

Mineraloška i kristalohemijska svojstva minerala HEU-tipa iz ležišta zeolitskih tufova Srbije

Vladan D. Kašić¹, Vladimir Simić², Dragana Životić², Ana S. Radosavljević-Mihajlović¹, Jovica N. Stojanović¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

²Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Izvod

Veliki broj pojava i ležišta prirodnih zeolita piroklastičnog porekla široko rasprostranjenih u miocenskim sedimentima Srbije, su predmet detaljnih istraživanja. Najznačajnija srpska ležišta zeolitskih tufova su: Zlatokop (Vranjski basen), Igroš (Kopaonik), Beočin (Fruška Gora), Toponica i Slanci (Dunavski ključ kod Beograda). Ležišta ovih zeolitskih tufova, prostorno i genetski vezana su za vulkanske i vulkanoklastične stene marinskih sredina senonske i neogenske starosti i jezerskih sedimenata neogene starosti. U procesima devitifikacije i dijagenese vulkanskog stakla kod zeolitskih tufova došlo je do obrazovanje hipokristalasto porfirne odnosno vitroklastične strukture. Sami zeolitski tufovi u najvećem delu sastavljeni su od hojlandita, koji je prisutan u obliku malih igličastih do pločastih kristala dimenzija od 0,1 do 100 μm (u asocijaciji sa drugim silikatnim i alumosilikatnim fazama približno sličnih specifičnih gustina). U zavisnosti od vrste i sadržaja izmenljivog katjona, kao i termičke stabilnosti ispitivanog zeolitskog tufa razlikujemo Ca-klinoptilolite i Ca-hojlandite. Kapaciteti katjonske izmene zeolitskih tufova imaju vrednosti od 96 do 166 meq/100 g, a spoljašnji kapaciteti se kreću od 8,0 do 10,5 meq/100 g. Ovaj rad se bavi detaljnom karakterizacijom prirodnih zeolita najznačajnijih srpskih ležišta, gde je kristalohemijski sastav zeolita u direktnoj vezi sa genetskim i paragenetskim karakteristikama njihovih ležišta.

Ključne reči: zeolitski tufovi, mineralogija, kristalohemija, DTA/TGA i XRD karakterizacija.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Prirodni zeoliti su, zbog svojih fizičko-hemijskih svojstava, jedna od ekonomski najznačajnijih grupa mineralnih sirovina. Brojna su polja njihove primene u ekosistemima: kod odstranjivanja organskog sumpora vezanog za ulja [1]; kod prečišćavanja vazduha od gasova SO₂, CO₂ i azotnih oksida [2]; koristi se za odstranjivanje cezijuma i stroncijuma iz zemljišta zagađenog nuklearnim otpadom [3]; kod prečišćavanja voda [4]; u poljoprivredi [5]; u veterinarstvu [6,7]; kao konstrukcioni materijal [8]. Zeolitski tufovi prostorno i genetski su vezani za marinske i jezerske tufove i tufite senonske i neogenske starosti. Geneza je vezana za jezerska i marinska sedimentna ležišta, gde je tuf nastao kao produkt devitifikacije vulkanskog stakla [9]. U toku 2012. godine u svetu je eksploatisano oko 3 miliona tona prirodnih zeolitskih tufova (uglavnom klinoptilolitskog i šabazitskog sastava). Najpoznatije kompanije koje se bave eksploatacijom ove mineralne sirovine su iz Kine (60% svetske proizvodnje), prate je Severna Koreja, Japan, Jordan, Turska i SAD. Planom eksploatacije za period od 2014. do 2018. godine, ukazuje se da proizvodnja treba da poraste za 7 do 8%.

Prepiska: V.D. Kašić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franš d'Eperea 86, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: v.kasic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 19. oktobar, 2015

Rad prihvaćen: 7. mart, 2016

NAUČNI RAD

UDK 549.67(497.11):548/549

Hem. Ind. 71 (1) 49–60 (2017)

doi: 10.2298/HEMIND151019017K

Zeolitski tufovi predstavljaju mineralna ležišta prirodnih zeolita, od kojih najveći ekonomski interes imaju tufovi klinoptilolit-hojlanditskog sastava. Na osnovu preporuke Međunarodne mineraloške asocijacije (International Mineralogical Association – IMA) – za nove minerale i imena minerala, podkomiteta za zeolite, minerali hojlandit i klinoptilolit (HEU-tip) definisani su kao zeolitski minerali gde je atomski odnos Si/Al < 4, odnosno Si/Al > 4 [10]. Približno isti geohemijski uslovi formiranja vode do njihove izostrukturalne prirode i samim tim komplikovanog definisanja kristalohemijskog sastava, pa je termička stabilnost još jedan važan faktor za njihovo razlikovanje.

U ovom radu predstavljeni su uporedni rezultati mineraloških i kristalohemijskih ispitivanja zeolitskih tufova Srbije. Zadovoljavajuća kristalohemijska i mineraloška svojstva zeolitskih tufova daju mogućnost njihove primene u različitim procesima adsorpcije, jonske izmene ili katalitičkim reakcijama.

METODE

Rovni uzorci zeolitskih tufova obeleženi Beočin (B), Slanci (S), Igroš (I), Zlatokop (Z), Toponica (T) pripremljeni su za mineraloška, kristalohemijska i druga ispitivanja (mleveni uzorci su mokro prosejani, 100% < 63 μm).

Kvalitativne mineraloške analize su dobijene korišćenjem polarizacionog mikroskopa (JENAPOL-U, Zeiss-Jena) u propuštenoj svetlosti imerzionom metodom (ksilol). Skenirajući elektronski mikroskop (SEM, model JEOL JSM-6610LV) korišćen je za dobijanje hemijskih analiza (energetsko-disperzivnim spektrometrom, EDS), kao i za mikrofotografije. Uzorci za SEM analize su neparivani zlatom. Detaljne mineraloške analize dobijene su korišćenjem metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu (XRD). Korišćen je difraktometar marke Philips, model PW-1710 sa CuK α monohromatskim zračenjem. Uzorci su snimani u opsegu 2θ od 4–35°.

Diferencijalno-termičke analize (DTA) urađene su na uređaju marke Netzsch STA 409EP. Uzorci su analizirani u temperaturnom opsegu od 25 od 1000 °C sa korakom od 5 °C/min u atmosferi vazduha.

REZULTATI I DISKUSIJA

Geologija ležišta zeolitskih tufova Srbije

Geneza ležišta i pojava minerala grupe zeolita, vezana je za stene različitog tipa, godišta i porekla. Istraživanja su pokazala da ležišta zeolita prema genetskim karakteristikama pripadaju dijagenetskim ležištima (vulkanosedimentna) i hidrotermalno-metasomatskim tipovima ležišta (sa vulkanskim formacijama). Istraživanja jezerskih i marinskih ležišta pokazuju varijacije u pH vrednostima, salinitetu i sadržaju neorganskih katjona u prisutnim vodama. To dovodi do formiranja različitih zeolitskih vrsta i njihovih mineralnih asocijacija u okviru marinskih i jezerskih sedimenata [11]. Minerali analcim, klinoptilolit, hojlandit, laumontit i filipsit su pet najčešćih zeolita koji se javljaju u sedimentnim stenama. Sledeći minerali po važnosti su šabazit, erionit, mordenit i natrolit. U ležištima marinskih i jezerskih sedimenata zeoliti se uglavnom formiraju u reakciji vode sa čvrstim materijalima. Najčešći čvrsti materijal je vulkansko staklo, ali takođe i slabo kristalne gline, montmorionit, plagioklasi, nefelin, silicijum biogenog porekla i kvarc. Iz istog materijala (vulkansko staklo) mogu se formirati i gline i zeoliti, a da li će doći do kristalizacije jednog ili drugog zavisice od geohemijskih uslova sredine. To su najčešće aktivnosti izmenljivih jona u strukturi zeolita, kao što su H⁺, alkalni i zemno-alkalni katjoni, Al(OH)₄⁻ i silicijumova kiselina. Filosilikati se formiraju u sredini koja favorizuje visoki molski odnos H⁺/Na⁺, K⁺, Ca²⁺, kao i visoke koncentracije Mg²⁺. To znači da će formiranje zeolita različitih grupa zavisiti od temperature, pritiska i različitih geohemijskih parametara sredine, kao i od promene molskih odnosa Si⁴⁺/Al³⁺, alkalnih i zemnoalkalnih jona.

Sedimentna ležišta zeolita, bogata hojlanditom i klinoptilolitom, veoma su rasprostranjena u Srbiji. Njihova geneza vezana je za vulkanogeno-sedimentne stene,

koje su obrazovane u sedimentima marinskog ili jezerskog porekla, senonske i neogenske starosti [12,13]. Minerali HEU-tipa, koji su najčešće određeni u ovim zeolitskim tufovima, mogu se razlikovati, po odnosu Si/Al (> 4 ili < 4), ili po zastupljenosti i rasporedu izmenljivih katjona koji se nalaze van tetraedarskih položaja (vanmrežni katjoni) u strukturi ovih minerala. Ukoliko je u matičnoj steni (zeolitski tuf) dominantno prisutan kalcijum tada je reč o hojlanditu-Ca i klinoptilolitu-Ca tipa [14]. Termička stabilnost biće u direktnoj vezi sa njihovim kristalohemijskim sastavom. Takođe, u zavisnosti od ležišta, zeolitski tufovi u svom sastavu sadrže različite akcesorne minerale, koji značajno utiču na smanjenje ili povećanje zeolitske komponente u njima [15].

Istraživanjem vulkanogeno sedimentnih stena u Srbiji utvrđeno je prisustvo minerala grupe zeolita serije hojlandita, mordenita, analcima i laumontita [16].

Registrovano je i utvrđeno više ležišta i nalazišta zeolitskih tufova od kojih su ispitivani i ovde dati: Općište – Beočin, Slanci – Beograd, Zlatokop – Vranje, Igroš – Brus i Toponica – Kosovska Kamenica.

Ležište Općište – Beočin

Marinski srednji miocen na Fruškoj Gori ima znatno rasprostiranje i u njemu se izdvajaju nekoliko litofacijalnih tipova. Među njima se, naročito na severnim padinama Fruške Gore, javljaju tufovi, tufiti i tufozni sedimenti. Ležište zeolitskih tufova „Općište“ nalazi se u blizini manastira Beočin, na severnim padinama Fruške Gore, odnosno 4 km zapadno od Beočina. Geološku građu ležišta tufa Beočin čine: podinski laporci, tuf i povlatni materijal od lesa, osulinskog i humusnog materijala. Tuf je genetski vezan za vulkanski pepeo nastao neogeno-miocenskim vulkanizmom ovog područja. Debljina zeolitskog tufa kreće se od 2–3 do 25 m. Ovi tufovi (dacitskog sastava) javljaju se kao interstratifikovane partije u srednjo miocenskoj seriji. Ova serija predstavljena je konglomeratima, pešćarima, tufopešćarima, laporcima, glinama i krečnjacima. Na severnim padinama Fruške Gore tufovi su zastupljeni u okviru jedne zone koja na zapadu počinje kod manastira Beočin, pa se preko Starog Rakovca i Ledinaca prostire do Bukovca na istok. U ovoj zoni najveći ekonomski značaj ima ležište lokaliteta Općište. Tufovi i tufiti ležišta Općište kod Beočina pripadaju pretežno pelitskim i ređe psamitskim i alevritskim vrstama. Karakterišu se znatnim prisustvom vulkanskog stakla, bilo finoznog vulkanskog pepela koji povezuje sastojke ili izgrađuje celu masu stene bilo oštrouganih odlomaka vulkanskog stakla. Na pojedinim lokalitetima, pored pelitskih tufova, javljaju se i ređe vitrokristalni klastični tufovi, kod kojih se pored odlomaka vulkanskog stakla zapažaju kristali ili kristalni odlomci kvarca, plagioklasi, kao i sericita i hlorita. U ovim stenama se zapažaju očuvani ili fragmentirani ostaci fosila izgrađeni od mikrita ili sparta sa mikritskim ovojem. U pojedinim fosilima konsta-

tovana je pojava piritizacije. Biogeni pirit se javlja i u masi stene. Finozrno pelitsko staklo, odnosno vulkanski pepeo, koji povezuje sastojke ovih stena i odlomci vulkanskog stakla delimično su očuvani ili pokazuju pojave dijagenetskih promena koje se ogledaju u procesu zeolitizacije i bentonitizacije.

Nalazište zeolitskog tufa Slanci

Naslage jezerskog miocena nalaze se istočno od Beograda u Dunavskom Ključu, oko Velikog sela i Slanaca [17]. Izdanaka ima na površini, a konstatovane su i bušenjem. Opšteg su pada ka zapad–jugozapadu 250/15-20-35°. Ukupna do sada poznata debljina naslaga iznosi 350–400 m. Za nas su od posebnog značaja „velikoselska” i „slanačka” formacija.

U sedimentima velikoselske formacije preovlađuju peskovite i šljunkovite gline više masivne, a manje slojevite koje se smenjuju sa peskovima, peščarima i alevrolitima, ređe laporovitim glinama i laporcima. U naslagama česti su proslojci i sočiva šljunkova i konglomerata koji im daju karakter klastične formacije. U seriji su konstatovani proslojci vulkanogenih sedimenta tufova i tufita [18,19]. Sedimenti su deponovani u početnoj fazi nastajanja jezerskog basena. Sedimentacioni prostor tada je brzo zasipan pretežno grubim materijalom sa jednog bliskog, tektonski i morfološki razduženog kopna.

Slanačka formacija predstavljena je sa dva člana: ugljonosnim horizontom u donjem delu i jezerskim pelitima u gornjem. Ugljonosni horizont se sastoji od raznih glina, ugljevitih, laporovitih, masnih i škriljavih mestimično sa žilicama i tankim proslojcima uglja. Debljina ovog horizonta iznosi 26–30 m. Jezerski peliti pred-

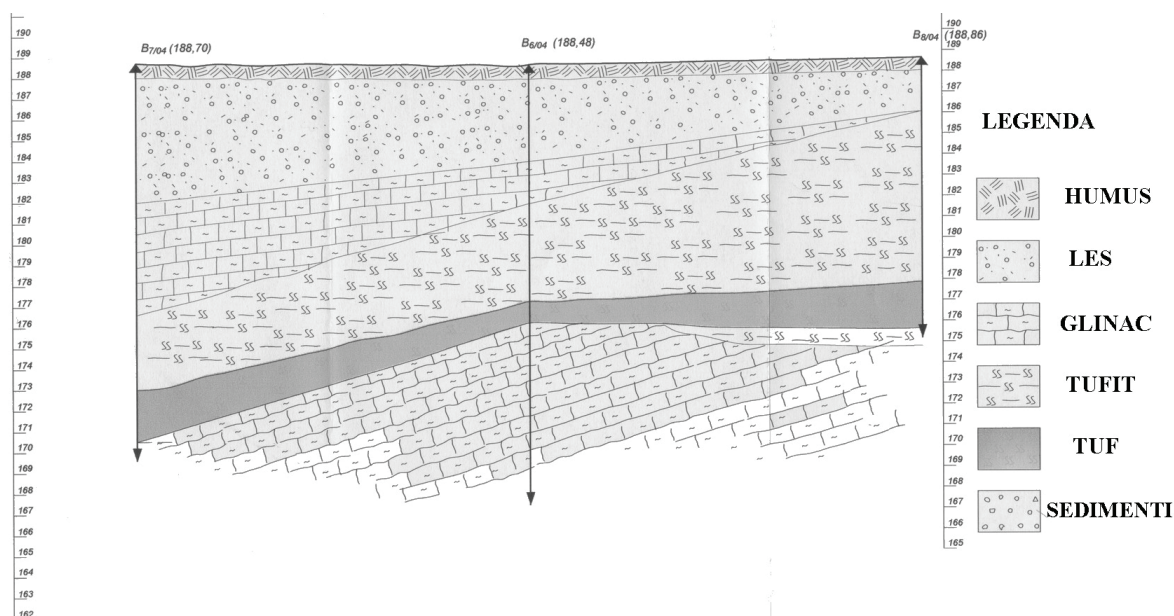
stavljaju tipične jezerske formacije. Sastoje se od dobro uslojenih laporovitih glina i laporaca, laminiranih bitumijskih „škriljaca”, uz česte pojave dacitskih tufova i tufita. Debljina naslaga varira između 50 i 70 m [20].

Debljina tufnih proslojaka ne prelazi 2 m, dok je debljina tufita nešto veća. Starost glavnog tufnog proslojka pri vrhu slanačke formacije je određen kao helvet, a slanačka formacija u celini kao burdigal – helvet. Dok su u Velikom selu slojevi osetno poremećeni (do 35°) u ataru Slanaca proslojci tufova su gotovo horizontalni. Po načinu pojavljivanja (isključivo proslojci) i po hemijskom sastavu tufovi se podudaraju sa sinhroničnim dacitskim tufovima na Fruškoj gori i u Posavo – Tamnavi, središnjoj Šumadiji i u Pomoravlju, a nemaju ništa zajedničko sa starijim tercijarnim probojima na Avali [21].

Prema istraživanjima u ataru sela Slanci (2003 i 2004. godine) utvrđene su pojave tufova na izdancima na Tapinom brdu, za koje je laboratorijskim ispitivanjima konstatovano da imaju karakter zeolitских tufova [22].

Na osnovu izvedenih istražnih radova i analize pri tom dobijenih rezultata može se zaključiti, da na pomenutom istražnom prostoru rudosnosni sloj zeolita ima prosečnu debljinu oko 2,5 m (od 1–3,9 m) i padni ugao od oko 20° ka sever–severoistoku (slika 1). Za sada je ovaj pad rudnog sloja (oko 20°) dosta nepovoljan sa rudarskog aspekta, pa je izrada istražnog zaseka od velike važnosti za planiranje i projektovanje daljih radova u narednom periodu [23].

Zeolitski tuf slanačke serije je predstavljen sivobelim do žučkasto bojenim agregatom, sa prisutnim limonitским skramama koje zapunjavaju prsline i pukotine.



Slika 1. Geološki profil ležišta Slanci B-B'.

Figure 1. Geological profile of the Slanci deposit B-B'.

Mineralni sastav zeolitskog tufa je: kvarc, feldspati, liskuni, minerali zeolita (iz grupe hojlandit /klinoptilolit), limonit-getit, vulkansko staklo, minerali glina, cirkon, apatit i rutil. Osnova uzoraka zeolitskog tufa je kristaloklastična do vitroklastična, delimično šupljikava i porozna [24].

Ležište Zlatokop kod Vranja

Zeolitizirani dacitski tufovi Zlatokopa uslojeni su u laporovite stene srednje miocenske do pliocenske starosti. U zeolitiziranom tufu, kao i u laporcima, nađena je bogata flora, koja pripada pliocenu. Tufovi su od povlatno laminarnih laporovitih stena, izdvojeni slojem (0,10–0,15 m) jako silifikovanog tufa. U silifikovanim tufovima pored klinoptilolita javlja se i mineral analcim. Tufovi su pretežno pelitske strukture, beličastožute, ređe čisto bele boje sa limonitskom prevlakom, male gustine. Izgrađeni su od fino-zrnog vulkanskog pepela koji dominira i retkih kristala i kristalnih fragmenata koji ukazuju na dacitski karakter [25]. Zeolitizacija je zahvatila do 90%. Zeolitski tuf se javlja u vidu sloja debljine oko 2 m. U podinskom delu beličasto žućkastog zeolitskog tufa, mestimično se javlja snežno beli zeolitski tuf debljine oko 50–80 cm.

Ležište Igroš kod Brusa

Zeolitizirani tufovi, koji su deo miocenskog kompleksa ispitivanog dela terena nalaze se interstratifikovani u glincima, crvenim i zelenim glinama, mrkim peskovitim glinama i glinovitim peščarima sa oštrim prelazom prema njima, po starosti pripadaju gornjem miocenu. Zeolitski tuf se karakteriše velikim brojem pukotina raznih pružanja i veličina duž kojih se zeolitski tuf lako cepa u komade paralelopipednog oblika. Glavne karakteristike tufa su školjkast prelom, higroskopnost, alevritsko-pelitska krupnoća fragmenata, odnosno minerala, kao i mala specifična i zapreminska masa.

Konkordantno preko serije gornjeg miocena, u kojoj se nalaze slojevi tufova, izdvojeni su sedimenti pliocena. Serija pliocena je horizontalna i počinje slabo vezanim brečama preko kojih se smenjuju glinoviti peščari, smeđi i zeleni peščari i mrke peskovite gline. Zeolitski tufovi prema petrološkom sastavu određeni su kao litokristalični do kristaloklastični tufovi, dacitskog sastava pelitsko do pelitskopsefiske strukture [26].

Strukturnu jedinicu mezozoika obuhvataju dva, po strukturnim karakteristikama različita bloka. Izdvojen je blok ofiolitskog kompleksa i blok krede. Blok ofiolitskog kompleksa izgrađen je od sedimenatne i dajabazne serije.

Zeolitizirani tufovi su interstratifikovani u miocensko–pliocenskoj seriji laporovitih glina, koje čine podinu i peščara koji čine povlatu. Zeolitski tuf predstavlja najfiniji vulkanski pepeo, koji je proizvod vulkanske erupcije sa planine Jastrebac, a taložen je kao jedna

facija u sedimentnoj duboko vodnoj sredini. Sloj zeolitskog tufa je svetlosive boje. Povlatu zeolitskom tufu čini sloj zelenog tufa sa zeolitom prosečne debljine 0,50 m. Zeolitski tuf se karakteriše velikim brojem pukotina raznih pružanja i veličina duž kojih se zeolitski tuf lako cepa u komade paralelopipednog oblika. Istražnim bušenjem utvrđeno je da su povlatni sedimenti izgrađeni od humusa, smeđih glina i smeđih i zelenih peščara sa oštrim prelazom prema sloju zeolitskih tufova. Podinu zeolitskom sloju čine zelene i smeđe laporovite gline. Na samom rudnom polju nisu uočeni rasedi.

Ležište Toponica

Ispitivano područje pripada tektonskoj jedinici srpsko–makedonske mase. Geološku građu šireg područja ležišta zeolitskog tufa čine: kristalasti škrljci i magmatiti, granati, pegmatiti i apliti, terciarni sedimenti miocena, andezit, daciti i njihovi tufovi, pliocenske naslage i kvartarne tvorevine.

Geografski ležište zeolitskog tufa „Toponica“ se nalazi na krajnjem istočnom delu Kosmeta, u blizini Kosovske Kamenice [27]. Ležište je okontureno bušotinama na površini od 15 ha. Izračunate su rezerve u količini od oko 500000 t. Neposrednu geološku građu ležišta zeolitskog tufa čine podinski miocenski glinoviti peščar, horizont belog zeolitskog tufa i povlatni miocenski glinci, gline i šljunak. Preko ovih sedimenata leži rudinski materijal. Podinski sedimenti izgrađeni su od sivoplave do sivozelenih glinovitih i delom laporovitih peščara, čija debljina nije određena [28].

Zeolitski tuf Toponica istražen je bušotinama na površini od 15 ha. Gradi dva rudna tela – A i B, debljine 0,2–4,9 m (srednja 2,4 m). Oba rudna tela su u obliku sloja sa sedimentima, pada 120/5–20°. Ispresecani su sa dva sistema pukotina upravnih jedan na drugi. Tuf je bele boje sa žutim limonitskim skramama po površinama pukotina. Kristalaste je građe. Specifična težina tufa sa šupljinama iznosi 1,6 g/cm³. Sadržaj minerala HEU-tipa se kreće oko 80–85 mas.%. Geneza je vezana za basen, gde je prisutan vulkanski pepeo, kao i materijal od kristalastih škrljaca sa oboda basena.

Povlatni miocenski sedimenti izgrađeni su od sivo trošnih glinaca i konglomerata, kao i sivih partija glina. Debljina povlatnih miocenskih sedimenata je u granicama 10–25 m, negde izostaju, tako da preko zeolitskog tufa direktno leži rudina. Prema nađenoj flori ovi sedimenti pripadaju srednjem do gornjem miocenu. Rudinski materijal je glinoviti materijal pomešan sa organskim ostacima flore i faune.

Mineraloška karakterizacija

Ležište Beočin

Posmatranjem preparata može se zaključiti da je osnovna masa uzorka holokristalasta-kristalasto porfirna do vitrofirska [29]. Osnovni mineralni sastav u

uzorku je klinoptilolit, kvarc, minerali feldspata i liskuna. Minerali feldspata uglavnom su prisutni u vidu plagioklasa. Od minerala liskuna dominantan je biotit kao primaran, koji je delimično izmenjen – uglavnom hloritisan. Zeolitski minerali su jasno vidljivi sa karakterističnim formama monoklinične simetrije, predstavljene su na SEM mikrofotografijama, slika 2a–d.

U centralnom delu slike 2c–d, zapažaju se prizmatične kristalne druze kristala klinoptilolita sa razvijenim formama baznih pinakoida. Kristali su veličine do 15 μm (razvijeni po *b*-osi). Na osnovu hemijske analize dobijene pomoću SEM-EDS (energetsko-disperzivni spektrometar) osim minerala zeolita u osnovnoj masi zapažaju se kvarc, feldspati, liskuni, i karbonati.

Ležište Slanci

Posmatranjem preparata može se zaključiti da je osnovna masa uzorka hipokristalasta-porfirska delimično šupljikava i porozna [22]. Osnovni mineralni sastav u uzorku je klinoptilolit, kvarc, minerali feldspata i liskuna. Od minerala feldspata uglavnom su zastupljeni plagioklasi, koji su uglavnom alterisani sericitisani ili delimično kaolinisani. Od minerala liskuna dominantan je biotit, koji je delimično hloritisan. Akcesorni minerali su redovno sveži, bistri i bez vidljivih znakova alteracije, uglavnom su to cirkon i apatit. U osnovnoj masi prisutni su i fosili koji su biljnog porekla. Minerali zeolita koji predstavljaju osnovnu masu su pločastog do igličastog habitusa sa jasno izraženim formama monoklinične simetrije (slika 3–d).

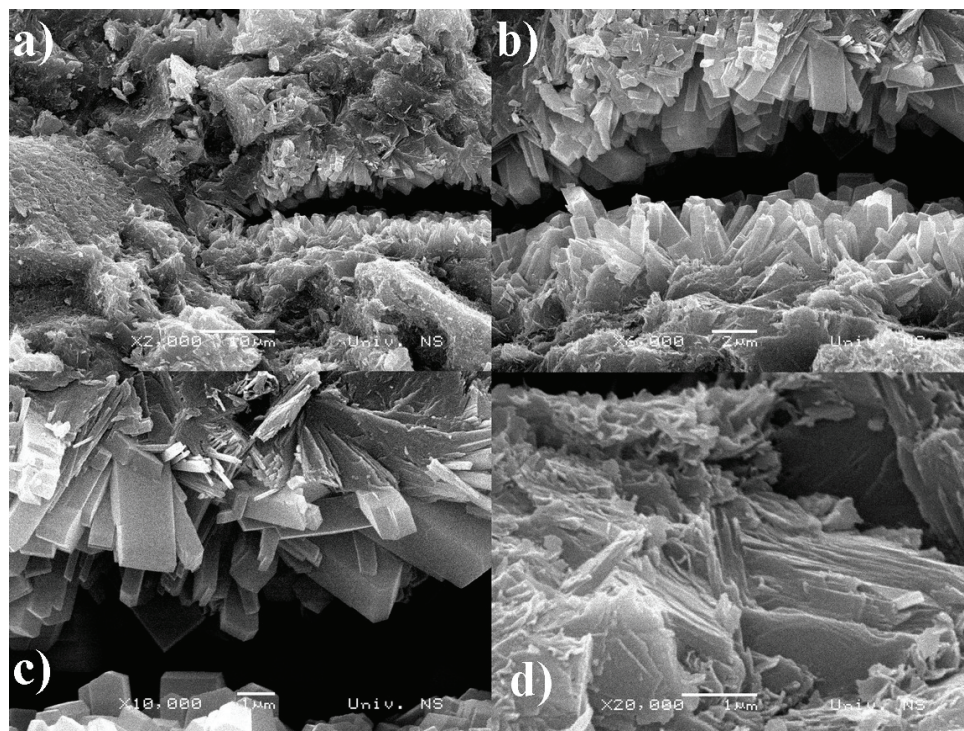
Na slici 3a–c zapažaju se prizmatični kristali hojlandita sa razvijenim formama baznih pinakoida. Kristali su veličine do 15 μm (razvijeni po *b*-osi).

Ležište Zlatokop

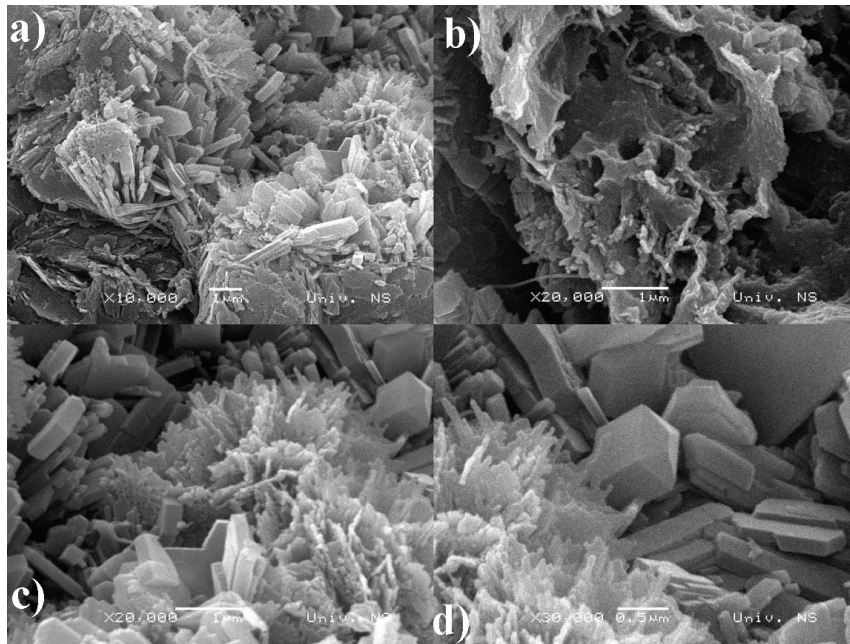
Osnovna masa uzorka je hipokristalasto–porfiriska sa jasno vidljivim fenokristalima karca, feldspata i pirit [25]. Osnovni mineralni sastav u uzorku je klinoptilolit, kvarc, minerali feldspata i pirit. Od minerala feldspata uglavnom su zastupljeni plagioklasi. Pirit je uglavnom izmenjen sa jasno izraženom limonitizacijom. U centralnom delu mikrofotografija sa slike 4a–d zapažaju se kristalne druze kristala hojlandita sa razvijenim formama baznih pinakoida, kao i bočnim stranicama izgrađenih od pinakoida I i pinakoida II vrste. Kristali su veličine do 15 μm (razvijeni po *b*-osi). Moguće su i druge kristalografske kombinacije, ali kod monoklinične simetrije potrebno je imati monokristal za optičku definiciju kristalografskih pljosni i odgovarajućih uglova između njih. Na mikrofotografiji sa slike 4d jasno su uočljive forme minerala kalcita.

Ležište Igroš

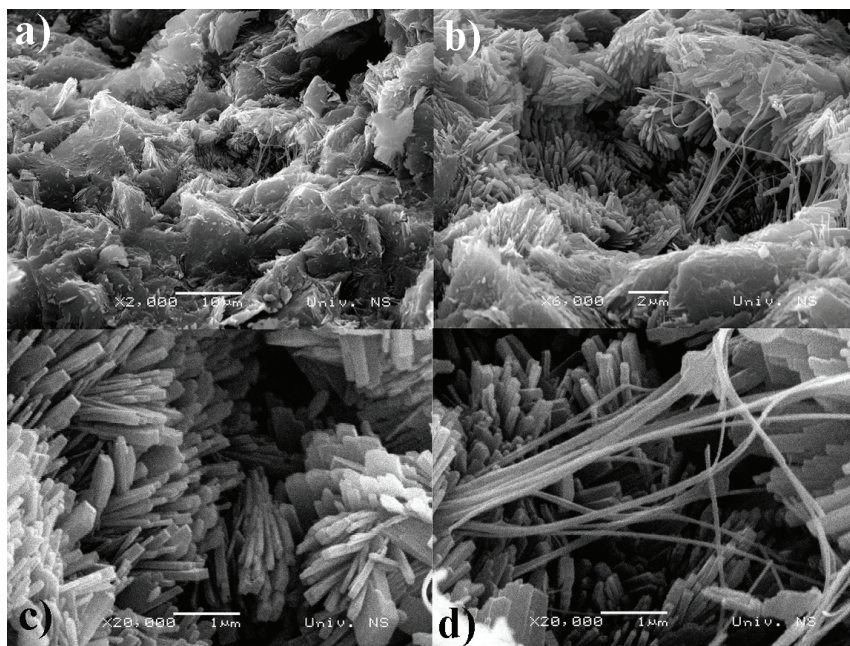
Osnovna masa uzorka je hipokristalasta porfiriska. Najzastupljeniji su minerali hojlanditske grupe, feldspati i kvarc. Kvarc je očuvan, tipičnih anhedralnih formi i oštih ivica. Plagioklasi i kalijski feldspati koji su prisutni u uzorku, su delimično izmenjeni procesima sericitizacije i delimične hloritizacije. Od minerala liskuna dominantan je biotit, koji je delimično izmenjen –



Slika 2. SEM mikrofotografije uzoraka iz ležišta Beočin pri različitim uvećanjima.
Figure 2. SEM micrographs of the samples from the Beočin deposit.



Slika 3. SEM mikrofotografije uzoraka iz ležišta Slanci.
Figure 3. SEM micrographs of the samples from the Slanci deposit.



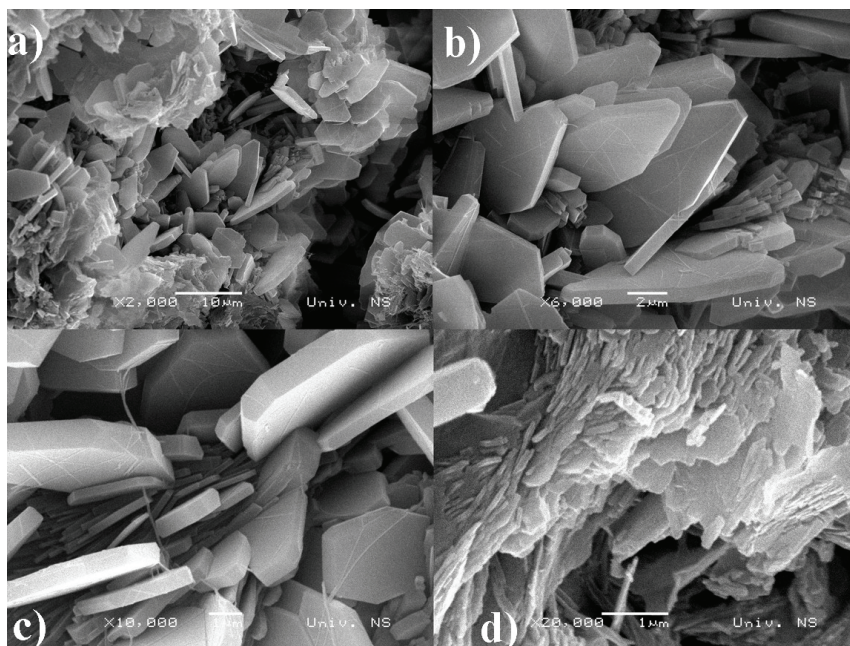
Slika 4. SEM fotografije različitih uvećanja iz ležišta Zlatokop.
Figure 4. SEM micrographs of samples from the Zlatokop deposit.

uglavnom hloritisan. U osnovnoj masi prisutni su i minerali karbonata. Minerali zeolita su pločastog do igličastog habitusa, sa vrlo jasnim monokliničnim formama razvijenih pljosni duž kristalografske *b*-ose. Na mikrofotografijama sa slike 5a–d prikazani su minerali zeolita sa jasno vidljivim kristalima prizmatičnih formi.

Ležište Toponica

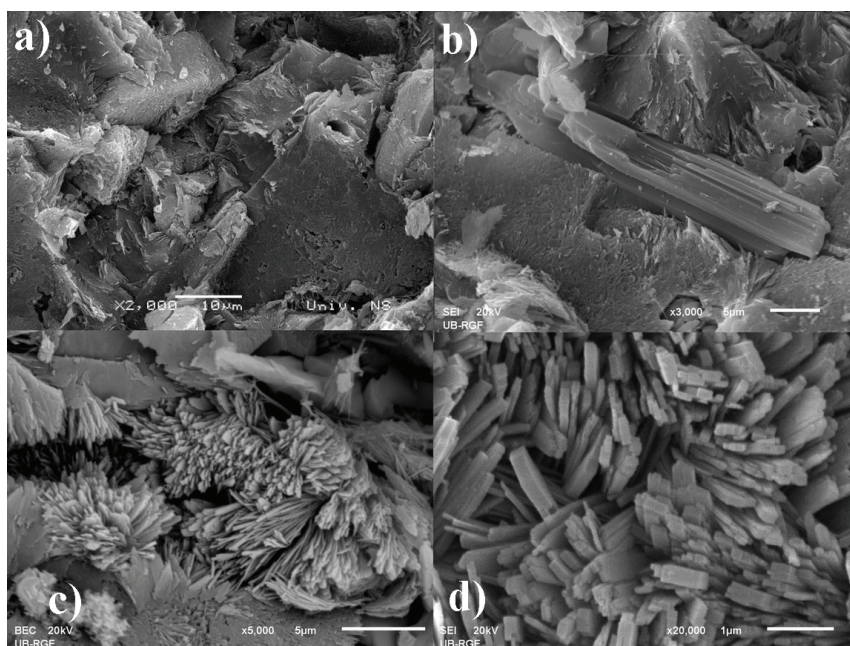
Osnovna masa uzorka je holokristalasta–kristalasto porfiriska do vitrofirska. Prisutni su minerali zeolita hej-

landitske serije, minerali feldspatske grupe, liskuni i kvarc. Od minerala feldspata uglavnom su prisutni plagioklasi koji su najčešće alterisani, odnosno hloritisan. Od minerala liskuna dominantan je biotit kao primaran. Na mikrofotografijama sa slike 6a–d prikazani su minerali zeolita sa jasno vidljivim kristalima prizmatičnih formi. Pored ovih minerala javljaju se i minerali grupe amfibola, koji su redovno alterisani. Akcesorni minerali su redovno sveži, bistri i bez vidljivih znakova alteracije.



Slika 5. SEM mikrofotografije različitih uvećanja iz ležišta Igroš.

Figure 5. SEM photomicrographs of various magnifications from the Igroš deposit.



Slika 6. SEM mikrofotografije različitih uvećanja iz ležišta Toponica.

Figure 6. SEM photomicrographs of various magnifications from the Toponica deposit.

Uglavnom su tetragonalnog (cirkon), prizmatičnog (apatit), odnosno igličastog (rutil) habitusa. Utvrđeno je i prisustvo organske faze, odnosno fosila biljnog porekla.

Rezultati komparativne analize uzoraka ispitivanih zeolita različitih ležišta izvedenih optičkom i SEM metodom, predstavljeni su u Tabeli 1.

Ispitivani tufovi pokazuju izražen proces zeolitizacije i u osnovi imaju holokristalasto kristalasto porfirsku do vitrofirsku teksturu. Kvarc je skoro redovno svež, tipič-

nih anhedralnih formi i oštih ivica. Od minerala feldspata se javljaju uglavnom plagioklasi, koji su alterisani, odnosno sericitisani i delimično hloritisani. Minerali zeolita se javljaju u osnovnoj masi, igličastog su habitusa i vrlo malih dimenzija ispod 10 μm. Rendgenskom difrakcijom praha utvrđeno je da se radi o mineralima HEU-tipa. Od minerala liskuna dominantan je biotit, koji je delimično izmenjen – uglavnom hloritisani, ali se kao produkti njegove alteracije javljaju minerali iz grupe

Tabela 1. Mineraloške karakteristike ispitivanih reprezentativnih uzoraka pet ležišta zeolite; q. – kvarc, b. – biotit, pl. – plagioklasi, op. – nepravilni (opaki) minerali; tip stene: holokristalno–porfiriska

Table 1. Mineralogical characteristics of the representative samples from five Serbian deposits

Uzorak	Autigeni minerali	Pirogeni minerali
B	Gline, zeoliti HEU-tipa	Karbonati, pl., q., b.
S	Zeoliti HEU-tipa	Karbonati, pl., q., b., op.
Z	Gline, zeoliti HEU-tipa	Karbonati, pl., q., b., op.
I	Gline, zeoliti HEU-tipa	Karbonati, q., b., op.
T	Zeoliti HEU-tipa	q., b., op.

oksida i hidroksida gvožđa (limonit – getit). Akcesorni minerali su redovno sveži, bistri i bez vidljivih znakova alteracije, uglavnom su to cirkon, apatit. U osnovnoj masi mogu da se zapaze minerali karbonata, kao i relativno česti fosili koji su najčešće biljnog porekla.

Kristalohemijska karakterizacija

Zeolitski tufovi predstavljaju alterisane i hidratirane stene alumosilikatnih i silikatnih mineralnih komponenti, odnosno višefazne mešavine. Sistematskim hemijskim analizama ispitivanih uzoraka iz tabele 2, uočeno je da se sadržaj oksida Si i Al značajno ne menja. Hemijske analize reprezentativnog uzorka zeolita HEU-tipa dobijene pomoću SEM-EDS metode prikazane su u Tabeli 2.

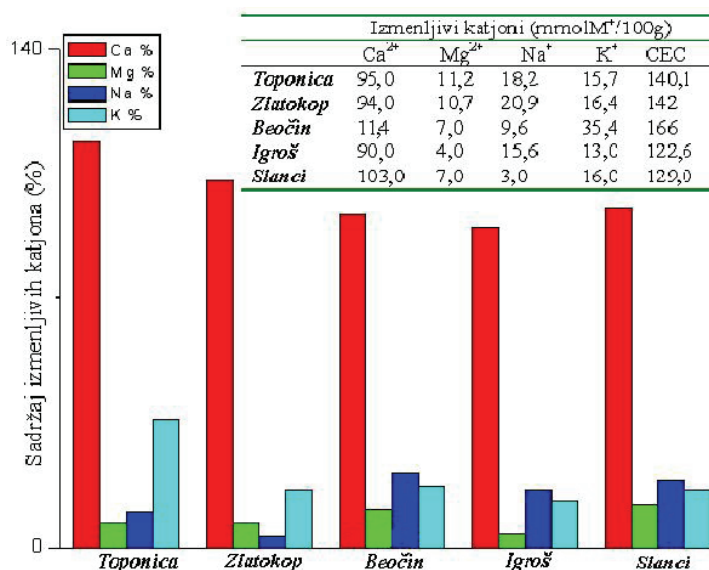
Veće varijacije su u pogledu odnosa i sadržaja zemnoalkalnih i alkalnih metala, što je predstavljeno i na slici 7. U geohemijskom ciklusu mobilnost i rastvorljivost hemijskih elemenata zavisi od pH vrednosti sredine. Tako su joni alkalnih metala (Na^+ i K^+), kao i Ca^{2+} nastali u procesu alteracije matičnih stena i prisutni su u čitavom geološkom opsegu pri različitim pH vrednostima. Odnosno, aluminijum i silicijum ostaju u kristalnoj rešetki preostalog tektoalumosilikata koja se

Tabela 2. Hemijske analize reprezentativnog uzorka zeolita HEU-tipa (mas.%)

Table 2. Chemical analyses of the representative sample of HEU type zeolite (mass%)

Komponenta	Nalazište				
	Beočin	Slanci	Zlatokop	Igroš	Toponica
SiO_2	63,705	78,15	64,60	78,37	75,89
Al_2O_3	17,075	13,93	12,40	14,46	14,13
Fe_2O_3	1,66	-	1,84	0,37	0,60
CaO	5,225	6,55	4,02	5,17	11,12
MgO	2,43	0,71	0,80	1,39	1,38
Na_2O	1,02	0,90	0,91	0,42	0,62
K_2O	2,905	3,94	0,82	0,60	2,73
Si/Al	3,73	5,61	5,07	5,42	5,37
$\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$	0,26	0,72	0,371	0,411	0,185

samo i u osnovi transformiše iz jednog u drugi kristalni oblik. U zeolitskim tufovima različitog stepena alteracije, najprisutniji su Ca^{2+} i K^+ koji ne vode poreklo samo iz minerala zeolita već iz karbonata i feldspata. Za pojedine uzorke prisustvo karbonata doprinosi porastu sadržaja Ca^{2+} , dok je porast sadržaja K^+ posledica većeg sadržaja minerala grupe K-feldspata. Vrsta i sadržaj



Slika 7. Sadržaj izmenljivih katjona u zeolitskim tufovima različitih ležišta.
Figure 7. Content of exchanged cations in zeolitic tuffs of various deposits.

izmenljivih katjona u polaznim zeolitskim tufovima prikazani su u tabeli 3. Ukupan kapacitet katjonske izmene određen je kao suma sadržaja izmenljivih katjona.

Molski odnos Si/Al prisutan kod zeolitskih tufova kreće se između 3,73 do 5,61, dok je udeo dvovalentnih katjona veći u odnosu na jednovalentne katjone. Tako se može zaključiti da je u ispitivanim uzorcima zeolitskog tufa ležišta Slanci, prisutan mineral hojlandit sa dominantnim katjonom kalcijuma.

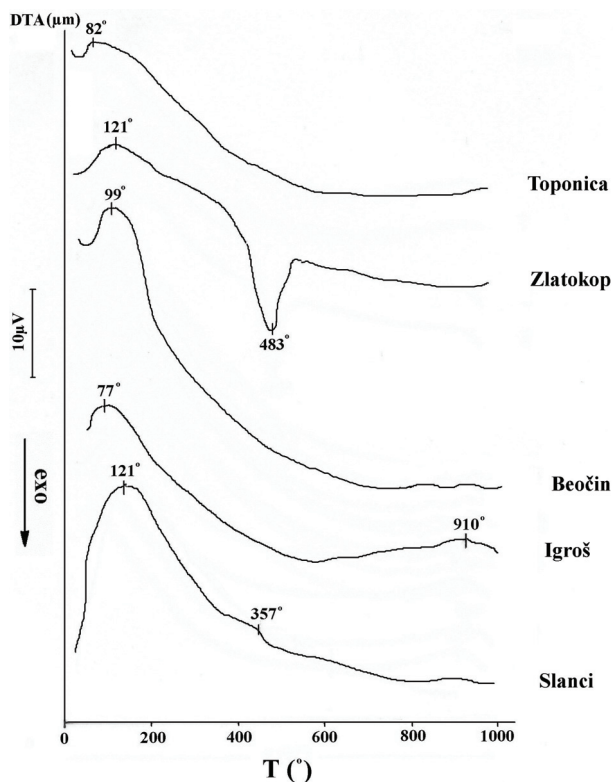
DTA pikovi koji se javljaju na dijagramima ispitivanih zeolitskih tufova posledica su procesa dehidracije površinski vezane vode kao i molekula vode u strukturi zeolita. U zeolitskim kavezima voda je slabijim ili jačim kovalentnim vezama koordinisana sa različitim vanmrežnim katjonima (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+), ali i vodoničnim vezama za apikalne tetraedarske kiseonike. Na DTA dijagramima ovaj proces dehidracije okarakterisan je prvim širokim endotermnim pikom, u tempe-

Tabela 3. Rezultati TG/DTG analize zeolitskih tufova u temperaturnoj oblasti od 25 do 1000 °C
Table 3. Results of DT and TG analyses of zeolitic tufts in the range of 25 to 1000 °C

Ležište	DTG efekti, t / °C							Gubitak mase, %
Toponica	96	169	351	–	560	847	–	14
Zlatokop	115	183	346	554	664	813	925	12
Slanci	120	–	340	–	–	–	900	15
Beočin	100	–	–	–	615	752	–	15,16
Igroš	89	209	–	–	–	777	900	12

Termalne analize

Diferencijalno termička analiza ispitivanih zeolitskih tufova Srbije, predstavljena je uporednim DTA-dijagramom na slici 8. Rezultati TG/DTG analize u temperaturnoj oblasti od 25 do 1000 °C predstavljeni su u Tabeli 3.



Slika 8. DTA dijagrami ispitivanih zeolitskih tufova različitih ležišta.

Figure 8. DTA curves of the samples from various deposits.

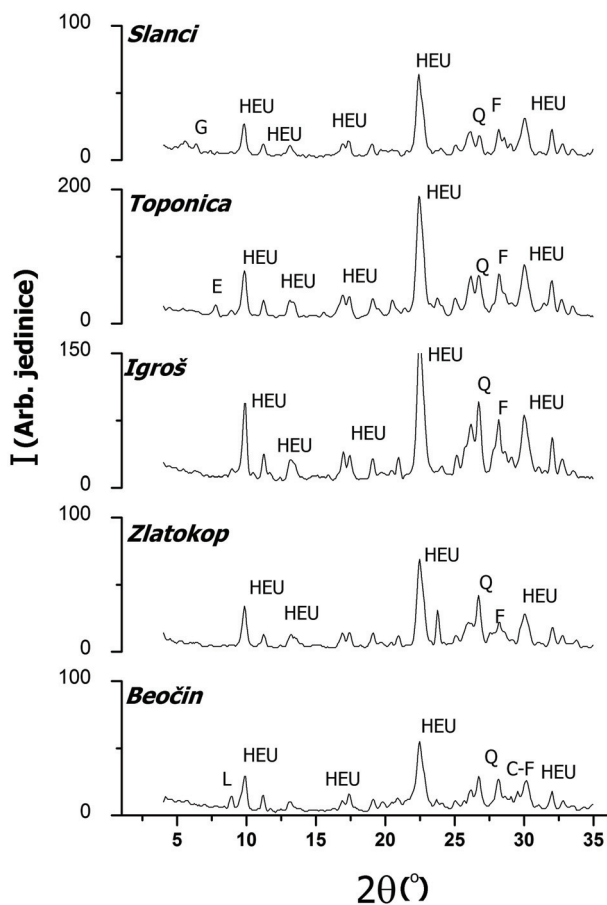
raturnom intervalu od 50 do 200 °C. Na DTA dijagramima zeolitskog tufa Zlatokop uočava se i egzotermni efekat, na 483 °C, koji pripada mineralu piritu (FeS_2) [16]. Takođe, na DTA dijagramima zeolitskih tufova ležišta Beočin i ležišta Igroš prisutni su endotermni efekti na 686 °C i za Igroš na 910 °C. Ovi endotermni efekti mogu se pripisati mineralima iz grupe karbonata prisutnim u uzorcima zeolita.

Na osnovu rezultata DTA može se zaključiti, da se među mineralima zeolitskih tufova javljaju razlike koje nastaju tokom termičkog tretmana, a koje su najverovatnije u funkciji hemijskog i mineralnog sastava, kao i termičke stabilnosti zeolitskih tufova [28,29].

Rendgenska analiza praha

Uzorci zeolitskog tufa ispitivani su metodom rendgenske difrakcije praha. Mineralni sastav ispitivanih uzorka odgovara mikroskopskim ispitivanjima: minerali zeolita iz grupe hojlandita, kvarc, minerali glina, minerali feldspata uglavnom plagioklasi. Najdominantniji mineral u svim uzorcima je mineral zeolita iz serije hojlandita, dok je sadržaj kvarca i minerala glina značajno manji. Ostali minerali određeni mikroskopskom metodom nisu detektovani jer su ispod praga detekcije. Uporedni rendgenski difraktogrami praha ispitivanih uzorka predstavljen je na slici 9.

XRPD analiza potvrdila je rezultate mikroskopske analize za kvalitativan sastav datih uzoraka zeolita. Step en kristaliniteta je izražen i prisutan je kod svih uzoraka zeolitskih tufova. Vrednosti za parametre jedinične ćelije i zapremine, ispitivanih zeolitskih tufova dati su u tabeli 4. Vrednosti za parametre jedinične ćelije su ujednačeni za sva ispitivana ležišta. Prisutne su manje varijacije za vrednosti parametra jedinične ćelije duž kristalografske b-ose.



Slika 9. Usporedni difraktogrami praha uzoraka zeolitskih tufova ispitivanih ležišta (HEU – zeoliti HEU-tipa, Q – kvarc, F – feldspati, L – liskuni, E – erionit, G – gline smektitskog tipa, C – karbonati).

Figure 9. DTA diagrams of zeolitic tuffs of various deposits (HEU – HEU-type zeolites, Q – quartz, F – feldspars, L – mica, E – erionite, G – smectite clays, C – carbonates).

ZAKLJUČAK

Zeolitski tufovi sedimentnih ležišta Srbije predstavljaju ekonomski veoma važnu mineralnu sirovinu [4,15]. Na osnovu detaljnih mineraloških, kristalohemijskih, termičkih i rendgenskih ispitivanja, može se zaključiti da se radi o sirovini koja je pogodna za dalju primenu u različitim oblastima. Zeolitski tuf ležišta Zlatokop definisan je kao Ca-klinoptilolitski, dok su zeolitski tufovi ležišta Toponica, Beočin, Slanci i Igroš definisani su kao Ca-hojlanditski.

Na osnovu sadržaja oksida Si i Al, kod svih zeolitskih tufova zaključeno je da je moljski odnos Si/Al ujednačen, dok sadržaj oksida jednovalentnih i dvovalentnih katjona varira od ležišta do ležišta. To je verovatno posledica različitog sastava pratećih minerala: kvarc, feldspati, liskuni, limonit–getit, hloriti, vulkansko staklo, minerali glina, minerali zeolita, minerali grupe karbonata. Kao akcesorni minerali prisutni su cirkon, apatit i rutil. Razlike uočene tokom termičkog tretmana su naj-

verovatnije posledica različitog kristalohemijskog sastava, odnosno vrste i sadržaja, kako vanmrežnih tako i mrežnih katjona.

Zahvalnica

Ovaj rad je nastao kao rezultat istraživanja na projektima: „Osvajanje tehnoloških postupaka dobijanja ekoloških materijala na bazi nemetalnih mineralnih sirovina“ – TR 34013 i “Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine”. br. 45012, koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za period 2011–2015.

LITERATURA

- [1] E.M. Benashvili, in Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo, H. S. Sherry, Eds., Akademiai Kiado, Budapest, 1988, pp. 589–597.
- [2] I.M. Galabova, G.A. Haralampiev, in Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites., D. Kallo, H.S. Sherry, Eds., Akademiai Kiado, Budapest, 1988, pp. 577–587.
- [3] F.A. Mumpton, L.B. Sand, Natural zeolites: Occurrence, Properties and Use, Pergamon, New York, 1978, pp. 3–27.
- [4] A. Vujaković, A. Daković, J. Lemić, A. Radosavljević-Mihajlović, M. Tomašević-Čanović, Organomineralni kompleksi – adsorbenti za prečišćavanje voda, in Proceedings of Inter. Conf. Waste waters, municipal solid waste and hazardous wastes. Kopaonik, 2000, pp. 131–135.
- [5] W.G. Pond, F.A. Mumpton, Zeo-Agriculture: Use of Natural zeolites in Agriculture and Aquaculture, Westview, Boulder, CO, 59, (1984) 1320.
- [6] A. Sopkova, P. Mondik, M. Rehakova, Zeolites and veterinary pharmacy, STS Pharma Sciences **4** (1994) 366–372.
- [7] W.G. Pond, in Proceedings of Natural Zeolites 93 Conference, International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, 1995, p. 449.
- [8] L. Lemez-Fernandez, R. Roque-Malherbe, G. Duenas-Aguado, Revista CNIC Ciencias Quimicas **21** (1990) 166.
- [9] F.A. Mumpton, in Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H. S. Sherry, Eds., Akademiai Kiado, Budapest, 1988, pp. 601–624.
- [10] S.C. Douglas, A. Alberto, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J. A. Mandarino, H. Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. I. Ross, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, and G. Vezzalini, Can. Mineral. **35** (1997) 1571–1606.
- [11] The Economics of Zeolites, 5th ed., Roskill Consulting Group, Roskill Information Services, 1998.
- [12] J. Obradović, Occurrences and genesis of sedimentary zeolites in Serbia, Yugoslavia, in Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo, H. S. Sherry, Eds., Akademiai Kiado, Budapest, 1988, 59–69.

- [13] G. Gottardi, J. Obradovic, Sedimentary zeolites in Europe, *Fortschr. Mineral.* **56** (1978) 316–366.
- [14] J. Obradović, R. Kemenci, The occurrences of tuffs, tuffites and tuffaceous sediments in marine, middle miocene series in the area of Fruška Gora Mountain, *Radovi Geoinstituta* **14** (1980) 159–174.
- [15] A. Radosavljević-Mihajlović, B. Matović, Prirodni zeoliti i mogućnost njegove primene u zaštiti životne sredine, *NBP, Nauka, Tehnika, bezbednost* **13**(2) (2008) 107–119.
- [16] A. Radosavljević-Mihajlović, J. Stojanović, V. Kašić, Upreradne mineraloške, kristalohemijske i termičke osobine ležišta zeolitskih tufova Srbije bogatih mineralima HEU-tipa, *Radovi Geoinstituta* **40** (2005) 191–200.
- [17] D. Dolić, Jezerski miocen kod Beograda, *Geološki anali balkanskog poluostrva* **61**(2) (1997) 15–32.
- [18] J. Obradovic, R. Dimitrijevic, Piroclastic rocks with analcime from the Slanci series of the Danube river near Belgrade, *Ann. Geol. Peninsulae Balkanique* **XLII** (1978) 484–494.
- [19] P. Stevanović, Stratigrafski položaj tercijarnih eruptivnih u okolini Beograda, *Vulkanizam beogradskog dunavskog ključa, Prirodoslovna istraživanja JAZU, Acta Geol.* **8** (1975) 456–459.
- [20] P. Stevanović, D. Stangačilović, O pojavama vulkanskog tufa u miocenskim naslagama beogradskog dunavskog ključa, *zapisnici SGD za 1950, 1951, 1952. godinu, 1954.*
- [21] D. Dolić, Jezerski miocen kod Beograda, *Geološki Anali Balkanskog poluostrva* **61** (1997) 15–32.
- [22] V. Kašić, S. Radosavljević, J. Stojanović, A. Radosavljević-Mihajlović, Godišnji Izveštaj o izvršenim radovima po Projektu geoloških istraživanja zeolitskih tufova kod sela Slanci u Beogradskom Dunavskom ključu, *ITNMS*, 2004 str. 1–26.
- [23] V. Kasić, J. Stojanović, S. Radosavljević, R. Tošović, M. Vukadinović, Geology of the deposit zeolitic tuff Slanci near Beograd, in *Proceedings of 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo 12–15. 10. 2011, Technical Faculty at Bor of The University of Belgrade and Mining and Metallurgy Institute Bor, Serbia*, 2011, pp. 378–382.
- [24] J. Stojanović, A. Radosavljević-Mihajlović, V. Kašić, Prilog poznavanju zeolitskog tufa sa lokalnosti Slanci, kod Beograda, u *Zborniku radova VII Simpozijuma JAM, Mineralogija Godišnjak JAM, Beograd*, 2003, str. 42–48.
- [25] J. Obradović, R. Dimitrijević, Clinoptilolitized tuffs from Zlatokop near Vranje, Serbia, *GLAS, CCCXLIX, Acad. Serbe Sci. Arts* **51** (1987) 7–19.
- [26] R. Dimitrijević, M. Tomašević Čanović, S. Mojić, J. Obradović, Mineralogy and geology of zeolitized tuff from the deposit Igroš near Brus, Yugoslavia, in *Proceedings of 5th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of natural zeolites, Ischia, Naples, Italy, September 21–29, 1997*, pp. 135–137.
- [27] L. Dedić, V. Simić, Zeolitic tuff from Kosovska Kamenica u *Zborniku radova XII Kongres na Geolozi na Jugoslavija, Ohrid, Vol. 3, 1990*, pp. 246–259.
- [28] R. Dimitrijević, M. Tomašević Čanović, J. Obradović, M. Dumić, O. Vukićević, Mineralogical Characterization of Zeolitized tuff from the Miocen Lacustrine Basine of Toponice, Serbia, in *Proceedings of the Sofia Zeolite Meeting Natural Zeolites, Sofia 95', June 18–25, 1995*, pp. 241–249.
- [29] A. Radosavljević-Mihajlović, J. Stojanović, V. Kašić, J. Lemić, Mineralogy and crystal chemistry of zeolitic tuffs from three deposits : Zlatokop, Beočin and Novakovići, *Bull. Geoinstitute* **38** (2003) 149–155.

SUMMARY

MINERALOGY AND CRYSTALLOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HEU-TYPE MINERALS FROM ZEOLITIC TUFF DEPOSITS OF SERBIA

Vladan D. Kašić¹, Vladimir Simić², Dragana Životić², Ana S. Radosavljević-Mihajlović¹, Jovica N. Stojanović¹

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, 86 Franse D'Eperea, 11000 Belgrade, Serbia*

²*Faculty of Mining and Geology – University of Belgrade, 7 Djusina, 11000 Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

The results of perennial research of several Serbian zeolitic tuffs enriched with HEU-type minerals are presented in this paper. There are several recognized zeolitic tuff deposits containing HEU-type minerals: Zlatokop, Igroš, Beočin, Toponica and Slanci, but their comparative mineralogical and crystallochemical features have not been studied in detail so far. These zeolitic tuff deposits are spatially and genetically connected to volcanic and pyroclastic rocks of marine and lake environments of Senonian and Eocene, and Neogene age, respectively. As a result of devitrification and diagenesis process of volcanic glass within zeolitic tuffs hypocrySTALLINE porphyry and vitroclastic textures occur. The studied zeolitic tuffs are mainly composed of heulandite occurring in a form of needle- to plate-like crystals of 0.1 do 100 μm in length, associated with other silicates. Depending on the type and content of exchangeable cations as well as the thermal stability of these raw materials, clinoptilolite-Ca and heulandite-Ca can be distinguished. The values of cation exchange capacity and surface area capacity range from 96 to 166 meq/100 g, and from 8.0 to 10.5 meq/100 g, respectively. HEU-type minerals can be distinguished either by a Si/Al ratio or arrangement of extra framework cations within the crystal structure of these minerals.

Keywords: Zeolitic tuffs • Mineralogy • Crystal chemistry • DTA/TGA and XRD characterization