

تغییر فاز زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به زئولیت‌های باریم دار ادینگتونیت و هارموتوم، در شرایط گرمایی قلیایی

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

۱- دانشکده زمین‌شناسی، 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، $16(\text{Na, K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ، به زئولیت‌های باریم‌دار، تحت تاثیر شار-های حاوی کاتیون باریم با نسبت‌های متفاوت، در محیطی کاملاً قلیایی و دمای بالا بررسی شده است. نمونه‌ی مورد بررسی از منطقه‌ی افتر واقع در غرب سمنان جمع آوری و بدون خالص‌سازی به صورت پودر درآورده شد. کلینوپتیلولیت تحت تاثیر شار-های قلیایی، با نسبت‌های متفاوت کاتیون باریم، به زئولیت‌های باریم‌دار ادینگتونیت، $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، و هارموتوم، $\text{BaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، تغییر فاز یافت. در این فرایند شرایط گرمایی مورد نیاز با استفاده اتوکلاوهای گرمایی برقرار شد، و فرآورده‌های تغییر فاز یافته با نمودارهای XRD و نیز تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: کلینوپتیلولیت؛ تغییر فاز؛ شرایط گرمایی؛ ادینگتونیت؛ هارموتوم.

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، هارموتوم، 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 زئولیت-های طبیعی اولیه، کلینوپتیلولیت، تحت تاثیر گرمایی‌ها 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 گرمایی‌ها از حفره‌های سنگ‌های آذرین و آذراواری و یا از دریاچه‌های شور، رسوب-های عمیق دریا، خاک‌های شور قلیایی، در اثر دیاژنز تدفینی و یا دگرگونی پایین درجه تشکیل شده و فراورده‌ی دگرسانی دویتریکی شیشه‌های آتشفشانی توف‌ها هستند که به علت

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 ژئولیت 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 ژئولیت‌های منطقه‌ی مورد نظر و مقایسه‌ی آنها با نمونه‌های سنتزی، و با استفاده از شواهد آزمایشگاهی، نمودارهای فاز ژئولیت‌های تشکیل یافته در منطقه‌ی مورد بررسی را در گستره‌های دمایی مختلف بررسی کرده، و الگوی تشکیل آنها را ترسیم و گستره‌ی پایداری ژئولیت‌های یاد شده را تعیین کرد (جدول ۱).

روش بررسی

ماده‌ی اولیه (کلینوپتیلولیت) از منطقه‌ی افتر سمنان جمع آوری شده و بدون خالص‌سازی، پودر شده و مورد استفاده قرار گرفته است. بررسی‌های انجام شده در منطقه نشان می‌دهد که این ژئولیت‌ها 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 تیوپ مس و فیلتر نیکل مجهز به دیافراگم تغییر پذیر و در شرایط ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی‌آمپر، صورت گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها نیز با میکروسکوپ الکترونی پویشی (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 درصد بالایی از آن را کلینوپتیلولیت تشکیل داده و مقادیر آلبیت و موردنیت، بسیار ناچیز است. در نمودار یاد شده به علت وجود همپوشی 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 رشته‌ای دید.

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

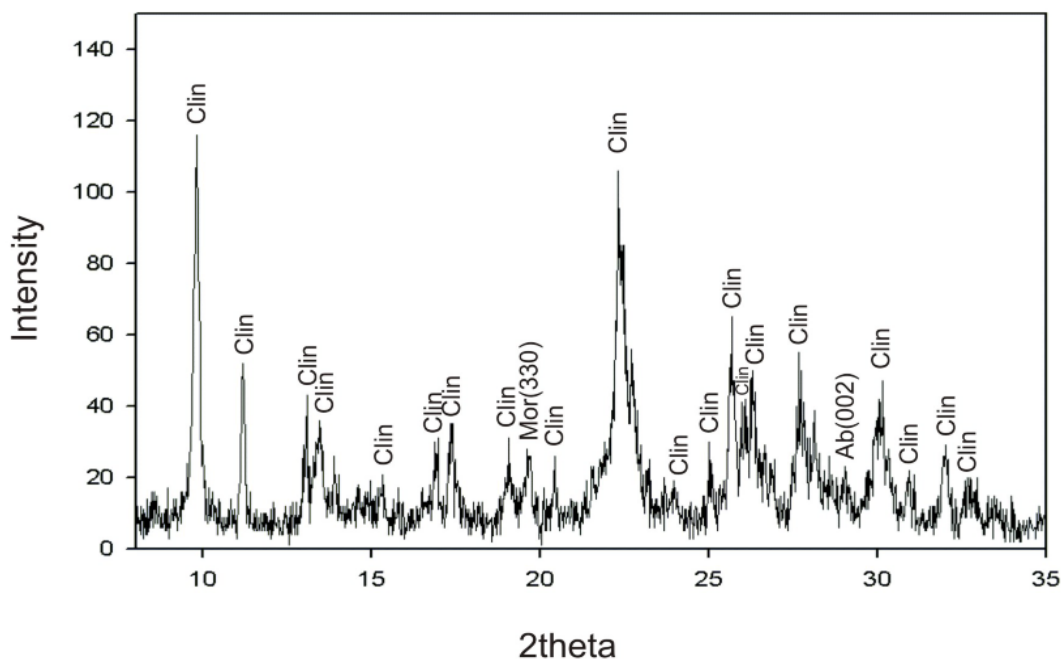
هارموتوم $BaAl_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$ ، از دیگر ژئولیت‌های باریم‌دار و یکی از ژئولیت‌های ثانوی با سیستم تبلور تک میل محسوب می‌شود. این کانی با فیلیپسیت یک دسته محلول جامد را تشکیل می‌دهند و در هر دوی آنها سیستم تبلور راستگوشه در نتیجه پیچش مستقیم چهارچوب چاروجهی، که می‌تواند در اثر حضور کاتیون‌های بزرگ K^+ و Ba^{2+} در جایگاه‌های دوگانه برون شبکه ساختاری باشد، به تک میل تقلیل می‌یابد. این ژئولیت در شرایط آبدار و غلظت پایین‌تر یون باریم در حفره‌های موجود در سنگ‌های بازالتی، فنولیتی، 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 ژئولیت‌ها به عنوان صافی شیمیایی به کار می‌رود. این کانی اغلب همراه با هیولاندیت، استیلیت، کوارتز، پیریت، بورستریت، ادینگتونیت و باریت دیده می‌شود [۱۰-۱۴].

بررسی‌های آزمایشگاهی به ژئولیت‌ها 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 کیلو بار و دمای ۸۰-۲۳۰ درجه‌ی سانتیگراد با استفاده از شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی باریم‌دار و یا در بعضی از بررسی‌های سنتزی، تشکیل هارموتوم از ژل سیلیکاتی در محتوای پایین باریم نسبت به سدیم، همراه با فوجاسیت صورت گرفته است [۱۶، ۱۷].

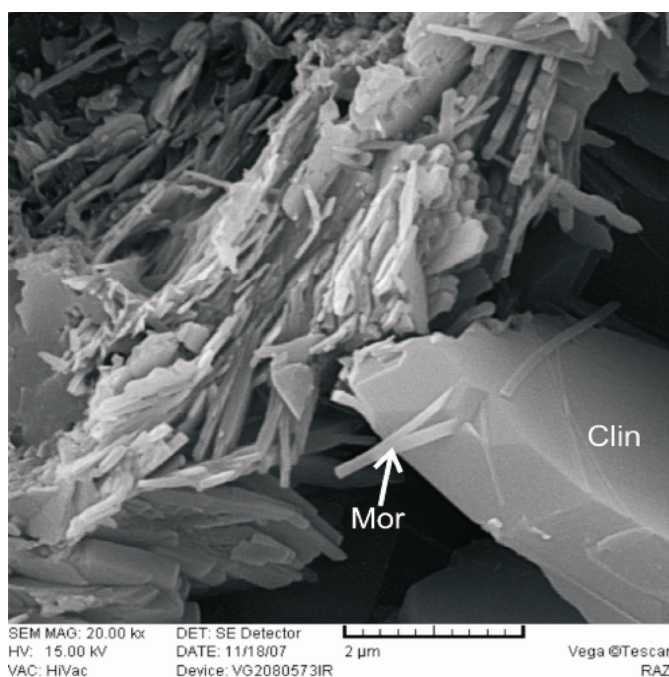
لازم به یادآوری است که این رشته از بررسی‌ها بنا بر روند حاکم بر بررسی‌های تجربی بر روی ژئولیت‌ها در مدت مشخص و گستره‌ی دمایی خاص و در حضور محلول‌های حاوی کاتیون مورد آزمایش صورت می‌گیرد. در این کار پژوهشی تاثیر یون باریم با نسبت‌های متفاوت روی کلینوپتیلولیت، در تشکیل ژئولیت‌های باریم‌دار، در حضور شاره‌ی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

جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌ی 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 نمونه‌ی اولیه.
(Clin): کلینوپتیلولیت، (Mor): موردنیت و (Ab): آلبیت است.



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

ایکس نمونه‌ی اولیه و نمونه‌های سنتزی با یگدیگر مقایسه شده‌اند.

این نمودارهای مقایسه‌ای، نشان دهنده‌ی حضور یا عدم حضور کانی‌ها و به عبارت دیگر حذف و انحلال برخی، و تشکیل برخی دیگر از آنهاست. در نمودارهای پرتو ایکس نمونه‌های سنتزی مورد نظر غلظت کاتیون سدیم ثابت و باریوم متفاوت است.

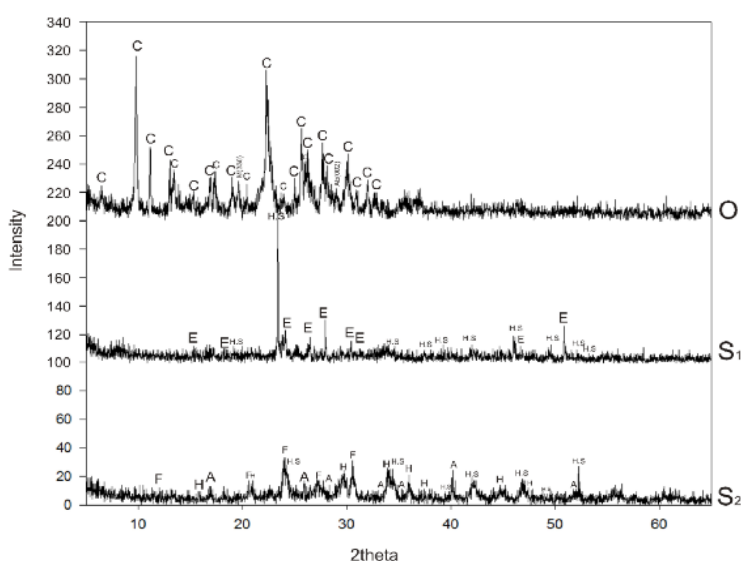
برای برقراری شرایط تشکیل نمونه‌ی سنتزی (S_{1a})، مورد نیاز که در برگیرنده‌ی نمونه‌ی اول از اولین مجموعه کانیایی است، غلظت کاتیون سدیم را بیشترین مقدار (۷٫۵ مولار) در نظر گرفته و غلظت باریوم را ۵ مولار می‌گیریم. در تشکیل نمونه‌ی سنتزی (S_{2a}) (اولین نمونه از سری دوم کانیایی)، غلظت سدیم را ثابت در نظر گرفته (۷٫۵ مولار) و کمترین غلظت را (۱٫۲۵ مولار) برای باریوم در نظر گرفتیم. بنا بر شواهد، در تشکیل نمونه‌ی سنتزی (S_{1a})، تمامی نمونه‌ی اولیه مورد بررسی، حل شده و در شرایط گرمایی برقرار شده طی جایگزینی کاتیون‌های موجود در شاره‌های، زئولیتی باریوم‌دار، ادینگتونیت، با سیلیس کمتر به همراه هیدروسودالیت تشکیل شده‌اند. در حالیکه در نمونه سنتزی (S_{2a}) ضمن انحلال کلینوپتیلولیت، به علت حضور مقادیر کمتر غلظت کاتیون باریوم، و در حضور نسبی بیشتر یون سدیم در گرمابها، هارموتوم، زئولیتی با مقدار باریوم کمتر، در محیطی رقیق، همراه با فوجاسیت تشکیل شد.

در این کار پژوهشی نمونه اولیه‌ی را تحت تاثیر محلول قلیایی NaOH (به عنوان چشمه‌ی یون سدیم) و $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (به عنوان چشمه‌ی یون باریوم)، در دمای ثابت ۱۵۰ درجه‌ی سانتیگراد، به مدت ۹۶ ساعت قرار دادیم. بدین صورت که نخست ۵ گرم کلینوپتیلولیت را با ۳۰ میلی لیتر NaOH با غلظت مشخص مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی (Heidolph MR ، 3001 K) با ۳۰۰ rpm به طور کامل هم می‌زدیم. در مرحله‌ی بعد ۳۰ میلی لیتر از محلول $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (با غلظت‌های مورد نظر) به مخلوط مرحله‌ی قبل اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به مخلوط مورد نظر ۲۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و مخلوط را به اتوکلاو تفلونی منتقل و در آونی با دمای $150^\circ C$ ، 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 باریوم و غلظت ثابت سدیم، و بار دیگر با ثابت نگه داشتن غلظت باریوم و تغییرات غلظت سدیم مورد بررسی قرار دادیم.

بحث و بررسی

در آغاز با تغییر غلظت، کاتیون باریوم در غلظت ثابت و بالای یون سدیم صورت می‌پذیرد. در شکل ۳ نمودارهای پراش پرتو



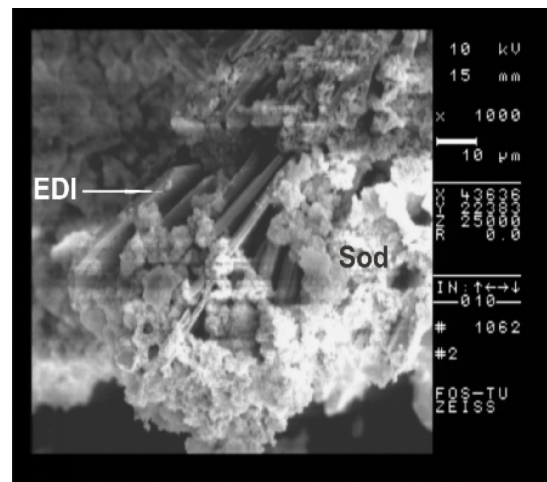
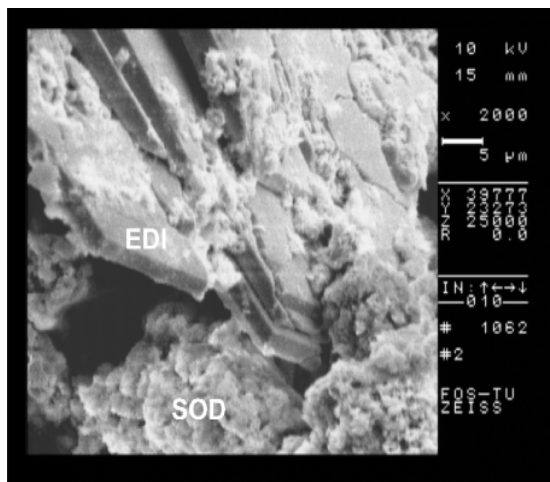
شکل ۳ نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ی اولیه (O)، نمونه‌ی سنتزی (S_{1a})، و نمونه‌ی سنتزی (S_{2a})، در نمودارهای مورد نظر. (C) : کلینوپتیلولیت، (Mor) : موردنیت، (Ab) : آلبیت، (E) : ادینگتونیت، (H) : هارموتوم، (F) : فوجاسیت، (A) : آنالسیم و (H.S) : هیدروسودالیت.

سنتزی (S_{2b})، دومین نمونه‌ی سنتزی 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 سنتزی (S_{1b})، نمونه‌ی اولیه، به خوبی حل شده و در شرایط گرمایی 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 سدیم-دار نسبت داد، که میزان قدرت انحلال را می‌کاهد. در حالیکه در نمونه‌ی سنتزی (S_{2b})، همزمان با انحلال کلینوپتیلولیت در حضور مقادیر ثابت و بالای کاتیون باریم و نیز غلظت به نسبت بالای یون سدیم در گرمایی‌ها، هارموتوم همراه با فوجاسیت تشکیل می‌شود.

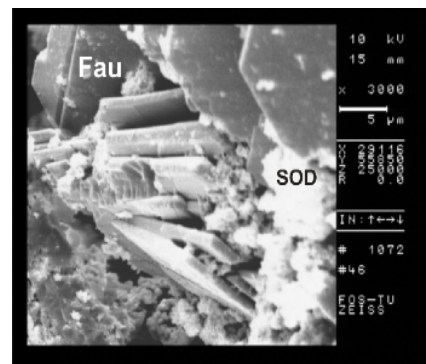
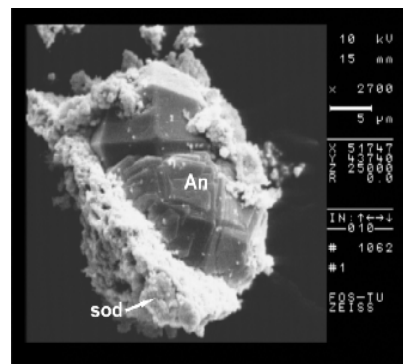
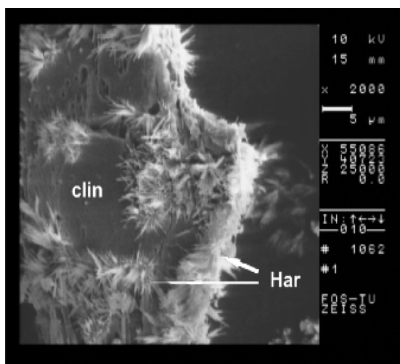
در نمونه‌های سنتزی شده‌ی یاد شده، آنالسیم و هیدروسودالیت نیز دیگر کانی‌های سدیم‌دار سنتزی موجود در محیط را تشکیل می‌دهند. شکل ۴، تصویر SEM نمونه‌ی سنتزی (S_{1a}) و شکل ۵ تصویر SEM نمونه سنتزی (S_{2a}) را در شرایط گرمایی نشان می‌دهند.

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 سنتزی تغییرات مورد نظر دیده می‌شوند.

در این فرایند نیز نمونه‌ی سنتزی (S_{1b})، در برگرفته‌ی نمونه سنتزی 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



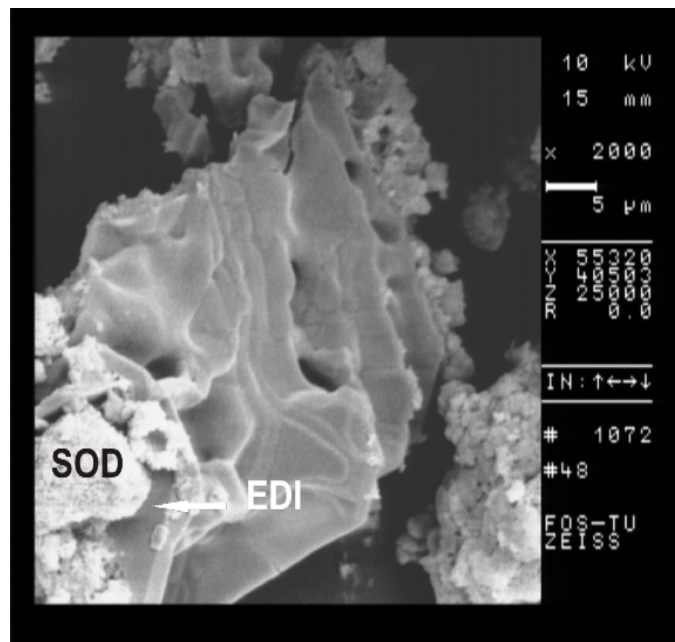
شکل ۴ نمونه‌ی سنتزی (S_{1a}): بلورهای ادینگتونیت، همراه با هیدروسودالیت دیده می‌شوند. (EDI) : ادینگتونیت و (SOD): هیدروسودالیت.



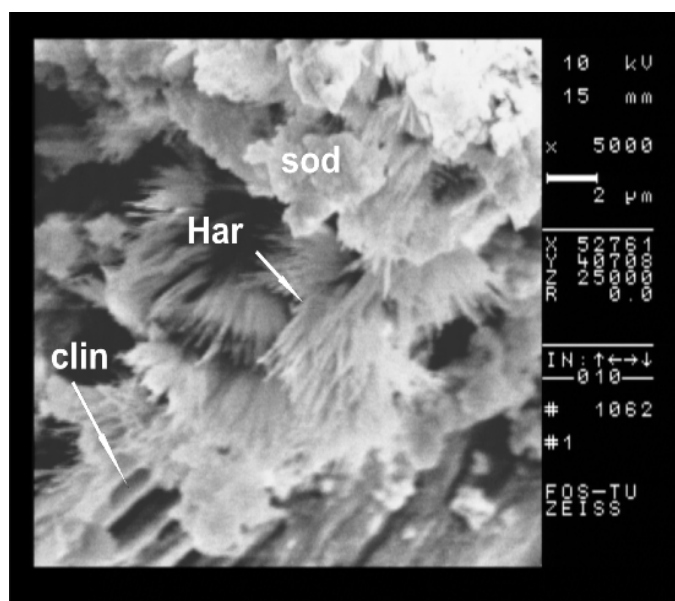
شکل ۵ نمونه‌ی سنتزی (S_{2a}): از چپ به راست به ترتیب A: هارموتوم همراه با بقایایی از کلینوپتیلولیت، B: بلورهای آنالسیم همراه با هیدروسودالیت، C: فوجاسیت و هیدروسودالیت دیده می‌شوند. (clin): کلینوپتیلولیت (Har): هارموتوم، (An): آنالسیم، (Fau): فوجاسیت و (SOD): هیدروسودالیت.

(001)، پهن ترین کانال سیستم راستگوشی در راستای محور C، قرار می گیرد. یون های باریم مستقر در این کانال 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 هیدروسودالیت تشکیل می شوند.

کاتیون های اضافه شده بر سیستم را حین تشکیل ساختارهای جدید و برقراری شرایط گرمایی مورد نظر (دمای بالا و تغییرات غلظت کاتیون ها) به وجود می آورد، Ba^{+2} موجود در محیط در کنار Al^{+3} به صورت زوج الکتریکی 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 کانال های ساختاری



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



شکل ۸ نمونه ی سنتز شده ی (S_{2b}) از سری کانیایی دوم هیدروسودالیت همراه با هارموتوم 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 کلینوپتیلولیت 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 آلومینوسیلیکات 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 H_2O/Al_2O_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 آمیون در مرکز حفره بتا (β cage) شده [۲۵-۲۷]، و می‌توان آن را در حالیکه پدیده‌ی آبدایی 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 هارموتوم (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 انباشت‌های شعاعی شکل با چگالی پایین در مورد هارموتوم 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 کلینوپتیلولیت و کاهش سیلیس محیط، در دمای بالا و محیط قلیایی و در حضور غلظت‌های کم باریم، با تغییر نسبت K/Ba و تغییر پارامترهای واحد سلولی به عنوان تابعی از Si/Al، هارموتوم تشکیل می‌شود. بدین ترتیب که Ba که با ۴ مولکول آب و ۷ اکسیژن ساختاری احاطه شده، در درون کانال ساختاری موازی a قرار گرفته و کانال حلقه‌های ۸ تایی به موازات محور C را مسدود کرده و هارموتوم متبلور می‌شود [۲۰].

لازم به یادآوری است که فوجاسیت نیز همراه با هارموتوم، در شرایط گرمابی مورد بررسی، تشکیل می‌شود. در همین شرایط آنالسیم و در نهایت هیدروسودالیت نیز که معمولا از فراورده‌های جانبی واکنش‌های سنتزی است تشکیل می‌شوند. و بدین ترتیب آنها می‌توانند در مولارته‌های پایینتر باریم و با ثابت ماندن غلظت یون سدیم در محیطی با نسبت بالای H_2O/Al_2O_3 ، همراه با هارموتوم سنتز شوند.

در این فرایندها، هدف اصلی تغییر شرایط گرماب حاکم بر تشکیل زئولیت اولیه (کلینوپتیلولیت) و ایجاد شرایط گرمابی است که در آن فازهای زئولیتی جدیدی مانند ادینگتونیت و هارموتوم 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 کلینوپتیلولیت، انحلال را آغاز می‌کند و نسبت Si/Al کاهش می‌یابد، مسلماً در شرایط جدید، محصولات با مقادیر 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, Ardèche, 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. ر.، برقی م. ع.، "تغییر فاز کلینوپتیلولیت طبیعی به آنالسیم در حضور محلولهای قلیایی"، مجله علوم دانشگاه تهران، جلد سی و سوم، شماره ۲ (۱۳۸۶) ص ۳۹-۴۵.

[16] Ghobarkar H., Schäf O., "Hydrothermal synthesis and morphology of Thomsonite and Edingtonite", Academic, 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 تکوینی بنتونیت ته نشست های اتوسن منطقه افتر، غرب سمنان"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال دوازدهم، شماره ۲ (۱۳۸۳) ص ۱۶۹-۱۸۸.

[19] Kvik Á, Smith J.V., "Neutron diffraction study of the zeolite edingtonite", J Chem Phys, (1983), 79:2356-2362.

[20] Stuckenschmidt E, Fuess H, Kvik Á, "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 نهشته های آذرآواری، در نتیجه ی تغییر فاز زئولیت اولیه کلینوپتیلولیت به زئولیت های باریم دار و سدیم دار مورد نظر، تحت تاثیر گرمایی هاست. به این ترتیب که شاره های غنی از کاتیون های Ba^{+2} و Na^{+} و نیز آنیون OH^{-} ، از حفره ها و منافذ سنگ های آذرآواری گذر کرده و در اثر دگرسانی منجر به تغییر ترکیب شیمیایی زئولیت های طبیعی، کلینوپتیلولیت موجود در سنگ های یاد شده باشد و تحت شرایط دمایی و قلیایی مناسب، موجب تشکیل فراورده هایی با نسبت بالاتر Al/Si و سیلیس کمتر، شده اند.

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-dimensional 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., Palubinskaitė 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.