

## تثبیت کبالت و کادمیم در رس‌های خاک به کمک انرژی حرارتی

مصطفی چُرْم و سیروس جعفری<sup>۱</sup>

### چکیده

آلودگی یکی از گرفتاری‌های بشر کنونی است، و از منابع مهم آن، ضایعات رادیواکتیو و فلزات سنگین می‌باشد. خاک مهم‌ترین مکان برای دفع ضایعات هسته‌ای است، و در میان اجزای خاک، رس بیشترین نقش را در نگهداری این ضایعات دارد. عمر پایداری ساختمان رس‌ها نسبت به نیمه عمر اغلب عناصر رادیواکتیو بیشتر است. بنابراین، با تثبیت این عناصر در رس‌ها می‌توان از انتشار آنها در محیط جلوگیری کرد. گزارش‌ها نشان می‌دهد که رس‌ها می‌توانند انبساط بسیار مناسبی برای تثبیت عناصر آلوده کننده باشند، ولی در مورد نقش نوع رس در تثبیت عناصر زاید و ساز و کار این تثبیت در رس‌ها اطلاعات کافی و شواهد آزمایشی مستدلی در دسترس نیست. از این رو، هدف از انجام این پژوهش بررسی میزان تثبیت عناصر سنگین کبالت و کادمیم در دو نوع خاک رسی اهواز و داراب فارس به کمک انرژی حرارتی بوده است. پس از خالص‌سازی، رس‌ها با کادمیم و کبالت اشباع و برای شش ساعت در دمای ۲۵، ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. مقدار کاتیون قابل تبادل با منیزیم عصاره‌گیری شد.

در رس‌های اشباع شده با کبالت، با افزایش دما از ۲۵ °C تا ۴۰۰ °C، کاهش در بار الکتریکی آشکارا دیده شد، به طوری که ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به ترتیب برای خاک اهواز و داراب از ۳۵/۶ و ۵۰/۱ به ۲۸/۸ و ۱۴/۵  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  کاهش یافت. در رس‌های اشباع شده با کادمیم این کاهش بار الکتریکی خفیف‌تر بود، و پس از حرارت دادن در ۴۰۰ °C، CEC به ترتیب از ۳۴/۳ و ۵۱/۲ به ۳۲/۵ و ۴۷/۷  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  کاهش پیدا کرد. بنابراین، می‌توان تغییرات ایجاد شده را به انتقال کبالت به داخل ساختمان رس نسبت داد. در صورتی که عنصر کادمیم با شعاع یونی بزرگ‌تر ( $0.97 \text{ \AA}$ )، نمی‌تواند به ساختمان رس داخل شود. کمی تغییر در بار الکتریکی و فضاها بین لایه‌های دلیلی بر این مدعا است. از این نتایج می‌توان برای دفع ایمن و بدون خطر ضایعات رادیواکتیو استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: عناصر آلاینده، بار الکتریکی، تثبیت کاتیون، کانی‌شناختی، پراش پرتو ایکس

۱. به ترتیب استادیار و دانشجوی سابق کارشناسی ارشد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

## مقدمه

شدن خسارات جبران ناپذیری به محیط زیست و منابع طبیعی گردید، و هنوز هم ادامه دارد (۱).

آلودگی فلزات سنگین ممکن است منشأ کشاورزی و یا صنعتی داشته باشد. فلزات سنگین عناصری چون کادمیم، جیوه، نیکل، سرب، روی، کبالت و غیره هستند که وزن مخصوص حقیقی آنها از پنج گرم در سانتی متر مکعب بیشتر است. کادمیم ممکن است از طریق کودهای فسفاته، لجن فاضلاب‌های شهری و کارخانه‌های ذوب فلز به خاک راه یابد. کادمیم در خاک غیر متحرک است. بنابراین، در روی خاک تجمع پیدا می‌کند (۲). کادمیم مثل سرب و آلومینیم از جمله فلزاتی است که دارای اثر سمی زیاد در تغذیه گیاه و انسان می‌باشد. کادمیم باعث وارد شدن صدماتی به لوله‌های موئین کلیه‌ها می‌شود؛ ایجاد بیماری تورم غشایی مخاط بینی می‌کند؛ و بیماری مزمن ریوی را به وجود می‌آورد، که در آن کیسه‌های هوایی به شدت کشیده و بزرگ می‌شوند.

خاک به دلیل توانایی کاستن از خطرات ناشی از فلزات سنگین، مهم‌ترین منبع دریافت مواد زاید است (۱۲). فلزات سنگین می‌توانند با ذرات خاک از طریق فرایندهای تبادل یونی و جذب شیمیایی پیوند برقرار کنند. مواد آلی خاک نیز نقشی کلیدی در ایجاد کمپلکس و ابقای فلزات بازی می‌کند. میزان و توزیع فلزات سنگین در خاک‌ها تحت تأثیر عواملی چون مواد مادری، میزان مواد آلی، کانی‌شناختی، توزیع اندازه ذرات، افق‌بندی خاک، سن خاک، زه‌کشی و پوشش گیاهی است. فلزات سنگین به مقدار چشم‌گیری در اجزای رس و سیلت انباشته می‌شوند.

خاک از مهم‌ترین مکان‌های دفن مواد زاید رادیواکتیو کم تابش (LLW یا Low level waste) و پر تابش (HLW یا High level waste) است. تا کنون راه حل فاطعی برای دفع مواد زاید رادیواکتیو به دست نیامده است. امروزه از بعضی از معادن بسیار قدیمی نمک که برای همیشه متروک مانده‌اند، و یا چاه‌های خیلی عمیق نفت، که بهره‌برداری از آنها پایان یافته است، برای این منظور استفاده می‌شود. گروهی نیز صحراهای

امروزه بشر از مشکل آلودگی محیط رنج می‌برد. این آلودگی در نتیجه فعالیت دو دسته از مواد آلوده کننده ایجاد می‌شود. دسته‌ای از مواد آلوده کننده عناصر سنگین چون کادمیم (Cd)، کبالت (Co) و غیره، و دسته دیگر عناصر رادیواکتیو مانند اورانیم (U)، پلادیم (Pd) و غیره هستند، که هر دو سری عناصر فوق رفتار شیمیایی مشابهی دارند. از آن جا که گسترش و کاربرد روز افزون انرژی اتمی موجب تولید مواد زاید رادیواکتیو می‌شود، باید تلاش کرد که در عین استفاده از مزایای بیکران انرژی اتمی، مشکلات ناشی از مواد زاید رادیواکتیو با روش‌های مطلوب و درستی برطرف شود که به سلامتی بشر و محیط زیست لطمه‌ای وارد نسازد.

آلودگی (Pollution) به صورت وارد شدن سطوحی از مواد یا انرژی برای به مخاطره انداختن سلامتی انسان و زیان رساندن به منابع حیاتی و سیستم‌های اکولوژیک، و یا تخریب و از بین بردن مطبوعیت محیط زیست تعریف می‌شود، و بدیهی است که با آلوده‌سازی (Contamination)، یعنی وارد شدن یا حضور مواد بیگانه یا انرژی به محیط، که ممکن است باعث آلودگی نشود، تفاوت دارد. می‌توان گفت که آلوده سازی شرط لازم برای آلودگی است ولی شرط کافی نمی‌باشد (۵).

مواد رادیواکتیو به دلیل وجود هسته‌های ناپایدار از خود پرتوهایی می‌تابانند که برای حیات زیان‌آور است. برای بسیاری از حالت‌ها مواد رادیواکتیو را می‌توان ایزوتوپ‌های ناپایدار فلزات سنگین دانست. مثلاً کبالت با قرار گرفتن در کوره‌های اتمی به رادیو کبالت ۶۰ تبدیل می‌شود که عنصری رادیواکتیو بوده و دارای تابش پرتو گاما است، که از آن در دستگاه‌های رادیولوژی استفاده می‌شود (۳).

ورود عناصر رادیواکتیو و فلزات سنگین به چرخه‌های حیاتی سبب ایجاد مخاطراتی برای موجودات زنده، و به ویژه انسان می‌گردد. بهترین مثال مستند از اثر مواد رادیواکتیو بر موجودات زنده، وقایع هیروشیما، ناکازاکی و چرنوبیل است، که پس از مرگ شمار زیادی از ساکنین این شهرها، باعث وارد

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش اثر نوع رس‌های خاک و ساز و کار تثبیت عناصر آلوده کننده کبالت و کادمیم به کمک دما، در دو خاک رسی اهواز و داراب با کانی‌شناختی متفاوت بررسی شد. این دو نمونه خاک از اعماق ۳۰-۶۰ و ۶۵-۱۰۰ سانتی‌متری پروفیل‌های شاهد موجود در زمین‌های دانشکده کشاورزی اهواز و فارس (منطقه داراب)، که به ترتیب خاک آنتی‌سول و مالی‌سول می‌باشند، برداشت شد.

برای جداسازی رس، از هر یک از این خاک‌ها ۵۰ گرم برداشته، در یک بشر ریخته و پس از افزودن ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، آهک و مواد آلی آنها به ترتیب به کمک اسید کلریدریک ۱:۱ و آب اکسیژنه ۳۰٪ از بین برده شد. سپس برای پراکندگی ذرات، ۵۰ میلی‌لیتر کالگون اضافه شد و پس از نیم ساعت به هم زدن با دستگاه، در استوانه مدرج یک لیتری ریخته و با آب مقطر به حجم رسانیده شد. پس از به هم زدن با میله فلزی مخصوص، به مدت ۲۴ ساعت برای سیفون کردن سوسپانسیون تا عمق ۳۰ سانتی‌متر به صورت ساکن به حال خود رها گردید. در هنگام سیفون کردن، انتهای لوله سیفون کننده باید بالاتر از ۳۰ سانتی‌متر قرار گیرد تا سبب وارد شدن اجزای درشت‌تر بر اثر مکش وارده نشود. رس موجود در سوسپانسیون در هوا خشک شد (۱۶).

برای بررسی میزان تثبیت کاتیون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Co}^{2+}$  در رس‌های خاک به کمک دما، رس‌های خالص شده با نمک کبالت و کادمیم اشباع شده و میزان تثبیت نیز به کمک تغییرات پدید آمده در CEC رس‌ها و الگوهای XRD بررسی شد.

برای اشباع‌سازی، چهار گرم از رس خالص شده در یک لوله سانتریفوژ ریخته، و به آن ۲۰ میلی‌لیتر از محلول یک مولار  $\text{CoCl}_2$  افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شد. سپس به مدت پنج دقیقه در ۱۵۰۰ rpm سانتریفوژ شده و محلول رویی دور ریخته شد. این عمل سه بار تکرار گردید. برای خارج کردن کاتیون‌های محلول از رس اشباع شده، نمونه‌ها آن قدر با الکل اتانول ۹۶٪ شست‌شو شدند تا رس شروع به پراکنش کرده

خشک و لم یزرع را برای این کار مناسب می‌دانند. هم‌چنین، گروهی مواد زاید را در صندوق‌های بتنی ریخته و در دریا غرق می‌کنند. هم‌اکنون نیز ریختن مواد زاید اتمی به دریا به میزان کم در برخی از کشورها صورت می‌گیرد (۳).

در ایالت متحده آمریکا، دفع مواد زاید هسته‌ای با سطوح کم و مواد با سطوح زیاد به دو روش متفاوت انجام می‌شود. مهم‌ترین روش پذیرفته شده متداول برای دفع مواد کم تابش، دفن کردن در اراضی کم عمق است. برای مواد پر تابش دفن در مخازن عمیق ژئولوژیک از متداول‌ترین روش‌هاست (۱۳).

استفاده از خاک برای دفن ضایعات بشر به خاطر وجود رس‌های موجود در خاک و مواد آلی است. جذب این عناصر به وسیله رس‌ها از انتقال و انتشار آنها در محیط جلوگیری می‌کند. میزان انجام این عمل بستگی به میزان رس، نوع رس، pH خاک و مواد آلی موجود در خاک دارد (۶ و ۸). خاک‌های با بافت سبک، که میزان رس کمی دارند، برای دفع فاضلاب‌ها و مواد زاید صنعتی (که حاوی فلزات سنگین و عناصر سمی هستند) توصیه نمی‌شوند (۶ و ۱۴). مطالعات نشان داده است در خاک‌هایی که طی سالیان دراز ضایعات صنعتی دریافت کرده بودند فلزات سنگین به بیشترین میزان در جزء رس و به میزان کمتر در جزء سیلت انباشته شده بودند، و غلظت نیکل و روی هم‌بستگی مثبتی با میزان رس در تمام خاک‌ها دارد (۱۲). فضای خالی در ساختمان چهاروجهی و هشت‌وجهی رس‌های سیلیکاتی می‌تواند محل مناسبی برای به دام انداختن برخی از عناصر باشد، به شرطی که بین مراکز بار منفی در ساختمان رس‌های سیلیکاتی با عناصر کمترین فاصله ایجاد شود. این تغییر شکل در رس‌ها بستگی به نوع رس، درجه حرارت و نوع کاتیون دارد (۷).

بنابراین هدف از انجام این پژوهش بررسی ساز و کار و میزان تثبیت عناصر سنگین کبالت و کادمیم در رس‌های خاک به کمک انرژی حرارتی است.

مختلف به صورت پودر درآمده و پس از تعلیق آنها در آب، از آنها پلاک تهیه شد.

برای کانی‌شناختی هر نمونه خاک پنج پلاک تهیه شد (۱۷)، که عبارت بودند از تیمار شاهد، اشباع با  $K^+$ ، اشباع با  $Mg^{2+}$ ، اشباع با  $Mg^{2+} +$  گلیسرول، و اشباع با  $K^+$  به همراه حرارت دادن در  $550^{\circ}C$ . گلیسرول به دلیل داشتن ماهیت قطبی به صورت دو لایه بین سطوح لایه‌ای کانی‌های اسمکتیت قرار گرفته و فضای پایه‌ای آنها را به  $17/7 \text{ \AA}$  افزایش می‌دهد، در حالی که این تیمار تغییری در ورمی‌کولیت‌ها ایجاد نمی‌کند (۱۵) و (۱۶). از میان روش‌های تهیه پلاک برای تجزیه با پرتو ایکس، دو روش پودری و مایع تعلیق رایج‌تر است، و هر کدام برای مقاصد به خصوصی کاربرد دارند. روش مایع نسبت به روش پودری نتایج روشن‌تری برای نقاط فراز d001 به دست می‌دهد (۱۰). نوع دستگاه پرتو ایکس مورد استفاده در این پژوهش Philips Pw1840 بود، که فلز آند آن مس با طول موج  $1/5456 \text{ \AA}$  است. شدت جریان به کار رفته ۵۵ mA و ولتاژ ۴۰ KV بود.

## نتایج و بحث

### شناسایی کانی‌های رسی خاک اهواز

ویژگی‌های پروفیل خاک اهواز که در رده‌بندی جدید آمریکایی جزو رده آنتی‌سول قرار می‌گیرد، در جدول ۱ آورده شده است. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک  $11/5 \text{ cmol}_c/\text{kg}$  است، که اگر برحسب صد گرم رس بیان شود میزان آن  $34 \text{ cmol}_c/\text{kg}$  خواهد بود، که گویای نوع رس‌های با بار الکتریکی کم مانند کائولینیت و ایلیت است. برای پی بردن به نوع کانی‌های رسی، کانی‌شناختی نمونه خاک اهواز نیز صورت گرفت.

جدول ۲ مقادیر فضای d001 مربوط به نمونه رس‌های خاک اهواز را نشان می‌دهد. فضای  $d001=14/5 \text{ \AA}$  مربوط به کانی کلریت است، که یک رس ۲:۲ می‌باشد. تغییر نیافتن در این فضای ساختمانی تحت اثر تیمارهای مختلف اشباع‌سازی و حرارتی، تأییدی بر وجود کانی کلریت است، زیرا اگر این فضا

(حدود هشت بار) و با نیترات نقره یک مولار هیچ رسوبی ایجاد نکند (۷). سپس نمونه‌های اشباع شده در دمای آزمایشگاه خشک شدند. اشباع‌سازی رس با کادمیم نیز مشابه کبالت به کمک محلول یک مولار  $CdCl_2$  صورت گرفت.

به منظور بررسی ساز و کار تثبیت عناصر کبالت و کادمیم به کمک دما، تیمارهای حرارتی  $200^{\circ}C$  و  $400^{\circ}C$  انتخاب شد. هر کدام از نمونه‌ها در سه تکرار تهیه شدند. از تیمار حرارتی به این دلیل استفاده می‌شود که کاتیون تبدالی در حالت هواخشک هیدراته است، و دما سبب از دست رفتن آب هیدراته اطراف کاتیون شده و شعاع کاتیون را به اندازه واقعی تبدیل کرده، انتقال کاتیون را به درون فضای خالی رس‌ها آسان می‌کند (۹). با توجه به گزارش بوکا و میلر (۴)، دمای  $400^{\circ}C$  باعث تغییر ساختمانی در کانی‌های رس نمی‌شود، و در مورد رس مونت‌موریلونیت، دمای تا  $600^{\circ}C$  اثری بر ساختمان این کانی ندارد. بنابراین، در این پژوهش از تیمار حرارتی تا  $400^{\circ}C$  استفاده شد.

سه گرم از رس اشباع شده با  $Cd^{2+}$  و  $Co^{2+}$  از نمونه‌های اهواز یا داراب در بوتنه‌های چینی ریخته، یک دسته در دمای  $200^{\circ}C$  و دسته دیگر در  $400^{\circ}C$  برای شش ساعت حرارت داده شد. سپس نمونه‌های حرارت دیده در یک هاون چینی خرد شده و برای مراحل بعدی نگهداری گردید. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، pH و هدایت الکتریکی در سوسپانسیون ۱:۱۰، و نیز ظرفیت تبادل کاتیونی یا بار الکتریکی رس‌ها اندازه‌گیری شد. برای مطالعه کانی‌شناختی با دستگاه X-Ray، روی پلاک‌ها چندین قطره از سوسپانسیون تهیه شده ریخته شد، به طوری که پس از خشک شدن به صورت یک لایه نازک روی سطح پلاک نمایان شود. تمام الگوهای XRD برای تیمارهای مختلف ۲۵ (دمای آزمایشگاه)، ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه گردید.

### آماده‌سازی نمونه‌ها برای XRD

برای مطالعه تغییرات پدید آمده در ساختمان کانی‌ها بر اثر اشباع‌سازی با کبالت و کادمیم، هر کدام از تیمارها به وسیله پراش پرتو ایکس بررسی شدند. برای این منظور، نخست نمونه‌های

جدول ۱. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی نمونه خاک اهواز

| EC<br>(dS/m) | CEC<br>(cmol <sub>c</sub> /kg) | Gypsum | SP<br>(%) | CaCO <sub>3</sub> | OM  | pH  | بافت | دانه بندی (%) |      |      | عمق<br>(cm) |
|--------------|--------------------------------|--------|-----------|-------------------|-----|-----|------|---------------|------|------|-------------|
|              |                                |        |           |                   |     |     |      | رس            | سیلت | ماسه |             |
| ۲۰/۲         | ۱۱/۵                           | ۶      | ۵۰        | ۴۳                | ۰/۹ | ۷/۴ | لوم  | ۳۱            | ۳۸   | ۳۱   | ۰-۳۰        |
| ۲۴/۱         | ۹/۹                            | ۸      | ۴۵        | ۴۴                | -   | ۷/۴ | لوم  | ۳۵            | ۳۸   | ۳۷   | ۳۰-۶۰       |

جدول ۲. مقادیر فضای d مربوط به نمونه‌های رس خاک اهواز

| مقادیر فضای d (Å) |       |      |      |   |      |      |      | نوع تیمار                      |
|-------------------|-------|------|------|---|------|------|------|--------------------------------|
| ۱۴/۶              | ۱۰/۵۵ | ۹/۹۵ | ۷/۱۵ | ۵ | ۴/۷۲ | ۳/۵۷ | ۳/۳۴ | نمونه بدون تیمار               |
| ۱۴/۶              | ۱۰/۵۵ | ۱۰   | ۷/۱۶ | ۵ | ۴/۷۶ | ۳/۵۷ | ۳/۳۵ | اشباع با پتاسیم                |
| ۱۴/۶              | ۱۰/۵۵ | ۱۰   | ۷/۱۶ | ۵ | ۴/۷۶ | ۳/۵۷ | ۳/۳۴ | اشباع با منیزیم                |
| ۱۴/۶              | ۱۰/۵۵ | ۱۰   | ۷/۱۶ | ۵ | ۴/۷۶ | ۳/۵۷ | ۳/۳۴ | اشباع با منیزیم + گلیسرول      |
| ۱۴/۶              | ۱۰/۵۵ | ۱۰   | -    | ۵ | ۴/۷۸ | -    | ۳/۳۴ | اشباع با پتاسیم + دما در ۵۵۰°C |

۱۷/۷ Å افزایش می‌دهد، قابل شناسایی است.

در مورد کانی‌های شناسایی شده، نکته شایان توجه وجود کانی رسی پالیگورسکیت در این خاک‌هاست. این نوع رس در خاک‌های اروپا و آمریکا به ندرت دیده می‌شود، ولی وجود آن در خاک‌های منطقه خاورمیانه و آفریقای شمالی زیاد گزارش شده است (۹).

تشکیل رس کائولینیت در شرایط وجود کاتیون‌های بازی و بدون شست‌شوی زیاد از جنبه تئوری کمی بعید به نظر می‌رسد، ولی می‌توان چنین فرض کرد که اولاً شرایط پایداری این کانی رس در این خاک‌ها فراهم بوده، و به همین علت انواع کانی‌های رس در این خاک‌ها یافت می‌شود. ثانیاً به علت رسوبی بودن این گونه خاک‌ها، امکان جا به جایی و حمل دائم مواد (به وسیله تخریب رودخانه‌ای) را، که در شرایط دیگری تشکیل شده‌اند، به نقاط کنونی نمی‌توان نادیده گرفت. نکته مهم دیگر نبودن مونت‌موریلونیت در مقادیر چشم‌گیر است.

با توجه به روش تخمین نیمه کمی رس‌ها، می‌توان از روی ارتفاع نقاط فراز XRD، و یا سطح زیر منحنی مربوط به هر نقطه فراز، با در نظر گرفتن خط زمینه، درصد کانی‌های موجود

مربوط به ورمی‌کولیت باشد، باید در اثر اشباع‌سازی با پتاسیم به  $d_{001}=10/55$  Å فضای  $d_{001}=10/55$  Å مربوط به کانی پالیگورسکیت بوده، که در الگوهای پراش پرتو ایکس به صورت چسبیده به نقطه فراز  $10$  Å ظاهر شد. پالیگورسکیت یک کانی ۲:۱ است، و فضای ساختمانی مربوط به نقطه اول فراز آن ( $d_{001}$ ) از تیمارهای مختلف اثرپذیر نیست. این مطلب در جدول ۲ نشان داده شده است.

کانی شناسایی شده دیگر، ایلیت یا میکای آبدار است، که فضای  $d_{001}=9/95$  Å را به خود اختصاص می‌دهد. هم‌چنین، این کانی که یک رس ۲:۱ است از تیمارهای مختلف اثرپذیر نیست. این تغییر ناپذیری در فضای d، به علت تثبیت پتاسیم بین لایه‌ای در ساختمان کانی است. فضای  $d_{001}=7/1$  Å مربوط به کانی کائولینیت است، و نبودن این نقطه فراز در تیمار اشباع و دمای  $550^\circ\text{C}$  دلیلی بر این مدعا می‌تواند باشد. ساختمان کائولینیت در دمای  $550^\circ\text{C}$  به هم می‌ریزد (جدول ۲). هم‌چنین، مقدار کمی از کانی رس مونت‌موریلونیت در نمونه تشخیص داده شد، که میزان آن ناچیز بود. وجود این کانی بر اثر اشباع‌سازی نمونه با منیزیم و گلیسرول، که فضای d را به

در هر نمونه را تخمین زد (۱۷). با استفاده از روش فوق، درصد تقریبی کانی‌های موجود در نمونه خاک اهواز از این قرار است: ایلیت ۳۰٪، کلریت ۲۰٪، کائولینیت ۱۷٪، کوارتز ۱۶٪، پالیگورسکیت ۱۴٪ و مونت موریلونیت کمتر از ۳٪.

با توجه به این که CEC ایلیت در حدود ۲۰-۴۰، کلریت ۴۰، کائولینیت ۵-۱۵، پالیگورسکیت ۵-۲۰ و مونت موریلونیت ۸۰-۱۰۰  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  است (۹)، و با توجه به نسبت‌های یاد شده برای کانی‌های موجود در نمونه خاک اهواز، می‌توان CEC را برای صد گرم از رس‌های مذکور محاسبه کرد. این میزان برابر با ۳۰/۸  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  بود، که با CEC به دست آمده از طریق آزمایش (۳۴  $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ) نسبتاً هم‌خوانی دارد. تفاوت بین CEC محاسبه شده از طریق نسبت‌های کانی‌های شناسایی شده، با CEC نمونه خاک مورد آزمایش را می‌توان به مواد آلی و دیگر ترکیبات موجود در خاک نسبت داد.

#### شناسایی کانی‌های رسی خاک داراب

دومین نمونه خاکی که در این پژوهش به کار رفت، خاک داراب بود. نمونه فوق از عمق ۶۵-۱۰۰ سانتی‌متر برداشته شد، که کلیه ویژگی‌های پروفیلی و تجزیه شیمیایی و فیزیکی آن در جدول ۳ نشان داده شده است. این خاک بر اساس رده‌بندی جدید آمریکایی جزو ردهٔ مالی‌سول است. نمونه خاک دارای pH ۸/۱، قابلیت هدایت الکتریکی ۳/۱  $\text{dS/m}$ ، و ظرفیت تبادل کاتیونی ۱۳/۹  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  است (جدول ۳). اگر درصد رس موجود در خاک بر حسب صد گرم رس بیان شود، مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی برابر ۵۹  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  خواهد بود.

مقادیر فضای d001 مربوط به نمونه‌های رس خاک داراب در جدول ۴ آورده شده است. نقطه فراز  $d001=13 \text{ \AA}$  در اثر تیمار منیزیم + گلیسرول، به  $d001=17/18 \text{ \AA}$  تغییر پیدا کرده است. این تغییر دلیل وجود رس مونت موریلونیت در نمونه است. رس کلریت با نقطه فراز  $14 \text{ \AA}$  و ایلیت با  $10 \text{ \AA}$  شناسایی شدند، که دلیل آن تغییر نیافتن نقاط فراز یاد شده با تیمارهای مختلف بود. با توجه به ارتفاع نقاط فراز در الگوهای مختلف

XRD، ترتیب مقدار نسبی نوع رس‌ها به صورت زیر است: پالیگورسکیت > کلریت > ایلیت > مونت موریلونیت. نتایج تجزیه فیزیکی، شیمیایی و کانی‌شناختی دو خاک اهواز و داراب نشان داد که این دو خاک با هم تفاوت اساسی دارند. غالب بودن رس ایلیت در خاک اهواز و مونت موریلونیت در خاک داراب، می‌تواند عامل اساسی در رفتار متفاوت این دو خاک باشد. اختلاف چشم‌گیر CEC بخش رس دو خاک (اهواز با میزان CEC برابر ۳۴  $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ، و داراب با CEC برابر ۵۹  $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ) دلیلی بر این مدعاست. پس انتظار می‌رود این دو خاک تحت واکنش‌های شیمیایی، رفتار مشابهی نشان ندهند.

#### تغییرات شیمیایی و کانی‌شناختی حاصل از اشباع‌سازی با

##### کبالت

##### خاک اهواز

جدول ۵ تغییرات شیمیایی و کانی‌شناختی حاصل از اشباع‌سازی نمونه رس اهواز با کبالت را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. مقادیر pH در سوسپانسیون ۱:۱۰ در آب مقطر عموماً بستگی به طبیعت کاتیون دارد. در تیمار حرارتی، با افزایش دما از ۲۵°C به ۴۰°C، افزایش pH از ۶/۴ به ۶/۷ دیده می‌شود. این نشان می‌دهد که کاتیون به شدت به سطح رس پیوند یافته، که خود به دلیل واکنش کاتیون با گروه‌های آلومینیمی یا سیلیسیمی و کاهش آزادسازی پروتون از گروه‌های OH- است. به سخن دیگر، واکنش‌های هیدرولیز کمتر صورت می‌گیرد و pH روند افزایشی نشان می‌دهد.

مقادیر هدایت الکتریکی نیز روندی مشابه pH داشت. با افزایش دما، مقادیر هدایت الکتریکی از ۳۱/۳  $\mu\text{S/cm}$  برای ۲۵°C به ۲۴/۵  $\mu\text{S/cm}$  برای ۴۰°C کاهش یافت. این امر نیز به دلیل تشکیل پیوند قوی‌تر کاتیون کبالت با گروه‌های آلومینیمی یا سیلیسیمی است که از غلظت کاتیون در عصاره ۱:۱۰ کاسته و در نتیجه هدایت الکتریکی را کاهش می‌دهد. تیمار حرارتی کل بار الکتریکی نمونه را نیز کاهش داده است، به طوری که مقادیر کاتیون تبدلی از ۳۵/۶  $\text{cmol}_c/\text{kg}$

جدول ۳. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی نمونه خاک داراب

| EC<br>(dS/m) | CEC<br>(cmol <sub>c+</sub> /kg) | Gypsum | SP<br>(%) | CaCO <sub>3</sub> | OM  | pH  | بافت | دانه بندی (%) |      |      | عمق<br>(cm) |
|--------------|---------------------------------|--------|-----------|-------------------|-----|-----|------|---------------|------|------|-------------|
|              |                                 |        |           |                   |     |     |      | رس            | سیلت | ماسه |             |
| ۲/۳          | -                               | ۰/۳    | ۶۳/۵      | ۴۵/۷              | ۲/۸ | ۷/۵ | رسی  | ۲۹/۷          | ۴۵/۷ | ۲۴/۶ | ۰-۳۰        |
| ۲/۴          | -                               | ۰/۲    | ۵۷/۵      | ۵۸/۱              | ۱/۱ | ۷/۸ | لوم  | ۲۵/۷          | ۳۷/۷ | ۳۶/۶ | ۳۰-۶۵       |
| ۳/۱          | ۱۳/۹                            | ۰/۲    | ۶۳/۵      | ۶۸/۷              | ۱/۲ | ۸/۱ | لوم  | ۲۳/۷          | ۴۱/۷ | ۳۴/۶ | ۶۵-۱۰۰      |

جدول ۴. مقادیر فضای d مربوط به نمونه‌های رس داراب

| مقادیر فضای d (Å) |      |    |      |      |      |      |      | نوع تیمار                      |
|-------------------|------|----|------|------|------|------|------|--------------------------------|
| -                 | ۱۴   | ۱۳ | ۱۰   | ۷/۰۷ | ۴/۹۸ | ۴/۷۱ | ۴/۲۷ | اشباع با پتاسیم                |
| -                 | ۱۴/۴ | ۱۳ | ۱۰   | ۷/۰۷ | ۴/۹۸ | ۴/۷۳ | -    | اشباع با منیزیم                |
| ۱۷/۱۸             | ۱۴   | -  | ۱۰   | ۷/۰۷ | -    | ۴/۹۹ | -    | اشباع با منیزیم + گلیسرول      |
| -                 | ۱۴   | -  | ۹/۹۱ | ۷/۰۷ | -    | ۴/۹۸ | ۴/۱۳ | اشباع با پتاسیم + دما در ۵۵۰°C |

جدول ۵. نتایج مربوط به خاک اهواز اشباع شده با کبالت در دماهای مختلف

| d001 (Å)  |       |             |       | CEC<br>(cmol <sub>c+</sub> /kg) | pH  | EC<br>۱:۱۰<br>(μS/cm) | دما<br>(°C) |
|-----------|-------|-------------|-------|---------------------------------|-----|-----------------------|-------------|
| کائولینیت | ایلیت | پالیگورسکیت | کلریت |                                 |     |                       |             |
| ۷/۲۲      | ۱۰    | ۱۰/۵۵       | ۱۴/۲۸ | ۳۵/۶                            | ۶/۴ | ۳۱/۳                  | ۲۵          |
| ۷/۱۲      | ۱۰    | ۱۰/۵۵       | ۱۴/۲۸ | ۳۳                              | ۶/۵ | ۳۰/۱                  | ۲۰۰         |
| ۷/۱۲      | ۱۰    | ۹/۲۵        | ۱۴    | ۲۸/۸                            | ۶/۷ | ۲۴/۵                  | ۴۰۰         |

می‌توان از عامل‌های عمده در کم بودن میزان تثبیت کبالت در اثر حرارت‌دهی، نوع کانی‌های غالبی را که بار کل کمی داشته و اغلب بارشان در لایه چهاروجهی قرار دارد ذکر کرد. افزایش دما نیز بر میزان تثبیت یون کبالت یا کاهش بار الکتریکی اثر گذاشته است، به طوری که حرارت‌دهی تا ۲۰۰°C تنها ۲/۶ cmol<sub>c+</sub>/kg بار منفی نمونه را کاهش داده است، در حالی که در حرارت ۴۰۰°C این میزان کاهش به ۶/۸ cmol<sub>c+</sub>/kg رسیده است. به همین دلیل، کاهش هدایت الکتریکی و یا افزایش pH در عصاره ۱:۱۰ آب مقطر نیز برای ۲۰۰°C کمتر از ۴۰۰°C است.

تغییرات چندانی در فضای d برای کانی‌های موجود در

در ۲۵۰°C، به ۳۳ cmol<sub>c+</sub>/kg در ۲۰۰°C و ۲۸/۸ cmol<sub>c+</sub>/kg در ۴۰۰°C کاهش یافته است. کاهش در میزان کل بار الکتریکی به طبیعت کاتیون، دما و نوع کانی‌های رسی غالب در نمونه بستگی دارد.

در میان ویژگی‌های مربوط به طبیعت کاتیون، شعاع یونی از همه مهم‌تر است. کاتیون‌های با شعاع ۰/۷ Å و یا کمتر به خوبی می‌توانند در اثر حرارت‌دهی باکانی‌های رس پیوند کووالانس داده و جزئی از ساختمان کانی شوند (۷). پژوهش‌ها نشان داده است که این پیوند، بیشتر با کانی‌هایی که بار اصلی آنها در لایه هشت‌وجهی قرار دارد صورت می‌گیرد (۱۱).

با توجه به نوع کانی‌های تشخیص داده شده در نمونه اهواز،

برد. در خاک اهواز با دمای  $400^{\circ}\text{C}$  تنها  $6/8 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  کاهش اتفاق افتاده است، در حالی که در نمونه داراب این میزان کاهش به  $35/6 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  می‌رسد.

الگوهای XRD مربوط به دماهای ۲۵، ۲۰۰ و  $400^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد برای نمونه فوق در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به الگوهای XRD، فضای d برای کانی مونت‌موریلونیت از  $14/6 \text{ \AA}$  در  $25^{\circ}\text{C}$  به  $9/6 \text{ \AA}$  در  $400^{\circ}\text{C}$  تغییر یافته است، که نشان دهنده تغییر ساختار کریستالی کانی در اثر تثبیت کبالت در لایه هشت‌وجهی خود است. این فضا در تیمار  $200^{\circ}\text{C}$  تغییری پیدا نکرده است. برای رس‌های ایلیت و کلریت تغییر چشم‌گیری در فضای d پدید نیامده است. همچنین، در اثر افزایش دما شدت نقاط فراز XRD رس‌ها کاهش یافته است، که در شکل ۲ به خوبی دیده می‌شود. کاهش در شدت نقاط فراز برای نمونه‌های رس داراب بیشتر از نمونه‌های رس اهواز است.

#### تغییرات شیمیایی و کانی‌شناختی حاصل از اشباع‌سازی با کادمیم

کادمیم نیز چون کبالت یکی از عناصر سنگین است، و هر دوی این فلزات جزو عناصر واسطه در جدول تناوبی عناصر بوده، تقریباً خواص شیمیایی مشابهی دارند. عنصر کادمیم نسبت به عنصر کبالت دارای شعاع یونی بزرگ‌تری است ( $0/97 \text{ \AA}$ )، در نتیجه انتظار می‌رود که تثبیت آن در رس‌ها همانند کبالت نباشد. بنابراین، برای مقایسه، رس‌های خاک اهواز و داراب با عنصر کادمیم نیز اشباع شد و تمام مراحل بعدی شبیه به تهیه نمونه‌های اشباع با کبالت انجام گردید.

#### خاک اهواز

نتایج تجزیه شیمیایی و کانی‌شناختی مربوط به نمونه خاک اهواز اشباع شده با کادمیم برای دماهای ۲۵، ۲۰۰ و  $400^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد در جدول ۷ آورده شده است. تغییرات pH در سوسپانسیون ۱:۱۰ ناچیز می‌باشد. این تغییر تنها ۰/۱ واحد در  $400^{\circ}\text{C}$  بوده است، که نشان از تغییر نیافتن وضعیت هیدروکسیل لایه‌ها (-OH) دارد؛ یا به عبارتی پیوند میان کادمیم

نمونه اهواز در دماهای مختلف پدید نیامد (جدول ۵)، ولی با افزایش دما، شدت نقاط فراز XRD رس‌ها کاهش یافته است، و در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  این نقاط با ارتفاع کمی از سطح زمینه دیده می‌شوند (شکل ۱).

#### خاک داراب

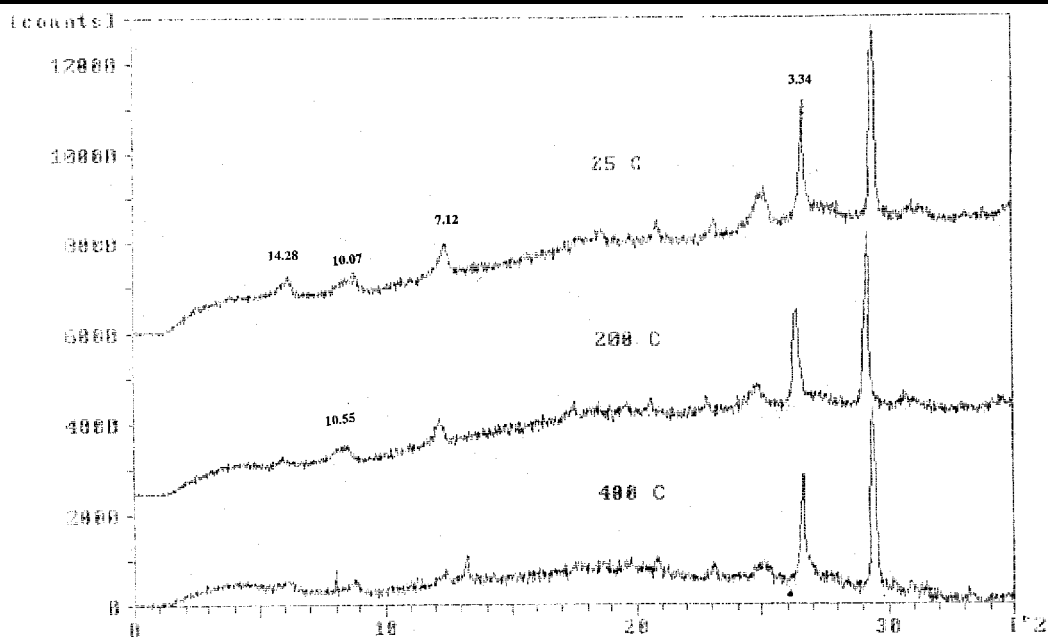
جدول ۶ تغییرات شیمیایی و کانی‌شناختی نمونه‌های رس داراب اشباع شده با کبالت در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در نمونه رس‌های داراب نیز با افزایش دما، هدایت الکتریکی کاهش یافته است. در این نمونه هدایت الکتریکی از  $41/6 \mu\text{S}/\text{cm}$  در  $25^{\circ}\text{C}$  به  $30/3 \mu\text{S}/\text{cm}$  در  $200^{\circ}\text{C}$  و  $15/8 \mu\text{S}/\text{cm}$  در  $400^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته است. همچنین، با افزایش دما، pH افزایش یافت. کاهش هدایت الکتریکی و افزایش pH در اثر دما می‌تواند به دلیل پیوند یافتن کبالت با کانی‌های موجود در نمونه باشد. در اثر این پیوند از میزان کاتیون محلول کاسته شده و هدایت الکتریکی کاهش می‌یابد. همچنین، در اثر کاهش یونیزاسیون عامل هیدروکسیل (-OH) در اثر پیوند کبالت با این عامل‌ها، غلظت یون آزاد  $\text{H}^+$  کم می‌شود، و بنابراین pH محلول افزایش می‌یابد.

ظرفیت تبادل کاتیونی کانی‌های رس نمونه داراب در اثر دمای  $400^{\circ}\text{C}$  کاهش چشم‌گیری نشان داد. این کاهش در ظرفیت تبدالی رس‌های خاک از  $50/1 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  در  $25^{\circ}\text{C}$  به  $39/4$  در  $200^{\circ}\text{C}$  و به  $14/5 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  در  $400^{\circ}\text{C}$  بود. دلیل این کاهش، نوع کانی‌های رسی غالب در خاک داراب است. با توجه به کانی‌شناختی نمونه داراب، که رس مونت‌موریلونیت در آن غالب است، و این که بار اصلی کانی مونت‌موریلونیت در لایه هشت‌وجهی قرار دارد، این عامل سبب تثبیت کاتیون کبالت شده و بار کل نمونه را تا این اندازه کاهش داده است که این کاهش بار الکتریکی، بر قابلیت هدایت الکتریکی و pH نیز اثر گذاشته است.

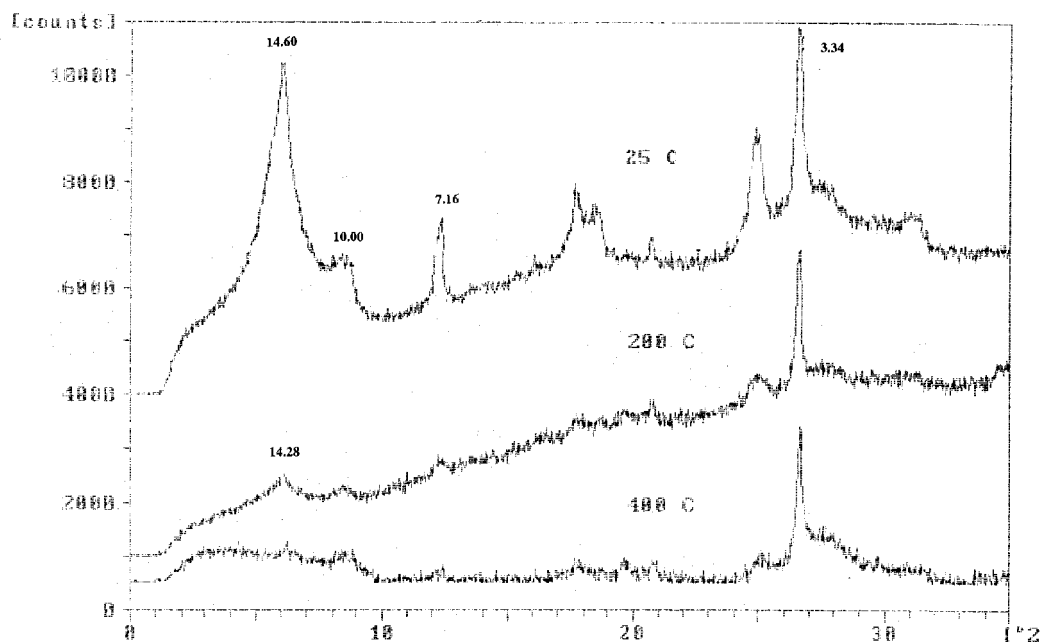
از مقایسه کاهش CEC در نمونه‌های خاک اهواز و داراب می‌توان به اثر نوع کانی‌های غالب در تثبیت کاتیون کبالت پی

جدول ۶. نتایج مربوط به خاک داراب اشباع شده با کبالت در دماهای مختلف

| پالیگورسکیت | d001 (Å) |       |                | CEC<br>( $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ) | pH<br>۱:۱۰ | EC<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | دما<br>(°C) |
|-------------|----------|-------|----------------|--------------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------|
|             | کلریت    | ایلیت | مونت‌موریلونیت |                                      |            |                                   |             |
| —           | ۱۴/۶     | ۱۰/۱  | ۱۴/۶           | ۵۰/۱                                 | ۶/۸        | ۴۱/۶                              | ۲۵          |
| —           | ۱۴/۲۸    | ۱۰/۱  | ۱۴/۵           | ۳۹/۴                                 | ۷          | ۳۰/۳                              | ۲۰۰         |
| —           | ۱۴       | ۱۰/۱  | ۹/۶            | ۱۴/۵                                 | ۷/۶        | ۱۵/۸                              | ۴۰۰         |



شکل ۱. الگوهای XRD خاک اهواز اشباع شده با کبالت در دماهای مختلف



شکل ۲. الگوهای XRD خاک داراب اشباع شده با کبالت در دماهای مختلف

با رس‌های موجود در نمونه صورت نگرفته است. در نتیجه تشکیل نشدن پیوند، آزادسازی کاتیون‌ها از مکان‌های تبادل‌ی و وارد شدن آنها به محلول سوسپانسیون در دماهای مختلف به راحتی صورت گرفته و حرارت اثری در آن نداشته است. به همین دلیل، هدایت الکتریکی نیز تغییرات زیادی را نشان نمی‌دهد. هدایت الکتریکی از  $35/1 \mu\text{S}/\text{cm}$  در  $25^\circ\text{C}$  به  $34/7$  در  $200^\circ\text{C}$  و  $33/9$  در  $400^\circ\text{C}$  رسیده است. یعنی در اثر حرارت دهی تا  $400^\circ\text{C}$ ، تنها  $1/2 \mu\text{S}/\text{cm}$  برای شش ساعت در آن پدید آمده است. اثر دما بر کاهش بار الکتریکی کل نیز کم بوده است. دما بار کل نمونه را از  $34/3 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  در  $25^\circ\text{C}$ ، به  $33/8$  در  $200^\circ\text{C}$ ، و  $32/5 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  در  $400^\circ\text{C}$  کاهش داد، یعنی تنها  $0/5 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  در  $200^\circ\text{C}$  و  $1/8$  واحد در  $400^\circ\text{C}$  کاهش داشته است. این مسئله نشان از آن دارد که کاتیون پیوند یافته با سطح رس‌های نمونه خیلی کم بوده است، و چون در مقایسه با تیمار اشباع‌سازی با کبالت تنه‌ها نوع کاتیون تفاوت داشته است، در این قسمت اثر نوع کاتیون در ایجاد پیوند با سطح کانی‌های رس به خوبی نمایان است. افزایش در شعاع کریستاله کاتیون کادمیم سبب کاهش میزان تثبیت این کاتیون شده است.

شکل ۳ الگوهای XRD رس خاک‌های اشباع شده با کادمیم را نشان می‌دهد. شدت نقاط فراز با افزایش دما کاهش یافته، و ارتفاع آنها حالت خوابیدگی پیدا کرده است. مقایسه الگوهای XRD مربوط به تیمارهای اشباعی کبالت و کادمیم در  $25^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  تقریباً مشابه بوده، ولی الگوی XRD برای تیمار اشباعی کبالت در  $400^\circ\text{C}$  نسبت به کادمیم در همین دما، خوابیدگی بیشتری در نقاط فراز مربوط به چهار کانی موجود در نمونه خاک نشان می‌دهد، که این با کاهش میزان بار الکتریکی کانی‌های نمونه هماهنگی دارد.

#### خاک داراب

جدول ۸ نتایج تجزیه‌های شیمیایی و کانی‌شناختی نمونه‌های رس خاک داراب اشباع شده با کادمیم را نشان می‌دهد. تغییرات

پدید آمده در بار الکتریکی کل کانی‌های رسی نمونه داراب از  $51/2 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  در  $25^\circ\text{C}$  به  $49/8$  در  $200^\circ\text{C}$ ، و  $47/7$  در  $400^\circ\text{C}$  رسید. این کاهش برای  $200^\circ\text{C}$ ،  $1/4 \text{ cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$  و برای  $400^\circ\text{C}$ ،  $3/5$  واحد بود. در مقایسه این میزان کاهش، با کاهش در بار الکتریکی کانی‌های رسی فوق در حالت اشباع‌سازی با کبالت، اثر نوع کاتیون نسبت به رس‌های نمونه اهواز مشخص‌تر است. کاهش کم در میزان بار الکتریکی کانی‌های رس، که ناشی از کمی پیوند میان کادمیم و رس‌هاست، سبب افزایش نسبتاً کمی در pH نمونه‌های دما دیده شده است. کاهش pH در حالت اشباع‌سازی با کادمیم در دمای  $200^\circ\text{C}$  برابر با  $0/1$  واحد است، و در  $400^\circ\text{C}$  این کاهش به  $0/3$  واحد می‌رسد.

کاهش هدایت الکتریکی رس‌های نمونه داراب در حالت اشباع با کادمیم، در دمای  $200^\circ\text{C}$  به  $0/9 \mu\text{S}/\text{cm}$  و در  $400^\circ\text{C}$  به  $2/1$  واحد رسید، که به دلیل کاهش کم در بار الکتریکی است. این کاهش در برابر  $11/3 \mu\text{S}/\text{cm}$  در  $200^\circ\text{C}$  و  $25/8$  در  $400^\circ\text{C}$  برای حالت اشباع‌سازی همین نمونه با کبالت قرار دارد، که برای کادمیم بسیار کم بوده است.

فضای d در نمونه‌های رس خاک اشباعی با کادمیم برای ایلیت و کلریت تغییری نکرد (جدول ۸)، در حالی که این فضا برای رس مونت‌موریلونیت از  $14/6 \text{ \AA}$  در  $25^\circ\text{C}$  و  $14/3 \text{ \AA}$  در  $200^\circ\text{C}$  به  $9/6 \text{ \AA}$  در  $400^\circ\text{C}$  می‌رسد، که تغییر در ساختمان کریستال کانی را نشان می‌دهد. ولی این تغییر منجر به تثبیت کاتیون مذکور روی رس مونت‌موریلونیت نمی‌شود، زیرا این کاتیون با عصاره‌گیری از روی رس مذکور قابل تبادل بوده و خارج شده است (کاهش کم در بار کل الکتریکی کانی). بنابراین، این پدیده را نمی‌توان به مهاجرت یون تبادل‌ی به داخل ساختمان رس نسبت داد.

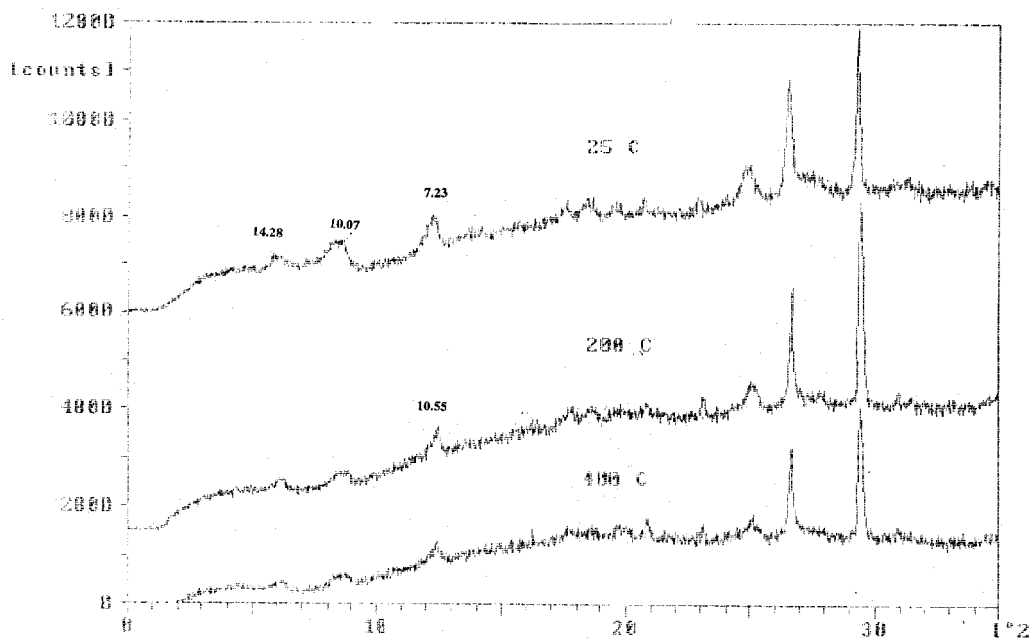
الگوهای XRD مربوط به دمای ۲۵، ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه داراب در شکل ۴ نشان داده شده است. دمای تا  $400^\circ\text{C}$  اثر کمی بر نقاط فراز داشته است، و تغییرات پدید آمده در آنها جزئی است، ولی در دمای  $400^\circ\text{C}$  نقاط فراز تقریباً حالت خوابیده دارند. مقایسه الگوهای XRD مربوط

جدول ۷. نتایج مربوط به خاک اهواز اشباع شده با کادمیم در دماهای مختلف

| کائولینیت | d001 (Å) |             |       | CEC<br>(cmol <sub>c+</sub> /kg) | pH<br>۱:۱۰ | EC<br>(μS/cm) | دما<br>(°C) |
|-----------|----------|-------------|-------|---------------------------------|------------|---------------|-------------|
|           | ایلیت    | پالیگورسکیت | کلریت |                                 |            |               |             |
| ۷/۲۳      | ۱۰/۰۷    | ۱۰/۵۵       | ۱۴/۲۸ | ۳۴/۳                            | ۶/۶        | ۳۵/۱          | ۲۵          |
| ۷/۲۳      | ۱۰/۰۷    | ۱۰/۵۵       | ۱۴/۲۸ | ۳۳/۸                            | ۶/۶        | ۳۴/۷          | ۲۰۰         |
| ۷/۱       | ۱۰/۰۶    | ۹/۲۵        | ۱۴    | ۳۲/۵                            | ۶/۷        | ۳۳/۹          | ۴۰۰         |

جدول ۸. نتایج مربوط به خاک داراب اشباع شده با کادمیم در دماهای مختلف

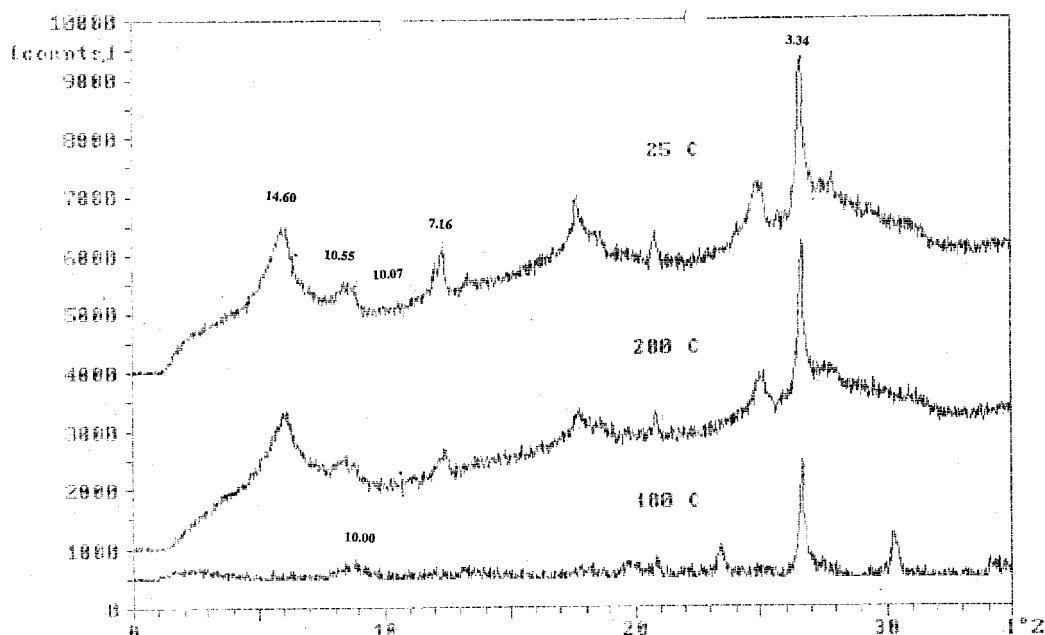
| پالیگورسکیت | d001 (Å) |       |               | CEC<br>(cmol <sub>c+</sub> /kg) | pH<br>۱:۱۰ | EC<br>(μS/cm) | دما<br>(°C) |
|-------------|----------|-------|---------------|---------------------------------|------------|---------------|-------------|
|             | کلریت    | ایلیت | مونتموریلونیت |                                 |            |               |             |
| —           | ۱۴/۳۵    | ۱۰/۰۷ | ۱۴/۶          | ۵۱/۲                            | ۶/۹        | ۴۳/۲          | ۲۵          |
| —           | ۱۴/۳۵    | ۱۰/۰۷ | ۱۴/۳          | ۴۹/۸                            | ۷          | ۴۲/۳          | ۲۰۰         |
| —           | ۱۴       | ۱۰    | ۹/۶           | ۴۷/۷                            | ۷/۲        | ۴۱/۱          | ۴۰۰         |



شکل ۳. الگوهای XRD خاک اهواز اشباع شده با کادمیم در دماهای مختلف

هستند، که ممکن است به دلیل تثبیت یون‌های کبالت در ساختار کانی‌های رس باشد. از سوی دیگر، کاهش بار الکتریکی به میزان زیاد در رس اشباع با کبالت در دمای ۴۰۰°C نسبت به رس اشباع با کادمیم،

به نمونه‌های رس خاک داراب در حالت‌های اشباع با کبالت و کادمیم در ۲۵°C نشان می‌دهد که ارتفاع نقاط فراز نمونه کبالت‌دار بلندتر از نقاط فراز نمونه کادمیم‌دار است. در دمای ۴۰۰°C، نقاط فراز نمونه کبالتی خوابیده‌تر از نمونه کادمیمی



شکل ۴. الگوهای XRD خاک داراب اشباع شده با کادمیم در دماهای مختلف

### نتیجه گیری

خاک مهم ترین مکان برای دفن فضولات هسته ای است، و در میان اجزای خاک جزء رس بیشترین نقش را در نگهداری ضایعات هسته ای دارد. پایداری ساختمان رس ها دارای زمان طولانی تری نسبت به نیمه عمر اغلب عناصر رادیواکتیو است. بنابراین، با تثبیت این عناصر در رس ها، می توان از انتشار آنها در محیط جلوگیری کرد.

نتایج حاصل از اشباع سازی رس های خاک اهواز و داراب با کبالت و کادمیم به همراه حرارت دهی تا  $400^{\circ}\text{C}$  نشان داد که تثبیت کاتیون در ساختمان رس بستگی به نوع کاتیون و نوع رس دارد. کاهش در بار الکتریکی رس های اشباع شده با کبالت و کادمیم با افزایش دما از  $25^{\circ}\text{C}$  به  $400^{\circ}\text{C}$  یکسان نبود. در رس های اشباع شده با کبالت، کاهش در بار الکتریکی به طور محسوسی دیده شد، به طوری که پس از حرارت دادن در  $400^{\circ}\text{C}$ ، CEC به ترتیب برای خاک اهواز و داراب از  $35/6$  و  $50/1$  به  $28/8$  و  $14/5 \text{ cmol}_+/\text{kg}$  کاهش یافت. در صورتی که در رس های اشباع شده با کادمیم، کاهش در بار الکتریکی زیاد نیست، زیرا پس از حرارت دهی تا  $400^{\circ}\text{C}$ ، CEC به ترتیب از

گویای تغییر در ساختمان کانی رس است. این تغییر در الگوهای XRD رس اشباع با کبالت و کادمیم پس از حرارت دادن در  $400^{\circ}\text{C}$  دیده نمی شود. پژوهش انجام شده در مورد تثبیت کاتیون ها در ساختمان رس ها نشان داده است که در اثر حرارت دادن، کاتیون های با شعاع یونی کمتر از  $0.7\text{\AA}$  را می توان در فضاهای خالی ساختمان رس های اسمکتیت محبوس کرد، به طوری که پیوند کووالانت حاصله بین کاتیون و رس، باعث تثبیت کاتیون در ساختمان رس شود (۱۱). بنابراین، با توجه به این که بیشتر مواد زاید از عناصر شیمیایی و رادیواکتیو در خاک به شکل کاتیونی وجود دارند، می توان فرض کرد که رس های گروه اسمکتیت با حرارت دادن می توانند در تثبیت عناصر آلوده کننده مؤثر واقع شوند.

با توجه به نتایج جدول ۹، اثر نوع عنصر، تیمار حرارتی، و نوع رس در تثبیت عناصر آلوده کننده در سطح یک درصد معنی دار است. بیشترین تثبیت مربوط به نمونه های رس خاک داراب می باشد. در مقایسه نوع عنصر نیز بیشترین تثبیت مربوط به عنصر کبالت است. در تیمارهای حرارتی نیز بیشترین میزان تثبیت را تیمار حرارت دهی تا  $400^{\circ}\text{C}$  دارد.

جدول ۹. تجزیه آماری نتایج حاصل از حرارت‌دهی رس‌ها با کاتیون‌های کبالت و کادمیم

| F         | میانگین مربعات<br>MS | مجموع مربعات<br>SS | درجه آزادی<br>$d_f$ | منبع تغییرات      |
|-----------|----------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| ۱۱۸۲/۰۸** | ۴۳۴/۰۲۷۷             | ۴۳۴/۰۲۷۷           | ۱                   | عنصر × رس         |
| ۷۳۰/۵۴**  | ۲۶۸/۲۳۳۶             | ۵۳۶/۴۶۷۲           | ۲                   | عنصر × حرارت      |
| ۴۹۷/۷۶**  | ۱۸۲/۷۶۳۶             | ۳۶۵/۵۲۵۲           | ۲                   | رس × حرارت        |
| ۴۰۷/۳۵**  | ۱۴۹/۵۶۸۶             | ۲۹۹/۱۳۷۲           | ۲                   | رس × حرارت × عنصر |
|           | ۰/۳۶۷۱               | ۸/۰۷۷۷             | ۲۲                  | خطا               |

\*\* : در سطح آماری یک درصد میان تیمارها اختلاف معنی‌دار وجود دارد، و ضریب تغییرات  $CV=1/1141$  است.

می‌باشد (۳). از این رو، نتایج پژوهش فوق را، که برای عناصر غیر ایزوتوپ صورت گرفته است، می‌توان به عناصر ایزوتوپ نیز تعمیم داد.

کاربرد روز افزون سوخت‌های اتمی و استفاده از مواد رادیواکتیو در صنعت، پزشکی و کشاورزی، سبب بر جای گذاشتن مقادیر بسیاری از فضولات هسته‌ای می‌شود، که بشر ناگزیر به یافتن راهی برای دفن آنهاست. بنابراین، از نتایج پژوهش حاضر می‌توان برای دفن فضولات هسته‌ای و یا فلزات سنگین، که پراکندگی آنها سبب آلودگی محیط می‌شود، بهره جست. مواد رادیواکتیو نیز در اثر تابش پرتوهای آلفا، گاما و بتا، باعث تولید انرژی گرمایی در اجسام اطرافشان می‌شوند. پس بدیهی است در صورتی که نمونه‌های فضولات هسته‌ای قادر به افزایش دمای محیط‌های دفن این مواد زائد باشند، نیاز به حرارت دادن آنها با رس نیست، و می‌توان پس از مخلوط کردن آنها با رس، آنها را در مکان‌های مناسب دفن کرد و با دمای تولید شده در اثر تابش، این عمل خود به خود انجام خواهد گرفت.

۳۴/۳ و ۵۲/۲ به ۳۲/۵ و  $47/7 \text{ cmol}_{\text{cat}}/\text{kg}$  کاهش پیدا کرد. بنابراین، دو عامل نوع رس و نوع کاتیون در کاهش بار الکتریکی نقش عمده دارند. رس‌های غالب در خاک اهواز، ایلیت، کلریت و کائولینیت، و در خاک داراب، مونت‌موریلونیت، ایلیت و کلریت هستند.

تغییرات مشاهده شده در بار الکتریکی و فضاهای بین لایه‌ای در رس‌های اشباع با کبالت پس از حرارت دادن، دلیلی بر تغییرات نوع پیوند بین کاتیون و رس، و نیز تغییراتی در ساختمان رس است. با توجه به شعاع یونی کبالت، که  $0.68 \text{ \AA}$  است، می‌توان تغییرات انجام شده را به انتقال عنصر کبالت به داخل ساختمان رس نسبت داد. در صورتی که عنصر کادمیم با شعاع یونی بزرگ‌تر ( $0.97 \text{ \AA}$ )، نمی‌تواند به ساختمان رس داخل شود. کمی تغییر در بار الکتریکی و فضای بین لایه‌ای دلیلی بر این مدعاست.

چون رفتار شیمیایی عناصر به الکترون‌های مدار آخر آنها بستگی دارد و در ایزوتوپ‌ها تنها شمار نوترون‌ها با یکدیگر متفاوت است، پس رفتار شیمیایی ایزوتوپ‌ها با همدیگر یکسان

## منابع مورد استفاده

۱. محمدی، ه. و س. مهدی‌زاده. ۱۳۶۸. *تشنشع و حیات*. انتشارات دانشگاه شیراز.
۲. ملکوتی، م. و م. همایی. ۱۳۷۳. *حاصل‌خیزی خاک‌های مناطق خشک*. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.
۳. نیلوفری، پ. و ق. نیلوفری. ۱۳۶۳. *اتم در خدمت کشاورزی*. انتشارات دفتر مرکزی جهاد دانشگاهی.
4. Bukka, K. and J. D. Miller. 1992. Ftir study of Deuterated montmorillonites: structural features relevant to pillared clay stability. *Clays and Clay Min.* 40(1): 92-102.
5. Cairney, T. 1993. *Contaminated Land: Problems and Solutions*. Lewis Pub., USA.

6. Camobreco, V. J., B. K. Richards, T. S. Steenhuis, J. H. Peverly and M. B. McBride. 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Sci.* 161(11): 740-750.
7. Chorom, M. and P. Rengasamy. 1996. Effect of heating on swelling and dispersion of different cationic forms of smectite. *Clays and Clay Min.* 44(6): 783-790.
8. Churchman, G. J., P. G. Slade, P. G. Self, J. L. Keeling, M. D. Raven and R. W. L. Kimber. 1996. Australian clays for the uptake of pollutants. *In: Contaminants and the Soil Environment. Australasia-Pacific Region, First International Conference, Adelaide.*
9. Dixon, J. B. and S. B. Weed. 1995. *Minerals in Soil Environments. Second Edition, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin.*
10. Gee, G. W. and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. PP. 383-411. *In: A. Klute (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 1, 2<sup>nd</sup> ed., Agron. Monogr. 9, ASA and SSSA, Madison, WI.*
11. Jaynes, W. F. and J. M. Bigham. 1987. Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites. *Clays and Clay Min.* 35(6): 440-448.
12. Lee, B. D., N. T. Carter, N. T. Basta and B. Weaver. 1997. Factors influencing heavy metal distribution in six Oklahoma benchmark soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 218-223.
13. Lee, S. Y. and R. W. Tank. 1985. Role of clays in the disposal of nuclear waste: a review. *Appl. Clay Sci.* 1: 145-162.
14. Li, Z. and L. M. Shuman. 1996. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Sci.* 161(10): 656-666.
15. Tan, K. H. 1996. *Soil Sampling, Preparation, and Analysis.* Marcel Dekker, Inc., New York.
16. Whitton, J. S. and G. J. Churchman. 1987. Standard methods for mineral analysis of soil survey samples for characterisation and classification in NZ Soil Bureau. NZ Soil Bureau Scientific Report 79.
17. Whittig, L. D. and W. R. Allardice. 1992. X-Ray diffraction techniques. PP. 331-362. *In: A. Klute (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods. Agron. Monogr. 9, ASA and SSSA, Madison, WI.*