

ارزیابی نمونه‌های بنتونیت استان کرمان

مجید طهمورسی*

کرمان، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، پژوهشگاه مواد

امیر صرافعی

کرمان، دانشگاه شهید باهنر، دانشکده فنی، بخش مهندسی شیمی

سید محمد صادق حسینی

رفسنجان، دانشگاه ولیعصر (عج)، دانشکده علوم، بخش شیمی

عبدالرضا ایرج منصوری، مرتضی میرزایی

کرمان، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، پژوهشگاه مواد

چکیده: بنتونیت استخراج شده از معادن مختلف ویژگی‌های متفاوت فیزیکی و شیمیایی داشته و در نتیجه کاربردهای آن متفاوت است. کانی اصلی بنتونیت، مونتموریلونیت است و میزان آن و کانی‌های همراه آن و هم چنین نوع بنتونیت روی این ویژگی‌ها تأثیر زیادی دارد. در این پژوهش ابتدا از معادن بنتونیت در حال بهره‌برداری استان کرمان نمونه برداری شد و سپس الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) آنها مورد مطالعه و هم چنین آنالیز شیمیایی و اندیس تورم آنها تعیین و مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که نمونه‌های ۱ و ۲ که از معدن بنتونیت خیرآباد گرفته شده‌اند میزان مونتموریلونیت به نسبت بالایی داشته و نمونه ۲ از نوع سدیمی بوده و نمونه ۱ از نوع کلسیمی است. میزان مونتموریلونیت موجود در نمونه ۳ که از معدن حرجند برداشته شد به نسبت بالاست و از لحاظ کیفی ناخالصی‌های بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر داشته و از نوع کلسیمی است و نمونه ۴ که از معدن تنگ قوچان به دست آمده از میزان مونتموریلونیت به نسبت بالایی برخوردار بوده و از نوع کلسیمی است. ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نمونه‌ها به دو روش جذب متیلن بلو و کمپلکس اتیلن دی آمین مس به دست آمد. روش کمپلکس اتیلن دی آمین مس در تمامی نمونه‌ها مقادیرهای صحیح‌تری را نسبت به روش متیلن بلو نشان داد و همچنین روش متیلن بلو برای تعیین ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نمونه‌های کلسیمی قابل اطمینان نبود.

واژه‌های کلیدی: بنتونیت، مونتموریلونیت، ظرفیت تعویض کاتیونی.

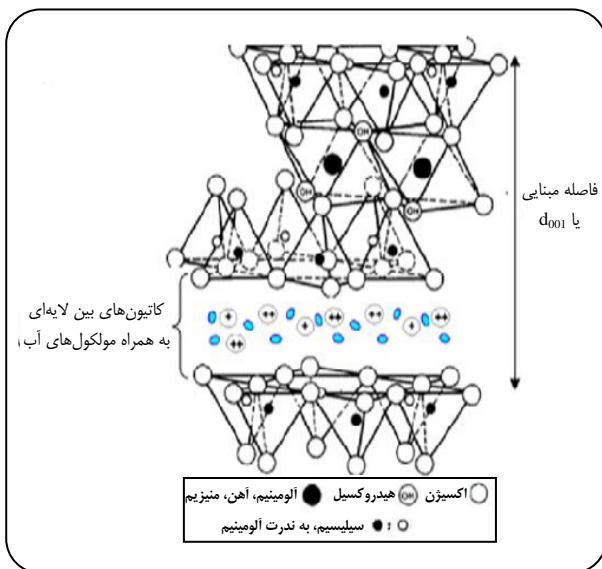
KEY WORDS: Bentonite, Montmorillonite, Cation exchange capacity.

مقدمه

ماده معدنی بنتونیت به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند نرم بودن، متورم شدن، سطح ویژه بالا، جاذب بودن و چسبندگی بالادرصنعت کاربرد زیادی دارد. کانی اصلی تشکیل دهنده بنتونیت مونتموریلونیت است که خود یکی از کانی‌های گروه اسمکتیت می‌باشد [۱، ۲].

+E-mail: tahmoresi@icst.ac.ir

*عهده دار مکاتبات



شکل ۱- نمایی از ساختار بلوری مونتموریلونیت.

به‌وسیله تحلیل نتایج آزمایش‌های پراش پرتو ایکس، آنالیز شیمیایی، اندیس تورم و ظرفیت تعویض کاتیونی است و امید است که نتیجه‌های حاصله راه‌گشای استفاده مناسب از معادن بنتونیت در حال بهره‌برداری استان کرمان باشد.

بخش تجربی

ابتدا از سه معدن بنتونیت دارای پروانه بهره‌برداری استان کرمان نمونه برداری شد [۸] و بر این اساس نمونه‌های ۱ و ۲ از معدن خیرآباد واقع در ۶۰ کیلومتری شمال شهر کرمان، نمونه ۳ از معدن حرجند واقع در ۶۲ کیلومتری جاده کرمان- راور و نمونه ۴ از معدن تنگ قوچان واقع در ۸۰ کیلومتری جنوب شرقی سیرجان تهیه شدند. بنتونیت‌های تهیه شده به‌وسیله سنگ‌شکن ساده‌ای مورد خردایش قرار گرفته و سپس آسیا شدند به طوری که به‌تقریب ۸۰٪ نمونه‌های نرم شده از الک ۲۰۰مش (۷۴ میکرون) عبور کردند. در این تحقیق از آسیای مدل Cross Beater Mill SK100 ساخت شرکت Retch استفاده شد. نمونه‌های نرم شده در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفتند تا رطوبت اولیه آنها حذف شود. به منظور بررسی کانی شناسی نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. این کار به وسیله دستگاه XRD مدل D₈ Advance ساخت شرکت Bruker در شرایط چهل کیلوولت و سی میلی آمپر، با تیوپ مس و با سرعت یک درجه ۲θ در هر دقیقه انجام گرفت. الگوی پراش

مونتموریلونیت از نظر شبکه بلوری یک کانی رسی سه صفحه‌ای است که از لایه‌های فشرده و با نظم مشخص تشکیل شده و هر لایه شامل یک صفحه هشت وجهی با کاتیون اصلی آلومینیم در میان دو صفحه چهار وجهی با کاتیون اصلی سیلیسیم می‌باشد و از نظر شیمیایی یک سیلیکات آلومینیم آبدار به شمار می‌رود [۲]. کانی‌رسی سه صفحه‌ای کانی رسی نوع ۲:۱ یا T-O-T نیز نامیده می‌شود [۲]. در طبیعت ممکن است برخی از کاتیون‌ها مانند منیزیم، آهن دو ظرفیتی و به ندرت کاتیون‌های فلزهای دیگر جانشین کاتیون آلومینیم در صفحه هشت وجهی مونتموریلونیت شوند ولی در صفحه چهار وجهی امکان جانشینی بسیار کم است. در اثر این جانشینی که به جانشینی ایزومورفی موسوم است مقداری بار منفی در شبکه بلوری مونتموریلونیت ایجاد شده که برای خنثی نمودن آن کاتیون‌هایی مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم به همراه ملکول‌های آب در فضای بین لایه‌ها جذب می‌شوند [۲،۳]. شکل ۱ نمایی از ساختار بلوری مونتموریلونیت را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) می‌تواند فاصله مینایی (d₀₀₁) که در شکل ۱ نشان داده شده است را تعیین کند [۲]. ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نشان‌دهنده بار منفی ایجاد شده در رس است و می‌توان آن را تعیین کرد [۴،۵]. به‌طور معمول در بنتونیت استخراج شده علاوه بر مونتموریلونیت به عنوان کانی اصلی، کانی‌های رسی دیگری مانند کائولینیت، ایلیت و دیگر کانی‌های گروه اسمکتیت و کانی‌های غیر رسی مثل کوارتز، کلسیت، فلدسپار، کریستوبالیت و ژیبس می‌توانند وجود داشته باشند [۶، ۷]. از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) می‌توان در تشخیص کانی‌های همراه مونتموریلونیت استفاده کرد. بنتونیت به‌دو نوع سدیمی و کلسیمی تقسیم‌بندی می‌شود که نوع اول آب زیادی جذب کرده و متورم می‌شود ولی نوع دوم جذب آب کمتری دارد تعیین اندیس تورم نوع بنتونیت را مشخص می‌کند [۷]. بنتونیت استخراج شده از معادن مختلف ویژگی‌های متفاوت فیزیکی و شیمیایی داشته و در نتیجه کاربردهای آن متفاوت است. میزان مونتموریلونیت و کانی‌های همراه آن و هم چنین نوع بنتونیت بر روی این ویژگی‌ها تاثیر زیادی دارد [۷].

استان کرمان یکی از استان‌های معدنی کشور می‌باشد و براساس اطلاعات به‌دست آمده از سازمان صنایع و معادن، در این استان معادن بنتونیت نیز فراوان است که برخی از آنها در مرحله بهره‌برداری می‌باشند. هدف از این تحقیق شناسایی و ارزیابی نمونه‌هایی از معادن بنتونیت دارای پروانه بهره‌برداری استان کرمان

سطح ویژه که شامل سطوح داخلی و خارجی بوده بر اساس سطح مقطع یک مولکول متیلن بلو (130 \AA) و حجم متیلن بلوی مصرف شده جهت تعویض کامل با کاتیون‌های قابل تعویض به دست می‌آید. با توجه به مقادیرهای CEC به دست آمده به روش متیلن بلو سطح ویژه نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۱۰]:

$$S_s = \frac{CEC \times 130 \text{ \AA} \times N_a}{1000} = CEC \times 782/9 \quad (2)$$

که در این رابطه S_s (m^2/g) سطح ویژه کل، CEC (meq/g) ظرفیت تبادل کاتیونی، N_a عدد آووگادرو و 130 \AA سطح مقطع یک مولکول متیلن بلو می باشد. لازم به ذکر است که تمامی مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش ساخت شرکت مرک می‌باشند.

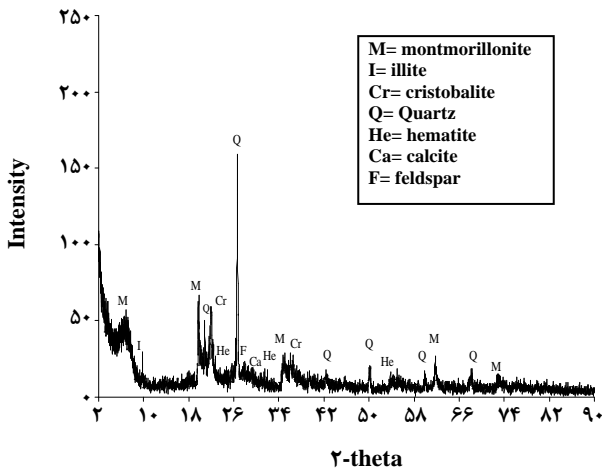
نتیجه‌ها و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) چهار نمونه بنتونیت در شکل‌های ۵ تا ۸ نشان داده شده است. الگوهای پراش پرتو ایکس چهار نمونه بنتونیت نشان می‌دهند که در نمونه‌های ۱ و ۲ علاوه بر مونتموریلونیت مقداری کریستوبالیت، همتایت، کلسیت و ایلیت نیز وجود دارد. در این دو نمونه مقادیر ناچیزی کوآرتز نیز مشاهده شد. در نمونه ۴ کانی‌هایی مانند کوآرتز، کلسیت، مگنتیت و ایلیت به همراه مونتموریلونیت وجود دارند. در نمونه ۳ نظر کیفی ناخالصی‌های بیشتری همچون فلدسپار، کوآرتز، کریستوبالیت، کلسیت، ایلیت و همتایت نسبت به نمونه‌های قبلی کانی مونتموریلونیت را همراهی می‌کنند. اصلی ترین پیک مربوط به مونتموریلونیت همان پیکی است که فاصله مینایی (d_{001}) را نشان می‌دهد و برای نمونه‌های طبیعی بین ۱۰ تا ۱۴ آنگسترم است و این پیک در زاویه ۲۰ بین ۲ تا ۱۰ درجه در الگوهای پراش مشاهده می‌شود [۹]. به دلیل ریز بودن بلورهای مونتموریلونیت شدت پیک مربوط به فاصله مینایی (d_{001}) در الگوهای پراش کم است اما بعد از اشباع کردن نمونه‌ها از اتیلن گلیکول شدت و تیزی این پیک افزایش یافته است. شکل ۶ الگوهای پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها را قبل و بعد از اشباع با اتیلن گلیکول در زاویه ۲۰ بین ۲ تا ۱۰ درجه نشان می‌دهد. همچنین پارامترهای مربوط به پیک d_{001} مونتموریلونیت حاصل شده از این الگوها (موقعیت و شدت پیک)

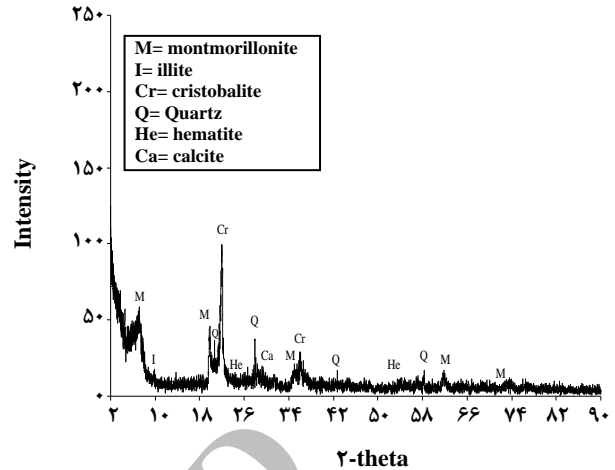
پرتو ایکس نمونه‌ها در زاویه ۲۰ بین ۲ تا ۹۰ درجه و سپس نمونه‌های اشباع شده با اتیلن گلیکول (الکل) در زاویه ۲۰ بین ۲ تا ۱۰ درجه گرفته شد. برای اشباع کردن بنتونیت‌ها از الکل، ۲ گرم از هر نمونه بنتونیت به همراه مقداری اتیلن گلیکول در دو ظرف جداگانه داخل یک دیسیکاتور قرار داده شده و سپس دیسیکاتور در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت درون آون نگه داشته شد [۹]. لازم به ذکر است که برای مشاهده بهتر و بررسی دقیق‌تر الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به فاصله مینایی (d_{001}) نمونه‌ها از روش اشباع با اتیلن گلیکول استفاده شد [۹]. اندیس تورم بر طبق ASTM D5890 اندازه‌گیری شد. آنالیز شیمیایی نمونه‌ها توسط دستگاه طیف فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل Advant'x ساخت شرکت ARL انجام شد. ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نمونه‌ها با استفاده از روش جذب متیلن بلو و جذب کمپلکس اتیلن دی آمین مس اندازه‌گیری شد [۴، ۵]. در روش جذب کمپلکس اتیلن دی آمین مس، کمپلکس مورد نظر از ترکیب محلول یک مولار کلرید مس و اتیلن دی آمین به دست آمد و تا غلظت یکصدم مولار رقیق شد. سپس ۲۵ میلی لیتر از آن با نیم گرم نمونه به مدت نیم ساعت به هم خورده و سوسپانسیون به دست آمده صاف شد و غلظت مس در محلول صاف شده توسط روش یدومتری به دست آمد و بر اساس آن میزان مس جذب شده در نمونه و در نهایت CEC نمونه تعیین شد [۴]. در روش جذب متیلن بلو، به سوسپانسیونی متشکل از ۰٫۷۵ گرم نمونه در آب مقطر هر دفعه نیم میلی لیتر محلول نیم درصد متیلن بلو در آب اضافه شد و با استفاده از همزن برقی به مدت ۱۵ دقیقه به هم زده شد. سپس به وسیله همزن شیشه‌ای یک قطره از مخلوط روی کاغذ صافی چکانده شد و این کار آنقدر ادامه پیدا کرد تا هاله آبی رنگی اطراف لکه سیاه سوسپانسیون مشاهده شد که نشانه مقدار اضافی متیلن بلوی جذب نشده در نمونه و نقطه پایانی کار بود [۵، ۱۰]. با استفاده از حجم متیلن بلوی مصرف شده و رابطه زیر CEC نمونه‌ها به دست آمد:

$$CEC \left(\frac{\text{meq}}{100 \text{ g}} \right) = \left(\frac{V_{MB} (\text{ml}) \times C_{MB} \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right) \times 100000}{M_{MB} \times W_B} \right) \quad (1)$$

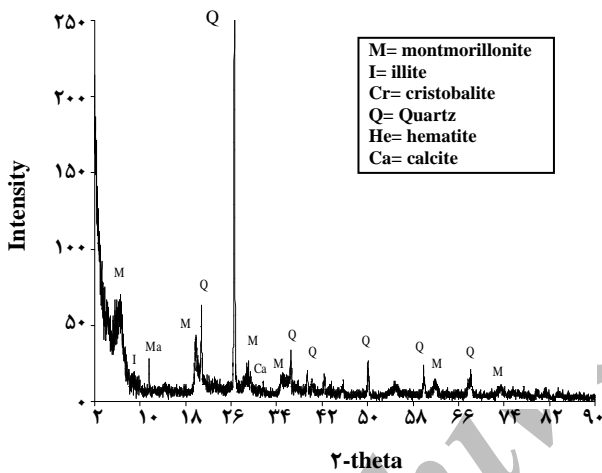
در این رابطه، V_{MB} حجم متیلن بلوی مصرفی، C_{MB} غلظت متیلن بلو در محلول، M_{MB} وزن مولکولی متیلن بلو (۳۱۹٫۸۷) و W_B جرم نمونه می‌باشد.



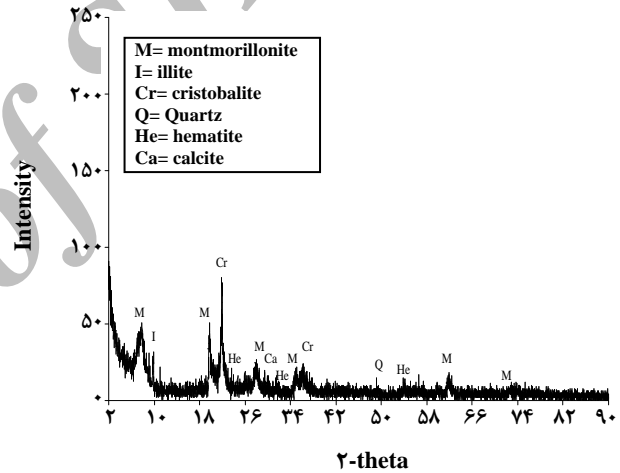
شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۳.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱.



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۴.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۲.

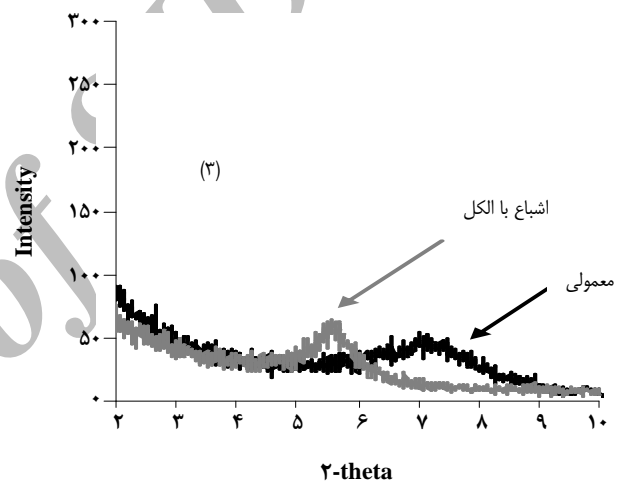
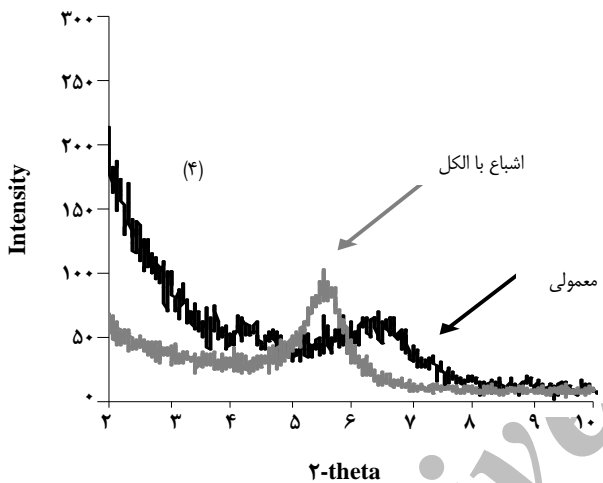
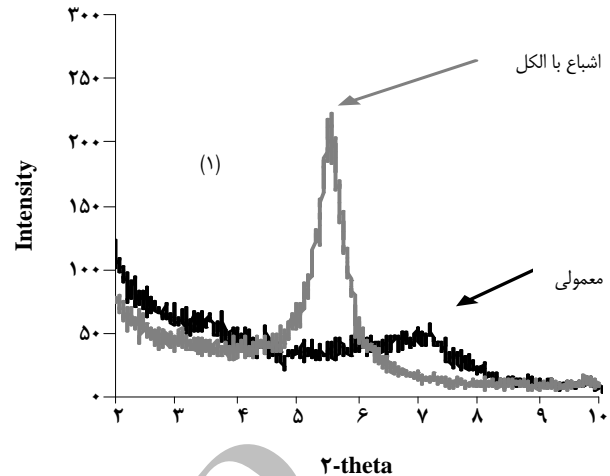
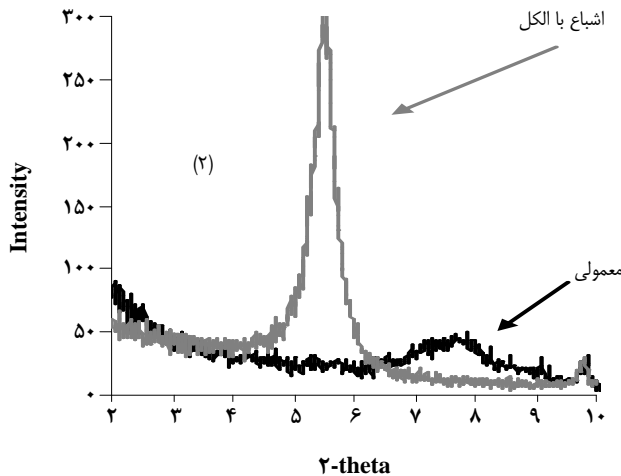
مونتوریلونیت هر چه کاتیون های تک ظرفیتی بیشتر باشد جذب اتیلن گلیکول نیز بیشتر و هر چه کاتیون های دو ظرفیتی بیشتر باشد جذب این الکل کمتر است [۹]. با توجه به شکل ۶ و جدول ۱ نمونه ۲ بیشترین افزایش شدت پیک را بعد از اشباع با اتیلن گلیکول نشان می دهد و نمونه های ۱، ۴ و ۳ به ترتیب در مرحله های بعدی قرار می گیرند و این مطلب نشان می دهد که میزان کاتیون های تک ظرفیتی در فضای بین لایه های مونتوریلونیت در نمونه ۲ بیشتر از نمونه های دیگر است.

نتیجه های آنالیز شیمیایی چهار نمونه بنتونیت در جدول ۲ خلاصه شده است. در کانی های رسی از نوع سه صفحه ای که شامل دو صفحه چهار وجهی با عنصر اصلی سیلیسیم و

برای چهار نمونه بنتونیت قبل و بعد از اشباع با الکل نیز در جدول ۱ خلاصه شده است. لازم به ذکر است که d_{001} با استفاده از معادله براگ ($n\lambda = 2d\sin\theta$) محاسبه شده است.

مولکول های قطبی اتیلن گلیکول درون فضاهای بین لایه های مونتوریلونیت جذب شده و سبب افزایش فاصله مبنایی (d_{001}) می شوند. در اثر افزایش d_{001} اندازه بلورهای مونتوریلونیت بزرگتر شده و در نتیجه شدت پیک مربوطه در الگوهای پراش افزایش می یابد. روند افزایش شدت این پیک پس از اشباع با الکل در نمونه های مختلف متفاوت است.

جذب اتیلن گلیکول در مونتوریلونیت به تعداد و نوع کاتیون های بین لایه ای بستگی دارد. در فضای بین لایه ای



شکل ۶ - الگوی پراش چهار نمونه قبل و بعد از اشباع با الکل (عددهای داخل پراش معرف شماره نمونه است).

باشد و بنظر می‌رسد که میزان این کانی‌ها در تمامی نمونه‌ها قابل توجه باشد. البته مقدار کمی از بالاتر بودن این نسبت نیز می‌تواند به‌واسطه جانشینی‌های ایزومورفی در صفحه هشت وجهی مونتموریلونیت (احتمالاً Mg و Fe به جای Al) نمونه‌ها باشد. وجود یون‌های سدیم و کلسیم بین لایه‌ای در مونتموریلونیت تعیین کننده نوع بنتونیت است البته در این خصوص وجود یون‌های منیزیم و پتاسیم نیز باید مورد بررسی قرار گیرند. باتوجه به کانی‌های همراه مونتموریلونیت در این نمونه‌ها (شکل‌های ۵ تا ۵) این نتیجه به‌دست می‌آید که میزان Na_2O به‌طور عمده مربوط به یون‌های سدیم بین لایه‌ای است ولی میزان CaO هم می‌تواند مربوط به یون‌های کلسیم بین لایه‌ای و هم ناشی از کانی کلسیت همراه مونتموریلونیت باشد و با توجه به جدول ۳ و میزان Na_2O و

یک صفحه هشت وجهی با عنصر اصلی آلومینیم می‌باشند، نسبت عنصر سیلسیم به عنصر آلومینیم ۲ به ۱ است. ولی اغلب در طبیعت جانشینی‌های ایزومورفی در این نوع رس‌ها صورت می‌گیرد و این نسبت کمی تغییر می‌کند. به همین ترتیب می‌توان نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ را حدود چهار در نظر گرفت. نتیجه‌های پراش پرتو ایکس و آنالیزهای شیمیایی انجام گرفته روی نمونه‌ها نشان می‌دهند که کانی اصلی در تمامی نمونه‌ها مونتموریلونیت است. نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ نمونه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. در تمامی آنالیزهای شیمیایی انجام گرفته روی نمونه‌ها این نسبت بزرگتر از عدد پنج است که نشان‌دهنده وجود SiO_2 اضافه بر شبکه بلوری مونتموریلونیت در نمونه‌هاست و می‌تواند به‌صورت کانی‌هایی از قبیل کوآرتز و کریستوبالیت به همراه کانی رسی

جدول ۱- پارامترهای مربوط به بیک اصلی مونتوریلونیت.

نمونه	قبل از اشباع با اتیلن گلیکول			بعد از اشباع با اتیلن گلیکول		
	(درجه) ۲۰	(انگسترم) d_{001}	I	(درجه) ۲۰	(انگسترم) d_{001}	I
۱	۷,۲۲	۱۲,۲۳	۵۷,۳۳	۵,۵۹	۱۵,۷۹	۲۲۲
۲	۷,۸۸	۱۱,۲۰	۵۱,۶۶	۵,۵۲	۱۶	۳۱۹
۳	۷,۰۲	۱۲,۵۷	۵۴	۵,۵۴	۱۵,۹۳	۶۴
۴	۶,۴۶	۱۳,۶۶	۷۰	۵,۵۶	۱۵,۸۷	۱۰۳

جدول ۲- آنالیز شیمیایی نمونه‌ها (L.O.I بیانگر درصد مواد فرار است).

نمونه	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I
۱	۷۱,۳۲	۱۱,۹۵	۲,۱۶	۲,۶۶	۱,۸۷	۰,۹۸	۰,۳۵	۸,۴۳
۲	۶۸,۶۵	۱۲,۷۸	۳,۰۶	۲,۹۸	۱,۱۲	۱,۷۵	۰,۳۷	۸,۷۰
۳	۶۵,۰۰	۱۲,۳۶	۳,۰۹	۳,۴۵	۱,۳۶	۰,۸۳	۰,۶۲	۱۲,۹۲
۴	۶۹,۳۴	۱۳,۰۸	۱,۳۰	۲,۶۰	۱,۵۳	۰,۵۷	۰,۰۸	۱۱,۲۱

جدول ۴- نتیجه‌های حاصل از اندازه‌گیری اندیس تورم.

نمونه	۱	۲	۳	۴
اندیس تورم (ml/۲g)	۱۰	۲۴	۸	۱۲

جدول ۳- نسبت SiO₂/Al₂O₃ نمونه‌های آنالیز شده.

نمونه	۱	۲	۳	۴
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	۵,۹۷	۵,۳۷	۵,۲۶	۵,۳۰

CaO و Na₂O موجود در آنها نیز نتیجه می‌شود. از آنجا که فاصله مبنایی (d_{001}) برای بنتونیت سدیمی کمتر از بنتونیت کلسیمی است [۲] لذا با توجه به جدول ۱ و نتیجه‌های مربوط به قبل از اشباع با اتیلن گلیکول نیز این نتیجه حاصل می‌شود که نمونه ۲ یک سدیمی است و بقیه نمونه‌ها کلسیمی می‌باشند.

در جدول ۵ مقدارهای ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) اندازه‌گیری شده با استفاده از روش جذب متیلن بلو و روش جذب کمپلکس اتیلن دی آمین مس آورده شده است.

در بنتونیت‌ها بسته به مقدار کانی مونتوریلونیت و جانشینی ایزومرفی انجام شده در آن میزان CEC متفاوت بوده و بین ۵۰ تا ۱۳۰ میلی اکی والان بر صد گرم رس متغیر است [۷]. CECهای به‌دست آمده از روش کمپلکس اتیلن دی آمین مس به تقریب در بازه‌ی ذکر شده قرار دارند ولی به علت وجود کانی‌های همراه که در بیشتر آنها از لحاظ بار الکتریکی خنثی هستند بیشینه CEC این نمونه‌ها ۸۱ است. نمونه ۴ بالاترین CEC را داشته و نمونه‌های ۲، ۳ و ۱ در رده‌های بعدی قرار دارند.

CaO نمونه‌ها به نظر می‌رسد که نمونه ۲ یک نمونه سدیمی و بقیه نمونه‌ها کلسیمی می‌باشند. اندازه‌گیری اندیس تورم که نتیجه‌های آن در جدول ۴ آورده شده است نیز این مطلب را نشان می‌دهد. با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس میزان K₂O موجود در نمونه‌ها به‌طور عمده به دلیل حضور کانی ایلیت است و براساس آنالیز شیمیایی نمونه‌ها (جدول ۲) بیشترین مقدار ایلیت در نمونه ۳ و کمترین مقدار آن در نمونه ۴ وجود دارد. مقداری از Fe₂O₃ موجود در نمونه‌ها مربوط به کانی‌های هماتیت و مگنتیت می‌باشد و مقداری از آن نیز در صفحه هشت وجهی مونتوریلونیت جانشین آلومینیم شده است. میزان MgO به‌طور عمده مربوط به یون‌های منیزیم موجود در مونتوریلونیت بوده که مقداری از آن در صفحه هشت وجهی مونتوریلونیت جانشین آلومینیم شده و مقداری هم در بین لایه‌ها قرار گرفته است.

با توجه نتایج اندازه‌گیری اندیس تورم نمونه‌ها که در جدول ۴ آورده شده‌اند این نتیجه به‌دست می‌آید که نمونه ۲ سدیمی است و بقیه نمونه‌ها کلسیمی می‌باشند. سدیمی بودن نمونه ۲ و کلسیمی بودن بقیه نمونه‌ها از نتیجه‌های آنالیز شیمیایی و میزان

تفاوت چندانی ندارند و در صورتی که جاننشینی ایزومورفی در نمونه‌ها شبیه هم انجام شده باشد می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مقادیر کانی‌های همراه مونتوریلونیت در تمامی نمونه‌ها با یکدیگر تفاوت چندانی ندارند.

مقدارهای سطح ویژه تئوری با استفاده از روش متیلن بلو برای چهار نمونه بنتونیت محاسبه و در جدول ۶ خلاصه شده است. با توجه به اینکه نتیجه‌های CEC به دست آمده از روش متیلن بلو در مورد بنتونیت‌های کلسیمی قابل اطمینان نیست همین نتیجه هم در مورد مقدارهای سطح ویژه حاصل شده به روش متیلن بلو در نمونه‌های ۱، ۳ و ۴ صدق می‌کند. ولی در نمونه ۲ که سدیمی است جذب مولکول‌های متیلن بلو به تقریب کامل بوده و سطح ویژه‌ای که از این روش به دست می‌آید صحیح‌تر است.

نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایش‌های انجام شده بر روی نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های ۱ و ۲ که از معدن بنتونیت خیرآباد تهیه شدند میزان مونتوریلونیت به نسبت بالایی داشته و در نمونه ۲ عمده کاتیون بین لایه‌ای سدیم بوده ولی نمونه ۱ از نوع کلسیمی است. میزان مونتوریلونیت موجود در نمونه ۳ که از معدن حرجند برداشته شد به نسبت بالاست و از لحاظ کیفی ناخالصی‌های بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر داشته و از نوع کلسیمی است و نمونه ۴ که از معدن تنگ قوچان به دست آمده از میزان مونتوریلونیت به نسبت بالایی برخوردار بوده و از نوع کلسیمی است. نتیجه‌های به دست آمده همچنین نشان دادند که روش جذب متیلن بلو در اندازه‌گیری ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نمونه‌های کلسیمی قابل اطمینان نبوده اما روش جذب کمپلکس اتیلن دی آمین مس هم در نمونه سدیمی و هم کلسیمی جواب درستی در بر دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱/۲۶ ، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۲/۲۴

جدول ۵ - مقدارهای CEC (meq/100g) اندازه‌گیری شده با استفاده از دو روش متیلن بلو و کمپلکس اتیلن دی آمین مس.

نمونه	۱	۲	۳	۴
CEC (meq/100g) (روش متیلن بلو)	۴۱	۷۲	۵۸	۵۹
CEC (meq/100g) (روش کمپلکس اتیلن دی آمین مس)	۷۵	۸۰	۷۸	۸۱

جدول ۶ - مقدارهای سطح ویژه تئوری با استفاده از روش متیلن بلو.

نمونه	۱	۲	۳	۴
CEC (meq/g)	۰/۴۱	۰/۷۲	۰/۵۸	۰/۵۹
S _s (m ² /g)	۳۲۱	۵۶۴	۴۵۴	۴۶۲

روش اندازه‌گیری با متیلن بلو مقدارهای کمتر CEC را نسبت به کمپلکس اتیلن دی آمین مس نشان می‌دهد. این اختلاف در نمونه ۲ که نوع بنتونیت آن سدیمی است کمترین مقدار را داراست ولی در نمونه‌های دیگر این اختلاف زیاد است. نمونه‌های ۱، ۳ و ۴ حاوی مونتوریلونیت‌هایی هستند که عمده کاتیون‌های بین لایه‌ای در آنها کلسیم و یا منیزیم بوده و میزان تورم و انبساط فضاها بین لایه‌ای کم است. بنابراین حرکت مولکول‌های متیلن بلو به این فضاها و تبادل با کاتیون‌های قابل تعویض با محدودیت همراه است. روش تعیین CEC توسط کمپلکس اتیلن دی آمین مس هم در مورد بنتونیت‌های سدیمی و هم کلسیمی جواب درستی نسبت به روش متیلن بلو می‌دهد. توجه به جدول ۵ و مقایسه CEC دو نمونه ۱ و ۲ با دو روش ذکر شده نیز به خوبی عدم اطمینان روش متیلن بلو را برای اندازه‌گیری CEC بنتونیت‌های کلسیمی نشان می‌دهد چون این دو نمونه از معدن خیرآباد تهیه شده‌اند و جاننشینی ایزومورفی و کانی‌های همراه در آنها به تقریب یکسان می‌باشند.

با توجه به جدول ۵ CEC‌های اندازه‌گیری شده با روش کمپلکس اتیلن دی آمین مس برای تمامی نمونه‌ها با یکدیگر

مراجع

- [1] Grim R.E., "Clay Mineralogy", McGraw-Hill Book Company, (1968).
- [2] Brown G, Brindley G.W., "Crystal Structures of Clay Minerals and X-ray Identification", Mineralogical society, London, (1980).

- [3] Luckham P.F., Rossi S., The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions, *Advances in colloid and Interface Science*, **82**, p. 43 (1999).
- [4] Bergaya F., Vayer M., CEC of Clays: Measurement by Adsorption of a Copper Ethylenediamine Complex, *Applied Clay Science*, **12**, p. 275 (1997).
- [5] Hang P.T., Brindley G.W., Methylen Blue Absorption by Clay Minerals: Determination of Surface Area and Cation Exchange Capacity, *Clay and Clay Minerals*, **18**, p.203 (1970).
- [6] Onal M., Isolation and Characterization of a Smectite as a Micro-Mesoporous Material from Bentonite, *Turk J Chem.*, **27**, p. 683 (2003).
- [7] Grim R. E., Guven N., "Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses", Elsevier, Amsterdam, (1978).
- [8] Gy P.M., "Sampling of Particulate Matter, Theory and Practice", Elsevier, Amsterdam, (1979).
- [9] Mosser-Ruck R., Devineau K., et al., Effects of Ethylene Glycol Saturation Protocols on XRD Patterns: A Critical Review and Discussion, *Clay and Clay Minerals*, **53**, p. 631 (2005).
- [10] Kahr G., Madsen F.T., Determination of the Cation Exchange Capacity and the Surface Area by Methylen Blue", *Applied Clay Science*, **10**, p. 327 (1995).