

CARMINE COLELLA \*, ROSARIO AIELLO \*\*, VINICIO DI LUDOVICO \*

## SULLA MERLINOITE SINTETICA

**RIASSUNTO.** — Gli autori riportano i risultati di una ricerca rivolta a definire le condizioni chimico-fisiche più adatte alla sintesi della *merlinoite*, una zeolite potassica di recente rinvenuta in natura, che presenta uno spettrogramma di diffrazione dei raggi X molto simile a quello della *phillipsite*, sebbene la struttura se ne differenzi sensibilmente.

Viene messo in luce che la sintesi della *merlinoite*, realizzata a partire da pomice riolitiche, risulta favorita, oltre che da temperature elevate ( $> 100^\circ \text{C}$ ), da concentrazioni particolarmente alte di potassio nella soluzione di contatto, mentre sistemi misti Na-K tendono, nelle stesse condizioni di trattamento, a favorire la cristallizzazione di *phillipsite*.

La *merlinoite* viene inoltre caratterizzata per quanto concerne la composizione chimica, le costanti di cella, l'attitudine allo scambio ionico ed alla reidratazione, nonché la stabilità termica, sempre in riferimento ad un termine *phillipsitico* sintetico.

Viene infine discusso il ruolo dei sistemi cationici sulla formazione della *merlinoite* e della *phillipsite*, traendone altresì indicazioni sulla loro genesi in natura.

**ABSTRACT.** — The authors report the results of a research devoted to define the most suitable physico-chemical conditions for the synthesis of *merlinoite*, a potassium zeolite recently discovered in nature, which shows a X-ray diffraction pattern very close to that of *phillipsite*, while their structures are quite different.

The synthesis of *merlinoite* starting from rhyolitic pumices appears to be favoured both by high temperatures ( $> 100^\circ \text{C}$ ) and by particularly high concentrations of potassium in the contact solutions, while mixed Na-K systems, in the same treatment conditions, favour the crystallization of *phillipsite*.

Chemical composition, cell parameters, ionic exchange and rehydration properties, together with thermal stability of synthetic *merlinoite* are as well investigated, in comparison with synthetic *phillipsite*.

The role played by the cationic systems on the formation of *merlinoite* and *phillipsite* is at last discussed and informations on their genesis in nature also deduced.

### Introduzione

La *merlinoite* (PASSAGLIA et al., 1977) costituisce il secondo esempio, dopo la *mazzite* (GALLI et al., 1974), di un minerale del gruppo delle zeoliti, rinvenuto in natura successivamente all'ottenimento in laboratorio dell'isotipo sintetico. Il suo spettro di diffrazione dei raggi X è infatti identico a quello di un termine zeolitico ottenuto per sintesi, sia a partire da geli allumo-silicatici (zeolite *Linde W*, MILTON, 1961), sia da pomice riolitiche (zeolite *KM*, COLELLA e AIELLO, 1971), sia da caolinite precalcinata, additivata di silice amorfa (zeolite *KM*, BARRER e MAINWARING, 1972).

\* Istituto di Chimica Applicata, Facoltà di Ingegneria, Università di Napoli. \*\* Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, Arcavacata di Rende (Cosenza).

La specie sintetizzata è stata però spesso erroneamente considerata strutturalmente analoga alla *phillipsite*, a causa della notevole rassomiglianza degli spettri di diffrazione dei raggi X delle due zeoliti, per cui non risultano a tutt'oggi definite le condizioni chimico-fisiche sotto le quali è possibile sintetizzare ciascuna delle due specie.

Scopo del presente lavoro è pertanto, principalmente, quello di stabilire, anche sulla base dei risultati di precedenti ricerche (COLELLA e AIELLO, 1971 e 1975), le condizioni di sintesi della merlinoite a partire da vetri naturali, individuando nel contempo i fattori che determinano la sua formazione in luogo di quella della *phillipsite* e traendone quindi indicazioni sulla genesi delle due zeoliti in natura.

Oggetto della presente ricerca è inoltre la caratterizzazione della merlinoite sintetica attraverso lo studio, in confronto con un termine phillipsitico, di alcune sue proprietà, con particolare riferimento al comportamento termico, all'attitudine allo scambio cationico e alla reidratazione dopo attivazione termica.

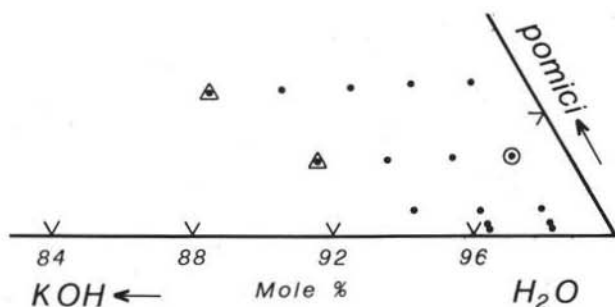


Fig. 1. — Diagramma delle composizioni molarie dei sistemi che hanno dato luogo alla formazione di merlinoite a 140° C. Il cerchietto individua le condizioni ottimali di sintesi della merlinoite, i triangoli si riferiscono alle prove che hanno dato luogo a co-cristallizzazione di zeolite L. - Peso molecolare medio delle pomici: 66,56 u.m.a.

### Parte sperimentale

Quale vetro naturale per le prove di sintesi è stato impiegato un campione di pomici riolitiche di Lipari, che presenta la seguente composizione chimica percentuale: 70,85 SiO<sub>2</sub>; 12,83 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,11 MnO; 0,15 TiO<sub>2</sub>; 1,02 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,35 FeO; 0,83 CaO; 0,55 MgO; 4,46 Na<sub>2</sub>O; 4,70 K<sub>2</sub>O; 3,71 H<sub>2</sub>O.

Le sintesi sono state condotte ponendo a reagire, a temperature comprese fra 80° e 140° C e per tempi pari a 7 giorni, campioni di 1 g di vetro, macinato a 10000 m/cm<sup>2</sup>, con soluzioni di idrossido di sodio, di potassio o miste, ad alcalinità variabile fra 1 e 6 m. Il rapporto solido/liquido, inteso come rapporto fra il peso del vetro e quello dell'acqua contenuta nella soluzione iniziale di contatto, è stato fatto variare fra 1/5 e 1/100 e il rapporto Na<sup>+</sup>/(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>) nella stessa soluzione fra 0 e 1.

I prodotti di neoformazione, lavati, essiccati e successivamente equilibrati per una settimana a 20° C in ambiente ad umidità costante ( $\sim 55\%$ ), sono stati caratterizzati a mezzo di analisi chimiche (fluorescenza a raggi X), roentgenografiche e termiche.

La valutazione delle proprietà termiche, di adsorbimento e di scambio ionico della merlinoite e della phillipsite è stata eseguita sulle forme potassiche delle due zeoliti, ottenute preventivamente per scambio.

La stabilità termica è stata determinata sottoponendo di volta in volta ad analisi roentgenografica quantitativa campioni delle zeoliti, trattati per due ore in forno a temperature programmate.

TABELLA 1

*Dati dello spettro di polvere della merlinoite sintetica*

$d_{\text{oss.}}, \text{\AA}$	$d_{\text{calc.}}, \text{\AA}$	I	hkl
10,08	10,04	5	011
8,17	8,13	30	101
7,065	7,105	50	002
5,355	5,345	30	121
5,028	5,020	20	022
4,959	4,958	35	200
4,498	4,486	35	031
4,266	4,274	17	103
4,052	4,064	15	220
3,649	3,661	17	123
3,234	3,251	62	141
3,220	3,220	100	301
3,170	3,176	83	024
2,932	2,932	75	321
2,728	2,732	42	105
			143
2,667	2,675	25	224
2,547	2,550	18	125
2,510	2,510	6	044
2,383	2,384	10	341

TABELLA 2

*Dati dello spettro di polvere della phillipsite sintetica e della zeolite M*

Phillipsite Sist. $K^+/Na^+=0,67; 80^\circ C$		Zeolite M Sist. $K^+/Na^+=0,08; 80^\circ C$	
$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I
8,15	19	8,17	8
7,13	60	7,09	67
5,37	26	5,37	6
5,03	26		
4,97	38	5,00	43
4,29	14	4,29	4
4,11	17		
4,08	24	4,09	58
3,675	5		
3,258	50	3,240	24
3,231	52		
3,188	100	3,167	100
3,145	31		
2,941	52	2,949	12
		2,889	10
2,746	36	2,744	18
2,687	33		
2,678	24	2,676	62

L'attitudine alla reidratazione è stata valutata registrando, attraverso successive pesate, gli incrementi di peso, in funzione del tempo, di campioni di zeoliti, preventivamente disidratati a 350° C per due ore, posti alla temperatura di 20° C in ambiente ad umidità costante e pari a  $\sim 55\%$ .

L'attitudine allo scambio cationico nei confronti dello ione  $Ca^{++}$  è stata valutata indirettamente determinando, tramite analisi per assorbimento atomico, le quantità di potassio rilasciate negli eluati da parte di campioni di 100 mg di zeolite, attraverso i quali era stata fatta passare a velocità costante e pari a 5 ml/min. una soluzione di  $CaCl_2$  0,5 M.

Ulteriori dettagli sulle modalità di trattamento idrotermale, sulle tecniche di indagine e sulle apparecchiature impiegate sono reperibili in una precedente pubblicazione (COLELLA e AIELLO, 1970).

## Risultati

### Sintesi

La fig. 1 riporta il campo delle composizioni molari dei sistemi dai quali è stata ottenuta la cristallizzazione di merlinoite a 140° C. I triangoli si riferiscono a composizioni che hanno dato luogo a co-cristallizzazione di zeolite L (BRECK e FLANIGEN, 1968), mentre il cerchietto individua le condizioni ottimali di sintesi della sola merlinoite. Tali condizioni corrispondono ad un rapporto in peso vetro-acqua pari ad 1/10 e ad una alcalinità pari a 1 *m* in OH<sup>-</sup>.

In tab. 1 vengono riportate le distanze reticolari della merlinoite sintetizzata. Da tali distanze, indicizzate secondo il sistema ortorombico, sono stati ricavati i seguenti parametri di cella:  $a_0 = 9,91(1)$  Å;  $b_0 = 14,14(5)$  Å;  $c_0 = 14,19(6)$  Å, in buon accordo con quelli desunti dallo spettro di polvere del minerale.

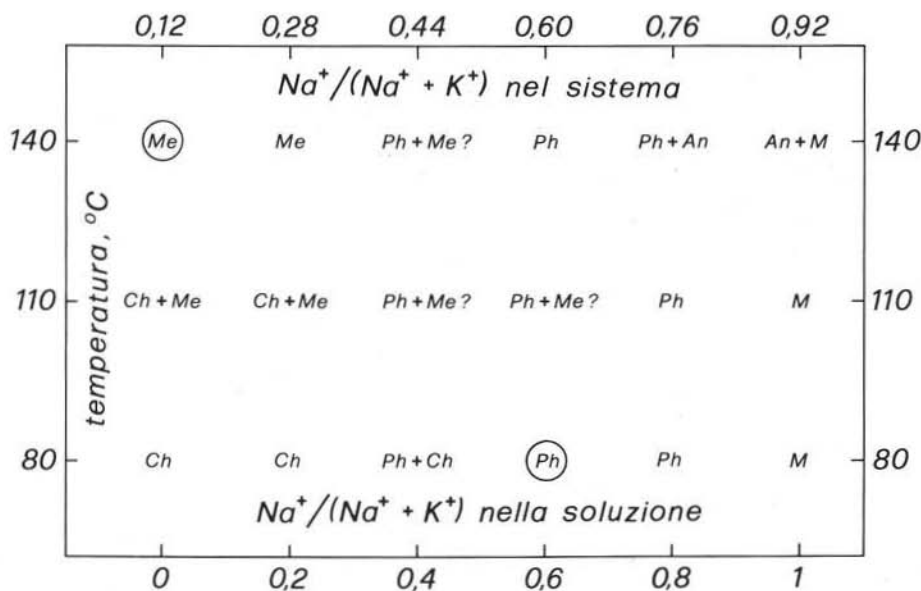


Fig. 2. — Influenza della temperatura e del rapporto  $Na^+/(Na^+ + K^+)$  nel sistema di reazione, sulla cristallizzazione di zeoliti ottenute per trattamento idrotermale di pomici riolitiche; alcalinità: 1 *m* in OH<sup>-</sup>; rapporto vetro-acqua: 1/10. Me = merlinoite; Ph = phillipsite; Ch = chabazite; An = analcime; M = zeolite M (cfr. tab. 2). I cerchietti individuano le condizioni di sintesi ottimali per le due fasi.

La fig. 2 mostra l'influenza, sulla cristallizzazione delle varie fasi zeolitiche, della temperatura e del rapporto  $Na^+/(Na^+ + K^+)$  nella soluzione di contatto, in sistemi nei quali i valori dell'alcalinità e del rapporto solido-liquido sono stati mantenuti costanti ed uguali a quelli più sopra citati. I simboli riportati si riferiscono ai seguenti termini zeolitici: Me = merlinoite; Ph = phillipsite; Ch = chabazite; An = analcime; M = zeolite sintetica senza equivalente naturale (in tab. 2 si può notare la notevole rassomiglianza del suo spettro di diffrazione dei raggi X con quello della phillipsite).

La cristallizzazione di merlinoite appare favorita da temperature più elevate e da ambienti decisamente potassici. Al crescere del tenore di  $\text{Na}^+$  nel sistema, risulta favorita la formazione di phillipsite, mentre al decrescere della temperatura tende a formarsi la chabazite. Sistemi ad alto contenuto di sodio favoriscono, a più bassa temperatura, la crescita della zeolite M e, a temperatura più elevata, quella dell'analcime. Alle temperature di 110 e 140° C ed a valori intermedi del rapporto  $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ , i roentgenogrammi dei sintetizzati hanno denunciato la probabile contemporanea presenza di merlinoite e phillipsite. In effetti, a causa della notevole rassomiglianza degli spettri di diffrazione dei raggi X delle due zeoliti, il loro riconoscimento nei sintetizzati risulta sempre più difficile, man mano che l'aumento del contenuto di  $\text{Na}^+$  nel sistema di reazione rende più deboli i riflessi caratteristici della merlinoite (10,02 e 4,475 Å, PASSAGLIA et al., 1977).

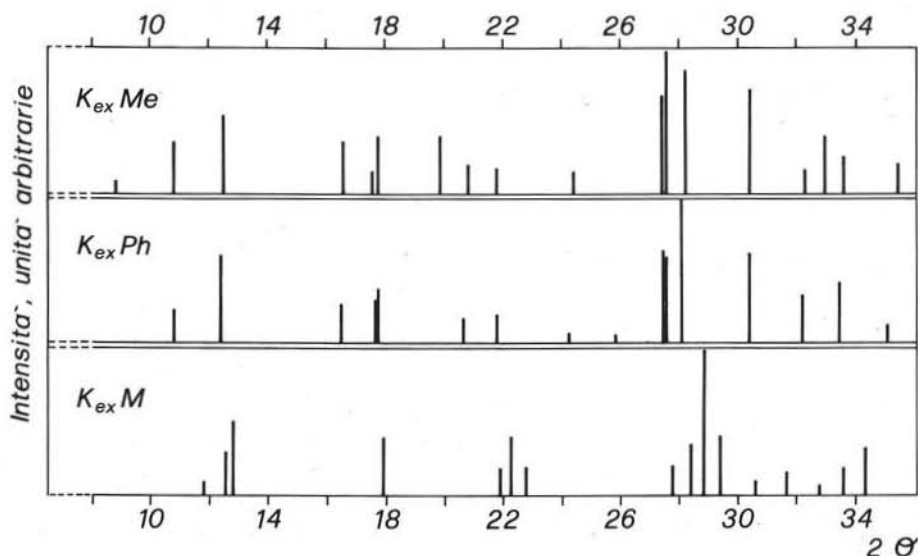


Fig. 3. — Rappresentazione schematica dei diffrattogrammi dei raggi X (Rad.  $\text{CuK}\alpha$ ) delle forme potassiche delle zeoliti merlinoite, phillipsite ed M.

I cerchietti che compaiono in fig. 2 contraddistinguono le condizioni ottimali per la sintesi di merlinoite e phillipsite e individuano contemporaneamente i campioni delle due zeoliti che sono stati impiegati per il prosieguo della sperimentazione.

Tali campioni, all'analisi chimica, hanno denunciato la seguente composizione molare. Merlinoite:  $(0,51 \text{ K}, 0,01 \text{ Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,91 \text{ SiO}_2 \cdot 3,85 \text{ H}_2\text{O}$  e phillipsite:  $(0,37 \text{ K}, 0,14 \text{ Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,85 \text{ SiO}_2 \cdot 4,52 \text{ H}_2\text{O}$ .

È possibile notare innanzitutto che entrambe le zeoliti mostrano una forte selettività per il potassio. Il rapporto  $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  è nella merlinoite pari a 0,02, esattamente sei volte più basso di quello del sistema che l'ha generata. Per la phillipsite i valori di tali rapporti risultano essere uguali a 0,27 e 0,60, rispettivamente.

La merlinoite, inoltre, ha un rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  più alto di quello della phillipsite (ciò era già stato riscontrato nella paragenesi naturale, PASSAGLIA et al., 1977) e un rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  più basso.

C'è però da aggiungere che la presente sperimentazione ha messo in evidenza, in accordo con considerazioni già riportate in precedenza (AIELLO e COLELLA, 1975), che la composizione della merlinoite è funzione dell'alcalinità della soluzione che l'ha generata, e che, all'incremento di tale parametro, corrisponde una diminuzione del rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nel termine sintetizzato. Tale rapporto, ad esempio, in un termine ottenuto in condizioni di alcalinità pari a 3,15 *m* in  $\text{OH}^-$ , è risultato essere uguale a circa 4.

### Proprietà

Per rendere più omogeneo il confronto fra le proprietà della merlinoite e della phillipsite, i campioni descritti nel paragrafo precedente sono stati scambiati in forma potassica, prima di essere sottoposti alle prove di scambio ionico ed adsorbimento di vapor d'acqua.

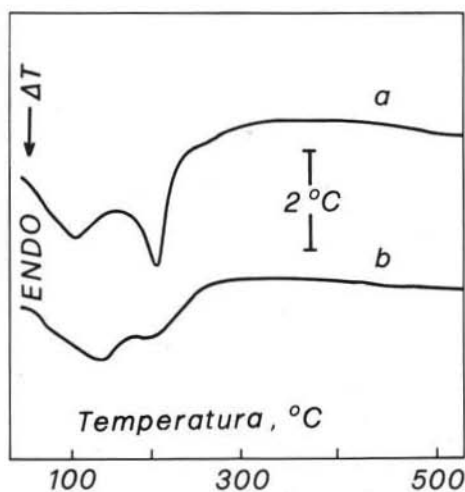


Fig. 4. — Diagrammi termodifferenziali. Peso del campione: 20 mg; velocità di riscaldamento: 15° C/min.; atmosfera: aria. a: merlinoite; b: phillipsite.

Sostanzialmente diversa risulta essere invece la stabilità termica delle due zeoliti (fig. 5). La merlinoite, anche in dipendenza del suo più alto rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , è stabile fino a temperature prossime ad 800° C, subendo però, immediatamente dopo, un collasso strutturale. La phillipsite, al contrario, subisce una più graduale distruzione del reticolo, ma ciò si riscontra già a partire da temperature di poco superiori a 400° C.

In fig. 6 vengono riportati i risultati delle prove di scambio ionico effettuate

I relativi diffrattogrammi dei raggi X sono riportati schematicamente in fig. 3, unitamente a quello della forma potassica della zeolite M. Il confronto pone chiaramente in evidenza la notevole somiglianza strutturale della merlinoite e della phillipsite, e consente nel contempo di rilevare le notevoli differenze fra zeolite M e phillipsite, ciò che non è immediatamente riscontrabile sulla base dei dati della tab. 2.

Le analogie tra merlinoite e phillipsite sono d'altra parte desumibili anche dal loro comportamento alla disidratazione. In fig. 4 vengono riportati i diagrammi termodifferenziali delle due zeoliti, da cui si può rilevare la sostanziale identità delle temperature relative ai minimi dei picchi di disidratazione.

sulle due zeoliti. Sull'asse delle ordinate, su cui compare l'ammontare di  $\text{Ca}^{++}$ , in milliequivalenti per grammo, scambiato dalla zeolite, i simboli Ph e Me individuano le capacità di scambio teoriche delle due specie, calcolate sulla base delle loro formule chimiche. Si può notare che la phillipsite sintetica si conferma dotata di buona

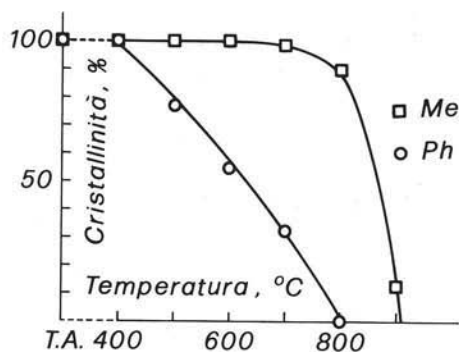


Fig. 5.

Fig. 6. — Attitudine allo scambio ionico nei riguardi di  $\text{Ca}^{++}$ , espressa come ammontare del catione scambiato dalle due zeoliti a temperatura ambiente, in funzione del volume di eluente (sol.  $\text{CaCl}_2$  0,5 M).

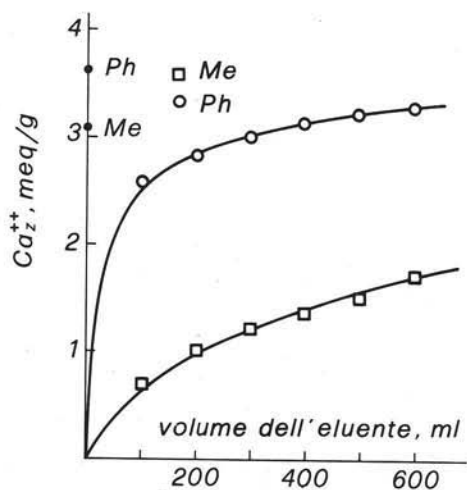


Fig. 6.

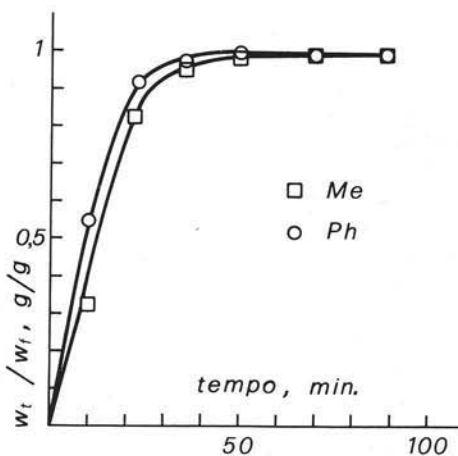


Fig. 7.

selettività nei riguardi del calcio, così come riscontrato per alcune phillipsiti sedimentarie (DI LUDOVICO, 1977), mentre la merlinoite mostra scarsa affinità per tale ione.

In fig. 7, infine, viene mostrato, in funzione del tempo, il comportamento alla reidratazione delle due zeoliti, espresso come ammontare di acqua adsorbita al tempo  $t$  ( $w_t$ ), rapportata alla quantità di acqua che la zeolite adsorbe dopo un tempo pari a 90 minuti ( $w_r$ ). Si può notare che le due zeoliti presentano simile attitudine alla reidratazione, con leggera prevalenza della phillipsite.

### Discussione

È noto che la cristallizzazione di determinati termini zeolitici è strettamente riconducibile alla presenza di uno specifico catione nell'ambiente di formazione (catione *zeolitizzante*), anche se non mancano esempi di zeoliti che cristallizzano preferibilmente a partire da definiti sistemi policationici (AIELLO e COLELLA, 1975).

I risultati della presente sperimentazione confermano tale asserto, mostrando che la sintesi di merlinoite, phillipsite e zeolite M, una esemplare « serie » di specie zeolitiche con notevoli analogie strutturali, è fortemente dipendente, a parità di altre condizioni, dalla natura e dalla concentrazione dei sistemi cationici di formazione. Si può infatti affermare che la crescita di merlinoite e zeolite M è favorita da sistemi a netta prevalenza di un catione ( $K^+$  e  $Na^+$ , rispettivamente), mentre la phillipsite, la cui formazione è pur sempre riconducibile ad un solo catione, come si può dedurre dalla sua forte selettività per  $K^+$ , tende a formarsi in ambienti bicationici, a leggera prevalenza del catione che, nel caso specifico, non si comporta da zeolitizzante (all'incirca  $1 < Na^+/K^+ < 4$ ).

Conferma indiretta a tali deduzioni è costituita dalla maggiore o minore diffusione di tali termini in natura. I sistemi praticamente omocationici che favoriscono la formazione di merlinoite e zeolite M, sono assolutamente poco comuni in natura, così da spiegare perchè la prima sia una zeolite così rara e la seconda non abbia, a tutt'oggi, equivalente naturale. Al contrario le condizioni, più su esemplificate, sotto le quali è favorita la sintesi di phillipsite si verificano di frequente nei sistemi naturali e spiegano così la notevole diffusione di tale minerale.

*Ringraziamenti.* — Gli Autori sono grati al sig. ALBERTO ANNETTA per la collaborazione prestata all'espletamento della parte sperimentale.

### BIBLIOGRAFIA

- AIELLO R., COLELLA C. (1975) - *La sintesi delle zeoliti*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 31, 565-584.
- BARRER R. M., MAINWARING D. E. (1972) - *Chemistry of soil minerals. Part XIII. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases*. J. Chem. Soc. Dalton, 2534-2546.
- BRECK D. W., FLANIGEN E. M. (1968) - *Synthesis and properties of Union Carbide Zeolites L, X and Y*. « Molecular Sieves », Soc. of Chemical Industry, London, 47-61.
- COLELLA C., AIELLO R. (1970) - *Utilizzazione di prodotti naturali per la sintesi di zeoliti. Nota I. Faujasite da vetri ottenuti per correzione sodica di leucite*. Ann. Chim., 60, 587-596.
- COLELLA C., AIELLO R. (1971) - *Utilizzazione di prodotti naturali per la sintesi di zeoliti. Nota III. Zeoliti potassiche da vetro riolitico*. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., Napoli, 38, 243-258.
- COLELLA C., AIELLO R. (1975) - *Sintesi idrotermale di zeoliti da vetro riolitico in presenza di basi miste sodico-potassiche*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 31, 641-652.
- DI LUDOVICO V. (1977) - Dati non pubblicati.
- GALLI E., PASSAGLIA E., PONGILUPPI D., RINALDI R. (1975) - *Mazzite, a new mineral, the natural counterpart of the synthetic zeolite  $\Omega$* . Contr. Miner. Petrol., 45, 99-105.
- MILTON R. M. (1961) - *Crystalline zeolite*. U. S. Patent, 3,012,853.
- PASSAGLIA E., PONGILUPPI D., RINALDI R. (1977) - *Merlinoite, a new mineral of the zeolite group*. N. Jb. Miner. Mh., H. 7, in corso di stampa.