

تأثیر غلظت‌های مختلف سرب بر زمان گیرش و پایداری مصالح PRB

زینب میرزازده^۱ و وحید رضا اوحدی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری ژئوتکنیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

۲- استاد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تهران

پست الکترونیکی نویسندگان:

۱- z.mirzazadeh@eng.basu.ac.ir

۲- vahidouhadi@basu.ac.ir vahidouhadi@yahoo.ca

چکیده:

فناوری موانع نفوذپذیر واکنش‌زا (PRB) راهکاری مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از آب‌های زیرزمینی است، با توجه به ظرفیت بافرینگ کم ژئولیت، استفاده از سیمان می‌تواند در افزایش بازدهی PRB نقش مؤثری داشته باشد. اما در صورت استفاده از سیمان، مشکلاتی مانند گیرش سیمان وجود دارد. در این پژوهش تأثیر درصدهای کم سیمان (۰-۲۰٪ وزنی) بر ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه و تأثیر سرب بر زمان گیرش مورد مطالعه قرار گرفته است. نمونه‌ها در معرض غلظت‌های مختلف نیترات سرب قرار گرفتند و زمان گیرش با پنترومتر اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داده است که در درصدهای کم سیمان (۲ و ۳٪) گیرش اتفاق نمی‌افتد و حضور سرب، زمان گیرش را افزایش می‌دهد. ظرفیت نگهداری سرب توسط ژئولیت ۴۸/۲۹ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک بوده است و ساختار آن در برابر سرب و سیمان پایدار مانده است. ترکیب ژئولیت با ۳٪ سیمان عملکرد بافرینگ بسیار مناسب‌تری نسبت به ژئولیت داشته و به عنوان گزینه‌ای مناسب برای کاربرد در PRB پیشنهاد می‌شود.

واژگان کلیدی: ژئولیت، سیمان، PRB، گیرش، ظرفیت بافرینگ.

* وحید رضا اوحدی، استاد دانشکده مهندسی عمران - دانشگاه بوعلی سینا و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، دانشگاه تهران
ایمیل: vahidouhadi@basu.ac.ir vahidouhadi@yahoo.ca (نویسنده مسئول مقاله)

Effect of Different Lead Concentrations on the Setting Time and Stability of the PRB Materials

Z. Mirzazadeh ¹ and V.R. Ouhadi^{2*}

¹ Ph.D. Student in Geotechnical Engineering, Department of Civil Engineering, Bu-Ali Sina University

² Professor, Department of Civil Engineering, Bu-Ali Sina University, and Adjunct Professor, School of Civil Engineering, University of Tehran

1- z.mirzazadeh@eng.bas.u.ac.ir

2- vahidouhadi@yahoo.ca

Abstract:

Groundwater contamination by heavy metals, particularly lead (Pb), is a major environmental and public health concern. Among the promising remediation techniques, Permeable Reactive Barriers (PRBs) have been widely applied for the in-situ removal of contaminants. However, limitations such as the undesirable cement setting behavior and the relatively low buffering capacity of natural zeolite restrict their broader application. This study investigates the feasibility of using a zeolite–cement–sand mixture with low cement as a PRB material for the removal of Pb from groundwater, with a specific focus on the effects of lead concentration on cement setting time and the long-term stability of the mixture. Experimental tests were conducted by exposing zeolite–cement–sand mixtures to different concentrations of lead nitrate (5–100 cmol/kg-soil). The setting time of the cement was measured using a penetrometer, while lead retention capacity was quantified. Mineralogical changes were examined through X-ray diffraction (XRD) analysis to evaluate the stability of zeolite in the presence of lead ions. The results demonstrated that the natural zeolite used in this study exhibited a maximum Pb retention capacity of 48.29 cmol/kg-soil, confirming its potential as an effective adsorbent in PRB systems. At very low cement contents (2–3 wt.% of zeolite), no cement setting was observed, whereas higher cement proportions initiated the setting process. The presence of Pb ions significantly delayed cement setting at all cement levels, with the delay being more pronounced at higher Pb concentrations. This phenomenon was attributed to the precipitation of Pb ions as lead hydroxide, which inhibited the progress of cement hydration reactions. XRD results confirmed that the crystalline structure of zeolite remained unchanged after exposure to Pb-bearing solutions, indicating its structural stability and resistance to dissolution—an essential factor for the long-term reliability of PRBs. Moreover, the inclusion of 3 wt.% cement improved the buffering capacity of the zeolite–cement–sand mixture. Samples containing 3% cement exhibited a buffering performance superior to that of smectite up to Pb concentrations of 80 cmol/kg-soil, highlighting their stronger resistance to acidification in contaminated environments.

Based on these findings, the zeolite–sand mixture with 3 wt.% cement is proposed as an optimal PRB material. It combines high Pb retention capacity and improved buffering ability while avoiding undesirable cement setting, thereby maintaining the permeability essential for PRB performance. Overall, this research confirms that the zeolite–cement–sand mixture with low cement content, particularly 3 wt.%, can serve as a sustainable, reactive, and permeable material for the remediation of Pb-contaminated groundwater.

Keywords: Zeolite; Cement; PRB; Buffering Capacity.

۱- مقدمه و تاریخچه تحقیقات

توسعه صنعتی، مصرف سوخت‌های فسیلی، معدن کاری، ذوب فلزات، استفاده از آفت‌کش‌ها و ضایعات جامد شهری در دهه‌های گذشته موجب افزایش انباشت فلزات سنگین در خاک شده است [۱] و [۲]. این فلزات سنگین سمی با غلظت‌های زیاد نه تنها خدمات اکوسیستم طبیعی محیط‌زیست انسان را مختل می‌کنند، بلکه در نهایت از طریق زنجیره غذایی، سلامت انسان را به خطر می‌اندازند [۳]. فلزات سنگین به دلیل هوازُدگی مواد معدنی به‌طور گسترده در اکوسیستم‌ها توزیع شده‌اند [۴] و [۵]. تغییرات ناگهانی در شرایط زمین‌شناسی و فعالیت‌های انسانی می‌توانند باعث تجمع این آلاینده‌ها در آب‌زیرزمینی شوند [۶]. آلاینده‌ها، تجمع زیستی و سمیت زیستی فلزات سنگین در آب زیرزمینی می‌تواند به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم محیط‌زیست و انسان‌ها را تهدید کند [۷]. در بسیاری از نقاط جهان، آب‌های زیرزمینی با ارزش‌ترین منابع طبیعی و منبع اصلی برای مصارف متعدد از جمله شرب، آبیاری و صنعت است. متأسفانه، بیش از ۲.۲ میلیارد نفر در سراسر جهان به آب آشامیدنی سالم دسترسی ندارند و میلیون‌ها نفر سالانه از بیماری‌های ناشی از آب رنج می‌برند، که نشان‌دهنده اهمیت موضوع، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه است [۸]. آلودگی آب‌های زیرزمینی منجر به کاهش میزان قابلیت بهره‌برداری آب‌شیرین و در نتیجه مشکلات کمبود آب می‌شود [۹] و [۱۰]. حفاظت از آب‌های زیرزمینی در برابر منابع مختلف آلودگی ضروری تلقی می‌شود، به‌ویژه زمانی که آب‌های زیرزمینی برای مصرف انسان در نظر گرفته شده است [۱۱]. برای غلبه بر این مشکلات، فناوری‌هایی برای رفع آلودگی آب‌های زیرزمینی توسعه داده شده‌اند [۱۲] و [۱۳]. طیف گسترده‌ای از تکنیک‌های خارج از محل و درجا برای اصلاح آب‌های زیرزمینی توسعه یافته است. در این میان، فناوری پمپ و تصفیه^۲ (P & T) در محل، رایج‌ترین فناوری اصلاحی بوده، اما پس از یک دوره عملیاتی طولانی، پرهزینه و ناکارآمد بوده است [۱۴]. موانع واکنش‌پذیر نفوذپذیر (PRBs) به سرعت در دهه گذشته توسعه یافته‌اند و یکی از امیدوارکننده‌ترین

فن‌آوری‌های اصلاح در محل به‌دلیل هزینه کم و گستردگی مناسب برای تثبیت کارآمد آلاینده‌های متعدد هستند. موانعی که با مواد واکنش‌پذیر مختلف مانند جاذب‌ها و عوامل کاهنده پر شده‌اند، در سراسر مسیر جریان توده‌های آلاینده ساخته می‌شوند تا آلاینده‌های مختلف را رهگیری و جذب کنند. PRBs در مکان‌های آلوده باید آلاینده‌ها را بی‌حرکت کنند، اما اجازه می‌دهند آب‌های زیرزمینی از آن عبور کنند. بنابراین، برای انتخاب محیط‌های واکنش‌دهنده در PRBs باید توانایی بی‌حرکتی و همچنین نفوذپذیری را در نظر گرفت. ظرفیت جذب زیاد، ساختار منافذ متنوع، پایداری شیمیایی و عدم آلودگی ثانویه، جاذب‌ها را به عنوان مواد واکنش‌پذیر در PRBs مناسب می‌کند [۱۵]. موانع واکنش‌پذیر نفوذپذیر می‌توانند در زیر زمین قرار گیرند، که این امر موجب حداقل اختلال در محیط‌زیست در طول فرآیند اصلاح و عدم تخریب سطح زمین می‌شود [۱۶]. اندازه ذرات، تخلخل، سطح ویژه، هدایت هیدرولیکی و قابلیت عبورپذیری محیط از عوامل مهم و تأثیرگذار بر ظرفیت جذب آلاینده‌ها هستند [۱۷]. ذرات کوچک‌تر و سطح ویژه بزرگ‌تر منجر به ظرفیت جذب قوی‌تر برای آلاینده‌ها می‌شوند، زیرا تعداد سایت‌های فعال سطحی را افزایش داده و کارایی تماس بین آلاینده‌ها و مواد را بهبود می‌بخشند [۱۸]. با این حال، ذرات بسیار کوچک می‌توانند نفوذپذیری PRB را کاهش دهند که منجر به سرریز شدن جریان‌های آلودگی یا گرفتگی PRB و آبخوان‌های اطراف می‌شود. از طرف دیگر، ذرات بزرگ‌تر، زمان نگهداری هیدرولیکی کم‌تری دارند و احتمال دستیابی به نتایج اصلاح مطلوب کاهش می‌یابد [۱۷]. زئولیت‌های طبیعی به عنوان یک ماده معدنی، به دلیل ارزان بودن به عنوان PRB برای رفع آلودگی از آب‌های زیرزمینی استفاده می‌شوند [۱۹]. زئولیت‌ها یکی از رایج‌ترین جاذب‌هایی هستند که برای جذب آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند و توانایی جذب و گزینش‌پذیری آن‌ها تا حد زیادی به ساختار خاص و ویژگی‌های سطح، ساختار متخلخل، آب‌دوستی و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بستگی دارد. بیش‌تر زئولیت‌ها، مانند کلینوپتیلولیت، آب‌دوست هستند و به‌طور طبیعی با کاتیون‌ها مانند

^۲ Pump & Treat

یون‌های فلزی پیوند خوبی دارند، اما به‌ندرت می‌توانند مولکول‌های آلی را جذب کنند [۳]. ژئولیت طبیعی یک پوزولان طبیعی و نوعی ماده معدنی سیلیکات-آلومینات آب‌دار است که ساختار کریستالی آن می‌تواند به اسکلت آلومینوسیلیکات و تعداد زیادی حفره با کاتیون‌های قابل تعویض در اسکلت تقسیم شود [۲۰]، و برخلاف خاک رس که معمولاً به‌صورت لایه‌ای جهت‌گیری دارد، یک جسم جامد کریستالی مقاوم و سه‌بعدی است. ساختار سه‌بعدی ژئولیت، مشابه یک ساختار لانه‌زنبوری است که از کانال‌های منفذی با اندازه تقریباً یکسان تشکیل شده است. از این‌رو، آب می‌تواند به راحتی از منافذ عبور کند بدون اینکه استواری ساختار آن مختل شود. علاوه بر این، ساختار متخلخل ژئولیت شرایطی را فراهم می‌آورد تا ژئولیت بتواند به‌عنوان میزبان برای یون‌های مثبت مختلف با اندازه مناسب مانند یک غربال عمل نماید [۲۱].

از سوی دیگر، فناوری تثبیت/جامدسازی (S/S) به‌طور گسترده‌ای در اصلاح خاک توسعه یافته و در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۲] تا [۲۴]. در تثبیت، آلاینده‌ها به فرم‌های کم‌حل‌شونده/سمی و کم‌تر متحرک تبدیل می‌شوند و جامدسازی می‌تواند خاک را به یک توده یکپارچه تبدیل کند که شامل برهم‌کنش شیمیایی و اتصال مکانیکی برای محصور کردن آلاینده‌های خطرناک است که افزایش غلظت شستشوی یون‌های فلزات سنگین را محدود می‌کند [۲۵]. به دلیل خواص قلیایی و استحکام سیمان، از سیمان پرتلند معمولی (OPC) به‌طور سنتی به‌عنوان رایج‌ترین ماده در تثبیت/جامدسازی (S/S) و به‌طور گسترده‌ای برای غیر فعال‌سازی فلزات سنگین استفاده شده است [۳]. واکنش‌های شیمیایی بین سیمان و آب به‌نام هیدراتاسیون شناخته می‌شوند که در هنگام وقوع، اجزای سیمان نقش خود را ایفا کرده و ویژگی‌های مطلوب مخلوط را با تولید ژل C-S-H (هیدرات کلسیم سیلیکات) و C-A-H (هیدرات کلسیم آلومینات) ایجاد می‌کنند [۲۶]. ژل C-S-H حاصل از واکنش تری‌کلسیم‌سیلیکات و دی‌کلسیم‌سیلیکات با آب، مسئول افزایش مقاومت میان مدت و درازمدت مخلوط است [۲۷]. هیدراتاسیون OPC به مراحل مختلفی از جمله مرحله اولیه واکنش سریع، دوره القایی، دوره شتاب و دوره

کاهش سرعت تقسیم می‌شود که هر کدام ویژگی‌های خاصی دارند [۳] و [۲۸]. محققین نشان داده‌اند که افزودن سیمان پرتلند معمولی (OPC) ظرفیت جذب محصولات خاکی را برای آلاینده‌های سرب افزایش داده است [۲۸]. ماده پوزولانی (مانند SiO_2 و Al_2O_3 فعال) در پودر ژئولیت طبیعی می‌تواند با محصول هیدرات سیمان $Ca(OH)_2$ واکنش شیمیایی دهد و محصولات هیدراته‌ای مانند سیلیکات کلسیم هیدراته، آلومینات کلسیم هیدراته یا سولفوآلومینات کلسیم هیدراته تولید کند. اضافه کردن ژئولیت به سیمان باعث مصرف $Ca(OH)_2$ تشکیل شده در طول هیدراتاسیون سیمان و افزایش تشکیل محصولات هیدراته سیمان می‌شود. با تماس مخلوط سیمان و آب با ژئولیت، ممکن است بخشی از شبکه آلومینوسیلیکات ژئولیت تحت حمله OH^- در محلول با pH زیاد تجزیه شود. گونه‌های پلیمریزاسیون شده، مانند $[SiO(OH)_3]^-$ و $[Al(OH)_4]^-$ ، وارد محلول شده و با Ca^{2+} واکنش داده و سیلیکات کلسیم هیدراته و ترکیبات آلومینات کلسیم را تشکیل می‌دهند [۲۵]. با این وجود، یون‌های فلزات سنگین نیز می‌توانند بر واکنش هیدراتاسیون و غلظت تراوش و استحکام محصولات خاک تأثیر بگذارند. به‌عنوان مثال، محققین نشان داده‌اند که هنگامی که Ni^{2+} و Cu^{2+} در خاک آلوده وجود داشته باشند، آن‌ها با پرتلندیت (CH) واکنش می‌دهند و ترکیبات آمورف یا نامحلولی مانند $CuNi_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ و $Cu(OH)_2$ تشکیل می‌دهند که رسوبات تولید شده، مواد واکنش‌دهنده را کپسوله کرده و فرآیند هیدراتاسیون را مختل کرده و در رشد استحکام محصولات خاک تأخیر ایجاد می‌کنند [۲۸]. همچنین، واکنش بین فلزات سنگین و CH باعث کاهش قلیائیت محصولات خاک می‌شود که با مصرف یون‌های OH^- و رسوب بخشی از یون‌های فلز سنگین همراه است [۲۹]. یون‌های فلزات سنگین همچنین می‌توانند از طریق واکنش شیمیایی جایگزینی، بر یکپارچگی محصولات خاک تأثیر بگذارند. تحقیقات نشان داده است که در مورد خاک آلوده به کروم (Cr)، یون‌های Si^{4+} و Ca^{2+} در ترکیبات CSH ، یون‌های Al^{3+} در CAH و یون‌های Al^{3+} در Aft که عناصر اصلی در ساختار میکروسکوپی محصولات خاک هستند، می‌توانند با یون‌های فلزات سنگین Cr^{3+} جایگزین شوند که منجر به تضعیف ساختار کامل

محصولات خاک می‌شود [۳۰]. با این حال، یون‌های فلزات سنگین همیشه بر مقاومت فشاری تک‌محوری (UCS) تأثیر منفی ندارند. لیو و همکاران (۲۰۱۸) بیان کردند که UCS در محصولات خاک جامدسازی شده در غلظت کم یون‌های فلزات سنگین افزایش یافته و در غلظت زیاد کاهش می‌یابد [۳۱]. از منظر تأثیر حضور فلز سنگین بر گیرش سیمان، با توجه به تأثیر رسوب فلز سنگین بر تأخیر در هیدراتاسیون سیمان، زمان گیرش اسمکتیت آلوده افزایش می‌یابد. آستانه مورد نیاز برای گیرش سیمان در فرآیند تثبیت و جامدسازی اسمکتیت آلوده تابعی از غلظت فلز سنگین است [۳۲]. با افزایش مقدار سرب، زمان گیرش افزایش می‌یابد که به علت رسوب بیش‌تر یون‌های سرب روی اجزای سیمان است. افزودن سرب، سرعت هیدراتاسیون سیمان را کاهش می‌دهد و مانع هیدراتاسیون کامل سیمان می‌شود. در بین فلزات سنگین، مشخص شده‌است که سرب زمان گیرش اولیه و نهایی سیمان را افزایش می‌دهد، که به واکنش اولیه با یون‌های هیدروکسید آهن آزاد و تشکیل هیدروکسید سرب در مرحله اولیه نسبت داده شده است [۳۳]. یون Pb^{2+} با یون OH^- ترکیب می‌شود و رسوب هیدروکسید سرب آمورف ایجاد می‌کند که مانع هیدراتاسیون بیشتر سیمان و کاهش مقاومت فشاری می‌شود [۳۳]. با این وجود، تعیین تأثیر کمی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین بر گیرش سیمان نیازمند تحقیقات جامع‌تری است. در مجموع، از یک‌سو، سیمان به دلیل ایجاد شرایط مناسب برای رسوب آلاینده و نیز به علت ظرفیت بافرینگ مطلوب، مصالح موثری برای ممانعت از انتقال آلاینده‌های فلز سنگین تلقی می‌شود. از سوی دیگر، به نظر می‌رسد تأثیر حضور یون‌های فلز سنگین در تأخیر و توقف فرایند جامدسازی سیمان می‌تواند به عنوان فرایندی موثر در ثبات ساختار فیزیکی ترکیب زئولیت-سیمان و به منظور کاربرد در PRB مورد استفاده قرار گیرد. در این صورت محدودیت اصلی زئولیت از آن جهت که به تنهایی نمی‌تواند در PRB مورد استفاده قرار گیرد با استفاده از مقادیر کم سیمان، اصلاح و بهبود خواهد یافت.

مرور تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که اگرچه در زمینه استفاده از زئولیت به جای سیمان، با هدف کاهش مصرف سیمان و بهبود خواص مقاومتی و نفوذپذیری سیمان مطالعات وسیعی صورت گرفته است [۳۴] و [۳۵]، ولی در زمینه استفاده توأم از زئولیت به عنوان جاذب آلاینده و استفاده از درصد‌های کم سیمان به منظور افزایش ظرفیت

بافرینگ زئولیت، و بررسی تأثیر فلزات سنگین بر تأخیر در گیرش ترکیب زئولیت-سیمان-ماسه، مطالعات بسیار محدودی انجام شده است. به همین منظور، هدف اصلی این پژوهش به استفاده از خواص ویژه زئولیت و سیمان برای ارائه ترکیبی نوین و کارآمد به عنوان مصالح PRB معطوف شده‌است. با افزایش مقدار سیمان، ظرفیت بافری و نگهداشت آلاینده در مخلوط افزایش می‌یابد. با این حال، در کاربرد این مخلوط به عنوان دیواره واکنش‌پذیر نفوذپذیر، مقدار سیمان باید به گونه‌ای انتخاب شود که ضمن تأمین ظرفیت بافری و نگهداشت مناسب، موجب گیرش مخلوط و انسداد منافذ آن نشود؛ زیرا حفظ نفوذپذیری و امکان عبور الکترولیت حاوی آلاینده از الزامات اصلی عملکرد PRB است. از این رو، هدف آزمایش‌های گیرش در این پژوهش، ارزیابی مقاومت مکانیکی نبوده، بلکه تعیین مقدار مناسب سیمان برای ایجاد تعادل میان افزایش ظرفیت بافری و حفظ فضای متخلخل مخلوط بوده‌است. به این منظور، فرایند اندرکنش زئولیت و آلاینده فلز سنگین سرب و تعیین زمان گیرش سیمان در ترکیب زئولیت-سیمان-ماسه در حضور آب مقطر و آلاینده‌های فلز سنگین سرب و در راستای شبیه‌سازی استفاده در PRB مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفته است. در واقع علت استفاده از ترکیبات سرب و زئولیت و ماسه در آزمایش‌های این تحقیق، امکان مدل نمودن آزمایشگاهی رفتار ترکیب زئولیت، سیمان و ماسه بعد از ورود آلاینده فلز سنگین سرب به نمونه خاک قرار داده شده در PRB است. در عملکرد متداول PRB، ترکیب زئولیت، سیمان و ماسه در معرض آلاینده فلز سنگین قرار می‌گیرد و نقش PRB، نگهداری این آلاینده و ممانعت از انتقال آن به آب زیرزمینی به سمت دیگر PRB است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

زئولیت مورد استفاده در این پژوهش از معدن کلوان در استان سمنان تهیه شده‌است. جدول ۱ برخی مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه زئولیت که براساس استاندارد ASTM (۲۰۱۷) تعیین شده‌است را نشان می‌دهد [۳۶]. حد روانی بخش عبوری از الک شماره ۴۰ زئولیت با روش کاساگراند به برابر ۴۶ درصد تعیین شد. با این حال، نمونه در هیچ‌یک از رطوبت‌های آزمایش شده قابلیت فیلته شدن تا قطر استاندارد را نشان

۲-۲- نحوه آماده سازی نمونه‌ها

برای مطالعات آزمایشگاهی این تحقیق، از ترکیبات زئولیت-سیمان-ماسه به ازای درصدهای مختلف سیمان و غلظت‌های مختلف آلایند نیترات سرب استفاده شده‌است. به‌منظور تهیه مخلوط همگن زئولیت-سیمان-ماسه، ابتدا زئولیت و سیمان که دانه‌بندی ریزتری نسبت به ماسه دارند، کاملاً مخلوط و همگن شده و سپس، ترکیب به‌دست‌آمده با ماسه مخلوط شده‌است. برای تهیه ملات، از آب مقطر و آلایند نیترات سرب با غلظت‌های موردنظر استفاده شده‌است. نمونه‌های مخلوط زئولیت-سیمان-ماسه با درصد رطوبت مطابق با آب‌نرمال نمونه‌ها مخلوط شده و در قالب‌های گیرش قرار داده شده‌اند. در جداره قالب‌های متداول در آزمایش گیرش، هیچگونه سوراخی تعبیه نشده‌است. از سوی دیگر، در آزمایش‌های این تحقیق، مدل نمودن تأثیر اندرکنش نمونه موجود در قالب گیرش و سیال حفره‌ای بر تغییرات زمان گیرش نمونه مد نظر بوده‌است. بر این اساس از آنجا که در پروژه‌های اجرایی، مصالح PRB در معرض آب زیرزمینی آلوده قرار می‌گیرند، به منظور شبیه‌سازی شرایط PRB، در جداره قالب مربوط به آزمایش‌های گیرش سوراخ‌هایی تعبیه شده‌است. به این ترتیب در طول مدت زمان لازم برای نگهداری قالب‌ها در الکترولیت حاوی آلایند فلز سنگین، برای نمونه‌های قرار داده شده در قالب گیرش، امکان اندرکنش مستمر با آلایند فلز سنگین فراهم شده که به نحوی ورود آب زیرزمینی حاوی آلایند فلز سنگین به داخل PRB را مدل می‌کند.

لازم به تأکید است که اگرچه چگالی خشک بر جرم ماده واکنش‌پذیر موجود در واحد حجم و در نتیجه بر ظرفیت حجمی نگهداشت آلایند مؤثر است، تعیین چگالی و نفوذپذیری بهینه مخلوط هدف اصلی پژوهش حاضر نبوده‌است. در کاربرد این مصالح به‌عنوان دیواره واکنش‌پذیر نفوذپذیر، مقدار سیمان و شرایط آماده‌سازی باید به‌گونه‌ای انتخاب شوند که ضمن تأمین مقدار کافی ماده واکنش‌پذیر، از گیرش، کاهش بیش از حد فضای خالی و اختلال در عبور محلول آلوده جلوگیری شود. از این‌رو، مقاله حاضر بر بررسی رفتار گیرش و تعیین مقدار سیمان مناسب برای جلوگیری از انسداد منافذ تمرکز دارد و ارزیابی کمی نفوذپذیری و ظرفیت نگهداشت آلایند خارج از محدوده این مقاله است.

نداد؛ بنابراین، مطابق ASTM D4318، حد خمیری و شاخص خمیری آن به‌صورت NP گزارش شدند. در اینجا، NP به معنی صفر بودن حد خمیری نیست، بلکه نشان‌دهنده غیرقابل تعیین بودن حد خمیری و فقدان دامنه رطوبتی با رفتار خمیری است [۳۶]. حد روانی نسبتاً بیشتر زئولیت می‌تواند با ساختار متخلخل و قابلیت جذب و نگهداری آب آن مرتبط باشد.

جدول ۱ برخی مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی زئولیت

Physical Properties of Zeolite	Quantity	Reference for Method of Measurement
pH	8.6	ASTM, D6276
Carbonate	6%	Hesse, 1971
Gs	2.45	ASTM, D854
Liquid Limit	46	ASTM, D4318
Plastic Limit	Non-PI	ASTM, D4318

سیمان مورد استفاده در این پژوهش، از نوع سیمان پرتلند تیپ دو، محصول شرکت سیمان هگمتان است. آنالیز شیمیایی آن طبق مشخصات فنی ارائه شده توسط شرکت مذکور، در جدول ۲ آورده شده‌است.

جدول ۲ مشخصات شیمیایی سیمان مصرفی (شرکت سیمان هگمتان ایران)

Major Elements	Quantity (%)
Al_2O_3	4.95
C_3S	48.90
C_2S	25.45
C_3A	6.56
C_4AF	11.62
SO_3	2.43

ماسه مورد استفاده در این پژوهش از شرکت تأمین ریخته‌گری فیروزکوه رد شده از الک شماره ۲۰ و مانده روی الک شماره ۳۰ تهیه شده‌است. همچنین، آلایند مورد استفاده در این پژوهش، نیترات سرب با فرمول شیمیایی $(Pb(NO_3)_2)$ تهیه شده از شرکت مرک (Merck) بوده‌است.

همچنین، جدایش موضعی عامل سیمانی از ذرات، و اختلال در یکنواختی پیوندهای بین ذره‌ای، در جریان آزمایش‌ها تنها در نمونه حاوی ۱ درصد سیمان مشاهده شد؛ درحالی‌که نمونه‌های دارای مقادیر بیشتر سیمان چنین رفتاری نشان ندادند.

۲-۳- شیوه انجام آزمایش‌ها

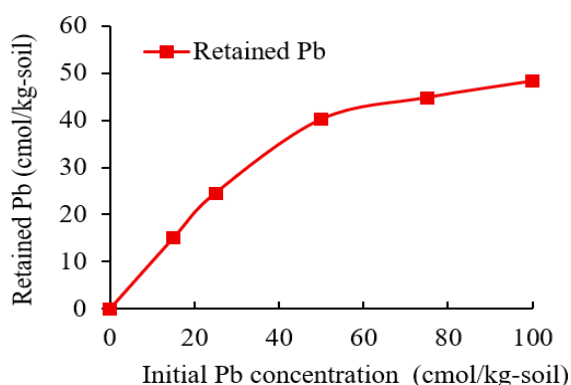
به منظور انجام آزمایش گیرش، ابتدا آب‌نرمال ترکیبات ژئولیت-سیمان-ماسه به دست آمده است. آب‌نرمال ملات سیمان، مقدار آب افزوده شده به سیمان است که موجب می‌شود سوزنی به قطر ۱۰ میلی‌متر طی مدت ۳۰ ثانیه به مقدار 1 ± 10 میلی‌متر در ملات سیمان مطابق استاندارد ASTM C187 (۲۰۱۷، ASTM) [۳۶] نفوذ کند. برای انجام آزمایش آب‌نرمال ملات حاوی ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه، ابتدا ژئولیت و سیمان به صورت خشک و دستی خوب با هم مخلوط شدند و سپس ترکیب حاصل با ماسه مخلوط شده و پس از افزودن آب مقطر، آزمایش آب‌نرمال انجام شده است.

یکی از روش‌های معمول برای اندازه‌گیری زمان گیرش سیمان، یکی از روش‌های معمول برای اندازه‌گیری زمان گیرش توسط سوزن ویکات مطابق با ASTM C191-08 است. طبق این استاندارد، زمان گیرش اولیه ویکات (Initial Setting)، مدت زمان سپری شده بین تماس اولیه سیمان و آب تا زمانی است که نفوذ سوزن به میزان ۲۵ میلی‌متر اندازه‌گیری شود. زمان گیرش نهایی ویکات (Final Setting)، مدت زمان سپری شده بین تماس اولیه سیمان و آب تا زمانی است که سوزن، دیگر اثری دایره‌ای کامل بر سطح خمیر باقی نگذارد. این استاندارد برای اندازه‌گیری زمان گیرش خمیر سیمان به کار می‌رود. از آنجا که در این پژوهش، ترکیبات ژئولیت، سیمان و ماسه استفاده شده است، آزمایشات اولیه نشان داد که با توجه به اندازه بزرگ دانه‌های ماسه در مقایسه با دانه‌های سیمان و ژئولیت و قطر کوچک (۱ میلی‌متر) سوزن ویکات، استفاده از استاندارد ASTM C191-08 برای تعیین زمان گیرش، پراکندگی قابل توجهی در نتایج آزمایشات سبب می‌شود. به همین منظور، برای بررسی و اندازه‌گیری زمان گیرش ترکیب به کار رفته، از آزمایش زمان گیرش مخلوط مصالح بتن با اندازه‌گیری مقاومت در برابر نفوذ (پنترومتر) مطابق با استاندارد ASTM C403/C403M-08 استفاده شده است. زمان گیرش اولیه با آزمایش پنترومتر با استفاده از سوزنی با ارتفاع ۲۵ میلی‌متر و سطح

مقطع ۱۶ میلی‌متر مربع انجام شده است. ارزیابی‌های اولیه نشان داد که نتایج این آزمایش با توجه به تفاوت اندازه دانه‌ها از پراکندگی قابل قبولی برخوردار است. از این رو، در این تحقیق از آزمایش پنترومتر برای اندازه‌گیری زمان گیرش ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه استفاده شده است. مطابق با استاندارد ASTM C403/C403M-08، زمان گیرش اولیه سیمان، زمانی است که سیمان شروع به سفت شدن و از دست دادن انعطاف‌پذیری خود می‌کند و زمان گیرش نهایی سیمان، هنگامی شروع می‌شود که مصالح موجود در قالب، پلاستیسیته خود را به طور کامل از دست داده و سخت می‌شود. زمان گیرش اولیه و نهایی، مطابق با آزمایش پنترومتر زمانی قابل تعیین است که میزان مقاومت نفوذ به ترتیب برابر با $3/5$ و $27/6$ مگاپاسکال باشد. زمان لازم برای نفوذ به عمق ۲۵ میلی‌متر باید ۱۰ ثانیه باشد. سپس نیروی مورد نیاز برای نفوذ به عمق ۲۵ میلی‌متر ثبت می‌شود. نفوذ و زمان اعمال (به عنوان زمان سپری شده پس از تماس اولیه سیمان و آب) اندازه‌گیری می‌شود. مقاومت نفوذ را با تقسیم نیروی ثبت شده بر ناحیه باربری سوزن محاسبه کرده و مقاومت نفوذ ثبت می‌شود. برای هر آزمون زمان گیرش، حداقل شش نفوذ با فواصل زمانی مشخص به گونه‌ای انجام می‌گردد که منحنی رضایت بخشی از مقاومت نفوذ در مقابل زمان سپری شده ارائه شود. برای تهیه ملات، به هر یک از ترکیبات ژئولیت-سیمان-ماسه همگن شده، آب مقطر و محلول با غلظت‌های مورد نظر نیترات سرب افزوده شده است. نسبت آب به ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه به مقدار آب‌نرمال (۲۳٪) بوده است. پس از اختلاط کامل مواد افزودنی و تهیه ملات، نمونه‌ها در قالب گیرش ریخته شده و سپس قالب را درون ظروف پلاستیکی قرار داده و در معرض آب مقطر یا محلول آلاینده‌های حاوی غلظت مشخص نیترات سرب قرار گرفته است. در نهایت، مقاومت نفوذ در برابر گیرش نمونه‌ها با پنترومتر در فواصل زمانی مختلف به دست آمده است. کلیه آزمایش‌های این پژوهش حداقل با ۳ بار تکرار اندازه‌گیری شده است تا از تکرارپذیری نتایج اطمینان حاصل شود.

برای مطالعه چگونگی تغییر شرایط ریزساختاری خاک در اندرکنش با آلاینده فلز سنگین، یک مجموعه آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) بر اساس روش مور و رینولدز بر روی نمونه ژئولیت و نمونه‌های ژئولیت حاوی نیترات سرب با غلظت‌های ۱۰ و ۵۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک و یک مجموعه آزمایش ظرفیت بافرینگ بر روی

فلز سنگین مورد مطالعه، مقادیر pH نمونه‌های زئولیت مورد مطالعه در حضور غلظت‌های مختلف فلز سنگین سرب در محدوده ۸/۳ تا ۴/۴ تغییر کرده است. این میزان قابلیت نگهداری آلاینده سرب ناشی از عملکرد توأم زئولیت و درصد کربنات موجود در آن است.



شکل ۱- قابلیت نگهداری فلز سنگین برای زئولیت در آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع

از آنجا که در مورد اندرکنش خاک‌های رسی و آلاینده‌های فلزسنگین تحقیقات وسیعی صورت گرفته، مقایسه فرایند اندرکنش زئولیت و آلاینده‌های فلز سنگین با اندرکنش خاک‌های رسی و آلاینده‌های فلزسنگین اهمیت دارد. در فرایند اندرکنش خاک و آلاینده‌های فلزسنگین، کانی‌های رسی دو نقش اساسی دارند. از یک سو قابلیت نگهداری آلاینده در کانی‌های رسی (ظرفیت نگهداری و ظرفیت بافرینگ) زمینه ممانعت از انتقال یون‌های فلز سنگین به لایه‌های زیرین را فراهم می‌کند و از سوی دیگر، خاک‌های رسی به دلیل داشتن ساختار کریستالی و اندازه‌های با ابعاد میکرون و نانو، سبب ممانعت فیزیکی از انتقال سریع الکترولیت به لایه‌های پایینی می‌شوند. در نتیجه، برای یون‌های فلز سنگین محلول در الکترولیت فرصت کافی برای اندرکنش با کانی‌های رسی، جذب و نگهداری توسط فازهای مختلف نگهداری آلاینده در خاک فراهم می‌شود. از این منظر حفظ ریزساختار خاک و پایداری ابعاد میکرونی خاک در فرایند اندرکنش با آلاینده‌های فلز سنگین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از سوی دیگر، شرایط pH اسیدی ناشی از حضور یون‌های فلز سنگین از دو منظر متفاوت بر ریزساختار کانی‌های رسی، تأثیر تعیین کننده می‌گذارد. در شرایط pH اسیدی ناشی از حضور آلاینده‌های

نمونه‌های سیمان، زئولیت، و زئولیت حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد سیمان انجام شده است [۶] و [۳۷]. در آزمایش‌های XRD، نمونه‌گیری به روش خشک کردن سوسپانسیون بر اسلاید شیشه‌ای و سپس انجام آزمایش اشعه ایکس انجام شد [۳۸]. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، به ۴ گرم از نمونه خاک زئولیت و یا زئولیت آلوده شده و خشک شده، مقدار ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده است. سپس این سوسپانسیون روی دستگاه تکان دهنده الکتریکی به منظور همگن شدن قرار گرفته است. در نهایت، مقداری از سوسپانسیون آماده‌شده، توسط میکروپیپت روی اسلایدهای شیشه‌ای با ابعاد ۱×۱ cm ریخته شده است. این سوسپانسیون‌ها بعد از خشک شدن بر روی اسلایدهای شیشه‌ای در دمای اتاق، توسط دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens-Diffractometer D8 Advance واقع در دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی‌سینا مورد آزمایش قرار گرفته‌اند.

همچنین، آزمایش ظرفیت بافرینگ طبق دستورالعمل یانگ و همکاران انجام شده است [۶] و [۲۲]. برای اندازه‌گیری ظرفیت بافرینگ از محلول اسید نیتریک تهیه شده از شرکت تجاری مرک (Merck) استفاده شده است. برای انجام این آزمایش، اسید نیتریک (HNO_3) با غلظت‌های مختلف آماده شده است. سپس به هر کدام از نمونه‌ها، اسید نیتریک با غلظت‌های مشخص با نسبت ۱:۱۰ اضافه شده است. در این راستا، ۴ گرم خاک با ۴۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک در فالتون مخلوط شده است و سوسپانسیون روی دستگاه تکان دهنده الکتریکی به مدت ۹۶ ساعت (۴ روز، روزی دوساعت) قرار داده شده و پس از حصول تعادل، pH نمونه‌ها با استفاده از دستگاه pH متر (HANNA-Hi ۹۳۲۱) اندازه‌گیری شده است.

۳- بحث و بررسی

به منظور مطالعه فرایند اندرکنش آلاینده فلز سنگین و زئولیت، یک مجموعه آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع بر نمونه‌های زئولیت با الکترولیت حاوی غلظت‌های مختلف فلز سنگین انجام شد. در شکل ۱ نتایج آزمایش‌های فوق ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۱، در دامنه غلظت مورد مطالعه در این تحقیق، حداکثر قابلیت نگهداری فلز سنگین سرب توسط زئولیت ۴۸/۲۹ سانتی مول بر کیلوگرم خاک می‌باشد. ضمن آنکه در محدوده غلظت

فلز سنگین، به علت جذب یون‌های هیدروژن به پولک رسی و کاهش نیروهای دافعه بین پولک‌ها، نحوه قرارگیری پولک‌های رسی از حالت پراکنده به حالت درهم (لخته‌ای) تغییر می‌کند [۱۳] و [۳۹]. مطالعات اشعه ایکس نشان داده است که نحوه قرارگیری لخته‌ای ذرات رسی سبب کاهش شدت اشعه ایکس نظیر فاصله اصلی لایه‌ها در پراش پرتو ایکس می‌شود [۱] و [۴۰]، از سوی دیگر، در شرایط pH اسیدی ناشی از حضور یون‌های فلز سنگین، بخشی از ساختار کریستالی پولک‌های رسی حل می‌شود [۴۱]، این حل‌شدگی نیز سبب افزایش ضریب نفوذپذیری و کاهش نقش بخش رسی در ممانعت از انتقال سریع آلودگی می‌شود. در نتیجه زمان اندرکنش الکترولیت حاوی آلایند با بخش رسی کاهش می‌یابد. افزایش ضریب نفوذپذیری سبب می‌شود تا کانی‌های رسی فرصت کمتری برای اندرکنش با یون‌های فلز سنگین و جذب و نگهداری آنها داشته باشند [۴۲]. این موضوع سبب می‌شود که حداکثر قابلیت نگهداری آلایند که از آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع بدست می‌آید در عمل احراز نشود [۱۳]. بر این اساس به منظور مطالعه فابریک (کالبد) قرارگیری ذرات زئولیت در اندرکنش با آلایند فلز سنگین، پراش پرتو ایکس نمونه زئولیت و نمونه زئولیت حاوی نیترات سرب با غلظت ۱۰ و ۵۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک تهیه شد. نتایج اخذ شده حاوی سه نکته اساسی است. از یکسو، قله‌های نظیر کلینوپتیلولیت در نمونه‌های حاوی غلظت آلایند کم و زیاد حفظ شده و به وضوح قابل رویت است. این موضوع حاکی از عدم حل‌شدگی زئولیت در اندرکنش با یون‌های آلایند فلز سنگین است. همچنین، موقعیت قرارگیری قله‌های نظیر زئولیت، قبل و بعد از اندرکنش با آلایند فلز سنگین نیز بدون تغییر باقی مانده است. این موضوع نشان می‌دهد که ساختار زئولیت نیز در اندرکنش با آلایند فلز سنگین از ثبات برخوردار بوده و در نتیجه می‌توان انتظار داشت که در فرایند اندرکنش آلایند فلز سنگین و زئولیت، پایداری ریزساختاری خاک حفظ شده است. از سوی دیگر، بر اساس نتایج فوق، شدت قله‌های نظیر کلینوپتیلولیت در نمونه‌های مورد مطالعه نیز تقریباً ثابت بوده است. به بیان دیگر، بر خلاف رفتار پولک‌های رسی، فابریک خاک قبل و بعد از اندرکنش با آلایند فلز سنگین ثابت بوده و ساختار لخته‌ای شکل نگرفته است. از این منظر نیز ثبات مقادیر ضریب نفوذپذیری خاک قبل و بعد از اندرکنش آلایند فلز سنگین و زئولیت مورد انتظار است.

همچنین بر اساس نتایج آزمایشات اشعه ایکس، ایجاد قله‌های نظیر کربنات سرب در نمونه‌های آلوده و حذف قله نظیر کربنات کلسیم در این نمونه‌ها، بیانگر نقش فاز کربنات در نگهداری آلایند است که با نتایج ارائه شده در جدول ۱ انطباق دارد. همچنین نتایج آنالیز اشعه ایکس نشان داده است که در نمونه زئولیت حاوی ۵۰ سانتی مول بر کیلوگرم نیترات سرب، قله‌های نظیر نیترات سرب شکل گرفته‌اند. از آنجا که بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۱، در این غلظت از آلایند فلز سنگین حدود ۴۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک از آلایند فلز سنگین سرب توسط زئولیت نگهداری شده است، شکل‌گیری قله‌های نظیر نیترات سرب در پراش پرتو ایکس در این نمونه را می‌توان به مابقی سرب موجود در فاز قابل حل خاک نسبت داد.

در فرایند اندرکنش یون سرب و کلسیت موجود در نمونه و تشکیل سرب کربنات، یون کلسیم ناشی از تجزیه کربنات کلسیم از طریق حل شدن در سیال حفره‌ای، از PRB وارد آب زیرزمینی شده و سبب افزایش سختی آب زیرزمینی می‌شود. با این وجود در صورت استفاده از سیمان به عنوان بخشی از مصالح PRB، واکنش‌های پوزولانی و رسوب ناشی از افزایش pH سیمان سبب محبوس شدن و رسوب یون کلسیم در PRB می‌شود.

در این راستا، شکل‌گیری قله‌های نظیر نیترات سرب در نمونه زئولیت حاوی آلایند با غلظت ۵۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک نشان دهنده وجود بخشی از آلایند اضافه شده به خاک به صورت آلایند آزاد است که فقط در نمونه حاوی آلایند فلز سنگین بیش از ظرفیت نگهداری آلایند توسط خاک قابل رویت است. در مجموع نمودارهای پراش پرتو ایکس بیانگر نقش ویژه زئولیت در نگهداری آلایند با حفظ ریزساختار و حفظ کالبد (فابریک) اولیه و در نتیجه انتظار حفظ ضریب نفوذپذیری خاک به دلیل عدم شکل‌گیری فابریک لخته‌ای و عدم حل‌شدگی ذرات زئولیت در شرایط اسیدی ناشی از حضور آلایند فلز سنگین است. این الگوی رفتاری، بیانگر عملکرد خاص زئولیت در فرایند اندرکنش با آلایند فلز سنگین در مقایسه با عملکرد کانی‌های رسی است.

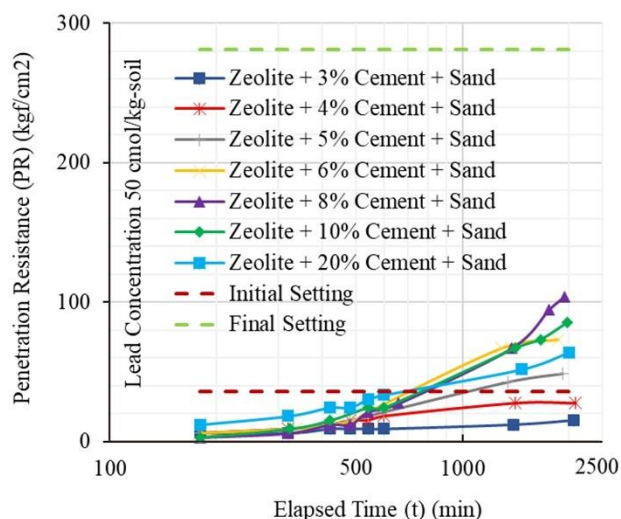
به منظور افزایش قابلیت نگهداری آلایند توسط زئولیت و ممانعت از ایجاد آلایند آزاد در فرایند اندرکنش زئولیت و آلایند فلز سنگین که سبب افزایش کارایی زئولیت در استفاده در PRB می‌شود، افزودن سیمان به زئولیت در این تحقیق مورد مطالعه

آزمایشگاهی قرار گرفته است. با این وجود در صورت استفاده از سیمان در PRB دو تأثیر متفاوت مورد انتظار است. از یک سو، گیرش سیمان و فرایند هیدراتاسیون آن می تواند سبب ممانعت از عملکرد PRB به لحاظ ثبات در نفوذپذیری مناسب شود و از سوی دیگر افزایش ظرفیت بافرینگ ناشی از حضور سیمان می تواند در راستای بهبود عملکرد PRB باشد. بر این اساس با هدف بررسی نرخ واکنش های هیدراتاسیون طی زمان، در ترکیبات ژئولیت-سیمان-ماسه به ازای درصدهای مختلف سیمان و غلظت های مختلف آلاینده نیترا ت سرب، آزمایش زمان گیرش با اندازه گیری مقاومت در برابر نفوذ (پنترومتر) انجام شده است [36]. در مخلوط ژئولیت-سیمان، محصولات حاصل از هیدراتاسیون سیمان، به ویژه ژل های سیلیکات کلسیم هیدراته (C-S-H)، می توانند موجب ایجاد پیوند میان ذرات و افزایش انسجام مخلوط شوند. هم زمان، سیلیس و آلومینای واکنش پذیر موجود در ژئولیت در محیط قلیایی ایجاد شده بر اثر هیدراتاسیون سیمان، با هیدروکسید کلسیم وارد واکنش پوزولانی شده و محصولات سیمانی ثانویه نظیر C-S-H و C-A-S-H را تشکیل می دهند. این واکنش ها معمولاً تدریجی و وابسته به زمان اند و می توانند به کاهش هیدروکسید کلسیم آزاد، تغییر ساختار فضای خالی و تقویت پیوندهای بین ذره ای منجر شوند. با این حال، با توجه به نبود آنالیزهای مستقیم کانی شناختی و ریزساختاری در پژوهش حاضر، تشکیل این محصولات به عنوان سازوکار احتمالی تفسیر می شود و انتساب قطعی رفتار مشاهده شده به آن ها نیازمند بررسی های تکمیلی مانند XRD و SEM است. به منظور ارزیابی تأثیر درصدهای مختلف سیمان بر زمان گیرش اولیه و ثانویه ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه، یک مجموعه آزمایش تعیین مقاومت نفوذ با زمان برای ترکیبات ملات ژئولیت-سیمان-ماسه که با آب مقطر تهیه شده برای مقادیر ۰، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی سیمان اندازه گیری شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، در ترکیبات دارای ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی سیمان، گیرش اولیه صورت نگرفته است. همچنین در حالی که برای نمونه حاوی ۸ درصد سیمان بیشترین مقاومت اخذ شده است با افزایش درصد سیمان به مقادیر بزرگتر از این درصد، (۱۰ و ۲۰ درصد)، زمان گیرش ملات و حداکثر مقاومت قابل حصول کاهش یافته است. به نظر می رسد افزایش درصد سیمان به مقادیر بزرگتر از ۸ درصد، سبب عدم اندرکنش کافی بخشی

از سیمان با ژئولیت و ماسه شده و در نتیجه سیمان به عنوان سیمان آزاد (حضور سیمان بدون شکل گیری ساختار مقاومتی با ماسه و ژئولیت) عمل نموده است. بر این اساس اگر نگرش استفاده از سیمان در ترکیب ژئولیت-ماسه-سیمان با حفظ ممانعت از گیرش ملات باشد در نتیجه استفاده از ۳٪ سیمان، مقدار بهینه ای تلقی می شود. به طوری که در چنین درصدی ضمن حصول مقاومت کافی، پیشرفت واکنش های هیدراتاسیون سیمان و شکل گیری واکنش های پوزولانی، گیرش سیمان نیز به عنوان یک شرط لازم برای استفاده در PRB رخ نمی دهد. از سوی دیگر اگر هدف از استفاده از سیمان، به عنوان جامدسازی ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه باشد استفاده از حداقل ۴ درصد سیمان برای حصول گیرش اولیه ضرورت داشته و با توجه به مقاومت مدنظر می توان از درصدهای بیشتر سیمان تا ۸٪ استفاده نمود.

از آنجا که در فرایند اندرکنش PRB و آلاینده فلز سنگین انتظار می رود زمان گیرش ملات افزایش یابد ضرورت دارد تا آزمایشات فوق در حضور غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین نیز انجام شود. شکل های ۲ و ۳ به ترتیب، مقاومت نفوذ با زمان سپری شده برای ترکیبات ژئولیت-سیمان-ماسه و قرار گرفته در معرض محلول دارای غلظت نیترا ت سرب ۱۰ و ۵۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک برای درصدهای ۳، ۴، ۵، ۶، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی سیمان را نشان می دهد.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل های ۲ و ۳ و مقایسه آن با نتایج نمونه های فاقد آلاینده، مشاهده می شود که با حضور و افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین، زمان لازم برای وقوع گیرش در هر زمان مشخص تقریباً در همه درصدها نسبت به نمونه فاقد آلاینده افزایش یافته و مقدار مقاومت به نفوذ نظیر، کاهش یافته است. این موضوع تایید کننده نقش آلاینده فلز سنگین در ممانعت از پیشرفت واکنش های پوزولانی و پیشرفت مقاومت در نمونه است. محققین دیگر نیز گزارش کرده اند که حضور یون سرب در حضور سیمان، در فرایند هیدراتاسیون سیمان، اختلال ایجاد کرده و موجب کاهش کارایی و افزایش زمان گیرش سیمان می شود [۳] و [۲۵]. به منظور استفاده از سیمان به عنوان یکی از مصالح قابل استفاده در PRB، لازم است از عدم وسعت و توسعه واکنش های پوزولانی در ترکیب آن با ژئولیت اطمینان حاصل شود. در واقع توقف فرایند پیشرفت و توسعه



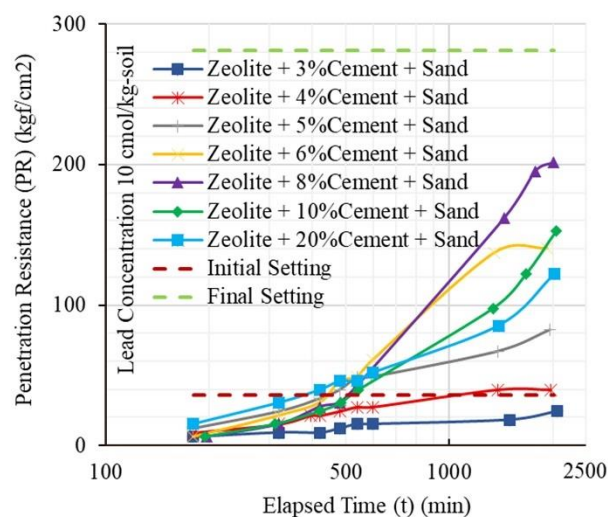
شکل ۳- تغییرات مقاومت به نفوذ با زمان در ترکیبات ۲۵٪ (ژئولیت-سیمان)- ۷۵٪ ماسه، در معرض نیترات سرب با غلظت ۵۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک برای نمونه‌های ژئولیت حاوی درصدهای مختلف سیمان در آزمایش پنترومتر

از سوی دیگر، واکنش بین فلزات سنگین و CH باعث کاهش قلیائیت محصولات خاک می‌شود که با مصرف یون‌های OH^- همراه است. کاهش قلیائیت به شدت با تولید و پایداری ژل CSH مرتبط است به طوری که تحقیقات گذشته نیز شرط پایداری ترکیبات پوزولانی را pH بزرگتر از ۱۰/۲ بیان کرده‌اند [۳۲-۴۶]. بنابراین کاهش pH ، مانع پیشرفت واکنش‌های پوزولانی شده و ساختار فیزیکی ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه بدون تغییر می‌ماند. در نتیجه‌ی کاهش سرعت پیشرفت واکنش‌های پوزولانی، این فرایند سبب افزایش زمان گیرش ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه می‌شود. به منظور اثبات جامع تر نقش ویژه ۳٪ سیمان به عنوان آستانه مناسب در ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه، یک مجموعه آزمایش تعیین مقاومت نفوذ با زمان، برای ترکیبات ۲۵٪ (ژئولیت-سیمان)- ۷۵٪ ماسه در معرض محلول دارای غلظت ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک برای نسبت سیمان به ژئولیت ۳ درصد وزنی انجام شد. نتایج این مجموعه آزمایشات در شکل ۴ نشان داده شده است.

واکنش‌های پوزولانی سبب می‌شود که نقش جامدسازی سیمان تا حد امکان حذف شود [۴۳] و لذا کاهش نفوذپذیری مصالح در PRB اتفاق نیفتد. عدم تغییر مقاومت به نفوذ با افزایش زمان در نمودارهای ۲ و ۳ موید حصول چنین هدفی است که به ازای آن گیرش نیز صورت نگرفته است.

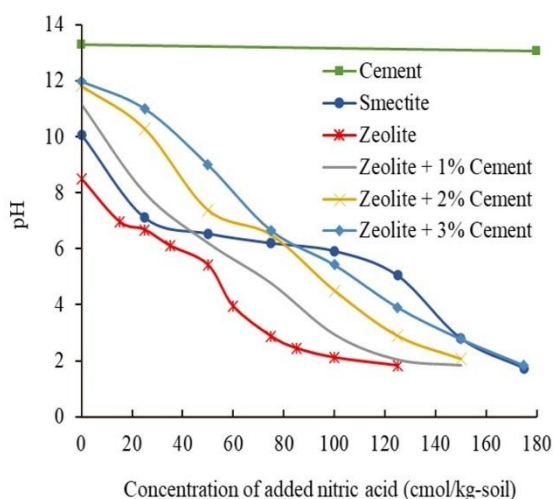
این الگوی رفتاری نیز حاکی از آن است که در این درصد مشخص سیمان، ضمن استفاده از حضور سیمان برای افزایش قابل توجه ظرفیت بافرینگ نمونه، از پیشرفت واکنش‌های پوزولانی در حضور آلاینده نیز ممانعت به عمل آمده و بنابراین عملکرد مصالح PRB برای حفظ و پایداری ضریب نفوذپذیری آن تامین شده است.

تأخیر در زمان گیرش را می‌توان به تأثیر یون‌های فلزات سنگین سرب بر واکنش هیدراتاسیون نسبت داد. هنگامی که یون‌های سرب با پرتلندیت (CH) واکنش می‌دهند، یون‌های فلزی در شرایط pH قلیایی رسوب کرده و قرارگیری رسوب آلاینده فلز سنگین بر اجزای C_3S و C_2S سبب تأخیر در فرایند هیدراتاسیون سیمان شده، فرایند هیدراتاسیون را مختل کرده، و در رشد استحکام ناشی از اندرکنش با خاک تأخیر ایجاد می‌کنند [۲۸]، [۳۲] و [۴۴-۴۵].



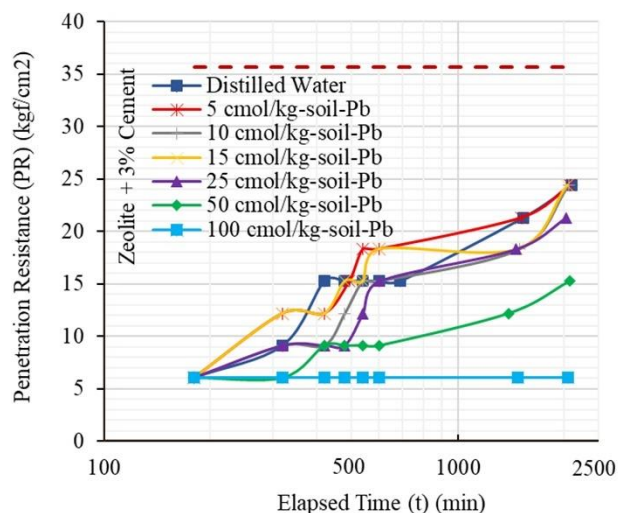
شکل ۲- مقاومت به نفوذ با زمان سپری شده در ترکیبات ۲۵٪ (ژئولیت- سیمان)- ۷۵٪ ماسه در معرض محلول دارای غلظت ۱۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک برای نسبت سیمان به ژئولیت ۳، ۴، ۵، ۶، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی توسط آزمایش پنترومتر

مقدار pH نمونه اسمکتیت حدود ۷ بوده است. از سوی دیگر، تغییرات ظرفیت بافرینگ زئولیت و کاهش مقدار pH آن با اسید اضافه شده از غلظت حدود ۴۵ سانتی مول بر کیلوگرم خاک با نتایج ارائه شده در شکل ۱ انطباق نسبی دارد.



شکل ۵- تغییرات ظرفیت بافرینگ برای نمونه‌های زئولیت، اسمکتیت، و مخلوط زئولیت با ۱ تا ۳٪ وزنی سیمان

با این وجود نکته قابل توجه در مورد تغییرات ظرفیت بافرینگ زئولیت با افزایش درصد سیمان، تأثیر درصدهای کم سیمان در افزایش ظرفیت بافرینگ زئولیت است. به‌طوری‌که با حضور ۳٪ سیمان، ظرفیت بافرینگ مخلوط زئولیت و سیمان تا غلظت اسید ۸۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک حتی از شرایط مطلوب‌تری نسبت به اسمکتیت برخوردار بوده است. به‌طوری‌که در همه غلظت‌های اسید کمتر از ۸۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک، در همه غلظت‌های مورد آزمایش، مقدار pH نمونه زئولیت حاوی ۳٪ سیمان، از مقدار pH نمونه اسمکتیت بزرگتر بوده است. این موضوع حاکی از آن است که حضور ۳٪ سیمان در ترکیب با زئولیت نه تنها سبب افزایش قابلیت نگهداری آلاینده در آن می‌شود بلکه سبب انتظار تغییر کمتر در ساختار آن در فرایند اندرکنش با آلاینده شده‌است؛ چرا که اصولاً حصول مقدار pH قلیائی‌تر بیانگر وجود ساختار پراکنده‌تر در نمونه است [۱] و [۴۹-۴۷]. در واقع از یکسو حضور سیمان سبب افزایش ظرفیت نگهداری آلاینده فلز سنگین در حضور زئولیت می‌شود [۲۰]



شکل ۴- مقاومت به نفوذ با زمان سپری شده برای ترکیبات ۲۵٪ (زئولیت-سیمان)-۷۵٪ ماسه در معرض محلول دارای غلظت ۵۰، ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک برای نسبت سیمان به زئولیت ۳ درصد وزنی

از نکات قابل توجه در شکل ۴ توجه به این نکته اساسی است که در این درصد سیمان، در غلظت‌های صفر تا ۱۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک از آلاینده فلز سنگین سرب، هیچگونه گیرشی در ترکیبات زئولیت-سیمان-ماسه صورت نگرفته است. این الگوی رفتاری، دلیل دیگری بر وجود درصد سیمان بهینه برای استفاده مطمئن از قابلیت مهم سیمان در افزایش ظرفیت بافرینگ ترکیب زئولیت-سیمان-ماسه به‌عنوان مصالح PRB و بدون ایجاد گیرش ناشی از واکنش‌های پوزولانی است.

به‌منظور تعیین کمیتی نقش حضور ۳٪ سیمان در افزایش ظرفیت بافرینگ ترکیب زئولیت-سیمان-ماسه، در شکل ۵ تغییرات ظرفیت بافرینگ نمونه زئولیت، سیمان، و ترکیبات زئولیت با درصدهای ۱ تا ۳٪ سیمان ترسیم شده است. برای امکان مقایسه تأثیر حضور سیمان در افزایش ظرفیت بافرینگ، نمودار ظرفیت بافرینگ اسمکتیت نیز در شکل ترسیم شده است.

بر اساس نتایج شکل ۵، نمونه سیمان تا غلظت اسید نیتریک ۱۸۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک دارای ظرفیت بافرینگ تقریباً ثابتی است. ضمن آنکه نمونه اسمکتیت نیز در محدوده غلظت اسید نیتریک ۲۰ تا ۱۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک، ظرفیت بافرینگ تقریباً ثابتی را نشان داده است. در این دامنه از ثبات ظرفیت بافرینگ،

و از سوی دیگر درصد سیمان استفاده شده در الگوی پیشنهادی آنقدر کم است که حتی در حضور غلظت‌های کم فلز سنگین سرب در سیال حفره‌ای نیز گیرش سیمان شکل نگرفته [۳] و فلز سنگین سرب در غلظت‌های کم و زیاد، مانع از گیرش سیمان و جامدسازی ترکیب ژئولیت، ماسه و سیمان شده است. ضمن آنکه نتایج آزمایشات تعیین ظرفیت بافرینگ نیز بر مطلوب بودن ترکیب ژئولیت و ۳٪ سیمان به عنوان مصالح PRB دلالت می‌کند.

یکی از محدودیت‌های اساسی در استفاده از PRB، توجه به این نکته است که اصولاً PRB ها نیز یک عمر مفید داشته که پس از پر شدن ظرفیت PRB، خروج یون سرب از PRB صورت می‌گیرد و لازم است مصالح PRB مورد تعویض قرار گیرند. محاسبه دقیق ظرفیت نهایی PRB برای نگهداری آلاینده فلز سنگین از طریق محاسبه حداکثر قابلیت نگهداری آلاینده و ضمن منظور کردن وزن خاک استفاده شده در PRB انجام می‌گیرد.

۴ - نتیجه‌گیری

هدف اصلی این پژوهش، به بررسی امکان‌سنجی استفاده از ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه با درصدهای کم سیمان به عنوان مصالح موانع نفوذپذیر واکنش‌زا (PRB) برای حذف آلاینده سرب از آب‌های زیرزمینی معطوف شده است. نتایج اصلی به شرح زیر است:

۱- حداکثر ظرفیت نگهداری فلز سنگین سرب توسط ژئولیت طبیعی مورد استفاده برابر با ۴۸/۲۹ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک به‌دست آمد که نشان‌دهنده پتانسیل مناسب آن به عنوان جاذب آلاینده در سیستم PRB است.

۲- در ترکیبات حاوی ۲ و ۳ درصد سیمان (برحسب وزن ژئولیت) گیرش سیمان رخ نداده است، در حالی‌که در درصدهای بیشتر، گیرش آغاز شده است. همچنین حضور فلز سنگین سرب در تمام درصدهای سیمان سبب افزایش زمان گیرش شده و این تأثیر در غلظت‌های بیشتر سرب (از ۵ تا ۱۰۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک) شدیدتر بوده است.

۳- افزایش غلظت سرب باعث تأخیر در زمان گیرش سیمان شده است که علت آن رسوب یون‌های Pb به‌صورت هیدروکسید سرب و ممانعت از پیشرفت واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان است.

۴- نتایج آزمایش XRD نشان داده است که ساختار بلوری ژئولیت پس از تماس با محلول‌های حاوی سرب تغییری نکرده و حل‌شدگی در ساختار آن مشاهده نشده است که این امر برای عملکرد پایدار PRB اهمیت قابل‌توجهی دارد.

۵- حضور ۳ درصد سیمان در ترکیب با ژئولیت باعث افزایش ظرفیت بافرینگ ترکیب ژئولیت-سیمان-ماسه شده است. به‌طوری‌که pH نمونه‌های حاوی سیمان ۳ درصد تا غلظت ۸۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک از pH اسمکتیت نیز بیشتر بوده که بیانگر مقاومت بیشتر این ترکیب در برابر اسیدی‌شدن محیط آلوده است.

۶- بر اساس نتایج این تحقیق، ترکیب ژئولیت-ماسه حاوی ۳ درصد سیمان به عنوان مصالح بهینه برای استفاده در PRB پیشنهاد می‌شود، زیرا ضمن افزایش ظرفیت بافرینگ و نگهداری سرب، فاقد گیرش نامطلوب بوده و بنابراین نفوذپذیری مناسب سیستم را حفظ می‌کند.

به‌طور کلی، بر اساس نتایج این تحقیق، ترکیب ژئولیت با درصد کم سیمان (به‌ویژه ۳ درصد) می‌تواند به عنوان مصالحی پایدار، واکنش‌زا و نفوذپذیر برای حذف سرب از آب‌های زیرزمینی مورد استفاده قرار گیرد، بدون آن‌که مشکل گیرش و کاهش نفوذپذیری ایجاد کند.

منابع

1. Ouhadi, V.R. and 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.
2. Liu, L., Li, W. and Song, W., 2018. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, pp.206–219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>.
3. Chen, L., Nakamura, K. and Hama, T., 2023. Review on stabilization/solidification methods and mechanism of heavy metals based on OPC-based binders. *Journal of Environmental Management*, 332, p.117362. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117362>.

- Modares Journal of Civil Engineering*, 14(3). [In Persian].
13. Mulligan, C.N., Fukue, M. and Yong, R.N., 2025. *Sustainable Practices in Geoenvironmental Engineering*. CRC Press, Taylor and Francis.
 14. Truex, M., Johnson, C., Macbeth, T., Becker, D., Lynch, K., Giaudrone, D., Frantz, A. and Lee, H., 2017. Performance assessment of pump-and-treat systems. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 37, pp.28–44. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12218>.
 15. Zhang, Y., Cao, B., Yin, H., Meng, L., Jin, W., Wang, F., ... and Al-Tabbaa, A., 2022. Application of zeolites in permeable reactive barriers (PRBs) for in-situ groundwater remediation: A critical review. *Chemosphere*, 308, p.136290. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136290>.
 16. Wang, B., Gao, C., Li, X., Zhang, Y., Qu, T., Du, X. and Zheng, J., 2022. Remediation of groundwater pollution by in situ reactive zone: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 168, pp.858–871. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.046>.
 17. Ouhadi, V.R., Goodarzi A.R., 2003. Pore fluid characteristics effect on dispersivity behaviour of bentonite from macro and micro structure aspects, *2nd International Symposium on Contaminated Sediments*, Quebec City, Canada; pp200-206.
 18. Zhang, N., Xiang, X., Wang, J. and Liu, F., 2025. Performance evaluation and lifespan prediction of PRB for dissolved inorganic nitrogen in groundwater: Pilot-scale experiment and full-scale engineering validation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(3), p.116713. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116713>.
 19. Yuan, L., Li, J., Wang, X., Zhao, Q., Li, L., Wang, K. and Wang, G., 2024. Preparation of iron composite filler for PRB technology and its application in the removal of toxic metals(oids) from groundwater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3), p.112570. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112570>.
 20. Zheng, X., Liu, K., Gao, S., Wang, F. and Wu, Z., 2023. Effect of pozzolanic reaction of zeolite on its internal curing performance in cement-based materials. *Journal of Building Engineering*, 63,
 4. Zare Shahneh, M., and Arhami, M., 2021. Source apportionment of fine particulate matter using combined receptor models in Tehran. *Sharif Journal of Civil Engineering (SJCE)*. 2, 37, pp.51-58. <https://doi.org/10.24200/j30.2021.57146.2889>.
 5. Ouhadi, V.R., and Amiri, M., 2011. Geo-environmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant. *Amirkabir J, Civil*, 42(3), pp.29-36. [In Persian].
 6. 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.
 7. Sanga, V.F., Fabian, C. and Kimbokota, F., 2023. Heavy metal pollution in leachates and its impacts on the quality of groundwater resources around Iringa municipal solid waste dumpsite. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, pp.8110–8122. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22760-z>.
 8. Ouhadi, V., Amiri, M and Zangane, M, 2016. Microstructural assessment of lime consumption rate and pozzolanic reaction progress of a lime-stabilized dispersive soil. *Modares Civil Engineering journal*, 16(1), 11-22.
 9. 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. [In Persian].
 10. Abunada, Z., Kishawi, Y., Alsalaibi, T.M., Kaheil, N. and Mittelstet, A., 2021. The application of SWAT-GIS tool to improve the recharge factor in the Drastic framework: case study. *Journal of Hydrology*, 592, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125613>.
 11. Kardan Moghaddam, H., Rahimzadeh Kivi, Z., Bahreinimotlagh, M. and Moghddam, H.K., 2022. Evaluation of the groundwater resources vulnerability index using nitrate concentration prediction approach. *Geocarto International*, 37, pp.1664–1680. <https://doi.org/10.1080/10106049.2020.1797184>.
 12. Ouhadi, V.R., Bahadorinezhad, O.R. and Amiri, M., 2014. Lead retention of carbonated kaolinite in the adsorption and electrokinetics processes.

- pp.18577–18591. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08394-z>.
29. Tan, S., Zhang, T., Cheng, C., Wang, Z., Li, H. and Zhao, Y., 2025. Efficient removal and stepwise recovery of various heavy metals from water by using calcium carbonate with different activity. *Separation and Purification Technology*, 354(5), 129142. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129142>.
 30. Sophia, C.A., Sandhya, S. and Swaminathan, K., 2010. Solidification and stabilization of chromium laden wastes in cementitious binders. *Current Science*, 99, pp.365–369.
 31. Liu, J., Zha, F., Xu, L., Deng, Y. and Chu, C., 2018. Engineering properties of heavy metal contaminated soil solidified/stabilized with high calcium fly ash and soda residue. In: Farid, A. and Chen, H. (Eds.), *Proceedings of GeoShanghai 2018 International Conference: Geoenvironment and Geohazard*. Springer, Singapore, pp.442–449. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0128-5_49.
 32. Ouhadi, V.R., Yong, R.N. and Deiranlou, M., 2021. Enhancement of cement-based solidification/stabilization of a lead-contaminated smectite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 403, Article 123969.
 33. Ramezani, M., Soleimani Kutanaei, S., Seyedkazemi, A. and Esfandiari Fard, A., 2025. Sustainable stabilization of fiber-reinforced clayey sand using zeolite as partial cement replacement. *Case Studies in Construction Materials*, 22, e04868. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e04868>.
 34. Rashidi, Y., Ashnavar, A., Ebrahimi Pourasad, G., Li, L. and Habibnejad Korayem, A., 2025. Development of durable zeolite-based cement mortar modified with nano-clay: A sustainable approach to enhancing chloride and carbonation resistance in cementitious systems. *Construction and Building Materials*, 488, 142168. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.142168>.
 35. Sadeghi, E., Nikudel, M.R., Ghasemi, S. and Bayat, N., 2025. Chemical and thermal stabilization of gypseous loess soils: Comparative study of natural environmental friendly materials (zeolite and gypsum) and cement. *Case Studies in Construction Materials*, 23, e04945. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e04945>.
 - p.105503. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.105503>.
 21. Zhang, Y., Wang, F., Cao, B., Yin, H. and Al-Tabbaa, A., 2022. Simultaneous removal of Pb and MTBE by mixed zeolites in fixed-bed column tests. *Journal of Environmental Sciences*, 122, pp.41–49. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.03.004>.
 22. Yong, R.N., Ouhadi, V.R. and Mohamed, A.M.O., 1996. Physicochemical evaluation of failure of stabilized marl soil. In: *Proceedings of the 49th Canadian Geotechnical Conference, Frontiers in Geotechnology*, 2, pp.769–776. <https://doi.org/10.1186/s40703-017-0064-9>.
 23. Yong, R.N. and Ouhadi, V.R., 1997. Reaction factors impacting on instability of bases on natural and lime-stabilized marls. In: Hulme, T.W., Lau, Y.S. (Eds.), *Special Lecture, Keynote Paper, International Conference on Foundation Failures, Singapore*, pp. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.001>.
 24. 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. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 10(1), pp.87–97.
 25. Reddy, V.A., Solanki, C.H., Kumar, S., Reddy, K.R. and Du, Y.-J., 2020. Stabilization/solidification of zinc- and lead-contaminated soil using limestone calcined clay cement (LC3): An environmentally friendly alternative. *Sustainability*, 12, 3725.
 26. Mamlouk, M.S. and Zaniewski, J.P., 2006. *Materials for Civil and Construction Engineers*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, pp.8–10.
 27. Jamsawang, P., Poorahong, H., Yoobanpot, N., Songpiriyakij, S. and Jongpradist, P., 2017. Improvement of soft clay with cement and bagasse ash waste. *Construction and Building Materials*, 154, pp.61–71. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.141>.
 28. Wang, Q., Li, M., Yang, J., Cui, J., Zhou, W. and Guo, X., 2020. Study on mechanical and permeability characteristics of nickel-copper-contaminated soil solidified by CFG. *Environmental Science and Pollution Research*, 27,

- Chemical Engineering*, 13(3), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116996>.
45. Ouhadi, V.R., Goodarzi, A.R. 2007. Factors impacting the electro conductivity variations of clayey soils, *Iranian Journal of Science and Technology Transaction B Engineering*, 31(2), pp. 109–12.
 46. Ouhadi, V.R. 1997. The role of marl components and ettringite on the stability of stabilized marl, PhD Thesis, McGill University.
 47. Ouhadi, V., Amiri, M. and Zangane, M., 2025. Microstructural assessment of lime consumption rate and pozzolanic reaction progress of a lime-stabilized dispersive soil. *Modares Civil Engineering Journal*, 16(1), 11-22.
 48. Nasiri, H., Khayat N., Nazarpour A., 2025. Enhancing the durability and elastic modulus of oil-contaminated soils in wet-dry cycles through stabilization with traditional materials. *Sharif Journal of Civil Engineering (SJCE)*, 41, 1, pp-25, <https://doi.org/10.24200/j30.2024.63902.3295>.
 49. Ouhadi, V. R., Amiri, M., and Goodarzi, A.R., 2012. The special potential of nanoclays for heavy metal contaminant retention in geo-environmental projects. *Civil Engineering Infrastructures Journal*, Vol. 45 (6), 631-642.
 36. ASTM, 2017. *American Society for Testing and Materials*. Philadelphia. <https://doi.org/10.1520>.
 37. Moore, D.M. and Reynolds, Jr. RC., 1989. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press (OUP).
 38. Ouhadi, V. and Yong, R., 2003. Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis. *Applied Clay Science*, 23(1-4), 141-148. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00096-6).
 39. 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. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.567183>.
 40. Ouhadi, V.R., Amiri, M. and Hamidi, S., 2014. Dispersive soil improvement with lime, special attention to the reduction of peak intensity of clay minerals in XRD analysis. *Modares Journal of Civil Engineering*, 14(2).
 41. Ouhadi, V.R. and Goli, M., 2024. Pore fluid dielectric constant effect on geotechnical and geo-environmental properties of smectite and kaolinite. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 33(8), pp.1526–1548. <https://doi.org/10.1080/15320383.2024.2345678>.
 42. Shi, Y., Li, Z., Liang, M., Hu, H., Chen, S., Duan, L., Chen, Z., Yang, X. and Cai, J., 2024. Experimental study on the stabilization and anti-seepage treatment of lead and zinc elements in heavy metal tailings pond using cement slurry containing heavy metal stabilizing agent. *Construction and Building Materials*, 425, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135964>.
 43. Song, P., Wang, X., Wang, Y., Zhou, J., Qiu, H., Rahimi, A. and Ingham, J., 2025. Assess the interaction of water reducers and accelerators on the rheological and early hydration properties of cement-based materials. *Journal of Materials Research and Technology*, 36, pp.806–822. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.03.046>.
 44. Wang, H., Wang, X., Sun, D., Zhang, Z., Yang, S., Liu, J., Li, J., Mao, Y., Wang, W. and Song, Z., 2025. Hydration characteristics and heavy metal leaching risk of sewage sludge-based sulphoaluminate cement. *Journal of Environmental*