

Stabilization of Clay Soil Using Additives for Application in Mining Waste Landfill Liners to Prevent Groundwater Contamination: A Case Study of Filter Cake Waste from the Angouran Mine, Zanzan

Maryam Dolatyari¹, Alireza Firoozfar^{1*}

^{*1.} Department of civil engineering, University of Zanzan, Zanzan.

^{*}Email Address: Firoozfar@znu.ac.ir

Article Info	ABSTRACT
Article Type: Research Paper	In this study, the improvement of clay soil using two additives, lime and nano-silica, was investigated for application in engineered liners of mining waste disposal sites. Clay samples were collected from the Angouran mining area (Zanzan Province, Iran), and tests including compaction, Atterberg limits, permeability, and heavy metal adsorption (Cd, Pb, and Zn) were conducted. To analyze the adsorption kinetics, experimental data were fitted to various kinetic models, and the results showed that the pseudo-second-order model ($R^2 > 0.99$) provided the best fit, indicating that the adsorption process is controlled by chemisorption. The addition of 0.8% nano-silica significantly enhanced the adsorption capacity (up to 99 mg/g for Cd) and reduced the permeability to 1.8×10^{-9} cm/s, which provides a higher improvement efficiency compared to lime. The formation of surface bonds Si–O–M (M = Cd, Pb, Zn) in the presence of nano-silica was identified as the key factor responsible for the increased removal efficiency of heavy metals. Overall, the 0.8% nano-silica amended clay liner exhibited superior performance in controlling contaminant migration and improving geotechnical stability, and it can be considered an effective option for the design of engineered liners in industrial and mining waste disposal systems.
Article History:	
Received Date: 2025/12/28	
Revised Date: 2026/04/19	
Accepted Date: 2026/08/16	
Published Date: 2026/08/26	
Keywords: Clay liner; Adsorption kinetics; Permeability; Nano-silica; Heavy metals.	

Cite this article: Maryam Dolatyari , Alireza Firoozfar (2026), Stabilization of Clay Soil Using Additives for Application in Mining Waste Landfill Liners to Prevent Groundwater Contamination: A Case Study of Filter Cake Waste from the Angouran Mine, Zanzan, Journal of Environmental Sciences Studies, 11(1), Pages 11166-11178.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Groundwater contamination caused by mining activities is a critical environmental issue in semi-arid regions such as Iran, where groundwater is the main source of water for domestic, agricultural, and industrial use. Lead–zinc mining wastes typically contain elevated concentrations of heavy metals that produce leachate capable of migrating through soil layers and contaminating aquifers. Due to their persistence and mobility, heavy metals pose long-term ecological and health risks even at low concentrations. Preventing leachate migration is therefore essential in mining waste management. Compacted clay liners are commonly used as hydraulic barriers in waste disposal systems because of their low permeability and natural availability. However, native clay soils often fail to simultaneously achieve sufficiently low hydraulic conductivity and high heavy-metal adsorption capacity. Consequently, soil modification using stabilizing agents and nanomaterials has gained attention as an effective method to improve liner performance. This study evaluates the effectiveness of nano-silica compared with conventional lime stabilization in enhancing the geotechnical and environmental performance of clay liners at the Angouran lead–zinc mine in Zanjan Province, Iran.

Materials and methods

Clay samples were collected from the Angouran mining waste landfill and amended with lime (2–6 wt%) and nano-silica (0.5–1 wt%). Geotechnical behavior was evaluated through Atterberg limits, standard Proctor compaction, unconfined compressive strength (UCS), and falling-head permeability tests in accordance with ASTM standards. To simulate realistic field conditions, actual mine leachate was used in column experiments. Compacted untreated and treated clay samples were subjected to controlled leachate flow, and effluent concentrations of Cd, Pb, and Zn were measured over time. Adsorption kinetics were analyzed using pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models to determine the dominant retention mechanism.

Results and discussion

Lime stabilization reduced the plasticity index and improved mechanical strength through pozzolanic reactions. Nano-silica modification enhanced soil densification by filling micro-voids and improving particle packing. The natural clay exhibited a hydraulic conductivity of approximately 10^{-8} cm/s. The addition of 0.8 wt% nano-silica reduced this value to 1.8×10^{-9} cm/s, meeting typical liner design requirements. Although lime also reduced permeability, its performance under leachate exposure was less consistent. Nano-silica-treated clay demonstrated significantly higher heavy-metal removal efficiency than untreated and lime-treated samples. The pseudo-second-order kinetic model provided the best fit ($R^2 > 0.99$), indicating that chemisorption governs metal uptake. Enhanced adsorption is attributed to interactions between heavy-metal ions and silanol (Si–OH) functional groups on nano-silica surfaces. Among the investigated metals, cadmium showed the highest adsorption capacity (up to 99 mg/g), while zinc and lead were also effectively retained.

Conclusion

The results confirm that incorporating 0.8 wt% nano-silica markedly improves the overall performance of clay liners used in mining waste disposal systems. This modification reduces hydraulic conductivity to acceptable levels while substantially increasing heavy-metal adsorption capacity. Compared to conventional lime stabilization, nano-silica provides a more balanced enhancement by simultaneously addressing mechanical stability and environmental protection requirements. Nano-silica-amended clay liners therefore represent a practical, cost-effective, and environmentally sustainable solution for mitigating groundwater contamination in mining regions. Future research should focus on field-scale implementation and long-term durability assessment under varying climatic and chemical conditions to further validate their practical applicability in real mining environments.



بهسازی خاک رس با مواد تثبیت کننده برای استفاده در لایرهای مدفن پسماندهای معدنی جهت جلوگیری از آلودگی آب های زیرزمینی - مطالعه موردی پسماند فیلتر کیک های معدن انگوران زنجان

مریم دولتیاری^۱، علیرضا فیروزفر^{۱*}

^{۱*} - گروه مهندسی عمران، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

* ایمیل نویسنده مسئول: Firoozfar@znu.ac.ir

چکیده	اطلاعات مقاله
در این پژوهش، بهسازی خاک رس با استفاده از دو افزودنی آهک و نانوسیلیس به منظور کاربرد در لایرهای مدفن پسماندهای معدنی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه خاک از ناحیه معدنی انگوران (استان زنجان) برداشت و آزمون های تراکم، حدود اتربرگ، نفوذپذیری و جذب فلزات سنگین کادمیم، سرب و روی بر روی آن انجام شد. به منظور تحلیل رفتار سینتیکی جذب، داده های آزمایشگاهی با مدل های مختلف برازش داده شدند که نتایج نشان داد مدل شبه مرتبه دوم (Pseudo-second-order) با ضریب تعیین $R^2 > 0.99$ بهترین تطابق را دارد و بیانگر کنترل فرآیند توسط شیمی جذب است. افزودن ۰.۸٪ نانوسیلیس موجب افزایش چشمگیر ظرفیت جذب تا ۹۹ mg/g برای کادمیم و کاهش نفوذپذیری تا $10^{-9} \times 10^{-8}$ cm/s گردید، که نسبت به آهک راندمان بهسازی بهتری دارد. تشکیل پیوندهای سطحی Si-O-M (M = Cd, Pb, Zn) در حضور نانوسیلیس، عامل اصلی افزایش راندمان حذف فلزات سنگین شناسایی گردید. در مجموع، لایر اصلاح شده با ۰.۸٪ نانوسیلیس عملکرد بهینه ای در کنترل نفوذ آلاینده ها و بهبود پایداری ژئوتکنیکی نشان داد و می تواند به عنوان گزینه ای مؤثر در طراحی مهندسی لایرهای مدفن پسماندهای صنعتی و معدنی معرفی شود.	نوع مقاله: مقاله علمی پژوهشی تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۰۷ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۲۵ تاریخ انتشار: ۱۴۰۵/۰۶/۰۴
	کلید واژه ها: لایر رسی، سینتیک جذب، نفوذپذیری، نانوسیلیس، فلزات سنگین.

آب‌های زیرزمینی یکی از بزرگ‌ترین منابع آب شیرین جهان به شمار می‌روند و نقش حیاتی در تامین آب آشامیدنی، کشاورزی، صنعت و حفظ اکوسیستم‌ها ایفا می‌کنند. به دلیل افزایش چشمگیر جمعیت، توسعه صنعتی و کشاورزی و تغییرات اقلیمی، فشار بر این منابع ارزشمند به شدت افزایش یافته است. استفاده ناپایدار و آلودگی آب‌های زیرزمینی موجب بروز مشکلات کمیت و کیفیت آب شده که تهدیدی جدی برای امنیت آب جهانی به شمار می‌رود. با توجه به ویژگی‌های خاص هیدرولوژیکی و هیدروژئولوژیکی آب‌های زیرزمینی، مدیریت و حفاظت موثر آن نیازمند فهم عمیق علمی، اعمال مقررات سختگیرانه و همکاری‌های اجتماعی-اقتصادی است. مطالعات نشان داده‌اند که منطقه‌بندی حفاظت از آب‌های زیرزمینی و کنترل کاربری اراضی در نواحی تغذیه‌کننده آبخوان‌ها نقش کلیدی در جلوگیری از آلودگی و کاهش بهره‌برداری بی‌رویه دارد (Zhu et al., 2008). همچنین، حفاظت جامع از آب‌های زیرزمینی از طریق ترکیب مدیریت پیشگیرانه، تصفیه آب مطمئن، مراقبت و آموزش مستمر می‌تواند امنیت آب آشامیدنی را تضمین کند. علاوه بر این، تشویق کشاورزی ارگانیک و کاهش مصرف کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها در نواحی تغذیه‌کننده آبی، به حفظ کیفیت این منابع کمک شایانی می‌کند (Zhu et al., 2008). بنابراین، حفاظت از آب‌های زیرزمینی نه تنها الزامی برای حفظ منابع آب پایدار است بلکه کلید دستیابی به توسعه اقتصادی، بهبود سلامت عمومی و حفظ محیط زیست‌های آبی می‌باشد (Mukherjee et al., 2024). ایران به عنوان کشوری با اقلیم نیمه‌خشک و خشک، با کاهش قابل توجه منابع آب سطحی روبرو است و به همین دلیل، تامین آب از منابع آب زیرزمینی به اصلی‌ترین گزینه تبدیل شده است. آب‌های زیرزمینی نقش بسیار مهمی در تامین آب آشامیدنی، کشاورزی و صنعتی ایفا می‌کنند و بیش از ۵۰ درصد از آب مصرفی کشور را تامین می‌کنند. با این حال، برداشت بی‌رویه، سوءمدیریت منابع آب و آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی سبب شده است که منابع آب زیرزمینی ایران به سرعت کاهش یافته و در برخی مناطق به مرحله بحران برسد. این موضوع نه تنها تهدیدی برای امنیت آبی و توسعه پایدار کشور است بلکه پیامدهای اقتصادی، اجتماعی و زیست‌محیطی گسترده‌ای را نیز به دنبال دارد. تحقیقات علمی نشان می‌دهد که نرخ تغذیه آبخوان‌ها در ایران حدود ۳۵ درصد کاهش یافته است و این امر عمده‌ترین دلیل مدیریت نامناسب منابع آب و تغییرات اقلیمی می‌باشد (Noori et al., 2023). این کاهش تغذیه آبخوان‌ها باعث افت شدید سطح آب زیرزمینی، نشست زمین و کاهش ظرفیت کشاورزی شده است که فشار مضاعفی بر معیشت جوامع محلی وارد می‌کند. بنابراین، حفاظت و مدیریت پایدار آب‌های زیرزمینی یکی از اولویت‌های حیاتی برای امنیت آب و توسعه اقتصادی ایران محسوب می‌شود. پساب‌های حاصل از فعالیت‌های معدنی، به ویژه در معادن سولفیدی و زغال‌سنگ، منابع مهمی از آلودگی‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند که شامل فلزات سنگین، مواد جامد معلق و ترکیبات شیمیایی خطرناک هستند. این پساب‌ها با کاهش pH و افزایش غلظت فلزات سنگین، باعث آلودگی شدید منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌شوند که آثار تخریبی بر اکوسیستم‌ها و سلامت انسان دارند (Azadehnanjbar et al., 2025). علاوه بر این، رسوبات ایجاد شده توسط پسماندهای معدنی می‌توانند عملکرد سیستم‌های آبی را مختل کنند و مشکلات فنی و زیست‌محیطی ایجاد نمایند. با توجه به اهمیت حفظ منابع آب و محدودیت‌های مقررات زیست‌محیطی، توسعه فناوری‌های نوین و پایدار در تصفیه پساب‌های معدنی ضروری است تا اثرات مخرب این پساب‌ها کاهش یابد و آب مورد بهره‌برداری مجدد قرار گیرد. مطالعات در این حوزه نشان داده‌اند که تصفیه مؤثر پساب‌های معدنی نه تنها از آلوده شدن محیط زیست جلوگیری می‌کند بلکه به بازچرخانی آب و افزایش بهره‌وری منابع آبی در صنایع معدنی کمک می‌کند (Ahmad et al., 2023). فناوری‌های نوین مانند فرایندهای جذب، استفاده از مواد نانویی، و فیلترهای پیشرفته، نقش مهمی در کاهش غلظت آلاینده‌ها ایفا کرده‌اند و همچنان بهبود روش‌های تصفیه از اهمیت بالایی برخوردار است. معدن انگوران، بزرگ‌ترین معدن سرب و روی در ایران و یکی از معادن مهم خاورمیانه است که در شهرستان ماهشان استان زنجان واقع شده است. این معدن در منطقه‌ای کوهستانی با موقعیت جغرافیایی مشخص (عرض شمالی ۳۶° و ۳۷° دقیقه و طول شرقی ۴۷° و ۲۴° دقیقه) قرار دارد و از نظر زمین‌شناسی متعلق به کمربند فلزهای زاکرس است. لایه‌های رسی متراکم و لایه‌های رسی-ژئوسینتیکی به عنوان سدهای نفوذناپذیر مؤثر در جلوگیری از نفوذ شیرابه به خاک و آب‌های زیرزمینی شناخته شده‌اند که معمولاً در ترکیب با ژئوممبران‌های پلی اتیلن سنگین* برای افزایش دوام و مقاومت شیمیایی استفاده می‌شوند (Chandra, 2024). همچنین، سیستم زهکشی زیرین در مدیریت شیرابه نقش حیاتی دارد و از تجمع آن بر روی لایر جلوگیری می‌کند (Li et al., 2024). زمانی که خاک‌های موجود برای ساخت لایرها ویژگی‌های لازم برای عملکرد مناسب را ندارند، مخلوط‌هایی با مواد دیگر برای دستیابی به کیفیت مطلوب استفاده می‌شود. بیشتر تحقیقات پیشین این مخلوط‌ها را از نظر مکانیکی و نفوذپذیری بررسی کرده‌اند و کاهش هدایت هیدرولیکی را مد نظر قرار داده‌اند؛ اما اخیراً اگر چه توجه به توانایی لایرها در مهار آلودگی افزایش یافته است. مطالعاتی درباره استفاده از اصلاح‌کننده‌ها برای لایرهای خاکی یا سیستم‌های پوششی برای نگهداری فلزات سمی بالقوه که آلاینده‌های مهم معدنی هستند، کم است. یک مطالعه مروری سیستماتیک روی مقالات منتشر شده در پایگاه‌های Web of Science و SpringerLink بین سال‌های ۲۰۱۲ تا ۲۰۲۲ نشان می‌دهد که انواع خاک و افزودنی‌های مختلف به عنوان لایرها یا پوشش‌ها برای نگهداری فلزات سمی

* HDPE

مانند سرب، مس و کادمیوم بررسی شده‌اند. خاکستر پرواز زغال‌سنگ به عنوان شایع‌ترین افزودنی مورد مطالعه قرار گرفته و بسیاری افزودنی‌ها موادی بازیافتی بوده‌اند که اهمیت پایداری و مدیریت پسماند را نشان می‌دهد. پژوهش‌های آزمایشی میدانی و بلندمدت در این حوزه کم است و تحقیقات آینده باید شامل بهبود پیکربندی لایه‌ها، ترکیب مواد مختلف و تمرکز بر پایداری افزودنی‌ها باشد. (Marques et al., 2024) تحقیقات متعدد نشان داده‌اند که استفاده از آهک (اعم از آهک کلسیتی و دولومیتی) باعث بهبود قابل توجه خواص مکانیکی خاک از جمله افزایش مقاومت فشاری و کاهش پلاستیسیته می‌شود (Diniz et al., 2024). آهک باعث واکنش‌های سیمانی در خاک شده و ماتریس متخلخل خاک را به مرور زمان به ساختار متراکم‌تر و مقاوم‌تر تبدیل می‌کند. بهترین درصد آهک برای بهسازی معمولاً بین ۳ تا ۵ درصد وزن خاک خشک است و نتایج نشان داده‌اند که آهک کلسیتی نسبت به دولومیتی عملکرد بهتری در بهبود مقاومت خاک دارد. این روش همچنین از نظر صرفه‌جویی در منابع و افزایش مقاومت خاک در برابر شرایط محیطی مانند سیلاب‌ها توصیه می‌شود (Jain., 2024) نانوسیلیس به دلیل اندازه بسیار کوچک ذرات (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) قادر است فضای متخلخل خاک را پر کند و خواص فیزیکی و مکانیکی خاک را به میزان قابل توجهی بهبود بخشد (Thapa et al., 2025) آزمایش‌ها نشان داده‌اند که درصد بهینه نانوسیلیس برای تقویت خاک معمولاً حدود ۱ تا ۳ درصد وزن خاک خشک است. استفاده از نانوسیلیس باعث افزایش چگالی خشک، کاهش حد روانی و افزایش مقاومت فشاری محدود نشده می‌شود. نانوسیلیس به ویژه در بهبود خاک‌های نرم و رسی نتایج مطلوبی مانند افزایش مقاومت فشاری تک محوری و سختی بیشتر خاک ایجاد (Sorum et al., 2025) برخی مطالعات جدید تأثیر ترکیبی آهک و نانوسیلیس را بررسی کرده‌اند که نشان‌دهنده بهبود بیش از پیش خواص مهندسی خاک است. ترکیب ۴ درصد آهک و ۳ درصد نانوسیلیس به عنوان درصد بهینه معرفی شده که باعث کاهش قابل توجه در پلاستیسیته خاک، افزایش مقاومت فشاری و بهبود ویژگی‌های متراکم‌سازی می‌شود. واکنش‌های پوزولانی ناشی از افزودن نانوسیلیس به آهک موجب تشکیل فازهای سیمانی قوی‌تر در خاک می‌گردد. این ترکیب بخصوص برای خاک‌های رسی متورم شونده مناسب است و توسط مطالعات میکروسکوپی و پراش اشعه X نیز تأیید شده است (Chowdhury et al., 2024) با توجه به اهمیت طراحی لایه‌های مهندسی در محل‌های دفن پسماندهای معدنی و نقش حیاتی آن‌ها در حفاظت از آب‌های زیرزمینی، انتخاب مصالح مناسب برای دستیابی به نفوذپذیری پایین و ظرفیت بالای جذب آلاینده‌ها بسیار ضروری است. در این پژوهش، بهسازی خاک رس محلی با استفاده از دو ماده تثبیت‌کننده آهک و نانوسیلیس به عنوان رویکردی نوین مورد ارزیابی قرار گرفت. هدف اصلی مطالعه بررسی تأثیر این مواد افزودنی بر ویژگی‌های ژئوتکنیکی و زیست‌محیطی خاک رس شامل تغییرات حدود اتربرگ، تراکم، نفوذپذیری نسبت به آب و شیرابه، مقاومت فشاری محدود نشده و توانایی جذب فلزات سنگین بود. این تحقیق به صورت خاص تمرکز خود را بر روی پسماندهای فیلترکیک معدن سرب و روی انگوران زنجان قرار داد تا نتایج کاربردی در زمینه بهسازی خاک‌های آلوده ارائه دهد.

۲- روش انجام تحقیق

• مواد مصرفی

- خاک رس: خاک رس مورد استفاده از منطقه اجرای مدفن پسماند معدن انگوران برداشت شد. این خاک دارای پلاستیسیته متوسط و ویژگی‌های ژئوتکنیکی مناسب برای استفاده به‌عنوان لایه لایتر است. آهک: آهک هیدراته ساخت شرکت چشمه آب گرم همدان به‌عنوان یک ماده تثبیت‌کننده با خاصیت افزایش pH و کاهش نفوذپذیری مورد استفاده قرار گرفت. به منظور یک دست بودن اندازه ذرات و اختلاط بهتر با خاک رس، آهک مصرفی از الک شماره ۱۰۰ عبور داده شد. شیرابه طبیعی موجود در سایت دپوی پسماند پس از هماهنگی با مسئولین مربوطه، از شرکت ذوب روی دندی واقع در ۱۰ کیلومتری شهر دندی جمع‌آوری شد. حدود ۲۰ لیتر شیرابه تأمین و به آزمایشگاه دانشگاه زنجان منتقل گردید. سپس آزمایش جذب اتمی جهت تعیین غلظت فلزات سنگین موجود در نمونه شیرابه انجام شد.

• آزمایشات

- برای بررسی اثر افزودنی‌ها بر عملکرد خاک رس، آزمایش‌های زیر مطابق استانداردهای ASTM انجام شد:
- آزمایش حدود اتربرگ: (ASTM D4318-05) برای تعیین تغییرات شاخص‌های خمیری در اثر افزودنی‌ها.
- آزمایش تراکم استاندارد: (ASTM D698-12) برای تعیین وزن مخصوص خشک حداکثر و رطوبت بهینه.
- آزمایش نفوذپذیری: (ASTM D2434-68) با دو نوع سیال (آب مقطر و شیرابه)
- آزمایش مقاومت فشاری محدود نشده: (ASTM D2166) برای بررسی اثر افزودنی‌ها بر مقاومت مکانیکی (ASTM., 2017)

آزمون نفوذپذیری نمونه‌های رس طبیعی و رس اصلاح‌شده با آهک و نانوسیلیس به‌منظور تعیین هدایت هیدرولیکی خاک مطابق روش بارافتان (Falling-Head) برای خاک‌های ریزدانه انجام شد. نمونه‌ها بر اساس استاندارد (ASTM D ۶۹۸) پراکتور استاندارد متراکم گردیدند و آزمایش‌ها تحت دو نوع سیال، شامل آب مقطر و شیرابه واقعی جمع‌آوری‌شده از محل دپوی پسماند، انجام گرفت. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا رطوبت بهینه و وزن مخصوص خشک بهینه از طریق آزمایش تراکم تعیین شد. سپس خاک خشک با درصد‌های مشخص از افزودنی‌ها شامل ۲، ۴ و ۶ درصد آهک و ۵/۰، ۸/۰ و ۱ درصد نانوسیلیس به‌صورت خشک مخلوط گردید. آب معادل دو درصد بیش از رطوبت بهینه به مخلوط افزوده شد تا عمل تراکم در سمت تر منحنی تراکم انجام گیرد که خود موجب کاهش نفوذپذیری می‌شود. نمونه‌ها در قالب استوانه‌ای با قطر داخلی ۱۰ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۳ سانتی‌متر در سه لایه متراکم شدند تا ۹۵ درصد وزن مخصوص خشک بیشینه حاصل شود. پس از تراکم، سطوح فوقانی و تحتانی نمونه‌ها با سنگ متخلخل و کاغذ صافی پوشانده شد و نمونه‌ها به مدت ۲۱ روز برای آهک و ۳ روز برای نانوسیلیس در شرایط مرطوب عمل‌آوری گردیدند. پس از اتمام دوره عمل‌آوری، اشباع‌سازی نمونه‌ها تحت هد آب سه‌متری انجام شد تا زمانی که دبی خروجی ثابت گردد. برای ارزیابی تأثیر زمان عمل‌آوری، آزمون نفوذپذیری بر روی مخلوط رس و نانوسیلیس با دوره عمل‌آوری ۱۴ روز نیز انجام شد؛ با این حال، کاهش قابل توجهی در هدایت هیدرولیکی مشاهده نشد و در نتیجه دوره سه‌روزه برای نمونه‌های نانوسیلیسی مناسب تشخیص داده شد. در تمامی نمونه‌ها، رطوبت اولیه در حدود دو درصد بیشتر از رطوبت بهینه تنظیم گردید تا با تراکم در سمت تر منحنی تراکم، خلل و فرج کاهش یافته و ساختار یکنواخت و متراکمی ایجاد شود. همان‌گونه که Daniel و Benson (۱۹۹۰) اشاره کرده‌اند، این روش موجب کاهش محسوس نفوذپذیری خاک‌های رسی می‌شود (Daniel et al., 1990). قالب‌های آزمایش نفوذپذیری دارای قطر داخلی ۱۰۱ میلی‌متر و ارتفاع ۱۳۰ میلی‌متر بودند. پس از اختلاط کامل خاک و آب، نمونه‌ها درون سلول‌های نفوذپذیری متراکم گردیدند. ارتفاع مؤثر ستون خاکی از اختلاف میان ارتفاع داخلی قالب و میانگین ارتفاع نمونه اندازه‌گیری‌شده در چند نقطه محاسبه شد. پس از تراکم و نصب سنگ‌های متخلخل و کاغذ صافی در بالا و پایین نمونه، سلول‌ها در کیسه‌های پلاستیکی بزرگ قرار گرفتند تا در شرایط رطوبتی پایدار عمل‌آوری شوند. در مرحله اشباع‌سازی، نمونه‌ها تحت هد ثابت سه‌متری قرار گرفتند. مدت‌زمان لازم برای اشباع‌سازی بین سه روز تا چهار هفته متغیر بود. نخستین نشانه اشباع، خروج آب از شیر پایین سلول بود، با این حال، خروج اولیه آب نشانه اشباع کامل محسوب نمی‌شد. برای اطمینان از اشباع کامل، حجم آب خروجی در بازه‌های زمانی یکسان اندازه‌گیری و دبی محاسبه گردید؛ زمانی که دبی ثابت شد، نمونه به‌عنوان اشباع تلقی شد. در ادامه، سلول‌ها به سیستم قرائت نفوذپذیری متصل شده و پس از خروج کامل حباب‌های هوا از مدار، سطح آب در لوله مدرج قرائت گردید. پس از گذشت چند ساعت، سطح آب مجدداً اندازه‌گیری و یادداشت شد. هدایت هیدرولیکی k با استفاده از رابطه استاندارد بارافتان محاسبه شد:

$$K_s = \frac{aL}{A(t_1 - t_0)} \times 2.303 \log\left(\frac{h_0}{h_1}\right) \quad (۱)$$

که در آن a سطح مقطع لوله مدرج، A سطح مقطع نمونه، L طول نمونه، t زمان بین دو قرائت و h_1 و h_2 ارتفاع ستون آب در آغاز و پایان است. برای تصحیح دمایی، ویسکوزیته آب در دمای آزمون لحاظ گردید. آزمون‌ها برای هر طرح اختلاط حداقل دو بار تکرار شدند و تنها داده‌هایی با ضریب تعیین ($R^2 \geq 0.98$) پذیرفته شدند. آزمایش نفوذپذیری با شیرابه واقعی تنها برای خاک رس طبیعی و نمونه‌هایی که کمترین میزان نفوذپذیری در آزمایش با آب مقطر را داشتند انجام شد. پس از عمل‌آوری و اشباع کامل، ظروف شیشه‌ای کوچک در زیر خروجی سلول‌ها قرار داده شد تا شیرابه خروجی برای آنالیز فلزات سنگین جمع‌آوری گردد. پس از انجام آزمایش، در نمونه حاوی ۴ درصد آهک مشاهده شد که سطح مایع در لوله مدرج با گذشت چند ساعت افزایش یافت. این پدیده ناشی از تشکیل کریستال‌های معدنی در لایه فوقانی نمونه در اثر ماند شیرابه و کاهش فشار هیدرواستاتیکی بود که منجر به افزایش جزئی سطح مایع گردید. چنین رفتارهایی در برخی نمونه‌های رسی و نانوسیلیسی نیز در مراحل اولیه قرائت مشاهده شد اما پس از گذشت یک تا دو روز روند ثابت گردید و قرائت‌ها با دقت انجام شد.

• آزمون‌های سینتیکی جذب فلزات سنگین

در این بخش، رفتار سینتیکی جذب کادمیوم (Cd)، سرب (Pb) و روی (Zn) از شیرابه واقعی معدن توسط لاینر بهینه (رس اصلاح‌شده با ۰/۸٪ نانوسیلیس) بررسی شده است. داده‌ها با سه مدل سینتیکی شامل شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای برازش داده شده‌اند (Ahankoub et al., 2025). در مطالعه حاضر، آزمون‌های سینتیکی جذب یون‌های فلزی Cd، Pb و Zn به‌جای روش‌های کلاسیک بچ، از داده‌های واقعی آزمون تماس خاک-شیرابه استخراج شدند. نمونه‌های متراکم‌شده شامل رس طبیعی، رس اصلاح‌شده با ۴٪ آهک و رس اصلاح‌شده با ۰/۸٪ نانوسیلیس تحت جریان کنترل‌شده‌ی شیرابه واقعی قرار گرفتند و در زمان‌های متوالی، غلظت فلزات در خروجی ستون اندازه‌گیری گردید. در این پژوهش، به‌منظور توصیف رفتار سینتیکی جذب یون‌های فلزی کادمیوم، سرب و روی از شیرابه واقعی معدن انگوران توسط لاینر رسی اصلاح‌شده با ۰/۸٪ نانوسیلیس، از مدل شبه‌مرتبه دوم (Pseudo-second-order) استفاده شد. این مدل بر

پایه فرض شیمی جذب (Chemisorption) است؛ یعنی سرعت واکنش به تعداد سایت‌های فعال سطحی بستگی دارد و در طی آن، تبادل الکترونی یا تشکیل پیوندهای سطحی اختصاصی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی جاذب رخ می‌دهد. رابطه ریاضی مدل به صورت زیر است:

$$t/qt = 1/(k_2 * q_e^2) + t/q_e \quad (2)$$

که در آن:

qt ظرفیت جذب در زمان t (mg/g)

qe ظرفیت جذب در تعادل (mg/g)

k2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)

برای تعیین ارتباط بین ویژگی‌های ژئوتکنیکی و کارایی جذب، آزمایش‌های تراکم، حدود اتبرگ و دانسیته خشک نیز انجام شد. نتایج نشان داد افزودن آهک سبب کاهش شاخص خمیری (PI) و نانوسیلیس موجب افزایش دانسیته خشک و کاهش تخلخل مؤثر گردید که این تغییرات با افزایش سرعت جذب فلزات و کاهش هدایت هیدرولیکی خاک همبستگی مستقیم دارد.

۳- نتایج

شیرابه حاوی مقادیر زیادی از فلزات سنگین می‌باشد. تمامی این فلزات به جز فلز مس از حد مجاز استاندارد ۱۰۵۳ آب‌های آشامیدنی ایران، استاندارد EPA و استاندارد WHO بالاتر می‌باشد.

جدول ۱. غلظت فلزات سنگین موجود در شیرابه دیو پسماند معدن مس انگوران

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	فلز
۲۵	Fe
۶۵۰	Mn
۹۵	Ni
۱۲۲۰	Cd
۶۲	Co
۱۷	Pb
۰/۰۹	Cu
۹۱	Zn (gr/lit)

جدول (۱) ترکیب فلزی شیرابه پسماند معدن را نشان می‌دهد. شیرابه دیو معدن مس و روی انگوران دارای غلظت بسیار بالایی از فلزات سنگین به ویژه روی است که این امر با مطالعات دیگر در زمینه شیرابه‌های معدنی و دفن پسماندهای صنعتی همخوانی دارد. وجود غلظت بالای روی (۹۱ گرم بر لیتر) نشان‌دهنده تمرکز بسیار بالای این فلز است که می‌تواند منبع بالقوه قابل توجهی برای بازیابی اقتصادی روی باشد، همانگونه که در مطالعات مشابه نشان داده شده است که غلظت فلزات در شیرابه‌ها می‌تواند قابلیت بازیافت قابل ملاحظه‌ای داشته باشد (Guerrón et al., 2021). علاوه بر این، مقادیر بالای کادمیم و منگنز، به عنوان فلزات سمی و زیان‌آور، نگرانی‌های زیست‌محیطی جدی به همراه دارد که در تحقیقات متعددی به خطرات ناشی از این فلزات در شیرابه‌های معدنی اشاره شده است، حضور این فلزات در شیرابه‌ها می‌تواند منجر به آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی شود و نیازمند مدیریت دقیق و تصفیه پیشرفته است (Wang et al., 2005). جدول (۲) نتایج آزمایش حد روانی و حد خمیری بر روی رس اصلاح شده با آهک را نشان می‌دهد. تحلیل نتایج آزمایش حد روانی (LL) و حد خمیری (PL) بر روی رس اصلاح شده با آهک نشان می‌دهد که با افزودن آهک به رس، حد خمیری نمونه‌ها به صورت عددی قابل توجه کاهش یافته است و در نتیجه شاخص خمیری (PI) به صفر رسیده است. به طور خاص، حد خمیری خاک رس طبیعی ۲۵.۷۵ درصد بود که پس از اصلاح با ۲، ۴ و ۶ درصد آهک به حداقل صفر (NP) رسید، این نشان دهنده کاهش خاصیت خمیری خاک است. حد روانی نیز با افزودن آهک در حدود ۳۹/۸۵ درصد باقی مانده که نشان می‌دهد با افزایش آهک تغییر نسبتاً کمتری در این پارامتر اتفاق افتاده است.

جدول ۲. نتایج آزمایش حد روانی و حد خمیری بر روی رس اصلاح شده با آهک

مشخصات	حد خمیری (PL)	حد روانی (LL)	شاخص خمیری (PI)
Clay	۲۵/۷۵	۴۱/۶۰	۱۵/۸۵
Clay+2% L	NP	۳۹/۳۵	۰
Clay+4% L	NP	۳۹/۸۵	۰
Clay+6% L	NP	۳۸/۴۰	۰

نتایج آزمایشات حدود اتربرگ در جدول (۲) نشان می‌دهد که اصلاح خاک رس با آهک تأثیر قابل توجهی بر خواص خاک دارد. در نمونه خاک رس خام، حد خمیری (PL) برابر با ۲۵/۷۵ درصد و حد روانی (LL) برابر با ۴۱/۶۰ درصد گزارش شده است که شاخص خمیری (PI) در این نمونه ۸۵.۱۵ درصد است. پس از افزودن آهک به میزان ۲، ۴ و ۶ درصد، حد خمیری تمامی نمونه‌ها به میزان قابل توجهی کاهش یافته و برابر با NP (Not Plastic)، غیر خمیری) گزارش شده است. همچنین شاخص خمیری برای نمونه‌های اصلاح شده صفر است که بیانگر از بین رفتن خاصیت خمیری رس می‌باشد. این کاهش قابل توجه در حد خمیری و شاخص خمیری به دلیل واکنش شیمیایی آهک با خاک رس و تشکیل ترکیبات پایدارتر مانند سیلیکات‌های کلسیم هیدرولیکی است که منجر به کاهش خاصیت پلاستیسته و افزایش پایداری خاک می‌شود. حد روانی نمونه‌ها پس از اصلاح نیز در محدوده‌ای باقی می‌ماند که نشان‌دهنده ماندگاری خواص روانی خاک در سطحی معقول است. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که افزودن آهک به خاک‌های رسی باعث کاهش حد خمیری و شاخص خمیری، بهبود رفتار مکانیکی و کاهش مشکلات ناشی از تورم و انقباض خاک می‌شود (Roohbakhshan et al., 2017) نتایج آزمایش حدود اتربرگ بر روی رس اصلاح شده با ۰/۵، ۰/۸ و ۱ درصد نانو سیلیس در جدول (۳) بیان شده است. نتایج آزمایش حد روانی (LL) و حد خمیری (PL) بر روی رس اصلاح شده با نانوسیلیس نشان می‌دهد که با افزودن درصدهای مختلف نانوسیلیس، هر دو حد خمیری و حد روانی نسبت به نمونه خاک رس طبیعی افزایش یافته‌اند.

جدول ۳. نتایج آزمایش حد روانی و حد خمیری بر روی رس اصلاح شده با نانوسیلیس

مشخصات	حد خمیری (PL)	حد روانی (LL)	شاخص خمیری (PI)
Clay	۲۵/۷۵	۴۱/۶۰	۱۵/۸۵
Clay+ .5% NS	۲۶/۸	۴۳/۷۵	۱۶/۹۵
Clay+ .8% NS	۲۷	۴۵/۳۵	۱۸/۳۵
Clay+ 1% NS	۲۸	۴۷/۲۵	۱۹/۲۵

اصلاح خاک‌های رسی با افزودنی‌هایی مانند آهک و نانوسیلیس به طور چشمگیری خواص پلاستیکی و مکانیکی خاک را بهبود می‌بخشد. نتایج نشان می‌دهد که افزودن آهک منجر به کاهش شاخص خمیری و در نتیجه کاهش خاصیت پلاستیکی خاک شده که این تأثیر می‌تواند مشکلات ناشی از تورم و انقباض خاک‌های رسی را کاهش دهد (ASTM., 2017) از سوی دیگر، افزودن نانوسیلیس باعث افزایش حد خمیری و حد روانی خاک شده است؛ هرچند افزایش حد خمیری چشمگیرتر بوده و در نتیجه شاخص خمیری کاهش یافته است که این موضوع بیانگر بهبود چسبندگی و تقویت ساختار خاک می‌باشد. این ترکیب از بهبود خواص پلاستیکی و مکانیکی خاک، استفاده از این مواد را در پروژه‌های مهندسی عمران برای بهسازی خاک‌های رسی ضروری ساخته است (Ghaffarpour et al., 2019)

جدول ۴. آزمایش نفوذپذیری با آهک

درصد آهک	نفوذپذیری (cm/s)
۰	$10^{-8} \times 1/54$
۲	$10^{-9} \times 9/40$
۴	$10^{-9} \times 1/97$
۶	عدم اشباع شدن نمونه

با افزودن آهک به خاک، ضریب نفوذپذیری به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. این پدیده ناشی از واکنش‌های شیمیایی میان آهک و ترکیبات سیلیکاتی و آلومیناتی خاک است. در حضور آب، آهک به یون‌های کلسیم و هیدروکسید تجزیه شده و موجب افزایش pH محیط می‌گردد. هنگامی که pH به حدود ۱۲.۴ می‌رسد، سیلیکا و آلومینای موجود در خاک در محلول حل شده و با کلسیم واکنش داده و فازهای

ثانویه نظیر ژل‌های کلسیم-سیلیکات-هیدرات (C-S-H) و کلسیم-آلومینات-هیدرات (C-A-H) را تشکیل می‌دهند. این محصولات ریزساختاری سطح ذرات رسی را پوشانده و موجب پیوستگی آن‌ها و انسداد خلل و فرج داخلی خاک می‌شوند (Diamond et al., 1965). کاهش نفوذپذیری علاوه بر مقدار آهک مصرفی، به دما و مدت زمان عمل‌آوری نیز وابسته است؛ به‌طوری‌که واکنش‌های پوزولانی می‌توانند برای سال‌ها ادامه داشته باشند و در نتیجه هدایت هیدرولیکی خاک تثبیت‌شده به تدریج کاهش یابد. در نمونه‌های اصلاح‌شده با ۶ درصد آهک، پس از ۲۱ روز عمل‌آوری و قرار گرفتن تحت هد سه متری، حتی پس از دو ماه هیچ نشانه‌ای از اشباع کامل مشاهده نشد. استفاده از پمپ خلا نیز در این شرایط منجر به اشباع‌سازی نمونه نگردید. با توجه به محدودیت زمانی و نیاز به تجهیزات برای سایر آزمایش‌ها، نمونه نهایتاً از سلول نفوذپذیری خارج شد.

جدول ۵. آزمایش نفوذپذیری بر روی رس اصلاح شده با نانوسیلیس

درصد نانوسیلیس	نفوذ پذیری (cm /s)
۰	$10^{-8} \times 1/54$
۰/۵	$10^{-8} \times 1/30$
۰/۸	$10^{-8} \times 1/18$
۱	$10^{-8} \times 1/24$

افزودن نانوسیلیس منجر به کاهش ضریب نفوذپذیری خاک شد، هرچند میزان این کاهش محدود بوده است. این اثر را می‌توان به واکنش میان اکسید کلسیم (CaO) و آلومینای خاک (Al_2O_3) با نانوسیلیس نسبت داد که منجر به تشکیل ژل‌های کلسیم-سیلیکات-هیدرات (C-S-H) و کلسیم-آلومینات-هیدرات (C-A-H) می‌شود. تشکیل این ژل‌ها ضمن تقویت پیوند بین ذرات رسی، موجب پرشدن حفرات خالی و در نتیجه کاهش نفوذپذیری می‌گردد (Bahmani et al., 2016). علاوه بر این، ذرات نانوسیلیس به‌طور مستقیم درون منافذ خاک جای می‌گیرند و با مسدود کردن مسیرهای جریان، مدت زمان لازم برای اشباع شدن نمونه را افزایش داده و هدایت هیدرولیکی را کاهش می‌دهند. با توجه به اینکه در این آزمایش‌ها مقدار نانوسیلیس مصرفی کمتر از یک درصد وزنی بوده است، کاهش نفوذپذیری چندان قابل توجه نیست؛ از این رو نمی‌توان با اطمینان اظهار داشت که در مقادیر بالاتر نانوسیلیس نیز کاهش محسوسی در نفوذپذیری حاصل شود.

جدول ۶. آزمایش نفوذپذیری بار افتان با شیرابه

مشخصات	نفوذ پذیری (cm /s)
رس	$10^{-9} \times 7/35$
رس + ۰/۸٪ نانو سیلیس	$10^{-10} \times 9/7$
رس + ۴٪ آهک	عدم اشباع نمونه

زمان اشباع‌سازی نمونه‌ها به وسیله شیرابه بسیار طولانی‌تر از آب بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود نفوذپذیری نمونه‌های اشباع شده با شیرابه کمتر از نمونه‌های اشباع شده با آب است. در زمان قرائت نفوذپذیری مخلوط رس_ آهک ملاحظه شد سطح آب در داخل لوله مدرج پس از گذشت چند ساعت افزایش یافت. این پدیده خلاف روند معمول در محاسبه ضریب نفوذپذیری خاک است. در نتیجه امکان اندازه‌گیری ضریب نفوذپذیری خاک میسر نشد. با باز کردن سلول و برداشتن کلاهک آن ملاحظه شد در خاک درشت دانه‌ی موجود در بالای ستون رسی کریستال تشکیل شده است. در این باره می‌توان بیان نمود که پس از برداشت سلول از زیر سیستم اشباع‌سازی و حذف هد سه متری میزان فشار مایع (فشار هیدرواستاتیکی) کمتر شده و توقف مایع در داخل سلول بیشتر می‌شود. در این حالت خاک درشت دانه در بالای لایر در نقش هستک عمل کرده و املاح موجود در شیرابه به دور هستک شروع به قندیل بستن و کریستاله شدن می‌کند. در نتیجه با ایجاد کریستال، در داخل سلول افزایش حجم ایجاد می‌شود و سطح آب در داخل لوله مدرج بالا می‌رود. علت ایجاد کریستال ماند (سکون) شیرابه می‌باشد. این پدیده در نمونه رس و مخلوط رس_ نانوسیلیس نیز مشاهده شد اما به علت بزرگ‌تر بودن منافذ خاک، ماند شیرابه در بالای ستون خاک کمتر بوده در نتیجه کریستال بسیار کمتری ایجاد شد. البته در این دو نمونه نیز در ابتدای قرائت نفوذپذیری مقداری خطا ملاحظه شد اما پس از گذشت یک الی دو روز روند صعود شیرابه متوقف و قرائت نفوذپذیری امکان پذیر شد. لذا مشکلی در ارتباط با این دو نمونه ایجاد نشد. جدول (۷) مقادیر غلظت فلزات سنگین در شیرابه اولیه و پس از عبور آن از سه نوع لایر مختلف شامل رس طبیعی، رس + ۴٪ آهک، و رس + ۸/۰٪ نانوسیلیس را نشان می‌دهد. نتایج بیانگر کاهش چشمگیر غلظت فلزات سنگین در تمامی نمونه‌ها است، اما میزان کاهش در لایرهای مختلف متفاوت بوده است.

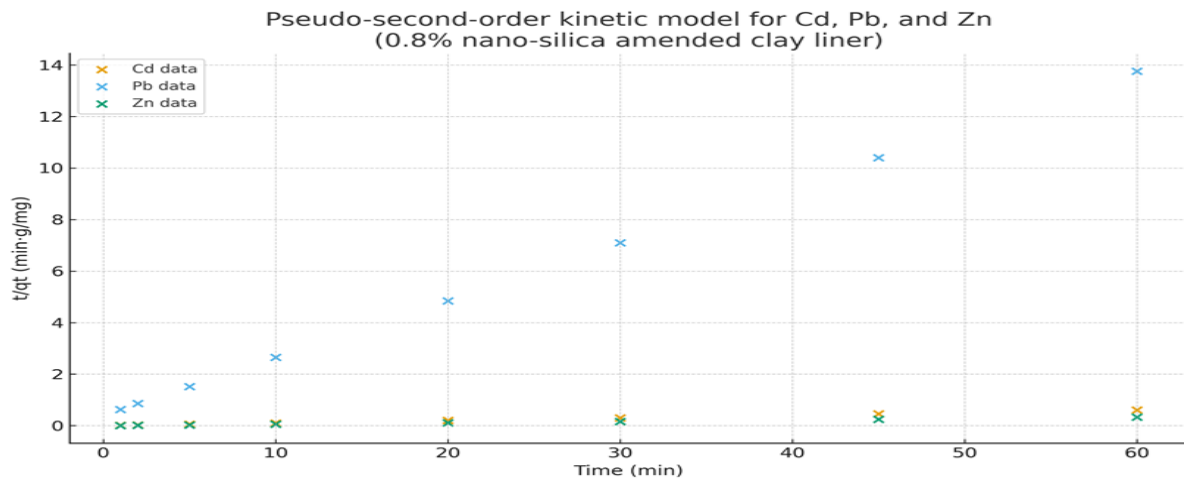
جدول ۷. آنالیز شیرابه اولیه و شیرابه حاصل از فیلترینگ لاینها

شرح نمونه	Co	Ni	Fe	Mn	Cu	Cd	Pb	Zn
شیرابه	۶۲	۹۵	۲۵	۶۵۰	۱۰۹	۱۲۲۰	۱۷	۹۱ g/lit
رس	۰/۰۰۴	۰/۷	۰/۲۴	۰/۶	۰/۱۱	۰/۴	۰/۰۲	۱۵/۶
رس و چهار درصد آهک	۰/۳	۱	۰/۵	۱/۲	۱/۸۴	۱	۰/۵	۳۰/۹
رس و ۰/۸ درصد نانوسیلیس	۰/۸	۰/۱۸	۰/۲	۰/۶	۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۲	۲/۴

با مقایسه نتیجه‌ی آنالیز شیرابه اولیه و نتایج حاصل از آنالیز فیلترینگ نمونه‌ها مشاهده شد تمامی لاینرهای طراحی شده میزان جذب بالایی دارند. لاینر رسی در جذب کبالت و سرب نسبت به دو لاینر دیگر موفق‌تر عمل کرده است در حالی که در سایر موارد لاینر رس و نانوسیلیس بهترین عملکرد را داشته است. پایین‌ترین میزان جذب مربوط به لاینر رس و آهک می‌باشد. علت این امر قرار گرفتن کلسیم در سایت‌های فعال درون خاک است. چون چهار درصد از مخلوط را آهک تشکیل داده است در نتیجه برخی سایت‌های فعال خاک توسط آهک اشغال می‌شود. به همین دلیل با تزریق شیرابه کاتیون‌های فلزی موجود در شیرابه در سایر نقاط فعال خاک که توسط کلسیم اشغال نشده است قرار می‌گیرند. از این رو در این لایه میزان جذب کمتری نسبت به به‌طور کلی، عملکرد لاینر حاوی نانوسیلیس (۰/۸٪) در حذف فلزات سنگین قابل توجه‌تر از سایر نمونه‌هاست. غلظت کادمیوم از ۱۲۲۰ mg/L در شیرابه اولیه به ۰/۷ mg/L پس از عبور از این لاینر کاهش یافته است که معادل کاهش بیش از ۹/۹۹ درصدی است. این عملکرد را می‌توان به افزایش سطح ویژه و وجود گروه‌های عاملی سیلانولی (Si-OH) نسبت داد که جذب فیزیکی و شیمیایی کاتیون‌های فلزی را تسهیل می‌کنند (Mirzakhani et al., 2025) (Khan et al., 2018) در مقابل، لاینر حاوی آهک ۰/۴٪ بیشترین کاهش در هدایت هیدرولیکی را نشان داده اما کارایی کمتری در جذب فلزات سنگین دارد. به‌ویژه در مورد عناصر کادمیوم (Cd) و روی (Zn)، غلظت خروجی نسبت به نمونه‌ی نانوسیلیسی بالاتر است. علت آن اشغال بخشی از سایت‌های فعال خاک توسط یون‌های Ca^{2+} حاصل از آهک و افزایش pH تا حدی است که منجر به رسوب فلزات در فاز بالایی و نه درون توده‌ی خاک می‌شود (Diniz et al., 2024) این رسوبات در تماس کوتاه‌مدت سبب کاهش موقتی غلظت می‌شوند ولی در زمان طولانی ممکن است پایداری کمتری داشته باشد (Marques et al., 2024). در نمونه‌ی رس نیز کاهش محسوسی در غلظت فلزات مشاهده شد، اما میزان جذب در مقایسه با دو لاینر اصلاح‌شده بسیار کمتر است. بیشترین کاهش در این نمونه مربوط به یون‌های Zn و Fe است که به‌دلیل بار منفی طبیعی سطح رس و تبادل یونی با کاتیون‌های فلزی حاصل شده است (Foo et al., 2010) با توجه به نتایج جدول، ترتیب کلی کارایی لاینرها در حذف فلزات سنگین به‌صورت زیر است:

$$\text{لاینر رس + نانوسیلیس } ۰/۸\% < \text{رس طبیعی} < \text{رس + آهک } ۰/۴\%$$

نتیجه‌ی مهم دیگر، رفتار متفاوت فلزات در تماس با هر لاینر است. عناصر با عدد اتمی پایین‌تر مانند Ni و Co تمایل بیشتری به تبادل یونی و جذب سطحی دارند، در حالی که عناصر سنگین‌تر مانند Pb و Cd بیشتر در اثر مکانیزم‌های رسوب شیمیایی حذف می‌شوند. این یافته با گزارش Guerrón et al. (2021) که بر نقش ترکیب فیزیکی و شیمیایی جاذب در نوع مکانیزم جذب تأکید دارد، مطابقت دارد. شکل (۱) نمودارهای سینتیکی شبه‌مرتبه‌دوم (t/qt در برابر زمان) برای جذب Pb، Cd و Zn بر روی لاینر رسی اصلاح‌شده با ۰/۸ درصد نانوسیلیس را نشان می‌دهد. در این نمودار رفتار سینتیکی جذب یون‌های فلزی کادمیوم، سرب و روی بر اساس مدل شبه مرتبه دوم نشان داده شده است (Langmuir., 1918)



شکل ۱. نمودارهای سینتیکی شبه مرتبه دوم (t/qt در برابر زمان) برای جذب Cd ، Pb و Zn بر روی لایتر رسی اصلاح شده با ۰.۸٪ نانوسیلیس.

خطی بودن داده‌ها ($R^2 > 0.99$) نشان‌دهنده تبعیت کامل فرآیند جذب از مدل شیمی جذب است. تشکیل پیوندهای قوی بین یون‌های فلزی Cd^{2+} ، Pb^{2+} ، Zn^{2+} و گروه‌های عاملی سیلانولی (Si-OH) سطح نانوسیلیس سبب افزایش سرعت و ظرفیت جذب شده است. بیشترین ظرفیت جذب برای کادمیوم و کمترین برای سرب به‌دست آمد که با تفاوت در شعاع یونی و تمایل پیوندی آن‌ها مرتبط است. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه دوم به‌خوبی فرآیند جذب بر روی لایتر اصلاح شده را توصیف می‌کند. نتایج این پژوهش با یافته‌های پژوهش‌های اخیر در زمینه جذب فلزات سنگین بر روی جاذب‌های نانوساختار هم‌خوانی دارد. میرزا خانی و همکاران در سال ۲۰۱۸ گزارش کردند که جذب Cd و Pb بر روی رس اصلاح شده با نانوسیلیس از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و مکانیزم غالب، شیمی جذب سطحی است. همچنین Guerrón et al. (2021) در بررسی جذب روی و سرب توسط ترکیبات نانوسیلیکا به رفتار مشابهی با R^2 بالاتر از 0.98 دست یافتند. در مطالعه Diniz et al. (2024) بر روی خاک‌های تثبیت شده با نانوسیلیس، مشاهده شد که جذب فلزات سنگین به‌ویژه Cd و Zn توسط پیوندهای Si-O-M کنترل می‌شود و مدل شبه مرتبه دوم دقیق‌ترین برازش را ارائه می‌دهد. و Marques (Diniz et al., 2024) نیز گزارش کردند که افزودن کمتر از ۱٪ نانوسیلیس باعث افزایش قابل توجه ثابت سرعت k_2 و ظرفیت جذب q_e می‌شود. (Marques et al., 2024) مطالعه Khan et al. (2025) نشان داد که در سیستم‌های خاک-نانوکامپوزیت، جذب یون‌های Pb و Zn با $R^2 \approx 0.99$ از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و این مدل نسبت به مدل‌های مرتبه اول و نفوذ درون ذره‌ای برتری دارد. هم‌خوانی کامل داده‌های این پژوهش با $R^2 > 0.99$ با نتایج بین‌المللی اخیر نشان می‌دهد که شیمی جذب و تشکیل پیوندهای Si-O-M در حضور نانوسیلیس عامل اصلی افزایش راندمان و سرعت جذب است. با توجه به تهنشینی ذرات معلق صنعتی در استان زنجان و نقش آن‌ها در آلودگی ثانویه خاک، به‌کارگیری لایترهای رسی اصلاح شده با نانوسیلیس به‌عنوان یک راهکار مؤثر می‌تواند از مهاجرت آلاینده‌ها به لایه‌های زیرین، خاک‌های اطراف و آب‌های زیرزمینی جلوگیری کند (Tavakoli (Ghobadi et al., 2024) (et al., 2026) مطالعات انجام شده در معادن سرب نخلک نشان می‌دهد که فلزات سنگین پس از ورود به خاک می‌توانند از طریق زیست‌دسترس‌پذیری و جذب توسط گیاهان بومی، در محیط گسترش یافته و به چرخه‌های زیستی و هیدرولوژیکی راه یابند. این موضوع ضرورت به‌کارگیری لایترهای رسی مهندسی شده با نفوذپذیری پایین و ظرفیت جذب مناسب را به‌منظور کنترل مهاجرت آلاینده‌ها در محیط‌های معدنی برجسته می‌سازد (Khoramnejadian et al., 2020).

۴- نتیجه‌گیری

نانوسیلیس با افزایش سطح ویژه و حضور گروه‌های فعال سیلانولی (Si-OH)، موجب افزایش ظرفیت جذب فلزات سنگین و کاهش نفوذپذیری خاک گردید. داده‌های سینتیکی با مدل شبه مرتبه دوم تطابق عالی داشتند ($R^2 > 0.99$) و نشان دادند که فرآیند جذب تحت کنترل شیمی جذب سطحی است. بیشترین ظرفیت جذب برای کادمیوم و کمترین برای سرب به‌دست آمد که ناشی از تفاوت در شعاع یونی و تمایل پیوندی آن‌هاست. در حالی که آهک موجب بهبود پایداری مکانیکی خاک شد، نانوسیلیس نقش کلیدی در ارتقای عملکرد زیست‌محیطی لایتر داشت. بنابراین، ترکیب ۰.۸٪ نانوسیلیس در خاک رس می‌تواند به‌عنوان بهینه‌ترین گزینه برای طراحی لایترهای مهندسی دفن پسماندهای معدنی در راستای توسعه فناوری‌های پایدار و حفاظت از منابع آب زیرزمینی مورد استفاده قرار گیرد.

- Ahankoub, M. and Mardani Korani, G. (2025). Investigation of water hardness removal efficiency using kaolinite modified with sodium dodecylbenzene sulfonate. *Journal of Environmental Science Studies*, 10(3), 10511-10522.
- Ahmad, H., Ismail, N., Nadarajah, R., Pukallenthy, N. R., Hossein, M. S., & Talebi, A. (2023). Industrial wastewater treatment strategies. In *Heavy Metal Toxicity: Environmental Concerns, Remediation and Opportunities* (pp. 271-284). Singapore: Springer Nature Singapore.
- ASTM International. (2017). Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils (ASTM D4318-17e1). <https://www.astm.org/d4318-17e01.html>
- Azadeh Ranjbar, A., Khoramnejadian, S., Asemi Zavareh, S., Pendashteh, A., (2025). Optimization and standardization of xanthate derivatives consumption in lead mine during flotation process: An environmental assessment. *Journal of Mining and Environment*, 16(1), 259–271.
- Bahmani, S. H., Farzadnia, N., Asadi, A., & Huat, B. B. (2016). The effect of size and replacement content of nanosilica on strength development of cement treated residual soil. *Construction and Building Materials*, 118, 294-306.
- Chandra, A. (2024). Innovative approach to use polyethylene terephthalate (PET) polymer to enhance sand bentonite mixture performance in landfills (Doctoral dissertation, University of British Columbia).
- Chowdhury, T. I., Akter, J., Sunny, M. H., & Aditto, F. S. (2024). INFLUENCE OF NANOMATERIAL IN SOFT SOIL STABILIZATION: NANOSILICA & NANOCLAY.
- Daniel, D. E., & Benson, C. H. (1990). Water content-density criteria for compacted soil liners. *Journal of Geotechnical Engineering*, 116(12), 1811-1830.
- Diamond, S. and Kinter, E.B., 1965. Mechanisms of soil-lime stabilization. *Highway Research Record*, 92, pp.83-102.
- Diniz, B. C., Fedrigo, W., Kleinert, T. R., Batista, G. D. S., Núñez, W. P., Correa, B. M., & Brito, L. A. T. (2024). Lime stabilization of tropical soil for resilient pavements: mechanical, microscopic, and mineralogical characteristics. *Materials*, 17(19), 4720.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- GHAFARPOUR JAHROMI, S., & Yazdi Ravandi, Z. (2019). Investigation the Effect of Nano-Silica in Stabilization of Clay Soil and Improve the Mechanical and Volumetric Properties of Subgrade. *JOURNAL OF TRANSPORTATION RESEARCH*, 16(1 (58)), 169-183.
- Ghobadi, F., Khoramnejadian, S., & Alipour, S. (2024). Correlation of soil magnetic susceptibility with heavy metals and physico-chemical profile. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 19(4), 255-261.
- Guerrón, D. B., Capa, J., & Flores, L. C. (2021). Retention of heavy metals from mine tailings using Technosols prepared with native soils and nanoparticles. *Heliyon*, 7(7).
- Jain, P. K. (2024). Enhancing the properties of swelling soils with lime, fly ash, and expanded polystyrene-A review. *Heliyon*, 10(12).
- Khan, S., Ajmal, S., Hussain, T., & Rahman, M. U. (2025). Clay-based materials for enhanced water treatment: adsorption mechanisms, challenges, and future directions. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 11(2), 219-234.
- Khoramnejadian, S., Ranjbar, A. A., Asemi Zavareh, S., & Pendashteh, A. (2020). Determining the accumulation of heavy metals in soil and plants around mines and their bioavailability: A case study of the Nakhla lead mine. *Journal of Environmental Science Studies*, 5(4), 3052–3058
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Li, D., Zhao, H., & Tian, K. (2024). Hydraulic conductivity of bentonite-polymer geosynthetic clay liners to aggressive solid waste leachates. *Geotextiles and Geomembranes*, 52(5), 900-911.
- Marques, J. P., Nauerth, I. M. R., Kasemodel, M. C., & Rodrigues, V. G. S. (2024). Systematic review of alternative materials that improve retention of potentially toxic metals in soil/clay liners in waste disposal areas. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(4), 394.
- Mirzakhani, M. A. H. B. O. O. B. E. H., Moteszarezaee, B. A. B. A. K., Hosseini, H. M., & Malmir, R. E. Z. A. (2018). Effect of nano-silicon treatments on some physiological and nutritional responses of *Lolium perenne* in soils contaminated with heavy metals (Pb, Cd and Zn).

- Mukherjee, A., Jha, M. K., Kim, K. W., & Pacheco, F. A. (2024). Groundwater resources: challenges and future opportunities. *Scientific Reports*, 14(1), 28540.
- Noori, R., Maghrebi, M., Jessen, S., Bateni, S. M., Heggy, E., Javadi, S., ... & AghaKouchak, A. (2023). Decline in Iran's groundwater recharge. *Nature Communications*, 14(1), 6674.
- ROOHBAKHSHAN, ARMIN, & KALANTARI, BEHZAD. (2017). STABILIZATION OF CLAYEY SOIL WITH LIME AND WASTE STONE POWDER. *AMIRKABIR JOURNAL OF CIVIL ENGINEERING (AMIRKABIR)*, 48(4), 429-438.
- Sorum, M. G., & Sorum, N. G. (2025). Use of nanomaterials in underlying and subgrade soil stabilisation: a review. *Road Materials and Pavement Design*, 1-45.
- Tavakoli, A., & Enayatpour, M. (2026). Evaluation of the effects of the Omran Khaseh asphalt production plant on air quality: A case study in Zanjan Province. *Journal of Environmental Science Studies*, 10(4), 10824–10835.
- Thapa, I., Ghani, S., Kumari, S., Choudhary, A. K., Sivenas, T., & Asteris, P. G. (2025). Geotechnical characterization and stability prediction of nano-silica-stabilized slopes: a machine learning approach to mitigating geological hazards. *Transportation Infrastructure Geotechnology*, 12(2), 89.
- Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., & Zhu, Z. H. (2005). Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water research*, 39(1), 129-138.
- Zhu, Y., & Balke, K. D. (2008). Groundwater protection: What can we learn from Germany? *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 9(3), 227-231.