**مطالعه زئولیت­های بادامکی منطقه بادامچه، شمال شرق قم**

فاطمه نریمانی 1\*، مرتضی شریفی2 و محمد خرامش 3

1و2. گروه زمین شناسی دانشگاه اصفهان، 3. واحد تحقیق و توسعه شرکت مهندسی آرتاسازه

\* f.narimani@sci.ui.ac.ir

**چکیده:**

منطقه بادامچه در شمال شرق شهر قم در میان آهک­های فسیل­دار با سن ائوسن بالایی قرار گرفته است. سنگ­های آتشفشانی این ناحیه از اسیدی تا بازی بوده و با سنگ­های پیروکلاستیک همراهی می­شوند. حفره­های موجود در   
سنگ­های آندزیتی از کانی­های ثانویه همانند کلسیت، سیلیس و زئولیت پر شده­اند. زئولیت­ها مواد خوراکی، آنتی باکتریال، زیست سازگار و غیر سمی با خاصیت جذب بالایی هستند که زمینه استفاده از آنها بسته به نوع و ماهیت ساختاری­شان در صنعت، محیط زیست و علوم پزشکی در حال گسترش است. در بررسی حاضر تلاش شده است تا ضمن تعیین نوع کانی زئولیتی بادامک­ها ویژگی­های کانی­شناختی آنها نیز مورد مطالعه قرار بگیرند. بررسی­های انجام گرفته بر روی زئولیت­های منطقه بادامچه نشان دادند که زئولیت­های موجود در بادامک­های منطقه از نوع آنالسیم هستند که طی دگرسانی هیدروترمال در حفرات موجود در سنگ میزبان تشکیل شده­اند.

**کلمات کلیدی:** منطقه بادامچه، آنالسیم، زئولیت بادامکی، دگرسانی هیدروترمال، ائوسن بالایی

**Study of amygdaloidal Zeolites in Badamcheh Area, NE of Qom**

Fatemeh Narimani 1\*,Mortaza Sharifi 2 and Mohammad Kharamesh 3

1, 2. Geology Department, University of Isfahan 3. R&D Division, Arta-Sazeh Engineering Company

\* f.narimani@sci.ui.ac.ir

**Abstract:**

Badamcheh Area is in NE of Qom city and located in Upper Eocene fossiliferous limestones. These volcanic rocks are acidic to basic and associated with pyroclastic rocks. Amygdales in andesitic rocks have been occupied by secondry minerals such as calcite, silise and zeolite. Zeolites are edible, antibacterial, biocompatible and non-toxic material with high absorption property, whose applications in different fields are expanding. In this study we try to identify and characterize amygdaloidal zeolites. The results present that analcime is the amygdale zeolitic mineral and have been originated through hydrothermal alteration.

**Keywords**: Badamcheh Area, analcime, amygdaloidal zeolite, hydrothermal alteration, Upper Eocene

**مقدمه:**

ناحیه بادامچه بخشی از زون ارومیه دختر است که در 40 کیلومتری شمال شرق شهر قم واقع شده است (شکل 1). این ناحیه با روند شمال غربی- جنوب شرقی و با سن ائوسن بالایی در میان آهک­های فسیل­دار قرار گرفته است. سنگ­های آتشفشانی این ناحیه از اسیدی تا بازی بوده که با سنگ­های پیروکلاستیک همراهی می­شوند. سنگ­های زئولیت­دار بادامچه دارای بافت پورفیری با زمینه­ای میکرولیتی هستند. فنوکریست­ها اغلب از پلاژیوکلاز و به مقدار کمتری از سایر کانی­های مافیک تشکیل شده­اند. پلاژیوکلازها هوازده شده و توسط کانی­های ثانویه جانشین شده­اند. حفره­های موجود در این سنگ­ها از کلسیت، سیلیس و زئولیت پر شده­اند و ظاهری بادامکی به سنگ داده­اند. رگه­ها و شکاف­های موجود در این سنگ­ها نیز توسط کانی­های ثانویه همانند کلسیت و سیلیس و نیز زئولیت­های رشته­ای اشغال شده­اند.

Badamcheh.tif

شکل 1. نقشه زمین شناسی منطقه بادامچه برگرفته شده از نقشه 1:250000 قم با اندکی تعییرات.

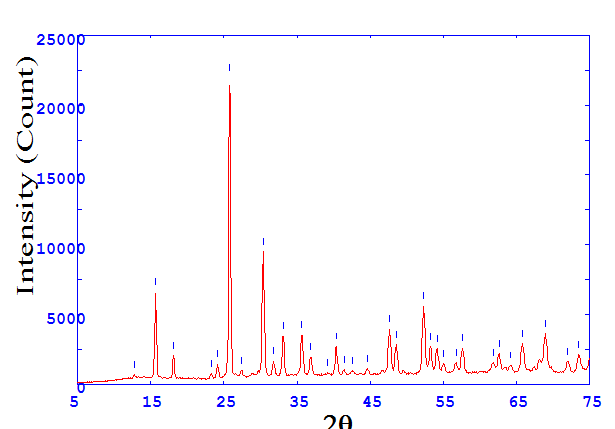
زئوليت‌ها آلومينوسيليکات‌هاي کريستالين و هيدراته فلزات قليايي و قليايي خاكي با شبكه سه بعدي هستند كه داراي توانايي تبادل و جذب كاتيوني مي‌باشند. زئوليت‌ها به طور كلي به دو دسته طبيعي و سنتزي تقسيم مي‌شوند. تاكنون بيش از 60 نوع زئوليت طبيعي شناخته شده است. از زئولیت­ها به عنوان خوراک دام، غربال­های مولکولی،  
سامانه­های دارورسانی و بهبود زخم، داربست­های استفاده شده در مهندسی بافت و... استفاده می­شود. حتی در صنعت بطور مثال از زئولیت­های نوع آنالسیم بعنوان پیش­ماده سرامیک­های دندان­سازی و پوشش دهی ایمپلنت استفاده ­­  
می­کنند. بعلت ساده ‌بودن سنتز زئوليت‌ها و ارزان تمام شدن تهيه آنها در عرصه تكنولوژي انواع جديدي از زئوليت‌ها براي كارهاي خاص، كشف و تاكنون حدود 100 ساختمان مولكولي متفاوت براي آنها ساخته شده است. زئوليت‌هاي طبيعي به مقدار زياد در سراسر جهان وجود دارند. در كشور ما نيز در سنگ‌هاي آتشفشاني ائوسن بخصوص سنگ‌هاي آذرآواري به فراواني يافت مي‌شوند. بنا به گزارش سازمان زمين‌شناسي كشور توف‌هاي ائوسن و شكاف سنگ‌هاي آتشفشاني دوران سوم محيط‌هاي مناسبي براي زئوليت‌زايي در ايران شناخته شده‌اند. منطقه بادامچه یکی از این نواحی است. اما تا کنون گزارش رسمی و دقیقی مبنی بر تعیین نوع زئولیت یا زئولیت­های منطقه منتشر نشده است و تنها به ذکر «آمیگدال­های پرشده با زئولیت ؟» بسنده شده است. در بررسی حاضر ضمن تعیین نوع کانی زئولیتی بادامک­ها، تلاش شده است تا بر مبنای مشاهدات صحرایی و مطالعه­های ژئوشیمیایی، ميكروسكوپ الكتروني و پراش پرتوی ایکس به مطالعه بلورشناسي و نحوه تشکيل زئوليت موجود در بادامک­های سنگ­هاي منطقه بادامچه پرداخته شود.

**روش انجام مطالعه:**

براي انجام اين مطالعه بالغ بر 25 نمونه زئوليتي موجود در رگه‌ها و حفرات سنگ‌هاي آتشفشاني، برداشت شد. شناسايي نمونه­هاي جمع­آوري شده توسط دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) ساخت شرکت زيمنس با تيوپ مس و فيلتر نيکل مجهز به ديافراگم تغييرپذير و در شرايط 40 کيلو ولت و 30 ميلي آمپر صورت پذيرفته است. آناليز داده­هاي XRD توسط نرم­افزار powderX و diffracatانجام پذيرفته است. تصاوير ميکروسکوپ الکتروني نمونه­ها توسط ميکروسکوپ الکتروني پويشي (SEM) مدل Ziess و در شرايط 15 کيلو ولت، تهيه شده است.

**نتایج:**

بررسی الگوهای XRD نمونه­های جمع­آوری شده از بادامک­ها بیشترین شباهت را با داده­های ارائه شده در کارت JCPDS به شماره 19-1180 از خود به نمایش می­گذارند. این کارت مربوط به کانی زئولیتی آنالسیم است (شکل 2). در مرحله بعد برخی از ویژگی­های پیک­های آنالسیم از قبیل شدت پیک (Height)، مساحت زیر پیک (Area**)** و حداکثر پهنا در نصف حداکثر ارتفاع پیک (FWHM**)** محاسبه گردید (جدول1 ). ابعاد سلول واحد آنالسیم به روش محاسباتی کمترین مربعات (Least Square) برآورد گردید. ابعاد سلول واحد به دست آمده تطابق خوبی را با داده­های ارائه شده در سایر منابع نشان می­دهند (جدول 2). تصاویر SEMتهیه شده از نمونه­ها، سطوح و لامینه­هایی را به نمایش   
می­گذارند که نشان­دهنده سطوح و لامینه­های رشد بلوری هستند (شکل 3). این تصاویر به همراه نمونه­های درشت به دست آمده از مطالعات صحرایی، فرم کوبیک را برای آنالسیم پیشنهاد می­کنند اما داده­های سلول واحد، تقارن اورترومبیک شبه کوبیک را ارائه می­دهند.



شکل 2. الگوی XRD نمونه­های جمع­آوری شده از بادامک­های منطقه بادامچه. پیک­های شارپ مربوط به کانی آنالسیم می­باشند.

جدول 1. ویژگی­های محاسبه شده برای پیک­های آنالسیم با استفاده از داده­های XRD

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **2Theta** | **d (A)** | **Height** | **Area** | **FWHM** |
| 12.795 | 6.91329 | 715 | 5400 | 0.9 |
| 15.683 | 5.64612 | 6637.2 | 58518 | 0.81 |
| 18.147 | 4.8846 | 2062.4 | 20600 | 0.9 |
| 23.299 | 3.81485 | 752.3 | 4170 | 0.54 |
| 24.129 | 3.68543 | 1449.8 | 11328 | 0.72 |
| 25.824 | 3.44721 | 21987.2 | 192464.9 | 0.81 |
| 27.457 | 3.24581 | 987.5 | 8703 | 0.81 |
| 30.395 | 2.93841 | 9528.1 | 94900 | 0.9 |
| 31.781 | 2.81334 | 1670.8 | 13136 | 0.72 |
| 33.122 | 2.70244 | 3522.7 | 30743.9 | 0.81 |
| 35.649 | 2.51649 | 3569.1 | 31589.9 | 0.81 |
| 36.906 | 2.43361 | 1972.1 | 17406 | 0.81 |
| 39.214 | 2.29551 | 830.2 | 6128 | 0.72 |
| 40.354 | 2.23328 | 2736.1 | 24543 | 0.81 |
| 41.439 | 2.17728 | 1065.9 | 5508 | 0.54 |
| 42.511 | 2.12482 | 971.3 | 8721 | 0.81 |
| 44.684 | 2.02639 | 1130.5 | 9369 | 0.81 |
| 47.623 | 1.90794 | 3982.1 | 30592.1 | 0.72 |
| 48.58 | 1.87259 | 2875.4 | 21783.9 | 0.72 |
| 52.315 | 1.74735 | 5632 | 50292.1 | 0.81 |
| 53.254 | 1.71873 | 2683.6 | 13394.9 | 0.45 |
| 54.129 | 1.69299 | 2587.5 | 18088 | 0.63 |
| 55.025 | 1.66752 | 1457.9 | 8478 | 0.54 |
| 56.721 | 1.62162 | 1561 | 7926 | 0.54 |
| 57.617 | 1.59853 | 2610.2 | 23219.9 | 0.81 |
| 61.807 | 1.49981 | 1585.3 | 8358 | 0.54 |
| 62.592 | 1.48289 | 2214.4 | 17703.9 | 0.72 |
| 64.188 | 1.44981 | 1375.2 | 11817 | 0.81 |
| 65.809 | 1.41797 | 2921.6 | 26045.9 | 0.81 |
| 68.923 | 1.36131 | 3635.4 | 31176.5 | 0.81 |
| 71.975 | 1.31091 | 1657.2 | 14399.8 | 0.81 |
| 73.499 | 1.28745 | 2146.2 | 19305.1 | 0.81 |

جدول 2. مقایسه ابعاد سلول واحد آنالسیم منطقه بادامچه با داده­های ارائه شده در سایر منابع.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **c(Ǻ)** | **b(Ǻ )** | **a(Ǻ )** |  |
| (8) 761/13 | (6) 731/13 | (5) 733/13 | مطالعه حاضر |
| (7) 792/13 | (4) 736/13 | (9) 754/13 | نریمانی و خرامش (2014) |
| (52) 516/13 | (33) 641/13 | (9) 731/13 | نریمانی (1388) |
| (1) 712/13 | (4) 729/13 | (1) 733/13 | مازي و گالي (1978) |

00000

شکل 3. تصویر SEM آنالسیم بادامچه. سطوح منظم و لایه­وار بر روی سطوح بلورهای منفرد آنالسیم در طی مراحل رشد هیدروترمال به وجود آمده­اند.

آنالسیم منطقه بادامچه غالباً بلورهاي ريز توده‌اي را در بادامك‌هاي سنگ‌هاي آتشفشاني منطقه مورد مطالعه تشكيل مي‌دهند ولی در بعضی نقاط به صورت درشت­بلورهاي منفرد شكل‌دار با وجوه ذوزنقه‌، به­رنگ شيري تا روشن هم دیده می­شوند كه اندازه آنها گاهی به 2 سانتي‌متر نيز مي‌رسد (شکل 4). آنالسیم­ها، درون حفرات سنگ­های آتشفشانی که دچار آلتراسیون شده­اند تشکیل یافته­اند. علاوه بر آنالسیم­های موجود در حفرات، زئولیت­های رشته­ای مانند ناترولیت و تتراناترولیت نیز در رگه­ها و شکاف­های موجود در سنگ میزبان تشکیل شده­اند.

ترکیب شیمیایی آنالسیم­های بادامچه که با استفاده از روش XRF به دست آمده است نشان می­دهد که محتوای سدیم آنالسیم به نسبت بالا بوده و نسبت Si/Al آن نزدیک به 2 می­باشد. محتوای سدیم و نیز نسبت Si/Al نزدیک به 2 آنالسیم­های بادامچه مطابقت خوبی را با داده­های به دست آمده از آنالسیم­های تشکیل شده بر اثر فرآیندهای هیدروترمال، نشان می­دهند (جدول 3).

C:\Users\Kharamesh\Desktop\Untitled-1.tif

شکل 4. آنالسیم­های منطقه بادامچه. سمت راست: بلورهای درشت و منفرد شكل‌دار با وجوه ذوزنقه‌ آنالسیم.   
سمت چپ: آنالسیم­های موجود در بادامک­های سنگ میزبان.

جدول 3. ترکیب شیمیایی آنالسم­های بادامچه که با داده­های موجود در سایر منابع علمی مقایسه شده­اند.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **SiO2** | **Al2O3** | **CaO** | **Na2O** | **Si/Al** | **توضیحات** |
| S1 | 54.26 | 23.22 | 0.09 | 13.51 | 1.99 | آنالسیم بادامچه |
| S2 | 55.57 | 23.12 | 0.11 | 13.48 | 2.05 |
| S3 | 55.07 | 23.08 | 0.10 | 13.39 | 2.04 |
| S4 | 55.41 | 22.75 | 0.12 | 13.42 | 2.09 |
| S5 | 55.46 | 22.83 | 0.09 | 13.29 | 2.08 |
| S6 | 55.34 | 23.28 | 0.08 | 13.51 | 2.03 |
| S7 | 56.45 | 23.14 | 0.11 | 13.55 | 2.09 |
| S8 | 55.33 | 23.11 | 0.12 | 13.44 | 2.04 |
| S9 | 56.50 | 22.89 | 0.11 | 13.38 | 2.12 |
| S10 | 55.52 | 23.07 | 0.11 | 13.64 | 2.06 |
| لاین و همکاران (1995) | 55.53 | 22.52 | 0.03 | 13.42 | 2.07 | (آنالسیم طبیعی با منشأ هیدروترمال) |
| خرامش (1387) | 55.56 | 23.76 | 0.06 | 13.54 | 2.04 | آنالسیم سنتز شده در شرایط هیدروترمال |

**بحث:**

آنالسيم با فرمول ساختاري Na(Si2Al)O6·H2O از زئوليت­هاي طبيعي است که مي­تواند مستقيماً از ماگما تبلور يافته، و يا در محيط­هاي درياچه­اي شور و قليايي، محيط­هاي هيدروترمال و يا در دگرگوني­هاي ضعيف تشکيل گردد. آنالسيم را حدواسطي بين زئوليت­ها و فلدسپاتوئيدها به حساب مي­آورند. همچنين تشکيل آنالسيم به دليل وجود در زون­هاي دگرگوني درجه پايين و امکان استفاده از آن براي شناسايي اين زون­ها و مطالعه تغييرات ايجاد شده در سنگ­هاي حاوي زئوليت و نیز ارائه تاريخچه تغييرات براي آنها, مورد توجه پژوهشگران مي­باشد (کومبز و همکاران1959).

شيمي آنالسيم بسيار ساده است. آنالسيم هيدروترمال معمولي، ترکيب شيميايي نزديک به ترکيب استوکيومتري ذکر شده براي آنالسيم را از خود نشان مي­دهد. همچنين در آنالسيم­هاي رسوبي، سديم تنها کاتيون فرا ساختاري آنالسيم مي­باشد. در آنالسيم Si/Al مي­تواند بين 95/1 تا 81/2 و حتي 3 در تغيير باشد ( بارر 1982).

مازي و گالي (1978) در پژوهش خود نشان دادند که با تغيير دما، سيستم تبلور بلورهاي آنالسيم تغيير پيدا مي­کند. در دماهاي پايين (کمتر از 160 درجه سانتي­گراد) بلورهای آنالسیم با سيستم تبلور اورترومبيک، در دماهاي متوسط (230 تا 270 درجه سانتي­گراد) با سيستم تبلور تتراگونال و در دماهاي بالا (300 تا 450 درجه سانتي­گراد) با سيستم تبلور کوبيک ديده مي­شوند. در دماهاي بالاتر از 500 درجه سانتي­گراد نوع زئوليت تغيير مي­يابد. اين تغييرات را مي­توان با توجه به چارچوب آنالسيم و نحوه پُرشدن کاتيون­ها در اين چارچوب، توجيه نمود.

آنالسيم‌هاي مورد مطالعه، نسبت Si/Al نزديك به 2 را از خود به نمایش می­گذارند. مطالعات کانی­شناسی نشان داده­اند که نسبت Si/Al در آنالسیم­های با منشأ رسوبي و دگرگوني از 2/2 بالاتر بوده و تنها آنالسیم­های تشکیل شده بر اثر فرآیندهای گرمابي نسبت Si/Al نزدیک به 2 را از خود بروز می­دهند. علاوه بر این، مشاهده سطوح منظم و لایه­وار بر روی سطوح بلورهای منفرد آنالسیم که بر اثر رشد و بزرگتر شدن ابعاد بلوری در مراحل و فازهای مختلف رشد حاصل شده­اند در کنار دگرسانی مشاهده شده در سنگ­های منطقه، همگی بر تشکیل آنالسیم­های منطقه بادامچه بر اثر فرآیندهای گرمابي دلالت دارند.

از سوی دیگر عدم وجود شواهدی مبتنی بر رخداد دگرگوني مجاورتي یا تدفيني بر روی سنگها و تشكيل زئوليت­های رشته­ای ناترولیت و تتراناترولیت در رگه­ها و شکستگی­های سنگ­هاي منطقه، همچنين دگرساني شديد بلورهاي پلاژيوکلاز و جانشین شدن آنها با زئولیت، همگي بر منشأ و خاستگاه گرمابي اين زئوليت­ها تأکید دارند.

**نتیجه گیری**

بررسی­های انجام گرفته بر روی زئولیت­های منطقه بادامچه نشان دادند که زئولیت­های موجود در بادامک­های منطقه از نوع آنالسیم بوده و طی دگرسانی هیدروترمال در حفرات موجود در سنگ میزبان تشکیل شده­اند. پاراژنز بودن با   
زئولیت­های رشته­ای، نبود کانی­ها و شواهد سایر دگرگونی­ها، محتوای Si/Al نزدیک به 2 در آنالسیم­ها و وجود سطوح و لایه­های رشد در سطح بلورهای آنالسیم از شواهد این ادعا هستند. با توجه به رابطه بین دمای تشکیل و سیستم تبلور آنالسیم، می­توان تشکیل آنالسیم­های منطقه مورد مطالعه را به دماهاي پايين (کمتر از 160 درجه سانتي­گراد) نسبت داد؛ اما برای اطمینان بیشتر و تعیین دما و ترکیب شیمیایی دقیق سیالات دگرسان­کننده سنگ میزبان، انجام مطالعات ادخال­­های سیال کانی­های ثانویه موجود در سنگ­ میزبان و نیز کانی­های تشکیل­شده در بادامک­ها پیشنهاد می­شود.

**منابع:**

خرامش، محمد (1387) مطالعه تجربي برخي زئوليت­هاي طبيعي در شرايط هيدروترمال، پایان­نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.

نریمانی، فاطمه (1388) مطالعه تجربی دگرسانی هیدروترمال خاکسترهای آتشفشانی در شرایط قلیایی، پایان­نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.

Barrer R. M., (1982) *Hydrothermal chemistry of zeolite*, Academic press, London, 360p

Coombs D. S., Ellis A. D., Fyfe W. S., and Taylor A. M. (1959) *The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis,* Geochim. Cosmochim. Acta, **17**, 33-107

Knowles C. R., Rinaldi F. F., Smith J. V., (1965) *Refinment of the Crystal Structure of analcime*, Indian Miner, **6**, 127-140

Line M. B. C., Putins A., Putins C., Giampaolo C., (1995) *the dehydration kinetics and microtexture of analcime from two parageneses,* American Mineralogist, **80,** 268-279.

Mazzi F., Galli E., (1978) *Is each analcime difirente?*, Am Miner, **63**, 448-460

Narimani F., Kharamesh M., (2014) *Synthesis of Nano-porous Molecular Sieve from some natural materials*, International Journal of Nano Dimension, **5** (1), 69-75