

Particularități compoziționale ale tufului vulcanic zeolitic de Piatra-Verde Slănic

BOGDAN-ION MOCANU¹, NICOLAE NAUM², CRISTIAN LUNGU³, DORIN BOMBO^{4*}, MIHAELA BOMBO^{4,5}

¹Rafinăria Petrobrazi, com.Brazi, jud. Prahova, România

²Centrul Național Management Programe din Ministerul Educației și Cercetării, str.Mendeleev, nr.21-25, București, România

³Institutul Național pentru Fizica Laserilor Plasmei și Radiației, Măgurele, România

⁴Universitatea Petrol-Gaze Ploiești, Calea București, Nr. 39, 100520, Ploiești, România

⁵Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie ICECHIM-București, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

Using up-to-day analysis methods, this paper confirms existence like majority phase of the natural zeolite – clinoptilolite, to the prejudice of the heulandite, and proves the presence alongside of the clinoptilolite, an amount fine crystallized silica in the Piatra-Verde Slanic zeolitic tuffs. This quantity of the fine crystallized silica causes the appearance an „Hump effect” on the X-ray diffraction patterns in the range of the 15-35° (2θ angles) and confers to this zeolitic tuff a very good pozzolanic reaction. Pozzolanic activity together with the good ionic exchange capacity could represent the premises of the complex utilizations of this clinoptilolitic tuff, such as nuclear decontamination of a contaminated with radionuclides streams and theirs safety stocking.

Keywords: clinoptilolite, heulandite, fine crystallized silica, pozzolanic reaction

Una din resursele naturale ale țării noastre care îşi poate găsi largi utilizări practice este tuful vulcanic. Componentul principal al tufului vulcanic este de regulă sticla vulcanică amorfă, la care se alătură partea cristalină în care predomină zeoliții, feldspații, cuarțul, muscovitul, biotitul, calcitul și limonitul. Dintre zeoliți, clinoptilolitul se află de regulă în proporția mai mare.

Tufurile vulcanice, cunoscute și sub numele de cinerite sunt roci magmatice prin natura lor mineralogică și sedimentare prin modul de formare. Cenușa rezultată din activitățile vulcanice explozive a fost transportată eolian și depusă în diverse medii de sedimentare subaerene, lacustre sau maritime.[1]

Din punct de vedere al genezei tufurilor vulcanice, componenții acestora se împart în componenți primari (pirogenici, formați din lavă) și componenți secundari, formați în cadrul proceselor postvulcanice pe care le-a suferit materialul cineritic primar. Conținutul în minerale secundare se poate deduce însă și din interpretarea difractogramelor de raze X, acestea fiind expresia intensității proceselor de transformare care au afectat roca în faza postvulcanică.

Formarea componenților secundari este rezultatul transformării sticlei vulcanice în cursul proceselor postvulcanice. Această transformare se manifestă sub două aspecte principale: devitrificare (cristalizarea componentei amorse, determinând apariția unei varietăți de SiO₂ fin cristalizate) și zeolitizare (transformarea sticlei vulcanice în zeoliți, ca de ex. clinoptilolit).

Clinoptilolitul a fost considerat mult timp ca o varietate de heulandit, dar prin proprietățile structurale s-a dovedit a fi un mineral de sine stătător. Compoziția chimică ideală a clinoptilolitului este exprimată de formula (NaK)₂CaAl₂Si₃₀O₇₂ · 24H₂O [2]. Valoarea raportului Si / Al este de 2,7 pentru heulandit și între 4 și 5,3 pentru clinoptilolit. În același timp dacă la o valoare mică a raportului Si / Al predomină calciul, zeolitul este de tip heulandit iar dacă la o valoare mare a raportului Si / Al predomină K, este de tip clinoptilolit [2,3]. Clinoptilolitul pe bază de potasiu și hidrogen este stabil până la 800°C,

fată de heulanditul calcic care se degradează la 500-550°C [1].

Caracterizarea zeoliților naturali de tip clinoptilolit s-a realizat prin diverse tehnici (XRD, SEM, EDAX, permeabilitate, etc.) [4,5,6]. Astfel studiile XRD au evidențiat că în urma aplicării de tratamente termice la temperaturi de 600-900 °C, clinoptilolitul poate deveni amorf. O recristalizare ulterioară poate avea loc la temperaturi de 900-1150 °C, când se formează o fază silicioasă și o fază de aluminosilicat compactă [4].

Diversele resurse de tufuri vulcanice au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților fizice, mineralogice și chimice. Astfel au fost determinate porozitatea, suprafața specifică, diametrul porilor, capacitatea de absorbție și de schimb ionic și stabilitatea termică. Determinarea acestor caracteristici a permis alegerea celor mai avantajoase utilizări [7].

Unele tufuri vulcanice în amestec cu varul și apa au capacitatea de a se întări dezvoltând o structură de silicați rezistentă. Există un bun paralelism între conținutul de silicați fin cristalizați și această activitate puzzolanică a tufurilor vulcanice. Reacția puzzolanică a tufurilor vulcanice poate fi prezentată schematic astfel:

Silice + alumina + var + apă → silicat de calciu hidratat

Printre produsele reacției puzzolanice se numără silicatul de calciu hidratat, aluminatul tetrasilicic hidratat și mai rar, gehlenitul, ettringitul și sulfoaluminatul de calciu.

Reacția puzzolanică este condiționată de factori termodinamici precum diferența de energie existentă între starea inițială și cea finală și distribuția granulometrică, și de factori cinetici. Cu cât diferența de energie liberă este mai mare cu atât este mai rapidă transformarea în liant întărit. Proprietățile puzzolanice ale mineralelor zeolitice au fost determinate pentru a evalua posibilitatea de a fi folosite ca și componente ale cimentului. Astfel utilizând tehnicile XRD, FTIR, BSE/EDX și microscopia optică, au fost evidențiate cristale subautomorfe și automorfe în tufurile vulcanice din diferite zăcămintele ale Cubei [8].

* email: dorin_bombos@yahoo.com

Particularitatea tufului de Slănic constă în conținutul ridicat de zeoliți datorat proceselor de transformare a cenușii vulcanice inițiale [9].

Scopul lucrării de față este de a demonstra prezența unei cantități de silice microcristalină insuficient cristalizată în tuful de la Slănic, prezență doar sugerată în lucrările anterioare, prin aceasta explicându-se buna reacție puzzolanică a acestui clinoptilolit.

Partea experimentală

Programul experimental a urmărit caracterizarea unor probe de tuf vulcanic recoltate din cariera Slănic (Piatra-Verde) aplicând metode moderne de analiză: microscopia electronică cu baleaj (ME), analiza de difracție de raze X (XRD) și spectrometria de energie dispersivă de raze X (EDAX). Probele prelevate au fost condiționate și calcinate la temperatura de 550 °C.

Analiza XRD

Pentru realizarea acestei analize a fost utilizat un difractometru de tip DRON-2 interfățat, având următorii parametri:

- radiația utilizată $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.78890 \text{ \AA}$);
- filtru de nichel
- constanta de timp: 2 s;
- modul de înregistrare: regim continuu;
- precizia în 2θ : 0.01 grade.

Identificarea fazelor în probe a fost stabilită cu ajutorul bazei de date de difracție ICDD-JCPDS.

Microscopia electronică

Vizualizarea cristalelor de tuf zeolitic a fost realizată cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj Philips model ESEM XL 30 TMP, folosit și la analiza EDAX. Au fost realizate imagini ale cristalelor de tuf zeolitic de Slănic și pentru comparație ale cristalelor din tuful de Apostolache.

Analiza EDAX

Pentru efectuarea cercetărilor experimentale necesare, a fost utilizat un microscop electronic de baleiaj Philips model ESEM XL 30 TMP, dotat cu un spectrometru EDS atașat. Similar tuturor microscopelor electronice de baleiaj și cu ajutorul aparatului de tip ESEM pot fi realizate măsurători spectrometrice care realizează identificarea elementelor chimice prin măsurarea lungimii de undă a radiațiilor X emise. Analizorul EDAX detectează radiațiile X și le separă într-un spectru după energia lor.

Spectrometrele EDS pot fi programate să analizeze câteva elemente care prezintă interes, punct cu punct, în timpul scanării probei cu fasciculul de electroni, existând posibilitatea obținerii unor rezultate compoziționale calitative și cantitative dintr-un singur punct de pe suprafață, de pe o direcție selectată (profil liniar), sau distribuții ale elementelor pe întreaga suprafață analizată. De asemenea din datele EDAX se poate calcula raportul atomic Si/Al.

Rezultate și discuții

Interpretarea rezultatelor de la analiza XRD

Analiza XRD evidențiază o particularitate deosebit de interesantă a tufului de la Piatra-Verde și anume – „efect de cocoașă”, manifestat prin ridicarea accentuată a fondului röntgenamorf în domeniul de unghi 2θ de 15-35° (zona indicată de linia curbă îngroșată din fig. 2). Pentru comparație se prezintă difractograma unui tuf zeolitic dintr-o zonă adiacentă (tuf de Apostolache, fig.3), efectuată în aceleași condiții și cu același aparat [9].

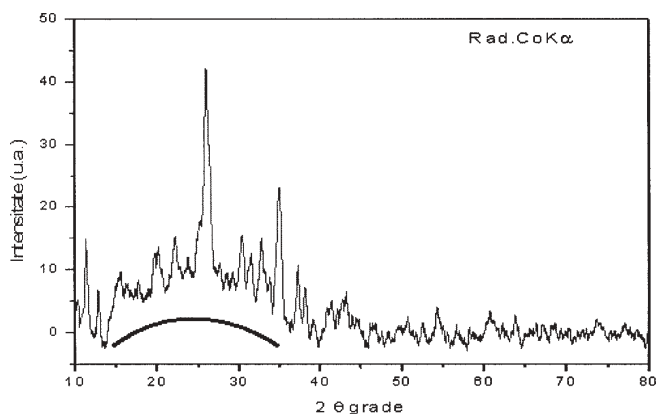


Fig. 1. Difractograma tufului de Slănic

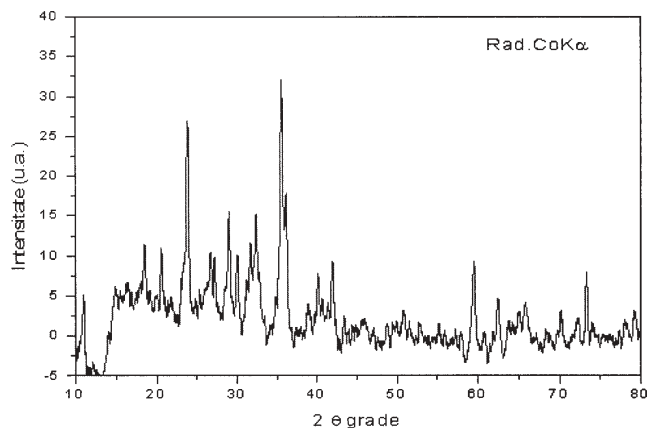


Fig. 2. Difractograma tufului de Apostolache

Fenomenul de ridicare accentuată a fondului röntgenamorf doar pe porțiunea de 15-35° și nu pe întreg domeniul de unghiuri 2θ , fenomen denumit aici – „efect de cocoașă”, probează existența unor germeni imaturi cristalini și nu a unei silice amorfe în adevăratul sens al cuvântului. Doar cristalitele mai mari de silice realizează pick-uri la difracția de raze X (cu $I/I_0 = 100$ la $d = 4,05 \text{ \AA}$ pentru cristobalit și respectiv $d = 3,34 \text{ \AA}$ pentru α -cuarț) [12,13], celelalte fiind de dimensiuni mai mici reușesc doar această ridicare a fondului amorf amintită.

Interpretarea rezultatelor de la microscopia electronică

Comparând imaginile obținute cu ajutorul microscopului electronic se poate constata că mărimea cristalelor în cazul tufului de Slănic este mai mică decât cea a cristalelor din tuful de Apostolache, ceea ce creează o suprafață de contact mult sporită în raport cu volumul (fig. 4 și 5).

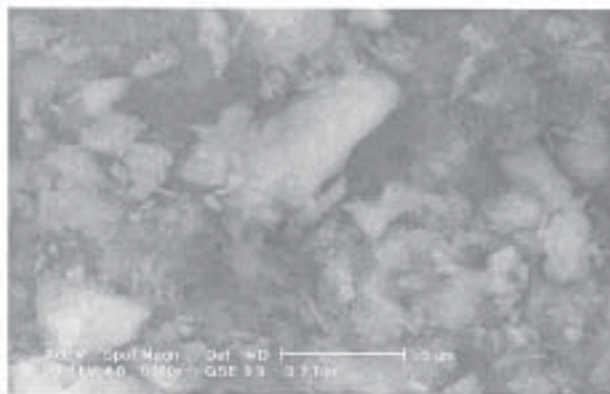


Fig. 3. Imagine a tufului de Slănic obținută prin microscopie electronică (5000×)

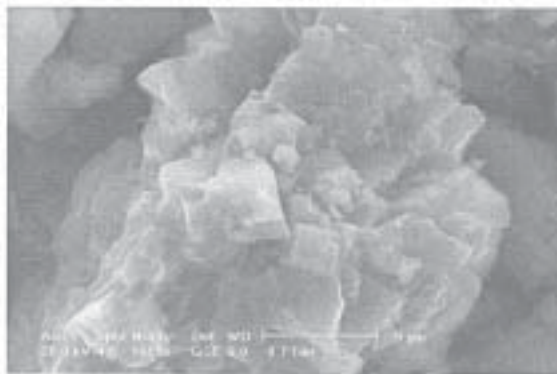


Fig. 4. Imagine a tufului de Apostolache obținută prin microscopie electronică (5000×)

Conform teoriilor corpului solid chiar și atunci când un solid este cristalizat, acesta nu este absolut inert, pentru că atomii aflați în stratul periferic al solidului nu au energia de legătură satisfăcută tridimensional la fel ca la atomii din interiorul cristalului, deci acești atomi sunt activi din punct de vedere energetic și deci prezintă o reactivitate mai ridicată din punct de vedere chimic. Această activitate se manifestă cu atât mai mult cu cât raportul dintre suprafața totală a cristalelor și volumul acestora este mai ridicat. Astfel componenții mineralogici cristalini foarte fin divizați și deci cu suprafața foarte mare în raport cu volumul lor, așa cum se prezintă cristalitele din tuful de Slânic, sunt activi tocmai din cauza fineții lor. Așa cum s-a văzut în imaginile de ME, cristalitele au dimensiuni mult mai mici decât în alte tufuri și deci este foarte probabil să aibă o reactivitate mai mare decât a altor tufuri zeolitice și deci să prezinte proprietăți de adaos hidraulic.

Interpretarea rezultatelor de la analiza EDAX

Pentru studiul realizat s-au considerat că prezintă interes elementele chimice constituente ale rețelei tridimensionale a silicaților (Si, Al, O) precum și cationii de compensare, respectiv metalele alcaline și alcalino-pământoase (Na, K, Ca, Mg și Fe). Pentru acestea s-au determinat procente de masă și procente atomice (vezi figura 1 și tabelul 1).

Din datele EDAX s-a putut calcula T_{Si} , acesta reprezentând procentul din tetraedru ocupat de atomul de Si:

$$T_{Si} = Si / (Si + Al) = 29,21 / (29,21 + 5,38) = 0,85$$

La constituția rețelei cristaline (carcasei) mai pot lua parte și ioni de Fe^{+3} care substituie Al^{+3} , dar prezența ionului feric generează un proces de degradare și de micșorare a capacității de schimb cationic al zeoliților [10]. Presupunând că întreaga cantitatea de Fe determinat prin analiza EDAX ar fi sub formă de ioni Fe^{+3} (ceea ce este puțin probabil), atunci T_{Si} devine:

$$T_{Si} = Si / (Si + Al + Fe) = 29,21 / (29,21 + 5,38 + 0,5) = 0,83$$

deci valoarea T_{Si} variază între 0,83 și 0,85.

Conform analizei EDAX raportul atomic Si/Al pentru proba de tuf analizat este: $Si/Al = 29,21 / 5,38 = 5,43$. Această valoare a raportului Si/Al probează prezența clinoptilolitului și deci absența heulanditului, zeoliți greu de deosebit doar printr-o simplă difracție de raze X. Se observă că acest raport depășește valoarea uzuală întâlnită la clinoptilolit de 4,0-5,3. Este foarte probabil ca această valoare mai mare a raportului Si/Al a tufului zeolitic de Slânic să se datoreze prezenței în acest tuf a unei cantități

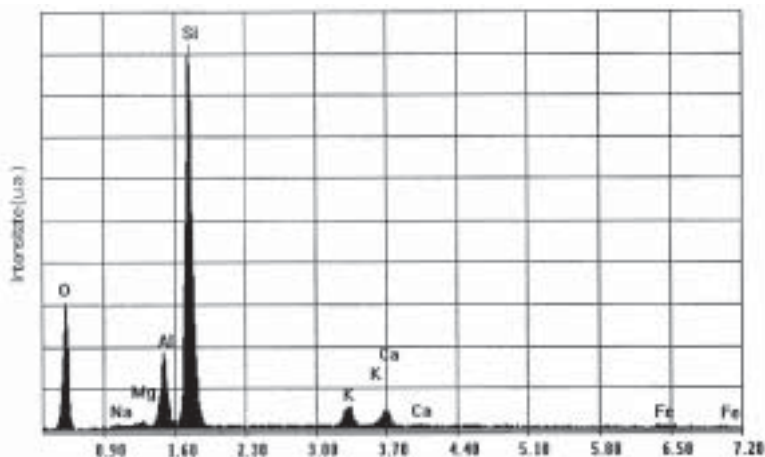


Fig. 5. Spectrograma EDS a probei de tuf de Slânic

Tabelul 1
PROCENȚELE DE MASĂ (wt%) ȘI PROCENȚELE ATOMICE (at %) ALE ELEMENTELOR CHIMICE DIN TUF

Element	Wt%	At%
Si	38,59	29,21
Al	6,82	5,38
O	45,02	59,82
Na	0,87	0,81
K	3,44	1,87
Ca	2,98	1,58
Mg	0,96	0,84
Fe	1,31	0,5
Total	100	100

deloc neglijabile de SiO_2 , sub forma unor germeni imaturi microcristalini, alături de faza majoritară de clinoptilolit. Astfel prin aportul suplimentar de Si pe care-l aduce silica microcristalină, se poate justifica valoarea mai mare a raportului Si/Al. Celelalte minerale prezente (felspați și micae identificate la analizele XRD), prezintă un raport Si/Al mai mic decât clinoptilolitul. De altfel, atât ortoza ($KAlSi_3O_8$), cât și albitul ($NaAlSi_3O_8$) prezintă o valoare a raportului Si/Al de aproximativ 3, iar muscovitul ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$), o valoare în jur de 1.

Valoarea calculată pentru T_{Si} de 0,83-0,85 se încadrează bine în domeniul de 0,80-0,84 citat în lucrările de referință pentru clinoptilolit [6].

Concluzii

Atât difracția de raze X cât și microscopia electronică aplicate tufului zeolitic de Piatra-Verde Slânic calcinat la temperaturi de 550°C au evidențiat prezența clinoptilolitului. De asemenea difracția cu raze X evidențiază o particularitate deosebit de interesantă a tufului de la Piatra-Verde și anume – „efectul de cocoașă”, manifestat prin ridicarea accentuată a fondului röntgenamorf în domeniul de unghi 2θ de 15-35°.

Având în vedere că celelalte minerale prezente în acest tuf zeolitic (felspați și micae identificate la analizele XRD) prezintă un raport Si/Al mai mic decât clinoptilolitul, valoarea mai mare a raportului Si/Al a tufului de Slânic față de alte tufuri zeolitice ce conțin clinoptilolit se datorează prezenței unei cantități deloc neglijabile de SiO_2 sub forma unor germeni microcristalini.

Comparând imaginile tufului de Slânic cu ale altui tuf ce conține clinoptilolit (tuful de Apostolache), obținute cu ajutorul microscopului electronic se poate constata că

mărima cristalitelor în cazul tufului de Slănic este mai mică decât cea a cristalitelor din tuful de Apostolache, ceea ce creează o suprafață de contact mult sporită în raport cu volumul, proprietate care creează premiza unor aplicații noi specifice pentru astfel de solide.

Bibliografie

1. BĂRBAT, A., MARTON, A., „Tufuri vulcanice zeolitice”, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1989, p. 16-19, 52-53
2. VAINSTEIN, B.K., „Cristalografia Modernă. Simetria cristalelor. Metodele cristalografiei structurale.”, Editura „tiințifică și Enciclopedică, București, 1989, p. 31
3. COOMBS, D.S., „Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, Canadian Mineralogist”, **35**, 1997, p.1571
4. ROQUE MALHERBE, R, DEL VALLE, W.; MARQUEZ, F.; DUCONGE, J.; GOOSEN, M., „Separation Science and Technology”, **41**, Iss1, 2006, p.73

5. TANAKA, H., YAMASAKI, N., MURATANI, M., HINO, R., „Materials Research Bulletin”, **38**, Iss 4, 2003, p. 713
6. JOHNSON, M., OCONNOR, D., BARNES, P., CATLOW, C.R.A., OWENS, S.L., SANKAR, G., BELL, R., TEAT, S.J., STEPHENSON, R., „Journal of Physical Chemistry B”, **107**, 2003, Iss 4, p. 942
7. KILIC, A. M., KILIC, O., „Asian Journal of Chemistry”, **18**, Iss2, 2006, p.1405
8. VARELA, MTB, °a., „Applied Clay Science”, **33**, Iss2, 2006, p.149-159
9. CONSTANTINESCU, E., „Studii mineralogice și petrografice ale tufurilor badeniene din Subcarpații Getici în vederea introducerii lor în circuitul economic”, Universitatea București, 1995, p.33
10. BEDELEAN, I., STOICI, S.D., „Zeoliții”, Editura Tehnică, București, 1984, p.28-29, 102-103
11. MOCANU, B., GEORGESCU O., „Petroleum-Gas University of Ploiesti Bulletin”, Technical Series, **58**, No. 3, , 2006, p.107
10. *** ASTM 11-695
11. *** ASTM 5-0490

Intrat în redacție: 28.05.2007