

## بررسی تجربی تأثیر pH قلیایی بر دگرسانی گرمابی خاکسترهای آتشفشانی دماوند

فاطمه نریمانی<sup>۱</sup>، فرامرز طوطی<sup>۱\*</sup>، علیرضا بدیعی<sup>۲</sup>، محمد علی برقی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده زمین‌شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

\* مسئول مکاتبات - آدرس الکترونیکی: [tutti@khayam.ut.ac.ir](mailto:tutti@khayam.ut.ac.ir)

(دریافت: ۸۸/۱۰/۲۰؛ پذیرش: ۸۸/۱۲/۲۲)

### چکیده

خاکسترهای آتشفشانی دسته‌ای از مواد پیروکلاستیک می‌باشند که تحت تأثیر فرآیندهای ثانویه، تغییراتی در آنها ایجاد می‌شود. مهم‌ترین این تغییرات، تأثیر سیالات گرمابی است که طی واکنش‌های هیدروترمالی باعث ایجاد دگرسانی گرمابی و تشکیل کانی‌های دما پایین جدید از جمله زئولیت‌ها می‌شود. طی این مطالعه، فیلیپسیت، هیدروکسی سودالیت و آنالسیم از خاکسترهای آتشفشانی در آزمایشگاه و در محیط قلیایی، تحت شرایط هیدروترمال تشکیل شده‌اند. در این آزمایشات از محلول‌های قلیایی سود و پتاس و نیز از محلول‌های NaCl و KCl با غلظت‌های ۱/۲۵ تا ۷/۵ مول بر لیتر، به عنوان منبع یون‌های  $K^+$ ،  $Na^+$  و  $OH^-$  استفاده شده و کلیه آزمایشات در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۹۶ ساعت و در شرایط هیدروترمال انجام شده‌اند. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که فیلیپسیت از تغییر فاز خاکسترهای آتشفشانی در غلظت‌های مختلف KOH، هم به تنهایی و هم در حضور محلول‌های NaCl، تشکیل می‌شود در حالی که آنالسیم تنها در محیط‌های قلیایی سدیک (NaOH) بدون حضور محلول نمکی KCl، امکان تشکیل می‌یابد. همچنین در غلظت‌های زیاد NaOH با حضور KCl در غلظت‌های کمتر، فیلیپسیت و هیدروکسی سودالیت با هم تشکیل می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: سنتز هیدروترمال، محلول‌های قلیایی، خاکستر آتشفشانی، فیلیپسیت، آنالسیم، هیدروکسی سودالیت.

### مقدمه

بر اساس فرآیندهای ثانویه، تغییراتی در این خاکسترهای آتشفشانی رخ می‌دهد. دگرسانی‌ها، بر اثر واکنش با محلول‌های مختلف؛ و تغییر شکل‌ها، بر اثر دگرگونی یا دیاژنز اتفاق می‌افتند. در این میان، دگرسانی گرمابی (آلتراسیون هیدروترمال) تأثیر بیشتری بر خاکسترهای آتشفشانی دارد. عامل اصلی این تغییرات، سیالات گرمابی هستند که ضمن حرکت در مسیر خود، این مواد را تحت تأثیر قرار داده و باعث دگرسانی آن‌ها می‌شوند. علاوه بر ترکیب سیال هیدروترمال عبوری، دمای سیال نیز بر نوع و شدت آلتراسیون اثرگذار است. پژوهشگران زیادی برای بررسی بهتر و دقیق‌تر مناطقی که تحت تأثیر سیالات گرمابی قرار گرفته‌اند و آلتراسیون در آنها رخ داده است، اقدام به طبقه‌بندی انواع آلتراسیون نموده‌اند.

اوتادا در سال ۱۹۸۰ انواع دگرسانی‌های هیدروترمال را بر اساس مطالعات صورت گرفته بر روی سازندهای کرتاسه و نئوژن ژاپن به سه دسته اسیدی، حدواسط و قلیایی تقسیم بندی نمود. وی این تقسیم بندی‌ها را بر اساس دما، فعالیت یون‌های موجود در محلول و طبیعت کانی‌های سیلیکاته تازه تشکیل شده انجام داده است. بر اساس داده-

سنگ‌های آذرآواری (pyroclastic rocks) از موادی تشکیل شده‌اند که طی فوران‌های آتشفشانی از دهانه آتشفشان خارج شده و بعد از پخش در فضا، بر حسب وزن مخصوص در سطح زمین رسوب کرده‌اند. بنابراین، جورشدگی در آن‌ها، وزنی بوده و بر مبنای دو عامل اندازه و ترکیب شیمیایی مواد خارج شده، کنترل می‌گردد (Carozzi 1960). این دسته از سنگ‌ها، هم در پترولوژی سنگ‌های آذرین و هم در پترولوژی سنگ‌های رسوبی مورد بررسی قرار می‌گیرند. اغلب اجزای سنگ‌های آذرآواری، شیشه‌ای، پومیزی و یا بلورین می‌باشند ولی گاهی در بین آنها تکه‌هایی که از سنگ ریزه تشکیل شده است نیز دیده می‌شود. خاکسترهای آتشفشانی (volcanic ash) دسته‌ای از مواد پیروکلاستیک می‌باشند. در تقسیم بندی سنگ‌های آذرآواری بر اساس اندازه، این دسته از مواد خود به دو رده تقسیم می‌شوند (Fisher 1961):

۱- خاکسترهای آتشفشانی درشت (Coarse Ash) که قطر ذرات از ۲ تا ۰/۶۲۵ میلی‌متر متغیر است.

۲- خاکسترهای آتشفشانی ریز (Fine Ash) که قطر ذرات از ۰/۶۲۵

های ارانه شده توسط اوتادا (Utada 1980) کانی های زئولیتی، محصولات عمده تشکیل شده از دگرسانی قلیایی شیشه های آتشفشانی و لایه های توفی می باشند. سیالات گرمایی ضمن حرکت خود با واکنش دادن با شیشه های آتشفشانی و کانی ها و شرکت در واکنش های آلتراسیونی، دچار تغییر در ترکیب شیمیایی خود شده و از کاتیون هایی نظیر  $K^+$  و  $Na^+$  غنی گشته و در ادامه حرکت خود، به شرط مساعد بودن شرایط، موجب تشکیل کانی های زئولیتی با محتوای سیلیس کمتر می شوند (خرامش ۱۳۸۷).

بخش عمده ای از زئولیت های موجود در سنگ های رسوبی و آذرآواری در محیط های هیدرولوژیکی گوناگون مانند دریاچه های شور و قلیایی، خاک های قلیایی شور، زمین های سطحی، رسوبات عمیق دریا و سیستم های هیدرولوژیکی باز تشکیل می شوند. برخی از زئولیت ها نیز حاصل دیاژنز دفنی و یا محیط های دگرگونی هستند.

زئولیت ها می توانند از مواد اولیه گوناگونی از جمله شیشه های آتشفشانی، ژل های آلومینوسیلیکات و کانی های آلومینوسیلیکاته

شامل زئولیت های دیگر، اسمکتیت، کائولینیت، فلدسپارها و فلدسپاتوئیدها تشکیل گردند. شیشه های آتشفشانی، ماده اولیه غالب و رایجی برای تشکیل زئولیت ها می باشند. واکنش شیشه های آتشفشانی برای تشکیل زئولیت از طریق فرآیندهای انحلال ته نشست همراه با مواد شبه ژل که ممکن است به عنوان حد واسط تشکیل گردند، رخ می دهد (Noh & Boles 1989). بیشترین محتوای زئولیت های درجا در خاک ها و زمین های سطحی با pH برابر ۹/۵ و یا در نزدیکی این مناطق تشکیل می شوند. کانی های تشکیل شده در خاک های خاکسترهای آتشفشانی (volcanic ash soils) و رخنمون ها شامل فیلیپسیت، شابزیت، ناترولیت، آنالسیم و داوسونیت می باشند (Hay 1976, 1980). ظاهراً خاکسترهای آتشفشانی در این محیط های سطحی بسیار قلیایی به سرعت به زئولیت ها دگرسان می شوند.

پژوهشگران در مطالعات آزمایشگاهی خود توانسته اند فازهای مختلفی را با ساختارهای زئولیتی از مواد اولیه گوناگون سنتز نمایند که می توان برخی از این مطالعات تجربی را به منظور درک بهتر این مکانیسم ها به اختصار ذکر کرد. آنالسیم در اغلب موارد توسط روش های سول ژل و تیمار هیدروترمال تولید شده و گزارشات بسیاری مبنی بر تولید آن از ژل های آلومینو سیلیکات در حضور NaOH و در دماهای مختلف گزارش شده است. ساها (Saha 1959) و کومیز و همکاران (Coombs et al. 1959) توانستند آنالسیم را از شیشه آتشفشانی تولید کنند. هولر (Höller 1970) توانست با استفاده از شیشه های بازالتی و نفلین در حضور محلول NaOH به آنالسیم دست یابد. ابه و همکاران (Abe et al. 1973) با استفاده از توف ریولیتی طبیعی و توف سبز (میوسن) در ۲۰۰ درجه سانتیگراد با محلول ۱۲ درصد

موفق به سنتز آنالسیم شدند. رزاریا و پتی (Rosaria & Petti 1996) با مطالعات تجربی بر روی فرآیند آلتراسیون هیدروترمال شیشه های آتشفشانی و لوسیت، در سیستم های لوسیت/ آب مقطر، به آنالسیم و فیلیپسیت، دست یافتند. ویجیل و همکاران (Vigilde et al. 2001) در مطالعه خود بر روی بنتونیت های سطح تماسی سیمان بنتونیت در سیستم های EBS که به منظور جداسازی زباله های رادیواکتیو طراحی شده اند به فاز فیلیپسیت دست یافتند. اوساکی و همکاران (Osacky 2006) نیز در آلتراسیون تجربی شیشه های آتشفشانی با غلظت های مختلفی از NaOH، NaOH+KOH و HCl موفق به سنتز فازهای فیلیپسیت و آنالسیم شدند.

هدف از انجام این مطالعه، بررسی اثر سیالات گرمایی بر دگرسانی و آلتراسیون قلیایی خاکسترهای آتشفشانی دماوند (شمال شرق تهران) و نیز بازسازی و بررسی تجربی شرایط تشکیل کانی های زئولیتی در این گونه فرآیندها، می باشد.

### مواد و روش های آزمایشگاهی

خاکسترهای آتشفشانی مورد آزمایش از دامنه دماوند و در منطقه بین گزانه و دره تلخ رود، جمع آوری شدند. خاکسترهای جمع آوری شده ابتدا توسط الک با قطر حفرات ۱۵۰ میکرون غربال شده و سپس برای انجام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفتند. از خاکسترهای جمع آوری شده در زیرالک، مقاطع نازک تهیه گردید. مطالعه این مقاطع نشان داد که ترکیب کانی شناسی خاکسترهای مورد نظر شامل پلاژیوکلاز، آلکالی فلدسپار، شیشه و مقادیر بسیار ناچیزی کوارتز می باشد. همچنین کانی های تیره باقی مانده بر روی الک نیز با تهیه مقاطع نازک از آنها مورد بررسی قرار گرفتند. آمفیبول (هورنبلند)، بیوتیت و مقادیر نسبتاً قابل ملاحظه ای کانی های اپک، اجزای سازنده مواد باقی مانده بر روی الک را شامل می شدند. مقدار کانی های تیره در این خاکسترها در مجموع نسبتاً کم بوده و الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه اولیه، ترکیب کانی-شناسی این خاکسترها را عمدتاً پلاژیوکلاز (آلبیت)، آلکالی فلدسپار (سانیدین) و بیوتیت نشان می دهد که با نتیجه بررسی های پتروگرافی نمونه اولیه نیز سازگار می باشد (شکل ۱). ترکیب شیمیایی نمونه اولیه به روش آنالیز XRF تهیه شد که نتایج آن، حضور این کانی ها را با توجه به ترکیب درصدی اکسیدها تأیید و قابل پیش بینی معرفی می-نماید (جدول ۱).

در این مطالعه از محلول های قلیایی سود و پتاس و نمک های NaCl و KCl به عنوان منبع یون های  $Na^+$  و  $K^+$  استفاده شده است. سود (NaOH) و پتاس (KOH) منبع یون های  $OH^-$  نیز هستند. از این نمک ها محلول هایی با غلظت ۱/۲۵ تا ۷/۵ مول بر لیتر تهیه گردید و در سنتز هیدروترمال مورد استفاده قرار گرفت. کلیه آزمایشات در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد و در بازه زمانی ۹۶ ساعت به انجام رسید.

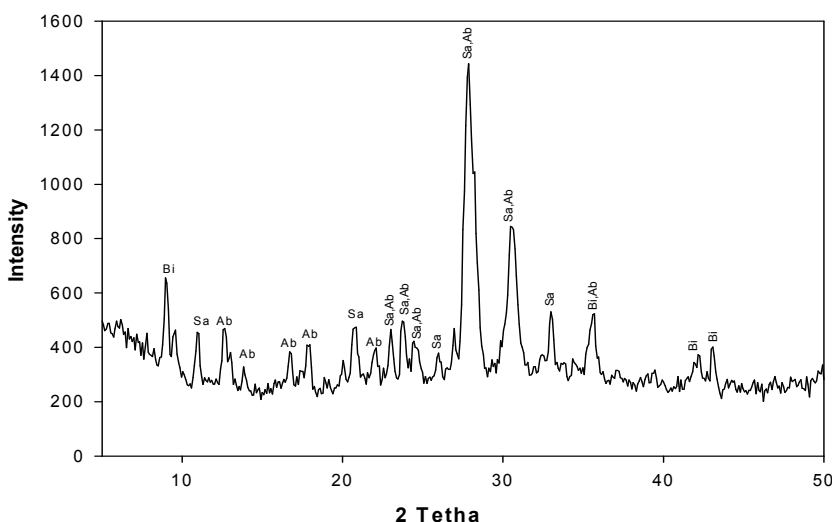
۴- استفاده از محلول قلیایی NaOH در حضور محلول نمکی KCl در هر آزمایش ۵ گرم از خاکستر آتشفشانی با ۳۰ میلی لیتر از محلول قلیایی مورد نظر (NaOH یا KOH) مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی به طور کامل هم زده شدند.

این مطالعات در چهار سری آزمایشی انجام شدند که به شرح زیر می باشد:

- ۱- استفاده از محلول قلیایی KOH به تنهایی
- ۲- استفاده از محلول قلیایی KOH در حضور محلول نمکی NaCl
- ۳- استفاده از محلول قلیایی NaOH به تنهایی

جدول ۱. نتایج آنالیز XRF نمونه اولیه (خاکستر آتشفشانی).

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
TN <sub>1</sub>	63.54	15.03	3.95	2.44	3.85	4.52	1.51	0.891	0.048	0.382



شکل ۱: الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه اولیه TN<sub>1</sub> (خاکستر آتشفشانی). Bi: بیوتیت، Sa: سانیدین و Ab: آلبیت می باشد.

روشنی (SEM) انجام شده است.

#### نتایج

طی این مطالعه، تأثیر غلظت های متفاوت از محلول های قلیایی و نمکی بر روی خاکسترهای آتشفشانی تحت شرایط هیدروترمال بررسی شده است. نتایج این آزمایشات به طور خلاصه در جدول ۲ آمده است. فازهای به دست آمده از هر نمونه سنتزی پس از خشک شدن، پودر شده و توسط دستگاه پراش پرتوی ایکس به روش پودری، شناسایی شده اند. مطالعه الگوهای XRD نمونه های سنتزی به دست آمده نشان می دهند که از تغییر فاز خاکسترهای آتشفشانی در حضور کاتیون های Na<sup>+</sup>، K<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup> فازهای جدید فیلیپسیت، هیدروکسی سودالیت و آنالسیم تشکیل شده اند. این امر با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های سنتزی نیز همخوانی نشان می دهد. باتوجه به اینکه در تمام الگوهای نمونه های سنتزی، کانی های اولیه (بیوتیت، آلبیت، سانیدین) همچنان حضور دارند؛ می توان چنین نتیجه گرفت که ماده اصلی که دچار دگرسانی شده است، مواد شیشه ای موجود در خاکسترهای آتشفشانی بوده است.

شکل ۲ الگوی XRD نمونه های TN<sub>2</sub>، TN<sub>3</sub> و TN<sub>4</sub> را نشان می دهد. در این نمونه ها به ترتیب از محلول KOH با غلظت برابر ۲/۵

در آزمایشات سری (۱) و (۳) پس از این مرحله، ۳۰ میلی لیتر آب مقطر به مخلوط هموزن قبل اضافه شده و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. مخلوط هموزن حاصل به اتوکلاو تفلونی منتقل و پس از اضافه کردن ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به اتوکلاو، در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد گرمادهی شده است. بعد از گذشت ۹۶ ساعت مواد درون اتوکلاو خارج شده و پس از شستشو با آب مقطر در دمای اتاق خشک شدند.

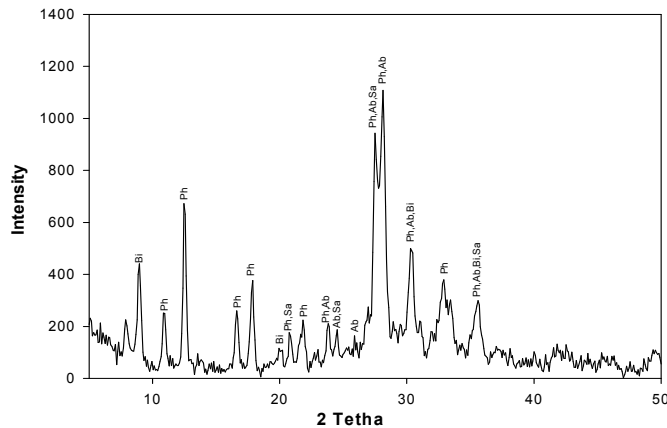
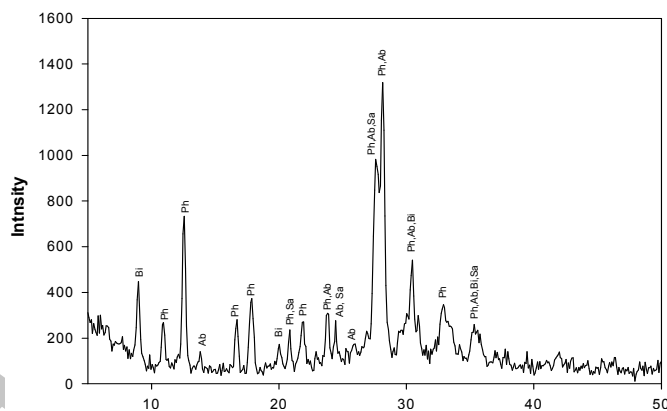
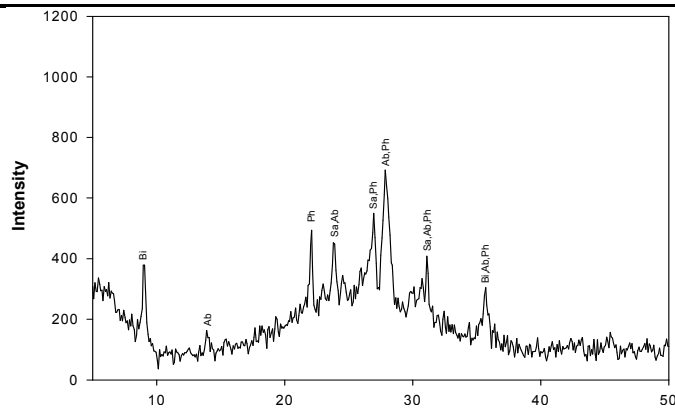
در آزمایشات سری (۲) پس از آماده سازی محلول قلیایی با غلظت مورد نظر، به جای آب مقطر، ۳۰ میلی لیتر از محلول نمکی NaCl به مخلوط هموزن مرحله قبل اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی به هم زده شده است. مخلوط هموزن حاصل به اتوکلاو تفلونی منتقل و سپس با اضافه کردن ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به اتوکلاو، در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد گرمادهی شده است. بعد از گذشت ۹۶ ساعت مواد درون اتوکلاو خارج شده و پس از شستشو با آب مقطر در دمای اتاق خشک شدند.

آزمایشات سری (۴) نیز مشابه سری (۲) انجام گرفتند با این تفاوت که محلول قلیایی، NaOH و محلول نمکی مورد استفاده KCl بوده است. شناسایی فازهای حاصل توسط دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD)؛ و بررسی ریخت شناسی بلورهای حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی

مولار بدون NaCl، محلول ۲/۵ مولار KOH در حضور محلول ۱/۲۵ مولار NaCl و محلول ۵ مولار KOH همراه با محلول ۲/۵ مولار NaCl، استفاده شده است. همان طور که مشاهده می شود محصول نهایی هر سه آزمایش، فیلیپسیت می باشد. در این نمونه ها با افزایش غلظت

جدول ۲. نمونه های سنتزی منتخب و محصولات بدست آمده توسط آنالیزهای XRD.

شماره نمونه	KOH (mol/Lit)	NaCl (mol/Lit)	NaOH (mol/Lit)	KCl (mol/Lit)	T (°C)	t (h)	محصولات
TN <sub>2</sub>	۲/۵	-	-	-	۱۵۰	۹۶	فیلیپسیت
TN <sub>3</sub>	۲/۵	۱/۲۵	-	-	۱۵۰	۹۶	فیلیپسیت
TN <sub>4</sub>	۵	۲/۵	-	-	۱۵۰	۹۶	فیلیپسیت
TN <sub>5</sub>	-	-	۲/۵	-	۱۵۰	۹۶	آنالسیم
TN <sub>6</sub>	-	-	۷/۵	-	۱۵۰	۹۶	آنالسیم
TN <sub>7</sub>	-	-	۷/۵	۲/۵	۱۵۰	۹۶	فیلیپسیت + هیدروکسی سودالیت



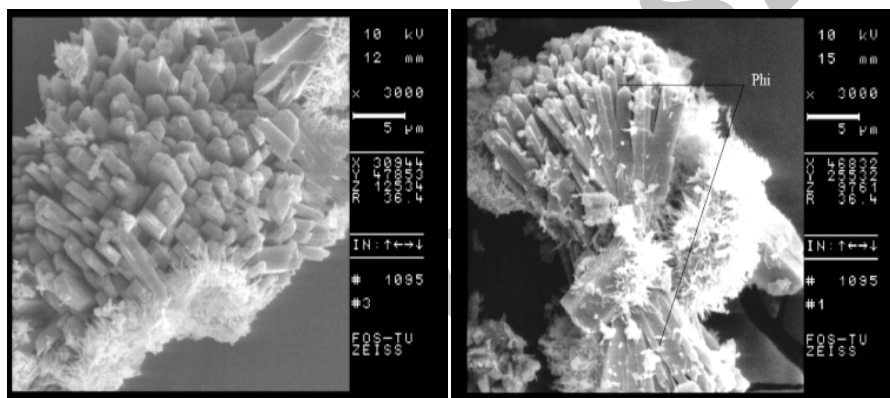
شکل ۲. مقایسه نمونه های TN<sub>2</sub>، TN<sub>3</sub> و TN<sub>4</sub> که در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۹۶ ساعت گرمادهی شده اند. Bi: بیوتیت، Ab: آلبیت، Sa: سانیدین و Ph: فیلیپسیت

کنار یکدیگر دیده می شوند (شکل ۵-الف). در شکل ۶ الگوهای XRD نمونه های TN<sub>5</sub> و TN<sub>6</sub> آورده شده اند. در این نمونه ها به ترتیب از محلول NaOH با غلظت برابر ۲/۵ و ۷/۵ مولار، بدون حضور محلول KCl استفاده شده است. در این دو نمونه که فقط محلول قلیایی سود به کار رفته است، تنها فاز تشکیل شده، آنالسیم می باشد. چنان که در شکل نیز دیده می شود تفاوت چشمگیری در شدت پیک های این دو نمونه دیده نمی شود. این امر می تواند به ایجاد شرایط بهینه تشکیل آنالسیم از نظر pH و دما و ... در همان نمونه TN<sub>5</sub> نسبت داده شود. به عبارت دیگر، به دلیل مساعد بودن شرایط، از نظر غلظت NaOH، با افزایش بیشتر آن تا ۷/۵ مول بر لیتر، باز هم همان مقدار آنالسیم تشکیل می شود. شکل ۷ نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به آنالسیم های سنتز شده را نشان می دهند.

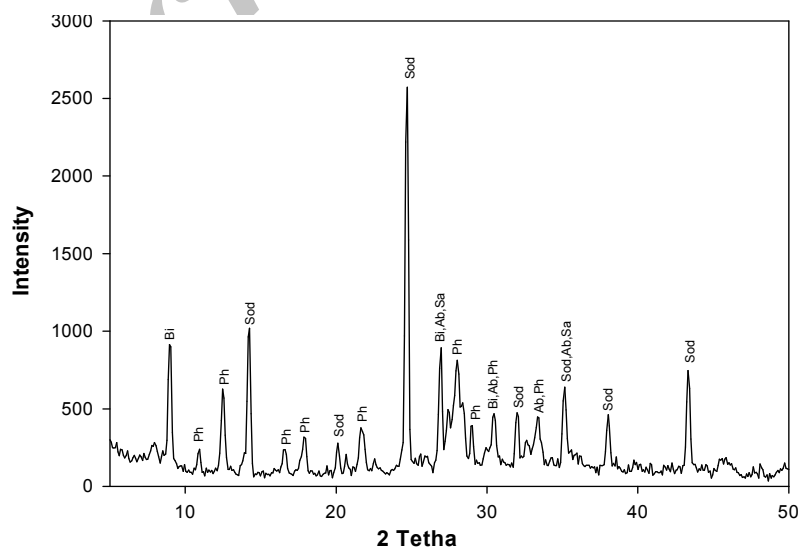
شکل ۳ تصویر SEM فیلیپسیت حاصل از نمونه های سنتزی مورد مطالعه در این بررسی می باشد.

شکل ۴ الگوی XRD نمونه TN<sub>7</sub> را نشان می دهد که در آن علاوه بر فیلیپسیت، هیدروکسی سودالیت نیز تشکیل شده است. در این نمونه ابتدا محلول قلیایی NaOH استفاده شده و سپس محلول نمکی KCl با غلظت پایین (۲/۵ مول بر لیتر) به آن اضافه شده است. این نمونه از نظر مقدار K<sup>+</sup> مورد نیاز برای تشکیل فیلیپسیت، با نمونه های TN<sub>2</sub> و TN<sub>3</sub> قابل مقایسه است.

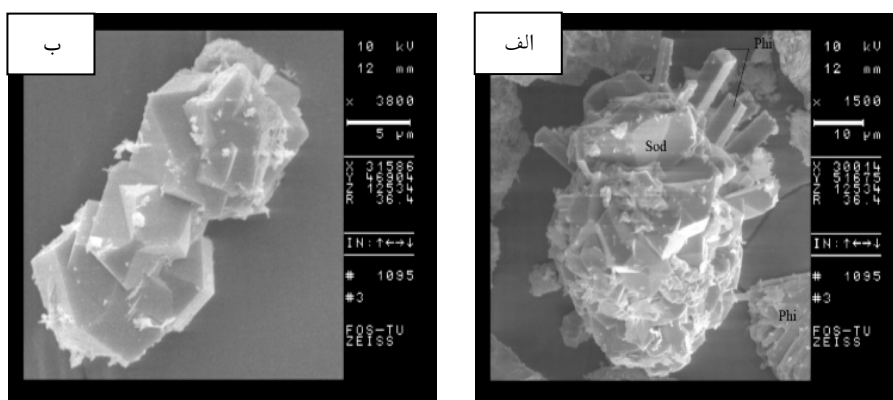
شکل ۵ (الف و ب) تصویر SEM هیدروکسی سودالیت تولید شده طی واکنش های آلتراسیونی خاکستر آتشفشانی مورد مطالعه را نشان می دهد. در نمونه هایی که pH محیط بالا بوده و از محلول نمکی KCl استفاده شده است؛ علاوه بر فیلیپسیت های سنتز شده، سودالیت آبدار (هیدروکسی سودالیت) نیز تشکیل شده است و این دو کانی در



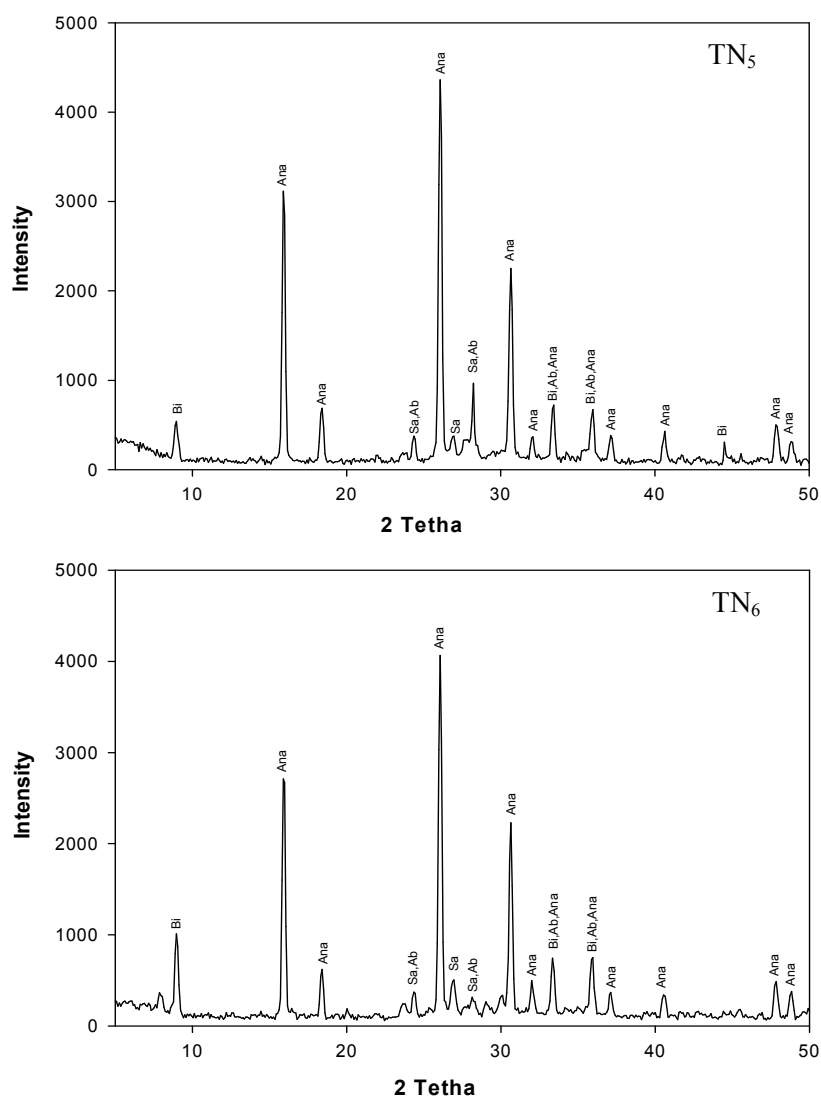
شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی فیلیپسیت های سنتز شده.



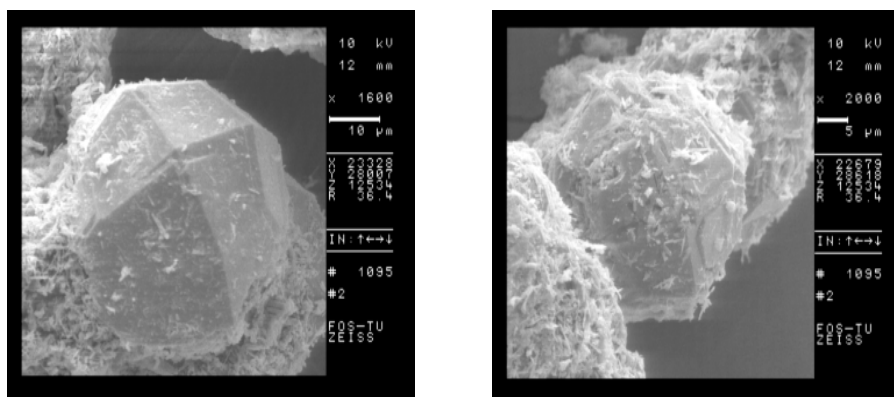
شکل ۴: الگوی XRD نمونه TN<sub>7</sub> که در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد و طی ۹۶ ساعت گرمادهی شده است. Bi: بیوتیت، Ab: آلبیت، Sa: سانیدین، Ph: فیلیپسیت و Sod: هیدروکسی سودالیت.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی هیدروکسی سodalیت های سنتز شده از نمونه  $TN_7$ : Sod: هیدروکسی سodalیت و Phi: فیلیپسیت.



شکل ۶. مقایسه الگوهای XRD نمونه های  $TN_5$  و  $TN_6$  که در دمای  $150^\circ C$  سانتریگراد و به مدت ۹۶ ساعت گرمادهی شده اند. Bi: بیوتیت، Ab: آلپیت، Sa: سانیدین، Ana: آنالسیم.



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به آنالسیم های سنتز شده از نمونه TN<sub>6</sub>

### بحث

کلینوپتیلولیت، اریونیت، شابزیت، ناترولیت و داوسونیت یافت می شود (Hay 1964).

در این مطالعه فیلیپست در سری های آزمایشی (۱)، (۲) و (۴) که یون پتاسیم به محیط اضافه شده است، همواره مشاهده می شود. در این سری ها با افزایش غلظت محلول های قلیایی و نمکی بر شدت پیک های فیلیپست افزوده می شود. این افزایش می تواند به دلیل انحلال بیشتر شیشه های آتشفشانی و به موازات آن وجود یون پتاسیم به عنوان یون غالب در مجموعه واکنشی باشد که موجب تسریع در روند تشکیل فیلیپست شده است.

در سری آزمایشی (۴)، علاوه بر فیلیپست، فاز زئولیتی هیدروکسی سودالیت نیز تشکیل شده است. در این آزمایش که غلظت NaOH، بالا و غلظت محلول نمکی (KCl)، پایین بوده است، مقدار پتاسیم موجود در محیط واکنش صرف تشکیل فیلیپست شده و محتوای سیلیسی آلومینیومی باقی مانده به همراه یون های سدیم موجود در محیط در تشکیل ساختار هیدروکسی سودالیت شرکت کرده اند. گوالتیری و آپرا (Gualtieri & Aprea 2006) بر این باورند که هیدروکسی سودالیت فرم سنتزی سودالیت طبیعی می باشد.

هیدروکسی سودالیت متعلق به گروه زئولیت هاست که در آن مولکول های آب جانشین آنیون در مرکز قفس های بتا (β-cages) شده اند (Weller 2000، Kendrick & Dann 2004). این کانی از نظر ساختاری مانند سودالیت آرایش کوبیک داشته اما قفس های بتا و اندازه حفرات در آن از زئولیت ها کوچکتر است (Flanigen 1977). سودالیت (Na<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Cl) که مستقیماً از ماگما تبلور می یابد در رده بندی های کانایی، ترجیحاً فلدسپاتوئید به حساب می آید و معمولاً حاوی مقادیری کلر در ساختار اصلی خود می باشد؛ در حالیکه نوع آبدار آن (هیدروکسی سودالیت) که اغلب هم در خلال واکنش های زئولیت زایی به وجود می آید به گروه کانی های زئولیتی تعلق دارد (Flanigen 1977).

اجزای سازنده رخساره های آتشفشانی با ترکیبات و بافت های مختلف، در طی مراحل اولیه دگرسانی، رفتارهای متفاوتی را از خود بروز داده و به نسبت های متفاوتی دچار تغییر می شوند. در این میان شیشه های آتشفشانی واکنش پذیرترین جزء سازنده رخساره های آتشفشانی هستند و از این رو با کوچکترین تغییر در شرایط محیطی دچار تغییر و دگرسانی می شوند. به همین دلیل زئولیت ها که محصولات عمده حاصل از آلتراسیون های درجه پایین هستند، بیشترین تمرکز را در نهشته های ولکانوکلاستیک غنی از شیشه به نمایش می گذارند. عوامل تأثیر گذار در در واکنش های تبدیل شیشه به زئولیت شامل نسبت های کاتیونی موجود در سیالات دگرسان ساز، نسبت Si/Al و اکتیویته آب می باشد و از مهم ترین عوامل موثر بر انحلال شیشه می توان به میزان شوری و قلیائیت محیط اشاره کرد (Flanigen 1977).

همانگونه که نتایج این مطالعه نشان می دهند فازهای فیلیپست، هیدروکسی سودالیت و آنالسیم در اثر دگرسانی گرمایی خاکسترهای آتشفشانی حاصل شده اند. فیلیپست با فرمول شیمیایی ایده آل  $K_2(Ca_{0.5}Na)_4(Al_6Si_{10}O_{32}) \cdot 12H_2O$  از مهم ترین کانی های زئولیتی موجود در سنگ های آتشفشانی، رگه های معدنی، توف های شیشه ای ریولیتی آلترو، نهشته های دریاچه ای شور و رسوبات کف اقیانوس است. در طبیعت، فیلیپست را می توان به صورت بلورهایی با تقارن مونوکلینیک منشوری یافت؛ اما بلورهای منشوری بلند و باریک، بلورهای دوقلو و تتراگونال های دروغین نیز از اشکال رایج این کانی در طبیعت می باشند. تشکیل فیلیپست در محیط هایی با دماهای مختلف، از رسوبات عمیق دریایی تا توف های دگرسان شده، گزارش شده است (خلقی ۱۳۶۹). همچنین در نهشته های گرمایی، فیلیپست در محدوده گسترده ای از دما از ۶۰ درجه سانتی گراد (چشمه های داغ) تا حدود ۲۰۰ درجه سانتی گراد، یافت می شود. در محیط های طبیعی، فیلیپست به همراه کانی های آنالسیم، فلدسپارپتاسیک،

های قلیایی در شرایط هیدروترمال به کانی‌های زئولیتی فیلیپسیت، آنالسیم و هیدروکسی سودالیت تغییر فاز داده‌اند. فیلیپسیت در حضور محلول‌های قلیایی با غلظت‌های متفاوت تشکیل شده و در صورت عدم حضور یون‌های دیگر تنها فاز تشکیل شده خواهد بود. اما با حضور و افزایش غلظت یون‌های سدیم و کلر و کاهش یافتن مقدار یون پتاسیم شرایط برای تشکیل فاز هیدروکسی سودالیت فراهم می‌شود. آنالسیم نیز در حضور محلول‌های قلیایی، به تنهایی و در غلظت‌های کم تا زیاد NaOH ایجاد می‌شود.

در محیط‌های آلتراسیونی طبیعی که معمولاً دما پایین بوده و واکنش‌ها در مدت زمان طولانی تری به انجام می‌رسند، در ابتدا شیشه به یک زئولیت دما پایین و یا یک فاز حد واسطه، تبدیل شده و سپس فاز حد واسطه تشکیل شده در صورت مساعد بودن شرایط هم از نظر شیمیایی و هم از نظر دمایی به آنالسیم تغییر فاز می‌دهد. لذا به نظر می‌رسد که اگر به نحوی شرایط محیطی از نظر دما، pH و... از ابتدا فراهم شود در محیط‌های طبیعی نیز آنالسیم می‌تواند بی‌واسطه تشکیل شود، البته به شرط آن که سیستم، بسته باقی بماند.

اگرچه در محیط‌های طبیعی، شرایطی مشابه شرایط اعمال شده در این آزمایشات در مقیاس‌های وسیع وجود ندارد؛ اما در محدوده‌های مشخص و در مقیاس‌های کوچک رگه‌ای و رگچه‌ای، افزایش غلظت محلول‌های هیدروترمال نظیر آنچه در این مطالعه اعمال شده است محتمل بوده و مثال‌های متعددی از آن در طبیعت یافت می‌شود. باین حال، از دید زمین‌شناسی، عامل «زمان» مهم‌ترین فاکتور تأثیر بوده و حتی در غلظت‌ها و دماهای پایین‌تر نیز وقوع چنین فرآیندهایی امکان‌پذیر می‌باشد.

در سری آزمایشی (۳) محصول تشکیل شده از فرایند آلتراسیونی هیدروترمال، فاز آنالسیم است. در این آزمایشات، از محلول قلیایی NaOH برای انجام واکنش‌ها استفاده شده است و در نتیجه به دلیل حضور کاتیون‌های  $\text{Na}^+$  کافی و شرایط مناسب از لحاظ دما و pH محیط، از تغییر فاز خاکستر آتشفشانی، تشکیل شده است.

آنالسیم با فرمول شیمیایی  $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  از انواع زئولیت‌های طبیعی است که می‌تواند در محیط دریاچه‌های شور قلیایی، محیط‌های هیدروترمال و یا در دگرگونی‌های ضعیف تشکیل گردد. مطالعات صحرایی نشان می‌دهند که آنالسیم در شرایط طبیعی با کانی‌های کلینوپتیلولیت، فیلیپسیت، شابازیت و آلکالی فلدسپار یافت می‌شود. شپارد و گود (Sheppard & Gude, 1969) و ساردام و اگستر (Surdam & Eugster 1976) نشان دادند برای تشکیل آنالسیم لازم است که ابتدا شیشه به یکی از زئولیت‌های سیلیسی قلیایی دما پایین تبدیل شود سپس زئولیت تازه تشکیل شده به آنالسیم تغییر فاز دهد؛ اما مطالعه حاضر نشان می‌دهد که چنانچه دما بقدر کافی بالا باشد که امکان تغییر فاز کامل شیشه فراهم باشد آنالسیم می‌تواند مستقیماً و بدون تشکیل فاز واسطه ایجاد گردد. عوامل موثر بر تشکیل آنالسیم عبارتند از نسبت بالای  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ ، اکتیویته نسبتاً پایین  $\text{SiO}_2$  و اکتیویته نسبتاً پایین  $\text{H}_2\text{O}$  در سیال منفذی (Hess 1966, Boles 1971, Coombs *et al.* 1959) و Senderov 1963). بنابراین با افزایش غلظت یون‌های محلول و قلیاییت محیط فاز آنالسیم تشکیل و بر میزان آن افزوده می‌گردد.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه خاکسترهای آتشفشانی منطقه دماوند تحت تأثیر محلول

### منابع:

- خرامش م. ۱۳۸۷: مطالعه تجربی برخی زئولیت‌های طبیعی در شرایط هیدروترمال، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده زمین‌شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران.
- خلقی م. ۱۳۶۹: زئولیت‌ها و رخنمون‌هایی از آن در ایران، سازمان زمین‌شناسی کشور.
- Abe H., Aoki M. and Konno H. 1973: Synthesis of analcim from volcanic sediments in sodium silicate solution. *Contr. Mineral and petrol.* **42**: 81-92.
- Barrer .R .M. 1982: Hydrothermal Chemistry of Zeolite , Academic press, London.
- Boles J. R. 1971: Synthesis of analcime from natural heulandite and clinoptilolite. *Am. Mineral.* **56**: 1724-1734.
- Breck D .W. 1974: Zeolite Molecular Sieves: Structure Chemistry and Use, Wiley, Interscience., New York . 771 p.
- Carozzi A.V. 1960: microscopic sedimentary petrology. 8-122.
- Coombs D. S., Ellis A. D., Fyfe W. S., and Taylor A. M. 1959: The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **17**: 33-107.
- Fisher R.V. 1961: classification of volcanoclastic sediments & rocks. *Bull. Geol. Soc. Amr.* 1409-1414.
- Flanigen E. M. 1977: Mineralogy and geology of natural zeolites, F. M. Mumpton, Editor. *Mineralogical Soc. Amr.* **4**: 230 p.
- Gualtieri A. F., Aprea P. 2006: The structure of K-hydrosodalite. *Microporous and Mesoporous Materials.* **96**: 276-286 p.
- Hay L.R. 1964: Phillipsite of saline lakes and soil. *Am. Miner.* **49**: 1366-1387
- Hay L.R. 1966: Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. *Geol soc. Am. Spes., Pap.* **85**: 130 p.
- Hay L.R. 1976: Geology of the Olduvi Gorge, University California Press, Berkeley, 230 p.



- Hay L.R. 1980: Zeolitic weathering of tuffs in Olduvi Gorge, Tanzania, in Proc 5<sup>th</sup> Int l Conf on Zeolites, Naples, LVC Rees (ed) Hayden & Son, London. 155-163.
- Hess P. C. 1966: Phase equilibria of some minerals in the  $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  system at 25°C and 1 atmosphere. *Am. J. Sci.* **264**: 289-309.
- Höller, H. 1970: Untersuchungen über die bildung von Analcim aus natürlichen silikaten. *Contr. Mineral and Petrol.* **27**: 80-94
- Kendrick E., Dann S. 2004: Synthesis, properties and structure of ion exchanged hydrosodalite. *solid state chemistry.* **177**: 1513-1519 p.
- Noh JH, Boles JR 1989: Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. *Clay & Clay minerals.* **37**: 47-58.
- Osacky M., Uhlik P. and Kuchtal L. 2006: Experimental alteration of volcanic glass. *Acta Mineralogica –Petrographica, Abstract series 5*, 86p.
- Rosaria M. and Petti C. 1996: Chemical alteration of volcanic glasses and related control by secondary minerals : Experimental study. *Aquatic geochemistry.* **1**, 329-354.
- Saha, P. 1959: Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcime. *Am. Mineral.* **44**: 300-313
- Senderov E.E. 1963: Crystallization of mordenite under hydrothermal conditions. *Geochem.* **9**: 848-859.
- Sheppard RA, Gude AJ. 3rd. 1968: Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California. *USGS Prof Pap.* 597, 38 p.
- Sheppard R. A., Gude A.J.3d. 1969: Diagenesis of ruffs in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernardino County, California. *USGS Prof Pap.* **634**: 35 p.
- Sheppard RA, Gude AJ.3rd. 1973: Zeolithes and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County T Arizona. *USGS Prof Pap.* **830**: 36 p.
- Surdam R.C., Eugster H.P. 1976: Mineral reactions in the sedimentary deposits of the Lake Magadi region, Kenya, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **87**: 1739-1725.
- Utada M.1980: Hydrothermal alterarion relation to igneous activity in Certaceous and Neogene formations of Japan. *Mining Geol. Spec Issue.* **8**: 67-83.
- Vigilde La Villa R., Cuevas I., Ramirez S. and Leguey S. 2001: Zeolite formation during the alkalin Reaction of bentonite. *Eur.J.Mineral.* **13**: 635-644.
- Weller T.M. 2000: Where zeolites and oxides merge: semi-condensed tetrahedral frameworks, *Chemical society, Dalton Transaction*, DOI: 10.1039/b003800h.

Archive of SID