



## بررسی تجربی دگرسانی قلیایی توف‌های ریولیتی و تشکیل هیدروکسی سودالیت در شرایط گرمایی

سمیه توکلی<sup>۱</sup>، فرامرز طوطی\*<sup>۱</sup>، محمدعلی برقی<sup>۱</sup>، علیرضا بدیعی<sup>۲</sup>

۱- پردیس علوم، دانشکده زمین شناسی، دانشگاه تهران

۲- پردیس علوم، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

(دریافت مقاله: ۸۸/۴/۲۳، نسخه نهایی: ۸۸/۶/۲۸)

**چکیده:** به منظور بررسی فراورده‌های دگرسانی توف‌های ریولیتی، نمونه‌های مناسبی از نهشته‌های آذرآواری منطقه‌ی دارآباد، در شمال شرق تهران، انتخاب و پس از پودر شدن، تحت تأثیر آبگون‌های حاوی یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  قرار گرفتند. تأثیر تغییرات دما، زمان و غلظت یون‌های آبگون، در فراورده‌های حاصل از دگرسانی توف‌های یادشده نیز بررسی شدند. از نمک قلیایی پتاس و نمک طعام آبگون‌هایی با غلظت ۱٫۲۵ تا ۷٫۵ مول بر لیتر تهیه و در آزمایش‌های گرمایی در دماهای  $100^\circ\text{C}$  و  $150^\circ\text{C}$  مورد استفاده قرار گرفتند. فراورده‌های حاصل از واکنش، با استفاده از دستگاه‌های پراش سنخ پودری پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی شناسایی شدند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که در حضور آبگون‌های پتاس و نمک طعام، با افزایش دما و غلظت یون  $\text{Na}^+$  و افزایش pH، مقدار کوارتز کاهش و مقدار آلبیت افزایش می‌یابد (دگرسانی سدیمی)، تا جایی که در دمای  $150^\circ\text{C}$  و غلظت بالای یون‌های سدیم و پتاسیم (۷٫۵ مول بر لیتر) کوارتز به‌طور کلی حل شده، آلبیت با تبادل کاتیونی پتاسیم به‌جای سدیم، تبدیل به ارتوکلاز شده (دگرسانی پتاسی) و کانی هیدروکسی سودالیت تشکیل می‌شود (دگرسانی زئولیتی). بررسی‌های XRD از طریق محاسبات کمترین مربعات، سیستم تبلور مکعبی با ابعاد یاخته یک‌ی  $a_0 = b_0 = c_0 = 1,1760 \text{ \AA}$  را برای هیدروکسی سودالیت پیشنهاد می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** توف‌های ریولیتی، دگرسانی گرمایی، آبگون‌های قلیایی، هیدروکسی سودالیت.

### مقدمه

طی فرایندهای دگرسانی، توف‌های شیشه‌ای تحت تأثیر شیشه‌زدایی، کانی‌زایی فاز بخار و کانی‌زایی رسی و زئولیتی قرار می‌گیرند. در مرحله‌ی شیشه‌زدایی کانی‌هایی نظیر کوارتز و فلدسپار ریز بلور با مقادیر کمی از کانی‌های دیگر تشکیل می‌شوند که به تبلور دوباره‌ی شیشه‌های آتشفشانی در دماهای نسبتاً بالا وابسته‌اند، در حالی‌که در دگرسانی فاز بخار سیلیکات‌های آبدار، اکسیدها و کانی‌های دیگر از برهمکنش

توف‌های سنگ‌های آذرآواری دارای بیش از ۷۵ درصد قطعات کوچکتر از ۲ میلی‌مترند (خاکستر) که بر اساس اندازه‌ی ذرات تشکیل‌دهنده [۱] و یا نسبت بلور، شیشه و قطعات سنگی رده-بندی می‌شوند [۲]. بیشتر توف‌ها دارای ترکیب اسیدی (ریوداسیتی، داسیتی و ریولیتی) هستند که در شرایط مختلف زمین‌شناسی تحت تأثیر دگرسانی‌های متنوعی قرار می‌گیرند.

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۴۴۴۴۴۴ (۴۴۴۴)، +۹۸، نمابر: ۴۴۴۴۴۴۴۴۴۴ (۴۴۴۴)، +۹۸، پست الکترونیکی: tutti@khayam.ut.ac.ir

سیلیس مثل شابازیت و فیلیسیت تشکیل می‌دهند. همراه با زئولیت‌های کم سیلیس (شابازیت و فیلیسیت) انبوهه‌های کانیاپی بسیار کمیابی شامل مقادیر ناچیز آنالسیم، بیوتیت، پبروکسن، مواد شیشه‌ای واکنش نیافته و کانی‌های رسی می‌تواند حضور داشته باشد [۶]. توف‌های غنی از کلینوپتیلولیت، به‌طور گسترده‌ای در مکان‌های متعدد در سراسر دنیا گسترش یافته‌اند و ذخایر آن‌ها همواره در حال پی جویی و بهره‌برداری است. در حال حاضر نهشته‌های بهره‌برداری شده در اروپا (بلغارستان، یونان) [۷]، در روسیه، گرجستان، در آسیا (چین، ایران، ژاپن)، در افریقای جنوبی، در استرالیا و نیوزیلند و در بعضی کشورهای آمریکایی، نظیر مکزیک و ایالات متحده وجود دارند. موردنیت در چندین نهشته در اروپای شرقی (اسلوواکی و یوگسلاوی)، در ژاپن، روسیه، ایالات متحده و نیوزیلند وجود دارد [۸]. نهشته‌های تک کانی از فیلیسیت و شابازیت کمیاب است [۹، ۱۰]. این دو کانی در ایتالیا، آلمان و اسپانیا نسبتاً فراوانند [۱۱].

بررسی‌های آزمایشگاهی متعددی در زمینه دگرسانی توف‌ها با ترکیبات شیمیایی نسبتاً متنوعی صورت گرفته است که به شناخت و مدل‌سازی شرایط طبیعی تشکیل آن‌ها کمک‌های شایان توجهی کرده است. از آن جمله، هیروشی و همکاران، از دگرسانی توف‌های ریولیتی و توف‌های سبز در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت تأثیر  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  آبگون در ۵۰ تا ۲۶۰ ساعت آنالسیم سنتز کرده، متوجه شدند، که فراورده‌های دگرسانی توف‌های سبز، آنالسیم بیشتری نسبت به توف ریولیتی در بر خواهد داشت [۱۲]. فونت و همکاران، دگرسانی توف‌های Almeria (جنوب شرق اسپانیا) را به ایلیت و اسمکتیت تحت تأثیر آبگون‌های با نسبت  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  (۱، ۰، ۰۱) ، ۱۰ و ۱۰۰) و غلظت‌های (۰، ۰۱، ۰، ۲، ۰، ۳۳ و ۱ مولار در دماهای ۶۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰، ۹۰، ۱۸۰ و ۳۶۰ روز مورد بررسی قرار دادند [۱۳].

با توجه به پیچیده بودن و اهمیت دگرسانی توف‌های ریولیتی و عدم وجود آگاهی‌های کافی در این زمینه، به بررسی فراورده‌های دگرسانی قلیایی توف‌های ریولیتی در شرایط آزمایشگاهی نزدیک به شرایط طبیعی زمین‌شناسی پرداخته شده است. عوامل مؤثر در دگرسانی گرمایی شامل شیمی آبگون، دما، نفوذپذیری سنگ، ترکیب و پایداری مواد اولیه و

شاره‌ی داغ با مواد آذرآواری تشکیل می‌شوند (مانند دگرسانی فاز بخار در توف‌های چشمه توپوپاه در نوادا و باندلیر در نیو مکزیک) و در نهایت کانی‌های رسی و زئولیتی ممکن است در دگرسانی دریایی و دریاچه‌ای توف‌های یادشده شکل گیرند [۳]. دگرسانی را بر مبنای یک یا چند کانی مهم تفکیک کرده و به هر بخش یک زون گفته می‌شود. دگرسانی‌های مهم در توف‌ها عبارتند از دگرسانی پتاسی، پروپلیتی، سربستی، آرژیلیتی، آلونیتی، زئولیتی، آلبیتی، سیلیسی، فنیتی و کلریتی که در این کار پژوهشی، دگرسانی آلبیتی، پتاسیک و زئولیتی در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفتند.

دگرسانی آلبیتی یا سدیمی، حاصل اضافه شدن سدیم (ناشی از شکسته شدن پلاژیوکلازهای کلسیک‌تر) از طریق گرمایی‌هاست که با جانشینی کوارتز و فلدسپار با آلبیت همراه است [۴]. دگرسانی پتاسی با جانشینی فلدسپار و کوارتز به وسیله فلدسپار پتاسیم مشخص می‌شود. دگرسانی سدیمی و پتاسی یادشده در مناطق مختلفی از جمله در منطقه‌ی کبک کانادا گزارش شده‌اند [۵]. رس‌ها و زئولیت‌ها فراورده‌های معمول توف‌های دگرسان موجود در محیط‌های دریایی و دریاچه‌ای هستند. برهمکنش شیشه و آب با pH متوسط با قدرت یونی پایین، کانی‌های رسی (معمولاً ایلیت و اسمکتیت) و در آبگون‌های با pH بالاتر با قدرت یونی بالاتر، کانی‌های زئولیتی تشکیل می‌دهند [۳]. با توجه به اهمیت اقتصادی زئولیت‌ها و کاربردهای فراوان صنعتی آن‌ها و نیز با در نظر گرفتن اینکه ذخایر معدنی مهم زئولیتی حاصل از دگرسانی توف‌ها در محیط‌های دریایی و دریاچه‌ای (زئولیت‌های دیاژنتیک) هستند، لذا بررسی‌های گسترده‌ای در زمینه دگرسانی توف‌ها و شرایط تشکیل زئولیت‌های حاصل از آن‌ها در محیط‌های طبیعی صورت گرفته است.

توف‌های زئولیتی به توف‌های دگرسان شده‌ای اطلاق می‌شود که می‌توانند تا بیش از ۷۵٪ حجم خود حاوی زئولیت باشند [۳]. این توف‌ها معمولاً دارای زئولیت‌ها، فازهای آمورف یا بلورین متعدد دیگرند. محتوای سیلیس سنگ اولیه در تشکیل انواع زئولیت‌های موجود و فازهای ثانویه دیگر، نقش تعیین کننده‌ای ایفا می‌کند. سنگ‌های پر سیلیس به تشکیل زئولیت‌های سیلیسی مثل کلینوپتیلولیت و موردنیت منجر می‌شود، در صورتی که مواد با سیلیس متوسط، زئولیت‌های کم

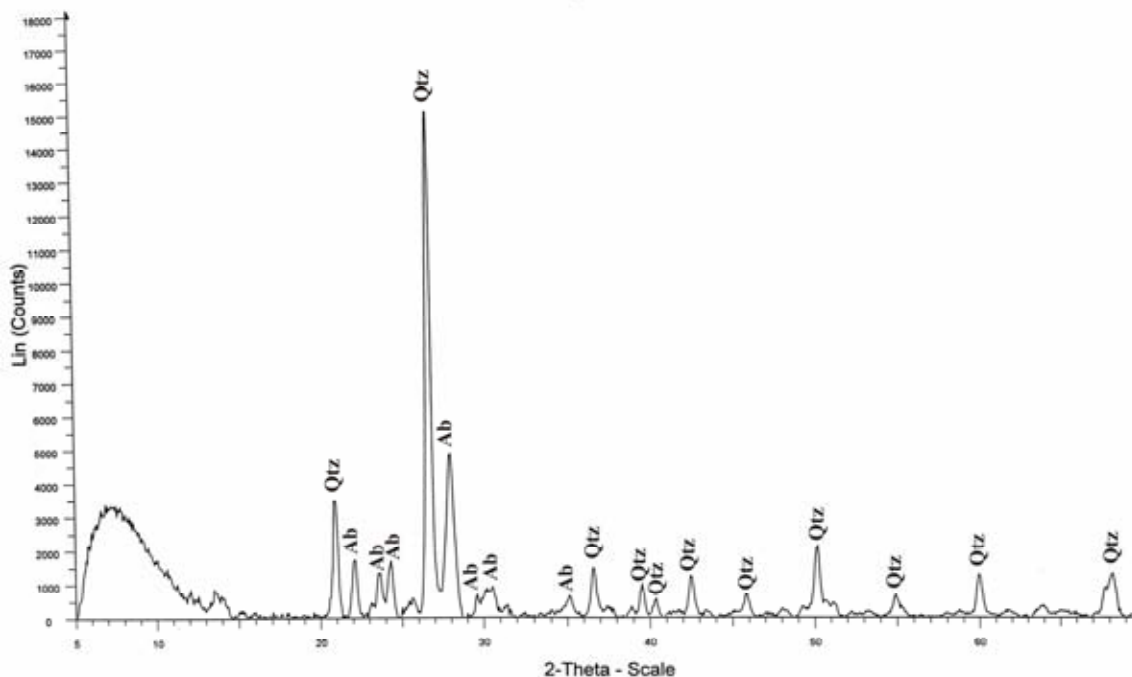
۷/۵ مول بر لیتر تهیه و در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. کلیه ترکیب‌ها در دماهای  $100^{\circ}\text{C}$  و  $150^{\circ}\text{C}$  و ۹۶ ساعت انجام شده است. روش آزمایش به این صورت بوده است که نخست ۵ گرم پودر توف ریولیتی را در ۳۰ میلی‌لیتر محلول KOH حل کرده و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی (مدل MR Heiddph,3001K) هم زده شد. ۳۰ میلی‌لیتر از NaCl آبگون به آبگون همگن مرحله‌ی پیش اضافه و دوباره به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد. آبگون همگن حاصل به اتوکلاو تفلونی (با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر) منتقل و با افزایش ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن، در دمای موردنظر قرار داده شد. پس از گذشت مدت زمان موردنظر، مواد درون اتوکلاو خارج و پس از صاف شدن و شستشو با آب مقطر در دمای اتاق خشک شد. فرآورده‌ی حاصل با دستگاه‌های پراش‌سنج پودری پرتو ایکس، XRD، (ساخت شرکت بروکر مدل D<sub>8</sub> با تیوب مس و مجهز به دیافراگم ثابت در شرایط ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Vega Tescan مجهز به ابزار آنالیز شیمیایی در شرایط ۱۵ کیلو ولت) مورد شناسایی قرار گرفتند.

طول زمان دگرسانی هستند می‌باشند [۱۴] که در این کار پژوهشی تأثیر حضور همزمان یون‌های سدیم و پتاسیم و تأثیر دما در دگرسانی قلیایی توف‌های ریولیتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

#### روش‌های آزمایشگاهی

به منظور بررسی دگرسانی توف‌های ریولیتی، نمونه‌هایی مناسب از توف‌های منطقه‌ی دارآباد واقع در شمال شرق تهران، انتخاب و به عنوان ماده‌ی اولیه در نظر گرفته شد. با تهیه‌ی مقاطع نازک و بررسی آن‌ها، نمونه‌های تقریباً سالم و نادگرسان پودر شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. الگوی پراش پودری پرتو ایکس تهیه شده از نمونه‌ی اولیه، نشان دهنده‌ی حضور کانی‌های کوارتز و آلبیت (ترکیب یک توف ریولیتی) در آن است (شکل ۱). همچنین به منظور تعیین عناصر تشکیل دهنده در نمونه‌ی اولیه، آنالیز XRF روی آن‌ها انجام شد که بر مبنای نتایج ارائه شده در جدول ۱ مقدار  $\text{SiO}_2 > 66\%$  بیانگر ماهیت ریولیتی نمونه اولیه است [۱۵].

در این کار پژوهشی از آب نمک برای تأمین یون  $\text{Na}^+$  و از پتاس آبگون برای قلیایی کردن محیط و تأمین یون  $\text{K}^+$  استفاده شده است. از این نمک‌ها آبگون‌هایی با غلظت ۱/۲۵ تا



شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌ی اولیه. Qtz: نشان دهنده‌ی کوارتز، Ab: نشان دهنده‌ی آلبیت.

جدول ۱ اکسیدهای تشکیل دهنده‌ی نمونه‌ی اولیه به روش XRF.

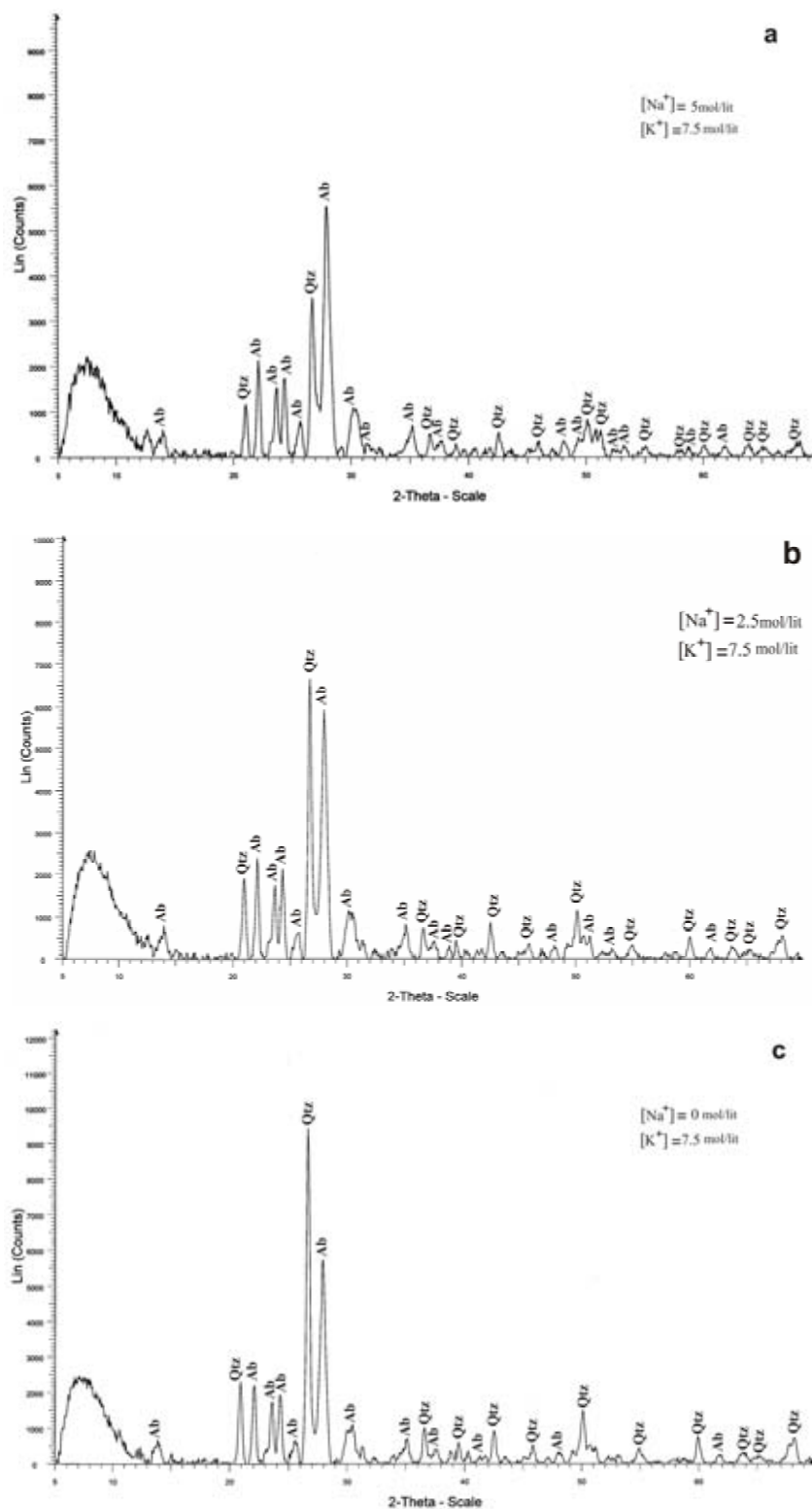
Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
۴۹	۷۸٫۲۴	۱۲٫۳۲	۰٫۶۸	۰٫۲۱	۴٫۶۹	۲٫۲۸	۰٫۲۶	۰٫۱۸۹	۰٫۰۱۸	۰٫۰۴۴

Sample	SO <sub>3</sub>	L.O.I	Cl	Ba	Sr	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr
	%	%	Ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
۴۹	۰٫۰۰۳	۰٫۷۵	۱۰	۸۹۵	۱۰۷	۷۱	۱۲	۱۸	۳	۸

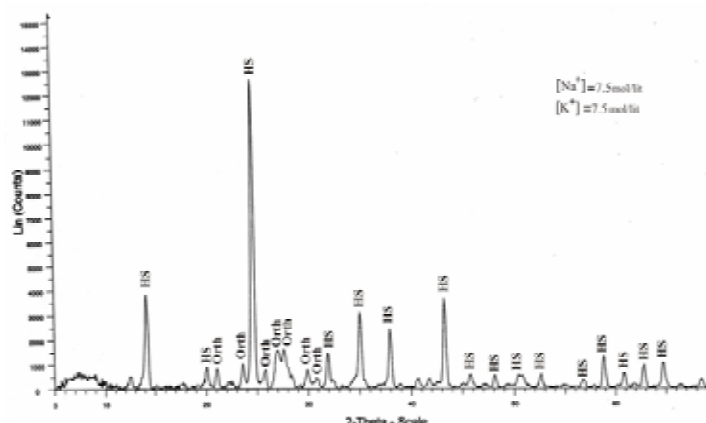
### بررسی نتایج

هیدروکسی سodalیت از جمله کانی‌هایی است که معمولاً در شرایط آزمایشگاهی و سنتزهای گرمایی تشکیل می‌شود [۱۶] و به گروه زئولیت‌ها تعلق دارد. هیدروکسی سodalیت دارای سیستم تبلور مکعبی از نوع  $\beta$  و ساختار شبکه مشابه سodalیت است [۱۷] و نظیر زئولیت‌های دیگر، هیدروکسی سodalیت یک کانال اکسیژن شش عضوی با قطر کانال  $2.65 \text{ \AA}$  [۱۸] دارد. اصولاً، مولکول‌هایی مثل هلیم ( $2.6 \text{ \AA}$ )، آمونیاک ( $2.5 \text{ \AA}$ ) و آب ( $2.65 \text{ \AA}$ ) می‌توانند وارد حفره هیدروکسی سodalیت شوند، به‌همین دلیل برای جداسازی مولکول‌های کوچک از آب‌گون یا گاز، نسبت به زئولیت‌های بزرگ حفره مناسب‌ترند [۱۹]. هیدروکسی سodalیت در شرایط مختلف و با استفاده از مواد اولیه‌ی گوناگونی ترکیب شده است. از آن جمله کیدل و بورچرت توانستند با گرم کردن کائولینیت در یک آب‌گون غلیظ NaOH، به نسبت کائولینیت به NaOH، ۳ به ۸، در  $50^\circ\text{C}$  - C  $100^\circ$ ، به مدت ۳۰ ساعت، هیدروکسی سodalیت  $\beta$  با فرمول  $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  و  $a=8.860 \text{ \AA}$  تولید کنند [۲۰]. میچل لوی و ویارت توانستند با گرم کردن مخلوط NaOH،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}$  در اتوکلاو، به هیدروکسی سodalیت با کلر جایگزین شده به‌وسیله‌ی آب و  $\text{CO}_2$  دست یابند [۲۱]. خواجه‌وی و همکاران موفق به ترکیب گرماب مستقیم هیدروکسی سodalیت از  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  در حضور مخلوطی از آب‌گون‌های سیلیکات و آلومینات شدند [۱۹]. همنی از خاکستر صنعتی، تحت تأثیر فرایندهای گرمایی متداول، در گستره‌ی دمایی  $353 - 363^\circ\text{C}$  درجه کلین، به مدت ۳ تا ۲۴ ساعت، هیدروکسی سodalیت با قدرت تبادل کاتیونی بالا نسبت به خاکستر اولیه، سنتز کرد [۲۲، ۲۳]. این بررسی حاضر نشان می‌دهد که در دمای  $150^\circ\text{C}$  و در غلظت بالای  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  ( $7.5$  مول بر لیتر) نیز توف‌های ریولیتی قابل تبدیل به هیدروکسی سodalیت‌اند.

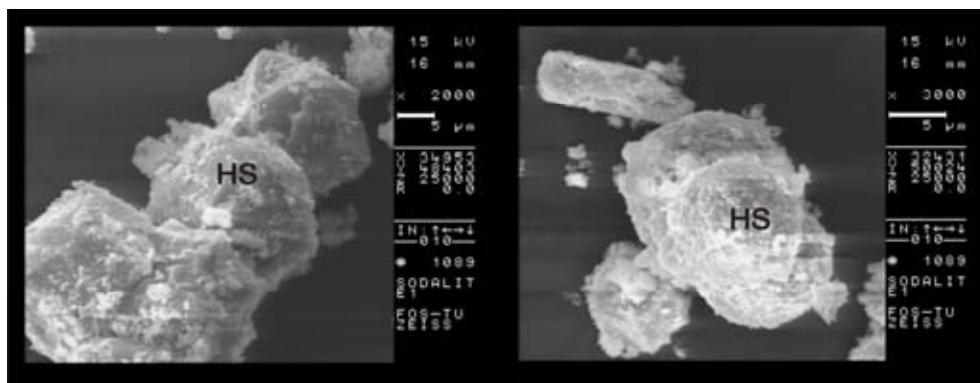
در این کار پژوهشی تأثیر حضور همزمان یون‌های سدیم و پتاسیم در دگرسانی توف‌های ریولیتی در محیط قلیایی و شرایط گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. الگوی XRD نمونه‌ی اولیه، بیانگر حضور غالب کانی‌های کوارتز و آلبیت در توف ریولیتی بوده است (شکل ۱). الگوی XRD نمونه‌ی سنتز شده در دمای  $100^\circ\text{C}$  و غلظت  $7.5$  مول بر لیتر KOH و  $5$  مول بر لیتر NaCl، نشان دهنده‌ی وجود کوارتز و آلبیت در فرآورده‌های حاصل بود که در مقایسه با نمونه‌ی اولیه شدت قله‌های کوارتز شدیداً کاهش و شدت قله‌های آلبیت افزایش یافته بود (شکل ۲-a). الگوی XRD نمونه‌ی ترکیب شده در دمای  $100^\circ\text{C}$ ، غلظت  $7.5$  مول بر لیتر KOH و  $2.5$  مول بر لیتر NaCl، نیز حضور کوارتز و آلبیت را به نمایش می‌گذارد، با این تفاوت که شدت قله‌های کوارتز در مقایسه با نمونه‌ی ۲-a بیشتر بود، در حالی که نسبت به نمونه‌ی اولیه کاهش کمتری نشان داد و شدت قله‌های آلبیت افزایش یافته بود (شکل ۲-b). همچنین الگوی XRD نمونه ترکیب شده در دمای  $100^\circ\text{C}$ ، غلظت  $7.5$  مول بر لیتر KOH، کوارتز و آلبیت را به نمایش می‌گذارد، با این تفاوت که شدت قله‌های کوارتز در مقایسه با نمونه‌های ۲-a و ۲-b بیشتر بوده، ولی نسبت به نمونه‌ی اولیه کاهش کمتری داشته و شدت قله‌های آلبیت نسبت به نمونه‌ی ۲-b تغییری نشان نمی‌دهد (شکل ۲-c). الگوی XRD نمونه‌ی قرار گرفته در دمای  $150^\circ\text{C}$  و در غلظت بالای  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  ( $7.5$  مول بر لیتر) هیدروکسی سodalیت و ارتوکلاز را نشان می‌دهد. در این شرایط قله‌های کوارتز و آلبیت به‌طور کلی از بین رفته و قله‌های ارتوکلاز و هیدروکسی سodalیت به‌وجود آمدند (شکل ۳). شکل ۴ و جدول ۲ نشان دهنده‌ی تصاویر SEM و ترکیب شیمیایی آنالیزور EDX نمونه‌ای از هیدروکسی سodalیت سنتز شده در شرایط یاد شده‌اند.



شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌های سنتزی در دمای ثابت  $100^\circ\text{C}$  و غلظت ثابت KOH (۷/۵ مول بر لیتر). Qtz: نشان دهنده کوارتز، Ab: نشان دهنده آلبیت.



شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌ی سنتزی در دمای ۱۵۰°C و غلظت بالای  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  (۷/۵ مول بر لیتر). HS: نشان‌دهنده‌ی هیدروکسی سودالیت، Orth: نشان‌دهنده‌ی ارتوکلاز.



شکل ۴ تصاویر SEM نمونه‌ی سنتزی در دمای ۱۵۰°C و غلظت بالای  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  (۷/۵ مول بر لیتر). HS: نشان‌دهنده‌ی هیدروکسی سودالیت.

جدول ۲ آنالیز عناصر اصلی تشکیل دهنده نمونه‌ی سنتزی در دمای ۱۵۰°C و غلظت بالای  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  (۷/۵ مول بر لیتر) با استفاده از SEM-EDX.

Element	Oxygen	Sodium	Magnesium	Aluminium	Silicon	Chlorine	Potassium	Calcium	Titanium	Iron
wt. %	۲۸،۵۵	۵،۸۳	۰،۱۶	۱۰،۱۰	۲۳،۰۹	۳،۱۴	۷،۹۰	۰،۷۷	۰،۳۱	۰،۷۵

داده‌های پراش مشاهده شده در الگوهای XRD برای هیدروکسی سودالیت ترکیب شده پرازش خوبی را با داده‌های محاسبه شده برای این هیدروکسی سودالیت نشان می‌دهند (جدول ۴).

ابعاد یاخته‌ی یک‌ه‌ی هیدروکسی سودالیت ترکیب شده براساس داده‌های XRD و با استفاده از روش محاسباتی کوچکترین مربعات به‌صورت پارامترهای شبکه‌ی  $a_0 = b_0 = ۸،۸۷۶۰ \text{ \AA}$  و  $c_0 =$  مشخص شد. پارامترهای یاخته‌ی یک‌ه‌ی بهترین پرازش را با داده‌های در دسترس از خود نشان می‌دهند (جدول ۳).

جدول ۳ پارامترهای یاخته‌ی یک‌ه‌ی هیدروکسی سودالیت (مقدار داخل پرانتز بیانگر انحراف معیار است).

Hydroxy Sodalite	$a_0$ (Å)
This work	۸،۸۷۶۰ (۷۶)
<sup>[۱۸]</sup> Breck (۱۹۷۴)	۸،۸۶
<sup>[۲۰]</sup> Borchert & Keidel (۱۹۴۷)	۸،۸۶

جدول ۴ مقایسه‌ی فواصل صفحات بلور (d) محاسباتی ( $d_{calc}$ ) و مشاهداتی ( $d_{obs}$ ) با شاخص میلر برای هیدروکسی‌سودالیت سنتز شده.

$d_{obs}$	h	k	l	$d_{calc}$	$d_{obs}-d_{calc}$
۶,۳۰۳	۱	۱	۰	۶,۲۷۶	۰,۰۲۶
۴,۴۱۵	۲	۰	۰	۴,۴۳۸	-۰,۰۲۳
-	۲	۱	۰	۳,۹۶۹	--
۳,۶۲۳	۲	۱	۱	۳,۶۲۴	-۰,۰۰۱
۲,۸۰۰	۳	۱	۰	۲,۸۰۷	-۰,۰۰۷
۲,۵۶۲	۲	۲	۲	۲,۵۶۲	-۰,۰۰۱
۲,۳۷۰	۳	۲	۱	۲,۳۷۲	-۰,۰۰۲
-	۴	۰	۰	۲,۲۱۹	--
۲,۰۹۱	۴	۱	۱	۲,۰۹۲	-۰,۰۰۱
۱,۹۸۰	۴	۲	۰	۱,۹۸۵	-۰,۰۰۴
۱,۸۹۰	۳	۳	۲	۱,۸۹۲	-۰,۰۰۳
۱,۸۰۸	۴	۲	۲	۱,۸۱۲	-۰,۰۰۴
۱,۷۴۰	۴	۳	۱	۱,۷۴۱	-۰,۰۰۱
۱,۶۱۹	۵	۲	۱	۱,۶۲۱	-۰,۰۰۲
۱,۵۶۷	۴	۴	۰	۱,۵۶۹	-۰,۰۰۲
۱,۵۲۲	۵	۳	۰	۱,۵۲۲	۰,۰۰۰
۱,۴۷۸	۴	۴	۲	۱,۴۷۹	-۰,۰۰۱
۱,۴۳۹	۵	۳	۲	۱,۴۴۰	-۰,۰۰۱

مول بر لیتر) و در دمای  $150^{\circ}\text{C}$ ، هیدروکسی‌سودالیت (دگرسانی زئولیتی) و ارتوکلاز حاصل می‌شود. این درحالی است که کانی کوارتز کاملاً حل شده و آل‌بیت، با تبادل یونی  $\text{Na}^+$  با  $\text{K}^+$ ، به ارتوکلاز تبدیل شده است (دگرسانی پتاسی). این نتیجه‌ی نشان می‌دهد که تبدیل آل‌بیت به ارتوکلاز در غلظت‌های بالای  $\text{K}^+$  صورت می‌گیرد. همچنین در دمای ثابت ( $100^{\circ}\text{C}$ ) و در محیط قلیایی (غلظت ثابت  $\text{KOH}$ ،  $7/5$  مول بر لیتر)، با افزایش  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  شدت قله‌های آل‌بیت افزایش یافته که می‌تواند بیانگر تأثیر یون سدیم در افزایش آل‌بیت باشد (دگرسانی سدیمی). بنابراین می‌توان پیشنهاد کرد که گرمایی-های غنی از سدیم و پتاسیم، (که یا از آغاز غنی از سدیم و پتاسیم بوده‌اند و یا هنگام گذر از نهشته‌های آذراواری ضمن واکنش با شیشه‌های آتشفشانی و کانی‌ها، دستخوش تغییر ترکیب شیمیایی شده و از کاتیون‌هایی نظیر سدیم و پتاسیم غنی شده‌اند)، در طول گذر از نهشته‌های آذراواری در واکنش‌های دگرسانی شرکت کرده و در شرایط دمایی مناسب، کانی‌های زئولیتی با محتوای سیلیس کمتر، از جمله هیدروکسی‌سودالیت تشکیل می‌دهند. با توجه به اینکه هیدروکسی‌سودالیت دارای کاربردهای شیمیایی و صنعتی، از جمله جداسازی مولکول‌های کوچک نظیر هیدروژن، هلیوم و آب از آبگون‌ها یا گاز است، ترکیب آن از توف‌ها می‌تواند مفید واقع باشد.

ساز و کار تشکیل هیدروکسی‌سودالیت و ارتوکلاز به این صورت است که محیط قلیایی حاصل از  $\text{KOH}$  باعث انحلال کوارتز [ $24$ ،  $25$ ] و شرکت  $\text{SiO}_2$  در ترکیب هیدروکسی‌سودالیت می‌شود.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  هیدروکسی‌سودالیت می‌تواند از آل‌بیت و یا از ماتریس سنگ تأمین شود. ارتوکلاز از تبادل کاتیونی  $\text{K}^+$  به جای سدیم آل‌بیت به وجود می‌آید. این بررسی‌ها نشان می‌دهند که در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و  $150^{\circ}\text{C}$  و در حضور آبگون‌های نمک طعام و پتاس، شدت قله‌های کوارتز کاهش و آل‌بیت افزایش پیدا یابند، به طوری که کاهش کوارتز و افزایش آل‌بیت در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  از شدت بیشتری بر خوردار است. بررسی الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در دمای ثابت ( $100^{\circ}\text{C}$ ) و در محیط قلیایی (غلظت ثابت  $\text{KOH}$ ،  $7/5$  مول بر لیتر)، نشان می‌دهد که با افزایش  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  شدت قله‌های آل‌بیت افزایش می‌یابد و نشان دهنده تأثیر یون سدیم در افزایش آل‌بیت و تأیید وجود آل‌بیت در نمونه اولیه است. همچنین با افزایش  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  کوارتز بیشتری حل می‌شود که نشان دهنده تأثیر  $\text{KOH}$  در حل شدن کوارتز است.

#### برداشت

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که در شرایط آزمایشگاهی، از دگرسانی گرمایی توف‌های ریولیتی در حضور آبگون‌های پتاس و نمک طعام با غلظت بالای  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  ( $7/5$ )



conditions, clay and clay minerals, Issue 3 48 (2000) 339-350.

[14] Bish D.L., Ming D.W., *Natural Zeolites: occurrence, properties, applications*, Mineralogical Society of America 45 (2001) 305.

[15] Best M. *Igneous and metamorphic petrology*, CBS publidher & distributors, first edition, 1986.p42.

[16] Mumpton F. A., *Mineralogy and geology of natural zeolites*, Mineralogical society of America 4 (1977) 34.

[17] Xu X., Bao Y., Song C., Yang W., Liu J., Lin L., *Microwave- assisted hydrothermal synthesis of hydroxi-sodalite zeolite membrane*, Microporous and Mesoporous Materials 75 (2004) 173- 181.

[18] Breck D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York (1974).

[19] Khajavi Sh., Kapteijn F., Jansen J.C., *Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite embranes: New candidate for activated water permeation*, Journal of membrane science 300 1-2 (2007) 156-164 .

[20] Borchert W., Keidel J., *Beiträge zur Reaktionsfähigkeit der silicate bei niedrigen temperature. I. Mitteilung Reaktionen zwischen kaolin and NaOH. Heidelberger Beiträge zur*, Min. Petr 1 (1947) 2 (M.A. 10-364).

[21] Wyart J., Michel- Lévy M., *Cristallisation des mélanges  $Na_xK_{1-x}AlSiO_4$  en presence d'eau sous pression (formation de nepheline, kalsilite, hydro-cancrinite, hydrosodalite, mica)*, Compt. Rend. Acad. Sci. PARIS 229 (1949) 131.

[22] Henmi T., In *Ojha K., Pradhan N.C., Samanta A.N., Zeolite from fly ash: synthesis and characterization*, Clay Sci, 6 (1987 a) 277.

[23] Henmi T., In *Ojha K., Pradhan N.C., Samanta A.N., Zeolite from fly ash: synthesis and characterization*, Soil Sci, Plant Nutr, 33 (1987 b) 517.

[24] Knauss K., Wolery T., *"The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C"*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 52 (1988) 43-53.

[25] Gratz A., Bird P., Quiro G., *"Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106–236°C: Surface kinetics of "perfect" crystallographic faces"*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (1990) 2911-2922.

## مراجع

[1] Fisher R. V., Schmincke H. U., *Pyroclastic Rocks*, Springer, (1984) 90.

[2] Tucker M. E., *Sedimentary Petrology*, Blackwell Science, (2001) Chapter 10, 221-230.

[3] Heiken G., *Tuffs-Their properties, uses, hydrology , and resources*, The Geological Society of America Special Paper 408 (2006) Chapter 2.2, 11-15.

[4] Pirajno., *Hydrothermal mineral deposits*, (1992) 703 p.

[5] Parry S., Hutchinson R. W., *Origin of a complex alteration assemblage, Four Corners Cu-Zn prospect, Quebec, Canada*, Economic Geology 76 n.5(1981)1186-1201.

[6] Gennaro M. D., Langella A., In *Van Bakkum H., Cejka G., Natural Zeolite, Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects*, Miner. Deposita 31 (6) (1996) 539.

[7] Gottardi G., Obradovic J., In *Van Bakkum H., Cejka G., Natural Zeolite, Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects*, Miner, 56 (1978) 316.

[8] Colella C., In *Van Bakkum H., Cejka G., Natural Zeolite, Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects*, 157 (2005) 13-40.

[9] Hawkins D. B., In *Pond W.G., Mumpton F. A., (Eds), Zeoagriculture. Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, Westview Press, Boulder, Colorado, (1984) 69.

[10] Gottardi G., Galli E., *Natural Zeolites*, Springer- Verlag, Berlin- Heidelberg, Germany,(1985).

[11] Gennaro M. D., Adabbo M., Langella A., In *Ming D.W., Mumpton F.A., (Eds.), Natural Zeolites 93. Occurrence, Properties, Use, Int. Committee on Natural Zeolites*, Brockport, NY, (1995) 363.

[12] Hiroshi A., Morihiro A., Hiroshi K., *"Synthesis of Analsime from Volcanic Sediments in Sodium Silicate Solution"*, Contr.Mineral.and petrol.42, 1973, 81-92.

[13] Fuente S., Cuadros J., Fiore S., Linares J., *"Electron microscopy study of volcanic tuff alteration to illite- smectite under hydrothermal*