فصلنامه زمین‌شناسی کاربردی
سال ۸ (۱۳۹۱)، شماره ٤: ۳۰۸-۳۰۱
www.appliedgeology.ir

سنتز کانی زئولیتی مرلینوئیت از کانی کلینوپتیلولیت طبیعی در حضور محلول‌های قلیایی (مطالعه موردی: زون زئولیتی دماوند)

مجید پورمقدم

دانشجوی دکترا، دانشکده مینرالوژی و پتروگرافی، دانشگاه دولتی ایروان ارمنستان، drmajidp@yahoo.com

دریافت: ۹۱/۹/۸؛ دریافت اصلاح شده: ۹۱/۱۱/۱؛ پذیرش: ۹۱/۱۲/۱۰؛ قابل دسترس در تارنما: ۹۲/٤/۳۰

چکیده

این مطالعه بر روی زون زئولیتی دماوند انجام شد. بر اساس نتایج آنالیزهای شیمیایی و کانی‌شناسی، زئولیت این منطقه از نوع کلینوپتیلولیت تعیین گردید. در این پژوهش، از کانی طبیعی کلینوپتیلولیت در آزمایشگاه و در حضور محلول‌های قلیایی پتاس ۸ مولار و سود ٤ مولار، مرلینوئیت (زئولیت مصنوعی) سنتز گردید. نتایج نشان داد که در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور غلظت‌های بالای Na^+، درصد کلینوپتیلولیت کاهش یافته و فاز به‌دست آمده شامل مرلینوئیت، ناترولیت و هالویسیت می‌باشد. مرلینوئیت، زئولیت مصنوعی است که با توجه به ساختار بلورین و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ویژه، نسبت به زئولیت‌های طبیعی کاربرد گسترده‌تری در صنعت و تکنولوژی دارد.

واژه‌های کلیدی: زون زئولیتی، کلینوپتیلولیت، محلول قلیایی، مرلینوئیت.

۱- مقدمه

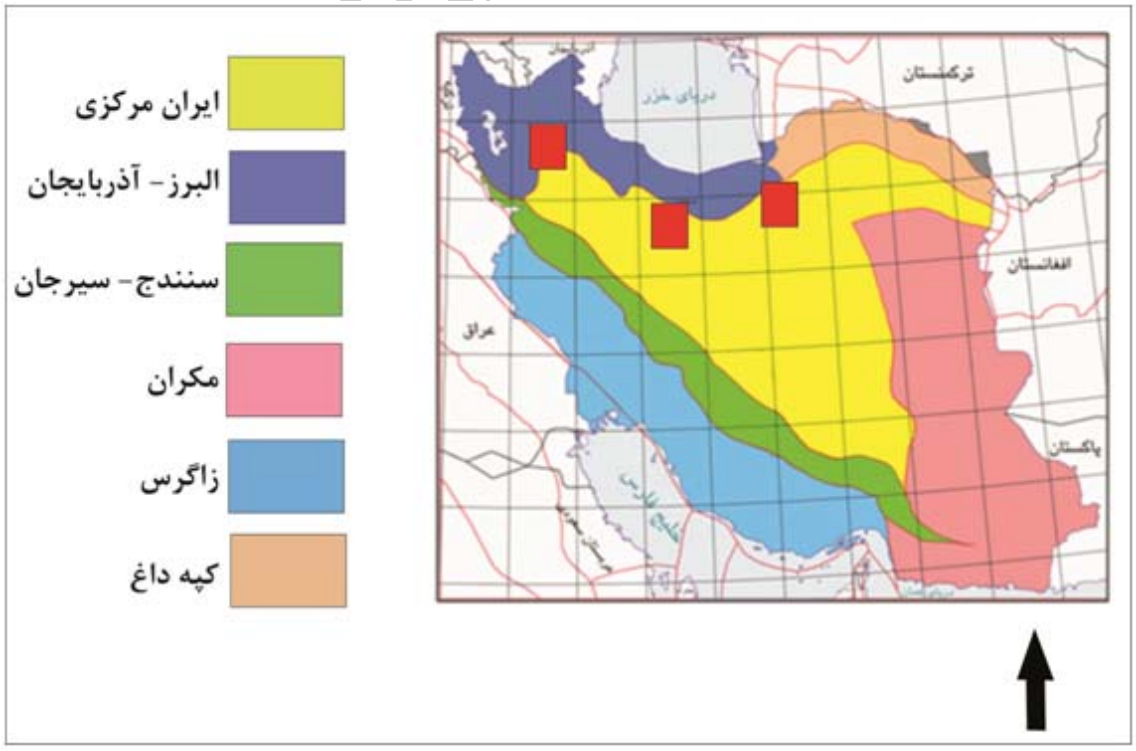
زئولیت‌ها، دسته‌ای از آلومینوسیلیکات‌های بلورین ریز حفره آبدار، با کاتیون‌های قابل تعویض از عناصر قلیایی و قلیایی خاکی هستند که توانایی جذب و واجذب آب را دارا می‌باشند (کاظمیان ۱۳۸۳، قربانی ۱۳۸٦، طوطی و همکاران ۱۳۸٦). این کانی‌ها به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. امروزه بیش از ۵۰ نوع زئولیت طبیعی کشف و ۱۵۰ نوع زئولیت مصنوعی تولید شده است. کشور ما نیز دارای منابع زئولیت فراوانی است که برخی از این منابع دارای ارزش اقتصادی نیز می‌باشند (قربانی ۱۳۸٦ و ۱۳۸۷). با وجود کشف ذخایر عظیمی از انواع زئولیت‌های طبیعی در جهان، هنوز این ماده معدنی ارزشمند نتوانسته جایگزین زئولیت‌های مصنوعی شود. زئولیت‌های مصنوعی به دلیل برخی ویژگی‌ها از جمله تبادل یونی، چگالی پایین، روزنه‌های فراوان و خلوص بالاتر نسبت به زئولیت‌های طبیعی، کاربرد گسترده‌تری در صنعت و تکنولوژی دارند (Petrov & Bish 2011, Jinhwan et al. 2012). زئولیت در بسیاری از صنایع مانند صنعت نفت و پتروشیمی، صنعت رنگرزی، صنعت ساختمان‌سازی، صنایع غذایی دام، صنایع آتش‌نشانی، صنایع کشاورزی، تولید کاشی و سرامیک، پاکسازی فاضلاب‌های شهری، تصفیه فاضلاب و ... (قربانی و حجازی ۱۳۷۹، میرجلیلی و همکاران ۱۳۸۹، طوطی و همکاران ۱۳۸٦، پورمقدم ۱۳۸۷، صارمی و همکاران۱۳۸۷، Mumpton &

Archive of SID
www.SID.ir

Ormsby 1997, Chester & Derouane 2009, Abdi & Salehi (2008)، دارای کاربرد فراوانی می‌باشد. ترکیب مواد اولیه، ترکیب سیال، دما، فشار و pH محیط، از عوامل مؤثر در تشکیل زئولیت‌ها می‌باشند. تقی‌پور و همکاران (۱۳۸۳ و ۱۳۸۱)، طوطی و همکاران (۱۳۸٦)، قاسمی مبتکر و کاظمیان (۱۳۸٤)، کاظمیان (۱۳۸۳ و ۱۳۷۸) و عطاپور (۱۳۷۸)، مطالعاتی را بر روی زئولیت انجام دادند، اما این مطالعات بیشتر بر روی زئولیت‌های طبیعی بوده است. زئولیت‌های طبیعی به‌دلیل ساختمان بلورین، اندازه حفرات و عدم یکنواختی خواص، در صنعت کاربرد چندانی ندارند. با وجود اهمیت و جایگاه ویژه زئولیت‌های مصنوعی در صنعت، تاکنون مطالعات چندانی بر روی این زئولیت‌ها انجام نشده است. هدف از این پژوهش که برای اولین بار در ایران انجام گردیده، سنتز کانی زئولیتی مرلینوئیت (مصنوعی) از کانی کلینوپتیلولیت (طبیعی) در شرایط آزمایشگاهی و در حضور محلول‌های قلیایی و قلیایی خاکی است.

۲- زمین‌شناسی منطقه

منطقه مورد مطالعه در ۱٤۰ کیلومتری شرق تهران و حدفاصل دماوند- فیروزکوه واقع شده است. این محدوده در عرض جغرافیائی ″۵۸ ′۳۳ °۳۵ تا ″۵۱ ′۳۳ °۳۵ و طول جغرافیائی ″۵۵ ′۳۲ °۵۲ تا ″۱٤′۲۲ °۵۲، قرار دارد. از زون‌های زئولیتی ایران می‌توان به زون آذربایجان‌شرقی (میانه)، زون سمنان (در جنوب کوه‌های طلحه و سر کویر رشم)، زون استان تهران (دماوند)، زون‌های منطقه ابهر، رودهن، طالقان، کرمان، طلحه (ورامین) و زون‌های جنوب خراسان اشاره نمود. در تصویر ۱ موقعیت قرارگیری مهم‌ترین زون‌های زئولیتی ایران نمایش داده شده است (قربانی و حجازی ۱۳۷۹، تقی‌پور و همکاران ۱۳۸۳، پورمقدم ۱۳۸۷). در این پژوهش زون زئولیتی دماوند در دو منطقه‌ی حصاربن و زرین دشت مورد بررسی قرار گرفت. در این مناطق مطالعات بر روی توف و توفیت‌های دگرسان شده سازند کرج انجام شد. این سازند با سن ائوسن میانی، یکی از مهم‌ترین سازندهای تشکیل‌دهنده کوه‌های البرز است (آقانباتی ۱۳۸۳) که گسترش بسیار وسیعی نیز در منطقه مورد مطالعه دارد. از دیگر اسامی این سازند می‌توان به سری سبز، طبقات سبز، طبقات سبز اولیگوسن، طبقات سبز و گدازه‌های آتشفشانی و توفیت‌های سبز البرز نیز اشاره نمود (درویش‌زاده ۱۳۸۰). لیتولوژی این سازند شامل توف‌های سبز با لایه‌بندی خوب و رسوبات شیلی توف‌دار می‌باشد. به‌طور کلی فعالیت ماگمایی ائوسن در البرز دارای تنوع و گسترش قابل توجهی است. توف و توفیت‌های سبز کرج با میان لایه‌های آتشفشانی، گستره وسیعی را به خود اختصاص داده‌اند (درویش‌زاده ۱۳۸۰). توفیت‌های سبز سازند کرج در این دو منطقه به‌صورت نامنظم دگرسان شده و در طی این دگرسانی به زئولیت و کانی‌های رسی تبدیل شده‌اند (قربانی و حجازی ۱۳۷۹، تقی‌پور و همکاران ۱۳۸۳، پورمقدم ۱۳۸۷).



تصویر ۱- موقعیت قرارگیری مهم‌ترین زون‌های زئولیتی ایران، علامت ستاره (نبوی ۱۳۵۵)

Archive of SID
www.SID.ir

۳- روش مطالعه

پس از بررسی و نمونه‌برداری صحرایی، تعداد ۲۰ نمونه از زون زئولیتی دماوند جهت انجام مطالعات میکروسکوپی برداشت گردید. پس از مطالعات میکروسکوپی، نمونه‌ها برای انجام مطالعات ایکس‌آردی (X-ray Diffraction, XRD)، ایکس‌آراف (X-Ray Fluorescence, XRF) و اس‌ای‌ام (Scaning Electeron Microscopy, SEM) به مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ارسال شدند. در این پژوهش جهت رسم نمودارهای مقایسه‌ای عناصر، از نرم‌افزار اس‌پی‌اس‌اس (Statistical Package for Social Science, SPSS) استفاده گردید.

۴- بحث

۴-۱- سنتز مرلینوئیت از کلینوپتیلولیت طبیعی

در ابتدا، تعداد ٤ نمونه از حصاربن (نمونه های ۱تا ٤) و ۳ نمونه از زرین دشت (نمونه‌های ۵تا ۷)، جهت تعیین نوع زئولیت منطقه مورد مطالعه ایکس‌آراف (X-Ray Fluorescence, XRF) قرار گرفتند (جدول ۱).

داده‌های به‌دست آمده توسط نرم‌افزار اس‌پی‌اس‌اس (SPSS) پردازش و رسم شدند. در ادامه، مقدار درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده زئولیت دماوند و مقدار $^{Si}/_{Al}$ به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی اسکن مجهز به ای دی ایکس ری (Energy-dispersive X-Ray spectroscopy, EDXray) تعیین شد.

جدول ۱- نتایج آنالیز XRF نمونه‌های منطقه مورد مطالعه (حصاربن و زرین‌دشت)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7	Average
SiO_2	69.22	66.6	68.1	69.65	68.29	72.85	72.95	69.66
TiO_2	0.354	0.43	0.56	0.26	0.62	0.48	0.51	0.45
Al_2O_3	12.14	12.6	12.85	12.88	12.09	12.6	12.54	12.52
Fe_2O_3	1.19	1.53	1.59	1.96	1.06	1.48	1.51	1.47
CaO	1.29	1.21	0.67	1.35	1.22	2.18	1.44	1.33
MgO	0.88	0.56	1.13	1.22	1.13	1.29	1.17	1.05
Na_2O	3.16	2.89	3.67	2.52	3.67	3.89	3.23	3.28
K_2O	1.36	1.17	1.53	1.22	1.34	2.82	2.52	1.70

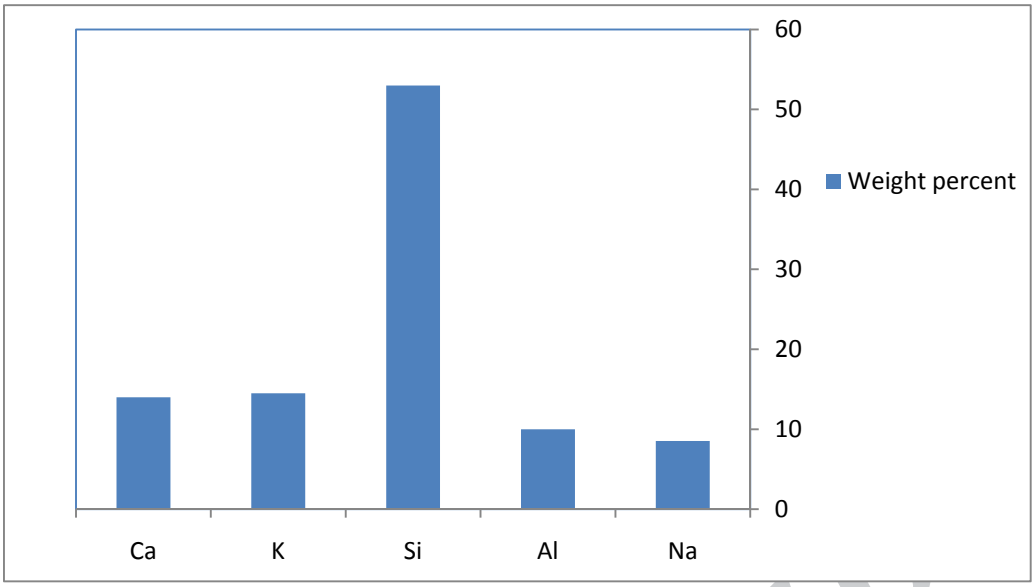
بر این اساس درصد عناصر Ca، Al، K، Si، Na مطابق جدول ۲ و تصویر ۲، به‌دست آمد. تقی‌پور و همکاران (۱۳۸۱) نیز در مطالعات خود در این منطقه، بر اساس بررسی پتروگرافی و کانی‌شناسی و با توجه به منحنی‌های حرارتی TG و DTG، کانی‌های اصلی توف‌ها را زئولیت (کلینوپتیلولیت)، کوارتز، فلدسپات، بیوتیت و هورنبلند معرفی نمودند. طبق نتایج حاصل، مقدار Si از تمام عناصر مورد مطالعه بیشتر و در حدود ۵۲ درصد محاسبه گردید. با توجه به درصد Si و Al، نسبت Si/Al حدود ۵/۲ می‌باشد.

جدول ۲- مقدار درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده زئولیت معدن دماوند

Element	Line	Intensity (C/S)	CONC (wt%)
Na	Ka	1.02	8.52
Al	Ka	1.84	10.00
Si	Ka	6.19	52.98
K	Ka	1.72	14.50
Ca	Ka	1.76	14.00
	Total		100.00

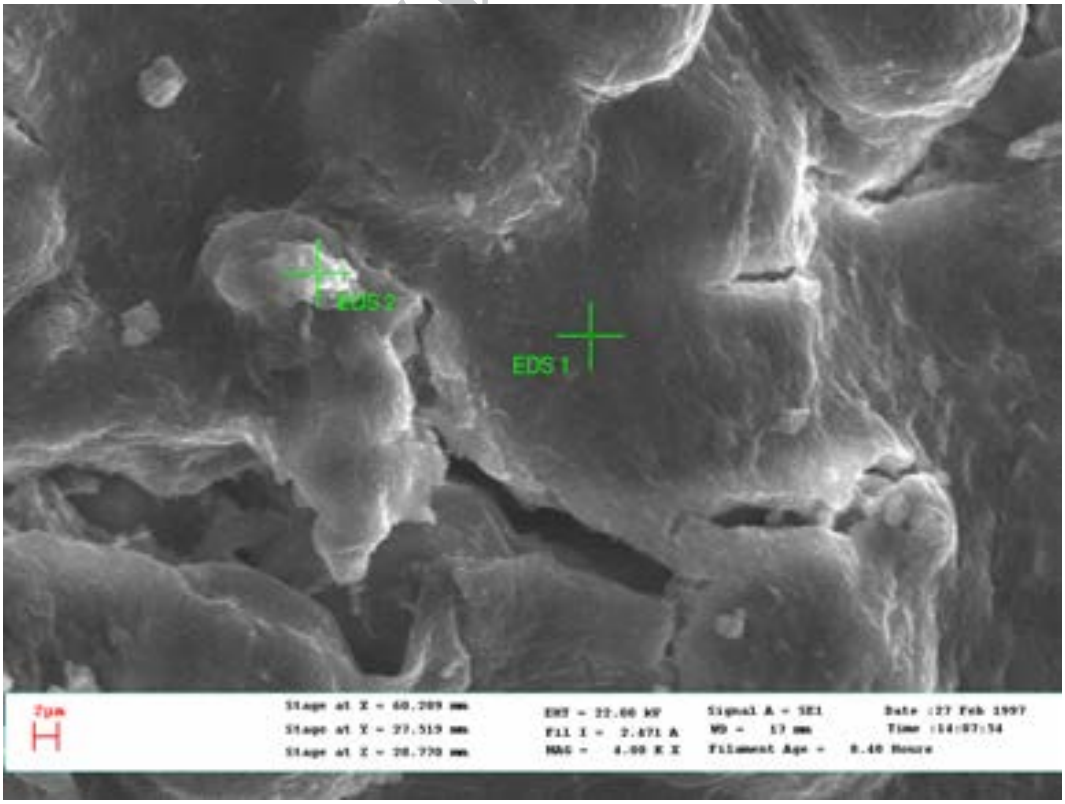
Archive of SID

www.SID.ir



تصویر ۲- مقایسه آنالیز عنصری زئولیت دماوند

در نهایت، بر اساس مطالعات قبلی و نتایج این پژوهش، زئولیت طبیعی منطقه کلینوپتیلولیت تعیین گردید (تصویر ۳). توف‌های زئولیتی منطقه ترکیبی ریولیتی تا داسیتی داشته (تقی‌پور و همکاران ۱۳۸۱) که در همجواری با واحدهای متنوع زمین‌شناسی شامل تشکیلات گسترده کنگلومرای پلیوسن و پلیوکواترنر، ماسه‌سنگ و کنگلومرای کرتاسه، آهک _ دولومیت‌های تریاس و عدسی‌های ژیپسی قرار گرفته‌اند. **بر اساس بررسی‌های انجام شده و نتایج مطالعات، می‌توان گفت که** زئولیت‌های دماوند در مقایسه با سایر زون‌های زئولیتی، بیشترین مقدار Sio_2، Al_2O_3 و TiO_2 را دارند. افزایش میزان TiO_2 در زئولیت نیز باعث افزایش خاصیت آب‌دوستی آن می‌شود. نتایج بررسی زئولیت‌های دماوند نیز نشان‌دهنده‌ی خواص جذبی فوق‌العاده و کیفیت بالای آنها می‌باشد.



تصویر ۳- نمایی از نمونه‌های خام زئولیت طبیعی دماوند قبل از تغییر ساختار و پیش از ورود به اتوکلاو

www.SID.ir

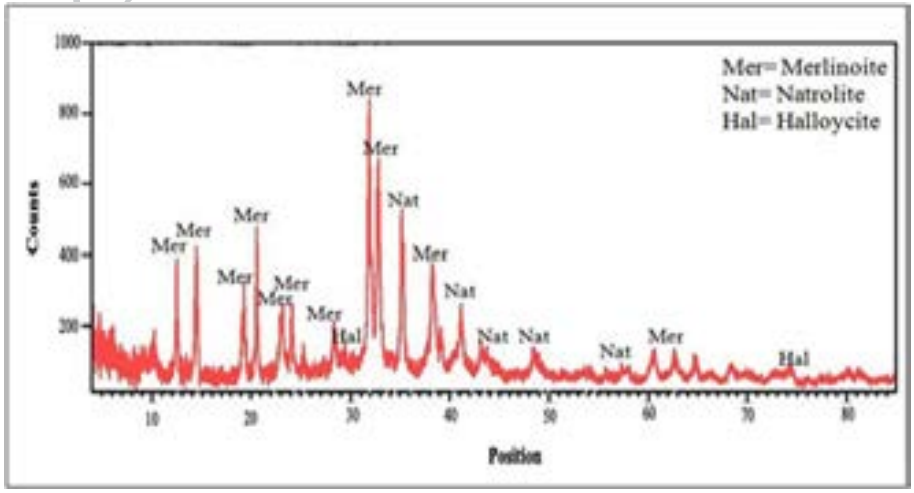
نمونه‌هایی که مورد آزمایش قرار گرفتند در یک بازه زمانی به مدت ۳ سال ناپیوسته بوسیله اتوکلاو در غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بیانگر وجود مرلینوئیت می‌باشد. بر اساس بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی، ایجاد شرایط گرمایی برای تشکیل بلور بسیار مناسب بوده، لذا پیشنهاد می‌شود که غلظت‌های مختلف Na^+ و K^+، بوسیله محلول‌های قلیایی و قلیایی خاکی در شرایط هیدروترمال نیز بررسی گردد. پس از تشخیص نوع زئولیت منطقه، مقدار ۱۰ گرم نمونه کلینوپتیلولیت بوسیله اسید کلریدریک ۲۵ درصد شستشو داده شد. نمونه پس از خشک شدن، با ۸ مولار پتاس (KOH)، ٤ مولار سود (NaOH) و ۵۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۱۰ درصد در یک بشر همزن مغناطیسی مخلوط شد. در ادامه نمونه را درون اتوکلاو ریخته، ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و به مدت ۱۲۰ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد درون آون قرار دادیم. در اتوکلاو، کلینوپتیلولیت تحت تأثیر غلظت یون‌های Na^+ و K^+ قرار می‌گیرد که در نتیجه ساختار آن فروپاشیده و ترکیبات سنتزی جدیدی بوجود می‌آید. در ادامه، محتویات اوتوکلاو را بوسیله آب مقطر شستشو داده و آن را خشک نمودیم. مقدار ۲ گرم از مواد سنتز شده را در یک هاون خرد نموده و به مش ۳۰۰ رساندیم. مقداری از بلورهای سنتز شده ریزدانه را بدون خردکردن روی پایه مخصوص میکروسکوپ الکترونی (Scaning Electeron Microscopy, SEM)، بوسیله چسب کربن که دارای الکتریسته است ثابت نمودیم. فازهای ایجاد شده توسط دستگاه ایکس‌آردی (X-ray Diffraction, XRD) انجام شد. نمونه بوسیله کوتینگ (پوشش) کربن، دارای الکتریسته شد و سپس جهت تصویرسازی از بلورها، نوع فرم کریستال و آنالیز نقطه‌ای، با آشکارسازی ED Xray، آنالیز عنصری گردید. در نتیجه کلینوپتیلولیت، در حضور محلول قلیایی ۸ مولار KOH، ٤ مولار NaOH و ۵۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۱۰ درصد و شستشو بوسیله اسید کلریدریک ۲۵ درصد، تغییر فاز داد. بررسی نمونه سنتزی به‌دست آمده توسط دیفرکتومتر پودری پرتو ایکس نشان داد که کلینوپتیلولیت اولیه تغییر فاز داده است. بر اساس تصویر ٤، فاز به‌دست آمده شامل مرلینوئیت، ناترولیت و هالویسیت می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در این تصویر، با الگوی XRD برای این سه کانی هماهنگی دارند. کلینوپتیلولیت؛ با فرمول ساختاری $(Na,K,Ca)Al_6Si_{30}O_{72}20H_2O$، رایج‌ترین زئولیت طبیعی است. این زئولیت به‌طور عمده در حفرات و رگه‌های سنگ‌های آتشفشانی و سنگ‌های رسوبی با منشأ آتشفشانی که تحت تأثیر فرایندهای هیدروترمال قرار گرفته‌اند، یافت می‌شود. اغلب بلورهای کلینوپتیلولیت دارای تقارن مونوکلینیک و به صورت جعبه‌ای شکل هستند (قاسمی مبتکر و همکاران ۱۳۸٤، طوطی و همکاران ۱۳۸٦).

کلینوپتیلولیت به دلیل دارا بودن خاصیت کاتالیزوری، ساختمان مولکولی باز و خاصیت تبادل کاتیونی، در صنعت کاربرد فراوانی دارد (Ghasemi 2003, Boles 1971, Jillet & Coombs 1995, Baerlocher et al. 2007).

مرلینوئیت؛ با فرمول شیمیائی $K_5Ca_2(Al_9Si_{23}O_{64}.23H_2O)$ و سیستم تبلور ارتورومبیک، یک زئولیت سنتزی می‌باشد که به‌دلیل خلوص بالا، کاربرد گسترده‌ای در صنعت دارد. این کانی اغلب سفید و بی‌رنگ با سختی ٤/۵ و چگالی gr/cm^3 ۲/۲ است.

ناترولیت؛ با فرمول شیمیایی $Na_2[Al_2Si_3O_{10}].2H_2O$، در رده سیلیکات‌ها قرار دارد. این کانی اغلب به رنگ‌های سفید، خاکستری، قرمز و زرد قابل مشاهده می‌باشد. ناترولیت شفاف تا نیمه کدر با جلای شیشه‌ای است و سیستم تبلور آن، ارتورومبیک می‌باشد.

هالویسیت (هالوپزیت)؛ با فرمول شیمیایی $\{Al_4[(OH)_8 - Si_4O_{10}](H_2O)_4\}$ جزو سیلیکات‌ها می‌باشد و رنگ آن سفید، زرد، قرمز، سبز و آبی است. این کانی نیمه شفاف، با جلای مات است و سیستم تبلور آن مونوکلینیک می‌باشد.

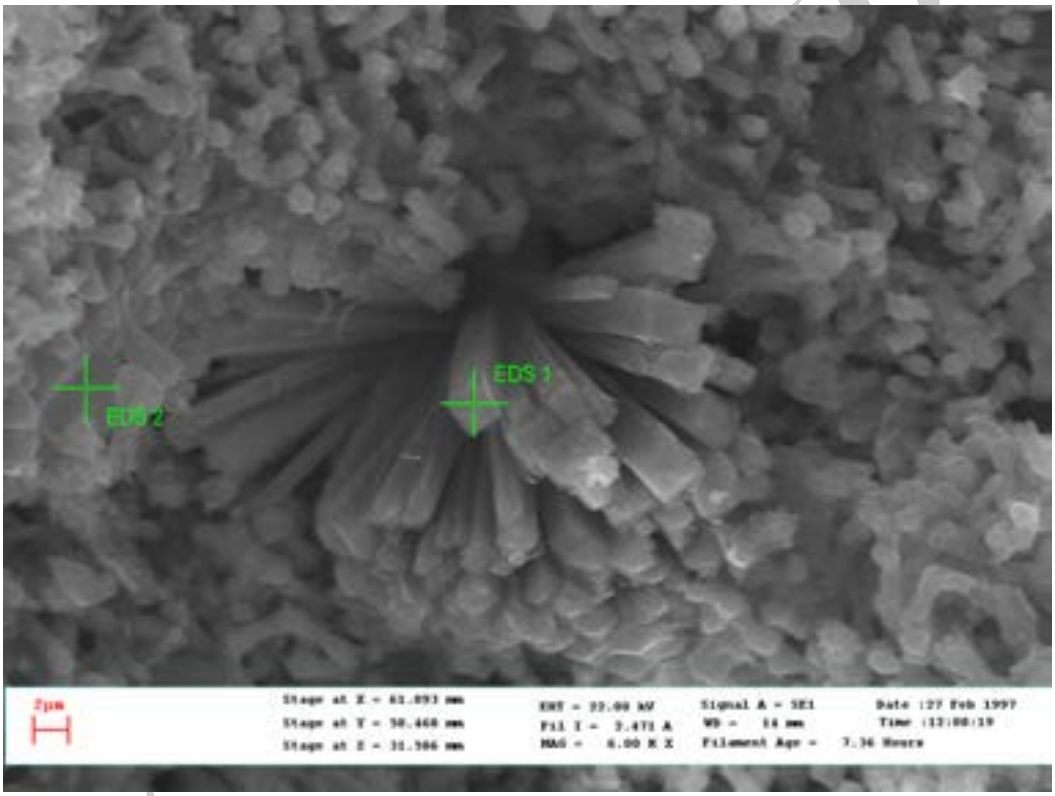


تصویر ٤- پیک‌های Mer: مرلینوئیت، Nat: ناترولیت و Hal: هالویسیت بر روی الگوی XRD

Archive of SID
www.SID.ir

به‌طور کلی، در این مطالعه تأثیر حضور همزمان یون‌های Na^+ و K^+ در تشکیل مرلینوئیت در محیطی قلیایی بررسی شد. تأثیر تغییرات در ترکیب سیال و دمای محیط بر تشکیل مرلینوئیت، پارامترهایی هستند که مورد مطالعه قرار گرفتند. بررسی الگوهای ایکس‌آردی (XRD) نمونه‌های قرار گرفته در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، نشان‌دهنده‌ی کاهش مقدار کلینوپتیلولیت است. در دمای ثابت، با افزایش غلظت یون‌های Na^+ و K^+ و همچنین pH، بر شدت تخریب کلینوپتیلولیت افزوده می‌گردد. الگوهای ایکس‌آردی (XRD) نمونه‌های قرار گرفته در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، پیک‌های مرلینوئیت را نشان دادند. تصاویر اس‌ای‌ام (SEM) تهیه شده (تصویر ۵) نیز تشکیل مرلینوئیت را تأیید می‌نمایند. در نمونه‌هایی که مرلینوئیت سنتز شده، دارای نسبت Na^+/K^+ بالایی است، با افزایش این نسبت و همزمان با افزایش تخریب کلینوپتیلولیت، بر مقدار مرلینوئیت سنتز شده افزوده می‌گردد.

ابعاد سلول واحد بر اساس داده‌های XRD و استفاده از روش محاسباتی Least square، به‌صورت $a=14/12$ ،$c= 9/45$ A° ،A° $d=2/19$ A° و $n=1/494$ A° تعیین شد. تقارن توپولوژیک بلورهای مرلینوئیت، بر اساس تصاویر میکروسکوپی، سودوکوبیک است، این در حالی است که مطالعات XRD، تقارن ارتورومبیک را برای سلول‌های مرلینوئیت پیشنهاد می‌کند. نتایج آنالیز عنصری ترکیب سنتزی مرلینوئیت در جدول ۳ ارائه شده است. نسبت Si به Al این کانی بر اساس آنالیز نقطه‌ای و درصد وزنی نیز حدود ۲/۴۷ محاسبه شد.



تصویر ۵- تصویر SEM از تشکیل بلورهای ستونی مرلینوئیت

جدول ۳- عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب سنتزی مرلینوئیت در حضور یون‌های k^+ و Na^+

Element	Line	Intensity (C/S)	CONC (%wt)
Na	Ka	0.13	3.71
Al	Ka	0.77	21.21
Si	Ka	1.96	52.40
K	Ka	0.54	16.39
Ca	Ka	0.22	6.29
	Total		100

www.SID.ir

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش که برای اولین بار در ایران انجام شد، کانی زئولیتی مرلینوئیت (مصنوعی) از کانی کلینوپتیلولیت (طبیعی) در شرایط آزمایشگاهی و در حضور محلول‌های قلیایی و قلیایی خاکی سنتز گردید. در این پژوهش کلینوپتیلولیت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور محلول قلیایی پتاس (KOH) ۸ مولار و سود (NaOH) ٤ مولار تغییر فاز داده و به کانی مرلینوئیت (زئولیت مصنوعی) تبدیل گردید. با وجود کشف ذخایر عظیمی از انواع زئولیت‌های طبیعی در جهان، هنوز این ماده معدنی ارزشمند نتوانسته جایگزین زئولیت‌های مصنوعی شود. از نظر صنعتی زئولیت‌های طبیعی کاربردهای کمی داشته که دلیل اصلی آن یکنواخت نبودن خواص آنها است. همچنین ساختمان بلورین این زئولیت‌ها از نظر اندازه حفره‌ها برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب نمی‌باشد. این در حالی است که زئولیت‌های مصنوعی با تبادل یونی، چگالی پایین، روزنه‌های فراوان و خلوص بالاتر نسبت به زئولیت‌های طبیعی، در صنعت کاربرد وسیع و گسترده‌تری دارند. همچنین زئولیت‌ها به‌دلیل جذب هیدروکربن، جذب فلزات سنگین، جذب نیتروژن، جذب رادیوایزوتوپ‌ها، اصلاح خاک‌های آلوده، جذب رطوبت، کاهش سختی آب و ...، می‌توانند در پیشبرد اهداف اقتصادی در صنایع مختلف از جمله صنعت نفت و پتروشیمی، صنعت رنگرزی، صنعت ساختمان‌سازی، صنایع غذایی دام، صنایع آتش‌نشانی، صنایع کشاورزی، تولید کاشی و سرامیک، پاکسازی فاضلاب‌های شهری و تصفیه فاضلاب کمک شایانی نمایند.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از یک اختراع به شماره ثبت ۷۱۷۵۲ تاریخ ۱۳۹۰/۷/۱۲ و در راستای طرح پژوهشی با عنوان بررسی تغییرات ساختاری زئولیت‌های طبیعی دماوند، می‌باشد (کارفرما: سازمان صنایع و معادن استان تهران). نویسنده مقاله از آقای دکتر سعید میرزایی و خانم مهندس حیدریان و همچنین از آقای پروفسور رودلف گورکیان بابت کمک و راهنمایی‌های ارزنده‌شان کمال تشکر و قدردانی را دارد.

مراجع

آقانباتی، ع.، ۱۳۸۳، "زمین‌شناسی ایران"، *انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۵۸٦ ص.*

پورمقدم، م.، ۱۳۸۷، "بررسی‌های اکتشافی زئولیت‌ها"، *همایش بین‌المللی زئولیت ایران، ۵ ص.*

تقی‌پور، ب.، نقره‌ئیان، م.، مکی‌زاده، م. و قاسمی، ع.، ۱۳۸۳، "مطالعات کانی‌شناسی و ژئوشیمی توفیت‌های زئولیتی شده منطقه دماوند فیروزکوه (شرق تهران)"، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال ۱۲ (۱): ۷٦-٦۵.*

تقی‌پور، ب.، خلیلی، م.، نوربهشت، ا.، فقیهیان، ح. و مکی‌زاده، م. ع.، ۱۳۸۱، "مطالعات زمین‌شناسی و کانی‌شناسی توف‌های زئولیتی شده سازند کرج در شرق تهران"، *پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه اصفهان، ۱۹۳ ص.*

درویش‌زاده، ع.، ۱۳۸۰، "زمین‌شناسی ایران"، *انتشارات امیرکبیر، ۹۰۱ ص.*

صارمی، ب.، شهداد، ع. و رحیمی، ع.، ۱۳۸۷، "ایجاد محیط زیست پاک در معادن و صنایع معدنی با استفاده از کانی‌های زئولیتی"، *همایش بین‌المللی زئولیت ایران، ۸ ص.*

طوطی، ف.، خرامش، م.، بدیعی، ع. و برقی، م.، ۱۳۸٦، "تغییر فاز کلینوپتیلولیت طبیعی به آنالسیم در حضور محلول‌های قلیایی"، *مجله علوم دانشگاه تهران، جلد ۳۳ (۲): ٤۵-۳۹.*

عطاپور، ح.، ۱۳۷۸، "کاربرد زئولیت‌های طبیعی"، *فصلنامه علمی- فرهنگی معادن و فلزات، شماره ٦۷: ۳۵-۲۷.*

قاسمی مبتکر، ح. و کاظمیان، ح.، ۱۳۸٤، "بررسی کاربرد زئولیت‌های A و P سنتز شده از زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی ایران برای حذف کاتیون‌های سنگین از پساب‌های شبیه‌سازی شده"، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۲: ۷۱-۵۱.*

قربانی، م.، ۱۳۸٦، "زمین‌شناسی اقتصادی ذخایر معدنی و طبیعی ایران"، *انتشارات آرین زمین، ۵۰۰ ص.*

قربانی، م.، ۱۳۸۷، "زمین‌شناسی اقتصادی، کانسارها و نشانه‌های معدنی ایران"، *انتشارات آرین زمین، ٦٤۰ ص.*

قربانی، م. و حجازی، م.، ۱۳۷۹، "زمین‌شناسی ایران، بنتونیت – زئولیت"، *انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، ۱۲۸ ص.*

کاظمیان، ح.، ۱۳۸۳، "مقدمه‌ای بر زئولیت‌ها، کانی‌های سحرآمیز"، *نشر بهشت، ۱۳۰ ص.*

کاظمیان، ح.، ۱۳۷۸، "آمایش پسمان‌های رادیواکتیو مایع حاصل از محصولات شکافت اورانیوم طبیعی پرتو عاری از Mo90، Pb131 به وسیله زئولیت‌های طبیعی ایران"، *رساله دکتری، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، ۲۷۷ ص.*

مرادیان، م. و برومند، ز.، ۱۳۹۱، "زئولیت و نانو زئولیت"، *نشریه علوم زمین و معدن، شماره ۷۲: ۲۳-۲۲.*

میرجلیلی، ف.، محسنی، ش.، بدیعی، ح.، صلاحی، ا. و مباشرپور، ا.، ۱۳۸۹، "ساخت کاشی کف با استفاده از ضایعات شیشه‌های سیلیکاتی"، *فصلنامه زمین‌شناسی کاربردی دانشگاه آزاد واحد زاهدان، سال ٦ (۱): ۵٦-۵۱.*

نبوی، م.ح.، ۱۳۵۵، "دیباچه‌ای برزمین‌شناسی ایران"، *انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، ۸۷ ص.*

Abdi, G. & Salehi, H., 2008, "Effect of natural zeolite and Paclobutrazol on reducing salt stress in KentuckyBluegrass", *Horticulture, Environment and Biotechnology, Vol. 51 (3): 159-166.*

Baerlocher, C., Meier, W. M. & Olson, D. H., 2007, "Atlas of zeolite framework types", *Elsevier Science, 40 pp.*

Archive of SID
www.SID.ir

Boles, J.R., 1971, "Synthesis of analcime from natural heulandite and clinoptilolite", *Am. Miner*, *Vol. 56: 1724−1734.*

Chester, A. W. & Derouane, E. G., 2009, "Zeolite characterization and catalysis: A Tutorial"*, Springer*, *85 pp.*

Ghasemi, H., Kazemian, H. & Malekinejad, A., 2003, "Cerium ion exchange property of zeolite A synthesized from Clinoptilolite of Meyaneh", *12th Iranian Seminar of Analytical Chemistry, Babolsar University, Babolsar, Iran, January 28-30.*

Jillet, D. & Coombs, N. D., 1995, "Clinoptilolite in the Ashley mudstone, Waihao River section, south Conterbury, New Zealand", *New Zealand Journal of Geology and Geophysics, Vol. 38 (2): 253-256.*

Jinhwan, J., Changbum, J., Kanghee, C. & Ryong, R, 2012, "Zeolite nanosheet of a single-pore thickness generated by a zeolite-structure-directing surfactant"*, Journal of Materials Chemistry, Vol. 22: 4637-4640.*

Mumpton, F. A. & Ormsby, W. C., 1997, "Morphology of Zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscoping", *Journal of Clays and Clay Minerals, Vol. 24 (1): 1-23.*

Petrov, O. & Bish, D., 2011, "Clay minerals zeolite, 2010*"Journal of Clays and Clay Minerals, Vol. 46: 177-180.*

Archive of SID

www.SID.ir