Sharif Civil Engineering Journal (2025), **41**(3), 47-58

Sharif University of Technology

Sharif Civil Engineering Journal

https://sjce.journals.sharif.edu



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 Farahpour[1], Sajad Gohari[1] and Zeinab Mirzazadeh[1]

[1]Faculty 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

E-ISSN: 2676-4776 © 2025 The Author(s). Sharif Civil Engineering Journal, Published by Sharif University of Technology

This is an open access article under the CC-BY 4.0 license.

مجله علمی مهندسی عمران شریف

https://sjce.journals.sharif.edu

مقاله‌ی پژوهشی

تأثیر شدت‌بخشی با EDTA و اسید در رفع آلاینده‌ی فلزسنگین از کائولینیت در روش شستشوی چندمرحله‌ای

وحیدرضا اوحدی *[۱و۲]، محمد امین فرهپور[۱]، سجاد گوهری[۱] و زینب میرزازاده[۱]

[۱] دانشکدی فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

[۲] عضو هیئت علمی وابسته دانشکده‌ی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

*نویسنده مسئول (vahidouhadi@basu.ac.ir)

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت : ۱۴۰۳/۰۴/۱۲

تاریخ اصلاحیه : ۱۴۰۳/۰۷/۰۷

تاریخ پذیرش : ۱۴۰۳/۰۸/۲۶

واژگان کلیدی:

آلاینده‌ی فلز سنگین،

مواد شدت‌بخشی،

کائولینیت،

رفع آلودگی،

شستشوی چندمرحله‌ای.

چکیده

پژوهشگران به افزایش راندمان جداسازی (واجذبی) آلاینده‌های فلز سنگین از خاک با استفاده از مواد شدت‌بخشی توجه خاصی پیدا کرده‌اند. مواد شدت‌بخشی، 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 موردنیاز مواد شدت‌بخشی توجه محدودی شده است. هدف نوشتار حاضر، تعیین تأثیر فرایند شستشوی چندمرحله‌ای در غلظت لازم مواد شدت‌بخشی در رفع آلاینده‌ی سرب از کائولینیت است. در پژوهش حاضر از کائولینیت آلوده‌شده به سرب و از مواد شدت‌بخشی اسیدهیدروکلریک، اسیداستیک، و EDTA استفاده شده است. نتایج نشان داده‌اند که با شستشوی چندمرحله‌ای، می‌توان ضمن استفاده از غلظت‌های کمتر مواد شدت‌بخشی، به درصد واجذبی مشابه با غلظت‌های معمول رسید. همچنین ماده‌ی شدت‌بخشی EDTA قادر به واجذب آلاینده با نرخ بسیار بزرگ‌تری نسبت به اسیداستیک و اسیدهیدروکلریک در کائولینیت حاوی ۰، ۲، و ۹ درصد کربنات است.

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 علاوه‌بر 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 به‌کارگیری روش‌های مختلف بهسازی، سعی در ارائه‌ی الگوی‌های پاکسازی داشته‌اند. به‌طورکلی، مهم‌ترین روش‌های بهسازی، شامل: روش جذب حرارتی، تثبیت و جامدسازی، واجذبی 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 واجذبی، رهاسازی کاتیون‌های نگهداری‌شده توسط نمونه‌ی مطالعه‌شده است.

در سال‌های اخیر، با توسعه‌ی روش‌های ذکرشده، توجه برخی پژوهشگران به سوی افزایش راندمان جذب/ واجذبی آلاینده‌ها سوق پیدا کرده است. به‌طورمثال، بسیاری از پژوهشگران، در روش الکتروکینتیک با درنظرگرفتن عوامل سخت‌افزاری، نظیر تغییر جنس و آرایش الکترودها، شدت جریان، و تغییرات در ابعاد نمونه‌ها،[۲ و ۸] و یا نگاه بنیادی‌تر از جمله استفاده از مواد شدت‌بخشی با نوع و غلظت‌های مختلف و تغییر در مشخصات مایع منفذی سعی در بهبود مکانیسم روش الکتروکینتیک داشته‌اند.[۲-۸ و ۱۱] منظور از شدت‌بخشی، استفاده از موادی است که از طریق واکنش‌های شیمیایی در واجذبی 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 شدت‌بخشی مانند اسیدها، سورفکتانت‌ها، و کیلیت‌سازها سعی در افزایش راندمان رفع آلودگی داشته‌اند.[۱، ۴ و ۵] از جمله مواد شدت‌بخشی پرکاربرد می‌توان به استفاده از: اسیداستیک (CH_3COOH)، اسیدسیتریک $(C_3H_5O(COOH)_3)$، اسیدهیدروکلریک (HCl)، اسیداسکوربیک $(C_6H_8O_6)$، اسیدنیتریک (HNO_3)، اسیداتیلن دی آمین تترا استیک $(C_{10}H_{16}N_2O_8)$، سدیم‌سولفات (Na_2SO_4)، پلی‌سوربات $(C_{64}H_{124}O_{26})$، و بریج $(nC_{12}H_{26}O(C_2H_4O))$ اشاره کرد.[۵، ۱۰، و ۱۱] در کلیه‌ی پژوهش‌های انجام‌شده با توجه به نوع ماده‌ی استفاده‌شده، مقدار غلظت اعمالی، نوع خاک، و شرایط محیطی آزمایش، راندمان واجذبی متفاوتی را نتیجه داده‌اند. از جمله نقاط ضعف پژوهش‌های انجام‌شده، عبارت از: فقدان انجام مطالعات در زمینه‌ی

استناد به این مقاله:

اوحدی، وحیدرضا، فرهپور، محمدامین، گوهری، سجاد و میرزازاده، زینب، ۱۴۰۴. تأثیر شدت‌بخشی با EDTA و اسید در رفع آلاینده‌ی فلزسنگین از کائولینیت در روش شستشوی چندمرحله‌ای . مهندسی عمران شریف، ۴۱(۳)، صص.۴۷-۵۸. https://doi.org/10.24200/j30.2024.64845.3346

حق مولف © نویسندگان

شاپا الکترونیکی: ۲۶۷۶-۴۷۷۶

ناشر: دانشگاه صنعتی شریف

نحوه‌ی انتخاب، نوع و غلظت مواد شدت‌بخشی 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 به‌عنوان هسته‌ی مرکزی در جذب/ واجذب آلاینده-ها نقش حیاتی ایفا می‌کنند.[۱۲] از این رو به‌نظر 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.[۱۳-۱۵] 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 به‌ترتیب به شرح پارامترهای ذکرشده پرداخته شده است. گروه‌های عاملی، شاخک‌هایی از یک مولکول هستند که تعیین‌کننده 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 کلوئیدی و رفتار جذبی خاک به‌شمار می‌آید.[۱۴ و ۱۶] 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 می-توان 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 به‌ترتیب عبارت است از: تبادلی (بخشی از کاتیون‌ها که جذب سطوح ذرات رسی شده‌اند)، فاز کربناتی (کاتیون‌های فلز سنگین که به‌صورت هیدروکسیدکربنات 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 (به‌صورت دیگر ترکیب‌های شیمیایی همچون ترکیب‌های سیلیکاتی و ورود به ساختار کریستالی در خاک نگهداری می‌شوند).[۱۸] فازهای شرح داده‌شده در جذب/ واجذب فلزات سنگین مستقل از یکدیگر نیستند و درصد مشارکت هر یک، تابع شرایط محیطی است. به‌علاوه، در هر یک از فازها، گروه‌های عاملی مختص به آن فاز در جذب یا نگهداشت کاتیون‌های فلز سنگین وارد عمل می‌شوند. به‌طورمثال، 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.[۱۲ و ۱۹] به‌طورکلی، درک ارتباط بین پارامترهای مذکور می-تواند به بهینه‌سازی روش‌های پاکسازی کمک کند. به‌طورمثال، با شناخت از مؤلفه‌های مهم پولک‌های رسی در واکنش‌های شیمیایی، می‌توان به انتخاب ماده‌ی شدت‌بخشی 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 شستشوی چندمرحله‌ای با غلظت‌های مختلف مواد شدت‌بخشی برای رفع آلاینده‌ی سرب از کائولینیت است. بدین منظور، ابتدا آزمایش‌های مقدماتی برای تعیین مشخصات رس کائولینیت و مواد شدت‌بخشی استفاده‌شده انجام شده است. سپس نمونه‌های کائولینیت حاوی آلاینده، با مواد شدت‌بخشی 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 شدت‌بخشی مناسب همراه با غلظت بهینه در روش‌های بهسازی واجذبی 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 زیست‌محیطی 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 کربنات‌زدایی 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 زیست‌محیطی کائولینیت استفاده‌شده بر مبنای روش‌های شرح داده‌شده ارائه شده است.

جدول ۱. برخی مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی 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

ارزیابی تغییرات موقعیت و شدت قله‌ی اصلی در آزمایش پراش پرتوی ایکس (XRD)[1] معیار مناسبی برای مطالعه‌ی تغییرات ریزساختاری خاک‌های رسی است.[۲۲] برای مطالعه‌ی تغییرات ریزساختاری فوق، نمونه‌های مطالعه‌شده با نسبت ۱ : ۱۰ (رس : سیال) تهیه و بر روی لام شیشه‌ای به ابعاد ۴×۴ سانتی‌متر ریخته شده‌اند. پس از خشک‌شدن، طیف نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Siemens-Diffractommeter D۸ Advance ساخت شرکت آلمان در دامنه‌ی 2θ، ۳ تا ۵۰ درجه، و با گام ۰/۰۳ تهیه شده است. در انتها، به کمک نرم‌افزار Xpert تجزیه‌وتحلیل داده‌ها انجام شده است. برای تعیین گروه-های عاملی موجود بر سطح پولک‌های رسی کائولینیت از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز FTIR[2] ساخت کمپانی Shimadzu با مدل Irprestige-۲۱ استفاده شده است. کلیه‌ی آزمایش‌ها در طول موج بین ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm^{-1}) انجام شده‌اند بدین منظور، ابتدا نمونه‌های رسی با مقدار موردنظر آلاینده‌ی سرب نیترات طبق روش ذکرشده در بخش ۱.۲ نوشتار حاضر آلوده شده‌اند. بعد از اتمام فرآیند آلوده‌سازی، نمونه‌ها در گرمخانه با دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شده‌اند. در خاتمه، نمونه‌ها آسیاب و با قرص پتاسیم برماید با نسبت ۴ به ۱۰ (بصورت وزنی) ترکیب شده و در دستگاه به‌منظور انجام آزمایش قرار گرفته‌اند. شایان ذکر است کلیه‌ی آزمایش‌ها با ۲۰ بار اسکن و با وضوح برابر با ۸ انجام شده است.

۱.۲. نحوه‌ی آلوده‌سازی رس کائولینیت

آلوده‌سازی نمونه‌ها طبق دستورالعمل آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه مک‌گیل کانادا انجام شده است.[۲۴] از نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ ساخت شرکت مرک آلمان و با جرم مولی ۳۳۱/۲ (g/mol) استفاده شده است. در بخش حاضر، نمونه‌ها با نسبت ۱ به ۱۰ (ذرات جامد به سیال) با غلظت موردنظر نیترات‌سرب ترکیب شده و پس از آن به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت، ۲ ساعت بر روی لرزاننده مکانیکی قرار گرفته‌اند. در گام بعد، نمونه‌ها در گرمخانه تحت دمای ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۷۲ ساعت خشک شده‌اند.

۲.۲. آزمایش آبشویی خاک کائولینیت

در پژوهش حاضر پس از شناخت از روند نگهداشت نمونه‌ها طبق اهداف ذکرشده در مقدمه‌ی نوشتار حاضر، آزمایش‌های شستشوی ذرات با غلظت، درصد کربنات، و مواد شدت‌بخشی مختلف به منظور تعیین مقدار واجذبی آلاینده انجام شده‌اند. مواد شدت‌بخشی، شامل: اسیداستیک، اسیدهیدروکلریک، و EDTA[3] با فرمول مولکولی $(C_{10}H_{16}N_2O_8,2Na,H_2O)$ بوده است. بدین منظور، ابتدا خاک آلوده‌شده‌ی رسی با نسبت موردنظر سیال (غلظت بین ۰ تا ۲۰۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک) ترکیب و به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت توسط لرزاننده‌ی مکانیکی همزده شده‌اند. سپس نمونه‌ها با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه، سانتریفیوژ و مقدار آلاینده‌ی واجذب‌شده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده است. این روال تا ۹ سری شستشو انجام شده است.

۳.۲. آزمایش نگهداشت آلاینده توسط نمونه‌ی خاک

به‌منظور بررسی اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین با خاک و تعیین و بررسی میزان ظرفیت نگهداشت نمونه‌های مطالعه‌شده، آزمایش نگهداشت آلاینده‌ی فلز سنگین با روش تعادل سوسپانسیون به این شرح انجام شده است:

مقدار ۲ گرم خاک خشک داخل فالکن با حجم ۵۰ میلی‌لیتر (ml) ریخته و ۴۰ میلی‌لیتر (ml) الکترولیت اضافه شده است. سپس سوسپانسیون به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده‌ی مکانیکی همزده شده است، تا سیستم کاملاً همگن و تبادل کاتیونی لازم صورت پذیرد. پس از آن pH نمونه، اندازه‌گیری 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 می‌شود. پس از خارج‌کردن نمونه‌ها از دستگاه، به میزان حدود ۲۰ میلی‌لیتر (ml) از مایع شفاف داخل فالکون برداشته شده است. سپس مایع برداشت‌شده با دستگاه جذب اتمی مدل GBCAB Plus۹۳۲ در آزمایشگاه تحقیقاتی مکانیک خاک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشکده‌ی مهندسی دانشگاه بوعلی‌سینا تحت آزمایش قرار گرفته است.

۴.۲. آزمایش پتانسیل زتا

برای انجام آزمایش پتانسیل زتا، ابتدا ۵۰ (mg) رس (دقت توزین g ±۰/۰۰۱) 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 نمونه‌ها با استفاده از اسیدهیدروکلریک و هیدروکسیدسدیم (غلظت ۰/۱ مولار) به مقادیر مختلفی در بازه‌ی ۲ تا ۱۲ رسانیده شده است. برای تعیین پتانسیل سطحی پولک‌های رسی از دستگاه Zeta-Sizer Nano ZS (مدل ZEN ۳۶۰۰ شرکت Malvern) با فن‌آوری پراکندگی نور- آنالیز فاز $(M3-PALS)$ استفاده شده است. شایان ذکر است برای ارزیابی درستی و دقت نتایج، هر آزمایش با چندین تکرار انجام شده است. انجام یک مجموعه آزمایش کنترل‌شده نشان داد که مقدار انحراف از معیار، ±۰/۵ (mV) بوده است.

۵.۲. آزمایش استخراج متوالی آلاینده

برای تخمین سهم مشارکت هر یک از فازهای مختلف در نگهداشت آلاینده‌ی Pb^{+2} توسط خاک از آزمایش استخراج متوالی آلاینده (SSE)[4] استفاده شده است. براساس استفاده از هر یک از روش‌های بهسازی با مکانیسم واجذبی، با واردکردن مواد شدت‌بخشی به‌منظور حذف آلاینده‌ها، گاهی امکان خارج‌کردن سیال واردشده 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 به‌منظور بررسی توزیع فازهای نگهداشت همراه با بررسی پایداری واکنش‌های انجام‌شده توسط مواد شدت‌بخشی با آلاینده و دیگر عناصر موجود، آزمایش‌ها در pH های مختلف و با دو روش متفاوت انجام شده‌اند. در این خصوص، آماده‌سازی نمونه‌ها به ترتیب به دو صورت شرایط " باز" و " بسته" انجام شده است. در حالت شرایط باز، ابتدا ۱ (g) خاک حاوی نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ با دقت توزین ۰/۰۰۰۱ ± (g) داخل ظروف مخصوص آزمایش ریخته و سپس الکترولیت با غلظت دلخواه به مقدار ۵۰ (ml) اضافه شده است. در گام بعد، نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت، بر روی لرزاننده افقی قرار گرفته‌اند. سپس pH نمونه‌ها به مقادیر مختلف موردنظر با استفاده از اسیدهیدروکلریک و هیدروکسیدسدیم (غلظت ۰/۱ مولار) رسانیده شده است. پس از ثابت‌شدن مقدار pH، نمونه‌ها سانتریفیوژ شده‌اند. در انتها، مایع اضافی

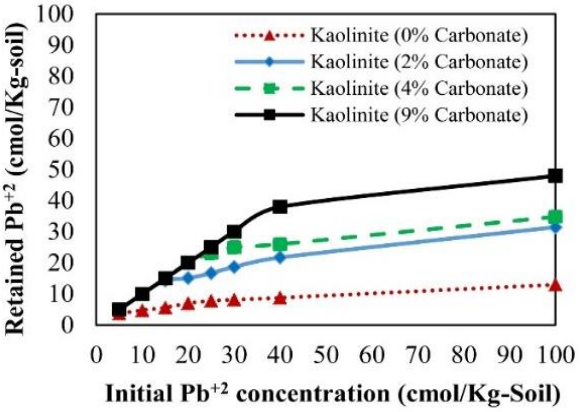
[1] X-Ray Diffraction
[2] Fourier Transform Infrared Spectroscopy
[3] Ethylene Diaminete Traacetic Acid
[4] Selective *Sequential* Extraction

قرارگرفته در قسمت بالای لوله‌ی فالکون 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 درنظرگرفتن 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 $Pb(NO_3)_2$ اعمال‌شده 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.

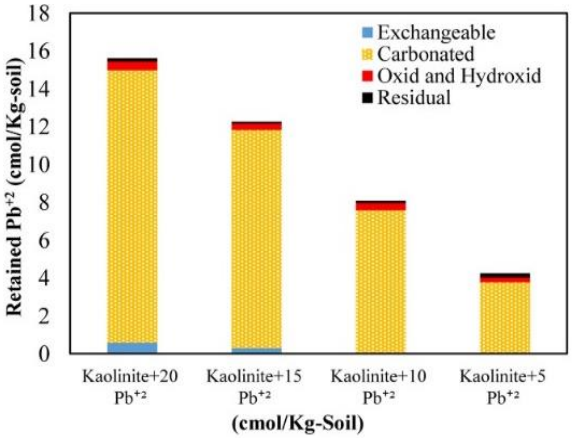
طبق جدول ۱، نمونه‌ی کائولینیت فاقد مواد آلی است؛ لذا، می‌توان فازهای نگهداشت نمونه‌های آزمایش‌شده را به: تبادلی، کربناتی، اکسید، هیدروکسید، و باقیمانده نسبت داد. همچنین با توجه به آنکه بیشترین مقدار جذب و نگهداشت در نمونه‌های کائولینیت حاوی ۹٪ کربنات نسبت به دیگر نمونه‌ها به‌دست آمده است؛ و از سوی دیگر،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



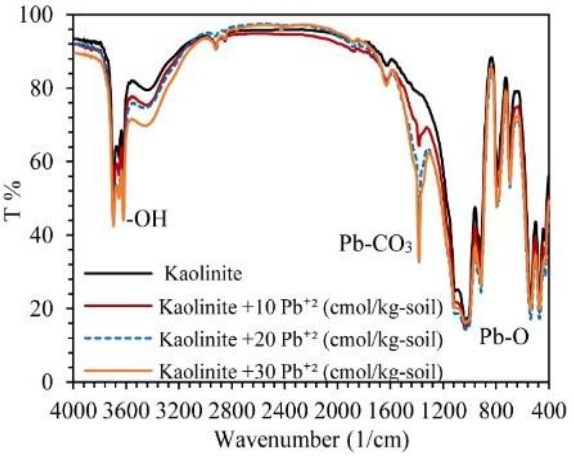
شکل ۱. ظرفیت نگهداشت کائولینیت حاوی درصدهای مختلف کربنات.

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 نیترات‌سرب.



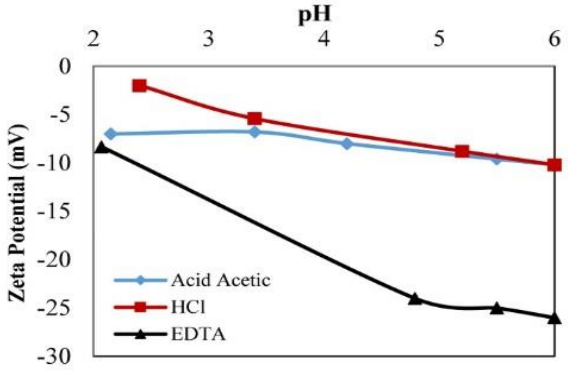
شکل ۳. طیف مادون قرمز برای نمونه‌های کائولینیت آلوده‌شده به سرب.

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: $Al-O$، $Si-O$، $Al-OH$، $C-O$، $M-CO_3^{-2}$، و $O-H$ (داخلی) در اعداد موجی بین ۴۵۰ تا ۱۶۰۰ (cm^{-1}) و گروه عاملی هیدروکسیل OH- در اعداد موجی بین ۳۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm^{-1}) مشاهده می‌شود.[۱۲ و 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 نیترات‌سرب $Pb(NO_3)_2$ 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 شدت‌بخشی 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 $(cmol/kg-soil)$ نیترات‌سرب $Pb(NO_3)_2$ در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ $(cmol/kg-soil)$ نیترات‌سرب $Pb(NO_3)_2$ در نمونه‌های فاقد کربنات استفاده شده است.

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

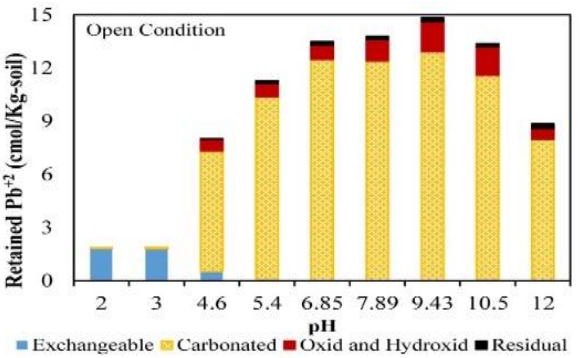
در روش‌های بهسازی در هنگام استفاده از مواد شدت‌بخشی باید علاوه‌بر هدف افزایش راندمان حذف فلزات سنگین و بررسی واکنش‌های صورت‌گرفته، آثار آن نظیر دوام و پایداری واکنش‌ها، تغییرات حاصل‌شده بر فازهای نگهداشت خاک، و ساختار خاک مد نظر قرار گیرد. اسیدها به واسطه‌ی گروه‌های عاملی خود (تحت واکنش‌های deprotonation) در محیط‌های آلوده به فلزات سنگین، با کاهش pH محیط سبب انحلال کربنات و واجذب 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 اسیدهیدروکلریک 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 واجذبی، 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 شدت‌بخشی استفاده‌شده در آزمایش‌های شستشوی شیمیایی از طریق آزمایش‌های پتانسیل زتا و استخراج متوالی پرداخته شده است. در شکل ۴، نتایج حاصل از تأثیر اسیداستیک، اسیدهیدروکلریک، 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

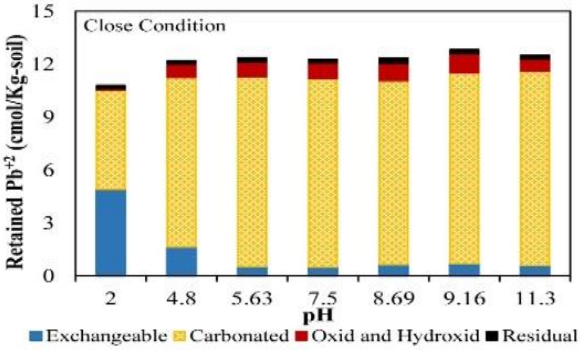


شکل ۴. تغییرات پتانسیل زتا در نمونه‌های آلوده‌شده به ۱۵ سانتی‌مول بر کیلوگرم- خاک نیترات‌سرب به همراه الکترولیت‌های مختلف.

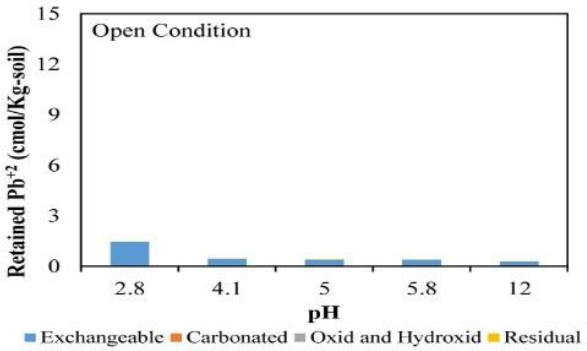
افقی بیانگر pH نمونه‌های کائولینیت آلوده‌شده به یون سرب به مقدار ۱۵ $(cmol/kg-soil)$ است. در آزمایش‌های شستشوی شیمیایی، با تغییر غلظت مواد شدت‌بخشی، pH محیط از مقدار طبیعی اولیه‌ی خاک تا مقادیر بسیار کمتر تغییر می‌کند. طبق نتایج حاصل‌شده در پژوهش‌های برخی پژوهشگران، در روش‌های دیگر نیز مانند روش الکتروکینتیک، 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 اضافه‌کردن 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 اسیدهیدروکلریک با غلظت ۰/۱ مولار انجام شده است.

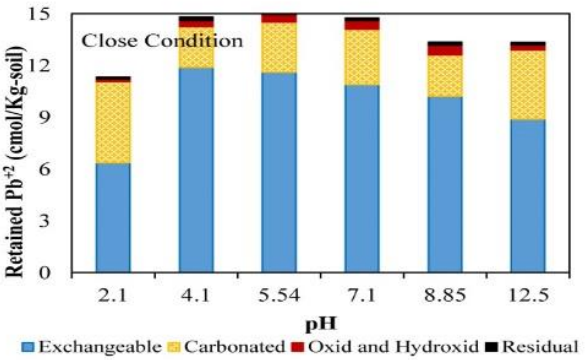
مطابق شکل ۴، تغییرات رفتاری کائولینیت در حضور اسید و EDTA کاملاً مشهود است. با تغییرات pH محیط از مقدار اولیه‌ی ۶ تا ۲، بزرگی مقدار پتانسیل زتا برای نمونه‌های حاوی اسیدهیدروکلریک و اسیداستیک به ترتیب از ۱۰/۲- به ۲- و از ۱۰/۲- به ۷- (mV) کاهش یافته است. براساس نتایج اخیر، نمونه‌های حاوی اسیداستیک، نرخ تغییرات کمتری داشته‌اند. همچنین در شکل ذکرشده، این مهم نشانگر تغییرات کمتر ساختار کائولینیت در حضور اسیداستیک در هنگام استفاده از آن برای واجذبی 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 شدت‌بخشی شده است، که با افزایش سطح قابل‌دسترس رس به الکترولیت، شرایط لازم برای افزایش نرخ واجذبی را فراهم می‌کند. در شکل‌های ۵ و ۶، نتایج حاصل از آزمایش‌های استخراج متوالی برای کائولینیت آلوده‌شده با غلظت ۱۵ $(cmol/kg-soil)$ $Pb(NO_3)_2$ همراه با مواد شدت‌بخشی 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 اسیدهیدروکلریک و اسیداستیک، آزمایش





شکل ۵. تغییرات نگهداشت فازهای مختلف کائولینیت حاوی ۱۵ سانتی‌مول نیترات سرب نسبت به تغییرات *pH* (ماده‌ی شدت‌بخشی اسیدهیدروکلریک).





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

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

براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۵، با ورود اسیدهیدروکلریک و کاهش pH (به مقادیر کمتر از ۵) سهم فاز کربنات در نگهداری آلاینده کاهش یافته است. با توجه به آنکه در دامنه‌ی ذکرشده از pH، میزان حلالیت کربنات‌کلسیم افزایش یافته است، می‌توان استدلال کرد که بخشی از واجذبی حاصل‌شده به سبب انحلال کربنات صورت گرفته است. در شرایط مذکور، نقش فاز تبادلی در نگهداری آلاینده افزایش یافته است. به‌طورمثال، در pH اسیدی (مقادیر کمتر از ۴) بیش از ۸۰٪ از نگهداشت فلز سرب از فاز کربناتی به تبادلی 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 اسیدهیدروکلریک در روش‌های بهسازی نظیر شستشوی شیمیایی و یا الکتروکینتیک، اگر امکان خارج‌کردن 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 شدت‌بخشی با EDTA برای رفع آلاینده از خاک مشاهده می‌شود. همانند نتایج آزمایش‌های پتانسیل زتا، در آزمایش مذکور نیز نتایج حاکی از روند متفاوت ماده‌ی شدت‌بخشی EDTA در قیاس با اسیدهیدروکلریک است. مطابق شکل ۶، با استفاده از ماده‌ی شدت‌بخشی EDTA، مقدار بسیار زیادی از یون سرب نگهداشت‌شده در قالب فاز کربناتی به فاز تبادلی منتقل شده است. بسیاری از پژوهشگران، پایداری بیشتر واکنش-های حاصل از EDTA با کاتیون‌های فلزی را گزارش کرده‌اند.[۲۵] EDTA به سبب ساختار مولکولی و گروه‌های عاملی خود می‌تواند کاتیون‌های فلزی را درون خود محبوس کند.[۱۱]

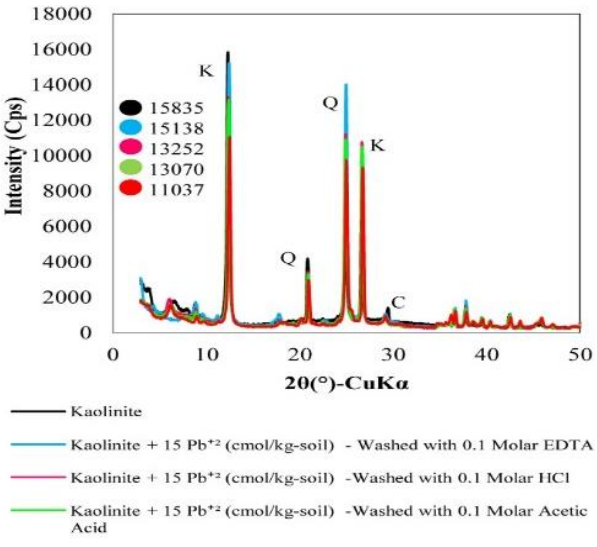
مطابق شکل ۶، نیز با تغییرات pH از ۴/۱ به ۱۲/۵، تفاوت محسوسی در تغییرات توزیع فازهای نگهداشت حاصل نشده است، که این مهم می‌تواند تأییدکننده‌ی پایداری بیشتر واکنش‌های انجام‌شده‌ی EDTA با کائولینیت حاوی یون سرب در مقایسه با واکنش‌های مشابه در حالت استفاده از اسیدهیدروکلریک باشد.

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 قرارگرفته در بالای لوله‌ی فالکون دور ریخته می‌شود. این موضوع سبب حذف کلیه‌ی یون‌های سرب خارج‌شده از نمونه در مراحل تنظیم pH می‌شود؛ و در نتیجه در شکل ۶، برای نمونه‌های آزمایش‌شده در "شرایط باز" مقدار بسیار کمی یون سرب مشاهده شده است، که مربوط به فاز تبادلی است. این در حالی است که نمونه‌ی آزمایش‌شده با عنوان "شرایط بسته"، براساس روال متعارف آزمایش SSE آزمایش شده است؛ و بنابراین، مقادیر یون سرب واجذبی‌شده از نمونه در هر pH، پس از خشک‌شدن 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 قابل‌توجهی نیز داشته است.

همچنین در پژوهش حاضر به‌منظور بررسی اثر ماده‌ی شدت‌بخشی 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

با مواد شدت‌بخشی به مدت ۷۲ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت بر روی لرزاننده‌ی 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 محدوده‌ی 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، کوارتز، و کلسیت هستند. مطابق شکل ۷، زاویه‌ی 2θ برابر با ۱۲/۳۶ با فاصله‌ی پایه‌ی ۷/۲ آنگستروم، 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 اسیدهیدروکلریک، 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 واجذبی پولک‌های رسی با یون سرب، تأثیر غالب‌تری نسبت به اندرکنش پولک‌های رسی با جذب یون هیدروژن داشته است. به بیان دیگر، می‌توان اثر واجذبی کاتیون‌های 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 نظیرکائولینیت، 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 اسیدهیدروکلریک و اسیداستیک، ۱۵٪ بیشتر شده است. بر این اساس، نتایج آزمایش‌های مذکور نیز قابلیت بیشتر گروه‌های 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 کمترشدن حساسیت واجذب آلاینده نسبت به pH محیط است.

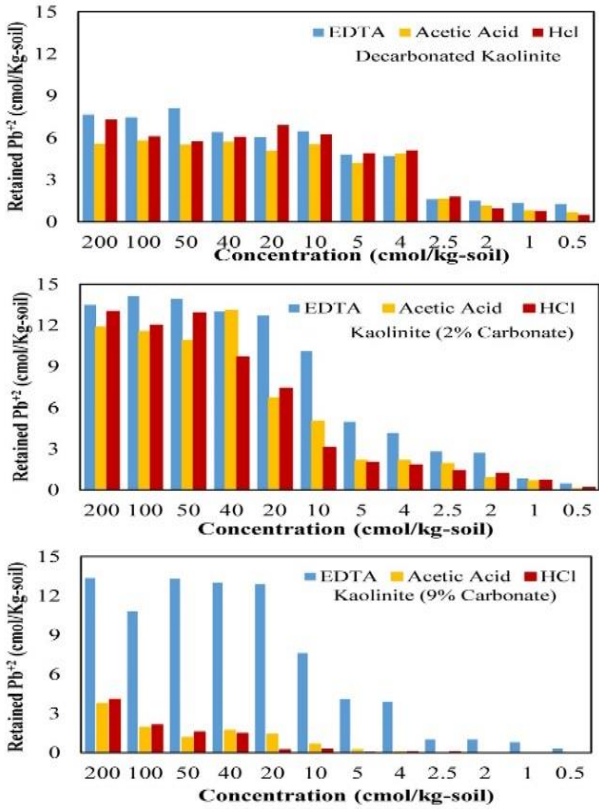


شکل ۷. آنالیز پراش پرتوی ایکس نمونه‌های کائولینیت.

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 کربنات‌کلسیم 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 آزادشده (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 $(cmol/kg-soil)$ نیتراتسرب در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ $(cmol/kg-soil)$ نیتراتسرب در



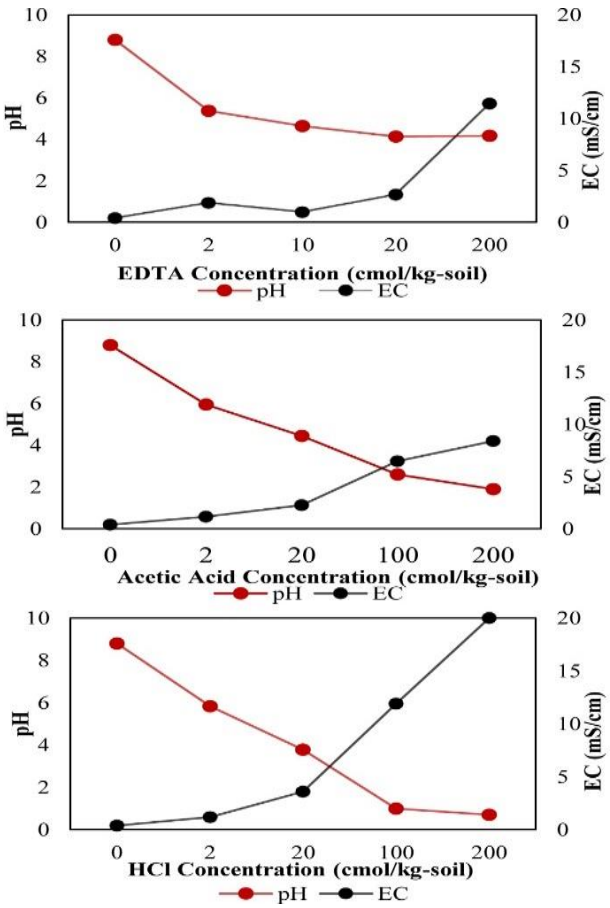
شکل ۸. آزمایش واجذب برای خاک کائولینیت حاوی ۰، ۲، و ۹ کربنات و آلوده‌شده با ۱۵ سانتی مول بر کیلوگرم خاک سرب در نمونه‌های حاوی کربنات و ۱۰ $(cmol/kg-soil)$ نیتراتسرب در نمونه‌های فاقد کربنات تحت اثر مواد شدت‌بخشی مختلف طی یک مرحله شستشو.

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

به‌طورمثال، در نمونه‌های حاوی ۲٪ کربنات مقدار سرب واجذبی برای اسیداستیک، اسیدهیدروکلریک، و EDTA در غلظت ۱۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک به ترتیب ۵، ۳/۰۹، و ۱۰/۱۲ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک و در غلظت ۲۰۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک ۱۳، ۱۱/۸۶، و ۱۳/۵ سانتی‌مول 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 غیراقتصادی‌شدن پروژه نیز خواهد شد. همچنین براساس شکل ۸، اولویت استفاده از EDTA بر استفاده از اسیدهیدروکلریک 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 نگهداشته‌شده توسط پولک‌های رسی



شکل ۹. تغییرات pH و EC نسبت به غلظت اعمال‌شده‌ی مواد شدت‌بخشی برای کائولینیت حاوی ۲٪ کربنات.

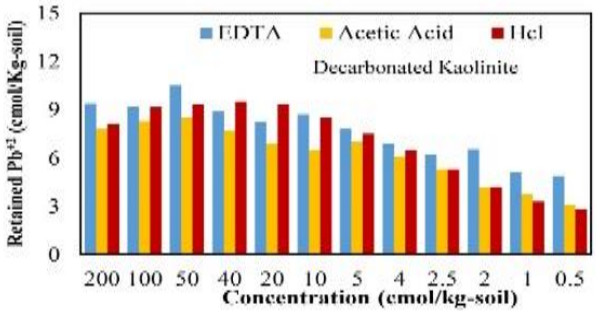
اشاره داشته‌اند.[۲۶ و ۲۸] در پژوهش حاضر، با افزایش غلظت EDTA، روند تشکیل حباب (آزادشدن گاز CO_2 در اثر انحلال بخشی از کربنات‌کلسیم) مشاهده شده است، که نتایج قبلی را نیز به اثبات می‌رساند.

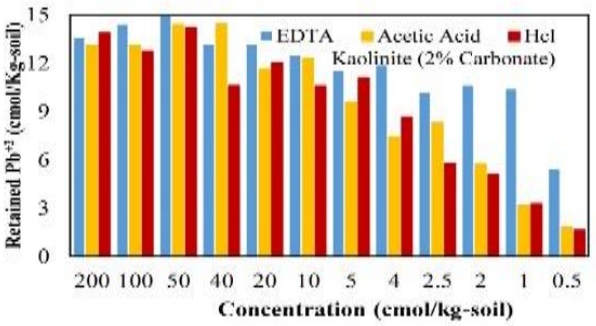
با مقایسه‌ی نتایج اخذشده از شکل‌های ۵ الی ۷ با نتایج آزمایش شستشوی شیمیایی (شکل ۸)، همخوانی نتایج به‌دست‌آمده درخصوص واجذب بهتر آلاینده‌ی سرب توسط ماده‌ی شدت‌بخشی EDTA قابل نتیجه‌گیری است. در راستای بررسی نقش کربنات در واجذب آلاینده، براساس نتایج شکل ۹ مشاهده می‌شود که کربنات‌زدایی سبب افزایش راندمان واجذبی فلز سنگین سرب در غلظت‌های کم شده است. به‌طورمثال، در غلظت‌های ۱ EDTA $(cmol/kg-soil)$ اعمال‌شده برای نمونه‌های حاوی ۰ و ۲ درصد کربنات به‌ترتیب مقدار ۰/۲ و ۰/۰۵ برابر واجذبی سرب نسبت به غلظت اولیه صورت گرفته است. این مسئله نشان می‌دهد که در آزمایش‌های بهسازی در محیط‌های اسیدی، به‌دلیل انحلال کربنات می‌توان از غلظت‌های کمتر مواد شدت‌بخشی 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 شدت‌بخشی شده است. این رفتار مهم به‌دلیل افزایش ظرفیت بافرینگ خاک در اثر افزایش قابل‌توجه درصد کربنات خاک است. نکته‌ی قابل ذکر آن است که در نمونه‌های حاوی ۹٪ کربنات، مواد شدت‌بخشی اسیدهیدروکلریک و اسیداستیک 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 شدت‌بخشی EDTA، علاوه‌بر تشکیل کمپلکس با یون سرب، موجب تخریب کربنات نیز شده است، که در بخش پیش در مورد آن، بحث و بررسی صورت گرفته است.

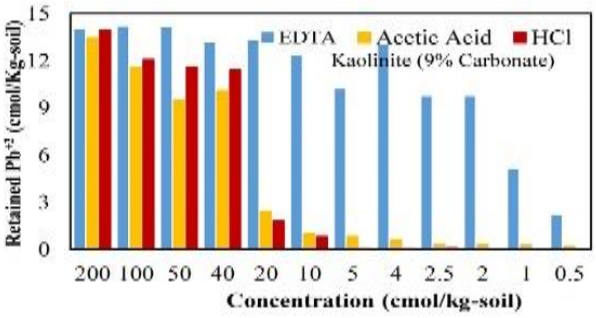
۳.۳. بررسی تأثیر شستشوی چندمرحله‌ای با مواد شدت‌بخشی در واجذب آلاینده‌ی سرب

اگرچه استفاده از اسیدها و EDTA با غلظت‌های زیاد سبب واجذبی قابل‌توجه آلاینده شده است، اما با توجه به آثار زیست‌محیطی ناشی از استفاده از غلظت زیاد مواد شدت‌بخشی، 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 مسدودشدن 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 کاربردی‌بودن 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 آبشویی 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 شدت‌بخشی، پس از هر مرحله‌ی آبشویی، مقدار واجذبی افزایش یافته است. به‌طورمثال، در







شکل ۱۰. آزمایش واجذبی نمونه‌های کائولینیت با ۰، ۲، و ۹ درصد کربنات و حاوی آلاینده‌ی سرب تحت مواد شدت‌بخشی مختلف طی ۹ مرحله شستشو.

حالت استفاده از ۱۰ EDTA $(cmol/kg-soil)$ برای نمونه‌های حاوی ۲٪ کربنات، مقدار واجذبی 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 EDTA۲ $(cmol/kg-soil)$ در سری‌های اول و نهم شستشو به مقدار ۲/۷ و ۱۰/۶۲ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک رسیده است.

از جمله نکات قابل‌تأمل نیز می‌توان به قابلیت قابل‌توجه EDTA در واجذبی یون سرب در غلظت‌های کم EDTA و حتی در درصدهای زیاد کربنات و چندین برابری بازدهی آن در مقایسه با اسید اشاره کرد. به‌طورمثال، برای نمونه‌های حاوی ۲٪ کربنات، مقدار واجذبی پس از ۹ سری آبشویی در غلظت ۱ $(cmol/kg-soil)$ برابر ۱۰/۳۶ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک شده - است؛ در حالی که مقدار واجذبی سرب برای اسیدهیدروکلریک و اسیداستیک در غلظت مذکور به ترتیب ۳/۲ و ۳/۱۵ 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 به‌صورت تابعی نسبت به غلظت یون سرب عنوان کرده و احراز شرط انتخاب غلظت براساس معادله‌ی $\frac{EDTA}{Pb} \geq 1$ را توصیه کرده‌اند.[۳، ۲۹، و ۳۰] لیکن نتایج آزمایش‌های انجام‌شده حاکی از آن است که با توجه به روش بهسازی استفاده‌شده و درنظرگرفتن 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 واجذب 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 تبادلی، عملکرد بهتری در رفع یون سرب از کائولینیت داشته است. این نتیجه‌گیری به لحاظ کاربردی‌بودن 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 به‌صورت 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 واجذبی 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 تبادلی 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 واجذب آلاینده به حالت اولیه‌ی خود باز می‌گردد.

References- منابع

1. 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
2. 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.
3. 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 CO_2-based soil remediation. *Chemical Engineering Research and Design*, *206*, pp.130-138. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.04.046.

4 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

5. 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

6. 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 $FeCl_3$ and CaO. *Environmental Technology & Innovation*, *31*, p.103172. https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103172.

7. 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.
8. 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

9. 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

10. 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

11. 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

12 . 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.

13. 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

14. 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.

15. 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.
16 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.

17. 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

18. 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