

# Mineralogický systém

**Prof. RNDr. Milan Novák, CSc.**

## **Zeolity**

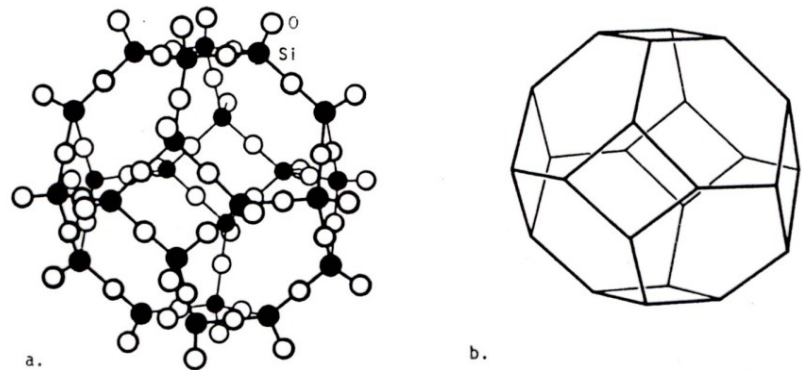
**Osnova přednášky:**

- 1. Tektosilikáty**
- 2. Zeolity**
- 3. Vznik zeolitů**
- 4. Použití zeolitů**

# 1. Tektosilikáty

Významná skupina silikátů s trojrozměrným skeletem tetraedrů  $\text{SiO}_4$ , které jsou vzájemně propojeny všemi rohovými kyslíky. Do dutin pak vstupují většinou relativně velké kationy, popř.  $\text{H}_2\text{O}$  a jiné kationy (Na, Ca, K) a někdy také anionty (S, Cl).

- Skupina živců (albit, anortit, K-živce)
- Skupina foidů (nefelín, lazurit, sodalit)
- Skupina zeolitů

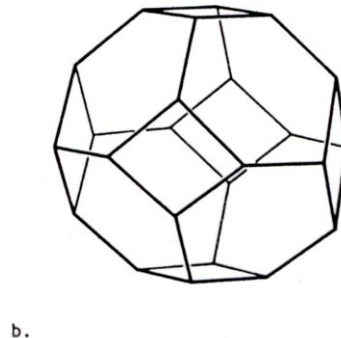
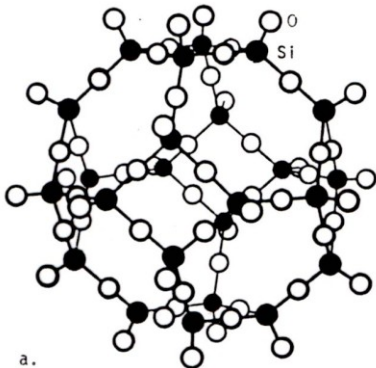


Struktura tektosilikátu - zeolit

## 2. Zeolity

### Definice:

Minerál ze skupiny zeolitů je krystalická látka se strukturou složenou ze vzájemně propojených tetraedrů, jejichž rohy jsou tvořeny O a obklopují kation. Tato struktura je prostorově uspořádaná tak, že obsahuje otevřené prostory ve formě kanálů nebo dutin. Ty jsou obvykle vyplněny  $H_2O$  nebo kationy, které nejsou vázány do struktury tetraedrů a jsou vyměnitelné. Kanály jsou natolik velké, že umožňují i průchod příbuzných látek bez porušení struktury. V hydratovaných fázích dochází k uvolnění  $H_2O$  - dehydrataci - za teplot pod  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a ta je většinou vratná. Struktura může obsahovat také (OH, F) skupiny, umístěné ve těch vrcholech tetraedrů, které nejsou sdíleny s jinými tetraedry.



## 2. Zeolity

### Použití definice

Mezi zeolity jsou řazeny pouze minerály, jejichž struktura umožňuje vratnou dehydrataci a výměnu kationů. Proto mezi ně nejsou řazeny tektosilikáty jako jsou např. skapolity, sodality, nefelin aj., které mají velmi podobnou strukturu, ale nedochází v nich k výměně kationtů.

Některé minerály obsahují vedle  $H_2O$  skupinu (OH,F) ve vrcholku tetraedrů, ale netvoří můstek s jinými tetraedry. Tyto jsou řazeny mezi zeolity (např. chiavennit, maricopait).

Minerály skupiny cancrinitu splňují řadu strukturních požadavků na zeolity, ale přítomnost velkých aniontů (např.  $SO_4$ ) ve struktuře je odlišuje a nejsou mezi zeolity řazeny. Také jejich dehydratace probíhá za vyšších teplot než u zeolitů.

Leucit nebyl řazen mezi zeolity. Jeho struktura je ale identická jako u analcimu a existence ammonioleucitu vede k tomu, že je řazen mezi zeolity.

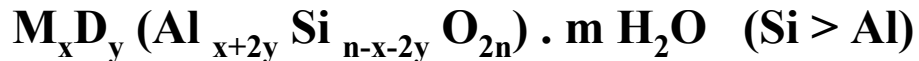
Pollucit nebyl řazen mezi zeolity. Jeho neomezená mísitelnost s analcimem ale vede k tomu, že je také řazen mezi zeolity.

Mezi zeolity jsou řazeny také některé berylofosfáty (např. weinebeneit). Ty sice neobsahují Al a Si, ale splňují ostatní požadavky pro definici minerálů ze skupiny zeolitů.

## 2. Zeolity

### Obecný vzorec zeolitů

Definice obecného vzorce je podle nové definice spíše nemožná. Ve starší literatuře je ale uváděn vzorec, který do určité míry vystihuje složení zeolitů:



**x a y se mohou rovnat,**

**M = jednovalentní kationy (Na, K)**

**D = dvojvalentní kationy (Ca, Mg)**

**Al**

**Si**

**aniony v kanálech**

**aniony v tetraedrech**

**H<sub>2</sub>O**

**O, OH, F**

**kde nově uváděné prvky**

**(Li, Cs, NH<sub>4</sub>, Cu)**

**(Ba, Sr, Mn, Pb)**

**(Be, Zn,)**

**(P)**

**(Cl, B)**

**Typické substituce:**

**CaAl - NaSi**

**2Na - Ca□**

**BeP - AlSi**

# 2. Zeolity

TABLE 1. NEWLY PROPOSED ZEOLITE SPECIES WITHIN COMPOSITIONAL SERIES<sup>†</sup>

Series	Species name	Series	Species name
brewsterite	brewsterite-Sr	gmelinite	gmelinite-Na
	brewsterite-Ba		gmelinite-Ca
chabazite	chabazite-Ca		gmelinite-K
	chabazite-Na	heulandite	heulandite-Ca
	chabazite-K		heulandite-Na
clinoptilolite	clinoptilolite-K		heulandite-K
	clinoptilolite-Na		heulandite-Sr
	clinoptilolite-Ca	levyne	levyne-Ca
dachardite	dachardite-Ca		levyne-Na
	dachardite-Na	paulingite	paulingite-K
erionite	erionite-Na		paulingite-Ca
	erionite-K	phillipsite	phillipsite-Na
	erionite-Ca		phillipsite-Ca
faujasite	faujasite-Na		phillipsite-K
	faujasite-Ca	stilbite	stilbite-Ca
	faujasite-Mg		stilbite-Na
ferrierite	ferrierite-Mg		
	ferrierite-K		
	ferrierite-Na		

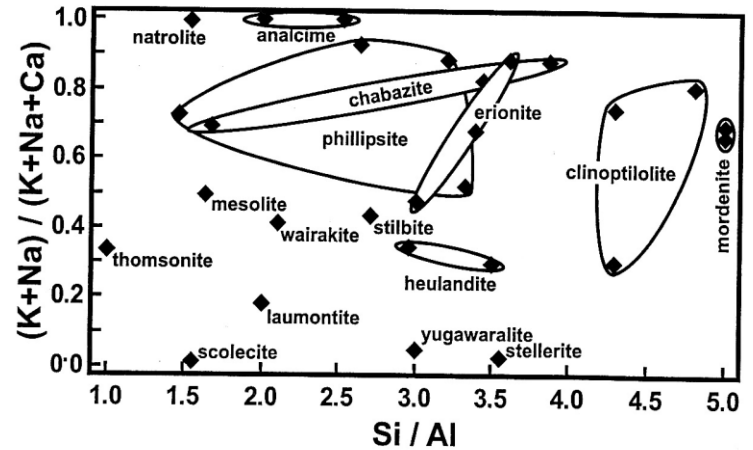


Figure 3. Plot showing the representative chemical compositions of the various zeolites used in this study (Table 3). The same zeolite species formed in different geologic environments often show considerable variation in chemical composition.

## 2. Zeolity

**Důležité zeolity: natrolit, stilbit, heulandit, laumontit, wairakit, klinoptilolit, mordenit, faujasit, erionit, harmotom, phillipsit, chabazit, analcim**

### Vybrané zeolity

leucit	$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$
ammonioleucit	$(\text{NH}_4)[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$
analcim	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
pollucit	$(\text{Cs}, \text{Na}) [\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
hsianghualit	$\text{Li}_2\text{Ca}_3[\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{F}_2$
maricopait	$\text{Pb}_7\text{Ca}_2[\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}(\text{O}, \text{OH})_{100}] \cdot n (\text{H}_2\text{O}, \text{OH}) \quad n = 32$
weinebeneit	$\text{Ca}[\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
chiavennit	$\text{CaMn}[\text{Be}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
kalborsit	$\text{K}_6[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}]\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$

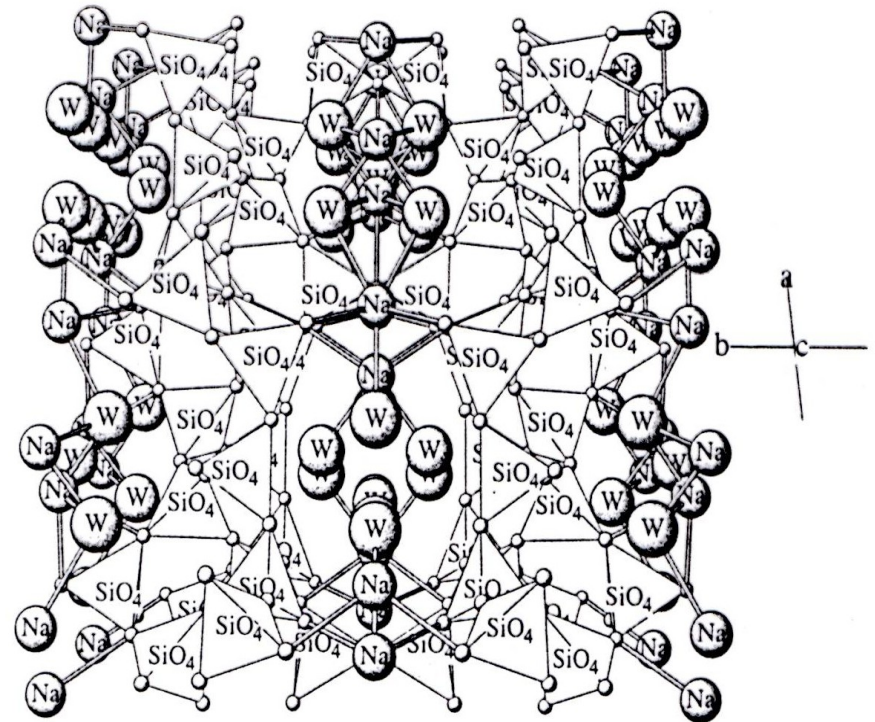
**Phillipsit**



## 2. Zeolity

### Vlastnosti zeolitů

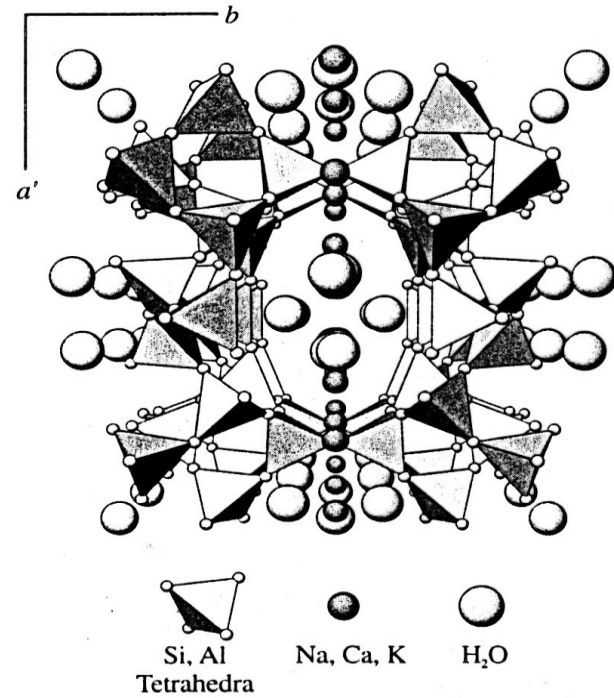
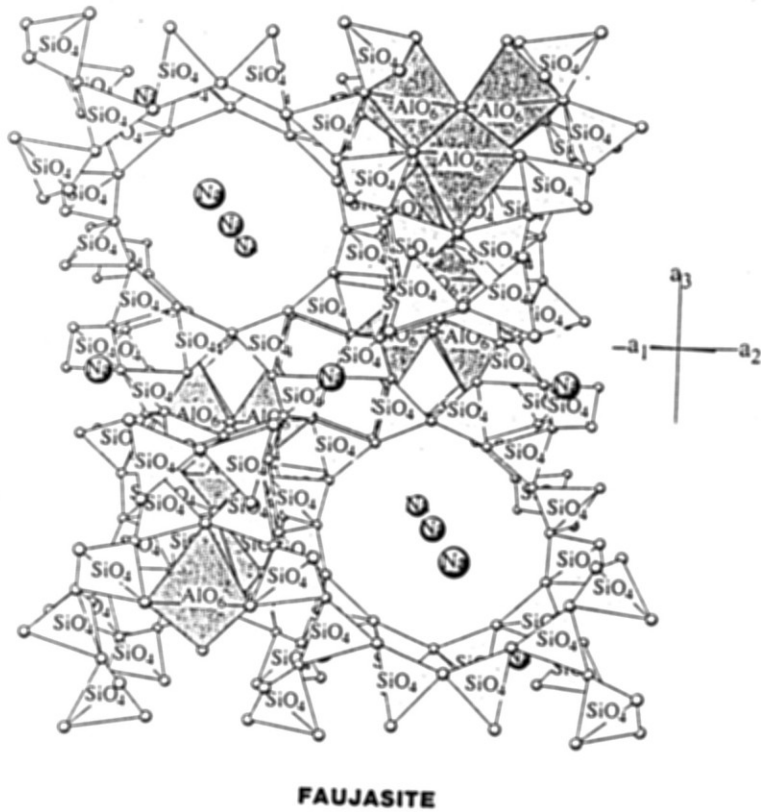
- převážně bílé, bezbarvé
- nízká tvrdost
- nízká hustota  $T = 3-4$ ,  $H = 2,0-2,2$ ,
- nízké indexy lomu a dvojlom
- vratná dehydratace při teplotách pod 400 C
- schopnost výměny kationů



CLINOPTILOLITE:  $(Ca, Na_2)Al_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$  (variable)



## 2. Zeolity



**Figure 12.22** Typical zeolite structure. Heulandite viewed down the  $c$  axis. The open channels provide space for water molecules and mono- and divalent cations. Structural data from Gunter and others (1994).

## 2. Zeolity



**Chabazit, Řepčice**



**Natrolit, Soutěsky**

## 2. Zeolity



**Laumontit**



**Analcim**

# 3. Vznik zeolitů

## Vznik

Až na výjimky, typické nízkoteplotní a relativně nízkotlaké minerály.

### Způsoby vzniku zeolitů

- zvětrávání silikátů při vysokém pH
- diagenetické pochody
- alterace minerálů cirkulující pozemní vodou
- hydrotermální alterací a krystalizací spojenou s magmatickou aktivitou
- kontaktní metamorfóza
- krystalizace z hydrotermálních roztoků
- regionální metamorfóza nízkého stupně
- krystalizace z magmatické taveniny

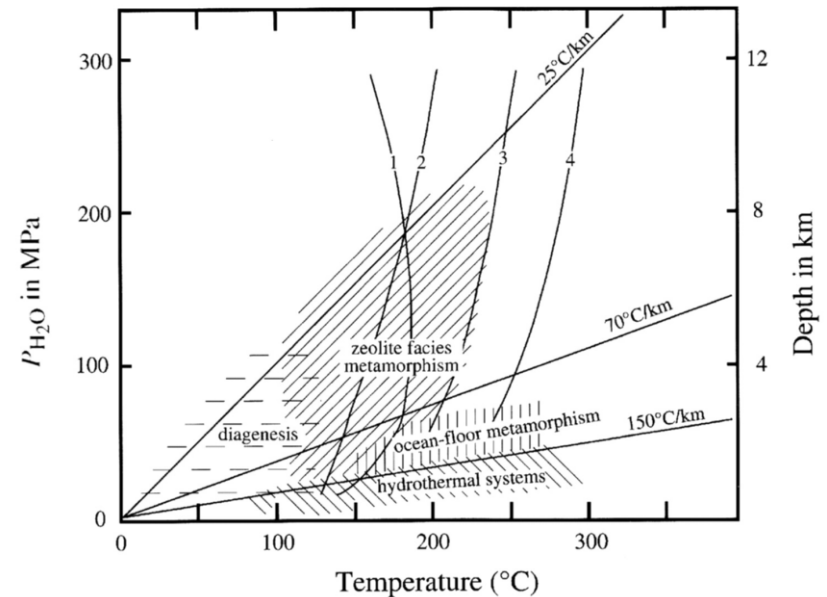


Fig. 333. Pressure-temperature ranges of environments of zeolite formation. The boundary between diagenesis and metamorphism has considerably more overlap than that shown here. Numbered curves are experimentally determined or calculated stability limits of selected zeolites. (1) analcime + quartz = albite + H<sub>2</sub>O (Liou 1971a); (2) heulandite = laumontite + quartz + H<sub>2</sub>O (Cho *et al.* 1987); (3) laumontite + prehnite = epidote + quartz + H<sub>2</sub>O at low pressure end and laumontite + pumpellyite = epidote + chlorite + quartz + H<sub>2</sub>O at high pressure end (Cho *et al.* 1987), and (4) laumontite = wairakite + H<sub>2</sub>O (Liou 1971b). The depth scale is based on a lithostatic gradient of 25 MPa/km.

### 3. Vznik zeolitů

#### Typické horniny

- vulkanické a subvulkanické tufy a skla (zeolity vznikají většinou až po reakci s vodou různého původu)
- hlubokomořské pelagické sedimenty
- nízce metamorfované horniny
- dutiny ve vulkanitech
- hydrotermální systémy na trhlinách hornin (hydrotermální rudní žíly, alpská parageneze)
- hyperalkalické magmatické horniny
- granitické pegmatity

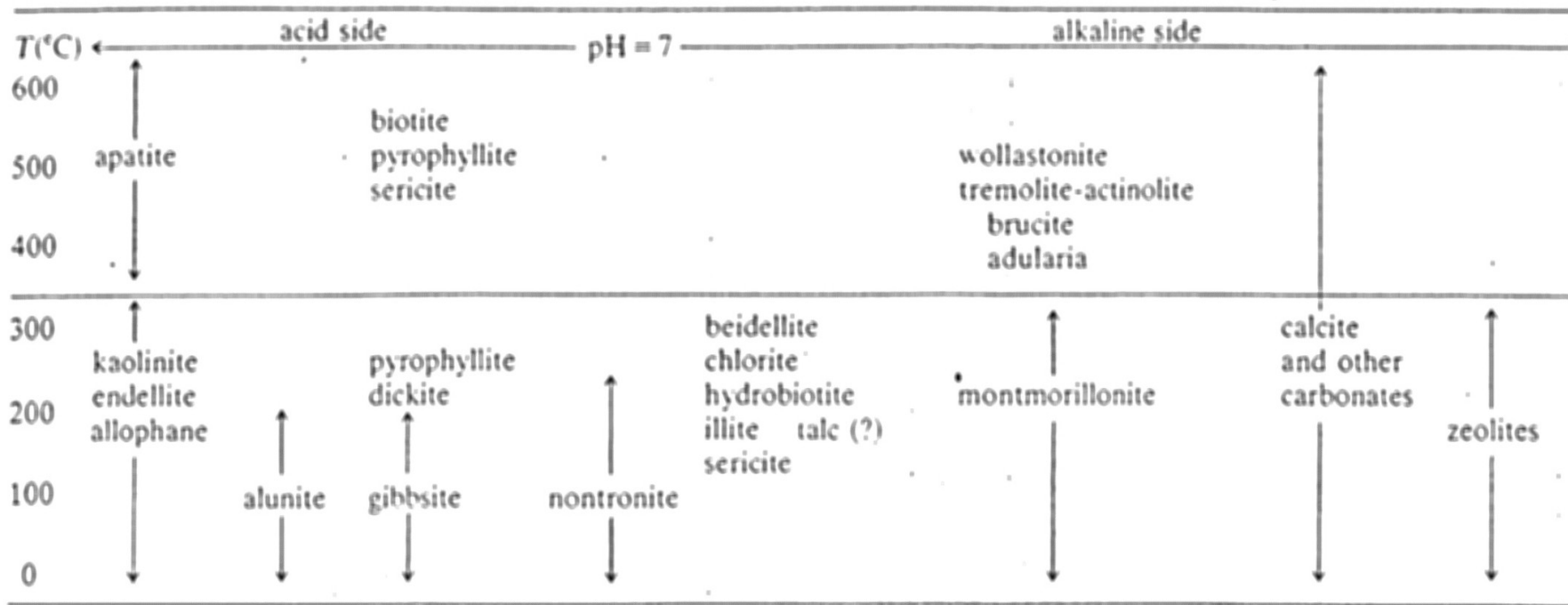
**Stilbit**



### 3. Vznik zeolitů

TABLE 9

Likely relations between pH, temperature and occurrence of some hydrothermally formed minerals<sup>(96)</sup>



### 3. Vznik zeolitů

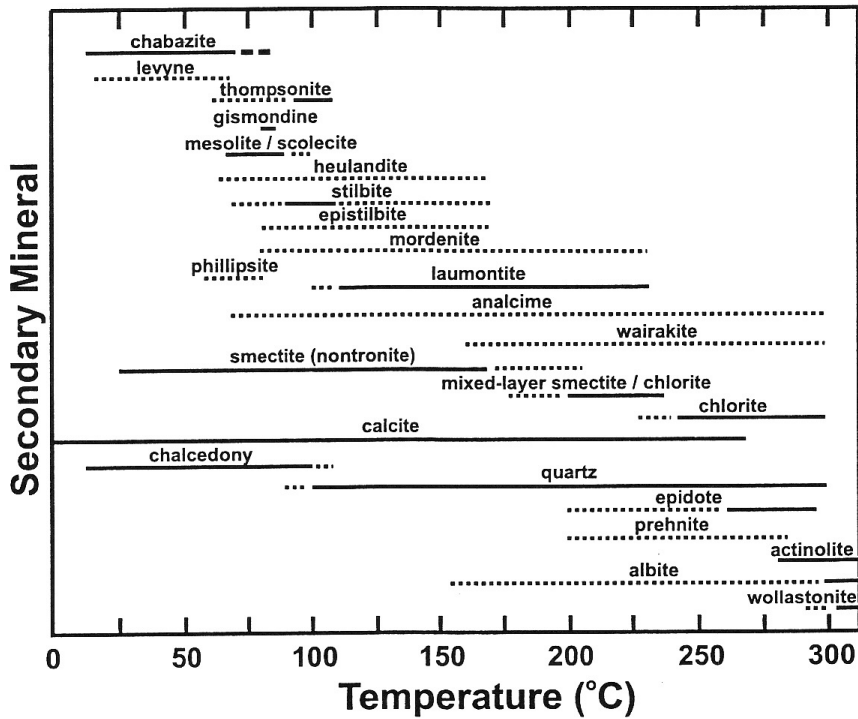


Figure 1. Observed distribution of secondary minerals as a function of temperature in hydrothermally altered Icelandic basalt (modified from Apps 1983).

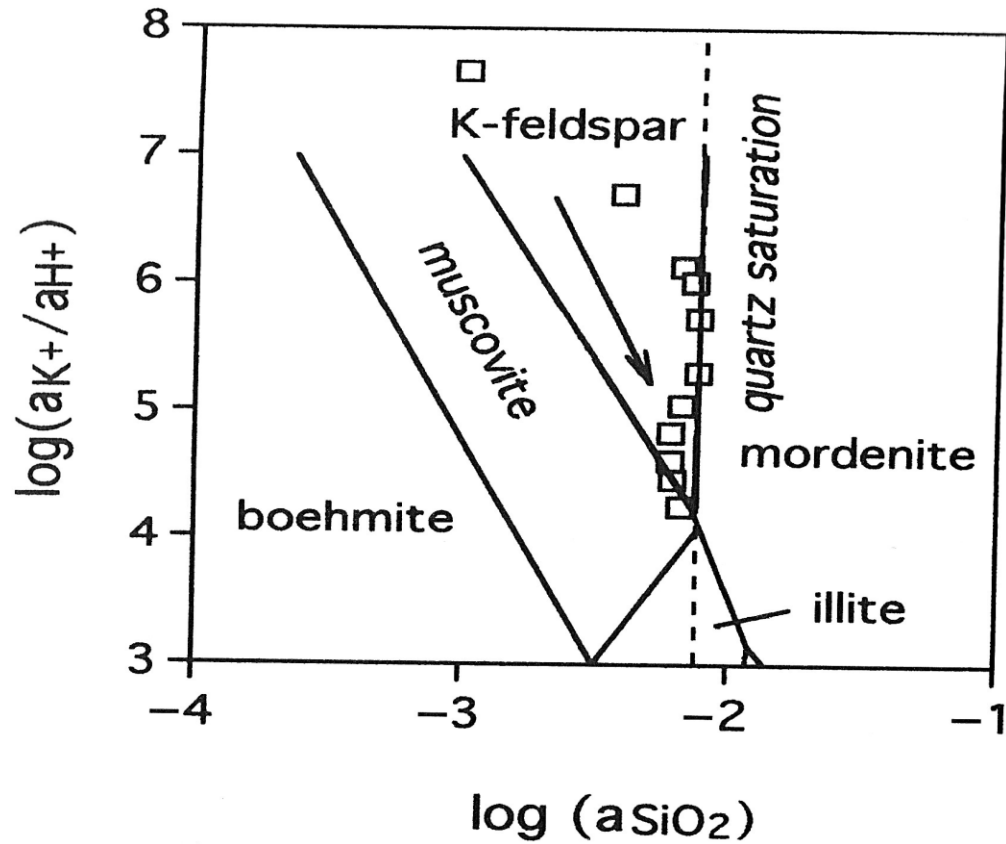


Leucit



Thomsonit

### 3. Vznik zeolitů



Diagramy ukazující alteraci K-živců a vznik zeolitu



### 3. Vznik zeolitů

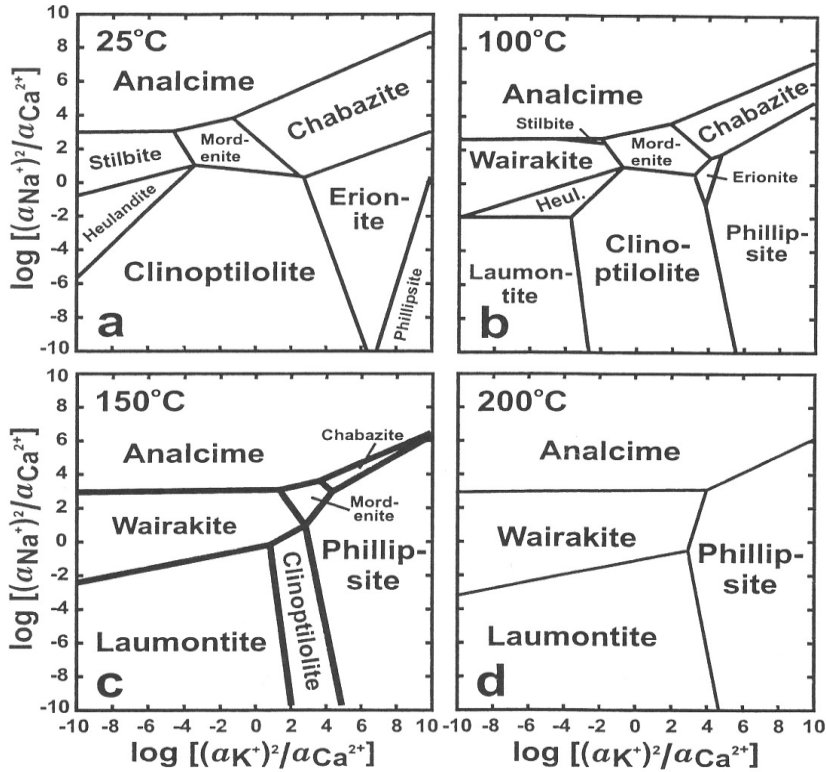


Figure 9.  $\log[(a\text{K}^+)^2/a\text{Ca}^{2+}]$  vs.  $\log[(a\text{Na}^+)^2/a\text{Ca}^{2+}]$  diagrams for zeolites occurring in hydrothermal deposits in silicic-volcanic rocks (analcime, chabazite, clinoptilolite, erionite, heulandite, laumontite, mordenite, phillipsite, stilbite, and wairakite), all calculated assuming an aqueous silica activity in equilibrium with quartz and at (a): 25°C, (b): 100°C, (c): 150°C, (d): 200°C.

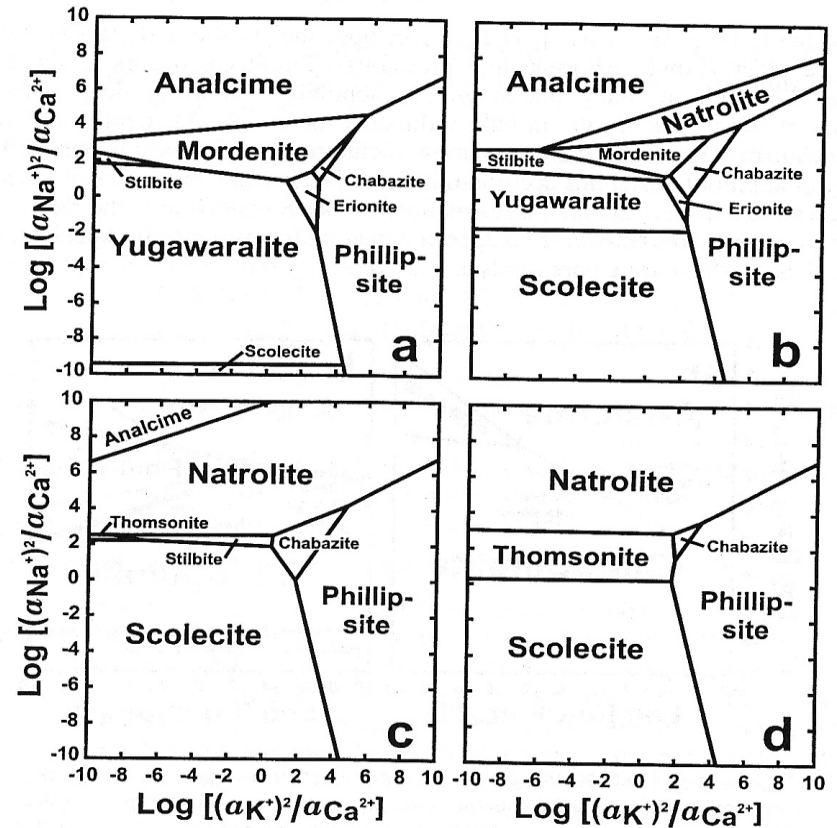


Figure 10.  $\log[(a\text{K}^+)^2/a\text{Ca}^{2+}]$  vs.  $\log[(a\text{Na}^+)^2/a\text{Ca}^{2+}]$  diagrams for the zeolites occurring in vugs and cavities in mafic volcanic rocks (analcime, chabazite, erionite, heulandite, laumontite, mesolite, mordenite, natrolite, phillipsite, scolecite, stilbite, thomsonite, and yugawaralite) calculated assuming 35°C and (a)  $\log a(\text{SiO}_2) = -4.0$ ; (b)  $\log a(\text{SiO}_2) = -4.1$ ; (c)  $\log a(\text{SiO}_2) = -4.3$ ; (d)  $\log a(\text{SiO}_2) = -5.0$ .

# 4. Použití zeolitů

## Použití

Vyplývá ze specifických vlastností zeolitů. Většina dnes používaných zeolitů je ale vyrobena synteticky.

- zachycení různých typů polutantů (radioaktivní látky, organické látky,  $\text{SO}_2$ )
- čištění různých látek
- zemědělství
- výroba papíru

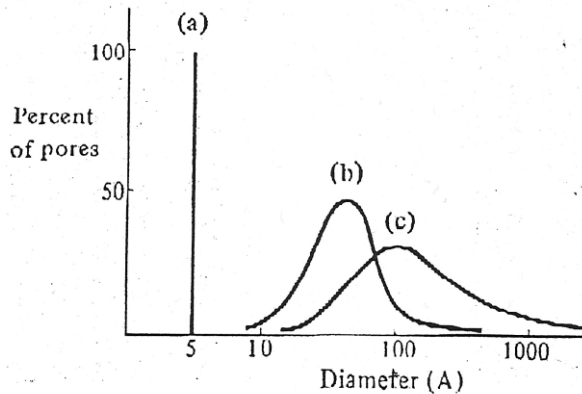
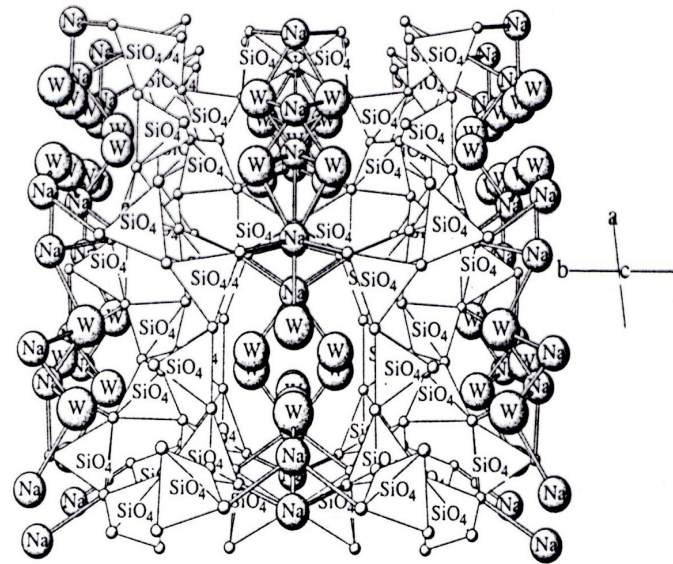
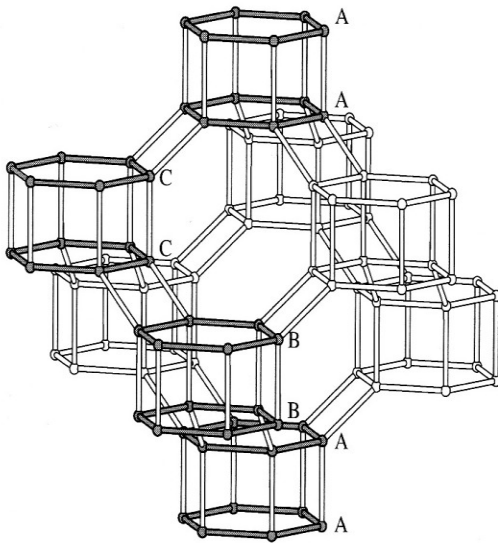


Figure 5. Pore size distribution in some adsorbents. (a) Dehydrated zeolite; (b) silica gel; (c) activated carbon<sup>7</sup>.

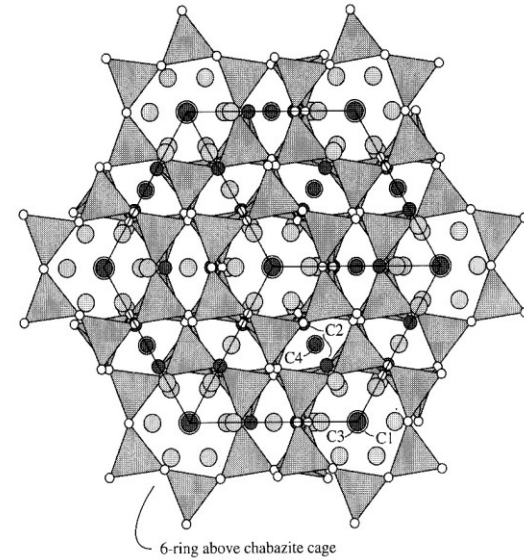


CLINOPTILOLITE:  $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (variable)

# 4. Použití zeolitů

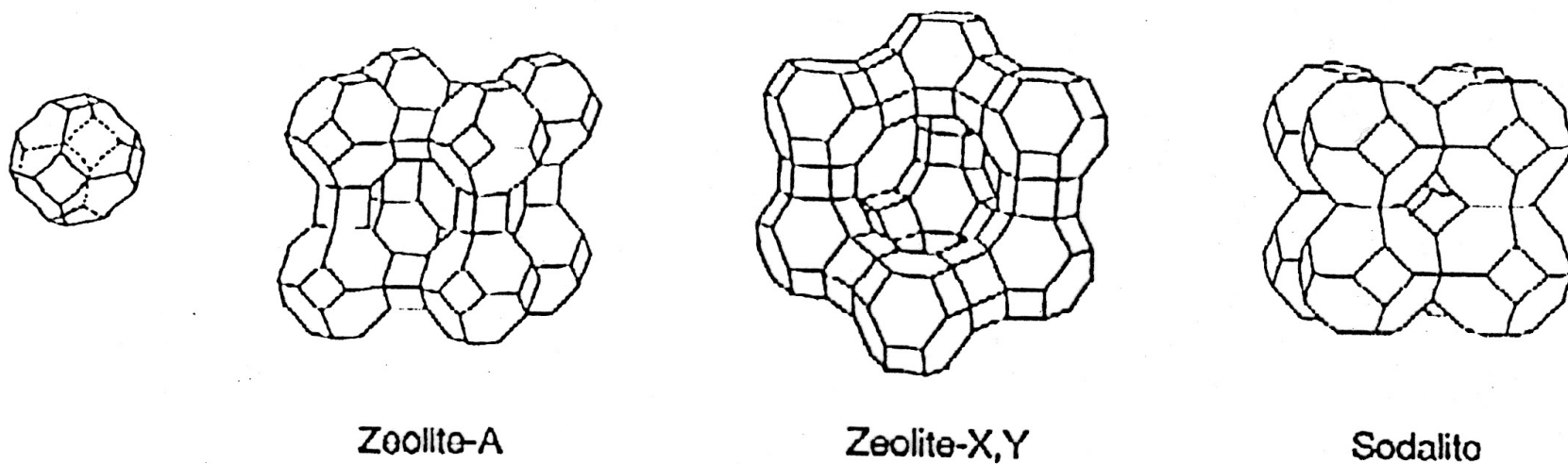


**Fig. 362.** Clinographic view of the framework of chabazite, in which only tetrahedral sites and T-T linkages are plotted. A set of 6-rings that define the framework are darkened, to illustrate the stacking sequence AABBC. . . . Double 6-rings are located at each corner of the rhombohedral unit cell, which also forms the chabazite cage, *cha* (see Fig. 329).



**Fig. 363.** Projection of the structure of chabazite onto (111), using the atomic positions refined in the space group  $R\bar{3}m$  by Calligaris *et al.* (1983). The Si,Al distribution in tetrahedral sites is disordered. Various dark grey circles represent several different cation sites (C1, C2, C3 and C4), and light grey circles, water molecules.

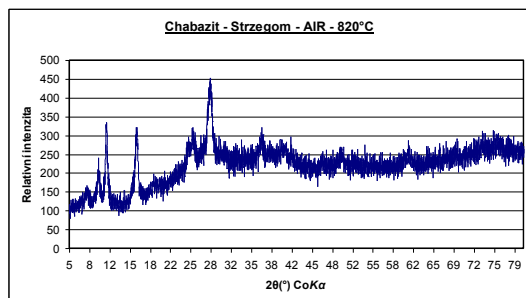
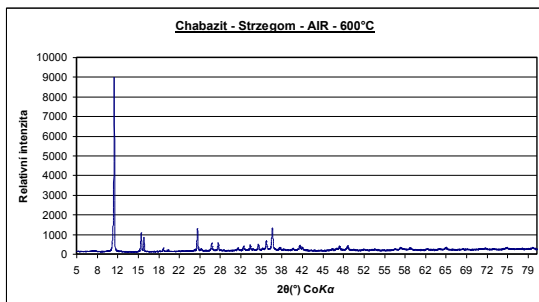
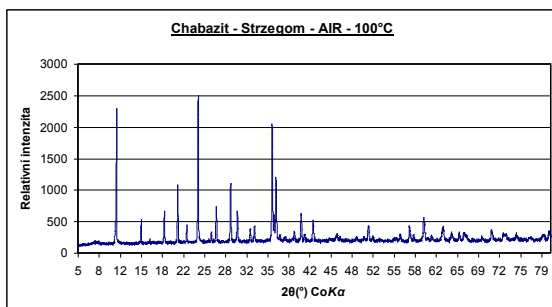
## 4. Použití zeolitů



*Figure 2. The sodalite cage (left), and the structures of zeolite A, zeolite X/Y, and sodalite<sup>9</sup>.*

## 4. Použití zeolitů

### chabazit ze Strzegomi



výsledky:

oba vzorky se chovají identicky  
okolo 100°C začíná dehydratovat,  
okolo 320°C dehydratovaný  
se vzrůstající teplotou do 780°C (800°C)  
nedochází k fázovým změnám materiálu  
struktura se začíná rozpadat po překročení  
780°C (800°C) a začíná amorfizovat

# 4. Použití zeolitů

chabazit ze Strzegomi

RTG difraktometrie → za vysokých teplot amorfizace struktury a přítomnost kovového Fe při žíhání na 900°C v H<sub>2</sub> pozorovány „nanočástice Fe“

