

مقایسه عملکرد سیمان و اسمکتیت در قابلیت پالایش آلاینده فلز سنگین سرب از خاک

امیررضا گودرزی^{*۱}

Amir_r_goodarzi@yahoo.co.uk

حمیدرضا اکبری^۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۰۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۸/۰۳

چکیده

زمینه و هدف: انباشتگی تدریجی مواد سمی در خاک می‌تواند مخاطرات بهداشتی گسترده‌ای را ایجاد نماید. لذا، هدف از مطالعه حاضر ارزیابی توانایی سیمان در رفع آلودگی فلزات سنگین از خاک و مقایسه نتایج آن با روش جذب فیزیکی است.

روش بررسی: در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی، ابتدا خاک کائولینیت با محلول‌های حاوی غلظت صفر تا ۱ مولار نیترات سرب در نسبت ۱ به ۱۰، آلوده شد. در ادامه با اضافه کردن درصد‌های مختلف سیمان و اسمکتیت به هر نمونه و با انجام مجموعه‌ای از آزمایش‌های مختلف، تأثیر نوع ماده جاذب در فرآیند حذف و یا کاهش دسترسی زیستی فلزات سنگین از خاک، تحلیل گردید.

یافته‌ها: در غلظت‌های کم آلودگی، تأثیر سیمان و اسمکتیت در فرآیند پالایش خاک تقریباً یکسان می‌باشد. با افزایش غلظت آلاینده، قابلیت نگهداشت آلودگی در حضور جاذب فیزیکی مختل می‌شود. برخلاف محدودیت کاربرد اسمکتیت، مشخص شد سیمان از توانایی زیادی در جذب سرب برخوردار است؛ به طوری که در مقادیر یکسان ماده جاذب و با افزایش غلظت آلاینده، میزان کاهش دسترسی زیستی آلودگی در حضور سیمان به طور متوسط تا ۱۵ برابر اسمکتیت افزایش می‌یابد. همچنین جامدشدگی و اتصال ذرات در نمونه‌های حاوی سیمان، ضمن بهبود خصوصیات مهندسی مصالح باعث کاهش شدید قابلیت آب‌شویی نسبت به روش جذب فیزیکی می‌گردد.

نتیجه‌گیری: استفاده از روش جذب فیزیکی برای پالایش خاک (خصوصاً در غلظت‌های زیاد آلاینده) به هیچ وجه توصیه نمی‌شود. در مقایسه با عملکرد ضعیف جاذب فیزیکی اسمکتیت، استفاده از سیمان به دلیل ترکیب توأم سازوکار تثبیت و جامدسازی روشی بسیار موثر برای رفع آلودگی از خاک است؛ به گونه‌ای که در شرایط نگهداری مناسب و با رعایت حداقل ضوابط EPA، افزودن حدود ۰/۱ درصد سیمان به ازای هر سانتی مول بر کیلوگرم غلظت آلودگی، سبب پاک‌سازی امن خاک خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: فلز سنگین سرب، رفع آلودگی از خاک، اسمکتیت، سیمان، بهبود خصوصیات مهندسی.

*۱- (مسوول مکاتبات): دانشیار، گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان، همدان، ایران.

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد عمران، گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان، همدان، ایران.

Comparing the performance of cement and smectite in heavy metals removal from lead contaminated soils

Amir reza Goodarzi ^{1*}

Amir_r_goodarzi@yahoo.co.uk

Hamid reza Akbari ²

Abstract

Background and Objective: The continuous accumulation of toxic materials such as heavy metals in soil due to interaction with industrial and domestic wastes has contributed to an extensive health hazards. Therefore, the aims of this study are to evaluate the ability of cement (as a chemical adsorbent) in remediation of contaminated soil and to compare the obtained results by the physical adsorption method through the addition of active smectite clay mineral.

Method: To achieve the mentioned objectives, kaolinite soil in the laboratory conditions was contaminated with solutions containing 0 to 1 M concentration of Pb (NO₃)₂ in 1:10 ratio. Adding different percentages of cement and smectite to each sample, and after equilibrating, changes in pH and concentrations were determined. Tests of hydraulic conductivity (permeability), unconfined compression strength (UCS), toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and SEM were also performed to evaluate the impact of adsorbent type on reduction of the of pollution transportation potential.

Findings: The results indicate that at low concentrations of contaminants (up to 50 cmol/kg.soil), the type of adsorbent does not have much influence on the heavy metals removal from contaminated soils. It was found that with the increase of the pollutant concentration and due to the buffering capacity reduction and the restricted clay mineral, the possibility of soil remediation through the physical adsorption method is greatly decreased. Unlike the smectite limitation encountering with contaminated soil containing the heavy metals, the cement has a high adsorption capacity to adsorb heavy metals. In the same content of adsorbent and with the increase of the Pb concentration, the amount of its reduction in the presence of cement is 15 times more than what observed in the presence of smectite. In addition, it can be seen that the particles solidification in the samples containing cement improves the engineering properties of materials, causes to trap the pollutants within the soil mass and consequently reduces the leaching and emission capability of pollutants as compared to the physical attraction method.

Conclusion: According to the results, using the physical adsorption to remove the heavy metals from contaminated soils (particularly at high concentrations of contaminant) is not recommended. Unlike the smectite limitation encountering with contaminated soil, application of cement is very effective to remove contaminants from the soil due to the combination of two mechanisms of stabilization and solidification. In appropriate remediation condition and with respect to EPA criteria, application of 0.1% of cement per 1 cmol/kg.soil contamination leads to safe remediation of the heavy metals from in contaminated soils.

Keywords: Lead, Remediation of Contaminated Soil, Smectite, Cement, Engineering Parameters.

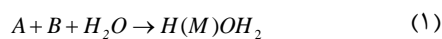
1- Associated Professor, Faculty of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.
**(Corresponding Author)*

2- MSc, Faculty of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.

مقدمه

حفظ و ارتقاء سطح سلامت جامعه، از جمله پیش شرط‌های مهم در توسعه پایدار محسوب می‌شود (۱، ۲، ۳). از طرفی، هم‌راستا با پیشرفت تکنولوژی و گسترش صنایع، نگرانی‌ها در خصوص امکان ورود ترکیبات مضر خصوصاً فلزات سنگین موجود در پساب‌های شهری و صنعتی، به درون خاک و انتشار آن از طریق چرخه آب‌های زیرزمینی افزایش یافته است (۴، ۵، ۶)؛ زیرا مجاورت با غلظت‌های غیرمتعارف فلزات سنگین، اثرات زیانباری بر فعالیت‌های متابولیکی و فیزیولوژیکی موجودات زنده داشته و می‌تواند باعث تخریب سیستم عصبی، آسیب به گلوبول‌های قرمز خون و حتی بروز سرطان در انسان شوند (۷). بر این اساس و با توجه به مشکلات زیست‌محیطی ناشی از حضور مواد آلاینده در طبیعت، تاکنون روش‌های مختلفی بر پایه انجام واکنش‌های فیزیکی-شیمیایی و یا بیولوژیکی با هدف مدیریت پسماندها و اصلاح زمین‌های آلوده حاوی ترکیبات آزاد فلزات سنگین ارایه شده است (۴، ۹، ۱۰، ۱۱). در این میان استفاده از انواع مختلف مواد جاذب، به دلیل هزینه کم و سهولت اجرا، به عنوان یک فن‌آوری مؤثر برای حذف و یا به حداقل رساندن غلظت آلاینده درون خاک، مورد توجه قرار گرفته است (۸، ۱۲، ۱۳). نتایج مطالعات قبل نشان می‌دهد رس اسمکتیت به دلیل سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و در نتیجه توانایی مناسب در جذب کاتیون‌ها و نگه‌داشت آب، به عنوان جاذب فیزیکی و به صورت لایه محافظ مراکز دفن زباله کاربرد فراوانی دارد (۱۴). علاوه بر روش استفاده از مواد جاذب فیزیکی، امروزه تثبیت و جامدسازی (S/S)^۱ زباله‌های خطرناک با استفاده از جاذب‌های شیمیایی مانند سیمان، به عنوان روشی امن برای نگه‌داشت این مواد مطرح شده است (۱۰، ۱۵، ۱۶). در واقع واکنش سیمان با مواد آلاینده می‌تواند با کاهش انحلال‌پذیری، آن‌ها را به محصولی کم‌خطر و یا بی‌خطر برای محیط‌زیست تبدیل کند (۱۷، ۱۸). همچنین در اثر رشد ترکیبات سیمانی انتظار می‌رود ذرات آلاینده درون خاک تشکیل توده‌ای سخت و محکم داده که در اثر چنین شرایطی، امکان جابه‌جایی و انتقال آلودگی به اطراف کم خواهد شد (۱۲، ۱۵، ۱۷). به‌طور خلاصه واکنش‌های حاکم بر فرآیند تثبیت و جامدسازی خاک آلوده را می‌توان به صورت

رابطه (۱) بیان کرد (۴، ۶). در رابطه (۱)، A ماده نگه‌دارنده (مثل سیمان یا آهک)، B خاک آلوده حاوی فلزات سنگین یا عناصر رادیواکتیو، M شامل آلودگی تثبیت شده توسط ماده جاذب همراه خاک و $H(M)OH_2$ اجزاء هیدراته (سیمانی) شده و بهم چسبیده همراه M می‌باشد.



از سوی دیگر علی‌رغم سادگی فرآیند استفاده از انواع مواد جاذب در پاک‌سازی و پالایش خاک‌های آلوده، نتایج مطالعات گذشته بیانگر آن است که میزان موفقیت در حذف و یا کاهش غلظت آلودگی، وابسته به پارامترهای مختلفی مانند مشخصات ماده جاذب و نحوه اندرکنش آن با مواد آلاینده متفاوت می‌باشد (۳، ۱۸)؛ به‌نحوی که با وجود تحقیقات بسیار گسترده در رابطه با امکان استفاده از انواع جاذب‌های فیزیکی به خصوص انواع کانی‌های مختلف رسی برای رفع آلودگی (۷، ۸، ۹، ۱۳، ۱۴) و نیز استفاده از انواع مختلف جاذب‌های شیمیایی به ویژه مواد با خاصیت پوزولانی (سیمانی کننده) برای تثبیت و جامدسازی زباله‌های خطرناک (۵، ۱۱، ۱۵، ۱۷) تاکنون تفاوت کارایی جاذب‌های فیزیکی و شیمیایی در کنترل ترکیبات فلز سنگین (خصوصاً در غلظت زیاد آلودگی) مورد بررسی دقیق قرار نگرفته است. از طرفی در پروژه‌های اجرایی پالایش آلودگی از خاک به روش جذب، اطلاع از قابلیت انواع جاذب‌های مختلف و تاثیر آن‌ها بر رفتار سیستم خاک-آلاینده نقش مؤثری در انتخاب مناسب نوع ماده جاذب داشته و جزء نکات ضروری برای موفقیت طرح محسوب می‌شود. بنابراین هدف پژوهش حاضر مقایسه توانایی جاذب‌های فیزیکی و شیمیایی در کنترل و رفع ترکیبات فلز سنگین از خاک در غلظت‌های مختلف آلودگی می‌باشد. بر این اساس با انتخاب محدوده وسیعی از غلظت آلاینده نیترات سرب و با استفاده از دو نوع ماده جاذب متداول شامل رس اسمکتیت (به عنوان یک جاذب فیزیکی) و سیمان (به عنوان یک جاذب شیمیایی)، تأثیر غلظت اولیه آلودگی، مقدار جاذب و نوع آن در فرآیند حذف و یا کاهش دسترسی زیستی فلزات سنگین و تغییر خصوصیات مهندسی خاک، بررسی و تحلیل شد. علاوه بر این، در بسیاری از پژوهش‌های قبلی (۴، ۶، ۱۰، ۱۲، ۱۶، ۱۸) به‌طور دقیق مقدار جاذب سیمانی مورد نیاز برای اصلاح کامل آلودگی از خاک مورد توجه

۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ مولار محلول نیترات سرب به نسبت ۱ به ۱۰ (خاک-الکترولیت) آماده و پس از همگن سازی (قرارگیری به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه لرزاننده، در آزمایش‌های مورد نظر استفاده شدند. به منظور اطمینان از ترکیب شیمیایی آلاینده، محلول‌ها از حل کردن نیترات سرب خالص (مرک آلمان) در آب مقطر تهیه گردید. جاذب‌های مورد استفاده در این مطالعه شامل سیمان پرتلند تیپ II و کانی فعال رسی اسمکتیت بوده که خصوصیات آن‌ها پس از انجام آزمایش‌های شناسایی اولیه مطابق جدول (۲) به دست آمد.

قرار نگرفته است. لذا در این تحقیق با انجام مجموعه گسترده‌ای از آزمایش‌ها، مقدار بهینه سیمان برای پاک‌سازی امن خاک آلوده به فلز سنگین نیز تعیین شد.

مواد و روش‌ها

این تحقیق در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی و بر روی خاک کائولینیت آلوده شده به فلز سنگین سرب انجام پذیرفت. بدین منظور ابتدا مشخصات خاک مورد استفاده مطابق با آیین‌نامه ASTM (۱۹) و دستورالعمل EPA (۲۰)، تعیین و در جدول (۱) ارائه شد. در ادامه، نمونه‌های خاک آلوده به صورت مصنوعی از ترکیب با غلظت‌های مختلف ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۰،

جدول ۱- خصوصیات رفتاری خاک کائولینیت طبیعی

Table 1- Physical and engineering properties of the kaolinite soil sample.

مقدار اندازه‌گیری شده	مشخصه رفتاری
< ۴۰	قابلیت جذب و نگه‌داشت آب، %
۲/۶۷	چگالی ذرات جامد خاک (Gs)
۷/۲	پیک اصلی نمودار پراش اشعه ایکس، A°
۱۰/۵	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، cmol/kg
۲۵	سطح مخصوص ویژه (SSA)، m ² /g

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب‌های مورد مطالعه

Table 2- Physical and chemical characteristics of studied additives.

مقدار اندازه‌گیری شده		مشخصه رفتاری
اسمکتیت	سیمان	
SiO ₂ =70.4, Al ₂ O ₃ =12.1, CaO=2.2, MgO=2.1, Fe ₂ O ₃ =1.6	CaO=63.2, SiO ₂ =21.5, Al ₂ O ₃ =4.9, Fe ₂ O ₃ =3.8, MgO=1.5	اجزاء مهم تشکیل دهنده، %
۴/۷	۱۳/۸	هدایت الکتریکی (EC)، dS/cm
۱۰/۱	۱۳/۶	pH (نسبت آب به جاذب: ۱۰ به ۱)
۷۸/۲	فاقد لایه دوگانه برای تبادل کاتیون	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، cmol/kg
۴۳۱	۳۰	سطح مخصوص ویژه (SSA)، m ² /g
۷۵	۸۷	درصد ذرات با قطر کمتر از ۷۵ میکرون، %

تغییرات pH، فاز مایع هر نمونه به‌طور کامل جداسازی و با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC-XplorAA، غلظت سرب موجود در آن‌ها تعیین شد. با اندازه‌گیری تغییرات هدایت هیدرولیکی و مقاومت فشاری محدود نشده (UCS)، تأثیر نوع ماده جاذب در مشخصات مهندسی مصالح نیز مورد بررسی قرار

بعد از تهیه نمونه‌های آلوده، به ترتیب مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد از مواد جاذب مورد نظر به آن‌ها اضافه و سپس سوسپانسیون‌ها (شامل خاک، محلول آلاینده و ماده جاذب) برای تکمیل واکنش‌های شیمیایی به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه لرزاننده قرار گرفتند. در مرحله بعد، ضمن اندازه‌گیری

درصد سیمان می‌باشد). لازم به ذکر است خاصیت بافرینگ نشان‌دهنده مقاومت به تغییر مشخصات رفتاری ماده جاذب در اثر تغییر شرایط محیطی می‌باشد؛ به طوری که ظرفیت بافرینگ بیشتر به نوعی بیانگر حفظ توانایی جذب و نگهداشت مواد آلاینده، پس از افزایش غلظت آن‌ها در خاک است. از طرفی، یکی از روش‌های متداول ارزیابی ظرفیت بافرینگ، عدم کاهش pH سیستم خاک-الکترولیت در مجاورت آلودگی فلزات سنگین است (۱۴، ۲۳). ملاحظه می‌شود در نمونه‌های کاتولینیت فاقد ماده جاذب، با افزایش غلظت آلاینده نیترات سرب، pH خاک به سرعت کاهش و به کمتر از ۴ می‌رسد. کاهش سریع pH نشان‌دهنده توانایی محدود کاتولینیت طبیعی در نگهداشت آلاینده و باقی ماندن بخش قابل توجهی از فلز سرب در مایع منفذی خاک می‌باشد. زیرا افزایش ترکیبات آزاد حاوی فلز سنگین در محیط، عامل اصلی کاهش pH نمونه‌ها است (۷، ۱۴). در واقع با توجه به نتایج مطالعات الیوت و همکارانش (۲۲) و یانگ و همکارانش (۲۳) و بر اساس رابطه (۲) علت کاهش pH در حضور فلزات سنگین، ناشی از واکنش هیدرولیز در سوسپانسیون بوده به طوری که در این شرایط، هم‌زمان با حضور یون فلز سنگین در مایع منفذی (در این مطالعه ناشی از انحلال نمک نیترات سرب)، غلظت یون هیدروژن در مایع منفذی بیشتر شده و در نتیجه pH محیط کاهش می‌یابد. در رابطه (۲)، منظور از M فلز سنگین است.



از طرفی نتایج شکل (۱) بیانگر آن است که در حضور جاذب فیزیکی، اگرچه مقاومت خاک در برابر کاهش pH ناشی از اندرکنش با فلز سنگین سرب، تا حدودی بهبود یافته ولی در این سری از نمونه‌ها نیز مشاهده می‌شود اندرکنش خاک با مقادیر آلودگی بیش از ۵۰ cmol/kg.soil، قابلیت بافرینگ را به شدت کاهش می‌دهد. روند تغییرات به وجود آمده مؤید محدودیت کاربرد جاذب فیزیکی اسمکتیت در جلوگیری از تغییر رفتار خاک در اثر تماس با غلظت‌های زیاد فلزات سنگین است. بر خلاف عملکرد جاذب فیزیکی، نتایج شکل (۱) نشان می‌دهد با افزودن سیمان به خاک در نمونه‌های فاقد آلودگی، pH سیستم افزایش یافته و به عبارت دیگر حضور سیمان سبب بهبود قابلیت بافرینگ مصالح شده است. بر این اساس مشاهده

گرفت. برای تعیین هدایت هیدرولیکی، بعد از ساخت نمونه‌های آلوده و افزودن مقادیر مختلف جاذب، تغییرات نفوذپذیری نمونه‌ها پس از تراکم درون سیلندرهای استوانه‌ای مطابق با روش بار افتان اندازه‌گیری شد (۱۹). اندازه‌گیری مقاومت مصالح نیز مطابق روش ASTM-D2166 صورت گرفت. در این روش، ابتدا نمونه‌های همگن خاک-آلودگی به همراه مقدار مورد نظر از ماده جاذب تهیه و با وزن مخصوص حداکثر و میزان رطوبت بهینه درون استوانه‌های فلزی به ارتفاع ۷۰ و قطر ۳۵ میلی‌متر متراکم شدند. در ادامه پس از بیرون آوردن نمونه‌ها از درون قالب، آن‌ها به وسیله پارافیلیم پوشش شده و در ژرمیناتور با دمای °C ۲۵ و رطوبت ۸۵٪، طی دوره‌های زمانی ۱، ۷ و ۲۸ روز نگهداری شدند. در نهایت مقاومت فشاری محدود نشده هر نمونه تعیین شد. علاوه بر این، آزمایش تراوش آلودگی (TCLP)^۱ مطابق با استاندارد EPA-1311 انجام گرفت (۲۱). بدین منظور ابتدا نمونه‌ها مطابق روش آزمایش UCS تهیه و پس از عمل‌آوری لازم، خرد و از الک ۰/۹۵ میلی‌متر عبور داده شدند. در ادامه هر نمونه با محلول شوینده استاندارد با نسبت ۱ به ۲۰ درون ظرف مخصوص تامبلر ترکیب و به مدت ۱۸ ساعت با سرعت ۳۰ دور بر دقیقه مخلوط گردید. سپس با جداسازی فاز جامد و مایع، غلظت آلودگی در محلول شستشو با انجام آزمایش جذب تعیین شد. نمونه‌های لازم برای تصاویر میکروسکوپ الکترونی از تکه‌های باقی‌مانده از آزمایش مقاومت فشاری تهیه و با استفاده از دستگاه VEGA3-TESCAN با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر عکس‌برداری شدند. شایان ذکر است برای سهولت معرفی نمونه‌ها، از علائم K برای کاتولینیت، S برای اسمکتیت و C برای سیمان استفاده گردید.

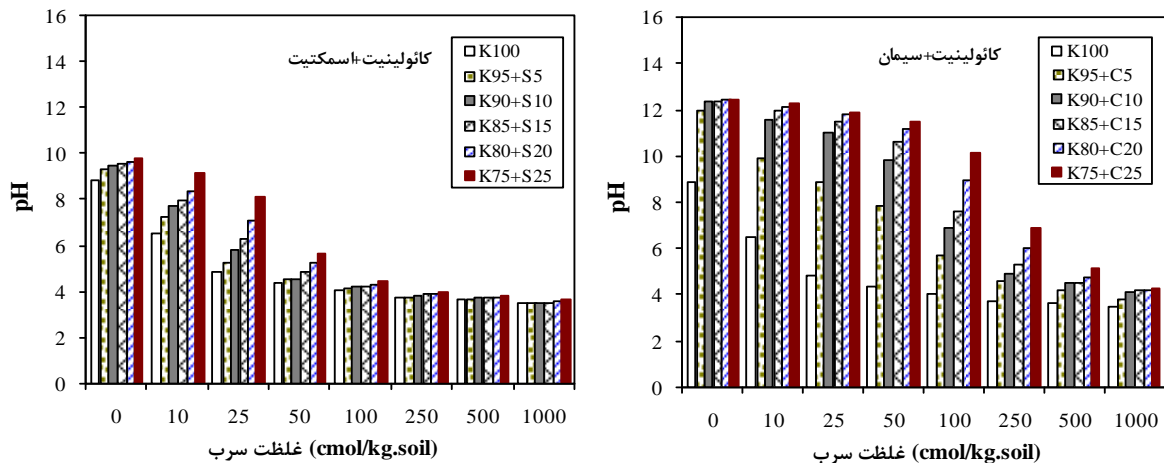
ارایه نتایج

۱- تغییرات ظرفیت بافرینگ خاک

به منظور ارزیابی ظرفیت بافرینگ، pH سوسپانسیون نمونه‌های خاک کاتولینیت آلوده در حضور مقادیر مختلف کانی فعال رسی اسمکتیت (به عنوان جاذب فیزیکی) و سیمان (به عنوان جاذب شیمیایی) اندازه‌گیری و نتایج آن در شکل (۱) ارایه شد (در این شکل K100 نمونه کاتولینیت خالص، K95+S5 تا K75+S25 نمونه‌های کاتولینیت همراه با ۵ تا ۲۵ درصد اسمکتیت، K95+C5 تا K75+C25 نمونه‌های کاتولینیت همراه با ۵ تا ۲۵

واکنش مواد قلیایی با فلزات سنگین باعث کاهش انحلال پذیری آن‌ها شده (۴، ۱۰، ۱۲، ۱۵) و در نتیجه علی‌رغم افزایش اولیه مقدار آلاینده، به دلیل ایجاد رسوب و کم شدن غلظت سرب آزاد در محیط، روند تغییرات pH در این وضعیت کمتر از نمونه‌های حاوی اسمکتیت می‌شود.

می‌شود در مقادیر یکسان ماده جاذب، میزان مقاومت خاک در برابر کاهش pH در اثر اندرکنش با فلز سرب، در نمونه‌های حاوی سیمان به‌طور متوسط بیش از ۲/۵ برابر نمونه‌های حاوی اسمکتیت است. علت بهبود قابلیت بافرینگ خاک پس از اضافه کردن سیمان، ناشی از حضور ترکیبات قلیایی موجود در آن (مانند CaO بر اساس جدول ۲)، قابل توجه می‌باشد؛ زیرا



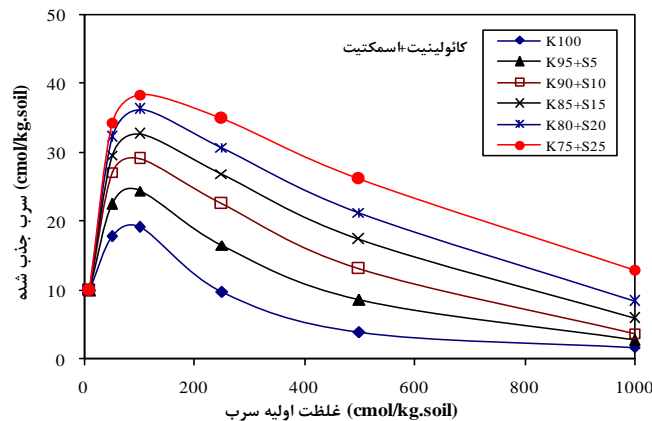
شکل ۱- تغییرات pH سوسپانسیون خاک-آلودگی در حضور درصدهای مختلف جاذب‌های مورد مطالعه

Figure 1- pH values of contaminated soil samples with the different percentages of amendments

انطباق مناسبی دارد. در واقع سازوکار نگاه‌داشت آلودگی در حضور اسمکتیت، بر پایه تبادل کاتیونی و جذب فلز سنگین بر روی سطوح فعال رسی حاوی بار منفی است (۸، ۹، ۱۳). با زیاد شدن غلظت الکترولیت ناشی از افزایش فشار اسمز و کاهش pH، ضخامت لایه دوگانه کاهش یافته و ساختار آن‌ها به مجتمع تبدیل می‌شود (۱۴، ۲۳). در این شرایط، تماس آلاینده با ذرات رسی کمتر و در نتیجه مشاهده می‌شود میزان نگاه‌داری آلودگی بر روی آن‌ها به شدت کاهش خواهد یافت.

۲- تغییرات قابلیت نگاه‌داشت آلودگی در خاک

نتایج آزمایش‌های جذب در شکل (۲) بیانگر آن است که با افزایش اسمکتیت، قابلیت نگاه‌داشت سرب در خاک بیشتر شده، به نحوی که با افزودن ۲۵٪ اسمکتیت به نمونه‌های آلوده، میزان جذب آلاینده حدود ۵۰ درصد افزایش نشان می‌دهد. از طرفی، علی‌رغم توانایی بیشتر جذب سرب با افزایش مقدار جاذب فیزیکی، در کلیه این نمونه‌ها قابلیت رفع آلودگی با افزایش غلظت آلاینده کاهش می‌یابد. این یافته با نتایج آزمایش pH،

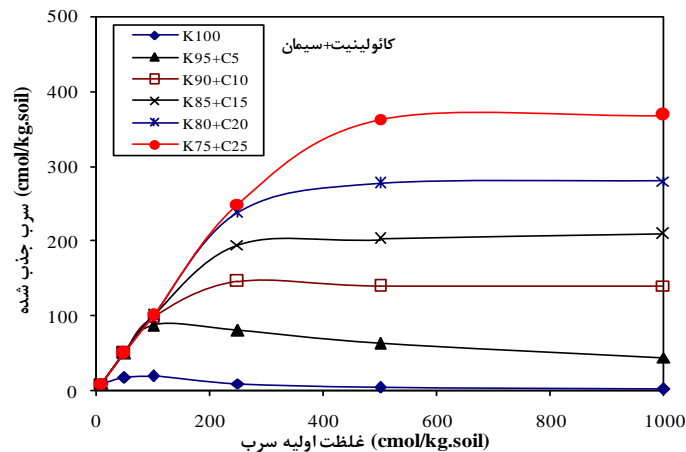


شکل ۲- تغییرات قابلیت نگاه‌داشت فلز سنگین سرب در خاک کائولینیت حاوی مقادیر مختلف اسمکتیت

Figure 2- Variations of Pb sorption with the addition of different amounts of smectite to soil sample

درصد سیمان به خاک، حذف سرب تا غلظت 250 cmol/kg.soil به طور کامل (۱۰۰ درصد) انجام شده، در صورتی که برای همین مقدار جاذب فیزیکی اسمکتیت، مقدار رفع آلودگی حدود ۱۵ درصد می باشد.

در شکل (۳)، توانایی سیمان در جذب و نگه داشتن آلودگی فلز سنگین سرب ارایه شده است. ملاحظه می شود در شرایط استفاده از سیمان و با افزایش مقدار جاذب، می توان بخش عمده ای از آلودگی خاک را رفع کرد؛ به نحوی که با افزودن ۲۵



شکل ۳- تغییرات قابلیت نگه داشتن فلز سنگین سرب در خاک کائولینیت حاوی مقادیر مختلف سیمان

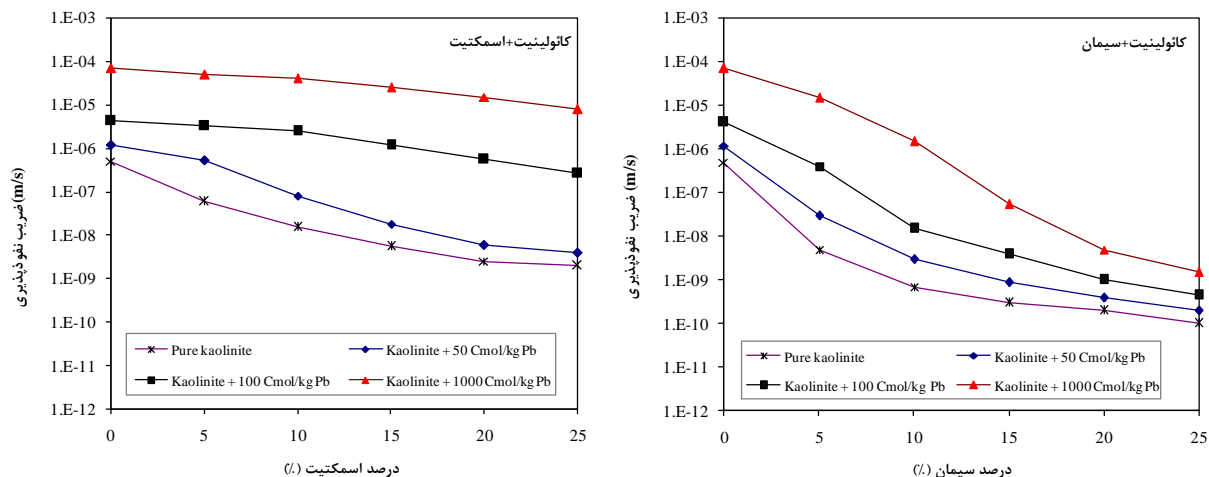
Figure 3-Variations of Pb sorption with the addition of different amounts of cement to soil sample.

آلوده حاوی غلظت های مختلف نیترات سرب و در حضور مواد جاذب مورد مطالعه، تعیین و نتایج آن در شکل (۴) ارایه شده است. در شکل (۴) مشاهده می شود اگرچه افزودن اسمکتیت به دلیل قابلیت تورم و مسدود کردن حفرات (۹،۱۴، ۲۵)، سبب کاهش نفوذپذیری شده، ولی با افزایش غلظت سرب، تأثیر آن محدود می گردد. با توجه به نتایج آزمایش های قبل، علت این رفتار را می توان ناشی از تغییر مشخصات ساختار جاذب فیزیکی در اثر اندرکنش با مقادیر زیاد آلودگی ارزیابی کرد؛ زیرا با افزایش غلظت آلاینده و بیشتر شدن فشار اسمز، ذرات اسمکتیت به یکدیگر نزدیک (۲۳) و عملاً حفرات مسدود شده خاک مجدداً باز می شود (مراجعه به تصاویر SEM) و در نتیجه هدایت هیدرولیکی و به عبارت دیگر پتانسیل انتقال آلودگی از درون توده خاک حتی در حضور جاذب فیزیکی، افزایش نشان می دهد. این یافته تاکید دیگری بر ضعف عملکرد این روش در نگه داشتن غلظت های زیاد فلزات سنگین است.

علت عملکرد بسیار مناسب سیمان در مقایسه با اسمکتیت را می توان به تفاوت اندرکنش آلاینده و جاذب های مورد مطالعه نسبت داد. روند تغییر pH نمونه ها و نتایج آزمایش جذب نشان می دهند که در نمونه های حاوی اسمکتیت، افزایش غلظت آلاینده سبب کاهش قابل توجه ظرفیت بافرینگ شده که در نتیجه آن و متأثر از تغییر ساختار جاذب فیزیکی اسمکتیت (با توجه به تصاویر SEM)، قابلیت جذب آلودگی حتی با افزایش مقدار جاذب مختل می گردد. از سوی دیگر، در حضور سیمان و به دلیل امکان وقوع واکنش های مختلف شامل جذب شیمیایی آلاینده روی سطح ماده جاذب، تشکیل ترکیبات کمپلکس فلز سنگین و نیز ایجاد رسوب آلاینده به دلیل افزایش قابل توجه pH (۴،۱۲،۱۸)، مشاهده می شود که در صورت افزودن مقادیر کافی ماده جاذب حتی با افزایش غلظت آلودگی، ظرفیت بافرینگ مصالح حفظ و در نتیجه قابلیت نگه داشتن مواد آلاینده در خاک بهبود می یابد.

۳- تغییرات پتانسیل انتقال آلودگی از درون خاک

یکی از مهم ترین عوامل مؤثر انتقال آلودگی در محیط های متخلخل مانند خاک، میزان هدایت هیدرولیکی (نفوذپذیری) آن است. بنابراین، تغییرات نفوذپذیری نمونه های کائولینیت



شکل ۴- مقایسه تأثیر اسمکتیت و سیمان بر تغییرات نفوذپذیری خاک در اثر اندرکنش با غلظت‌های مختلف سرب

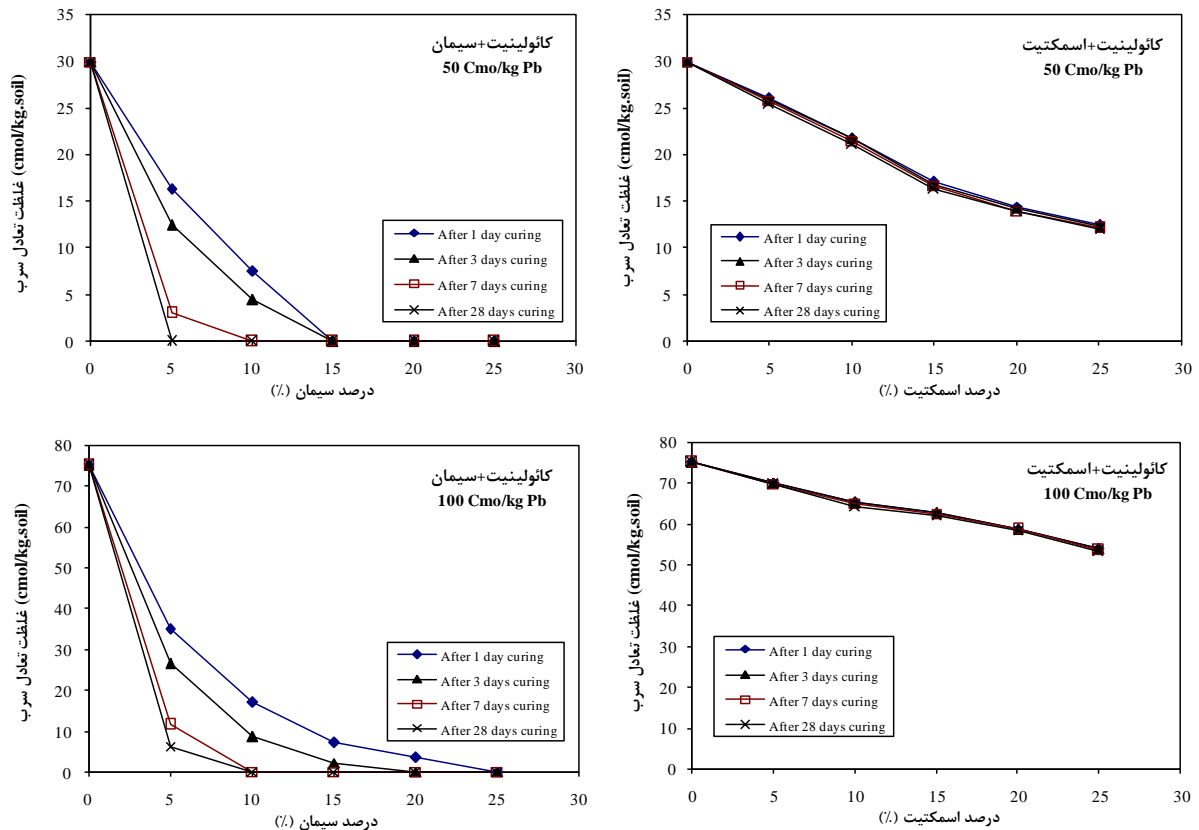
Figure 4-Impact of cement and smectite on the soil permeability for added various level of Pb.

کاهش نفوذپذیری عملاً امکان انتقال بخش از آلودگی که به صورت جذب نشده در خاک باقی می‌ماند (نتایج شکل ۳)، به حداقل ممکن خواهد رسید. زیرا براساس توصیه EPA^۴ نفوذپذیری کمتر از 10^{-7} m/s سبب اطمینان از عدم انتشار مواد آلاینده خطرناک از درون مصالح خواهد شد (۳، ۱۲). علاوه بر اندازه‌گیری هدایت هیدرولیکی، قابلیت جدا شدن مجدد (استخراج) فلز سنگین سرب از نمونه‌های خاک آلوده اصلاح شده با اسمکتیت و سیمان از طریق آزمایش TCLP نیز مطابق روش ارایه شده در بخش مواد و روش‌ها، اندازه‌گیری و نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شد.

از سوی دیگر، شکل (۴) نشان می‌دهد افزودن سیمان به خاک به مراتب بهتر از اسمکتیت سبب کاهش نفوذپذیری می‌شود؛ به طوری که در این سری از نمونه‌ها بر خلاف عملکرد اسمکتیت، مشاهده می‌شود افزایش غلظت آلودگی تأثیر محدودی بر هدایت هیدرولیکی دارد. علت این تفاوت رفتار را می‌توان ناشی از رشد ترکیبات سیمانی (مانند ^1CAH ، ^2CSH و $^3\text{CASH}$) در نمونه‌های پاک‌سازی شده با سیمان عنوان کرد (صحت شکل‌گیری ترکیبات سیمان‌کننده بر اساس تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفته است). رشد این ترکیبات، باعث چسبیدگی ذرات خاک و مواد آلاینده به یکدیگر شده که در این شرایط با

1- Calcium aluminate hydrates
2- Calcium silicate hydrates
3- Calcium aluminum silicate hydrates

4- Environmental Protection Agency



شکل ۵- مقایسه تأثیر اسمکتیت و سیمان بر قابلیت تراوش آلودگی از درون نمونه‌های کاتولینیت حاوی سرب

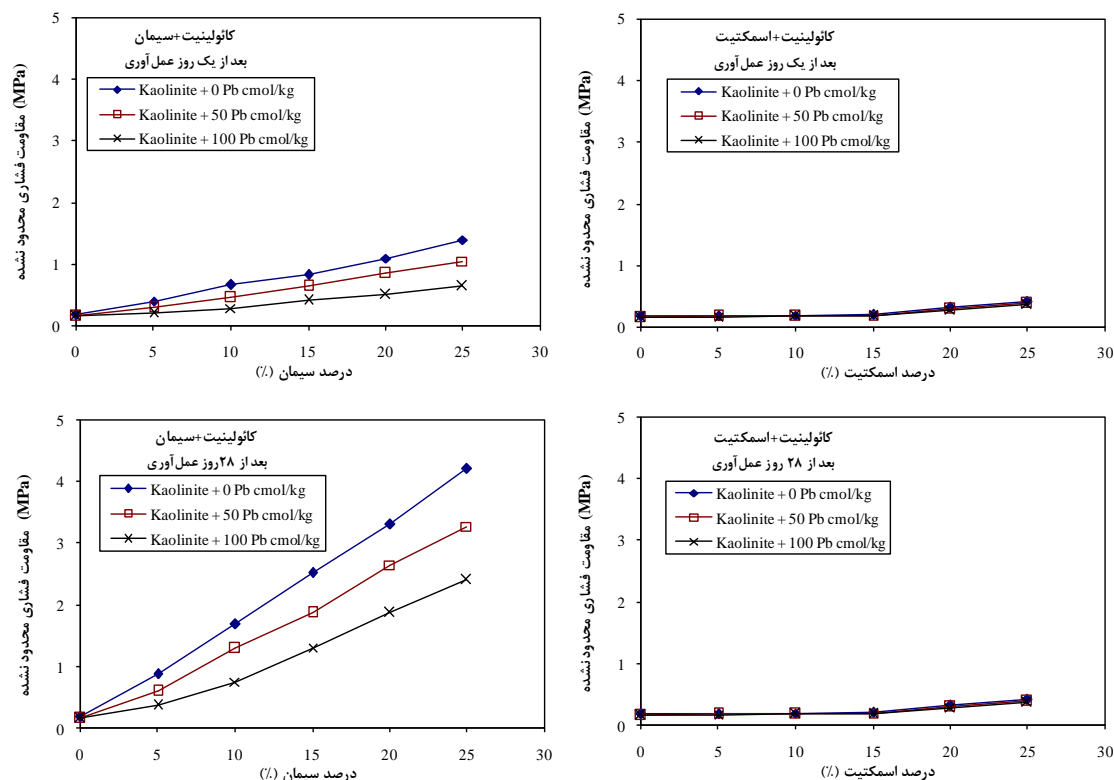
Figure 5- Effect of cement and smectite on the metal leachate concentrations from the soil sample.

عبارت دیگر برای دفع در محیط زیست به محصولی بی‌خطر تبدیل شده است. مشاهده می‌شود با گذشت زمان و پس از ۲۸ روز عمل‌آوری میزان غلظت آلاینده در این سری از نمونه‌ها برابر صفر بوده که این شرایط بیانگر حذف کامل قابلیت آب‌شویی و انتشار آلودگی از درون توده خاک می‌باشد.

۴- ارزیابی مقاومت فشاری نمونه‌ها

مقاومت فشاری محصور نشده از جمله معیارهای مهم در ارزیابی فرآیند اصلاح خاک آلوده به فلزات سنگین است (۴، ۵، ۱۰)؛ هم‌چنین حداقل مقاومت فشاری خاک آلوده اصلاح شده بر اساس توصیه سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) برابر 0.35 Mpa می‌باشد (۲۴). نتایج ارایه شده در شکل (۶) مؤید آن است که در حضور سیمان مقاومت فشاری نمونه‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته، اگرچه تغییرات آن در نمونه‌های حاوی اسمکتیت کاملاً ناچیز می‌باشد.

ارزیابی تغییرات غلظت سرب استخراج شده از نمونه‌های حاوی 50 cmol/kg soil و 100 cmol/kg soil سرب مؤید آن است که در نمونه‌های اصلاح شده با اسمکتیت صرف‌نظر از زمان عمل‌آوری، در اثر آب‌شویی بخشی از آلودگی (حتی در غلظت کم) مجدداً از نمونه خارج خواهد شد؛ به‌طوری‌که با افزایش غلظت آلاینده در نمونه‌های حاوی جاذب فیزیکی نتایج نشان‌دهنده امکان بازگشت مجدد بیش از ۳۵٪ آلودگی به محیط‌زیست است. مشاهده می‌شود برای نمونه‌های حاوی سیمان و در زمان‌های کم عمل‌آوری (۱ روز) نیز امکان بازگشت بخشی از آلودگی وجود داشته و در نتیجه خطر انتشار مواد آلاینده حتی در این سری از نمونه‌ها دور از انتظار نیست. از طرفی، با افزودن حدود ۰/۱ درصد سیمان به ازای هر سانتی مول بر کیلوگرم غلظت آلودگی و پس از ۷ روز عمل‌آوری، غلظت سرب در محلول استخراج از حد قابل قبول استاندارد EPA کمتر بوده و به



شکل ۶- مقایسه تأثیر اسمکتیت و سیمان بر مقاومت فشاری نمونه‌های کائولینیت آلوده به فلز سنگین سرب

Figure 6- Impact of cement and smectite on the compressive strength of Pb-contaminated kaolinite.

سانتی مول بر کیلوگرم غلظت آلودگی بوده که انطباق بسیار مناسبی با نتایج ارایه شده در بخش‌های قبل نشان می‌دهد.

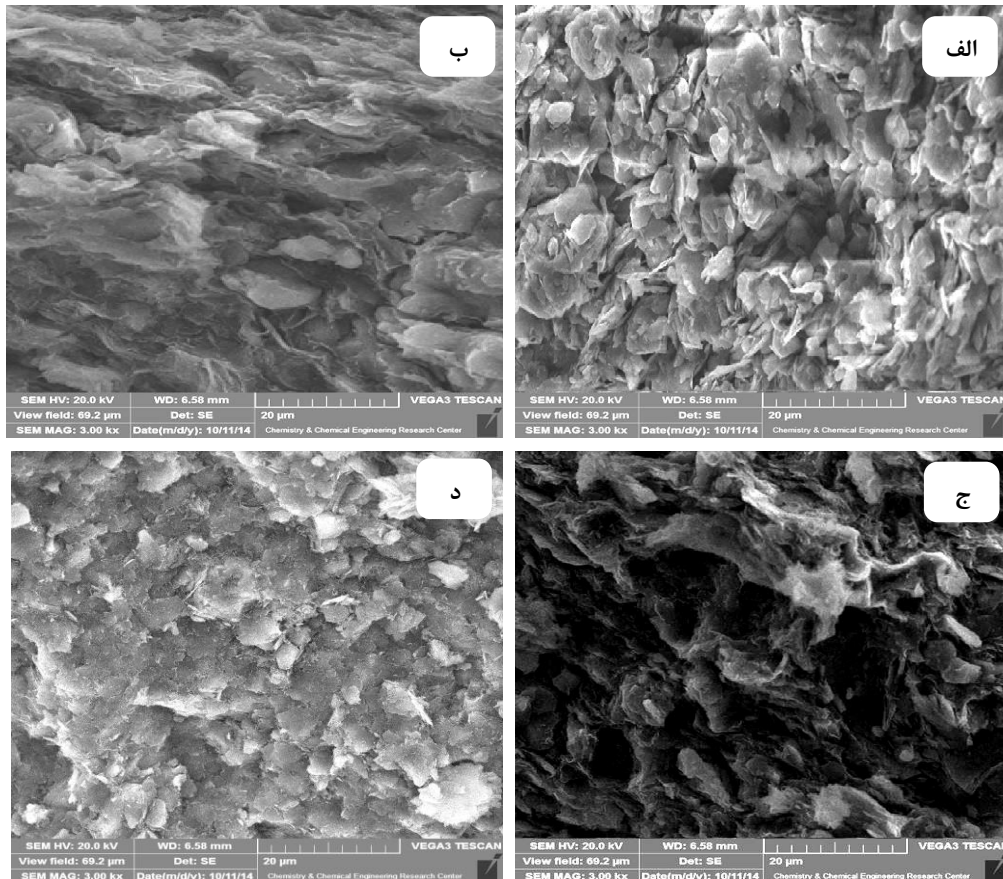
۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

بررسی ریزساختار و نحوه آرایش ذرات خاک از طریق تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) روش مناسبی برای اندرکنش خاک با مواد افزودنی است (۱۷، ۱۵). بر این اساس در پژوهش حاضر نیز با هدف تفسیر بهتر نتایج آزمایش‌های ارایه شده در بخش‌های قبل، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه خاک کائولینیت در شرایط قبل و بعد از اندرکنش با آلاینده فلز سنگین سرب در حضور اسمکتیت و سیمان و با بزرگ‌نمایی یکسان (به‌منظور امکان مقایسه ریزساختار نمونه‌ها با یک‌دیگر) تهیه و در شکل (۷) ارایه شده است. تصاویر ارایه شده در شکل (۷) نشان می‌دهد که حضور اسمکتیت در مابین ذرات کائولینیت سبب مسدود شدن حفرات اولیه ساختار خاک و در نتیجه کاهش هدایت هیدرولیکی (مراجعه به شکل ۴) خواهد شد. از طرفی اندرکنش این نمونه (کائولینیت حاوی ۲۵ درصد جاذب اسمکتیت) با غلظت ۱۰۰ cmol/kg soil آلاینده سرب سبب جمع‌شدگی ذرات و تشکیل ساختار مجتمع شده

در واقع نتایج شکل (۶) بیانگر توانایی سیمان در اتصال ذرات خاک به یک‌دیگر، حبس مواد آلاینده مابین آن‌ها و در نتیجه کاهش امکان انتقال و انتشار آلودگی به محیط زیست بوده که انطباق مناسبی با نتایج آزمایش تراوش آلودگی دارد. از طرفی مشاهده می‌گردد در حضور آلودگی فلز سنگین سرب و با افزایش غلظت آلاینده، روند کسب مقاومت در نمونه‌های آلوده اصلاح شده با سیمان در مقایسه با نمونه‌های فاقد آلودگی، به مراتب کمتر است. در واقع بر اساس نتایج مطالعات قبلی علت این رفتار به دلیل مصرف بخشی از سیمان در اثر اندرکنش با مواد آلاینده می‌باشد؛ به‌نحوی که وقوع این شرایط سبب اختلال در فرآیند هیدراتاسیون و مانع از رشد ترکیبات سیمان‌کننده در توده خاک شده و در نتیجه مقاومت در نمونه‌های حاوی ماده آلاینده در مقایسه با نمونه‌های فاقد آلودگی کاهش می‌یابد. بر این اساس و با توجه به نتایج شکل (۶) و با در نظر گرفتن حداقل مقاومت فشاری بر اساس توصیه EPA، میزان سیمان لازم برای فرآیند جامدسازی خاک آلوده شده به فلز سنگین سرب در شرایط عمل‌آوری مناسب و در صورت رشد کافی و مناسب ترکیبات پوزولانی، تقریباً حدود ۰/۱ درصد به ازای هر

پتانسیل نگر داشت آلودگی در خاک کاهش، نفوذپذیری افزایش و قابلیت تراوش از درون سیستم بیشتر خواهد شد؛ به گونه‌ای که وقوع این تغییرات به وضوح در نتایج آزمایش‌های نفوذپذیری و TCLP مشاهده می‌شود.

است. این موضوع ناشی از جایگزینی کاتیون دو ظرفیتی سرب با کاتیون‌های تک ظرفیتی خاک و نیز افزایش فشار اسمز عنوان کرد که در نهایت سبب کاهش ضخامت لایه دوگانه سطوح رسی می‌شود (۱۴، ۲۳). در این شرایط ناشی از تماس کمتر خاک با سیال آلاینده و رشد مسیرهای در دسترس جریان،



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی، (الف) نمونه کائولینیت طبیعی، (ب) کائولینیت همراه با ۲۵٪ اسمکتیت، (ج) کائولینیت همراه با ۲۵٪ اسمکتیت و آلودگی ۱۰۰ cmol/kg.soil، (د) کائولینیت همراه با ۲۵٪ سیمان و آلودگی ۱۰۰ cmol/kg.soil

Figure 7- SEM images; (a) natural kaolinite, (b) kaolinite with 25% smectite, (c) Kaolinite + 100 cmol/kg Pb with 25% smectite, (d) kaolinite + 100 cmol/kg Pb with 25% cement

د نشان می‌دهد اندرکنش خاک و آلودگی حتی در حضور جاذب فیزیکی اسمکتیت (شکل ۷-ج) سبب افزایش حفرات ماکروسکوپی در ساختار و کاهش تماس ماده جاذب و آلودگی شده که در نتیجه این تغییرات و با توجه به نتایج آزمایش جذب (شکل ۲)، قابلیت نگر داشت آلاینده کاهش می‌یابد. بر خلاف عملکرد ضعیف جاذب فیزیکی و تغییرات نامطلوب ریزساختاری در اثر اندرکنش با آلودگی، اضافه کردن سیمان به خاک (شکل ۷-د) باعث کاهش فضای خالی و چسبیدگی شدید ذرات و ماده

تصویر SEM نمونه کائولینیت حاوی ۲۵ درصد سیمان با غلظت ۱۰۰ cmol/kg.soil سرب، نشان‌دهنده پیوند و اتصال قابل ملاحظه ذرات کائولینیت به یکدیگر ناشی از رشد ترکیبات سیمانی (مانند ژل‌های CAH و CSH) بوده که بر اساس نتایج آزمایش‌های UCS و TCLP، این شرایط علاوه بر محبوس کردن مواد آلاینده درون توده خاک و کاهش پتانسیل انتشار آلودگی، باعث افزایش مقاومت نیز خواهد شد. به عبارت دیگر مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی شکل (۷) حالت ج و

آلاینده و در مقادیر یکسان ماده جاذب، میزان کاهش دسترسی زیستی آلاینده فلز سنگین سرب در حضور سیمان به طور متوسط بیش از ۱۵ برابر اسمکتیت است.

مقایسه نتایج آزمایش‌های جذب و TCLP نشان می‌دهد سیمان علاوه بر توانایی زیاد نگهداشت آلودگی، می‌تواند از طریق رشد ترکیبات سیمانی باعث چسبیدگی ذرات خاک و مواد آلاینده به یکدیگر شده که در این شرایط امکان تراوش مواد آلاینده از درون توده خاک به حداقل ممکن می‌رسد.

با توجه به مجموع نتایج آزمایش‌های فیزیکی-شیمیایی، مکانیکی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) تهیه شده در پژوهش حاضر، استفاده از روش جذب فیزیکی به وسیله افزودن کانی‌های فعال رسی (مانند اسمکتیت) برای اصلاح و پالایش خاک آلوده به ترکیبات فلز سنگین (خصوصاً در غلظت‌های زیاد ماده آلاینده) به هیچ وجه توصیه نمی‌شود. در مقایسه با عملکرد ضعیف جاذب فیزیکی اسمکتیت و تغییرات نامطلوب ریزساختاری آن در مجاورت با آلودگی، استفاده از سیمان به دلیل ترکیب توأم سازوکار تثبیت و جامدسازی روشی بسیار موثر برای رفع آلودگی از خاک است؛ به طوری که در نمونه‌های حاوی سیمان به دلیل افزایش ظرفیت بافرینگ و توانایی قابل ملاحظه در اندرکنش با فلزات سنگین، قابلیت نگهداشت آلودگی در خاک چندین برابر جاذب فیزیکی اسمکتیت به دست آمد. علاوه بر این مشخص شد افزودن سیمان به خاک، سبب پیوند ذرات به یکدیگر در اثر واکنش‌های هیدراتاسیون و رشد ترکیبات سیمانی شده که ضمن بهبود خصوصیات مهندسی خاک، باعث محبوس شدن مواد آلاینده درون توده خاک و حذف کامل پتانسیل انتقال آلودگی به محیط اطراف در صورت افزودن سیمان کافی به خاک خواهد شد. بر اساس یافته‌های این تحقیق، مقدار سیمان لازم برای پاک‌سازی امن خاک آلوده و تبدیل آن به محصول بی‌خطر برای دفع در محیط‌زیست، تابعی از غلظت آلاینده و زمان عمل‌آوری است. در شرایط مناسب نگهداری (حداقل ۷ روز)، تقریباً ۰/۱ درصد سیمان به ازای هر سانتی مول بر کیلوگرم غلظت آلودگی در خاک پیشنهاد می‌شود. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با کاهش زمان عمل‌آوری و به دلیل عدم تکمیل واکنش‌های هیدراتاسیون، مقدار سیمان مورد نیاز برای رفع کامل آلودگی از خاک افزایش خواهد یافت.

آلاینده به یکدیگر شده که با توجه به نتایج آزمایش جذب و TCLP می‌تواند پتانسیل انتقال و تراوش آلودگی به محیط اطراف را کاملاً مرتفع کند.

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه آزمایشگاهی پژوهش حاضر مؤید آن است که در حضور جاذب‌های فیزیکی و شیمیایی قابلیت حذف فلزات سنگین از خاک با افزایش غلظت اولیه آلاینده کاهش یافته، اگرچه روند تغییرات آن به شدت تابعی از نوع جاذب و محدوده غلظت آلاینده می‌باشد. در غلظت‌های کم آلودگی (تا محدوده ۵۰ cmol/kg.soil)، مشاهده شد تأثیر سیمان و اسمکتیت در پالایش آلاینده سرب از خاک تقریباً یکسان می‌باشد. از طرفی، علی‌رغم گزارش پژوهش‌های قبل مبنی بر امکان حذف فلزات سنگین با استفاده از کانی‌های رسی، مشخص گردید کاربرد این روش صرفاً در غلظت‌های کم آلودگی مفید خواهد بود؛ به طوری که حتی در غلظت‌های کم فلز سرب و بر اساس نتایج آزمایش‌های TCLP، آب‌شویی این نمونه‌ها باعث بازگشت مجدد بخشی از آلودگی به محیط می‌شود.

روند تغییرات pH نمونه‌ها، نتایج آزمایش جذب و تصاویر میکروسکوپ الکترونی مؤید آن است که با افزایش غلظت و ناشی از کاهش ظرفیت بافرینگ و تغییر ساختار جاذب رسی اسمکتیت، میزان اندرکنش آلاینده با آن کم شده و در نتیجه توانایی نگهداشت آلودگی در خاک حتی با افزایش مقدار جاذب فیزیکی، مختل می‌گردد. در این شرایط علاوه بر کاهش قابلیت نگهداشت آلودگی در خاک، مشاهده شد نفوذپذیری نمونه حاوی جاذب فیزیکی بر اثر تجمع ذرات آن در کنار یکدیگر، افزایش می‌یابد. این تغییرات در نهایت احتمال انتشار آلودگی به محیط‌زیست را تشدید کرده و بیانگر ضعف عمده استفاده از کانی‌های فعال رسی به عنوان جاذب فیزیکی در مواجهه با فلزات سنگین است. اگرچه در بسیاری از پژوهش‌های گذشته به دلیل کم بودن غلظت‌های مورد مطالعه، این محدودیت مدنظر قرار نگرفته است.

برخلاف محدودیت کاربرد اسمکتیت، سیمان به واسطه جذب شیمیایی، تشکیل ترکیبات کمپلکس، ایجاد رسوب و به دلیل ظرفیت بافرینگ زیاد، از توانایی بسیار مناسبی در جذب و غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین برخوردار است. بر این اساس و با استناد به نتایج آزمایش‌های صورت گرفته، با افزایش غلظت

- Bioresource Technology, Vol. 147, pp. 378-386.
- 8- Fernández-Nava, Y., Ulmanu, M., Anger, I., Marañón, E., Castrillón, L., 2011. Use of granular bentonite in the removal of Mercury (II), Cadmium (II) and Lead (II) from aqueous solutions. *Water Air Soil Pollut*, Vol. 215, pp. 239-249.
 - 9- Addy, M., Losey, B., Mohseni, R., Zlotnikov, E., Vasiliev, A., 2012. Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand. *Applied Clay Science*, Vol. 59-60, pp. 115-120.
 - 10- Zha, F.S. Xu, L. Cui, K.R., 2012. Strength characteristics of heavy metal contaminated soils stabilized/solidified by cement. *Rock and Soil Mechanics*, Vol. 33, pp. 652-664.
 - 11- Cui, Y. Du, X. Weng, L. Willem, H. and Riemsdijk, V., 2010. Assessment of In-Situ immobilization of lead (Pb) and arsenic (As) in contaminated soils with phosphate and iron: solubility and bioaccessibility. *Water Air Soil Pollut*, Vol. 213, pp. 95-104.
 - 12- Kogbara, R.B., Al-Tabbaa, A., 2011. Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-ctivated slag stabilised/solidified contaminated soil. *Science of the Total Environment*, Vol. 409, pp. 2325-2335.
 - 13- Salem, A., Akbari Sene, R., 2011. Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 174, pp. 619-628.
 - 14- Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Rafiee, F., Goodarzi, A.R., 2011. Impact of carbonate and heavy metals on microstructural variations of clayey soils. *Applied Clay Science*, Vol. 52, pp. 228-234.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را از معاونت پژوهش و فن آوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان بابت حمایت مالی اعلام می‌دارند.

منابع

- 1- Li, Z., Ma, Z., Kuijp, T.J.V., Zengwei Yuana, Z., Huang, L., 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, Vol. 468-469, pp. 843-853.
- 2- Huang, Z., Pan, X.D. Wu, P.G. Han, J.L., Chen, Q., 2014. Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang. China, *Food Control*, Vol. 36, pp. 248-252.
- 3- EPA, United States Environmental Protection Agency, 2010. Municipal solid waste generation, recycling and disposal in the United States: Facts and figures.
- 4- Voglar, G.E., Lestan, D., 2013. Equilibrium leaching of toxic elements from cement stabilized soil. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 246-247, pp. 18-25.
- 5- Hekal, E.E., Hegazi, W.S., Kishar, E.A., Mohamed, M.R., 2011. Solidification/stabilization of Ni (II) by various cement pastes. *Construction and Building Materials*, Vol. 25, pp. 109-114.
- 6- Choi, W.H., Lee, S.R., Park, J.Y., 2009. Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings. *Waste Management*, Vol. 29, pp. 1766-1771.
- 7- Zhu, Z., Gao, C., Wu, Y., Sun, L., Huang, X., Ran, W., Shen, Q., 2013. Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite. *Journal of*

- Test Method for Evaluation of Solid Wastes. Physical, Chemical Methods, SW846.
- 22- Elliott, H.A., Liberati, M.R., and Huang, C.P., 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.*, Vol. 15, pp. 214-219.
- 23- Yong, R.N., Ouhadi, V.R., Goodarzi, A.R., 2009. Effect of Cu^{2+} Ions and Buffering capacity on Smectite Microstructure and Performance. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE*, Vol. 135, pp. 1981-1985.
- 24- Malviya, R., Chaudhary, R., 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/Stabilization: Review. *J. Hazardous Material*, Vol. 137, pp. 267-276.
- 25- Sánchez-Jiménez, N., Gismera, M.J., Sevilla, M.T., 2012. Clayey materials as geologic barrier in urban landfills: Comprehensive study of the interaction of selected quarry materials with heavy metals. *Applied Clay Science*, Vol. 56, pp. 23-29.
- 26- Malamis, S., Katsou, E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 252-253, pp. 428-461.
- 15- Tantawy, M.A. El-Roudi, A.M. Salem, A.A. 2012. Immobilization of Cr (VI) in bagasse ash blended cement pastes. *Construction and Building Materials*, Vol. 30, pp. 218-223.
- 16- Wei, M.L. Du, Y.J. Zhang, F., 2011. Fundamental properties of strength and deformation of cement solidified/stabilized zinc contaminated soils. *Rock and Soil Mechanics*. Vol 32, pp 306-312.
- 17- Moon, D.H., Wazne, M., Yoon, I.H., Grubb, D.G., 2008. Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification of arsenic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 159, pp. 512-518.
- 18- Antemir, A., Hills, C.D., Carey, P.J., Gardner, K.H, Bates, E.R., Crumby, A.K., 2010. Long-term performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification. *Journal of Hazardous Materials*, Vol., 181, pp. 65-73.
- 19- ASTM, 2006. Annual Book of ASTM Standard. American Society for Testing and Materials. Philadelphia; 4.08.
- 20- EPA, 1983. Process design manual: land application of municipal sludge, Res. Lab. EPA-625/1-83-016.
- 21- EPA 1311, 2003. Toxicity Characteristic Leaching Procedure,