

## تغییرات ساختاری کانی های زئولیتی آنالسیم طبیعی دماوند و نتایج تجزیه آن در شرایط گرمابی محیط های قلیائی

مجید پور مقدم

دانشجوی دکتری کانی شناسی دانشگاه دولتی ایروان

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۸/۱۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۰/۶/۲۷

### چکیده

منطقه مطالعاتی واقع در محدوده شهرستان دماوند با محوریت روستاهای حصاربن و زرین دشت می باشد که تغییرات ساختار زئولیت های طبیعی آن مورد بررسی و تجزیه قرار گرفته است. در مرحله مطالعه صحرایی و با استفاده از نقشه های زمین شناسی و توپوگرافی ابتدا نواحی زئولیتی روی سازند های ائوسن شناسایی شده و سپس با طراحی و شبکه بندی مناسب نمونه برداری در فواصل مشخص انجام شده است. بر اساس تجزیه شیمیائی نمونه های مورد مطالعه که پس از هموزن نمودن در آزمایشگاه صورت گرفته نوع زئولیت های موجود کلینوپتیلولیت شناسایی شده است. در طی فرآیند آماده سازی نمونه های مذکور با محلول های ۵ مولار NaOH و ۱۰ درصد شستشو داده می شود. سپس با بازسازی شرایط گرمابی در کوره قرار داده می شود. در ادامه نمونه های مورد مطالعه در دو مسیر مختلف مورد بررسی و تجزیه قرار گرفته اند: مسیر اول شامل تجزیه و شناسایی کانی های تشکیل دهنده نمونه ها توسط پراکنش پرتو مجهول (XRD) و مسیر دوم مطالعه نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی می باشد. بررسی نتایج حاصل از دو مسیر مذکور نشان می دهد که شرایط هیدروترمال (گرمابی) برای تشکیل کریستال های آنالسیم بسیار مناسب می باشد.

واژگان کلیدی: زئولیت، کلینوپتیلولیت، آنالسیم، اتوکلاو، شرایط هیدروترمال، میکروسکوپ الکترونی

### مقدمه

مختصات جغرافیایی ایستگاه های نمونه برداری مشخص شده و شبکه های سیستماتیک مربوط تعیین گردید. سپس نمونه های مذکور پس از کد گذاری به آزمایشگاه ارسال گردید و پس از تجزیه های شیمیائی تشخیص نوع زئولیت (کلینوپتیلولیت) تأیید گردید. قبل از قرار دادن در اتوکلاو نمونه ها هموزن شده و آماده سازی توسط محلول های مختلف صورت

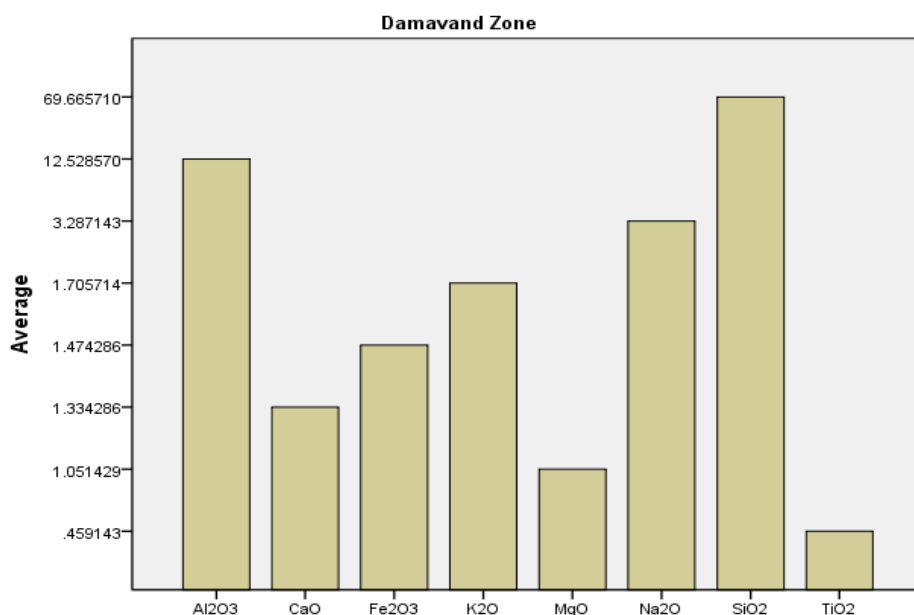
هدف از این پژوهش که در محدوده دماوند انجام شده است، بررسی نتایج حاصل از تغییرات ساختاری زئولیت های طبیعی دماوند است که در آزمایشگاه و تحت شرایط گرمابی بازسازی شده است. در این پروژه مهم که ماه ها به طول انجامید ابتدا مناطق مطالعاتی دماوند از طریق مطالعه نقشه ای (زمین شناسی- توپوگرافی) شناسایی گردید. سپس

میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی های متفاوت 800X, 400X, 200X, 100X با مشاهده بلورهای آنالسیم همراه شد. بر اساس این مطالعات در ژئولیت های طبیعی شهرستان دماوند با ساختار کلینوپیلولیت طبیعی به کانی ژئولیتی آنالسیم تغییر یافته است.

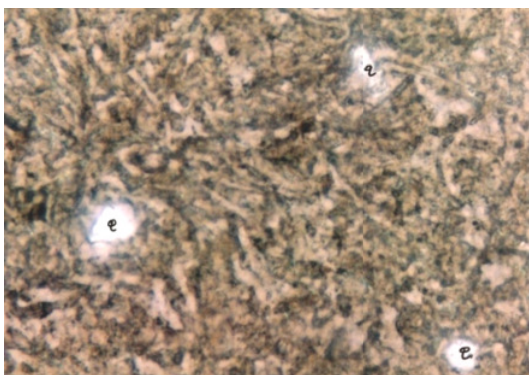
گرفت. و با ایجاد شرایط هیدروترمال (دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۲۰ ساعت)، نمونه ها جهت مطالعات تخصصی در ۲ مسیر آزمایشگاهی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند: ۱- مسیر نمونه خرد شده جهت مطالعات XRD ۲- مسیر نمونه خرد نشده جهت مطالعات تصویر برداری توسط میکروسکوپ الکترونی، نتایج حاصل از مطالعات با

جدول ۱- مقادیر آنالیز شیمیایی نمونه های منطقه دماوند

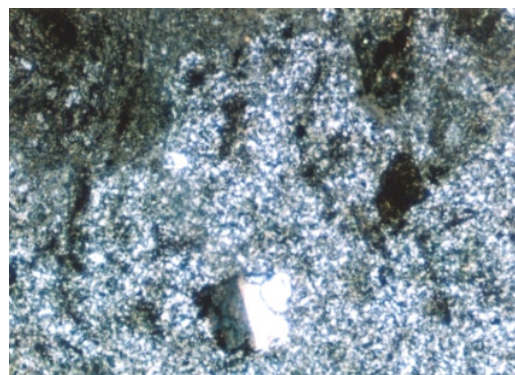
	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7	Average
SiO <sub>2</sub>	69.22	66.6	68.1	69.65	68.29	72.85	72.95	69.66571429
TiO <sub>2</sub>	0.354	0.43	0.56	0.26	0.62	0.48	0.51	0.459142857
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.14	12.6	12.85	12.88	12.09	12.6	12.54	12.52857143
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.19	1.53	1.59	1.96	1.06	1.48	1.51	1.474285714
CaO	1.29	1.21	0.67	1.35	1.2	2.18	1.44	1.334285714
MgO	0.88	0.56	1.13	1.2	1.13	1.29	1.17	1.051428571
Na <sub>2</sub> O	3.16	2.89	3.67	2.5	3.67	3.89	3.23	3.287142857
K <sub>2</sub> O	1.36	1.17	1.53	1.22	1.34	2.82	2.5	1.705714286



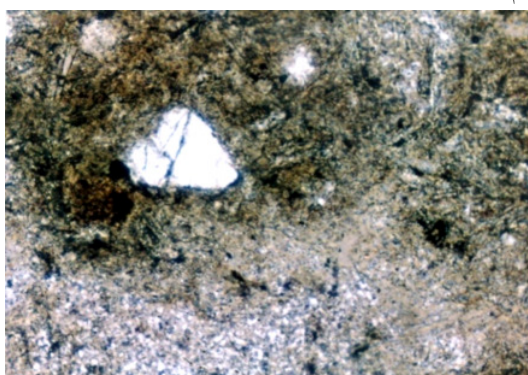
شکل ۱- نمودار ستونی نتایج تجزیه های شیمیایی در منطقه دماوند



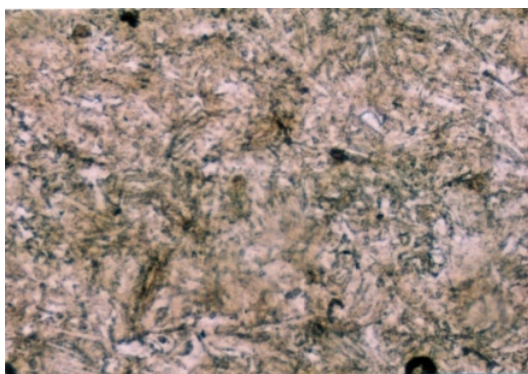
شکل ۵- در این نمونه تعداد کمی به صورت پراکنده دانه های کوارتز وجود دارد که توسط رنگ روشن بی رفرنژانس است با توجه به این مطالعه مشخص می‌گردد که این نمونه به مقدار ۵۰-۶۰ درصد از هیولاندیت به مقدار ۳۰-۳۵ درصد از کلینوپتیلولیت و به مقدار ۱۰ درصد از ناترولیت و ۶-۷ درصد کوارتز تشکیل می‌شود.



شکل ۲- بلورهای اورتوز (اورتوکلاز) در داخل خمیره ای از کلینوپتیلولیت و کوارتز و کائولونیت. اجتماع دانه ای هیولاندیت و لکه های قهوه ای گوتیتی با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر نیکل نیمه عمود. این بلورها به رنگ سفید خاکستری تا سفید متمایل به کرم رنگ هستند.



شکل ۳- بلور درشت کوارتز با مقداری بلورهای ریز دانه (دانه های سفید روشن) و لکه قهوه ای از گوتیت- لیمونیت و مقداری کلینوپتیلولیت و ترکیب اصلی هیولاندیت با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر نیکول نیمه عمود (پلاریزور + آنالیزور نیمه عمود)



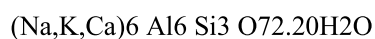
شکل ۴- نمونه مقطع نازک تهیه شده از مقطع به رنگ سفید- سفید کرم. نمونه دستی این سنگ که به رنگ سفید تا سفید کرم رنگ است دارای بافت ریز دانه و وزن مخصوص متوسط ۲۵/۲-۵/۲ است.

### تعیین نوع زئولیت دماوند از طریق روش تجزیه

#### عنصری

مقدار ۵۰۰ گرم از زئولیت های طبیعی از ناحیه دماوند (حصاربن، زرین دشت) را هموژن نموده و مقدار ۵۰۰ گرم دیگر نیز بدون خالص سازی با هدف مطالعات تجزیه شیمیایی به مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارسال گردید. در مرحله اول جهت شناسایی نوع زئولیت از میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم میکروپروپ با آشکار سازی انرژی اسپرسیو استفاده گردید.

از بین فرمول های شیمیایی زئولیت ها ترکیب زیر پیشنهاد می گردد که فاقد عنصر استرانسیوم Sr و باریم Ba می باشد:



طبق نظریه بولز (۱۹۷۲) در صورتیکه نسبت در صد وزنی Si/Al بزرگتر از عدد ۴ باشد زئولیت از نوع کلینوپتیلولیت و اگر این نسبت کمتر از ۴ باشد زئولیت از نوع هیولاندیت می باشد [6,7].

می توان از تفاوت پایداری حرارتی استفاده نمود  
دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی گراد و هیولاندیت  
در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد ساختار آن تغییر  
می نماید [۸].

نسبت درصد وزنی عنصر سیلیسیم به آلومینیوم طبق  
نظر بولز با توجه به جدول شماره ۱ عبارتست از:  
 $Si/Al=52.098/10.007=5.206$  (۱)  
بنابراین نوع ژئولیت معدن دماوند کلینوپتیلولیت است.  
جهت تشخیص کلینوپتیلولیت و هیولاندیت

جدول ۲- مقدار درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده ژئولیت معدن دماوند بوسیله میکروسکوپ الکترونی

ELEMENTS	LINE	INTENSITY(C/S)	(%)CONC
Na	Ka	1.02	8.527 wt
Al	Ka	1.84	10.007 wt
Si	Ka	6.19	52.098 wt
K	Ka	1.72	14.502 wt
Ca	Ka	1.76	14.866 wt
			100.00 wt

Si/Al که مقدار آن ۵/۲۰۶ بود مشخص گردید که نوع  
ژئولیت برداشت شده، کلینوپتیلولیت می باشد.

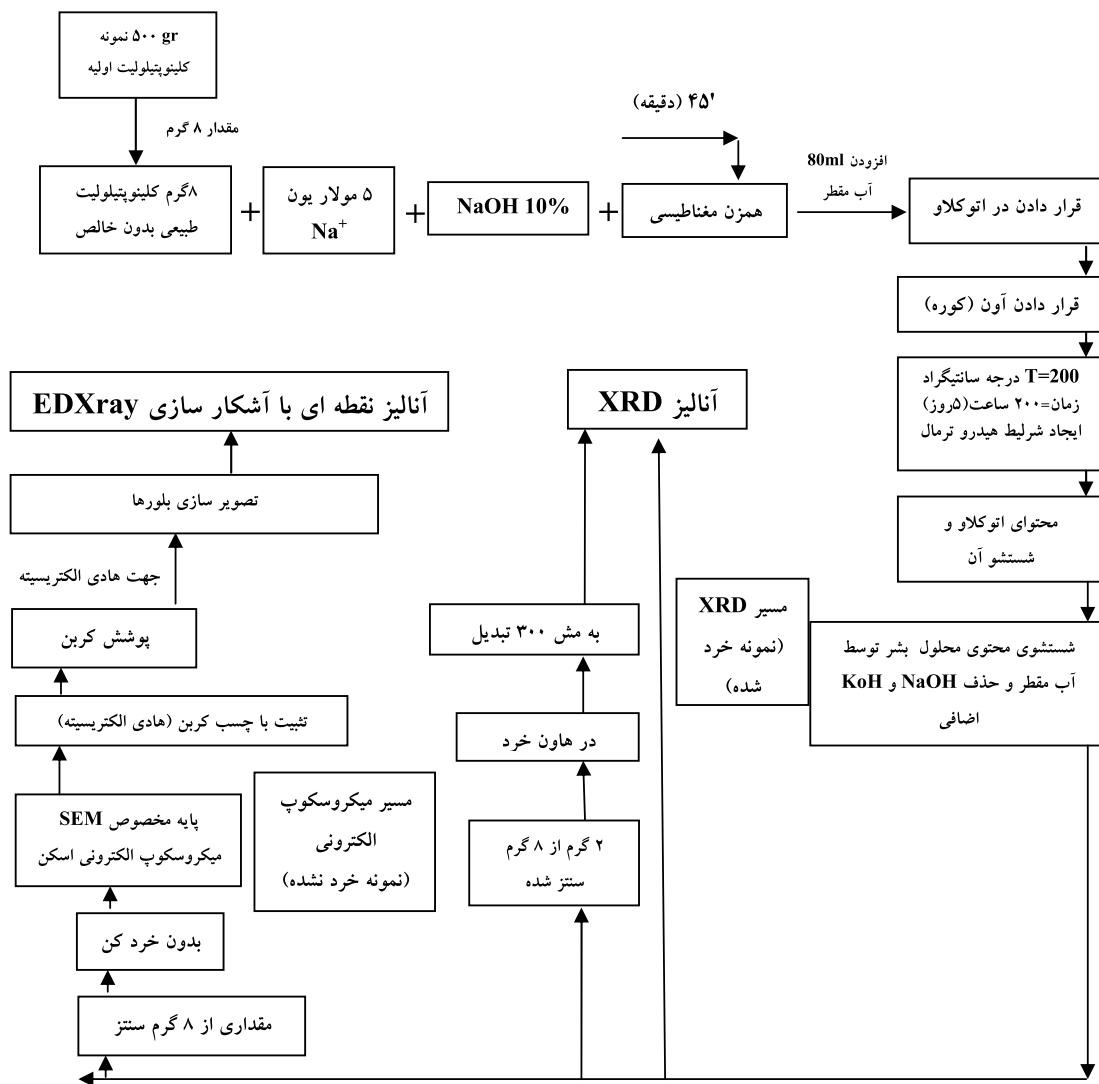
#### مراحل آزمایشگاهی آماده سازی نمونه در محیط قلیایی و در شرایط هیدروترمال

مقدار ۵ مولار NaOH را تهیه نموده و مقدار ۵۰  
میلی لیتر NH<sub>3</sub> ۱۰٪ به آن اضافه شد. سپس مقدار ۸  
گرم از ژئولیت دماوند را بدون خالص سازی، از ۵۰۰  
گرم نمونه اولیه که قبلاً نوع ژئولیت آن را  
کلینوپتیلولیت تشخیص داده شد به مدت ۴۵ دقیقه با  
یک همزن مغناطیسی به هم زده و سپس به محتوای  
مربوطه ۸۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه نموده و آنرا در  
اتوکلاو قرار داده و درب آن را محکم بسته می شود.  
اتوکلاو را در داخل آون (کوره) تا دمای ۲۰۰ درجه  
سانتیگراد به مدت ۱۲۰ ساعت (۵ روز) در آون قرار  
داده می شود. پس از سپری شدن مدت زمان لازم  
محتوای اتوکلاو را در یک بشر خالی قرار داده، سپس

تفسیر نمونه های خام (قبل از ورود به اتوکلاو)  
برای مشاهده تصاویر نمونه ها در زیر میکروسکوپ  
الکترونی، زمان ۳ الی ۴ دقیقه، لازم است که حداقل  
درصد رطوبت از آن ها جدا شود، ولی اگر رطوبت  
نداشته باشد، زودتر از ۳ دقیقه خلا می شود. بعد از  
خلا شدن، بزرگنمایی نمونه ها را روی صفحه مانیتور  
میکروسکوپ که به کامپیوتر وصل است مشاهده می  
کنیم، ابتدا با بزرگنمایی کمتر در حدود MAG= 1.00  
KX و سپس 4.00 KX و 8.00 KX و بزرگنمایی  
بیشتر MAG=16.00KX که شبکه های کریستالی  
مشاهده شده، ولی هیچ گونه بلوری در این تصاویر  
مشاهده نگردید و در واقع فقط اشکال نامنظم روی آن  
تشکیل شد. البته لازم به یاد آوری است که نمونه ای  
که مربوط به این تصاویر می باشد(تصویر ذیل) هنوز  
وارد اتوکلاو نشده و ساختار آن تغییر نکرده، در نتیجه  
کریستالی تشکیل نمی گردد. بر اساس تجزیه، درصد  
عناصر Na, Ca, K, Si, Al تعیین گردیدند و با نسبت

از بلورهای سنتز شده را بدون خرد کردن روی پایه های مخصوص با چسب کربن ثابت نموده و با پوشش کربن جهت تصویر سازی از بلورها و نوع شکل بلور و آنالیز نقطه ای با آشکار ساز EDXray جهت آنالیز عنصری آماده گردید.

محتوای درون ظرف را چندین بار بوسیله آب مقطر شست و شو داده تا NaOH و KOH اضافی آن خارج شوند و سپس مقدار ۲ گرم از ۸ گرم اولیه نمونه سنتز شده را به وسیله یک هاون تا حد مش ۳۰۰ خرد نموده تا برای آزمایش XRD آماده گردد. مقداری هم



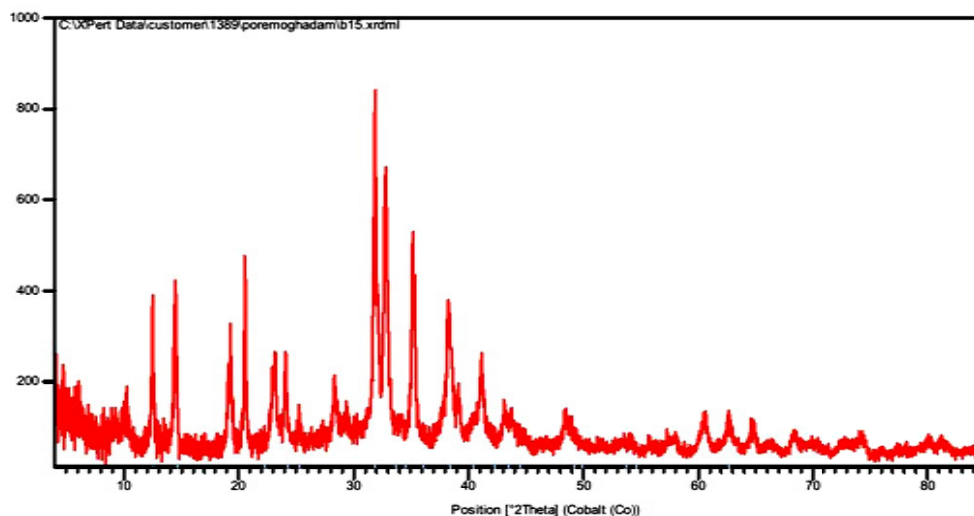
شکل ۶- نمودار مراحل آنالسیم تحت شرایط گرمایی

نشان می دهد که ساختار کلینوپتیلولیت کاملاً تغییر فاز داشته و آنالسیم تشکیل شده است. لازم به ذکر است که کلسیت موجود در نمونه اولیه هیچ گونه تغییر فازی پیدا نداشته است. تجزیه عنصری بوسیله

تشکیل آنالسیم از طریق تفسیر الگوی XRD نمونه سنتزی B11 مطالعه نمونه B11 (نتیجه سنتز کلینوپتیلولیت در شرایط گرمایی و با محلول قلیائی NaOH و آمونیاک)

یون های قلیائی نسبت Si/Al برابر ۱/۳۲۲ است [۹]. آنچه که در سنتز ژئولیت به عنوان عامل تعیین کننده مهم می باشد. طبق نظریه برک (۱۹۷۴) عبارتند از:  
 ۱- نسبت Si/Al ۲- میزان OH<sup>-</sup> کاتیون ها  
 آنیون ها ۳- آب ۴- دما ۵- زمان واکنش [10].

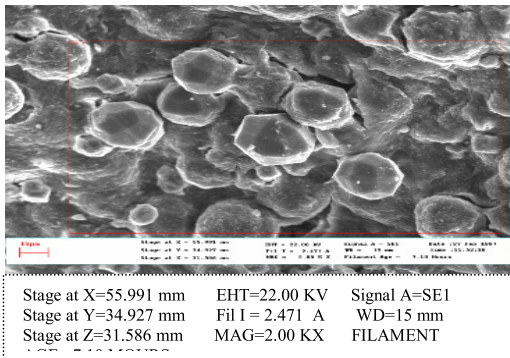
میکروپروپ میکروسکوپ الکترونی اسکن وجود آنالسیم را بوسیله آنالیز نقطه ای به اثبات رساند. در ترکیب آنالسیم نسبت Si/Al بین ۱/۲ تا ۳ می باشد. در ترکیب آنالسیم سنتزی حاصل از تغییر فاز کلینوپتیلولیت در شرایط هیدروترمال تحت تاثیر



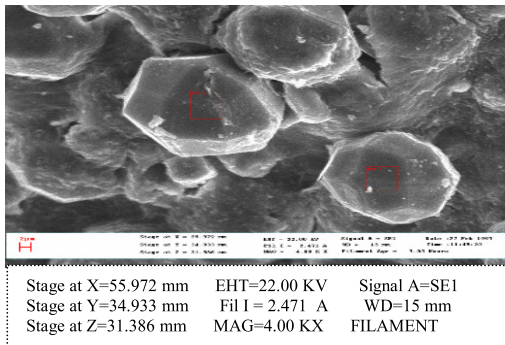
شکل ۷- الگوی پراش XRD از نمونه B11 در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و مدت ۱۲۰ ساعت با غلظت ۶ مولار NaOH و NH<sub>4</sub>OH. تغییر فاز کلینوپتیلولیت به آنالسیم و کلسیت باقیمانده از نمونه اولیه نشان داده شده است

جدول ۳- نتایج حاصل از عناصر تشکیل دهنده ترکیب آنالسیم سنتزی به وسیله میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم میکروپروپ

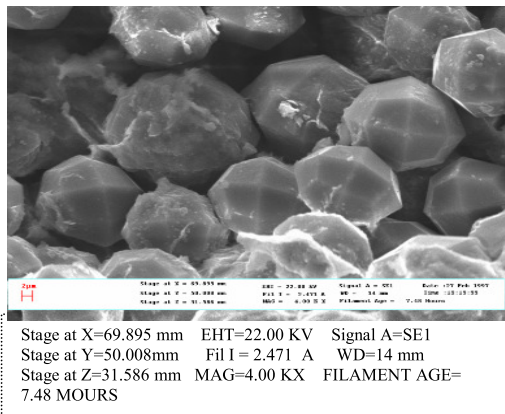
Element	Line	Intensity	Conc.
Na	Na	83%	22.99
Al	Na	1.02%	28.09
Si	Na	1.36%	37.183
Ca	Na	1.08%	11.737
TOTAL			100% Wt



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از بلورهای نمونه فرآوری شده B11 با تحت تاثیر NaOH و آمونیاک و وجود آنالسیم همراه با بلورهای کلسیت با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از بلورهای نمونه فرآوری شده B11 و بلورهای ایدومورف آنالسیم با تاثیر یون قلیائی NaOH و آمونیاک و بلورهای کلسیت با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر

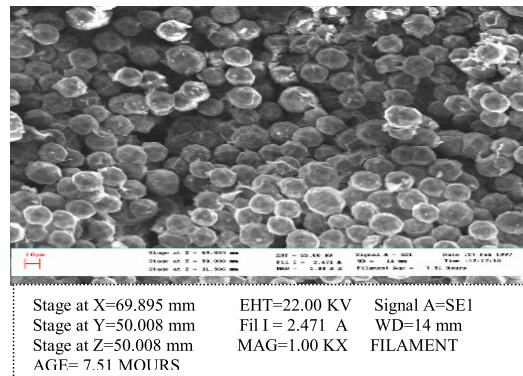


شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از بلورهای فرآوری آنالسیم حاصل از تغییر فاز کلینوپتیلولیت نمونه B11 در شرایط هیدروترمالی تحت تاثیر قلیائی های NaOH و NH<sub>4</sub>OH، بلورهای Icositetraeder ایدومورف و بلورهای کلسیت همراه با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر

غلظت بالای OH در شرایط گرمایی با تأثیر قرار دادن محلول های قلیائی و قلیائی خاکی سبب انحلال مقداری سیلیس و یا آلومینیم کلینوپتیلولیت می گردد. علت استفاده از محلول های قلیائی NaOH و آمونیاک در شرایط گرمایی افزایش یون OH<sup>-</sup> است که باعث تخریب ساختار کلینوپتیلولیت شده و کاتیون ها آزاد می گردند. یون K در محلول هیدروترمالی احتمالاً به صورت KOH محلول بوده که پس از شست و شوی نمونه سنتز شده احتمالاً خارج شده و نمونه سنتزی بدون پتاسیم می باشد.

بررسی غلظت Na<sup>+</sup> بر کلینوپتیلولیت و تغییر فاز آن در شرایط گرمایی

در شرایط گرمایی و تحت تاثیر بودن یون Na<sup>+</sup> و آمونیاک بوسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM) مجهز به سیستم میکروپروپ نقطه ای EDXray محصول سنتز شده نمونه ۱۱ را که به وسیله XRD نوع تغییر فاز یافته شده زئولیت را به آنالسیم توسط میکروسکوپ الکترونی مشاهده می شود. عناصر تشکیل دهنده و فرم بلورها وجود آنالسیم را در نمونه ۱۱ به اثبات می رساند.



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از بلورهای آنالسیم نمونه فرآوری شده B11 با غلظت ۶ مولار NaOH و ۵۰ میلی لیتر آمونیاک بلورهای آنالسیم بلورهای کوچک کلسیت چسبیده شده است. (بزرگنمایی میکروسکوپ ۱۰۰ برابر)

## نتیجه گیری و پیشنهادات

با توجه به آزمایش های انجام شده نسبت  $Si/Al_4$  بزرگتر از ۴ می باشد، لذا می توان نتیجه گرفت:

۱- نمونه معدن دماوند دارای کانی زئولیتی کلینوپتیلولیت همراه با کلسیت و مقداری کانی های رسی است.

۲- علت اصلی نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی و سنتز کانی های گروه زئولیتی، ایجاد شرایط بسیار مناسب گرمایی می باشد. شستشو با محلول های مناسب جهت آماده سازی و استفاده از دستگاه های مدرن میکروسکوپ الکترونی و ایجاد شرایط خلاء جهت رؤیت کانی های سنتز شده آنالیمی لازم می باشد.

۳- نمونه هایی که مورد آزمایش قرار گرفتند در یک بازه زمانی به مدت سه سال ناپیوسته و ۶ ماه کاری که بوسیله اتوکلاو در غلظت های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج حاصل از تجزیه ها و رؤیت با میکروسکوپ الکترونی مؤید وجود کانی های زئولیتی آنالسیم می باشند. نمونه های فرآوری شده از نظر شکل بلور به صورت ایدومورف می باشد. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی ایجاد شرایط گرمایی را برای تشکیل بلور بسیار مناسب دانسته و در غیر این صورت تشکیل بلورهای کامل و زیبای ایدومورف امکان پذیر نبود.

۴- پیشنهاد می شود غلظت های مختلف  $Na^+$  و  $K^+$  بوسیله محلول های قلیائی و قلیائی خاکی در شرایط هیدروترمال نیز بررسی گردد. همچنین تأثیر کلورهای سدیم و پتاسیم بر روی کلینوپتیلولیت در شرایط گرمایی با غلظت های مختلف مورد آزمایش قرار گیرد.

مطالعه و آزمایش های غلظت های بالای یون های Fe.Mg Mn.Ni.Cd.Sr.Ba در شرایط گرمایی در اتوکلاو نیز مفید خواهد بود.

## منابع

- ۱- هوشمندزاده، م (۱۳۸۴)، زمین شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۸۵ ص.
- ۲- اسکندرپور، (۱۳۸۰)، تأثیر خصوصیات فیزیکوشیمیایی بتونیت و زئولیت در فرایند فعالسازی، پایان نامه کارشناسی ارشد گروه مهندسی معدن دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۱۵۸ ص.
- ۳- فراهانی، ف (۱۳۷۹)، قابلیت کاربرد زئولیت های طبیعی ایران با استفاده از خاصیت تبادل یونی در صنعت کشاورزی، پایان نامه کارشناسی گروه مهندسی معدن دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۲۵۴ ص.
- 4- Boles .J.R 1972, composition .optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some henlandites group zeolites am hineral, 57, pp.1443-1463.
- 5- Break .d.w 1974 zeolite molecular sieves.
- 6- Holler H (1970) utersuchungen ueber die bildug von analicymaws naturalilen silikaten, contrib. miner petrol, 27 pp 44-80.
- 7- Mazzie & Gallie (1978) .is each analcin difrent.am miner.63, pp 448-460.
- 8- Aftabi, A. and Anvari, M. (1992), J.Iranian Mines and Metals, 47, 14.
- 9- Dyer A., (1985) "An Introduction to Zeolits Molecular Sieves", John woley & Son, Heidberg, New York., 124 p.
- 10- Vaughan, D.E..W, in The Properties and Applications of Zeolits, (edited by R.P., Townsend), Chem, Soc, Spec. Rubl., London, No. 33 (1980), P 294 P.
- 11- Rodrguez, F., et.al(1997)., Zeolite 97 prog. And Abst. Hotel cont. Terme Ischia, Naples, Italy, Sep. 21-29, 258 P.
- 12- Oxyestyak, G., Kallo, D. (1995), Proc. Of Nat. Zeolite'93, (Edited by D.W Ming and F.A. Mumpton), Brockport, New York, 437 P.
- 13- Kovac, G, (1995), et.al in proc. Of Nat. Zeolite' 93. (Edite by D.W.Ming and F.A., Mumpton), Brockport, New York, 459 P.



14- Ministry of Metals and Mines, (1374-1375), Final Report on Zeolite Discovery Plan and Its Practical Studies in Industries..

15-Khaghi, M. H (1991)., “Zeolies and Outcrops of It in Iran”,Geology Survey of Iran, Khordad, 125 p.

