Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, Vol.6, No.1, Spring 1998

Thermal Behaviour of Two Iranian Natural Zeolites

Faghihian H., Kazemian H., and Nezamzadeh A.
Dept. of chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

Keywords: *Zeolite, Thermal Behaviour, Thomsonite, Mesolite*

Abstract : Thermal behaviour of zeolites is an important property regarding their application in different fields. This property mainly is related to the presence of water molecules in their crystalline structures. It is known that zeolites give up water molecules upon heating, a phenomena which affects remaining water molecules and other elements in the framework. This effect mainly depends on the cation type, amount of cations present in the framework, heating rate, Al/ Si ratio and type of the framework. In most zeolites dehydration causes unit cell contraction and in some cases structural collapse will happen upon dehydration. In the latter situation the phenomena is an irreversible process. In this project two samples of zeolite form different deposits were investigated. The chemical analysis and unit cell formula of the sample were firstly determined. Different cataionic forms were then propared. The sample were all subjected to thermal analysis and the effect of ingoing cations were investingated.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]

مجلهٔ بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال ششم، شمارهٔ یک، بهار ۱۳۷۷ از صفحهٔ ۴۱ تا ۵۲

پژوهشی

رفتار گرمایی دو نمونه زئولیت طبیعی ایران

حسین فقیهیان ـ حسین کاظمیان ـ علی نظام‌زاده اژیه

گروه شیمی ـ دانشگاه اصفهان

چکیده: بررسی رفتار گرمایی زئولیت‌ها از دیدگاههای مختلف از جمله شناسایی و کاربرد آنان اهمیت ویژه‌ای دارد و این ویژه‌گی عمدتاً مربوط به وجود ملکولهای آب در ساختار بلوری آنهاست. امروزه معلوم شده است که زئولیت‌ها در اثر گرما آب از دست می‌دهند. آب موجود در زئولیت‌ها به نحوی به کاتیونهای موجود در کانالها و اکسیژن و سیلسیم شبکه متصل است، بنابراین رهاشدن بخشی از ملکولهای آب بر ملکولهای باقیمانده و نیز عناصر تشکیل دهندهٔ شبکه تأثیر می‌گذارد و میزان این تأثیر به عواملی چون مقدار و نوع کاتیونهای موجود در شبکه، مقدار دما، زمان، سرعت گرمادهی، نسبت Si / Al و نوع شبکه بستگی دارد. در بیشتر زئولیت‌ها از دست‌دادن آب با انقباض و کاهش حجم یاختهٔ یکه همراه است و گاهی این تغییر حجم برگشت‌پذیر نیست به‌ویژه اگر رها شدن ملکولهای آب سبب درهم ریختن شبکه شود. در این کار تحقیقاتی دو نمونه زئولیت که از دو منطقه متفاوت ایران برداشت شده‌اند مورد بررسی قرار گرفتند. نخست با تجزیهٔ شیمیائی، فرمول یاختهٔ یکه نمونه‌ها تعیین شد و سپس با رسم منحنی‌های گرمایی، دما و میزان آب‌دهی آنان بررسی شدند. پس از آن با تهیهٔ فرمهای یونی مختلف اثر ورود کاتیونهای جدید در شبکه بر دمای آب‌دهی و تغییرات ایجاد شده و میزان آب موجود مطالعه گردید.

واژه‌های کلیدی: *زئولیت، رفتار گرمایی، تامسونایت، مزولایت*

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]

مقدمه

پاسخگوئی زئولیت‌ها به گرما از ویژگیهای ساختاری زئولیت‌ها محسوب می‌شود و شناخت این اثر در فرایندهای مختلف از جمله جذب گازها، کاتالیزور انتخابی، غربال ملکولی اهمیت زیادی دارد. پایداری بعضی از زئولیت‌ها در برابر گرما بسیار زیاد است. در این نوع زئولیت‌ها گرما فقط سبب آزاد شدن آب موجود در شبکه به‌صورت برگشت‌پذیر می‌شود بدون اینکه ساختار بلوری آنها دستخوش تغییر اساسی گردد، درحالیکه در دسته‌ای دیگر از زئولیت‌ها ضمن آزاد شدن ملکولهای آب ساختار آنان نیز دستخوش تغییر می‌شود.

آبهای موجود در زئولیت‌ها براساس انرژی بی‌آب شدن آنها به دو دسته تقسیم می‌شوند [۱]. دسته اول ملکولهای آبی هستند که بسختی رها شده و به کاتیونهایی متصل‌اند که در مقرهای ثابتی در شبکه مستقرند و دسته دوم ملکولهای آبی هستند که به آسانی رها شده و به کاتیونهای غیرمستقر و متحرک متصل‌اند.

گفته شده است که ملکولهای آب موجود در زئولیت‌ها دارای طیف انرژی پیوسته‌اند و گسترهٔ این طیف تابع دمایی است که زئولیت در آن قرار گرفته است. زمانیکه تعدادی از ملکولهای آب در اثر گرما جدا می‌شوند سایر ملکولهای آب با کاتیونهای موجود در شبکه پیوند مستحکمتری ایجاد می‌کنند و این تأثیر باعث می‌شود ملکولهای بعدی آب در دمائی بالاتر و در مرحله‌ای دیگر خارج شوند [۲ و ۳]. از آنجاکه زئولیت‌های طبیعی در موارد زیادی مانند خشک کردن گازهای طبیعی، خشک کردن هوا، جداکردن NH_3 از گازهای حاصل از زغال‌سنگ و موارد متعدد دیگر می‌توانند جایگزین جذب کننده‌هایی نظیر Al_2O_3، SiO_2 یا زئولیت‌های مصنوعی شوند، بررسی رفتار گرمایی آنها و نیز تأثیر فرایند تعویض یونی بر این رفتار دارای اهمیت زیادی است.

مراحل مختلف تحقیق

الف ـ نمونهٔ تامسونایت (Thomsonite): این نمونه از منطقه مرغوئیه واقع در جنوب شرقی رفسنجان و در حاشیه معدن مس سرچشمه تهیهٔ شد. این ناحیه در کمربند سنگ‌های آذرین بیرونی محدوده رفسنجان قرار دارند و زئولیت‌های این منطقه به‌صورت رگه‌هایی در سنگ‌های مذکور وجود دارند. پس از خالص‌سازی اولیه و تجزیه شیمیائی بروش مرطوب و دستگاهی [۴ ـ ۶] و تعیین درصد اجزاء تشکیل دهندهٔ آن، فرمول یاختهٔ یکهٔ آن تعیین شد.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]

به‌منظور جایگزین کردن کاتیونها در شبکه و تهیه فرمهای تعویض شده، مقدار معینی از زئولیت با حجم معینی از محلول نیترات اشباع هر یک از کاتیونهای Cs, Sr, Ca, Na. Ag بطور جداگانه در دمای ۷۰°C در کوره با جا نمونه‌ای چرخان قرار داده شد و پس از حصول اطمینان از برقراری تعادل و حداکثر تعویض ممکن، هر یک از نمونه‌ها پس از پالایش و خشک‌شدن مورد تجزیه شیمیائی قرار گرفت و فرمول یاختهٔ یکهٔ آنها تعیین شد. بررسی رفتار گرمایی نمونه با دستگاه گرماگرانی‌سنج (TG) و (DTG) و نیز دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) (در آزمایشگاه مرکز تحقیقات نسوز آذر) انجام گرفت. در گرماگرانی‌سنجی (TG) از نمونه‌های ۱۰۰ میلی‌گرمی و در گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) از نمونه‌های ۴٫۷ میلی‌گرمی استفاده شد. نمونه‌ها در جا نمونه‌ای کوچکی از جنس آلومینا و فشار اتمسفری و با مرجع آلومینا و آهنگ گرمایش $10^{\circ}C\ min^{-1}$ از دمای اطاق تا ۶۰۰°C مورد تجزیه گرمایی قرار گرفتند.

ب - نمونه مزولایت (Mesolite): این نمونه از منطقه عرب‌آباد در چهل کیلومتری جنوب شرقی بخش دیهوک طبس تهیه شد. این نمونه‌ها به‌صورت قطعاتی تقریباً کروی به قطر ۳ الی ۶ سانتی‌متر در درون سنگهای آذرین وجود دارند. پس از تجزیه شیمیایی [۴] و تعیین فرمول یاختهٔ یکه و تهیهٔ نمونه‌های تعویض شده با استفاده از دستگاه DSC و در همان شرایط منحنی گرمایی نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۵۵۰°C تهیه شد.

بحث و برداشت

الف ـ نمونه تامسونایت: فرمول یاختهٔ یکه و نمونه‌های تعویض شده براساس روش تجزیهٔ شیمیایی به شرح جدول ۱ محاسبه گردید.

ناسازگاری تعداد کاتیونها و Al موجود در شبکه و تغییر نسبت Al به Si در نمونه‌های تعویض شده می‌تواند در اثر انحلال جزئی Al و تعویض کاتیونها با H_3O^+ قلمداد گردد.

منحنی‌های گرمایی تامسونایت چهار قلهٔ گرماگیر در پائین‌تر از ۴۵۰°C را نشان می‌دهد که مبین رها شدن ملکولهای آب در چهار مرحله است. این قله‌ها بیانگر وجود چهار مقر متفاوت آب‌اند [۷]. ملکولهای آب به ترتیب در دمای ۲۲۰ و ۲۲۹ و ۲۵۰ و ۳۷۸°C رها می‌شوند. قلهٔ ۲۵۰°C مربوط به رها شدن ملکولهای آب متصل به کلسیم و قلهٔ منطقه ۳۸۰°C نشانگر رها شدن آبهای متصل به سدیم است [۸]. قلهٔ گرماگیر واقع در ۴۱۵°C متعلق به

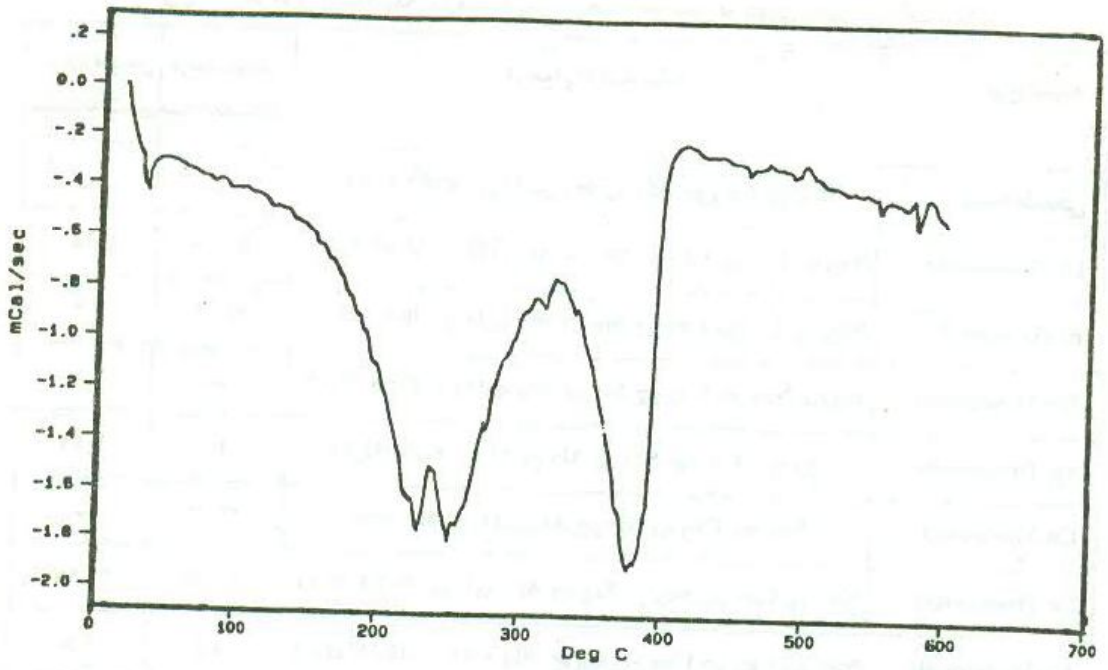
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]

جدول ۱ فرمول یاختهٔ یکه، درصد آب و درصد تعویض فرمهای کاتیونی تامسونایت.

نوع نمونه	فرمول یاختهٔ یکه	درصدتعویض نسبت به سدیم	درصدتعویض نسبت به کلسیم
نمونه‌طبیعی	$Na_{1.62}\ Ca_{3.27}\ Al_{6.78}\ Si_{7.94}\ O_{30}\ .40.67\ H_2O$	—	—
Li-Thomsonite	$Na_{0.72}\ Li_{1.16}\ Ca_{3.01}\ Si_{7.70}\ Al_{7.11}O_{30}\ .36.65\ H_2O$	۵۲٫۸۵	۸٫۱۵
K-Thomsonite	$Na_{0.13}\ Li_{1.00}\ Ca_{3.27}\ Si_{8.07}\ Al_{7.06}O_{30}\ .36.63\ H_2O$	۹۴٫۰۴	۳٫۷
Na-Thomsonite	$K_{0.04}\ Na_{1.73}\ Ca_{3.22}\ Si_{7.68}\ Al_{6.82}O_{30}\ .37.68\ H_2O$	—	۲٫۷
Ag-Thomsonite	$Ag_{2.057}\ Ca_{2.96}\ Si_{7.68}\ Al_{7.07}\ O_{30}\ .37.04\ H_2O$	۱۰۰	۱۲٫۲۹
Ca-Thomsonite	$Na_{0.95}\ Ca_{3.63}\ Si_{7.86}\ Al_{6.68}O_{30}\ .41\ H_2O$	۳۹٫۱۲	—
Sr-Thomsonite	$Na_{1.19}\ Ca_{1.98}\ Sr_{0.17}\ Si_{8.32}\ Al_{7.04}O_{30}\ .36.65\ H_2O$	۲۲٫۲۷	۳۹٫۹۷
Cs-Thomsonite	$Na_{0.54}\ Ca_{3.02}\ Cs_{0.25}\ Al_{6.87}\ Si_{8.14}O_{30}\ .38.25\ H_2O$	۶۵	۹٫۵

ملکولهای آب باقیمانده متصل به اتمهای کلسیم است. رها شدن آنها در دمای بالاتر و طی مرحله‌ای مجزا با نظریهٔ Bish و Armbruster [۲ و ۳] همخوانی دارد (شکل ۱). از میان کاتیونهای تعویض شده، ورود کلسیم با درصد تعویضی ۳۹٫۱۲٪ سبب شده است که به‌علت تشکیل پیوندهای محکمتر بین این کاتیون و ملکولهای آب دمای آب دهی به‌مقدار نسبتاً محسوسی افزایش یابد [جدول ۲ و شکل ۲]. در فرم لیتیم، شعاع اتمی کوچکتر و عدد آبگیری بزرگتر این کاتیون نسبت به سدیم سبب شده است که مقدار آب نمونه به‌مقدار قابل توجهی افزایش یابد (۱۶٫۱۲٪). در حالیکه کاتیون نقره که به‌دلیل قابلیت قطبش‌پذیری توانسته جایگزین تمام اتمهای سدیم موجود در شبکه گردد، به‌دلیل دارا بودن شعاع بزرگتر و اشغال فضای بیشتر میزان محتوای آب نمونه را به ۱۴٫۸۰٪ کاهش داده است [جدول ۱]. در میان کاتیونهای مورد بررسی استرانسیم بیشترین درصد تعویض را نسبت به کلسیم نشان می‌دهد. توانائی تقریباً مشابه استرانسیم برای تأمین بار شبکه و عدم نیاز به تغییر طول پیوند سبب این تعویض شده است. به‌همین دلیل میزان آب این نمونه و نیز دماهای آب‌دهی نسبت به نمونهٔ اصلی تغییر محسوسی ننموده است [جدول ۲ و شکل ۳].

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]



شکل ۱

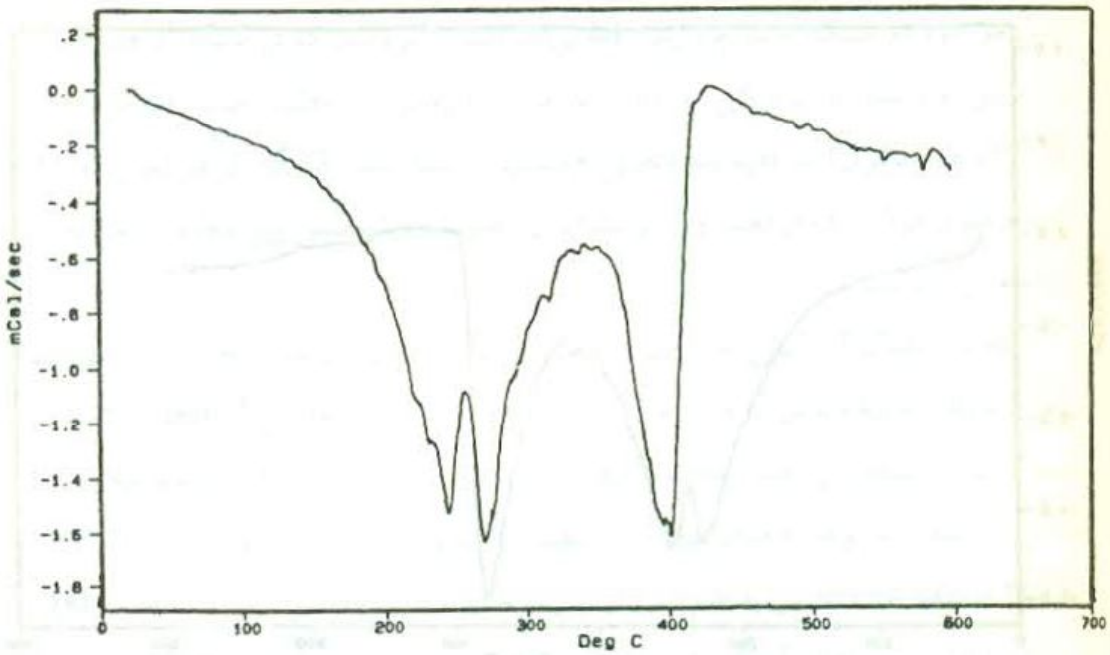
جدول ۲ اطلاعات مربوط به منحنی‌های گرمایی تامسونایت و نمونه‌های تعویض شدهٔ آن.

نمونه	دماهای قله‌های اندوترم	درصد آب نمونه
تامسونایت	۲۲۰ـ۲۲۹ـ۲۵۰ـ۳۷۸	۱۵٫۸۳ ± ۰٫۱۴
Li -Thomsonite	۲۲۰،۲۲۶،۲۴۰،۳۶۹	۱۶٫۱۲ ± ۰٫۱۳
Na -Thomsonite	۲۲۰،۲۲۶٫۵،۲۵۸،۳۷۰	۱۵٫۲۵ ± ۰٫۱۴
Ca -Thomsonite	۲۲۹،۲۴۳،۲۶۸،۴۰۱	۱۵٫۳۵ ± ۰٫۱۱
Sr -Thomsonite	۲۲۷،۲۴۶،۳۷۸٫۵	۱۵٫۵۰ ± ۰٫۱۲
K -Form	۲۳۰،۲۵۲،۳۷۶	۱۴٫۷۸ ± ۰٫۱۱
Ag -Form	۲۲۸،۲۴۴،۳۷۷	۱۴٫۸۰ ± ۰٫۱۵

ب ـ نمونهٔ مزولیت: فرمول یاختهٔ یکه نمونه و فرمهای تعویض شده آن در جدول ۳ آمده است.

در مزولیت سه قلهٔ گرماگیر در دمای ۲۹۰ و ۴۰۵ و ۴۳۷ و یک قلهٔ گرمازا در دمای ۱۰۶۲°C مشاهده شد (شکل ۴). قلهٔ گرماگیر اولیه باتوجه به ساختار پیشنهادی برای مزولیت

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]



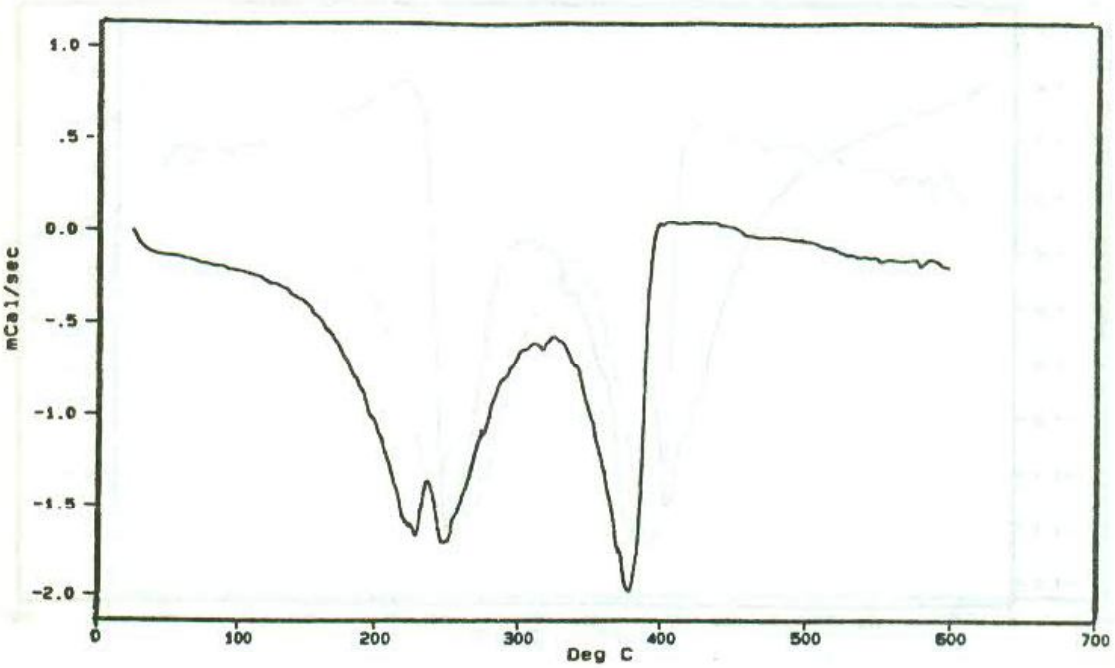
شکل ۲

جدول ۳ فرمول یاختهٔ یکه، درصد آب و درصد تعویض فرمهای کاتیونی مزولیت.

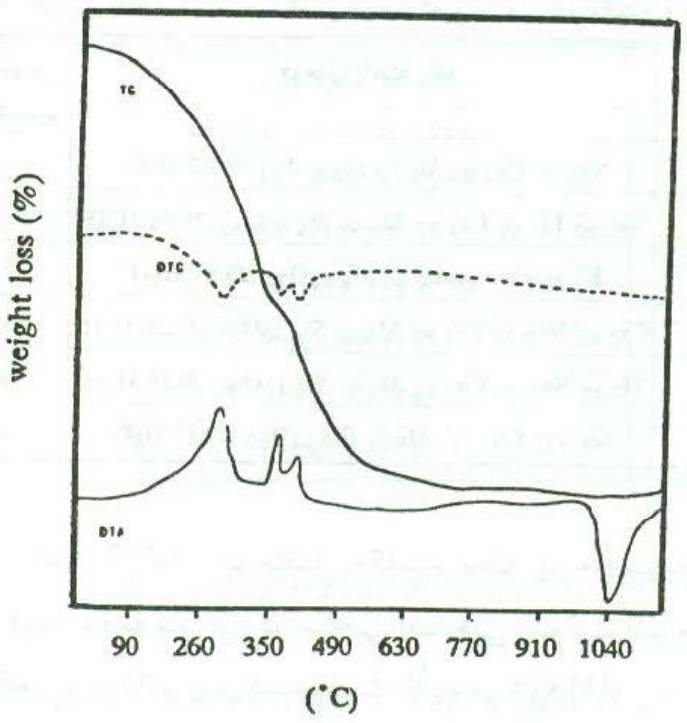
نوع نمونه	فرمول یاختهٔ یکه	درصد تعویض نسبت به سدیم	درصد تعویض نسبت به کلسیم
مزولیت	$Na_{1.77}\ Ca_{1.90}\ Al_{6.72}\ Si_{8.6}\ O_{30}\ .29.03\ H_2O$	—	—
Li - form	$Na_{0.90}\ Li_{1.89}\ Ca_{1.77}\ Al_{6.49}\ Si_{8.40}O_{30}\ .29.26\ H_2O$	۴۷٫۳۰	۳٫۷۰
K - form	$K_{1.69}\ Ca_{1.39}\ Al_{6.44}\ Si_{8.62}O_{30}\ .29.89\ H_2O$	۵۳٫۶۰	۴٫۶۰
Cs - form	$Cs_{0.49}\ Na_{0.73}\ Ca_{1.82}\ Al_{6.08}\ Si_{8.63}O_{30}\ .30.25\ H_2O$	۵۳٫۶۰	۴٫۶۰
Tl - form	$Tl_{0.45}\ Na_{1.20}\ Ca_{1.89}\ Al_{6.92}\ Si_{8.10}O_{30}\ .30.25\ H_2O$	۳۶٫۰۰	۵٫۲۰
Ag - form	$Ag_{0.477}\ Ca_{1.75}\ Al_{6.72}\ Si_{8.94}O_{30}\ .29.47\ H_2O$	۱۰۰	۹٫۲۰

مربوط به از دست دادن ملکولهای آب متصل به کلسیم است. این مطلب به‌دلیل سازگاری محل پیدایش این قله با قلهٔ موجود در منحنی آب‌دهی زئولیت طبیعی اسکولسیت (Scolecite) که فقط دارای کاتیونهای کلسیم است، تأیید می‌شود [۸].

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]



شکل ۳



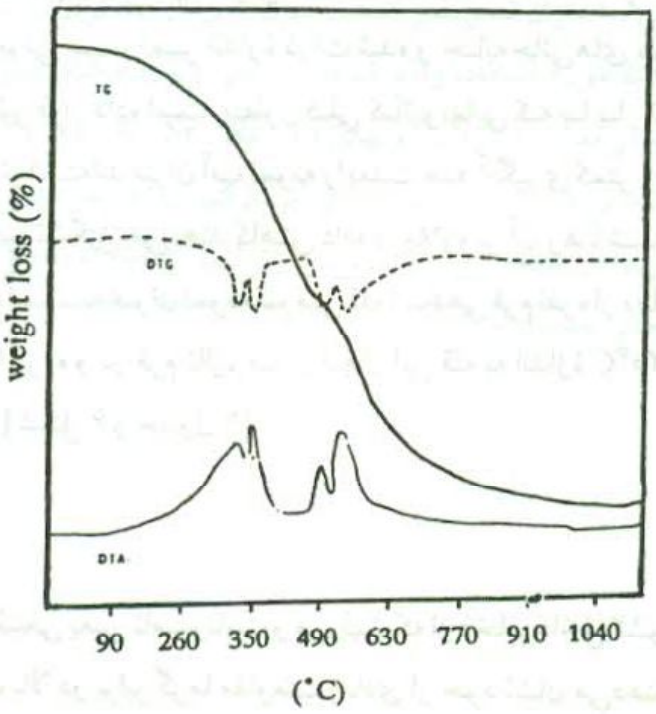
شکل ۴

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]

قلهٔ گرماگیر موجود در دمای ۴۰۵°C نشانگر آزاد شدن ملکولهای آب متصل به اتمهای سدیم موجود در شبکه است. پیدایش قلهٔ بی‌آب شدن ناترولیت که در شبکهٔ آن فقط اتمهای سدیم موجود است در نزدیکی این محل تأییدی بر درستی این مطلب است. قلهٔ گرماگیر در ۴۳۷°C به دو ملکول آب باقیمانده متصل به کلسیم وابسته است. قلهٔ گرمازا در دمای ۱۰۶۲°C که آزاد شدن انرژی بدون تغییر وزن را نشان می‌دهد نشانه شکستن پیوندها و درهم پاشیدن شبکه مزولیت است.

باکاهش آهنگ گرمایش جزئیات بیشتری از سازوکار بی‌آب شدن جلوه‌گر می‌شود. شکل ۵ نشان دهندهٔ منحنی گرمایی مزولیت است که با آهنگ گرمایش $5^{\circ}C\ min^{-1}$ به‌دست آمده است. از منحنی پیداست که تمام قله‌ها به دماهای پائین‌تری انتقال یافته و علاوه بر آن قلهٔ بی‌آب شدن مربوط به ملکولهای آب متصل به اتمهای کلسیم به دو قله در ۲۶۴°C و ۲۸۵°C شکافته شده که این پدیده پیش از این در سایر زئولیت‌ها نیز دیده شده است [۹].

اطلاعات منحنی‌های گرمایی فرمهای تعویض شدهٔ مزولیت در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. میزان آب موجود در زئولیت‌ها تحت تأثیر کاتیون تعویض شده در شبکه از نظر بار



شکل ۵

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]

جدول ۴ اطلاعات مربوط به منحنی‌های گرمایی مزولیت و فرمهای تعویض شده آن.

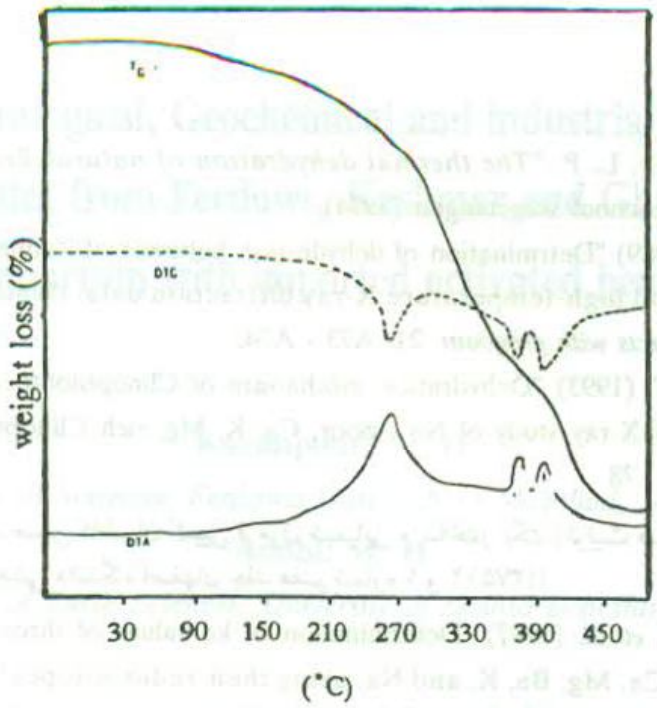
نمونه	دماهای قله‌های اندوترم (°C)	میزان انتقال (°C)	درصد آب نمونه
مزولیت	۴۳۷ - ۴۰۵ - ۲۹۰	-	۱۲٫۸۵ ± ۰٫۰۵
Li -form	۴۲۶ - ۴۰۴ - ۲۸۰	-9, - 1, - 11	۱۲٫۹۰ ± ۰٫۰۶
K -form	۴۲۵ - ۳۹۷ - ۲۸۴	-6, - 8, - 12	۱۲٫۸۰ ± ۰٫۰۷
Cs -form	۴۲۵ - ۴۰۲ - ۲۸۴	-6, - 8, - 12	۱۲٫۸۱ ± ۰٫۰۵
Tl -form	۴۱۷ - ۳۹۵ - ۲۸۵	-5, - 10, - 20	۱۲٫۶۰ ± ۰٫۱۲
Ag -form	۴۰۳ - ۳۹۶ - ۲۸۳	-8, - 9, - 34	۱۲٫۸۰ ± ۰٫۰۹

کاتیون و شعاع کاتیون قرار می‌گیرد. به‌عنوان نمونه در فرم پتاسیم ورود کاتیونی با شعاع بزرگتر و بار یکسان به‌جای سدیم سبب شده است که میزان آب نمونه به‌مقدار کمی کاهش یابد، حال آنکه ورود لیتیم در شبکه میزان آب را اندکی افزایش داده است (جدول ۳). میزان جابه‌جا شدن قله‌ها در روش‌های گرمایی تحت تأثیر پارامترهای تجربی متعددی از قبیل اندازهٔ ذرات، فشردگی ذرات، مقدار نمونه، آهنگ گرمایش قرار می‌گیرد. گرچه در این کار تحقیقاتی سعی شد تا پارامترهای تجربی ثابت نگه داشته شوند، به نظر می‌رسد که فرایند طولانی تعویض یونی سبب تغییر اندازهٔ ذرات شده و جابه‌جائی‌های مشاهده شده را تا حدودی تحت تأثیر قرار داده است. بطور کلی کاتیونهایی که با بار ثابت دارای شعاع بزرگتری بوده‌اند توانسته‌اند میزان آب نمونه را بعلت عدد آبگیری کمتر و پیوند ضعیف‌تری که با ملکولهای آب تشکیل می‌دهند کاهش داده و علاوه بر آن رها شدن آب در دماهای پائین‌تری رخ داده است. به‌عنوان نمونه سومین قله آب‌دهی فرم نقره از دمای ۴۳۷°C به دمای ۴۰۳°C انتقال پیدا کرده و در فرم تالیم میزان انتقال این قله به اندازهٔ ۲۰°C به سمت دمای پائینتر بوده است [شکل ۶ و جدول ۴].

کلام آخر

دو گونه زئولیت طبیعی یعنی تامسونایت و مزولیت که از ذخایر داخل کشور بدست آمده‌اند، براساس تحقیقات بالا در برابر گرما مقاومت زیادی از خود نشان می‌دهند. تامسونایت تا ۷۰۰°C در برابر گرما مقاوم و پایداری مزولیت نیز تا حدود ۱۰۰۰°C است. از آنجاکه این

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]



شکل ۶

گونه‌های معدنی به‌عنوان تعویض کنندهٔ یون، غربال ملکولی (Molecular sieve) و کاتالیزور می‌توانند مورد استفاده واقع شوند، بررسی فوق امکان کاربرد این گونه‌ها را در دمای بالا تأیید می‌نماید. ورود کاتیونهای Li ، Na ، Sr ، K ، Ag در شبکهٔ تامسونایت و مزولیت تغییر چندانی در پایداری ساختاری این ترکیبات به‌وجود نمی‌آورد و از آنجاکه حضور این کاتیونها در شبکه می‌تواند خواص زئولیت را به‌ویژه به‌عنوان کاتالیزور تغییر دهد نتایج فوق حائز اهمیت است.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]

مراجع

1. Van Reeuwijk, L. P. "*The thermal dehydration of natural Zeolites*" Meded. Landbouwhogeschoal wageningen (1974).
2. Bish, D. L. (1989) "Detrmination of dehydration behavior of Zeolite using Reitvald refinement and high-temperature X-ray diffraction data: *Geological society of America Abstracts with progoam*, 21/ A73 - A74.
3. Armbruster, T. (1993) "Dehydration mechanism of Clinoptilolite and Heulandite" single - crystal X-ray study of Na - poor, Ca, K, Mg, rich Clinoptilolite at 100 *K. Amer. Mineral.*, 78 .

۴. حسین فقیهیان ـ حسین کاظمیان "تعیین فرمول شیمیایی و ساختار یک زئولیت طبیعی از منطقه طبس ایران" مجله پژوهشی دانشگاه اصفهان جلد هفتم شماره ۱ و ۲ (۱۳۷۵)

5. Faghihian, H., *et. al.* (1997) "Determination of kd values of three Iranian natural Zeolites for Ca, Mg, Ba, K, and Na, using their redioisotopes" Zeolite 97, *5th International conference on natural Zeolites*, Italy .
6. Faghihian, H. and Nezamzadeh, A. R. (1994) "Characterization of Thomsonite from Rafsanjan region, Iran, and determination of its ion-exchange properties" *International simposium on natural Zeolites,* Sofia, Bulgaria.
7. Gottardi, G. and Galli, E. (1985) "*Natural zeolite*" springer - verlag, Berlin .
8. Artioli, G., Smith, J. V., and Pluth, J. J. (1986) *Acta cryst*. C42, 937.
9. Van Reeuwijk, L. P. (1972) "High temperature phase of Zeolites of the Natrolite group", *Am. Miner.* 57, 499.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-04]