

Karakterizacija zeolitskog tufa iz ležišta „Igroš-Vidojevići“ sa geološkog i tehnološkog aspekta

Vladan Kašić¹, Slavica Mihajlović¹, Dragana Životić², Vladimir Simić², Jovica Stojanović¹, Živko Sekulić¹, Milan Kragović¹

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

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

Izvod

U radu su prikazani rezultati ispitivanja zeolitskog tufa iz ležišta „Igroš-Vidojevići“ u cilju sagledavanja mineragenetske karakteristike ležišta, utvrđivanja kvaliteta zeolita, primene i načina valorizacije. Iz tih razloga je uzet uzorak iz podine ležišta „Zeolit 1“ i uzorci središnjeg dela ležišta „Zeolit 2“, „Zeolit 3“, „Zeolit 4“ i „Zeolit 5“. U karakterizaciji uzoraka primenjene su sledeće metode: elementna hemijska analiza, kvantitativna SEM/EDS analiza, određivanje koeficijenta adsorpcije metilen plavog i kapaciteta katjonske izmene (KKI), rendgenska difrakcija praha (RDP), termijska analiza (TG, DTA) i infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Rezultati rendgenske i termijske analize su pokazali da podinu ležišta u najvećoj meri čini glina, dok je u ostatku ležišta zeolit. Sa mineragenetskog aspekta zapaža se da se radi o zeolitu-klinoptilolitu koje je najveće u uzorcima „Zeolit 2“ i „Zeolit 3“, pa su oni i najkvalitetniji. Na to ukazuju i vrednosti njihovog KKI i to 141,99, odnosno 121,01 mmol/100 g. Uzorci „Zeolit 4“ i „Zeolit 5“ imaju nešto manji KKI (89,48 i 83,75 mmol/100 g), lošijeg su kvaliteta.

Ključne reči: zeolit, podina, kapacitet katjonske izmene, termijska analiza, rendgenska analiza, infracrvena spektroskopija.

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

STRUČNI RAD

UDK 549.67(497.11):66:543.42

Hem. Ind. 72 (1) 29–37 (2018)

SVOJSTVA ZEOLITA

Zeoliti su kristalni hidratizirani aluminosilikati alkalnih i zemnoalkalnih elemenata. Strukturu zeolita čini prostorna mreža TO₄ tetraedara (T je atom silicijuma ili atom aluminijuma) međusobno povezanih atomima kiseonika. Usled izostrukturalne zamene silicijuma aluminijumom aluminosilikatna rešetka je negativno naelektrisana. Negativno naelektrisanje je kompenzovano prisustvom vezanih pozitivnih jednovalentnih ili dvovalentnih alkalnih ili zemnoalkalnih katjona. Karakteriše ih sposobnost da gube i primaju vodu i da izmenjuju neke od svojih pokretljivih katjona u šupljinama rešetke bez većih promena strukture. S obzirom na to da izmenljivi katjoni u zeolitskoj strukturi (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺) nisu toksični zeoliti se izučavaju kao jono-izmenjivači i adsorbensi za primenu u prečišćavanju otpadnih voda, rekultivaciji flotacijskih jalovišta, adsorpciji mikotoksina [1–6]. Takođe, postoje radovi u kojima se proučava i upotreba zeolita kao adsorbensa u veterini [7,8], farmaciji [9] i uklanjanju teških metala iz industrijskih otpadnih voda [10–12].

Prepiska: S. Mihajlović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d' Eperea 86, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: s.mihajlovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 28. april 2017.

Rad prihvaćen: 12. Oktobar 2017.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND170428015K>

Ležišta zeolitskih tufova u Srbiji

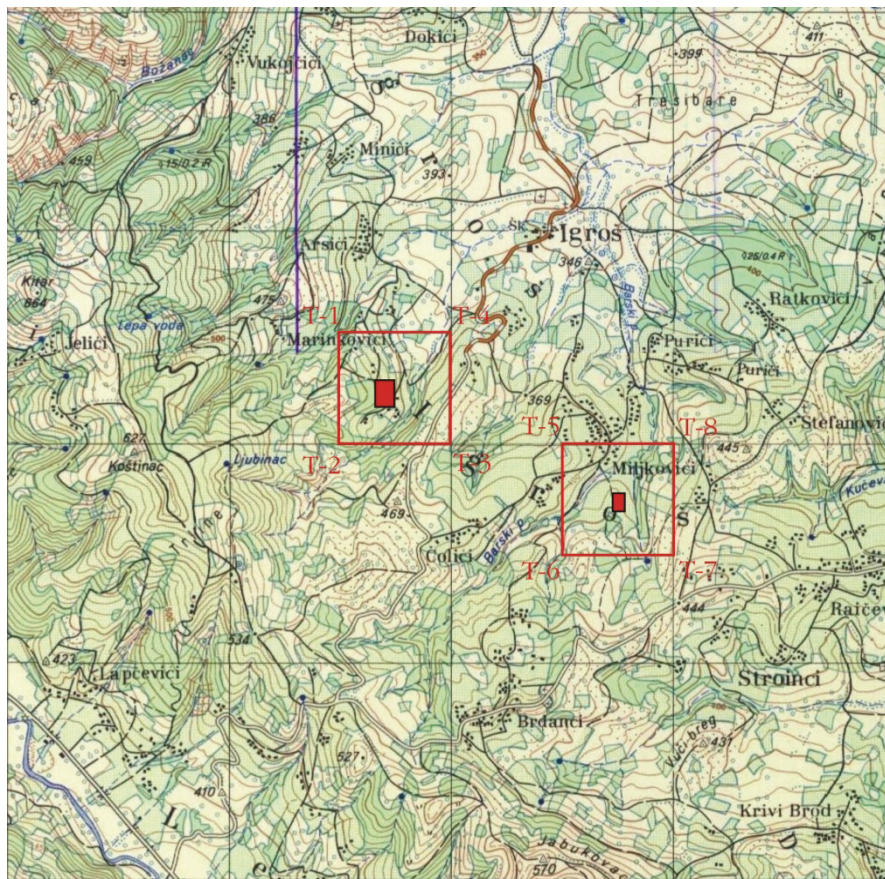
Ležišta zeolitskih tufova u Srbiji prostorno i genetski su vezana za vulkanogeno-sedimentne stene. Minerali zeolita u sedimentnim stenama senonske i neogene starosti, nalaze se u asocijaciji sa vulkanskim i vulkanoklastičnim stenama. Ležišta zeolitskih tufova nastala su kao produkt devitrifikacije vulkanskog stakla. Jezerska sredina imala je veliki uticaj na dijagenezu sedimenata i obrazovanje klinoptilolita na račun vulkanskog stakla. Na teritoriji Republike Srbije postoji nekoliko basena u kojima su izdvojene pojave i ležišta zeolitskih tufova: Beočinsko-rakovački neogeni basen, Mioničko-belanovački, Kruševački i Vranjski [13].

Geologija ležišta zeolitskog tufa „Igroš“

Ležište zeolitskog tufa „Igroš“ pripada Kruševačkom neogenom basenu i nalazi se u ataru sela Igroš. Prostire se na oko 8km istočno od mesta Brus i 3km severoistočno od reke Rasine. Na ispitivanom delu terena u lokalitetu Igroš izdvojena su dva rudna polja: rudno polje Šovići-Đorđevići i rudno polje Igroš-Vidojevići.

Rudno polje Igroš-Vidojevići. Teren na kome je obavljeno istraživanje zeolitskog tufa nije naseljen i na samom ležištu nema stambenih objekata. Topografska karta ovog rudnog polja prikazana je na slici 1 [13].

Eksploataciono polje na kome su vršena geološka istraživanja se nalazi na prostoru, koji je ograničen tačkama T-1, T-2, T-3 i T-4 i prikazan je na topografskoj karti razmere 1:25.000 na listovima Brus i Lepenac i



Slika 1. Topografska karta ležišta zeolitskog tufa „Igroš“ (eksploataciono polje T-1, T-2, T-3 i T-4) – rudno polje „Igroš-Vidojevići“, na listovima Brus i Lepenac – 1:25.000 (slika preuzeta iz [13] uz dozvolu Geološkog zavoda Srbije).

Figure 1. Topographic map of the zeolite tuff deposit „Igroš“ (exploitation field: T-1, T-2, T-3 i T-4) – ore field „Igroš-Vidojevići“, Brus and Lepenac sheets – 1:25.000. (This material is reproduced with permission of Geological Survey of Serbia from [13]).

upisano je na listu 430 knjige katastra eksploatacionih polja kod Ministarstva rudarstva i energetike Republike Srbije.

Najveće rasprostranjenje na kartiranom terenu imaju sedimenti srednjeg miocena. U okviru miocenske serije izdvojeni su kao kartirane jedinice: breče sa glinovito peskovitim vezivom (BrM₂), mrki i žuti peščari, konglomerati (pM₂), crvene i zelene gline, crveni glinci (gM₂), zeolitski tuf sa učešćem zeolita od oko 90% (zeyM₂) i tuf sa zeolitom (yzeM₂). Zeolitski sloj tufa pruža se od severozapada prema jugoistoku i može se pratiti sa prekidima na dužini od 1,1 km. Geološkim istraživanjima na rudnom polju „Igroš-Vidojevići“ utvrđena su dva rudna tela: „rudno telo 1“ i „rudno telo 2“.

Kartiranjem terena kao i eksploatacionim radovima na „rudnom telu 1“ utvrđeno je da se sloj zeolitskog tufa pruža pravcem sever–jug i može se pratiti oko 170 m po pružanju i po padu u proseku oko 50 m. Sloj zeolitskog tufa interstratifikovan je u miocensko-pliocenskoj seriji laporovitih zelenih glina koje čine podinu i smeđih glina i zelenih peščara, koji čine povlatu. Sloj zeolitskog tufa je svetlo sive do bele boje prosečne debljine 1,64 m, sa generalnim pružanjem sever–jug i

srednjim statističkim padom prema severu pod uglom od oko 4°. Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene na „rudnom telu 1“ iznosi 166,9 mmol/100 g.

Kartiranjem terena na „rudnom telu 2“ utvrđeno je da se sloj zeolitskog tufa pruža pravcem severozapad–jugoistok i može se pratiti na dužini od oko 300 m i po padu oko 100 m. Sloj zeolitskog tufa interstratifikovan je u miocensko-pliocenskoj seriji laporovitih zelenih glina, smeđih laporovitih glina koje čine podinu i konglomerata, laporovitih smeđih glina i laporaca koji čine povlatu. Sloj zeolitskog tufa je svetlo sive do tamno sive boje. Istražnim bušenjem, istražnim usekom i snimanjem otvorenih profila utvrđen je zeolitski sloj tufa prosečne debljine 1,82 m, sa generalnim pružanjem sever–jug–jugoistok i srednjim statističkim padom prema severoistoku pod uglom od 10°. Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene na „rudnom telu 2“ iznosi 137,85 mmol/100 g. Na „rudnom telu 1“ na delu na kome se vrši eksploatacija, teren ima visok prostorni položaj u odnosu na erozionu zonu Barskog potoka. Površinske vode koje dopiru do zeolitskog tufa ne zadržavaju se dugo u ovakvim uslovima, već otiču po padu u dublje nivoe, u kojima se obrazuje izdan. Zbog toga se

prilikom sadašnje, a i eventualne buduće eksploatacije zeolitskog tufa, na „rudnim telima 1 i 2“ poršinskim kopovima, neće javljati problem podzemnih niti površinskih voda [14].

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

Uzorci zeolitskog tufa koji su korišćeni za ispitivanja prikazana u radu su uzeti sa eksploatacionog polja „Igroš-Vidojevići“ – atar sela Igroš. Ležište se nalazi oko 8 km istočno od Brusa i 3 km severoistočno od reke Rasine. Za analizu je odabrano 5 uzoraka i to: uzorak oznake „Zeolit 1“ je reprezentativni uzorak podine ležišta, dok uzorci oznake „Zeolit 2, 3, 4 i 5“ pripadaju središnjem delu ležišta. „Zeolit 2“ i „Zeolit 5“ su reprezentativni uzorci nastali drobljenjem otkopanog tufa, uzorak „Zeolit 3“ je obrazovan od lomljenog tufa klase – 100+30 mm i „Zeolit 4“ je uzorak krupnoće –100 μ m dobijen mlevenjem.

Metode

Elementni sastav. Elementni sastav ispitivanih uzoraka određen je klasičnom hemijskom analizom za aluminosilikate [15]. Pored hemijskog sastava određen je i sadržaj teških metala (Pb, Mn, Cu, Zn, Cd, Sb, Cr, Sn i Fe). Za određivanje sadržaja ispitivanih hemijskih elemenata u uzorcima korišćen je atomski apsorpcioni spektrofotometar (AAS) „AAS Analyst 300“ („Perkin Elmer“, SAD).

Kvantitativni hemijski sastav zeolitske faze u tufu. Urađena je SEM/EDS (skenirajući mikroskop sa energo-disperzivnim detektorom X-zraka) analiza na uređaju JEOL JSM-6610LV („JEOL“, Japan). Uzorci su napareni ugljenikom (debljina sloja 15 nm, gustina 2.25 g/cm³). Urađeno je ukupno 9 analiza na različitim kristalima klinoptilolita. Prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost dobijenih pojedinačnih merenja. Razlika do 100% predstavlja kristalnu vodu.

Koeficijent adsorpcije metilen-plavog. Koeficijent određivanja metilen-plavog i spoljašnji apsorpcioni koeficijent određeni su modifikovanom metodom u odnosu na metodu koja je opisana u literaturi [16] i to na sledeći način: 0,3 g uzorka odmerenog na analitičkoj vagi je preneto u erlenmajer od 250 cm³. Zatim je dodato 25 cm³ destilovane vode i 2 cm³ 4% rastvora Na₄P₂O₇·10H₂O. Suspenzija je zatim zagrevana na temperaturi ključanja oko 2 min i nakon hlađenja je dodato 1 cm³ 10 mol/dm³ H₂SO₄ i mešana na magnetnoj mešalici 30 s. Uz stalno mešanje suspenzija je titrisana rastvorom metilen plavog.

Kapacitet katjonske izmene (KKI) određen je standardnom metodom sa 1 mol/dm³ NH₄Cl [8]. Oko 0,5 g

uzorka je pomešano sa 50 cm³ 1 mol/dm³ amonijačnog rastvora (pH \approx 7), uz povremeno mešanje 24 h. Nakon toga suspenzije su centrifugirane pri čemu su dobijeni filtrat i talog. Zatim su u filtratu izmerene koncentracije katjona Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ i K⁺ metodom AAS. Izračunata vrednost KKI je prikazana kao suma izmenljivih katjona i izražen je u mmol M⁺/100 g.

Rendgenska analiza. Mineralni sastav uzoraka određen je metodom rendgenske difrakcije praha (RDP) pomoću difraktometra za prah „Philips“, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem („Philips“, Holandija). Intenziteti difraktovanog CuK α rendgenskog zračenja ($\lambda = 1.54178$ Å) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima 0,02° 2 θ i vremenu od 1 s, a u opsegu od 4° do 65° 2 θ . Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Termogravimetrija i diferencijalna termijska analiza (TG, DTA). Urađena je na uređaju „Netzsch STA 409 EP“ („Selb“, Nemačka). Uzorci su termijski tretirani u atmosferi vazduha u temperaturnom intervalu od 20 do 1000 °C, pri brzini zagrevanja 10 °C/min. Kao referentni uzorak korišćen je α -Al₂O₃.

Infracrvena spektroskopska analiza. Urađena je na uređaju „Nicolet iS-50 FTIR“ („Thermo Fisher Scientific“, Velika Britanija). Snimanje je rađeno ATR (Attenuated Total Reflectance – ometana totalna refleksija) tehnikom u opsegu od 4000 do 400 cm⁻¹ i 32 skana pri rezoluciji 4. Po završenom merenju urađene su korekcije bazne linije, atmosferska (za eliminaciju signala gasova CO₂ i H₂O) i ATR korekcija.

REZULTATI I DISKUSIJA

Hemijski sastav

Rezultati hemijske analize ispitivanih uzoraka metodom AAS prikazani su u tabeli 1. Rezultati pokazuju da ispitivani uzorci pored strukturnih elemenata (silicijuma i aluminijuma) sadrže i Ca, Mg, Na i K. Takođe, zapaža se i značajno prisustvo gvožđa naročito u uzorku „Zeolit 1“ što je i očekivano imajući u vidu vulkansko poreklo ove stenske mase. Sadržaj ostalih teških metala u svim ispitivanim uzorcima (Pb, Mn, Cu, Zn, Cd, Sb, Cr i Sn) je relativno mali.

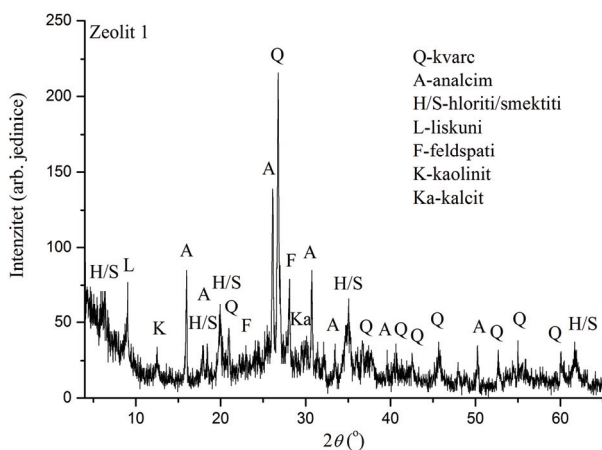
Kvantitativna SEM/EDS analiza je pokazala sledeći hemijski sastav zeolitske faze u tufu: K₂O = 1,17%; Na₂O = 1,27%; CaO = 4,63; MgO = 1,87%; Al₂O₃ = 12,12% i SiO₂ = 63,38%. Odnos Si/Al je 4,61, a SiO₂/Al₂O₃ je 5,23. Molski odnos Si/Al ukazuje da je u zeolitskom tufu ležišta „Igroš“ prisutan klinoptilolit.

Tabela 1. Hemijski sastav uzoraka ležišta zeolitskog tufa „Igroš-Vidojevići“
Table 1. Chemical composition of the samples from the “Igroš-Vidojevići” zeolite tuff deposit

Komponenta, mas. %	Zeolit 1	Zeolit 2	Zeolit 3	Zeolit 4	Zeolit 5
SiO ₂	49,76	63,52	62,88	65,58	60,41
Al ₂ O ₃	21,04	15,32	15,26	10,68	16,46
CaO	2,27	4,71	4,90	4,90	4,19
MgO	4,78	1,55	1,90	2,06	1,91
Fe ₂ O ₃	7,58	1,00	1,82	3,00	2,44
K ₂ O	4,20	0,93	0,87	1,21	1,41
Na ₂ O	2,15	1,13	1,13	1,23	1,56
TiO ₂	1,17	0,337	0,337	0,839	1,52
PbO	0,0059	0,0038	0,0051	0,0037	0,0096
MnO	0,046	0,017	0,022	0,042	0,034
Cu	0,008	0,011	0,066	0,033	0,064
Zn	0,016	0,0053	0,011	0,0054	0,012
Cd	0,0002	0,0003	0,0002	0,0001	0,00014
Sb	0,005	0,004	0,004	0,0037	0,007
Cr	0,009	0,0003	0,0005	0,0012	0,0013
Sn	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Gubitak žarenjem na T _{max} = 900 °C	6,95	11,42	10,79	10,41	9,97

Rendgenska analiza

Na svim ispitivanim uzorcima urađena je rendgenska analiza i dobijeni difraktogrami su prikazani na slikama 2 i 3. Uočeno da je difraktogram uzorka „Zeolit 1“—podina ležišta nešto drugačiji od od difraktograma ostalih uzoraka koji su međusobno slični.



Slika 2. Rendgenski difraktogram uzorka „Zeolit 1“—podina ležišta zeolitskog tufa „Igroš-Vidojevići“.
Figure 2. XRPD (X-ray powder diffraction) pattern of the “Zeolit 1” sample-footwall of the “Igroš-Vidojevići” zeolite tuff deposit.

U analiziranom uzorku „Zeolit 1“, slika 2, utvrđeno je prisustvo zeolitskih minerala analcimskog tipa, kvarca, feldspata, karbonata, liskuna, smektitiskih minerala, hlorita, kaolinita. Od svih minerala najzastupljeniji je analcim i kvarc. Posebno treba istaći veliku

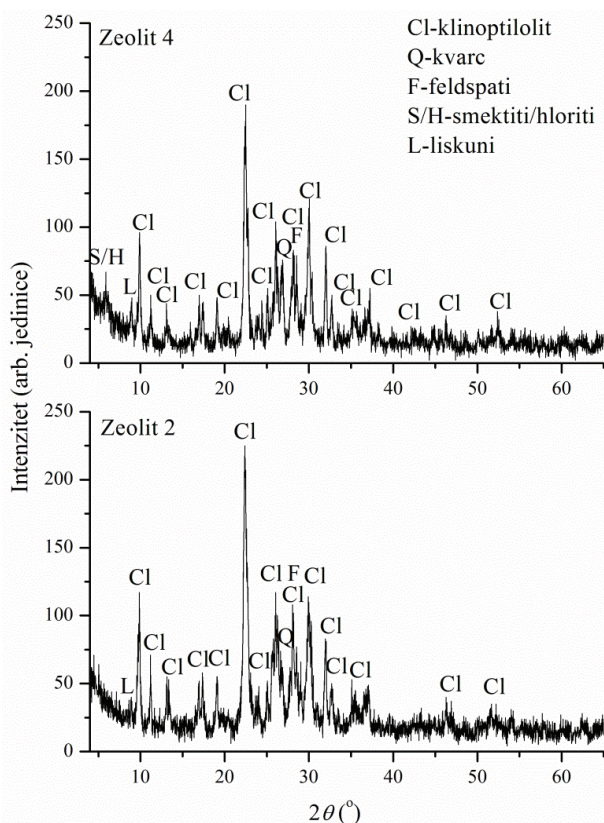
zastupljenost minerala glina (smektita i kaolinita), zatim hlorita i karbonata. Od minerala feldspata dominantno su zastupljeni plagioklasi, dok je od karbonata prisutan kalcit. Stepenn kristaliniteta analiziranog uzorka je mali.

Iz razloga što svi uzorci zeolitskih tufova (Zeolit 2, 3, 4 i 5) imaju vrlo sličan mineraloški sastav, na slici 3 data su dva karakteristična rendgenska difraktograma uzorka zeolita 2 i 4. Naime, kod svih analiziranih uzorka utvrđeno je prisustvo zeolitskih minerala klinoptilolitskog tipa, kvarca, feldspata i liskuna. Feldspati i kvarc su daleko manje prisutni dok su liskuni prisutni u tragovima. Karakteristični, odnosno najjači difrakcioni maksimumi zeolita klinoptilolitskog tipa su sledeći (u zagradama su dati *hkl* indeksi): 8,964 (202); 7,906 (200) 4,647 (13 $\bar{1}$); 3,988 (131); 3,965 (400); 3,930 (240); 2,984 (151); 2,794 (530). Od minerala feldspata dominantno su zastupljeni plagioklasi. Semikvantitativni udeo kristalnih faza (minerala) kod uzorka “Zeolit 2, 3 i 5” je sledeći: zeoliti preko 80%, feldspati ≤ 10%, kvarc < 10%. Međutim, kod uzorka „Zeolit 4“ semikvantitativni udeo kristalnih faza (minerala) nešto drugačiji: zeoliti preko 80%, feldspati ≤ 5%, kvarc ≤ 5%, smektitiski minerali i hloriti ≤ 10%. Preciznija semikvantitativna analiza kod svih uzoraka je bila jako otežana, jer je stepenn kristaliniteta mali.

Koeficijent adsorpcije metilen plavog

Adsorpcija metilen plavog na poroznim materijalima obezbeđuje grub uvid u nivo poroznosti ispitivanog materijala i opšte adsorpcione osobine [16]. Rezultati rendgenske analize su pokazali da se mineraloški sastav podine ležišta razlikuje u odnosu na mineraloški sastav

središnjeg dela. Naime, u podini ležišta dominiraju minerali glina, dok u središnjem delu ravnomerno u svim delovima dominiraju minerali zeolita, sa znatno manjim udelom minerala glina. Iz tih razloga je koeficijent adsorpcije metilensko plavog (KA) kao i spoljašnji kapacitet katjonske izmene (SKKI) urađen na uzorku „Zeolit 1“ koji pripada podini i na uzorku „Zeolit 5“ koji pripada središnjem delu ležišta. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 2.



Slika 3. Rendgenski difraktogrami uzoraka „Zeolit 2 i 4“ zeolitskog tufa ležišta „Igroš-Vidojevići“.
Figure 3. XRPD patterns of the „Zeolit 2“ and „Zeolit 4“ samples from the „Igroš-Vidojevići“ zeolite tuff deposit

Tabela 2. Koeficijent adsorpcije metilen plavog (KA) i spoljašnji kapacitet katjonske izmene (SKKI) uzoraka „Zeolit 1“ i „Zeolit 5“

Table 2. Adsorption coefficient (AC) and external cation exchange capacity (ECEC) of the „Zeolit 1“ and „Zeolit 5“ samples

Oznaka uzorka	KA / mg g ⁻¹	SKKI / mmol (100 g) ⁻¹
Zeolit 1	55,00	17,19
Zeolit 5	17,00	5,31

Iz prikazanih rezultata se može videti da je SKKI uzorka „Zeolit 1“ 17,9 mmol/100 g, dok je kod uzorka „Zeolit 5“ znatno manji i iznosi 5,31 mmol/100 g.

Kapacitet katjonske izmene (KKI)

Kod zeolita joni koji učestvuju u izmeni su Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ i K⁺, dok njihova suma određuje ukupan kapacitet koji se izražava u mmol/100 g. S obzirom na to da kvalitet zeolitskog tufa, pored sadržaja osnovnog minerala u značajnoj meri određuje njegov KKI [18], određene su vrste i sadržaj neorganskih katjona koji se nalaze u izmenljivom položaju i rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati koeficijenta katjonske izmene (KKI / mmol (100 g)⁻¹) uzoraka zeolitskih tufova
Table 3. Results of cation exchange capacity (CEC / mmol (100 g)⁻¹) of the zeolite tuff samples

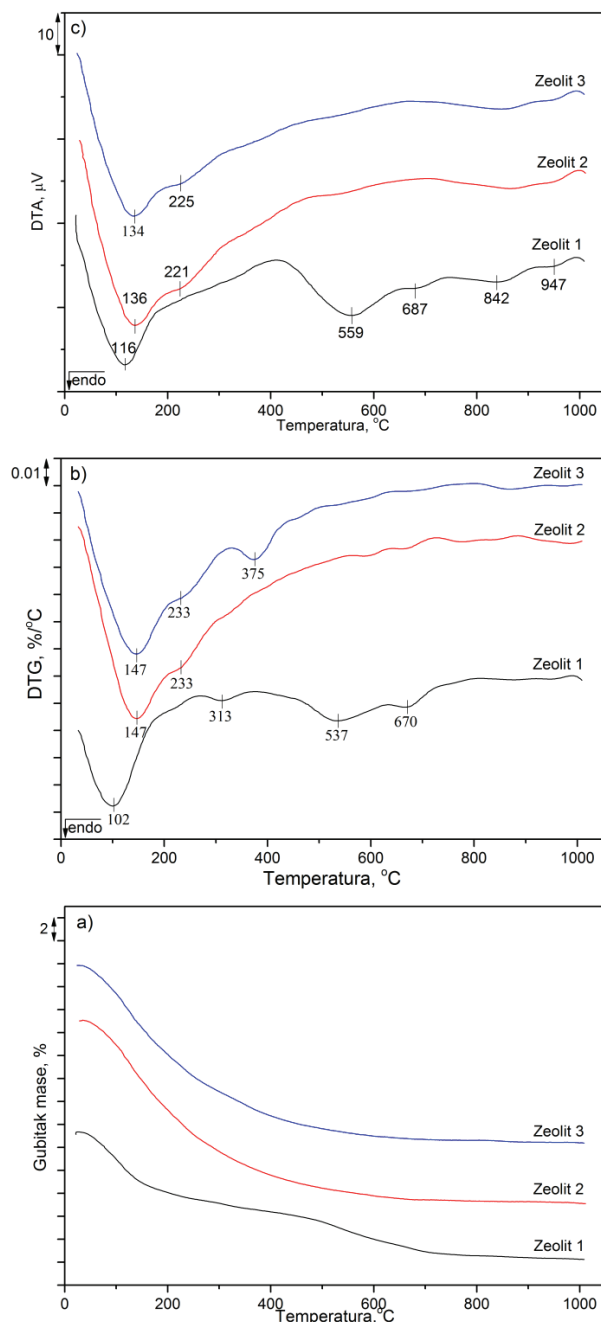
Zeolit	Na	K	Ca	Mg	Σ _{katjona}
1	6,18	1,75	31,56	7,49	46,98
2	29,71	12,66	90,57	9,05	141,99
3	19,05	8,18	87,82	5,96	121,01
4	11,31	6,34	65,87	5,96	89,48
5	23,38	9,85	43,36	7,16	83,75

Iz prikazanih rezultata se može videti da se amonijum jonom u najvećoj meri izmenjuju joni kalcijuma, zatim natrijuma, dok se magnezijum i kalijum izmenjuju znatno manje. Ukupni KKI najveći kod uzorka „Zeolit 2“ i to 141,99 mmol/100 g, zatim kod uzorka „Zeolit 3“ i iznosi 121,01 mmol/100 g. KKI uzorka „Zeolit 4“ je nešto manji, 89,48 mmol/100 g, i približan je KKI uzorka „Zeolit 5“ (83,75 mmol/100 g). Najmanji KKI dobijen je za uzorak podine „Zeolit 1“ i iznosi 46,98 mmol/100 g što ukazuje na to da u ovom delu ležišta dominira glinovita masa.

Termijska analiza (TG i DTA)

Termijska analiza daje informacije o procesima dehidracije, dehidroksilacije i termijske stabilnosti alumosilikatnih minerala. Na slici 4 su prikazani uporedni karakteristični TG/DTG/DTA dijagrami uzoraka zeolitskog tufa 1, 2 i 3. Dijagrami uzoraka 4 i 5 nisu prikazani, jer su identični sa dijagramima uzorka 3. U tabeli 4 su prikazane vrednosti gubitka mase, izraženi u mas.%, po temperaturnim oblastima za sve ispitivane uzorke.

Uočava se kontinualni gubitak mase u temperaturnom opsegu od 25 do 1000 °C. Gubitak mase na TG dijagramu u temperaturnoj oblasti do 300 °C potiče od otpuštanja vode vezane za različite katjonske centre u kanalima zeolita ili na površini (dehidracije). Pri daljem zagrevanju evidentan je sporiji gubitak mase koji potiče od sporog otpuštanja strukturne vode (dehidroksilacije) [19,20]. Približno isti gubici mase dobijeni u temperaturnom intervalu od 300 do 1000 °C ukazuju na to da navedeni uzorci imaju približno isti sadržaj strukturne vode. Naime, sadržaj strukturne vode ne zavisi od mesta uzimanja uzoraka u ležištu i krupnoće uzoraka.



Slika 4. Termijska analiza uzoraka „Zeolit 1“, „Zeolit 2“ i „Zeolit 3“. a) TGA; b) DTG; c) DTA.
Figure 4. Thermal analysis of „Zeolite 1“, „Zeolite 2“ and „Zeolite 3“. a) TGA; b) DTG; c) DTA.

Na DTA dijagramima uzoraka „Zeolit 2 i 3“, u temperaturskom intervalu od 25 do 300 °C zapaža se jedan endotermni pik sa minimumom na ≈ 130 °C koji potiče od dehidratacije [20] i prevoj na ≈ 220 °C koji su karakteristični za kalcijumski zeolit [21]. Međutim, na većim temperaturama, spori proces dehidroksilacije praćen postepenim smanjenjem mase, nije imao efekta na DTA dijagram oba ispitivana uzorka. TG i DTA dijagram uzorka „Zeolit 1“ se značajno razlikuje od dijagrama

ostalnih ispitivanih uzoraka. Termogravimetrijska analiza je pokazala nekontinualni gubitak mase pri zagrevanju uzorka do 1000 °C. Gubitak mase od 9,73% u prvom temperaturskom intervalu (od 25 do 300 °C) koji je praćen pojavom endoternog pika na DTA krivoj na 116 °C potiče od dehidratacije i gubitka fizički adsorbovane vode i vode koja koordiniše izmenljive katjone. Endotermni pik na DTA dijagramu sa minimumom na 559 °C i gubitak mase od 4,08% u temperaturskom intervalu od 300 do 600 °C koji je prikazan na TG dijagramu, potiču od procesa dehidroksilacije i gubljenja strukturne vode. Endotermni pik na 687 °C i gubitak mase od 3,11% u temperaturskom intervalu od 600 do 800 °C ukazuju na prisustvo karbonata u ispitivanom uzorku i najverovatnije potiču od njihovog razlaganja [22]. Takođe na DTA dijagramu uzorka „Zeolit 1“ se pojavljuje i endotermno (842 °C) egzotermni pik (915 °C) koji je prema literaturi [22] karakterističan za mineral montmorionit i potiče od njegove fazne transformacije. Ovakav izged TG i DTA dijagrama ukazuje na prisustvo minerala glina u ispitivanom uzorku „Zeolit 1“. Proces fazne transformacije je praćen veoma malom promenom mase od 0,47% u temperaturskom intervalu od 800 do 1000 °C.

Tabela 4. Gubici masa (%) ispitivanih uzoraka zeolitskog tufa ležišta „Igroš-Vidojevići“

Table 4. Weight loss (%) of analyzed samples from the „Igroš-Vidojevići“ zeolite tuff deposit

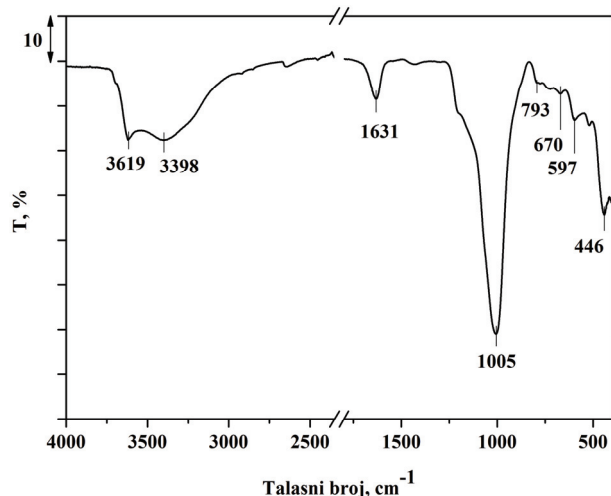
Zeolit	Opseg temperature, °C			Ukupno
	25–300	300–800	800–1000	
1	9,73	7,19	0,47	17,39
2	12,57	4,78	0,22	17,57
3	12,09	4,86	0,03	16,98
4	12,57	4,78	0,22	17,57
5	9,78	3,75	0,34	13,87

Rezultati infracrvene spektroskopske analize

FTIR analiza je potvrdila prisustvo hidratiranih aluminosilikata u ispitivanim uzorcima. Takođe, rezultati su pokazali nepostojanje značajnijih razlika u infracrvenim spektrima ispitivanih uzoraka. Zbog toga je na slici 5 prikazan i objašnjen samo jedan reprezentativni spektar.

U infracrvenom spektru trake u opsegu frekvencija od 1150 do 400 cm^{-1} potiču od strukturnih vibracija. Tako, traka na 1005 cm^{-1} potiče od asimetričnih istežućih vibracija Al–O–Si grupe koja se kod zeolita klinoptilolitskog tipa obično javljaju na frekvencijama od 1150 do 930 cm^{-1} . Traka na frekvenciji 793 cm^{-1} potiče od simetrične Si–O–Si i Al–O–Al istežuće vibracije koje se obično javljaju na frekvencijama od 760 do 800 cm^{-1} . Trake koje se javljaju u opsegu frekvencija od ≈ 600 do 400 cm^{-1} potiču od savijajućih Si–O i Al–O vibracija [23,24]. Pored traka koje potiču od strukturnih vibracija, u spektru se pojavljuju i dve trake slabih inten-

ziteta na frekvencijama 3398 i 3619 cm^{-1} koje potiču od istežućih vibracija OH grupe, dok traka na $\approx 1630 \text{ cm}^{-1}$ potiče od savijajuće H–O–H vibracije.



Slika 5. IR dijagram zeolitskog tufa ležišta „Igroš-Vidojevići“.
Figure 5. FTIR diagram of the sample from the „Igroš-Vidojevići“ zeolite tuff deposit.

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata koji su dobijeni ispitivanjem uzoraka zeolitskog tufa iz ležišta „Igroš-Vidojevići“ u cilju definisanja mineralogenije ležišta, kvaliteta zeolita, mogućnosti njegove primene i valorizacije može se zaključiti sledeće:

Najveći deo podine ovog ležišta čini glina, dok u ostalim delovima dominira zeolit. Rendgenskom analizom uzorka „Zeolit 1“ utvrđeno je prisustvo minerala glina smektita i kaolinita. Znatno manji udeo je zeolit izgrađen od minerala analcimskog tipa i kvarca. Takođe, u uzorcima koji pripadaju središnjem delu ležišta „Zeolit 2–5“, XRD i SEM/EDS analizama je utvrđeno prisustvo zeolita-klinoptilolita, dok je minerala glina manje od 10%. Rezultati infracrvene spektroskopske analize ukazali su na nešto manje prisustvo kvarca u uzorcima „Zeolit 2–5“ u odnosu na uzorak „Zeolit 1“.

Rezultati termijske analize (DTA i TG dijagrama) uzorka „Zeolit 1“ ukazuju na prisustvo minerala glina u podini ležišta. Kod uzoraka „Zeolit 2–5“ na DTA dijagramu se pojavljuju pikovi koji su karakteristični za klinoptilolit.

Rezultati određivanja kapaciteta katjonske izmene su pokazali da je KKI uzorka „Zeolit 1“ najmanji i iznosi 46,98 mmol/100 g čime je potvrđen zaključak da je u podini glinovita masa. Najveći KKI dobijen je za uzorke „Zeolit 2“ i „Zeolit 3“ 141,99, odnosno 121,01 mmol/100 g, redom, što odgovara klinoptilolitu. Značajne razlike između uzorka „Zeolit 1“ i „Zeolit 5“ pokazali su i rezultati određivanja spoljašnjeg kapaciteta katjonske

izmene (za „Zeolit 1“ 17,9 mmol/100 g, dok je kod uzorka „Zeolit 5“ znatno manji i iznosi 5,31 mmol/100 g).

Rezultati određivanja hemijskog sastava i sadržaja teških metala su pokazali da je Fe_2O_3 u uzorku „Zeolit 1“ povećan i iznosi 7,58%. Zbog toga se dalja istraživanja mogu bazirati na iznalaženju načina uklanjanja magnetičnih nečistoća kako bi se ovaj glinoviti deo ležišta iskoristio.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se zeolit uzet iz bilo kog dela ovog ležišta, osim iz podine, može valorizovati i primeniti u određene svrhe. Zbog visokog kapaciteta katjonske izmene kao i sadržaja zeolitskih minerala uzorci sa KKI većim od 120 mmol/100 g („Zeolit 2“ i „Zeolit 3“) mogu imati potencijalnu primenu u prečišćavanju otpadnih voda ili dekontaminaciji stočne hrane. Zeolit kod koga je KKI do 90 mmol/100 g („Zeolit 4“ i „Zeolit 5“) može se koristiti za poboljšanje kvaliteta zemljišta i slično. Međutim, za konačnu praktičnu primenu je potrebno uraditi i dodatna laboratorijska ispitivanja, a to će biti predmet naših narednih aktivnosti. Na osnovu rezultata ispitivanja na usitnjenom uzorku („Zeolit 3“) može se zaključiti da je za potencijalnu upotrebu neophodno predvideti tehnološke postupke usitnjavanja, drobljenje i mlevenje sa klasiranjem.

Zahvalnica

Ovaj rad je nastao kao rezultat istraživanja u okviru projekata br. TR34013 i TR33007 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za period 2011–2017.

LITERATURA

- [1] Vujaković A, Daković A, Lemić J, Radosavljević-Mihajlović A, Tomašević-Čanović M. Organomineralni kompleksi – adsorbenti za prečišćavanje voda. *Proceedings of International Conference „Wastewaters, municipal solid waste and hazardous wastes“*, Serbia, Kopaonik, 2000, pp. 131-135.
- [2] Vukićević O, Stevanović D, Dumić M, Tomašević-Čanović M, Ivanović D. Recultivation of flotation tailings using natural zeolites. *Proceedings of 5th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolite*, Italy, Naples, 1997, pp. 324-326.
- [3] Daković A, Tomašević-Čanović M, Dondur V, Vujaković A, Radošević P. Kinetics of aflatoxin B1 and G2 adsorption on Ca-clinoptilolite. *J. Serb. Chem. Soc.* 2000;65: 715-723.
- [4] Daković A, Tomašević-Čanović M, Dondur V, Rottinghaus GE, Medaković V, Zarić S. Adsorption of mycotoxins by organozeolites. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2005; 46: 20-25.
- [5] Kragović M, Daković A, Sekulić Ž, Trgo M, Ugrina M, Perić J, Diego Gatta G. Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite. *Appl. Surf. Sci.* 2012; 258: 3667-3673.

- [6] Matijašević SD, Daković AS, Ileš DA, Milićević SZ. Adsorption of uranyl ion on acid-modified zeolitic mineral clinoptilolite. *Chem. Ind.* 2009; 63: 407–414.
- [7] Vitorović G, Mitrović B, Daković A, Vićentijević M. Uloga amonijum heksacijanoferata i klinoptilolita u zaštiti životinja od alimentarne kontaminacije radiocezijumom. *Monografija*. Veterinarski fakultet Beograd. 2004; 127.
- [8] Mumpton FA, Fishman PH. The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquaculture. *J. Anim. Sci.* 1977; 45: 1188-1203.
- [9] Krajišnik D, Daković A, Malenović A, Djekić L, Kragović M, Dobričić V, Milić J. An investigation of diclofenac sodium release from cetylpyridinium chloride-modified natural zeolite as a pharmaceutical excipient. *Micro-porous Mesoporous Mater.* 2013; 167: 94-101.
- [10] Vukojević Medvidović N, Perić J, Trgo M. Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite. *Sep Purif Technol.* 2006; 49: 237-244.
- [11] Kragović M, Daković A, Milićević S, Sekulić Ž, Milonjić S. Uticaj sorpcije organskog katjona na tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita. *Hem Ind.* 2009; 63: 325-330. (in Serbian)
- [12] Sekulić Ž, Daković A, Kragović M, Marković M, Ivošević B, Kolonja B. Kvalitet zeolita iz ležišta Vranjska Banja po klasama krupnoće. *Hem Ind.* 2013; 67: 663-669.
- [13] Mojić S. Elaborat o rezervama zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom u ležištu "Igroš" kod Brusa na rudnom polju "Igroš-Vidojevići". Beograd: *Geološki zavod Srbije*; 2010.
- [14] Mojić S. Geological characteristics and quality of zeolite tuff from Igroš deposit near Brus. *Proceedings of 13th Yugoslav geological congress*, Herceg Novi, Yugoslavia, 1998, pp.765-772.
- [15] Voinovitch I, Debrad-Guedon J, Louvrier J. The Analysis of Silicates. *Israel Program for Scientific Translations*. Jerusalem. 1966.
- [16] Yukselen Y, Kaya A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Eng Geol.* 2008; 102: 38-45.
- [17] Daković A, Tomašević-Čanović M, Dondur V, Stojšić D, Rottinghous G.E. In vitro adsorption of zearalenone by octadecyldimethylbenzyl ammonium exchanged clinoptilolite-heulandite tuff and bentonite. *Studies in Stud Surf Sci Catal.* 2001; 135: 5276-5283.
- [18] Kašić V., Simić V., Životić D., Radosavljević-Mihajlović A., Stojanović J. Mineraloška i kristalohemijska svojstva minerala HEU-tipa i ležišta zeolitskih tufova Srbije. *Hem Ind.* 2017; 71: 49-60. (In Serbian)
- [19] Daković A. Adsorpcija mikotoksina na mineralnim adsorbentima. Doktorska disertacija. Fakultet za fizičku hemiju. Univerzitet u Beogradu. Beograd. 2001.
- [20] Mansouri N, Rikhtegar N, Panahi HA, Atabi F, Shahraki BK. Porosity, Characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent, *Environ. Prot. Eng.* 2013; 39: 139-152.
- [21] Vujaković AD, Đurić MA, Tomašević-Čanović MR. Thermal study of surfactant and anion adsorption on clinoptilolite. *J. Therm. Anal. Cal.* 2001; 63: 161–172.
- [22] Mackenzie RC. Differential thermal analysis, *Academic press*, London, New York, Vol 1, 1970.
- [23] Kocak Y, Tasci E, Kaya U. The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. *Constr Bulding Mater.* 2013; 47: 720-727.
- [24] Lin H, Liu Q, Dong Y, Chen Y, Huo H, Liu S. Study on channel features and mechanism of clinoptilolite modified by LaCl₃. *J Mater Sci Res.* 2013; 2: 37-44.

SUMMARY

CHARACTERIZATION OF THE ZEOLITIC TUFF FROM THE “IGROŠ-VIDOJEVIĆI” DEPOSIT REGARDING GEOLOGICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS

Vladan Kašić¹, Slavica Mihajlović¹, Dragana Životić², Vladimir Simić², Jovica Stojanović¹, Živko Sekulić¹, Milan Kragović¹

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Franchet d'Esperey 86, Belgrade, Serbia*

²*University of Belgrade, Faculty for Mining and Geology, Đušina 7, Belgrade, Serbia*

(Professional paper)

This study presents investigations of zeolitic tuff samples from the “Igroš-Vidojevići” deposit. The aim of the research was to determine the quality of samples taken from all deposit parts. Thus, samples were taken from the footwall (“Zeolit 1”), and four samples from the central deposit part (“Zeolit 2”, “Zeolit 3”, “Zeolit 4” and “Zeolit 5”). Characterization of the samples included chemical analysis, determination of the adsorption coefficient for methylene blue dye and cation-exchange capacity (CEC), X-ray powder diffraction analysis (XRPD), differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA and TGA), and Fourier transform Infrared spectroscopic analysis (FTIR). Results have shown that the footwall consists mostly of clays, whereas zeolite minerals dominate in the rest of the deposit. XRD analysis of the “Zeolit 1” sample confirmed presence of smectite and kaolinite clays, while zeolite of analcime type and quartz are present as smaller fractions. Chemical composition analysis and determination of heavy metal contents showed a significant amount (7.58%) of Fe₂O₃ in this sample. Therefore, further research can be pursued to find a method for removal of magnetic impurities in this deposit portion in order to utilize the clay fraction. On the other hand, according to XRD, FTIR, DTA/TGA and SEM/EDS analyses, samples which belong to the central deposit part (“Zeolit 2–5”) consist of clinoptilolite zeolite type, while clays are present in less than 10%. Thus, clays (smectites and kaolinite) accompanied with analcime and quartz are the most abundant footwall minerals while central deposit parts contain predominantly clinoptilolite accompanied with small amounts of clays. Mineragenetically, zeolites are most abundant in the “Zeolit 2” and “Zeolit 3” samples. The smallest value of CEC was determined for the “Zeolit 1” sample (46.98 mmol/100g). According to CEC values determined for “Zeolit 2” and “Zeolit 3” (141.99 and 121.01 mmol/100 g, respectively) these samples are of the best quality, and could be utilized as adsorbents of inorganic pollutants from contaminated waters. Moreover, they could be potentially used for removal of mycotoxins from cattle feed. “Zeolit 4” and “Zeolit 5” samples have shown slightly lower CEC values (89.48 and 83.75 mmol/100 g, respectively), which implies lower quality, and, therefore, could be used for soil quality improvement. Finally, determination of the external CEC has revealed a significant difference between “Zeolit 1” and “Zeolit 5” samples (17.9 and 5.31 mmol/100 g, respectively).

Keywords: Zeolite • Footwall • Cation-exchange capacity • Thermal analysis • X-Ray powder diffraction analysis • Fourier transform Infrared spectroscopic analysis