

تغییر فاز کلاینوپتیلولیت طبیعی به آنالسیم در حضور محلول‌های قلیایی

فرامرز طوطی^{۱*}، محمد خرامش^۱، علیرضا بدیعی^۲، محمد علی برقی^۱

^۱ دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده زمین شناسی

^۲ دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی

* مسئول مکاتبات - آدرس الکترونیکی: tutti@khayam.ut.ac.ir

(دریافت: ۸۶/۷/۱؛ پذیرش: ۸۶/۹/۳۱)

چکیده

در این مطالعه سنتز هیدروترمال آنالسیم از کانی زئولیتی کلاینوپتیلولیت و بدون انجام هیچ گونه خالص سازی، در حضور محلول قلیایی حاوی یون‌های Na^+ و K^+ ، مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت یون‌های محلول و دمای و زمان واکنش متغیرهایی هستند که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این مطالعه از محلول قلیایی پتاس و محلول نمک طعام در غلظت‌های ۱/۲۵ تا ۷/۵ مول بر لیتر تهیه و در انجام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. واکنش‌های هیدروترمال در دمای ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام پذیرفت. نتایج بررسی حاضر نشان می‌دهد که فاز آنالسیم در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور غلظت‌های بالای Na^+ حاصل می‌گردد. با افزایش زمان واکنش و همچنین افزایش غلظت Na^+ مقدار آنالسیم سنتز شده افزایش می‌یابد. مطالعات XRD تقارن اورترومبیک با ابعاد سلول واحد $a: 13.731 \text{ \AA}$, $b: 13.726 \text{ \AA}$, $c: 13.769 \text{ \AA}$ را برای آنها پیشنهاد می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: کلاینوپتیلولیت، آنالسیم، سنتز هیدروترمال، محلول‌های قلیایی

مقدمه

استفاده شود. گزارش‌های موجود نشان می‌دهند که ضخایر عظیمی از این کانی در ایران وجود دارد (خلقی ۱۳۶۹). آنالسیم با فرمول ساختاری $\text{NaAl}_6(\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_9)_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ از دیگر زئولیت‌های طبیعی است که می‌تواند مستقیماً از ماگما تبلور یافته، و یا در محیط‌های دریاچه‌های شور قلیایی، محیط‌های هیدروترمال و یا در دگرگونی‌های ضعیف تشکیل گردد. در طبیعت آنالسیم را می‌توان به صورت بلورهایی با تقارن‌های متفاوت از قبیل کوبیک، تتراگونال، اورترومبیک، و تری‌کلینیک، یافت. این تفاوت در تقارن‌های موجود در بلور آنالسیم از تفاوت در دمای تشکیل آنها ناشی می‌شود به گونه‌ای که با افزایش دما تقارن از اورترومبیک به کوبیک تغییر می‌کند. مطالعات صحرایی نشان می‌دهند که آنالسیم در شرایط طبیعی با کانی‌های کلاینوپتیلولیت، فیلپسیت، شابازیت، فلدسپار آلکالن یافت می‌شود. انتخاب کلاینوپتیلولایت به عنوان ماده اولیه سنتز آنالسیم بر اساس گسترش ویژه این زئولیت در نهشته‌های آلکالی است. واکنش تبدیل کلاینوپتیلولایت به آنالسیم جزو واکنش‌های پیشرونده (prograd) زئولیت‌هاست. همچنین تشکیل آنالسیم به دلیل وجود در زون‌های دگرگونی درجه پایین و امکان استفاده از آن برای شناسایی این زون‌ها و مطالعه تغییرات ایجاد شده در سنگ‌های حاوی زئولیت و ارائه تاریخچه تغییرات برای آنها، مورد توجه پژوهشگران می‌باشد (Barrer 1982, Coombs et al. 1959).

زئولیت‌ها دسته‌ای از آلومینوسیلیکات‌های بلورین ریز حفره آبدار حاوی کاتیون‌های قابل تعویض از عناصر قلیایی و قلیایی خاکی هستند که به طور برگشت‌پذیر توانایی جذب و واجذب آب را دارا هستند. ساختار سه بعدی زئولیت‌ها شامل تتراآندره‌های SiO_4^{5-} و AlO_4^{5-} هستند که توسط اکسیژن‌های به اشتراک گذاشته، به یکدیگر متصل شده‌اند. زئولیت‌ها در محدوده وسیعی از دما و فشار تشکیل می‌گردند. گوناگونی ساختار و ترکیب شیمیایی زئولیت‌ها در ارتباط با محیط و شرایط تشکیل آنهاست. از عوامل موثر بر تشکیل زئولیت‌ها می‌توان به: ترکیب مواد اولیه، pH محیط، ترکیب سیال، دما و فشار، اشاره کرد.

کلینوپتیلولیت با فرمول ساختاری $(\text{Na,K})_6\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ رایج‌ترین زئولیت طبیعی است که به طور عمده در حفرات و رگه‌های سنگ‌های آتشفشانی و سنگ‌های رسوبی با منشا آتشفشانی که تحت تاثیر فرایندهای هیدروترمال قرار گرفته‌اند، یافت می‌شود. این زئولیت جزو گروه هیولاندیت و نسبت Si/Al آن بیشتر از چهار می‌باشد می‌باشد. تقارن آن مونوکلینیک و شامل ساختار حفره‌ای دو بعدی و کانال‌های ۸ و ۱۰ حلقه‌ای است. کلاینوپتیلولیت قابلیت گزینش بالایی در مورد کاتیون‌های آمونیوم، آهن، سزیم و استرانسیم دارد، که این خواص سبب می‌شود که از آن به ویژه در صنایع پرورش ماهی و کشاورزی، تصفیه آب‌های آشامیدنی، رفع آلودگی‌های رادیو اکتیو

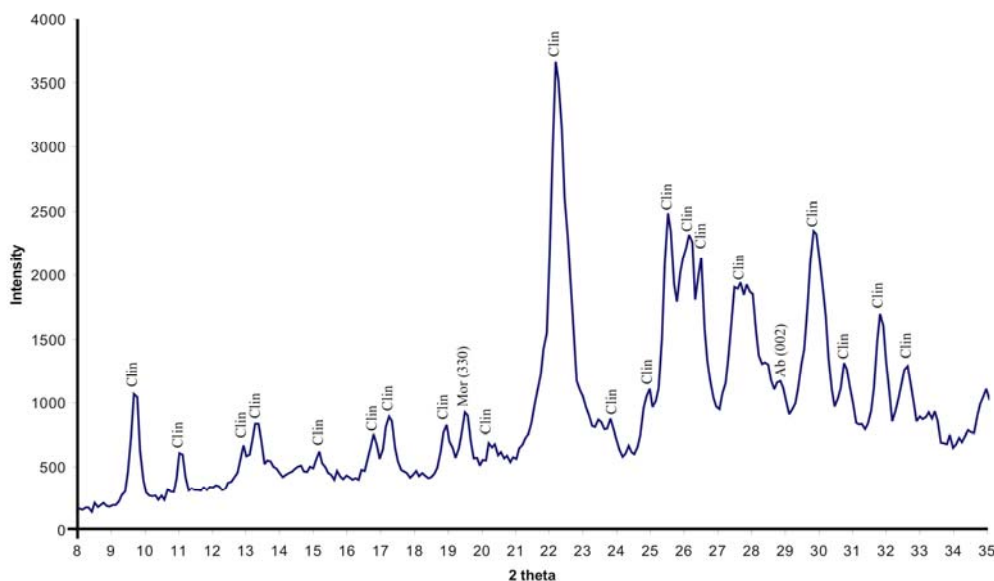
ترکیب سیال و دما و زمان واکنش، بر تشکیل این فاز، بررسی شده است.

روش‌های آزمایشی:

کلینوپتیلولیت‌های مورد استفاده در این مطالعه از منطقه سمنان جمع آوری و سپس پودر شدند. کلینوپتیلولیت‌های پودر شده بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. الگوی پراش اشعه X و تصاویر SEM نشان می‌دهند که علاوه بر کلینوپتیلولیت مقداری کانی آل‌بیت و موردنیت نیز در نمونه حضور دارد (شکل ۱ و ۲). مطالعات نشان می‌دهند که این زئولیت‌ها از تبدیل توف‌های اسیدی (ریولیتی تا داسیتی) با سن ائوسن در محیط تقریباً قلیایی تشکیل شده‌اند (بازرگانی گیلانی و ربانی ۱۳۸۳).

آنالسیم در اغلب موارد توسط روش‌های سول-ژل و تیمار هیدروترمال تولید شده است. گزارشات بسیاری مبنی بر تولید آنالسیم از ژل‌های آلومینو سیلیکات در حضور NaOH و در دماهای مختلف گزارش شده است. Saha (1959) و Coombs (1954) توانستند آنالسیم را از شیشه آتشفشانی تولید کنند. Höller (1970) توانست با استفاده از شیشه‌های بازالتی و نفلین در حضور محلول NaOH به آنالسیم دست بیابد. پژوهش‌های صورت گرفته بر روی انحلال پذیری کلینوپتیلولیت نشان می‌دهد که در pHهای طبیعی و در دمای کمتر از ۲۶۵ درجه سانتی-گراد، ساختار کلینوپتیلولیت برای تشکیل آنالسیم به سرعت تخریب نمی‌شود. مراحل تشکیل آنالسیم از کلینوپتیلولیت را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:

انحلال کلینوپتیلولیت ← هسته زایی آنالسیم ← رشد آنالسیم
در این مطالعه تاثیر حضور همزمان یون‌های K^+ و Na^+ در تشکیل آنالسیم از کانی کلینوپتیلولیت در محیطی قلیایی و تاثیر تغییرات در



شکل ۱- الگوی XRD نمونه اولیه. Clin: نشان دهنده کانی کلینوپتیلولیت، Mor: نشان دهنده کانی موردنیت و Ab: نشان دهنده کانی آل‌بیت هستند. اعداد داخل پرانتز نشان دهنده hkl پیک‌ها هستند. Mor(330) نشان دهنده پیک موردنیت با شدت نسبی ۸۰ است. همانگونه که مشاهده می‌گردد شدت این پیک نسبت به سایر پیک‌های الگو نسبتاً کم بوده، همچنین به دلیل همپوشانی بسیاری از پیک‌های موردنیت با سایر کانی‌ها و عدم توانایی تفکیک آنها، از نمایش سایر پیک‌های موردنیت بر روی نمودار صرف نظر شده است. Ab(002) نشان دهنده پیک آل‌بیت با شدت نسبی ۱۰۰ است. به دلیل ناچیز بودن شدت پیک‌ها و وجود همپوشانی بین پیک‌های آل‌بیت با پیک‌های سایر کانی‌ها، از نمایش دادن سایر پیک‌های آل‌بیت بر روی نمودار صرف نظر شده است.

آزمایشات در دماهای ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در بازه‌های زمانی ۲۴ تا ۹۶ ساعت به انجام رسید.

در این مطالعه، ۳ گرم از پودر کلینوپتیلولیت به همراه ۳۰ میلی‌لیتر از محلول KOH مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی به طور کامل هم زده شد. ۳۰ میلی‌لیتر از محلول NaCl به مخلوط

در این مطالعه از محلول قلیایی پتاس (KOH) به عنوان منبع یون‌های K^+ و OH^- و محلول نمک طعام (NaCl) به عنوان منبع Na^+ استفاده شد. از این نمک‌ها محلولهایی با غلظت ۱/۲۵ تا ۷/۵ مول بر لیتر تهیه گردید و در سنتز هیدروترمال مورد استفاده قرار گرفت. کلیه

برخوردار می‌باشد. در دمای ثابت با افزایش غلظت یون‌های K^+ ، Na^+ و pH بر شدت تخریب کلینوپتیلولیت افزوده می‌گردد. الگوهای XRD نمونه‌های قرار گرفته در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد پیک-های آنالسیم را از خود به نمایش می‌گذارند (شکل ۳) در حالی که الگوهای XRD نمونه‌های قرار گرفته در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد فاقد این پیک‌ها هستند. تصاویر SEM تهیه شده از این نمونه‌ها نیز تشکیل فاز آنالسیم را تایید می‌کنند (شکل ۴). نمونه‌هایی که آنالسیم در آنها سنتز شده است، دارای نسبت Na^+/K^+ بالایی هستند. در این نمونه‌ها با افزایش نسبت Na^+/K^+ ، همزمان با افزایش تخریب کلینوپتیلولایت بر مقدار آنالسیم سنتز شده افزوده می‌گردد (شکل ۵).

ابعاد سلول واحد بر اساس داده‌های XRD و استفاده از روش محاسباتی Least square به صورت:

$$a: 13.731 \text{ \AA}, b: 13.726 \text{ \AA}, c: 13.769 \text{ \AA}$$

برآورد شده‌است. پارامترهای سلول واحد بهترین تطابق را با داده‌های در دسترس از خود نشان می‌دهند (جدول ۱).

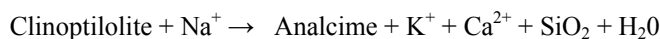
جدول ۱- پارامترهای سلول واحد آنالسیم. مقادیر درون پرانتز بیانگر انحراف معیار می‌باشند.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Analcime *	13.731(8)	13.726(26)	13.769(68)
Analcime •	13.73	13.71	13.74
Analcime ■	13.697(51)	13.687(12)	13.664(31)

*: This work, •: Gottardi and Galli (1985), ■: ()

تقارن توپولوژیک بلورهای آنالسیم بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، سودوکوبیک است، و این در حالی است که مطالعات XRD تقارن اورتورومبیک را برای بلورهای آنالسیم پیشنهاد می‌کند. داده‌های پراش مشاهده شده در الگوهای XRD برای آنالسیم سنتز شده تطابق خوبی را با داده‌های محاسبه شده برای این آنالسیم نشان می‌دهند (جدول ۲).

تشکیل آنالسیم از کلینوپتیلولیت را می‌توان مطابق واکنش زیر نشان داد:



مطابق واکنش فوق، اگر تشکیل آنالسیم در یک محیط بسته رخ دهد، SiO_2 آزاد شده توسط واکنش ممکن است به صورت پلی‌مورف‌های سیلیس از قبیل کوارتز تدفین گردد. از طرف دیگر در سیستم‌های باز SiO_2 ممکن است از محل تشکیل آنالسیم دور گردد. افزایش انحلال پذیری سیلیکا در محلول‌های آلكالین به خوبی شناخته شده است. افزایش انحلال پذیری سیلیکا می‌بایست فعالیت سیلیکای موجود در محلول را افزایش دهد و در نتیجه این افزایش فعالیت، فازهای غنی از

هموزن مرحله قبل اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی به هم زده می‌شود. مخلوط هموزن حاصل به اتوکلاو تفلونی منتقل و سپس با اضافه کردن ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به اتوکلاو، در دمای مورد نظر گرمادهی می‌شود. بعد از گذشت مدت زمان مورد نظر مواد درون اتوکلاو خارج شده و پس از شستشو با آب مقطر، در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.



شکل ۲- تصویر SEM نمونه اولیه Clin: نشان دهنده کانی کلینوپتیلولیت، Mor: نشان دهنده کانی موردنیت

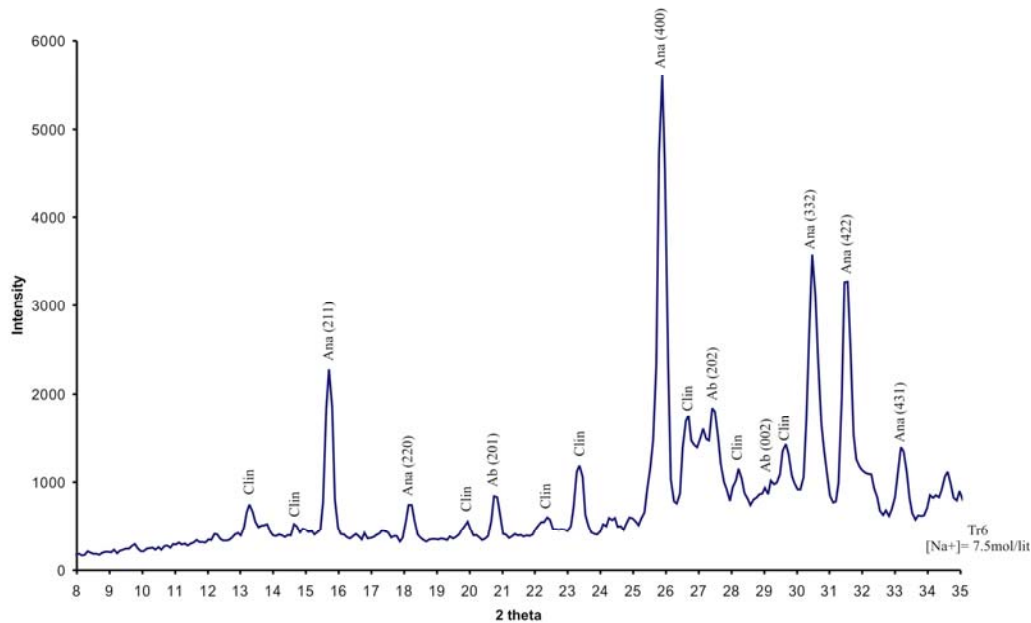
شناسایی فازهای حاصل شده توسط دستگاه پراش اشعه X (XRD) ساخت شرکت زیمنس با تیوپ مس و فیلتر نیکل مجهز به دیافراگم تغییر پذیر و در شرایط ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر صورت پذیرفته است. آنالیز داده‌های XRD توسط نرم‌افزار powderX و diffracat انجام پذیرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Vega Tescan و در شرایط ۱۵ کیلو ولت، تهیه گردیده است.

نتایج و بحث

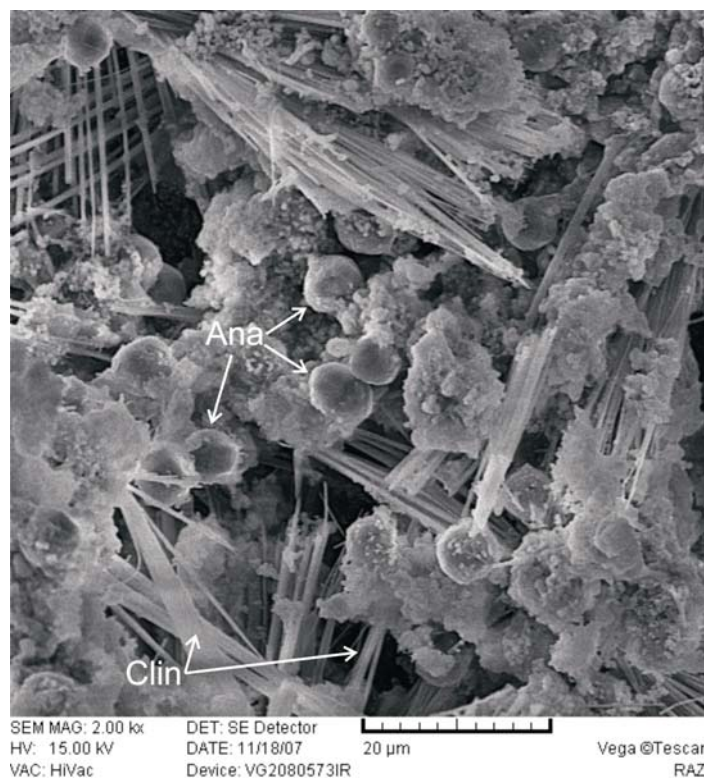
در این مطالعه تاثیر حضور همزمان یون‌های Na^+ و K^+ در تشکیل آنالسیم از کلینوپتیلولیت در شرایط هیدروترمال و در محیطی قلیایی بررسی شده است. تاثیر تغییرات در ترکیب سیال و دمای محیط بر تشکیل آنالسیم، پارامترهایی است که مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه الگوهای XRD نمونه‌های قرار گرفته در ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش مقدار کلینوپتیلولیت را از خود به نمایش می‌گذارند. شدت این کاهش در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد از مقدار بیشتری

نمی‌گردد. این امر را می‌توان به کاهش یافتن نسبت Si/Al در محلول به دلیل نرخ بالاتر انحلال Al نسبت به Si، نسبت داد. در این حالت فازهای حاصل از تبلور محلول دارای نسبت Si/Al پایین‌تر از فاز اولیه حل‌شونده است (Boles 1971).

سیلیکا در محیط تشکیل شوند. اما نتایج حاصل از آزمایشات نشان دادند که در یک محلول با pH قلیایی و غلظت Na^+ بالا یک فاز با محتوای سیلیکا پایین (آنالسیم) نسبت به یک فاز با محتوای سیلیکای بالا ترجیح داده می‌شود و هیچ کوارتزی نیز همراه با آنالسیم تشکیل



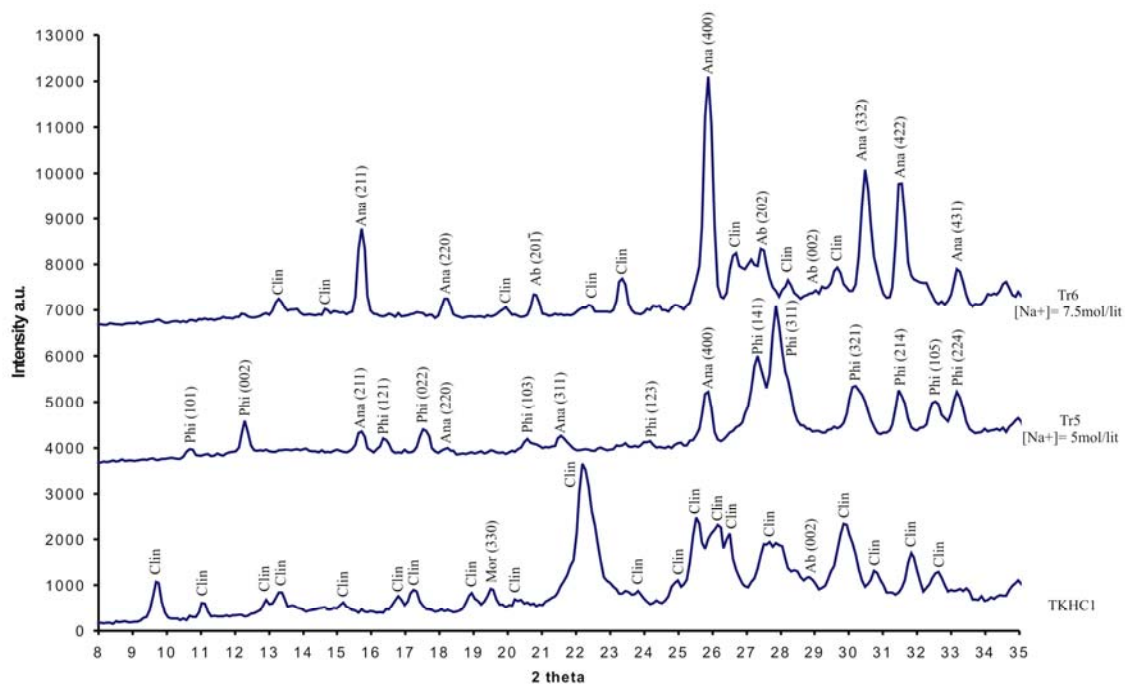
شکل ۳: الگوی XRD حاصل از آزمایش شماره TR6. Clin: نشان دهنده کانی کلینوپتیلولیت، Ana: نشان دهنده فاز آنالسیم، و Ab: نشان دهنده کانی آلبیت هستند. اعداد داخل پرانتز نشان دهنده hkl پیک‌ها هستند.



شکل ۴: تصویر SEM نمونه حاصل از آزمایش شماره TR6. Clin: نشان دهنده کانی کلینوپتیلولیت، Ana: نشان دهنده فاز آنالسیم

جدول ۲: مقایسه داده‌های پراش مشاهده شده و محاسبه شده برای نمونه آنالسیم سنتز شده

d_{obs}	h	k	l	d_{calc}	$d_{obs}-d_{calc}$
	1	1	0	9.708	--
	1	1	1	7.934	--
6.664	2	0	0	6.866	--
	2	1	0	6.140	--
5.636	2	1	1	5.608	0.003
4.881	2	2	0	4.854	0.003
4.272	3	1	1	4.141	--
3.807	2	2	2	3.967	--
3.655	3	2	1	3.670	-0.002
				--	--
3.441	4	0	0	3.433	0.003
				--	--
2.929	3	3	2	2.929	0.001
2.838	4	2	2	2.804	0.001
2.693	4	3	1	2.693	0.000
				--	--
2.509	5	2	1	2.507	0.002
				--	--
				--	--
2.228	5	3	2	2.228	0.000
2.177	6	2	0	2.171	0.002
2.135	5	4	1	2.119	0.002
2.066	6	3	1	2.025	--
2.003	5	4	3	1.943	--
2.003	6	4	0	1.904	--
	6	3	3	1.869	--
	6	4	2	1.835	--
1.743	7	3	2	1.744	-0.001
1.743	6	5	1	1.744	-0.001
1.715	8	0	0	1.716	-0.001
1.689	7	4	1	1.690	-0.001
				--	--
				--	--
1.595	8	3	1	1.596	-0.001
1.500	8	4	2	1.498	0.002
1.480	7	6	1	1.481	0.000
	6	6	4	1.464	--



شکل ۵: مقایسه الگوهای XRD حاصل از دو آزمایش انجام گرفته شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد (TR5, TR6)، با الگوی XRD مواد اولیه به کار رفته در آزمایش (TKHC1). الگوها برای مقایسه بهتر به طور قائم جابجا شده‌اند. Clin: نشان دهنده کانی کلینوپتیلولیت، Phi: نشان دهنده فاز فیلیپسیت، Mor: نشان دهنده کانی موردنیت، Ana: نشان دهنده فاز آنالسیم و Ab: نشان دهنده کانی آلبیت هستند. اعداد داخل پرانتز نشان دهنده hkl پیک‌ها هستند. Mor(330) نشان دهنده پیک موردنیت با شدت نسبی ۸۰ است. همانگونه که مشاهده می‌گردد شدت این پیک نسبت به سایر پیک‌های الگو نسبتاً کم بوده، همچنین به دلیل همپوشانی بسیاری از پیک‌های موردنیت با سایر کانی‌ها و عدم توانایی تفکیک آنها، از نمایش سایر پیک‌های موردنیت بر روی نمودار صرف نظر شده است. Ab(002) نشان دهنده پیک آلبیت با شدت نسبی ۱۰۰ است. به دلیل ناچیز بودن شدت پیک‌ها و وجود همپوشانی بین پیک‌های آلبیت با پیک‌های سایر کانی‌ها، از نمایش دادن سایر پیک‌های آلبیت بر روی نمودار صرف نظر شده است.

نتیجه‌گیری:

بنابراین پیدایش دو کانی کلینوپتیلولیت و آنالسیم در کنار هم در سکانس‌های ضخیم رسوبات پیروکلاستیک آلتزه شده و همچنین نهسته‌های هیدروترمال می‌تواند حاصل تغییر فاز کلینوپتیلولیت به آنالسیم در شرایط گرمایی باشد. محلول‌های گرمایی ضمن حرکت خود با واکنش دادن با شیشه‌های آتشفشانی و کانی‌ها و شرکت در واکنش-های آلتراسیونی ضمن کمک به تشکیل کانی‌های جدید از جمله زئولیت‌هایی همانند کلینوپتیلولیت، دچار تغییر در ترکیب شیمیایی خود شده و از کاتیون‌هایی نظیر K^+ و Na^+ غنی گشته و در ادامه حرکت خود، با توجه به مساعد بودن شرایط دمایی ایجاد کانی‌های زئولیتی با محتوای سیلیس کمتر، از جمله آنالسیم را سبب می‌شوند.

نتایج به دست آمده از این بررسی نشان می‌دهند که آنالسیم از تغییر فاز کلینوپتیلولیت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور سیال قلیایی با pH بالا که حاوی نسبت Na^+/K^+ بالا هستند، به وجود می‌آید. سنتز آنالسیم در حضور نسبت‌های بالای Na^+/K^+ تایید کننده تاثیر گذاری Na^+ در تشکیل آنالسیم است. تشکیل شدن آنالسیم که حاوی سیلیس کمتری نسبت به کلینوپتیلولیت است این نکته را به اثبات می‌رساند که با افزایش غلظت یون Na^+ و pH، تشکیل مواد معدنی با محتوای سیلیس کمتر ترجیح داده می‌شوند.

منابع:

- بازرگانی گیلانی ک. و ربانی م.، ۱۳۸۳: کانی‌شناسی، مشخصات شیمیایی و تکوینی بنتونیت‌ته‌نشست‌های ائوسن منطقه افتر، غرب سمنان، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، سال دوازدهم، شماره ۲، صفحه ۱۶۹ تا ۱۸۸
- خلقی م.، ۱۳۶۹: زئولیت‌ها و رخنمون‌هایی از آن در ایران، سازمان زمین‌شناسی کشور
- طوطی ف.، یزدانی س.، بازرگانی گیلانی ک.، ۱۳۸۴: گزارشی از آنالسیم و لوین در مجموعه زئولیت‌های گرمایی جنوب تهران، بیست و چهارمین گردهمایی علوم زمین، اسفندماه، تهران

-
- Barrer, R.M. 1982: Hydrothermal chemistry of zeolite, Academic press, London, 360p
- Boles J.R. 1971: Synthesis of analcime from natural heulandite and clinoptilolite, *Am. Miner.*, **56**: 1724–1734.
- Coombs D.S. 1954: the nature and alteration of some Triassic sediments from Southland NewZealand, *Trans. Roy. Soc.*, **82**: 65–109.
- Coombs D.S., Ellis A. D., Fyfe W. S., and Taylor A. M. 1959: The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**: 33–107.
- Gottardi G., Galli E. 1985: natural zeolites, springer-verlag, Berlin.
- Höller, H. 1970: Untersuchungen uber die bildung von Analcim aus naturlichen silikaten, *Contrib. Miner. Petrol.*, **27**: 80–94.
- Saha, P. 1959: Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcime, *Am. Miner.*, **44**, 300–313.