



Research Article

The Impact of EDTA and Acid Enhancement Agents on the Removal of Heavy Metal Contaminants from Kaolinite Using a Multi-Stage Washing Method

Vahid Reza Ouhadi^{*1,2}, Mohammad Amin Farahpour¹, Sajad Gohari¹ and Zeinab Mirzazadeh¹

¹Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

² Adjunct Professor, School of Civil Engineering, University of Tehran, Iran.

* corresponding author: (vahidouhadi@basu.ac.ir)

Article Info

Article history:

Received: 2 July 2024

Revised: 28 September 2024

Accepted: 16 November 2024

Keywords:

Heavy metal contaminant,
enhancement agents,
kaolinite,
contaminant removal,
multi-stage washing.

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 0%, 2%, and 9% 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.

Funding: This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Author Contributions: All authors contributed to the reported work for conceptualization, methodology, validation, writing-review and editing, and supervision.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

To Cite this article:

Ouhadi, V.R., Farahpour, M.A., Gohari, S. and Mirzazadeh, Z. 2025. The impact of EDTA and acid enhancement agents on the removal of heavy metal contaminants from kaolinite using a multi-stage washing method, Sharif Civil Engineering Journal, 41(3), 47-58. <https://doi.org/10.24200/j30.2024.64845.3346>



تأثیر شدت بخشی با EDTA و اسید در رفع آلاینده‌ی فلز سنگین از کائولینیت در روش شستشوی چندمرحله‌ای

وحیدرضا اوحدی^{*۱}، محمد امین فرهپور^۱، سجاد گوهری^۱ و زینب میرزازاده^۱

^۱ دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

^۲ عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

^{*} نویسنده مسئول (vahidouhadi@basu.ac.ir)

چکیده

پژوهشگران به افزایش راندمان جداسازی (واجدبی) آلاینده‌های فلز سنگین از خاک با استفاده از مواد شدت بخشی توجه خاصی پیدا کرده‌اند. مواد شدت بخشی، راندمان رفع آلودگی از خاک را افزایش می‌دهند. با وجود این، به موضوع تأثیر پتانسیل سطحی، گروه‌های عاملی فعال، فازهای نگهداشت خاک برای کاهش غلظت مورد نیاز مواد شدت بخشی توجه محدودی شده است. هدف نوشتار حاضر، تعیین تأثیر فرایند شستشوی چندمرحله‌ای در غلظت لازم مواد شدت بخشی در رفع آلاینده‌ی سرب از کائولینیت است. در پژوهش حاضر از کائولینیت آلوده شده به سرب و از مواد شدت بخشی اسید هیدروکلریک، اسیداستیک، و EDTA استفاده شده است. نتایج نشان داده‌اند که با شستشوی چندمرحله‌ای، می‌توان ضمن استفاده از غلظت‌های کمتر مواد شدت بخشی، به درصد واجدبی مشابه با غلظت‌های معمول رسید. همچنین ماده‌ی شدت بخشی EDTA قادر به واجدب آلاینده با نرخ بسیار بزرگ‌تری نسبت به اسیداستیک و اسید هیدروکلریک در کائولینیت حاوی ۰، ۲، و ۹ درصد کربنات است.

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۱۲

تاریخ اصلاحیه: ۱۴۰۳/۰۷/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۲۶

واژگان کلیدی:

آلاینده‌ی فلز سنگین،

مواد شدت بخشی،

کائولینیت،

رفع آلودگی،

شستشوی چندمرحله‌ای.

۱. مقدمه

با گسترش روزافزون 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 می‌شوند و آسیب‌های جدی ایجاد می‌کنند.^[۳] لذا، با توجه به اهمیت مسئله، بسیاری از پژوهشگران با به کارگیری روش‌های مختلف بهسازی، سعی در ارائه‌ی الگوی‌های پاکسازی داشته‌اند. به‌طور کلی، مهم‌ترین روش‌های بهسازی، شامل: روش جذب حرارتی، تثبیت و جامدسازی، واجدبی آلاینده از خاک با استفاده از روش‌های شستشوی شیمیایی، گیاه‌پالایی، و الکتروکینتیک است.^[۴-۷] عبارت جذب، به قابلیت نگهداری آلاینده براساس مکانیزم بارهای منفی کانی رسی در لایه‌ی دوگانه‌ی پولک رسی اطلاق می‌شود. در مقابل، منظور از واجدبی، رهاسازی کاتیون‌های نگهداری شده توسط نمونه‌ی مطالعه شده است.

در سال‌های اخیر، با توسعه‌ی روش‌های ذکر شده، توجه برخی پژوهشگران به سوی افزایش راندمان جذب/ واجدبی آلاینده‌ها سوق پیدا کرده است. به‌طور مثال، بسیاری از پژوهشگران، در روش الکتروکینتیک با در نظر گرفتن عوامل سخت‌افزاری، نظیر تغییر جنس و آرایش الکترودها، شدت جریان، و

تغییرات در ابعاد نمونه‌ها،^{[۸] و [۹]} و یا نگاه بنیادی‌تر از جمله استفاده از مواد شدت بخشی با نوع و غلظت‌های مختلف و تغییر در مشخصات مایع منفذی سعی در بهبود مکانیسم روش الکتروکینتیک داشته‌اند.^[۸-۱۱] منظور از شدت بخشی، استفاده از موادی است که از طریق واکنش‌های شیمیایی در واجدبی آلاینده از خاک و یا جلوگیری از رسوب آلاینده کمک کنند. در دیگر روش‌های رفع آلودگی از خاک نیز نظیر روش شستشوی شیمیایی ذرات خاک، پژوهشگران با بررسی عواملی، نظیر: نوع مواد شدت بخشی مانند اسیدها، سورفکتانت‌ها، و کلیت‌سازها سعی در افزایش راندمان رفع آلودگی داشته‌اند.^[۱۱] ^{۱،۴} از جمله مواد شدت بخشی پرکاربرد می‌توان به استفاده از: اسیداستیک (CH_3COOH) ، اسیدسیتریک $(C_3H_5O(COOH)_3)$ ، اسید هیدروکلریک (HCl) ، اسیداسکوربیک $(C_6H_8O_6)$ ، اسیدنیتریک (HNO_3) ، اسیداتیلن دی آمین تترا استیک $(C_{10}H_{16}N_2O_8)$ ، سدیم سولفات (Na_2SO_4) ، پلی‌سوربات $(C_{64}H_{124}O_{26})$ ، و بریج $(nC_{12}H_{26}O(C_2H_5O))$ اشاره کرد.^{[۱۰] و [۱۱]} در کلیه‌ی پژوهش‌های انجام شده با توجه به نوع ماده‌ی استفاده شده، مقدار غلظت اعمالی، نوع خاک، و شرایط محیطی آزمایش، راندمان واجدبی متفاوتی را نتیجه داده‌اند. از جمله نقاط ضعف پژوهش‌های انجام شده، عبارت از: فقدان انجام مطالعات در زمینه‌ی

استناد به این مقاله:

اوحدی، وحیدرضا، فرهپور، محمدامین، گوهری، سجاد و میرزازاده، زینب، ۱۴۰۴. تأثیر شدت بخشی با EDTA و اسید در رفع آلاینده‌ی فلز سنگین از کائولینیت در روش شستشوی چندمرحله‌ای

مهندسی عمران شریف، ۴۱(۳)، صص ۴۷-۵۸. <https://doi.org/10.24200/j30.2024.64845.3346>



شستشوی چندمرحله‌ای با غلظت‌های مختلف مواد شدت بخشی برای رفع آلاینده‌ی سرب از کائولینیت است. بدین منظور، ابتدا آزمایش‌های مقدماتی برای تعیین مشخصات رس کائولینیت و مواد شدت بخشی استفاده شده انجام شده است. سپس نمونه‌های کائولینیت حاوی آلاینده، با مواد شدت بخشی مختلف تحت آزمایش شستشوی چندمرحله‌ای قرار گرفته‌اند. در پژوهش حاضر از آزمایش‌هایی، نظیر: نگهداشت، طیف مادون قرمز، پراش پرتوی ایکس، و تعیین پتانسیل زتا استفاده شده است. نتایج پژوهش حاضر می‌تواند به انتخاب الگوی استفاده از مواد شدت بخشی مناسب همراه با غلظت بهینه در روش‌های بهسازی واجذب از قبیل الکتروکینتیک کمک شایانی کند.

۲. مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر، کلیه‌ی آزمایش‌ها با استفاده از رس کائولینیت (تولیدی صنایع چینی ایران) انجام شده است. در گام نخست، نمونه‌ها با عبور از الک نمره‌ی ۲۰۰ به مدت ۷۲ ساعت در گرمخانه با دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نگهداری شده‌اند. مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی کائولینیت براساس استاندارد ASTM تعیین شده است، که در ادامه تشریح شده است.^[۲۰] با توجه به دستورالعمل ASTM D۶۲۷۶، نمونه‌های کائولینیت با نسبت خاک به آب (۱۰:۱) ترکیب و pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. برای کربنات زدایی و تعیین درصد کربنات در کلیه‌ی آزمایش‌ها از روش تیتراسیون استفاده شده است. براساس دستورالعمل ASTM D۲۹۷۴-۱۴، درصد مواد آلی در رس کائولینیت مشخص شده است. از جانشینی یون باریم کلرید بر مبنای روش اوحدی و همکاران (۲۰۱۷)، برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها استفاده شده است.^[۲۱] در جدول ۱، مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی کائولینیت استفاده شده بر مبنای روش‌های شرح داده شده ارائه شده است.

جدول ۱. برخی مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی کائولینیت.

Measurement Method	Quantity	Properties
ASTM D6276	8.7	pH
[23]	2	Carbonate
[21]	8	CEC ($cmol / kg - soil$)
ASTM D2974-14	0	Organic Material (%)
ASTM C188	2.67	(G_s) Density
ASTM D4318	33	Liquid Limit (LL) (%)
ASTM D4319	14	Plasticity Index (%) (PI)
ASTM D2487-11	CL	Soil Classification
[22]	Quartz, Calcite, Kaolinite	XRD Analysis

نحوه‌ی انتخاب، نوع و غلظت مواد شدت بخشی با استفاده از تئوری مبانی پایه (پتانسیل سطحی رس، گروه‌های عاملی فعال، و فازهای نگهداشت ذرات رسی) در ارتباط با انجام آزمایش‌ها بوده است، که در ادامه، کلیات آن بررسی شده است.

خاک‌های رسی در طبیعت به عنوان هسته‌ی مرکزی در جذب/ واجذب آلاینده-ها نقش حیاتی ایفا می‌کنند.^[۱۲] از این رو به نظر می‌رسد قبل از انجام هرگونه آزمایشی، حصول شناخت از عوامل مهم واکنش‌های پولک‌های رسی با فلزات سنگین امری ضروری است. طبق گزارش برخی پژوهشگران، گروه‌های عاملی، پتانسیل سطحی، و فازهای نگهداشت رس‌ها از جمله موارد مهم در زمینه‌ی مذکور هستند.^[۱۵-۱۳] این عوامل با یکدیگر ارتباط دارند و در فرآیندهای جذب فیزیکی، جذب شیمیایی، واجذب آلاینده‌ها، و ساختار ذرات، نقش کلیدی ایفا می‌کنند. لذا با توجه به اهمیت آن، در پژوهش حاضر به ترتیب به شرح پارامترهای ذکر شده پرداخته شده است. گروه‌های عاملی، شاخک‌هایی از یک مولکول هستند که تعیین کننده خواص شیمیایی آن هستند. از جمله گروه‌های عاملی فعال در رس‌ها، کربوکسیل، هیدروکسیل، و آمین‌ها هستند، که با جذب آنیون و کاتیون‌ها در محیط اطراف خود، نظیر: فلزات سنگین، در پتانسیل سطحی و خواص الکتروشیمیایی خاک تأثیر می‌گذارند.^[۱۲] "پتانسیل زتا" یکی از ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک‌های ریزدانه‌ی خمیری است، که به معنای پتانسیل الکتریکی سطح برشی در ناحیه‌ی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی است، که شاخص مهمی برای نمایش پایداری کلونیدی و رفتار جذبی خاک به شمار می‌آید.^[۱۶ و ۱۴] طبق گزارش پژوهشگران، افزایش یا کاهش پتانسیل زتا در حضور فلزات سنگین، به نوع یون فلزی، pH محلول، و گروه‌های عاملی سطحی بستگی دارد. به بیان دیگر، مشخصاً در کائولینیت، بار سطحی را می‌توان تابعی از پروتونیشن گروه‌های عاملی، یون‌های موجود در محلول، و عوامل شیمیایی مرتبط دانست. 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 دسته‌ی اصلی تقسیم می‌شود، که به ترتیب عبارت است از: تبادلی (بخشی از کاتیون‌ها که جذب سطوح ذرات رسی شده‌اند)، فاز کربناتی (کاتیون‌های فلز سنگین که به صورت هیدروکسید کربنات فلزی در فاز جامد خاک رسوب کرده‌اند)، فاز اکسید و هیدروکسید (کاتیون‌های فلز سنگین که به صورت اکسید و هیدروکسید در فاز جامد خاک رسوب کرده‌اند)، فاز مواد آلی (بخشی از آلاینده‌ی فلز سنگین که جذب سطح مواد آلی شده‌اند)، و فاز باقیمانده (به صورت دیگر ترکیب‌های شیمیایی همچون ترکیب‌های سیلیکاتی و ورود به ساختار کریستالی در خاک نگهداری می‌شوند).^[۱۸] فازهای شرح داده شده در جذب/ واجذب فلزات سنگین مستقل از یکدیگر نیستند 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 تبادلی گروه‌های عاملی $Al-OH$ و $Si-OH$ و در فاز کربناتی گروه عاملی CO_3^{2-} در نگهداشت فلزات سنگین مشارکت می‌کنند.^[۱۹ و ۱۲] به طور کلی، درک ارتباط بین پارامترهای مذکور می‌تواند به بهینه‌سازی روش‌های پاکسازی کمک کند. به طور مثال، با شناخت از مؤلفه‌های مهم پولک‌های رسی در واکنش‌های شیمیایی، می‌توان به انتخاب ماده‌ی شدت بخشی مناسب و غلظت بهینه‌ی آن دست یافت. این مهم ضمن کاهش هزینه‌ها در پروژه‌های واقعی، باعث افزایش راندمان در روش‌های بهسازی خواهد شد. هدف از انجام پژوهش حاضر، تعیین تأثیر مکانیسم

مقدار ۲ گرم خاک خشک داخل فالکن با حجم ۵۰ میلی لیتر (ml) ریخته و ۴۰ میلی لیتر (ml) الکترولیت اضافه شده است. سپس سوسپانسیون به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت توسط لرزاندهی مکانیکی همزده شده است، تا سیستم کاملاً همگن و تبادل کاتیونی لازم صورت پذیرد. پس از آن pH نمونه، اندازه گیری شده و سپس فالکون در داخل دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه (rpm) به مدت ۴ دقیقه قرار گرفته است. این سرعت و زمان موجب جدایی خاک از محلول به صورت کامل می شود. پس از خارج کردن نمونه ها از دستگاه، به میزان حدود ۲۰ میلی لیتر (ml) از مایع شفاف داخل فالکون برداشته شده است. سپس مایع برداشت شده با دستگاه جذب اتمی مدل GBCAB Plus۹۳۲ در آزمایشگاه تحقیقاتی مکانیک خاک و ژئوتکنیک زیست محیطی دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا تحت آزمایش قرار گرفته است.

۴.۲. آزمایش پتانسیل زتا

برای انجام آزمایش پتانسیل زتا، ابتدا ۵۰ (mg) رس (دقت توزین g ± 0.01) همراه با ۵۰ (ml) الکترولیت به مدت ۹۶ ساعت هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت در همزن مکانیکی قرار داده شده است. سپس pH نمونه ها با استفاده از اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم (غلظت ۰/۱ مولار) به مقادیر مختلفی در بازه ۲ تا ۱۲ رسانیده شده است. برای تعیین پتانسیل سطحی پولک های رسی از دستگاه Zeta-Sizer Nano ZS (مدل ZEN ۳۶۰۰ شرکت Malvern) با فن آوری پراکندگی نور- آنالیز فاز (M^3-PALS) استفاده شده است. شایان ذکر است برای ارزیابی درستی و دقت نتایج، هر آزمایش با چندین تکرار انجام شده است. انجام یک مجموعه آزمایش کنترل شده نشان داد که مقدار انحراف از معیار، ± 0.5 (mV) بوده است.

۵.۲. آزمایش استخراج متوالی آلایند

برای تخمین سهم مشارکت هر یک از فازهای مختلف در نگهداشت آلایند برای Pb^{+2} توسط خاک از آزمایش استخراج متوالی آلایند (SSE)^۴ استفاده شده است. براساس استفاده از هر یک از روش های بهسازی با مکانیسم واجدبی، با وارد کردن مواد شدت بخشی به منظور حذف آلایند ها، 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. لذا، در پژوهش حاضر به منظور بررسی توزیع فازهای نگهداشت همراه با بررسی پایداری واکنش های انجام شده توسط مواد شدت بخشی با آلایند و دیگر عناصر موجود، آزمایش ها در pH های مختلف و با دو روش متفاوت انجام شده اند. در این خصوص، آماده سازی نمونه ها به ترتیب به دو صورت شرایط "باز" و "بسته" انجام شده است. در حالت شرایط باز، ابتدا ۱ (g) خاک حاوی نترات سرب $Pb(NO_3)_2$ با دقت توزین ± 0.001 (g) داخل ظروف مخصوص آزمایش ریخته و سپس الکترولیت با غلظت دلخواه به مقدار ۵۰ (ml) اضافه شده است. در گام بعد، نمونه ها به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت، بر روی لرزانده افقی قرار گرفته اند. سپس pH نمونه ها به مقادیر مختلف مورد نظر با استفاده از اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم (غلظت ۰/۱ مولار) رسانیده شده است. پس از ثابت شدن مقدار pH، نمونه ها سانتریفیوژ شده اند. در انتها، مایع اضافی

ارزیابی تغییرات موقعیت و شدت قله ی اصلی در آزمایش پراش پرتوی ایکس (XRD)^۱ معیار مناسبی برای مطالعه ی تغییرات ریزساختاری خاک های رسی است.^[۲۲] برای مطالعه ی تغییرات ریزساختاری فوق، نمونه های مطالعه شده با نسبت ۱ : ۱۰ (رس : سیال) تهیه و بر روی لام شیشه ای به ابعاد ۴×۴ سانتی متر ریخته شده اند. پس از خشک شدن، طیف نمونه ها با استفاده از دستگاه Siemens-Diffractometer D۸ Advance ساخت شرکت آلمان در دامنه ی 2θ ۳ تا ۵۰ درجه، و با گام ۰/۰۳ تهیه شده است. در انتها، به کمک نرم افزار Xpert تجزیه و تحلیل داده ها انجام شده است. برای تعیین گروه های عاملی موجود بر سطح پولک های رسی کائولینیت از دستگاه طیف سنج مادون قرمز FTIR^۲ ساخت کمپانی Shimadzu با مدل Irprestige-۲۱ استفاده شده است. کلیه ی آزمایش ها در طول موج بین ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm^{-1}) انجام شده اند بدین منظور، ابتدا نمونه های رسی با مقدار مورد نظر آلایند سرب نترات طبق روش ذکر شده در بخش ۱.۲ نوشتار حاضر آلوده شده اند. بعد از اتمام فرآیند آلوده سازی، نمونه ها در گرمخانه با دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد خشک شده اند. در خاتمه، نمونه ها آسیاب و با قرص پتاسیم برماید با نسبت ۴ به ۱۰ (بصورت وزنی) ترکیب شده و در دستگاه به منظور انجام آزمایش قرار گرفته اند. شایان ذکر است کلیه ی آزمایش ها با ۲۰ بار اسکن و با وضوح برابر با ۸ انجام شده است.

۱.۲. نحوه ی آلوده سازی رس کائولینیت

آلوده سازی نمونه ها طبق دستورالعمل آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه مک گیل کانادا انجام شده است.^[۲۴] از نترات سرب $Pb(NO_3)_2$ ساخت شرکت مرک آلمان و با جرم مولی $331/2$ (g/mol) استفاده شده است. در بخش حاضر، نمونه ها با نسبت ۱ به ۱۰ (ذرات جامد به سیال) با غلظت مورد نظر نترات سرب ترکیب شده و پس از آن به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت، ۲ ساعت بر روی لرزانده مکانیکی قرار گرفته اند. در گام بعد، نمونه ها در گرمخانه تحت دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۷۲ ساعت خشک شده اند.

۲.۲. آزمایش آبشویی خاک کائولینیت

در پژوهش حاضر پس از شناخت از روند نگهداشت نمونه ها طبق اهداف ذکر شده در مقدمه ی نوشتار حاضر، آزمایش های شستشوی ذرات با غلظت، درصد کربنات، و مواد شدت بخشی مختلف به منظور تعیین مقدار واجدبی آلایند انجام شده اند. مواد شدت بخشی، شامل: اسیداستیک، اسید هیدروکلریک، و $EDTA^{2-}$ با فرمول $(C_{10}H_{16}N_4O_8, 2Na, H_4O)$ بوده است. بدین منظور، ابتدا خاک آلوده شده ی رسی با نسبت مورد نظر سیال (غلظت بین ۰ تا ۲۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک) ترکیب و به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت توسط لرزانده ی مکانیکی همزده شده اند. سپس نمونه ها با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه، سانتریفیوژ و مقدار آلایند ی واجدب شده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شده است. این روال تا ۹ سری شستشو انجام شده است.

۳.۲. آزمایش نگهداشت آلایند توسط نمونه ی خاک

به منظور بررسی اندرکنش آلایند های فلز سنگین با خاک و تعیین و بررسی میزان ظرفیت نگهداشت نمونه های مطالعه شده، آزمایش نگهداشت آلایند ی فلز سنگین با روش تعادل سوسپانسیون به این شرح انجام شده است:

³ Ethylene Diaminete Traacetic Acid

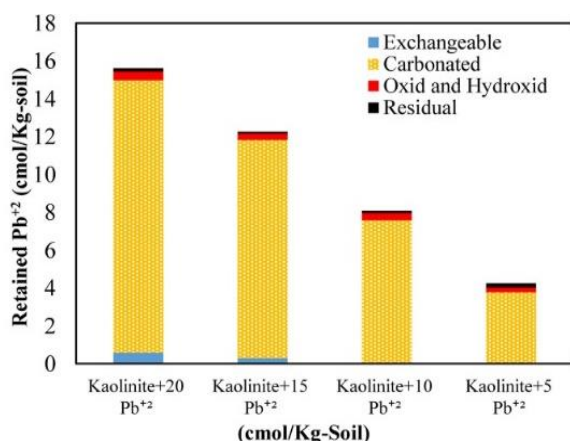
⁴ Selective Sequential Extraction

¹ X-Ray Diffraction

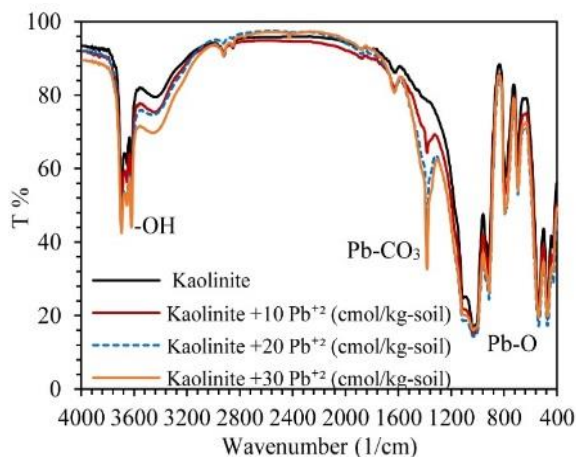
² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

است. در این خصوص، از جمله علل افزایش نگهداشت آلاینده‌ی سرب در نمونه‌های حاوی ۹٪ کربنات نسبت به بقیه‌ی 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 رسوب‌های هیدروکسیدی $(Pb(OH)_2)$ نسبت داد. به‌منظور بررسی جامع‌تر و راستی‌آزمایی استدلال مذکور از آزمایش استخراج متوالی برای نمونه‌های کائولینیت حاوی ۲٪ کربنات همراه با غلظت‌های مختلف $Pb(NO_3)_2$ استفاده شده است (شکل ۲). در شکل مذکور، محور افقی و قائم به ترتیب نمایشگر نوع نمونه و درصد مشارکت فاز مرتبط در جذب و نگهداشت آلاینده‌ی یون سرب هستند. درصد مشارکت در نگهداشت آلاینده به تفکیک هر فاز براساس روش پیشنهادی یانگ و همکاران (۱۹۹۳) برای انجام آزمایش استخراج متوالی آلاینده اندازه‌گیری شده است.^[۱۸] همچنین در شکل ۲ مشاهده می‌شود که بیشترین سهم نگهداشت را فاز کربناتی (بیش از ۹۰٪) به خود اختصاص داده است. برخی دیگر از پژوهشگران نیز بر نقش کربنات در افزایش ظرفیت نگهداری آلاینده در خاک تأکید کرده‌اند.^[۱۸]

همچنین در پژوهش حاضر، به‌منظور بررسی نقش گروه‌های عاملی فعال بر سطح جاذب در فرایند اندرکنش کائولینیت و یون سرب، از آزمایش طیف مادون قرمز (FTIR) استفاده شده است. در شکل ۳، طیف مادون قرمز مربوط به نمونه‌های کائولینیت طبیعی و آلوده‌شده به غلظت‌های ۱۰، ۲۰، و ۳۰ $(cmol / kg - soil)$ مشاهده می‌شود؛ که مطابق آن، با نتایج حاصل‌شده



شکل ۲. استخراج متوالی برای نمونه‌های کائولینیت حاوی ۲٪ کربنات همراه با غلظت‌های مختلف نیترات سرب.



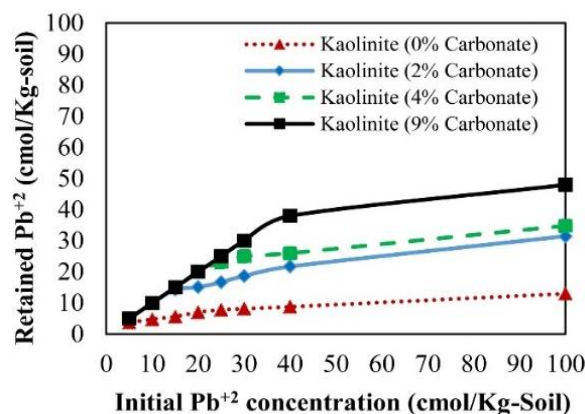
شکل ۳. طیف مادون قرمز برای نمونه‌های کائولینیت آلوده‌شده به سرب.

قرار گرفته در قسمت بالای لوله‌ی فالكون دور ریخته شده است ("شرایط باز"). این حالت به‌منظور شبیه‌سازی قسمتی از نمونه‌ی تحت آزمایش، که فلزات سنگین همراه با سیال در گردش هستند، انجام شده است. پس از آن، نمونه‌ها در گرمخانه به مدت ۴ شبانه‌روز تحت دمای ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. در حالت دوم، بعد از رساندن pH نمونه‌ها به مقادیر دلخواه، ذرات رسی همراه با مایع اضافی بالای آن در گرمخانه تحت دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شدند تا همراه با هم خشک شوند ("شرایط بسته"). این حالت نیز به‌منظور شبیه‌سازی نمونه‌های تحت آزمایش، که فلز سنگین حفره‌های خاک را مسدود می‌کنند، انجام شده است. پس از حصول اطمینان از خشک‌شدن نمونه‌ها، از روش پیشنهادی یانگ و همکاران (۱۹۹۳) برای انجام آزمایش استخراج متوالی آلاینده استفاده شده است.^[۱۸] براساس جدول ۱، نمونه‌ها فاقد مواد آلی بوده‌اند، لذا آزمایش‌ها در ۴ مرحله‌ی: تبادلی، کربناتی، اکسید، و فاز باقیمانده انجام شده‌اند.

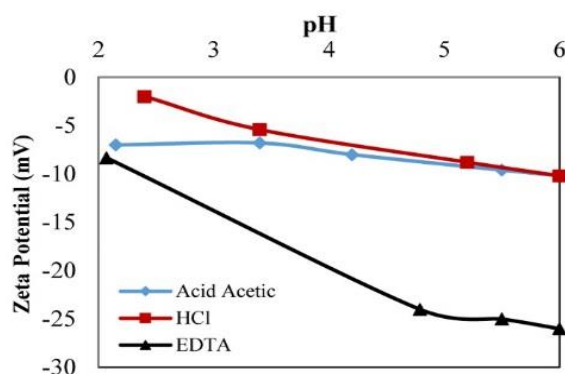
۳. بحث و بررسی

در پژوهش حاضر، 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 شده‌اند. در شکل ۱، نتایج آزمایش‌های نگهداشت مشاهده می‌شود؛ که در آن، محور افقی، بیانگر مقدار غلظت $Pb(NO_3)_2$ اعمال شده به نمونه و محور قائم، نمایشگر مقدار ظرفیت جذب و نگهداشت نمونه‌ها هستند. مطابق با نتایج به‌دست‌آمده با افزایش غلظت $Pb(NO_3)_2$ اعمالی، مقدار جذب و نگهداشت در کلیه‌ی نمونه‌ها افزایش یافته است. در این خصوص می‌توان روند افزایش نمونه‌ها را به دو ناحیه‌ی قبل از تکمیل ظرفیت سایت‌های جذب و نگهداشت و بعد از آن تقسیم‌بندی کرد. در ناحیه‌ی نخست، روند جذب و نگهداشت نسبت به غلظت $Pb(NO_3)_2$ مستقیم بوده و رابطه‌ی خطی داشته است؛ اما پس از آن، مقدار جذب و نگهداشت نسبت به غلظت اعمالی کمتر شده است.

طبق جدول ۱، نمونه‌ی کائولینیت فاقد مواد آلی است؛ لذا، می‌توان فازهای نگهداشت نمونه‌های آزمایش‌شده را به: تبادلی، کربناتی، اکسید، هیدروکسید، و باقیمانده نسبت داد. همچنین با توجه به آنکه بیشترین مقدار جذب و نگهداشت در نمونه‌های کائولینیت حاوی ۹٪ کربنات نسبت به دیگر نمونه‌ها به‌دست آمده است؛ و از سوی دیگر، با توجه به مقدار کم CEC رس کائولینیت، می‌توان این‌گونه استنباط کرد که بیشترین سهم مشارکت مربوط به فاز کربناتی



شکل ۱. ظرفیت نگهداشت کائولینیت حاوی درصد‌های مختلف کربنات.



شکل ۴. تغییرات پتانسیل زتا در نمونه‌های آلوده‌شده به ۱۵ سانتی‌مول بر کیلوگرم- خاک نیترات سرب به همراه الکترولیت‌های مختلف.

افقی بیانگر pH نمونه‌های کائولینیت آلوده‌شده 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 اولیه‌ی خاک تا مقادیر بسیار کمتر تغییر می‌کند. طبق نتایج حاصل‌شده در پژوهش‌های برخی پژوهشگران، در روش‌های دیگر نیز مانند روش الکتروکینتیک، pH خاک در طول نمونه از ۲ تا ۱۲ متغیر بوده است. به همین سبب در پژوهش حاضر برای بررسی جامع‌تر، آزمایش‌های انجام‌شده در محدوده‌های مختلفی از pH انجام شده‌اند. برای آزمایش پتانسیل زتا در حالت استفاده از اسیدهای استفاده‌شده، با اضافه کردن نسبت اسید (غلظت ۰/۱ مولار) به حجم کل سیال، pH نمونه‌ها از مقدار طبیعی اولیه تا ۲ رسیده و سپس نرخ تغییرات پتانسیل زتا بررسی شده است. کاهش pH برای نمونه‌های حاوی EDTA برای مقادیر کمتر از ۴ با استفاده از اسید هیدروکلریک با غلظت ۰/۱ مولار انجام شده است.

مطابق شکل ۴، تغییرات رفتاری کائولینیت در حضور اسید و EDTA کاملاً مشهود است. با تغییرات pH محیط از مقدار اولیه‌ی ۶ تا ۲، بزرگی مقدار پتانسیل زتا برای نمونه‌های حاوی اسید هیدروکلریک و اسیداستیک به ترتیب از ۱۰/۲- به ۲- و از ۱۰/۲- به ۷- (mV) کاهش یافته است. براساس نتایج اخیر، نمونه‌های حاوی اسیداستیک، نرخ تغییرات کمتری داشته‌اند. همچنین در شکل ذکرشده، این مهم نشانگر تغییرات کمتر ساختار کائولینیت در حضور اسیداستیک در هنگام استفاده از آن برای واجدیی آلاینده از خاک است. از سوی دیگر، در شکل ۴ مشاهده می‌شود که در نمونه‌های حاوی EDTA، روند تغییرات پتانسیل زتا متفاوت با حالت‌های قبلی بوده است. به‌طوری 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 یافته است؛ که این مهم بیان‌کننده‌ی حفظ حالت پراکنده‌ی کائولینیت حتی در محیط‌های اسیدی است. این الگوی رفتاری در روش شستشوی شیمیایی باعث حفظ ساختار پراکنده و افزایش سطح تماس پولک‌های رسی با ماده‌ی شدت بخشی شده است، که با افزایش سطح قابل‌دسترس رس به الکترولیت، شرایط لازم برای افزایش نرخ واجدیی را فراهم می‌کند. در شکل‌های ۵ و ۶، نتایج حاصل از آزمایش‌های استخراج متوالی برای کائولینیت آلوده‌شده با غلظت ۱۵ $Pb(NO_3)_2$ همراه با مواد شدت بخشی مختلف مشاهده می‌شوند. محور قائم، بیانگر سهم مشارکت فازهای درگیر در نگهداشت آلاینده بر حسب $(cmol / kg - soil)$ و محور افقی مقدار pH را نشان می‌دهند. با توجه به مشابهت رفتاری اسید هیدروکلریک و اسیداستیک، آزمایش

مشاهده می‌شود که گروه‌های عاملی بسیاری در دامنه‌ی بین ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm^{-1}) فعالیت داشته‌اند.

براساس مطالعات انجام‌شده توسط بسیاری از پژوهشگران نظیر یانگ و همکاران (۲۰۱۲) و وانگ و همکاران (۲۰۲۱)، برای خاک‌های رسی عموماً باند گروه‌های عاملی، مانند: $M-CO_3^{2-}$ ، $C-O$ ، $Al-OH$ ، $Si-O$ ، $Al-O$ 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}) مشاهده می‌شود.^[۱۷] مطابق شکل ۳، نتایج حاکی از وجود باند گروه‌های عاملی در دامنه‌ی محدوده‌های اخیر است. اما مطابق با انتظار و طبق نتایج به‌دست‌آمده در شکل‌های ۱ و ۲، با افزایش غلظت نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ باند کربوکسیل مرتبط با گروه عاملی CO_3^{2-} در عدد موجی ۱۳۸۳ (cm^{-1}) به‌صورت کاملاً محسوس نسبت به دیگر گروه‌های عاملی فعال شده است، که مؤید بیشترین مقدار مشارکت کربنات در جذب و نگهداشت آلاینده‌ی سرب است. نتایج اخیر، بیانگر دقت و اهمیت انجام آزمایش مذکور برای تحلیل تأثیر مواد شدت بخشی قبل از انجام روش‌های بهسازی است. اهمیت نقش گروه‌های عاملی در نگهداری آلاینده در اعداد موجی ذکرشده، توسط برخی دیگر از پژوهشگران نیز گزارش شده است.^[۱۷] و^[۲۴] در پژوهش حاضر، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در شکل ۱ و به‌منظور کاهش متغیرها و پیچیدگی‌ها و برای مقایسه‌ی بهتر در آزمایش‌های شستشوی شیمیایی، از غلظت ۱۵ $(cmol / kg - soil)$ نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ $(cmol / kg - soil)$ نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ در نمونه‌های فاقد کربنات استفاده شده است.

۱.۳. تأثیر مواد شدت بخشی در پتانسیل سطحی پولک‌های کائولینیت، فازهای نگهداشت، و گروه‌های عاملی

در روش‌های بهسازی در هنگام استفاده از مواد شدت بخشی باید علاوه بر هدف افزایش راندمان حذف فلزات سنگین و بررسی واکنش‌های صورت‌گرفته، آثار آن نظیر دوام و پایداری واکنش‌ها، تغییرات حاصل‌شده بر فازهای نگهداشت خاک، و ساختار خاک مد نظر قرار گیرد. اسیدها به واسطه‌ی گروه‌های عاملی خود (تحت واکنش‌های $deprotonation$) در محیط‌های آلوده به فلزات سنگین، با کاهش pH محیط سبب انحلال کربنات و واجدیی فلزات سنگین از سطوح ذرات جامد شده است، که این مهم سبب تشکیل گونه‌های دیگر فلزات سنگین با گروه‌های عاملی می‌شود. در این خصوص می‌توان به گروه عاملی کربوکسیل در اسیداستیک، و هیدروژن در اسید هیدروکلریک اشاره کرد. از سوی دیگر، EDTA نیز با چهار گروه عاملی کربوکسیلات و دو گروه آمین، فلزات سنگین را جذب می‌کند.^[۱۷] با توجه به آنکه تفاوت عمده‌ی مواد ذکرشده به قدرت واکنش‌پذیری گروه‌های عاملی خود در محیط پیوسته وابسته است؛ لذا در روش‌های بهسازی با مکانیسم واجدیی، لزوم بررسی آثار آن‌ها در فازهای نگهداشت خاک و نرخ تغییرات پتانسیل سطحی ذرات رسی ضروری به‌نظر می‌رسد. بر این اساس، در پژوهش حاضر، نخست به مطالعه و بررسی تأثیر مواد شدت بخشی استفاده‌شده در آزمایش‌های شستشوی شیمیایی از طریق آزمایش‌های پتانسیل زتا و استخراج متوالی پرداخته شده است. در شکل ۴، نتایج حاصل از تأثیر اسیداستیک، اسید هیدروکلریک، و EDTA بر روی پتانسیل سطحی نمونه‌ی کائولینیت طبیعی مشاهده می‌شود؛ که مطابق آن، محور قائم نمایانگر مقدار پتانسیل زتا بر حسب میلی‌ولت (mV) و محور

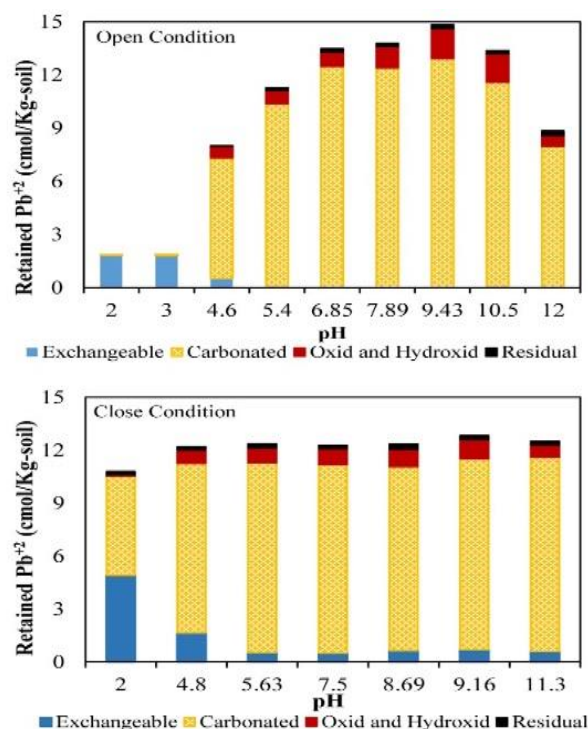
بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۵، با ورود اسید هیدروکلریک و کاهش pH (به مقادیر کمتر از ۵) سهم فاز کربنات در نگهداری آلاینده کاهش یافته است. با توجه به آنکه در دامنه‌ی ذکر شده از pH، میزان حلالیت کربنات کلسیم افزایش یافته است، می‌توان استدلال کرد که بخشی از واجدینی حاصل شده به سبب انحلال کربنات صورت گرفته است. در شرایط مذکور، نقش فاز تبدالی در نگهداری آلاینده افزایش یافته است. به طور مثال، در pH اسیدی (مقادیر کمتر از ۴) بیش از ۸۰٪ از نگهداشت فلز سرب از فاز کربناتی به تبدالی منتقل شده است؛ که در ادامه، با افزایش مقدار pH محیط، به سبب شکل‌گیری مجدد مقداری از کربنات و رسوب فلز سرب، فاز کربناتی مجدداً تشکیل شده و بیشترین سهم از نگهداشت را به خود اختصاص داده است. این مسئله نشان می‌دهد که 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 اولیه‌ی خود تبدیل خواهد شد.

در شکل ۶، نتایج حاصل از تعیین تغییرات نگهداشت فازهای مختلف کائولینیت آلوده به فلز سنگین سرب پس از شدت بخشی با EDTA برای رفع آلاینده از خاک مشاهده می‌شود. همانند نتایج آزمایش‌های پتانسیل زتا، در آزمایش مذکور نیز نتایج حاکی از روند متفاوت ماده‌ی شدت بخشی EDTA در قیاس با اسید هیدروکلریک است. مطابق شکل ۶، با استفاده از ماده‌ی شدت بخشی EDTA، مقدار بسیار زیادی از یون سرب نگهداشت شده در قالب فاز کربناتی به فاز تبدالی منتقل شده است. بسیاری از پژوهشگران، پایداری بیشتر واکنش‌های حاصل از EDTA با کاتیون‌های فلزی را گزارش کرده‌اند.^[۱۵] به سبب ساختار مولکولی و گروه‌های عاملی خود می‌تواند کاتیون‌های فلزی را درون خود محبوس کند.^[۱۱]

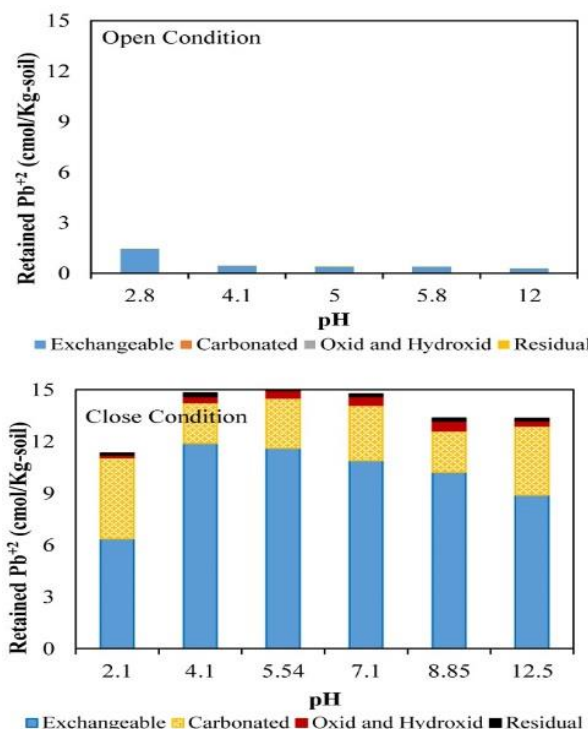
مطابق شکل ۶، نیز با تغییرات pH از ۴/۱ به ۱۲/۵، تفاوت محسوسی در تغییرات توزیع فازهای نگهداشت حاصل نشده است، که این مهم می‌تواند تأییدکننده‌ی پایداری بیشتر واکنش‌های انجام‌شده‌ی EDTA با کائولینیت حاوی یون سرب در مقایسه با واکنش‌های مشابه در حالت استفاده از اسید هیدروکلریک باشد.

همان‌طور که در بخش ۵.۲ نوشتار حاضر، تفاوت آزمایش‌های با شرایط "باز" و "بسته" تعریف شده است، در آزمایش‌های با عنوان "شرایط باز" در هر مرحله از آزمایش SSE، الکترولیت اضافی قرار گرفته در بالای لوله‌ی فالکون دور ریخته می‌شود. این موضوع سبب حذف کلیه‌ی یون‌های سرب خارج شده از نمونه در مراحل تنظیم pH می‌شود؛ و در نتیجه در شکل ۶، برای نمونه‌های آزمایش شده در "شرایط باز" مقدار بسیار کمی یون سرب مشاهده شده است، که مربوط به فاز تبدالی است. این در حالی است که نمونه‌ی آزمایش شده با عنوان "شرایط بسته"، بر اساس روال متعارف آزمایش SSE آزمایش شده است؛ و بنابراین، مقادیر یون سرب واجدینی شده از نمونه در هر pH، پس از خشک شدن نمونه، کماکان در ظرف حاوی نمونه باقی مانده و نقش هر یک از فازها در نگهداری آلاینده، قابل تفکیک و تشخیص از دیگر فازهاست، که مقادیر قابل توجهی نیز داشته است.

همچنین در پژوهش حاضر به منظور بررسی اثر ماده‌ی شدت بخشی در واکنش پذیری با فلزات سنگین و ارزیابی تأثیر آن در تغییر ساختار خاک از آزمایش پراش پرتوی ایکس استفاده شده است. بدین ترتیب نمونه‌ها برای یکبار همراه



شکل ۵. تغییرات نگهداشت فازهای مختلف کائولینیت حاوی ۱۵ سانتی مول نیترات سرب نسبت به تغییرات pH (ماده‌ی شدت بخشی اسید هیدروکلریک).



شکل ۶. تغییرات نگهداشت فازهای مختلف رس کائولینیت حاوی ۱۵ سانتی مول نیترات سرب نسبت به تغییرات pH به همراه ماده‌ی شدت بخشی EDTA

کنونی با استفاده از مواد شدت بخشی اسید هیدروکلریک (شکل ۵) و EDTA (شکل ۶) انجام شده است. به این ترتیب، ابتدا ماده‌ی شدت بخشی با کائولینیت آلوده ترکیب و سپس با استفاده از اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار به مقادیر pH موردنظر رسانیده شده است. آزمایش‌ها طبق روش بیان شده در محور ۲ نوشتار حاضر، تحت شرایط باز و بسته انجام شده‌اند.

عاملی EDTA در واجذب آلاینده و ایجاد ساختار پراکنده در کائولینیت نسبت به حالت‌های دیگر را به اثبات می‌رساند. در مجموع، نتایج ارائه‌شده مؤید توانایی بیشتر EDTA در واجذب آلاینده‌ی فلز سنگین سرب از طریق ایجاد کمپلکس پایدار با کمتر شدن حساسیت واجذب آلاینده نسبت به pH محیط است.

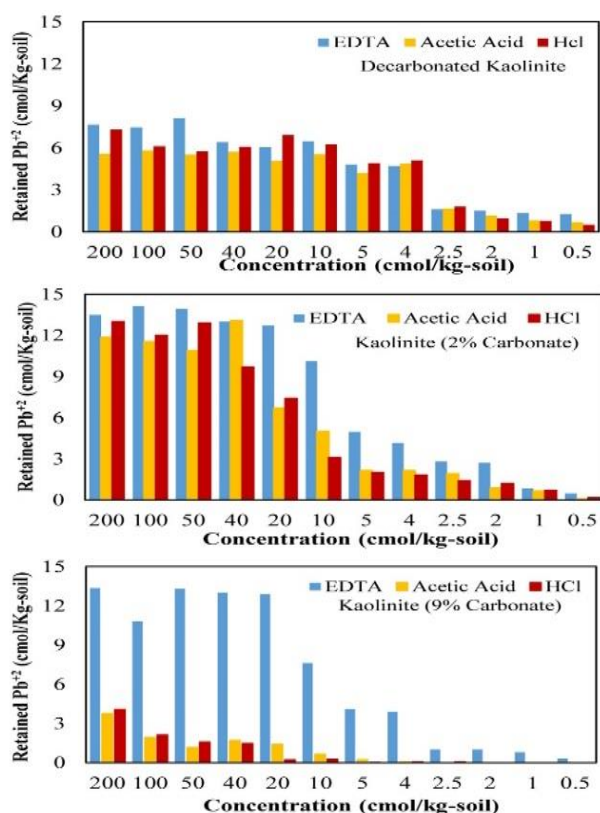
۲.۳. تأثیر مواد شدت‌بخشی در واجذب یون سرب در شستشوی شیمیایی تک‌مرحله‌ای

با توجه به اهمیت فاز کربناتی در نگهداری آلاینده، تعیین تأثیر درصد کربنات کلسیم در الگوی واجذب آلاینده در حضور مواد شدت‌بخشی اهمیت ویژه‌ای دارد. در شکل ۸، نتایج ارزیابی آزمایش‌های یک مرحله شستشو برای نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف کربنات در حضور مواد شدت‌بخشی مختلف ارائه شده است. در این خصوص، نمونه‌های کائولینیت حاوی ۰.۲ و ۹ درصد کربنات همراه با مواد شدت‌بخشی مختلف با غلظت‌های ۰/۵ تا ۲۰۰ $(cmol / kg - soil)$ تحت آزمایش‌های شستشوی شیمیایی قرار گرفته‌اند. بدین منظور پولک‌های رسی برای هر بار آزمایش به مدت ۷۲ ساعت هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت، شستشوی شیمیایی شده‌اند.

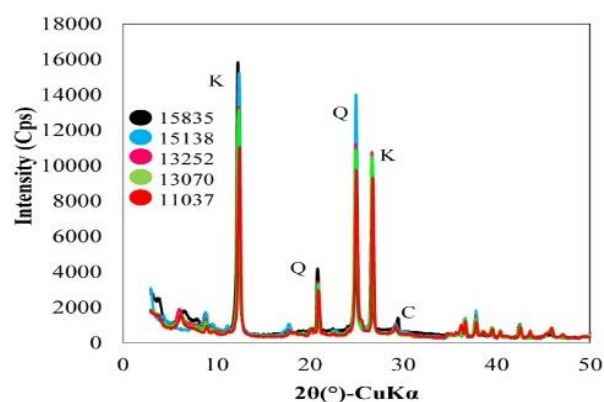
در شکل ۸، محور قائم بیانگر مقدار سرب آزاد شده (به‌صورت تجمعی) و محور افقی نشانگر غلظت مواد شدت‌بخشی اضافه‌شده به نمونه‌ی کائولینیت حاوی درصد‌های مختلف کربنات هستند. همان‌طور که در بخش قبل ذکر شده است، در آزمایش‌های مذکور نیز از غلظت ۱۵ $(cmol / kg - soil)$ نیترات سرب در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ $(cmol / kg - soil)$ نیترات سرب در

با مواد شدت‌بخشی به مدت ۷۲ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت بر روی لوزانده‌ی الکتریکی قرار گرفته‌اند. سپس سوسپانسیون حاصل با ۳۵۰۰ (rpm) سانتریفیوژ و مایع اضافی خارج شده است. پس از آن طبق دستورالعمل شرح داده‌شده، آزمایش‌های پراش پرتوی ایکس انجام شده است. در آزمایش‌های اخیر از پرتو $Cu - K\alpha$ در محدوده 2θ ۳ تا ۵۰ درجه با گام ۰/۰۳ استفاده شده است. در شکل ۷، نتایج حاصل از آزمایش اخیر مشاهده می‌شود. حروف K، Q، و C به ترتیب بیانگر کانی‌های کائولینیت، کوآرتز، و کلسیت هستند. مطابق شکل ۷، زاویه 2θ برابر با ۱۲/۳۶ با فاصله‌ی پایه‌ی ۷/۲ آنگسترم، نشانگر قله‌ی اصلی نظیر کانی کائولینیت است. پیش از این در برخی پژوهش‌های پیشین حاصل از گروه پژوهشی حاضر نشان داده شده است که برای رس کائولینیت فاقد آلاینده و حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده‌ی سرب، کاهش مقدار pH در محیط سبب کاهش در شدت قله‌ی کانی‌های رسی کائولینیت شده است.^[۱۶] نتایج ارائه شده در شکل ۷ نشان می‌دهد که با وجود کاهش pH، محیط در اثر استفاده از اسید هیدروکلریک، اسیداستیک، و EDTA، با استفاده از شستشوی شیمیایی و حذف یون سرب از پولک‌های رسی، افزایش شدت قله برای قله‌ی اصلی نظیر کائولینیت رخ داده است. در واقع می‌توان این‌گونه استنباط کرد که فرآیند واجذب پولک‌های رسی با یون سرب، تأثیر غالب‌تری نسبت به اندرکنش پولک‌های رسی با جذب یون هیدروژن داشته است. به بیان دیگر، می‌توان اثر واجذب کاتیون‌های دوظرفیتی را نسبت به جذب کاتیون تک‌ظرفیتی مؤثرتر دانست. این نتیجه‌گیری با نظریه‌ی لایه‌ی دوگانه نیز انطباق مناسبی دارد. همچنین از موارد دیگر نتایج به‌دست‌آمده، می‌توان به افزایش نیروی دافعه بین پولک‌های رسی در اثر حذف آلاینده‌ی فلز سنگین سرب اشاره کرد. در واقع، این نتیجه بیان می‌کند که به سبب افزایش شدت قله‌های نظیر کائولینیت، در روش‌هایی چون الکتروکینتیک با وجود کاهش pH محیط (مقادیر نزدیک به ۲) در نزدیکی آند، ذرات رسی کائولینیت دچار انحلال نمی‌شوند و عملکرد خود را حفظ می‌کنند.

مطابق شکل ۷، مقایسه‌ی تغییرات شدت قله‌ی اصلی کائولینیت در حالت استفاده از اسیدها با EDTA نشان می‌دهد که افزایش شدت قله‌ی اصلی، نظیر کائولینیت در نمونه‌ی شدت‌بخشی‌شده با EDTA نسبت به نمونه‌ی آلوده‌ی شدت‌بخشی‌شده با اسید هیدروکلریک و اسیداستیک، ۱۵٪ بیشتر شده است. بر این اساس، نتایج آزمایش‌های مذکور نیز قابلیت بیشتر گروه‌های



شکل ۸. آزمایش واجذب برای خاک کائولینیت حاوی ۰.۲ و ۹ درصد کربنات و آلوده‌شده با ۱۵ سانتی مول بر کیلوگرم خاک سرب در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ $(cmol / kg - soil)$ نیترات سرب در نمونه‌های فاقد کربنات تحت اثر مواد شدت‌بخشی مختلف طی یک مرحله شستشو.



شکل ۷. آنالیز پراش پرتوی ایکس نمونه‌های کائولینیت.

اشاره داشته‌اند.^[۲۶ و ۲۸] در پژوهش حاضر، با افزایش غلظت EDTA، روند تشکیل حباب (آزاد شدن گاز CO_۲ در اثر انحلال بخشی از کربنات کلسیم) مشاهده شده است، که نتایج قبلی را نیز به اثبات می‌رساند.

با مقایسه‌ی نتایج اخذ شده از شکل‌های ۵ الی ۷ با نتایج آزمایش شستشوی شیمیایی (شکل ۸)، همخوانی نتایج به دست آمده در خصوص واجذب بهتر آلاینده‌ی سرب توسط ماده‌ی شدت بخشی EDTA قابل نتیجه‌گیری است. در راستای بررسی نقش کربنات در واجذب آلاینده، براساس نتایج شکل ۹ مشاهده می‌شود که کربنات زدایی سبب افزایش راندمان واجذبی فلز سنگین سرب در غلظت‌های کم شده است. به طور مثال، در غلظت‌های ۱ و ۲ (cmol / kg - soil) EDTA اعمال شده برای نمونه‌های حاوی ۰ و ۲ درصد کربنات به ترتیب مقدار ۰/۲ و ۰/۵ 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 شدت بخشی نسبت به محیط‌های قلیایی استفاده کرد. همچنین مطابق شکل ۸، افزایش درصد کربنات به مقدار ۹٪ سبب کاهش محسوس نرخ واجذب آلاینده‌ها در غلظت کم ماده‌ی شدت بخشی شده است. این رفتار مهم به دلیل افزایش ظرفیت بافرینگ خاک در اثر افزایش قابل توجه درصد کربنات خاک است. نکته‌ی قابل ذکر آن است که در نمونه‌های حاوی ۹٪ کربنات، مواد شدت بخشی اسید هیدروکلریک و اسید استیک تا غلظت ۱۰ (cmol / kg - soil) قادر به واجذبی آلاینده نیست و در غلظت‌های بیشتر نیز واجذبی بسیار کمتری نسبت به ماده‌ی EDTA داشته‌اند. یکی از علت‌های این مسئله آن است که گروه‌های عاملی ماده‌ی شدت بخشی EDTA، علاوه بر تشکیل کمپلکس با یون سرب، موجب تخریب کربنات نیز شده است، که در بخش پیش در مورد آن، بحث و بررسی صورت گرفته است.

۳.۳. بررسی تأثیر شستشوی چندمرحله‌ای با مواد شدت بخشی در واجذب آلاینده‌ی سرب

اگرچه استفاده از اسیدها و EDTA با غلظت‌های زیاد سبب واجذبی قابل توجه آلاینده شده است، اما با توجه به آثار زیست محیطی ناشی از استفاده از غلظت زیاد مواد شدت بخشی، استفاده از غلظت‌های زیاد توصیه نمی‌شود. برخی پژوهشگران نشان داده‌اند که استفاده از شستشوی چندمرحله‌ای موجب بهبود کارایی واجذبی فلز سنگین از خاک شده است.^[۲۹] از سوی دیگر، نتایج مطالعات پیشین حاکی از آن است که استفاده از شستشوی چندمرحله‌ای سبب جلوگیری از مسدود شدن حفره‌های 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 تحت مطالعه‌ی آزمایشگاهی قرار گرفته است. در شکل ۱۰، نتایج حاصل از نمونه‌های کائولینیت با ۰، ۲ و ۹ درصد کربنات و حاوی آلاینده‌ی فلز سنگین سرب تحت ۹ سری آبتشویی مشاهده می‌شود. میزان غلظت اولیه‌ی آلاینده‌ی سرب در نمونه‌های مذکور مطابق آزمایش‌ها در شکل ۸ است.

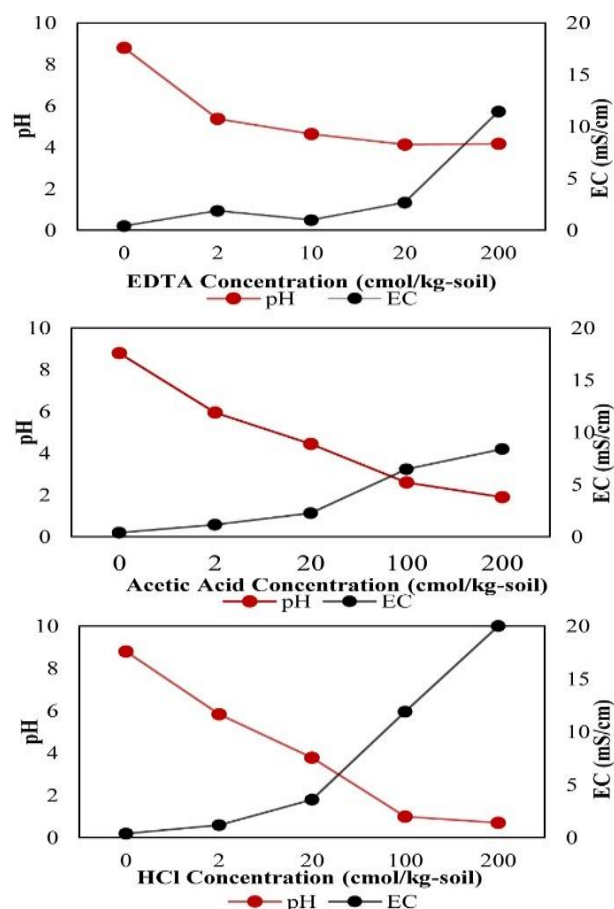
مطابق شکل ۱۰، در حالت استفاده از غلظت‌های کم مواد شدت بخشی، پس از هر مرحله‌ی آبتشویی، مقدار واجذبی افزایش یافته است. به طور مثال، در

نمونه‌های فاقد کربنات استفاده شده است. مطابق شکل ۸، برای نمونه‌های حاوی ۰ و ۲ درصد کربنات، در نمونه‌های شدت بخشی شده با اسید و یا EDTA، در سری اول شستشو و برای غلظت‌های کم تا ۱۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک ماده‌ی شدت بخشی، مقدار سرب آزاد شده با افزایش غلظت ماده‌ی شدت بخشی با شیب نسبتاً زیادی افزایش یافته و سپس به مقدار ثابتی میل پیدا کرده است.

به طور مثال، در نمونه‌های حاوی ۲٪ کربنات مقدار سرب واجذبی برای اسید استیک، اسید هیدروکلریک، و EDTA در غلظت ۱۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک به ترتیب ۵، ۳/۰۹ و ۱۰/۱۲ سانتی مول بر کیلوگرم خاک و در غلظت ۲۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک ۱۳، ۱۱/۸۶ و ۱۳/۵ سانتی مول بر کیلوگرم خاک بوده است. این موضوع بیانگر آن است که در شرایط واقعی در سایت، استفاده از غلظت بیشتر لزوماً سبب افزایش واجذبی و رفع آلاینده‌ی فلز سنگین نخواهد شد. ضمن آنکه منجر به غیراقتصادی شدن پروژه نیز خواهد شد. همچنین براساس شکل ۸، اولویت استفاده از EDTA بر استفاده از اسید هیدروکلریک در پروژه‌های اجرایی قابل نتیجه‌گیری است.

از سوی دیگر، با توجه به شکل ۹، استفاده از غلظت‌های زیادتر باعث کاهش pH محیط خاک می‌شود، که این مسئله سبب انحلال کربنات و منجر به کاهش ظرفیت بافرینگ خاک می‌شود.

پژوهشگران 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 آزادسازی بیش از ۹۰٪ سرب نگهداشته شده توسط پولک‌های رسی



شکل ۹. تغییرات pH و EC نسبت به غلظت اعمال شده‌ی مواد شدت بخشی برای کائولینیت حاوی ۲٪ کربنات.

معادله $\frac{EDTA}{Pb} \geq 1$ را توصیه کرده‌اند.^[۲۹، ۳۰] لیکن نتایج آزمایش‌های انجام‌شده حاکی از آن است که با توجه به روش بهسازی استفاده‌شده و در نظر گرفتن مکانیسم‌های تأثیرگذار در آن می‌توان با اتخاذ تمهیداتی نظیر شستشوی چندمرحله‌ای از غلظت‌های کمتر نیز استفاده کرد.

۴. نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر را می‌توان به این شرح خلاصه کرد:

(۱) براساس نتایج پژوهش حاضر، 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 پایه‌ی تئوری مبانی پایه (پتانسیل سطحی رس، گروه‌های عاملی فعال، فازهای نگهداشت ذرات رسی، و بررسی تأثیر فرآیند شستشوی چندمرحله‌ای خاک) به الگوی شدت‌بخشی مناسب دست یافت.

(۲) در حالت استفاده از غلظت کم مواد شدت‌بخشی، بازده و جذب آلاینده در حالت استفاده از اسیدستیک و اسیدهیدروکلریک 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 تبدیلی، 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، اهمیت ویژه‌ای دارد.

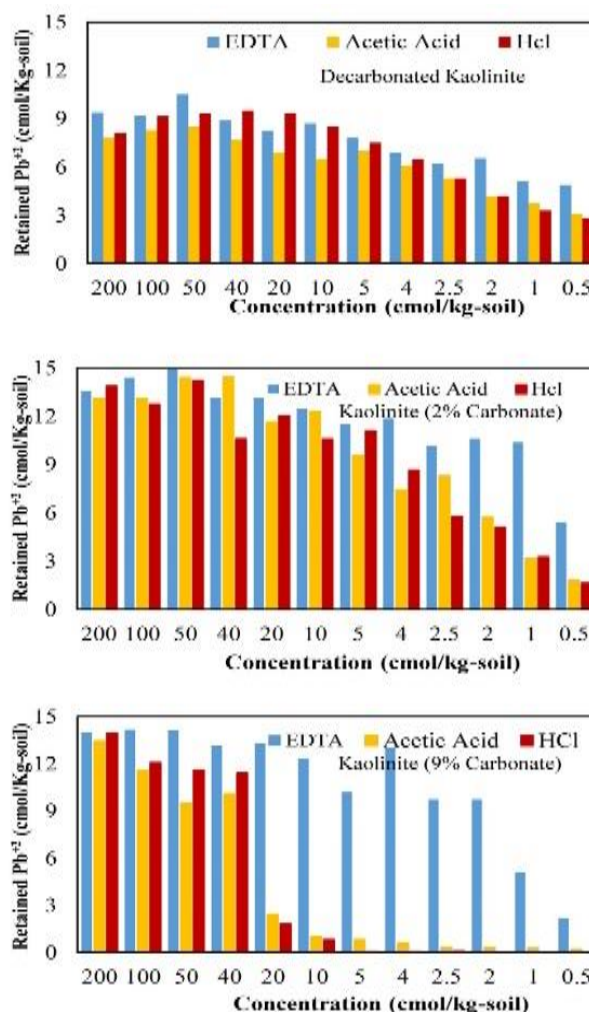
(۳) با افزایش غلظت سرب نیترات، باند کربوکسیل مرتبط با گروه عاملی CO_3^{2-} در عدد موجی ۱۳۸۳ به صورت کاملاً محسوس نسبت به دیگر گروه‌های عاملی فعال شده است

(۴) استفاده از ماده‌ی شدت‌بخشی EDTA سبب کاهش پتانسیل زتای کائولینیت می‌شود. این رفتار نشانگر حفظ حالت پراکنده‌ی کائولینیت حتی در محیط‌های اسیدی است. الگوی رفتاری ذکرشده در روش شستشوی شیمیایی باعث حفظ ساختار پراکنده و افزایش سطح تماس پولک‌های رسی با ماده‌ی شدت‌بخشی می‌شود. با افزایش سطح قابل اندرکنش رس با الکترولیت، شرایط مناسب‌تری برای افزایش نرخ و جذب فراهم می‌شود.

(۵) براساس نتایج پژوهش حاضر، استفاده از ماده‌ی شدت‌بخشی EDTA سبب می‌شود که مقدار بسیار زیادی از یون سرب نگهداشته‌شده در قالب فاز کربناتی به فاز تبدیلی منتقل و امکان خروج آن از خاک تسهیل شود.

(۶) براساس نتایج شستشوی چندمرحله‌ای، EDTA در همه‌ی نمونه‌های دارای درصدهای مختلف کربنات، حتی در غلظت‌های کم EDTA، راندمان بسیار مناسبی در رفع آلاینده از کائولینیت داشته است. این قابلیت مناسب با نتایج آزمایش‌های FTIR، پتانسیل زتا، و نقش EDTA در فازهای نگهدارنده‌ی آلاینده انطباق بسیار مناسبی دارد.

(۷) براساس نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتوی ایکس نشان داده شد که عملکرد رس کائولینیت با کاهش pH محیط و افزایش غلظت آلاینده، دچار اختلال نمی‌شود و با و جذب آلاینده به حالت اولیه‌ی خود باز می‌گردد.



شکل ۱۰. آزمایش و جذب نمونه‌های کائولینیت با ۰.۲، ۰.۹ و درصد کربنات و حاوی آلاینده‌ی سرب تحت مواد شدت‌بخشی مختلف طی ۹ مرحله شستشو.

حالت استفاده از ۱۰ (cmol / kg – soil) EDTA برای نمونه‌های حاوی ۲٪ کربنات، مقدار و جذب در پایان سری‌های 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 (cmol / kg – soil) EDTA در سری‌های اول و نهم شستشو به مقدار ۲/۷ و ۱۰/۶۲ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک رسیده است.

از جمله نکات قابل تأمل نیز می‌توان به قابلیت قابل توجه EDTA در و جذب یون سرب در غلظت‌های کم EDTA و حتی در درصدهای زیاد کربنات و چندین برابری بازدهی آن در مقایسه با اسید اشاره کرد. به‌طورمثال، برای نمونه‌های حاوی ۲٪ کربنات، مقدار و جذب پس از ۹ سری آبشویی در غلظت ۱ (cmol / kg – soil) برابر ۱۰/۴۶ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک شده است؛ در حالی که مقدار و جذب سرب برای اسیدهیدروکلریک و اسیداستیک در غلظت مذکور به ترتیب ۳/۱۵ و ۳/۲ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک بوده است؛ که نشانگر بازدهی بسیار بیشتر EDTA نسبت به اسیدهای استفاده‌شده است.

اگرچه برخی از پژوهشگران، دامنه‌ی مناسب غلظت EDTA را به صورت تابعی نسبت به غلظت یون سرب عنوان کرده و احراز شرط انتخاب غلظت براساس

References- منابع

- Huang, J., Xiao, X. and Chen, B., 2024. Insight into the electrochemical process of EDTA-assisted soil washing effluent under alternating current. *Journal of Hazardous Materials*, 470, p.134115. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134115>
- Ouhadi, V.R., Fakhimjoo, M.S., and Omid Naeini, S.T., 2017. The comparison of plastic and permeability behavior of bentonite in the presence of organic and heavy metal contaminants. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 46(85), pp.25-36.
- Wu, W., Chen, L., Zhang, W. and Mei, D., 2024. Comparison of heavy metal contaminants removal using EDTA and Cyanex 302 as chelating agents for supercritical CO₂-based soil remediation. *Chemical Engineering Research and Design*, 206, pp.130-138. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.04.046>.
- Wang, Y., Rui, D., Nie, W., Kim, M., Hu, D., Zhang, J. and Liu, J., 2023. Remediation of Pb-and, Cd-contaminated soil through magnetic-modified eluent synergetic freeze-thaw and washing. *Cold Regions Science and Technology*, 216, p.104000. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2023.104000>
- Xu, L., Dai, H., Wei, S., Skuza, L. and Shi, J., 2024. 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.142047. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142047>
- Ni, S., Rahman, S., Kasai, S., Yoshioka, S., Wong, K.H., Mashio, A.S. and Hasegawa, H., 2023. Remediation of lead-contaminated shooting range soil: biodegradable chelator-assisted washing and subsequent post-treatment using FeCl₃ and CaO. *Environmental Technology & Innovation*, 31, p.103172. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103172>.
- Ouhadi V.R., Hamidi, S., and Amiri., M., 2016. Impact of heavy metal contaminants on coefficient of variations of compression index, expansion index and permeability coefficient of bentonite from micro-structural point of view, *Journal of Civil and Environmental Engineering* 45 (81), pp.7-17.
- Wen, D., Fu, R. and Li, Q., 2021. Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: a review. *Journal of hazardous materials*, 401, p.123345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123345>
- Cui, H., Wang, Y., Lin, Z., Lv, H. and Cui, C., 2024. 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.149994. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149994>
- Wen, R., Yang, X., He, S., Wu, J., Ge, H., Chi, Z., Shi, Y., Wang, S., Gerson, A.R. and Pi, K., 2023. Enhanced washing of cadmium and lead from polluted river sediment using horizontal electroosmosis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), p.109157. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109157>
- Zheng, X., Li, Q., Wang, Z. and Chen, M., 2024. Remediation of heavy metals contaminated soil by enhanced electrokinetic technology: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, p.105773. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105773>
- Ouhadi V.R., and Amiri, M., 2014. Interaction of nano-clays and Cu contaminant in geo-environmental projects, *Journal of Environmental Science and Technology*, 16 (160), pp.75-87.
- Lee, S., Lee, J. and Ault, J.T., 2023. The role of variable zeta potential on diffusiophoretic and diffusioosmotic transport. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 659, p.130775. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130775>
- Ouhadi, V.R., Bayesteh, H., and Pasdarpour M., 2012. Analysis of dispersivity behavior of clay minerals by fuzzy computational system and experimental methods. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33(3), pp. 420-428.
- Yong, R.N., Ouhadi, V.R., Mohamed, A.M.O., 1996, Physicochemical evaluation of failure of stabilized marl soil, Proceedings of the 49th Canadian geotechnical conference frontiers in geotechnology, 2, pp. 769-776.
- 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), pp.11-22.
- Wang, Q., Li, Y., Liu, Y., Ren, J., Zhang, Y., Qu, G. and Wang, T., 2021. 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.128119. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128119>
- Yong, RN, Ouhadi, VR., 1997, Reaction factors impacting on instability of bases on natural and lime-stabilized marls, Special Lecture, Keynote Paper,

- International Conference on Foundation Failures, Singapore, 135, pp. 87-97
19. Yang, L., You, N. and Ding, B., 2023. Functionalized Cellulose with EDTA-like Chelating Groups for Removal of Heavy Metals. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3056356/v1>
20. ASTM International, 2017. *Annual book of ASTM standards*. ASTM international.
21. Ouhadi, V., 2017. Development and validation of the modified barium chloride method for CEC measurement and determination of accurate exchangeable calcium cation concentration in carbonated clayey soils. *Modares Civil Engineering Journal*, 17(3), pp.21-34. mcej.modares.ac.ir/article-16-7427-en.html.
22. Ouhadi V.R., Goodarzi A.R., 2003. Pore Fluid Characteristics Effect on Dispersivity Behaviour of Bentonite from Macro and Micro Structure Aspects, 2nd International Symposium on Contaminated Sediments, Quebec City, Canada; pp. 200-206.
23. Ouhadi, V.R., and Yong, R.N., 2002. 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*, 10(1), pp.87-97.
24. Geoenvironmental Engineering Manual of McGill University. 1997. Geoenvironmental Research Centre.
25. Kovács, A., Nemcsok, D.S. and Kocsis, T., 2010. Bonding interactions in EDTA complexes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 950(1-3), pp.93-97. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.03.036>.
26. Heil, D.M., Samani, Z., Hanson, A.T. and Rudd, B., 1999. Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, 113, pp.77-95. <https://doi.org/10.1023/A:1005032504487>
27. Theodoratos, P., Papassiopi, N., Georgoudis, T. and Kontopoulos, A., 2000. Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt. *Water, Air, and Soil Pollution*, 122, pp.351-368. <https://doi.org/10.1023/A:1005295119231>
28. Lo, I.M. and Yang, X.Y., 1999. EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 109, pp.219-236. <https://doi.org/10.1023/A:1005000520321>
29. Finžgar, N. and Leštan, D., 2007. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. *Chemosphere*, 66(5), pp.824-832. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.029>
30. Kedziorek, M.A., Dupuy, A., Bourg, A.C. and Compère, F., 1998. 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 and Technology*, 32(11), pp.1609-1614. <https://doi.org/10.1021/es970708m>