

توصيف الخامات السورية الحاوية على الزيوليت من منطقة تل أم أذن

الدكتور حسام الدين قواص*

الدكتور إبراهيم راهب**

(قبل للنشر في 2005/6/19)

□ الملخص □

درست عينات مختلفة من الخامات السورية الحاملة للزيوليت في منطقة تل أم أذن. أخذت العينات من مواقع مختلفة و على أعماق مختلفة.

تمت دراسة هذه العينات باستخدام طرائق مختلفة بغية التعرف على مواصفاتها الفيزيوكيميائية. استخدمت تقانة الأشعة السينية X-R-D للتعرف على التركيب الفلزي للعينات . وأجري التحليل الكيميائي لمعرفة التركيب الكيميائي باستخدام طرائق مختلفة (التحليل الحجمي، تقانة X-R-F، طيف اللهب)، كما استخدمت طريقة التحليل الحراري التفاضلي DTA لمعرفة التغيرات الطورية في العينات، وتم حساب المساحة السطحية النوعية بطريقة امتزاز الأزوت عند درجة الحرارة 77K.

تبين من خلال النتائج أن العينات تحتوي على مجموعة من الفلزات الزيوليتية، وتبلغ نسبتها حوالي % (30-35)، وأن المساحة السطحية النوعية تقع في المجال $(60-120)m^2/g$.

* مدرس في قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين-اللاذقية - سوريا.
** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

Characterization of the Syrian Ores Containing Zeolite in Om' Ezen Area

Dr. Husam Al-dien Kawass*
Dr. Ibrahim Raheb**

(Accepted 19/6/2005)

□ ABSTRACT □

We had studied different Syrian ores containing zeolite in Om' Ezen area. The samples were studied by different methods, which aimed to know the physico-chemical properties. The methods that are used are X.R.D, chemical analysis, X. R. F, flame spectroscopy, DTA, and adsorption method.

The results of this study show that the samples contain a mixed of zeolite structures which reach to (30-35)%, and the specific area arranged from 60 to 120 m²/g.

*Lecturer – Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Tishreen University –Lattakia-Syria.

**Associate Professor-Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Tishreen University–Lattakia-Syria.

مقدمة:

لاقت الزيوليتات الطبيعية منذ اكتشافها أهمية كبيرة من الناحيتين النظرية والتطبيقية. تتألف الزيوليتات من الألومينوسيليكات المتبلورة، وهي ذات بنية أكسيديه حيث ترتبط الأكاسيد مع بعضها البعض على شكل رباعيات وجوه من SiO_4 و AlO_4 لتشكيل بنية فراغية تمتاز باحتوائها على قنوات وفجوات تلعب الدور الأساسي في الكثير من العمليات الفيزيو_كيميائية [1]. تمتاز الزيوليتات الطبيعية باحتوائها على شحنة سالبة ناتجة عن $(AlO_4)^-$ ، وتعديل هذه الشحنة بواسطة شوارد العناصر القلوية والقلوية الترابية، مما يعطي هذه المواد أهمية لاستخدامها كمبادلات شاردية، كما وتستخدم في عمليات الفصل الجزيئي نتيجة احتوائها على مسامات ذات أنصاف أقطار من مرتبة الأبعاد الجزيئية. تستخدم الزيوليتات في عمليات الحفز الكيميائي المختلفة، كما تستخدم في الزراعة كمحسنات للتربة، وفي مجال حماية البيئة.

أجريت دراسات سابقة لتوصيف الخامات السورية الحاملة للزيوليت على عينات مأخوذة من موقع تل السيس، والتي بينت احتواء تلك العينات على نسب مختلفة من الفلزات الزيوليتية [2].

أهمية البحث وأهدافه:

تتوفر الخامات الطبيعية الحاملة للزيوليت في القطر العربي السوري بكميات كثيرة، التي يمكن الحصول عليها بتكاليف رخيصة. تؤدي معرفة خواص هذه المواد وتوصيفها في المناطق المختلفة من القطر إلى إمكانية استثمارها في مجالات مختلفة، وبالتالي تتمتع بأهمية اقتصادية كبيرة. تأتي أهمية هذا البحث من حيث أنه يتناول مادة خام متوفرة محلياً، ويهدف هذا البحث إلى التعرف على خواص الخامات الزيوليتية السورية في منطقة تل أم أذن، وبالتالي إمكانية استثمارها.

طريقة العمل:

أجريت الدراسة على ثلاث عينات من منطقة تل أم أذن الواقعة جنوب شرق دمشق، وتحمل الأرقام N-79، N-83، N-86، حصلنا على هذه العينات عن طريق المؤسسة العامة للجيولوجيا، وهي مأخوذة من آبار استكشافية مختلفة، وأعماق مختلفة وفق الخريطة الموضوعية من قبل المؤسسة العامة للجيولوجيا (انظر الخريطة المرفقة مع الجدول). حضرت العينات للدراسة وذلك بتكسير الكتل الصخرية ومن ثم طحنها للحصول على بودرة ناعمة متجانسة قدر الإمكان.

أجري التحليل الكيميائي للعينات بطريقة المعايرة الحجمية، وذلك بحل كمية محددة وقدرها 1g من العينة في 10ml من حمض كلور الماء مع التسخين حتى الغليان لمدة عشر دقائق، حيث تنحل كافة المركبات الموجودة عدا SiO_2 ، ثم ترشيح الناتج على ورقة ترشيح عديمة الرماد ومن ثم غسل الراسب بالماء المقطر مرات عدة، ومن ثم عملية ترميد الراسب الناتج عند الدرجة $1000^\circ C$ لمدة ثلاث ساعات وذلك لتحديد نسبة SiO_2 في العينة. أخذت الرشاحة الناتجة ومددت بالماء المقطر في بالون معايرة حجمه 100ml والتي استخدمت لاحقاً لإجراء التحاليل الكيميائية الأخرى. تم

تحديد نسبة $R_2O_3(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ في الرشاحة بطريقة الترسيب، وذلك بأخذ حجم محدد من الرشاحة وترسيب R_2O_3 بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم 1N. 0 بوجود مشعر أحمر الميثيل حتى انقلاب اللون إلى الأصفر. رُشح الراسب الناتج على ورقة ترشيح عديمة الرماد، ثم تم تكليس الراسب كما في حالة تحديد SiO_2 .

حددت نسبة Fe_2O_3 بأخذ حجم مماثل للخطوة السابقة وبعد ترسيب R_2O_3 وغسل هذا الراسب بالماء المقطر، ثم حل الأكاسيد الناتجة بمحلول HCl المركز مع التسخين، ومن ثم تمت معايرة الحديد في هذا المحلول باستخدام محلول EDTA بوجود مشعر حمض الساليسيليك، ومن خلال الفرق تم تحديد نسبة Al_2O_3 . حُددت نسبة، $CaO MgO$ من خلال معايرة الرشاحة الناتجة عن ترسيب R_2O_3 وذلك بمعايرتها بمحلول EDTA بوجود مشعر أيروكروم الأسود. بالنسبة لتحديد نسبة Na_2O, K_2O استخدمنا طريقة مطيافية اللهب.

لتدقيق النتائج التي حصلنا عليها من خلال التحليل الكيميائي تم تحديد الأكاسيد المكونة للعينات المدروسة باستخدام تقانة X. R. F على جهاز من نوع MXF 2300 صنع شركة شيمادزو اليابانية، وكان التطابق بين نتائج التحليل جيداً، ويبين الجدول (1) نتائج التحليل الكيميائي بالطريقة الأولى، وكما يبين الجدول (2) نتائج تحديد نسبة العناصر باستخدام تقانة X. R. F.

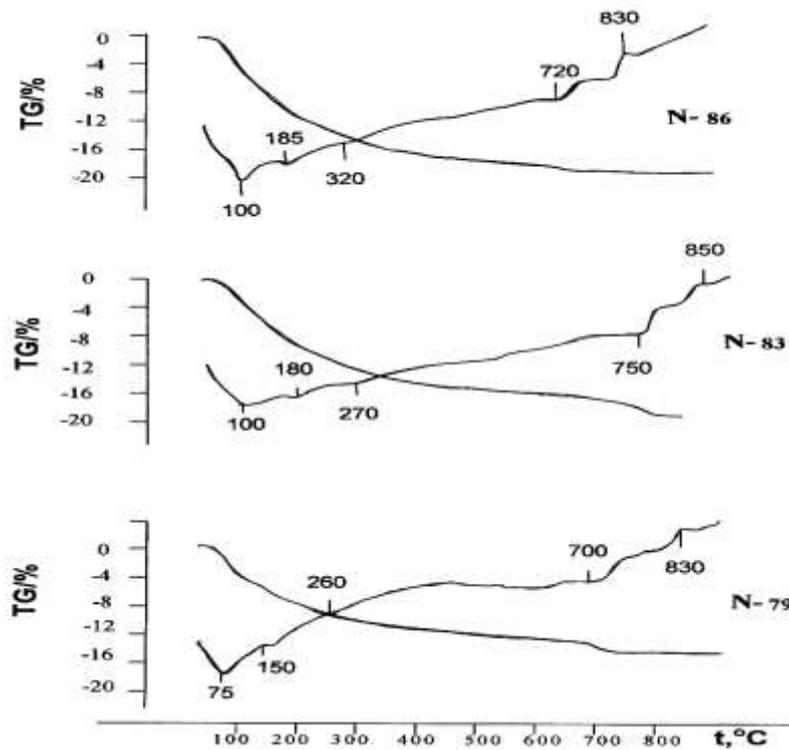
الجدول (1) : نتائج التحليل الكيميائي للعينات المدروسة

العينة	الرطوبة الطبيعية	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Mg O	Na ₂ O	CaCO ₃	المجموع
N-79	12. 0	40. 2	16. 5	27. 3	0. 9	1. 7	3. 7	9. 6	99. 9
N-83	11. 7	41. 0	15. 6	28. 5	1. 0	2. 0	3. 2	8. 5	99. 8
N-86	11. 3	40. 0	15. 2	29. 5	1. 2	2. 5	4. 0	7. 5	99. 9

الجدول (2): نتائج تحليل العناصر باستخدام تقنية X. R. F

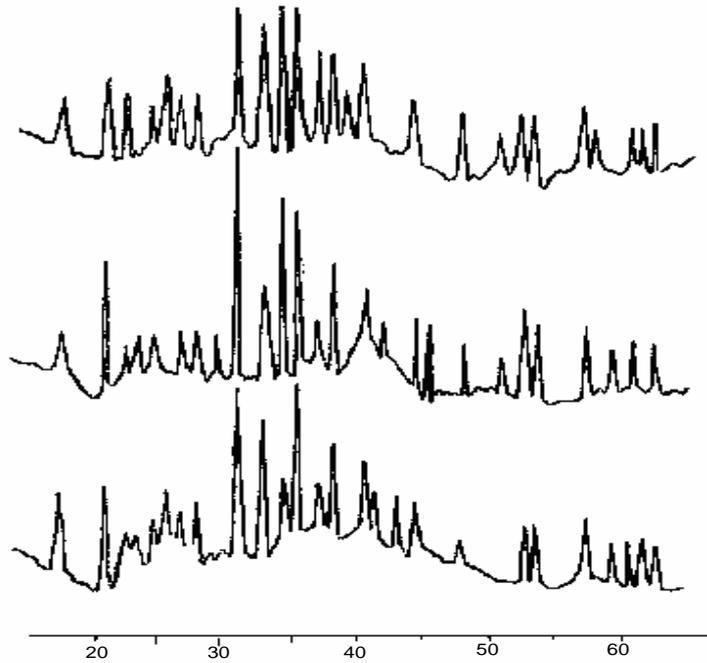
العينة	الرطوبة الطبيعية	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Mg O	Na ₂ O	CaCO ₃	المجموع
N-79	-	40. 3	16. 4	27. 5	0. 8	1. 8	3. 6	9. 5	99. 9
N-83	-	41. 2	15. 5	28. 6	0. 9	2. 1	3. 2	8. 4	99. 9
N-86	-	40. 2	15. 2	29. 7	1. 0	2. 5	3. 9	7. 3	99. 8

أجري التحليل الحراري التفاضلي (DTA-TG) للعينات المدروسة باستخدام جهاز من نوع (Labsys) من إنتاج شركة SETARAM الفرنسية، وهو جهاز آلي مبرمج. أخذنا كمية 60mg من العينة على شكل بودرة ناعمة ووضعت في بوتقة من البلاتين، وتم تسخينها في فرن الجهاز بإمرار تيار من غاز الأرجون وذلك في مجال حراري $20-1000^{\circ}C$ بمعدل تسخين $10^{\circ}C/min$ ويبين الشكل (1) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي.



الشكل (1) : منحنيات التحليل الحراري التفاضلي (DTA-TG)

تمت دراسة العينات باستخدام تقانة الأشعة السينية X. R. D على جهاز من نوع فيليبس الذي يحتوي على مصعد من النحاس مصدراً أشعة بطول موجة 1.5401 \AA ، ومرشح من النيكل وفي مجال $10-60: 2\theta$ ، ويحتوي على برنامج حاسوبي لمعالجة المعطيات الناتجة، ويبين الشكل (2) طيف الأشعة السينية للعينات المدروسة.



الشكل (2) : طيف الأشعة السينية للعينات المدروسة

اعتماداً على قيم θ المأخوذة من هذه المنحنيات ومقارنتها مع المنحنيات القياسية للفلزات تم تحديد d التي تمثل الأبعاد بين المستويات البلورية، وترتبط كل من θ و d بعلاقة براغ [3]، ومن خلال ذلك حصلنا على الجدول (3) الذي يبين نتائج تحليل طيف الأشعة السينية.

الجدول (3) : نتائج تحليل طيف الأشعة السينية

2θ	N-79	N-83	N-86
	d	d	d
12. 30	7. 19	7. 19	7. 19
15. 78	5. 61	5. 61	5. 61
17. 50	5. 06	5. 06	5. 06
20. 52	4. 32	-	4. 32
21. 50	4. 13	4. 13	4. 13
23. 00	3. 86	-	3. 86
24. 50	-	3. 63	-
25. 95	3. 43	3. 43	3. 43
28. 00	3. 18	3. 18	3. 18
29. 10	3. 06	-	3. 06
29. 30	-	3. 05	-
30. 30	-	2. 95	2. 95
30. 53	2. 93	-	-
32. 50	2. 75	2. 75	2. 75
33. 50	-	2. 67	2. 67
33. 70	2. 70	-	-
34. 39	2. 60	-	-
35. 50	-	2. 53	-
35. 78	2. 50	-	-
36. 10	-	-	2. 49
38. 80	-	2. 38	-
39. 80	2. 26	-	2. 26
41. 00	-	2. 20	-
43. 50	-	2. 08	-
47. 50	-	1. 91	-
47. 75	1. 90	-	1. 90
48. 50	1. 87	1. 87	1. 87
50. 50	-	-	1. 79
52. 45	1. 74	1. 74	1. 74
56. 00	1. 64	1. 64	-
57. 71	1. 59	1. 59	-

لتحديد المساحة السطحية النوعية للعينات استخدمنا جهاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gemini 2375 إنتاج شركة Micromeritic الأمريكية، وذلك بدراسة امتزاز غاز الآزوت عند درجة حرارة الآزوت السائل 77K. تمت عملية تفريغ العينات المدروسة باستخدام مضخة تفريغ ملحقه بالجهاز عند الدرجة 250°C لمدة يوم. حسبت المساحة السطحية النوعية باستخدام طريقة BET، ويظهر الجدول (4) قيم المساحة السطحية النوعية.

الجدول(4): قيم المساحة السطحية النوعية للعينات المدروسة

العينة	N-79	N-83	N-86
S(BET)m ² /g	120. 8	82. 2	60. 8

المناقشة:

تبين بعد إجراء التحليل الكيميائي، الجدول (1) أن العينات المدروسة تحتوي على نسب مختلفة من الأكاسيد ونلاحظ احتوائها على نسب مرتفعة من SiO₂ الموافقة للبنية السيليسية للزيوليت بالإضافة إلى وجوده في المواد المرافقة كالغضار والفلسبار .

يتواجد أكسيد الألمنيوم في كافة العينات حيث أنه يشكل مع SiO₂ البنية الفراغية لمختلف الفلزات الزيوليتية. تحتوي جميع العينات على أكسيد الحديد والذي يمكن أن يتواجد بشكل غير مرتبط، ونلاحظ وجود الصوديوم والبوتاسيوم وهذا يشير إلى إمكانية تواجدهما في البنية الزيوليتية، ومن جهة أخرى فإن وجود الصوديوم والبوتاسيوم يمتلك أهمية خاصة في عمليات التبادل الشاردي. نلاحظ من الجدول (2) أن نتائج تحليل العينات بتقانة X. R. F تتطابق إلى حد كبير مع نتائج التحليل الكيميائي في الجدول (1) .

تبين نتائج التحليل الحراري التفاضلي (DTA-TG) التغير الحراري الذي يطرأ على العينات أثناء تسخينها وفق برنامج محدد، وتُظهر منحنيات التحليل الحراري التفاضلي الشكل (1) أن جميع العينات تحتوي على الرطوبة الطبيعية، تقدر بشكل وسطي بحوالي % (11-12)، وأن العينات تفقد هذه الرطوبة في مجال درجات C (90-100) ويستمر إلى الدرجة C 200 تقريباً، وهذا يدل على أن جزيئات الماء مرتبطة في العينات بشكلين، يكون الارتباط الأول بالسطح الخارجي والمسامات الكبيرة، ويكون الشكل الثاني مرتبطاً بالمسامات الضيقة الموجودة في البنية الموافقة للزيوليت [3]. تظهر منحنيات التحليل الحراري التفاضلي لجميع العينات، تغيراً طورياً ماصاً للحرارة في مجال درجات الحرارة C (200-230) والذي يدل على فقد المجموعات الهيدروكسيلية السطحية من البنية الأكسيدية وهذا ما يشير إلى الترابط السداسي للألمنيوم والمتواجد أيضاً في البنية الزيوليتية في العينات [1].

نلاحظ تغيراً طورياً آخر ماصاً للحرارة عند مجال درجات الحرارة C (700-750) والذي يدل على تفكك الكربونات الموجودة في العينات [4]، بالإضافة إلى ذلك يظهر أثر حراري آخر وهو ناشر للحرارة في مجال حراري-800) C 850 والذي يرجع عادة إلى تحول طوري (إعادة بلورة) يعقب التخريب في البنية الزيوليتية ذي الأثر الحراري الماص للحرارة لكنه لا يظهر لضالته [5]، يجب التنويه إلى أن منحنيات التحليل الحراري التفاضلي التي حصلنا عليها للعينات الثلاث مشابهة وبشكل كبير إلى منحنيات التحليل الحراري التفاضلي للزيوليتات النقية [6].

تبين نتائج التحليل باستخدام تقانة الأشعة السينية X. R. D أن العينات تحتوي على أطوار بلورية من البنى الزيوليتية وهي عبارة عن خليط من الأنالسيم والفيليسيت والشابازيت بشكل أساسي بالإضافة إلى فلزات أخرى كالكالسيت والغضار والفلسبار، وقد حصلنا على هذه النتائج من خلال مقارنة قمم الإمتصاص في الشكل (2)، والمبينة في الجدول (3) مع طيف الأشعة السينية للزيوليتات النقية [3]، حيث يبين الجدول (3) قمم الإمتصاص لهذه الفلزات كالتالي:

الأنالسيم والذي صيغته الكيميائية: $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{SiO}_2:2\text{H}_2\text{O}$
d: 5. 61; 3. 43; 2. 43; 2. 67; 2. 50; 1. 90; 1. 87; 1. 74

الفيلبوسيت والذي صيغته الكيميائية: $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{SiO}_2:4\text{H}_2\text{O}$
d: 7. 19; 5. 06; 4. 13; 3. 26; 3. 18; 3. 14; 270; 1. 59

الشابازيت والذي صيغته الكيميائية: $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{SiO}_2:6\text{H}_2\text{O}$
d: 9. 35; 5. 06; 4. 32; 3. 76; 2. 93; 2. 89; 2. 60; 2. 50

وتحتوي العينات على فلزات أخرى مرافقة مثل الغضار، الذي هو عبارة عن ألومينوسيليكات وله قمم امتصاص كالتالي:

d: 6. 85; 4. 01; 1. 65

بالإضافة إلى ذلك يتواجد فلز (الفلدسبار)[1]، وذلك من خلال قمم الإمتصاص الموافقة له:

d : 3. 36; 1. 58

تحتوي العينات على نسب متشابهة من الكالسيوم [1] والموافقة لقمم الامتصاص

d: 3. 10; 2. 27; 2. 08

تعطي نتائج التحليل بالأشعة السينية نتائج جيدة بالنسبة للتحليل الكيفي وتكون تقريبية بالنسبة للتحليل الكمي، ولذلك ومن أجل إعطاء دقة أكبر للنتائج يجب مقارنتها مع الطرائق الأخرى، ولكن ما يهم في هذه الدراسة هو كمية الزيوليت الموجودة في العينات. دلت الدراسات البتروغرافية [7] لشرائح مجهرية أخذت من نفس المنطقة أن نسبة المادة المتبلورة في الصخر تقدر بحوالي 50%. تؤدي مقارنة نتائج التحليل بالأشعة السينية والمحسوبة من خلال شدة الامتصاص للقمم الموافقة لكل نوع من البنى الزيوليتية، بالإضافة إلى وجود الرطوبة الطبيعية في العينات وحيث أن هذه الرطوبة تصل في الزيوليتات إلى (30-35%)، إلى أن النسبة التقريبية للزيوليت في العينات الخامية في حدود (30-35%) من كمية العينة ككل.

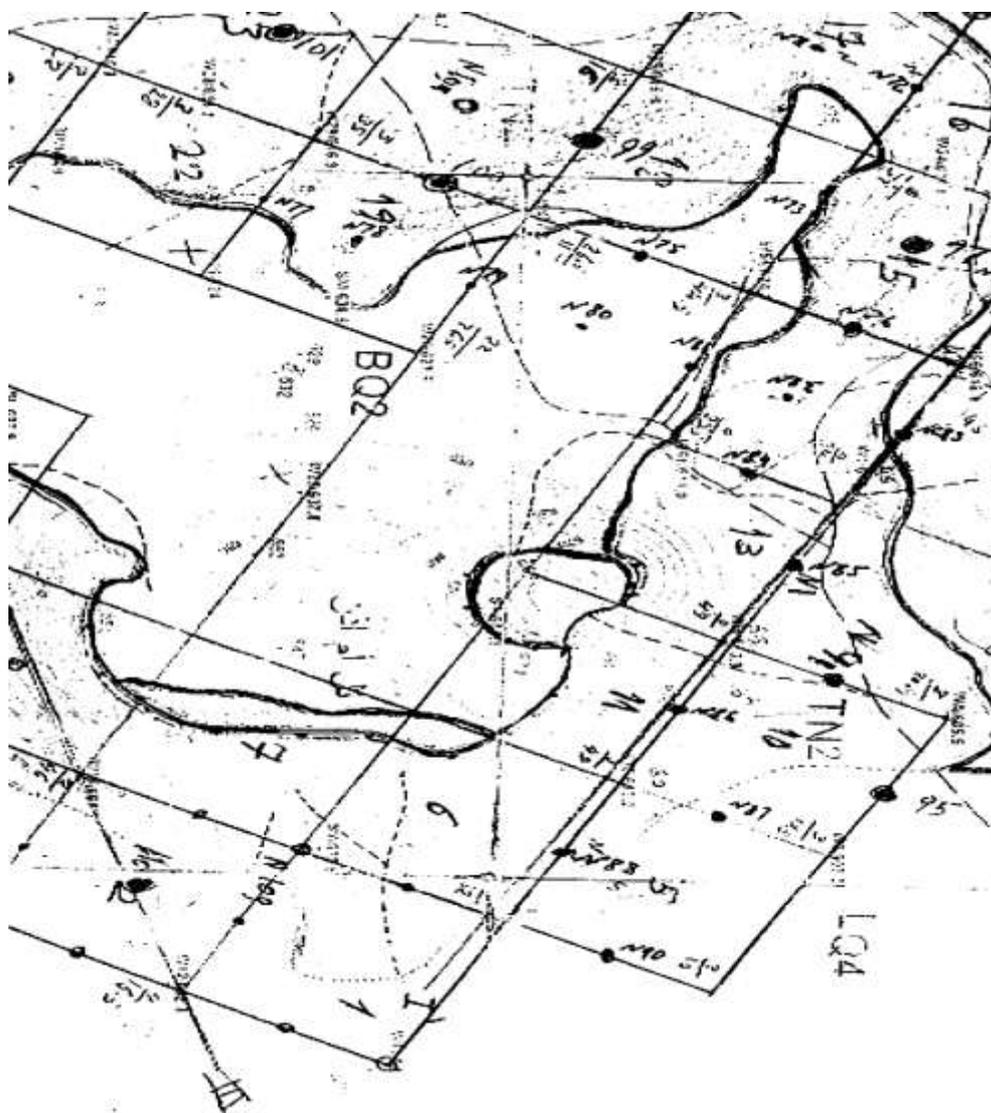
تتراوح قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات المدروسة $(60-120)\text{m}^2/\text{g}$ وفق طريقة BET الجدول (4)، وهذه النتيجة لا تتعارض مع نسبة الزيوليت المقدرة في العينات.

نجد من خلال ما سبق أن النتائج التي حصلنا عليها تعطي تطابقاً مقبولاً وفق طرائق البحث العلمي المتبعة في هذه الدراسة، ونجد أن هذه العينات المأخوذة من منطقة تل أم أذن متشابهة إلى حد كبير مع نتائج الدراسات التي أجريت سابقاً لعينات أخرى من منطقة تل السيس [2]. نجد من خلال هذه الدراسة أن الفلزات السورية الحاملة للزيوليت في المناطق المتواجدة فيها يمكن أن يكون لها أهمية اقتصادية وبالتالي إمكانية استثمارها وذلك بعد إجراء بعض المعالجات التحسينية لهذه الخامات.

جدول يبين مواقع توضع العينات المدروسة

رمز العينة	سماكة الطبقة الزيوليتية	سماكة الغطاء فوق	العمق
------------	-------------------------	------------------	-------

m	الطبقة الزيوليتية m	m	
18-19	0	54. 5	N-79
3-5	0	35. 0	N-83
4-7	0	56. 0	N-86



الخريطة الطبوغرافية لموقع التنقيب عن الخامات الزيوليتية في منطقة تل أم أذن

المراجع:

1. Donald, W, Breck. 1976-Zeolite molecular sieves, p. 221, 424

2. د. رومية. ع، د. راهب. إ. 2003- دراسة توصيفه لعينات من الزيوليت السوري. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم الأساسية.
3. Albery, R, A. Farrington. D. 1978- Physical chem. , John Wiley and Sons, fifth edd. P. 598.
4. Gregg. S. J, Sing. K. S. W, 1984- Adsorption Surface Area and Porosity, Academic press .
5. Schodel, R. Dissertation schrift Thcarlschorlmmmer Merseburg 1974.
6. Lobo, R. F, Tsapatsis. M, Freyhardt. C. C, 1997- j. Am. chem. soc. V.119, p. 8474.
7. Jule. E. A. RABO. 1976- Zeolite chemistry and catalysis, v. 1, p. 351, 352.
8. كيجينكاس، ل. شرف، م. 1994- تطور الماغما السورية العائدة إلى حقبتَي الميزوزي والكابنوزي وتقييم درجة حاملتها للخامات المفيدة، المؤسسة العامة للجيولوجيا-دمشق.