

## بررسی تجربی امکان تشکیل هیدروکسی داوین از خاکستر آتشفشانی

فاطمه نریمانی<sup>۱\*</sup>، محمد خرامش<sup>۱</sup>، علیرضا بدیعی<sup>۲</sup>، فرامرز طوطی<sup>۱</sup>

۱- دانشکده زمین‌شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

۲- دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

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

**چکیده:** هیدروکسی داوین، آلومینوسیلیکات آبدار با ساختار مشابه با گروه کانیاپی کانکرنیت است ولی با توجه به دمای پایین محیط تشکیل هیدروکسی داوین و وجود آب در ساختار این کانی، پژوهشگران آن را جزء ژئولیت‌ها 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 گرمایی‌ها با قلیائیت بالا، یکی از فرایندهای معمول تشکیل ژئولیت‌های مختلف است. از این رو در این کار پژوهشی تلاش شده است تا با اثردهی آبگون‌های قلیایی بر خاکسترهای آتشفشانی در شرایط گرمایی روند تغییرات فازی ایجاد شده و امکان تشکیل هیدروکسی-داوین مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این بررسی‌ها نشان داده‌اند که هیدروکسی داوین می‌تواند در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در حضور آبگون‌های قلیایی با غلظت بالای یون‌های سدیم، پتاسیم و کلر در شرایط گرمایی تشکیل شود.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروکسی داوین؛ تغییر فاز؛ شرایط گرمایی؛ خاکستر آتشفشانی.

### مقدمه

همین دلیل ژئولیت‌ها که محصولات مهم حاصل از دگرسانی‌های درجه‌پایین هستند، بیشترین تمرکز را در نهشته‌های آذرآواری غنی از شیشه به نمایش می‌گذارند. ژئولیت‌ها 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 ژئولیت‌های تشکیل شده از خاکسترهای شیشه‌ای سیلیسیک عبارتند از فیلیپسیت، کلینوپتیلولیت و اربونیت؛ 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 ژئولیتی هستند که از شیشه‌های آتشفشانی تشکیل می‌شود [۸].

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 گرمایی‌ها تأثیر بیشتری بر خاکسترها داشته به‌طوری که ضمن حرکت در مسیر خود، خاکسترها را تحت تأثیر قرار داده و باعث دگرسانی آن‌ها می‌شوند. کانی‌های ژئولیتی، محصولات مهم حاصل از دگرسانی شیشه‌های آتشفشانی توفی در شرایط قلیایی هستند [۲]. به

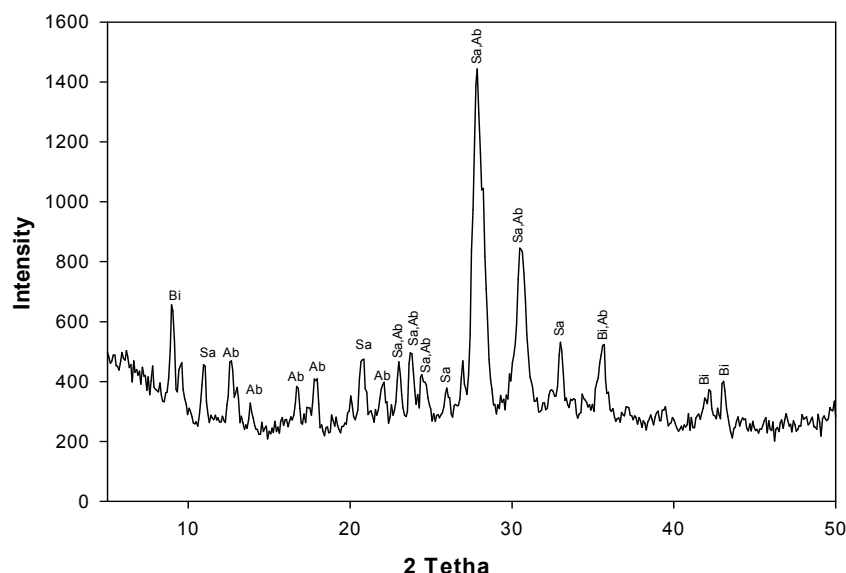
\* نویسنده مسئول، تلفن: ۶۱۱۱۲۶۲۳ (۰۲۱)، پست الکترونیکی: fnarimani@khayam.ut.ac.ir

داوین، آلومینوسیلیکات حاوی کلر از گروه کانکرنیت است که برای اولین بار در سال ۱۸۲۵ در همبافت سوما- وزوویو یافت شده و به افتخار شیمیدان انگلیسی «همفری داوی»، داوین نامگذاری شد. به طور کلی، نام داوین به گونه‌ای از کانکرنیت غنی از کلر اطلاق می‌شود که با اعضای گروه کانکرنیت، 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 گرمایی 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.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه اولیه (TN<sub>1</sub>): بیوتیت، Sa: سانییدین و Ab: آلبیت.

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

| Main Oxides     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO  | TiO <sub>2</sub> | MnO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|------------------|-------|-------------------------------|
| TN <sub>1</sub> | ۶۳٫۵۴            | ۱۵٫۰۳                          | ۳٫۹۵                           | ۲٫۴۴ | ۳٫۸۵              | ۴٫۵۲             | ۱٫۵۱ | ۰٫۸۹۱            | ۰٫۰۴۸ | ۰٫۳۸۲                         |

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 (سانییدین) 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).

استفاده فازهای جدید فیلیپسیت و هیدروکسی داوین 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 بوده‌اند.

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<sub>5</sub>) و نیز از آبگون KOH با غلظت ۷/۵ مول بر لیتر در حضور آبگون نمکی NaCl با غلظت ۵ مول بر لیتر (TN<sub>7</sub>) استفاده شد علاوه بر فیلیپسیت، فاز جدید هیدروکسی داوین نیز تشکیل شد (شکل-های ۲ و ۳). در این دو آزمایش با افزایش غلظت آبگون پتاس قلیایی بر میزان شدت قله‌های هیدروکسی داوین افزوده شد (شکل ۴). تصاویر SEM به‌دست‌آمده از این نمونه‌ها نیز تشکیل فیلیپسیت و هیدروکسی داوین را تأیید می‌کنند (شکل‌های ۵ و ۶).

ابعاد یاخته‌ی یک‌ه‌ی هیدروکسی داوین 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 هیدروکسی داوین همخوانی خوبی با داده‌های موجود سایر منابع علمی دیگر موجود نشان می‌دهد.

در این پژوهش از آبگون قلیایی پتاس (KOH) و آبگون نمکی NaCl به عنوان خاستگاه یون‌های  $K^+$ ،  $Na^+$  و  $OH^-$  استفاده شد. این آبگون‌ها با غلظت‌های ۱/۲۵ تا ۷/۵ مول بر لیتر تهیه شده و در آزمایش‌های گرمایی 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 به هم زده شده است. مخلوط همگن حاصل به اتوکلاو تفلونی منتقل و سپس با اضافه کردن ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به اتوکلاو، در دمای 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.

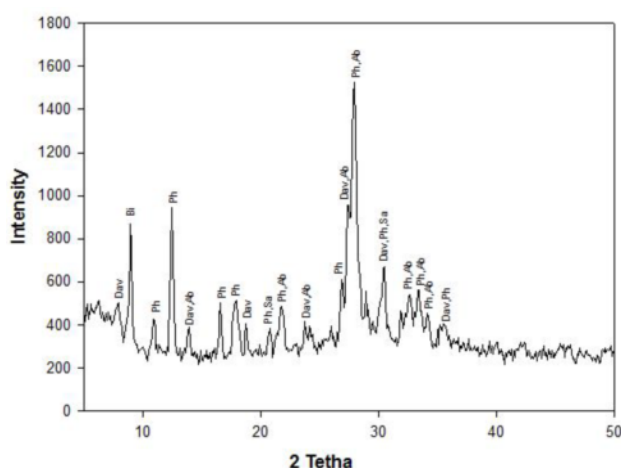
شناسایی فازهای حاصل با یک دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD)؛ و بررسی ریخت‌شناسی بلورهای حاصل با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

## نتایج

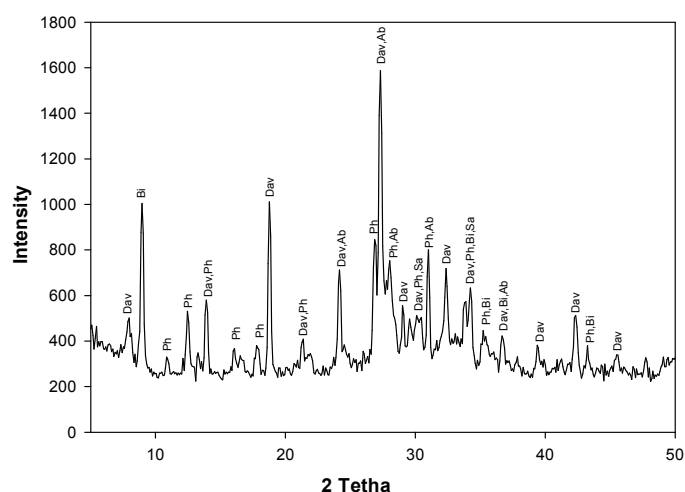
در این پژوهش، تأثیر غلظت‌های متفاوت از یون‌های سدیم، پتاسیم و کلر موجود در آبگون‌های قلیایی بر خاکسترهای آتشفشانی در شرایط گرمایی بررسی شدند. فازهای به‌دست‌آمده از هر آزمایش پس از خشک شدن، پودر شده و با یک دستگاه پراش پرتو ایکس به روش پودری، شناسایی شدند. بررسی الگوهای XRD نمونه‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که از تغییر فاز خاکسترهای آتشفشانی در حضور یون‌های مورد

جدول ۲ ویژگی‌های آزمایش‌های انجام شده.

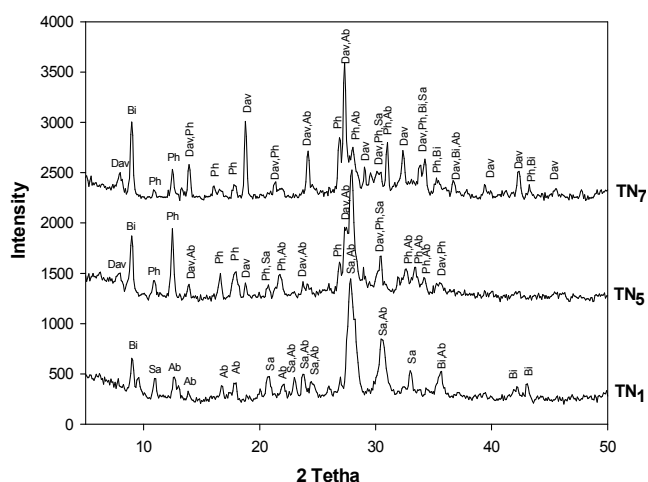
| شماره نمونه     | [KOH] Mol/lit | [NaCl] Mol/lit | دما (°C) | زمان (h) |
|-----------------|---------------|----------------|----------|----------|
| TN <sub>2</sub> | ۱/۲۵          | ۱/۲۵           | ۱۵۰      | ۹۶       |
| TN <sub>3</sub> | ۲/۵           | ۱/۲۵           | ۱۵۰      | ۹۶       |
| TN <sub>4</sub> | ۵             | ۲/۵            | ۱۵۰      | ۹۶       |
| TN <sub>5</sub> | ۵             | ۵              | ۱۵۰      | ۹۶       |
| TN <sub>6</sub> | ۷/۵           | ۲/۵            | ۱۵۰      | ۹۶       |
| TN <sub>7</sub> | ۷/۵           | ۵              | ۱۵۰      | ۹۶       |



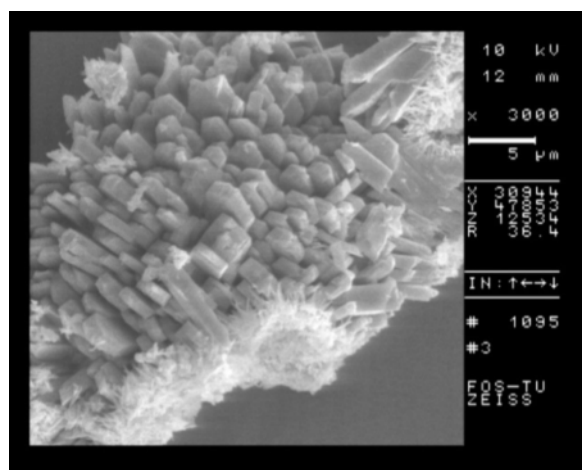
شکل ۲ الگوی XRD نمونه سنتزی TN<sub>5</sub>. در این نمونه از غلظت ۵ مول بر لیتر برای هر دو نوع آبگون پتاس و نمک طعام استفاده شد. Bi: بیوتیت، Sa: سانیدین، Ab: آلپیت، Ph: فیلپسیت و Dav: هیدروکسی داوین.



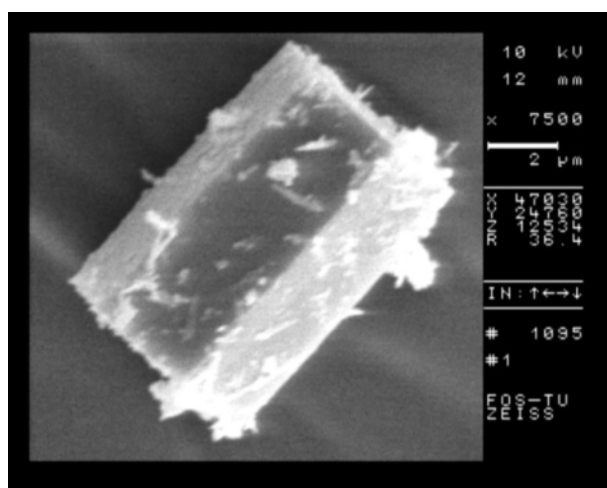
شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌ی سنتزی  $TN_7$ . در این نمونه از آبگون‌های با غلظت ۷٫۵ مول بر لیتر برای پتاس و ۵ مول بر لیتر برای نمک طعام استفاده شده است. Bi: بیوتیت، Sa: سانیدین، Ab: آلیت، Ph: فلیسیت و Dav: هیدروکسی‌داوین.



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: ساندین، Ab: آلبیت، Ph: فلیپسیت و Dav: هیدروکسی‌داوین.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی فیلپسیت‌های سنتز شده.



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی هیدروکسی داوین تشکیل شده در نمونه  $TN_5$ .

جدول ۳ پارامترهای یاخته‌ی یک هیدروکسی داوین. مقادیر درون پرانتز بیانگر انحراف معیارند.

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

### 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 ژئولیت‌ها 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 قلیابیت محیط از مهم‌ترین عوامل موثر بر انحلال شیشه بوده و در ادامه فرآیند و تشکیل فازهای ژئولیتی عواملی چون نسبت‌های کاتیونی موجود در شارهای دگرسان‌ساز، نسبت  $Si/Al$  و فعالیت آب اهمیت بیشتری می‌یابند [۱۰].

- [2] Utada M., "Hydrothermal alteration relation to igneous activity in Cretaceous 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 deposits", 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.

در این پژوهش، فیلپسیت 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 فیلپسیت 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 فیلپسیت همچنان ادامه می‌یابد ولی در شرایطی که غلظت یون‌های پتاسیم، سدیم و کلر افزایش چشم‌گیری در محیط واکنش پیدا می‌کنند، علاوه بر فیلپسیت هیدروکسی‌داوین نیز تشکیل می‌شود. در این حالت مقداری از یون‌های پتاسیم موجود در محیط واکنش، صرف تشکیل فیلپسیت 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 گرمایی به کانی‌های زئولیتی فیلپسیت و هیدروکسی‌داوین تغییر فاز داده‌اند. فیلپسیت 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 هیدروکسی‌داوین نیز فراهم می‌شود.

به اختصار می‌توان گفت که با ورود گرمایی‌های دگرسان‌ساز به درون نهشته‌ها و خاکسترهای آتشفشانی، فیلپسیت 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 volcanoclastic sediments & rocks", Bull. Geol. Soc. Amr. (1961) 1409-1414.