

Phase Transition of Natural Clinoptilolite to Phillipsite at Presence of Alkaline Solution

M. Kharamesh¹, F. Tutti¹, M. A. Barghi¹, A. Badiei²,

1- School of Geology, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

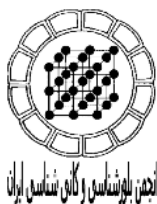
2- School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

Email: tutti@khayam.ut.ac.ir

(Received: 20/6/2008, in revised form: 30/12/2008)

Abstract: Clinoptilolite transforms to phillipsite under hydrothermal conditions in the presence of alkaline fluids. The effect of Na^+ and K^+ concentrations, temperature and time are the variable parameters in the present study. Alkaline solutions of KOH and NaCl were used in concentrations of 1.25 up to 7.5mol/lit at temperatures of 100 and 150 °C. Results of this study show that phillipsite has been synthesized at 100 and 150 °C and high concentration of K^+ at the expense of clinoptilolite dissolution. With increasing K^+ content of the fluids and reaction time, the amount of phillipsite increases drastically. Powder X-ray diffraction study has revealed a monoclinic (pseudo-orthorhombic) symmetry with the unit-cell parameters as follows for phillipsite: a: 10.104 Å, b: 14.305 Å, c: 14.618 Å, β : 91.401°.

Keyword: *clinoptilolite, phillipsite, hydrothermal synthesis, alkaline solutions*



تغییر فاز کلینوپتیلولیت طبیعی به فیلیپسیت در حضور آبگون‌های قلیایی

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

۱- دانشکده زمین‌شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

پست الکترونیکی: tutti@khayam.ut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۷/۳/۳۰، نسخه نهایی: ۸۷/۹/۱۰)

چکیده: کلینوپتیلولیت در شرایط گرمایی و در حضور شاره‌های قلیایی به فیلیپسیت تبدیل می‌شود. غلظت یون‌های سدیم و پتاسیم آبگون، دما، و زمان واکنش، متغیرهایی هستند که در این کار پژوهشی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این کار آبگون قلیایی پتاس و نمک طعام در غلظت‌های ۱/۲۵ تا ۷/۵ مول بر لیتر تهیه و در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. واکنش‌های گرمایی در دمای ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت، و نتایج بررسی‌ها نشان داد که فاز فیلیپسیت در دمای ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد و در حضور غلظت‌های بالای K^+ حاصل می‌شود. با افزایش زمان واکنش و نیز افزایش غلظت K^+ مقدار فیلیپسیت سنتز شده، افزایش می‌یابد. بررسی‌های XRD، تقارن تک میل (راستگوشه کاذب) با ابعاد یاخته یک $a: 10.104 \text{ \AA}$ ، $b: 14.305 \text{ \AA}$ ، $c: 14.618 \text{ \AA}$ و $\beta: 91.401^\circ$ را برای آنها پیش‌بینی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: کلینوپتیلولیت، فیلیپسیت، سنتز گرمایی، آبگون‌های قلیایی.

مقدمه

با خاستگاه آتشفشانی که تحت تأثیر فرایندهای گرمایی قرار گرفته‌اند، یافت می‌شود. این ژئولیت جزء گروه هولاندیت و نسبت Si/Al آن بیشتر از چهار است. تقارن آن تک میل و شامل ساختار حفره‌ای دو بعدی و کانال‌های ۸ و ۱۰ حلقه‌ای است.

کلینوپتیلولیت قابلیت گزینش بالایی از 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، و رفع آلودگی‌های رادیواکتیو استفاده شود. بنابر گزارش‌های ارائه شده ذخایر بزرگی از این کانی در ایران وجود دارند [۱]. فیلیپسیت با فرمول $K_2(Ca_{0.5}Na)_4(Al_6Si_{10}O_{32}) \cdot 12H_2O$ یکی از کانی‌های ژئولیتی رایج در ته-

ژئولیت‌ها دسته‌ای از آلومینوسیلیکات‌های بلورین ریز حفره‌آبدار، حاوی کاتیون‌های قابل تعویض از عناصر قلیایی و قلیایی خاکی هستند که به طور برگشت‌پذیری توانایی جذب و دفع آب را در دما و فشار پایین، دارند. ژئولیت‌ها در گستره گسترده‌ای از دما و فشار تشکیل می‌شوند. گوناگونی ساختار و ترکیب شیمیایی ژئولیت‌ها با محیط و شرایط تشکیل آنها در ارتباط است. از عوامل مؤثر تشکیل ژئولیت‌ها را می‌توان به ترکیب مواد اولیه، pH محیط، ترکیب شاره، دما و فشار، ربط داد. کلینوپتیلولیت با فرمول ساختاری $(Na,K)_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 20H_2O$ رایج‌ترین ژئولیت طبیعی است که بیشتر در حفره‌ها و رگه‌های سنگ‌های آتشفشانی و سنگ‌های ته‌نشستی

آلبیت و موردنیت نیز در نمونه حضور دارند (شکل ۱ و ۲). ترکیب شیمیایی نمونه اولیه مورد استفاده (با شماره TKHC1)، در جدول شماره ۱ آورده شده است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که این زئولیت از تبدیل توف‌های اسیدی (ریولیتی تا داسیتی) با سن ائوسن در محیط تقریباً قلیایی تشکیل شده‌اند [۵].

در این کار پژوهشی از آبگون‌های قلیایی پتاس (KOH) به عنوان خاستگاه یون‌های K^+ و OH^- و آبگون نمک طعام (NaCl) به عنوان خاستگاه Na^+ استفاده شد. از این نمک‌ها آبگون‌هایی با غلظت $1/25$ تا $7/5$ مولار تهیه شدند و در سنتز گرمایی مورد استفاده قرار گرفتند. کلیه آزمایش‌ها در دمای $100^\circ C$ و $150^\circ C$ درجه سانتی‌گراد و در بازه‌های زمانی ۲۴ تا ۹۶ ساعت به انجام رسید. در این بررسی، ۳ گرم پودر کلینوپتیلولیت با ۳۰ میلی‌لیتر از آبگون KOH مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی به طور کامل هم زده شد. ۳۰ میلی‌لیتر از آبگون NaCl به مخلوط همگن مرحله قبل اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه با یک همزن مغناطیسی به هم زده شدند. مخلوط همگن حاصل به اتوکلاو تفلونی منتقل و سپس با افزایش ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به اتوکلاو، در دمای مورد نظر گرمادهی شد. پس از گذشت زمان مورد نظر مواد درون اتوکلاو خارج شده و پس از شستشو با آب مقطر، در دمای $70^\circ C$ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

شناسایی فازهای به وجود آمده، با یک دستگاه پراش پرتو 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 پذیرفت. آنالیز داده‌های XRD با نرم‌افزار PowderX و Diffraat انجام گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Vega Tescan و در شرایط ۱۵ کیلو ولت، تهیه شد. ترکیب شیمیایی نمونه مورد استفاده با استفاده از دستگاه (XRF)، به دست آمده است.

بحث و بررسی

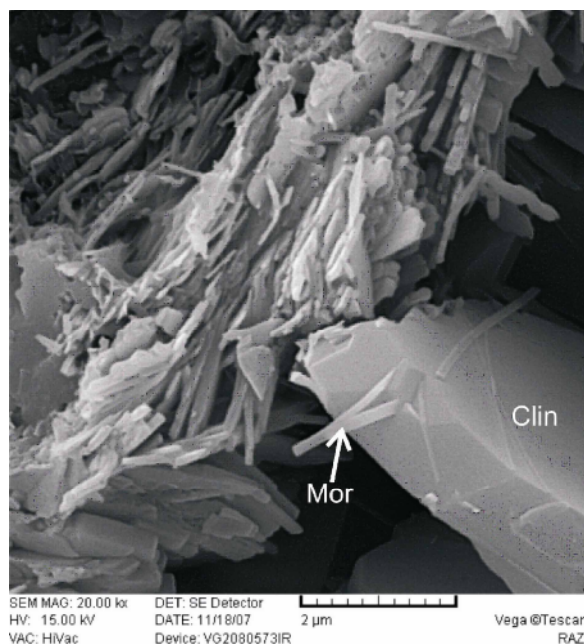
در این کار پژوهشی تأثیر حضور همزمان یون‌های K^+ و Na^+ در تشکیل فیلیپسیت از کلینوپتیلولیت در شرایط گرمایی و در محیطی قلیایی، و نیز تأثیر پارامتر تغییرات در ترکیب شاره بر تشکیل فیلیپسیت، مورد بررسی قرار گرفتند.

نشست‌ها و نیز درز و شکاف‌های سنگ‌های آذرین است که در بسیاری از موارد همراه با کلینوپتیلولیت یافت می‌شود. تشکیل فیلیپسیت در محیط‌هایی با دماهای مختلف از ته‌نشست‌های عمیق دریایی تا توف‌های دگرسان گزارش شده است [۱]. در نهشته‌های گرمایی، فیلیپسیت در گستره گسترده‌ای از دما، از $60^\circ C$ درجه سانتی‌گراد (چشمه‌های داغ) تا حدود $200^\circ C$ درجه سانتی‌گراد، یافت می‌شود. آنالیز شیمیایی فیلیپسیت، گستردگی گسترده‌ای را در ترکیب شیمیایی این کانی نشان می‌دهد. درصد Si در چهاروجهی این کانی از ۵۷ تا ۷۴ درصد تغییر می‌کند. مقدار پتاسیم موجود در آن نسبت به کانی‌های دیگر زئولیتی به قدری بالاست که باعث شده است پتاسیم به عنوان کاتیون اصلی تبادل پذیر این کانی درآید. بسیاری از فیلیپسیت‌ها از سدیم فقیر و بسیاری دیگر از کلسیم فقیرند. ولی به طور کلی پتاسیم، سدیم، و کلسیم فراوان‌ترین کاتیون‌های این کانی را تشکیل می‌دهند. در محیط‌های طبیعی، فیلیپسیت همراه با کانی‌های آنالسیم، فلدسپار پتاسیک، کلینوپتیلولیت، اریونیت، شابازیت، ناترولیت، و داوسونیت یافت می‌شود [۲]. بر این اساس، پژوهشگران، بررسی‌های تجربی زیادی را در راستای روشن کردن شرایط تشکیل فیلیپسیت از مواد مختلف، انجام داده‌اند. به عنوان مثال، کومبز و همکاران [۳] تجزیه شابازیت گرمایی به فیلیپسیت و ویراکیت را گزارش کردند. کوللا و آیلو [۴] سنتز در دمای پایین ($80^\circ C$ درجه سانتی‌گراد) فیلیپسیت از پومیس با استفاده از آبگون‌های قلیایی سدیم و پتاسیم را گزارش کرده‌اند. تاکنون دانشمندان فازهای مختلفی را با ساختار فیلیپسیت و با استفاده از مواد اولیه مختلف، سنتز کرده‌اند.

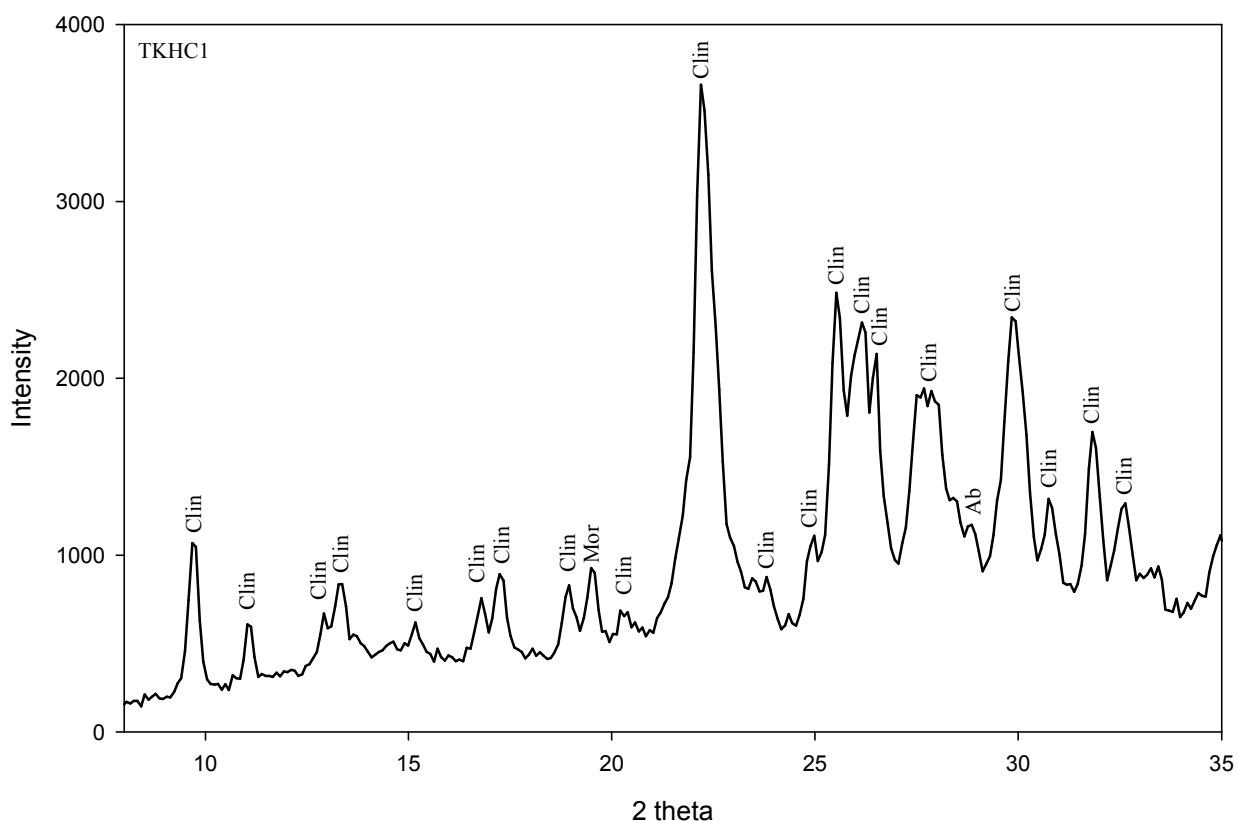
در این کار پژوهشی سعی شده است تا تشکیل فیلیپسیت از کلینوپتیلولیت در حضور همزمان یون‌های K^+ و Na^+ در محیطی قلیایی و تأثیر تغییرات ترکیب شاره بر تشکیل فیلیپسیت، در دمای $100^\circ C$ و $150^\circ C$ درجه سانتی‌گراد بررسی شود.

روش‌های آزمایشی

کلینوپتیلولیت مورد استفاده در این بررسی از منطقه سمنان جمع آوری و سپس پودر گردید. کلینوپتیلولیت پودر شده، بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. الگوی پراش پرتو X نشان می‌دهد که علاوه بر کلینوپتیلولیت مقداری کانی



شکل ۱ تصویر SEM نمونه اولیه. Clin: کلینوپتیلولیت و Mor: موردنیت.



شکل ۲: الگوی XRD نمونه اولیه. Clin: کلینوپتیلولیت، Mor: موردنیت و Ab: آلبیت. چنانکه مشاهده می‌شود، شدت قله موردنیت نسبت به قله‌های دیگر الگو نسبتاً کم است. همچنین به دلیل همپوشی بسیاری از قله‌های موردنیت با کانی‌های دیگر و عدم توانایی جدایش آنها، از نمایش قله‌های دیگر موردنیت روی نمودار چشم پوشی شده است. همچنین، به دلیل ناچیز بودن شدت قله‌ها و همپوشی بین قله‌های آلبیت و کانی‌های دیگر، از نمایش قله‌های دیگر آلبیت روی نمودار چشم‌پوشی شده است.

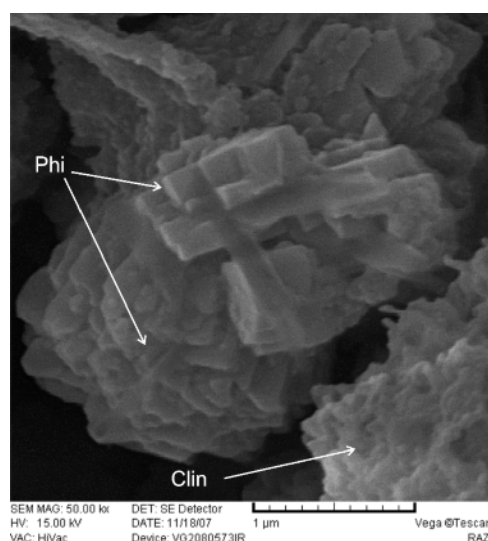
جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه اولیه (TKHC1).

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%
TKHC1	۷۲٫۲۲	۱۱٫۵۳	۰٫۴۲	۳٫۱۵	۰٫۹۷	۱٫۰۵	۰٫۵۲	۰٫۱۸۰	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱

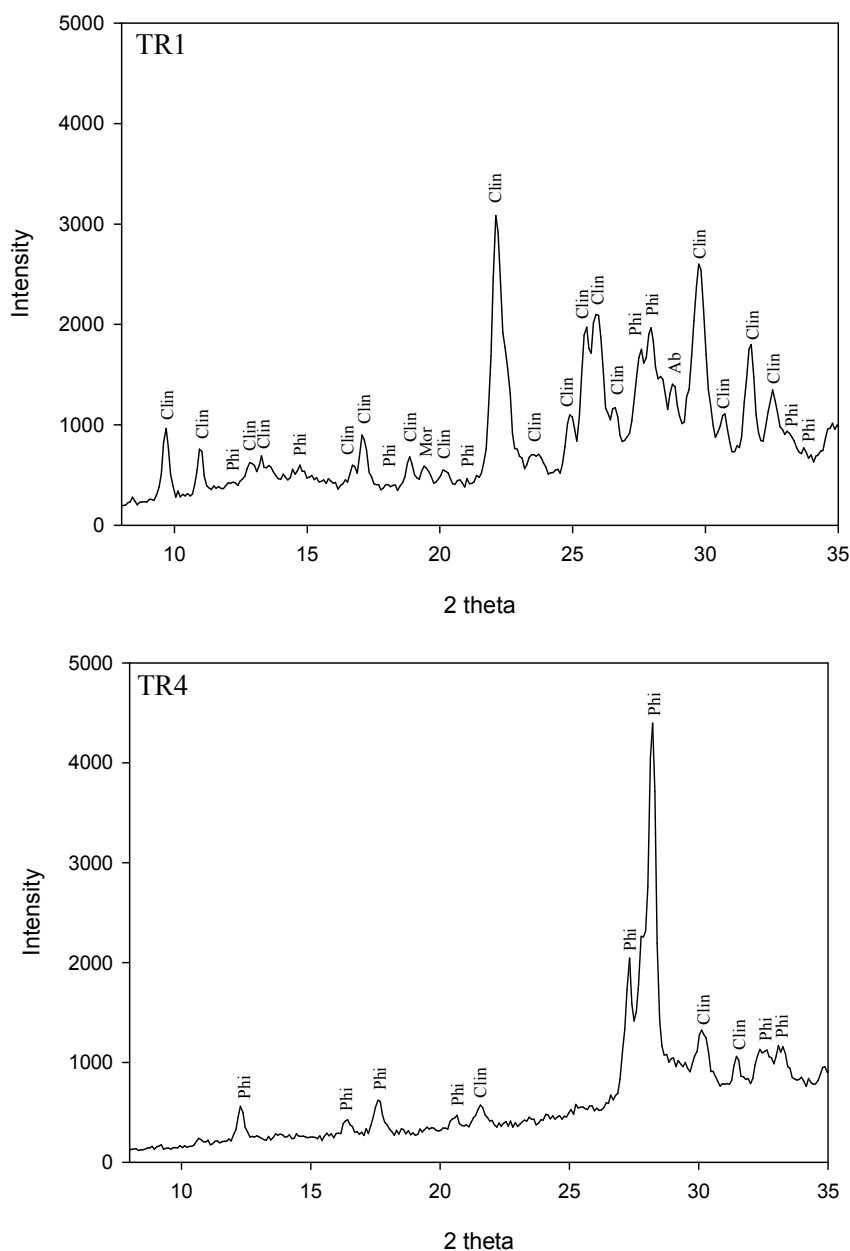
همخوانی را با داده‌های دسترس پذیر از خود نشان می‌دهند (جدول ۲). به نظر می‌رسد اختلافهای مشاهده شده در پارامترهای یاخته یک، از اختلافهای موجود در ترکیب شیمیایی فیلیپسیت‌های مقایسه شده، ناشی می‌شود. تصاویر SEM نمونه‌های فیلیپسیت سنتز شده، از انحلال و تخریب شدید ساختار کلینوپتیلولیت و تشکیل فیلیپسیت روی کلینوپتیلولیت (در مکانهای انحلال یافته و یا نزدیک به این مکان‌ها) حکایت می‌کند (شکل ۵). برای توضیح روند اینگونه تغییر فازها، فلانینگ و برک [۹] یک تغییر فاز از طریق پلیمرشدن و واپلیمرشدن، (که با یون هیدروکسیل کاتالیز می‌شود) را پیشنهاد کردند. به عقیده آنها در طول تخریب فاز اولیه، هسته‌زایی چندگن گسترده‌ای صورت می‌گیرد. بلورها در فاز جامد شروع به رشد می‌کنند و سپس با دنباله‌ای از واکنش-های پلیمرشدن و واپلیمرشدن که با یون هیدروکسیل تسریع می‌شود، ادامه می‌یابد. یون هیدروکسیل نقش کاتالیزوری خود را از طریق شکستن و تشکیل دوباره پیوندهای T-O-T، ایفا می‌کنند. در این حال هر دو فاز جامد و آبگون درگیرند (شکل ۶).

الگوی XRD نمونه‌های قرار گرفته در دمای ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش در شدت قله‌های مربوط به کلینوپتیلولیت را نشان می‌دهند. این کاهش در شدت، بر اثر تخریب ساختار کلینوپتیلولیت رخ داده است. در نمونه‌هایی که زمان واکنش آنها و غلظت یون‌ها افزایش یافته است، شدت قله‌های کلینوپتیلولیت کاهش بیشتری را نشان می‌دهند. همزمان با کاهش کلینوپتیلولیت، کانی فیلیپسیت تشکیل و بر مقدار آن نیز افزوده می‌شود (شکل ۳ و ۴).

باورز و بورنز [۶] تغییر فازهای کلینوپتیلولیت را بر اثر تغییرات غلظت کاتیون‌های قلیایی موجود در آبگون‌های در ارتباط با کلینوپتیلولیت، به صورت محاسباتی پیش‌بینی کردند. آنها در پیش‌بینی خود به این نکته اشاره دارند که با افزایش غلظت یون K^+ فاز فیلیپسیت، برترین فاز برای تشکیل است. داده‌های حاصل از این بررسی، دیدگاههای باورز و بورنز [۶] را تایید می‌کند. ابعاد یاخته یک، بر اساس داده‌های XRD استفاده از روش محاسباتی حداقل مربعات به صورت $\text{\AA}$ $a: 10.104$ ، $b: 14.305$ ، $c: 14.618$ و $\beta: 91.401^\circ$ برآورد شده‌اند. این داده‌ها تقارن تک میل (راستگوشه کاذب) را برای آنها پیش‌بینی می‌کند. پارامترهای یاخته یک به‌ترین



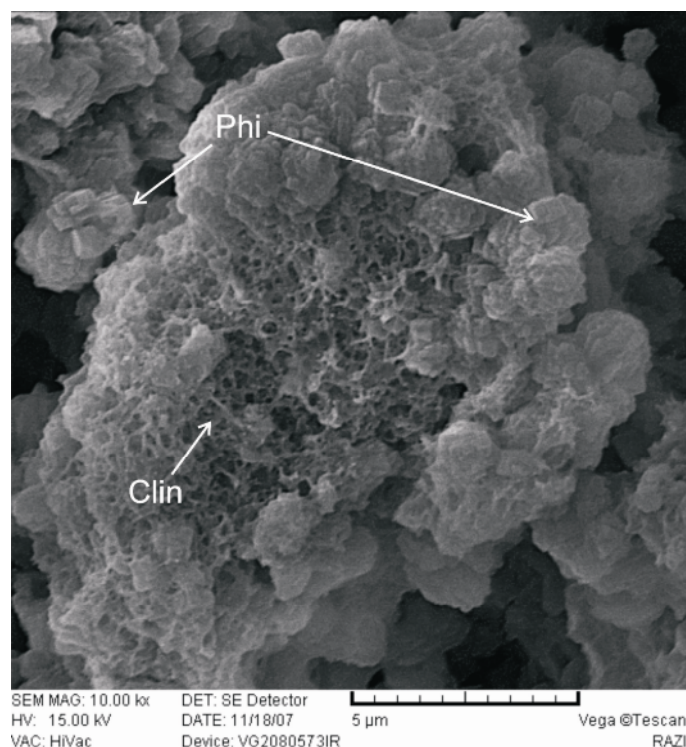
شکل ۳ تصویر SEM نمونه TR4. Clin: کلینوپتیلولیت و Phi: فیلیپسیت. در این تصویر حل شدن کلینوپتیلولیت و تشکیل فیلیپسیت در کنار کلینوپتیلولیت حل شده و ریخت شناسی شبه منشوری بلورهای فیلیپسیت کاملاً مشخص است.



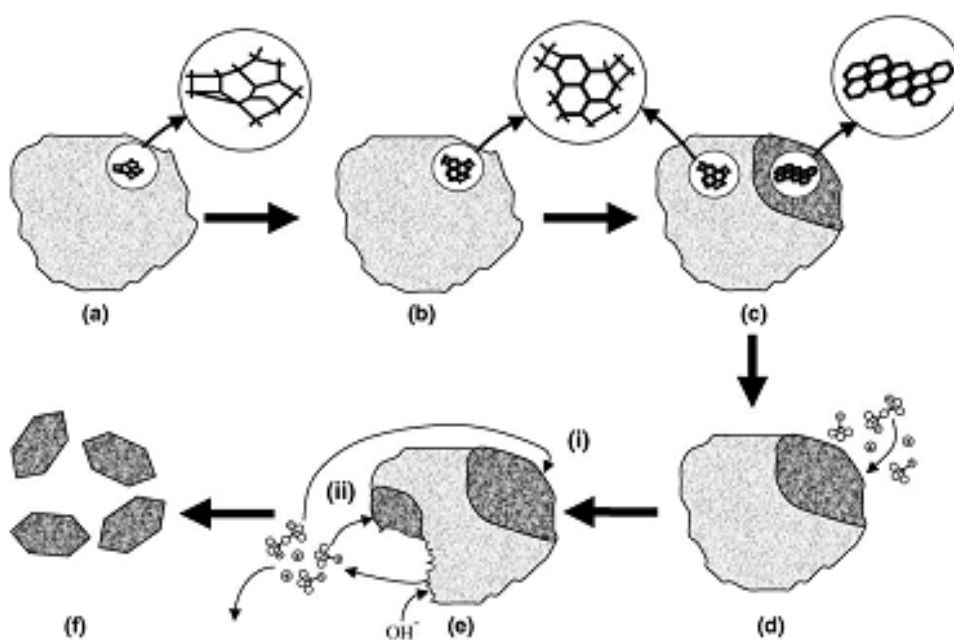
شکل ۴ مقایسه الگوهای XRD حاصل از دو آزمایش انجام گرفته در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (TR1, TR4). در نمونه TR1 غلظت K^+ برابر ۱/۲۵ مول بر لیتر و غلظت Na^+ برابر ۱/۲۵ مول بر لیتر است. در نمونه TR4 غلظت K^+ برابر ۷/۵ مول بر لیتر و غلظت Na^+ برابر ۷/۵ مول بر لیتر است. علائم به کار برده شده عبارتند از: Clin: کلینوپتیلولیت، Phi: فاز فیلیپسیت.

جدول ۲ پارامترهای یاخته یک به دست آمده برای فیلیپسیت و مقایسه آنها با مقادیر ارائه شده در مرجع [۷] و [۸]. مقادیر درون پرانتز بیانگر انحراف معیارند.

	Phillipsite	Phillipsite [7]	Phillipsite [8]
a (Å)	۱۰/۱۰۴ (۱۲)	۹/۹۹۴ (۴)	۹/۸۷۴ (۴)
b (Å)	۱۴/۳۰۵ (۱۱)	۱۴/۱۸۱ (۸)	۱۴/۳۰۶ (۷)
c (Å)	۱۴/۶۲۸ (۳۸)	۱۴/۲۲۵ (۵)	۱۴/۳۶۲ (۶)
° β	۹۱/۴۰۱ (۱۸۸)	۹۰	۹۰/۲ (۶)



شکل ۵ حل شدن کلینوپتیلولیت و تشکیل فیلیپسیت روی آن.



شکل ۶ طرحواره‌ای از روند پیشنهادی فلانینگ و برک [۹]. استقرار یافتن مناطق نظم یافته؛ رشد مناطق نظم یافته و تشکیل هسته‌های اولیه؛ رشد هسته‌های اولیه با کمک مواد محلول؛ رشد و گسترش یافتن مواد تازه متبلور شده؛ حل شدن بیش از پیش مواد اولیه برای پشتیبانی از یک-های در حال رشد و تبدیل تمام مواد اولیه به ماده بلورین جدید.

برداشت

این بررسی نشان می‌دهد که سنتز فیلیپسیت از کلینوپتیلولیت طبیعی در هر دو دمای ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور آب‌گون‌های قلیایی Na^+ و K^+ صورت می‌پذیرد. با حل شدن هرچه بیشتر کلینوپتیلولیت، بر میزان فیلیپسیت افزایش می‌یابد. افزایش حل شدن کلینوپتیلولیت با غلظت یون‌های Na^+ ، K^+ ، pH و دما، رابطه مستقیم دارد. در این بررسی مشخص شد که با افزایش نسبت K^+/Na^+ بر مقدار فیلیپسیت افزوده می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که یون K^+ نسبت به Na^+ ، اثرگذاری بیشتری در تشکیل فیلیپسیت دارد. بنابراین پیدایش دو کانی کلینوپتیلولیت و فیلیپسیت در کنار هم در دنباله‌های ضخیم تهنشست‌های پیروکلاستیک دگرسان-شده و نیز نهشته‌های گرمایی می‌تواند حاصل تغییر فاز کلینوپتیلولیت به فیلیپسیت در شرایط گرمایی باشد.

مراجع

- [۱] خلقی م.، "ژئولیت‌ها و رخنمون‌هایی از آن در ایران، سازمان زمین‌شناسی کشور" (۱۳۶۹).
- [2] Hay L.R. "Phillipsite of saline lakes and soil", Am. Miner, 49, (1964) 1366-1387
- [3] Coombs D. S., Ellis A. D., Fyfe W. S., and Taylor A. M. "The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis", Geochim. Cosmochim. Acta, 17, (1959) 33-107.

[4] Colella C. And Aiello R. "Sintesi idrotermale di zeoliti da vetro riolitico in presenza di basi miste sodico-potassiche", Rend. Soc. Ital. Miner. Petro, 31, (1975) 641-652.

[۵] بازرگانی گیلانی ک.، و ربانی م.، "کانی‌شناسی، مشخصات شیمیایی و تکوینی بنتونیت تهنشست‌های ائوسن منطقه افتر، غرب سمنان"، مجله بلور شناسی و کانی‌شناسی ایران، سال دوازدهم، شماره ۲، (۱۳۸۳) ص ۱۶۹ تا ۱۸۸.

[6] Bowers T.S., and Burns R.G. "Activity diagram for clinoptilolite: Susceptibility of this zeolite to further diagenetic reaction", Am. Miner, 75, (1990) 601-619.

[7] Sheppard R.A., Gude A.J. 3d. Griffin J.J. "Chemical composition and physical properties of phillipsite from the Pacific and Indian Oceans", Am. Miner., 55, (1970) 2053-2062.

[8] Galli Ermanno and Loschi Ghittoni G. Anna "The crystal chemistry of phillipsites", Am. Miner, 57, (1972) 1125-1145.

[9] Flanigen E.M., Breck D.W. "Crystalline zeolites and Growth of zeolite crystals from gels", 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, (April 1960).