مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیستم، شمارهٔ ۱، بهار ۹۱، از صفحهٔ ۳۷ تا ۴۲

انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

بررسی تجربی امکان تشکیل هیدروکسی‌داوین از خاکستر آتشفشانی

فاطمه نریمانی[۱*]، محمد خرامش[۱]، علیرضا بدیعی[۲]، فرامرز طوطی[۱]

۱- دانشکده زمین شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

۲- دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

(دریافت مقاله: ۸۹/۱۰/۱۵ ، نسخه نهایی: ۹۰/۱/۱۴)

چکیده: هیدروکسی‌داوین، آلومینوسیلیکات آبدار با ساختار مشابه با گروه کانیایی کانکرینیت است ولی با توجه به دمای پایین محیط تشکیل هیدروکسی‌داوین و وجود آب در ساختار این کانی، پژوهشگران آن را جزء زئولیت‌ها رده‌بندی می‌کنند. وجود گروه $[Ca.Cl]^{+}$ به جای گروه $[Na.H_2O]^{+}$ در قفس‌های ساختاری از ویژگی‌های برجسته‌ی این کانی است. دگرسانی خاکسترهای آتشفشانی بر اثر گرمابی‌ها با قلیائیت بالا، یکی از فرایندهای معمول تشکیل زئولیت‌های مختلف است. از این رو در این کار پژوهشی تلاش شده است تا با اثردهی آبگون‌های قلیایی بر خاکسترهای آتشفشانی در شرایط گرمابی روند تغییرات فازی ایجاد شده و امکان تشکیل هیدروکسی-داوین مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این بررسی‌ها نشان داده‌اند که هیدروکسی‌داوین می‌تواند در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در حضور آبگون‌های قلیایی با غلظت بالای یون‌های سدیم، پتاسیم و کلر در شرایط گرمابی تشکیل شود.

واژه‌های کلیدی: *هیدروکسی‌داوین؛ تغییر فاز؛ شرایط گرمابی؛ خاکستر آتشفشانی.*

مقدمه

خاکسترهای آتشفشانی دسته‌ای از مواد آذرآواری هستند که بر اساس اندازه‌ی ذرات سازنده، به دو دسته‌ی خاکسترهای آتشفشانی درشت‌دانه (با قطر ذرات ۲ تا ۰٫۶۲۵ میلی‌متر) و خاکسترهای آتشفشانی ریزدانه (با قطر ذرات کمتر از ۰٫۶۲۵ میلی‌متر) تفکیک می‌شوند [۱]. خاکسترهای آتشفشانی بسیار فعال بوده و به راحتی تحت تأثیر شرایط محیطی و فرآیندهای ثانویه قرار می‌گیرند. در این میان گرمابی‌ها تأثیر بیشتری بر خاکسترها داشته به‌طوری که ضمن حرکت در مسیر خود، خاکسترها را تحت تأثیر قرار داده و باعث دگرسانی آن‌ها می-شوند. کانی‌های زئولیتی، محصولات مهم حاصل از دگرسانی شیشه‌های آتشفشانی توفی در شرایط قلیایی هستند [۲]. به همین دلیل زئولیت‌ها که محصولات مهم حاصل از دگرسانی‌های درجه‌پایین هستند، بیشترین تمرکز را در نهشته های آذرآواری غنی از شیشه به نمایش می‌گذارند. زئولیت‌ها گروهی از کانی‌های آلومینوسیلیکاتی آب‌دارند. ساختار آن‌ها از چاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده است که کاتیون-های قلیایی و قلیایی‌خاکی و نیز مولکول‌های آب در حفره‌های آن‌ها وجود دارند [۳]. متداول‌ترین زئولیت‌های تشکیل شده از خاکسترهای شیشه‌ای سیلیسیک عبارتند از فیلیپسیت، کلینوپتیلولیت و اریونیت؛ مقادیر کمتری موردنیت و شابازیت و نیز کانی مرلینوئیت که به‌ندرت گزارش شده است [۴-۷]. دما و ترکیب شاره‌ی منفذی عوامل مهم و تأثیرگذار در نوع زئولیتی هستند که از شیشه‌های آتشفشانی تشکیل می‌شود [۸].

* نویسنده مسئول، تلفن: ۶۱۱۱۲۶۲۳ (۰۲۱)، پست الکترونیکی: fnarimani@khayam.ut.ac.ir

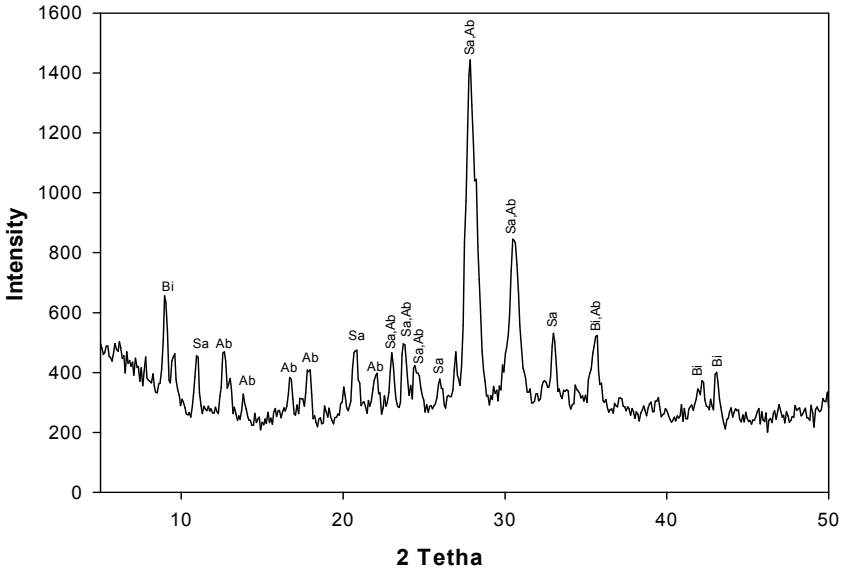
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-02]

داوین، آلومینوسیلیکات حاوی کلر از گروه کانکرینیت است که برای اولین بار در سال ۱۸۲۵ در همبافت سوما- وزوویو یافت شده و به افتخار شیمیدان انگلیسی «همفری داوی»، داوین نامگذاری شد. به‌طور کلی، نام داوین به گونه‌ای از کانکرینیت غنی از کلر اطلاق می‌شود که با اعضای گروه کانکرینیت، هم-ساختار بوده و هر قفس در آن حاوی گروه‌های $[Ca.Cl]^{+}$ به جای $[Na.H_2O]^{+}$ است [۹]. داوین می‌تواند در شرایطی با دمای بالا و ماگمایی تشکیل شود. در این حالت ساختاری بدون آب داشته و در گروه فلدسپاتوئیدها رده‌بندی می‌شود؛ ولی چنانکه در دماهای کمتر و با ساختاری آب‌دار تشکیل شود، تحت عنوان هیدروکسی‌داوین شناخته شده و بین زئولیت‌ها جای می‌گیرد.

در این کار پژوهشی تلاش بر آن بوده است تا امکان تشکیل هیدروکسی‌داوین بر اثر تغییر فاز خاکسترهای آتشفشانی در شرایط گرمابی و در حضور آبگون‌های قلیایی، مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌های آزمایشگاهی

خاکسترهای آتشفشانی مورد بررسی از دامنه‌ی کوه دماوند و در منطقه‌ای بین گزانه و دره‌ی تلخ‌رود، جمع‌آوری شدند. خاکسترهای جمع‌آوری شده نخست با الک ۱۰۰ مش غربال شدند و سپس برای آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. از خاکسترهای جمع‌آوری شده پس از الک، مقاطع نازک تهیه گردید. بررسی مقاطع نازک تهیه شده از خاکسترها نشان داد که ترکیب کانی‌شناسی خاکسترهای مورد نظر شامل پلاژیوکلاز، فلدسپار قلیایی و مقادیر زیادی شیشه‌اند. همچنین کانی‌های تیره‌ی باقی‌مانده بر روی الک نیز با تهیه مقاطع نازک، مورد بررسی سنگ‌نگاری قرار گرفتند. آمفیبول (هورنبلند)، بیوتیت و مقادیر نسبتاً قابل ملاحظه‌ای کانی‌های تیره، اجزای سازنده‌ی مواد باقی‌مانده‌ی روی الک را شامل می‌شدند. مقدار کانی‌های تیره در این خاکسترها در مجموع نسبتاً کم بوده‌اند و الگوی پراش پرتو ایکس کانی‌شناسی این خاکسترها بیشتر پلاژیوکلاز (آلبیت)، فلدسپار قلیایی (سانیدین) و بیوتیت بودند که با نتیجه‌ی بررسی‌های سنگ-نگاری نمونه اولیه نیز سازگار بود (شکل ۱). ترکیب شیمیایی نمونه‌ی اولیه نیز به روش آنالیز XRF تهیه شد که نتایج آن، حضور این کانی‌ها را با توجه به ترکیب درصدی اکسیدها تأیید و قابل پیش‌بینی معرفی می‌کند (جدول ۱).



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه اولیه (TN_1) Bi: بیوتیت، Sa: سانیدین و Ab: آلبیت.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی کلی نمونه بر اساس درصد وزنی اکسیدهای اصلی.

Main Oxides	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5
TN_1	۶۳٫۵۴	۱۵٫۰۳	۳٫۹۵	۲٫۴۴	۳٫۸۵	۴٫۵۲	۱٫۵۱	۰٫۸۹۱	۰٫۰۴۸	۰٫۳۸۲

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-02]

در این پژوهش از آبگون قلیایی پتاس (KOH) و آبگون نمکی NaCl به عنوان خاستگاه یون‌های Na^+ ، K^+ و OH^- استفاده شد. این آبگون‌ها با غلظت‌های ۱٫۲۵ تا ۷٫۵ مول بر لیتر تهیه شده و در آزمایش‌های گرمابی مورد استفاده قرار گرفتند. کلیه آزمایشات در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در بازه‌ی زمانی ۹۶ ساعت به انجام رسیدند (جدول ۲).

در هر آزمایش ۵ گرم از خاکستر آتشفشانی با ۳۰ میلی‌لیتر از آبگون قلیایی پتاس (KOH) مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی به طور کامل هم‌زده شد. سپس ۳۰ میلی‌لیتر آبگون نمکی NaCl به آن مخلوط همگن مرحله‌ی قبل اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر با همزن مغناطیسی به‌هم زده شده است. مخلوط همگن حاصل به اتوکلاو تفلونی منتقل و سپس با اضافه کردن ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به اتوکلاو، دردمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شد. پس از گذشت ۹۶ ساعت مواد درون اتوکلاو خارج شده و پس از شستشو با آب مقطر در دمای اتاق خشک شدند.

شناسایی فازهای حاصل با یک دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD)؛ و بررسی ریخت‌شناسی بلورهای حاصل با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

نتایج

در این پژوهش، تأثیر غلظت‌های متفاوت از یون‌های سدیم، پتاسیم و کلر موجود در آبگون‌های قلیایی بر خاکسترهای آتشفشانی در شرایط گرمابی بررسی شدند. فازهای به‌دست‌آمده از هر آزمایش پس از خشک شدن، پودر شده و با یک دستگاه پراش پرتو ایکس به روش پودری، شناسایی شدند. بررسی الگوهای XRD نمونه‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که از تغییر فاز خاکسترهای آتشفشانی در حضور یون‌های مورد استفاده فازهای جدید فیلیپسیت و هیدروکسی‌داوین تشکیل شده‌اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های به‌دست‌آمده نیز این نتایج را تأیید می‌کنند. باتوجه به اینکه در تمام الگوهای نمونه‌های حاصل، کانی‌های اولیه (بیوتیت، آلبیت و سانیدین) همچنان حضور دارند؛ می‌توان چنین نتیجه گرفت که ماده‌ی اصلی دگرسان شده، مواد شیشه‌ای موجود در خاکسترهای آتشفشانی بوده اند.

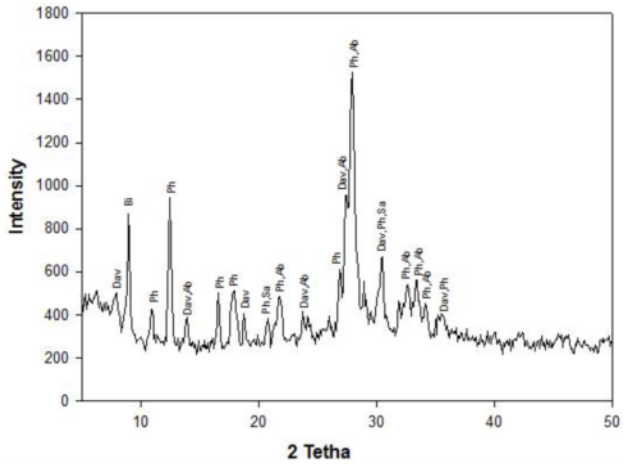
الگوهای XRD نمونه‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که فاز فیلیپسیت در تمامی آزمایش‌ها تشکیل شده است. ولی در آزمایش‌هایی که از آبگون‌های پتاس (KOH) و نمک طعام (NaCl) در غلظت‌های یکسان ۵ مول بر لیتر (TN_5) و نیز از آبگون KOH با غلظت ۷٫۵ مول بر لیتر در حضور آبگون نمکی NaCl با غلظت ۵ مول بر لیتر (TN_7) استفاده شد علاوه بر فیلیپسیت، فاز جدید هیدروکسی‌داوین نیز تشکیل شد (شکل-های ۲ و ۳). در این دو آزمایش با افزایش غلظت آبگون پتاس قلیایی بر میزان شدت قله‌های هیدروکسی‌داوین افزوده شد (شکل۴). تصاویر SEM به‌دست‌آمده از این نمونه‌ها نیز تشکیل فیلیپسیت و هیدروکسی‌داوین را تأیید می‌کنند (شکل‌های ۵ و ۶).

ابعاد یاخته‌ی یکه‌ی هیدروکسی‌داوین با سیستم شش گوش بر اساس داده‌های پراش سنج پودری پرتوی ایکس، XRD، و استفاده از محاسبات کمترین مربعات برآورد شده‌اند. این مقادیر همراه با مقادیر موجود در منابع علمی برای مقایسه در جدول ۳ آورده شده‌اند. چنان‌که مشاهده می‌شود ابعاد یاخته‌ی یکه‌ی به‌دست‌آمده برای هیدروکسی‌داوین همخوانی خوبی با داده‌های موجود سایر منابع علمی دیگر موجود نشان می‌دهد.

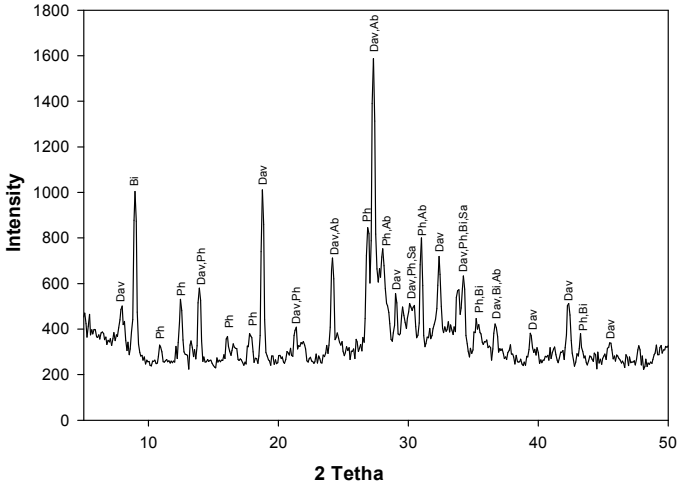
جدول ۲ ویژگی‌های آزمایش‌های انجام شده.

شماره نمونه	[KOH] Mol/lit	[NaCl] Mol/lit	دما (°C)	زمان (h)
TN_2	۱٫۲۵	۱٫۲۵	۱۵۰	۹۶
TN_3	۲٫۵	۱٫۲۵	۱۵۰	۹۶
TN_4	۵	۲٫۵	۱۵۰	۹۶
TN_5	۵	۵	۱۵۰	۹۶
TN_6	۷٫۵	۲٫۵	۱۵۰	۹۶
TN_7	۷٫۵	۵	۱۵۰	۹۶

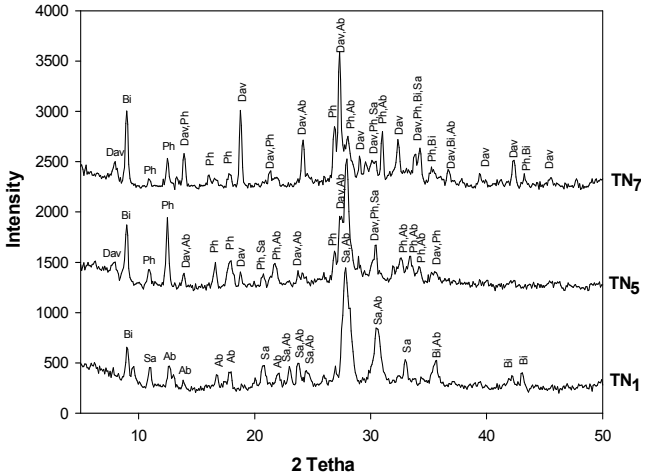
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-02]



شکل ۲ الگوی XRD نمونه سنتزی TN_5. در این نمونه از غلظت ۵ مول بر لیتر برای هر دو نوع آبگون پتاس و نمک طعام استفاده شد. Bi : بیوتیت، Sa: سانیدین، Ab: آلبیت، Ph: فیلیپسیت و Dav: هیدروکسی‌داوین.

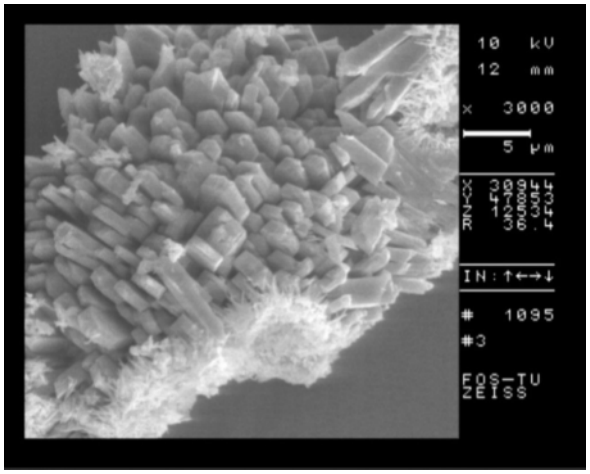


شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌ی سنتزی TN_7. در این نمونه از آبگون‌های با غلظت ۷/۵ مول بر لیتر برای پتاس و ۵ مول بر لیتر برای نمک طعام استفاده شده است. Bi: بیوتیت، Sa: سانیدین، Ab: آلبیت، Ph: فیلیپسیت و Dav: هیدروکسی‌داوین.

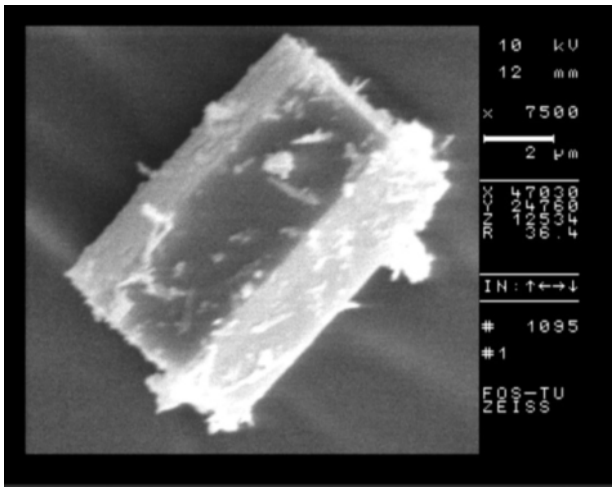


شکل ۴ مقایسه‌ی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتزی TN_5 و TN_7 با الگوی XRD نمونه‌ی اولیه (TN_1). در این نمونه‌ها از آبگون‌های KOH و NaCl در غلظت‌های یکسان ۵ مول بر لیتر برای نمونه‌ی TN_5 و نیز به ترتیب در غلظت‌های ۷/۵ مول بر لیتر و ۲/۵ مول بر لیتر برای نمونه‌ی TN_7 استفاده شده است. Bi: بیوتیت، Sa: سانیدین، Ab: آلبیت، Ph: فیلیپسیت و Dav: هیدروکسی‌داوین.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-02]



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی فیلیپسیت‌های سنتز شده.



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی هیدروکسی‌داوین تشکیل شده در نمونه TN_5.

جدول ۳ پارامترهای یاخته‌ی یکه هیدروکسی‌داوین. مقادیر درون پرانتز بیانگر انحراف معیارند.

	a (Å)	c (Å)
مطالعه حاضر	۱۲٫۷۲۸(۱۱)	۵٫۲۶۴(۲۰)
[۱۲]	۱۲٫۷۰	۵٫۳۳
[۹]	۱۲٫۸۵۴(۱)	۵٫۳۵۷(۱)

بحث و بررسی

اجزای سازنده‌ی رخساره‌های آتشفشانی با ترکیب‌ها و بافت‌های مختلف، طی مراحل اولیه‌ی دگرسانی، رفتارهای متفاوتی را از خود نشان داده و به نسبت‌های متفاوتی دستخوش تغییر می‌شوند. در این میان شیشه‌های آتشفشانی که واکنش-پذیرترین جزء سازنده‌ی رخساره‌های آتشفشانی هستند با کوچکترین تغییر در شرایط محیطی دستخوش تغییر و دگرسانی می‌شوند. به همین دلیل زئولیت‌ها از فراورده‌های مهم حاصل از دگرسانی با درجه‌ی پایین هستند، بیشترین تمرکز را در نهشته‌های آذرآواری غنی از شیشه به نمایش می‌گذارند. میزان شوری و قلیاییت محیط از مهم‌ترین عوامل موثر بر انحلال شیشه بوده و در ادامه فرآیند و تشکیل فازهای زئولیتی عواملی چون نسبت‌های کاتیونی موجود در شاره‌های دگرسان‌ساز، نسبت Si/Al و فعالیت آب اهمیت بیشتری می-یابند [۱۰].

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-02]

در این پژوهش، فیلیپست در آزمایش‌هایی که یون پتاسیم تنها کاتیون موجود در آبگون‌های قلیایی است، همواره تشکیل شده و با افزایش غلظت یون‌های آبگون بر شدت قله‌های آن افزوده می‌شود. این افزایش می‌تواند ناشی از انحلال هرچه بیشتر شیشه‌های آتشفشانی و تشکیل فیلیپسیت به عنوان فاز غالب با توجه به در دسترس بودن یون پتاسیم در محیط واکنش باشد. با اضافه کردن یون‌های سدیم و کلر به آبگون واکنشی، تشکیل فیلیپسیت همچنان ادامه می‌یابد ولی در شرایطی که غلظت یون‌های پتاسیم، سدیم و کلر افزایش چشم‌گیری در محیط واکنش پیدا می‌کنند، علاوه بر فیلیپسیت هیدروکسی‌داوین نیز تشکیل می‌شود. در این حالت مقداری از یون‌های پتاسیم موجود در محیط واکنش، صرف تشکیل فیلیپسیت شده و محتوای سیلیسی- آلومینیومی باقی‌مانده همراه با یون‌های سدیم، پتاسیم (باقی‌مانده) و کلر موجود در محیط و نیز یون‌های کلسیم موجود در ماده‌ی اولیه (خاکستر آتشفشانی) در تشکیل ساختار هیدروکسی‌داوین شرکت می‌کنند.

برداشت

در این پژوهش خاکسترهای آتشفشانی منطقه‌ی دماوند تحت تأثیر آبگون‌های قلیایی در شرایط گرمابی به کانی‌های زئولیتی فیلیپسیت و هیدروکسی‌داوین تغییر فاز داده‌اند. فیلیپسیت در حضور آبگون‌های قلیایی با غلظت‌های متفاوت تشکیل شده و در صورت حضور یون‌های سدیم و کلر و نیز با افزایش مقدار یون پتاسیم، شرایط برای تشکیل فاز هیدروکسی داوین نیز فراهم می‌شود.

به اختصار می‌توان گفت که با ورود گرمابی‌های دگرسان‌ساز به درون نهشته‌ها و خاکسترهای آتشفشانی، فیلیپسیت جزء اولین کانی‌های تشکیل شده ناشی از دگرسانی است که تا زمان مهیا بودن شرایط شیمیایی (وجود یون پتاسیم) تشکیل می‌دهد. با تشکیل اولین کانی‌های دگرسان و ادامه‌ی واکنش شاره با سنگ‌های میزبان، ترکیب شاره شروع به تغییر کرده و ضمن فقیر شدن از یون‌هایی چون پتاسیم، از یون‌هایی همانند کلر، کلسیم و سدیم غنی می‌شود. این غنی‌شدگی می‌تواند باعث تشکیل و پیدایش کانی‌هایی نظیر هیدروکسی‌داوین شود.

مراجع

[1] Fisher R.V., *"classification of volcaniclastic sediments & rocks",* Bull. Geol. Soc. Amr. (1961) 1409-1414.

[2] Utada M., *"Hydrothermal alterarion relation to igneous activity in Certaceous and Neogene formations of Japan",* Mining Geol. Spec Issue 8 (1980) 67-83.

[3] Pingping S. , *"Navrotsky A. ˝Enthalpy of formation and dehydration of alkaline earth cation exchanged zeolite beta˝* , microporous and mesoporous Materials, 109 Issue 1-3 (2008) 147-155.

[4] Sheppard R. A., *"Gude A. J. 3rd. ˝Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California˝* , USGS Prof Pap, 597 (1968) 38 p.

[5] Sheppard R. A., *"Gude A. J. 3d. ˝Diagenesis of ruffs in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernardino County, California˝,* USGS Prof Pap 634 (1969) 35 p.

[6] Sheppard R. A., *"Gude A. J. 3rd. ˝Zeolithes and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County T Arizona˝,* USGS Prof Pap 830 (1973) 36 p.

[7] Gude A. J. 3d., Sheppard R. A., *˝A zeolitic tuff in a lacustrine facies of the Gilla Conglomerate near Buckhorn, Grant County, New Mexico˝,* USGS Bull. 1763 (1988) 22p.

[8] Surdam RG, Sheppard RA., *Zeolites in saline, alkaline lake deposites˝,* In Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. LB Sand, FA Mumpton (eds) Pergamon Press, Elmsford, New York (1978) 145-174.

[9] Hassan I., Grundy H.D., *"Structure of davyne and implications for stacking faults",* Can. Mineral. 28 (1990) 341-349.

[10] Flanigen E. M., *"Mineralogy and geology of natural zeolites",* Mineralogical Soc. Amr. 4 (1977) 230 p.

[۱۱] خلقی م.، *˝زئولیت‌ها و رخنمون‌هایی از آن در ایران˝*، سازمان زمین‌شناسی کشور (۱۳۶۹).

[12] Barinnd and Cesbron *"Mineralogy of davyne",* Bull . Soc. Franc. Min. Cryst., 91, (1968) 34-42.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-02]