاک [۲۷] و [۴۲] غلبه نکرده و *pH* متناظر با آن نیز کاهش پیدا نکرده است. در حالی که با افزایش غلظت نیترات سرب به میزان ( $cmol / kg - soil$ ) ۱۰۰ در این بازه دمایی، به دلیل افزایش یون‌های هیدروژن ناشی از حضور یون سرب [۲۷] و [۴۷] و غلبه بر بخش اعظم ظرفیت بافرینگ خاک، کاهش بیشتری در *pH* نمونه‌ها مشاهده می‌شود؛ و *pH* به مقدار حدود ۴/۵ کاهش یافته است. این تغییرات رفتاری ناشی از هیدرولیز فلز سنگین و آزادسازی یون  $H^+$  در سیال حفره‌ای خاک است [۴۳]. حضور کربنات کلسیم در نمونه‌های مورد مطالعه، تأثیر قابل توجهی بر میزان انحلال-رسوب

از محیط خاک خارج شود ولی بخش قابل توجهی از سرب با جامدسازی شدن در ترکیبات خاک، پایدار شده و توسط خاک نگهداری می‌شود.

به منظور ارزیابی تأثیر همزمان حرارت و *pH* بر میزان انحلال و واجدگی آلایندگی سرب در نمونه خاک بنتونیت آلوده به غلظت‌های ( $cmol / kg - soil$ ) ۵۰ و ۱۰۰ تحت دماهای ۱۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس، یک مجموعه آزمایش اندازه‌گیری آلایندگی قابل حل (*Solubility*) بر روی نمونه‌های اصلاح حرارتی صورت گرفته که نتایج آن در شکل (۶) ارائه شده است. نتایج این مطالعه می‌تواند راهکاری مفید برای تثبیت آلودگی‌های ناشی از سرب در خاک و کاهش اثرات زیست‌محیطی فلزات سنگین باشد. در بخش ابتدایی این مقاله عنوان شد که حداکثر ظرفیت جذب و نگهداری آلایندگی سرب توسط بنتونیت مورد استفاده در این پژوهش مطابق جدول (۱)، برابر ( $cmol / kg - soil$ ) ۹۰ است. بنابراین بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶)، فرآیند حرارتی در شرایطی مورد بررسی قرار گرفته است که در دمای محیط ( $25^\circ C$ )، آلایندگی سرب در خاک ( $cmol / kg - soil$ ) ۵۰ توسط مکانیسم‌های تبادل کاتیونی، کربنات، هیدروکسید (عامل *pH*) و فاز باقیمانده نگهداری شده است. در نمونه بنتونیت این تحقیق که به آن ( $cmol / kg - soil$ ) ۱۰۰ نیترات سرب اضافه شده است، با وجود آنکه همه مکانیسم‌های نگهداشت فوق، در نگهداشت یون سرب فعال بوده‌اند بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۱، حدود ۱۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک از یون سرب در سیال حفره‌ای خاک به عنوان آلایندگی محلول حضور داشته است.

۱. Buffering Capacity

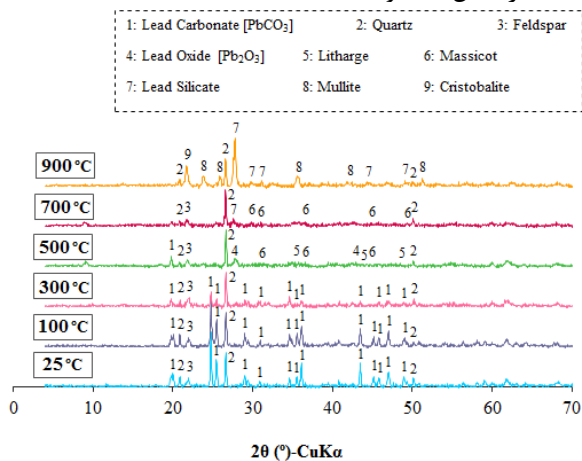
فلز سنگین سرب دارد. مطالعه یون و همکاران (۲۰۱۶) نشان داده‌است که فرآیند جایگزینی کلسیت ( $CaCO_3$ ) با سروسیت ( $PbCO_3$ ) در محیط‌های اسیدی از طریق مکانیزم انحلال-رسوب امکان‌پذیر است؛ در این فرآیند یون‌های  $Pb^{2+}$  موجود در محلول جایگزین یون‌های  $Ca^{2+}$  در ساختار کلسیت شده و منجر به تشکیل سروسیت می‌شوند [۴۴].

مطابق با نتایج شکل (۶) مشاهده می‌شود که رفتار انحلال‌پذیری و رسوب یون سرب به شدت وابسته به تغییرات  $pH$  محیط است. بنابراین تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و در شرایط اسیدی ( $pH$  کمتر از ۶)، انحلال‌پذیری سرب کربنات ( $PbCO_3$ ) افزایش می‌یابد و فلز سنگین سرب در نمونه حاوی غلظت ( $cmol/kg - soil$ ) ۱۰۰ به صورت یون‌های آزاد  $Pb^{2+}$  در محلول باقی می‌ماند و قابلیت تحرک و آلودگی در خاک دارد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶)، در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس، افزایش قابل توجهی در مقادیر  $pH$  نمونه اسمکتیت با غلظت‌های ( $cmol/kg - soil$ ) ۵۰ و ۱۰۰ صورت گرفته‌است. با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سلسیوس،  $pH$  نمونه‌ها ناشی از تجزیه حرارتی کربنات کلسیم و افزایش ظرفیت بافرینگ به حداکثر مقدار رسیده و شیب نمودارهای  $pH$  روند صعودی داشته و در نهایت به یک مقدار تقریباً ثابت همگرا شده‌است. همچنین نتایج شکل (۶) نشان می‌دهد در بازه دمایی ۴۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و در شرایط قلیایی ( $pH$  بین ۸/۵ تا ۱۱/۴)، مکانیزم رسوب‌گذاری یون‌های  $Pb^{2+}$  عمدتاً به صورت ترکیبات نامحلول نظیر هیدروکسید سرب  $Pb(OH)_2$  غالب می‌شود که این فرآیند منجر به کاهش تحرک و تثبیت فلز سنگین سرب در خاک می‌گردد [۴۵]. بنابراین نتیجه می‌شود که از یک‌سو،  $pH$  حدود ۸/۵ حداقل مقدار مؤثر برای رسوب‌گذاری آلاینده سرب محسوب می‌شود و مقادیر  $pH$  های بزرگتر، تأثیر چشمگیری در افزایش تثبیت آلاینده نداشته‌است. از سوی دیگر، دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، به‌عنوان دمای بهینه، حداقل مقدار  $pH$  مورد نیاز را برای نگهداشت آلاینده سرب تأمین کرده‌است و حرارت‌دهی بیشتر از دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس از منظر آزمایش حلالیت ضروری به نظر نمی‌رسد. اگرچه این موضوع در ادامه این مقاله از جنبه‌های دیگر نیز مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

به‌منظور ارزیابی تأثیر حرارت بر میزان نگهداشت آلاینده در نمونه بنتونیت آلوده به غلظت‌های ( $cmol/kg - soil$ ) ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ نیترات سرب تحت دماهای ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس و تعیین دمای بهینه برای محدود کردن آزادسازی یون سرب از خاک آلوده، یک مجموعه آزمایش  $TCLP$  بر روی نمونه‌های اصلاح حرارتی صورت گرفته که نتایج آن در شکل (۷) ارائه شده‌است. استاندارد  $EPA$  حداکثر مقدار مجاز واجدبی در آزمایش  $TCLP$  را ( $mg/l$ ) ۵ تعیین کرده‌است. بر این اساس با وجود آن‌که در نمونه‌های قرار گرفته در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس مطابق با نتایج شکل (۶) مقدار واجدبی در آزمایش حلالیت صفر بوده‌است از سوی دیگر، بر اساس نتایج شکل (۷)، با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سلسیوس، سرب کربنات موجود در خاک تجزیه شده و منجر به تشکیل اکسید سرب و گاز دی‌اکسیدکربن می‌شود [۴۲] و [۴۶]. اکسید سرب به دلیل خاصیت قلیایی زیاد باعث افزایش ناگهانی  $pH$  و افزایش ظرفیت بافرینگ خاک می‌گردد. این امر سبب کاهش نرخ میزان واجدبی آلاینده سرب در خاک‌های با غلظت ( $cmol/kg - soil$ ) ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ شده و نیز نگهداشت آلاینده سرب توسط فاز اکسید را در این دما افزایش داده‌است [۱۳]. ولی در آزمایش  $TCLP$  هیچکدام از نمونه‌های مورد آزمایش تا دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، شرایط استاندارد  $EPA$  را احراز نکرده‌اند. کاهش  $pH$  نمونه‌ها به علت شرایط اسیدی آزمایش  $TCLP$  و قرارگیری  $pH$  نمونه‌ها در محدوده حلالیت سرب سبب شده‌است که بخشی از سرب که توسط مکانیزم رسوب نگهداری شده‌است در این دامنه از  $pH$  حل شده و شرایط عدم احراز محدودیت  $EPA$  را فراهم کند. با این وجود در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس محدودیت استاندارد  $EPA$  احراز شده‌است.

توجه به این نکته که بر اساس شکل (۷) مقادیر  $pH$  نمونه‌ها کماکان در دامنه اسیدی حلالیت یون سرب قرار دارد، کاهش آزادسازی یون سرب در آزمایش  $TCLP$  برای نمونه‌های حرارت داده شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس و بیشتر، حاکی از آن است که در این دامنه دمایی مورد آزمایش برای نمونه‌های حاوی تا غلظت ( $cmol/kg - soil$ ) ۲۰۰ قاعدتاً مکانیزم جامدسازی حاکم شده و مانع از آزادسازی یون فلز سنگین در آزمایش  $TCLP$  شده‌است. همچنین شروع فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون در دمای ۷۰۰ درجه

این مجموعه از آزمایش‌ها در شکل (۸) ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۸)، در حالی که مکانیزم نگهداری با شکل‌گیری سرب کربنات به‌عنوان مکانیزم غالب تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بوده است، با افزایش دما این مکانیزم حذف شده و در دماهای ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس، بخشی از یون سرب به ترتیب به صورت اکسید سرب (لیتارژ و ماسیکوت) نگهداری شده است. ضمن آن که در ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس با شکل‌گیری سرب سیلیکات و مولایت و کریستوبالایت، تغییر شکل سرب به شکل پایدارتر سرب سیلیکات و احتمالاً محصور شدن و جامدسازی بخشی از سرب توسط مولایت و کریستوبالایت دلیل اصلی کاهش واژدی یون سرب در آزمایش *TCLP* در شکل (۷) بوده است.

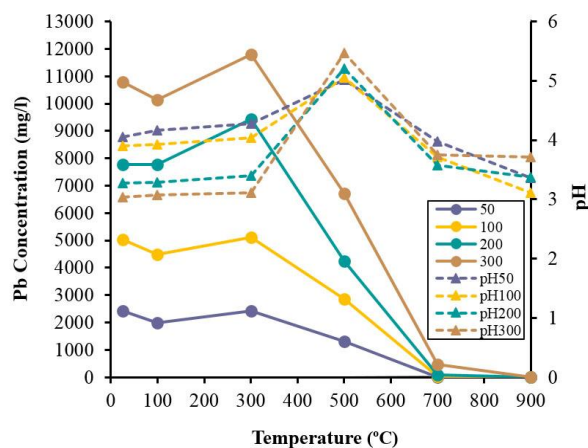


شکل ۸ - الگوی پراش پرتو ایکس بنتونیت آلوده به غلظت  $50 \text{ (cmol / kg - soil)}$  نیترات سرب تحت دماهای مختلف

#### ۴ - نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که فرآیند حرارت‌دهی می‌تواند بدون نیاز به افزودنی‌های شیمیایی، کارایی مناسبی در کاهش تحرک سرب در خاک‌های رسی آلوده داشته باشد. واکنش‌های حرارتی متوالی در گستره دمایی ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس، سبب ایجاد تغییرات اساسی در ساختار داخلی اسمکتیت و تبدیل ترکیبات سرب به فازهای معدنی کم‌تحرک و پایدار گردید. یافته‌های تحقیق حاضر بیانگر آن است که در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، افزایش *pH* تا حدود ۸/۵ همراه با افت محسوس غلظت یون *Pb*، نشان‌دهنده آغاز شکل‌گیری ترکیباتی نظیر  $Pb(OH)_2$  بوده است. با ادامه افزایش

سلسیوس منجر به تغییر و تخریب بخشی از ساختار کریستالی رس و تشکیل فازهای آمورف شده است. تشکیل این فازهای آمورف نیز از طریق جامدسازی، سبب شکل‌گیری فازهای جدید نگهداشت در خاک می‌شود. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس، مقدار آزادسازی آلاینده سرب در محلول استخراج *TCLP* برای غلظت‌های  $50 \text{ (cmol / kg - soil)}$ ، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ صفر شده است. در نتیجه، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با افزایش دما به مقادیر بزرگتر از ۷۰۰ درجه سلسیوس، میزان آزادسازی آلاینده سرب کاهش چشمگیری داشته و در دماهای بیشتر توقف در آزادسازی یون سرب، تقریباً به حالت پایدار رسیده است؛ این یافته، دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس را به‌عنوان دمای بهینه در آزمایش *TCLP* برای تثبیت و جامدسازی فلز سنگین سرب تأیید می‌کند.



شکل ۷: نتایج آزمایش *TCLP* بر بنتونیت آلوده به غلظت‌های  $50 \text{ (cmol / kg - soil)}$ ، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ نیترات سرب در دماهای مختلف

با وجود بحث فوق در مورد تجزیه و تحلیل نتایج اخذ شده از شکل‌های (۶) و (۷)، لازم است آزمایش‌های تکمیلی برای حصول اطمینان از مکانیزم‌های مورد بحث در تفسیر کاهش واژدی یون سرب با افزایش دما انجام شود. بدین منظور، یک مجموعه آزمایش پراش پرتو ایکس بر نمونه آلوده حاوی غلظت  $50 \text{ (cmol / kg - soil)}$  فلز سنگین سرب و حرارت داده شده در دماهای ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس انجام شد تا از منظر ریزساختاری کانی‌های شکل گرفته در شرایط مختلف [۴۷] مورد بحث و بررسی قرار گیرد. نتایج

۴. Ouhadi, V.R., Bayesteh, H., and Pasdarpour M., ۲۰۱۲. Analysis of dispersivity behavior of clay minerals by fuzzy computational system and experimental methods. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33(۳), pp. ۴۲۰-۴۲۸. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.567183>
۵. Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. and Mentasti, E., ۲۰۰۳. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37 (۷), pp. ۱۶۱۹-۱۶۲۷. doi:10.1016/S0043-۱۳۵۴(۰۲)۰۰۵۲۴-۹.
۶. Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O. and De La Torre, M.J., ۲۰۰۱. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13 (۳), pp. ۶۲۱-۶۳۴. doi:10.11۲۷/۰۹۳۵-۱۲۲۱/۲۰۰۱/۰۰۱۳-۰۶۲۱.
۷. Li, K., Yao, J., Masakorala, K., Li, X., Li, S. and Li, X., ۲۰۲۰. Innovation and prospects of heavy metal solidification/stabilization techniques: A comprehensive review on materials, mechanisms, and evaluation systems. *Environmental Technology and Innovation*, ۱۰۴۰۴۰. doi:10.1016/j.eti.۲۰۲۰.۱۰۴۰۴۰.
۸. Sierra, M.J., Millán, R., López, F.A., Alguacil, F.J. and Cañadas, I., ۲۰۱۶. Sustainable remediation of mercury contaminated soils by thermal desorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (۵), pp. ۴۸۹۸-۴۹۰۷. doi:10.1007/s113۵۶-۰۱۵-۰۶۸۸۸-۸.
۹. Ouhadi, V. R., Amiri, M., and Goodarzi, A.R., ۲۰۱۲. The special potential of nanoclays for heavy metal contaminant retention in geo-environmental projects. *Civil Engineering Infrastructures Journal*, ۴۵(۶), pp. ۶۳۱-۶۴۲.
۱۰. Ouhadi, V R, R N Yong, H Bayesteh, and A R Goodarzi. ۲۰۰۷. "Influence of Potential Determining Ions on the Microstructural Performance and Contaminant Adsorption of a Homoionic Illitic Clay." *Water, Air, and Soil Pollution* 181(۱-۴), pp. ۷۷-۹۳. <https://doi.org/10.1007/s1127۰-۰۰۶-۹۲۸۰-۱>.
۱۱. Ji, Z. and Pei, Y., ۲۰۱۹. Bibliographic and visualized analysis of geopolymers research and its application in heavy metal immobilization: A review. *Journal of Environmental Management*, 231, pp. ۲۵۶-۲۶۷. doi:10.1016/j.jenvman.۲۰۱۸.۱۰.۰۴۱.

دما، واکنش دی‌هیدروکسیلاسیون در حدود ۷۰۰ درجه سلسیوس آغاز شده و منجر به تخریب ساختار لایه‌ای رس و تولید فازهای بی‌شکل و سپس بلورین نظیر مولایت و سرب سیلیکات گردیده‌است. در همین دما، آزمون *TCLP* نشان داد که میزان آزادسازی سرب برای بیشتر غلظت‌ها به کمتر از حد مجاز ( $5 \text{ mg/l}$ ) رسیده‌است. همچنین، در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس، آزادسازی سرب در محلول استخراجی به صفر کاهش یافت و ساختار نهایی خاک بیانگر تثبیت کامل آلاینده بود. افت وزنی قابل توجه نمونه‌ها (حدود ۳۰ درصد برای غلظت‌های زیاد)، مؤید تبدیل ترکیبات حجیم نیترات به اکسیدهای فشرده‌تر و پایدارتر نظیر لیتارژ و ماسیکوت بوده‌است. این تغییرات نه تنها به کاهش تحرک آلاینده انجامید، بلکه ساختار خاک را برای کاربردهای بلندمدت زیست‌محیطی مناسب‌تر ساخت. در نهایت، این مطالعه دمای حدود ۷۰۰ درجه سلسیوس را به‌عنوان نقطه تعادل بین تثبیت مؤثر و حفظ خواص فیزیکی خاک معرفی می‌کند. نقش همزمان حرارت و قلیابیت محیط در بهبود رفتار نگهداشت سرب، یکی از نکات کلیدی در توسعه روش‌های پایدار برای اصلاح خاک‌های آلوده به شمار می‌رود. به منظور حصول اطمینان از نگهداری همگن آلاینده در فرایند اصلاح حرارتی، لازم است قبل از استفاده عملی از نتایج این تحقیق، آزمایشاتی در مقیاس واقعی در سایت آلوده اجرا و نتایج آن نیز مورد ارزیابی قرار گیرد.

## منابع

۱. Bayraktı, B., Dengiz, O., Özyazıcı, M.A., Koç, Y., Kesim, E. and Türkmen, F., ۲۰۲۳. Assessment of heavy metal concentrations and behavior in cultivated soils under humid-subhumid environmental condition of the Black Sea region. *Geoderma Regional*, 32, doi:10.1016/j.geodrs.۲۰۲۲.e۰۰۵۹۳.
۲. Ouhadi, V.R., and Goli, M., ۲۰۲۴. Pore fluid dielectric constant effect on geotechnical and geo-environmental properties of smectite and kaolinite, Soil and Sediment Contamination: *An International Journal* 33 (۸), pp. ۱۵۲۶-۱۵۴۸, <https://doi.org/10.1080/1052۰۳۸۳.۲۰۲۴.۲۳۱۸۳۸۰>
۳. Ouhadi, V., Amiri, M and Zangane, M, ۲۰۱۶. Microstructural assessment of lime consumption rate and pozzolanic reaction progress of a lime-stabilized dispersive soil. *Modares Civil Engineering Journal*, 16(۱), pp. ۱۱-۲۲.

٢٠. Lima, L.R.P.D.A., Bernardez, L.A., Dos Santos, M.G. and Souza, R.C., ٢٠١٨. Remediation of clay soils contaminated with potentially toxic elements: The Santo Amaro lead smelter, Brazil, case. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, ٢١(٧), pp.٥٧٣-٥٩١. doi:١٠.١٠٨٠/١٥٣٢.٣٨٣.٢٠١٨.١٤٩٣٧١٧.
٢١. Abu-Zreig, M.M., Al-Akhras, N.M. and Attom, M.F., ٢٠٠١. Influence of heat treatment on the behavior of clayey soils. *Applied Clay Science*, 20(٣), pp.١٢٩-١٣٥. doi:١٠.١٠١٦/S٠١٦٩-١٣١٧(٠١)٠٠٦٦-٧.
٢٢. Ouhadi, V.R. ١٩٩٧. The role of marl components and ettringite on the stability of stabilized marl, PhD Thesis, McGill University.
٢٣. Yong, R.N. and Ouhadi, V.R., ١٩٩٧. Reaction factors impacting on instability of bases on natural and lime-stabilized marls. *Special Lecture, Keynote Paper, International Conference on Foundation Failures, Singapore, 135*, pp.٨٧-٩٧.
٢٤. Yong, R.N., Ouhadi, V.R. and Mohamed, A.M.O., ١٩٩٦. Physicochemical evaluation of failure of stabilized marl soil. *Proceedings of the 49th Canadian Geotechnical Conference Frontiers in Geotechnology, 2*, pp.٧٦٩-٧٧٦.
٢٥. Ouhadi, V.R., Hamidi, S. and Amiri, M., ٢٠١٦. Impact of heavy metal contaminants on coefficient of variations of compression index, expansion index and permeability coefficient of bentonite from micro-structural point of view, *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 45(٨١), pp.٧-١٧.
٢٦. Ouhadi, V.R. and Amiri, M., ٢٠١٤. Interaction of nano-clays and Cu contaminant in geo-environmental projects. *Journal of Environmental Science and Technology*, 16(٦٠), pp.٧٥-٨٧.
٢٧. Yong, R.N., ٢٠٠٠. *Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutant Fate, and Mitigation. CRC press.* doi:١٠.١٢٠١/٩٧٨١٤٢٠.٣٦٨٨٦.
٢٨. Ouhadi, V.R., Fakhimjoo, M.S. and Omid Naeini, S.T., ٢٠١٧. The comparison of plastic and permeability behavior of bentonite in the presence of organic and heavy metal contaminants. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 46(٨٥), pp.٢٥-٣٦.
١٢. Wang, X.L., Wang, M.H., Quan, S.X., Yan, B. and Xiao, X.M., ٢٠١٦. 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 (١), pp.٨٢-٨٨. doi:١٠.١٠١٦/j.jece.٢٠١٥,١١,٠٠٦.
١٣. Veli, S. and Alyüz, B., ٢٠٠٧. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (١), pp.٢٢٦-٢٣٣. doi:١٠.١٠١٦/j.jhazmat.٢٠٠٧,٠٤,١٠٩.
١٤. Ouhadi, V R, R N Yong, H Hejazifar, and O Bahadorinezhad. ٢٠٢٠. "Effect of Temperature on Buffering Capacity of Carbonated and Decarbonated Kaolinite in Copper Contaminated Soil." *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)* 19(١٦), pp.١٠٦٧-١٠٧٧. <https://doi.org/١٠.٢٠٦٣٨/EEMJ.٢٠٢٠.١٠١>.
١٥. Hill, R.J. and Cranswick, L.M., ٢٠٢٥. Crystallography of the litharge to massicot phase transformation from neutron powder diffraction data. *Structural Science*, ٨١ (١). doi:١٠.١١٠٧/s٢٠٥٢٥٢.٦٢٤.١٢٥٤x.
١٦. O'Brien, P.L., DeSutter, T.M., Casey, F.X., Khan, E. and Wick, A.F., ٢٠١٨. Thermal remediation alters soil properties a review. *Journal of Environmental Management*, 206, pp.٨٢٦-٨٣٥. doi:١٠.١٠١٦/j.jenvman.٢٠١٧,١١,٠٥٢.
١٧. Rumayor, M., Gallego, J.R., Rodríguez-Valdés, E. and Díaz-Somoano, M., ٢٠١٧. An assessment of the environmental fate of mercury species in highly polluted brownfields by means of thermal desorption. *Journal of Hazardous Materials*, 325, pp.١-٧. doi:١٠.١٠١٦/j.jhazmat.٢٠١٦,١١,٠٦٨.
١٨. Kumpulainen, S., Martikainen, J., Laurila, T., Kober, F., Leupin, O., ٢٠٢٥. Effect of thermal aging at ١٦٥ °C–٢٠٠ °C on bentonite performance, *Applied Clay Science*, 278, ١٠٧٩٩٤. doi.org/١٠.١٠١٦/j.clay.٢٠٢٥,١٠٧٩٩٤.
١٩. Zhu, R., Chen, Q., Zhu, R., Xu, Y., Ge, F., Zhu, J., He, H., ٢٠٢٥. Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment, *Applied Clay Science*, 107, pp. ٩٠-٩٧, doi.org/١٠.١٠١٦/j.clay.٢٠١٥,٠١,٠٠٨.

- pp. 1081-1088. doi:10.1061/(ASCE)1093-9410(1994)12:6(1081).
38. Sanders, J.P. and Gallagher, P.K., 2002. Kinetic analyses using simultaneous TG/DSC measurements: Part I: decomposition of calcium carbonate in argon. *Thermochimica Acta*, 388(1-2), pp.110-128. doi:10.1016/S0046-7031(02)00322-1.
39. Mitchell, J.K. and Soga, K., 2000. Soil Composition and Engineering Properties. Fundamentals of Soil Behavior, 3, John Wiley and Sons New York.
40. Vratny, F. and Gugliotta, F., 1963. The thermal decomposition of lead nitrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 25(9), pp.1129-1132. doi:10.1016/0022-1902(63)80133-0.
41. Nair, S.M.K. and Malayil, K.K., 1988. The thermal decomposition of  $\gamma$ -irradiated lead nitrate by dynamic thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 127, pp.270-283. doi:10.1016/0046-7031(88)87003-8.
42. Yong, R.N. and Mulligan, C.N., 2019. Natural and Enhanced Attenuation of Contaminants in Soils. CRC Press. Doi: <https://doi.org/10.1201/9781310109190>.
43. Yong, R.N., Ouhadi, V.R. and Goodarzi, A.R., 2009. Effect of  $\text{Cu}^{2+}$  ions and buffering capacity on smectite microstructure and performance. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 135(12), pp.1981-1980. doi:10.1061/(ASCE)1093-241(2009)135:12(1981).
44. Yuan, K., Lee, S.S., De Andrade, V., Sturchio, N.C. and Fenter, P., 2011. The replacement of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) by cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ). *Environmental Science and Technology*, 50(23), pp.12984-12991. doi:10.1021/acs.est.1b03911.
45. Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), pp.1-18. doi:10.1016/j.jcis.2004.04.005.
46. Sarig, S. and Kahana, F., 1976. Thermal decomposition of basic lead carbonate. *Thermochimica Acta*, 14
29. Ouhadi, V.R. and Deiranlou, M., 2017. 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.21-24.
30. Ouhadi V.R., Goodarzi A.R., 2003. Pore fluid characteristics effect on dispersivity behaviour of bentonite from macro and micro structure aspects, 2nd International Symposium on Contaminated Sediments, Quebec City, Canada; pp.200-206.
31. Ouhadi, V.R., Bahadori Nezhad, O.R. and Amiri, M., 2014. Lead retention of carbonated kaolinite in the adsorption and electrokinetics processes. *Modares Journal of Civil Engineering*, 14(3).
32. Ouhadi, V.R., Yousefi, B. and Safadoust, R., 2022. Micro-structural evaluation of the impact of curing method on the process of cement-based stabilization/solidification of Pb ion-contaminated bentonite. *Sharif Journal of Civil Engineering* 39 (2), 93-101, doi:10.24200/jsc.2022.13234.2162
33. EPA, U., 1992. Method 1311 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP). Agency EP, Editor. Washington DC, USA1992.
34. Intrakamhaeng, V., Clavier, K.A. and Townsend, T.G., 2020. Hazardous waste characterization implications of updating the toxicity characteristic list. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121171. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121171.
35. Nikolić, V., Komljenović, M., Džunuzović, N. and Miladinović, Z., 2018. The influence of Pb addition on the properties of fly ash-based geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 350, pp.98-107. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.02.023.
36. Lang, L.Z., Xiang, W., Huang, W., Cui, D.S. and Schanz, T., 2017. An experimental study on oven-drying methods for laboratory determination of water content of a calcium-rich bentonite. *Applied Clay Science*, 150, pp.103-112. doi:10.1016/j.clay.2017.09.022.
37. Joshi, R.C., Achari, G., Horsfield, D. and Nagaraj, T.S., 1994. Effect of heat treatment on strength of clays. *Journal of Geotechnical Engineering*, 120 (6),

(۳), pp.۲۶۳-۲۶۸. doi:۱۰.۱۰۱۶/۰۰۴۰-۶۰۳۱(۷۶)۸۵۰۰۳-۴.

۴۷. Ouhadi, V.R., Amiri, M., Hamidi, S., ۲۰۱۴. Dispersive soil improvement with lime, special attention to the reduction of peak intensity of clay minerals in XRD analysis. *Modares Journal of Civil Engineering*, 14(۲).

مجله دانش فنی