بررسی فرایند تبادل یونی و تغییرات ساختاری کلینوپتیلولیت‌های طبیعی دماوند و سنتز کانی‌های کانسرینایت، آنالسیم، مرلینوییت در شرایط گرمابی تحت تأثیر سیال‌های دارای کاتیون‌های قلیایی (برای اولین بار در جهان)

مجید پورمقدم [1*]

[1] دکتری، دانشکده مینرال و پتروگرافی، دانشگاه ملی ارمنستان، ایروان، ارمنستان؛ وزارت صنعت و معدن و تجارت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۱/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۰۶

چکیده

نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپ الکترونی (SEM) روی نمونه های خارج شده از درون اتوکلاو که در شرایط گرمابی (دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۲۰ ساعت) قرار داشته‌اند نشان‌دهنده تغییر ساختار نمونه‌ها و ایجاد سامانه تبلورهای جدید و سنتز کانی‌های زئولیتی کانسرینایت، آنالسیم و مرلینوییت است. در این پژوهش که محور مطالعاتی آن پهنه زئولیتی دماوند با سن ائوسن در سازند کرج و با شرایط منشأ رسوبی تشخیص داده شد، نمونه‌برداری از کانسار زئولیتی به طور گزینشی، و تجزیه‌های XRF و XRD (نمونه‌های خرد شده) و تهیه مقاطع نازک و آماده‌سازی نمونه‌ها، شستشو با محلول‌های KOH، NaOH و آمونیاک و استفاده از دستگاه‌های هم‌زن مغناطیسی، اتوکلاو، کوره (آون) و خشک کن و ایجاد شرایط گرمابی انجام شد. در پایان مقداری از بلورهای سنتزشده بدون خرد شدن توسط میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی‌های متغیر برای تصویرسازی از بلورها و نوع بلورها و نوع فرم بلور و تجزیه نقطه‌ای با آشکارسازی ED Xray برای تجزیه عنصری مشاهده شد که نتایج مطالعات تغییر فاز انجام‌شده از زئولیت‌های طبیعی دماوند و سنتز کانی‌های زئولیتی جدید را تأیید می‌کند که با توجه به استفاده از تغییر ساختار زئولیت‌های طبیعی دماوند و سنتز کانی‌های جدید و مدت ۷۰ ساله سنتز زئولیت‌های مصنوعی در آزمایشگاه، می‌تواند به عنوان توجیه فنی و اقتصادی برای یک پژوهش بین‌المللی، دارای اهمیت باشد.

کلیدواژه‌ها: کلینوپتیلولیت طبیعی، تغییرات ساختار، میکروسکوپ الکترونی، کانسرینایت، آنالسیم، مرلینوییت

***نویسنده مسئول:** مجید پورمقدم

E-mail: drmajidp@yahoo.com

۱- مقدمه

مصارف ویژه زئولیت در صنایع مختلف از جمله تصفیه آب‌های سنگین، جذب مواد آلوده و مضر و همچنین در حوزه آبزیان برای جذب یون آمونیم و سنتز این ماده معدنی راهبردی (استراتژیک) به صورت مصنوعی در مدت زمان بیش از ۷۰ سال در آزمایشگاه‌های شیمی، ضرورت سنتز ماده معدنی یادشده از زئولیت‌های طبیعی کشورمان را دو چندان کرده است با توجه به ذخایر فراوان زئولیتی در کشورمان، به ویژه پهنه‌های زئولیتی که مطالعات تغییرات ساختار روی آنها یا هرگز انجام نشده یا نتایج مطلوب و امید بخش نداشته است، تصمیم بر این شد که پهنه زئولیتی دماوند به عنوان شاخص در نظر گرفته شود. با هدف بررسی‌های تبادل یونی و تغییرات ساختاری زئولیت‌های طبیعی که در ابتدا مشخص شد، ماده معدنی در سازند توف‌های سبز کرج با سن ائوسن به صورت ثانویه تشکیل شد. سپس طراحی شبکه‌بندی نمونه‌برداری با فواصل مشخص، نمونه‌برداری و تجزیه نمونه‌ها، تهیه مقاطع نازک و مطالعه آنها با میکروسکوپ پلاریزان و بررسی کانی‌شناسی و سنگ‌نگاری انجام شد. در ادامه مقداری دیگر از نمونه‌های برداشت‌شده به آزمایشگاه فرستاده شدند و پس از تشخیص نوع زئولیت که کلینوپتیلولیت تأیید شد برای قرار گرفتن در اتوکلاو، مورد همگن‌سازی و آماده‌سازی توسط محلول‌های مختلف قرار گرفتند. سپس با ایجاد شرایط گرمابی، نمونه‌ها برای مطالعات تخصصی در ۲ فرایند آزمایشگاهی بررسی و مطالعه شدند : ۱- نمونه‌های خردشده برای مطالعات XRD، ۲- نمونه خردنشده برای مطالعات تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی، نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپی SEM با بزرگنمایی‌های متغیر ۱۰۰X تا ۸۰۰X که با بلورهای کانسرینایت، آنالسیم و مرلینوییت همراه شد، می‌تواند سطح مطالعات علمی ایران را در زئولیت نسبت به جهان بالا ببرد.

۲- نمونه‌برداری و تجزیه‌های شیمیایی و رسم نمودارهای تجزیه‌های مقایسه‌ای

با توجه به پراکندگی رخنمون ماده معدنی در منطقه مطالعاتی دماوند، با استفاده از نقشه‌های زمین‌شناسی و عملیات صحرایی، ابتدا شبکه‌بندی سامان‌مند (سیستماتیک) نمونه‌برداری طراحی و سپس نمونه‌برداری با فواصل مشخص انجام شد، در مواردی برای دسترسی به رخنمون غیر هوازده که نمونه‌برداری ضرورت داشته، جابه‌جایی مقداری از خاک سطحی به صورت چال دستی کافی بوده است. سپس متناسب با شبکه‌بندی انجام‌شده، ۷ نمونه شاخص با وزن تقریبی ۱ کیلوگرم برداشت و کدگذاری شد. پس از آن، نمونه‌های یادشده برای تجزیه‌های XRD و XRF به آزمایشگاه بینالود فرستاده شدند. در تجزیه‌های XRF عناصر شاخص Al_2O_3 و SiO_2 بودند که معمولاً با ناخالصی‌هایی مانند کانی‌های رسی مونت‌موریونیتی همراه هستند (Barbier et al., 2000)

۳- استفاده از روش تجزیه عنصری توسط میکروسکوپ الکترونی برای شناسایی نوع زئولیت طبیعی دماوند و تفسیر تحلیلی نمونه‌های خام زئولیتی پیش از تغییر ساختار و ورود به اتوکلاو نیز پیش از ایجاد شرایط گرمابی

تشخیص کلینوپتیلولیت و هیولاندیت به‌وسیله XRD امکان‌پذیر نیست و فقط از تجزیه عنصری ترکیب زئولیت می‌توان این دو نوع کانی زئولیتی را شناسایی کرد.

از میان فرمول‌های شیمیایی زئولیت‌ها ترکیب زیر پیشنهاد می‌شود که بدون عنصر استرانسیم Sr و باریم Ba است (Barer, 1982).

(Na,K,Ca)6 Al6 Si3 O72.20H2O

بر پایه نظریه Boles (1972) در صورتی که 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 است (Boles, 1972).

نسبت درصد وزنی عنصر سیلیسیم به آلومینیم طبق نظر Boles با توجه به جدول شماره ۲ عبارتست از:

Si/Al=52.098/10.007=5.206

بنابراین نوع زئولیت معدن دماوند، کلینوپتیلولیت است. برای تشخیص کلینوپتیلولیت و هیولاندیت می‌توان از تفاوت پایداری حرارتی در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده کرد، ساختار هیولاندیت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تغییر می‌کند (Break, 1974).

نمونه زئولیت دماوند دارای کانی زئولیتی کلینوپتیلولیت همراه با کلسیت و مقداری کانی‌های رسی است.

تفسیر شکل ۳ شامل نمونه‌های خام زئولیتی پیش از ورود به اتوکلاو است که هنوز ساختار آن تغییر نیافته و به دلیل این که شرایط گرمابی روی آن اعمال نشده، بلوری تشکیل نشده و این نشان‌دهنده این است که تفاوت نمونه‌های تغییر ساخت یافته و بدون تغییر ساختار در تشکیل بلور به صورت بلورین است ولی می‌توان از نمونه یادشده در تجزیه عناصر برای محاسبه نسبت درصد وزنی Si/Al استفاده کرد.

– ویژگی‌های کانی کانسرینایت

۱- فرمول شیمیایی: $(Na,Ca)_8(Al_6,Si_6,O_{24})(CO_3,SO_4)_2.2H_2O$

۲- جلا: شیشه‌ای، چرب، مرواریدی

۳- چگالی: ۲/۴۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب

۴- رنگ: سفید، زرد، سبز، خاکستری، بی‌رنگ و آبی

۵- سختی: ۵/۵

۶- عناصر ضروری: Al, C, H, Na, O, Si

۷- خاصیت مغناطیسی: ندارد

۸- وزن مولکولی: ۱/۵۳ گرم در هر مول (Ministry of metals and mines, 1993)

– تشکیل کانسرینایت در شرایط گرمابی در محیط قلیایی و قلیایی خاکی از کلینوپتیلولیت طبیعی اولیه تغییر ساختار یافته: ۱۰گرم از نمونه اولیه کلینوپتیلولیت طبیعی دماوند را که پیش‌تر از ۵۰۰ گرم کلینوپتیلولیتی که شناسایی شده بود، با اسیدکلریدریک غلیظ ۲۵درصد شستشو داده و خشک می‌کنیم، محتوای خشک شده را با ۸ مولار NaOH، ۵۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۱۰درصد و ۵۰ میلی‌لیترآب مقطر در یک بشر می‌ریزیم و به مدت ۴۵ دقیقه به وسیله یک هم‌زن مغناطیسی هم می‌زنیم و سپس به آن ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر می‌افزاییم، و آن را در اتوکلاو می‌ریزیم و درب آن را محکم می‌بندیم، اتوکلاو را به مدت ۱۲۰ ساعت در یک آون در دمای ثابت ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم و شرایط گرمابی را برای نمونه فراهم می‌کنیم. پس از سپری شدن این مدت زمان، اتوکلاو را از آون بیرون می‌آوریم و محتوای اتوکلاو را در یک بشر به وسیله آب مقطر چندین بار شستشو می‌دهیم و سپس آن را خشک می‌کنیم. مقدار ۲ گرم از محتوای خشک سنتز شده را در یک هاون تا اندازه ۳۰۰ مش خرد و برای آزمایش XRD آماده می‌کنیم. مقداری از بلورهای سنتز شده ریز دانه را نیز بدون خرد کردن و آسیب رساندن به نمونه روی پایه ویژه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، به وسیله چسب کربن که هادی الکتریسیته است ثابت و آن را به وسیله پوشش کربن، هادی الکتریسیته می‌کنیم. در ادامه نمونه را در محفظه خلا قرار می‌دهیم تا برای تصویرسازی بلورها، نوع فرم بلور و تحلیل نقطه‌ای با آشکارسازی EDXray بتوان تجزیه عنصری انجام داد (Brigatti et al., 2000).

– تفسیر الگوی XRD نمونه‌های سنتزی و تأیید تشکیل کانی کانسرینایت: نمونه سنتزی شماره ۱ (پیوست ۱) را به وسیله دستگاه پراش‌سنج (دیفرکتومتر) پرتوایکس فیلیپس از زاویه پراش ۵=۲۶ تا ۹۰ مورد آزمایش قرار می‌دهیم. نمونه یادشده که نتیجه قرارگیری کلینوپتیلولیت در شرایط گرمابی (با محلول قلیایی NaOH و آمونیاک) و شستشو به وسیله اسیدکلریدریک ۲۵ درصد است، نشان می‌دهد که ساختار کلینوپتیلولیت به طور کامل تغییر فاز داده و کانسرینایت تشکیل شده است.

– آماده سازی برای بررسی نتایج تصویر برداری و تجزیه عنصری به وسیله دستگاه میکروپروپ روی نمونه سنتز شده: تجزیه عنصری به وسیله میکروپروپ (میکروسکوپ الکترونی روبشی) در نقاط EDS1 و EDS2 انجام شد که نتایج آن وجود کانسرینایت را به اثبات می‌رساند.

– بررسی غلظت K^+ و Na^+ بر کلینوپتیلولیت و تغییر فاز آن در شرایط گرمابی به وسیله میکروسکوب الکترونی روبشی: در شرایط گرمابی و تحت‌تأثیر یون K^+ و Na^+ و آمونیاک به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به میکروپروپ نقطه‌ای EDXray، محصول سنتزشده که نوع تغییر فاز یافته زئولیت به کانسرینایت و آنالسیم است، را مشاهده می‌کنیم. عناصر تشکیل‌دهنده و فرم بلورها، وجود کانسرینایت و آنالسیم را در نمونه سنتزی شماره ۱ به اثبات می‌رساند (Burnes et al., 1999).

– ویژگی‌های کانی آنالیسم

۱- فرمول شیمیایی: $Na_2(Al_2,Si_4,O_{12}).2H_2O$

۲- سیستم تبلور: تری‌کلینیک

۳- جلا: شیشه‌ای

۴- رنگ: سفید، بی‌رنگ، خاکستری، صورتی، سبز و زرد

۵- سختی: ۵/۲۵

عناصر ضروری: Al,H,Na,O,Si (Ministry of metals and mines, 1993)

– تشکیل آنالسیم در شرایط گرمابی در محیط قلیایی و قلیایی خاکی از کلینوپتیلولیت طبیعی تغییر ساختار یافته: مقدار ۵ مولار NaOH تهیه و مقدار ۵۰ میلی‌لیتر NH3 ۱۰درصد به آن اضافه می‌کنیم. سپس ۸ گرم از زئولیت دماوند را بدون خالص‌سازی، از ۵۰۰ گرم نمونه اولیه که پیش‌تر نوع زئولیت آن کلینوپتیلولیت تشخیص داده شده است به مدت ۴۵ دقیقه جدا می‌کنیم و با یک هم‌زن مغناطیسی هم می‌زنیم. سپس به محتوای یاد شده ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر می‌افزاییم، آن را در اتوکلاو قرار می‌دهیم و درب آن را محکم می‌بندیم. اتوکلاو را درون آون (کوره) با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ ساعت (۵ روز) قرار می‌دهیم. پس از سپری شدن مدت زمان لازم محتوای اتوکلاو را در یک بشر خالی قرار می‌دهیم و چندین بار به وسیله آب مقطر شستشو می‌دهیم تا NaOH و KOH اضافی آن خارج شود. سپس ۲ گرم از ۸ گرم اولیه نمونه سنتز شده را به وسیله یک هاون به اندازه ۳۰۰ مش می‌رسانیم و برای آزمایش XRD آماده می‌سازیم. مقداری هم از بلورهای سنتزشده را بدون خرد کردن و آسیب رساندن به نمونه روی پایه‌های ویژه میکروسکوپ الکترونی روبشی با چسب کربن ثابت می‌کنیم و پوشش کربن می‌دهیم تا برای تصویرسازی از بلورها، نوع فرم بلور و تجزیه نقطه‌ای با آشکارساز ED Xray برای تجزیه عنصری آماده شود (Pollard et al.,1992).

– تفسیر الگوی XRD نمونه‌های سنتزی و تأیید تشکیل کانی آنالسیم

نمونه سنتزی شماره ۲ (پیوست ۲) که نتیجه سنتز کلینوپتیلولیت در شرایط گرمابی و با محلول قلیایی NaOH و آمونیاک است، نشان می‌دهد که ساختار کلینوپتیلولیت کاملاً تغییر فاز داده و آنالسیم تشکیل شده است. در نمونه اولیه کلسیت وجود داشته که هیچ گونه تغییر فازی پیدا نکرده است.

تجزیه عنصری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی وجود آنالسیم را به وسیله تجزیه نقطه‌ای به اثبات رساند.

در ترکیب آنالسیم نسبت Si/Al میان ۱/۲ تا ۳است. در ترکیب آنالسیم سنتزی حاصل از تغییر فاز کلینوپتیلولیت در شرایط گرمابی تحت تأثیر یون‌های قلیایی، نسبت Si/Al برابر با ۱/۳۲۲ است (Holler, 1970).

– ویژگی‌های کانی مرلینوییت

۱- فرمول شیمیایی: $(K,Na)_5(Ca,Ba)_2Al_9Si_{23}O_{64}.23H_2O$

۲- سیستم تبلور: ارتورمبیک

۳- جلا: شیشه‌ای

۴- چگالی: ۲/۲۰۵گرم بر سانتی‌متر مکعب

۵- رنگ: بی‌رنگ، سفید

۶- سختی: ۴/۵

۷- عناصرضروری: Al,Ca,H,K,O,Si (Ministry of metals and mines, 1993)

– تفسیر الگوی XRD نمونه‌های سنتزی و تأیید تشکیل کانی مرلینویت: نمونه سنتزی شماره ۳ (پیوست ۳) به وسیله پراش سنج پوردی پرتوایکس در زوایای ۵=۲۰ تا ۹۰ درجه مورد آزمایش قرار گرفت. آزمایش XRD نشان می‌دهد که کلینوپتیلولیت اولیه کاملا تغییر فاز داده است.

تجزیه نقطه‌ای به‌وسیله میکروپروپ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با آشکارسازی EDxray وجود عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب مرلیونیت (Merlionit) را نشان می‌دهد. چون ناتریت در آب کاملا حل می‌شود به وسیله چندین بار شستشوی محتوای اتوکلاو با آب مقطر از نمونه خارج شده است.

۴– نتیجه‌گیری

– تبدیل یک زئولیت به زئولیت: به طور معمول در فرایند سنتز زئولیت گاهی تبدیل به یک زئولیت دیگر را شاهد هستیم. این تبدیل ناخواسته در سنتز بسیاری از زئولیت‌های مختلف بسته به نوع مواد اولیه و شرایط ایجاد گرمابی و شرایط سنتز دیده می‌شود. بنابراین نتیجه می‌گیریم که شرایط گرمابی ایجاد شده برای تشکیل بلور بسیار مناسب بوده است.

– تولید و سنتز زئولیت‌ها: برای تولید زئولیت‌ها افزون بر استفاده از زئولیت‌های طبیعی به عنوان مواد اولیه، می‌توان از خاک‌های رسی کائولینیتی نیز به عنوان مواد اولیه طبیعی استفاده کرد، برای تبدیل این مواد به زئولیت باید در ابتدا کائولن را به صورت حرارتی (برای نمونه گرم کردن سریع تا دمای بالاتر از ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) به منشأ کائولن تبدیل کرد. برخی از ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه در محصولات باقی می‌مانند.

– استوکیومتری مخلوط واکنش در تمام مراحل سنتز بسته به نوع زئولیت‌های تشکیل شده (کانس‌رینایت، آنالسیم، مرلینوییت و ...) متفاوت است با شرایط زیر :

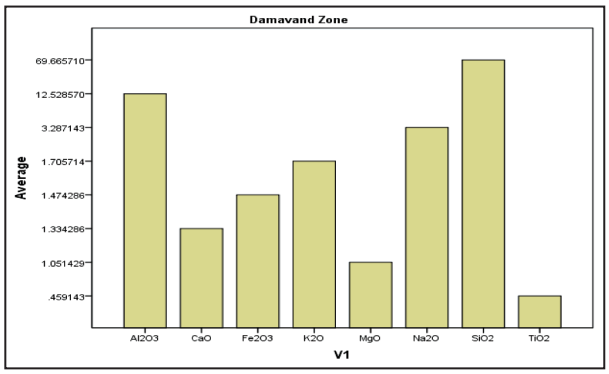
- غلظت که باید در محدوده مشخص باشد.
- دما یا توالی دمایی که باید در محدوده تعیین شده حفظ شود.
- انرژی برشی یا نیروهای برشی حاصل از هم زدن

–برای تولید زئولیت‌های مصنوعی که در شوینده‌ها کاربرد دارند داشتن اندازه کوچک شعاع یونی زئولیت‌ها ضروری است بنابراین باید از زمان‌های کوتاه و افزایش نیروهای برشی در طول هم‌زدن و دماهای کمتر استفاده شود که زئولیت مورد نظر به عنوان فیلتر مناسب ایجاد شود. در حوضچه آبزیان و پرورش ماهی باید از زئولیت‌ها استفاده شود که شعاع یونی بزرگ دارند تا به عنوان فیلتر، کاتیون‌ها و آمونیاک مضر آب را جذب کنند، بنابراین در فرایند سنتز این گونه زئولیت‌ها باید از زمان‌های طولانی‌تر و دمای بیشتر استفاده شود.

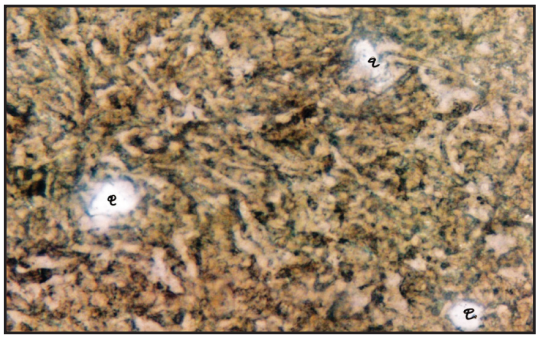
–یکی از مهم‌ترین استفاده‌های کاربردی تغییرات ساختاری زئولیت‌ها، اصلاح زئولیت‌ها است که بر پایه آن، زئولیت‌ها را می‌توان به کمک فرایند تبادل یونی اصلاح کرد. تبادل یون‌های سدیم، آمونیم ، کلسیم، خاک‌های کمیاب و فلزات انتقالی همچون نیکل، کبالت، پلاتین و ... اهمیت صنعتی ویژه‌ای دارد.

سپاسگزاری

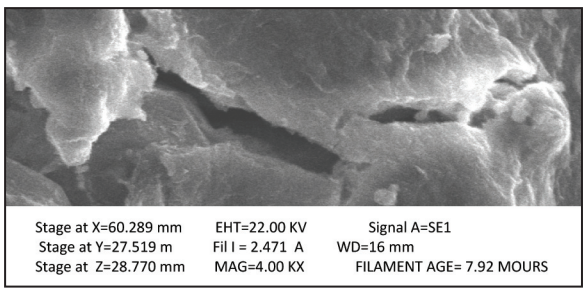
از اساتید محترم جناب آقای پروفسور رودلف گورکیان استاد دانشگاه ملی ارمنستان، جناب آقایان پروفسور علی‌نیا، دکتر اسلام‌کیش، دکتر برقی، دکتر افتخارنژاد، دکتر ولایتی، دکتر پارسائی و سرکار خانم دکتر فیضی که در اجرای این پژوهش ما را یاری کردند، سپاسگزاریم.



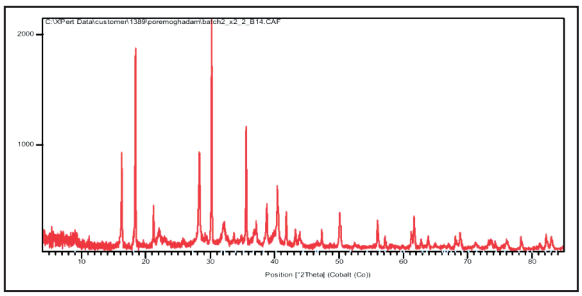
شکل ۱- نمودار مقایسه میانگین اکسیدهای اصلی نمونه‌های زئولیتی دماوند.



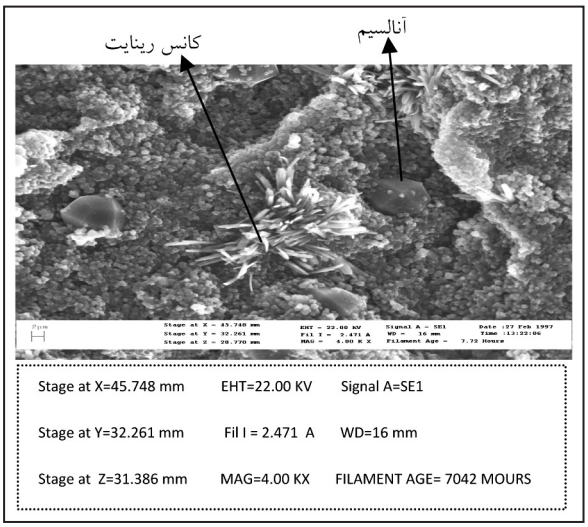
شکل ۲- تصویری از یک نمونه که در آن تعداد کمی از دانه‌های کوارتز به صورت پراکنده وجود دارند که توسط رنگ روشن بی‌رفرنژانس مشخص می‌شود و با توجه به این مطالعه، این نمونه ۵۰ تا ۶۰ درصد هیولاندیت، ۳۰ تا ۳۵ درصد کلینوپتیلولیت، ۱۰ درصد ناترولیت و ۶ تا ۷ در صد کوارتز دارد. در شکل‌های ۳ و۴ درصد دانه‌های کوارتز در این نمونه مشخص شده است.



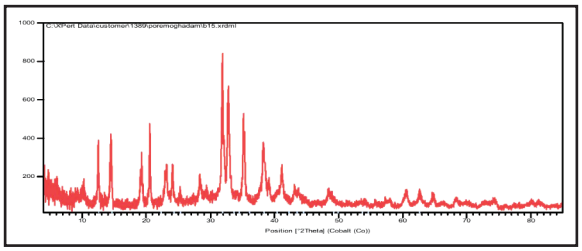
شکل ۳- تصویری از نمونه‌های خام زئولیت طبیعی دماوند پیش از تغییر ساختار و پیش از ورود به اتوکلاو.



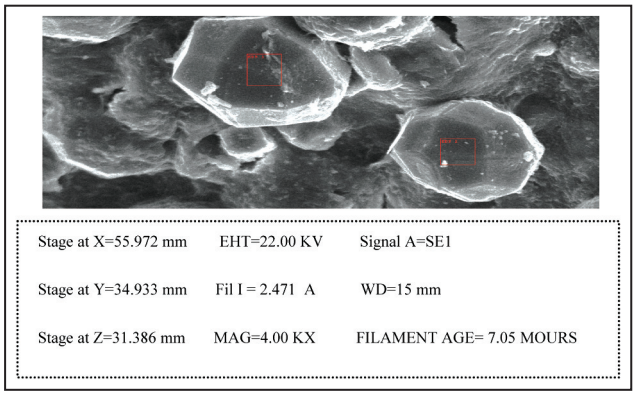
شکل۴- الگوی XRD نمونه سنتزی شماره ۱ تشکیل کانس‌رینایت را (با مولار NaOH و آمونیاک ۱۰درصد و شستشوی کلینوپتیلولیت اولیه به وسیله اسیدکلریدریک۲۵ درصد) نشان می‌دهد.



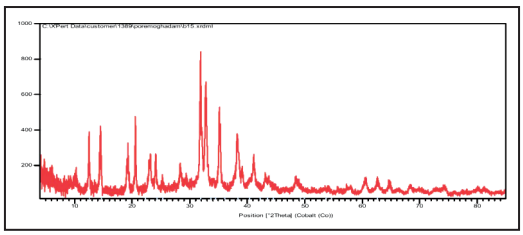
شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه سنتزی شماره ۱ و تشکیل کانس‌رینایت و آنالسیم. تغییر فاز کلینوپتیلولیت در شرایط گرمابی با تحت تأثیر قرار گرفتن محلول قلیایی NaOH ۸ مولار و ۵۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۱۰درصد است. لازم به یادآوری است که کلینوپتیلولیت پیش از شرایط گرمابی به وسیله اسیدکلریدریک ۲۵ درصد شستشو داده شده است. تصویر با بزرگنمایی ۸۰۰X گرفته شده است .



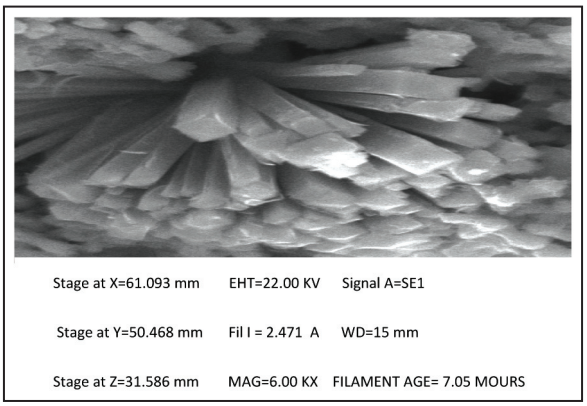
شکل۶- الگوی ۵۰۰ گرم نمونه کلینوپتیلولیت اولیه همگن XRD از نمونه سنتزی شماره ۲ در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت ۱۲۰ ساعت با غلظت ۶ مولار NaOH و NH4OH .تغییر فاز کلینوپتیلولیت به آنالیسم و کلسیت باقی‌مانده از نمونه اولیه نشان داده شده است.



شکل ۷ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بلورهای سنتزی و بلورهای آنالیسم با تأثیر یون قلیایی NaOH و آمونیاک و بلورهای کلسیت با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر.



شکل۸- الگوی XRD نمونه سنتزی شماره۳ وجود مرلینوییت را نشان می‌دهد. نمونه در شرایط گرمابی با ۸ مولار KOH و ۴ مولار NaOH و آمونیاک ۱۰درصد و شستشوی کلینوپتیلولیت به وسیله اسیدکلریدریک ۲۵ درصد قرار گرفته است.



شکل۹- تصویر میکروسکوپ ۷ روبشی از نمونه‌های سنتزی شماره ۳ وجود بلورهای مرلینوییت در شرایط گرمابی ۸ مولار KOH و ۴ مولار NAOH با آمونیاک ۱۰درصد را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقادیر تجزیه شیمیایی نمونه‌های پهنه دماوند.

	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	69.66571429
TiO_2	0.354	0.43	0.56	0.26	0.62	0.48	0.51	0.459142857
Al_2O_3	12.14	12.6	12.85	12.88	12.09	12.6	12.54	12.52857143
Fe_2O_3	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_2O	3.16	2.89	3.67	2.5	3.67	3.89	3.23	3.287142857
K_2O	1.36	1.17	1.53	1.22	1.34	2.82	2.5	1.705714286

جدول۲- استفاده از میکروسکوپ الکترونی مجهز به ED Xray برای تعیین مقادیر درصدهای وزنی عناصر تشکیل‌دهنده زئولیت دماوند و محاسبه مقدار Si/Al

عناصر	LINE	INTESITY(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%

جدول ۳- نتایج تجزیه نقطه‌ای به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به میکروپروپ برای نمونه سنتزی شماره ۱ در نقطه EDS2. عناصر تشکیل‌دهنده کانس‌رینایت با درصد وزنی نشان داده شده‌اند.

ELT	Line	Intesity	Conc
Na	ka	3.40%	35.758
Al	ka	3.12%	32.768
Si	ka	2.92%	31.474
			100% Wt

جدول ۴- نتایج تجزیه نقطه‌ای به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به میکروپروپ برای نمونه سنتزی شماره ۱ در نقطهEDS2. عناصر تشکیل دهنده کانس‌رینایت با درصد وزنی نشان داده شده است.

عناصر	Line	Intesity	Conc
Na	ka	2.08%	21.886
Al	ka	2.55%	26.744
Si	ka	4.89%	51.370
			100% Wt

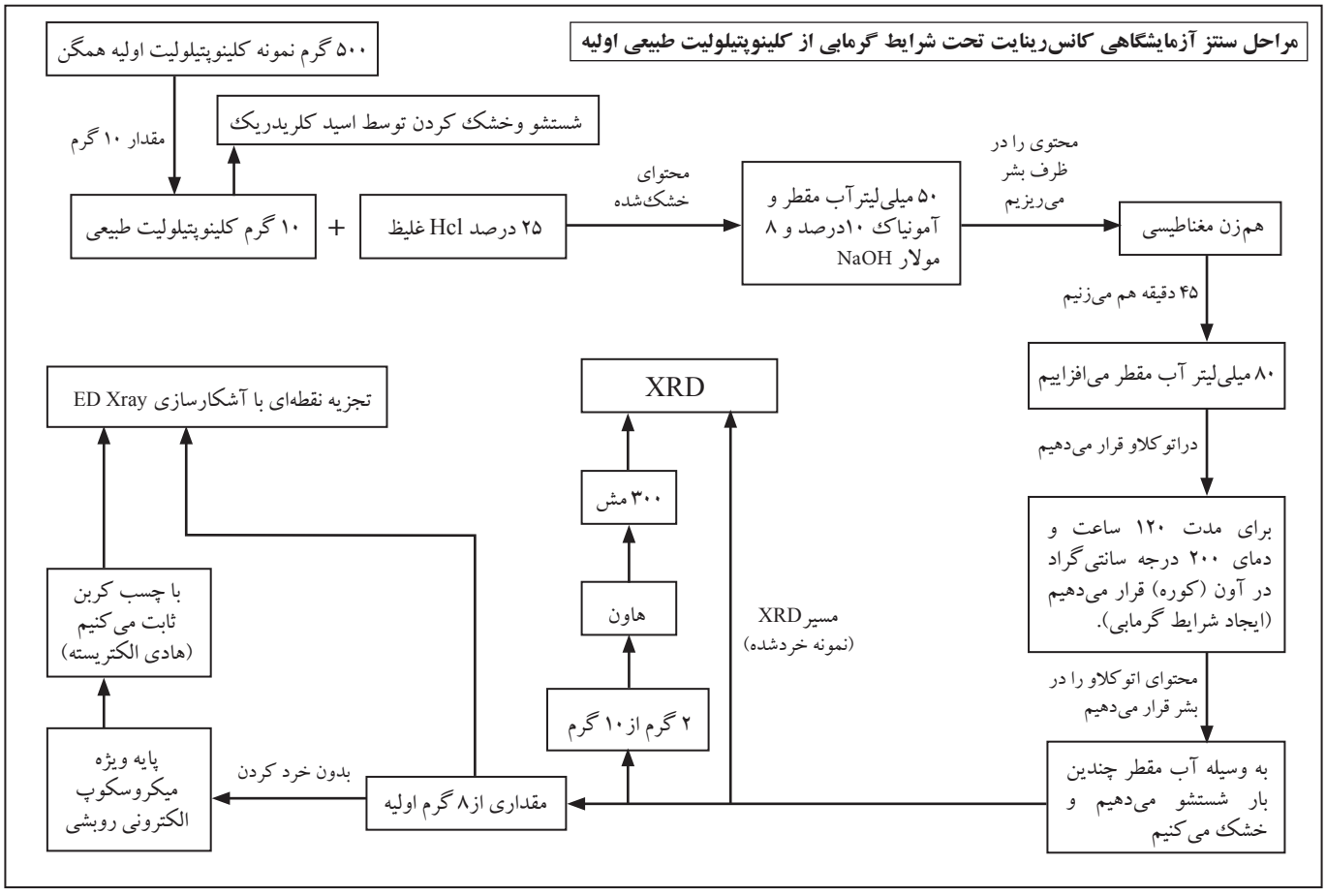
جدول ۵ - نتایج حاصل از عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب آنالسیم سنتزی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به میکروپروب.

عناصر	Line	Intesity	Conc
Na	Na	83%	22.99
Al	Na	1.02%	28.09
Si	Na	1.36%	37.183
Ca	Na	1.08%	11.737
			100% Wt

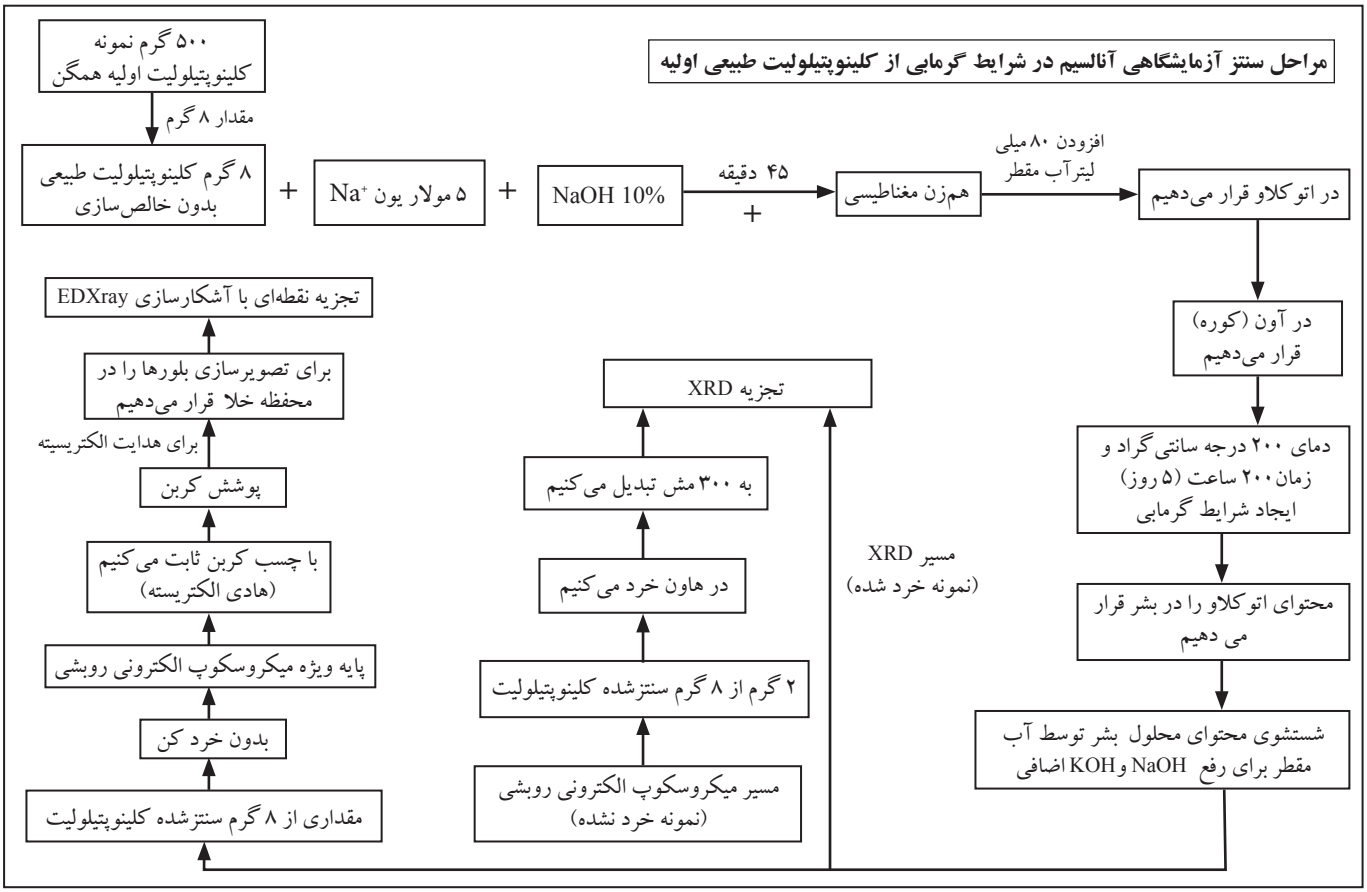
جدول ۶- عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب سنتزی مرلینوییت در شرایط گرمابی تحت غلظت‌های یون K و Na.

عناصر	LINE	INSENITY	CONC
Na	Ka	0.136	3.714
Al	Ka	0.775	21.214
Si	Ka	1.966	52.402
K	Ka	0.544	16.396
Ca	Ka	0.229	6.274
TOTAL			100%wt

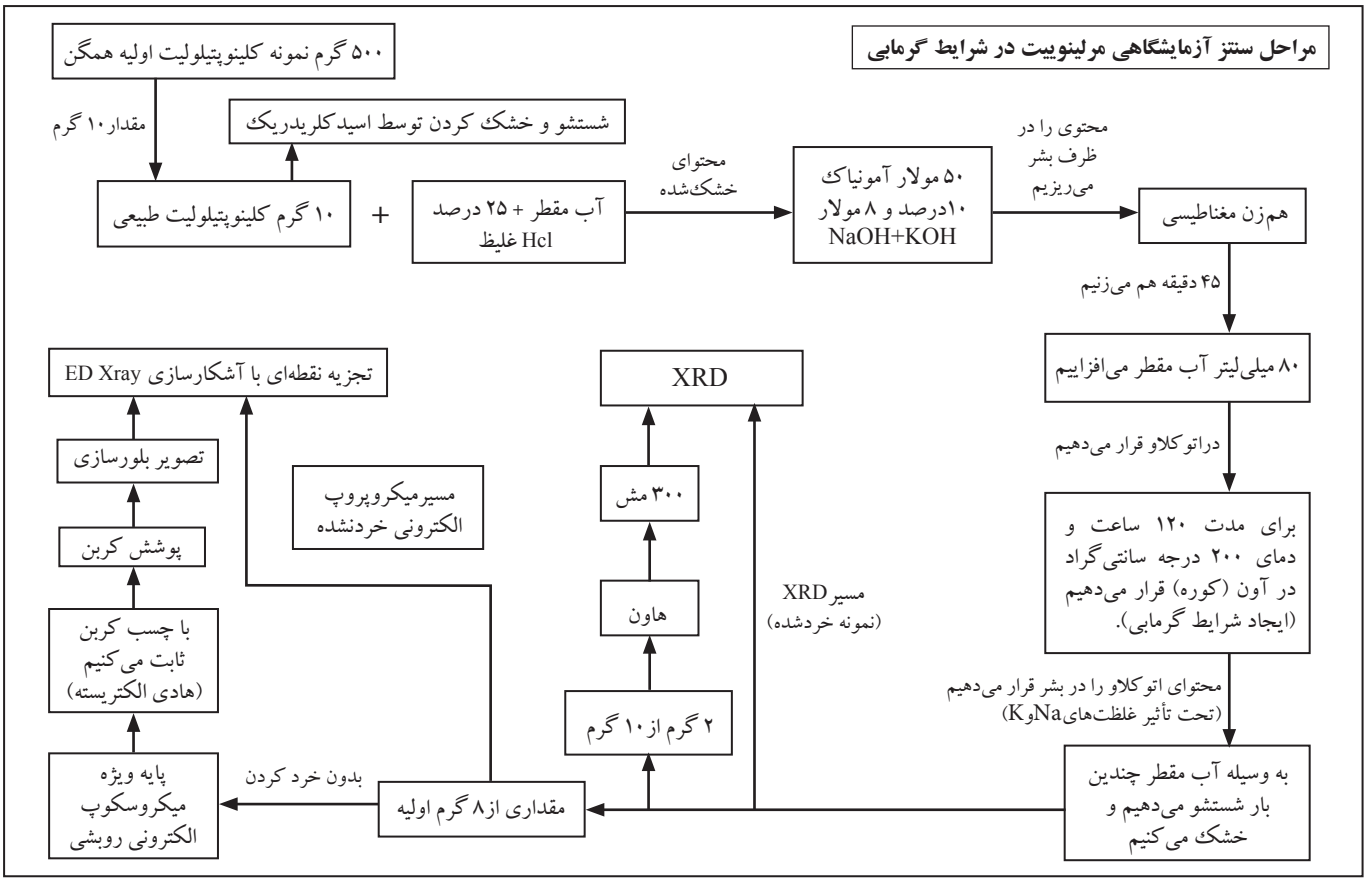
پیوست ۱



پیوست ۲



پیوست ۳



References

Barbier, F., Due, G. & Petti Ramel, M., 2000- adsorporation .colliod surface physicochem eng acp 166,153-159.

Barer, R. M., 1982- Hydrothermal chemistry of zeolite.

Boles, J. R., 1972- Composition,optical properties dimensions,and thermal stability of some henlandites group zeolites ,am hineral.

Break, D. W., 1974- zeolite molecular sieves.

Brigatti, M. F., Lugli, C. & Poppi, L., 2000- kinetics of heavy metal and recovery in sepiollite.1999.total 242,179-188.

Burnes, C. A., Class, P. T. & Harding, I. H., 1999- colliod surface physicochem eng acp 155,63-68

Faur-brasquet, C., Reddade, Z., Kadirevelu, R. & Le Cloirec, p., 2002- modeling the adsorption of metal ions (cu2+,ni2+,pb2+) onto ACCs. 196(1-4),335,365.

Holler, H., 1970- utersuchumegen,ueber diebidug,von,analicymaws,naturalilen silikaten,contrib. .miner petrol.

Ministry of metals and mines, 1993- Final repont on zeolite discovery plan and its practical studies in industrial.

Pollard, S. J. T., Fowler, G. D. & Sollar Perry, R., 1992- low cost .sci Total Envior 116,31.

Yavuz, O. & Altunkaynak, Y., 2008- Removal of copper, nickel and kobalt.