



هفتمین کنفرانس زمین شناسی مهندسی و محیط زیست ایران  
دانشگاه صنعتی شاهرود، شهریور ۱۳۹۰



## مکانیسم چگونگی جذب کادمیوم در رس های پیلارد و چالکوژنیدها (chalcogenides)

مرتضی رزم آرا

عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده زمین شناسی

حسین کریمی

دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی دانشگاه فردوسی مشهد

عفت حشمتی

دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

برهم کنش های بین کادمیوم در محلول های آبی و رس های پیلارد و نیز چالکوژنیدها با استفاده از آزمایشات نانومینرالوژی مورد مطالعه قرار گرفت. از روشهای XRD، آنالیزهای شیمیایی، DCS و سینکترون بر پایه طیف سنجی جذب پرتو ایکس (XAS) برای مشخص کردن واکنش فازها استفاده گردید. طول متوسط باندهای Cd-S، Cd-Ag، Fe-S، Sb-S و Cd-Cd توسط XAS تعیین شد. اطلاعات در مورد لیگاندهای اتم های کادمیوم مستقیماً توسط EXAFS و به صورت غیرمستقیم از XANES بدست آمد. فازهای کادمیوم دار و انتشار کادمیوم در فازها توسط SEM، HRXRD و EPMA مشخص شده است. آنالیزهای XANES نشان داد که جذب کادمیوم توسط رس های پیلارد از طریق مکانیسم خاص صورت می گیرد. این داده ها مشخص کردند که عمده جاذب کادمیوم رس های کمپلکسی از رس های پیلارد شده با آلومینیوم، تیتان و آهن می باشد.

کلمات کلیدی: رس های پیلارد، EPMA، HRXRD، SEM، XANES، EXAFS

## Adsorption mechanisms of cadmium onto Pillared Clays and chalcogenides

Morteza razm ara

*Ferdowsi University of Mashhad, Faculty of Geology*

Hossein karimi

*Graduate student in environmental, Ferdowsi University of Mashhad*

Effat heshmati

*Graduate student in environmental, Ferdowsi University of Mashhad*

**Abstract:** Interactions between Cd in aqueous solution and pillared clays have been studied using nanomineralogical experiments. XRD, chemical analysis, DSC and synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) were applied to characterized the reaction phases. The mean bond length between, Cd-S, Fe-S, Sb-S, Cd-Cd (in chalcogenides), Al-Cd, Cd-Ti, and Fe-Cd (in pillared clays) was determined by XAS. The ligands information around cadmium atoms was obtained directly from EXAFS and indirect from XANES. cadmium bearing phases and diffusion of Cd in phases were distinguished by HRXRD, SEM and EPMA. The XANES analysis showed that

cadmium sorbed onto pillared clays through a distinct mechanism. These data indicated that the major adsorbent of Cd is a complex of Al, Ti and Fe pillared clays.

**Keywords:** EXAFS, XANES, SEM, HRXRD, EPMA, pillared clays

## ۱ مقدمه

کادمیوم عنصر نسبتاً فعالی در خاک محسوب می‌شود. این عنصر یک فلز سنگین سمی با مسائل زیست محیطی خاص می‌باشد زیرا هم می‌تواند وارد خاک شده و هم در اثر استفاده از پسابها، کودهای شیمیایی و یا در اثر تماس و مجاورت با محل دفن زباله‌های شهری و مواد زاید صنعتی در خاک تجمع یابد (D'Souza et al., 2008). در حالی که رسهای پیلارد معمولاً به عنوان کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما به عنوان جاذب‌های جدید نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. امتیازات رسهای پیلارد به دلیل بالا بودن سطح ویژه و حجم فضاهای بین ذرات آن است که باعث می‌شود دارای ظرفیت جذب بیشتر و خواص جریانی بهتر در مقایسه با رس‌های غیرپیلارد باشند. در سالهای اخیر، جذب فلزات سنگین گوناگون توسط رس‌های پیلارد گزارش گردیده است (Saha et al., 2002). بررسی مدون (سیستماتیک) اثر جایگزینی کادمیوم بر روی رسهای پیلارد و چالکوئیدها به درک بهتر اثر جایگزینی کادمیوم بر ساختار این ترکیبات و تحولات و واکنش‌های چالکوئیدهای مس می‌تواند کمک شایانی بنماید. هدف از این مطالعه، بهینه کردن شرایط رس‌های پیلارد برای بالا بردن جذب کادمیوم و مقایسه رفتار جذب کادمیوم بر رس‌های پیلارد با جانشینی کادمیوم بر چالکوئیدها باشد.

## ۲ مواد و روش‌ها

مواد خام از دو سایت جمع‌آوری، درهوا خشک، خرد و سپس از الک ۲۰۰ مش عبور داده شدند. خاک رس مورد استفاده در این مطالعه از بنتونیت‌های نهشته شمال شرق ایران (جنوب سبزوار) می‌باشد. گل قرمز مورد استفاده برای پیلارینگ از منطقه جاجرم در خراسان شمالی جمع‌آوری گردید. در ابتدا، مونتموریلونیت مورد نظر با استفاده از  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  سدیم‌دار شد و تا آزادسازی نسبتاً کامل کلر شسته شد. این رس در دمای  $105^\circ \text{C}$  خشک و به عنوان مونتموریلونیت سدیم‌دار مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر  $d_{001}$  (فاصله پیک قاعده‌ای) با استفاده از تابش  $\text{CuK}\alpha$  از XRD مجهز به تکفام‌کننده (monochromator) گرافیت ثبت شد. ترکیب عناصر رس نیز توسط ICP-MS تعیین گردید.

## ۳ نتایج

ترکیب شیمیایی مونتموریلونیت معمولی، تعدیل شده و رس پیلارد شده مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. داده‌های XRD نشان داد که عمده تشکیل دهنده‌های اصلی گل قرمز مورد استفاده شامل هماتیت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )، کلسیت ( $\text{CaCO}_3$ )، دیاسپور [ $\text{AlO}(\text{OH})$ ]، گیبسیت [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] و کاتونیت [ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_8$ ] می‌باشند ولی مقادیر فرعی کوارتز ( $\text{SiO}_2$ )، آنازاز ( $\text{TiO}_2$ )، کائولینیت [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] و گوتیت ( $\text{FeOOH}$ ) در آن مشاهده شد. مطالعه نشان داد که رس‌های پیلارد شده به اضافه گل‌های قرمز حاوی عناصر Al, Fe, Ti می‌توانند به عنوان جاذب جدید کادمیوم در محیط‌های آلوده به

این عنصر محسوب شوند. نتایج EXAFS و XANES نشان دادند که ساختار رس میزبان در طی جادادن عوامل پیلارینگ یا اصلا تغییر نمی‌نماید و یا اینکه تغییر اندک نشان می‌دهد. داده‌ها نشان داد که جذب کادمیوم از محلول‌های آبی متاثر از نوع جاذب (رس پیلارد شده)، pH، اندازه ذرات و نیز حضور یا عدم حضور تعدادی از عناصر همچون Ca و Si می‌باشد. اما به طور کلی جذب کادمیوم در رس‌های پیلارد شده بیشتر از جانشینی کادمیوم در چالکوژنیدها می‌باشد.

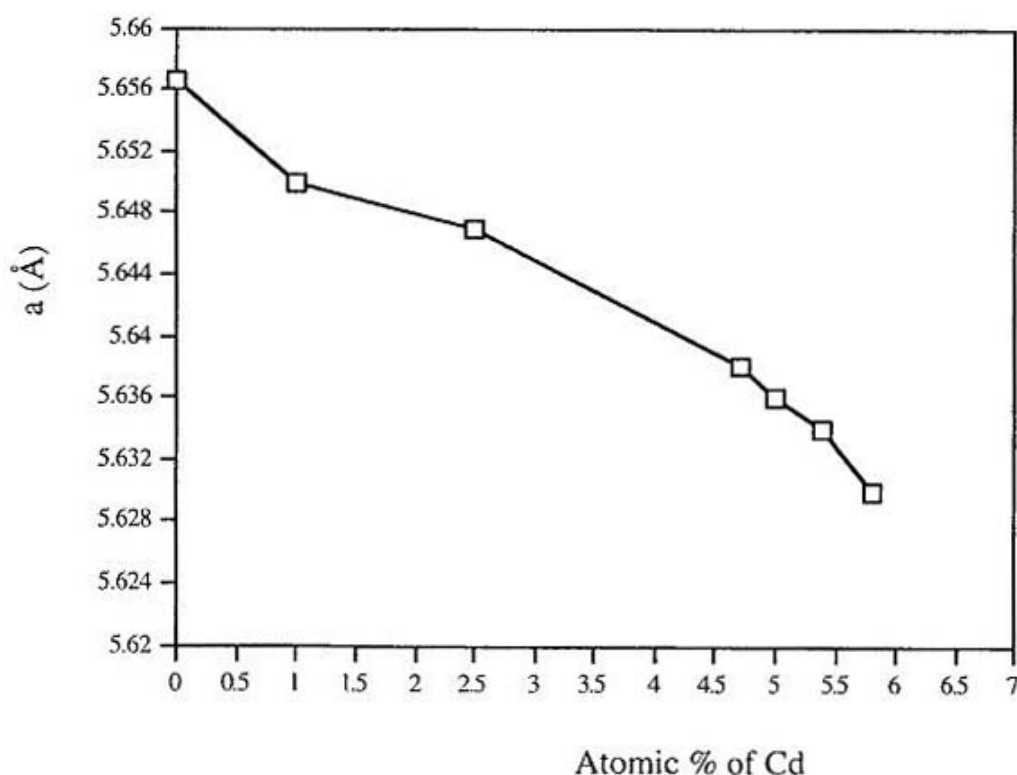
جدول ۱- آنالیز شیمیایی بنتونیت خام، بنتونیت تعدیل شده و رس پیلارد شده

Oxide	بنتونیت خام	بنتونیت تعدیل شده	رس پیلارد شده
SiO <sub>2</sub>	57.49	61.25	13.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.57	13.18	13.98
TiO <sub>2</sub>	0.455	0.728	7.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.82	5.87	22.17
MnO	0.139	0.269	0.06
MgO	5.18	4.97	2.01
CaO	1.31	0.24	24.25
Na <sub>2</sub> O	7.98	4.11	4.20
K <sub>2</sub> O	0.37	0.39	0.42
SO <sub>3</sub>	0.003	0.005	1.63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.001	0.002	0.16
L.O.I	6.11	8.02	9.55
Total	95.41	99.42	98.60

آنالیزهای EPMA رفتارهای متفاوتی از جانشینی کادمیوم در درجه حرارت‌های بالا و پایین در فرم‌های AgSbS<sub>2</sub> (از گروه سولفسالت‌ها) را نشان داد. در درجه حرارت بالا، مواد حاصل، حالت هموزن داشته و امکان جانشینی مقادیر بالاتر از ۵.۱۸ درصد اتمی کادمیوم را در ساختار خود نشان دادند (جدول ۲). بررسی امکان جانشینی بیشتر کادمیوم در ساختار فرم حرارت بالا ( $\beta$ -miargyrite) همراه با ایجاد مقادیری CdS بود که در ساختار فرم حرارت بالا نمی‌توانند وارد شوند. مازاد CdS در نمونه نشان داد که ساختار از کادمیوم اشباع شده است. با این وجود ذرات کادمیوم‌دار بتامیاریت در همه نمونه‌ها به صورت شیمیایی هموزن ظاهر شدند. نتایج EPMA نشان داد که بتامیاریت می‌تواند بیشینه ۴.۷۰٪ اتمی کادمیوم در ساختار خود را به عنوان یک فاز همگن بپذیرد (جدول ۲) ولی مقادیر بالاتر از ۵.۶۳٪ اتمی کادمیوم فقط با ظهور CdS امکان پذیر می‌باشد. فرم  $\alpha$  در دماهای پایین، کادمیوم بیشتر (تا ۶.۷۷) درصد اتمی را به عنوان یک فاز واحد و ۸.۱۲٪ اتمی با وجود پیرآرژیت (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>)، استیبینیت (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) و نیز CdS را می‌تواند در ساختار خود بپذیرد (جدول ۲).

جدول ۲- داده های EPMA از جانشینی کادمیوم در میارژیرایت سنتز شده

Exp. No.	درصد وزنی				مجموع	فرمول حاصل از آزمایش
	Sb	Cd	S	Ag		
10sbcd	36.36	38.58	3.85	20.68	99.60	(Ag <sub>1.05</sub> Sb <sub>0.98</sub> Cd <sub>0.11</sub> )S <sub>2</sub>
15 sbcd	35.00	36.90	7.06	20.69	99.88	(Ag <sub>1.01</sub> Sb <sub>0.94</sub> Cd <sub>0.20</sub> )S <sub>2</sub>
20sbcd	34.43	36.44	7.76	20.65	99.47	(Ag <sub>1.00</sub> Sb <sub>0.93</sub> Cd <sub>0.21</sub> )S <sub>2</sub>
25sbcd	34.19	36.19	8.10	20.83	99.45	(Ag <sub>0.98</sub> Sb <sub>0.92</sub> Cd <sub>0.22</sub> )S <sub>2</sub>
30sbcd	34.02	36.10	8.35	20.78	99.25	(Ag <sub>0.96</sub> Sb <sub>0.90</sub> Cd <sub>0.24</sub> )S <sub>2</sub>

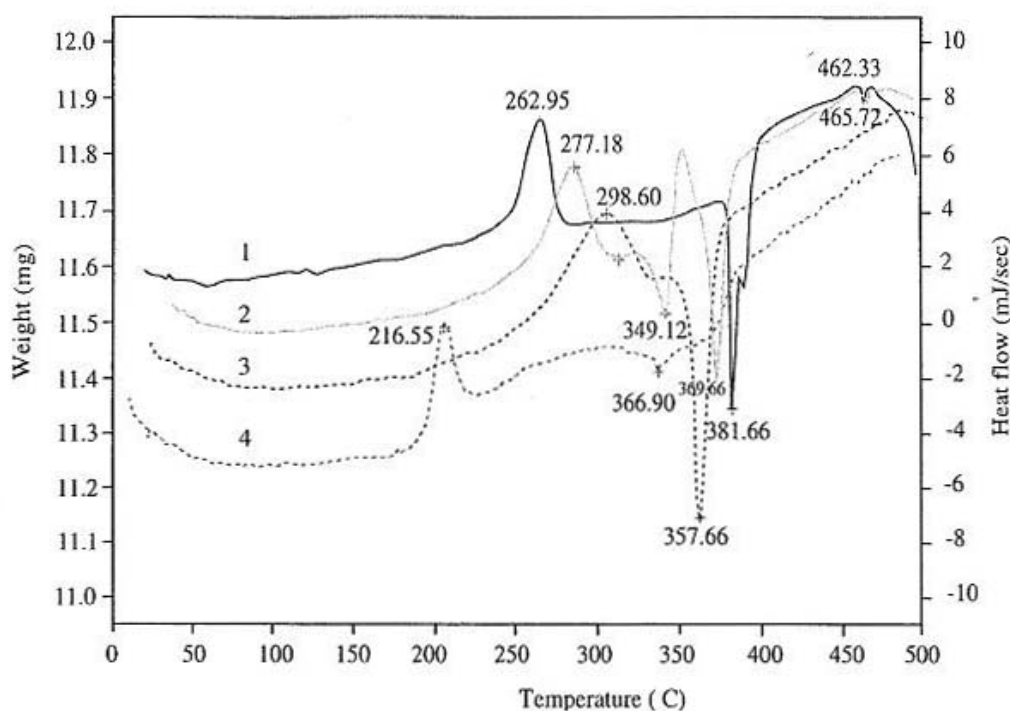


شکل ۱- تنوع در پارامتر شبکه (A) بتامیارژیرایت کادمیوم دار به عنوان تابعی از مقدار CD

مطالعات XRD نشان داد که جانشینی کادمیوم بر ساختار بتامیارژیرایت اثر می گذارد. مقایسه نگاره های XRD بتامیارژیرایت و نیز بتامیارژیرایت کادمیوم دار نشان داد که حتی مقادیر اندک کادمیوم (۱٪ اتمی) نیز با کوچک شدن شبکه همراه می باشد (شکل ۱). مقادیر زیادتر کادمیوم (۳٪ اتمی) نیز موجب کوتاه شدن پارامترهای سلول واحد می گردد.

آزمایشات DSC بر روی بتامیارژیرایت های کادمیوم دار (۱٪ اتمی) نشان دهنده شروع واکنش گرمازا در °C ۲۷۷ است که موید این است که در مقایسه با بتامیارژیرایت خالص، تبدیل از فاز کوبیک ناپایدار به فاز تقارن پایین با تاخیر صورت می گیرد (شکل ۲). باید توجه داشت که حتی مقادیر بسیار اندک کادمیوم نیز می تواند بر

درجه حرارت تبدیل، تاثیر گذار باشد. یکی دیگر از پدیده‌هایی که در  $349^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد مربوط به تبدیل فاز حدواسط ناپایدار به فاز منوکلینیک پایدار است. واکنش گرماگیری که در  $369^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود در ارتباط با تبدیل فاز منوکلینیک میارژیرایت- کادمیوم دار به فرم درجه حرارت بالا کوبیک می‌تواند باشد. این برهم‌کنش در دمایی پایین‌تر از تبدیل فاز میارژیرایت خالص رخ داده است. برهم‌کنش گرماگیر ضعیفی که در  $465^{\circ}\text{C}$  آغاز می‌شود نشانه‌دهنده وجود فاز ناپایدار دیگری از میارژیرایت کادمیوم دار را نشان می‌دهد. جانشینی کادمیوم (بیشتر از ۳٪ اتمی) یکی از دلایل اعوجاج بیشتر در ساختار است که به تبع آن باعث شده است تا شروع نخستین پیک گرمازا تا درجه حرارت  $299^{\circ}\text{C}$  افزایش یابد. به دلیل آنکه جانشینی بیشتر کادمیوم باعث اعوجاج بیشتری در ساختار میارژیرایت می‌گردد این تاخیر قابل انتظار است اما جانشین کردن بیش از ۵٪ اتمی **CD** موجب می‌شود تا بتامیارژیرایت کادمیوم‌دار تغییر ساختاری بارزی را نشان دهد و در نتیجه پیک گرمازا در  $217^{\circ}\text{C}$  ظاهر شود. جانشینی بیشتر کادمیوم باعث ایجاد فاز انتقالی زودرس تبدیل میارژیرایت کادمیوم دار به بتامیارژیرایت می‌گردد که با پیک کوچک  $366.90^{\circ}\text{C}$  مشخص می‌گردد. چنین روابطی نشان می‌دهد که جانشینی بیشتر کادمیوم در بتامیارژیرایت باعث تضعیف پیوند بین اتمها و آمادگی بیشتر فازها برای تحول می‌شود. جانشینی بیشتر کادمیوم در در ساختار بتامیارژیرایت به صورت مدون (سیستماتیک) باعث کاهش دمای فازهای تحولی می‌شود (شکل ۲).

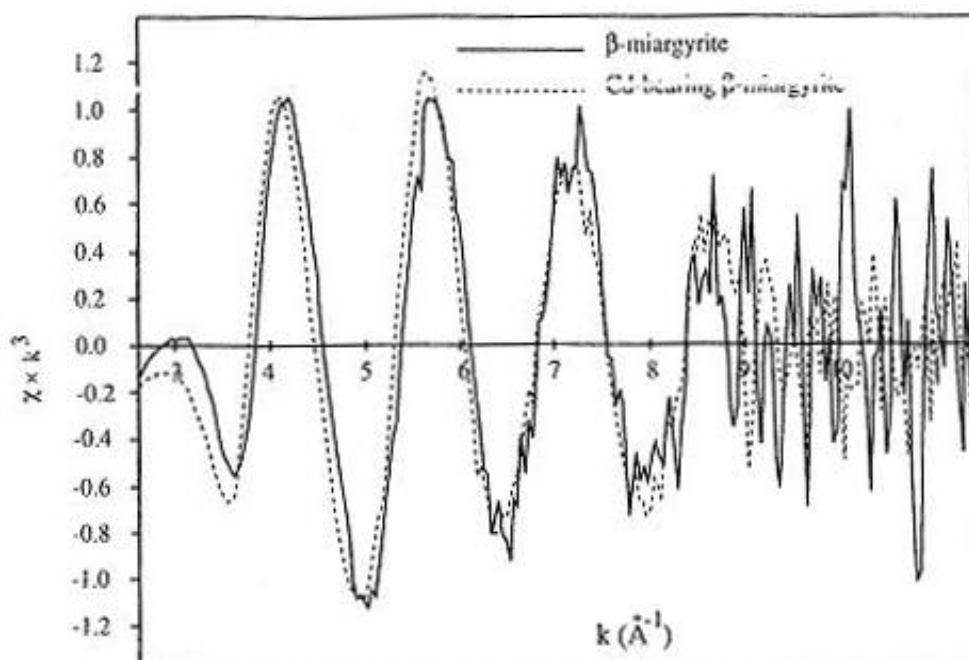


شکل ۲- منحنی DSC برای بتامیارژیرایت‌های کادمیوم‌دار سنتز شده: (۱) بتامیارژیرایت خالص، (۲) ۱٪ اتمی جانشین شده کادمیوم در بتامیارژیرایت، (۳) ۳٪ اتمی جانشینی کادمیوم در بتامیارژیرایت، (۴) بیش از ۵٪ اتمی کادمیوم جانشین شده در بتامیارژیرایت.

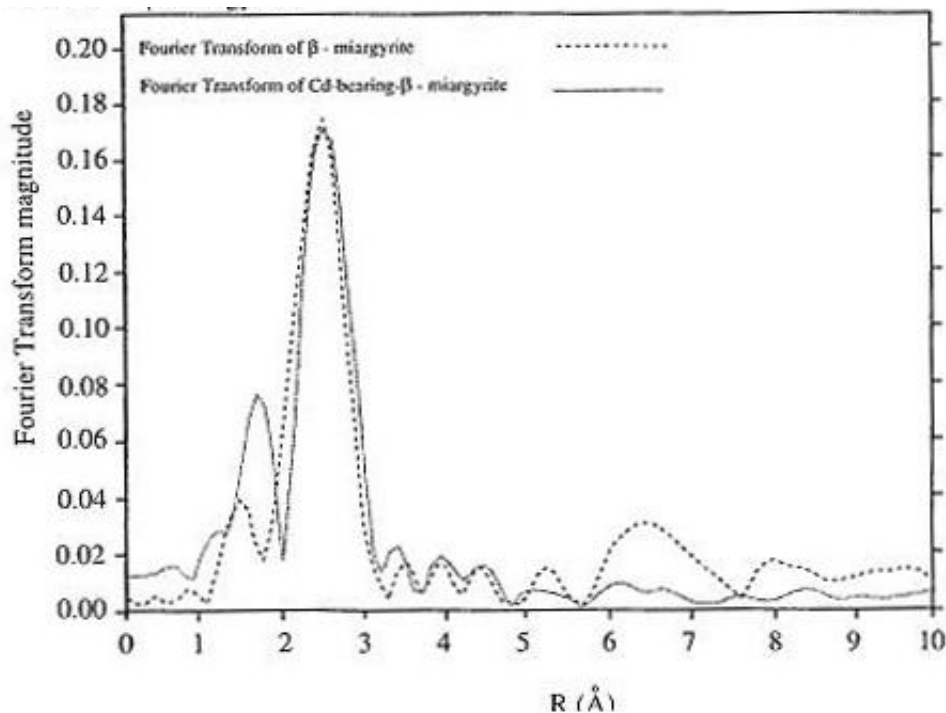
جدول ۲- موقعیت پیک‌های بتامیارژیرایت و بتامیارژیرایت‌های کادمیوم‌دار حاصل از آزمایشات DSC

فاز	پیک گرما زا	پیک ناشناخته	پیک دوم گرمازا	پیک سوم گرما زا
بتامیارژیرایت	۲۶۲.۶۵	----	۳۸۱.۶۶	۴۶۲.۳۳
آلفامیارژیرایت	---	---	۳۸۵.۵۴	۴۶۰.۵۵
۱٪ اتمی کادمیوم	۲۷۷.۱۸	۳۴۹.۱۲	۳۶۹.۶۶	۴۶۵.۶۲
۳٪ اتمی کادمیوم	۲۹۸.۶۰	---	۳۵۷.۶۶	---
۵٪ اتمی کادمیوم	۲۱۶.۵۵	---	۳۶۶.۹۰	---

مطالعات EXAFS از کادمیوم جانشین شده آنتیموان یا نقره در بتامیارژیرایت، اطلاعات باارزشی در مورد حضور کادمیوم و نقره موجود در محیط ساختاری  $AgSbS_2$  ارائه می‌کند. طیف EXAFS برای حد  $k$  نقره ( $Ag-k$ ) مشاهده شد (شکل‌های ۴ و ۵) نشان‌دهنده ساختار محیطی مشابه برای دو فلز می‌باشد. مقایسه داده‌های EXAFS حد نقره ( $Ag k$ -edge EXAFS) بتامیارژیرایت و همین داده‌ها در مورد بتامیارژیرایت‌های کادمیوم‌دار نشان داد که طول باند  $Ag-S$  از  $2.83 \text{ \AA}$  در بتامیارژیرایت خالص به  $2.53 \text{ \AA}$  در بتامیارژیرایت کادمیوم‌دار کاهش یافته است ( $\sim 5\%$  اتمی). داده‌های EXAFS حد کادمیوم ( $Cd k$ -edge EXAFS) عدد کوردیناسیون  $6.4$  را نشان داد که به عدد کوردیناسیون واقعی  $6$  نزدیک است (جدول ۳).



شکل ۳- مقایسه بین Cd K- EXAFS در بتامیارژیرایت کادمیوم‌دار و Ag K-edge EXAFS در بتامیارژیرایت خالص



شکل ۴- ترنسفورم فوریه (Fourier transform) در بتامیارژیرایت کادمیوم دار و بتامیارژیرایت خالص

با افزایش میزان جانشینی کادمیم، پارامتر سلولی  $a$  بتامیارژیرایت کاهش پیدا می نماید. این پدیده نشان می دهد که پیوند  $M(\text{Ag},\text{Sb})\text{-S}$  فشرده شده و ساختار آن از فرم ایده آل کوبیک تغییر کرده است. جدول ۳ تاثیر جانشینی کادمیوم در طول باندها و عدد هم آرابی (کوردیناسیون) آلفامیارژیرایت را نشان می دهد. فاکتور Debye-waller برای اولین لایه اتم  $S$  که عنصر کادمیوم را در بتامیارژیرایت کادمیوم دار احاطه می نماید نسبت به اتم نقره در بتامیارژیرایت خالص بزرگتر است که نشان می دهد محیط نقره در بتامیارژیرایت کادمیوم دار دارای بی نظمی بیشتری است.

اندازه گیری های کمی از بی نظمی های موضعی با مشاهده عرض پیک ها مرتبط با لایه هم آرابی خاص در تبدیل فوریه (Fourier) می تواند بدست آید و پیک های عریض تر نشان دهنده بازه وسیع تر از فواصل شعاعی و استاتیک بالاتر یا بی نظمی های حرارتی می باشد (Brown et al., 1988). داده های EXAFS حد نقره ( $\text{Ag}$  K-edge EXAFS)، پیک های گسترده تری در بتامیارژیرایت کادمیوم دار نسبت به بتامیارژیرایت خالص را نشان داد. این نتایج به وضوح نشان می دهد که بتامیارژیرایت کادمیوم دار دارای بی نظمی بیشتری نسبت به بتامیارژیرایت خالص می باشد.

پارامترهای ساختاری که برای اتم های کادمیوم بدست آمد نشان دهنده جانشینی کادمیوم به جای نقره و  $\text{Sb}$  در مکانهای کریستالوگرافیک است. در مکانهای کادمیوم، جبران بار با مجموع جانشینی نقره تک ظرفیتی و  $\text{Sb}$  سه ظرفیتی می تواند صورت گیرد. فاصله بیشتر  $\text{Cd-S}$  ( $2.59\text{Å}$ ) در بتامیارژیرایت کادمیوم دار در مقایسه با  $\text{Ag-S}$  ( $2.53\text{Å}$ ) و  $\text{Sb-S}$  ( $2.40\text{Å}$ ) در بتامیارژیرایت توسط نقش دوگانه کادمیم می توان تفسیر شود. آنالیزهای حد کادمیوم ( $\text{Cd k-edge EXAFS}$ ) نیز برای بررسی ساختار محیطی حضور کادمیوم در

$\alpha$ -AgSbS<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت. در دماهای پایین‌تر، جانشینی کادمیوم به جای نقره در آلفامیازیرایت باعث تغییر طول باند به ۲.۴۷ Å و عدد هم‌آرایی به ۳ گردید.

جدول ۳- مقایسه پارامترهای EXAFS Ag K-edge، Sb K-edge و Cd k-edge در بتامیازیرایت کادمیوم‌دار و بتامیازیرایت خالص.

Bond	6%Cd-bearing $\alpha$ -miargyrite - ۱			$\alpha$ -miargyrite - ۳		
	R	C.N. <sup>a</sup>	D.W	R	C.N. <sup>a</sup>	D.W
Ag-S - ۴	- ۵	- ۶	2.47 - ۷	3 - ۸	0.056 - ۹	
Cd-S - ۱۰	2.55 - ۱۱	0.029 - ۱۲	--- - ۱۳	- - ۱۴	--- - ۱۵	
Cd-s - ۱۶	3.87 - ۱۷	0.66 - ۱۸	- ۱۹	- ۲۰	- ۲۱	

R=Average M(Ag,Sb)-S scatter bond length  $\pm 0.020$

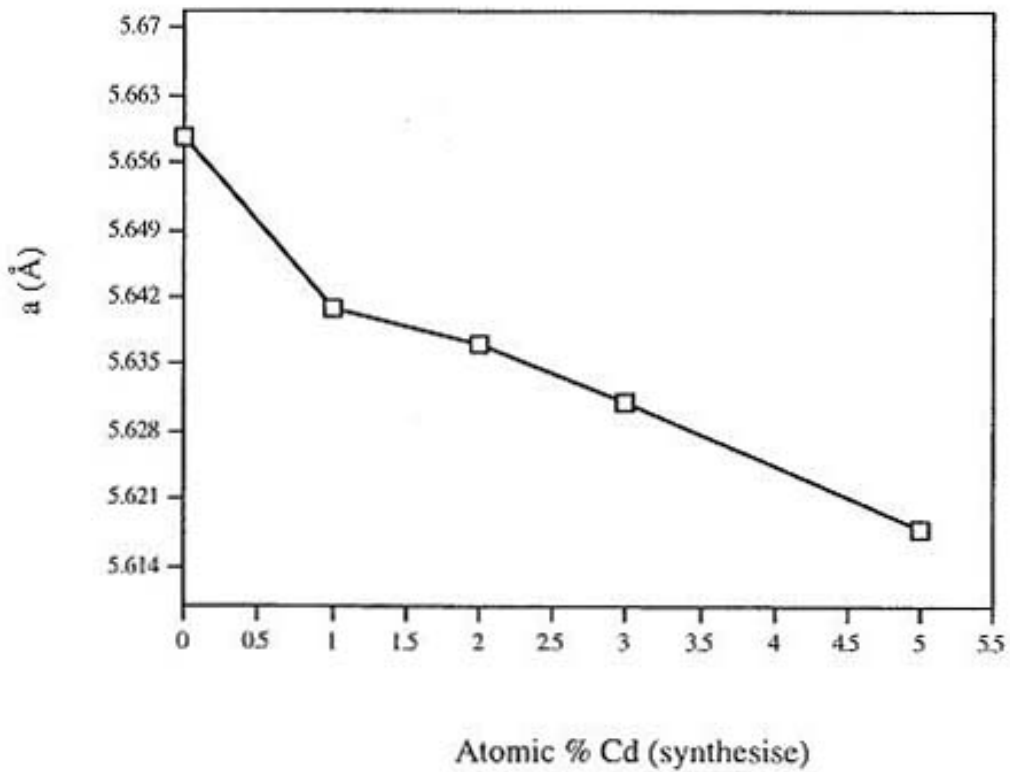
D.W. Debye-Waller factor,  $2\sigma^2(\pm 0.004\text{\AA}^2)$

a. Experimental coordination unumber

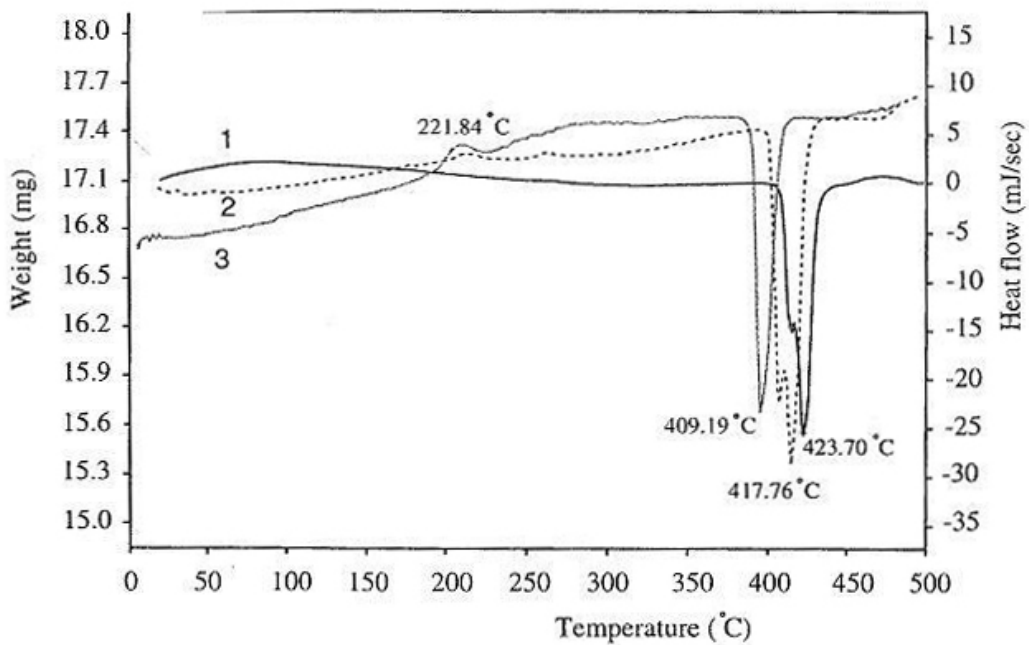
b. Fixed coordination number

شایب‌باخایت (AgBiS<sub>2</sub>) و بتامیازیرایت (AgSbS<sub>2</sub>) فازهای ایزومورف هستند. هر دوی آنها در دماهای بالا دارای فرم کوبیک هستند. از آنجا که AgSbS<sub>2</sub> کادمیوم را در ساختارش می‌پذیرد، بنابراین سعی شد تا جانشینی کادمیوم در AgBiS<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گیرد. سنتز با ترکیبی با ۵٪ اتمی کادمیوم در AgBiS<sub>2</sub> شروع شد. جانشینی کادمیوم باعث شد حجم سلول واحد شایب‌باخایت (schapbachite) کاهش یابد (شکل ۵). اما هنگامی که درصدی از کادمیم وجود دارد باعث کاهش پارامتر سلولی به ۵.۶۱۸ Å در حالت کوبیک می‌شود.





شکل ۵- تغییر پارامتر سلولی در ترکیب سینتتیک شایپباخایت کادمیوم دار



شکل ۶: منحنی DSC برای اسمیتایت کادمیوم دار، (۱) اسمیتایت خالص، (۲)  $(Ag,As,Cd)S_2$  شامل کادمیوم با ۰.۳٪ اتمی جانشین شده در اسمیتایت، (۳) نمونه ناهمگن با مقدار بالای کادمیوم (۵٪ اتمی کادمیوم).

نتایج آزمایشات نشان داد که با وجود تفاوت کمتر شعاع یونی بین **BI** و **CD** نسبت به **SB** و **AGBS<sub>2</sub>** کادمیوم کمتری را در ساختارش نسبت به **AGSBS<sub>2</sub>** می تواند بپذیرد. دلیل این تفاوت به احتمال زیاد به تفاوت فازهای سیستم های **AG<sub>2</sub>S-BI<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** و **AG<sub>2</sub>S-SB<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** بستگی دارد. همچنین در تبدیل فازی شایبباحت کوبیک به متیلدایت هگزگونال، امکان خمش باندها افزایش و در نتیجه انحلال بیشتر کادمیم انتظار می رود. علاوه بر این تفاوت در اندازه یون های **CD** و **BI** و **AG** نیز از عواملی است که می تواند حلالیت کادمیم در متیلدایت را محدود نماید.

شعاع اتمی کوچک و خواص غیرفلزی آرسنیک نشان می دهد که  $Ag^+ + As^{3+}$ ، توسط کادمیوم به راحتی جانشین نمی شوند. تلاش برای سنتز اسمیتایت کادمیوم دار، همراه با ایجاد فازهای بسیار ناهمگن **AgAsS<sub>2</sub>** با محدوده بسیار وسیعی از کادمیوم جانشین نشده بود (جدول ۵). البته به طور موضعی بیش از ۲۸ wt% کادمیوم در بعضی فازها مشاهده شد، اما در نمونه های مشابه نیز کمتر از ۰.۵ wt% کادمیوم مشاهده گردید. آنالیزهای انجام شده توسط SEM هم رشدی های ظریف فازهای **AgAsS<sub>2</sub>** و **CdS** را نشان داد. تلاش برای جانشینی کادمیوم در **AgAsS<sub>2</sub>** نشان داد که، جانشینی فقط در مقادیر بسیار کم قابل انجام شدن است (جدول ۶). جانشینی مقادیر بیشتر کادمیوم موجب عدم اختلاط در محلول های جامد و اکسلوشن (exsolution) شد که با کمک SEM قابل مشاهده می باشد.

آنالیزهای EPMA و SEM نشان داد که فرآیندهای اکسلوشن (exsolution) در اسمیتایت عمدتاً به دلیل تغییر میزان محلول جامد بین **AgAsS<sub>2</sub>** غنی از کادمیوم و **AgAsS<sub>2</sub>** فقیر از کادمیوم در دماهای معینی رخ می دهد. مکانیسم اکسلوشن (exsolution) ممکن است مربوط به هستک های همگن در یک دامنه محدود و هستک های ناهمگن فعال در اغلب سیستم باشد.

آزمایشات DSC نشان داد که مقدار کادمیوم بر نقطه ذوب و فازهای تحولی اسمیتایت تاثیر گذار است (شکل ۷). مقدار کم کادمیوم (۰.۳ اتمی) نیز باعث کاهش دمای ذوب تا ۶ °C می شود و آنرا تا حد 418 °C کاهش می دهد. نمونه ناهمگن دارای ساختار **AgAsS<sub>2</sub>** به همراه کادمیم، دارای نقطه ذوب پایین تری است. با این حال باید توجه کرد که در نمونه با ۰.۳ اتمی کادمیوم، شواهدی از تبدیل فازی قبل از نقطه ذوب مشاهده شد که این می تواند دلیل بر وجود فرم ساختاری جدیدی از اسمیتایت باشد. برهم کنش بسار قوی در 409 °C، احتمالاً به نقطه ذوب اسمیتایت مرتبط می باشد.

#### ۴ نتیجه گیری

- ۱- نتایج EXAFS و XANES نشان دادند که ساختار رس میزبان در طی جادادن عوامل پیلارینگ یا اصلا تغییر نمی نماید و یا اینکه تغییر اندک نشان می دهد.
- ۲- این مطالعه نشان داد که جذب کادمیوم از محلول های آبی متاثر از نوع جاذب (رس های پیلارد شده و یا چالکوژنیدها)، pH، اندازه ذرات و نیز حضور یا عدم حضور تعدادی از عناصر همچون Ca و Si می باشد. اما به طور کلی جذب کادمیوم در رس های پیلارد شده بیشتر از جانشینی کادمیوم در چالکوژنیدها می باشد.
- ۳- این مطالعه نشان داد که رس های پیلارد شده به اضافه گل های قرمز حاوی عناصر Al, Fe و Ti می توانند به عنوان جاذب جدید کادمیوم در محیط های آلوده به این عنصر محسوب شوند.

- Brown C.M., Ginter M.C., Johnsson S., Tilford S.G., 1988, JOSA B5, 2125 .
- D'Souza L., P. Devi, D. Shridhar M.P. C.G. Naik, Use of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Study Cadmium-Induced Changes in *Padina Tetrastomatica* (Hauck), *Analytical Chemistry Insights* 2008:3 135-143.
- Saha, U. K., Taniguchi, S. and Sakurai, K. (2002) "Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and droxyaluminosilicate- montmorillonite complexes" , *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 117–128.