الجمهورية العربية السورية
هيئة الطاقة الذرية

هـ ط ذ س- و / ت ن ب ع ٤٥٢
كانون الثاني ٢٠١٠

تقرير نهائي عن بحث علمي
قسم الوقاية والأمان

إزالة نظائر الراديوم من المياه المرافقة للنفط باستعمال البنتونايت

الدكتور محمّد سعيد المصري
الدكتورة لينا العطّار
الكيميائي يوسف بدير
الكيميائي عمر الشيّاح

هـ ط ذ س- و / ت ن ب ع ٤٥٢

إزالة نظائر الراديوم من المياه المرافقة للنفط باستعمال البنتونايت

الدكتور محمّد سعيد المصري، الدكتورة لينـا العطّـار، يوسـف بـدير وعمر الشيّاح*
قسم الوقايـة والأمـان، هيئـة الطـاقة الذريـة السـورية، دمشـق، ص.ب. ٦٠٩١
*قسم الكيمياء، هيئـة الطـاقة الذريـة السـورية، دمشـق، ص.ب. ٦٠٩١

مستخلص

نظراً للأهمية البيئية جرى التحقق من إمتصاص الراديوم على فلز البنتونايت الطبيعي الذي حُصِلَ عليه من مدينة حلب في سورية، باستعمال طريقة الدفعات. وقدعُبر عن النتائج بدلالة معاملات التوزع. وبهدف تحسين إنتقائية البنتونايت لامتصاص الراديوم فقد حُضرت الأشكال الأيونية المختلفة للبنتونايت. جرى التحقق من التغير الحاصل للبنى البلورية في الأوساط الحمضية، ومن تشكّل طور جديد مثل ($BaCO_3$) للمشتق الباريومي، وللأشكال الأيونية الأخرى باستعمال تقانة إنعراج الأشعة السينية XRD. أبدى المشتق الصوديومي للبنتونايت القدرة الأكبر على إمتصاص الراديوم. هذا وجرى التحري عن ماهية آلية امتصاص الراديوم على الأشكال الأيونية للبنتونايت باستعمال محاليل الراديوم الموافقة. بيّنت النتائج أن الإمتزاز على سطح المبادل أو التبادل الأيوني السطحي هما الآليتان المسيطرتان. وقد لوحظ سلوك إمتصاصي مختلف في حالة المشتق الباريومي تجلى في إحتمال حدوث ترسيب مشترك للراديوم مع كربونات الباريوم. استُنتج السلوك التنافسي للمكونات الماكروية، المحتمل وجودها في محاليل النفايات، باستعمال محاليل ملحية موافقة ذات تركيز مختلف. وتبيّن أن أيون الصوديوم الأيون الأقل تثبيطاً. كما دُرس امتصاص الراديوم من عينات المياه المنتجة المرافقه لإنتاج النفط، التي جُمعت من حقول شركة دير الزور للنفط (DEZPC)، على البنتونايت الطبيعي وأشكاله الأيونية الأكثر إنتقائية (الشكلان الصوديومي والباريومي). وتبيّن أن لدرجة حموضة (pHs) عينات المياه تأثير واضح نسبةً لباقي المتغيرات الأخرى.

الكلمات المفتاحية: البنتونايت، المونتموريونايت، الراديوم، الإمتصاص، التبادل الأيوني، المياه المنتجة المرافقة، معالجة النفايات.

Removal of Radium Isotopes from Oil Co-produced Water Using Bentonite

M. S. Al Masri, L. Al Attar, Y. Budeir, O. Al Chayah[†]

Department of Protection and Safety, Atomic Energy Commission of Syria, Damascus, P.O. Box 6091, Syria
[†]Department of Chemistry, Atomic Energy Commission of Syria, Damascus, P.O. Box 6091, Syria

Abstract

In view of environmental concern, sorption of radium on natural bentonite mineral (Aleppo, Syria) was investigated using batch-type method. Data were expressed in terms of distribution coefficients. An attempt to increase the selectivity of bentonite for radium was made by preparing M-derivatives. Loss of mineral crystallinity in acidic media and the formation of new phase, such as $BaCO_3$, in Ba-derivative were imposed by XRD characterisations. Of the cationic forms, Na-bentonite had shown the highest affinity. Mechanisms of radium uptake were pictured using M-derivatives and simulated radium solutions. The obtained results indicated that surface sorption/surface ion exchange were the predominated processes. The distinct sorption behaviour observed with Ba-form was, possibly, a reflection of radium co-precipitation with barium carbonate. The competing order of macro component, likely present in waste streams, was drawn by studying different concentrations of the corresponding salt media. As an outcome, sodium was the weakest inhibitor. The performance of natural bentonite and the most selective forms, i.e. Ba- and Na-derivatives, to sorb radium from actual oil co-produced waters, collected form Der Ezzor Petroleum Company (DEZPC), was studied. This mirrored the influential effect of waters–pH over other comparable parameters.

Keywords: Syrian Bentonite, montmorillonite, radium, sorption, ion exchange, oil co-produced water, waste treatment.

المحتويات

١. المقدمة

إزداد الاهتمام في العقدين الماضين بشكل سريع للتخلّص من النظائر المُشعّة في النفايات الناتجة عن مختلف الصناعات كجزء من إدارة النفايات وإدارة حماية البيئة. إحتلت منذ مطلع الثمانينيات، المبادلات الأيونية البلورية اللاعضوية دوراً هاماً في عمليات استخلاص النظائر المُشعّة وذلك مقارنةً بالزيوليتات الطبيعية، وبخاصة تلك المبادلات التي تتمتع ببُنى صلبة ومفتوحة، حيث تملك ثباتية حرارية وكيميائية لإشعاعيّة عالية إضافة لإنتقائيتها المميزة لعناصر معينة. فأصبح بالإمكان إزالة النظائر المشعة إنتقائياً قبل طرح النفايات إلى البيئة. فمثلاً، يستعمل في هذه الأيام بشكل كبير غضار kaolinite aluminium silicate كمادة مبادلة للسيزيوم-137 والسترونشيوم-90 [Madic, 1994]. أظهرت المبادلات الطبقية، بخاصةً البرنسايت (أكسيد المنغنيز المستوي)، إلفة مميزة لإزالة النكليدات المشعة التالية: اليورانيوم-238 والسيزيوم-137 والأمريشيوم-241 والبلوتونيوم-236 [Al Attar, 2009, 2007, 2003(a), 2003(b), 2002] وقد اقترحت أربع طرئق للتخلص النهائي من المبادلات الحاملة للنظائر المُشعّة، وهي:

١. طرح النظائر المُشعّة من المبادلات لكي يجري تحويلها إلى شكل صلب.
٢. التخلص من المبادلات الحاملة للنظائر المُشعّة بتجميعها في حاويات من الفولاذ المقاوم للصدأ محكمة الإغلاق.
٣. شوي المبادلات الحاملة للنظائر المُشعّة وتزجيجها في خليطة الزجاج.
٤. إضافة المبادلات الحاملة للنظائر المُشعّة إلى خلائط لاعضوية (الإسمنت مثلاً).

إنّ الإسلوب الأول غير مُجدي عملياً وذلك لكون المبادل عالي الإنتقائيّة. إعتمدت فلندا على تطبيق الطريق الثاني (تجميع المبادلات الحاملة للنظائر المُشعّة في حاويات من الفولاذ المقاوم للصدأ محكمة الإغلاق)، حيث استعمل الـCs-treat® لإزالة السيزيوم المُشع من بخار مركّز ذي تركيز ملحي مرتفع (0.3 M KNO_3, 3 M KNO_3) بتطبيق طريقة الأعمدة، ثم وُضع المبادل الحامل للسيزيوم في أعمدة فولاذ مقاوم للصدأ والتي بدورها وُضعت في حاويات من الإسمنت للتخلص النهائي. تعمل فرنسا على شي المبادلات الحاملة للنظائر المُشعّة وتزجيجها، بشرط ألا ينطلق عن عملية شي المبادل أي غاز سام وأن يكون مزيج الأكاسيد الناتج عن عملية الشواء قابل للمزج في خليطة الزجاج بكميّات جيدة [Tusa, 1994]. هذا وتعد عمليات التخلص من النفايات المُشعّة في مطامر إسمنتية من الطرائق المعاصرة، وكذلك المطامر الجيولوجية العميقة التي تتطلب وجود حواجز متعاقبة ومواد مُبَطِّنة [Feng, 1995] والتي عادةً يُفضّل فيها استعمال التربة والغضار، وهنا تكمن أهميّة معرفة مقدار وآلية هجرة النظائر المُشعّة عبر جدران المطمر لدى تماسه مع المياه الجوفيه.

٢. هدف البحث

يهدف العمل إلى التحري عن الشروط العملية المُثلى لإزالة النكليدات المُشعّة الطبيعيّة (وبخاصة نظائر الراديوم) الموجودة في المياه المرافقة للنفط بتركيز مرتفع باستعمال البنتونايت السوري لتوفره طبيعياً بكميات كبيرة بالإضافة لخصائصه المميزة. أُجريت دراسة السلوك الإمتصاصي للراديوم-226 على البنتونايت بطريقة الدفعات تبعاً لمتغيرات مناسبة حُدّدت بدقة، كزمن التوازن ونسبة حجم السائل المُعالج إلى وزن المادة الماصة. حُضّرت الأشكال الكاتيونية للبنتونايت بهدف تحسين أدائه الإمتصاصي تجاه الراديوم. ودُرس التأثير التنافسي للمكونات الماكروية التالية: (Ba^{2+}،Ca^{2+}،K^{+}،Na^{+},H^{+}). ثم دُرس امتصاص الراديوم من عينات مياه مرافقة للنفط حقيقية على البنتونايت وشكليه الصوديومي والباريومي. عُبّر عن النتائج بدلالة معاملات التوزّع. وأعتُمد في مناقشة النتائج على بنية البنتونايت، وآلية إمتصاص الراديوم إضافةً إلى خصائص المياه المنتجة المرافقة للنفط.

٢. ١. البنتونايت مبادل أيوني

تُعد فلزات smectite من مكونات الترب وهي المكّون الرئيس لصخر البنتونايت، الذي يعتبر بدوره الفلز الأكثر أهمية كمادة عازلة ومالئة (مبطّنة) لحفر (مطامر) جمع النفايات [Lima, 1998]. يحتوي البنتونايت بشكل رئيس مادة المونتموريونايت التي تمتلك بنية 1:2 تنحصر فيها طبقة $(AlO_6)^{9-}$ ثمانية الوجوه بين طبقتي $(SiO_4)^{4-}$ رباعية الوجوه، تعمل الكاتيونات القابلة للتبادل المتساندة مع جزيئات الماء في منطقة الطبقة الداخلية على تحقيق التوازن الأيوني [Brindley, 1961, Viani, 2002]. يتمتع البنتونايت بصفات مُميَزة كالسعة التبادلية الكبيرة وتوفره وثباتيته الحرارية إضافة إلى انتفاخه [Hu, 2009]. إنعكست هذه الخصائص الفائقة للبنتونايت في دراسات كثيرة أُنجزت لإمتصاص الأكتنيدات مثل اليورانيوم والثوريوم ومنتجات الإنشطار والتنشيط والتآكل [Abou-Jamous, 1992; Murali, 2002;Said, 1999; Khan, 2003;Assemi,1994; Göktürk, 1995; El-Dessouky, 1999; Lee, 1997; Szántó, 1999; Kohličková, 1998; Olguín, 1996].

٢. ٢. منشأ ووجود الراديوم-226

تتراكم المواد المُشعّة الطبيعية الناتجة عن تفكك الثوريوم-232 واليورانيوم-238 وبخاصةً نظائر الراديوم في معدّات استخراج النفط وأنابيب النقل والضخ على شكل رواسب حرشفيّة أو وحل نتيجة للعمليات الفيزيائيّة والكيميائيّة المرافقة لصناعة النفط وإنتاج الغاز الطبيعي. يُعد الراديوم-226 (وليد اليورانيوم-238)، من وجهة نظر بيئية، النظير الأكثر أهمية نظراً لما يتصف به من سميّة وعمر النصف الطويل (١٦٢٠ سنة) وهو مُصدِر لأشعة ألفا وغاما. يُرافق عمليات استخراج النفط مياه تحتوي الراديوم-226 بتركيز مرتفع قد تصل إلى 100 بكرل/ل. وتعتمد مستويات النشاط الإشعاعي في المياه المنتجة على طبيعة التشكيلات الصخرية التي تختزن النفط وعلى المياه المالحة المرافقة [Al Masri, 2006; IAEA, 2004; Durrance, 1986; Jonkers, 1997; Swann, 2004]. وتُشكّل المياه المرافقة المشكلة الأكبر للنفايات المشعة الناتجة عن الصناعة النفطية، حيث يمكن أن يفوق حجمها في بعض الحالات كمية النفط المنتج.نفسه وتؤدي الإلقاءات غير المضبوطة لمثل هذه الأنواع من النفايات إلى حدوث تلوث بيئي وتعرّض إشعاعي لعموم الناس.

كانت المياه المنتجة المرافقة، بعد فصلها عن النفط الخام، تُرمى إلى البيئة المجاورة دون ضوابط ، على الرغم من توفّر طرائق مأمونة للتخلّص منها كإعادة حقنها في أحد آبار النفط المستنفذة. ثم جرى تجميع المياه المرافقة للنفط في بحيرات غير مُبطّنة، مما أدى إلى تبخرها بفعل الجفاف، فأصبحت هذه البحيرات ملوّثة إلى حدٍ كبير مع مرور الزمن. وقد أعتُمد إنشاء حُفر هندسية لحجز التربة الملوّثة بين مجموعتين من الحواجز، مؤلّفة من البنتونايت والصلصال والتربة النظيفة [Othman, 2004] خوفاً من انتقال الملوثات المُشعّة عبر عمود التربة الشاقولي إلى المياه الجوفيه بفعل الغسل بالأمطار الموسمية. وبما أنّ هذه الحفر الهندسية (المطامر) وكذلك المناطق الملوّثة تتعرض باستمرار للعوامل الجويّة المختلفة وبخاصةً الأمطار فقد أُجريت دراسة في الهيئة [Al Masri, 2002] للتحرّي عن انتقال الراديوم-226 (النظير الأكثر أهميّة في الصناعة النفطية) بالغسل من التربة الملوّثة وبيّنت أنه يمكن أن ينتقل الراديوم إلى أعماق قد تصل إلى مترين بفعل التعريّة.

٣. المواد والطرائق التجريبية

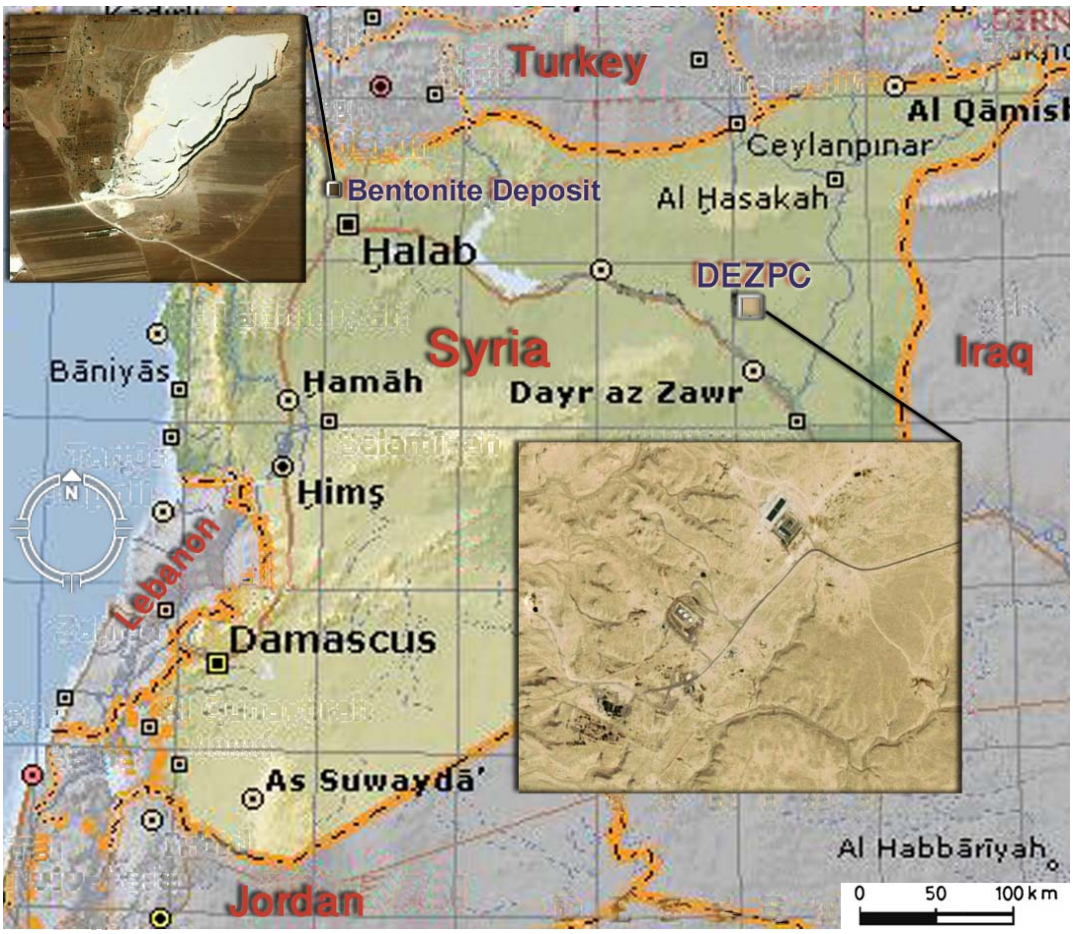
٣. ١. الكواشف المستعملة

حُصل على محلول الراديوم-٢٢٦ بنشاط ٥٠±1000 بكرل/مل في وسط ٠,١ مول من حمض الآزوت من شركة Amersham International،UK. كما جُمعت عينات المياه المنتجة المرافقة للنفط من شركة دير الزور للنفط في سورية. وكانت كافة الكواشف الكيميائية المستعملة عالية النقاوة تحليلياً (Analar).

٣. ٢. تحضير المبادل الأيوني ومشتقاته

جُمعت عينات البنتونايت الطبيعي من مقلع قريب من تل رفعت في مدينة حلب الواقعة على بعد 450 كم شمال سورية (خط عرض '36º21، وخط طول '37º2) (الشكلان ١ و٢). طُحنت عينات البنتونايت آلياً باستعمال مطحنة آغات، ونُخلت بوساطة مناخل طراز RETCH ثم جُففت في الهواء في درجة الحرارة العادية. أُستُعمل في هذه الدراسة البنتونايت بحجم حبيبي ٠,٢١٢ مم، ورُمّز البنتونايت الطبيعي في هذا العمل بـNB. حُضّرت المشتقات الكاتيونية للبنتونايت بتوازن غرامين من NB مع ٢٠٠ مل من المحلول الملحي للكاتيون الموافق (HNO_3, $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, $BaCl_2.2H_2O$) ذي التركيز ١ مول/ل في عبوة بولي كربونات سعة ٢٥٠ مل، وذلك بتدوير المزيج لمدة ١٢ ساعة على محرك ميكانيكي، كُررت العملية ثلاث مرات متعاقبة بإضافة محلول طازج في كل مرة. فُصل الطور الصلب وغُسل بالماء المقطر عدة مرات ثم جُفف في الدرجة 60 مئوية لمدة 24 ساعة. رُمّزت المواد الناتجة M-bentonites بالرمز (M– Bs) حيث تمثل M كُلٍ من الأيونات التالية: Ba^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, H^+.

الشكل (1): الحصول على البنتونايت الخام بالقرب من تل رفعت في محافظة حلب.



الشكل (2): الموقع الجغرافي لإعتيان كل من البنتونايت الخام والمياه المرافقة للنفط.

٣. ٣. التوصيف البنيوي للبنتونايت

جرى التحليل الكيميائي العنصري للبنتونايت ومشتقاته الكاتيونية باستعمال مطيافية الإمتصاص الذري (Analytik Jena-AG-Vario 6). طُبّقت إجراءات ضبط الجودة باستعمال العينات المرجعية Soil-7 و-BCR 144 التي حُصل عليها من الوكالة الدولية للطاقة الذرية، إضافةً إلى عينات مراقبة حُضرت محلياً.

عُيّن التركيب البنيوي للبنتونايت ومشتقاته الكاتيونية بتقانة إنعراج الأشعة السينية (XRD) ذات النموذج STADI-P باستعمال إشعاع $Cu\text{-}K_\alpha$ غير مرشح عند λ=1.54060 Å مُولّد في إنبوب بتيار 30 mA وفرق كمون 50 kV. سُجّلت الطيوف في درجة حرارة المخبر لقيم 2θ مابين 3 و50 درجة، بخطوة 0.01° وزمن 10 ثانية/خطوة.

حُدّدت رطوبة المواد المبادلة المدروسة، بعد أن جرت موازنتها لمدّة أسبوع في مجفف في جو مشبع من ملح كلور الصوديوم ، باستعمال تقانة التحليل الحراري الوزني (TGA) ذي النموذج Mettler-Toledo, TA50، في مجال درجة الحرارة 298–973 كلفن وبسرعة تسخين قدرها 10 كلفن/دقيقة وجو من الآزوت. عُبّر عن النتائج بالتفاضل الأول (DTG)، حيث يُمّكن التفاضل الأول من مراقبة ثباتيّة المادة حرارياً وتفككها ونزع الماء والهيدروكسيل، إضافةً إلى سهولة تحديد درجة الحرارة الموافقة للفقدان الأعظمي للوزن.

٣. ٤. تجارب التبادل الكاتيوني

نظراً لأن نسبة حجم المحلول إلى وزن مادة المبادل *(V/M)* تُشكّل العامل المؤثر في معامل الإنتقائية *(K_d)* للمبادل تجاه نكليدات مشعة محددة، فقد كان من الهام تحديد الحجم الأعظمي الممكن معالجته بالبنتونايت. لذا دُرس تأثير معامل الدفعة، في درجة حرارة المخبر بإجراء مجموعة من التجارب ضمن المجال 50-800 مل/غ، وذلك بعد القيام بدراسات أولية حُدّد خلالها التوازن بين الطورين صلب وسائل. ولوحظ أن زمن ساعتين كافٍ لتحقيق التوازن بين هذين الطورين.

مكّنت دراسة السلوك الإمتصاصي للراديوم-226 من المحاليل المائية الموافقة على البنتونايت الطبيعي وأشكاله الكاتيونية تصوّر الآلية المحتملة لإمتصاص الراديوم بالإعتماد على التغيرات البنيوية للمواد، في شروط درجة الحرارة العادية وزمن توازن ساعتين ومعامل دفعة مُحدّد.

دُرس تأثير الأيونات الماكروية Ba^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}, Na^{+}, H^{+} بدراسة توازن البنتونايت الطبيعي مع حمض الآزوت بتراكيز مختلفة، بينما دُرست الأشكال الكاتيونية للبنتونايت مع تراكيز مختلفة من المحاليل الملحية الموافقة. كانت التراكيز المستعملة في كلا الحالتين (1, 0.5, 0.1, 0.05) مول/ل.

أُجريت التجارب بوضع وزن محدد من المادة الصلبة مع حجم كاف من المحلول الموسوم بالراديوم-226 في إنبوب تثفيل (بولي بروبلين CELLSTAR) سعة 15 مل، جرى تحقيق التوازن بين الطورين بتدوير الأنابيب على محرك ميكانيكي في درجة حرارة الغرفة حتى زمن التوازن المحدد مسبقاً. ثُقّل السائل لمدة 10 دقائق (باستعمال مثفلة Hettich Universal–3100 بسرعة تثفيل 4000 دورة/دقيقة)، ثم رُشّح السائل عبر فلتر 0.20 µm (Sartorius Minisart RC/SRP). قيست درجة حموضة الرشاحة (باستعمال جهاز نموذج Sartorius,PB-11 مزود بإلكترود Ag/AgCl). وحُدّد النشاط الإشعاعي للراديوم-226 في الرشاحة بمطيافية غاما عند الطاقة 186.2 kev، باستعمال كاشف HPGe معاير على الشكل الهندسي للعبوة. كما قيست سرعة تعداد عينة الشاهد وعينة المرجع في كل مرة.

عُبّر عن النتائج باستعمال معامل توزع الدفعة (K_d)، حيث تعتمد تنقية محاليل النفايات المشعة المبادلات اللاعضوية على الأعمدة. يُعد معامل توزع الدفعة لنظير ما مقداراً مفيداً إذ يُمثّل السعة العظمى لعملية يمكن الحصول عليها في طريقة الأعمدة نسبةً لحجم المحلول (V) (مقدراً باليتر، أو المليليتر) الممكن معالجته بوزن معين من المبادل الأيوني (M) (مقدراً بالكيلوغرام أو الغرام) [Harjula, 1992]. يمكن في الشروط المُثلى حساب معامل التوزع إعتماداً على المعادلة التالية:

$$K_d = \frac{(A_i - A_t)}{A_t} \cdot \frac{V}{M} = \frac{Concentration\ of\ ion\ on\ exchanger}{Concentration\ of\ ion\ in\ solution} \qquad (1)$$

حيث تُمثل A_i وَ A_t النشاط الأولي والتوازني للنظير المشع في المحلول على الترتيب. إن معاملات التوزع المُسجّلة في هذه الدراسة هي وسطي نتائج تجربتين منفصلتين، مع الأخذ بعين الإعتبار الوزن المميه للمبادل.

٣. ٥. إعتيان المياه المرافقة للنفط وتحاليلها الكيميائية والإشعاعية

جُمعت عينات المياه المرافقة للنفط في الفترة الواقعة مابين نيسان وتشرين الأول لعام 2008 من رؤوس خمسة آبار رئيسة في حقول شركة دير الزور للنفط في سورية (خط عرض '35º36، وخط طول '40º04) (الشكل ٢) الواقعة على بعد 500 كم شمال شرق مدينة دمشق. كان حجم كل عينةحوالي 2.5 ل. احتوت العينات من رأس البئر على مزيج من المياه والنفط، وقد أُضيف لها نقاط من مزيل المستحلب (demulsefair) (شركة Baker Huges) لفصل النفط عن المياه بعد ساعة تقريبا حيث كانت درجة الحرارة عند الإعتيان 80 درجة مئوية. نتج عن ترشيح العينة ليتر من المياه وذلك تبعاً لنسبة ماء:نفط (water cut) للبئر الموافق. قيست درجة حموضة العينات، ثم نُقلت إلى المخبر لإجراء التحاليل الكيميائية والإشعاعية.

كان من الضروري تعيين محتوى الأملاح الكلية المنحلة (TDS) وتركيز الكاتيونات (Na^{+}, K^{+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}) وكذلك كمية الكربون العضوي الكُلي (TOC) في عينات المياه المرافقة إذ أنه من المعروف أن المياه المرافقة للنفط تحتوي على هيدروكربونات منحلّة (مثل المركبات العطرية أحادية الحلقة، وبعض مركبات النفط الأخرى المشتتة)، كما يمكن أن يكون تركيز الجسيمات المنحلة مثل Cl^{-} وNa^{+} مرتفع جداً إذا ترافقت المياه مع ملوحة البئر، إضافةً إلى ذلك يمكن أن تحتوي المياه المرافقة للنفط على مركبات كيميائية عضوية ناتجة عن إضافة المواد المُضادة لتشكّل الرواسب الحرشفية على أنابيب استخراج النفط والمواد المُضادة للصدأ من قبل المستثمر [Jonkers, 1997; Swann, 2004; API, 1992; IAEA, 2004]. حُدّد محتوى الأملاح الكلية المنحلة بالطريقة الوزنية، بينما أُجري التحليل العنصري للكاتيونات المعدنية باستعمال تقانة مطيافية الإمتصاص الذري والعينتين المرجعيتين SL-1 وَ SL-2. أما تركيز الكربون العضوي الكلي فقيس باستعمال

جهاز الـTOC SHIMADZU-5000A بالإعتماد على تحويل الكربون في المركبات العضوية إلى غاز CO_2 (تمرير العينة على مُحفّز أكسدة-اللاتنيوم المُحمّل على الألومينا-في الدرجة 680 درجة مئوية) والذي تُقاس شدته بعد التبريد والتجفيف (بمزيل رطوبة) في مُحِل غازي بامتصاصه الأشعة تحت الحمراء.

قِيسَ النشاط الإشعاعي للراديوم-226 في عينات المياه المرافقة بمطيافية غاما، حيث وُضع حجم 1 ل من كل عينة في عبوة قياس عيارية محكمة الإغلاق (Marrinelli) وعُدّت عند الطاقة 186.2 keV لمدة زمنية كافية (بخطأ نسبي ١-٥ %) باستعمال كاشف غاما (HPGe نموذج P-Type, EURIS)، ذو كفاءة نسبية 80% ودقة فصل 1.85 keV عند 1.33 MeV، ومزود بالنسخة الرابعة لبرنامج التحليل Interwinner software. أُهمِل التوازن بين الراديوم-226 ووليداته (نواتج تفككه) خلال كامل الدراسة وذلك لعدم وجود اليورانيوم-235 في عينات المياه المرافقة. عُين الحد الأدنى لكشف الراديوم-226 بقياس الخلفية الطبيعية لمدة 100,000 ثانية وكانت مساوية 2 بكرل/ل. أعتمدت إجراءات ضبط الجودة على عينة مرجعية RGU-1 (مزودة من الوكالة الدولية للطاقة الذرية) إضافة إلى عينات المراقبة المُحضّرة محلياً.

٣. ٦. معالجة المياه المرافقة للنفط

أُستُعمل البنتونايت الطبيعي (NB) ومشتقيه الصوديومي والباريومي لإمتصاص الراديوم من عينات المياه المرافقة للنفط، والتي رُشحت بوساطة فلتر 0.45 µm (نموذج Sartorius) للتخلص من أي أثر لمادة مزيل المستحلب (demulsifair) ، أو أي مواد صلبة معلّقة أخرى. أُضيفت كمية كافية من محلول مُقفّي أثر الراديوم-226 إلى عينة المياه المرافقة بحيث يمكن قياس النشاط المتبقي في العينة السائلة بعد معالجتها مع المبادل الصلب بخطأ نسبي مقبول. وكان التوازن مع المادة الصلبة والتثقيل والترشيح هي الخطوات المتعاقبة. ثم قيست درجة الحموضة لعينات المياه المرشحة وعُين المحتوى الكلي للأملاح والكربون العضوي الكلّي فيها وقيس النشاط الإشعاعي، كما جرى التحليل العنصري للكاتيونات المعدنية وذلك للتمكّن من استنتاج آلية الإمتصاص الجارية.

٤. النتائج والمناقشة

٤. ١. توصيف المواد

٤. ١. ١. التحليل الكيميائي للبنتونايت

تبين أنّ التركيب الكيميائي للبنتونايت الطبيعي (مُعبّراً عنه بالنسبة المئوية الوزنية للأكاسيد) كان ($58.0\ SiO_2$, $10.7\ Al_2O_3$, $6.2\ Fe_2O_3$, $0.07\ MnO$, $4.7\ CaO$, $7.6\ MgO$, $0.92\ K_2O$, $0.29\ Na_2O$).

وقد كانت هذه النتائج متطابقة إلى حد ما مع تلك المذكورة في دراسة سابقة [Abou-Jamous, 1992]. نتج عن تحضير المشتقات الكاتيونية للبنتونايت تغيراً في النسبة المئوية لأكسيد الكاتيون الموافق حيث أصبحت على الترتيب الآتي: 1.65 ,0.05 ,0.58 ,4.6 لكل من BaO, Na_2O, CaO, K_2O.

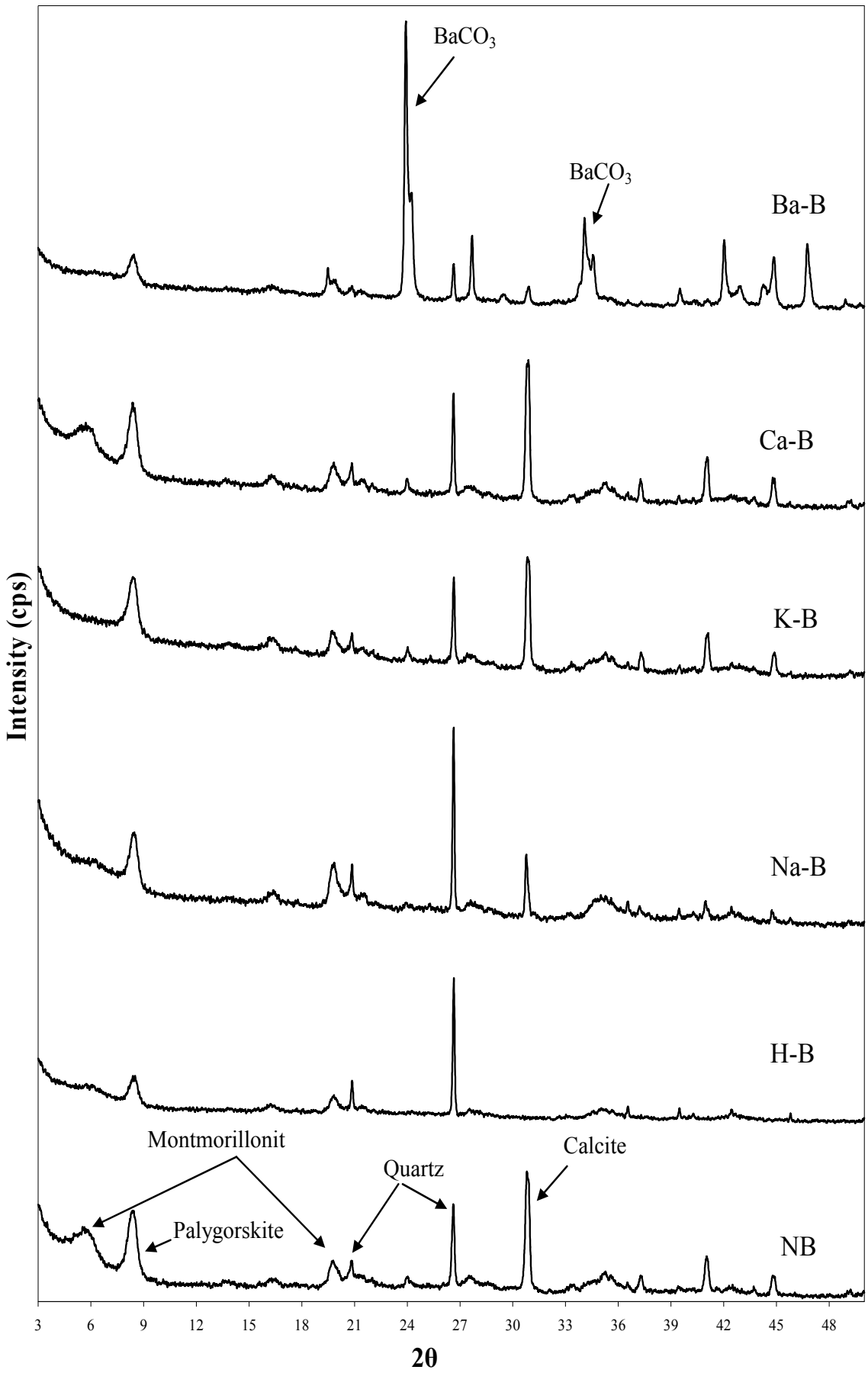
٤. ١. ٢. طيوف XRD للبنتونايت الطبيعي ومشتقاته الكاتيونية

يُبيّن المخطط البياني في الشكل-٣ منحنيات إنعراج الأشعة السينية للبنتونايت الطبيعي ومشتقاته الكاتيونية. حُددّت المكونات بالمقارنة مع بطاقات JCPDS بالطريقة الإعتيادية. تبيّن أنّ البنتونايت الطبيعي يحتوي على المونتموريونايت كمُكوّن رئيس تميّز بالقمة الأساسية (001) عند بعد قاعدي مساوٍ Å 15.15 حيث 2θ (5.89)، وقمته الثانية (80%) عند Å 19.7. حُددّت بعض الشوائب الأخرى والموجودة بكميات ضئيلة في بنية البنتونايت مثل palygorskite $[Mg_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2.8H_2O]$ والكوارتز والكالسيت وفق قمم شدّتها 100%عند 2θ تساوي 8.40، 26.64 وَ30.70 على الترتيب، لذا أمكن التُعبير عن المونتموريونايت الموجود بالصيغة التجريبية $(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$.

تُبيّن معطيات طيوف انعراج الأشعة السينية لمشتقات البنتونايت الكاتيونية تغيرات البنية الشبكية للغضار الممكن حدوثها لدى حشر الكاتيونات Ba^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, H^+. يلاحظ من الشكل-٣ بصورة خاصة تخريب بلوّري لبنية الشكل الهيدروجيني H-bentonite وذلك لإختفاء قمة المونتموريونايت عند 2θ مساوية 5.99، وكذلك قمة الكالسيت عند 30.9. يمكن أن يُعزى ذلك إلى تفكك بطيء لمكونات المادة في الشروط الحمضية، بما يتوافق مع نتائج سابقة [Said, 1999 Khan, 2003;]. إهتم [Khan, 2003] بدراسة امتصاص النظائر المُشعّة-طويلة عمر النصف (السيزيوم-134 والسترانشيوم-85 والكوبالت-60) على البنتونايت في درجات حموضة مختلفة. أما الثاني [Said, 1999] فركّز على تثبيت نظائر مُشعّة عديدة (السيزيوم-134 والسترانشيوم-90

والكوبالت-60 إضافةً إلى الأمريشيوم-144 والثوريوم-240 واليورانيوم-233) على البنتونايت بتابعية درجة حموضة الأيونات المعدنية.

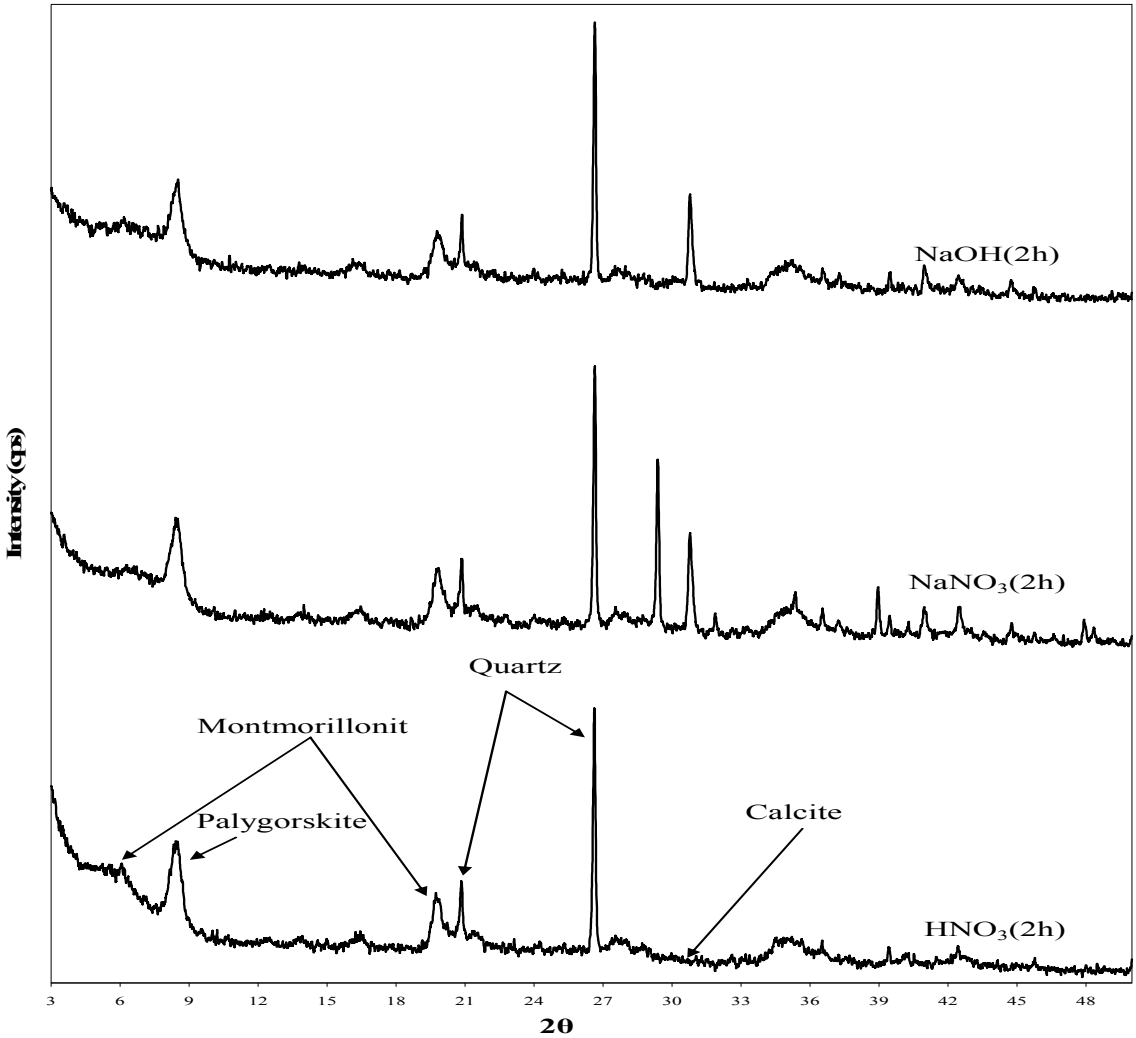
لم تُسجّل أيّة تغيرات بنيوية أساسيّة فيما يخص الشكل الصوديومي Na–B، بينما أعطى الشكل الكالسيومي Ca–B قمة 001 مُحددة جيداً ذات شدة أكبر (المونتموريونايت) مقارنة مع مثيلتها في طيف Na-B يعني ذلك أن عملية التبادل الأيوني كانت متجانسة، أو ربما يعود السبب لكون الكالسيوم أكثر بعثرةً للأشعة السينية ويتمتع بقدرة أكبر للدلالة على التغيرات البنيوية لشدّات القمم (peak intensities) في طيف المسحوق. لوحظ إضافةً لذلك اختفاء القمة عند 5.99 في طيف إنعراج الأشعة السينية للـK-bentonite. ولم يترافق تحضير الشكل الصوديومي أو الكالسيومي للبنتونايت مع أي إنزياح في قمة المونتموريونايت، لم تطرأ بالتالي أية زيادة على قيمة البعد القاعدي للطبقة الداخلية للبنتونايت جرّاء التبادل. وكان ذلك مُعاكساً لما حدث مع البرنسايت الطبقي البنية (أكسيد المنغنيز المستوي الذي تنفصل فيه طبقتي ثماني الوجوه $(MnO_2)^{8-}$ عن بعضها بعضاً بكاتيونات تبادليّة متساندة مع جزيئات الماء) حيث طرأت زيادة من 7.1 إلى 10 Å عند إدخال الكاتيونات ثنائية التكافؤ مثلNi^{2+}, Ca^{2+} Mg^{2+} إلى داخل البنية البنية [Al Attar, 2002].



الشكل (٣): منحنيات إنعراج الاشعة السينية للبنتونايت الطبيعي ومشتقاته الكاتيونية.

لوحظت تغيّرات إضافية في طيف عينة الباريوم حيث تشكّلت قمم تعود لكربونات الباريوم عند 2θ تساوي 23.9، 24.2 وَ27.7، ويتوافق ذلك مع دراسة Shahwan [2001] التي اهتمت بامتصاص الـCs^{+} والـBa^{2+} والـCo^{2+} كمقفيات أثر على البنتونايت باستعمال تقانتي الـToF-SIMS والـXRD. ويُعتقد أن تشكّل كربونات الباريوم يحدث كنتيجة لتبادل أيون Ba^{2+} مع أيون Ca^{2+} في بنية الكالسيت مُسبباً اختفاء القمة المميزة المذكورة عند 2θ مقدارها 30.9 وبُعد قاعدي 2.90 Å. يُؤكّد هذا الافتراض نتائج التحليل العنصري لمشتق البنتونايت الباريومي في هذه الدراسة والذي أعطى محتوى منخفض من CaO قُدّر بـ0.02%.

يُبين الشكل ٤ طيوف انعراج الأشعة السينية للبنتونايت المُعالج لمدّة ساعتين بحمض الآزوت ونترات وهيدروكسيد الصوديوم. وقد أجريت هذه المقارنة لمعرفة التغيّرات الطارئة على بنية البنتونايت الطبيعي لدى دراسة إمتصاص الراديوم-226 من الأوساط الملحية (الفقرة 4. 3. 3.). من الواضح أنّ لحمض الآزوت تأثير واضح في تخريب بنية البنتونايت لغياب قمة المونتموريونايت والكالسيت حيث توافق هذا مع طيف تحضير المشتق الهيدروجيني H–B (الشكل ٣) والذي كان زمن التماس فيه ثلاثة أيام. وقد أدى معالجة البنتونايت مع نترات الصوديوم لمدّة ساعتين إلى نشوء قمة عند 2θ مساوية 29.8، ولم يُلاحظ هذا في طيف Na–B (الشكل ٣). بينما حافظ البنتونايت المعالج مع هيدروكسيد الصوديوم على بنية المونتموريونايت الأساسية.



الشكل (٤): منحنيات XRD للبنتونايت المعالج لمدّة ساعتين بحمض الآزوت ونترات وهيدروكسيد الصوديوم

٤. ١. ٣. التحليل الحراري الوزني TG للبنتونايت الطبيعي ومشتقاته الكاتيونية

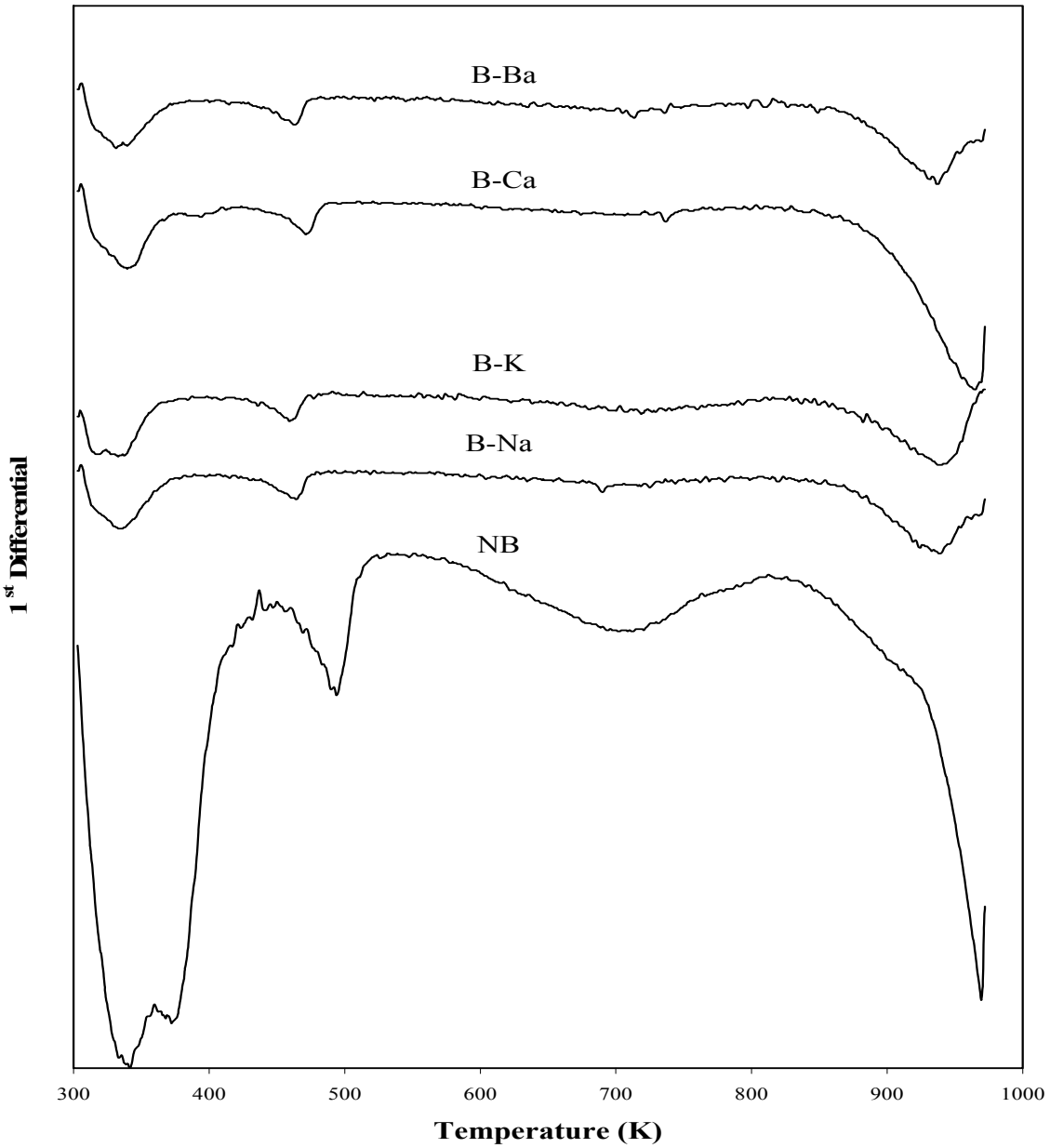
يُبين (الشكل ٥) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTG لـ NB ومشتقاته M–Bs. لُخصت قيم النسب المئوية لفقدان الوزن المرافق لكل قمة، وكذلك درجة الحرارة العظمى وفقدان الوزن الكلي في الجدول 1. كانت منحنيات DTG لمشتقات البنتونايت الكاتيونية إلى حدٍ ما قابلة للمقارنة مع تلك العائدة للبنتونايت الخام (الطبيعي). وكانت التغيرات الطفيفة في درجة الحرارة العظمى وفي النسبة المئوية لفقدان الوزن المرافق ناتجةً عن التغيرات في طاقة إماهة الكاتيونات المدروسة. يتضح بإمعان النظر في المنحني الحراري للـ NB

(الشكل 5) وجود قمتين ماصتين للحرارة بين 303 وَ555 درجة كلفن، هذا وترافقت درجة الحرارة العظمى عند 343 وَ377 وَ496 كلفن مع نسب مئوية لفقدان الوزن تساوي 11.0 وَ1.6 وَ3.6 على الترتيب. من المحتمل أن يعود ذلك إلى نزع جزيئات الماء مابين الحبيبات ونزع الماء الممتص والماء الواقع في الطبقات الداخلية. وذلك توافقاً مع ماسَجّله Önal وزملاؤه [Önal, 2007] عند دراسة السلوك الحراري للبنتونايت الطبيعي بشكل مُفصّل، فقد سخن البنتونايت الطبيعي لدرجات حرارة مختلفة (٢٥ و١٠٥ و١٥٠ درجة مئوية) لمدّة ٤٨ ساعة ورسم طيف التحليل الوزني والتفاضلي الأول للعينات في المجال ٢٥-١٠٠٠ درجة مئوية. فلوحظ انخفاض النسبة المئوية لوزن العينات المسخنة للدرجة ٢٥ و١٠٥ مئوية من ٥,٣ إلى ١,٥% للقمة الثنائيّة الأولى (في مجال درجة الحرارة ٢٥-٢٠٠ درجة مئوية) على الترتيب. وعُزي الفرق (٥,٣-١,٥=٣,٨%) إلى الرطوبة في البنتونايت الطبيعي، والتي يمكن إزالتها بالتسخين حتى الدرجة ١٠٥ مئوية. كانت في هذه الدراسة النسب المئوية لفقدان الوزن في مجال درجة الحرارة 303-417 درجة كلفن لمشتقات البنتونايت الكاتيونية أقل مما هي عليه للبنتونايت الطبيعي، يعود ذلك إلى تسخين المشتقات الكاتيونية إلى الدرجة 60 مئوية عند تحضيرها.

الجدول(١): النسبة المئوية لفقد الوزن للبنتونايت الطبيعي ومشتقاته الكاتيونية ودرجة الحرارة العظمى ومجال درجة الحرارة لفقدان الوزن.

Temp. peak (K)	Temp. range (K)	% Mass Loss				
		N–B	Na–B	K–B	Ca–B	Ba–B
336	303–417	11.0±1.5	4.1±1.2	3.4±0.9	5.5±1.5	4.3±0.7
465	417–555	1.6±0.1	1.8±0.2	1.5±0.1	2.2±0.4	2.1±0.1
691	555–817	3.6±0.2	4.9±1.0	4.1±1.0	6.2±1.2	4.9±0.5
940	817–972	3.6±0.7	6.8±0.7	9.4±4.2	10.0±5.1	8.4±6.0
Overall	303–972	19.9±1.5	17.7±1.7	19.0±1.5	23.8±2.8	19.9±5.0

أما القمم الماصة للحرارة فوق درجة 555 كلفن فيمكن أن تُعزى إلى نزع الهيدروكسيل عند درجة الحرارة العظمى 951 كلفن للبنتونايت الطبيعي، وقد ترافق ذلك مع فقدان وزن يقدر بـ3.6%. كما حدث انزياح للقمة الأخيرة في كل المشتقات الكاتيونية وذلك نتيجة لإدخال الأيون المعدني الموافق إلى بنية البنتونايت، مما أدّى إلى تشكّل قمة كاملة للأشكال الكاتيونية، بإستثناء المشتق الكالسيومي. تراوحت النسبة المئويّة لفقدان الوزن في المجال 817-972 درجة كلفن للمشتقات الكاتيونية بين 6.8 وَ10.0. وكانت النسبة المئويّة لفقدان الوزن الكلي للبنتونايت الطبيعي 19.9% متوافقاً مع ما سُجّل سابقاً [Abou-Jamous, 1992]. يستنتج من ذلك عدم تخريب بنية البنتونايت وعدم تشكّل أطوار جديدة لدى تسخينها إلى درجة 972 كلفن.



الشكل (5): التحليل الحراري الوزني للبنتونايت الطبيعي ومشتقاته الكاتيونية ضمن مجال درجة الحرارة ٢٥-٧٠٠ درجة مئوية في جو من النتروجين.

٤. ٢. توصيف عينات المياه المنتجة المرافقة للنفط

جُمعت عينات المياه المنتجة المرافقة للنفط من خمسة آبار رئيسة في حقول شركة دير الزور للنفط كما شُرح سابقاً. يحتوي الجدول 2 هوية الحقول والآبار التي جرى الإعتيان منها، إضافةً إلى وسطي قيم درجة الحموضة والمحتوى الكلي للأملاح المنحلة والكربون الكُلّي ونشاط الراديوم-226 وكذلك تركيز الأيونات المعدنية ذات الأهمية. تعكس التغيرات في التكوين الجيولوجي للتشكيلات الصخرية التي تختزن النفط الإختلافات في قيم درجة الحموضة ومحتوى الأملاح الكلية المنحلة وتركيز الأيونات المعدنية (Ca^{2+}،Mg^{2+}،Sr^{2+}،K^{+}،Na^{+}) إضافةً إلى اختلاف نشاط الراديوم-226 عن القيم الموافقة لآبار دُرست من قبل آخرين [IAEA, 2004,Al Masri, 2006].

الجدول (٢): نتائج التحاليل الكيميائية والإشعاعية لعينات المياه المنتجة المرافقة للنفط، قبل المعالجة بالبنتونايت

Field ID	pH	TOC ($mg\ L^{-1}$)	TDS ($g\ L^{-1}$)	^{226}Ra ($Bq.L^{-1}$)	Sr^{2+} ($g\ L^{-1}$)	Mg^{2+} ($g\ L^{-1}$)	Na^{+} ($g\ L^{-1}$)	K^{+} ($g\ L^{-1}$)	Ca^{2+} ($g\ L^{-1}$)
Jafra-101(3)	4.9±0.4	1445±56	179±5	74±22	0.54±0.05	1.65±0.10	43.81±5.70	0.42±0.02	10.31±0.86
Qahar-101(2)	7.3±0.2	518±24	69±1	16±2	0.14±0.01	0.79±0.05	14.07±1.83	0.86±0.05	4.83±0.40
Marad-101(2)	4.2±1.0	1849±75	264±6	110±13	0.47±0.04	3.28±0.20	53.37±6.94	0.16±0.01	18.50±1.54

Attala-106(2)	4.1±0.2	1777±78	290±7	55±1	0.46±0.04	2.51±0.15	66.79±8.68	0.21±0.01	19.68±1.63
Tabeh-108(2)	5.2±0.2	1435±63	183±1	125±5	0.55±0.05	1.79±0.11	43.01±5.60	0.42±0.03	11.36±0.94

* يُعبّر الرقم بين قوسين عن عدد العينات المجّمعة

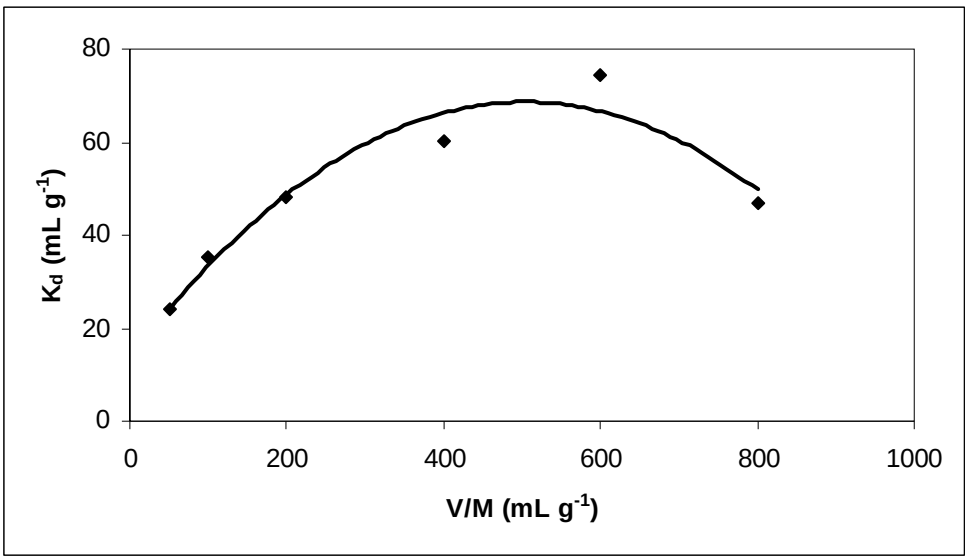
تُعبّر النتائج المدرجة عن الوسطي مع إنحراف معياري مقداره واحد

وُجد أقل تركيز للمعادن (بإستثناء البوتاسيوم) في عينات مياه حقل القهّار، مترافقاً مع أخفض محتوى للأملاح الكلية المنحلة 1±69 غ/ل. بينما كان التركيز مرتفع بشكل واضح في حقل المرّاد مع محتوى TDS يساوي 6±264 غ/ل. بضم ماسبق إلى نتائج درجة الحموضة الموافقة التي كانت 7.3 للقهّار وَ3.5 للمرّاد يُستنتج أن الكاتيونات كانت على الأغلب على شكل أملاح كلوريدات أو نترات أو في الشكلين معاً. كان وسطي قيم النشاط للراديوم-226 في حقل القهّار 2±16 بكرل/ل ومحتوى الكربون العضوي الكُلّي 24±512 مغ/ل. وفي حقل المرّاد كان نشاط الراديوم 13±110 بكرل/ل مع TOC يُقدّر بـ75±1849 مغ/ل. وقد ذُكِرَ سابقاً (الفقرة 5.3.) أن الراديوم-226 يوجد بوفرة أكثر في عينات المياه المرافقة للنفط الأكثر ملوحةً وغنىً بالمحتوى الكلوري، وأن المياه المرافقة للنفط تحتوي على هيدروكربونات منحلّة (مثل المركبات العطرية أحادية الحلقة، وبعض مركبات النفط المشتتة) ومركبات كيميائية عضوية ناتجة عن إضافة المواد المُضادة لتشكّل الرواسب الحرشفية على أنابيب استخراج النفط والمواد المُضادة للصدأ من قبل المستثمر، مما توافق مع هذه الدراسة حيث كان نشاط الراديوم المرتفع مترافقاً مع محتوى أملاح ومحتوى كربون عضوي مرتفع. وبشكل معاكس، فقد وُجِّد أن متوسط نشاط الراديوم-226 في حقل عطاالله كان مساوياً 1±55 بكرل/ل، وكان وسطي محتواه من الأملاح الكلية المنحلة مرتفعاً 7±290 غ/ل مع TOC يُقدّر بـ78±1777 مغ/ل. من المتوقع أن الكبريتات كانت على الأغلب هي السائدة في هذه العينة مما أدى إلى ترسيب الراديوم. عكست القيمة المرتفعة للإنحراف المعياري لوسطي نشاط الراديوم-226 في عينة حقل الجفرا-١٠١ اختلاف تركيز الراديوم في المياه المجمّعة من ذلك البئر خلال فترة الدراسة. يمكن أن يُنسب ذلك إلى حجم وخصائص المياه التي تُحقن لدفع النفط، كما هو موضّح في دراسة سابقة [Al Masri, 2006] عنيت بتفصيل التغيرات المكانية والشهرية لنظائر الراديوم في المياه المرافقة للنفط في حقول النفط السورية.

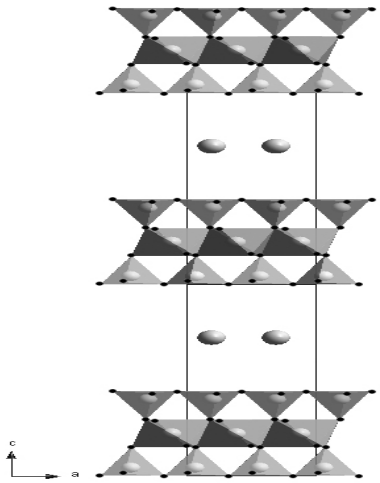
٤. ٣.تجارب إمتصاص الراديوم-226 على البنتونايت

٤. ٣. ١. تأثير معامل الدفعة

دُرس تأثير تركيز المادة المازّة على إمتصاصية الراديوم-226 من المحاليل المائية على البنتونايت الطبيعي وبتغيير نسبة الحجم إلى الوزن (معامل الدفعة) وذلك ضمن مجال 50–800 مل/غ مع الحفاظ على زمن التوازن لمدة ساعتين. تُبين النتائج في الشكل ٦ بوضوح أن إلفة البنتونايت للراديوم-226 إزدادت طردياً بزيادة معامل الدفعة، ووصلت إلى قيمة عظمى عند *V/M* مساوية 500 مل/غ حيث بلغ معامل التوزع K_d القيمة 70 مل/غ، بدأت الإلفة بالتناقص بعد هذه القيمة. يمكن أن يكون الإمتصاص السطحي هو العملية الرئيسة للإزدياد السريع لإمتصاص الراديوم-226. إذ أن بنية البنتونايت تحتوي على طبقات سيلكا رباعية الوجوه وألومينا ثمانية الوجوه، ترتبط فيها ذرات السيليكون والألمينيوم بروابط أكسجينية. يعطي هذا الترتيب شحنة سطحية كلية سالبة، تساهم أيونات الصوديوم والكالسيوم فيها بالتعديل الكهربائي (الشكل ٧) [Viani, 2002، Said, 1999]. وبذلك يمكن الإفتراض بأن تثبيت الراديوم على سطح البنتونايت ناتج عن جذب الأيونات أو الجسيمات المميّهه الموجبة الشحنة نحو سطح الغضار ذي الشحنة السالبة.



الشكل (٦) : تغيرات معاملات التوزع بتغير معامل الدفعة (*V:M*)



الشكل **(7)** : بنية المونتموريونايت المكون الرئيس للبنتونايت [Viani, 2002]

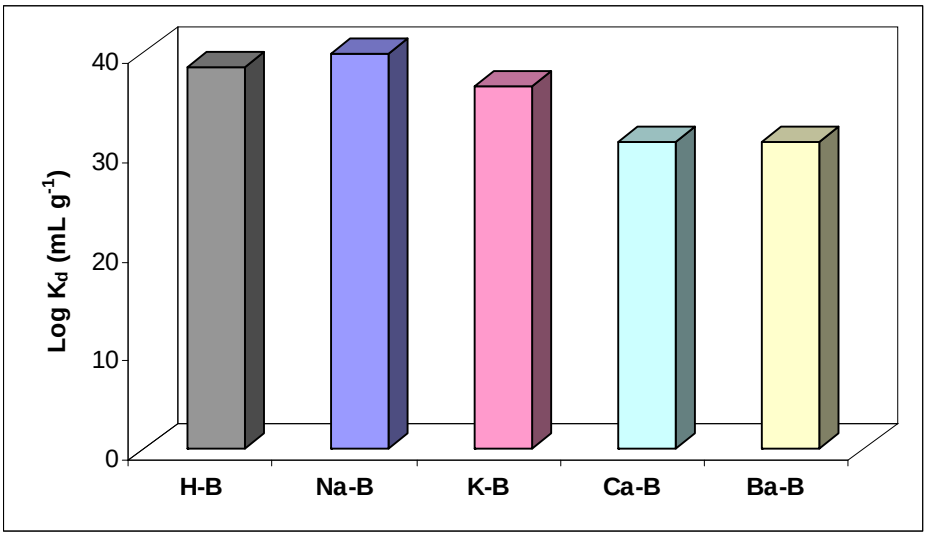
أما عند نسبة حجم إلى وزن (معامل دفعة) أكبر فمن الممكن حدوث عملية إنتزاز (desorption) نتيجة إشباع السطح، مما أدى إلى تناقص معامل التوزع المسجل. ويؤكّد ذلك أن الراديوم غير قادر على الإختراق عبر بنية المادة ليحل محل الأيونات القابلة للتبادل والمتوضّعة في الطبقة الداخلية. بناءً على ماسبق أختيرت النسبة *V/M* المساوية 400 مل/غ لإجراء باقي التجارب في هذه الدراسة. ومما تجدر الإشارة إليه أن نتائج هذا العمل كانت معاكسة لما وجده Murali وزملاؤه [2002] عند دراسة إمتصاص ^{137}Cs وَ $^{85,89}Sr$ من مياه آبار التنقيب باستعمال البنتونايت ضمن مجال معامل دفعة 6.6-60 مل/غ، إذ لاحظ الباحثون ترافق إنخفاض معامل التوزع مع زيادة نسبة الماء إلى البنتونايت، فوصلت قيم K_d العظمى إلى 2200 وَ75.5 مل/غ عند *V/M* 6.6 مل/غ لنظيري السيزيوم والسترونشيوم على الترتيب.

٤. ٣. ٢. إمتصاص الراديوم-226 على مشتقات البنتونايت الكاتيونية

قُورنت المشتقات الكاتيونية للبنتونايت لإمتصاص الراديوم-٢٢٦ من محاليل مائية ورُسمت النتائج بيانياً (الشكل 8). بشكل عام، أعطى النشاط الأولي المنخفض لمحلول الراديوم-٢٢٦ قيم منخفضة لمعامل التوزع في هذا العمل. وقد أبدى المشتق الصوديومي للبنتونايت، بشكل واضح، إلفة أفضل للراديوم-٢٢٦ وكان معامل التوزع 40.5 مل/غ، في حين لم تتجاوز قيمته 31 مل/غ في حالة المشتقين الباريومي والكالسيومي. يمكن أن يُعزى ذلك إلى التغيرات البنيوية للمواد المُحضّرة. لقد ذكرت دراسات استطلاعية [Viani, 2002]

أن البنتونايت والمونتموريونايت صُنّفا على أنهما نوعان غنيان بالكالسيوم والصوديوم، نسبةً إلى الكاتيونات القابلة للتبادل في الطبقة الداخلية وتدل معاملات التوزع في هذا العمل إلى أن الصوديوم هو الكاتيون القابل للتبادل.

أوضحت أبحاث عديدة [Lima, 1998;Said, 1999 ;Khan, 2003;Shahwan, 2001] ركزّت على السلوك الامتصاصي لنكليدات مشعة مختلفة على البنتونايت أن المونتموريونايت ،المكون الرئيس للبنتونايت، يمتز الكاتيونات على المواقع السطحية وكذلك على المواقع الواقعة داخل الطبقات. وبتعبير أخر، أقترح الباحث ثلاث آليات محتملة الحدوث والتي يمكن أن تفسر السلوك الامتصاصي المميز للبنتونايت. وهذه الآليات هي الامتصاص السطحي، و/أو التبادل الأيوني للأيونات المعدنية مع بعض الأيونات على سطح المادة الماصة، إضافةً إلى الامتصاص و/أو النفاذ عبر البنية البلورية للبنتونايت. وتعتبر الآليتين الأولى والثانية هما الآليتان الأكثر احتمالية لإمتصاص الراديوم في هذا العمل. في حين أن التبادل الأيوني في مواقع الطبقة الداخلية لبنية الغضار سوف يتطلب أن تتخلص الكاتيونات من قشرتها المميهة مما يُسهّل ارتباطها بمواقع الامتصاص. وقد تفوق طاقة الارتباط للأيونات بمواقع الطبقة الداخلية الطاقة اللازمة لعملية نزع الماء، وهذا بدوره يعني أن المواقع السطحية للبنتونايت هي المُفضّلة طاقياً.



الشكل (٨) : لوغاريتم معامل التوزع للراديوم-٢٢٦ على المشتقات الكاتيونية للبنتونايت.

تتمتع الكاتيونات أحادية التكافؤ بأنصاف أقطار أيونية أكبر،من تلك للكاتيونات ثنائية التكافؤ وأنصاف أقطار أيونية مميهة أصغر، وروابط أضعف مع جزيئات الماء، مما يجعل هذه الكاتيونات تتحرك بحرية في بنية المبادل. من المفترض أن يؤدي ذلك إلى حدوث إنزياح في قمة المونتموريونايت في طيف XRD لدى تحضير مشتق البنتونايت البوتاسيومي. وبما أن الحالة لم تكن كذلك في هذا العمل (الشكل ٣) فإنه يمكن الاستنتاج أن تحضير الشكل البوتاسيومي حدث على سطح الغضار عن طريق الامتصاص أو التبادل. ونتيجةً لذلك لوحظ أن تبادل الراديوم كان أكبر على المشتق الصوديومي منه على نظيره البوتاسيومي. يمكن تفسير السلوك الامتصاصي للراديوم-226 على المشتق الكالسيومي بالطريقة نفسها، مع الأخذ بالاعتبار نسبة الشحنة إلى الحجم الموافقة للكاتيونات القابلة للتبادل. وباختصار، يمكن أن يُشير الاختلاف الملاحظ في امتصاص الراديوم-226 على المشتقين البوتاسيومي والكالسيومي مقارنة مع الصوديومي إلى أن الامتصاص يحدث على سطوح غير متجانسة للمواد المبادلة.

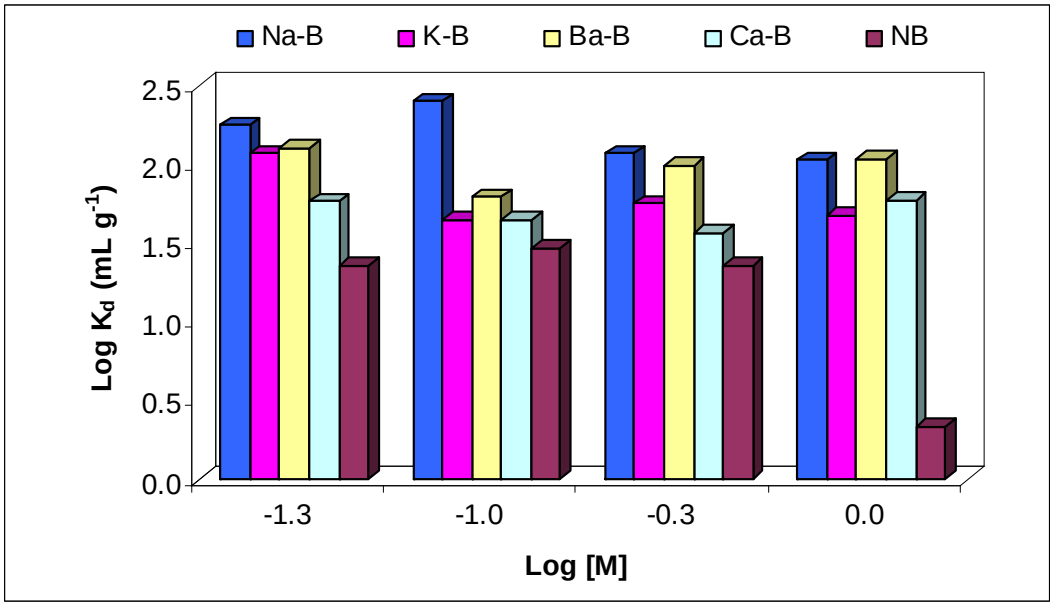
يصعب الوصول إلى استنتاج محدد عند دراسة سلوك الراديوم-226 على مشتق البنتونايت الهيدروجيني، حيث كان معامل التوزع 38.6 مل/غ، وهو إلى حدٍ ما قابل للمقارنة مع معامل التوزع على المشتق الصوديومي 40.5 مل/غ. إلا أن طيف XRD (الشكل ٣) أوضح تخرّب المبادل في الشروط الحمضية مما يفسر النتيجة المنخفضة لقيمة معامل التوزع. وقد كان متوقعاً أن المعالجة الحمضية للبنتونايت ستُحسّن من خصائصه التبادلية كما لوحظ مع مبادل البرنسايت [Al Attar, 2009, 2003(a), 2003(b)]. على كل حال،

فإن نتائج هذا العمل ليست شاذة. فقد فشل Lima ومجموعته [1998] في تحسين إلفة البنتونايت تجاه السيزيوم عند معالجة البنتونايت حمضياً متبوعاً بتبادل مع الصوديوم والكالسيوم. ربما تعكس إلفة المشتق الباريومي تجاه الراديوم-226 حدوث ترسيب مشترك للراديوم مع كربونات الباريوم إضافة لحدوث إمتصاص سطحي وكان ذلك موافقاً لما لاحظه Shahwan [2001] الذي أقترح حدوث تعقيد وترسيب كآليات متمّمة لإمتصاص Co^{2+} وBa^{2+} على البنتونايت.

٤. ٣. ٣. إمتصاص الراديوم-226 من الأوساط الملحية

جرى تقدير الخصائص الإنتقائية للبنتونايت الطبيعي NB ومشتقاته M–Bs للراديوم-226 بوجود الأيونات الماكروية في مجال التركيز 0.05–1 مول/ل للأيون المعدني الموافق، مع الأخذ بعين بالإعتبار أن البنتونايت الطبيعي قد دُرس في أوساط مختلفة التركيز من حمض الآزوت. يتبين بالنظر إلى الشكل 9 التأثير الفعّال لأيونات الهيدرونيوم على البنتونايت الطبيعي حيث سُجّل معامل توزع منخفض يساوي 2.2 مل/غ في المحاليل المرتفعة التركيز. يمكن أن يُعزى السلوك الشاذ للراديوم على H-bentonite، مرةً أخرى، إلى تخرّب البنية البلورية في الشروط الحمضية نتيجة انحلال مكونات البنتونايت، أكثر من أن يُعزى إلى التثبيط التنافسي الناجم عن وجود أيون الهيدرونيوم.

يُبيّن الشكل ٩ أيضاً الأداء المميز للمشتق الصوديومي مقارنةً بالمشتقات الأخرى، بغض النظر عن التركيز. فقد سُجّل أعلى معامل توزع يُقدر 257 مل/غ في وسط 0.1 مول/ل من محلول نترات الصوديوم، تناقص بعد ذلك ليصل إلى 109 مل/غ في محلول 1 مول/ل نترات الصوديوم. وكان إمتصاص الراديوم-226 مُتقارب لكلا المشتقين الصوديومي والباريومي في المحاليل ذات التركيز 1 مول/ل، حيث كانت قيمة معاملات التوزع 109 مل/غ للأول و110 مل/غ للثاني. إنّ هذه القيم أكبر بمرتبة واحدة من تلك الناتجة في حالة المشتقين البوتاسيومي والكالسيومي حيث كانت الكاتيونات K^+ وCa^{2+} هي الكاتيونات المنافسة مع الأخذ بالإعتبار السطوح غير المتجانسة لكلا المشتقين (البوتاسيومي والكالسيومي).



الشكل (9): لوغاريتم معاملات التوزع لإمتصاص للراديوم-٢٢٦ على المشتقات الكاتيونية للبنتونايت بدلالة تركيز الأيونات المعدنية.

وكان ذلك متوافقاً مع دراسة سابقة [Murali, 2002] عَنيت بإمتصاص الكوبالت والسترونشيوم. وقد أُعتبر الترسيب المشترك للراديوم-٢٢٦ مع كربونات الباريوم، مرةً أخرى، مسؤولاً عن سلوك المشتق الباريومي.

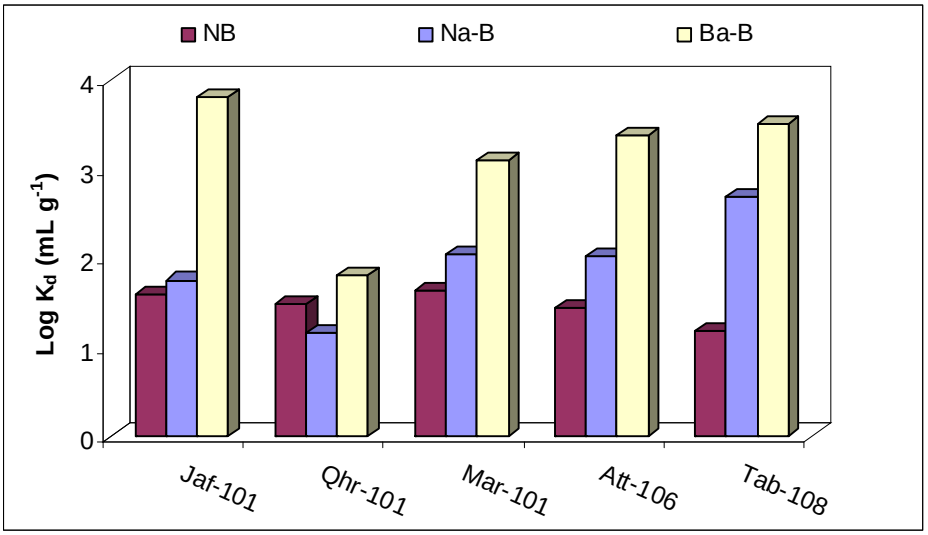
بالنتيجة يمكن ترتيب تأثير الكاتيونات المنافسة وفق التسلسل الآتي

$$Ca^{2+} \geq K^{+} > Ba^{2+} > Na^{+}$$

٤. ٣. ٤. إمتصاص الراديوم-226 من المياه المنتجة المرافقة للنفط

وفقاً لنتائج التجارب والدراسات السابقة، جرى تطبيق مشتقات البنتونايت الكاتيونية الأكثر فعالية وهما الصوديومي والباريومي إضافةً إلى البنتونايت الطبيعي (NB) لإمتصاص الراديوم-226 من خمس عينات مياه منتجة مرافقة للنفط (كما شُرح في الجزء العملي). ورُسمت قيم لوغاريتم معاملات التوزع الناتجة في الشكل ١٠. ولُخصت قيم درجة الحموضة للمزيج صلب-سائل عند الإضافة وعند التوازن وكذلك نتائج TDS والـTOC وتركيز الكاتيونات المعدنية المدروسة في الجدول 3. بإمعان النظر في معطيات الشكل ١٠ يمكن تمثيل الإلفة بالسلسلة التالية:

Ba–Bentonite > Na–Bentonite > Natural–Bentonite



الشكل (10): لوغاريتم معاملات التوزع لإمتصاص للراديوم-٢٢٦ من المياه المنتجة المرافقة للنفط على كل من البنتونايت الطبيعي ومشتقيه الصوديومي والباريومي.

بشكل عام، يمكن القول أن المشتق الباريومي أفضل أداء تجاه الراديوم-226 مقارنةً مع البنتونايت الطبيعي والمشتق الصوديومي في جميع عينات المياه حيث بلغ معامل التوزع 6.4×10^{3} مل/غ في مياه حقل الجفرا. وكانت هذه القيمة أكبر بمئة مرة من تلك المسجلة في عينة مياه حقل القهّار (65 مل/غ). وكان من المتوقع أن يكون إمتصاص الراديوم-٢٢٦ أعظمياً في مياه القهّار إذ أن محتوى الأملاح الكلية المنحلة فيها كان الأخفض ووصل إلى 69±1 غ/ل وكذلك محتوى الكربون العضوي الكُلّي (462±19 مغ/ل)، إلا أن أداء المواد الماصة كان منخفضاً في مياه القهّار. عَكَسَ هذا تأثير درجة الحموضة المرتفعة لعينة مياه القهّار قبل التطبيق حيث كانت مساوية 7.3 (أنظر الجدول 2)، بينما كانت عينات المياه الأخرى نوعاً ما حمضية. وبيّن Said وزملاؤه [1999] أنه في pH≥7 قد يحدث تنافر بين سطح البنتونايت وبين الأيونات (Cs^{+}, Sr^{2+}) التي تصبح سالبة الشحنة. يمكن تطبيق المحاكمة ذاتها في حال شكّل الراديوم أنواع بوليميرية سالبة الشحنة.

كانت معاملات التوزع من المرتبة نفسها للمواد الثلاث المدروسة في عينتي المرّاد وعطاالله كنتيجة لتوافق قيم درجة الحموضة للطور صلب-سائل عند لحظة الإضافة (الجدول 3)، مع العلم أن محتوى الـTOC والـTDS كانا متقاربين في عينة المرّاد ومياه عطاالله. تجدر الإشارة بشكل عام إلى أنّ معاملات توزّع الراديوم لم تترافق مع تغيّر في قيم الـTOC للمياه في جميع الحالات. كما لوحظ إستثناء في إنتقائية البنتونايت الطبيعي للراديوم-226 مقارنةً مع المشتق الصوديومي في مياه حقل القهّار، حيث كانت فعالية البنتونايت الطبيعي ضعف ماهي عليه للمشتق الصوديومي. بلغت معاملات التوزع لكل منهما 30 وَ14 مل/غ على الترتيب. ترافق الإزدياد الملحوظ في قيمة معامل التوزع للبنتونايت الطبيعي في عينة القهّار مع إزدياد تركيزي Mg^{2+} وَCa^{2+} في المحلول بعد التوازن فوصلت إلى 0.93 وَ 5.95 غ/ل بعدما كانت 0.79 و4.83 غ/ل على الترتيب.

وبشكل مماثل فقد سجل Shahwan [2001] انخفاضاً في تركيز كل من Na^+ وَMg^{2+} في بنية الغضار عندما درس إمتصاص السيزيوم والباريوم والكوبالت.

الجدول (٣): نتائج التحاليل الكيميائية والإشعاعية لعينات المياه المنتجة المرافقة للنفط، بعد المعالجة بالبنتونايت

Field ID	Exchanger	TOC (mg L^{-1})	TDS (g L^{-1})	pH (add.)*	pH (eq.)**	Sr^{2+} (g L^{-1})	Mg^{2+} (g L^{-1})	Na^+ (g L^{-1})	K^+ (g L^{-1})	Ca^{2+} (g L^{-1})
Jaf-101	Jaf-101	1345±54	177±3	-	-	0.49±0.05	1.68±0.01	44.59±5.80	0.43±0.03	9.97±0.83
	NB	1316±53	176±3	2.2	4.6	0.45±0.05	1.67±0.10	43.97±5.72	0.40±0.03	10.23±0.85
	Na-B	1287±52	178±3	2.3	4.6	0.54±0.04	2.32±0.14	47.43±6.17	0.35±0.03	13.73±1.14
	Ba-B	1305±52	181±3	2.8	6.2	0.47±0.05	1.74±0.11	44.86±5.83	0.40±0.03	10.96±0.91
Qah-101	Qah-101	462±19	69±1	-	-	0.14±0.01	0.79±0.05	14.07±1.83	0.86±0.05	4.83±0.40
	NB	440±18	67±1	3.1	5.7	0.12±0.01	0.93±0.06	14.13±1.84	0.84±0.05	5.95±0.50
	Na-B	439±18	67±1	3.1	5.6	0.12±0.01	0.76±0.05	14.14±1.84	0.84±0.05	4.50±0.37
	Ba-B	440±18	65±1	3.3	6.1	0.13±0.01	0.70±0.04	13.73±1.79	0.84±0.05	3.56±0.30
Mar-101	Mar-101	1933±77	257±9	-	-	0.47±0.04	3.28±0.20	53.37±6.94	0.16±0.01	18.50±1.54
	NB	1881±75	258±9	1.8	4.1	0.44±0.04	3.14±0.19	52.43±6.81	0.13±0.01	18.52±1.54
	Na-B	1792±72	244±9	1.8	4.2	0.46±0.04	3.21±0.20	53.18±6.92	0.13±0.01	17.95±1.49
	Ba-B	1792±72	240±9	2.1	5.3	0.45±0.04	3.09±0.19	53.42±6.94	0.13±0.01	18.96±1.58
Att-106	Att-106	1941±66	295±15	-	-	0.49±0.05	2.98±0.18	67.60±8.79	0.33±0.02	19.73±1.64
	NB	1621±65	281±15	1.7	4.4	0.46±0.04	2.94±0.18	62.00±8.07	0.30±0.02	18.41±1.53
	Na-B	1006±64	266±15	1.7	4.4	0.42±0.03	2.56±0.15	60.36±7.86	0.27±0.02	17.17±1.42
	Ba-B	1425±57	252±15	2.7	5.9	0.42±0.03	2.63±0.16	61.40±7.99	0.28±0.02	17.11±1.42
Tab-108	Tab-108	1668±69	183±3	-	-	0.55±0.05	1.79±0.11	43.01±5.60	0.42±0.03	11.36±0.94
	NB	1541±80	169±3	2.1	4.1	0.53±0.03	1.73±0.53	43.01±5.60	0.42±0.03	11.15±1.15
	Na-B	1670±91	175±3	2.1	3.2	0.53±0.04	1.60±0.09	43.25±5.63	0.42±0.04	11.02±1.12
	Ba-B	1629±91	173±3	4.6	5.9	0.52±0.04	1.64±0.09	42.36±5.51	0.42±0.04	12.61±1.24

*$pH_{(add)}$: درجة الحموضة عند إضافة المحلول إلى المادة المازّة

**$pH_{(eq)}$: درجة الحموضة عند التوازن

لوحظ أعلى إمتصاص للراديوم-226 على البنتونايت الصوديومي في عينة مياه حقل الطابيه (معامل توزع يقارب 5×10^2 مل/غ)، مترافقاً مع أخفض درجة حموضة توازنية للمزيج مادة مازّة-ماء (بلغت pH_{eq} 3.2) في حين كان معامل التوزع على المشتق الصوديومي في عينة الجفرا أقل بمرتبة واحدة (57 مل/غ) على الرغم من أن محتوى الأملاح المنحلة الكلي TDS لعينتي الطابيه والجفرا كانا متماثلين إلى حد ما (183 وَ179 غ/ل على الترتيب) (الجدول 2). يمكن أن يُعزى إنخفاض إمتصاص الراديوم-226 في عينة الجفرا إلى زيادة تركيز كل من Sr^{2+} (0.54-0.49) وَMg^{2+} (2.32-1.68) وَNa^+ (47.43-44.59) وَCa^{2+} (13.73-9.97) غ/ل في المياه بعد التوازن إضافة إلى الإنخفاض النسبي في تركيز K^+ (0.35-0.43 غ/ل). وبتعبير آخر، فإنه يمكن للبوتاسيوم وبعض الأيونات، غير المدروسة والتي يمكن أن توجد في عينات المياه المرافقة للنفط كالرصاص والزنك والكادميوم والزئبق [IAEA, 2004] أن تلعب دور أيونات منافسة للراديوم. وهذا بدوره يمكن أن يُفسر ثبات محتوى الأملاح المنحلة في عينة الجفرا قبل وبعد المعالجة بالبنتونايت. وقد توافقت نتائج هذا العمل بشكل كلّي مع ما وجده آخرون [Murali, 2002] حيث سُجِّل انخفاض في تركيز Ca^{2+} وَMg^{2+} في الطور الصلب مترافقاً مع إزدياد تركيز K^+ وَ Na^+ عندما أُستعمل البنتونايت لمعالجة مياه التنقيب الناتجة عن الصخور الغرانيتية.

٥. الخاتمة

أوضحت دراسة السلوك الإمتصاصي للراديوم-226 على البنتونايت السوري الطبيعي ومشتقاته الكاتيونية أن المشتق الصوديومي أفضل المواد الماصة أداءً. هذا وقد عانى البنتونايت من تخرّب بنيوي في الشروط الحمضية. بيّنت دراسة الآليات المحتملة لإمتصاص الراديوم على المشتقات الكاتيونية أن الإمتصاص السطحي/التبادل الأيوني أو حدوث عملية تعقيد هي الآليات المُفضّلة. في حين أن الترسيب المشترك للراديوم مع كربونات الباريوم كان أكثر احتمالية عند استعمال المشتق الباريومي كمادة مازّة. وقد تمثلت دراسة تأثير السلوك المنافس للمكونات الماكروية، التي توجد بشكل رئيس في محاليل النفايات، بالسلسلة التالية: $Ca^{2+} \geq$.

$K^+ > Ba^{2+} > Na^+$ دُرس إمتصاص الراديوم-226 من خمس عينات حقيقية لمياه منتجة مرافقة للنفط باستعمال البنتونايت الطبيعي ومشتقيه الصوديومي والباريومي. وقد عكست إنتقائية المواد المستعملة التأثير الهام لدرجة الحموضة (pH) الذي فاق تأثير كل من محتوى الأملاح الكلية المنحلة (TDS) والكربون العضوي الكلّي (TOC) وتركيز الأيونات المعدنية الموجودة.

بشكل عام، خَلُصَ هذا العمل إلى إعطاء صورة واضحة للتنبؤ عن هجرة نكليدات الراديوم عبر التشكيلات الجيولوجية بالقرب من مواقع تخزين النفايات، كما حاول العمل أيضاً أن يساعد في تقييم مطامر التخلص من النفايات ذات النشاط الإشعاعي المنخفض في داخل التركيبة الأرضية. وقد أُولي ذلك إهتماماً خاصاً منذ إنشاء حفر الطمر في حقول النفط السورية عام 2004 والتي أُضيف البنتونايت فيها كمادة رابطة إلى التربة الغضارية بنسبة ١:9 لدى التخلص من الترب الملوثة بالراديوم-226.

٦. التوصيات

يستنتج من هذا العمل أنه يمكن استعمال البنتونايت السوري في معالجة النفايات الناتجة عن الصناعة النفطيّة، إلا أنّ مزيداً من الدراسات المُعمّقة في هذا المجال بحاجة إلى أن تُجرى كي تعطي صورة أشمل لتنفيذ المشروع على أرض الواقع بحيث يكون مستكملاً لجميع شروط ومتطلبات الأمان والوقاية الإشعاعيّة للبيئة المجاورة.

٧. كلمة شكر

يتقدم القائمون على هذا العمل بالشكر للسيد للدكتور موفق رقية لمناقشته المثمرة حول تحاليل إنعراج الأشعة السينية. وإلى كل من السادة: سامر أبو بكر ووائل الدُبل ومحمد حسن وإبراهيم عوّاد لإنجاز تحاليل TDS والقياسات الإشعاعية وإلى الآنسة صفاء العيق لتحليل TOC، وإلى السيدين زهير شعيب ومحمّد عثمان للمساعدة في إخراج التقرير. والتقدير الكبير لجهود فريقي العمل الإداري والحقلي في حقول شركة دير الزور للنفط. والتقدير للسيد الدكتور إبراهيم عثمان-المدير العام لهيئة الطاقة الذرية- لدعمه وتشجيعه لإنجاز هذا العمل.

٨. المراجع

Abou-Jamous, J.Kh., 1992. Radioactive waste treatment using natural Syrian bentonite, J. Radioanal. Nucl. Chem., 162, 325–338

Al Attar, L., Budeir, Y., 2009. Thorium uptake on synthetic inorganic ion exchanger, *in press*

Al Attar, L., Dyer, A., 2007. Ion exchange in birnessite, Land contamination and reclamation 15, 427–436

Al Attar, L., Dyer, A., Harjula, R., 2003(a). Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials, J. Mater. Chem. 13, 2963–2968

Al Attar, L., Dyer, A., Harjula, R., 2003(b). Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers, J. Mater. Chem. 13, 2969–2974

Al Attar, L., Dyer, A., 2002. Sorption behaviour of uranium on birnessite, a layered manganese oxide, J. Mater. Chem., 12, 1381–1386

Al Masri, M.S., 2006. Spatial and monthly variations of radium isotopes in produced water during oil production, Applied Radiation and Isotopes 64, 615–623

Al Masri, M.S., Al-Hamwi, A., Aba, A., Mukhallati, H., 2002. Transfer of radium-226 through NORM contaminated soil profile in oilfield, AECS-PR/RSS 491

American Petroleum Institute (API), 1992. Bulletin on management of naturally occurring radioactive materials (NORM) in oil and gas production. 1st ed., API Bulletin E2 (BULE2).

Assemi, S., Erten, H.N., 1994. Sorption of radionuclides on organic rich soil, clay minerals and alumina, J. Radioanal. Nucl. Chem., 178, 193–204

Brindley, G.W., 1961. X-Ray identification and Crystal Structure of Clay Mineral, Vol. 2, Brown G. (Ed.), Mineralogical Society 2nd ed., London, p. 172

Durrance, E.M., 1986. Redioactivity in geology: principles and applications, Edited by Ellis Norwood Science Limited, New York.

El-Dessouky, M.I., Abdel-Raouf, M.W., El-Massry, E.H., Khalifa, S.M., 1999. Treatment and conditioning of radioactive waste solution by natural clay minerals, Proceedings of the International Conference on Hazardous Waste Sources, Effects and Management, Egypt, p. 787–797

Feng, Q., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K., 1995. Int. Conf. Ion Exchange Proceedings, Syntheses and ion adsorptive properties of manganese oxide ion-sieve, p. 141–146.

Göktürk, H., Eylem, C., Hatipoğlu, S., Erten, H.N., 1995. Radiochemical studies of the sorption behaviour of strontium and barium, J. Radioanal. Nucl. Chem., 198, 449–456

Harjula, R., Dyer, A., Pearson, S.D., Townsend, R.P., 1992. Ion exchange in zeolites, I., Prediction of Ca^{2+} and Na^{+} Equilibria in zeolite-X and zeolite-Y, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88 , 1591–1597

Hu, J., Xu, D., Chen, L., Wang, X., 2009. Characterisation of MX-80 bentonite and its sorption of radionickel in the presence of humic and fulvic acids, J. Radioanal. Nucl. Chem., 279, 701–708

International Atomic Energy Agency, 2004. Radiation and waste safety in the oil and gas industry, IAEA-Safety Report, No.34, p. 68

Jonkers, G., Hartog, F.A., Knaepen, W.A.I., Lancee, P.F.J., 1997. Characterisation of NORM in oil and gas industry. In: proceedings of the International Symposium on Radiological problems with natural radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, p. 23-47

Khan, S.A., 2003. Sorption of long-lived radionuclides caesium-134, strontium-85 and cobalt-60 on bentonite, J. Radioanal. Nucl. Chem., 258, 3–6

Kohličková, M., Jedináková-Křižová, V., 1998. Effect of pH and Eh on the sorption of selected radionuclides, J. Radioanal. Nucl. Chem. 229, 43–48

Lee, J.O., Lee, K.J., 1997. Sorption and diffusion of I-125 and Sr-90 in a mixture of bentonite and crushed granite backfill of a radioactive waste repository, Radiochem. Acta, 76, 143–151

Lima, E.J., Bosch, P., Bulbulian, S., 1998. Modification of the structure of natural bentonite and study on the sorption of Cs^{+}, J. Radioanal. Nucl. Chem., 237, 41-45

Madic, C., 1994. CEA Center d'Etudes de la vallée du Rhône, Marcoule (France).

Murali, M.S., Mathur, J.N., 2002. Sorption characteristics of Am(II), Sr(II) and Cs(I), on bentonite and granite, J. Radioanal. Nucl. Chem., 254, 129–136

Olguín, M.T., Solache, M., Iturbe, J.L., Bosch, P., Bulbulian, S., 1996. Sorption of ^{239}Np and ^{235}U fission products by zeolite Y, Mexican natural erionite and bentonite, Sep. Sci. Tec. 31, 2021–2044

Önal, M., Sarikaya, Y., 2007. Thermal behaviour of bentonite, J. Radioanal. Nucl. Chem. 90, 167–172

Othman, I., Al Masri, M.S., 2004. Disposal strategy for NORM waste generated by the Syrian oil industry. International Symposium on the Disposal of Low Activity Waste, Cordoba, Spain

Said, F.I., Hafez, M.B., 1999. Fixation of radioactive isotopes on bentonite as radioactive waste treatment step, J. Radioanal. Nucl. Chem., 241, 643–645

Shahwan T., Erten, H.N., 2001. Sorption studies of Ca^{+}, Ba^{2+} and Co^{2+} ions on bentonite using radiotracer, ToF-SIMS and XRD techniques, Radiochim. Acta 89, 799–804

Swann, C., Matthews, J., Ericksen, R., Kuszmaul, J., 2004. Evaluation of radionuclides of uranium, thorium and radium associated with produced fluids, precipitates and sludge from oil and gas oilfields brine injections wells in Mississippi, US Department of Energy, DE-FG26-02NT 15227.

Szántó, Zs., Hertelendi, E., Molnár, M., Palcsu, L., 1999. The interaction of trace levels of ^{3}H, ^{99}Tc, ^{63}Ni and ^{14}C with granite, concrete, carbonate, chlorite, quartz and Na-bentonite, Atomki-Annual-Report, 12, p. 54–55

Tusa, E., Paavola, A., Harjula, R., Lehto, J. 1994, Industrial Scale Removal of Cesium with Hexayanoferrate Exchangers-Process Development, Nucl. Technol., 107, 279–284

Viani, A., Gualtieri, A.F., Artioli, G., 2002. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns, Amer. Miner. 87, 966–975

SYRIAN ARAB REBABLIC
ATOMIC ENERGY COMMISSION
DAMASCUS- P.O.BOX: 6091

Final Report on Scientific Research
Department of Protection and Safety

Removal of Radium Isotopes from Oil Co-produced Water Using Bentonite

Dr. M. S. Al Masri
Dr. L. Al Attar
Ch. Y. Budeir
Ch.O. Al Chayah†

AECS – Pr\ FRSR 452 January 2010