

تغییر فاز زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به زئولیت‌های باریم دار ادینگتونیت و هارموتونم، در شرایط گرمابی قلیایی

فرامرز طوطی^{۱*}، سیده مهسا کامیاب^۱، محمدعلی برقی^۱، علیرضا بدیعی^۲

۱- دانشکده زمین شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

۲- دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

(دریافت مقاله: ۸۹/۷/۲۶، نسخه نهایی: ۸۹/۱۱/۳)

چکیده: در این کار پژوهشی تغییر فاز کلینوپتیلولیت، $\text{Na}_x\text{K}_y[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ، به زئولیت‌های باریم‌دار، تحت تاثیر شاره‌های حاوی کاتیون باریم با نسبت‌های متفاوت، در محیطی کاملاً قلیایی و دمای بالا بررسی شده است. نمونه‌ی مورد بررسی از منطقه‌ی افتراق در غرب سمنان جمع آوری و بدون خالص‌سازی به صورت پودر درآورده شد. کلینوپتیلولیت تحت تاثیر شاره‌های قلیایی، با نسبت‌های متفاوت کاتیون باریم، به زئولیت‌های باریم‌دار ادینگتونیت، $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، هارموتونم، $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، و فراورده‌های گرمابی برقرار شد، و فراورده‌های تغییر فاز یافته با نمودارهای XRD و نیز تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: کلینوپتیلولیت؛ تغییر فاز؛ شرایط گرمابی؛ ادینگتونیت؛ هارموتونم.

مقدمه

وجود شباهت ساختاری میان کلینوپتیلولیت و هیولاندیت [۲] می‌تواند فراورده‌ی تغییر هیولاندیت در شرایط غنی از پتاسیم و سیلیسیم باشد. این کانی به همراه موردنیت، شابازیت، آنالسیم، اریونیت، هارموتونم، فیلیپسیت، کلسیت، هالیت، کوارتز دیده شده و می‌تواند به عنوان غربال مولکولی، تبادل کننده یونی جاذب گازها، بخارها و فلزات سنگین و حاصلخیز کننده‌ی خاک در کشاورزی به کار رود [۴، ۳].

از جمله زئولیت‌هایی که می‌تواند از تغییر و تبدیل زئولیت‌های طبیعی اولیه، کلینوپتیلولیت، تحت تاثیر گرمابی‌ها با ترکیب متفاوت و در دمای بالا به وجود آید، ادینگتونیت، $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، بوده که از کانی‌های ثانوی محسوب

زئولیت‌ها گروهی از آلومینوسیلیکات‌های حفره داری هستند که به منظور برقراری توازن باری، حاوی کاتیون‌های قابل تعویض از عناصر قلیایی به قلیایی خاکی بوده و نیز توانایی جذب و از دست دادن مولکول‌های آب را دارند [۱]. کلینوپتیلولیت (آلومینوسیلیکات سدیم، پتاسیم و کلسیم‌دار) با سیستم تبلور تک میل [۲] یکی از زئولیت‌های طبیعی است. این کانی مانند هر زئولیت طبیعی اولیه، در اثر عبور گرمابی‌ها از حفره‌های سنگ‌های آذرین و آذرآواری و یا از دریاچه‌های شور، رسوب‌های عمیق دریا، خاک‌های شور قلیایی، در اثر دیاژنز تدفینی و یا دگرگونی پایین درجه تشکیل شده و فراورده‌ی دگرسانی دوبیتریکی شیشه‌های آتشفشاری توف‌ها هستند که به علت

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱ ۶۱۱۱۲۷۱۵، نامبر: ۶۶۴۹۱۶۲۳، پست الکترونیکی: tutti@khayam.ut.ac.ir

دستیابی به آن کلینوپتیلولیتی که تحت تاثیر محلول‌های حاوی کاتیون Ba^{2+} قرار داشته را به منظور برقراری شرایط گرماب قلیایی در آزمایشگاه، در مجاورت محلول قلیایی هیدروکسید سدیم، که در ایجاد شرایطی با PH بالا در جهت انحلال زئولیت اولیه موثر است، قرار می‌دهیم.

در این بررسی، به منظور شناخت هر چه بهتر فرآیند دگرسانی گرمابی در طبیعت، صورت پذیرفته، که در صورت بازسازی شرایط تشکیل کانی‌های تبلور یافته، در محیط‌های طبیعی می‌توان روند تبلور آنها را در جهت تغییر غلظت کاتیون‌های موجود در گرمابی‌ها پیش بینی کرد. و نیز می‌توان با بررسی صحرایی زئولیت‌های منطقه‌ی مورد نظر و مقایسه‌ی آنها با نمونه‌های سنتزی، و با استفاده از شواهد آزمایشگاهی، نمودارهای فاز زئولیت‌های تشکیل یافته در منطقه‌ی مورد بررسی را در گستره‌های دمایی مختلف بررسی کرده، و الگوی تشکیل آنها را ترسیم و گستره‌ی پایداری زئولیت‌های یاد شده را تعیین کرد (جدول ۱).

روش بررسی

ماده‌ی اولیه (کلینوپتیلولیت) از منطقه‌ی افتر سمنان جمع آوری شده و بدون خالص‌سازی، پودرشده و مورد استفاده قرار گرفته است. بررسی‌های انجام شده در منطقه نشان می‌دهد که این زئولیت‌ها از تغییر توف‌های ریولیتی و داسیتی ائوسن و در محیط تقریباً قلیایی به وجود آمده‌اند [۱۸].

در این پژوهش شرایط گرماب مورد نیاز با اتوکلاوهای گرمابی برقرار شده و شناسایی فازهای مورد بررسی با پراش پرتو ایکس (XRD)، ساخت شرکت زیمنس با تیپ مس و فیلتر نیکل مجهز به دیافراگم تغییر پذیر و در شرایط ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی‌آمپر، صورت گرفت. تصاویر میکروسکوپ (SEM) الکترونی نمونه‌ها نیز با میکروسکوپ الکترونی بویشی (SEM) مدل Vega Tescan و در شرایط ۱۵ کیلو ولت تهیه شده است. الگوی پرتو ایکس نمونه آغازین مورد بررسی (شکل ۱) نشان داد که در صد بالایی از آن را کلینوپتیلولیت تشکیل داده و مقادیر آلبیت و موردنیت، بسیار ناچیز است. در نمودار یاد شده به علت وجود همپوشانی قله‌های آلبیت و نیز قله‌های موردنیت با یکدیگر و با قله‌های کلینوپتیلولیت، از نمایش قله‌های آنها روی نمودار چشم‌پوشی شده است.

در تصویر SEM نمونه آغازین مورد بررسی (شکل ۲) می‌توان بلور کلینوپتیلولیت را در کنار موردنیت‌های رشتہ‌ای دید.

می‌شود. سیستم تبلور این کانی در شرایط کم آب، چارگوشی و در حالتی که آب بیشتری دارد، راستگوش است [۹-۵]. ادینگتونیت قابلیت تبادل یونی داشته و به عنوان دتریزن特 و عاملی برای نرم کردن آب سخت و در تصفیه‌ی ضایعات مواد پرتوزا در فرآیندهای پاکسازی به کار برده می‌شود.

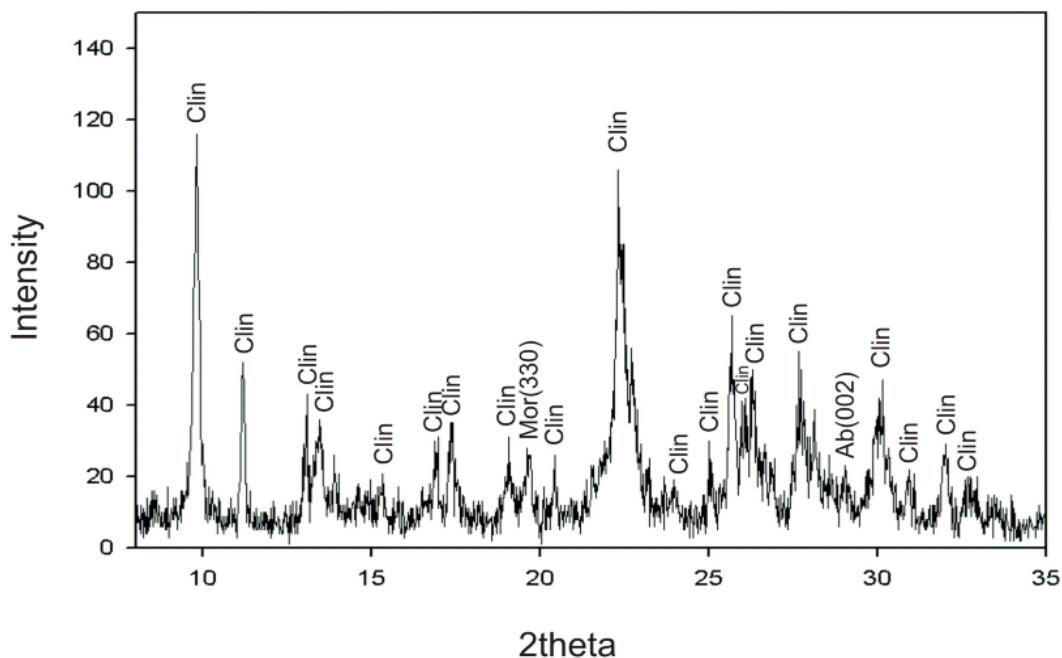
هارموتون، $BaAl_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$ ، از دیگر زئولیت‌های باریم‌دار و یکی از زئولیت‌های ثانوی با سیستم تبلور تک میل محسوب می‌شود. این کانی با فیلیپسیت یک دسته محلول جامد را تشکیل می‌دهند و در هر دوی آنها سیستم تبلور راستگوش در نتیجه پیچش مستقیم چهارچوب چاروچهی، که می‌تواند در اثر حضور کاتیون‌های بزرگ K^+ و Ba^{2+} در جایگاه‌های دوگانه برون شبکه ساختاری باشد، به تک میل تقلیل می‌یابد. این زئولیت در شرایط آبدار و غلظت پایینتر یون باریم در حفره‌های موجود در سنگ‌های بازالتی، فنویلیتی، تراکیت‌ها، گنیس‌ها و نیز در بیشتر رگه‌های گرمابی، اغلب به صورت بلورهای ستونی کشیده و دوتایی و نیز به صورت انباشت شعاعی با چگالی پایین نیز تشکیل می‌شود و مانند بیشتر زئولیت‌ها به عنوان صافی شیمیابی به کار می‌رود. این کانی بورسترتیت، ادینگتونیت و باریت دیده می‌شود [۱۰-۱۴].

بررسی‌های آزمایشگاهی به زئولیت‌ها بیشتر روی افزایش کارایی تبادل یونی آنها و نیز بررسی امکان تغییر فاز آنها صورت گرفته است. مثلاً [۱۵] تغییر فاز کلینوپتیلولیت به آنالسیم در شرایط قلیایی و غلظت بالای یون سدیم و یا سنتز ادینگتونیت، در فشار ۱ کیلوبار و دمای ۸۰-۲۳۰ درجه‌ی سانتیگراد با استفاده از شیشه‌های آلمینوسیلیکاتی باریم‌دار و یا در بعضی از بررسی‌های سنتزی، تشکیل هارموتون از ژل سیلیکاتی در محتوای پایین باریم نسبت به سدیم، همراه با فوجاسیت صورت گرفته است [۱۶، ۱۷].

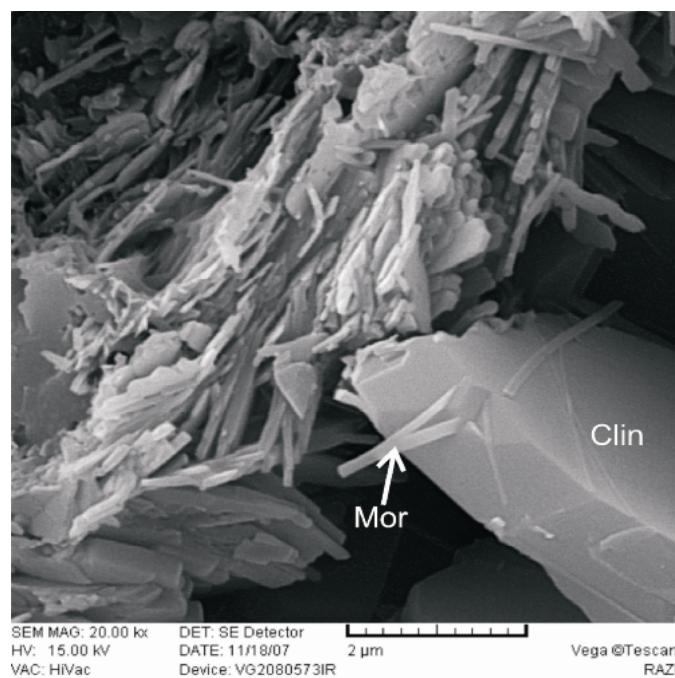
لازم به یادآوری است که این رشته از بررسی‌ها بنا بر روند حاکم بر بررسی‌های تجربی بر روی زئولیت‌ها در مدت مشخص و گستره‌ی دمایی خاص و در حضور محلول‌های حاوی کاتیون مورد آزمایش صورت می‌گیرد. در این کار پژوهشی تاثیر یون باریم با نسبت‌های متفاوت روی کلینوپتیلولیت، در تشکیل زئولیت‌های باریم‌دار، در حضور شاره‌ی قلیایی حاوی یون سدیم و در دمایی بالا مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، بررسی تغییر فاز زئولیت اولیه و امکان سنتز فازهای ثانویه در شرایط گرماب قلیایی و دمایی بالا بوده که برای

جدول ۱ ترکیب شیمیابی نمونه اولیه (Primary)، روش XRF

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Primary	۷۲/۲۲	۱۱/۵۳	۰/۴۲	۳/۱۵	۰/۹۷	۱/۰۵	۰/۵۲	۰/۱۸۰	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اولیه.
کلینوپتیلولیت، (Mor): موردنیت و (Ab): آلبیت است.



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه اولیه. (Clin): کلینوپتیلولیت، (Mor): موردنیت.

ایکس نمونه اولیه و نمونه های سنتزی با یگدیگر مقایسه شده اند.

این نمودارهای مقایسه ای، نشان دهنده حضور یا عدم حضور کانی ها و به عبارت دیگر حذف و انحلال برخی، و تشکیل برخی دیگر از آنهاست. در نمودارهای پرتو ایکس نمونه های سنتزی مورد نظر غلظت کاتیون سدیم ثابت و باریم متفاوت است.

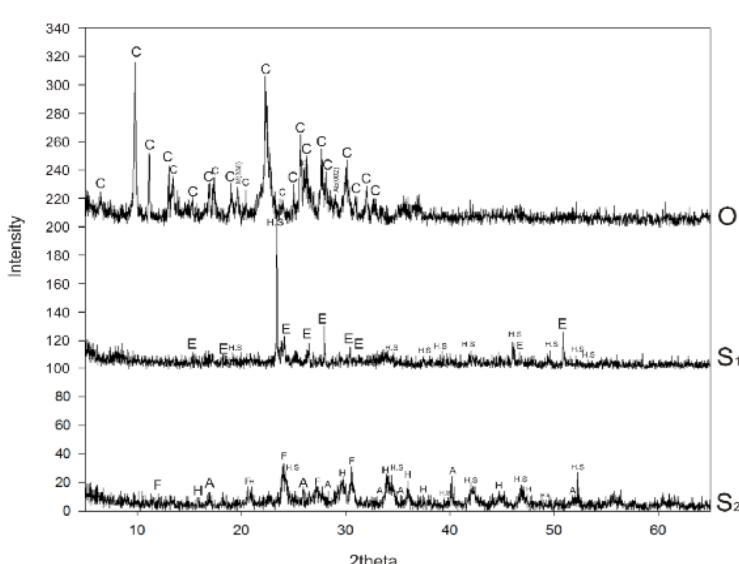
برای برقراری شرایط تشکیل نمونه سنتزی (S_{1a}), مورد نیاز که در برگیرنده نمونه اول از اولین مجموعه کانیایی است، غلظت کاتیون سدیم را بیشترین مقدار $7/5$ مولار در نظر گرفته و غلظت باریم را 5 مولار می گیریم. در تشکیل نمونه سنتزی (S_{2a}) (اولین نمونه از سری دوم کانیایی)، غلظت سدیم را ثابت در نظر گرفته $(7/5$ مولار) و کمترین غلظت را $(1/25$ مولار) برای باریم در نظر گرفتیم. بنا بر شواهد، در تشکیل نمونه سنتزی (S_{1a}), تمامی نمونه اولیه مورد بررسی، حل شده و در شرایط گرمابی برقرار شده طی جایگزینی کاتیون های موجود در شاره های، زئولیتی باریم دار، ادینگتونیت، با سیلیس کمتر به همراه هیدروسودالیت تشکیل شده اند. در حالیکه در نمونه سنتزی (S_{2a}) ضمن انحلال کلینوپتیلویلت، به علت حضور مقادیر کمتر غلظت کاتیون باریم، و در حضور نسبی بیشتر یون سدیم در گرماب ها، هارمو توم، زئولیتی با مقدار باریم کمتر، در محیطی رقیق، همراه با فوجاسیت تشکیل شد.

در این کار پژوهشی نمونه اولیه را تحت تاثیر محلول قلیایی NaOH (به عنوان چشممهی یون سدیم) و $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (به عنوان چشممهی یون باریم)، در دمای ثابت 150°C درجه سانتیگراد، به مدت 96 ساعت قرار دادیم. بدین صورت که نخست 5 گرم کلینوپتیلویلت را با 30 میلی لیتر NaOH با غلظت مشخص مخلوط و به مدت 30 دقیقه با همزن مغناطیسی (Heidolph MR 3001 K ، 3000 rpm) با 300°C به طور کامل هم می زدیم. در مرحله بعد 30 میلی لیتر از محلول $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (با غلظت های مورد نظر) به مخلوط مرحله قبل اضافه و به مدت 30 دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به مخلوط مورد نظر 20 میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و مخلوط را به اتوکلاو تفلونی منتقل و در آونی با دمای 150°C ، به مدت یاد شده قرار دادیم. پس از گذشت زمان مورد نظر، اتوکلاو را از آون خارج کرده و مواد داخل آن را صاف و پس از شستشوی مواد رسوب کرده، در کاغذ صافی با آب مقطر، این مواد را در دمای اتاق خشک کردیم.

این کار یکبار با تغییر غلظت کاتیون باریم و غلظت ثابت سدیم، و بار دیگر با ثابت نگه داشتن غلظت باریم و تغییرات غلظت سدیم مورد بررسی قرار دادیم.

بحث و بررسی

در آغاز با تغییر غلظت، کاتیون باریم در غلظت ثابت و بالای یون سدیم صورت می پذیرد. در شکل 3 نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه اولیه (O), نمونه سنتزی (S_{1a}), در نمودارهای مورد نظر. (C) :



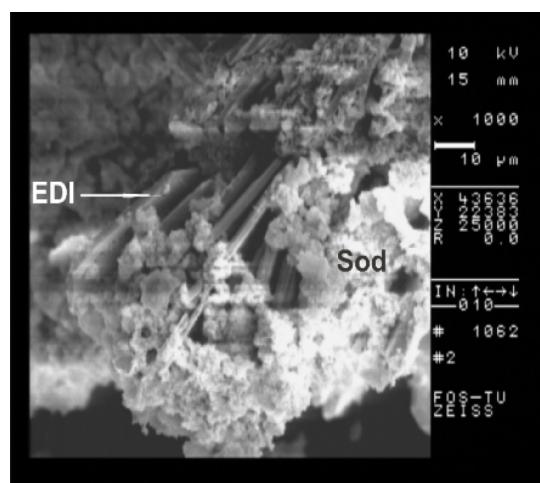
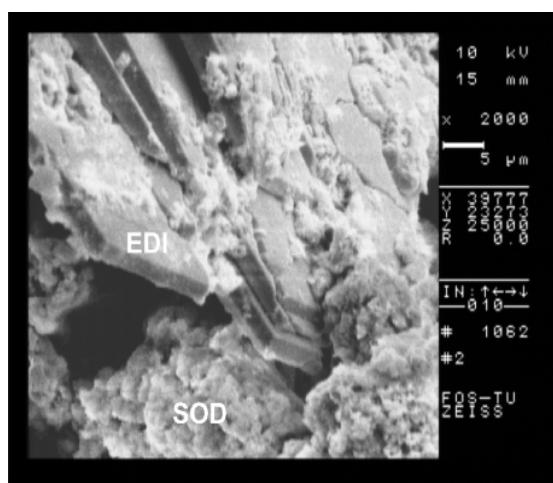
شکل 3 نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه اولیه (O), نمونه سنتزی (S_{1a}), در نمودارهای مورد نظر. (C) : کلینوپتیلویلت، (Mor) : موردنیت، (Ab) : آلبیت، (E) : آلبیت، (F) : هارمو توم، (H) : ادینگتونیت، (A) : فوجاسیت، (S) : آنالسیم و (H.S) : هیدروسودالیت.

سنترزی (S_{2b}), دومین نمونهی سنترزی از سری دوم کانیایی، غلظت باریم را ثابت گرفته (۷/۵ مولار) و غلظت ۵ مولار را برای سدیم در نظر گرفتیم. بنا بر شواهد، در تشکیل نمونهی سنترزی (S_{1b}), نمونهی اولیه، به خوبی حل شده و در شرایط گرمابی برقرار شده، ادینگتونیت به صورت تقریباً بی‌شکل همراه با بقایایی از کلینوپتیلولیت و نیز هیدروسودالیت تشکیل می‌شود. که این شرایط را می‌توان به غلظت پایین محلول قلیایی سدیم‌دار نسبت داد، که میزان قدرت اتحال را می‌کاهد. در حالیکه در نمونهی سنترزی (S_{2b}), همزمان با اتحال کلینوپتیلولیت در حضور مقادیر ثابت و بالای کاتیون باریم و نیز غلظت به نسبت بالای یون سدیم در گرمابی‌ها، هارموتوم همراه با فوجاسیت تشکیل می‌شود.

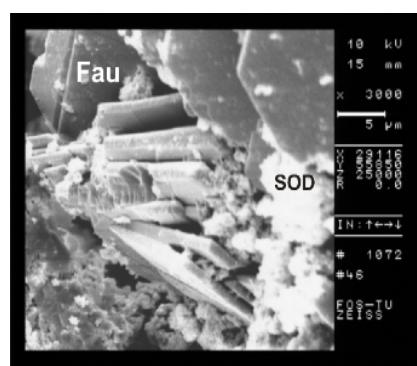
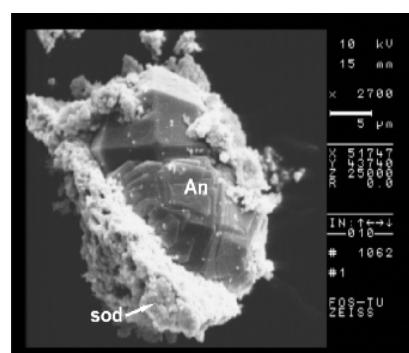
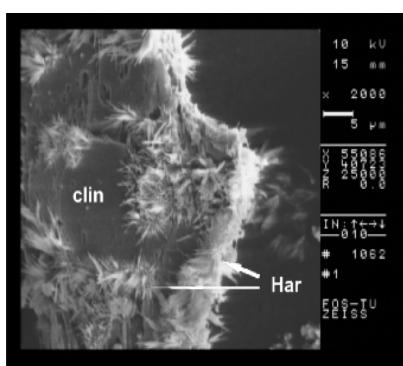
در نمونههای سنترزی شدهی یاد شده، آنالسیم و هیدروسودالیت نیز دیگر کانیهای سدیم‌دار سنترزی موجود در محیط را تشکیل می‌دهند. شکل ۴، تصویر SEM نمونهی سنترزی (S_{1a}) و شکل ۵ تصویر SEM نمونه سنترزی (S_{2a}) را در شرایط گرمابی نشان می‌دهند.

در گام دوم با حفظ غلظت باریم در بالاترین مقدار (۷/۵ مولار)، تغییراتی در غلظت سدیم انجام دادیم. در شکل ۶، نمودارهای آنالیز پرتو ایکس نمونهی اولیه و نمونههای سنترزی تغییرات مورد نظر دیده می‌شوند.

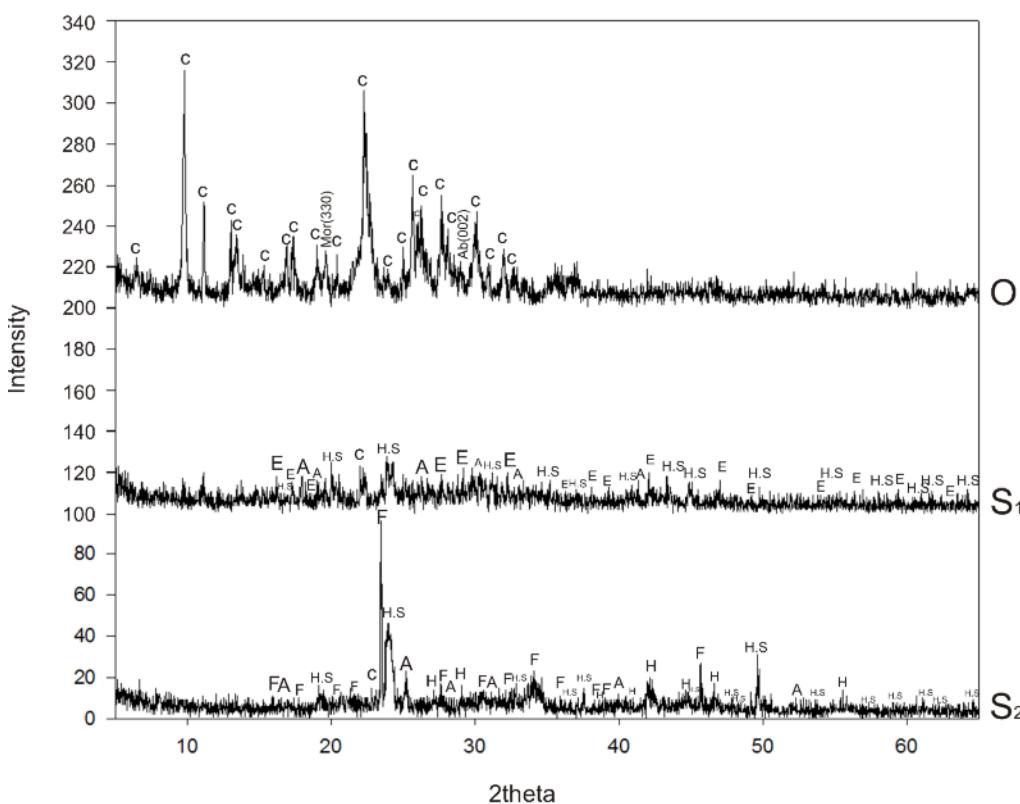
در این فرایند نیز نمونهی سنترزی (S_{1b}), در برگیرندهی نمونه سنترزی دوم از اولین مجموعه کانیایی است، غلظت کاتیون باریم را بیشترین مقدار (۷/۵ مولار) در نظر گرفته و غلظت یون سدیم را ۱/۲۵ مولار می‌گیریم. در تشکیل نمونهی



شکل ۴ نمونهی سنترزی (S_{1a}): بلورهای ادینگتونیت، همراه با هیدروسودالیت دیده می‌شوند. (EDI): ادینگتونیت و (SOD): هیدروسودالیت.

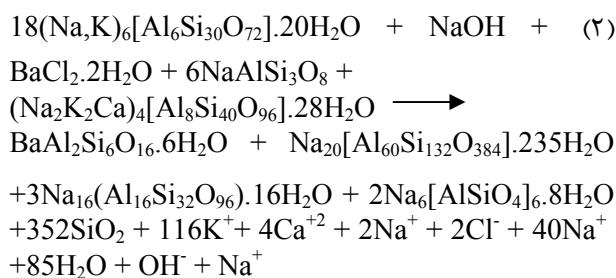


شکل ۵ نمونهی سنترزی (S_{2a}): از چپ به راست به ترتیب A: هارموتوم همراه با بقایایی از کلینوپتیلولیت، B: بلورهای آنالسیم همراه با هیدروسودالیت، C: فوجاسیت و هیدروسودالیت دیده می‌شوند. (clin): کلینوپتیلولیت (Har): هارموتوم، (An): آنالسیم، (Fau): فوجاسیت و (SOD): هیدروسودالیت.



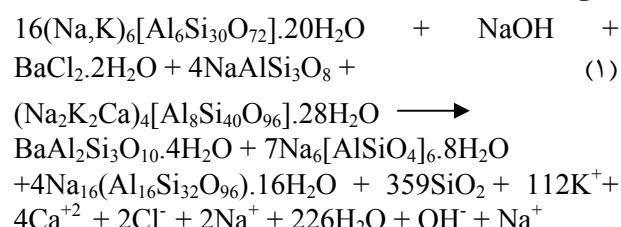
شکل ۶ نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ی اولیه (O)، نمونه‌ی سنتزی دوم (S_{2b})، و نمونه‌ی سنتزی (S_{1b})، در نمودارهای مورد نظر، (C) : کلینوپتیلولیت، (Mor) : موردنیت، (Ab) : آلبیت، (E) : آدینگتونیت، (H) : هارموتون، (F) : فوجاسیت، (A) : آنالسیم و (H.S) : هیدروسووالیت.

و نیز واکنش شیمیایی زیر نیز می‌تواند در شرایط حاکم بر مجموعه دوم کانیایی سنتز شده برقرار باشد:



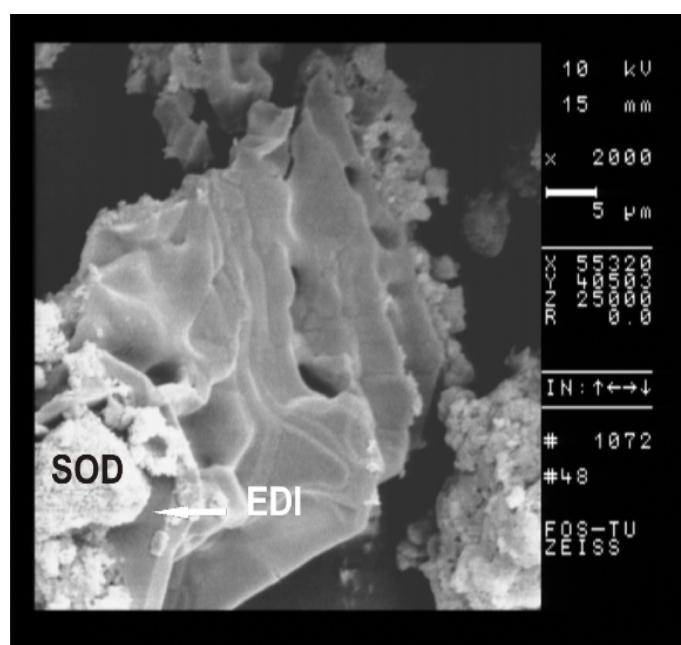
در تشکیل اولین مجموعه کانیایی و چگونگی تغییرات ساختاری و محل استقرار کاتیون در ساختار آن، می‌توان گفت که در دمای بالا و حضور محلول قلیایی هیدروکسید سدیم، ساختار سیلیکاتی کلینوپتیلولیت طی انحلال SiO₂ به هم ریخته و منجر به افزایش نسبت Al/Si شد که در این حالت افزایش میزان Al⁺³ موجب عدم تعادل الکتریکی در ساختار شده و همزمان با آزاد شدن کاتیون‌ها، که امکان جایگزینی

در این نمونه آنالسیم و هیدروسووالیت، نیز از دیگر کانی‌های سدیمدار سنتزی موجود در محیط هستند. که می‌توان تشکیل آنها را در اثر وجود میزان نسبتاً بالای یون سدیم در محلول واکنشی توجیه کرد. علت عدم تشکیل زئولیت آدینگتونیت را علی رغم حضور مقادیر بالای کاتیون باریم، می‌توان در بر هم خوردن تعادل یکی از شرایط حاکم بر محیط فرایند، در اثر خطای وسائل آزمایشگاهی مورد استفاده بیان کرد، و می‌تواند دما، فشار یا یکی دیگر از شرایط محیطی باشد. شکل ۷ تصویر SEM نمونه‌ی سنتزی (S_{1b})، و شکل ۸ تصویر SEM نمونه سنتزی (S_{2b}) را در شرایط گرمابی نشان می‌دهند. واکنش شیمیایی زیر احتمالاً می‌تواند حاکم بر اولین سری کانی‌های تشکیل شده باشد:

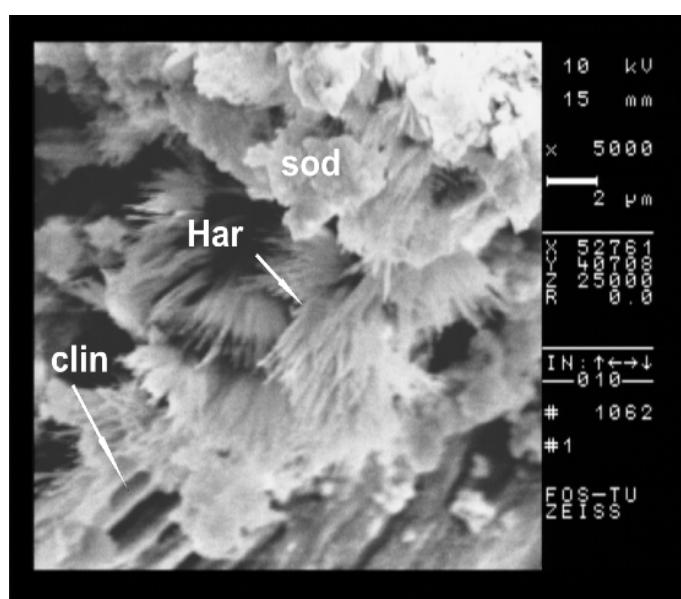


(001)، پهن ترین کanal سیستم راستگوشی در راستای محور C، قرار می گیرد. یون های باریم مستقر در این کanal ها با ۶ اتم اکسیژن و ۴ مولکول آب احاطه می شوند [۱۹]. با تشکیل ادینگتونیت و کاهش بیشتر سیلیس محیط و نیز با افزایش میزان Na^+ موجود در محیط به دلیل حضور محلول غلیظ NaOH ، کانی های سدیم دار و کم سیلیس تر آنالسیم و هیدروسوودالیت تشکیل می شوند.

کاتیون های اضافه شده بر سیستم را حین تشکیل ساختارهای جدید و برقراری شرایط گرمابی مورد نظر (دماهی بالا و تغییرات غلظت کاتیون ها) به وجود می آورد، Ba^{+2} موجود در محیط در کنار Al^{+3} به صورت زوج الکتروکی قرار می گیرد و می توان گفت Ba^{+2} به طور کامل جانشین K^+ که از نظر شعاع یونی با آن قابل مقایسه است، شده و آن را به طور کامل از ساختار خارج می سازد. در نهایت یون باریم در کanal های ساختاری



شکل ۷ نمونه سنتز شده (S_{1b}) وابسته به اولین سری کانیایی هیدروسوودالیت که در کنار ادینگتونیت قرار گرفته است.



شکل ۸ نمونه سنتز شده (S_{2b}) از سری کانیایی دوم هیدروسوودالیت همراه با هارموتون و بقایایی از کلینوپتیلولیت دیده می شوند.

موجود در محیط آزمایش (در اینجا سدیم) واکنش داده و محصولات جانبی سنتز را به وجود می‌آورد. به عبارت دیگر می‌توان گفت که حین انحلال سیلیس از ساختار زئولیت اولیه، ساختار ثانویه‌ای مانند زئولیتهای باریم‌دار که کم سیلیس‌تر از کلینوپتیولیت هستند، در حضور یون باریم تشکیل می‌شوند و در انتها باقیماندهی سیلیس حل شده از ساختار زئولیت اولیه، در حضور Na^+ ، ساختارهای سنتزی مفید و مؤثری مانند فوجاسیت را که آلمینوسیلیکات هیدراتی سدیم‌داری با چارچوب ریخت‌شناسی مشابه مکمل‌های سنتزی X و Y بوده و جاذب و کاتالیستی است که در بررسی‌های تجربی و آزمایشگاهی آن را از محلول‌های حاوی کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی با نسبت بالای $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، به وجود آورده‌اند [۲۱] تشکیل داده و یا هیدروسودالیت، زئولیتی با ساختار مکعبی سنتزی سودالیت طبیعی [۲۲]، ماده‌ای فتوکرومیک، کالودوکرومیک و هدایت کننده سریع یونی [۲۴، ۲۳] که در آن مولکول‌های آب جایگزین آنیون در مرکز حفره بتا (β cage) شده [۲۵-۲۷]، و می‌توان آن را در حالیکه پدیده‌ی آبزدایی سبب افزایش اندازه‌ی یاخته‌ی یکه آن شده [۲۸] به صورت فازهای هیدروکسی سودالیت و هیدروسودالیت و هیدروکسی سودالیت دوآبه سنتز کرد [۲۹]، بوجود آورد.

برداشت

به منظور بررسی هدف‌های مورد نظر، دو دسته آزمایش برای تعیین غلظت‌های حاکم بر تشکیل زئولیت‌های باریم‌دار ادینگتونیت و هارموtom (هر یک با غلظت‌های خاص) برقرار می‌شود. در این فرایندها حین انحلال سیلیس، به هم ریختن نسبت Si/Al (کاهش این نسبت) و تغییر فاز زئولیت، کاتیونی مانند باریم در جایگاه پتاسیم واقع می‌شود. و با توجه به شرایط غلظت، دما و حتی فشار، ساختاری که در شرایط برقرار شده پایدار است و می‌تواند راستگوشی در حالت پرآب برای ادینگتونیت و یا انباسته‌های شعاعی شکل با چگالی پایین در مورد هارموtom باشد، تشکیل می‌شود.

در پایان می‌توان گفت در صورتی که دگرسانی گرمابی، فرآیند حاکم بر محیط زمین‌شناسی باشد و تشکیل زئولیت‌ها از طریق دگرسانی صورت پذیرد، حضور مجموعه‌های کانیایی

در حالیکه در مجموعه‌ی کانیایی دوم، با انحلال کلینوپتیولیت و کاهش سیلیس محیط، در دمای بالا و محیط K/Ba و در حضور غلظت‌های کم باریم، با تغییر نسبت Si/Al و تغییر پارامترهای واحد سلولی به عنوان تابعی از Ba/Al هارموtom تشکیل می‌شود. بدین ترتیب که با ۴ مولکول آب و ۷ اکسیژن ساختاری احاطه شده، در درون کانال ساختاری موازی a قرار گرفته و کانال حلقه‌های آتابی به موازات محور C را مسدود کرده و هارموtom متبلور می‌شود [۲۰].

لازم به یادآوری است که فوجاسیت نیز همراه با هارموtom، در شرایط گرمابی مورد بررسی، تشکیل می‌شود. در همین شرایط آنالسیم و در نهایت هیدروسودالیت نیز که عموماً از فراورده‌های جانبی واکنش‌های سنتزی است تشکیل می‌شوند. و بدین ترتیب آنها می‌توانند در مولاریته‌های پایینتر باریم و با ثابت ماندن غلظت یون سدیم در محیطی با نسبت بالای $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، همراه با هارموtom سنتز شوند.

در این فرایندها، هدف اصلی تغییر شرایط گرماب حاکم بر تشکیل زئولیت اولیه (کلینوپتیولیت) و ایجاد شرایط گرمابی است که در آن فازهای زئولیتی جدیدی مانند ادینگتونیت و هارموtom تعادل یابند، فراورده‌های باریم‌داری که در محیط‌های زمین‌شناسی نیز به صورت‌های مختلفی تشکیل می‌شوند. یکی از شرایط تشکیل آنها دگرسانی گرماب است. بدین ترتیب که در محیط‌های طبیعی در اثر دگرسانی، در حفره‌ها و منافذ سنگ‌هایی که تحت تاثیر گرمابی‌ها قرار می‌گیرند، یا در رگه‌های گرماب تشکیل می‌شوند. یکی از هدف‌های ما در این پژوهش نیز برقراری همین شرایط گرمابی در آزمایشگاه، تعیین تغییرات شرایط دمایی و ترکیبی شاره‌ی مورد نظر و بازسازی آن در محیط‌های طبیعی است. در این فرایندها، با توجه به اینکه طی برقراری شرایط قلیایی مورد نظر، سیلیس موجود در ساختار کلینوپتیولیت، انحلال را آغاز می‌کند و نسبت Si/Al کاهش می‌یابد، مسلماً در شرایط جدید، محصولاتی با مقداری کمتر سیلیس تشکیل می‌شوند. در صورتی که سیستم حاکم بر آزمایش باز باشد، سیلیس انحلال یافته از ساختار، از محیط آزمایش خارج می‌شود. در غیر این صورت، با دیگر کاتیون‌های

- structures of phillipsite and harmotome", Acta Crystallogr (1974) B30:2426-2433.*
- [11] Passaglia E, Bertoldi G., "Harmotome from Selva di Trissino (Vicenza,Italy)", Period Mineral, (1983),52:75-82.
- [12] Rabert C., "Barian phillipsite and strontian chabazite from the Plateau des Coirons , Ardéche , France", Bull Minéral ,(1988),111:207-223.
- [13] Hansen S., "Harmotome from Odarslov, Skaane, Sweden", Geol. Foeren, Stockholm Foerh, (1990),112:140.
- [14] Armbruster T., Wenger M., Kohler T., "Mischkristalle von Klinoptilolith-Heulandit und Harmotome-phillipsit aus dem basalt von Weitendorf, Steiermark", Mitt Abt Mineral Landesmus. Joanneum (1991) 59:13-18.
- [۱۵] طوطی ف.. خرامش م.. بدیعی ع.. برقی م.. ع.. "تغییر فاز کلینوپتیلولیت طبیعی به آنالسیم در حضور محلولهای قلیایی" ، مجله علوم دانشگاه تهران، جلد سی و سوم، شماره ۲، ص ۴۵-۳۹ (۱۳۸۶)
- [16] Ghobarkar H., Schäf O., "Hydrothermal synthesis and morphology of Thomsonite and Edingtonite", Akademic ,Crystal Research and Technology, 32 (1997) 653-657.
- [17] Perrotta A.J., "A low temperature synthesis of a harmotome-type zeolite", American Mineralogist, 61 (1976) 495-496.
- [۱۸] بازرگانی گیلانی ک.. ربانی م.ح.. "کانی شناسی مشخصات شیمیایی و تکونیتی بتونیت ته نشتست های ائوسن منطقه افترا، غرب سمنان" ، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال دوازدهم، شماره ۲، ص ۱۶۹-۱۸۸ (۱۳۸۳)
- [19] Kvick Å, Smith J.V, "Neutron diffraction study of the zeolite edingtonite", J Chem Phys ,(1983),79:2356-2362.
- [20] Stuckenschmidt E, Fuess H, Kvick Å, "Investigation of the structure of harmotome by X-ray(293K,100K)and neutron diffraction (15K)", Eur J Mineral (1990) 2:861-874.
- [21] William S.Wise., "New occurrence of faujasite in southeastern California", American Mineralogist, 67 ,(1982),794-798.
- [22] Gualtieri F.A., Aprea P., "The structure of K-hydrosodalite", Microporous and mesoporous materials,96, n.1-3 , (2006), 276-286.

تبلور یافته در نهشته‌های آذرآواری، در نتیجه‌ی تغییر فاز زئولیت اولیه کلینوپتیلولیت به زئولیت‌های باریم‌دار و سدیم‌دار مورد نظر، تحت تاثیر گرمابی‌هاست. به این ترتیب که شاره‌های غنی از کاتیون‌های آذرآواری Ba^{+2} و Na^+ و نیز آنیون OH^- از حفره‌ها و منافذ سنگ‌های آذرآواری گذر کرده و در اثر دگرسانی منجر به تغییر ترکیب شیمیایی زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولیت موجود در سنگ‌های یاد شده باشد و تحت شرایط دمایی و قلیایی مناسب، موجب تشکیل فراورده‌هایی با نسبت بالاتر Al/Si و سیلیس کمتر، شده‌اند.

مراجع

- [1] Pingping Sun, Alexandra Navrotsky, "Enthalpy of formation and dehydration of alkaline earth cation exchanged zeolite beta", Microporous and Mesoporous Materials,doi:10.1016/j , (2007)1-9.
- [2] Cited in : David L. Bish, Douglas W. Ming, "Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Applications", Reviews In Mineralogy and Geochemistry ,45, (2001).
- [3] Breck D.W., "Zeolite Molecular Sieves: Structure Chemistry and Use", Wiley, Interscience., New York , 771 (1974) .
- [4] Barrer R. M., "Hydrothermal Chemistry of Zeolite", Academic press : London (1982).
- [5] Taylor W.H., Jackson W.W, "The structure of edingtonite". Z kristallogr, (1933),V:86,P:53-54.
- [6] Galli E, "Crystal structure refinement of edingtonite", Acta Crystallogr, (1976) B32:1623-1627.
- [7] Smith J.V., "Enumeration of 4- connected 3-dimentional nets and classification framework silicates : combination of 4-1 chain and 2D nets", Z Kristallogr, (1983) V:165,P:191-198.
- [8] Belitsky I.A., Gabuda S. P., Joswig W., Fuess H., "Study of the structure and dynamics of water in zeolite edingtonite at low temperature by neutron diffraction and NMR-spectroscopy", N Jahrb Mineral Mh (1986), p:541-551.
- [9] Mazzi F, Galli E, Gottardi G., "Crystal structure refinement of two tetragonal edingtonite", N Jahrb Mineral Mh (1984) p:372-382.
- [10] Rinaldi R., Pluth J.J., Smith J.V., "Zeolites of phillipsite family,Refinement of the crystal

- [27] Weller T.M., "Where zeolites and oxides merge: semi-condensed tetrahedral frameworks", Chemical Society, Dalton Transactions ,doi: 10.1039/b003800h (2000).
- [28] Shishakova T.N., Dubinin M.M., "Changes in the Structure of Synthetic Hydrosodalite during Dehydration" , Seriya Khimicheskaya, 11 (1966) 2020-2022.
- [29] Moloy C.E., Liu Q., Navrotsky A., "Formation and hydration enthalpies of the hydrosodalite family of materials" , Microporous and mesoporous materials, 88 (2006) 283-292.
- [23] Ozin G.A., Kuperman A ., Stein A., Angew., Chem. Int. Ed. Engl., 101 (1989) 373.
- [24] Sasnauskas V., Palubinskaité D., "The synthesis of hydrosodalite and its use in mortar technology", Materials Science-Poland , 23, No. 3(2005).
- [25] Kendrick E., Dann S., "Synthesis, properties and structure of ion exchanged hydrosodalite", Solid State Chemistry, 177,Issue 4-5 (2004) 1513-1519.
- [26] Bolwijn P.T ., Schipper D.J., Van Doorn C.Z., Appl. Phys, 42 (1972) 132.