

انتقال فاز پیروفیلیت به ریورسایدیت، زئولیت‌های سدیک و هیدروگروسولر هیبشیت تحت شرایط گرمایی قلیایی

الهه میری^۱، علی کنعانیان^{۱*}، علیرضا بدیعی^۲

۱- دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده زمین‌شناسی

۲- دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی

دریافت ۹۸/۱۱/۰۸ پذیرش ۹۹/۱۲/۰۲

چکیده

در این پژوهش، انتقال فاز پیروفیلیت به زئولیت‌های سدیک تا کلسیک و گروه توبرمورایت در حضور محلول‌های NaOH و CaCl₂ بررسی شد. آزمایش‌ها در سه مرحله جداگانه تحت شرایط ثابت گرمایی (دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۷۲ ساعت) در اتوکلاوهای تفلونی انجام شد. ترکیب شیمیایی نمونه اولیه از روش XRF تعیین شد. موفورلوژی و کانی‌شناسی نمونه‌ها به ترتیب با (SEM) و (XRD) شناسایی شد. نتایج نشان داد که در غلظت متغیر (۱ تا ۸ مول بر لیتر) NaOH لوسیت، زئولیت‌های سدیک آنالسیم و سودالیت تشکیل شد. زئولیت کلسیک تحت تأثیر حضور Na⁺ (۲/۵ - ۱/۵ مول بر لیتر) و Ca⁺² (۱ - ۰/۲۵ مول بر لیتر) سنتز نشد بلکه ترکیباتی مانند ریورسایدیت، هیبشیت، هیدروکسی کانکرنیت، هالیت و تری‌کالسلیت تشخیص داده شد. در بیش‌ترین غلظت Ca⁺² (۱ مول بر لیتر)، ریورسایدیت (یکی از اعضای گروه توبرمورایت) و هیبشیت (یک نوع هیدروگروسولر) و در کم‌ترین غلظت Ca⁺² (۰/۲۵ مول بر لیتر) هالیت به‌عنوان محصول اصلی تشکیل شد. غلظت Ca⁺² و نسبت یونی Na/Ca از عوامل مهم در سنتز این محصولات هستند.

واژه‌های کلیدی: پیروفیلیت، انتقال فاز، دگرسانی گرمایی، زئولیت‌های سدیک، محلول قلیایی

مقدمه

پیروفیلیت یک کانی رسی از گروه فیلسیلیکات با ترکیب $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ، سیستم تبلور منوکلینیک و ساختار سه لایه‌ای (T-O-T) [۱] عضو زیرگروه ۲:۱ (تالک - پیروفیلیت) است [۲] که در سلول واحد آن یک ورقه‌ی اکتاهدرا ل Al-O-(OH) بین دو ورقه‌ی تتراهدرال SiO₄ قرار می‌گیرد [۳]. این کانی به دلیل مقاومت گرمایی بالا، هدایت الکتریکی و تراکم حجمی کم به‌طور گسترده در بسیاری از صنایع همچون سرامیک و چینی‌سازی، دیرگازها و کوره فولادسازی، رنگ‌سازی کاربرد دارد [۴]. ذخایر پیروفیلیت به دو صورت دگرگونی (ناحیه‌ای و مجاورتی) و گرمایی در مناطق گسلی از هیدرولیز سنگ‌های آذرین اسیدی تا حدواسط (به‌ویژه توف‌های آتشفشانی اسیدی) به‌وجود می‌آید [۵] و در مناطق آلتراسیون آرژیلیک پیشرفته، سریسیتیک و آلونیتی یکی از کانی‌های تشکیل دهنده کانسارهای کائولن ایران از جمله کانسار رسی زیتون آباد-فارس، کائولن دربند خراسان رضوی، کائولن هیزه‌جان آذربایجان شرقی، ذخایر کائولن نیوشت و کبودکمر شمال غرب ساوه است [۶-۱۱].

کانی‌های رسی تحت شرایط خاص و با حضور کاتیون‌های مختلف به مجموعه کانی‌های متفاوتی از جمله زئولیت‌ها تغییر فاز می‌دهند. زئولیت‌ها بزرگترین گروه تکتوسیلیکات با ساختار داربستی و ترکیب آلومینوسیلیکات آبدار نانو حفره

می‌باشند. زئولیت به‌طور طبیعی در محیط‌های رسوبی و گرمابی (آلتراسیون آرژیلیک پیشرفته، سیلیسی و آلونیتی) [۵] از دگرسانی شیشه و خاکستر آتشفشانی [۱۲] تشکیل می‌شود. امروزه بیش از ۶۰ گونه طبیعی آن شناخته شده که در ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی همچون اندازه بلورها و منافذ، میزان ظرفیت جذبی و تبادل یونی متفاوتند. این تنوع مدیون عواملی همچون دما، فشار و pH محیط تشکیل، ترکیب مواد اولیه است. کاربرد گسترده زئولیت در صنایع مختلف از قبیل کشاورزی، پرورش طیور، کاغذ سازی، پزشکی، پتروشیمی [۱۳]، سبب شده تا به یکی از مهمترین محصولات سنتزی حاصل واکنش‌های قلیائی بر روی کانی‌های رسی تبدیل شود. تولید بیش از ۱۴۰ گونه زئولیت در شرایط آزمایشگاهی یکی از موضوعاتی است که برای چندین دهه مورد مطالعه بسیاری از محققان بوده و به درک شرایط طبیعی تشکیل آن‌ها کمک شایانی نموده است. بنتونیت با کانی‌های گروه اسمکتیت مثل مونت‌موریلونیت [۱۴] و کائولینیت از گروه کائولن در این بین به علت ارزان قیمت بودن و فراوانی، حجم بیشتری از مطالعات را به خود اختصاص داده‌اند [۱۷-۱۵].

در سال‌های اخیر، تغییر فاز پیروفیلیت با محلول NaOH [۲۲-۱۸] و یا مخلوط (پیروفیلیت و سریسیت) با شاره حاوی کاتیون Na^+ (Na_2SiO_3) توسط شیائو و همکاران در سال ۲۰۱۷ [۲۳] مورد توجه این حوزه قرار گرفته است. زئولیت‌های سدیک (به ویژه آنالسیم و سودالیت)، از محصولات نهائی این بررسی‌هاست که کاربردهای مهم آنالسیم در صنایع تولید کودهای کشاورزی، کاتالیزورهای صنعت نفت، جاذب‌های تصفیه فاضلاب و غشاهای جداکننده گاز [۲۴] و چینی دندانپزشکی (به دلیل داشتن انبساط حرارتی و مقاومت بالا در برابر شکستگی) [۲۳] سبب شده تا سنتز این کانی به طور گسترده و به طرق مختلف همچون تاثیر شاره Na_2SiO_3 بر فلدسپارها توسط یوان و همکاران در سال ۲۰۱۶ [۲۵]، تغییر فاز کوارتز سی‌نیت با محلول NaOH توسط ما و همکاران در سال ۲۰۱۵ [۲۶] و یا ناترولیت سی نیت با محلول NaOH توسط چن و همکاران در سال ۲۰۱۷ مورد توجه قرار گیرد [۲۴].

در بررسی‌های آزمایشگاهی با آبگون حاوی Ca^{+2} از مواد اولیه متفاوتی همچون کائولین و متاکائولین با CaCO_3 توسط ریوس و همکارانش در سال ۲۰۰۹ [۲۷]، مخلوط سیلیکا و CaCO_3 در سیستم $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ توسط گالوانکوا و همکاران در سال ۲۰۱۶ [۲۸]، زئولیت فیلیپسیت با محلول NaOH، CaCl_2 و Na_2SiO_3 در میکروویو توسط کومارنی و همکاران در سال ۲۰۰۲ [۲۹]، پودر سنگ تراکیت با شاره‌های $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و NaOH توسط یوسف و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۳۰]، پرلیت با $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، CaCl_2 و NaOH توسط خدابنده و داویس در سال ۱۹۹۷ [۳۱]، پودر کوارتز و شیشه مصنوعی با Na_2CO_3 ، NaCl و NaOH در سیستم $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ توسط چن و همکاران در سال ۲۰۰۲ [۳۲]، یا منابع معدنی نخجوان با محلول NaOH در سیستم هالوژیت-دولومیت-ابسیدین توسط ممدوآ در سال ۲۰۲۰ [۳۳] استفاده شده که در بین آنها پیروفیلیت کمترین سهم را دارد. فرآورده نهائی پرلیت شامل زئولیت‌های کلسیک (ژیسموندین، استیلیت، هولاندیت) و در بررسی [۳۲] (گروه ژیسmondین، گارونیت) و در [۳۳] (ژیسموندین، لومونتیت، لوین، وایراکیت، کلینوپتیلولیت، شابازیت و فیلیپسیت) است و در سایر بررسی‌ها نیز گروه توبرمورایت می‌باشد. این گروه به همراه سه گروه مهم دیگر (ولاستونیت، جننایت، گیرولیت)، سوپرگروه هیدرات‌های

سیلیکات کلسیم (C-S-H) را تشکیل می‌دهد [۳۴]. گروه توپرمورایت به عنوان یک خانواده جدید با تبادل کاتیونی و خواص انتخابی حدواسط بین کانیهای رسی و زئولیت‌ها در سال ۱۹۸۲ کشف و در ۱۹۸۳ معرفی شد [۳۰، ۳۵].

گروه توپرمورایت در برخی ویژگی‌ها همچون توانایی بیشتر در حذف فلزات سنگین نسبت به زئولیت‌ها برتری داشته [۳۶] و براساس کاربرد در صنایع مختلف، نسبت به سایر هم‌گروهی‌های خود از اهمیت بیشتری برخوردار است. کاربردهای مهم این گروه (به ویژه در انواع سنتزی) از جمله (۱) دفع خطر آلودگی زباله‌های ساختمانی حاوی آبست [۳۷، ۲) تولید مبدل‌های کاتدی اکتا وجهت دفع زباله‌های رادیواکتیو [۳۸، ۳) سیمان‌های قلیایی فعال در بتن‌های دریایی، احیای مجدد انعطاف پذیری سیمان جهت بسته‌بندی ضایعات هسته‌ای [۳۹، ۴) در تولید مصالح ساختمانی عایق حرارتی [۳۷] با توجه به مقاومت بالای آن در برابر حرارت [۲۸، ۵) سیمان پرتلند (به‌عنوان ماده اصلی اتصال) [۴۰، ۴۱، ۶) فاز اصلی در بتن اتوکلاو هوادهی سبب شده تا در طول دهه‌های اخیر مورد توجه بسیاری از محققین قرار گیرد.

بررسی‌های آزمایشگاهی، در شناخت و شبیه‌سازی شرایط تشکیل طبیعی کانی‌ها کمک‌های شایان توجهی می‌نماید. اهداف پژوهش حاضر نیز شامل (۱) بررسی سنتز زئولیت‌های سدیک تا کلسیک و گروه توپرمورایت از تغییر فاز پیروفیلیت تحت تاثیر حضور همزمان غلظت یون‌های Na^+ و Ca^{+2} (۲) پیش‌بینی روند تبلور و شناخت فرآیندهای گرمایی سازنده آنها در طبیعت است که جهت نیل به این اهداف، شرایط دما و زمان را ثابت در نظر گرفته و از محلول NaOH و نمک $CaCl_2$ استفاده شد. وفور پیروفیلیت در ایران [۹-۶، [۱۱] (همچون سقز کردستان) [۱۰، ارزان قیمت بودن این کانی صنعتی و کمبود اطلاعات کافی در زمینه انتقال فاز این ماده از دلایل مهم انتخاب آن به عنوان نمونه اولیه است.

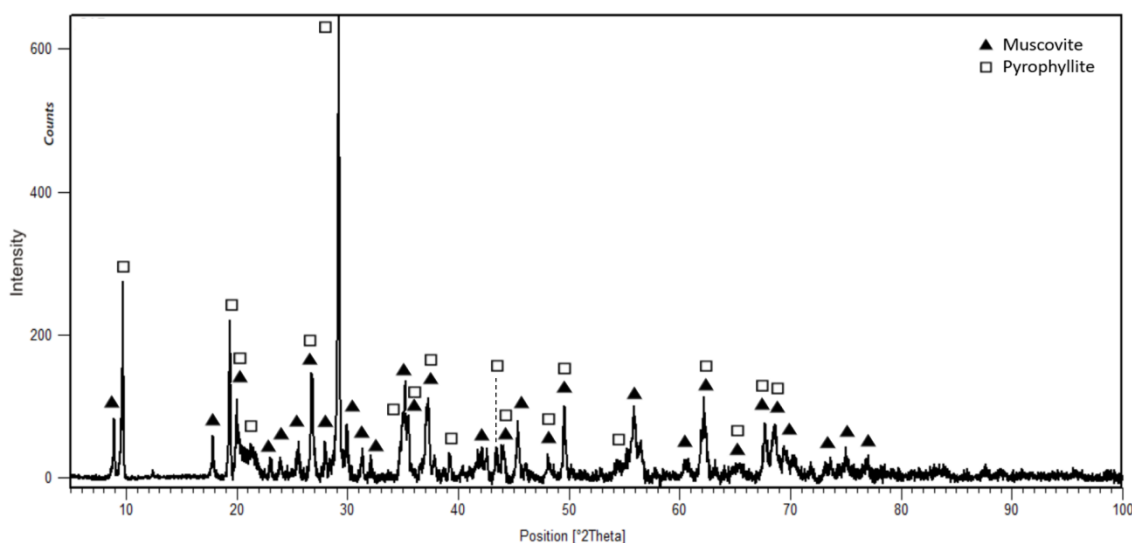
مواد و روش‌ها

مواد اولیه همچون نمک‌های (سدیم هیدروکسید، کلسیم کلراید) و پیروفیلیت به ترتیب از شرکت‌های MERCK آلمان و سیگمای آلد ریچ آمریکا تهیه شد. آنالیز XRF نمونه اولیه جهت شناسایی دقیق ترکیب اکسیدی، در مرکز باستان شناسی دانشگاه تهران انجام شد. نتایج آنالیز بیانگر وجود پیروفیلیت با ترکیب $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ می‌باشد (جدول ۱) که در مقایسه با نمونه استاندارد، تشابه مقادیر درصد وزنی اکسیدهای اصلی آنها، وجود پیروفیلیت را تأیید می‌نماید. پیروفیلیت استاندارد شناخته شده توسط دیر و همکارانش در سال ۱۹۶۴، حاوی SiO_2 ۶۶/۶۵٪ و Al_2O_3 ۲۸/۳۵٪ می‌باشد [۴۲]. ترکیب کانی شناسی نمونه اولیه (R) نیز با الگوی XRD تعیین شد که ضمن تأیید نتایج XRF نشان دهنده وجود مقداری مسکویت با ترکیب $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ در نمونه اولیه است (شکل ۱).

جدول ۱. آنالیز XRF و درصد وزنی (wt%) اکسیدهای نمونه اولیه (R)

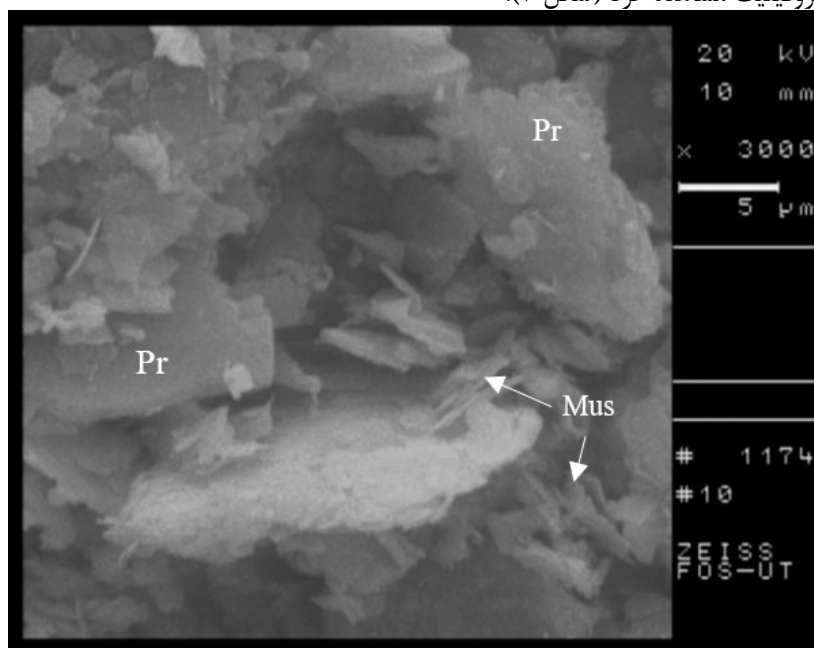
P_2O_5	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2
۰/۰۸۴	۰/۱۵	۰/۳۲	۳/۴۳	۳۱	۶۶/۱
L.O.I	Cl	SO_3	CaO	MgO	TiO_2
-	۰,۰۰۰۲	۰,۰۰۰۵	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	۰/۶۶

¹ Calcium Silicate Hydrates



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه اولیه (R)، شامل پیروفیلیت و مقدار کمی مسکوویت است.

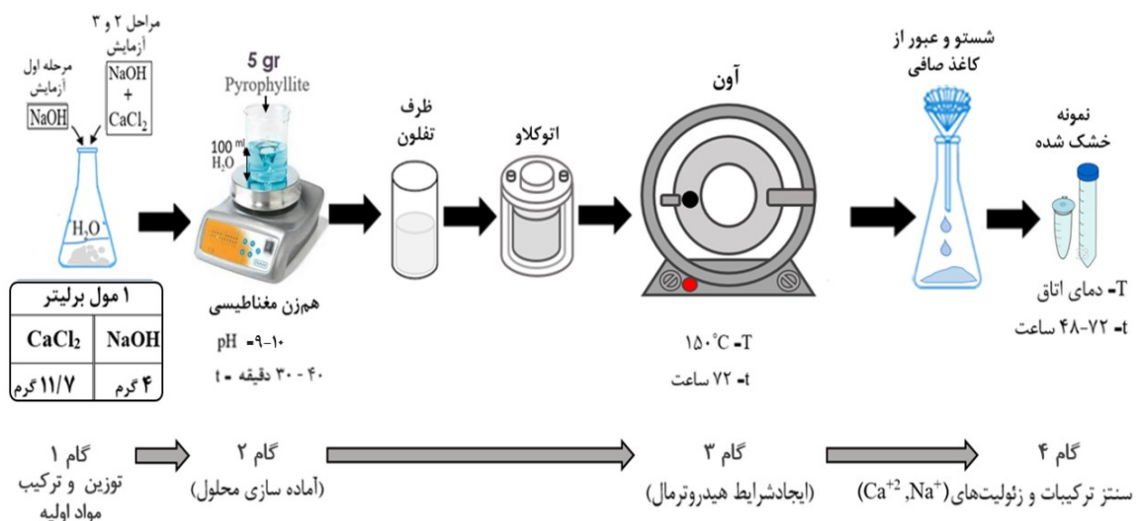
تعیین ترکیب کانی شناسی تمامی فرآورده‌های سنتزی نیز از طریق پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه مدل Philips X'Pert Company PANalytical با منبع مس و فیلتر نیکل مجهز به دیافراگم تغییرپذیر در شرایط (۳۰ میلی‌آمپر، ۴۰ کیلوولت، طول موج ۱/۵۴ آنگستروم بین زاویای ۴ تا ۸۴ درجه، سرعت یک درجه بر دقیقه و زمان ۱۵ تا ۲۰ دقیقه برای هر نمونه) در گروه متالوژی دانشکده فنی دانشگاه تهران انجام گرفت. در نهایت، طیف‌های به‌دست آمده با الگوهای استاندارد هر کانی در نرم افزار PANalytical X'Pert HighScore مقایسه و شناسایی شد. جهت شناسایی مورفولوژی، پودر تمامی نمونه‌ها را در حالت خلا با لایه‌ای از طلا پوشش داده و سپس تصاویر (SEM) آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی، مدل DSM-960A ساخت شرکت Zeiss و در شرایط ۲۰ تا ۱۰ کیلو ولت در پردیس علوم دانشگاه تهران تهیه شد. در تصویر (SEM) نمونه اولیه، می‌توان صفحات ریز مسکوویت را در کنار صفحات درشت پیروفیلیت مشاهده کرد (شکل ۲).



شکل ۲. تصویر SEM نمونه اولیه (R) با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ برابر. (Pr): پیروفیلیت، (Mus): مسکوویت

جهت بررسی تغییر فاز پیروفیلیت تحت تاثیر غلظت کاتیون‌های Na^+ و Ca^{+2} ، آزمایش طی سه مرحله جداگانه طراحی و انجام شد. در تمامی مراحل، مقدار ماده اولیه و شرایط گرمایی (دما 150°C ، زمان ۷۲ ساعت) ثابت در نظر گرفته شد. در مرحله اول به پیروفیلیت، محلول قلیایی سدیم هیدروکسید با غلظت متغیر (۱ تا ۸ مول برلیتر) به عنوان منبع Na^+ ، OH^- و در مراحل بعدی جهت مقایسه، به‌طور هم‌زمان نمک کلسیم کلراید به عنوان تامین کننده منبع Ca^{+2} و Cl^- به محلول قلیایی افزوده شد به طوری که یک بار از محلول NaOH با غلظت‌های ثابت (۱/۵ و ۲/۵ مول برلیتر) در حضور غلظت متغیر نمک کلسیم کلراید و بار دیگر به‌طور بالعکس از CaCl_2 با غلظت ثابت (۰/۵ مول برلیتر) در حضور غلظت متغیر محلول قلیایی سود استفاده شد.

به منظور تهیه محلول در هر مرحله، ابتدا مقادیر وزنی مورد نیاز از مواد خشک را با ۵ گرم پیروفیلیت درون بالن ریخته، ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه نموده و به مدت ۳۰-۴۰ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده تا محلولی یکنواخت به دست آید. محلول حاصل را به ظرف اتوکلاو تفلونی منتقل کرده و سپس درون آن با دمای 150°C درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. با گذشت ۷۲ ساعت، اتوکلاو را از آن خارج نموده تا سرد شود. پس از شستشوی ترکیب حاصل با آب مقطر و عبور از کاغذ صافی، نمونه به دست آمده در دمای اتاق خشک شد (شکل ۳).

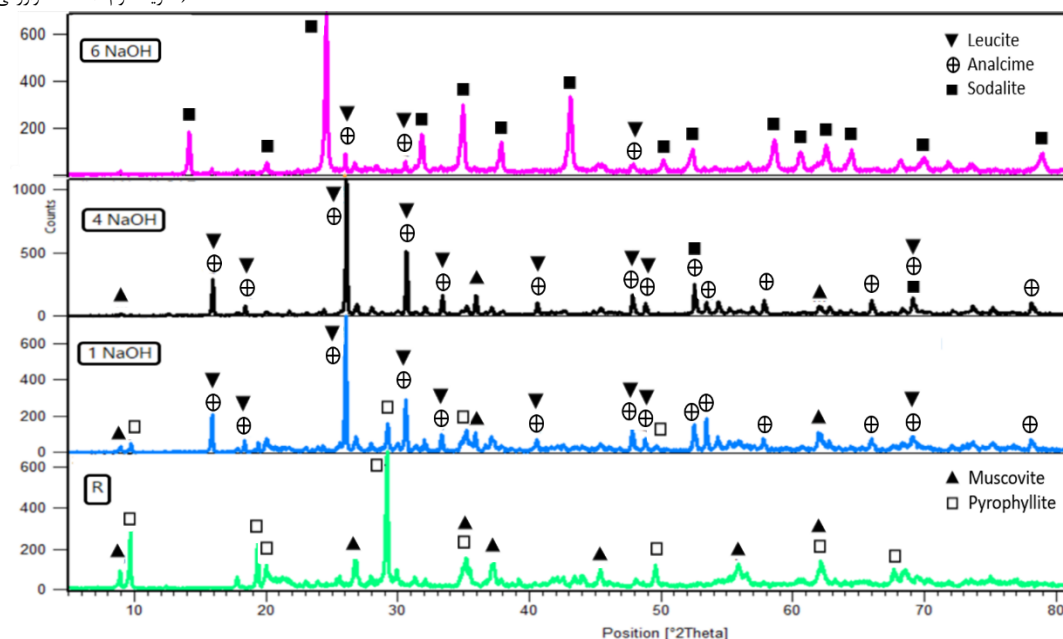


شکل ۳. طرح مراحل آماده سازی نمونه اولیه جهت سنتز هیدروترمال

بحث و بررسی

۱. تاثیر غلظت متغیر Na^+

مطابق شکل ۴، مرحله اول آزمایش با تغییر غلظت محلول NaOH انجام شد و نمودارهای XRD ماده اولیه و نمونه‌های سنتزی مقایسه گردید. این نمودارها نشان‌دهنده‌ی حضور یا عدم حضور، انحلال، حذف یا تشکیل ترکیبات در نمونه‌های سنتزی است.



شکل ۴. حالت مقایسه‌ای الگوهای XRD نمونه اولیه (R) و ترکیبات در حضور غلظت‌های متغیر (۱ تا ۶ مول برلیتر) NaOH

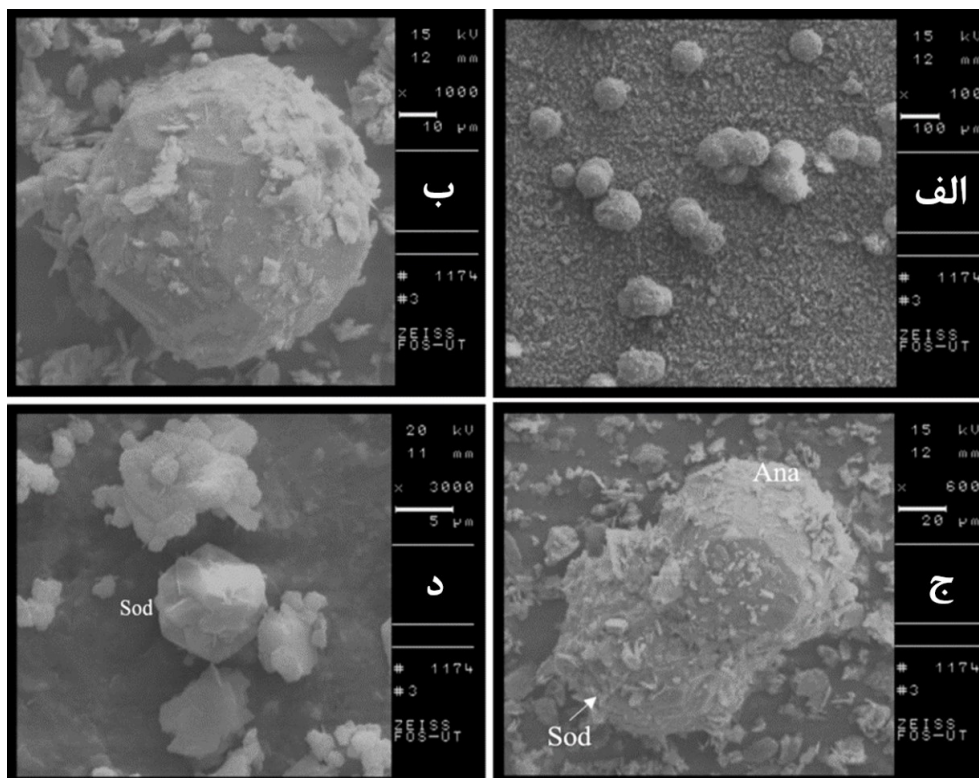
مجموعه ترکیبات حاصل با توجه به شدت پیک‌ها در حالت مقایسه‌ای الگوهای XRD شکل ۴ تعیین شد که به شرح زیر است (جدول ۲).

جدول ۲. ترکیبات حاصل تغییرات غلظت Na^+ تحت شرایط ثابت گرمایی (دما، زمان، R)

نمونه	NaOH (مولار)	ژئولیت سدیم‌دار	میزان تقریبی بقایای نمونه اولیه (R)
T ₁	۱	آنالسیم - لوسیت	کاهش چشم‌گیر P - M کم‌تر از ۵۰٪
T ₂	۴	آنالسیم و لوسیت به مقدار زیاد - کمی سودالیت	M (کم)
T ₃	۶	آنالسیم و لوسیت (ناچیز) - به مقدار زیاد سودالیت	—————
T ₄	۸	لوسیت (بسیار ناچیز) - سودالیت	—————

* نمونه اولیه (R) شامل: پیروفیلیت (P) و مقدار کمی مسکوویت (M) است.

در الگوی XRD نمونه T₁، زمانی که ماده اولیه تحت تاثیر غلظت ۱ مولار NaOH قرار می‌گیرد، با توجه به کاهش شدت پیک‌های مسکوویت و پیروفیلیت شاهد ظهور ژئولیت آنالسیم $[\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ و لوسیت $[\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)]$ هستیم. در الگوی نمونه T₂، پیروفیلیت به‌طور کامل حل شده و مقدار مسکوویت شدیداً کاهش می‌یابد تا علاوه بر افزایش چشم‌گیر آنالسیم و لوسیت، سودالیت با ترکیب $[\text{Na}_4(\text{AlSi}_4\text{O}_{13})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ تشکیل شود. در الگوی نمونه T₃ با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم (از ۴ به ۶ مول برلیتر) علاوه بر انحلال کامل نمونه اولیه، شدت قله‌های آنالسیم و لوسیت نسبت به نمونه T₂ کاهش می‌یابد ولی پیک‌های سودالیت، افزایش بیشتری را نشان می‌دهد. در نمونه T₄ نیز با غلظت ۸ مولار NaOH، سودالیت فراوان به همراه مقدار بسیار ناچیزی از لوسیت به‌وجود می‌آید. شکل ۵، تصاویر SEM نمونه سنتزی T₂ را در این شرایط گرمایی نشان می‌دهد. در تصویر (الف)، بلورهای آنالسیم و لوسیت با اشکال منفرد یا خوشه‌ای در زمینه ریزتر قابل مشاهده است. در قسمت (د) نیز بلور سودالیتی وجود دارد که پس از سنتز لوسیت و آنالسیم به علت کمبود سیلیس در محیط، به‌صورت مکعبی ناقص تشکیل شده است.



شکل ۵. تصاویر SEM نمونه T₂ (۴ مول برلیتر NaOH)، (الف) بلورهای آنالسیم و لوسیت با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر. (ب) بلور لوسیت با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر. (ج) بلورهای آنالسیم (Ana) و سودالیت (Sod) با بزرگ‌نمایی ۶۰۰ برابر. (د) بلور سودالیت با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ برابر.

لوسیت با فرمول شیمیایی $KAlSi_2O_6$ و ساختار تتراگونال (گروه تکتوسیلیکات) در سنگ‌های آتشفشانی قلیایی پتاسیک شامل گروه‌های سنگی لوسیتیت، تفریت و تفریت فنولیتی مشاهده می‌شود [۴۳]. این کانی حدواسط بین زئولیت‌ها و فلدسپاتوئیدهاست و به دو فرم تشکیل می‌شود. فرم پایدار (دمای بالا) با سیستم کوبیک در گروه فلدسپاتوئید و فرم ناپایدار یا دمای پایین (کمتر از ۶۵۰) آن با سیستم تتراگونال در گروه شبه فلدسپاتوئید (زئولوئیدها) قرار می‌گیرد [۴۴].

آنالسیم یک نوع زئولیت سدیک با ترکیب $[Na(AlSi_2O_6) \cdot H_2O]$ دارای سیستم تبلور متنوعی است و به علت تغییرات دمای تشکیل، نوع دما بالای آن (دمای ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد) در سیستم کوبیک، نوع دمای متوسط (۲۳۰ تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد) در سیستم تتراگونال و انواع دما پائین با دمای کمتر از ۶۰ درجه سانتیگراد به اشکال ارتورومبیک، تری‌کلینیک تبلور می‌شود. با افزایش دما، تقارن راست‌گوشی بلورها به مکعبی شکل تغییر می‌یابد [۴۵]. این کانی به طور گسترده و در انواع محیط‌های طبیعی همچون دریاچه‌های شور قلیایی تشکیل شده و یا می‌تواند محصول (۱) تبلور مستقیم ماگماهای آذرین آلکالن مانند فنولیت و نفلین ساینیت (به صورت فنوکریست‌های درشت) یا سنگ‌های آتشفشانی بازالتی تا آندزیتی (۲) دگرگونی درجه ضعیف رسوبات پیروکلاستیک محیط‌های دریایی و آواری (آنالسیم ثانویه به صورت پسودومورف پس از تبلور لوسیت و نفلین اولیه با تبادل یونی K^+ با Na^+ شکل می‌گیرد) (۳) دگرسانی گرمایی توف‌ها و شیشه‌های آتشفشانی خنثی تا قلیایی با پتاسیم بالا باشد [۴۶]، [۴۷].

¹ Zeoloids

سودالیت با ترکیب شیمیایی $\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{Cl}$ و سیستم تبلور کوبیک، به گروه فلدسپاتوئیدها تعلق دارد. این کانی در سنگ‌های فنولیت، نفلین سی‌نیت و درون حفرات قطعات آتشفشانی دیده می‌شود و یا در اثر متاسوماتیسم سنگ‌های آهکی به وجود می‌آید. البته در سنتز زئولیت‌ها با تغییر درجه هیدراتاسیون نیز تشکیل می‌شود که به علت وجود آب در ترکیبش و شباهت ساختاری زیاد به زئولیت‌ها، آن را جزء این گروه طبقه بندی می‌نمایند [۴۸].

۲. تأثیر غلظت کاتیون‌های Na^+ و Ca^{+2} به طور همزمان

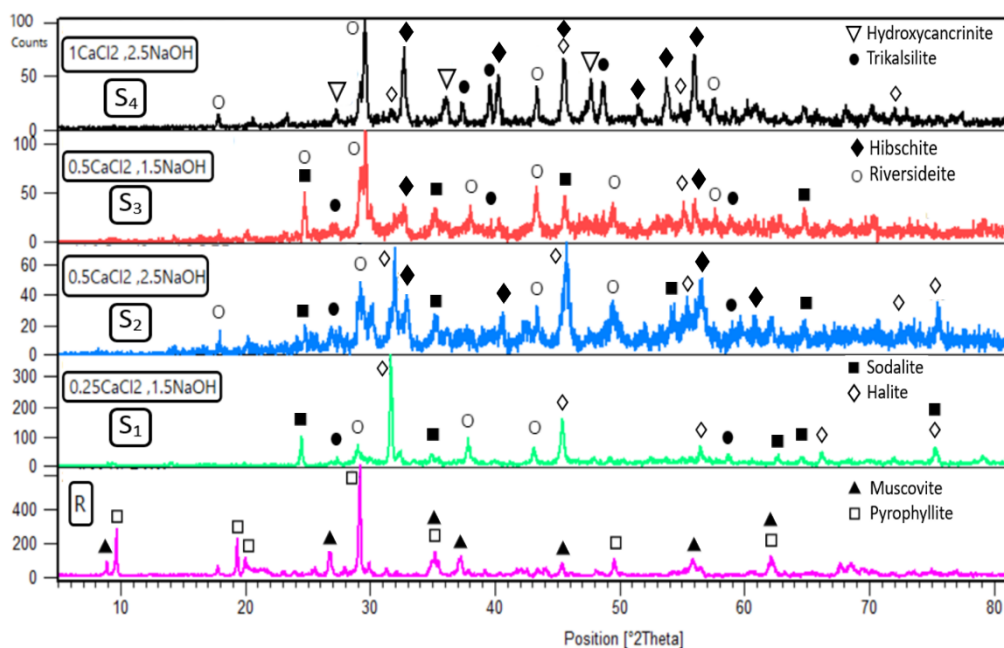
در مرحله دوم آزمایش‌ها، تأثیر حضور همزمان غلظت ثابت محلول سود با مقادیر متغیر کلسیم کلراید و در مرحله سوم نیز به صورت بالعکس تأثیر غلظت ثابت کلسیم کلراید با مقادیر متغیر محلول سود بر نمونه اولیه بررسی شد که ترکیبات سنتزی حاصل را می‌توان در جدول شماره ۳ مشاهده نمود.

جدول ۳. ترکیبات سنتزی حاصل تغییرات غلظت Na^+ و Ca^{+2} تحت شرایط ثابت گرمایی

نمونه	Na^+ (مولار)	Ca^{+2} (مولار)	ترکیبات کلسیم‌دار	ترکیبات سدیم‌دار
S ₁	۱/۵	۰/۲۵	ریورسایدیت	تری‌کالسلیت، سودالیت، هالیت*
S ₂	۲/۵	۰/۵	هیبشیت، ریورسایدیت	تری‌کالسلیت، سودالیت، هالیت*
S ₃	۱/۵	۰/۵	هیبشیت، ریورسایدیت*	تری‌کالسلیت، سودالیت
S ₄	۲/۵	۱	هیبشیت*، ریورسایدیت*	تری‌کالسلیت، هیدروکسی‌کانکرنینیت، هالیت

علامت * نشان‌دهنده محصولات اصلی هر نمونه است.

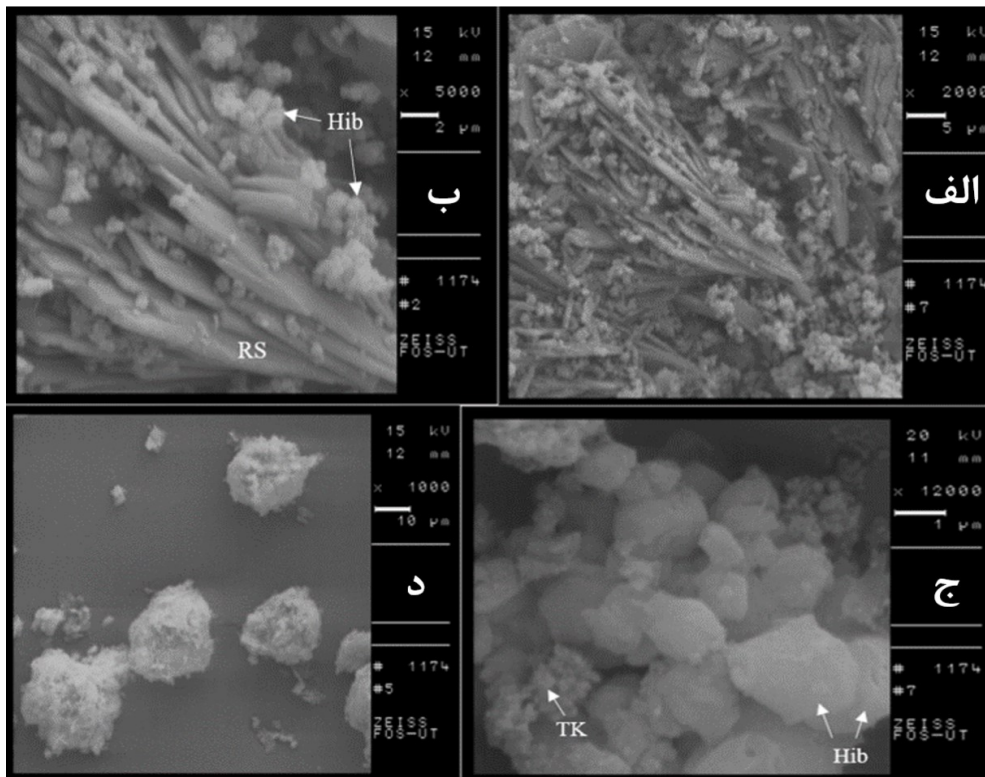
این نتایج بر اساس تغییرات نمودار XRD به دست آمده‌اند که بیان‌گر انحلال کامل ماده اولیه و تبلور دو سری محصولات اصلی و جانبی است (شکل ۶). ظهور تری‌کالسلیت $[(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4]$ در همه نمونه‌ها به عنوان محصول جانبی نشان‌دهنده انحلال کامل مسکوویت و تأییدی بر صحت این موضوع است.



شکل ۶. حالت مقایسه‌ای الگوهای XRD نمونه اولیه (R) و ترکیبات سنتزی مراحل ۲ و ۳ آزمایش در حضور غلظت متغیر Na^+ و Ca^{+2}

در نمونه **S1** با کمترین میزان غلظت نمک CaCl_2 (۰/۲۵ مولار)، ریورسایدیت- 9\AA به مقدار کم و با ترکیب $[\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ سودالیت و هالیت (محصولات اصلی) را همراهی می‌کند. در نمونه **S3** نسبت به **S1**، با افزایش غلظت نمک CaCl_2 (از ۰/۲۵ به ۰/۵ مولار) ترکیبات ریورسایدیت (محصول اصلی) و هیبشیت (محصول فرعی) با فرمول $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.53}(\text{OH})_{5.88}]$ به وجود می‌آید. افزایش شدت پیک‌های سودالیت بیانگر مصرف یون‌های مازاد سدیم در محیط می‌باشد. در نمونه **S2** با افزایش غلظت محلول سود از ۱/۵ به ۲/۵ مولار ضمن تکرار تمامی محصولات سنتزی نمونه **S3**، می‌توان شاهد ظهور مجدد هالیت به‌عنوان محصول اصلی و افزایش شدت پیک‌های هیبشیت بود که ناشی از کاهش مقدار سودالیت $[\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2]$ و ریورسایدیت است. در نمونه **S4** (با بالاترین مقدار غلظت محلول سود و نمک) علاوه بر افزایش شدت پیک‌های ریورسایدیت و هیبشیت (محصولات اصلی واکنش)، ضمن تکرار تمامی محصولات سنتزی نمونه **S2** می‌توان مشاهده نمود که همزمان با کاهش شدید هالیت، هیدروکسی کانکرنیت با ترکیب $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ جایگزین سودالیت می‌شود.

شکل ۷، تصاویر SEM نمونه‌های سنتزی **S2** و **S4** در این شرایط گرمایی است. بلورهای ریورسایدیت در نمونه **S4**، به شکل قطعات کشیده و کم ضخامت به‌صورت دسته‌ای در کنار یکدیگر قرار گرفته و با بلورهای هیبشیت پوشانده شده‌اند. این بلورها (شکل ۷، ج) در اندازه ریز تا درشت با توزیع یکنواخت و مورفولوژی مکعب هشت وجهی با رئوسی واضح دیده می‌شوند که در نمونه **S2**، این رئوس به علت اینکه بلورها در مراحل اولیه تشکیل خود هستند کاملاً واضح به نظر نمی‌آید.



شکل ۷. تصاویر SEM الف) نمونه **S4** با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر، تجمع خوشه‌ای بلورهای هیبشیت بر سطح بلورهای کشیده ریورسایدیت (**RS**). ب) نمونه **S4** با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. ج) بلورهای هیبشیت در نمونه **S4** با بزرگنمایی ۱۲۰۰۰ برابر. د) نمونه **S2** با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر، بلورهای هیبشیت (**Hib**)

ریورسایدیت^۱ با ترکیب $[\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ و سیستم تبلور ارتورومبیک معروف به توبرمورایت^۲ بدون آب با فاصله پایه‌ای ۹ انگستروم، یکی از اعضای گروه توبرمورایت است. توبرمورایت- 11\AA $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و کلینوتوبرمورایت (توبرمورایت- 14\AA) $(\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ به ترتیب متداول‌ترین و پرآب‌ترین عضو گروه می‌باشند. این گروه تحت تاثیر عواملی متفاوتی مانند مدت زمان سنتز، دمای سیالات گرمایی، ترکیب مواد اولیه [۲۸]، درون رگه‌ها و حفرات بادامکی شکل سنگ‌های قلیائی مثل تراکیت‌ها و پوزولان‌های آتشفشانی تشکیل می‌شود [۳۰]. کانی ریورسایدیت به عنوان کمیاب‌ترین عضو گروه، اولین بار در منطقه ریورساید در ایالت کالیفرنیا آمریکا دیده شده و نام خود را از همین مکان گرفته است و علاوه بر این مکان در مناطق بالی کرایجی نزدیک آنتروم ایرلند، سازند هاتروریم فلسطین نیز وجود دارد. ولاستونیت، آپاتیت، دیوپسید، وزووینیت و کلسیت از جمله کانی‌های همراه ریورسایدیت هستند [۴۹].

هیبشیت^۳ یک نوع هیدروگروسولر از خانواده گارنت‌های کلسیم‌دار (نئوسیلیکات‌ها) با ساختار کوبیک و فرمول شیمیائی $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ است که بر اثر دگرگونی مجاورتی ضعیف مارن‌ها به‌ویژه نوع آهکی (کالک سیلیکات‌ها) و زئولیت‌های کلسیم‌دار به‌وجود می‌آید [۵۰]. هیدروگروسولرها، سری محلول جامد پیوسته‌ای از ایزومورف‌های طبیعی با ترکیب کلی $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ هستند که اگر x در محدوده $0 < x < 1/5$ قرار گیرد، گروه هیبشیت را می‌سازد و در محدوده $1/5 < x < 3$ نیز گروه کاتوئیت^۴ را تشکیل می‌دهد [۵۱]. این نامگذاری اولین بار توسط رینالدی و پاساگلیا در سال ۱۹۸۴ [۵۲] پیشنهاد شد به طوری که هیدروگروسولرها را برحسب درصد آب شان، به دو گروه هیبشیت با آب کمتر ($\leq 50\%$) و کاتوئیت حاوی آب بیشتر ($> 50\%$) تقسیم بندی نمودند [۵۳]. دمای تشکیل آنها، میزان آب موجود در ساختارشان را کنترل می‌کند. نتایج پژوهش‌های اولیه نیز نشان داد که فازهای هیبشیتی در شرایط گرمایی با دمای ۲۵۰ تا ۲۹۰ درجه سانتیگراد سنتز می‌شوند [۵۴]. جهت روشن‌تر شدن شرایط تشکیل این ترکیبات، برخی پژوهشگران متعقد بودند که آزمایش‌های بعدی باید بر اساس فشار جزئی CO_2 کنترل شده صورت گیرد [۵۳]. لذا در چند دهه اخیر، تحقیق بر روی نمونه‌های طبیعی و آزمایشگاهی هیدروگارنت‌ها پایه گذاری و متمرکز شد به طوری که در سال ۲۰۱۵، لاسیویتا و همکارانش نشان دادند سنتز هیدروگروسولرها تحت تاثیر سیالات هیدروترمال غنی از CaO با فشار بخار آب زیاد در دمای متوسط (در گروه کاتوئیت بیشتر از ۲۵۰ درجه سانتیگراد) تا دمای زیاد (گروه هیبشیت بیشتر از ۶۵۰ درجه سانتیگراد) امکان‌پذیر است [۵۰].

هیدروگارنت‌ها همراه همیشگی گروه توبرمورایت بوده و در اکثر موارد سریعتر از آنها تشکیل می‌شوند که با گذشت زمان، محو و جای خود را به توبرمورایت می‌دهند [۲۷]. کلسیت، آراگونیت، جننایت، پورتلندیت، ژیپس، ترمولیت و کوارتز جزء مجموعه کانی‌های همراه هیبشیت هستند. این کانی علاوه بر سازند هاتروریم فلسطین، ریورساید در ایالت کالیفرنیا آمریکا و منطقه ماریانزبرگ کشور جمهوری چک در سنگ‌های دگرگونی مجاورتی نیومکزیکو، اسکارن‌های ملیلیت دار مونت سنت هیلایر رومانی گرجستان، روسیه و نیوزیلند نیز یافت می‌شود. [۵۱].

¹ Riversidite

² Tobermorite-9Å

³ Hibschite

⁴ Katoite

در مرحله نخست آزمایش، روند افزایشی غلظت محلول قلیایی سود تنها متغیر حاکم بر واکنش‌هاست. در غلظت‌های پائین NaOH، لوسیت و آنالسیم (ژئولیت سدیک پرسیلیس) تشکیل می‌شود و با افزایش غلظت، واکنش‌ها به سمتی پیش می‌رود تا سودالیت (ژئولیت سدیک کم سیلیس) را جایگزین نماید. بنابر اعتقاد مارینر و سردام در سال ۱۹۷۰، کاهش میزان Si/Al فاز جدید نسبت به محصولات قبلی می‌تواند در اثر افزایش سریعتر غلظت آلومینای محلول نسبت به غلظت سیلیکای آن باشد [۶۰].

نتایج جدول شماره ۳ نشان می‌دهد، سنتز محصولات تحت تاثیر همزمان کاتیون‌های Na^+ ، Ca^{+2} بر نمونه اولیه در مراحل بعدی به تغییرات نسبت Na/Ca و قدرت تبادل یونی کلسیم بستگی دارد به طوری که در نمونه S1 با برتری نسبت یون‌های سدیم به کلسیم، در ابتدای امر شاهد تمایل سیستم به تبلور ترکیبات سدیم‌دار (هالیت و سودالیت) بوده و با انحلال کامل نمونه اولیه، سیلیس آزاد باقیمانده در محیط جهت تشکیل ریورسایدیت از سوپرگروه (C-S-H) به کار می‌رود. با کاهش این نسبت در نمونه S2، علیرغم افزایش بیشتر غلظت یون سدیم و حفظ هالیت به عنوان محصول اصلی، ظهور هیبشیت و افزایش شدت پیک‌های ریورسایدیت نشانگر حضور پر قدرت یون کلسیم است.

در نمونه S3 با افزایش ۲ برابری یون کلسیم نسبت به نمونه S1، برتری در قدرت تبادل یونی همچنان با یون کلسیم است به طوری که اجازه سنتز ترکیبات سدیک را در ابتدای واکنش نمی‌دهد و پس از تبلور ریورسایدیت و هیبشیت در زمانی که سیستم با کمبود سیلیس روبروست، سودالیت به عنوان محصول جانبی سدیم‌دار تشکیل می‌شود. در نمونه S4 با ادامه روند افزایشی غلظت یون کلسیم، نخست ترکیبات اصلی کلسیم‌دار سنتز شده و سپس با غنی‌شدگی بیشتر محیط نسبت به یون سدیم، هیدروکسی کانکرنیت جایگزین سودالیت می‌شود.

بررسی فرآیندهای گرمایی و پیش‌بینی روند تبلور این ترکیبات سنتزی در محیط‌های طبیعی یکی دیگر از اهداف این پژوهش بود. نتایج به دست آمده نشان داد که با شرایط تشکیل این کانی‌ها در طبیعت همخوانی دارد. تشکیل نمونه‌های بارزی همچون آنالسیم ثانویه و لوسیت در سنگ‌های آتشفشانی (آندزیتی-بازالتی و تفریتی) شمال شرق مشکین شهر [۴۷]، توف‌های پلیستوسن دریاچه توکوپا در کالیفرنیا امریکا [۴۸]، ژئولیت‌های سدیک و کلسیک درون سنگ‌های آتشفشانی آندزیتی-بازالتی جنوب کهریزک [۶۱]، ژئولیت‌های سدیک و کلسیک حاصل دگرگونی تدفینی شیل و توف‌های سبز سازند کرج (ریوداسیتی و داسیتی) و شیشه‌های آتشفشانی منطقه حصاربن فیروزکوه [۶۲]، ژئولیت‌های کلسیک (شابازیت، ژبسموندین، فیلیپسیت و لوین) و همراهی نادر آنها با دو گروه توبرمورایت و ولاستونیت (از سوپرگروه C-S-H) در دگرسانی سنگ‌های شیبست با نفوذ ماگماهای آذرین قلیایی غنی از کلسیم (ملیلیتیت، فوئیدیت، نفلین سی‌نیت و کرناتیت) در کوله فابری مرکز ایتالیا [۶۳] تحت تاثیر سیالات گرمایی حاوی کاتیون‌های Na^+ و Ca^{+2} با دمای پائین (۶۵ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد) بیانگر تائید این ادعا است. در طبیعت علاوه بر ماهیت سیالات، عوامل محیطی دیگر از جمله ترکیب سنگ‌های مسیر عبور سیالات، عمق و فشار محیط در تشکیل و تنوع کانی‌های گرمایی دخالت دارد که بررسی همزمان تمامی آنها، پیچیده و غیرممکن است لذا با توجه به اهمیت دگرسانی، پیشنهاد می‌شود تا در پژوهش‌های آتی، شبیه‌سازی با به‌کارگیری عوامل [محلول قلیایی $Ca(OH)_2$ ، دما، زمان، فشار] به صورت تک یا چند متغیره انجام گیرد.

نتیجه‌گیری

هدف اصلی پژوهش، بررسی تشکیل ژئولیت‌های سدیک تا کلسیک و گروه توبرمورایت از تغییر فاز پیروفیلیت در شرایط گرمایی بود که روند افزایشی محلول NaOH، منجر به سنتز ژئولیت‌های سدیک آنالسیم و سودالیت شد. غلظت

مناسب برای تشکیل آنالسیم (نوع پرسیلیس) و سودالیت (نوع کم سیلیس) به ترتیب ۴ و ۸ مول بر لیتر است. سیستم تحت تأثیر هم‌زمان کاتیون‌های Ca^{+2} , Na^+ (به‌ویژه در غلظت ۰/۵ تا ۱ مولار $CaCl_2$) تمایلی به تشکیل زئولیت کلسیک نداشته و تشکیل هیدروگارت هبشیت و ریورسایدیت (از گروه توپرمورایت) که نسبت به اکثریت زئولیت‌های کلسیم‌دار حاوی آب کم‌تر و کلسیم بیشتری هستند را ترجیح می‌دهد.

با وجود عواملی مانند: ۱. وفور و ارزانی پیروفیلیت در ایران و جهان ۲. کمیاب بودن کانی‌های گروه توپرمورایت (به‌ویژه ریورسایدیت) در طبیعت ۳. افزایش پژوهش‌های چند دهه اخیر برای سنتز این گروه، می‌توان پژوهش حاضر را به‌عنوان یک روش جدید تولید صنعتی آنها در نظر گرفت از این رو پیشنهاد می‌شود تا در پژوهش‌های آتی تحت شرایط جدید تک متغیره از محلول قلیایی $Ca(OH)_2$ و یا در صورت تکرار شرایط مقایسه‌ای (تأثیر هم‌زمان کاتیون‌های Ca^{+2} , Na^+) از غلظت بیش‌تر یون کلسیم (بیش‌تر از ۱ مول بر لیتر) و مقادیر کم‌تر از ۱/۵ مولار یون سدیم استفاده شود.

منابع

- Zarzycki P., Gilbert B., "Long-Range Interactions Restrict Water Transport in Pyrophyllite Interlayers", *Scientific Reports* 6 (25278) (2016) 1-5.
- Weaver C. S. E., "Clays Muds and Shales, development in Sedimentology", Elsevier, 44 (1989) 818.
- Schoonheydt R. A., Johnston C. T., "The surface properties of clay minerals", *EMU Notes in Mineralogy*, 11(10) (2011) 337-373.
- Bentayeb A., Amouric M., Olives J., Dekayir A., Nadiri A., "XRD and HRTEM characterization of pyrophyllite from Morocco and its possible applications", *Applied Clay Science*, 22 (5) (2003) 211-221.
- نجف‌زاده علیرضا، خلیلی مبرهن شهرام، احمدیان جمشید، "زمین‌شناسی اقتصادی"، چاپ شانزدهم، تهران، انتشارات دانشگاه پیام نور (۱۳۹۰) ۴۰۹.
- اعتمادی بیژن، محمدزاده اکرم، "خواص فیزیکی شیمیایی، کانی‌شناسی و سرامیکی کانسار رسی زیتون آباد-فارس"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، جلد ۲۳، شماره (۴) (۱۳۹۴) ۷۳۷-۷۴۲.
- ترشیزیان حبیب‌الله، شریفیان عطار رضا، "ژئوشیمی، کانی‌شناسی و کاربرد صنعتی کائولن دربند در خراسان رضوی"، سومین همایش زمین‌شناسی کاربردی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اسلامشهر، (۱۳۸۶) ۶.
- عابدینی علی، "کانی‌شناسی و زمین‌شیمی ذخیره کائولن هیزه‌جان، شمال باختری ورزقان، استان آذربایجان شرقی، شمال باختر ایران"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، جلد ۲۴، شماره (۴) (۱۳۹۵) ۶۴۷-۶۶۰.
- فتاحی شیرین، کلاگری علی اصغر، عابدینی علی، طباطبایی حسن، منصوری اصفهانی مهین، ۱۳۹۶، "کانی‌شناسی، خواص تکنولوژیکی و کاربردهای صنعتی ذخایر کائولن در مناطق نیوشت و کبودکمر، شمال باختر ساوه، استان مرکزی"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، جلد ۲۵، شماره (۳) (۱۳۹۶) ۶۱۹-۶۲۸.
- فیضی سمیه، علیپور صمد، "کانی‌شناسی و ژئوشیمی کانی‌شناسی صنعتی پیرفیلیت سقز (استان کردستان) ایران"، پایان‌نامه ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشگاه ارومیه (۱۳۹۵) ۸۲.
- نادر مزرگی سمانه، ابراهیمی خسرو، همام مسعود، "تست‌های صنعتی کانسار کائولن دربند با نگرشی بر کاربرد صنعتی و ژئوشیمی"، شانزدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، انجمن زمین‌شناسی شیراز، دانشگاه شیراز، ایران (۱۳۹۱) ۸۲.

12. Colella C., "Natural zeolites", In: Cejka J., van Bekkum H., (Eds. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects), Studies in Surface Science and Catalysis, No. 157, 380 p, Elsevier. Amsterdam, (2005) 13-40.
۱۳. غلامحسینی مجید، هزارخانی اردشیر، قنادپور سعید، داودی محمدحسین، "معرفی و کاربرد زئولیت های طبیعی (معدن، کشاورزی و محیط زیست)"، چاپ اول، انتشارات تهران (جهاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر) (۱۳۹۴) ۲۷۲.
۱۴. نماینده علیرضا، مدبری سروش، رنجبران محسن، "بررسی کانی شناسی و زمین شیمی معدن بنتونیت چاه گلستان سرایان، خراسان جنوبی"، زمین شناسی کاربردی پیشرفته، دوره ۲، شماره ۳، (۱۳۹۱) ۶۹-۷۹.
15. Abdullahi T., Harun Z., Dzarfan Othman M. H., "A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process", *Advanced Powder Technology*, 28 (8) (2017) 1827-1840.
16. Belviso C., Giannossa L.C., Huertas F.J., Lettino A., Mangone A., Fiore S., "Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures", *Microporous and Mesoporous Materials*, 212 (2015) 35-47.
17. Marsh A., Heath A., Patureau P., Evernden M., Walker P., "A mild conditions synthesis route to produce hydrosodalite from kaolinite, compatible with extrusion processing", *Microporous and Mesoporous Materials*, 264 (2018) 125-132.
18. El Gaidoumi A., Chaouni Benabdallah A., El Bali B., Kherbeche A., "Synthesis and Characterization of Zeolite HS Using Natural Pyrophyllite as New Clay Source", *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(1) (2018) 191-197.
19. Idiawati R., Fuad A., Mufti N., Hartatiek, Bahtiar S., Subakti, Taufiq A., "Preparation of molecular sieve from natural pyrophyllite and characterization of its Al/Si ratio, crystal structure, and Porosity", *J. Phys.: Conf. Ser.*, 853 (1) (2017) 8.
20. Kim W., Chae W., Kwon S., Kim K., Lee H., Kim S., "Effect of Dry Grinding of Pyrophyllite on the Hydrothermal Synthesis of Zeolite Na-X and Na-A", *Materials Transactions*, 55 (9) (2014) 1488-1493.
21. Shiota K., Nakamura T., Takaoka M., Aminuddin S. F., Oshita K., Fujimori T., "Stabilization of lead in an alkali-activated municipal solid waste incineration fly ash-Pyrophyllite-based system", *Journal of Environmental Management*, 201 (2017) 327-334.
22. Shiota K., Nakamura T., Takaoka M., Nitta K., Oshita K., Fujimori T., Ina T., "Chemical kinetics of Cs species in an alkali-activated municipal solid waste incineration fly ash and pyrophyllite-based system using Cs K-edge in situ X-ray absorption fine structure analysis", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 131 (2017) 32-39.
23. Hsiao Y. H., Ho T. Y., Shen Y. H., Ray D., "Synthesis of analcime from sericite and pyrophyllite by microwave-assisted hydrothermal processes", *Applied Clay Science*, 143 (2017) 378-386.

24. Chen J., Ma H., Liu C., Yuan J., "Synthesis of Analcime Crystals and Simultaneous Potassium Extraction from Natrolite Syenite", *Advances in Materials Science and Engineering*, (3) (2017) 1-9.
25. Yuan J., Yang J., Ma H., Zhao C., "Hydrothermal synthesis of analcime and hydroxycancrinite from K-feldspar in Na₂SiO₃ solution: Characterization and reaction mechanism", 2016, *RSC Advances* 6(59).
26. Ma X., Yang J., Ma H., Liu C., and Zhang P., "Synthesis and characterization of analcime using quartz syenite powder by alkali-hydrothermal treatment", *Microporous and Mesoporous Materials*, 201 (2015) 134-140.
27. Ríos C. A., Williams C. D., Fullen M. A., "Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175°C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system: A comparative study", *Applied Clay Science*, 43 (2009) 228-237.
28. Galvánková L., Bartoníčková E., Opravil T., Tkacz J., Ptáček P., "The influence of starting materials' solubility on tobermorite structure formation under the hydrothermal conditions", In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online] 379 (2018) 1-7.
29. Komarneni S., Komarneni J. S., Newalkar B., Stout S., "Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite from zeolites", *Mater. Res. Bull.*, 3 (2002) 7:1025-1032.
30. Youssef H., Ibrahim D., Komarneni S., Mackenzie K. J. D., "Synthesis of 11Å Al-substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment", *Ceramics international*, Elsevier, 36 (1) (2010) 203-209.
31. Khodabandeh Sh. and Davis M. E., "Alteration of perlite to calcium zeolites", *Microporous Materials*, 9 (1997) 161-172.
32. Chen H.-F., Fang J.-N., Lo H.-J., Song S.-R., Chung S.-H., Chen Y.-L., Lin I.-C., Li L.-J., "Syntheses of zeolites of the gismondine group", *Western Pacific Earth Sciences*, 2 (3) (2002) 331-346.
33. Mamedova G., "Synthesis of Different Structural Types of Zeolites in the Halloysite-dolomite-obsidian System", *Chemistry Journal of Moldova*, 15 (1) (2020) 31-40.
34. Richardson I. G., "The calcium silicate hydrates", *Cement and Concrete Research*, 38 (2) (2008) 137-158.
35. Liao W., W. Li, Fang Z., Lu C., Xu Z., "Effect of Different Aluminum Substitution Rates on the Structure of Tobermorite", *Materials (Basel)*, 12 (22) (2019) 3765.

36. Maeda H., Abe K., Ishida E. H., "Hydrothermal synthesis of aluminium substituted tobermorite by using various crystal phases of alumina", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119 (2011) 375-377.
37. Wajima T., "Synthesis of Tobermorite from the Ash after Treatment of Asbestos-Containing Disaster Waste, and Its Removal Ability of Cs(I) from Aqueous Solution", Department of Urban Environment Systems, Graduate School of Engineering, Chiba University, *Engineering Journal*, 20 (4) (2016) 79-91.
38. Biagioni C., Merlino S., Bonaccorsi E., "The tobermorite supergroup: a new nomenclature", *Mineralogical Magazine*, 79 (2) (2015) 485-495.
39. Jackson M. D., Mulcahy S. R., Chen H., Li Y., Li Q., Cappelletti P., Wenk H. R., "Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete", *American Mineralogist*, 102 (7) (2017) 1435-1450.
40. Merlino S., Bonaccorsi E., Merlini M., Marchetti F., Garra W., "Tobermorite 11 Å and Its Synthetic Counterparts: Structural Relationships and Thermal Behaviour", In: Krivovichev S. V. (eds) *Minerals as Advanced Materials I*. Springer, Berlin, Heidelberg, (2008) 37-44.
41. Drochytka R., Černý V., "Influence of fluidized bed combustion fly ash admixture on hydrothermal synthesis of tobermorite in the mixture with quartz sand, high temperature fly ash and lime", *Construction and Building Materials*, 230 (117033) (2020) 1-11.
42. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., "Rock Forming Minerals 3B: Layered Silicates Excluding Micas and Clay Minerals", Geological Society, London, (2009) 314.
۴۳. امینی صدرالدین، شیدایی لیلا، "پترولوژی سنگ‌های آتشفشانی شمال غرب مشکین شهر"، *مجله علوم دانشگاه تهران*، دوره ۳۴، شماره (۱) (۱۳۸۷) ۱-۱۲.
44. Deer W.A., Howie R.A., Wise W.S., Zussman J., "Rock-Forming Minerals, Vol. 4B: Framework Silicates-Silica Minerals, Feldspathoids and Zeolites", (2nd Ed.), Geological Society of London, (2006) 982.
45. Yokomori Y., and Ikada, S., "The crystal structure of analcime. Microporous Mesoporous Materials", 21 (1998) 365-370.
46. Tutti F., Kamyab S. M., Barghi M.A., Badiei A., "Extraction of edingtonite from a natural zeolite under hydrothermal conditions", *Materials Science-Poland*, 31(1) (2013) 52-58.
۴۷. فدائیان محمد، جهانگیری احمد، مؤید محسن، "شیمی کانی و شکل‌گیری بلورهای آنالسیم در سنگ‌های آذرین شمال شرق مشکین شهر، شمال غرب ایران"، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، دوره ۲۴، شماره (۲)، (۱۳۹۵) ۳۸۵-۳۹۸.
48. Sheppard R. A., Gude A. J., "Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene Lake Toca, Inyo Country, California", *USGS. Prof. Pap.*, 597 (1968) 38.
49. Taylor H. F. W., "Crestmoreite and riversideite", *Mineral. Mag*, 30 (1953) 155-165.

50. Lacivita V., Mahmoud A., Erba A., D'Arco P., Mustapha S., "Hydrogrossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-X}(\text{H}_4\text{O}_4)_x$: An ab initio investigation of its structural and energetic properties", *American Mineralogist*, 100 (11-12) (2015) 2637-2649.
51. Pertlik F., "Bibliography of hibsichte, a hydrogarnet of grossular type Geolines", 15 (2003)113-119.
52. Passaglia E., Rinaldi R., "Katoite, a new member of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Al}_{254}(\text{OH})_{12}$ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals", *Bull. Minéral.*, 107 (1984) 605-618.
53. Rinaldi R., Passaglia E., "Hibsichte topotype: crystal chemical characterization", *Eur. J. Mineral.*, 1 (1989) 639-644.
54. Kobayashi S., Shoji T., "Infrared analysis of the grossular-hydrogrossular series with a small amount of andradite molecule", *Mineralogical Journal*, 12 (3) (1984) 122-136.
55. Bonaccorsi E., Merlino S., Pasero M., "Trikalsilite: Its structural relationships with nepheline and tetrakalsilite", *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, 12 (1988) 559-567.
56. Hassan I., "Feldspathoids and their relationships to zeolites", *Kuwait J. Science. Engineering*, 24 (1) (1997) 163-183.
57. Sack R. O., Ghiorso M. S., "Thermodynamics of feldspathoid solutions", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, (1998), 130 (3):256-274. Richardson I.G., "The calcium silicate hydrates", *Cement and Concrete Research*, 38 (2) (2008) 137-158.
58. Gatta G. D., Lotti P., "cancrinite-group minerals. Crystal-chemical description and properties under non-ambient conditions: A review", *American Mineralogist*, 101 (2) (2016) 253-265.
59. Bentabol M., Ruiz Cruz M. D., Huertas F. J., Linares J., "Hydrothermal trans-formation of Kaolonite to Illite at 200°C", *Clay Minerals*, 38 (2003) 161-172.
60. Mariner, R. H., Surdam R. C., "Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes", *Science*, 170 (1970) 977-980.
۶۱. یزدانی سیما، طوطی فرامرز، بازرگانی گیلانی کمال الدین، "ویژگی‌های کانی‌شناختی آنالسیم‌های گرمابی در سنگ‌های آتشفشانی جنوب کهریزک"، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، دوره ۱۹، شماره (۱) (۱۳۹۰) ۱۱۳-۱۲۰.
۶۲. بهرامی شیوا، طوطی فرامرز، برقی محمدعلی، پورمقدم مجید، "سنگ‌شناسی، زمین‌شیمی و دگرگونی تدفینی توف‌های سبز سازند کرج در منطقه حصارین (جنوب باختری فیروزکوه)"، *مجله پتروولوژی*، دوره ۸، شماره (۲۹) (۱۳۹۶) ۱۷۱-۱۸۸.
63. Stoppa F., Scordari F., Mesto E., Sharygin V. V., Bortolozzi G., "Calcium-aluminum-silicate-hydrate "cement" phases and rare Ca-zeolite association at Colle Fabbri, Central Italy", *Cent. Eur. J. Geosci.*, 2 (2) (2010) 175-187.