

# تأثیر شدت بخشی با EDTA و اسید بر رفع آلاینده فلز سنگین از کائولینیت

## در روش شستشوی چند مرحله‌ای

وحیدرضا اوحدی\*<sup>۱</sup>، محمد امین فرهپور<sup>۲</sup>، سجاد گوهری<sup>۳</sup>، زینب میرزازاده<sup>۴</sup>

۱- استاد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران،

پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

۲- دانشجوی دکتری ژئوتکنیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد 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- [m.farahpour@eng.basu.ac.ir](mailto:m.farahpour@eng.basu.ac.ir)

۳- [s.goharii@eng.basu.ac.ir](mailto:s.goharii@eng.basu.ac.ir)

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

### چکیده:

افزایش راندمان جداسازی (واجذبی) آلاینده‌های فلز سنگین از خاک با استفاده از مواد شدت بخشی مورد توجه محققین است. مواد شدت بخشی راندمان رفع آلودگی از خاک را افزایش می‌دهند. با این وجود به موضوع تأثیر پتانسیل سطحی، گروه‌های عاملی فعال، فازهای نگهداشت خاک برای کاهش غلظت مورد نیاز مواد شدت بخشی توجه محدودی شده‌است. هدف این مقاله تعیین تأثیر فرایند شستشوی چند مرحله‌ای بر غلظت لازم مواد شدت بخشی در رفع آلاینده سرب از کائولینیت است. در این تحقیق از کائولینیت آلوده شده به سرب و از مواد شدت بخشی هیدروکلریک اسید، استیک اسید و EDTA استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با شستشوی چند مرحله‌ای، می‌توان ضمن استفاده از غلظت‌های کمتر مواد شدت بخشی، به درصد واجذبی مشابه با غلظت‌های معمول رسید. همچنین ماده شدت بخشی EDTA قادر به واجذب آلاینده با نرخ بسیار بزرگ‌تری نسبت به اسید استیک و اسید هیدروکلریک در کائولینیت حاوی ۰،۲ و ۹ درصد کربنات است.

### واژگان کلیدی:

آلاینده فلز سنگین، مواد شدت بخشی، کائولینیت، رفع آلودگی، شستشوی چند مرحله‌ای.

# The impact of EDTA and acid enhancement agents on the removal of heavy metal contaminants from kaolinite using a multi-stage washing method

V.R. Ouhadi<sup>۱</sup>, M.A. Farahpour<sup>۲</sup>, S. Gohari<sup>۳</sup>, Z. Mirzazadeh<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>- Professor, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran. Adjunct Professor, School of Civil Engineering, University of Tehran, Iran.

<sup>۲</sup>- Ph.D Student of Geotechnical Engineering of Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

<sup>۳</sup>- Master Student of Geotechnical Engineering of Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

## Abstract:

Increasing the efficiency of desorption of heavy metal contaminants from soil using enhancement agents is a focus of researchers. Enhancement agents increase the efficiency of decontaminating soil. However, limited attention has been given to the impact of surface potential, active functional groups, and soil retention phases on reducing the concentration of enhancement agents needed. This paper aims to determine the effect of a multi-stage washing process on the required concentration of enhancement agents for the removal of lead contaminants from kaolinite. In this study, lead-contaminated kaolinite and enhancement agents such as hydrochloric acid, acetic acid, and EDTA were used. The results show that with multi-stage washing, it is possible to achieve similar desorption percentages with lower concentrations of enhancement agents compared to conventional concentrations. Additionally, the enhancement agent EDTA is capable of desorbing contaminants at a much higher rate than acetic acid and hydrochloric acid in kaolinite containing ۰%, ۲%, and ۹% carbonate. The use of the enhancement agent EDTA reduces the zeta potential of kaolinite. This behavior indicates the maintenance of the dispersed state of kaolinite even in acidic environments. Such a behavioral pattern in the chemical washing method preserves the dispersed structure and increases the contact surface of clay flakes with the enhancement agent. By increasing the interactive surface of clay with the electrolyte, more favorable conditions for enhancing the desorption rate are provided.

According to the results of this study, the use of the enhancement agent EDTA causes a significant amount of lead ions retained in the carbonate phase to transfer to the exchangeable phase, facilitating their removal from the soil. Based on the results of multi-stage washing, EDTA has shown very high efficiency in removing contaminants from kaolinite in all samples with varying carbonate percentages, even at low EDTA concentrations. This suitability aligns well with the results of FTIR tests, zeta potential measurements, and the role of EDTA in the contaminant-retaining phases.

**Keywords:** Heavy Metal Contaminant; Enhancement Agents; Kaolinite; Contaminant Removal; Multi-Stage Washing.

## ۱ - مقدمه و تاریخچه تحقیقات

با گسترش روز افزون فعالیت‌های صنعتی و معدنی بسیاری از سایت‌های جهان توسط آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین آلوده شده‌اند [۱] و [۲]. فلزات سنگین علاوه بر مشکلات ژئوتکنیک زیست‌محیطی از طریق آب، هوا و خاک وارد بدن موجودات زنده شده و منجر به آسیب‌های جدی می‌شوند [۳]. از این رو با توجه به اهمیت مسئله، بسیاری از محققین با به‌کارگیری روش‌های مختلف بهسازی سعی به ارائه الگوی‌های پاکسازی داشته‌اند. به‌طور کلی مهمترین روش‌های بهسازی شامل روش جذب حرارتی، تثبیت و جامدسازی، واجدنی آلاینده از خاک با استفاده از روش‌های شستشوی شیمیایی، گیاه پالایی و الکتروکینتیک است [۴] تا [۷]. عبارت جذب، به قابلیت نگهداری آلاینده بر اساس مکانیزم بارهای منفی کانی رسی در لایه دوگانه پولک رسی اطلاق می‌شود. در مقابل منظور از واجدنی، رهاسازی کاتیون‌های نگهداری شده توسط نمونه مورد مطالعه است.

در سال‌های اخیر با توسعه روش‌های ذکر شده، توجه محققین به سوی افزایش راندمان جذب/واجدنی آلاینده‌ها سوق پیدا کرده است. به‌طور مثال بسیاری از محققین در روش الکتروکینتیک با در نظر گرفتن عوامل سخت افزاری نظیر تغییر جنس و آرایش الکترودها، شدت جریان و تغییرات در ابعاد نمونه‌ها [۲] و [۸] و یا نگاه بنیادی‌تر از جمله استفاده از مواد شدت‌بخشی با نوع و غلظت‌های مختلف، و تغییر در مشخصات مایع منفذی سعی در بهبود مکانیسم روش الکتروکینتیک داشته‌اند [۲]، [۸] تا [۱۱]. منظور از شدت‌بخشی استفاده از موادی است که، از طریق واکنش‌های شیمیایی، در واجدنی آلاینده از خاک و یا جلوگیری از رسوب آلاینده کمک نمایند. در دیگر روش‌های رفع آلودگی از خاک نیز نظیر روش شستشوی شیمیایی ذرات خاک، محققین با بررسی عواملی نظیر نوع مواد شدت‌بخشی مانند اسیدها، سورفکتانت‌ها و کیلیت‌سازها سعی در افزایش راندمان رفع آلودگی داشته‌اند [۱]، [۴] و [۵]. از جمله مواد شدت‌بخشی پرکاربرد می‌توان به استفاده از: اسید استیک ( $CH_3COOH$ )، اسید سیتریک ( $C_3H_5O(COOH)_3$ )، اسید هیدروکلریک ( $HCl$ )، اسید اسکوربیک ( $C_6H_8O_6$ )، اسید نیتریک ( $HNO_3$ )، اسید اتیلن دی آمین تترا استیک ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ )، سدیم سولفات ( $Na_2SO_4$ )،

پلی سوربات ( $C_{64}H_{124}O_{26}$ )، و بریج ( $nC_{12}H_{26}O(C_2H_4O)$ ) اشاره نمود [۵]، [۱۰] و [۱۱]. در کلیه پژوهش‌های انجام شده با توجه به نوع ماده استفاده شده، مقدار غلظت اعمالی، نوع خاک و شرایط محیطی آزمایش، راندمان واجدنی متفاوتی را نتیجه داده‌اند. از جمله نقاط ضعف پژوهش‌های انجام شده شامل فقدان انجام مطالعات در زمینه نحوه انتخاب، نوع و غلظت مواد شدت‌بخشی با استفاده از تئوری میانی پایه (پتانسیل سطحی رس، گروه‌های عاملی فعال و فازهای نگهداشت ذرات رسی) در ارتباط با انجام آزمایش‌ها بوده‌است که در ادامه کلیات آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

خاک‌های رسی در طبیعت به عنوان هسته مرکزی در جذب/واجدنی آلاینده‌ها نقش حیاتی ایفا می‌کنند [۱۲]. از این رو به نظر می‌رسد قبل از انجام هر گونه آزمایشی، حصول شناخت از عوامل مهم واکنش‌های پولک‌های رسی با فلزات سنگین امری ضروری است. طبق گزارش محققین، گروه‌های عاملی، پتانسیل سطحی و فازهای نگهداشت رس‌ها از جمله موارد مهم در این زمینه هستند [۱۳] تا [۱۵]. این عوامل با یکدیگر ارتباط داشته و در فرآیندهای جذب فیزیکی، جذب شیمیایی، واجدنی آلاینده‌ها و ساختار ذرات نقش کلیدی ایفا می‌کنند. از این رو با توجه به اهمیت آن در این پژوهش به ترتیب به شرح پارامترهای ذکر شده پرداخته شده است. گروه‌های عاملی شاخک‌هایی از یک مولکول می‌باشد که تعیین کننده خواص شیمیایی آن است. از جمله گروه‌های عاملی فعال در رس‌ها کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین هستند که با جذب آنیون و کاتیون‌ها در محیط اطراف خود نظیر فلزات سنگین، بر پتانسیل سطحی و خواص الکتروشیمیایی خاک تأثیر می‌گذارند [۱۲]. "پتانسیل زتا" یکی از ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی خاک‌های ریزدانه خمیری است. این مؤلفه به معنای پتانسیل الکتریکی سطح برشی در ناحیه لایه دوگانه الکتریکی است که شاخص مهمی برای نمایش پایداری کلئیدی و رفتار جذب خاک به شمار می‌آید [۱۴] و [۱۶]. طبق گزارش محققین افزایش یا کاهش پتانسیل زتا در حضور فلزات سنگین، به نوع یون فلزی،  $pH$  محلول و گروه‌های عاملی سطحی بستگی دارد. به بیان دیگر به‌طور مشخص در کائولینیت، بار سطحی را می‌توان تابعی از پروتون‌نیشن گروه‌های عاملی، یون‌های موجود در محلول و عوامل شیمیایی مرتبط دانست.

روش‌های بهسازی واجدبی از قبیل الکتروکینتیک کمک شایانی کند.

## ۲ - مواد و روش‌ها

در این پژوهش کلیه آزمایش‌ها با استفاده از رس کائولینیت (تولیدی صنایع چینی ایران) انجام گرفته است. در گام نخست نمونه‌ها با عبور از الک نمره ۲۰۰ به مدت ۷۲ ساعت در گرم‌خانه با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی کائولینیت بر اساس استاندارد *ASTM D6276* تعیین شده‌است که در ادامه تشریح می‌شود [۲۰]. با توجه به *ASTM D6276* نمونه‌های کائولینیت با نسبت خاک به آب (۱۰:۱) ترکیب و *pH* نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای کرنات‌زدایی و تعیین درصد کرنات در کلیه آزمایش‌ها از روش تیتراسیون استفاده شد. بر پایه روش *ASTM D2974-14* درصد مواد آلی در رس کائولینیت مشخص شد. از جانشینی یون باریم کلرید بر مبنای روش اوحدی و همکاران (۲۰۱۷)، برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها استفاده شد [۲۱]. در جدول (۱) مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی کائولینیت مورد استفاده بر مبنای روش‌های شرح داده شده ارائه شده است.

جدول ۱: برخی مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی کائولینیت

مشخصات	مقدار	مرجع
<i>pH</i>	۸/۷	<i>ASTM D6276</i>
کرنات (%)	۲	[۲۳]
ظرفیت تبادل کاتیونی ( <i>cmol / kg - soil</i> )	۸	[۲۱]
مواد آلی (%)	۰	<i>ASTM D2974-14</i>
توده‌ی ویژه ( $G_s$ )	۲/۶۷	<i>ASTM C188</i>
حد روانی ( <i>LL</i> ) (%)	۳۳	<i>ASTM D4318</i>
دامنه خمیری ( <i>PI</i> ) (%)	۱۴	<i>ASTM D4319</i>
طبقه‌بندی خاک	<i>CL</i>	<i>ASTM D2487-11</i>
آنالیز <i>XRD</i>	کوارتز، کلسیت و کائولینیت	[۲۲]

از این رو تغییرات در مقدار بار سطحی پولک‌های کائولینیت ناشی از تغییرات در پروتونیشن گروه‌های عاملی است [۱۲] و [۱۷]. از سوی دیگر، نگهداشت فلزات سنگین در خاک‌ها به ترتیب به ۵ دسته اصلی تقسیم می‌شود که به ترتیب عبارت است از: تبدالی (به بخشی از کاتیون‌ها که جذب سطوح ذرات رسی شده است)، فاز کرناتی (کاتیون‌های فلز سنگین که به صورت هیدروکسید کرنات فلزی در فاز جامد خاک رسوب کرده است)، فاز اکسید و هیدروکسید (کاتیون‌های فلز سنگین که به صورت اکسید و هیدروکسید در فاز جامد خاک رسوب کرده است)، فاز مواد آلی (بخشی از آلاینده فلز سنگین که جذب سطح مواد آلی شده است)، و فاز باقیمانده (به صورت دیگر ترکیبات شیمیایی همچون ترکیبات سیلیکاتی و ورود به ساختار کریستالی، در خاک نگهداری می‌شود) [۱۸]. فازهای شرح داده شده در جذب/واجذب فلزات سنگین از یکدیگر مستقل نبوده و درصد مشارکت هر یک تابع شرایط محیطی است. به علاوه در هر یک از فازها، گروه‌های عاملی مختص به آن فاز در جذب یا نگهداشت کاتیون‌های فلز سنگین وارد عمل می‌شوند. به طور مثال در فاز تبدالی گروه‌های عاملی  $Al-OH$  و  $Si-OH$  و در فاز کرناتی گروه عاملی  $CO_3^{2-}$  در نگهداشت فلزات سنگین مشارکت می‌کنند [۱۲] و [۱۹]. به طور کلی، درک ارتباط بین این پارامترها می‌تواند به بهینه‌سازی روش‌های پاکسازی کمک کند. به طور مثال با شناخت از مؤلفه‌های مهم پولک‌های رسی در واکنش‌های شیمیایی، می‌توان به انتخاب ماده شدت‌بخشی مناسب و غلظت بهینه آن دست یافت. این مهم ضمن کاهش هزینه‌ها در پروژه‌های واقعی باعث افزایش راندمان در روش‌های بهسازی خواهد شد. هدف از انجام این تحقیق تعیین تأثیر مکانیسم شستشوی چند مرحله‌ای با غلظت‌های مختلف مواد شدت‌بخشی برای رفع آلاینده سرب از کائولینیت است. بدین منظور ابتدا آزمایش‌های مقدماتی برای تعیین مشخصات رس کائولینیت و مواد شدت‌بخشی مورد استفاده انجام شد. سپس نمونه‌های کائولینیت حاوی آلاینده، با مواد شدت‌بخشی مختلف تحت آزمایش شستشوی چند مرحله‌ای قرار گرفتند. در این تحقیق از آزمایش‌هایی نظیر نگهداشت، طیف مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، و تعیین پتانسیل زتا استفاده شده‌است. نتایج این تحقیق می‌تواند به انتخاب الگوی استفاده از مواد شدت‌بخشی مناسب همراه با غلظت بهینه در

## ۲-۲ - آزمایش آبشویی خاک کائولینیت

در این پژوهش پس از شناخت از روند نگهداشت نمونه‌ها طبق اهداف یاد شده در مقدمه مقاله، آزمایش‌های شستشوی ذرات با غلظت، درصد کربنات و مواد شدت‌بخشی مختلف به منظور تعیین مقدار واجذب آلاینده انجام شد. مواد شدت‌بخشی شامل اسید استیک، اسید هیدروکلریک و  $EDTA$  با فرمول مولکولی  $(C_{10}H_{16}N_2O_8, 2Na, H_2O)$  بوده است. بدین منظور ابتدا خاک آلوده شده رسی با نسبت مورد نظر سیال (غلظت بین ۰ تا ۲۰۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک) ترکیب و به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت توسط لرزاننده مکانیکی همزده شدند. پس از آن نمونه‌ها با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ و مقدار آلاینده واجذب شده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. این روال تا ۹ سری شستشو انجام گرفته است.

## ۲-۳ - آزمایش نگهداشت آلاینده توسط نمونه خاک

به‌منظور بررسی اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین با خاک و تعیین و بررسی میزان ظرفیت نگهداشت نمونه‌های مورد مطالعه، آزمایش نگهداشت آلاینده فلز سنگین با روش تعادل سوسپانسیون به شرح زیر انجام شده است. مقدار ۲ گرم خاک خشک داخل فالکن با حجم ۵۰ میلی‌لیتر ( $ml$ ) ریخته و ۴۰ میلی‌لیتر ( $ml$ ) الکترولیت اضافه گردید. سپس سوسپانسیون به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت به مدت دو ساعت توسط لرزاننده مکانیکی همزده شده تا سیستم کاملاً همگن و تبادل کاتیونی لازم صورت پذیرد. پس از آن  $pH$  نمونه اندازه‌گیری شده و سپس فالدکون در داخل دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه ( $rpm$ ) به مدت ۴ دقیقه قرار داده شد. این سرعت و زمان موجب جدایی خاک از محلول به صورت کامل می‌گردد. پس از خارج کردن نمونه‌ها از دستگاه، به میزان حدود ۲۰ میلی‌لیتر ( $ml$ ) از مایع شفاف داخل فالکون برداشته شد. سپس مایع برداشت شده با دستگاه جذب اتمی مدل  $GBC 932 AB Plus$  در آزمایشگاه تحقیقاتی مکانیک خاک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی‌سینا تحت آزمایش قرار گرفته است.

ارزیابی تغییرات موقعیت و شدت قله اصلی در آزمایش پراش پرتو ایکس ( $XRD$ ) معیار مناسبی برای مطالعه تغییرات ریزساختاری خاک‌های رسی است [۲۲]. برای مطالعه تغییرات ریزساختاری فوق، نمونه‌های مورد مطالعه با نسبت ۱ : ۱۰ (رس : سیال) تهیه و بر روی لام شیشه‌ای به ابعاد ۴ در ۴ سانتی‌متر ریخته شد. پس از خشک شدن، طیف نمونه‌ها با استفاده از دستگاه  $Siemens-Diffractometer D8 Advance$  ساخت شرکت آلمان در دامنه  $2\theta$  ۳ تا ۵۰ درجه و با گام ۰/۰۳ تهیه شد. در خاتمه به کمک نرم افزار  $Xpert$  تجزیه و تحلیل داده‌ها انجام گرفت. برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر سطح پولک‌های رسی کائولینیت از دستگاه طیف سنج مادون قرمز  $FTIR$  ساخت کمپانی  $Shimadzu$  با مدل  $Irprestige-21$  استفاده شد. کلیه آزمایش‌ها در طول موج بین ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت. بدین منظور ابتدا نمونه‌های رسی با مقدار مورد نظر آلاینده سرب نیترات طبق روش ذکر شده در بخش ۱-۲ این مقاله آلوده شدند. بعد از اتمام فرآیند آلوده‌سازی، نمونه‌ها در گرمخانه با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. در خاتمه نمونه‌ها آسیاب شده و با قرص پتاسیم برماید با نسبت ۴ به ۱۰ (بصورت وزنی) ترکیب و در دستگاه به منظور انجام آزمایش قرار داده شدند. لازم به ذکر است کلیه آزمایش‌ها با ۲۰ بار اسکن و با وضوح برابر با ۸ انجام شده است.

## ۲-۱ - نحوه آلوده‌سازی رس کائولینیت

آلوده‌سازی نمونه‌ها طبق دستورالعمل آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه مک‌گیل کانادا انجام شد [۲۴]. از نیترات سرب  $Pb(NO_3)_2$  ساخت شرکت مرک آلمان و با جرم مولی  $331/2$  ( $g/mol$ ) استفاده گردید. در این بخش، نمونه‌ها با نسبت ۱ به ۱۰ (ذرات جامد به سیال) با غلظت مورد نظر سرب نیترات ترکیب شده و پس از آن به مدت ۹۶ ساعت هر ۲۴ ساعت، ۲ ساعت بر روی لرزاننده مکانیکی قرار داده شدند. در گام بعد، نمونه‌ها در گرمخانه تحت دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند.

<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction

<sup>۲</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>۳</sup> Ethylenediaminetetraacetic Acid

## ۲-۴- آزمایش پتانسیل زتا

برای انجام آزمایش پتانسیل زتا، ابتدا ۵۰ (mg) رس (دقت توزین  $g \pm 0.01$ ) همراه با ۵۰ (ml) الکترولیت به مدت ۹۶ ساعت هر ۲۴، به مدت ۲ ساعت بر همزن مکانیکی قرار داده شد. سپس  $pH$  نمونه‌ها با استفاده از اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید (غلظت  $0.1 (Molar)$ ) به مقادیر مختلفی در بازه ۲ تا ۱۲ رسانیده شد. برای تعیین پتانسیل سطحی پولک‌های رسی از دستگاه Zeta-Sizer Nano ZS (مدل ZEN 3600 شرکت Malvern) با فن‌آوری پراکندگی نور - آنالیز فاز ( $M3-PALS$ ) استفاده شد. لازم به ذکر است برای ارزیابی صحت و دقت نتایج، هر آزمایش با چندین تکرار انجام گرفت. انجام یک مجموعه آزمایش کنترل شده نشان داد که مقدار انحراف از معیار  $\pm 0.5 (mV)$  است.

## ۲-۵- آزمایش استخراج متوالی آلاینده

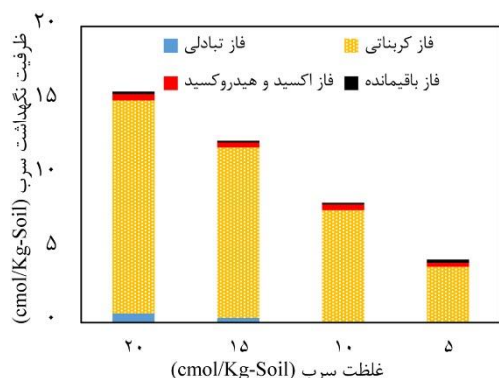
برای تخمین سهم مشارکت هر یک از فازهای مختلف در نگهداشت آلاینده  $Pb^{+2}$  توسط خاک از آزمایش استخراج متوالی آلاینده ( $SSE$ )<sup>۴</sup> استفاده گردید. بر اساس استفاده از هر یک از روش‌های بهسازی با مکانیسم واجذبی، با وارد کردن مواد شدت‌بخشی به منظور حذف آلاینده‌ها گاهی امکان خارج کردن سیال وارد شده نیست و ممکن است در طی زمان شرایط محیطی نظیر  $pH$  یا دیگر موارد سبب تغییر در توزیع فازهای نگهداشت شود. از این رو در این پژوهش به منظور بررسی توزیع فازهای نگهداشت همراه با بررسی پایداری واکنش‌های انجام شده توسط مواد شدت‌بخشی با آلاینده و دیگر عناصر موجود، آزمایش‌ها در  $pH$  های مختلف و با دو روش متفاوت انجام شد. در این خصوص آماده‌سازی نمونه‌ها به ترتیب به دو صورت "شرایط باز" و "شرایط بسته" انجام گرفت. در حالت شرایط باز ابتدا ۱ (g) خاک حاوی نیترات سرب  $Pb(NO_3)_2$  با دقت توزین  $\pm 0.001 (g)$  داخل ظروف مخصوص آزمایش ریخته شد و سپس الکترولیت با غلظت دلخواه به مقدار ۵۰ (ml) اضافه شد. در گام بعد نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت، بر روی لرزاننده افقی قرار داده شدند. سپس  $pH$  نمونه‌ها به مقادیر مختلف مورد نظر با استفاده از

اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید (غلظت  $0.1 (Molar)$ ) رسانیده شد. پس از ثابت شدن مقدار  $pH$ ، نمونه‌ها سانتریفیوژ شدند. در خاتمه مایع اضافی قرار گرفته در قسمت بالای لوله فالکون دور ریخته شد ("شرایط باز"). این حالت به منظور شبیه‌سازی قسمتی از نمونه تحت آزمایش که فلزات سنگین همراه با سیال در گردش است انجام گرفت. پس از آن نمونه‌ها در گرمخانه به مدت ۴ شبانه‌روز تحت دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند تا به طور کامل خشک گردند. در حالت دوم بعد از رساندن  $pH$  نمونه‌ها به مقادیر دلخواه، ذرات رسی همراه با مایع اضافی بالای آن در گرم‌خانه تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا همراه با هم خشک شوند ("شرایط بسته"). این حالت نیز به منظور شبیه‌سازی نمونه‌های تحت آزمایش که فلز سنگین حفرات خاک را مسدود می‌کنند، انجام گرفته است. پس از حصول اطمینان از خشک شدن نمونه‌ها، از روش پیشنهادی یانگ و همکاران (۱۹۹۳) برای انجام آزمایش استخراج متوالی آلاینده استفاده شد [۱۸]. بر اساس جدول (۱) نمونه‌ها فاقد مواد آلی بوده، لذا آزمایش‌ها در چهار مرحله تبادلی، کربناتی، اکسید و فاز باقیمانده انجام گرفت.

## ۳- بحث و بررسی

در این پژوهش در گام اولیه به بررسی ظرفیت نگهداشت رس کائولینیت با در نظر گرفتن توأم اثر کربنات پرداخته شده است. بدین منظور نمونه‌های کائولینیت در حالت‌های مختلف با غلظت‌های مختلف  $Pb(NO_3)_2$  و مقدار بین (۰ تا ۱۰۰  $cmol / kg - soil$ ) آلوده شدند. در شکل (۱) نتایج آزمایش‌های نگهداشت ارائه شده است. محور افقی در شکل (۱) بیانگر مقدار غلظت  $Pb(NO_3)_2$  اعمال شده به نمونه و محور قائم نمایش‌دهنده مقدار ظرفیت جذب و نگهداشت نمونه‌ها است. مطابق با نتایج بدست آمده با افزایش غلظت  $Pb(NO_3)_2$  اعمالی مقدار جذب و نگهداشت در کلیه نمونه‌ها افزایش داشته است. در این خصوص می‌توان روند افزایش نمونه‌ها را به دو ناحیه قبل از تکمیل ظرفیت سایت‌های جذب و نگهداشت و بعد از آن تقسیم‌بندی نمود. در ناحیه نخست روند جذب و نگهداشت نسبت به غلظت  $Pb(NO_3)_2$  مستقیم و دارای رابطه خطی است اما پس از آن مقدار جذب و نگهداشت نسبت به غلظت اعمالی کمتر شده است.

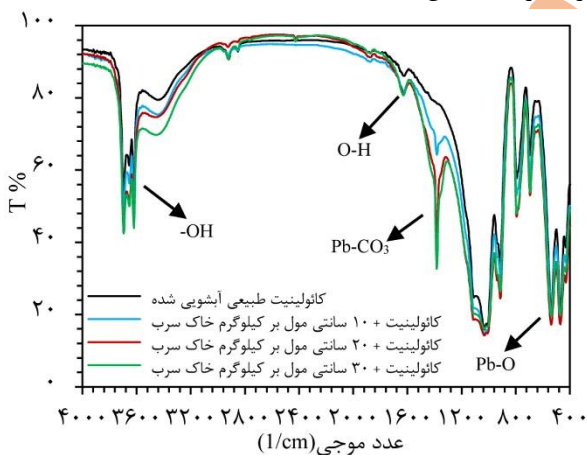
<sup>۴</sup> Selective Sequential Extraction



شکل ۲: استخراج متوالی برای نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۲ درصد کربنات

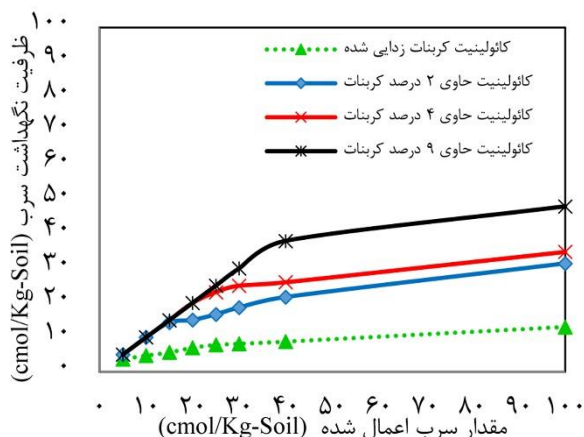
همراه با غلظت‌های مختلف سرب نیترات

همچنین در این پژوهش به منظور بررسی نقش گروه‌های عاملی فعال بر سطح جاذب در فرایند اندرکنش کاتولینیت و یون سرب، از آزمایش طیف مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. شکل (۳) طیف مادون قرمز مربوط به نمونه‌های کاتولینیت طبیعی و آلوده شده به غلظت‌های ۱۰، ۲۰، و ۳۰  $(cmol / kg - soil)$  را نشان می‌دهد. مطابق با نتایج حاصل شده مشاهده می‌شود که گروه‌های عاملی بسیاری در دامنه بین ۴۰۰ تا ۴۰۰۰  $(cm^{-1})$  فعالیت داشته است.



شکل ۳: طیف مادون قرمز برای نمونه‌های کاتولینیت آلوده شده به سرب با غلظت‌های مختلف

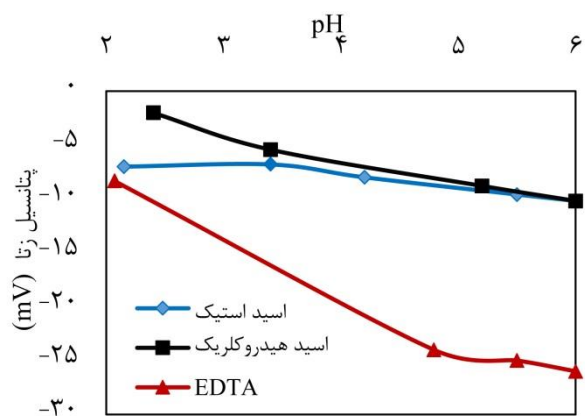
براساس مطالعات انجام شده توسط بسیاری از محققین نظیر یانگ و همکاران (۲۰۱۲) و وانگ و همکاران (۲۰۲۱)، برای خاک‌های رسی عموماً باند گروه‌های عاملی مانند  $Al-O$ ،  $Si-O$ ،  $C-O$ ،  $M-CO_3^{-2}$  و  $O-H$  (داخلی) در اعداد موجی بین ۴۵۰ تا ۱۶۰۰  $(cm^{-1})$  و گروه عاملی هیدروکسیل -OH در اعداد موجی بین ۳۴۰۰ تا ۴۰۰۰  $(cm^{-1})$  قابل مشاهده



شکل ۱: ظرفیت نگهداشت کاتولینیت حاوی درصد‌های مختلف کربنات

طبق جدول (۱) نمونه کاتولینیت فاقد مواد آلی است از این رو می‌توان فازهای نگهداشت نمونه‌های آزمایش شده را به تبدیلی، کربناتی، اکسید و هیدروکسید و باقیمانده نسبت داد. همچنین با توجه به آنکه بیشترین مقدار جذب و نگهداشت در نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۹ درصد کربنات نسبت به دیگر نمونه‌ها بدست آمده است و از سوی دیگر با توجه به مقدار کم  $CEC$  رس کاتولینیت، می‌توان این‌گونه استنباط نمود که بیشترین سهم مشارکت مربوط به فاز کربناتی است. در این خصوص از جمله علل افزایش نگهداشت آلاینده سرب در نمونه‌های حاوی ۹ درصد کربنات نسبت به بقیه نمونه‌ها را می‌توان به افزایش گروه‌های عاملی  $CO_3^{-2}$  در محیط برای ایجاد پیوند با یون سرب و افزایش گروه عاملی هیدروکسید در اثر افزایش  $pH$  محیط (تشکیل رسوبات هیدروکسیدی  $Pb(OH)_2$ ) نسبت داد. به منظور بررسی جامع‌تر و صحت استدلال فوق از آزمایش استخراج متوالی برای نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۲ درصد کربنات همراه با غلظت‌های مختلف  $Pb(NO_3)_2$  استفاده شد (شکل (۲)). در شکل (۲) محور افقی و قائم به ترتیب نمایش‌دهنده نوع نمونه و درصد مشارکت فاز مربوطه در جذب و نگهداشت آلاینده یون سرب است. درصد مشارکت در نگهداشت آلاینده به تفکیک هر فاز بر اساس روش پیشنهادی یانگ و همکاران (۱۹۹۳) برای انجام آزمایش استخراج متوالی آلاینده اندازه‌گیری شده است [۱۸]. شکل (۲) نشان می‌دهد که بیشترین سهم نگهداشت را فاز کربناتی (بیش از ۹۰ درصد) به خود اختصاص داده است. دیگر محققین نیز بر نقش کربنات در افزایش ظرفیت نگهداری آلاینده در خاک تأکید کرده‌اند [۱۸].

وابسته است لذا در روش‌های بهسازی با مکانیسم واجدبی، لزوم بررسی اثرات آن بر فازهای نگهداشت خاک و نرخ تغییرات پتانسیل سطحی ذرات رسی ضروری است. بر این اساس، در این پژوهش نخست به مطالعه و بررسی تأثیر مواد شدت بخشی استفاده شده در آزمایش‌های شستشوی شیمیایی از طریق آزمایش‌های پتانسیل زتا و استخراج متوالی پرداخته شد. شکل (۴) نتایج حاصل از تأثیر اسید استیک، اسید هیدروکلریک و EDTA را بر روی پتانسیل سطحی نمونه کائولینیت طبیعی نمایش می‌دهد. محور قائم نمایانگر مقدار پتانسیل زتا بر حسب میلی‌ولت (mV) و محور افقی بیانگر pH نمونه‌های کائولینیت آلوده شده به یون سرب به مقدار ۱۵ (cmol / kg - soil) است. در آزمایش‌های شستشوی شیمیایی، با تغییر غلظت مواد شدت بخشی، pH محیط از مقدار طبیعی اولیه خاک تا مقادیر بسیار کم‌تر تغییر می‌کند. طبق نتایج حاصل شده در پژوهش‌های محققین، در روش‌های دیگر نیز مانند روش الکتروکینتیک، pH خاک در طول نمونه از ۲ تا ۱۲ متغیر است. به همین سبب در پژوهش حاضر برای بررسی جامع‌تر، آزمایش‌های انجام شده در محدوده‌های مختلفی از pH انجام شد. برای آزمایش پتانسیل زتا در حالت استفاده از اسیدهای مورد استفاده، با اضافه کردن نسبت اسید (غلظت ۰/۱ مولار) به حجم کل سیال، pH نمونه‌ها از مقدار طبیعی اولیه تا ۲ رسانیده شد و سپس نرخ تغییرات پتانسیل زتا مورد بررسی قرار گرفت. کاهش pH برای نمونه‌های حاوی EDTA برای مقادیر کم‌تر از ۴ با استفاده از اسید هیدروکلریک با غلظت ۰/۱ مولار انجام شد.



شکل ۴: تغییرات پتانسیل زتا در نمونه‌های آلوده شده به ۱۵ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک سرب نیترات به همراه الکترولیت‌های مختلف

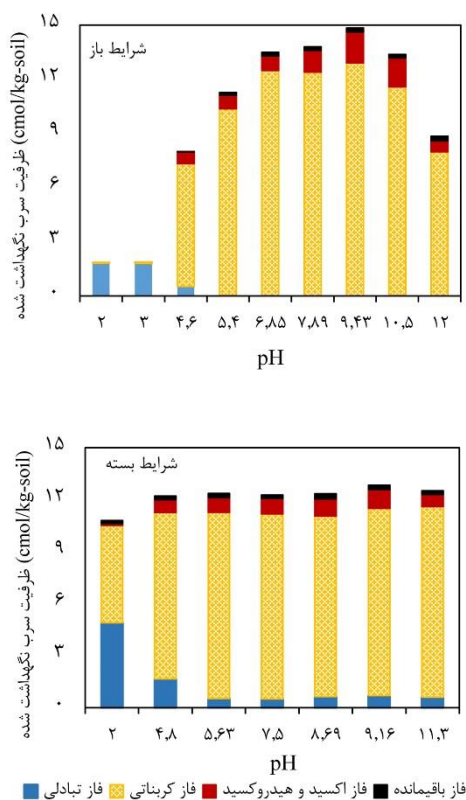
است [۱۲] و [۱۷]. مطابق با شکل (۳) نتایج حاکی از وجود باند گروه‌های عاملی در دامنه محدوده‌های فوق است. اما مطابق با انتظار و طبق نتایج حاصل شده در شکل‌های (۱) و (۲)، با افزایش غلظت سرب نیترات  $Pb(NO_3)_2$  باند کربوکسیل مرتبط با گروه عاملی  $CO_3^{-2}$  در عدد موجی ۱۳۸۳  $(cm^{-1})$  به صورت کاملاً محسوس نسبت به دیگر گروه‌های عاملی فعال شده است که مؤید بیشترین مقدار مشارکت کربنات در جذب و نگهداشت آلاینده سرب است. این نتایج بیان‌گر دقت و اهمیت انجام این آزمایش برای تحلیل تأثیر مواد شدت بخشی قبل از انجام روش‌های بهسازی است. اهمیت نقش گروه‌های عاملی در نگهداری آلاینده در اعداد موجی ذکر شده، توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است [۱۷ و ۲۴]. در این پژوهش با توجه به نتایج بدست آمده در شکل (۱) و به منظور کاهش متغیرها و پیچیدگی‌ها و برای مقایسه بهتر در آزمایش‌های شستشوی شیمیایی، از غلظت ۱۵ (cmol / kg - soil) سرب نیترات  $Pb(NO_3)_2$  در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ (cmol / kg - soil) سرب نیترات  $Pb(NO_3)_2$  در نمونه‌های فاقد کربنات استفاده شده است.

### ۳-۱ - تأثیر مواد شدت بخشی بر پتانسیل سطحی پولک‌های کائولینیت، فازهای نگهداشت و گروه‌های عاملی

در روش‌های بهسازی به هنگام استفاده از مواد شدت بخشی می‌بایست علاوه بر هدف افزایش راندمان حذف فلزات سنگین و بررسی واکنش‌های صورت گرفته، اثرات آن نظیر دوام و پایداری واکنش‌ها، تغییرات حاصل شده بر فازهای نگهداشت خاک و ساختار خاک مد نظر قرار گیرد. اسیدها به واسطه گروه‌های عاملی خود (تحت واکنش‌های *deprotonation*) در محیط‌های آلوده به فلزات سنگین، با کاهش pH محیط سبب انحلال کربنات و واجدب فلزات سنگین از سطوح ذرات جامد شده که این مهم سبب تشکیل گونه‌های دیگر فلزات سنگین با گروه‌های عاملی می‌شود. در این خصوص می‌توان به گروه عاملی کربوکسیل در اسید استیک، و هیدروژن در اسید هیدروکلریک اشاره نمود. از سوی دیگر EDTA نیز با چهار گروه عاملی کربوکسیلات و دو گروه آمین، فلزات سنگین را جذب می‌کند [۱۷]. با توجه به آن که تفاوت عمده این مواد به قدرت واکنش‌پذیری گروه‌های عاملی خود در محیط پیوسته



استدلال نمود که بخشی از واژدبی حاصل شده به سبب انحلال کربنات صورت گرفته است. در این شرایط نقش فاز تبادلی در نگهداری آلایندگی افزایش یافته است. به طور مثال در  $pH$  اسیدی (مقادیر کمتر از ۴) بیش از ۸۰ درصد از نگهداشت فلز سرب از فاز کربناتی به تبادلی منتقل شده که در ادامه با افزایش مقدار  $pH$  محیط، به سبب شکل گیری مجدد مقداری از کربنات و رسوب فلز سرب، فاز کربناتی مجدداً تشکیل گردیده و بیشترین سهم از نگهداشت را به خود اختصاص داده است. این مسئله نشان می‌دهد در صورت استفاده از اسید هیدروکلریک در روش‌های بهسازی نظیر شستشوی شیمیایی و یا الکتروکینتیک اگر امکان خارج کردن سیال پس از شستشو نباشد (شرایط بسته) با افزایش  $pH$  محیط مجدداً توزیع فازهای نگهداشت (تقریباً) به حالت اولیه خود تبدیل خواهد شد.



شکل ۵: تغییرات نگهداشت فازهای مختلف کاتولینیت حاوی ۱۵ سانتی مول نیترات سرب نسبت به تغییرات  $pH$  (ماده شدت بخشی اسید هیدروکلریک)

بر اساس نتایج شکل (۴)، تغییرات رفتاری کاتولینیت در حضور اسید و  $EDTA$  کاملاً مشهود است. با تغییرات  $pH$  محیط از مقدار اولیه ۶ تا ۲، بزرگی مقدار پتانسیل زتا برای نمونه‌های حاوی اسید هیدروکلریک و اسید استیک به ترتیب از  $-۱۰/۲$  به  $-۲$  و  $-۱۰/۲$  به  $-۷$  (mV) کاهش داشته است. بر اساس نتایج فوق، نمونه‌های حاوی اسید دارای نرخ تغییرات کمتری بوده‌اند. در شکل (۴) این مهم نشان‌دهنده تغییرات کمتر ساختار کاتولینیت در حضور اسید در هنگام استفاده از آن برای واژدبی آلایندگی خاک است. از سوی دیگر، شکل (۴) نشان می‌دهد که در نمونه‌های حاوی  $EDTA$  روند تغییرات پتانسیل زتا متفاوت با حالت‌های قبلی بوده‌است. به طوری که با وجود کاهش  $pH$ ، بزرگی پتانسیل زتا ابتدا از مقدار  $-۱۰/۲$  به مقدار  $-۲۵$  (mV) افزایش و سپس تا مقدار  $-۸/۳۳$  (mV) کاهش داشته است که این مهم بیان‌کننده حفظ حالت پراکنده کاتولینیت حتی در محیط‌های اسیدی است. این الگوی رفتاری در روش شستشوی شیمیایی باعث حفظ ساختار پراکنده و افزایش سطح تماس پولک‌های رسی با ماده شدت بخشی شده که با افزایش سطح قابل دسترس رس به الکترولیت، شرایط لازم برای افزایش نرخ واژدبی را فراهم می‌کند. شکل‌های (۵) و (۶) نتایج حاصل از آزمایش‌های استخراج متوالی برای کاتولینیت آلوده شده با غلظت  $15 \text{ cmol / kg - soil}$   $Pb(NO_3)_2$  را همراه با مواد شدت بخشی مختلف نمایش می‌دهد. محور قائم بیان‌کننده سهم مشارکت فازهای درگیر در نگهداشت آلایندگی بر حسب  $(\text{cmol / kg - soil})$  و محور افقی مقدار  $pH$  را نشان می‌دهد. با توجه به مشابهت رفتاری اسید هیدروکلریک و اسید استیک، این آزمایش با استفاده از ماده شدت بخشی اسید هیدروکلریک (شکل ۵) و  $EDTA$  (شکل ۶) انجام گرفته‌است. به این ترتیب ابتدا ماده شدت بخشی با کاتولینیت آلوده ترکیب و سپس با استفاده از اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید  $0/1$  مولار به مقادیر  $pH$  مورد نظر رسانیده شده‌است. آزمایش‌ها طبق روش بیان شده در محور ۲ این مقاله، تحت شرایط باز و بسته انجام گرفته است.

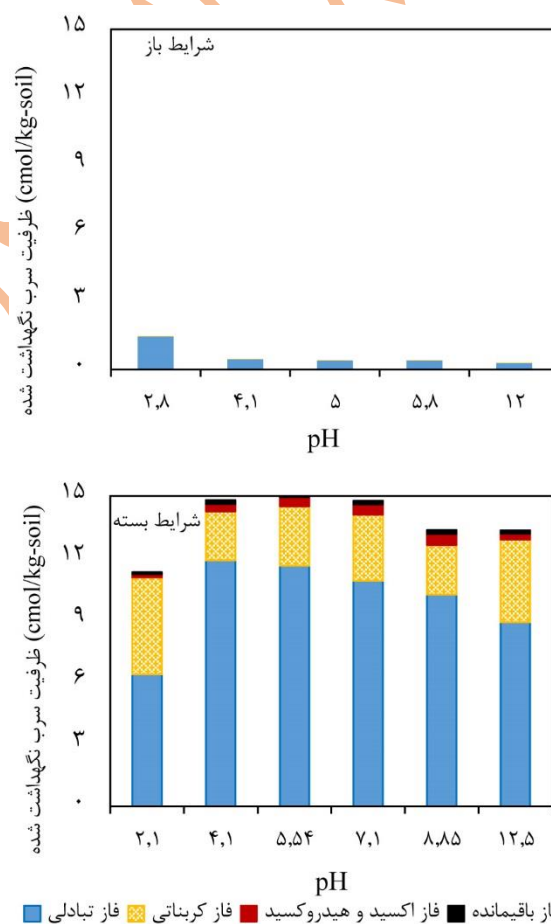
بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵)، با ورود اسید هیدروکلریک و کاهش  $pH$  (به مقادیر کمتر از ۵) سهم فاز کربنات در نگهداری آلایندگی کاهش یافته است. با توجه به آنکه در این دامنه  $pH$ ، میزان حلالیت کربنات کلسیم افزایش می‌یابد، می‌توان

در شکل (۶) نیز با تغییرات  $pH$  از ۴/۱ به ۱۲/۵ تفاوت محسوسی در تغییرات توزیع فازهای نگهداشت حاصل نشده است که این مهم می تواند تأیید کننده پایداری بیشتر واکنش های انجام شده  $EDTA$  با کاتولینیت حاوی یون سرب در مقایسه با واکنش های مشابه در حالت استفاده از اسید هیدروکلریک باشد.

همانطور که در بخش ۲-۵ این مقاله تفاوت آزمایش های با "شرایط باز" و با "شرایط بسته" مورد تعریف قرار گرفت، در آزمایشات تحت عنوان "شرایط باز" در هر مرحله از آزمایش  $SSE$ ، الکترولیت اضافی قرار گرفته در بالای لوله فالكون دور ریخته می شود. این موضوع سبب حذف کلیه یون های سرب خارج شده از نمونه در مراحل تنظیم  $pH$  شده و در نتیجه در شکل (۶) برای نمونه های آزمایش شده در "شرایط باز" مقدار بسیار کمی یون سرب مشاهده شده که مربوط به فاز تبادل است. این در حالی است که نمونه آزمایش شده تحت عنوان "شرایط بسته"، بر اساس روال متعارف آزمایش  $SSE$  آزمایش شده و بنابراین، مقادیر یون سرب واجدبی شده از نمونه در هر  $pH$ ، پس از خشک شدن نمونه کماکان در ظرف حاوی نمونه باقی مانده است و نقش هر یک از فازها در نگهداری آلاینده قابل تفکیک و تشخیص از دیگر فازها بوده که از مقادیر قابل توجهی نیز برخوردار است.

همچنین در این پژوهش به منظور بررسی اثر ماده شدت بخشی بر واکنش پذیری با فلزات سنگین و ارزیابی تأثیر آن بر تغییر ساختار خاک از آزمایش پراش پرتو ایکس استفاده شده است. بدین ترتیب نمونه ها برای یکبار همراه با مواد شدت بخشی به مدت ۷۲ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت بر روی لرزاننده الکتریکی قرار گرفتند. سپس سوسپانسیون حاصل با  $3500 \text{ rpm}$  سانتریفیوژ و مایع اضافی خارج شد. پس از آن طبق دستورالعمل شرح داده شده، آزمایش های پراش پرتو ایکس انجام شد. در این آزمایش ها از پرتو  $Cu - K\alpha$  در محدوده  $2\theta$ ، ۳ تا ۵۰ درجه با گام  $0.03^\circ$  استفاده شده است. در شکل (۷) نتایج حاصل از این آزمایش ارائه شده است. حروف  $K$ ،  $Q$  و  $C$  به ترتیب بیان گر کانی های کاتولینیت، کوآرتز و کلسیت می باشد. در شکل (۷) زاویه  $2\theta$  برابر با  $12.36^\circ$  با فاصله پایه  $7.2^\circ$  آنگسترم نشان دهنده قله اصلی نظیر کانی کاتولینیت است. پیش از این در پژوهش های گذشته حاصل از این گروه تحقیقاتی نشان داده شد که برای رس کاتولینیت فاقد آلاینده

در شکل (۶) نتایج حاصل از تعیین تغییرات نگهداشت فازهای مختلف کاتولینیت آلوده به فلز سنگین سرب پس از شدت بخشی با  $EDTA$  برای رفع آلاینده از خاک نمایش داده است. همانند نتایج آزمایش های پتانسیل زتا، در این آزمایش نیز نتایج حاکی از روند متفاوت این ماده شدت بخشی در قیاس با اسید هیدروکلریک است. مطابق با شکل (۶) با استفاده از ماده شدت بخشی  $EDTA$  مقدار بسیار زیادی از یون سرب نگهداشت شده در قالب فاز کربناتی به فاز تبدلی منتقل شده است. بسیاری از محققین، پایداری بیشتر واکنش های حاصل از  $EDTA$  با کاتیون های فلزی را گزارش کرده اند [۲۵].  $EDTA$  به سبب ساختار مولکولی و گروه های عاملی خود می تواند کاتیون های فلزی را درون خود محبوس نماید [۱۱].



شکل ۶: تغییرات نگهداشت فازهای مختلف رس کاتولینیت حاوی ۱۵ سانتی مول نیترات سرب نسبت به تغییرات  $pH$  به همراه ماده شدت بخشی  $EDTA$

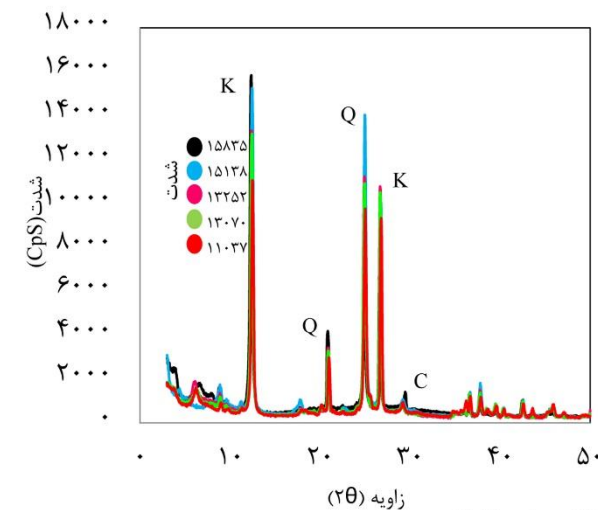
شدت قله اصلی نظیر کاتولینیت در نمونه شدت بخشی شده با  $EDTA$  نسبت به نمونه آلوده شدت بخشی شده با اسید هیدروکلریک و اسید استیک، ۱۵ درصد بیشتر شده است. بر این اساس، نتایج آزمایش‌های فوق نیز قابلیت بیشتر گروه‌های عاملی  $EDTA$  در واجذب آلاینده و ایجاد ساختار پراکنده در کاتولینیت نسبت به حالت‌های دیگر را به اثبات می‌رساند. در مجموع، نتایج ارائه شده مؤید توانایی بیشتر  $EDTA$  در واجذب آلاینده فلز سنگین سرب از طریق ایجاد کمپلکس پایدار با کمتر شدن حساسیت واجذب آلاینده نسبت به  $pH$  محیط است.

### ۳-۲- تأثیر مواد شدت بخشی بر واجذب یون سرب در شستشوی شیمیایی تک مرحله‌ای

با توجه به اهمیت فاز کربناتی در نگهداری آلاینده، تعیین تأثیر درصد کربنات کلسیم بر الگوی واجذب آلاینده در حضور مواد شدت بخشی مختلف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در شکل ۸ نتایج ارزیابی آزمایشات یک مرحله شستشو برای نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف کربنات در حضور مواد شدت بخشی مختلف ارائه شده است. در این خصوص نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۰٫۲ و ۰٫۹ درصد کربنات همراه با مواد شدت بخشی مختلف با غلظت‌های ۰٫۵ تا ۲۰۰ ( $cmol / kg - soil$ ) تحت آزمایش‌های شستشوی شیمیایی قرار گرفتند. بدین منظور پولک‌های رسی برای هر بار آزمایش به مدت ۷۲ ساعت هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت شستشوی شیمیایی شدند.

در شکل ۸، محور قائم بیان‌گر مقدار سرب آزاد شده (به صورت تجمعی) و محور افقی نشان‌دهنده غلظت مواد شدت بخشی اضافه شده به نمونه کاتولینیت حاوی درصد‌های مختلف کربنات است. همان‌طور که در بخش قبلی ذکر شد در این آزمایش‌ها نیز از غلظت ۱۵ ( $cmol / kg - soil$ ) نیترات سرب در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ ( $cmol / kg - soil$ ) نیترات سرب در نمونه‌های فاقد کربنات استفاده شده است. بر اساس شکل (۸) برای نمونه‌های حاوی ۰ درصد و ۲ درصد کربنات، در نمونه‌های شدت بخشی شده با اسید و یا  $EDTA$ ، در سری اول شستشو و برای غلظت‌های کم تا ۱۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک ماده شدت بخشی، مقدار سرب

و حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده سرب، کاهش مقدار  $pH$  در محیط سبب کاهش در شدت قله کانی‌های رسی کاتولینیت شده است [۱۶]. نتایج ارائه شده در شکل (۷) نشان می‌دهد که با وجود کاهش  $pH$  محیط در اثر استفاده از اسید هیدروکلریک، اسید استیک و  $EDTA$ ، با استفاده از شستشوی شیمیایی و حذف یون سرب از پولک‌های رسی، افزایش شدت قله برای قله اصلی نظیر کاتولینیت رخ داده است. در واقع می‌توان این‌گونه استنباط نمود که فرآیند واجذبی پولک‌های رسی با یون سرب تأثیر غالب‌تری نسبت به اندرکنش پولک‌های رسی با جذب یون هیدروژن داشته است. به بیان دیگر می‌توان اثر واجذبی کاتیون‌های دو ظرفیتی را نسبت به جذب کاتیون تک ظرفیتی مؤثرتر دانست. این نتیجه‌گیری با نظریه لایه دوگانه نیز انطباق مناسبی دارد. همچنین از جمله دیگر نتایج بدست آمده را می‌توان به افزایش نیروی دافعه بین پولک‌های رسی در اثر حذف آلاینده فلز سنگین سرب بر شمرد. در واقع این نتیجه بیان می‌کند که به سبب افزایش شدت قله‌های نظیر کاتولینیت، در روش‌هایی چون الکتروکینتیک با وجود کاهش  $pH$  محیط (مقادیر نزدیک به ۲) در نزدیکی آنند، ذرات رسی کاتولینیت دچار انحلال نمی‌شوند و عملکرد خود را حفظ می‌کنند.

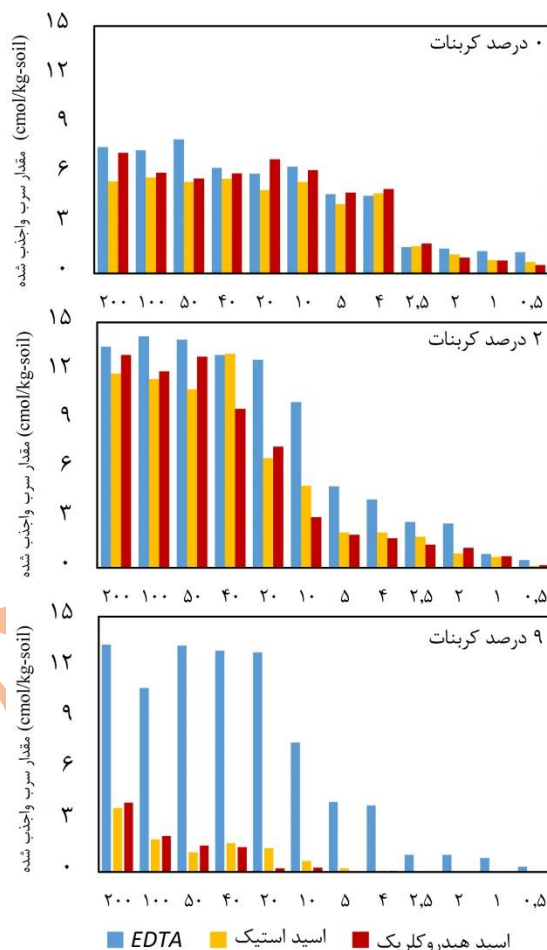


کاتولینیت طبیعی فاقد آلاینده  
کاتولینیت آلوده شده به ۱۵ ( $cmol/kg-soil$ ) سرب - آیشویی شده با  $EDTA$  (۰/۱ مولار)  
کاتولینیت آلوده شده به ۱۵ ( $cmol/kg-soil$ ) سرب - آیشویی شده با اسید استیک (۰/۱ مولار)  
کاتولینیت آلوده شده به ۱۵ ( $cmol/kg-soil$ ) سرب - آیشویی شده با اسید هیدروکلریک (۰/۱ مولار)  
کاتولینیت آلوده شده به ۱۵ ( $cmol/kg-soil$ ) سرب  
شکل ۷: آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های کاتولینیت

بر اساس شکل (۷) مقایسه تغییرات شدت قله اصلی کاتولینیت در حالت استفاده از اسیدها با  $EDTA$  نشان می‌دهد که افزایش

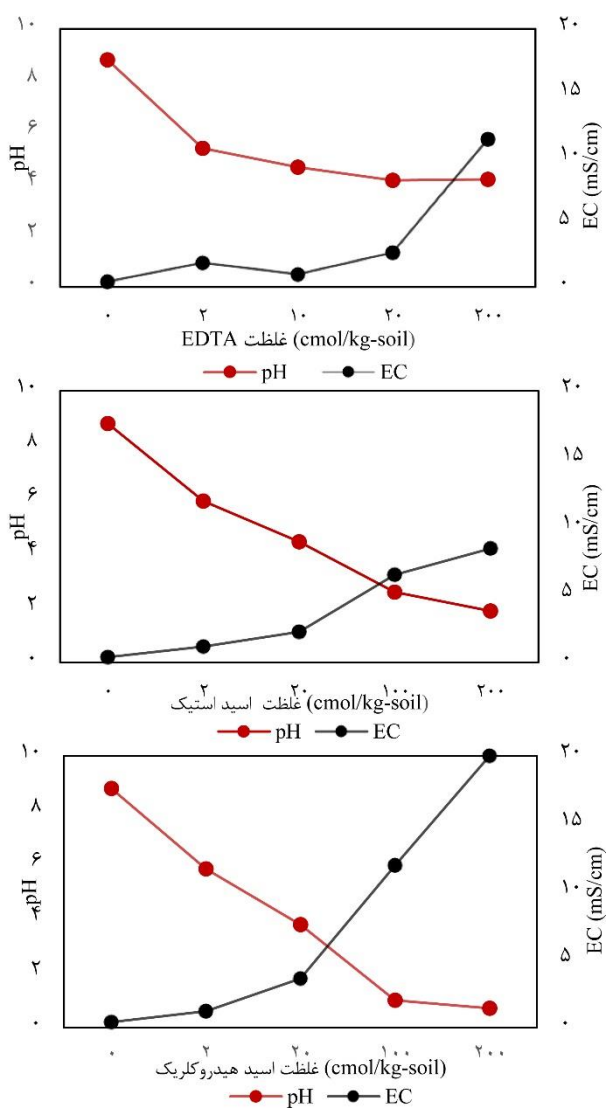
آزاد شده با افزایش غلظت ماده شدت بخشی با شیب نسبتاً زیادی افزایش یافته و سپس به مقدار ثابتی میل پیدا کرده است.

آلاینده فلز سنگین نخواهد شد. ضمن آنکه منجر به غیر اقتصادی شدن پروژه نیز خواهد شد. همچنین بر اساس شکل (۸)، اولویت استفاده از EDTA بر استفاده از اسید هیدروکلریک در پروژه‌های اجرایی قابل نتیجه‌گیری است. از سوی دیگر، با توجه به شکل‌های (۹) استفاده از غلظت‌های زیادتر باعث کاهش pH محیط خاک شده که این مسئله سبب انحلال کربنات و منجر به کاهش ظرفیت بافرینگ خاک می‌شود.



شکل ۸: آزمایش واجذب برای خاک کائولینیت حاوی ۰، ۲ و ۹ درصد کربنات و آلوده شده با ۱۵ سانتی مول بر کیلوگرم خاک سرب در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ (cmol / kg - soil) سرب نیترات در نمونه‌های فاقد کربنات تحت اثر مواد شدت بخشی مختلف طی یک مرحله شستشو

به‌طور مثال در نمونه‌های حاوی ۲ درصد کربنات مقدار سرب واجذبی برای استیک اسید، هیدروکلریک اسید و EDTA در غلظت ۱۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک به ترتیب ۳/۰۹، ۵ و ۱۰/۱۲ سانتی مول بر کیلوگرم خاک و در غلظت ۲۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک ۱۳/۵ و ۱۱/۸۶، ۱۳ بوده است. این موضوع بیانگر آن است که در شرایط واقعی در سایت، استفاده از غلظت بیشتر لزوماً سبب افزایش واجذبی و رفع



شکل ۹: تغییرات pH و EC نسبت به غلظت اعمال شده مواد شدت بخشی برای کائولینیت حاوی ۲ درصد کربنات

### ۳-۳- بررسی تأثیر شستشوی چند مرحله‌ای با مواد شدت‌بخشی بر واجذب آلاینده سرب

اگر چه استفاده از اسیدها و EDTA با غلظت‌های زیاد سبب واجذبی قابل توجه آلاینده شده است اما با توجه به اثرات زیست‌محیطی ناشی از استفاده از غلظت زیاد مواد شدت‌بخشی، استفاده از غلظت‌های زیاد توصیه نمی‌شود. محققین نشان داده‌اند که استفاده از شستشوی چند مرحله‌ای موجب بهبود کارایی واجذبی فلز سنگین از خاک شده است [۲۹]. از سوی دیگر نتایج تحقیقات گذشته حاکی از آن است که استفاده از شستشوی چند مرحله‌ای سبب جلوگیری از مسدود شدن حفرات خاک می‌شود [۳۰]. از سوی دیگر، در برخی روش‌های رفع آلودگی از خاک چون بهسازی الکتروکینتیک، ذرات رسی در محیط تحت پاکسازی، پیوسته در معرض شستشو قرار می‌گیرند. با توجه به کاربردی بودن موضوع شستشوی مکرر، ارزیابی تأثیر افزایش دفعات شستشوی خاک بر راندمان رفع آلودگی فلز سنگین مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفت. شکل (۱۰) نتایج حاصل از نمونه‌های کائولینیت دارای ۲،۰ و ۹ درصد کربنات و حاوی آلاینده فلز سنگین سرب را تحت ۹ سری آبشویی نمایش می‌دهد. میزان غلظت اولیه آلاینده سرب در این نمونه‌ها مطابق آزمایشات شکل (۸) است.

نتایج ارائه شده در شکل (۱۰) نشان می‌دهد که در حالت استفاده از غلظت‌های کم مواد شدت‌بخشی، پس از هر مرحله آبشویی مقدار واجذبی افزایش یافته است. به‌طور مثال در حالت استفاده از ۱۰ درصد EDTA ( $cmol / kg - soil$ ) برای نمونه‌های حاوی ۲ درصد کربنات، مقدار واجذبی در پایان سری اول و نهم شستشو به ترتیب برابر با ۱۰/۱۲ و ۱۲/۴۸ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک بوده است که این روند در حالت استفاده از ۲ درصد EDTA ( $cmol / kg - soil$ ) در سری اول و نهم شستشو به مقدار ۲/۷ و ۱۰/۶۲ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک رسیده است.

از جمله نکته قابل تأمل نیز می‌توان به قابلیت قابل توجه EDTA در واجذبی یون سرب در غلظت‌های کم EDTA و حتی در درصد‌های زیاد کربنات و چندین برابری بازدهی آن در مقایسه با اسید اشاره نمود. به‌طور مثال برای نمونه‌های حاوی ۲ درصد کربنات مقدار

محققین دیگر نیز در مطالعات خود به تخریب کربنات موجود در خاک‌های رسی هنگام استفاده از EDTA در غلظت‌های زیاد (بیشتر از ۰/۱ مولار) با وجود آزاد سازی بیش از ۹۰ درصدی سرب نگهداشت شده توسط پولک‌های رسی اشاره داشته‌اند [۲۶] و [۲۸]. در این پژوهش با افزایش غلظت EDTA، روند تشکیل حباب (آزاد شدن گاز  $CO_2$  در اثر انحلال بخشی از کربنات کلسیم) مشاهده شد که نتایج قبلی را نیز به‌اثبات می‌رساند.

با مقایسه نتایج اخذ شده از شکل‌های (۵)، (۶) و (۷) با نتایج آزمایش شستشوی شیمیایی (شکل (۸))، همخوانی نتایج بدست آمده در خصوص واجذب بهتر آلاینده سرب توسط ماده شدت‌بخشی EDTA قابل نتیجه‌گیری است. در راستای بررسی نقش کربنات در واجذب آلاینده، براساس نتایج شکل (۹) مشاهده می‌شود که کربنات‌زدایی سبب افزایش راندمان واجذبی فلز سنگین سرب در غلظت‌های کم شده است. به‌طور مثال در غلظت‌های ۱ صفر و ۲٪ کربنات به ترتیب مقدار ۰/۲ و ۰/۰۵ برابر واجذبی سرب نسبت به غلظت اولیه صورت گرفته است. این مسئله نشان می‌دهد که در آزمایش‌های بهسازی در محیط‌های اسیدی، به دلیل انحلال کربنات می‌توان از غلظت‌های کمتر مواد شدت‌بخشی نسبت به محیط‌های قلیایی استفاده نمود. همچنین با توجه به شکل (۸)، افزایش درصد کربنات به مقدار ۹ درصد سبب کاهش محسوس نرخ واجذب آلاینده‌ها در غلظت کم ماده شدت‌بخشی شده است. این رفتار مهم به دلیل افزایش ظرفیت بافرینگ خاک به دلیل افزایش قابل توجه درصد کربنات خاک است. نکته قابل ذکر آن است که در نمونه‌های حاوی ۹ درصد کربنات، مواد شدت‌بخشی اسید هیدروکلریک و اسید استیک تا غلظت ۱۰ ( $cmol / kg - soil$ ) قادر به واجذبی آلاینده نبوده و در غلظت‌های بیشتر نیز واجذبی بسیار کمتری نسبت به ماده EDTA داشته‌اند. یکی از علت‌های این مسئله آن است که گروه‌های عاملی ماده شدت‌بخشی EDTA علاوه بر تشکیل کمپلکس با یون سرب، موجب تخریب کربنات نیز شده است که در بخش قبلی این مقاله مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

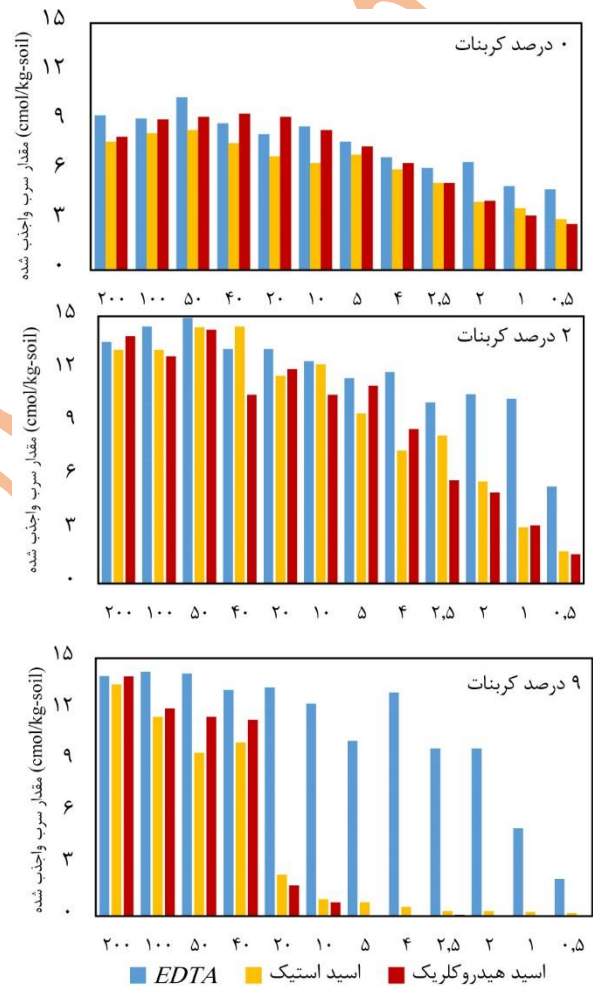
واجدبی پس از ۹ سری آبشویی در غلظت ۱ (cmol / kg - soil) برابر ۱۰/۳۶ سانتی مول بر کیلوگرم خاک شده است در حالی که مقدار واجدبی سرب برای هیدروکلریک اسید و استیک اسید در این غلظت به ترتیب ۳/۲ و ۳/۱۵ سانتی مول بر کیلوگرم خاک بوده است. این نتیجه نشان از بازدهی بسیار بیشتر EDTA نسبت به اسیدهای مورد استفاده است.

لیکن نتایج آزمایشات فوق حاکی از آن است که با توجه به روش بهسازی مورد استفاده و در نظرگیری مکانیسم‌های تأثیرگذار در آن می‌توان با اتخاذ تمهیداتی نظیر شستشوی چند مرحله‌ای از غلظت‌های کمتر نیز استفاده نمود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش را می‌توان به شرح زیر خلاصه نمود:

- ۱) بر اساس نتایج این تحقیق، قبل از استفاده از مواد شدت‌بخشی برای رفع آلودگی از خاک رسی در سایت، لازم است برای انتخاب بهینه در نوع و غلظت مواد شدت‌بخشی، بر پایه تئوری مبانی پایه (پتانسیل سطحی رس، گروه‌های عاملی فعال، فازهای نگهداشت ذرات رسی و بررسی تأثیر فرآیند شستشوی چند مرحله‌ای خاک) به الگوی شدت‌بخشی مناسب دست یافت.
- ۲) در حالت استفاده از غلظت کم مواد شدت‌بخشی، بازده واجدب آلاینده در حالت استفاده از اسید استیک و اسید هیدروکلریک با افزایش درصد کربنات کاهش یافته است. در مقابل، EDTA به سبب تأثیر بیشتر بر گروه‌های عاملی و انتقال فاز نگهداری آلاینده از فاز کربناتی به فاز تبادل، عملکرد بهتری در رفع یون سرب از کائولینیت داشته است. این نتیجه‌گیری به لحاظ کاربردی بودن آن در استفاده از مواد شدت‌بخشی در صنعت و پروژه‌های اجرایی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.
- ۳) با افزایش غلظت سرب نترات، باند کربوکسیل مرتبط با گروه عاملی  $CO_3^{2-}$  در عدد موجی ۱۳۸۳ به صورت کاملاً محسوس نسبت به دیگر گروه‌های عاملی فعال شده است.
- ۴) استفاده از ماده شدت‌بخشی EDTA سبب کاهش پتانسیل زتای کائولینیت می‌شود. این رفتار نشان‌دهنده حفظ حالت پراکنده کائولینیت حتی در محیط‌های اسیدی است. الگوی رفتاری فوق در روش شستشوی شیمیایی باعث حفظ ساختار پراکنده و افزایش سطح تماس پولک‌های رسی با ماده شدت‌بخشی می‌شود. با



شکل ۱۰: آزمایش واجدبی نمونه‌های کائولینیت دارای ۰، ۲ و ۹ درصد کربنات و حاوی آلاینده سرب تحت مواد شدت‌بخشی مختلف طی ۹ مرحله شستشو

اگرچه برخی از محققین دامنه مناسب غلظت EDTA را به صورت تابعی نسبت به غلظت یون سرب عنوان کرده و احراز شرط انتخاب غلظت بر اساس معادله  $\frac{EDTA}{pb} \geq 1$  را توصیه کرده‌اند [۳۰، ۲۹، ۳].

- [۵] Xu, L., Dai, H., Wei, S., Skuza, L. and Shi, J., ۲۰۲۴. High-efficiency combination washing agents with eco-friendliness simultaneously removing Cd, Cu and Ni from soil of e-waste recycling site: A lab-scale experiment. *Chemosphere*, 357, p.۱۴۲۰۴۷. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142047
- [۶] Ni, S., Rahman, S., Kasai, S., Yoshioka, S., Wong, K.H., Mashio, A.S. and Hasegawa, H., ۲۰۲۳. Remediation of lead-contaminated shooting range soil: biodegradable chelator-assisted washing and subsequent post-treatment using FeCl<sub>2</sub> and CaO. *Environmental Technology & Innovation*, 31, p.۱۰۳۱۷۲. doi.org/10.1016/j.eti.2023.103172
- [۷] Ouhadi, V.R., Yong, R.N. and Deiranlou, M., ۲۰۲۱. Enhancement of cement-based solidification/stabilization of a lead-contaminated smectite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 403, p.۱۲۳۹۶۹. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123969
- [۸] Wen, D., Fu, R. and Li, Q., ۲۰۲۱. Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: a review. *Journal of hazardous materials*, 401, p.۱۲۳۳۴۵. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123345
- [۹] Cui, H., Wang, Y., Lin, Z., Lv, H. and Cui, C., ۲۰۲۴. Unique role of sulfonic acid exchange resin on preventing copper and zinc precipitation and enhancing metal removal in electrokinetic remediation. *Chemical Engineering Journal*, 485, p.۱۴۹۹۹۴. doi.org/10.1016/j.ccej.2024.149994
- [۱۰] Wen, R., Yang, X., He, S., Wu, J., Ge, H., Chi, Z., Shi, Y., Wang, S., Gerson, A.R. and Pi, K., ۲۰۲۳. Enhanced washing of cadmium and lead from polluted river sediment using horizontal electroosmosis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(۱), p.۱۰۹۱۵۷. doi.org/10.1016/j.jece.2022.109157
- [۱۱] Zheng, X., Li, Q., Wang, Z. and Chen, M., ۲۰۲۴. Remediation of heavy metals contaminated soil by enhanced electrokinetic technology: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, p.۱۰۵۷۷۳. doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105773
- [۱۲] Ouhadi V.R., and Amiri, M., ۲۰۱۴. Interaction of nano-clays and Cu contaminant in geo-environmental projects, *Journal of Environmental Science and Technology*, ۱۶ (۱۶۰), pp.۷۵-۸۷.
- [۱۳] Lee, S., Lee, J. and Ault, J.T., ۲۰۲۳. The role of variable zeta potential on diffusiophoretic and diffusioosmotic transport. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 659, p.۱۳۰۷۷۵. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130775

افزایش سطح قابل اندرکنش رس با الکترولیت، شرایط

مناسب‌تر برای افزایش نرخ واجدبی فراهم می‌شود.

(۵) بر اساس نتایج این تحقیق، استفاده از ماده شدت بخشی

EDTA سبب می‌شود که مقدار بسیار زیادی از یون سرب

نگهداشت شده در قالب فاز کربناتی به فاز تبادل‌ی منتقل

شده و امکان خروج آن از خاک تسهیل شود.

(۶) بر اساس نتایج شستشوی چند مرحله‌ای، EDTA در

همه نمونه‌های دارای درصد‌های مختلف کربنات، حتی در

غلظت‌های کم EDTA، راندمان بسیار مناسبی در رفع

آلاینده از کاتولینیت داشته است. این قابلیت مناسب با

نتایج آزمایشات FTIR، پتانسیل زتا، و نقش EDTA در

فازهای نگهدارنده آلاینده انطباق بسیار مناسبی دارد.

(۷) بر اساس نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتو ایکس نشان

داده شد عملکرد رس کاتولینیت با کاهش pH محیط و

افزایش غلظت آلاینده دچار اختلال نمی‌گردد و با واجدب

آلاینده به حالت اولیه خود باز می‌گردد.

## منابع

- [۱] Huang, J., Xiao, X. and Chen, B., ۲۰۲۴. Insight into the electrochemical process of EDTA-assisted soil washing effluent under alternating current. *Journal of Hazardous Materials*, 470, p.۱۳۴۱۱۵. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134115
- [۲] Ouhadi, V.R., Fakhimjoo, M.S., and Omid Naeini, S.T., ۲۰۱۷. The comparison of plastic and permeability behavior of bentonite in the presence of organic and heavy metal contaminants. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, ۴۶(۸۵), pp.۲۵-۳۴.
- [۳] Wu, W., Chen, L., Zhang, W. and Mei, D., ۲۰۲۴. Comparison of heavy metal contaminants removal using EDTA and Cyanex ۳۰۲ as chelating agents for supercritical CO<sub>2</sub>-based soil remediation. *Chemical Engineering Research and Design*, 206, pp.۱۳۰-۱۳۸. doi.org/10.1016/j.cherd.2024.04.046
- [۴] Wang, Y., Rui, D., Nie, W., Kim, M., Hu, D., Zhang, J. and Liu, J., ۲۰۲۳. Remediation of Pb-and, Cd-contaminated soil through magnetic-modified eluent synergetic freeze-thaw and washing. *Cold Regions Science and Technology*, 216, p.۱۰۴۰۰۰.

- [۲۵] Kovács, A., Nemcsok, D.S. and Kocsis, T., ۲۰۱۰. Bonding interactions in EDTA complexes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 950(۱-۳), pp.۹۳-۹۷. doi.org/۱۰.۱۰۱۶/j.theochem.۲۰۱۰.۰۳.۰۳۶
- [۲۶] Heil, D.M., Samani, Z., Hanson, A.T. and Rudd, B., ۱۹۹۹. Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, 113, pp.۷۷-۹۵. doi.org/۱۰.۱۰۲۳/A:۱۰۰۵۰۳۲۵۰۴۴۸۷
- [۲۷] Theodoratos, P., Papassiopi, N., Georgoudis, T. and Kontopoulos, A., ۲۰۰۰. Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt. *Water, Air, and Soil Pollution*, 122, pp.۳۵۱-۳۶۸. doi.org/۱۰.۱۰۲۳/A:۱۰۰۵۲۹۵۱۱۹۲۳۱
- [۲۸] Lo, I.M. and Yang, X.Y., ۱۹۹۹. EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 109, pp.۲۱۹-۲۳۶. doi.org/۱۰.۱۰۲۳/A:۱۰۰۵۰۰۵۲۰۳۲۱
- [۲۹] Finžgar, N. and Leštan, D., ۲۰۰۷. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. *Chemosphere*, 66(۵), pp.۸۲۴-۸۳۲. doi.org/۱۰.۱۰۱۶/j.chemosphere.۲۰۰۶.۰۶.۰۲۹
- [۳۰] Kedziorek, M.A., Dupuy, A., Bourg, A.C. and Compère, F., ۱۹۹۸. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step. *Environmental science & technology*, 32(۱۱), pp.۱۶۰۹-۱۶۱۴. doi.org/۱۰.۱۰۲۱/es۹۷۰۷۰۸m
- [۱۴] 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*, ۳۳(۳), pp. ۴۲۰-۴۲۸.
- [۱۵] Mohamadi, S., Saeedi, M. and Mollahosseini, A., ۲۰۱۹. Enhanced electrokinetic remediation of mixed contaminants from a high buffering soil by focusing on mobility risk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(۶), p.۱۰۳۴۷۰. doi.org/۱۰.۱۰۱۶/j.jece.۲۰۱۹.۱۰۳۴۷۰
- [۱۶] Ouhadi, V.R., Farahpour, M.A., Faridi, F. and Gohari, S., ۲۰۲۴. Determination of surface potential of kaolinite for selection of optimal enhancement pattern for removal of heavy metal contaminant in electrokinetics remediation. *Sharif Journal of Civil Engineering*, (Article in Press). [In Persian].
- [۱۷] Wang, Q., Li, Y., Liu, Y., Ren, J., Zhang, Y., Qu, G. and Wang, T., ۲۰۲۱. Effective removal of the heavy metal-organic complex Cu-EDTA from water by catalytic persulfate oxidation: Performance and mechanisms. *Journal of Cleaner Production*, 314, p.۱۲۸۱۱۹. doi.org/۱۰.۱۰۱۶/j.jclepro.۲۰۲۱.۱۲۸۱۱۹
- [۱۸] Yong, R.N., Galvez-Cloutier, R. and Phadungchewit, Y., ۱۹۹۳. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(۵), pp.۸۳۴-۸۴۷. doi.org/۱۰.۱۱۳۹/t۹۳-۰۷۴
- [۱۹] Yang, L., You, N. and Ding, B., ۲۰۲۳. Functionalized Cellulose with EDTA-like Chelating Groups for Removal of Heavy Metals. doi.org/۱۰.۲۱۲۰۳/rs.۳.rs-۳۰۵۶۳۵۶/v۱
- [۲۰] ASTM International, ۲۰۱۷. *Annual book of ASTM standards*. ASTM international.
- [۲۱] Ouhadi, V., ۲۰۱۷. 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(۳), pp.۲۱-۳۴. mcej.modares.ac.ir/article-۱۶-۷۴۲۷-en.html.
- [۲۲] Ouhadi, V.R. and Amiri, M., ۲۰۱۱. Geo-environmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant. *Amirkabir J, Civil*, 42(۳), pp.۲۹-۳۶. [In Persian].
- [۲۳] Ouhadi, V.R., and Yong, R.N., ۲۰۰۲. Study of transformation of clay minerals in the interaction process with additives by use of scanning electron microscope and XRD and its relation to mechanical behavior. *Iran. J. Crystallogr. Mineral*, ۱۰(۱), pp.۸۷-۹۷.
- [۲۴] Geoenvironmental Engineering Manual of McGill University. ۱۹۹۷. Geoenvironmental Research Centre.