

TADEUSZ KAPUŚCIŃSKI*, MARIA PROBIERZ**

Hydrotermalna synteza zeolitowych tufów bazaltowych ze złoza bazaltu w Graczach

Słowa kluczowe

Roztwór hydrotermalny, synteza, tufy bazaltowe, zeolity

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki hydrotermalnej syntezy zeolitowych tufów bazaltowych ze złoza bazaltu w Graczach. Syntezę hydrotermalną przeprowadzono bezcisnieniowo w temperaturze 95—100°C. Celem badań było wzbogacenie tufów w sorpcyjne składniki zeolitowe przez oddziaływanie sztucznych roztworów hydrotermalnych. Syntezę przeprowadzono w dwóch wariantach: pierwszy przy zastosowaniu roztworu ługu sodowego, drugi z mieszaniną ługu sodowego i szkła wodnego. Przeprowadzona synteza wykazała, że w warunkach bezcisnieniowego działania roztworami hydrotermalnymi wzbogaconymi w sód i krzemionkę można uzyskać wzrost zawartości w tufie zeolitów w postaci analcymu, philipsytu i chabazytu, przy jednoczesnym rozkładzie chemicznym składników bazaltu, obniżających własności sorpcyjne tufów. Wykazano również korzystny wpływ wstępnej aktywizacji tufu kwasem siarkowym na proces tworzenia zeolitów.

Wprowadzenie

Zeolity stanowią grupę glinokrzemianów przestrzennych, w których tetraedryczne ugrupowania strukturalne $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ warunkują występowanie w ich strukturze systemu otwartych kanałików o średnicy 0,4 μm , powodujących wysoką zdolność sorpcyjną i osuszającą. Własności te decydują o szerokim wykorzystaniu zeolitów w różnych dziedzinach gospodarki, w szczególności w ochronie środowiska naturalnego. Wśród stale poszerzającego się zakresu zastoso-

* Prof. dr hab. inż., Instytut Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice.

** Dr inż., Katedra Geologii Stosowanej Politechniki Śląskiej, Gliwice.

wań wymienić można sorpcje toksycznych gazów, metali ciężkich zawartych w wodach i ściekach, a także oczyszczanie wód w hodowli ryb, regulację wilgotności gleb, suszenie ziarn zbożowych i inne. Do specjalnych zastosowań zaliczyć można wzbogacanie powietrza w tlen poprzez adsorpcję azotu, jako środek odwadniający freon, nośnik detergentów i katalizatorów oraz sorbent przy odzysku metali rzadkich (Łukwiński, Firlus 1998, 1999; Podstolski 1994; Pytliński i in. 1984; Wieser 1994). Występowanie zeolitów w Polsce związane jest głównie z trzeciorzędową formacją bazaltową Dolnego Śląska. Koncentrują się one wśród bazaltów hydrotermalnie przeobrażonych, w próżniach i szczelinach skalnych. Nierzadko występują one również w permskich melafirach Dolnego Śląska. Brak w Polsce złóż zeolitów naturalnych zmusza do prowadzenia prac nad otrzymaniem syntetycznych ich odpowiedników lub nowych, nie występujących w przyrodzie, odmian tej grupy minerałów.

Przedmiotem badań były zeolitowe tufy bazaltowe ze złoza bazaltu w Graczach. Stanowiły one przedmiot oddzielnego petrograficznego opracowania (Kapuściński, Probierz 1999), w którym wykazano ich zróżnicowany skład petrograficzny, charakteryzujący się obecnością, obok minerałów zeolitowych, również nie wykazujących własności sorpcyjnych składników bazaltu, takich jak oliwin, pirokseny, chloryt i serpentyn. W pracy podjęto próbę zwiększenia własności sorpcyjnych tufu poprzez syntezę hydrotermalną. Dotychczasowe doświadczenia dotyczące własności syntetycznie uzyskiwanych w autoklawach wód hydrotermalnych o temperaturze 100—300°C wskazują na wielką aktywność chemiczną tych wód (Maślankiewicz, Szymański 1976). Można było założyć, że w przypadku oddziaływania ich na badane tufy uzyska się wzrost własności sorpcyjnych. Syntezę zeolitów przeprowadzono poprzez oddziaływanie hydrotermalne na tufy w warunkach syntezy bezciśnieniowej. Wzięto pod uwagę obniżony w stosunku do syntezy wysokociśnieniowej koszt (Firlus, Łukwiński 1999) procesu i możliwość szybkiego wdrożenia wyników do przemysłu.

TABELA I

Skład chemiczny badanych odmian tufów ze złoza bazaltu w Graczach

TABLE I

Chemical composition of examined types of tuff from Gracze basalt deposit

| Składniki chemiczne | Złocieńskie tufowe b. zielonej [% mas.] | Tuf bazaltowy b. różowej [% mas.] |
|--------------------------------|---|-----------------------------------|
| SiO ₂ | 38,93 | 36,88 |
| Al ₂ O ₃ | 12,53 | 13,73 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,67 | 10,34 |
| CaO | 13,91 | 11,88 |
| MgO | 6,99 | 8,04 |
| Na ₂ O | 0,92 | 1,14 |
| K ₂ O | 0,08 | 0,07 |
| Wilgoć | 1,03 | 1,00 |
| Straty prażenia | 11,06 | 17,07 |
| Suma | 98,12 | 100,15 |

Hydrotermalną syntezę zeolitów metodą bezciśnieniową w temperaturze do 100°C przeprowadzono w reaktorze ze stali kwasoodpornej o pojemności 1,20 dm³, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne o regulowanych obrotach. Reaktor posiadał zewnętrzny płaszcz grzejny zasilany gorącym glikolem i ultratermostat. Do badań wydzielono ze złoża dwie odmiany tufów o różnej zawartości składnika zeolitowego. Na podstawie wstępnych analiz mikroskopowych ustalono planimetrycznie udziały składnika zeolitowego na poziomie 15% w zlepieńcu tufowym i 25% w tufie bazaltowym. Skład chemiczny poddanych badaniom odmian tufów zestawiono w tabeli 1.

1. Hydrotermalna synteza zlepieńca tufowego barwy zielonej

Biorąc pod uwagę zapoczątkowany w warunkach naturalnych w zlepieńcu tufowym proces zeolityzacji z utworzeniem m.in. analcymu (Kapuściński, Probierz 1999), syntezę hydrotermalną wzbogacania w zeolity oparto na założeniu uzyskania w warunkach laboratoryjnych tej odmiany minerału: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Dla otrzymania syntetycznego analcymu wprowadzono do roztworu hydrotermalnego wodorotlenek sodu, dostarczający potrzebny w syntezie zeolitu Na_2O . Wodorotlenek sodu wprowadzony został w postaci roztworu zawierającego w 100 ml — 36,2% Na_2O . Uwzględniając kinetykę procesu chemicznego wprowadzono dla jego zainicjowania zwiększoną ilość roztworu ługu sodowego.

Obliczanie składu zestawu surowego

Podstawą obliczania składu surowcowego warunkującego uzyskanie w syntezie analcymu, jest formuła: $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$

Do syntezy użyto okrusz zlepieńca tufowego o masie 100 g. Tok obliczenia ilości ługu sodowego jako substratu Na_2O przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Obliczenia zawartości ługu sodowego

TABLE 2

Calculation of soda lye content

| Składniki chemiczne | Zawartość [%] | Stosunki molekularne | Zawartość ługu* [ml] |
|-------------------------|---------------|----------------------|----------------------|
| Al_2O_3 | 12,53 | 0,1228 | |
| $3 \text{Na}_2\text{O}$ | 22,85 | 0,3685 | 43 |

Ponieważ w 100 ml ługu sodowego zawartych jest 36,2% Na_2O , a gęstość roztworu wynosi $1,48 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^3$, zatem ilość ługu sodowego wynosi:

$$* = \frac{22,85 \cdot 100}{36,2 \cdot 1,48} = 43,0 \text{ ml}$$

Na 100 g zlepieńca tufowego wprowadzono 43 ml ługu sodowego. Uwzględniając z badań chemicznych (tab.1) zawartość krzemionki 38,93% i glinki 12,53%, proporcja molekularna $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ wyniesie zgodnie z poniższym obliczeniem (tab. 3) 5,28.

TABELA 3

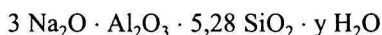
Obliczenia stechiometryczne formuły chemicznej

TABLE 3

Stoichiometric chemical formula calculation

| Składniki chemiczne | Zawartość [%] | Stosunki molekularne | Proporcja molekularna $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ |
|-------------------------|---------------|----------------------|--|
| SiO_2 | 38,93 | 0,6488 | |
| Al_2O_3 | 12,53 | 0,1228 | ← 5,28 |

Formuła chemiczna założona w syntezie, przyjmuje postać:



Przebieg syntezy

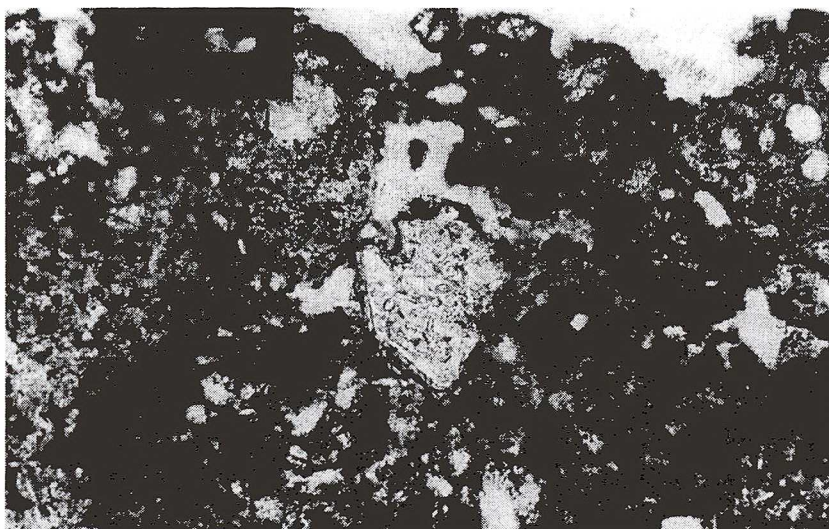
Okruch zlepieńca tufowego o średnicy 2,0—5,0 mm umieszczono w reaktorze w 600 ml H_2O z dodatkiem 43 ml roztworu wodorotlenku sodowego. Stężenie użytego roztworu nie przekraczało 10%, było zatem zbliżone do stężeń naturalnych roztworów hydothermalnych (Polański 1988). W pierwszej fazie syntezy przetrzymywano oddziałujący na okruchy zlepieńca roztwór najpierw w 20°C, a następnie w 50°C każdorazowo przez 3 godziny. Właściwą syntezę prowadzono w temperaturze 90—95°C przez 6 godzin. Po zakończeniu syntezy produkt przepłukiwano cztery razy wodą po 250 ml, a następnie suszono w temperaturze 105—110 °C przez 12 godzin.

Produkt uzyskany po syntezie poddano badaniom mineralogicznym, mikroskopowym, a po zmieleniu analizie fazowej rentgenograficznej. Pod mikroskopem zlepieńca tufowego barwy zielonej ujawnił niewielki wzrost oznaczonego planimetrycznie wtórnego zeolitu do 20% (fot. 1, 2, 3). Skład mineralny uzupełniają wtórne składniki mineralne, takie jak: iddingsyt, serpentyn i chloryt w większej ilości magnetyt względnie maghemit. W dyfraktogramie (rys. 1) pojawiają się obok linii dyfrakcyjnych analcymu dodatkowo linie philipsytu (7,18; 5,06; 4,12; 3,24; 3,18). Identyfikację tej fazy mogą potwierdzić badania mikroskopowe występowania ziarn o typowych dla niej skupieniach sferolityczno-włóknistych. Skład chemiczny philipsytu $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ jest zbliżony do formuły założonej w syntezie ($3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,28 \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$).



Fot. 1. Zlepnicie tufowy barwy zielonej po hydrotermalnej syntezie. Mikrostruktura porfirowa. Wśród prakryształów dominują listewkowe ziarna piroksenów i oliwinu. Nieliczne kuliste skupienia zeolitów rozproszone w masie skalnej. Nikole skrzyżowane. Pow. 100x

Phot. 1. Green-coloured tuff conglomerate after hydrothermal synthesis. Porphyritic microstructure. Among the phenocrysts mainly are elongated pyroxene and olivine grains. Few spherical zeolites are scattered within the groundmass. Nicols crossed, x100



Fot. 2. Zlepnicie tufowy barwy zielonej po hydrotermalnej syntezie. Na pierwszym planie pseudomorfoza serpentynu po oliwinie. Masa skalna o wysokim stopniu przetworzenia chemicznego zawiera liczne skupienia wtórnego magnetytu względnie maghemitu. Nikole skrzyżowane. Pow. 100x

Phot. 2. Green-coloured tuff conglomerate after hydrothermal synthesis. In the foreground serpentine pseudomorph after olivine. Groundmass, strongly chemically transformed contains a lot of aggregates of secondary magnetite or maghemite. Nicols crossed, x100



Fot. 3. Zlepieniec tufowy barwy zielonej po hydrotermalnej syntezie. Na pierwszym planie przetworzony chemicznie kryształ augitu. Podstawowa masa o wysokim stopniu przetworzenia chemicznego zawiera liczne ziarna wtórnego magnetytu względnie maghemitu. Nikiel skrzyżowane. Pow. 100x

Phot. 3. Green-coloured tuff conglomerate after hydrothermal synthesis. In the foreground chemically processed crystal of augite. Groundmass, strongly chemically transformed contains a lot of aggregates of secondary magnetite or maghemite. Nicols crossed, x100

2. Hydrotermalna synteza tufu bazaltowego barwy różowej

Analogicznie jak w przypadku zlepienia tufowego barwy zielonej, wprowadzono w syntezie hydrotermalnej tufu bazaltowego barwy różowej jako substrat roztwór ługu sodowego o gęstości $1,48 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^3$, zawierający 36,2% Na_2O . Wyniki przeliczeń zestawiono w tabeli 4.

TABELA 4

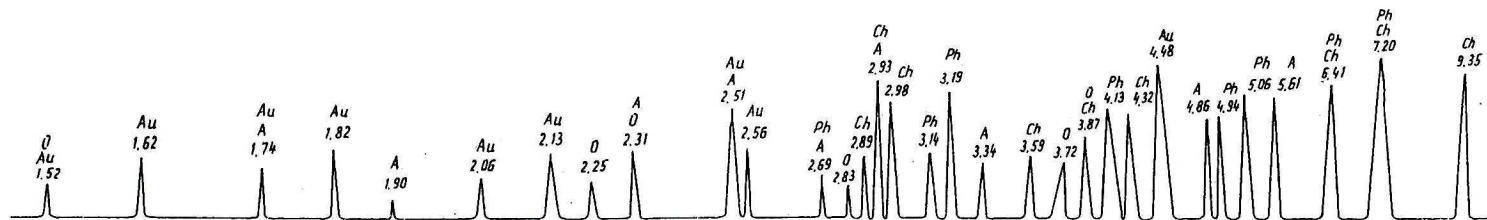
Obliczenia zawartości ługu sodowego

TABLE 4

Calculation of soda lye content

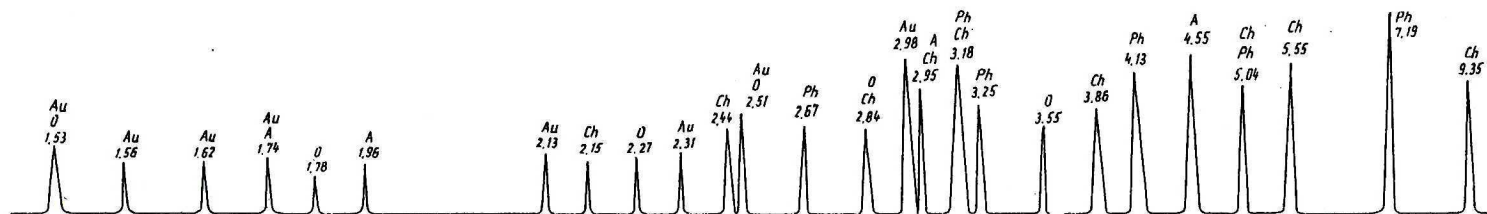
| Składniki chemiczne | Zawartość [%] | Stosunki molckularne | Zawartość ługu * [ml] |
|-------------------------|---------------|----------------------|-----------------------|
| Al_2O_3 | 13,73 | 0,1346 | |
| 3 Na_2O | 25,04 | 0,4038 | ← 47 |

$$* = \frac{25,04 \cdot 100}{36,2 \cdot 1,48} = 47,0 \text{ ml}$$



Rys. 1. Dyfraktogram okruchów zlepieńca tufowego barwy zielonej po syntezie hydrotermalnej

Fig. 1. Diffraction pattern of green-coloured tuff conglomerate pieces after the process of hydrothermal synthesis



Rys. 2. Dyfraktogram okruchów tufu bazaltowego barwy różowej po syntezie hydrotermalnej

Fig. 2. Diffraction pattern of rose-coloured basaltic tuff after the process of hydrothermal synthesis

Uwzględniając zawartość krzemionki 36,88% proporcja molekularna $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ wyniesie (tab. 5):

TABELA 5

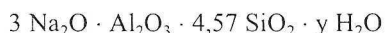
Obliczenia stechiometryczne formuły chemicznej

TABLE 5

Stoichiometric chemical formula calculation

| Składniki chemiczne | Zawartość [%] | Stosunki molekularne | Proporcja molekularna $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ |
|-------------------------|---------------|----------------------|--|
| SiO_2 | 36,88 | 0,6147 | 4,57 |
| Al_2O_3 | 13,73 | 0,1346 | |

Formuła chemiczna założona w syntezie przyjmuje postać:



Mikroskopowo przeobrażony hydrotermalnie tuf ujawnia, w porównaniu z tufem przed syntezą, zwiększoną ilość ziarn zeolitowych na poziomie około 38%. Obok obserwowanych w stanie naturalnym drobnych, kulistych ziarn zeolitów typu analcymu zbliżających pory tufu, pojawiły się ziarna zeolitu o budowie sferolityczno-włóknistej, które pod względem strukturalnym i założonym chemicznie odpowiadają philipsytowi (fot. 4, 5). Skupienia wtór-



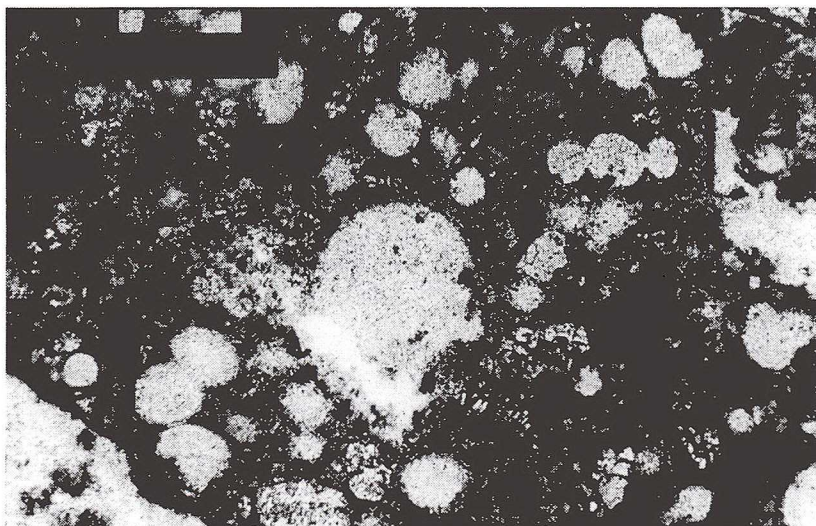
Fot. 4. Tuf bazaltowy barwy różowej po hydrotermalnej syntezie. Na pierwszym planie ziarno zeolitu (analcymu) w stadium przeobrażenia w philipsyt. Występujące w podstawowej masie listewki augitu i oliwiny w stanie krańcowego przeobrażenia chemicznego. Nikole skrzyżowane. Pow. 100x

Phot. 4. Rose-coloured basaltic tuff after hydrothermal synthesis. In the foreground the grain of zeolite (analcite) being altered into philipsite. Elongated grains of augite and olivine, occurring in the groundmass, are in the final stage of chemical transformation. Nicols crossed, x100



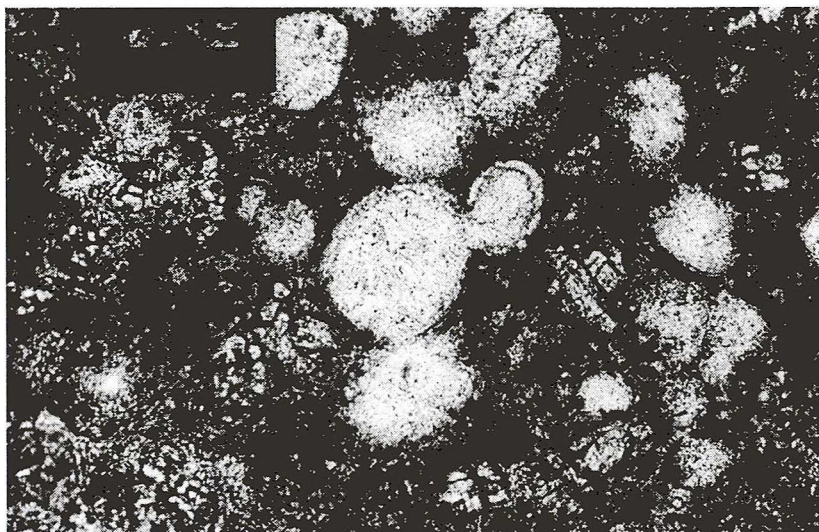
Fot. 5. Tuf bazaltowy barwy różowej po hydrotermalnej syntezie. Na pierwszym planie skupienia wykrystalizowanego philipsytu o budowie sferolitycznej. Nikole skrzyżowane. Pow. 100x

Phot. 5. Rose-coloured basaltic tuff after hydrothermal synthesis. In the foreground aggregates of crystallised spherulitic phillipsite. Nicols crossed, x100



Fot. 6. Tuf bazaltowy barwy różowej po hydrotermalnej syntezie. Owalne skupienia zeolitów (analcytu) o budowie sferolitycznej wypełniające pustki skalne. Nikole skrzyżowane. Pow. 100x

Phot. 6. Rose-coloured basaltic tuff after hydrothermal synthesis. Oval aggregates of zeolites (analcite) filling spherulitic rock pores. Nicols crossed, x100



Fot. 7. Tuf bazaltowy barwy różowej po hydrotermalnej syntezie. W masie skalnej widoczne, w stadium końcowego przeobrażenia chemicznego, kryształy piroksenów i oliwinu. Nikole skrzyżowane. Pow. 100x

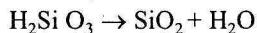
Phot. 7. Rose-coloured basaltic tuff after hydrothermal synthesis. In the groundmass there are visible pyroxene and olivine crystals in the final stage of chemical transformation. Nicols crossed, x100

nego zeolitu (philipsytu) koncentrują się głównie w partiach występowania produktów wietrzenia chemicznego tufu. Skład mineralny uzupełniają takie składniki bazaltu, jak w znacznym stopniu przeobrażone pirokseny i oliwin (fot. 6, 7). Wykonane badania rentgenograficzne (rys. 2) potwierdzają, podobnie jak w próbce zlepieńca tufowego barwy zielonej, obecność obok analcyemu również philipsytu.

3. Hydrotermalna synteza zlepieńca tufowego barwy zielonej aktywowana kwasem siarkowym i szkłem wodnym

Hydrotermalną syntezę zlepieńca tufowego barwy zielonej, z uwagi na niewielki wzrost zeolitu w przypadku działania wyłącznie ługiem sodowym, poddano wstępnej aktywizacji. Przeprowadzono ją wprowadzając jako substraty roztwór szkła wodnego, kwas siarkowy oraz roztwór ługu sodowego. Próbkę do syntezy przygotowano w formie sproszkowanej. Synteza przebiegała w trzech etapach. W pierwszym etapie przygotowano mieszaninę składającą się ze 100 g sproszkowanego zlepieńca tufowego, 300 ml H₂O oraz 110—114 ml H₂SO₄ (15,8%). Mieszaninę ogrzewano przez 2—3 godziny w temperaturze 50—70°C. Kwas siarkowy po aktywizacji zdekantowano. W etapie drugim wydzielono aktywną krzemionkę ze szkła wodnego, zgodnie z reakcją:





Reakcję przeprowadzono wlewając do 100 ml szkła wodnego zdekantowany z zlepieńca tufowego kwas siarkowy z dodatkiem 100 ml H_2O . Mieszaninę ogrzewano w temperaturze 50—70°C przez 2—3 godziny. Użyte w reakcji proporcje kwasu siarkowego i szkła wodnego odpowiadają proporcjom stechiometrycznym reakcji.

Trzeci etap (końcowy) objął właściwą syntezę zeolitu poprzez reakcję aktywowanego wcześniej zlepieńca tufowego i aktywnej krzemionki z roztworem ługu sodowego (dostarczyciela Na_2O). Ług sodowy dozowano do mieszaniny zlepieńca tufowego i aktywnej krzemionki aż do uzyskania $\text{pH} = 11,0$. Reakcję prowadzono przez 12—14 godzin w temperaturze 90—95°C. Produkt reakcji kilkakrotnie przepłukano wodą i wysuszono w temperaturze 105—110°C. Wyliczone wskaźniki formuły chemicznej zeolitu po syntezie przedstawiono w tabeli 6.

TABELA 6

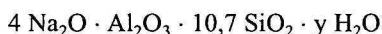
Obliczenia stechiometryczne formuły chemicznej

TABLE 6

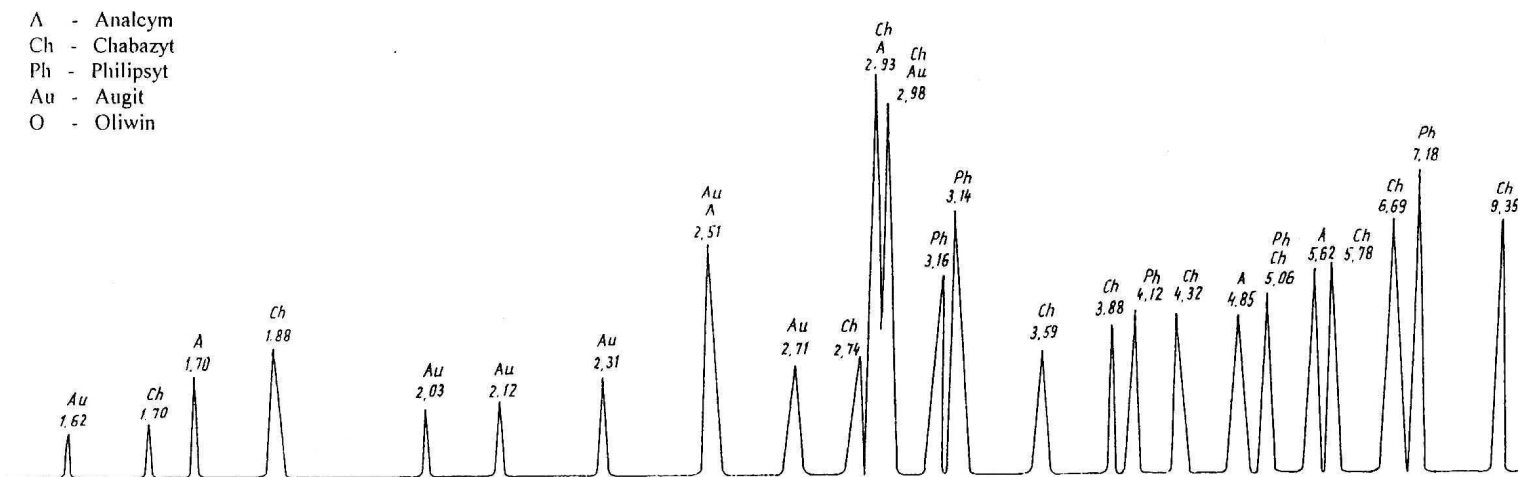
Stoichiometric chemical formula calculation

| Składniki chemiczne | Zawartość [g] | Stosunki molekularne | Indeksy stechiometryczne formuły |
|--|------------------------|----------------------|----------------------------------|
| Al_2O_3 | 12,53 | 0,1228 | 1,0 |
| SiO_2 zlep. tuf. + SiO_2 szkła wodn. | $38,93 + 40,0 = 78,93$ | 1,3154 | 10,7 |
| $4 \text{Na}_2\text{O}$ | 30,46 | 0,4912 | 4,0 |

Zawartość Al_2O_3 (12,53 g) wynika z analizy chemicznej zlepieńca tufowego (tab. 1), ilości Na_2O z czterokrotnego molekularnego nadmiaru tego składnika w mieszaninie reakcyjnej, ilości SiO_2 z zawartości tego składnika w zlepieńcu tufowym (38,93 g) (tab. 1) oraz z jej zawartości w szkłe wodnym (100 ml szkła wodnego zawiera 40,0 g SiO_2). Uwzględniając indeksy poszczególnych składników chemicznych we wzorze, formuła ma postać:



Badania rentgenograficzne ujawniły w dyfraktogramie, w przedziale występowania pików zeolitów, intensywne refleksy (2,95; 2,98; 2,51) (rys. 3). Biorąc pod uwagę wprowadzoną w syntezie dodatkową ilość krzemionki, uzyskany wtórny zeolit lub mieszaninę zeolitów należałoby identyfikować z grupą zeolitów wysokokrzemianowych. Identyfikacja linii dyfrakcyjnych może wskazywać na obecność jako dominującego zeolitu—chabazytu o wzorze $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.



Rys. 3. Dyfraktogram sproszkowanego zlepionca tuffowego barwy zielonej po aktywnej syntezy hydrotermalnej

Fig. 3. Diffraction pattern of powdered green tuff conglomerate after the active hydrothermal synthesis

4. Hydrotermalna synteza tufu bazaltowego barwy różowej, aktywowana kwasem siarkowym i szkłem wodnym

Także w przypadku tufu bazaltowego barwy różowej syntezę przeprowadzono w podobnych etapach, tj. aktywizacji tufu kwasem siarkowym, wydzielenia aktywnej krzemionki oraz właściwej syntezy poprzez reakcję z aktywowanym tufem z ługiem sodowym. Badania rentgenograficzne ujawniły występowanie analogicznych ze zlepieńcem tufowym barwy zielonej refleksów (2,95; 2,98; 2,51), lecz o wyraźnie wyższej intensywności. Identyfikacja faz wskazuje, podobnie jak w zlepieńcu tufowym barwy zielonej, na chabazyt. Wyliczone wskaźniki formuły chemicznej zeolitu po syntezie przedstawiono w tabeli 7.

TABELA 7

Obliczenia stechiometryczne formuły chemicznej

TABLE 7

Stoichiometric chemical formula calculation

| Składniki chemiczne | Zawartość [g] | Stosunki molekularne | Indeksy stechiometryczne formuły |
|--|--------------------|----------------------|----------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 13,73 | 0,1346 | 1,0 |
| SiO ₂ tufu + SiO ₂ szkła wodnego | 36,88 + 40 = 76,88 | 1,2813 | 9,52 |
| 4 Na ₂ O | 33,38 | 0,5384 | 4,0 |

Uwzględniając indeksy poszczególnych składników chemicznych we wzorze, formuła ma postać: $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9,52 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Podsumowanie i wnioski

1. Przeprowadzona hydrotermalna synteza zeolitów w zeolitycznych tufach bazaltowych potwierdziła założoną tezę o możliwości ich wzbogacania w składnik zeolityczny.

2. W zależności od odmian tufów poddanych syntezie hydrotermalnej wzrost zawartości wtórnych zeolitów kształtował się od 5 do 13%.

3. Wykonana synteza z dodatkiem roztworu ługu sodowego oraz kwasu siarkowego i szkła wodnego wykazała dodatni wpływ aktywizacji tufu kwasem siarkowym powodując wzrost wtórnej zeolityzacji.

4. Otrzymane w wyniku syntezy hydrotermalnej wtórne zeolity reprezentowane były przez analcym oraz wysokokrzemionkowe odmiany: philipsyt i chabazyt.

5. Ze sposobu występowania wtórnych zeolitów, głównie produktów wietrzenia chemicznego tufów (serpentytu, kaolinitu, montmorillonitu), nie można wykluczyć, że proces wtórnej zeolityzacji może być związany z rozkładem chemicznym tych tufów. Zeolityzacja kaolinitu i montmorillonitu jest ogólnie znana. Natomiast o możliwości zeolityzacji serpentytów i powstania magnezowej odmiany philipsytu „spangitu” wspomina w swojej pracy F. Zambonini (1918).

LITERATURA

- Firlus L., Łukwiński L., 1999 — Badania nad syntezą zeolitów o podwyższonej zawartości krzemionki, otrzymanych z popiołów elektrownianych ze spalania węgla brunatnego. Spraw. IMO, Gliwice.
- Kapuściński T., Probiez M., 1999 — Możliwości wykorzystania utworów tufowych ze złoża bazaltu w Graczech do produkcji sorbentów ciekłych metali. *Ceramika, Mat. Ogn.* nr 3, s. 86—95, WNT, Katowice.
- Łukwiński L., Firlus L., 1998 — Zeolity — surowce przyszłości. *Ceramika. Mat. Ogn.* nr 2, s. 43—46, WNT, Katowice.
- Łukwiński L., Firlus L., 1999 — Wyniki badań nad zastosowaniem syntetycznego zeolitu typu mordenit do immobilizowania metali ciężkich w wodzie. Ref. wygł. na Konf. Nauk.-Techn. „Hydroforum ” Ustroń—Jaszowiec.
- Maślankiewicz K., Szymański A., 1976 — *Mineralogia stosowana*. Wyd. Geol. Warszawa.
- Podstolski L., 1994 — Zeolity karpackie — nowy przyszłościowy surowiec mineralny. *Przegl. Geol.* t. 42, nr 6, s. 483—486.
- Polański A., 1988 — *Podstawy geochemii*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Pytliński A., Żądło P., Stadnik J., 1984 — Analiza możliwości wykorzystania odpadów pokaolinowych jako bazy surowcowej do syntezy zeolitów przeznaczonych dla środków piorących. Ref. Konf. Nowogrodzice.
- Wieser T., 1994 — Zeolity — kopaliny XXI wieku. *Przegl. Geol.* t. 42, nr 6, s. 477—482.
- Zambonini F., 1918 — Sulla identita della spangite con la phillipsite. *Att i Accad Sci. Torino*, 53, 47 (M. A. 1—157).

TADEUSZ KAPUŚCIŃSKI, MARIA PROBIERZ

HYDROTHERMAL ZEOLITE SYNTHESIS OF BASALTIC TUFF FROM GRACZE BASALT DEPOSIT

Key words

Hydrothermal solution, synthesis, , basaltic tuff, zeolite

Abstract

In the paper there are presented the results of hydrothermal zeolite synthesis of basaltic tuff deriving from Gracze basalt deposit. The synthesis was conducted in condition of atmospheric pressure, in temperature of 95—100°C. The aim of the work was tuffs enriching in sorptive zeolite components effected by artificial hydrothermal solution. The synthesis was conducted in two different ways: first — with using the solution of soda lye, and second — with using the mixture of soda lye and liquid glass. The synthesis proved that it is possible to raise the amount of zeolites in tuff by the influence of hydrothermal solutions, containing sodium and silica, in the atmospheric pressure. The enriching in zeolites, such as: analcite, phillipsite and chabazite is accompanied by simultaneous chemical decomposition of basalt components, which could reduce the tuff sorptive properties. There is also revealed the advantageous influence of tuff initial activation by sulphuric acid to zeolite forming process.