

Original Article

Comparison of Enhancement in Cement-Based Stabilization/Solidification of Lead-Contaminated Bentonite Using Calcium Hydroxide and Sodium Hydroxide

B. Yousefi¹ and V.R. Ouhadi^{2*}

1- Ph.D Student of Geotechnical Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

2*- Professor, Civil Eng. Department, Faculty of Eng., Bu-Ali Sina Univ., Hamedan, Iran
and Adjunct Professor in School of Civil Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

vahidouhadi@yahoo.ca

Extended Abstract

Background and Objective:

Soil contamination by heavy metals poses a serious threat to the environment and human health. The U.S. Environmental Protection Agency (EPA) has identified cement-based stabilization and solidification (S/S) as the most effective method to control the mobility of contaminants. The cement hydration process increases the pH of the environment through the production of calcium hydroxide, stabilizing the contaminants. Subsequently, pozzolanic reactions encapsulate the contaminants. However, environmental concerns regarding cement production present a global challenge. This study focuses on comparing the mechanisms controlling the S/S process of lead-contaminated bentonite using cement, along with the alkaline enhancing agents calcium hydroxide and sodium hydroxide, with the goal of reducing cement consumption.

Materials and Methods:

This study specifically examines the pH elevation and its impact on the stabilization process. A series of pH adjustment, leachability (TCLP), and X-ray diffraction (XRD) tests were conducted. Bentonite soil was contaminated with 100 cmol/kg-soil of lead and then stabilized/solidified with 10% and 15% by weight of cement. To analyze the stabilization mechanism, the pH of the contaminated soil was adjusted to 10, 11, and 12 using incremental additions of calcium hydroxide and sodium hydroxide, corresponding to the pH range for the precipitation of lead heavy metal. To investigate cement reduction, stabilized soil with calcium hydroxide was solidified with 5%, 7.5%, 10%, and 15% cement.

Results and Discussion:

Due to its significant cation exchange capacity, the presence of calcium carbonate, and large specific surface area, bentonite soil alone can retain about 50% of the applied contamination in the TCLP test, preventing its transfer to the environment. In cement-based S/S processes, if heavy metal contamination exceeds the soil's retention capacity, stabilization is required before encapsulation. Given the amphoteric properties of lead, the soil's pH must be adjusted to the range of 10–12 to stabilize lead ions through oxide-hydroxide phases. Accordingly, the amount of cement used must provide the necessary initial pH increase for stabilization.

TCLP and XRD results show that in the S/S process, as pH increases, the retention phase transitions from carbonate to the more stable oxide-hydroxide phase, enhancing contaminant retention in the TCLP test. In soils stabilized with calcium hydroxide, the formation of cementitious products results in greater contaminant retention compared to sodium hydroxide-stabilized soils. However, desorption levels still do not meet the EPA standard limit (<5 mg/L). Achieving this limit requires the presence of cement and solidification mechanisms facilitated by cementitious products. By enhancing contaminated soil with calcium hydroxide and stabilizing free contaminants, cement consumption can be reduced.

Conclusion:

Stabilization of heavy metal-contaminated soils with calcium hydroxide and sodium hydroxide and evaluating desorption levels in the TCLP test indicate that an optimal pH of 11 is most effective. The findings suggest that using calcium hydroxide as an enhancer not only activates the oxide-hydroxide precipitation mechanism but also enhances solidification mechanisms. This improved performance makes calcium hydroxide a more effective enhancer in the cement-based S/S process for soils containing heavy metal contaminants like lead. Intensification with calcium hydroxide reduces cement consumption by 33% compared to non-enhanced conditions in the cement-based S/S method.

Keywords:

Cement-based stabilization/solidification, contaminant precipitation, enhancement, TCLP.

مقاله پژوهشی

مقایسه شدت بخشی تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی بنتونیت آلوده به سرب با کلسیم هیدروکسید و

سدیم هیدروکسید

^۱ بهنام یوسفی و ^۲ وحید رضا اوحدی

^۱ دانشجوی دکتری عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

^۲ عضو هیئت علمی گروه عمران، دانشگاه بوعلی سینا، و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، دانشگاه تهران

(مؤلف مسئول)

چکیده مبسوط

سابقه و هدف: آلودگی خاک توسط فلزات سنگین تهدیدی جدی برای محیط زیست و سلامت انسان محسوب می شود. سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا، روش تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی را بهترین راهکار برای کنترل انتقال آلاینده ها معرفی کرده است. هیدراسیون سیمان با تولید کلسیم هیدروکسید، pH محیط را افزایش داده و موجب تثبیت آلاینده شده و سپس با شکل گیری واکنش های پوزولانی، کپسوله سازی آلاینده ها صورت می گیرد. با این وجود، مشکلات ناشی از تولید سیمان به عنوان یک چالش جهانی برای محیط زیست مطرح است. هدف اصلی این تحقیق، مقایسه اثر دو عامل فلیایی، هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم، بر تثبیت و جامدسازی خاک های آلوده به سرب با استفاده از سیمان است. این تحقیق به بررسی مکانیسم های کنترل کننده فرآیند تثبیت/جامدسازی (S/S) و اثر افزایش pH بر نگهداری آلاینده ها می پردازد.

مواد و روش ها: این مطالعه، به طور ویژه بر افزایش pH محیط و تحلیل تأثیر آن بر فرآیند تثبیت متمرکز شده است. بدین منظور یک مجموعه آزمایش pH، روش شست و شوی مشخصه سمیت^۱ (TCLP) و پراش پرتو ایکس انجام شده است. در این پژوهش نتونیت با غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil با فلز سنگین سرب آلوده شده و سپس با ۱۰٪ و ۱۵٪ وزنی سیمان تثبیت/جامدسازی شده است. برای تجزیه و تحلیل مکانیزم تثبیت، pH خاک آلوده به صورت جداگانه با افزودن تدریجی کلسیم هیدروکسید و

¹ Toxicity characteristic leaching procedure

سدیم هیدروکسید در مقادیر pH ۱۰، ۱۱ و ۱۲ تنظیم شده است، که منطبق بر دامنه pH رسوب فلز سنگین سرب است. برای بررسی کاهش مصرف سیمان، خاک تثبیت شده با کلسیم هیدروکسید با مقادیر ۵، ۷/۵، ۱۰ و ۱۵ درصد سیمان جامدسازی شده است.

نتایج و بحث: خاک بنتونیت به دلیل داشتن ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه، وجود کلسیم کربنات و سطح مخصوص زیاد، قادر است در آزمایش روش شست و شوی مشخصه سمیت، به تنهایی حدود ۵۰ درصد از مقدار آلودگی که به آن اعمال می شود را نگهداری کند. در فرآیند تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی، در صورتی که آلودگی فلز سنگین بیش از ظرفیت نگهداشت خاک باشد، لازم است که این آلاینده تثبیت شود و سپس شرایط برای کپسوله کردن آن فراهم شود. به همین دلیل، با توجه به ویژگی آمفوتریک (*Amphoteric*) آلاینده فلز سنگین سرب، لازم است pH خاک آلوده در محدوده مقادیر ۱۰ تا ۱۲ تنظیم شود تا یون سرب توسط فاز اکسید-هیدروکسید تثبیت شود. بر این اساس مقدار سیمان مصرفی می بایست شرط تثبیت آلاینده آزاد را به واسطه افزایش pH اولیه تامین کند. نتایج حاصل نشان می دهد که در فرآیند تثبیت/جامدسازی، در مکانیزم تثبیت، با افزایش pH، فاز نگهداشت کربنات به فاز اکسید-هیدروکسید که پایدارتر است تبدیل می شود. همین امر سبب افزایش مقدار نگهداشت آلاینده در آزمایش آبشویی آلودگی شده است. در خاک تثبیت شده با کلسیم هیدروکسید به دلیل تشکیل محصولات سیمانی، مقدار نگهداشت آلاینده در فرآیند آبشویی آلودگی بیش از خاک تثبیت شده با سدیم هیدروکسید است. با این وجود، سطح واجبی هنوز به حد مجاز استاندارد EPA (کمتر از ۵ میلی گرم بر لیتر) نمی رسد. برای دستیابی به این حد مجاز، حضور سیمان و مکانیزم جامدسازی توسط محصولات سیمانی الزامی است. در صورت شدت بخشی خاک آلوده توسط کلسیم هیدروکسید و تثبیت آلاینده آزاد، می توان مصرف سیمان را کاهش داد.

نتیجه گیری: تثبیت خاک های آلوده به فلز سنگین با کلسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید و ارزیابی میزان واجبی نشان می دهد که بهترین مقدار pH در این فرآیند حصول pH ۱۱ است. نتایج تحقیق حاضر حاکی از آن است که استفاده از ماده شدت بخشی کلسیم هیدروکسید سبب می شود تا علاوه بر فعال شدن مکانیزم تشکیل رسوب اکسید-هیدروکسید، مکانیزم های جامدسازی نیز فعال تر شود. همین موضوع سبب عملکرد بهتر کلسیم هیدروکسید به عنوان ماده شدت بخشی در فرایند جامدسازی پایه سیمانی خاک حاوی آلاینده فلز سنگین سرب شده است. شدت بخشی با کلسیم هیدروکسید سبب کاهش میزان مصرف سیمان به میزان ۳۳ درصد نسبت به شرایط غیر شدت بخشی در روش تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی شده است.

واژه های کلیدی: تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی، رسوب آلاینده، شدت بخشی، TCLP

مقدمه:

آلودگی فلزات سنگین در خاک‌ها تحت تأثیر فعالیت‌های اقتصادی قرار دارد و صنعتی شدن، به عنوان یکی از عوامل اصلی افزایش سطح آلودگی، به‌ویژه در مناطق در حال توسعه شناخته می‌شود. این موضوع به‌ویژه به دلیل فعالیت‌های صنعتی و تولید مواد شیمیایی است که سالانه مقادیر زیادی ضایعات حاوی فلزات سنگین ایجاد می‌کند (Chen et al., 2023; Zhao et al., 2024). با توسعه اقتصاد جهانی، مشکلات آلودگی خاک به فلزات سنگین نیز گسترش یافته است (He, 2023). در آمریکا و اروپا بیش از ۱۸ میلیون سایت آلوده به فلز سنگین گزارش شده است (Roy et al., 2022).

حضور آلاینده‌های فلزسنگین تهدیدی جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان است (Bilal et al., 2023). تحقیقات فراوانی امکان استفاده از بنتونیت برای غیرمتحرک سازی (ثابت کردن) یون‌های فلز سنگین در پروژه‌های زیست‌محیطی را مورد مطالعه و بررسی قرار داده‌اند (Ali, 2021). خاک‌های رسی به دلیل ساختار خاص خود می‌توانند به عنوان یک عامل مهم برای نگهداشت آلاینده‌های فلز سنگین از طریق ظرفیت تبادل کاتیونی و جذب سطحی زیاد مانع از انتقال آلاینده در محیط‌زیست شوند (Jiang et al., 2021). ارزیابی مطالعات و آزمایش‌های انجام شده توسط محققین نشان می‌دهد که فلزات سنگین در خاک‌های رسی توسط مکانیسم‌های تبادل کاتیونی، کربنات، اکسید و هیدروکسید (عامل pH)، و فاز آلی نگهداری می‌شوند (Cao et al., 2024; Ouhadi and Farahpour, 2024). با این وجود، مطالعات پژوهشگران در سال‌های اخیر حاکی از آن است که در مناطق صنعتی و شهری، میزان عناصر فلز سنگین مانند کادمیوم، سرب، جیوه، آرسنیک و روی فراتر از مقادیر استاندارد است (Yang and Yang, 2023). در سال‌های اخیر فلز سنگین سرب (Pb) به صورت ویژه‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است و این به دلیل سمیت و گستردگی زیاد آن در طبیعت است (Muthu et al., 2018). اساس کاربرد تمام روش‌ها در ممانعت از انتقال آلاینده خطرناک در خاک، تبدیل مواد سمی به مواد بی‌اثر و پایدار از نظر فیزیکی، قابلیت ایجاد شیرابه‌زایی اندک و استحکام کافی برای فعالیت‌های اجرائی در زمین است (Yang et al., 2019). استفاده از سیمان، آهک و خاکستر بادی در تثبیت و جامدسازی، به عنوان روشی موثر برای کاهش قابلیت انتشار فلزات سنگین در خاک‌های آلوده شناخته شده‌اند (Liu et al., 2023). در مکانیزم تثبیت، انحلال پذیری و قابلیت انتقال آلاینده بر اثر واکنش شیمیایی کاهش می‌یابد (Mohammad Eisa et al., 2020). در این راستا، مقدار pH

نقش مؤثری در تثبیت بسیاری از فلزات سمی توسط واکنش‌های رسوب دارد و تشکیل رسوب و انحلال رسوب فلزات تابع تغییرات pH است (Wang *et al.*, 2016). پیوند شیمیایی آلاینده سرب به صورت ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی در محیط قلیایی رخ می‌دهد (Wang and Wang, 2022). این در حالی است که مکانیزم جامدسازی، خاک آلوده را به صورت یک توده یکپارچه تبدیل کرده و ضمن یک واکنش شیمیایی و مکانیکی، با کپسوله کردن آلاینده مانع از انتقال آلاینده از طریق آبشویی می‌شود (Reddy *et al.*, 2020). در حضور سیمان، مکانیزم‌های تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی به‌طور همزمان رخ می‌دهند، اگرچه هر کدام عملکرد متفاوتی دارند (Guo *et al.*, 2017).

فرآیند شیمیایی از طریق تشکیل ژل C-S-H ضمن بهبود خواص مکانیکی و مقاومتی ملات‌های سخت‌شده، نقش اساسی در فرآیند تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی ایفا می‌کند (Malviya and Chaudhary, 2004, 2006). سیلیکات‌های کلسیم (C₂S و C₃S) دو بخش چسباننده اصلی در سیمان هستند. هیدرات C₃S₂H₃ و مقدار آهک جدا شده به صورت Ca(OH)₂، محصول هیدراسیون C₃S هستند (معادله (۱)). هیدراته شدن C₂S نیز ترکیب مشابه تولید می‌کند با این تفاوت که مقدار آهک آن کمتر است (معادله (۲)). تشکیل Ca(OH)₂ در طی فرآیند هیدراسیون سیمان، اصلی‌ترین عامل افزایش pH در محیط است (معادله (۳)) (Ouhadi *et al.*, 2021).



با وجود آنکه سیمان پرتلند معمولی از دیرباز به‌طور گسترده به دلیل خاصیت قلیایی و بهبود مشخصات فیزیکی خاک در تثبیت و جامدسازی مکان‌های آلوده به فلز سنگین مورد استفاده قرار گرفته است؛ با این حال تولید سیمان پرتلند معمولی ضمن افزایش مقدار گازهای گلخانه‌ای، مصرف انرژی فراوانی را به همراه دارد (Singh and Budarayavalasa, 2021).

در این راستا گزارش شده است که تولید هر تن سیمان موجب افزایش گاز CO₂ به مقدار ۰/۸۲ تا ۲/۶۶ تن می‌شود (Geng *et al.*, 2019). همین موضوع سبب شده است که استفاده از مواد شدت‌بخشی به‌عنوان

جایگزین بخشی از سیمان مصرفی مورد توجه محققین قرار گیرد. استفاده از سدیم هیدروکسید به عنوان یک ماده شدت بخش، ضمن افزایش pH محیط و تغییرات شیمیایی در خاک سبب بهبود مقاومت خاک و مکانیزم جامدسازی می شود (Ouhadi et al., 2021; Mohamad et al., 2023). این در حالی است که به دلیل واکنش پذیری زیاد سدیم هیدروکسید با اجزای خاک، استفاده از این ماده به عنوان یک چالش محیط زیست مطرح شده است (Sohail et al., 2018). به نظر می رسد کلسیم هیدروکسید ضمن واکنش پذیری کمتر، از منظر تأمین شرایط قلیایی می تواند جایگزین مناسبی برای سدیم هیدروکسید به عنوان ماده شدت بخشی باشد. با توجه به اهمیت نقش تغییر pH در حضور سیمان و رسوب آلاینده فلز سنگین و از آن جا که در تحقیقات گذشته، به موضوع مقایسه تأثیر سدیم هیدروکسید و کلسیم هیدروکسید به عنوان ماده شدت بخشی در فرآیند اندرکنش آن ها با بنتونیت آلوده به فلز سنگین توجه کمتری شده است، هدف این مقاله به مقایسه شدت بخشی فرآیند تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی بنتونیت آلوده به فلز سنگین سرب با کلسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید معطوف شده است. در این راستا نقش مکانیزم های نگهداری آلاینده در تثبیت جامدسازی پایه سیمانی خاک آلوده به فلز سنگین سرب و بهینه سازی و کاهش سیمان مصرفی مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفته است.

نتایج پژوهش حاضر این امکان را فراهم می کند تا در سیستم تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی خاک آلوده به فلز سنگین، با مشخص شدن نقش هریک از مکانیزم ها عملکرد بهینه و افزایش بازدهی محقق شود و از ماده شدت بخشی با تأثیر مناسب تر استفاده شود. از مزایای اصلی این تحقیق می توان به کاهش سیمان مصرفی برای فرایند تثبیت و جامدسازی خاک آلوده و نیز کاهش میزان انتقال آلاینده به لایه های زیرین خاک و آب های زیرزمینی اشاره نمود. در نوشتار حاضر نمونه های بنتونیت حاوی فلز سنگین سرب برای حصول شرایط قلیایی توسط سدیم هیدروکسید و کلسیم هیدروکسید متناسب با رسوب آلاینده سرب تثبیت شده و نقش مکانیزم تثبیت در کاهش مصرف سیمان بررسی شده است. سپس با ارزیابی تغییرات pH در مکانیزم تثبیت و استخراج آلاینده قابل دسترس توسط یک مجموعه آزمایش روش شست و شوی مشخصه سمیت (TCLP) به همراه آنالیز اشعه ایکس (XRD)، اهمیت و تأثیر نقش هر یک از مواد تثبیت کننده بررسی شده است. در انتها با در نظر گرفتن بهترین ماده تثبیت کننده، کاهش مصرف سیمان در مکانیزم تثبیت و جامدسازی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها:

خاک مورد استفاده در این تحقیق، بنتونیت تجاری با نام "بنتونیت فلات ایران" تهیه شده از شرکت "ایران باریت" است. برخی از مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی آن در جدول ۱ ارائه شده‌است. در این تحقیق از سرب نیترات^۲ با جرم مولی ۳۳۱/۲ گرم بر مول، تهیه شده از شرکت تجاری مرک^۳، به عنوان ماده تولید کننده آلاینده یون سرب استفاده شده‌است. عدم تداخل نیترات در هیدراسیون سیمن و انحلال پذیری قابل توجه سرب نیترات، عامل اصلی انتخاب این ماده برای آلوده کردن خاک بوده است (Chen et al., 1991; Cuisinier et al., 2011). همچنین از سیمن پرتلند تیپ دو، محصول شرکت سیمن هگمتان ایران در این پژوهش استفاده شده‌است. آنالیز شیمیایی سیمن مصرفی در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است بخش اعظم آزمایشات صورت گرفته در این تحقیق، مطابق با روش‌های ارائه شده در دستورالعمل مرکز تحقیقات ژئوتکنیک دانشگاه مک‌گیل کانادا و دستورالعمل EPA و استاندارد ASTM صورت گرفته‌است.

جدول ۱- برخی از مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی بنتونیت مورد استفاده

Table 1. Some of the geotechnical and geoenvironmental Eng. properties of bentonite

مشخصات فیزیکی بنتونیت	مقدار	روش اندازه‌گیری
pH	9.8	BS EN 12457-2
درصد کربنات	10	BS 1377-3
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (cmol/kg-soil)	62.2	(Ouhadi and Goodarzi, 2003; Ouhadi, 2017)
سطح مخصوص (SSA) (m^2/g)	418	(Eltantawy and Arnold, 1973)
توده‌ی ویژه (G_s)	2.79	ASTM C188
حد روانی (LL)، (%)	319	ASTM D4318
دامنه خمیری (PI)، (%)	275	ASTM D4319
ذرات هم اندازه رس (%)	72	ASTM D7928

² Lead (II) Nitrate ($Pb(NO_3)_2$)

³ Merck

جدول ۲- مقادیر اکسیدهای اصلی معادل اجزای تشکیل دهنده سیمان و بنتونیت

Table 2. XRF analysis of Cement and bentonite compounds

عناصر تشکیل دهنده	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I
بنتونیت	57.3	14	3.2	3.8	2.9	0.4	2.3	0.7	14.7
سیمان	21.5	4.9	3.8	63.3	1.6	2.4	0.5	0.8	1.2
مقدار (%)									
پرتلند									

نمونه بنتونیت مورد مطالعه غمی در اکسیدهای سیلیس و آلومینیوم بوده که بیانگر قابلیت بنتونیت در واکنش‌های پوزولانی در حضور سیمان است (Ouhadi *et al.*, 2023). به منظور بررسی اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین سرب با بنتونیت و تصمیم‌گیری درباره میزان غلظت آلودگی مورد استفاده در آزمایش‌ها، یک مجموعه آزمایش نگهداشت فلز سنگین به روش تعادل سوسپانسیون خاک، بر اساس روش ارائه شده در استاندارد EPA به شرح زیر انجام شده است. ابتدا محلول‌های حاوی غلظت‌های متفاوت از فلز سنگین تهیه شد و ۲۰ میلی‌لیتر از آن‌ها به عنوان آلاینده مرجع برای استفاده در آزمایش‌ها انتخاب شده است. سوسپانسیون نمونه‌ها در نسبت S:E (محلول الکترولیت (میلی لیتر): مواد جامد (گرم)) برابر با ۱:۲۰ مورد آزمایش قرار گرفته است. لوله‌های فالكون حاوی نمونه، بر روی لرزاننده مکانیکی به مدت ۹۶ ساعت و هر روز به مدت ۲ ساعت هم‌زده شده‌اند تا سیستم کاملاً همگن شده و تبادل کاتیونی صورت گیرد. سپس توسط دستگاه سانتیفریوژ، فاز مایع از جامد جدا شده، مقدار pH اندازه‌گیری شده و بخشی از فاز مایع توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل GBC932-AB Plus موجود در آزمایشگاه تحقیقاتی ژئوتکنیک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا آنالیز شده است.

عوامل شیمیایی، مانند تأثیر یون‌های فلزی می‌توانند بر خواص مواد سیمانی همچون زمان گیرش و یکپارچگی نهایی ساختار را تحت تأثیر قرار دهند (Liu *et al.*, 2023). بر این اساس یک مجموعه آزمایش، به منظور بررسی چگونگی تشکیل رسوب آلاینده Pb با تغییر pH صورت گرفته است. بدین منظور ابتدا یک لیتر محلول استاندارد با غلظت ۱۰۰

میلی گرم بر لیتر تهیه شده است. در مرحله بعد، نمونه‌های ۲۰ میلی لیتر از محلول اولیه توسط سدیم هیدروکسید ۱ مولار در محدوده pH ۲ تا ۱۲ تنظیم شده است. سپس نمونه‌ها بر روی لرزاننده مکانیکی به مدت ۲ ساعت قرار داده شدند، و سپس به مدت ۲۴ ساعت به حالت ثابت برای رسیدن به حالت تعادل قرار گرفته‌اند. در انتها ضمن اندازه‌گیری مجدد pH، با عبور محلول از کاغذ صافی مقدار یون سرب توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده است.

نمونه بنتونیت مورد استفاده در این تحقیق دارای حداکثر ظرفیت جذب آلودگی سرب معادل 93 cmol/kg-soil است (Ouhadi et al., 2023). براین اساس به منظور بررسی مکانیزم‌های تثبیت و جامدسازی، خاک مورد نظر با غلظت آلودگی معادل 100 cmol/kg-soil (بزرگتر از ظرفیت نگهداشت نمونه) در آزمایشگاه به صورت مصنوعی آلوده شده است. برای تهیه خاک آلوده به روش مصنوعی، نمک نترات سرب به صورت سوسپانسیون در آب حل شده و به نسبت S:W (آب (میلی لیتر): خاک (گرم)) برابر با ۱:۱۰ تهیه شده است. سوسپانسیون به مدت ۹۶ ساعت، هر روز به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده (Shaker) مکانیکی برای انجام تبادل کاتیونی کاملاً هم زده شده و پس از آن در گرمخانه با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شده است. خاک ذکر شده به عنوان خاک آلوده در فرآیند تثبیت و جامدسازی مورد استفاده قرار گرفته است.

به منظور امکان مطالعه تأثیر مواد افزایش دهنده pH بر فرایند جامد سازی پایه سیمانی خاک آلوده به فلز سنگین، و مقایسه اثر هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم بر این فرایند، آزمایش‌ها در سه سری انجام شده‌اند. در سری اول، نمونه‌های بنتونیت آلوده، با درصدهای مختلف سیمان مورد تثبیت و جامدسازی قرار گرفته‌اند. در سری دوم آزمایشات، به نمونه‌های بنتونیت آلوده، درصدهای مختلف هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم اضافه شده و تأثیر افزودنی‌های فوق بر فرایند تثبیت و جامدسازی بنتونیت آلوده (در عدم حضور سیمان) مطالعه شده است. در سری سوم نیز نمونه‌های بنتونیت آلوده ابتدا با اضافه کردن هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم مورد ثابت سازی pH قرار گرفته و سپس با افزودن درصدهای مختلف سیمان، مورد تثبیت و جامد سازی قرار گرفته‌اند. هر سه سری نمونه‌ها پس از آماده شدن تحت یک مجموعه آزمایش مطابق با روش شست و شوی مشخصه سمیت (TCLP) قرار گرفته و مقدار واجدبی آلاینده فلز سنگین آنها تعیین شده است. این الگوی آزمایش‌ها، امکان تفکیک اثر هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم بر فرایند جامدسازی در حضور و در فقدان حضور سیمان را فراهم می‌کند. بر اساس روش‌های متداول، میزان درجه عدم تحرک فلزات سنگین بعد از انجام فرایند تثبیت و جامدسازی با استفاده از روش شست و شوی مشخصه سمیت (TCLP)

ارزیابی شده است (Belay, 2024; Fu et al., 2024). این آزمایش بر اساس دستورالعمل استاندارد EPA1311 انجام شده است (USEPA, 2009).

برای آماده سازی سری اول نمونه ها که شامل نمونه های بنتونیت آلوده شده با فلز سنگین سرب و سپس تثبیت و جامدسازی با سیمان بوده است خاک آلوده با مقادیر ۱۰ و ۱۵ درصد سیمان به طور کامل مخلوط شده و با ۱/۴ برابر درصد رطوبت بهینه (*OWC*) تثبیت و جامدسازی شده اند. مقدار درصد رطوبت بهینه نمونه های خاک آلوده و سیمان توسط دستگاه و قالب هاروارد مینیچر (*Harvard Miniature*) و بر اساس استاندارد (ASTM D4609) اندازه گیری شده است (Ouhadi et al., 2012; Ouhadi Amiri, 2015; Adajar and Valbuena, 2021; Abdila and Abdullah, 2025). نمونه ها پس از ساخت برای جلوگیری از انتقال رطوبت و CO_2 و ممانعت از تشکیل فرآیند کربناتاسیون، کاملاً سلفون پیچ شده (سیستم بسته) و در اتاقک مرطوب با درصد رطوبت بیش از ۹۰ درصد نگهداری شده اند (Netterberg et al., 1987; Zha et al., 2021). برای تهیه سری دوم نمونه های مورد آزمایش از آنجا که محدوده pH در رسوب آلاینده سرب (pH ۱۰ تا ۱۲) است، بر این اساس نمونه های خاک که به صورت مصنوعی آلوده شده اند با اضافه کردن کلسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید در محدوده pH رسوب آلاینده آزاد تثبیت شده اند. بدین منظور، پس از آلوده کردن نمونه ها به صورت جداگانه، مقدار ۰/۵ گرم کلسیم هیدروکسید و یا ۰/۵ گرم سدیم هیدروکسید به هریک از نمونه ها اضافه شده و پس از ۲ ساعت قرار دادن بر روی لرزاننده و گذشت ۲۴ ساعت، pH نمونه ها اندازه گیری شده است. سپس با تکرار این فرآیند پس از حصول اطمینان از قرارگیری pH در مقادیر ۱۰، ۱۱، ۱۲، نمونه ها در گرم خانه با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شده اند.

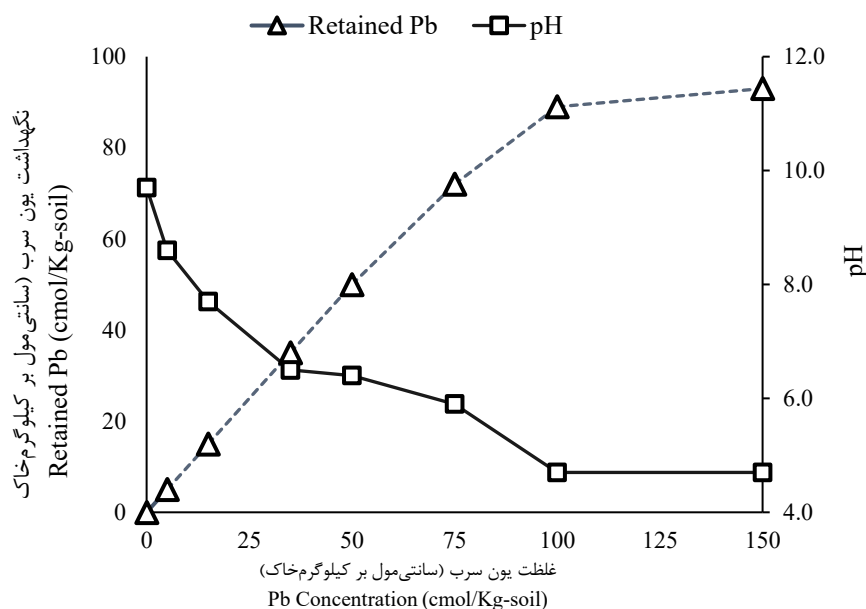
برای آماده سازی نمونه های سری سوم آزمایشات، یکسری مجدد دیگر از نمونه های سری دوم آماده شده است و سپس نمونه های فوق که به صورت جداگانه با افزودن کلسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید در مقادیر ۱۰، ۱۱، ۱۲، تحت ثابت سازی pH قرار گرفته اند با درصد سیمان ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۵ و درصد ۱/۴ برابر درصد رطوبت بهینه تثبیت و جامد سازی شده اند. نمونه های تثبیت و جامدسازی شده در این حالت نیز کاملاً سلفون پیچ شده و درون اتاقک مرطوب با درصد رطوبت بیش از ۹۰ درصد قرار گرفته اند تا ضمن جلوگیری از انتقال رطوبت از تشکیل فرآیند کربناتاسیون جلوگیری گردد. هر سه سری نمونه ها بعد از آماده سازی تحت یک مجموعه آزمایش TCLP قرار گرفته اند و مقدار واجذبی یون سرب برای آن ها

اندازه‌گیری شده است. در نمونه‌هایی که حاوی سیمان بوده‌اند قبل از انجام آزمایش TCLP و برای جلوگیری از ادامه روند هیدراسیون، ابتدا نمونه‌ها در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده‌است. محلول استخراج مورد استفاده در آزمایش TCLP استیک اسید ۰/۱ مولار بوده‌است. سپس نمونه‌ها به ابعادی کوچکتر از ۹/۵ میلی‌متر تبدیل شده و به نسبت S:E (محلول استخراج (میلی‌لیتر): مواد جامد (گرم)) برابر با ۱:۲۰ تهیه شده و بر روی لرزاننده مکانیکی به مدت ۱۸ ساعت قرار گرفته‌اند. با اندازه‌گیری pH نمونه‌ها و سانتیفریوژ کردن نمونه‌ها میزان یون سرب در محلول توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری می‌شود. معیار سازمان حفاظت از محیط‌زیست آمریکا برای پذیرش نمونه‌ها مقدار یون سرب کمتر از ۵ میلی‌گرم بر لیتر در آزمایش TCLP است (S. Yang *et al.*, 2024). در این پژوهش به منظور تحلیل و بررسی پیشرفت واکنش‌ها و عناصری که در طی فرآیند تثبیت میان خاک آلوده و مواد تثبیت کننده رخ داده‌است، از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شده‌است. نمونه‌ها به صورت پودری بر اساس روش بیان شده توسط (Ouhadi *et al.*, 2016; ikolić *et al.*, 2018) تهیه شده‌است. بر این اساس نمونه‌ها ابتدا توسط آسیاب مکانیکی پودر شده و برای رسیدن به نتایج مطلوب، اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ میکرومتر شده‌است (Yong and Ouhadi, 2007; Dermatas *et al.*, 1997). نمونه‌ها باید به گونه‌ای آسیاب شوند که اندازه ذرات ریز و یکنواختی حاصل شود. این کار سطح تماس را افزایش می‌دهد و کیفیت داده‌های پراش را بهبود می‌بخشد (Jenkins *et al.*, 1986). در ادامه نمونه پودری را به طور یکنواخت در نگهدارنده نمونه قرار داده تا از شکاف‌های هوا که می‌تواند منجر به داده‌های پراش نادرست شود، جلوگیری گردد (Davis, 1986). آزمایش توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Siemens- Diffractometer D8 Advance واقع در دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا با پرتو Cu-K α در محدوده ۲ θ برابر با ۴ تا ۷۰ درجه انجام شده‌است. برای تشخیص فازهای کریستالی در نتایج پراش پرتو ایکس از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus بر مبنای پایگاه داده‌ها -PDF (2/ICDD (2017 release) استفاده شده‌است.

نتایج و بحث:

به منظور مطالعه رفتار ژئوتکنیک زیست محیطی بنتونیت در جذب و نگهداری آلاینده سرب، در این تحقیق یک مجموعه آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع صورت گرفته که نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده است. همانطور که در نتایج شکل (۱) مشاهده می شود با شروع حضور آلاینده در نمونه بنتونیت، مقدار pH کاهش یافته است. این مسأله به دلیل حضور آلاینده فلز سنگین در آب و آزاد سازی یون H^+ رخ داده است. بر این اساس مقدار pH از ۹/۸ در شرایط بدون حضور آلاینده تا pH معادل با ۴/۷ در حضور مقادیر بیش از ظرفیت نگهداشت خاک کاهش یافته است. مقدار نگهداشت آلاینده توسط نمونه بنتونیت تا حدود 50 cmol/kg-soil رفتار خطی دارد و پس از این مقدار، بنتونیت تا حدود 93 cmol/kg-soil حداکثر مقدار نگهداشت را تجربه کرده است.

از سوی دیگر، پیش از عملکرد مکانیزم جامدسازی می بایست آلاینده آزاد تثبیت شده و در محدوده رسوب قرار گرفته باشد (USEPA, 2009). بنابراین برای ارزیابی تغییرات رفتار سرب با تغییرات pH، ابتدا یک مجموعه آزمایش رسوب بر محلول نترات سرب انجام شده است (شکل (۲) منحنی رسوب یون سرب).

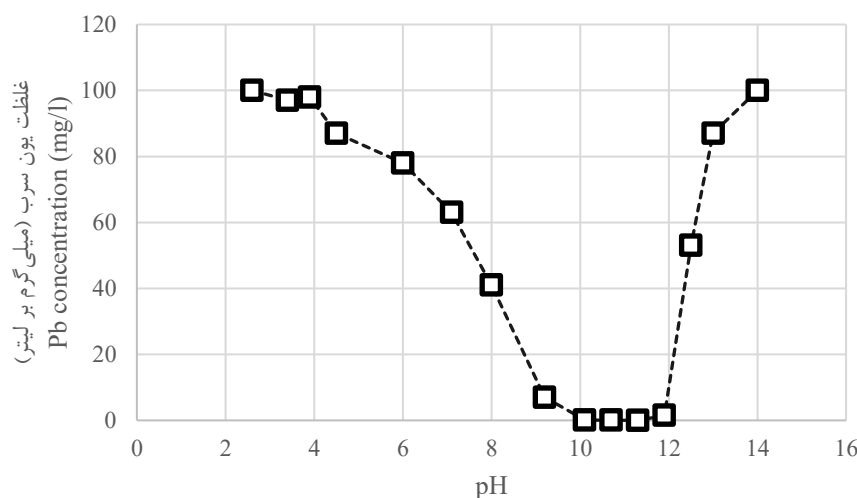


شکل ۱- قابلیت نگهداری فلز سنگین سرب توسط بنتونیت و تغییرات pH آن

Fig. 1. Lead Heavy Metal Retention Capacity of Bentonite and Its pH Variations.

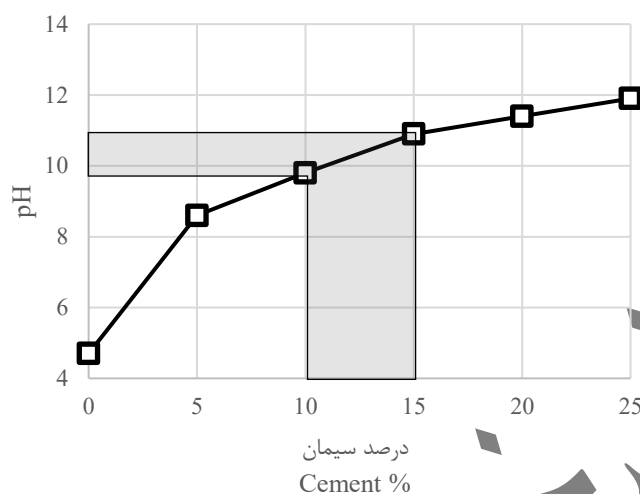
همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در شرایط اسیدی و قلیایی شدید، فلزسنگین سرب به‌صورت یون محلول در آب است و در pH محدوده ۱۰ تا ۱۲ به‌صورت اکسید و هیدروکسید رسوب می‌کند. به این رفتار فلزسنگین سرب رفتار آمفوتریک گفته می‌شود (Ouhadi *et al.*, 2021). بر این اساس اگر در خاک آلوده، pH نمونه در محدوده ۱۰ تا ۱۲ قرار گیرد استفاده از فاز تثبیت برای نگهداری آلاینده در خاک آلوده با بازده حداکثر صورت خواهد گرفت. از سوی دیگر، در شکل (۳) منحنی تغییرات pH در حضور درصدهای مختلف سیمان نشان داده شده‌است. بدین منظور خاک آلوده پس از ترکیب با درصدهای متفاوت سیمان و مدت زمان ۳ روز عمل‌آوری درون گرمخانه با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، خشک شده و بر اساس روش استاندارد (BS EN 12457-2) به‌صورت سوسپانسیون به نسبت S:W (آب (میلی‌لیتر): مواد جامد (گرم)) برابر با ۱:۱۰ تهیه شده و pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شده‌است.

باتوجه به نتایج شکل (۳) در حضور ۱۵ درصد سیمان، pH نمونه بنتونیت حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil در شرایط رسوب آلاینده آزاد قرار گرفته‌است. این در حالی است که نمونه بنتونیت در حضور ۱۰ درصد سیمان، pH نزدیک به مقدار ۱۰ را کسب کرده‌است. براین اساس در ادامه این تحقیق برای تثبیت و جامدسازی نمونه خاک آلوده فوق از مقادیر ۱۰ و ۱۵ درصد سیمان استفاده شده‌است.



شکل ۲- منحنی میزان تشکیل و رسوب هیدروکسید سرب با تغییرات pH محلول

Fig. 2. Formation and Precipitation Curve of Lead Hydroxide with pH Variations of the Solution.

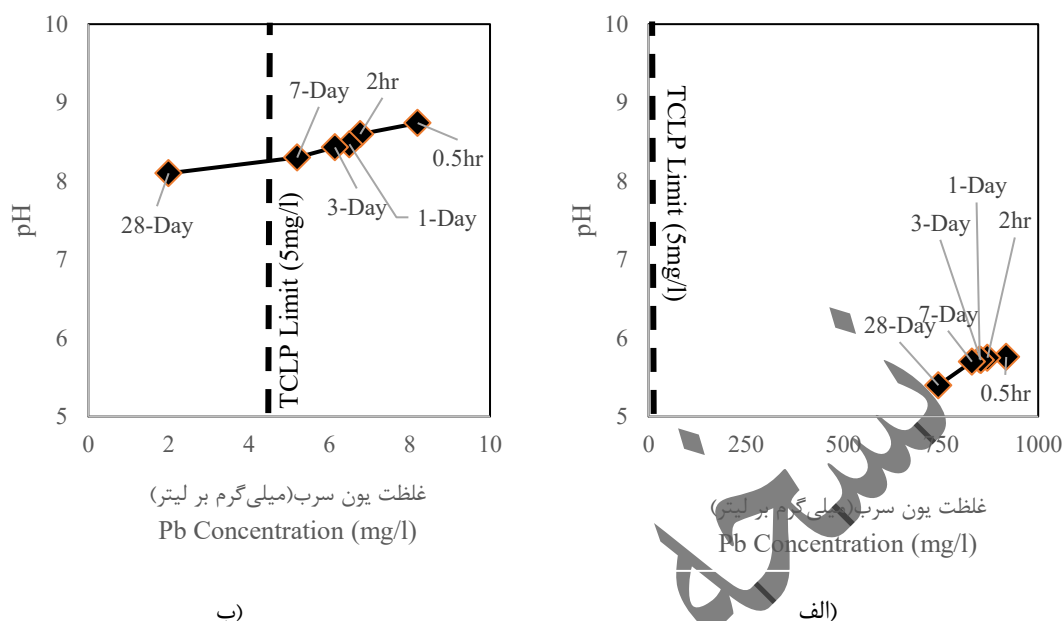


شکل ۳- تغییرات pH در درصدهای مختلف سیمان برای نمونه بنتونیت آلوده شده با 100 cmol/kg-soil نیترات

سرب پس از ۳ روز عمل آوری

Fig. 3. Effect of cement content on the pH variations of bentonite contaminated with 100 cmol/kg-soil of lead after 3 days of curing time.

در شکل (۴) نتایج یک مجموعه آزمایش TCLP بر نمونه‌های بنتونیت حاوی 100 cmol/kg-soil فلز سنگین سرب که در سیستم بسته با ۱۰ و ۱۵ درصد سیمان عمل آوری و تثبیت و جامدسازی شده‌اند مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج (شکل ۴-الف) افزودن ۱۰ درصد سیمان شرایط استاندارد EPA را تأمین نکرده است. با بررسی همزمان نتایج شکل (۲) و شکل (۳) مشاهده می‌شود که در حضور ۱۰ درصد سیمان، pH محیط کمتر از ۱۰ است بنابراین مقدار قابل توجهی از آلاینده آزاد تثبیت نشده است.



شکل ۴- نتایج آزمایش TCLP در نمونه‌های تثبیت/جامدسازی حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil نیترات سرب الف) ۱۰٪

سیمان ب) ۱۵٪ سیمان

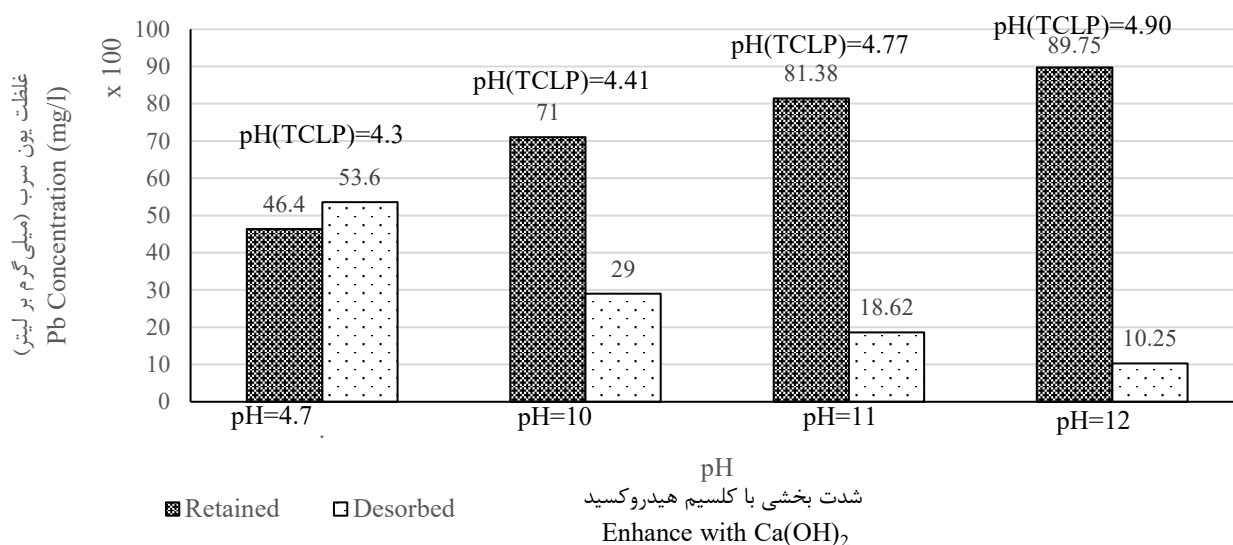
Fig. 4. TCLP Test Results for stabilization and solidification samples containing 100 cmol/kg-soil lead nitrate: a) 10% cement b) 15% cement

با افزودن ۱۵ درصد سیمان، ضمن تثبیت و رسوب بخش بسیار زیادی از آلاینده آزاد، محدودیت استاندارد نیز احراز شده‌است. در واقع مقدار pH نقش مؤثری در تثبیت بسیاری از فلزات سمی توسط واکنش‌های رسوب دارد و تشکیل رسوب و انحلال رسوب فلزات، تابع تغییرات pH است (Jiang *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2016). افزایش pH در حضور سیمان به واسطه تشکیل کلسیم هیدروکسید در طی فرآیند پیشرفت هیدراسیون است (Ouhadi *et al.*, 2021). همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود با انحلال کلسیم هیدروکسید ظرفیت بافرینگ با گذشت زمان کاهش یافته و pH محیط در آزمایش TCLP کاهش یافته‌است (Zoqi and Doosti, 2021). بنابراین برای بررسی جداگانه نقش pH در مکانیزم تثبیت، خاک آلوده توسط کلسیم هیدروکسید با مقادیر ۴/۵، ۷ و ۸/۵ درصد وزنی خاک در pH ۱۰، ۱۱ و ۱۲ تثبیت شده‌است. سپس با انجام آزمایش TCLP بر روی نمونه خاک‌های تثبیت شده، نقش مکانیزم تثبیت مورد بررسی قرار گرفته‌است. در شکل (۵) نتایج آزمایش TCLP در خاک آلوده و خاک آلوده تثبیت شده با کلسیم هیدروکسید ارائه شده‌است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵)، در شرایط اولیه، مقدار واجدبی خاک بیش از مقدار نگهداشت خاک است. این امر به دلیل حضور آلاینده بیش از ظرفیت نگهداشت خاک در نمونه مورد مطالعه است. برای نمونه فوق مقدار نگهداشت آلاینده توسط خاک در آزمایش TCLP برابر $4/4\%$ مقدار کل آلاینده اعمالی بوده است. با توجه به نتایج شکل‌های (۳) و (۴) با قرارگیری pH در مقدار ۱۱، نمونه تثبیت و جامدسازی شده با 15% سیمان معیار استاندارد EPA را تأمین کرده است. در شرایط بدون حضور سیمان در pH برابر با ۱۱ مقدار آلاینده قابل دسترس پس از انجام آزمایش TCLP از $53/6\%$ در شرایط اولیه (pH برابر با $4/7$) به $18/62\%$ در pH برابر با ۱۱ کاهش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط اولیه به دلیل حضور آلاینده آزاد، مقدار واجدبی 6% بیش از مقدار نگهداشت بوده است و پس از افزایش pH مقدار واجدبی به $18/62\%$ کل آلاینده اعمالی کاهش یافته است.

بر این اساس می‌توان بیان نمود که افزایش pH در محدوده ۱۱ با کلسیم هیدروکسید و بدون حضور سیمان، سبب کاهش 65% آلاینده واجدبی شده است و مکانیزم تثبیت به تنهایی سبب نگهداشت حدود 81% آلاینده اعمالی شده است. به استناد نتایج شکل (۴) که مکانیزم تثبیت و جامدسازی را بررسی نموده و نتایج شکل (۵) که مکانیزم تثبیت توسط کلسیم هیدروکسید را نشان می‌دهد، می‌توان بیان کرد که در خاک حاوی آلاینده 100 cmol/kg-soil در تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی، مکانیزم تثبیت نقش قابل توجهی داشته است؛ با این وجود، برای رسیدن واجدبی به مقدار کمتر از 5 ppm و احراز شرایط استاندارد EPA، مکانیزم جامدسازی نقش اصلی را ایفا کرده است. سیمان پرتلند معمولی طی یک واکنش فیزیکی-شیمیایی ضمن افزایش pH محیط و تبدیل آلاینده به ترکیبات شیمیایی با قابلیت انتقال کمتر، با کپسوله کردن ترکیبات رسوب مانع از انتقال آلاینده در آزمایش TCLP می‌شود (Ji and Pei, 2019).

همچنین به منظور مقایسه تفاوت مکانیزم عملکرد سدیم هیدروکسید و کلسیم هیدروکسید در رسوب فلز سنگین در بنتونیت آلوده و در pH یکسان، نمونه‌های بنتونیت آلوده شده با نترات سرب، توسط سدیم هیدروکسید با مقادیر $3/57$ ، $4/5$ و $5/5$ درصد وزنی خاک در pH ۱۰، ۱۱ و ۱۲ تثبیت شده است. سپس برای تعیین واجدبی بر نمونه‌های فوق یک مجموعه آزمایش TCLP انجام شده است. در شکل (۶) نتایج آزمایش TCLP در خاک آلوده و خاک آلوده تثبیت شده توسط سدیم هیدروکسید و در فقدان حضور سیمان ارائه شده است.



شکل ۵- نتایج آزمایش TCLP در نمونه بنتونیت حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده، بدون حضور سیمان و تثبیت

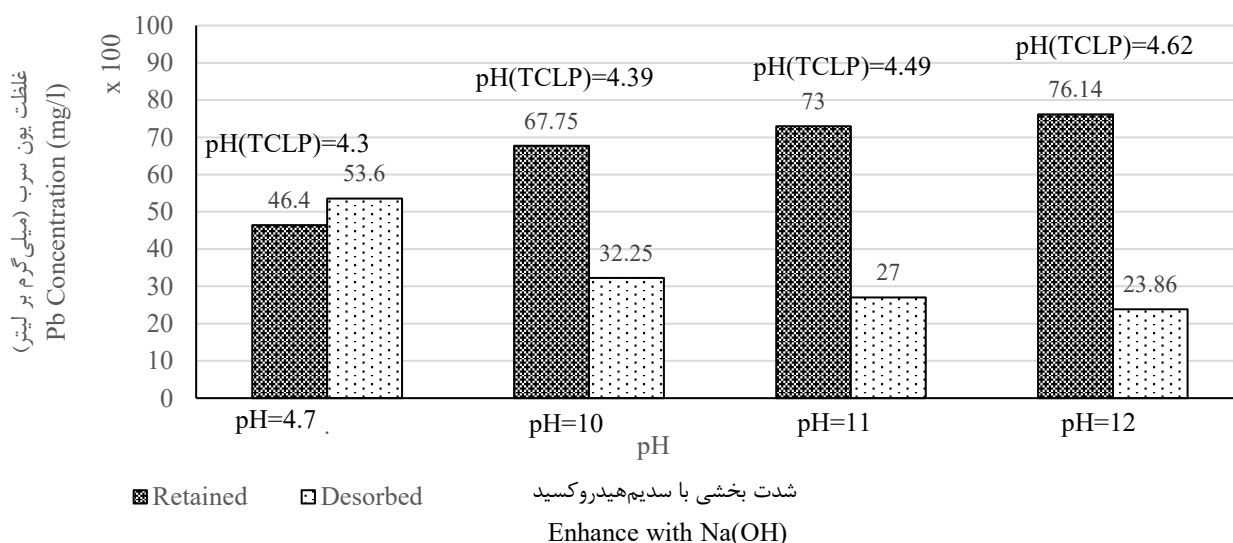
شده توسط کلسیم هیدروکسید در pH ۱۰، ۱۱ و ۱۲

Fig. 5. TCLP test results for bentonite samples containing 100 cmol/kg-soil of lead nitrate without cement and stabilized with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at pH 10, 11, and 12.

همانطور که در نتایج شکل (۶) مشاهده می شود مقدار واجذبی نمونه ها با افزایش pH کاهش یافته است. شدت بخشی بنتونیت آلوده به سرب پیش از افزودن سیمان، موجب افزایش استفاده از قابلیت بنتونیت در جذب فلزات سنگین سرب شده است (Ouhadi and Deiranlou, 2023). با مقایسه نتایج شکل (۵) و شکل (۶) مشاهده می شود که مقدار واجذبی نمونه ها در pH یکسان در خاک های تثبیت شده با کلسیم هیدروکسید کمتر از خاک تثبیت شده با سدیم هیدروکسید است. به عنوان مثال مقدار نگهداشت آلاینده در pH برابر ۱۲ در خاک تثبیت شده با کلسیم هیدروکسید برابر با ۸۹/۷۵ درصد و در خاک تثبیت شده با سدیم هیدروکسید برابر با ۷۶/۱۴ درصد است. این تفاوت می تواند به دلیل تشکیل ترکیبات سیمانی همچون کلسیم سیلیکات هیدرات و کلسیم آلومینو سیلیکات هیدرات به دلیل استفاده از کلسیم هیدروکسید در افزایش مقدار pH خاک باشد.

پراش پرتو ایکس یکی از روش هایی است که به شکل گسترده در شناسایی ریزساختاری کانی های رسی و مطالعه تغییر ساختار آنها مورد استفاده قرار می گیرد (Yong et al., 1996; Mitchell and Soga, 2005). در این تحقیق از آنالیز

(XRD) به منظور بررسی ریزساختاری تشکیل کانی‌های مختلف و یافتن علت تغییرات در نتایج نمونه‌های نتایج شکل (۵) و (۶) استفاده شده‌است. بر این اساس پراش پرتو ایکس نمونه‌های بنتونیت حاوی 100 cmol/kg-soil آلایندة نیترات سرب که در $\text{pH } 11$ توسط کلسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید تثبیت شده‌اند، مورد آنالیز و بررسی قرار گرفته‌است. نتایج شکل (۷) با استفاده از پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ در محدوده 2θ ، 4 تا 70 درجه تهیه شده‌است. برای تشخیص فازهای کریستالی در نتایج پراش پرتو ایکس از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus بر مبنای پایگاه داده‌ها -PDF (2017 release) 2/ICDD استفاده شده‌است.

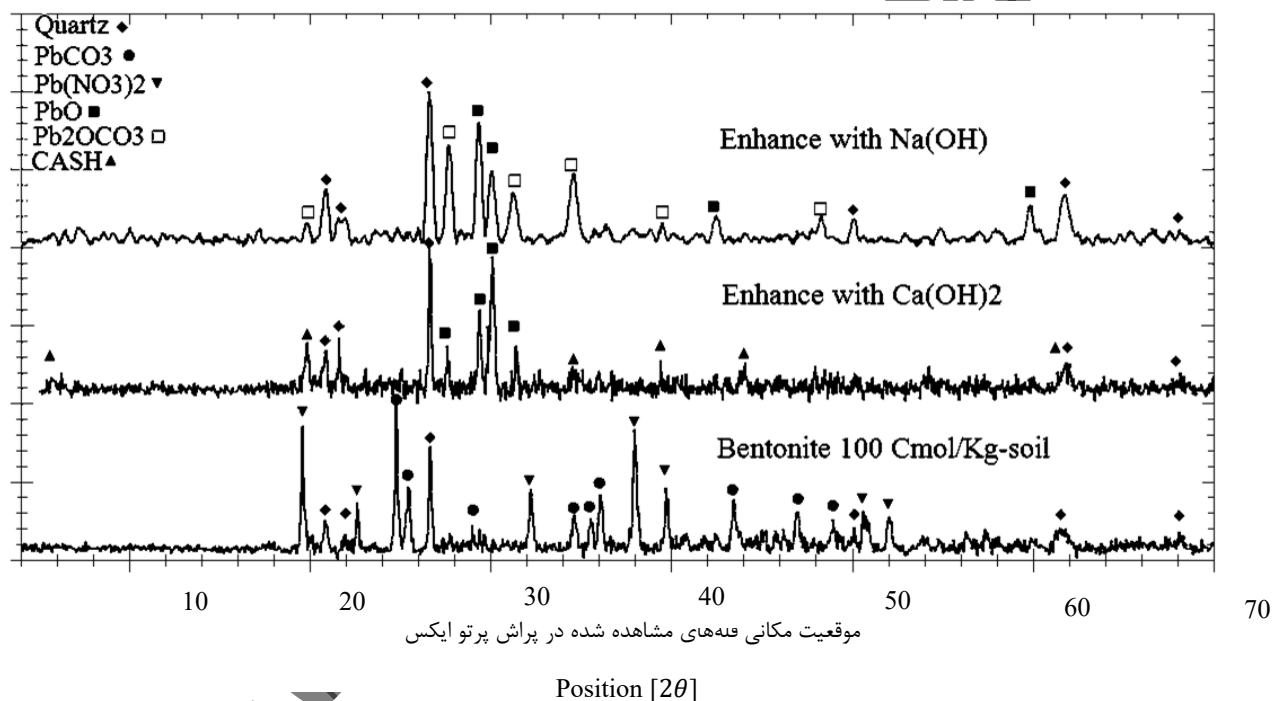


شکل ۶- نتایج آزمایش TCLP در نمونه بنتونیت حاوی 100 cmol/kg-soil آلایندة بدون حضور سیمان و تثبیت شده توسط سدیم هیدروکسید در $\text{pH } 10$ ، 11 و 12

Fig. 6. TCLP test results for bentonite samples containing 100 cmol/kg-soil of lead nitrate without cement and stabilized with NaOH at pH 10, 11, and 12.

با بررسی همزمان شکل (۱) و شکل (۷) در نمونه 100 cmol/kg-soil می‌توان نتیجه‌گیری نمود که به دلیل حضور آلایندة با غلظت بزرگتر از ظرفیت نگهداشت خاک، در پراش پرتو ایکس نمونه مورد مطالعه، آلایندة آزاد به‌صورت سرب نیترات قابل مشاهده‌است. بر اساس شکل (۷) فاز غالب نگهداشت به صورت فاز کربنات بوده‌است. به‌طور کلی فاز نگهداشت

آلاینده سرب به شکل کربنات بسیار سریع‌تر از فاز نگهداشت اکسید-هیدروکسید تشکیل می‌شود (Król *et al.*, 2020). همانطور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود پس از تثبیت نمونه بنتونیت آلوده در pH برابر با ۱۱، فاز کربنات و آلاینده آزاد به صورت فازهای اکسید و هیدروکسید تبدیل شده‌است. در طی فرایند فوق، افزایش مقدار pH سبب کاهش قابلیت انتقال آلاینده درون خاک شده‌است (Wang *et al.*, 2016; Jiang *et al.*, 2024). محققین نشان داده‌اند که در میان فازهای مختلف نگهداشت سرب، فاز اکسید-هیدروکسید پایدارترین حالت است (Wuana and Okieimen, 2011). این در حالی است که با توجه به نتایج شکل (۷) در تثبیت توسط کلسیم هیدروکسید، تشکیل کلسیم آلومینوسیلیکات هیدرات سبب نگهداشت بیشتر آلاینده نسبت به تثبیت توسط سدیم هیدروکسید شده‌است.



شکل ۷- منحنی‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌ی بنتونیت حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil تثبیت شده در pH=11

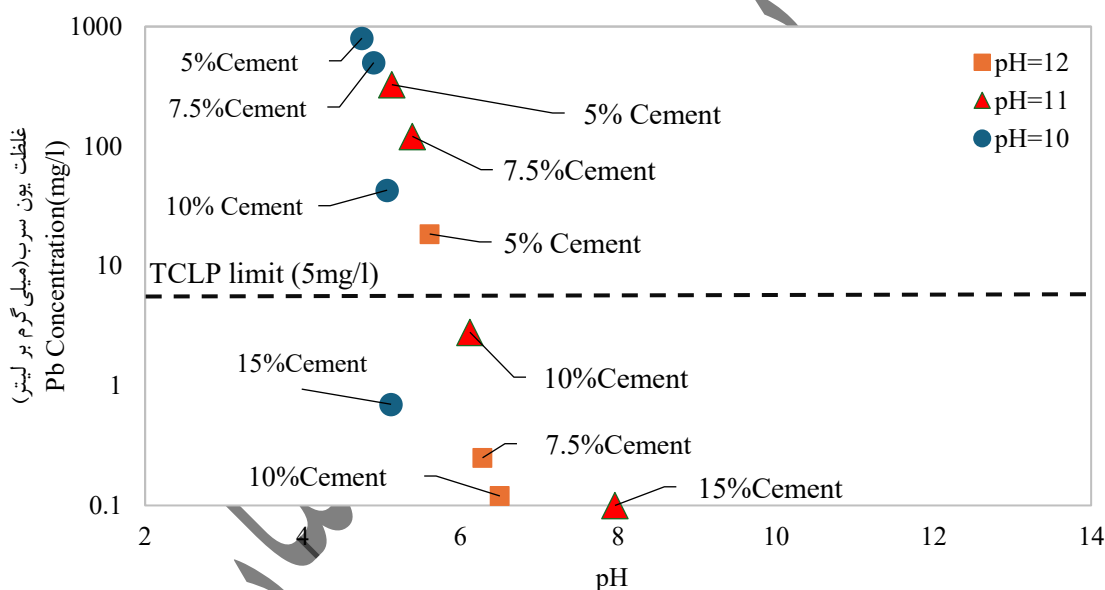
Fig. 7. XRD results for bentonite samples containing 100 cmol/kg-soil fixed at pH 11.

در مرحله نهایی این تحقیق با توجه به نقش مناسب‌تر کلسیم هیدروکسید در مکانیزم تثبیت و افزایش pH محیط در حضور سیمان، با شدت بخشی نمونه‌های بنتونیت آلوده توسط کلسیم هیدروکسید و تثبیت pH محیط خاک در محدوده

۱۰ تا ۱۲، با انجام یک مجموعه آزمایش TCLP، ارزیابی میزان واجدبی نمونه‌های فوق در حضور درصدهای مختلف

سیمان با هدف کاهش سیمان مصرفی، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌است (شکل ۸).

در شکل (۸) نمونه‌های تثبیت شده بنتونیت آلوده و شدت‌بخشی شده توسط کلسیم‌هیدروکسید، با استفاده از درصدهای مختلف ۵، ۷/۵، ۱۰، و ۱۵ درصد وزنی سیمان تثبیت و جامدسازی شده و سپس مقدار واجدبی یون سرب در آزمایش TCLP برای این نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. شدت بخشی موجب کاهش بسیار قابل توجه اختلالات سرب در تشکیل محصولات هیدراسیون سیمان و در نتیجه سبب افزایش تشکیل محصولات هیدراسیون شده‌است (Ouhadi and Deiranlou, 2023). بر اساس مقادیر واجدبی نمونه‌ها در شکل (۸) می‌توان نتیجه‌گیری نمود که برای نمونه بنتونیت آلوده شده و سپس تثبیت شده با کلسیم‌هیدروکسید در مقدار pH برابر ۱۱، استفاده از ۱۰٪ سیمان سبب احراز محدودیت‌های ارائه شده در EPA در نتایج آزمایش‌های TCLP شده‌است.



شکل ۸ - مقادیر واجدبی یون سرب در آزمایش TCLP نمونه‌های تثبیت شده توسط کلسیم‌هیدروکسید در pH

۱۰، ۱۱ و ۱۲ و جامدسازی شده با مقادیر ۵-۷/۵-۱۰ و ۱۵ درصد سیمان در خاک ۱۰۰ cmol/kg-soil (۲۸ روز

عمل‌آوری)

Fig. 8. Lead ion desorption values in the TCLP test for samples stabilized with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at pH 10, 11, and 12, and solidified with 5%, 7.5%, 10%, and 15% cement (100 cmol/kg-soil, 28 curing days).

از سوی دیگر، با توجه به نتایج شکل (۵) و بررسی همزمان شکل (۴) می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که با وجود افزایش مقدار نگهداشت در مقادیر pH برابر با ۱۲، در تثبیت و جامدسازی بنتونیت شدت بخشی شده، بهترین نتایج در حضور نمونه‌های شدت بخشی شده توسط کلسیم هیدروکسید در pH برابر ۱۱ صورت گرفته است؛ در واقع کلسیم هیدروکسید با رسوب بخشی از یون سرب موجود در فاز محلول، زمینه پیشرفت واکنش‌های پوزولانی در حضور سیمان را برای جامدسازی یون فلز سنگین فراهم می‌کند. به بیان دیگر با استفاده از راهکار شدت بخشی می‌توان مقادیر سیمان کمتری در فرآیند تثبیت و جامدسازی استفاده کرد (Ouhadi and Deiranlou, 2023). این مقدار کاهش سیمان مصرفی ناشی از شدت بخشی اولیه نمونه با هیدروکسید کلسیم در بنتونیت آلوده با 100 cmol/kg-soil نیترات سرب برابر با ۳۳٪ بوده است. با این وجود از محدودیت‌های نتایج این تحقیق می‌توان به محدودیت دامنه تغییرات pH اشاره نمود. در واقع از آنجا که در این مطالعه، مقادیر pH نمونه‌ها در مقادیر ۱۱، ۱۰ و ۱۲ تثبیت شده است، و pH مناسب معادل ۱۱ گزارش شده است، برای اطلاق این مقدار pH به مقدار بهینه لازم است در مطالعات تکمیلی دامنه pH مقادیر ۵/۱۰ و ۵/۱۱ نیز مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد.

نتیجه گیری:

مهم‌ترین نتایج این پژوهش را می‌توان به شرح زیر خلاصه نمود:

۱. با توجه به اهمیت pH در رسوب آلودگی، در صورت حضور آلاینده آزاد، در صورتی که مقدار pH نمونه خاک قبل از اختلاط با سیمان در محدوده pH ۱۰ تا ۱۲ قرار گیرد، ضمن رسوب بخشی از آلاینده فاز حل شده، شرایط جامدسازی بهتر فراهم می‌شود.
۲. در غلظت 100 cmol/kg-soil نیترات سرب، مقدار نگهداشت آلاینده در خاک بنتونیت پس از آزمایش TCLP به تنهایی در حدود ۵۰ درصد است. با افزایش pH محیط توسط کلسیم هیدروکسید این مقدار نگهداشت در pH برابر ۱۱ در حدود ۸۰ درصد بوده است. این موضوع بیانگر نقش غالب مکانیزم تثبیت در نگهداشت آلاینده است.
۳. بر اساس نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در صورت شدت بخشی و افزایش pH، فاز نگهداشت کربنات تغییر کرده و به فاز اکسید که پایدارتر است تبدیل می‌شود. در صورت شدت بخشی با سدیم هیدروکسید، نگهداشت

کمتری در مقایسه با استفاده از کلسیم هیدروکسید مشاهده شده است. این تغییرات مشاهده شده را می‌توان به تشکیل محصولات سیمانی در هنگام شدت بخشی توسط کلسیم هیدروکسید نسبت داد.

۴. سیمان پرتلند معمولی ضمن افزایش pH، از طریق تشکیل CSH، مکانیزم جامدسازی را نیز با کپسوله کردن آلاینده تأمین می‌کند. با توجه به تأثیر مثبت افزایش pH در مقدار نگهداشت آلاینده، حضور سیمان و جامدسازی آلاینده، دو شرط اساسی برای تأمین محدودیت استاندارد EPA در آزمایش واجدبی آلاینده است.

۵. با شدت بخشی و تثبیت خاک آلوده توسط کلسیم هیدروکسید در pH برابر با ۱۱، ضمن تأمین فرایند تثبیت، مقدار سیمان مصرفی به میزان ۳۳٪ کاهش می‌یابد.

۶. بر اساس نتایج این تحقیق اگرچه، سدیم هیدروکسید قابلیت بیشتری در افزایش ظرفیت بافرینگ بنتونیت آلوده دارد لیکن از آنجا که حضور کلسیم هیدروکسید علاوه بر افزایش pH، به دلیل تأمین یون کلسیم، امکان شکل‌گیری بیشتر واکنش‌های پوزولانی را فراهم می‌کند در فرایند تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی عملکرد بهتری داشته‌است.

منابع:

- Abdila, S. R., and Abdullah, M. M. A. B. (2025). In situ DCP to evaluate unconfined compressive strength of soil stabilization using ground-granulated blast slag and fly ash via geopolymer process. In *Recent Developments of Geopolymer Materials* (pp. 201–221). Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780443240683000108>
- Adajar, M. A., and Valbuena, K. (2021). Optimization of the strength properties of expansive soil stabilized with agricultural wastes. *GEOMATE Journal*, 21(88), 35–41.
- Ali, Y. M. (2021). Use of Bentonite and Zeolite to Stabilize Nutrients and Heavy Metals Within Earthen Pond Sediments. *Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering*, 12(12), 909–917.
- Belay, L. M. (2024). *Stabilization and solidification of industrial waste*. <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/54853>
- Bilal, M., Alshammari, A. M., and Ali, A. (2023). Binder-Based Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review of Solidification/Stabilization Methods. *Knowledge-Based Engineering and Sciences*, 4(3), 17–34.
- Cao, W., Qin, C., Zhang, Y., Wei, J., Shad, A., Qu, R., Xian, Q., and Wang, Z. (2024). Adsorption and migration behaviors of heavy metals (As, Cd, and Cr) in single and binary systems in typical Chinese soils. *Science of The Total Environment*, 950, 175253.
- Chen, H. M., Zheng, C. R., and Sun, X. H. (1991). *Effect of anions on adsorbability and extractability of lead added in soil*. <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/19911960443>

- Chen, L., Nakamura, K., and Hama, T. (2023). Review on stabilization/solidification methods and mechanism of heavy metals based on OPC-based binders. *Journal of Environmental Management*, 332, 117362.
- Cuisinier, O., Le Borgne, T., Deneele, D., and Masrouri, F. (2011). Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement. *Engineering Geology*, 117(3–4), 229–235.
- Davis, B. L. (1986). A tubular aerosol suspension chamber for the preparation of powder samples for X-ray diffraction analysis. *Powder Diffraction*, 1(3), 240–243.
- Dermatas, D., Chrysochoou, M., Pardali, S., and Grubb, D. G. (2007). Influence of X-Ray Diffraction Sample Preparation on Quantitative Mineralogy: Implications for Chromate Waste Treatment. *Journal of Environmental Quality*, 36(2), 487–497. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0215>
- Eltantawy, I., and Arnold, P. (1973). Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays. *Journal of Soil Science*, 24(2), 232–238.
- Fu, J., Chen, Y., He, J., Zhou, H., and Liu, W. (2024). Optimization of solidification/stabilization materials based on solid waste geopolymer. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1335(1), 012040. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/1335/1/012040/meta>
- Geng, Y., Wang, Z., Shen, L., and Zhao, J. (2019). Calculating of CO₂ emission factors for Chinese cement production based on inorganic carbon and organic carbon. *Journal of Cleaner Production*, 217, 503–509.
- Guo, B., Liu, B., Yang, J., and Zhang, S. (2017). The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. *Journal of Environmental Management*, 193, 410–422.
- He, X. (2023). Review on Remediation Technology of Heavy Metal Contaminated Soil. *Academic Journal of Science and Technology*, 6(1), 177–179.
- Jenkins, R., Fawcett, T. G., Smith, D. K., Visser, J. W., Morris, M. C., and Frevel, L. K. (1986). JCPDS—international centre for diffraction data sample preparation methods in X-Ray Powder Diffraction. *Powder Diffraction*, 1(2), 51–63.
- Ji, Z., and Pei, Y. (2019). Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review. *Journal of Environmental Management*, 231, 256–267.
- Jiang, J., Ayaz, T., Jiang, Z., and Lei, M. (2021). *Green remediation of heavy metal polluted water and soil using clay minerals: A review*. 632(5), 052079.
- Jiang, Y., Tian, Q., Zhang, H., Yue, X., Xue, S., Qiu, F., and Zhang, T. (2024). One-step removal of anionic/cationic heavy metal ions from wastewater by magnetic amphoteric adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 65, 105847.
- Król, A., Mizerna, K., and Bożym, M. (2020). An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121502.

- Liu, J., Wu, D., Tan, X., Yu, P., and Xu, L. (2023). Review of the interactions between conventional cementitious materials and heavy metal ions in stabilization/solidification processing. *Materials*, 16(9), 3444.
- Malviya, R., and Chaudhary, R. (2004). Study of the treatment effectiveness of a solidification/stabilization process for waste bearing heavy metals. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 6, 147–152.
- Malviya, R., and Chaudhary, R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 267–276.
- Mitchell, J. K., and Soga, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior* (Vol. 3). John Wiley & Sons New York.
- Mohamad, H. M., Sharudin, M. F. I., Amaludin, A. E., and Zakaria, S. N. F. (2023). Characteristic and physicochemical properties of peat soil stabilized with sodium hydroxide (NaOH). *Civ Eng J*, 9(9), 2221–2232.
- Mohammad Eisa, H., Vaezi, I., and Mahboubi Ardakani, A. (2020). Evaluation of solidification/stabilization in arsenic-contaminated soils using lime dust and cement kiln dust. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 79, 1683–1692.
- Muthu, M., Santhanam, M., and Kumar, M. (2018). Pb removal in pervious concrete filter: Effects of accelerated carbonation and hydraulic retention time. *Construction and Building Materials*, 174, 224–232.
- Netterberg, F., Paige-Green, P., Mehring, K., and Von Solms, C. L. (1987). *Prevention of surface carbonation of lime and cement-stabilized pavement layers by more appropriate curing techniques* <https://trid.trb.org/View/291175>
- 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, 98–107.
- 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; pp200-206.
- Ouhadi, V., Bayesteh, H., Pasdarpour, M. (2012). Analysis of dispersivity behavior of clay minerals by fuzzy computational system and experimental methods. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 33.(3), pp. 420-428.
- Ouhadi, V. R., Amiri, M., and Goodarzi, A.R. (2012). The special potential of nanoclays for heavy metal contaminant retention in geo-environmental projects. *Civil Engineering Infrastructures Journal*, Vol. 45 (6), 631-642.
- Ouhadi, V.R., Amiri, M. (2014). Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in GeoEnvironmental Projects. *Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 16 (160), 75-87.

- Ouhadi, V., Amiri, M. and Zangane, M. (2016). Microstructural assessment of lime consumption rate and pozzolanic reaction progress of a lime-stabilized dispersive soil. *Modares Civil Engineering Journal*, 16(1), 11-22.
- Ouhadi, V. R. (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), 21–34.
- Ouhadi, V.R., Yong, R.N., and Deiranlou, M. (2021). Enhancement of cement-based solidification/stabilization of a lead-contaminated smectite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123969.
- Ouhadi, V. R., and Deiranlou, M. (2023). Impact of Enhancement by NaOH on Solidification/Stabilization of Contaminated Bentonite. *Scientific Quarterly journal of Iranian Association of Engineering Geology*, 16, 43-46.
- Ouhadi, V. R., Yousefi, B., and Safadoust, R. (2023). 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*.
- Ouhadi, V. R., and Farahpour, M. A. (2024). Utilizing Surface Potential and Soil Retention Phases to Optimize the Selection of Enhancement Materials for Contaminant Extraction from Kaolinite. *Modares Civil Engineering Journal*, 24(3), 165–178.
- Reddy, V. A., Solanki, C. H., Kumar, S., Reddy, K. R., and Du, Y.-J. (2020). Stabilization/solidification of Zinc-and lead-contaminated soil using limestone calcined clay cement (LC3): An environmentally friendly alternative. *Sustainability*, 12(9), 3725.
- Roy, S., Gupta, S. K., Prakash, J., Habib, G., and Kumar, P. (2022). A global perspective of the current state of heavy metal contamination in road dust. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(22), 33230–33251. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18583-7>
- Singh, R., and Budarayavalasa, S. (2021). Solidification and stabilization of hazardous wastes using geopolymers as sustainable binders. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23(5), 1699–1725.
- Sohail, S., Honna, M., Mathad, V., and Bharamgoud, B. (2018). Comparative study on soil stabilization using powdered glass and sodium hydroxide additives. *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*, 4(12), 86–93.
- US, E. (2009). Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation. *US Environmental Protection Agency, EPA/600/R-09/148*.
- Wang, D., and Wang, Q. (2022). Clarifying and quantifying the immobilization capacity of cement pastes on heavy metals. *Cement and Concrete Research*, 161, 106945.

- Wang, P., Xue, Q., Li, J., and Zhang, T. (2016). Effects of pH on leaching behavior of compacted cement solidified/stabilized lead contaminated soil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(1), 149–155. <https://doi.org/10.1002/ep.12218>
- Wuana, R. A., and Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011.
- Yang, L., Wen, T., Wang, L., Miki, T., Bai, H., Lu, X., Yu, H., and Nagasaka, T. (2019). The stability of the compounds formed in the process of removal Pb (II), Cu (II) and Cd (II) by steelmaking slag in an acidic aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 231, 41–48.
- Yang, S., Dong, Z., Zhu, B., Yan, X., Huang, J., Xie, X., Chang, Z., Tian, S., and Ning, P. (2024). Feasibility and solidification mechanism study of self-sustaining smoldering remediation for copper and lead-contaminated soil. *Environmental Research*, 250, 118498.
- Yang, X., and Yang, Y. (2023). Spatiotemporal patterns of soil heavy metal pollution risk and driving forces of increment in a typical industrialized region in central China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 25(3), 554–565.
- Yong, R.N. and Ouhadi, V.R. (1997). Reaction factors impacting on instability of bases on natural and lime stabilized marls", Special International Conference on Foundation Failures, Lecture, Keynote Paper, Singapore, pp. 87-97.
- Yong, R.N., Ouhadi, V.R., and Mohamed, A.M.O. (1996). Physicochemical evaluation of failure of stabilized marl soil; Proceedings of the 49th Canadian geotechnical conference frontiers in geotechnology, 2, 769-776.
- Zha, F., Liu, C., Kang, B., Xu, L., Yang, C., Chu, C., Yu, C., Zhang, W., Zhang, J., and Liu, Z. (2021). Effect of Carbonation on the Leachability of Solidified/Stabilized Lead-Contaminated Expansive Soil. *Advances in Civil Engineering*, 2021(1), 8880818. <https://doi.org/10.1155/2021/8880818>
- Zhao, X., Zhang, J., Ma, R., Luo, H., Wan, T., Yu, D., and Hong, Y. (2024). Worldwide Examination of Magnetic Responses to Heavy Metal Pollution in Agricultural Soils. *Agriculture*, 14(5), 702.
- Zoqi, M. J., and Doosti, M.R. (2021). Solidification/Stabilization of Lead Contaminated Soil Using Magnesia Phosphate cement and Ordinary Portland cement. *Journal of Environmental Health Engineering*, 8(3), 257-270.