

UNIVERZITET U BEOGRADU

Mr Jelena B. Majstorović - Necković, dipl. inž.geol.

**MOGUĆNOST KORIŠĆENJA DOMAĆEG
ZEOLITA ZA SINTEZU VATROSTALNOG
MATERIJALA POVIŠENE
TERMOSTABILNOSTI**

Doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE

Mr Jelena B. Majstorović - Necković, geol. eng.

**THE POSSIBILITIES OF USING THE
DOMESTIC ZEOLITE FOR THE
SYNTHESIS OF REFRACTORY
MATERIAL WITH HIGH
THERMAL STABILITY**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2015.

Mentor:

Dr Tatjana Volkov - Husović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Mentor:

Dr Branko Matović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča”

Komisija:

Dr Sanja Martinović, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr Milica Vlahović, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Kandidat:

Mr Jelena B. Majstorović - Necković, dipl. inž. geol.

**Datum odbrane doktorske
disertacije:**_____

IZJAVA ZAHVALNOSTI

Zahvaljujem se Prof. Dr Tatjani Volkov-Husović, koja mi je na osnovu svog velikog iskustva iz oblasti vatrostalnih materijala, predložila da ispitivanja geomehaničkih svojstava zeolita iz naših ležišta u kojima sam učestvovala proširim istraživanjima mogućnosti korišćenja domaćeg zeolita za sintezu vatrostalnog materijala povišene termostabilnosti. U ovoj za mene novoj oblasti ona mi je pružala neophodnu naučno-stručnu pomoć, neprestano i strpljivo mi pomažući da istrajem u rešavanju problema sa kojima sam se suočavala tokom izrade rada.

Zahvaljujem se Dr Branku Matoviću, koji mi je pružio neophodnu pomoć i podršku iz oblasti mineralogije, oblasti kojom se nisam bavila od studentskih dana.

Zahvaljujem se Dr Milici Vlahović i Dr Sanji Martinović na detaljnom pregledu doktorske disertacije i korisnim sugestijama tokom njene izrade.

Najiskrenije se zahvaljujem mr Snežani Savković na prijateljskoj podršci i pomoći oko tehničke obrade rada.

U toku rada svojim iskustvom i savetima veoma mi je mnogo pomogao kolega Simo Mojić, dipl. inž. geologije, koji je preko dvadeset godina radio na istraživanjima ležišta zeolita u našoj zemlji.

Zahvaljujem se porodici, prijateljima i kolegama koji su me sve vreme hrabрили da ne posustanem i zaista doprineli da istrajem u izradi rada.

SADRŽAJ

REZIME	I
I UVOD	1
II TEORETSKI DEO	4
II.1. ZEOLITI	4
II.1.1. VULKANOKLASTIČNE STENE	4
II.1.2. PRIRODNI ZEOLITI	5
II.1.2.1. Svojstva prirodnih zeolita	6
II.1.2.2. Genetski i ekonomski tipovi ležišta zeolita	8
II.1.2.3. Istorijat istraživanja prirodnih zeolita na teritoriju Srbije	14
II.2.2.3.1 <i>Pojava zonalne distribucije zeolita u sedimentnim stenama Srbije</i>	17
II.1.2.3.2. <i>Makroskopski opis i tekstura</i>	18
II.1.2.3.3. <i>Rendgenografske analize</i>	19
II.1.2.3.4. <i>Dimenzije elementarne ćelije minerala zeolita</i>	19
II.1.2.3.5. <i>Hemijski sastav</i>	19
II.1.2.3.6. <i>Struktura</i>	20
II.1.2.3.7. <i>Termografija</i>	22
II.1.2.3.8. <i>Alternacija vulkanskog stakla</i>	23
II.1.2.3.9. <i>Vulkanski tufovi bez zeolita</i>	23
II.1.2.3.10. <i>Sedimentne stene sa sadržajem zeolita</i>	23
II.1.3. KLINOPTILOLIT	24
II.1.3.1. Osnovna svojstva	25
II.1.3.2. Kristalna struktura	26
II.1.3.3. Hemijski sastav	27
II.1.3.4. Pojavljivanje	29
II.1.4. HOJLANDIT	31
II.1.4.1. Osnovna svojstva	32
II.1.4.2. Kristalna struktura	33
II.1.4.3. Hemijski sastav	34

II.1.4.4. Pojavljivanje	35
II.1.5. PRIMENA PRIRODNIH ZEOLITA	35
II.1.5.1. Primena prirodnih zeolita u građevinarstvu, građevinski materijali	38
II.1.5.2. Cementi i druga veziva	39
II.1.5.3. Građevinski materijali, betoni, zapune, keramika, glazura, izrada stakla	43
II.1.5.4. Putni premazi – sredstva protiv zaleđivanja	44
II.1.6. SINTETIČKI ZEOLITI	44
II.2. VATROSTALNI MATERIJALI	47
II.3. TERMOSTABILNOST	49
II.3.1. TERMOSTABILNOST VATROSTALNIH MATERIJALA	49
II.3.1.1. Parametri otpornosti na termošok	51
LITERATURA	54
III EKSPERIMENTALNI DEO	64
III.1. LEŽIŠTE ZEOLITSKOG TUFA „ZLATOKOP“ KOD VRANJA	64
III.1.1. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I MORFOLOGIJA LEŽIŠTA	64
III.1.2. PREGLED RANIJIH ISTRAŽIVANJA	65
III.1.2.1. Istorijat istraživanja	65
III.1.3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA „ZLATOKOP“ KOD VRANJA	66
III.1.3.1. Prikaz geološke građe terena šireg područja Zlatokopa	66
III.1.3.2. Tektonika	71
III.1.3.3. Hidrogeološke i inženjersko-geološke karakteristike ležišta „Zlatokop“ kod Vranja	73
III.1.4. ODREĐIVANJE HEMIJSKOG I MINERALOŠKOG SASTAVA ZEOLITSKOG TUFA LEŽIŠTA „ZLATOKOP“ KOD VRANJA	74
III.1.5. FIZIČKO-HEMIJSKA ISPITIVANJA ZEOLITSKOG TUFA LEŽIŠTA „ZLATOKOP“ KOD VRANJA 1985. GODINE	77
III.1.6. LABORATORIJSKO-TEHNOLOŠKA ISPITIVANJA PRIRODNIH ZEOLITA „ZLATOKOP“ – VRANJE INSTITUTA ZA TEHNOLOGIJU NUKLEARNIH I DRUGIH MINERALNIH	

SIROVINA, 1988. GODINE	81
III.1.6.1. Hemijska analiza	81
III.1.6.2. DT i TG analiza	82
III.1.6.3. Fizičko-hemijska svojstva	83
III.1.7. PRORAČUN REZERV	89
III.2. LEŽIŠTE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM „OPĆIŠTE“ KOD BEOČINA	90
III.2.1. GEOGRAFSKE, MORFOLOŠKE, HIDROLOŠKE I KLIMATSKE PRILIKE	90
III.2.2. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA	93
III.2.2.1. Geološke karakteristike šireg područja	93
III.2.2.2. Opis ležišta	99
III.2.2.3. Geološka građa ležišta	100
III.2.2.4. Zeolitizirani tuf ($ZeyM_2^2$)	100
III.2.2.5. Tektonika ležišta	102
III.2.2.6. Hidrogeološke karakteristike ležišta	103
III.2.3. ISTRAŽIVANJA I ISPITIVANJA LEŽIŠTA „OPĆIŠTE“ KOD BEOČINA	105
III.2.3.1. Istorijat istraživanja Beočinsko-Rakovačkog neogenog basena	105
III.2.3.2. Određivanje kvaliteta mineralne sirovine	117
III.2.3.2.1. Metode oprobavanja	117
III.2.3.2.2. Kapacitet katjonske izmene	119
III.2.3.2.3. Kompletne hemijske analize	121
III.2.3.2.4. Statistička analiza kompletnih hemijskih analiza zeolitskog tufa u ležištu „Općiste“ kod Beočina	123
III.2.3.2.5. Statistička analiza delimičnih hemijskih analiza	124
III.2.4. PRORAČUN REZERV	128
III.3. LEŽIŠTE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM „IGROŠ“ KOD BRUSA	132
III.3.1. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I MORFOLOGIJA LEŽIŠTA	132
III.3.2. GEOLOGIJA ŠIREG PODRUČJA	134

III.3.2.1. Tektonika šireg područja ležišta	136
III.3.3. GEOLOŠKA GRAĐA LEŽIŠTA „IGROŠ“	137
III.3.3.1. Tektonika ležišta	141
III.3.3.2. Hidrogeološke karakteristike ležišta	142
III.3.4. REZULTATI LABORATORIJSKIH GEOMEHANIČKIH ISPITIVANJA ZEOLITSKOG TUFA I PRATEĆIH STENA	143
III.3.5. REZULTATI ODREĐIVANJA KVALITETA MINERALNE SIROVINE	146
III.3.6. REZERVE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM U LEŽIŠTU „IGROŠ“	149
III.4. ANALIZA I DISKUSIJA LEŽIŠTA	151
III.5. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA VATROSTALNIH MATERIJALA NA BAZI ZEOLITA	156
III.5.1. SINTEZA UZORAKA	156
III.5.2. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITNIH MATERIJALA	157
III.5.2.1. Ispitivanje termostabilnosti uzoraka	159
III.5.3. NEDESTRUKTIVNE METODE ISPITIVANJA TERMOSTABILNOSTI	159
III.5.3.1. Praćenje stepena oštećenja unutrašnjosti ultrazvučnom metodom	159
III.5.3.2. Praćenje oštećenja površine metodom analize slike	162
III.5.3.3. Modelovanje smanjenja čvrstoće uzoraka tokom termošoka	163
III.6. DISKUSIJA REZULTATA ZA UZORKE Z 30 I Z 50	166
LITERATURA	169
IV. ZAKLJUČAK	175

MOGUĆNOST KORIŠĆENJA DOMAĆEG ZEOLITA ZA SINTEZU VATROSTALNOG MATERIJALA POVIŠENE TERMOSTABILNOSTI

REZIME

U okviru ove doktorske disertacije istraživanja su išla u dva pravca. Prvi pravac je bio ispitivanje ležišta zeolita u našoj zemlji: Igroš, Zlatokop i Općiste. Drugi pravac istraživanja obuhvatio je sintezu vatrostralnog materijala na bazi veštačkog zeolita radi dobijanja materijala povišene termostabilnosti. Cilj ove doktorske disertacije je bio da se utvrdi može li se domaći zeolit koristiti za dobijanje vatrostralnog materijala povišene termostabilnosti i koje bi ležište iz Srbije najbolje odgovaralo u te svrhe.

U okviru dela koji se odnosio na ispitivanje ležišta od značaja je bilo ispitati sledeće karakteristike ležišta: hemijski i mineraloški sastav, geološka prospekcija, dubinsko istražno bušenje, geomehanička ispitivanja, ocena dostupnih rezervi.

Sva ležišta su ispitivana za overu rezervi.

Na osnovu dobijenih rezultata data je odgovarajuća analiza ležišta sa posebnim osvrtom koje je ležište najbogatije prema sadržaju klinoptilolita, koji je od značaja za dalju upotrebu kao polazna sirovina za sintezu vatrostralnog materijala povišene termostabilnosti.

Istraživanja vezana za analizu ležišta su ukazala da je ležište sa dovoljnim rezervama, a ujedno i zadovoljavajućim hemijskim i mineraloškim sadržajem za dalju eksploataciju Igroš.

Mogućnost korišćenja zeolita kao polazne sirovine u cilju dobijanja kordijerita i dalje mešanje sa silicijum karbidom radi sinteze vatrostralnog materijala povišene termostabilnosti je predstavljalo drugi deo ove doktorske disertacije. Dobijeni uzorci su ispitivani korišćenjem standardne metode naglog hlađenja u vodi (ICS81.080 SRPSB.D8.306 i 319 ranije JUSB. D8. 306. i 319). Takođe, u okviru ove disertacije su korišćeni modeli za praćenje ponašanja uzorka tokom termošoka razvijeni na bazi nedestruktivnih metoda ispitivanja. Korišćene su dve metode: ultrazvučna metoda određivanja dinamičkog Jungovog modula elastičnosti (UPVT) i metoda analize slike. Na osnovu UPVT metode je korišćeno praćenje promene brzine ultrazvučnih talasa

radi definisanja promene stepena oštećenja uzoraka. Stepen oštećenja uzoraka, odnosno promena površine uzoraka je praćena i metodom analize slike. Rezultati dobijeni za stepen oštećenja tokom ispitivanja termostabilnosti su pretočeni u model koji daje procenu smanjenja čvrstoće uzoraka na bazi stepena oštećenja određenog na osnovu primenjenih metoda. Dobijeni rezultati modela su prošireni na određivanje kritičnog broja ciklusa koji uzorak može da izdrži. Dobijeni rezultati su pokazali da se zeolit kao jedna od polaznih komponenti može koristiti za dobijanje vatrostalnog materijala povišene termostabilnosti.

Dalja istraživanja treba usmeriti na sintezu vatrostalnog materijala korišćenjem zeolita sa ležišta Igroš.

Ključne reči: zeoliti, ležišta, domaće rezerve, vatrostalni materijali, termostabilnost, nedestruktivne metode ispitivanja, ultrazvučna metoda određivanja Jungovog modula elastičnosti, analiza slike, modelovanje

Naučna oblast disertacije: IMT (materijali, geologija, metalurgija)

UDK : 553.57(497.11)(043.3)

66.018.44:620.179(043.3)

THE POSSIBILITIES OF USING THE DOMESTIC ZEOLITE FOR SYNTHESIS OF REFRACTORY MATERIAL WITH HIGH THERMAL STABILITY

RESUME

Investigations in this Ph.D. thesis were divided into two directions. The first direction was investigation of domestic deposits of zeolite: Igroš, Zlatokop and Opčiče. The second one was investigation related to the synthesis of refractory materials based on synthetic zeolite in order to obtain samples with high thermal stability. The goal of this thesis was to determine if domestic zeolite can be used for synthesis of the refractories with high thermal stability, and which deposit would be most suitable for this purpose.

In the part related to the domestic deposits it was important to investigate parameters such as: chemical and mineralogical composition, geological prospecting, deep drilling, geomechanical testing, validation of available reserves. All the deposits were investigated for validation of available reserves.

Based on the obtained results analysis of the data was given in order to establish the best deposit with the highest level of clinoptilolite, which is most important mineral for further exploitation as basic raw materials for the synthesis of the refractory material with high thermal stability.

Obtained results of deposit analysis indicate that Igroš is the deposit with the most promising reserves, as well as with good chemical and mineralogical composition.

Possibilities of using zeolite as raw material in order to obtain cordierite and further mixing with silicon carbide for synthesis of refractory material with high thermal stability was the second part of this Thesis. Obtained samples were investigated using standard laboratory procedure of water quench test (ICS81.080 SRPSB.D8.306 i 319 former JUSB. D8. 306. i 319). Also, different models for determination of properties changes during thermal shock experiments based on the non destructive methods were given. Two methods were used: ultrasonic velocity testing of dynamic Young modulus

of elasticity (UPVT) and image analysis. Based on the UPVT method, changes in ultrapulse velocities were used in order to determine the level of destruction of the sample. Level of the samples destruction surface degradation of the samples was monitored using image analysis, also. Obtained results for the damage levels using described approach, were used for defining the models for strength degradation based on the damage level determined using described methods. Obtained results were used for critical number of cycles determination that samples can withstand. Obtained results pointed out that zeolite as raw material could be used in order to get refractory material with high thermal stability.

Further investigation should be focused on refractory synthesis using zeolite from Igros deposits.

Key words: zeolite, deposits, domestic reserves, refractories, thermal stability, non destructive methods, ultrapulse velocity method for Young modulus of elasticity determination, image analysis, modeling

Scientific field : IMT (materials, geology, metallurgy)

UDK : 553.57(497.11)(043.3)

66.018.44:620.179(043.3)

I UVOD

Zeoliti predstavljaju specifične tektosilikate, čija se opšta empirijska formula može predstaviti u obliku $X_n Y_m O_{2m} \cdot r H_2O$ gde je $X=Na, Ca$ (ređe K, Ba, Mg, Li ili Sr), a $Y=Si$ ili Al . Struktura zeolita je sa krupnim mrežastim motivima, koji su izgrađeni od Si, Al tetraedara različite morfologije.

Jedna od veoma važnih specifičnosti zeolita je i sadržaj tzv. zeolitske vode. Ova voda se kod zeolita veoma lako odstranjuje bez rušenja same strukture, što nije slučaj u procesu dehidracije kod drugih mineralnih vrsta. Nakon odstranjivanja zeoliti mogu ponovo da prime vodu, ali i druge katjone i anjonske grupe. Značajno je da se zeoliti mogu regenerisati i koristiti u toku više cikličnih procesa. Obradom sa rastvorima soli, kiselina i alkalija, mogu se modifikovati, kako bi se njihova svojstva prilagodila rešavanju postavljenih zadataka.

Prirodni zeoliti, genetski mogu biti različitog načina postanka. Najčešće se obrazuju u procesima dijageneze, kao i u uslovima nižeg stepena metamorfizma. Zeoliti mogu postati i preobražajem feldspata, feldspatoida, vulkanskog stakla i pepela.

Velika i ekonomski značajna ležišta zeolita formirana u prirodi izgrađena su od analcima, klinoptilolita, mordenita, erionita, šabazita, filipsita i laumonita. Analcim i drugi niskosilicijski zeoliti mogu se primeniti u pojedinim konkretnim industrijskim granama.

Ležišta zeolita u Srbiji su vulkanogeno-sedimentnog tipa kasno-dijagenetskog podtipa i u sebi sadrže kalcijski klinoptilolit od 70-95%.

Danas je poznat znatan broj minerala iz ove grupe (oko 60), ali zbog ograničenog pojavljivanja prirodnih zeolita, zeoliti se dobijaju i sintetički.

Mogućnosti primene zeolita su raznolike, i istraživači su se time bavili poslednjih 50-tak godina veoma intenzivno. Zbog svoje posebne strukture, fizičkih i hemijskih svojstava koriste se kao molekulska sita. Zeoliti imaju veoma široku primenu u industriji, poljoprivredi i za zaštitu životne sredine. Poljoprivreda je veoma značajna, a potencijalno i najmasovniji potrošač prirodnih zeolita. Prirodni zeoliti nalaze primenu

u ratarstvu, stočarstvu, ribarstvu. Danas prirodni zeoliti imaju sve širu primenu u filterima za prečišćavanje voda za piće i industrijskih voda, proizvodnji superfosfata, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, industriji vina, piva, sokova i drugih napitaka. Deo istraživanja potencijalne primene zeolita išao je u pravcu njegovog korišćenja za potrebe farmaceutске industrije.

U okviru ove doktorske disertacije istraživanja su išla u dva pravca. Prvi pravac bio je ispitivanje ležišta zeolita u našoj zemlji: Igroš, Zlatokop i Općiste. Drugi pravac bio je sinteza vatrostałnog materijala na bazi veštačkog zeolita radi dobijanja uzorka povišene termostabilnosti. Cilj ove doktorske disertacije bio je da se utvrdi može li se zeolit koristiti za dobijanje vatrostałnog materijala povišene termostabilnosti i koje bi ležište iz Srbije najbolje odgovaralo u te svrhe.

U okviru dela koji se odnosio na ispitivanje ležišta od značaja je bilo utvrditi sledeće karakteristike ležišta: geomorfološke, hidrogeološke, geomehانیčke i tektonske.

Sva ležišta ispitivana su za overu rezervi.

Na osnovu dobijenih rezultata data je odgovarajuća analiza ležišta sa posebnim osvrtom na sadržaj klinoptilolita, koji je od značaja za dalju upotrebu kao polazna sirovina za sintezu vatrostałnog materijala povišene termostabilnosti.

Ležište sa dovoljnim rezervama, a ujedno i zadovoljavajućim hemijskim i mineraloškim sadržajem za dalju eksploataciju je Igroš.

U okviru dela koji se odnosi na mogućnost korišćenja zeolita kao polazne sirovine za dobijanje koridijerita i dalje mešanje sa silicijum karbidom radi sinteze vatrostałnog materijala povišene termostabilnosti, dobijeni uzorci ispitivani su korišćenjem standardne metode naglog hlađenja u vodi (ICS81.080 SRPSB.D8.306 i 319 ranije JUSB. D8. 306. i 319). Takođe, korišćeni su modeli za praćenje ponašanja uzorka tokom termošoka razvijeni na bazi nedestruktivnih metoda ispitivanja. Korišćene su dve metode: ultrazvučna metoda određivanja dinamičkog Jungovog modula elastičnosti (UPVT) i metoda analize slike.

UPVT metodom praćene su promene brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke radi definisanja promene stepena oštećenja unutrašnjosti uzoraka. Stepен oštećenja površine uzoraka, praćen je metodom analize slike. Rezultati dobijeni za stepен oštećenja tokom ispitivanja termostabilnosti pretoćeni su u modele koji predviđaju smanjenje čvrstoće uzoraka na bazi stepena oštećenja. Dobijeni rezultati

modela prošireni su na određivanje kritičnog broja ciklusa koji uzorak može da izdrži. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da se zeolit kao jedna od polaznih komponenti može koristiti za dobijanje vatrostalnog materijala povišene termostabilnosti.

Dalja istraživanja treba usmeriti na sintezu vatrostalnog materijala korišćenjem zeolita sa ležišta Igroš.

II TEORETSKI DEO

II. 1. ZEOLITI

II. 1.1. VULKANOKLASTIČNE STENE

Vulkanoklastične stene su po načinu deponovanja sedimenti, ali je materijal od kojih su izgrađene vulkanski – nastao radom vulkana. Vulkanoklastične odnosno piroklastične stene, predstavljaju prelazni tip stena između magmatskih i sedimentnih.

Grupa vulkanoklastičnih stena genetski je vezana za magmatske stene, jer se formiraju od materijala koji direktno potiče iz vulkana (nije bilo faze raspadanja, a transport je specifičan). Po načinu pojavljivanja, po uslovima stvaranja i po morfološkim karakteristikama ove stene predstavljaju klastične stene.

Prema načinu formiranja, učešću lavičnog, vulkanoklastičnog i terigenog materijala dele se na tri grupe:

- Lavoklastične u koje spadaju lavobreče,
- Piroklastične u koje ubrajamo vulkanske breče, vulkanske aglomerate i tufove, i
- Sedimentno-piroklastične u koje ubrajamo tufite [II1].

Piroklastične stene (grčki: πυροσ – vatra, κλαος – slomljen) nastaju prilikom vulkanskih erupcija koje su praćene eksplozijama. Lava pod velikim pritiskom probija čep kratera koji je sprečavao izlivanje i u zavisnosti od veličine pritiska gasova vrši fragmentiranje i lave i okolnih stena kroz koje se lava probija. Fragmenti, različite veličine i oblika, bivaju odbačeni na različitu udaljenost od mesta erupcije.

U zavisnosti od oblika (uglasti ili zaobljeni) i veličine vulkanski materijal fragmentiran eksplozijom deli se na:

- Blokove (uglaste fragmente veći od 32 mm),
- Vulkanske bombe (zaobljeni fragmenti oblika kapljice preko 32 mm),
- Lapili (fragmenti veličine između 4 i 32 mm),

- Vulkanski pesak i vulkanski pepeo (fragmenti manji od 4 mm),
- Vulkansku prašinu (čestice manje od 0,25 mm) [II2].

Fragmenti manjih dimezija, pesak, pepeo i prašina mogu biti nošeni vetrom veoma daleko od mesta erupcije.

Piroklastičan materijal taloži se kao normalni klastični sediment (slično eolskim sedimentima). U basenima on se često meša sa postojećim sedimentnim materijalom pa se na ovaj način stvaraju veoma raznovrsne stene.

Nošen vetrom, vodom ili drugim transportnim sredstvom, sitniji vulkanoklastični materijal može otići veoma daleko od mesta erupcije. Ovaj materijal obrazuje stene koje se nazivaju vulkanski tufovi i imaju mnogo veće rasprostranjenje od vulkanskih breča i aglomerata.

Vulkanski tufovi dobili su ime po italijanskoj reči tufo – meka rastresita peskovita masa (stena). Javljaju se najčešće u slojevima, a kako su daleko transportovani u basenima gde se talože, mešaju se delimično sa terigenim materijalom. Tuf je stena izgrađena od uglastih fragmenata stena ili minerala koji grade stenu i od fragmenata vulkanskog stakla. Nose ime stene koja je fragmentirana, na primer: andezitski tuf, kvarclatitski tuf, riolitski tuf, itd. Na osnovu sadržaja fragmenata stakla, kristalastih stena ili fragmenata minerala, tufove delimo na vitroklastične, litoklastične i kristaloklastične.

Tufovi su veoma podložni izmenama, naročito se lako menjaju oni varijeteti sa dosta stakla – vitroklastični tufovi. Sedimentacijom u basenima sa različitom dubinom, salinitetom i temperaturom odvija se proces pretvaranja vulkanskog stakla u različite minerale grupe zeolita [II2, II3].

II.1.2. PRIRODNI ZEOLITI

Minerale iz grupe zeolita otkrio je 1756. godine švedski mineralog baron Cronstedt, koji je opisao nekoliko varijeteta njihovih kristala iz mandola bazičnih efuzivnih stena. Nazvao ih je po grčkim rečima „zeo“ (ζεω) i „litos“ (λιθος), što znači „kamen koji kipi“ zbog njihove karakteristike da pri zagrevanju u otvorenom sudu stvaraju penu [II4].

Zeoliti obuhvataju niz srodnih minerala koji po hemijskom sastavu predstavljaju alumosilikate kalcijuma, natrijuma i kalijuma, sa određenim sadržajem vode. Podređenu ulogu u sastavu njihovih katjona mogu imati: magnezijum, barijum, stroncijum, litijum, cezijum, mangan, dvovalentno gvožđe, pa čak i amonijum (u eridonitu). Zajednička karakteristika im je da svi imaju zamenljivi katjon, koji može da se prikaže u opštem obliku $P(H_2O)_T$. Ova izmena u zeolitima može da se ostvari na relativno niskoj temperaturi (100-150°C). Preciznu granicu nije moguće ustanoviti. Osnovnu strukturu silikata $(Si,Al)O_4$ čine tetraedri. Njihova približna hemijska formula ima oblik $(Si,Al)(0,5)_{4n} = (Si,Al)O_{2n}$ sa brojem ekvivalentnih naboja ekvivalentnom Alions-ovom broju. Negativni naboji ređe se kompenzuju alkalijama i zemnim alkalijama, koje se nalaze van tetraedara u kanalima [II5, II6].

Do šezdesetih godina prošlog veka ležišta prirodnih zeolita imala su samo mineraloški značaj, a industrija je koristila tipove sintetičkih zeolita koji su označeni indeksima: A, X, Y i M. U tom periodu otkrivene su među vulkanogeno-sedimentnim formacijama stene skoro u potpunosti izgrađene od zeolita, najčešće od klinoptilolita, ređe mordenita i još ređe od erionita i šabazita. Utvrđeno je da finogranulirani tufovi sadrže od 70 do 90% pojedinih zeolitskih minerala. Danas se prirodni zeoliti upotrebljavaju gde god je moguće umesto sintetičkih, posebno zbog niske cene njihove proizvodnje. Cena prirodnih zeolita koji se dobijaju iz monomineralnih ležišta je oko 100 puta niža od cene sintetičkih analoga, a iz siromašnih ležišta, uz naknadno obogaćivanje otkopane rude cena je niža oko 20 puta. Prema mišljenju hemičara i tehnologa, od prirodnih zeolita najveći ekonomski značaj imaju sledeće grupe minerala:

- 1) šabaziti (šabazit, hmelinit, levin, erionit),
- 2) fožaziti (fožazit, polingit),
- 3) mordeniti (mordenit, fererit) i
- 4) hojlandit-klinoptiloliti (klinoptilolit) [II4].

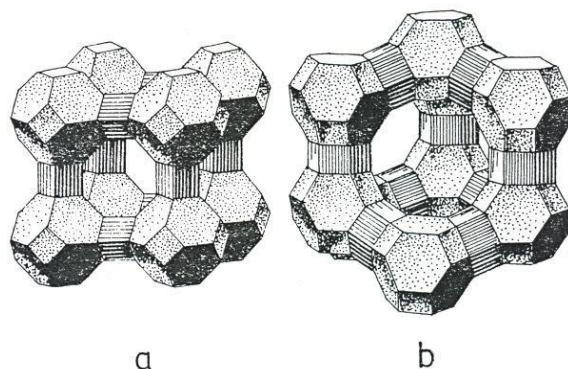
II.1.2.1. Svojstva prirodnih zeolita

Specifična kristalna struktura kojom se zeoliti odlikuju uslovljava njihova karakteristična fizičko-hemijska i tehnički korisna svojstva. Relativno su male gustine (2,0-2,4 t/m³), tvrdoće (3,5-5,5), pokazatelja prelamanja oko 1,5, bele boje ili bezbojni i

velike zapremine elementarnih ćelija. Prema obliku, zeoliti mogu biti izometrični, listasti i igličasti [II4].

Najveću praktičnu vrednost imaju minerali čvrste strukture – uslovno nazvani trodimenzionalni (šabazit, erionit, mordenit i dr.) koji su postojani prema dejstvu visokih temperatura i mineralnih kiselina. Pločasti i vlaknasti zeoliti pokretne slojevithe strukture, uslovno nazvani dvodimenzionalni (natrolit, filipsit, hojlandit i dr.), imaju nisku termičku postojanost i mogu nepovratno gubiti vodu, a time i korisna tehnička svojstva.

Kristalnu strukturu zeolita obrazuje rešetka tetraedara SiO_4 i AlO_4 otvorenog karatera, odnosno mreža kanala koji vode do centralne šupljine (sl. II1.). U hidratisanom obliku te šupljine ispunjene su sa Na (+), Ca (+), K (+) i drugim mono i bivalentnim katjonima okruženim molekulima vode. Ako se dehidratacijom ove šupljine oslobode, mogu sačuvati 20-50% ukupne zapremine minerala, koje u pogodnim uslovima mogu biti ispunjene molekulima drugih materijala. Na slici II1, prikazana je kristalna građa sintetičkog zeolita „A“ (a) i prirodnog zeolita fožazit (b).



Slika II1. Kristalna građa sintetičkog zeolita „A“ (a) i prirodnog zeolita fožazit (b) prema W. M. Meier-u, 1968 [II7].

Kristalna građa zeolita omogućava zamenu katjona i molekula vode različitim organskim i neorganskim molekulima i drugim katjonima. Prvi proces vrši se dehidratacijom i naknadnom adsorbcijom, a drugi jonskom zamenom. Zahvaljujući selektivnosti koja je uslovljena prečnicima kanala (2-7 Å) što vode do šupljine, zeoliti predstavljaju prava molekularna sita: molekuli sa prečnicima većim od onih kod kanala u kristalnoj strukturi ne mogu da uđu u šupljinu, odnosno zeoliti ih neće adsorbovati

[II4]. Proces gubljenja i primanja vode kao i zamenjivanje jona je reverzibilan, pri čemu se struktura zeolita bitno ne menja.

Na svojstvu zamene jona, kao i na sposobnosti adsorpcije u dehidratizovanom stanju organskih i neorganskih molekula, zasniva se primena zeolita kao industrijskih adsorbenata, katjonskih i molekularnih sita i katalizatora.

II.1.2.2. Genetski i ekonomski tipovi ležišta zeolita

Minerali iz grupe zeolita mogu se javiti u magmatskim, vulkanogeno-sedimentnim i sedimentnim stenskim kompleksima. Prema uslovima nastanka, mogu se izdvojiti koncentracije endogenih i egzogenih zeolita.

Endogene koncentracije zeolita sreću se među intruzivnim i efuzivnim stenama, pegmatitima, a takođe i sa hirotermalnim i kontaktno-metasomatskim ležištima metala. Zeoliti ovog porekla široko su rasprostranjeni u prirodi, ali ne obrazuju dovoljno krupne i monomineralne koncentracije koje bi se mogle smatrati ekonomski značajnim ležištima. Najveće poznate koncentracije endogenih zeolita sadrže pretežno zeolite siromašne silicijumom (laumontit, natrolit, tomsonit, desmin itd.), koji danas još nemaju praktičnu primenu. Među endogenim zeolitima izdvajaju se:

- magmatska i
- hidrotermalna ležišta.

Magmatska ležišta zeolita predstavljaju stene u kojima se analcim pojavljuje u alkalnim hipoabisalnim intruzijama (tešeniti, lugariti, analcimski bazalti, fojajiti i dr.), kao minerali koji izgrađuju stenu. Analcim se u ovim stenama izdvaja u kasnoj fazi kristalizacije u intersticijalnim prostorima među drugim mineralima, a ponekad zamenjuje i feldspate. Eksperimenti Petrs-a i koautora (1966.) potvrdili su mogućnost kristalizacije analcima neposredno iz rastopa. Sendrov i Hitarov (1970.) smatraju da se u stenama gde se obrazuje kasno magmatski analcim, proces zeolitizacije ne završava sa njegovim deponovanjem, već se može nastaviti i pri nižim temperaturama, prelazeći u hidrotermalnu etapu. Analcimu se tada pridružuju drugi zeoliti natrijskog niza, koji kristališu u još nezapunjenim intersticijama iz postmagmatskih rastvora, kao primarni minerali, ili u vidu sekundarnih produkata zamenjivanja ranije deponovanih feldspata. Magmatska ležišta zeolita nemaju ekonomski značaj.

Hidrotermalna ležišta zeolita veoma su rasprostranjena u prirodi i u njima se mogu naći svi do danas poznati predstavnici ove grupe minerala. Zeolitizacija je prostorno povezana uglavnom sa efuzivnim i hipoabisalnim facijama bazičnih i intermedijarnih magmatskih stena i stena alkalnog niza. Ova ležišta su najčešće lokalizovana u vulkanskim reonima. Ovaj tip ležišta može se smatrati kao specifičan slučaj obrazovanja u uslovima relativno niskih pritisaka i temperatura.

Hidrotermalna ležišta zeolita mogu se podeliti na sledeće podtipove:

- a) Podtip ležišta zeolita u šupljinama efuzivnih i hipoabisalnih magmatskih stena – u geodama bazalta, andezita, fololita i drugih stena. Pored toga, oni mogu da zapunjavaju šupljine u poroznim tufovima ili da cementiraju njihove odlomke u brečama. Kod podvodnog izlivanja, pri formiranju pilo-lave, zeoliti se koncentrišu u međuprostorima ovih pilo-teksturnih oblika stena.
- b) Podtip ležišta zeolita povezan sa zamenjivanjem feldspata i feldspatoida, javlja se u alkalnim magmatskim stenama bogatim nefelinom, leucitom i sodalitom kada se vrši zamena ovih minerala natrolitom i analcimom. Analcim, tomsonit, laumonit i drugi zeoliti razvijaju se na račun plagioklasa magmatskih stena.
- c) Podtip ležišta zeolita u vidu žica u pegmatitima i kontaktnim zonama intruziva, objedinjuje tri tipa zeolitskih ležišta prema klasifikaciji Fersman-a iz 1952. godine:
 - Žice zeolita javljaju se u stenama veoma različitog sastava, od ultrabazičnih do kiselih magmatskih. Nije ispoljena zavisnost između zeolita i okolnih stena. Sastav zeolita veoma je raznovrstan, ponekad su u paragenezi prisutni sulfidni minerali i barit.
 - U pegmatitima zeoliti se formiraju u hidrotermalnoj etapi njihovog stvaranja. Kod kiselih pegmatita zapaženi su hojlandit, desmin i šabazit, a kod alkalnih pegmatita natrolit, analcim, tomsonit i šabazit.
 - Zeoliti u kontaktnim zonama alkalnih i kiselih magmatskih stena najčešće pripadaju kalcijском nizu. Obrazovanje zeolita vršeno je takođe u hidrotermalnoj fazi u tzv. „zeolitskim skarnovima“.

Postoje oprečna mišljenja o formiranju zeolita u međuprostorima pilo-teksturnih oblika kao rezultat uzajamnog dejstva još usijane lave sa okolnom morskom vodom. Hidrotermalna ležišta zeolita nemaju ekonomski značaj [II4].

Egzogene koncentracije zeolita, sadrže ekonomski značajne minerale među vulkanogeno-sedimentnim i sedimentnim stenama. Danas je poznato da zeoliti

izgrađuju mnoge piroklastične naslage, a smatra se da su najrašireniji i najobilniji autigeni silikati u sedimentnim stenama. Zbog finodisperzne prirode zeolita (1-10 mikrona) ove koncentracije su otkrivene tek uvođenjem rengenke analize u ispitivanja.

Među egzogenim zeolitima izdvajaju se dva tipa ležišta:

- Ležišta kore raspadanja zeolita i
- Sedimentna ležišta zeolita.

Ležišta kore raspadanja su u prirodi retka i uglavnom nemaju ekonomski značaj. Formiraju se u donjim horizontima kore raspadanja alkalnih stena. Tako su na primer, natrolit i filipsit utvrđeni u kori raspadanja nefilisijenata, a analcim u alkalnim staništima. Veoma retko zeoliti koji predstavljaju ostatke raspadanja u karsnim šupljinama prilikom izluživanja karbonatnih stena mogu imati ekonomski značaj.

Sedimentna ležišta zeolita nastaju tokom formiranja i sekundarnih izmena različitih sedimentnih stena. Starost ovih stena varira od paleozoika do današnjice, a zeoliti u njima imaju često regionalno rasprostranjenje. Koncentracije zeolita nalaze se u širokom dijapazonu sedimentnih tvorevina – od savremenih morskih muljeva i muljevitih slanih jezera, preko subaerskih i suakvalnih vulkanoklastičnih stena do različitih terigenih, hemogeno-terigenih, biogeno-terigenih i drugih stena.

U sedimentnim stenama zeoliti nastaju kao posledica uzajamnog dejstva pornih rastvora u kojima mogu biti rastvorene soli alkalnih metala i alkalnih zemalja sa alumosilikatnim i silikatnim materijalom iz vulkanskog stakla, silicijskih organskih ostataka i iz kristalaste mase okolnih stena. Ove reakcije vrše se putem rastvaranja i deponovanja zeolita na mestima rastvaranja, kao i u porama i prslinama stena. Neposredni i posredni pokazatelji ukazuju da je za obrazovanje zeolita karakteristična alkalna sredina. Vulkansko staklo se najlakše razlaže i zamenjuje, pa su ekonomski značajna ležišta upravo nastala od vulkanskog piroklastičnog materijala u vodenim basenima.

U procesu formiranja zeolita među sedimentnim stenama dolazi do zamene jednih minerala drugim: hojlandit se zamenjuje laumonitom, a filipsit, klinoptilolit, mordenit, erionit, šabazit tokom vremena reaguju sa pornim rastvorima i preobražavaju se u analcim. Pored analcima i drugi zeoliti se mogu javiti u takvim količinama da se te stene mogu nazvati zeolitima. Zeoliti ipak imaju podređenu ulogu u sedimentnim stenama, kao na primer cementi u terigenim stenama.

Zeoliti najčešće konstatovani u sedimentni stenama su: analcim, hojlandit, klinoptilolit, filipsit, erionit, mordenit, šabazit, laumonit, a često se sreću i desmin, natrolit, honardit, tomsonit, skolecit, fožazit, vajrakit [II4].

U zavisnosti od sastava vodenog basena izdvajaju se:

- ležišta zeolita stvorena u slatkovodnim i marinskim basenima,
- ležišta zeolita nastala u alkalnim slanim jezerima i lagunama.

Kod ležišta zeolita stvorenih u slatkovodnim i marinskim basenima ispoljena je korelacija između sastava okolnih stena i zeolitske parageneze – u morskoj i slatkovodnoj sredini tufovi riolitkog i dacitskog sastava zeolitiziraju se uz formiranje klinoptilolita i mordenita. Među tufovima bazičnog sastava preovlađuju filipsit, analcim i desmin.

U sedimentima alkalnih slanih basena korelacija nije tako jasno izražena: nezavisno od sastava stena preovlađujući zeolit je filipsit, mada u riolitским tufovima mogu takođe da se jave analcim, klinoptilolit, erionit i šabazit.

Poreklo stene često je povezano sa sadržajem i tipom zeolita. Terigene i hemogene stene bez vulkanogenog materijala sadrže analcim i klinoptilolit, dok filipsit, erionit, mordenit, šabazit nisu za njih karakteristični zeoliti.

Korelacija između dubine sedimenta i mineralogije zeolita postoji i kod taloga slatkovodnih i kod taloga marinskih basena. U zavisnosti od povećanja dubine smenjuju se više hidratizovani (i bogatiji silicijumom) varijeteti zeolita sa manje hidratizovanim (i siromašnijim silicijumom). Klinoptilolit i mordenit obrazuju se na najvišim nivoima. Na većim dubinama rasprostranjeni su analcim i hojlandit. Najveću postojanost u zavisnosti od dubine sedimenata pokazuje laumonit.

Na današnjem stepenu poznavanja ove problematike izdvajaju se sledeći podtipovi sedimentnih ležišta zeolita:

- Sedimentno-dijagenetska,
- Sedimentno-epigenetska i
- Tufogeno-sedimentna.

S e d i m e n t n o - d i j a g e n e t s k a ležišta zeolita sadrže pretežno klinoptilolit i mordenit, mogući su i drugi varijeteti osim laumona. Ova ležišta nastaju kao rezultat izmene epikontinentalnih marinskih sedimenata, obogaćenih amorfnim (biogenom ili hemogenom) silicijumom, koji je poslužio kao osnov za obrazovanje zeolita. Zeoliti se

javljaju kao rasejani sitni kristali u silicijumskim i karbonatnim stenama, ili predstavljaju sastavni deo fine frakcije peskova, alevrita, kao i glinovitih sedimenata. Smatra se da će tek u budućnosti ova ležišta imati veći ekonomski značaj, jer utvrđeni sadržaj zeolita u njima iznosi nekoliko desetina procenata [II4].

S e d i m e n t n o - e p i g e n e t s k a ležišta zeolita povezana su sa aluvijalnim, aluvijalno-jezerskim i priobalsko-marinskim, mestimično ugljonosnim, sedimentima peskovitog i peskovito-alevritskog sastava, koji su bili spuštene na znatne dubine. Laumonit je najzastupljeniji zeolit, a ređi su tomsonit, desmin, skolecit i dr. Zeoliti se u ovim ležištima javljaju u cementu peščara, gde zamenjuju njihov cement ili feldspate. Ova ležišta nemaju ekonomski značaj [II4].

T u f o g e n o - s e d i m e n t n a ležišta zeolita odlikuju se slojevitim oblikom rudnih tela, debljine od nekoliko do desetak metara, a u nekim slučajevima i do više stotina metara. Sadržaj zeolita varira od nekoliko procenata do praktično monomineralnih koncentracija. Zeoliti nastaju preobražajem piroklastičnog vulkanskog materijala u alkalnim vodenim basenima različitog saliniteta ili u marinskim uslovima. Slojevi tufova („zeolitski tufovi“), u nekim slučajevima su u potpunosti izgrađeni od zeolita. Preobražajem vulkanskog pepela u alkalnim, slanim jezerima najčešće se obrazuje erionit i šabazit, dok se u marinskoj sredini stvara mordenit i klinoptilolit. U savremenim okeanskim sredinama (muljevima) zapaža se pojava filipsita. Ova ležišta su u prirodi veoma rasprostranjena, obično u sedimentnim stenama tercijarne starosti i predstavljaju jedina značajna ležišta u ekonomskom pogledu [II4].

U tabeli II1, dat je uticaj drugog po značaju faktora za formiranje zeolita, temperature.

Tabela II1. Uticaj temperature na formiranja zeolita [II8]

Tip pojavljivanja	Temperatura	Vrsta zeolita
Sedimenti dubokog mora	4 - 50°C	Ph, Cp, (An)
Raspadanje i razlaganje pod dejstvom atmosferskih faktora površine Zemlje Alkalne, slana jezera Procedivanje izdanske vode (bazni fragmenti i čestice stene nastale vulkanskom erupcijom)	20 - 50°C	Ph, Cp, Ch, Er, Mo, Gi, Fa, Go, Na, An, (He)

Nastavak Tabele II1. Uticaj temperature na formiranja zeolita [II8]

Tip pojavljivanja	Temperatura	Vrsta zeolita
Proceđivanje izdanske vode (kiselinski fragmenti i čestice stene nastale vulkanskom erupcijom) Dijageneza plitke pokrivenosti (zatrpanosti) Hidrotermalani niske temperature	25 - 100°C	Ph, Cp, Ch, Er, Mo, Fe, An, Th, Me, Sc, He, St, itd., izuzev La, Wa i Yu
Dijageneza duboke pokrivenosti (zatrpanosti) Hidrotermalni srednje temperature	>100°C	La, An
Metamorfizam niskog stepena Hidrotermalni visoke temperature	>200°C	Wa, Yu, An
Osnovni magmatski		An

Legenda: Ph – filipsit; Cp– klinoptilolit; Ch – šabazit; Er – erionit; Mo – mordenit; Gi – gismondin; Fa- faujasit; Go – gonardit; An – analkim; Na – natrolit; He – hojlandit; Th – tomsonit; Me – mesolit; Sc – skolect; St – stibilit; La – laumonit; Wa – vajrakit; Yu - jugavaralit

U tabeli II2 prikazani su poznati prirodni zeoliti, njihov hemijski sastav, najčešći katjon kod svakog zeolita i stene u kojima se javljaju.

Tabela II2. Prirodni zeoliti – hemijski sastav, najčešći katjon i osnovne stene u kojima se javljaju [II8,II9]

Redni broj	Naziv zeolita	Hemijski sastav	Najčešći katjon	Osnovna stena
1.	Filipsit	$(Ca_{0,5}, Na, K)_6 Al_6 Si_{10} O_{32} \cdot 12H_2O$	Ca, Na ili K	U, B, I, A
2.	Harmotom	$Ba_2 Al_4 Si_{12} O_{32} \cdot 12H_2O$	Ba	B
3.	Gismondin	$Ca_4 Al_8 Si_8 O_{32} \cdot 16H_2O$	Ca	U, B
4.	Garonit	$NaCa_{2,5} Al_6 Si_{10} O_{32} \cdot 14H_2O$	Ca	B, I
5.	Analkim	$Na_{16} Al_{16} Si_{32} O_{96} \cdot 16H_2O$	Na	U, B, I, A
6.	Vajrakit	$Ca_8 Al_{16} Si_{32} O_{96} \cdot 16H_2O$	Ca	B, I, A
7.	Paulingit	$K_2, Na_2, Ca, Ba_{26} Al_{152} Si_{525} O_{1354} \cdot 700H_2O$	K	B
8.	Laumonit	$Ca_4 Al_8 Si_{16} O_{49} \cdot 16H_2O$	Ca	U, B, I, A
9.	Jugavaralit	$Ca_4 Al_4 Si_{12} O_{32} \cdot 8H_2O$	Ca	B, I, A
10.	Šabazit	$Ca_2 Al_4 Si_8 O_{24} \cdot 13H_2O$	Ca ili Na	U, B, I, A
11.	Gmelinit	$Na_8 Al_8 Si_{16} O_{48} \cdot 24H_2O$	Na ili Ca	B
12.	Faujasit	$Na_{12} Ca_{12} Mg_{11} Al_{59} Si_{133} O_{384} \cdot 235H_2O$	Na	U, B
13.	Erionit	$(K_2, Ca, Mg, Na_2)_{4,5} Al_9 Si_{27} O_{72} \cdot 27H_2O$	Ca, Na ili K	B, I, A
14.	Ofretit	$(K_2, Ca, Mg, Na_2)_{2,5} Al_5 Si_{13} O_{36} \cdot 15H_2O$	Ca ili Mg	B
15.	Levin	$Ca_3 Al_6 Si_{12} O_{36} \cdot 18H_2O$	Ca	B

Nastavak Tabele II2. Prirodni zeoliti – hemijski sastav, najčešći katjon i osnovne stene u kojima se javljaju [II8, II9]

Redni broj	Naziv zeolita	Hemijski sastav	Najčešći katjon	Osnovna stena
16.	Mazit	$K_2Mg_2Ca_{1,5}Al_9Si_{27}O_{72} \cdot 28H_2O$	Mg	B
17.	Natrolit	$Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16H_2O$	Na	U, B, I
18.	Mesolit	$Na_{16}Ca_{16}Al_{48}Si_{72}O_{240} \cdot 64H_2O$	Ca ili Na	U, B, I
19.	Skolecit	$Ca_8Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 24H_2O$	Ca	U, B
20.	Tomsonit	$Na_4Ca_8Al_{20}Si_{20}O_{80} \cdot 24H_2O$	Ca	U, B
21.	Gonardit	$Na_4Ca_2Al_8Si_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$	Na	B, I
22.	Edingtonit	$Ba_2Al_4Si_6O_{20} \cdot 8H_2O$	Ba	-
23.	Mordenit	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$	Ca ili Na	B, I, A
24.	Dahiarit	$Na_5Al_5Si_{19}O_{48} \cdot 12H_2O$	Ca ili Na	B
25.	Fermerit	$Na_{1,5}Mg_2Al_{5,5}Si_{30,5}O_{72} \cdot 18H_2O$	Mg ili K	B, I, A
26.	Epistilbit	$Ca_3Al_6Si_{18}O_{48} \cdot 16H_2O$	Ca	B, I, A
27.	Stelerit	$Ca_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 28H_2O$	Ca	
28.	Stilbid (Desmin)	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot 34H_2O$	Ca ili Na	B, I, A
29.	Barerit	$Na_8Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 26H_2O$	Na	A
30.	Breveterit	$SrAl_4Si_{12}O_{32} \cdot 10H_2O$	Sr	-
31.	Hojlandit	$Ca_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 24H_2O$	Ca	B, I, A
32.	Klinoptilolit	$Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$	Ca, Na ili K	B, I, A

Legenda: U-ultrabazične stene; B-bazične stene; I-intermedijarne stene i A-kisele stene

II. 1.2.3. Istorijat istraživanja prirodnih zeolita na teritoriji Srbije

O istraživanjima prirodnih zeolita na teritoriji Srbije prve detaljnije podatke dali su: D. Stojanović (1968.) – „Vulkanski tufovi i sedimentne stene u Srbiji sa sadržajem zeolita“ [II10], B. Vakanjac (1975.) – „Zeoliti – nova nemetalna mineralna sirovina“ [II4] i J. Obradović (1977.) – „Pregled pojave zeolita u sedimentnim stenama Jugoslavije“ [II11]. Na početku svog istraživačkog rada D. Stojanović zapaža da mikroskopsko-petrografska ispitivanja uzoraka vulkanskih tufova izdvojenih na terenima Rodopske mase u oblasti Vranja ne daju zadovoljavajuće rezultate. Zato se ova ispitivanja 1960. godine proširuju rendgenskim ispitivanjima u Institutu za vatrostalne materijale „Magnohrom“ u Kraljevu. Tom prilikom je utvrđen zeolit klinoptilolit [II10].

U Srbiji su najveće i najbrojnije pojave zeolita vezane za stene neogene starosti. U severnom delu Bačke, u tortonskim piroklastičnim stenama, pretežno tufovima i tufitima, riodacitskog do trahiandezitskog sastava, konstatovani su zeoliti analcim, klinoptilolit i mordenit (Obradović i Kemenci 1975.). Ovi zeoliti su formirani u marinskoj sredini.

Na Fruškoj Gori, u Beočinu (Vojvodina) u tufovima riolitiskog sastava, tortonske starosti, konstatovan je hojlandit (Nikolić, Terzić i Poharac, 1975.). Pojava hojladita vezana je za marinsku sredinu.

U okolini Beograda (Višnjica) otkriveni su tufovi riodacitskog sastava, miocenske (burdigal-helvetske) starosti, u kojima se javlja klinoptilolit (Nikolić i koautori, 1976.). Pojava klinoptilolita vezana je za jezersku sredinu.

U neogenom ugljenom basenu Jarandol, tufovima, tufitima i tufoznim sedimentima, andezitsko-dacitskog sastava konstatovane su pojave analcima i moredenita (Stojanović, 1968/1972. [II10]). Pojave ovih zeolita vezane su za jezersku sredinu.

U miopliocenskim tufovima Zlatokopa, kod Vranja, dacitskog sastava javlja se klinoptilolit (Stojanović, 1968/1972. [II10], Nejić 1976. [II12]).

U miopliocenskim tufovima Mečkovca, kod Vranja, u tufovima dacitskog odnosno andezitsko-dacitskog sastava, konstatovana je pojava klinoptilolita (Stojanović, 1968/1972. [II10]) formiranog u jezerskoj sredini.

U Jovačkoj reci kod Vladičinog Hana u miopliocenskim tufovima, otkriveno je prisustvo klinoptilolita (Stojanović, 1977.).

U periodu od 1990-1995. godine D.P. „Geozavod-Nemetali“ u saradnji sa ruskim stručnjacima realizovali su istraživački projekat: „Izrada formacione analize, mineralogenetske i prognozne karte neogenih basena koji su potencijalni nosioci ležišta zeolita u Srbiji“. Tokom realizacije projekta izdvojeno je više visokoperspektivnih površina među kojima je i područje sela Igroš kod Brusa.

Na osnovu iznetih podataka može se videti da su pojave zeolita najčešće vezane za tufove, tufite i tufozne sedimente, ređe čiste sedimentne stene bez piroklastičnog materijala. U prvom slučaju zeoliti nastaju alteracijom vulkanskog stakla i u izvesnim slučajevima plagioklasa, a u drugom slučaju čine cement klastičnim stenama.

Na osnovu rezultata prognozne ocene neogenih basena u vezi prisustva zeolita, može se zaključiti da je većina ležišta i pojava zeolita u Srbiji vezana za mala vulkanska ognjišta. Samo manji broj vezan je za krupnije regionalne pojave vulkanizma. U tabeli II3, dat je prikaz zeolita u sedimentnim i piroklastičnim stenama različite starosti.

Tabela II3. Zeoliti u sedimentnim i piroklastičnim stenama različite starosti [II11]

Z E O L I T	S T A R O S T			
	trijas	senon	paleogen	neogen
analcim	***	-	**	***
erionit	-	-	-	*
hojlandit	-	-	-	*
klinoptilolit	***	-	***	***
laumonit	**	***	-	-
mordenit	*	-	-	**
stilbid	*	*	-	-
Legenda: *** - veoma zastupljen; ** - čest; * - redak; - nije konstatovan				

Najrasprostranjeniji zeoliti su klinoptilolit pa analcim, koji se javljaju kako među stenama trijaske starosti tako i među stenama tercijarne starosti. Laumonit je konstatovan među starijim stenama. Mordenit, hojlandit i erionit su ređi i konstatovani su u mlađim tercijarnim stenama.

U tabeli II4, prikazane su sredine formiranja stena sa zeolitima. Zeoliti se kod nas javljaju u marinskim, kako plitkovodnim tako i dubokovodnim, kao i u jezerskim sedimentima.

Tabela II4. Sredine formiranja sedimentnih i piroklastičnih stena sa zeolitima [II11]

Z E O L I T	S R E D I N A		
	marinska		jezerska
	plitkovodna	dubokovodna	slatkovodna
analcim	***	***	**
erionit	-	-	*
hojlandit	*	-	-
klinoptilolit	***	***	***
laumonit	**	***	-
mordenit	**	-	**
stilbid	-	*	-
Legenda: *** - veoma zastupljen; ** - čest; * - redak; - nije konstatovan			

Klinoptilolit i analcim javljaju se u marinskim i jezerskim sedimentima, dok je laumonit konstatovan samo u marinskim sedimentima. Mordenit je takođe nađen u marinskim i jezerskim sedimentima, stilbit i hojlandit u marinskim, a erionit samo u jezerskim sedimentima.

II.1.2.3.1. Pojava zonalne distribucije zeolita u sedimentnim stenama Srbije

Mnogi autori su uočili pojavu zonalne distribucije zeolita u sedimentnim stenama, uključujući u njih i piroklastične stene. Na proučavanju zonalne distribucije zeolita najviše su radili japanski istraživači Iljima i Utada. Oni su 1972., godine izdvojili nekoliko vrsta zonalne distribucije zeolita, od kojih su neke već bile poznate, a jedna, prouzrokovana kombinovanim dejstvom dijageneze tonjenja i submarinske hidrotermalne akcije, otkrivena je samo u Japanu [II13].

Naši istraživači su konstatovali pojavu zonalne distribucije prouzrokovane:

- 1.) Dijagenezom tonjenja,
- 2.) Složenom akcijom dijageneze tonjenja, submarinskih hidrotermi i temperaturnih efekata magmatskih masa.

Na osnovu asocijacije autogenih minerala izdvojile su sledeće zone, koje se neznatno razlikuju od zona izdvojenih od strane Iljime i Utade (1972):

I zona – 1. podzona – relativno svežeg stakla

2. podzona – bentonitska

II zona – klinoptilolitska

III zona – 1. podzona – klinoptilolitsko-mordenitska

2. podzona – klinoptilolitsko-analcimska

3. podzona – klinoptilolitsko-laumonitska

IV analcimska zona

V albitska zona [II13].

U Spoljašnjim Dinaridima izdvojeno je svih pet zona. Severna Bačka ne predstavlja tako izrazit primer distribucije pod uticajem dijageneze tonjenja i u njoj su izdvojene četiri zone. Konstatovana je na primeru neogenih piroklastita iz dubokih bušotina.

Pojava zeolita i njihova zonalna distribucija vezana za kombinovano dejstvo dijageneze tonjenja, uticaja submarinskih hidrotermi i temperaturnih efekata magmatskih masa konstatovana je do sada samo na primeru senonskih piroklastita tzv. „borskih pelita“ u zoni Bor-Majdanpek. Zeoliti su proučavani kao indikatori Cu mineralizacije. Čitav niz zeolita javlja se u mandolama i jasno izdvojenim žicama u vulkanskim i piroklastičnim stenama. Laumoniti se javljaju u vidu pega i lamina, rede tankih žica u „borskim pelitima“. Pojava laumonita u piroklastičnim stenama ove oblasti ne samo da je vezana za dijagenezu tonjenja, već i za kombinovano dejstvo submarinskih hidrotermi i temperaturnog efekta magmatskih masa koje su povisile temperaturu i dovele do formiranja i semimetamorfne facije.

U neogenim jezerskim naslagama pojave zeolita ograničene su pretežno na jednu vrstu, najčešće klinoptilolit (čini često 80% od ukupne zapremine stene). U ovakvim slučajevima ne može biti govora ni o kakvoj zonalnoj distribuciji zeolita.

II.1.2.3.2. Makroskopski opis i tekstura

Vulkanski tufovi mogu biti različitih boja od skoro porcelanski bele ili krem (Zlatokop, Toponica, Igroš), svetlo sive (Jastrebac, Fruška Gora, Igroš), tamnosive, plavičaste (Katalenac), sivozelenkaste, žute (Mečkovac), pa čak i crvene (Bujkovac). Zlatokopski beli tuf sadrži mrke pege od promena piritskih kristala, katalenački ovalne forme koje se naročito jasno vide na uglačanom preseku, a u mečkovačkom se zapažaju prave kugle prečnika oko 15 mm, koje se pri udaru čekićem odvajaju.

U klinoptilolitskim tufovima pretežno učešće ima vulkansko staklo, zatim čestice praha (odlomci kristala ili zrna) i na kraju svetlo sivi odlomci ranije stvorenog tufa cementovani tamnosivim tufskim materijalom sa više izraženim staklastim karakterom.

Vulkanski tufovi se odlikuju malom specifičnom masom (2,2-2,5 t/m³) i velikom poroznošću. Prema teksturi mogu se podeliti na:

- a) pepelaste (poroznost 40-50%),
- b) zrnaste (poroznost 12-22%)
- c) brečaste (poroznost oko 15%) [III10].

II.1.2.3.3. Rendgenografske analize

Rendgenografske analize ispitivanih staklastih tufova pokazale su sadržaj zeolita, prvenstveno klinoptilolita. Pored klinoptilolita registrovani su i: kvarc, tridimit, plagioklasi, ortoklas, liskun, montmorionit, kalcit. Zavisno od odnosa ovih sastojaka u tufovima, dobijaju se rendgenski difraktogrami sa različitim intenzitetom linija za pojedine minerale.

Pri snimanju pepelastih tufova dobijaju se rendgenski difraktogrami najintenzivnijih linija klinoptilolita, dok su linije drugih sastojaka manje izražene. Neke pepelaste vrste (Mečkovac), zrnaste i brečaste pokazuju liskunske linije znatnog intenziteta. Uporedo sa ovim poslednjim sastojkom povećava se sadržaj plagioklasa i kvarca. Raspadnute partije na dijagramu pokazuju izražene linije montmorionita, tridimita, liskuna, hidroliskuna i retko hlorita.

Rendgenska difrakcija se pokazala kao veoma efikasan i pregledan način određivanja mineralnog sastava i vrste tufa [II10].

II.1.2.3.4. Dimenzije elementarne ćelije minerala zeolita

U tabeli II5, prikazane su dimenzije elementarne ćelije minerala zeolita.

Tabela II5. Dimenzije elementarne ćelije minerala zeolita [II14]

Ležište	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Zlatokop	17,67(5)	17,92(5)	7,41(5)	116,46(4)	2102
Igroš	17,65(2)	17,94(2)	7,40(9)	116,46(9)	2096
Toponica	17,68(2)	17,95(2)	7,39(2)	116,30(9)	2103
Beočin	17,68(4)	17,86(4)	7,41(4)	116,47(3)	2097
Slanci	17,55(3)	17,95(2)	7,38(8)	116,45(9)	2084

II.1.2.3.5. Hemijski sastav

Rezultati hemijskih analiza tufova iz nekih od perspektivnih ležišta prikazani su tabeli II6.

Tabela II6. Hemijska analiza tufova [II10, II15]

Ležište	Hemijski sastav (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
Toponica pepelasti tuf	67,5	12,0	1,00	4,91	0,34	1,13	1,01	12,65
Zlatokop pepelasti tuf	64,6	12,4	1,84	4,02	0,80	0,91	0,82	14,00
Mečkovac pepelasti tuf	63,06	13,9	1,20	4,48	0,80	0,84	1,63	13,68
Jastrebac pepelasti tuf	63,29	13,42	2,90	3,36	1,20	1,65	2,53	11,55
Manastirac pepelasti tuf	65,44	13,06	0,34	4,35	0,95	-	5,10	10,72
Beočin pepelasti tuf	56,0	14,04	1,85	6,20	2,64	0,52	2,32	15,5
Igroš pepelasti tuf	61,62	12,05	2,02	5,44	1,37	1,00	0,82	15,0
Slanci pepelasti tuf	64,94	14,08	1,72	4,72	0,78	0,26	0,63	12,65
Katalenac zrnasti tuf	66,14	14,97	2,88	3,36	1,45	1,22	3,96	5,41
Mečkovac zrnasti tuf	70,88	14,53	2,92	2,73	0,29	0,90	2,44	4,96

U prikazanoj tabeli uočava se da pepelasti tufovi imaju gubitak žarenja (G.Ž.) preko 10%, a zrnasti oko 5%, što je posledica veće prisutnosti vulkanskog stakla sa klinoptilolitom u pepelastim tufovima. Saglasno ovome, zrnasti tufovi imaju viši sadržaj silicijumoksida, koji potiče od većeg prisustva plagioklasa, kvarca i tridimita.

II.1.2.3.6. Struktura

U strukturi zeolitskih tufova učestvuje osnovna staklasta masa koja je pretvorena u klinoptilolit, zatim fragmenti bezbojnih i bojenih sastojaka. Za ovakvu se strukturu može reći da je vitrofirsko-porfiroidna. U uklopcima brečastih tufova zapažaju se „tokovi kretanja lave“ i tada se struktura približava hijalinskoj (i to fluidalnoj).

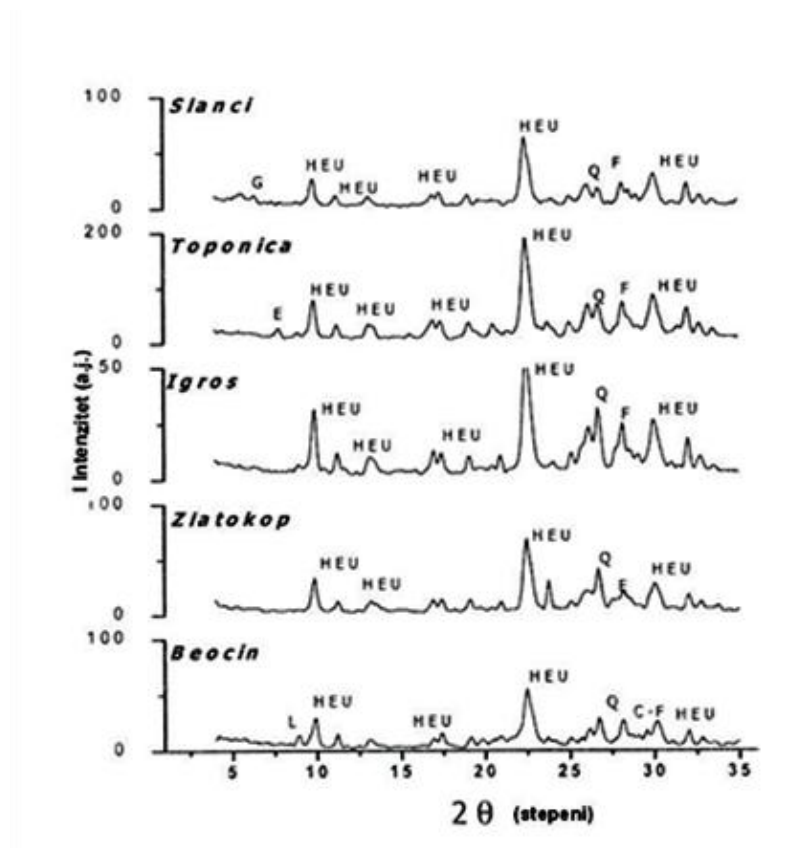
Fragmenti kvarca (malo zastupljeni), plagioklasa, ređe ortoklasa, ponegde „opal“ rengenski konstatovan kao tridimit nalaze se u staklastoj masi. Od bojenih minerala najčešći je biotit, koji je retko zahvaćen procesom alteracije u hidroliskun i hlorit. Pirit (Zlatokop) se javlja od rudnih minerala.

Pepelasti tufovi su najbogatiji vulkanskim staklom, a samim tim u njima je najčešći klinoptilolit (Toponica, Zlatokop, Mečkovac, Fruška Gora, Igroš, Slanci). Sadržaj vulkanskog stakla sa klinoptilolitom iznosi 70-90% stene.

U zrnastim tufovima učešće vulkanskog stakla se smanjuje na račun bezbojnih i bojenih sastojaka, pa partije ovih tufova podsećaju na dacitsko-andezitske stene (Mečkovac, Katalenac).

Kada se vulkansko staklo posmatra pod mikroskopom ono je izotropno, ali se u njemu uočavaju negde slabije (Jastrebac), a negde jasnije anizotropne individue klinoptilolita (Vranjska kotlina). Izduženog su oblika, različito raspoređene, nekada gotovo geometrijski, a najkrupnije su u tufu Fruške Gore, u kojima ima kalcita. U raspadnutim partijama brečastih tufova Vranjske kotline ima montmorionita.

Na slici II2, prikazani su XRD dijagrami ispitivanog zeolitskog tufa sledećih ležišta: Slanci, Toponica, Igroš, Zlatokop i Beočin.



Slika II2. Uporedni XRD dijagrami ispitivanog zeolitskog tufa [II16].

II.1.2.3.7. Termografija

Rendgenskom kontrolom utvrđeno je da je struktura klinoptilolita (tufova Zlatokopa i Toponice) postojana do temperature 700°C. Preko ove temperature ne registruju se kristalne faze (sem liskuna, nekad kvarca). F.A. Mumpton je 1960. godine zapazio visoku termičku stabilnost klinoptilolita, istakavši ovo kao osobinu zeolita sa trodimenzionalnom rešetkom (analcim, mordenit, šabazit, sintetički zeoliti 4A i 13X). Svi ovi zeoliti stabilni su do 700°C. Na osnovu ove osobine i specifične difrakcione slike, klinoptilolit je izdvojen kao posebna mineralna vrsta. Ravnomeran gubitak vode u pepelastim tufovima vrši se u intervalu od 80-420°C [II10].

U tabeli II7, prikazan je gubitak težine na raznim temperaturama klinoptilolitskog pepelastog tufa Zlatokopa.

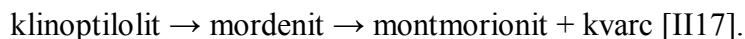
Tabela II7. Gubitak težine klinoptilolitskog pepelastog tufa Zlatokopa [II10]

Temperatura	Gubitak težine (%)
20-120°C	1,0
20-220°C	5,0
20-420°C	10,0
20-1000°C	12,10

U drugu grupu spada hojlandit koji je blizak stilbitu, jer je stabilan do 250°C i prelazi u betaformu. Promene zapremine pri zagrevanju praćene su u električnoj peći i u zagrevnom mikroskopu u intervalu od 20-1480°C. Pepelasti tuf Toponica pri tome pokazuje ravnomerno skupljanje sve do 1100-1200°C. Širenje počinje od 1220°C, a najintenzivnije posle 1320°C kada nastaje zaobljavanje paralelopipednog tela u oblik kalote (1400°C). Na ovim temperaturama pepelasti tuf predstavlja piroklastičnu materiju koja se širi, odnosno staklo sa visokim procentom zatvorenih pora. Takav ekspandirani materijal ima niske vrednosti zapreminske mase (oko 1,3 g/cm³) i pliva na vodi. Daljim zagrevanjem deformacija kalote se nastavlja do potpunog topljenja na 1480°C. Jastrebački pepelasti tuf ekspandira na 1280°C, smanjujući zapreminsku masu na oko 0,8 g/cm³ i povećavajući poroznost do 65 %. Ovo svojstvo pepelastih tufova omogućava njihovu primenu za proizvodnju ekspandiranog materijala [II10].

II.1.2.3.8. Alteracija vulkanskog stakla

Alteracija vulkanskog stakla predstavlja proces zeolitizacije. Nastaje pri niskom pritisku i temperaturi od 200-300°C. Tokom ovog procesa utvrđen je preobražaj klinoptilolita u montmorionit. U laboratorijskim hidrotermalnim uslovima F.A. Mumpton (1960.) utvrdio je više procesa preobražaja, kao na primer:



Prema D. Stojanoviću (1972) prirodni proces transformacije u tufovima Vranjske kotline tekao je ovako:



II.1.2.3.9. Vulkanski tufovi bez zeolita

Vulkanski tufovi u Vranjskoj kotlini između Jovačke reke na jugu i Suve Morave na severu bele su boje, trošni, porozni i izmešani sa belim dacitskim stenama. Pod mikroskopom se vidi osnovna prljavomrka staklasta masa sa naznačenom pojavom felzita, plagioklasa, kvarca i biotita. Rendgenski je utvrđen i montmorionit, ali ne i prisustvo zeolita. Zato se ovi tufovi smatraju staklastim tufovima bez zeolita [II10].

II.1.2.3.10. Sedimentne stene sa sadržajem zeolita

U Jarandolskom tercijarnom basenu sedimentne tvorevine imaju moćnost preko 1000 m. Ovi sedimenti predstavljeni su konglomeratima, pešćarima, tufovima, tufitima i dolomitnim tankoslojevitim laporcima. Izuzetak čine karbonatne stene (magnezitsko ležište Bela Stena i dr.) i slojevi kamenog uglja (rudnik Jarando). Materijal od koga su ovi sedimenti nastali potiče sa zapada basena od dacitskog oboda i sa istoka od serpentinisanih peridotita Kopaonika.

Pomoću rendgenske difrakcije i mikroskopske analize u mnogim ispitivanim stenama ovog basena utvrđeni su sledeći sastojci: kvarc, plagioklasi, biotit, horblenda, hlorit, montmorionit, kaolinit, organske matrije, dolomit, ređe kalcit. Prisustvo zeolita – analcima utvrđeno je u seriji tankoslojevitih dolomitnih laporaca između ležišta Bele

Stene i Pobrđskog potoka, kao i u konglomeratima i tufitima ležišta Bele Stene. Analcim se javlja u sedimentnim stenama Jarandola u zrnima veličine oko 150 μm . Stene sa analcimom (tuf Beljakovac, tuf Gorenje i laporci Jarandolskog basena) slično klinoptiolitskim tufovima pokazuju piroklastičnost preko 1200°C, a veoma ekspanzirani materijal se dobija preko 1280°C [II10].

Mordenitska breča

U Jarandolskom basenu u Pobrđanskom potoku konstatovana je breča koja se sastoji od fragmenata dacitsko-andezitskih stena i bele cementne materije. U fragmentima je utvrđen haulit. Rendgenografski, termografski i mikroskopski je utvrđeno da bela cementna supstanca odgovara zeolitu mordenitu. Zapažena je alteracija mordenita u kalcit i kvarc [II10].

II.1.3. KLINOPTILOLIT

Na slici II3, prikazan je klinoptilolit i ferierit poreklom iz Španije.



Slika II3. Klinoptilolit i ferierit, poreklo: Los Escullos, Almeira, Andaluzija, Španija, dimenzije 6 mm [II18].

Serijski broj	Klinoptilolit-K	$[(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}]$
klinoptilolita	Klinoptilolit-Na	$[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}]$
	Klinoptilolit-Ca	$[(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{K}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}]$ [II19]

II.1.3.1. Osnovna svojstva

- Cepljivost: {010} savršena,
- Tvrdća po Mosu: 3,5-4,0,
- Zapreminska masa: 2,14-2,17 t/m³,
- Sjaj: staklasti, biserni po {010},
- Ogreb: beo,
- Boja: bezbojan, beo, rozikast, narandžast do crven, bezbojan u tankim pločama [II19].

Istorija porekla naziva *klinoptilolit* i njegova upotreba je komplikovana. Lokalitet pod ovim imenom nalazi se na grebenu, koji se proteže nekoliko kilometara severno od vrha Hoodoo, sa spoljašnje strane istočne granice nacionalnog parka Yellowstone, okrug Park, Wyoming, SAD, gde se ovaj mineral pojavljuje u šupljinama u raspadnutoj bazaltnoj breči. Pirsson (1890.) je prvi put identifikovao ove kristale kao *mordenit*, samo na osnovu hemijske analize. Schaller (1923, 1932.) [II20,II21], na osnovu pločastog oblika i optičkih svojstava zaključuje da je u pitanju monoklinični dimorf *ptilolita*, koga su opisali i dali mu naziv Crosse i Eakins (1886.), a što se odnosilo na mineral koji se pojavljivao u stenama planine Table, Kolorado, SAD, a koji je kasnije definisan kao mordenit. Schaller ove kristale naziva *klinoptilolit*, iako je njegova morfologija veoma slična hojlanditu. Hey i Bannister (1934.) [II22], na osnovu rendgenske difrakcije, zaključuju da su mineral sa vrha planine Hoodoo i hojlandit izostrukturalni i preporučuju da se termin klinoptilolit ne koristi.

Mason i Sand (1960.) [II23] predlažu novu definiciju za klinoptilolit, zasnovanu na alkali-dominantnim i mešavinama sa visokom zastupljenošću Si/Al. Mumpton (1960.) [II24] je predložio da se ovo ime koristi za one minerale koji su stabilni posle zagrevanja na 350°C, što se pokazalo kao dobar metod za staklaste tufove. Pododbor koji je razmatrao nomenklaturu grupe zeolita (Coombs i saradnici, 1997.) [II25], odlučio je da zadrži nazive dva minerala i predložio da nazivi hojlandit i klinoptilolit budu razdvojeni na osnovu odnosa Si/Al=4,0.

Serijski klinoptiloliti obuhvata tri vrste: Klinoptilolit-K, Klinoptilolit-Na i Klinoptilolit-Ca. Klinoptilolit-K je novo ime za mineral otkriven na lokalitetu pod ovim nazivom, a koji se nalazi na grebenu koji se proteže nekoliko kilometara severno od vrha Hoodoo, sa spoljašnje strane istočne granice nacionalnog parka Yellowstone,

okrug Park, Wyoming, SAD. Klinoptilolit-Na je novo ime za tip minerala Barstow formacije, San Bernardino okrug, Kalifornija, SAD. Kao primer za Klinoptilolit-Ca predložen je mineral otkriven u Kurumi klancu, Fukušima Prefektura, Japan [II19].

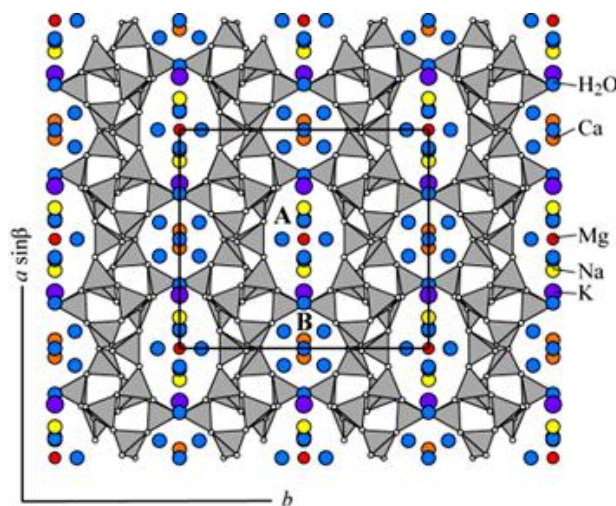
II.1.3.2. Kristalna struktura

Klinoptilolit i hojlandit imaju isti tetraedarski okvir (HEU) i formiraju neprekidne strukturne serije koje se ponekad određuju kao zeoliti hojlanditske grupe. U većini slučajeva kristalna struktura klinoptilolita i hojlandita opisana je kao monoklinična, prostorna grupa C2/m (npr. Alberti 1975. [II26], Koyama i Takéuchi 1977. [II27], Bresciani-Pahor i saradnici 1980. [II28], Alberti i Vezzalini 1983. [II29], Hambley i Taylor 1984. [II30], Smyth i saradnici 1990. [II31], Armbruster i Gunter 1991. [II32], Armbruster 1993. [II33], Gunter i saradnici 1994. [II34], Cappelletti i saradnici 1999. [II35]. Međutim, konstatovane su i niže simetrije kao što su Cm i C1 (Alberti 1972. [II36], Merkle i Salughter 1968. [II37], Gunter i saradnici 1994. [II34], Yang i Armbruster 1996. [II38], Sani i saradnici 1999. [II39], Stolz i saradnici 2000. [II40]). HEU okvir sadrži tri grupe kanala koji se ukrštaju i svi se nalaze u ravni (010). Dva kanala su paralelna c osi: A kanale formiraju sabijeni prstenovi od deset članova (dimenzije otvora 3,0 x 7,6 Å) dok su B kanali ograničeni prstenovima od osam članova (dimenzije otvora 3,3 x 4,6 Å). C kanali su paralelni a osi ili [102] i takođe ih formiraju prstenovi od osam članova (dimenzije otvora 2,6 x 4,7 Å).

Alberti (1972.) [II36] je zaključio da niža simetrija hojlandita ne može biti pouzdano utvrđena iz rendgenskih podataka koji se odnose na pojedinačni kristal, zbog izraženih korelacija pozicija C2/m pseudo-simetrije u postupku najmanjih kvadrata. Na taj način su C1, C2, Cm, C2/m moguće prostorne grupe za klinoptilolit i hojlandit. Akizuki i saradnici (1999.) [II41] su optičkom metodom i rendgenskom difrakcijom (difrakcijom X-zraka) odredili da je makroskopski hojlandit kristal sastavljen iz rastućih sektora koji pokazuju trikliničnu i monokliničnu simetriju gde su triklinični sektori objašnjeni pomoću (Si, Al) redosleda na prednjim stranama kristala. Yang i Armbruster (1996.) [II28] i Stolz i saradnici (2000 a,b) [II40, II42], zaključili su da smanjenje simetrije kod hojlandita može biti rešeno pomoću rendgenskih podataka jedino kad se istražuju katjonski jonoizmenjeni uzorci gde raspodela katjona koji ne pripadaju okviru isto tako odražava nižu simetriju.

I za hojlandit i za klinoptilolit su konstatovani različiti stepeni (Si, Al) redosleda, preko pet različitih tetraedarskih površina (položaja) (pod pretpostavkom C2/m prostorne grupe). Sva preciznija ispitivanja pokazuju da se tetraedar sa najvišim sadržajem Al, T2, pridružuje „listi“ $T_{10}O_{20}$ grupa pošto ima vršne oksigene (atome oksigena). Studija Hambleya i Taylora (1984.) [II30] vezana za difrakciju neutrona je locirala većinu H atoma i otkrila vrednosti (Si, Al) redosleda koje su slične vrednostima na osnovu drugih C2/m preciznijih ispitivanja. Dodatni (Si, Al) redosled, usled manje simetrije (C1 ili Cm), su rešili Yang i Armbruster (1996.) [II38], Sani i saradnici 1999. [II39], i Stolz i saradnici (2000. a,b) [II40, II42].

Klinoptilolit i hojlandit sadrže različite količine H_2O . Molekuli H_2O koji se pojavljuju u B kanalu (povezani sa Ca) uglavnom su potpuno vezani, dok su oni koji se javljaju u A kanalu samo delimično vezani (Koyama i Takeuchi 1977. [II27], Armbruster i Gunter 1991. [II32]). Strukturni hemizam dehidratacije proučavali su Alberti (1973.) [II26], Alberti i Vezzalini (1983.) [II29], Armbruster i Gunter (1991.) [II32] i Ambruster (1993.) [II33]. Na slici II4, prikazana je kristalna struktura klinoptilolita-Na.

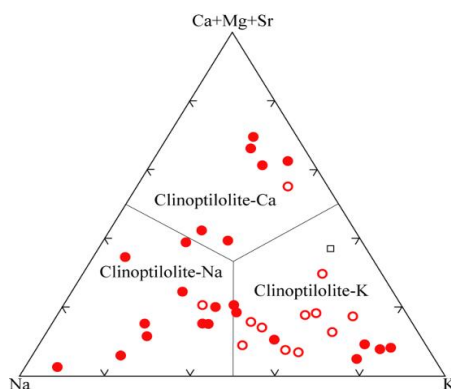


Slika II4. Kristalna struktura klinoptilolita-Na (Agoura, Kalifornija), Koyama [II19].

II.1.3.3. Hemijski sastav

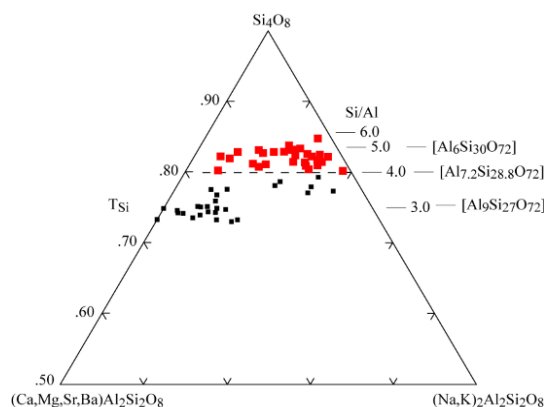
Analiza tri vrste klinoptilolita prema Derr-u i saradnicima (2004.) prikazana je na slici II5. Klinoptilolit se pojavljuje kao dijagenetički proizvod alteracije vulkanoklastičnih sedimenata u slanim jezerima i morskim akumulacijama, uključujući

okeanske i silikatne gline u dubokomorskim sedimentima i u šupljinama vulkanskih stena, koje po sastavu variraju od bazalta do riolita. Po definiciji Coombs-a i saradnika iz 1997. godine [II25], ove vrste imaju visok sadržaj Si, $Si/Al > 4.0$ i $T_{Si} > 0.80$. Klinoptilolit-K je najrasprostranjeniji jer su klinoptiloliti u dubokomorskim sedimentima dominantni.



Slika II5. Na – (Ca+Mg+Sr) – K šema, serija klinoptilolita visokog kvaliteta, ● – sastav klinoptilolita sa kopna, ○ – sastav klinoptilolita iz dubokog mora [II19].

Klinoptilolit-Na i klinoptilolit-Ca pojavljuju se u hidrotermalnim sistemima, pukotinama i šupljinama vulkanskih stena. Od ostalih hemijskih elemenata Mg, se javlja u skoro svim klinoptilolitima u količinama većim od 1% težine i ukazuje na prisustvo smektitiskih gline. Fe je najverovatnije Fe^{3+} i nalazi se na tetraedrima u količini preko 0,5 atoma po ćeliji, a potiče od hematita. Sr i Ba se ređe sreću u klinoptilolitu nego hojlanditu.



Slika II6. R^{2+} - R^{+} - Si strukturna šema serije klinoptilolita visokog kvaliteta, ■ - hojlanditi Si/Al manji od 4,0, ■ – klinoptiloliti [II19].

II.1.3.4. Pojavljivanje

Minerali serije klinoptilolita su najčešći zeoliti. Javljaju se u sedimentnim stenama formiranim u različitim uslovima, velikim morskim dubinama, kontinentalnim akumulacijama bilo dubokim basenima ili plitkim jezerima, u nekim delovima toka lave.

Dijageneza sedimenata i sedimentnih stena

Minerali ove serije javljaju se u različitim okruženjima sa niskom temperaturom, najvećim delom kao rezultat promene vulkanskih stena i fragmenata. Alteracija nastaje kao reakcija izmene vulkanskog stakla i intersticijalnih rastvora tokom dijageneze. Sastav zeolita zavisi od sastava vulkanskog stakla i rastvora.

Dijageneza marinskih piroklastičnih stena paleogenim vulkanizmom u severnim Rodopskim planinama istočne Bugarske (Aleksijev i Djourova (1975.) [II43], Yanev i saradnici (2006.) [II19]) odvijala se u plitkim morskim basenima. Zeoliti su nastali u rastvorima morske vode koji su se zagrevali piroklastičnim materijalom. Tako su nastali analcim, klinoptilolit-Na, klinoptilolit-Ca, klinoptilolit-K i izmenjeno vulkansko staklo.

Geneza se mogla odvijati i u hidrološki zatvorenim sistemima (jezerima), kada čestice tufa reaguju sa jezerskom vodom koja mora da ima visok salinitet i visoku pH vrednost. Ovakvi uslovi nastaju kada se riolitiski pepeo taloži u slanim i alkalnim jezerima u suvoj klimi. Tako nastaju ležišta gotovo čistog zeolita koja imaju značajnu ekonomsku vrednost.

Ova jezerska ležišta klinoptilolita javljaju se širom sveta:

- SAD - Mohave okrug (Arizona), San Bernardino okrug (Kalifornija), Grant okrug (Novi Meksiko), pliocenske do miocenske starosti,
- Meksiko (klinoptilolit, erionit i šabazit zamenjuju vulkansko staklo u riolitima), Baucarit formacije Sonore, dalje južno u zapadnim delovima Sierra Madre (nastaju kao proizvod kasnog miocenskog vulkanizma),
- Turska, Anadolija, gde je vulkanska aktivnost proizvela piroklastični vulkanski materijal koji se taložio u jezerima. Tako su nastala ležišta tufa koji je kasnije zamenjen klinoptilolitom-K (ležišta u Bigadic, Emet i Kirka). Klinoptilolit i analcim zamenjuju vulkansko staklo u reakcijama koje su slične onim u ležištima na zapadu SAD.

- Srbija, gde su rasprostranjena tercijarna jezerska ležišta (Obradović i saradnici, 1996. [II19]). Usled tektonske aktivnosti nastala su plitka jezera u kojima su se taložili tuf, vulkaski pesak i prašina zajedno sa laporom. Raspadnute vulkanske stene od riodacita do andezita zamenio je zeolit, uglavnom klinoptilolit i analcim (Obradović, 1988.) [II44,II45]. U osnovi ovih sedimenta su neizmenjeni sedimenti iz ranog perioda kada je jezero bilo ispunjeno slatkim vodom, kasnije je promena klime dovela do oplicavanja jezera koje postaje dovoljno slano i alkalno da može da dovede do promene staklastog tufa.

Klinoptilolit je veoma zastupljen u krečnjačkom tlu koje je nastalo od osnovne stene tufa, pri čemu nastaju ležišta na površini. Ove pojave konstatovane su u SAD, istočnoj Evropi, Libanu i Japanu, a opisali su ih Bellanca i saradnici (1980.) [II46].

Zamena riolitskih piroklastičnih stena u hidrološki otvorenim sistemima nastaje tamo gde su piroklastične stene formirale naslage debljine nekoliko stotina metara i zauzimaju velike površine. Do zamene dolazi usled prodiranja atmosfertske vode kroz naslage, koja nakon zasićenja sredine rastvara vulkansko staklo i pretvara tuf u zeolit, uglavnom klinoptilolit. Na najvišem nivou je neznatno izmenjeno vulkansko staklo i smektit, u srednjoj zoni su klinoptilolit i smektit, u osnovi (najniža zona) su kalijum feldspat i analcim sa smektitom/ilitom. Oligocensko ležište John Day u centralnom Oregonu, SAD je prvo opisano ležište ovog tipa (Hay 1963. [II47]). Debljine je od 700 - 1000 m, izgrađeno od riolitkog i dacitskog tufa i zahvata oblast od preko 5000 km².

Veoma su dobro istražene i debele naslage piroklastičnih stena planine Yucca, Nevada u Nye okrugu, SAD, koje su alterisane. Debljina naslaga je najveća u centru basena (oko 1800 m), smanjujući se prema istoku do debljine od oko 1200 m. Istraživanja su bila veoma intenzivna i obimna za potrebe skladištenja radioaktivnog otpada. Poreklo piroklastičnog materijala je iz vulkanskog kompleksa Timber Mountain-Oasis Valley-a. Broxton i saradnici (1987.) [II48] podelili su alterisani kompleks na četiri zone:

- Prva zona je najviša na 375-384 m i sastoji se iz neizmenjenog vulkanskog stakla sa retkim pojavama hojlandita-Ca i klinoptilolita-Ca,
- U drugoj zoni debljine 480-700 m dominira klinoptilolit sa retkim pojavama opala, K-feldspata, kvarca i smektita,

- Treća zona debljine od 98-400 m, sastoji se od analcima, K-feldspata i retkog kalcita i smektita,
- Četvrta zona je u najdubljim delovima i sadrži albit, K-feldspat i kvarc.

U istočnoj Australiji su Flood i Taylor (1991.) [II49] i Flood (1995.) [II50] opisali dva morska piroklastična ležišta iz perioda Karbona koja sadrže klinoptilolit u velikom procentu. Prilikom izvođenja projekta bušenja na velikim morskim dubinama tokom šezdesetih godina prošlog veka u jezgrima bušotina pronađen je klinoptilolit-K u sedimentima fine zrnaste strukture. Klinoptilolit je veoma zastupljen u okeanskoj glini, silikatnom mikrofosilnom mulju i kredi. Kristali klinoptilolita su idiomorfni, dugi od 2-40 μm i u sedimentima su zastupljeni sa 10-20%. Gotovo svi analizirani uzorci pripadaju klinoptilolitu-K, dok su klinoptilolit-Ca i klinoptilolit-Na veoma malo zastupljeni.

Klinoptilolit u dubokomorskoj sredini može nastati i konverzijom filipsita usled povećanja dubine i procenta silicijum dioksida (Boles i Wise 1978.) [II19]. U bazaltnim stenama klinoptilolit je mnogo manje zastupljen od hojlandita.

Hidrotermalna alteracija

Zamena riolitkog tufa u jezerskim sedimentima Taupo vulkanske zone (Novi Zeland) dovela je do stvaranja značajnih naslaga mordenita i klinoptilolita (Brathwaite 2003.). Naslage zeolita povezane sa brečom iz hidrotermalnih erupcija ukazuju na geotermalnu aktivnost na površini ili veoma blizu nje. Mordenit i klinoptilolit se pojavljuju u delovima sa temperaturom od 60-110°C, aktivnih ili u bliskoj prošlosti aktivnih geotermalnih sistema [II20].

II.1.4. HOJLANDIT

Na slici II7, prikazan je hojlandit izdvojen na lokaciji San Vito di Leguzzano, Vincenza, Veneto, Italija.



Slika II7. Hojlandit, poreklo: San Vito di Leguzzano, Vincenza, Veneto, Italija, dimenzije: 1,94 mm [II51].

Serija	Hojlandit-Ca	$[(\text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_9(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$
hojlandita	Hojlandit -Na	$[(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{K})_9(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$
	Hojlandit -K	$[(\text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Na})_9(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$
	Hojlandit -Sr	$[(\text{Sr}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_9(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$
	Hojlandit -Ba	$[(\text{Ba}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_9(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$ [II52]

II.1.4.1. Osnovna svojstva

- Cepljivost: {010} savršena,
- Tvrdća po Mosu: 3,5-4,0,
- Zapreminska masa: 2,14-2,35 t/m³,
- Sjaj: staklasti, biserni po {010},
- Ogreb: beo,
- Boja: bezbojan, beo, žućkast, rozikast, narandžast do crven, bezbojan u tankim pločama [II52].

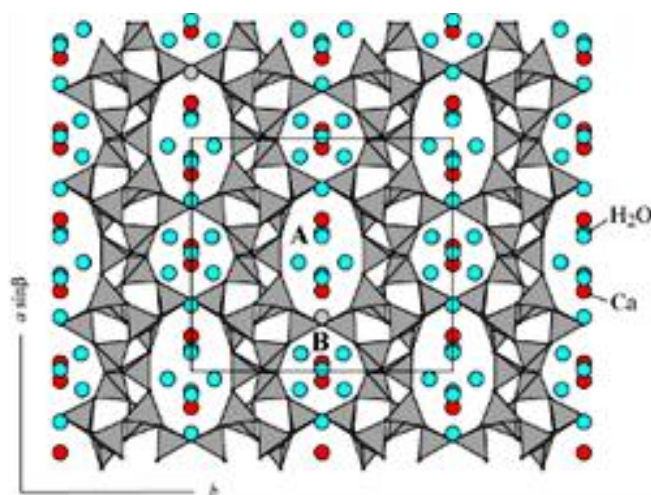
Hojlandit je prvi opisao Brooke (1822.) [II53], jasno izdvajajući monoklinične kristale od onih koji su nazvani Blätter-Zeolith (pseudo-šestougli), koji uključuju stilbit i druge pločaste minerale. Ime potiče od engleskog sakupljača minerala John-a Henry-ja Heulanda (1778-1856.). Coombs i saradnici (1997.) [II25] su ime podigli na nivo imena serije koja u sebi sadrži četiri vrste minerala (hojlandit-Ca, hojlandit-Na, hojlandit-K i

hojlandit-Sr). Peta vrsta, hojlandit-Ba iz Kongberga, Norveška dodata je 2005. godine ovoj seriji (Larsen i saradnici 2005.) [II54, II55].

Coombs i saradnici su 1997. godine izabrali da zadrže oba imena, hojlandit i klinoptilolit, za serije minerala koje imaju isti strukturni okvir. Termin klinoptilolit je prvobitno bio vezan za termalno ponašanje. Iste godine definisali su Si/Al kao granicu između ove dve serije. Serija hojlandita odnosi se na sve uzorke sa $\text{Si/Al} < 4,0$ ($T_{\text{si}} < 0,80$ ili $< 28,8$ Si po jedinici formule (pfu = per formula unit), a serija klinoptilolita uključuje sve strukture sa $\text{Si/Al} > 4,0$. Ova granica između dve serije minerala je veštačka i može se smatrati da nije moguće odrediti strogu granicu u različitim svojstvima, hemijskim i fizičkim [II25].

II.1.4.2. Kristalna struktura

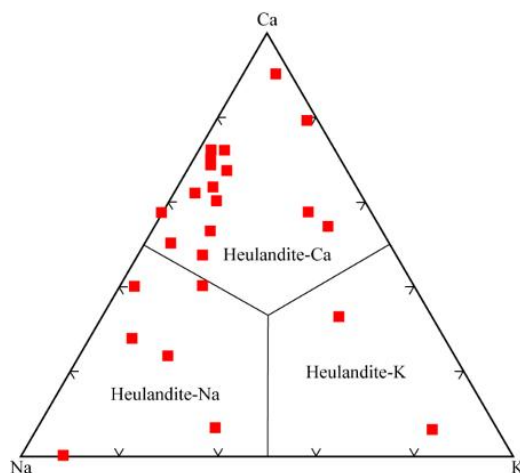
I hojlandit i klinoptilolit imaju tetraedarski okvir (označen sa HEU), kao što je već navedeno kod klinoptilolita. HEU okvir sadrži tri grupe kanala koji se ukrštaju i svi su određeni u ravni (010). Dva kanala su paralelna sa c osom. A kanali su formirani pomoću veoma sabijenih prstenova od deset članova (dimenzije otvora $3,0 \times 7,6\text{\AA}$), a B kanali su ograničeni prstenovima od osam članova (dimenzije otvora $3,3 \times 4,6\text{\AA}$), slika II8. C kanali su paralelni sa osom ili (102) i takođe su formirani pomoću prstenova od osam članova (dimenzije otvora $2,6 \times 4,7\text{\AA}$) [II52]. Na slici II8, prikazana je kristalna struktura hojlandita-Ca.



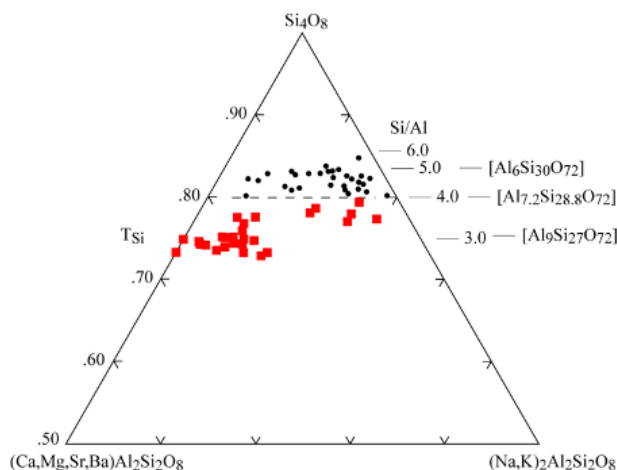
Slika II8. Kristalna struktura hojlandita –Ca (Faroe ostrva, Danska) sa položajem Ca i H₂O molekula [II52].

II.1.4.3. Hemijski sastav

Najpoznatija i najčešća vrsta hojlandita je hojlandit-Ca, koji se javlja u šupljinama bazaltnih lava tokova, ali i u slojevima velike debljine vulkanoklastičnih stena andezita i riolita. U ovim stenama je nizak sadržaj Si i veliki H_2O (23-25 molekula po ćeliji). Najveći sadržaj SiO_2 je u hojlanditu-Na i hojlanditu-K ($\text{Si}/\text{Al}=4,0$). Ovi hojlanditi nastaju u sredinama bogatim silikatima i alkalijama. Na osnovu alkalnog sadržaja, ovi hojlanditi klasifikovani su kao klinoptilolit prema definiciji Masona i Sanda (1968.) [II23].



Slika II9. Na – Ca – K šema – Analiza hojlandit serije [II52].

Slika II10. R^2R^{2+} - R^+ - Si strukturna šema serije hojlandita visokog kvaliteta.

Hojlanditi Si/Al manji od 4,0 [II52].

Većina hojlandita sadrži minimalne količine Sr i Ba. Fe se pojavljuje u crvenim kristalima u vidu hematita.

II.1.4.4. Pojavljivanje

Minerali serije hojlandita često se pojavljuju u izmenjenim bazaltnim stenama, kontinentalnim akumulacijama ili na obodima ostrva koja pripadaju vulkanskim lancima. Nastaju prilikom tonjenja ili usled neznatno povišene temperature zbog isticanja lave.

Hojlandit-Ca je najčešća vrsta i pojavljuje se u stenama koje su zasićene [II20] erupcije i hlađenja lave. Kristmannsdóttir i Tómasson (1978) [II56] su zaključili istraživanjima u geotermalnim oblastima Islanda, da se hojlandit verovatno formira na temperaturama nižim od 90°C.

Hojlandit može nastati u toplim rastvorima koji se kreću kroz sisteme pukotina. Takođe, može se naći u hidrotermalnim okruženjima koja prate ležišta rude (ležište srebra Kongsberd, Norveška).

Konstatovana su pojavljivanja hojlandita i u pukotinama i šupljinama u granitnom gnajsu (mnogi lokaliteti u Švajcarskoj) [II52].

II.1.5. PRIMENA PRIRODNIH ZEOLITA

Zeoliti, kako prirodni tako i veštački, poseduju korisna svojstva koja određuju njihovu široku primenu u industriji, poljoprivredi i za zaštitu životne sredine. Od prirodnih zeolita (preko 50 konstatovanih u prirodi) samo nekoliko njih zadovoljava uslove praktične primene. To su pre svega: klinoptilolit, mordenit i šabazit. Ispitivanja su usmerena i na primenu filipsita i analcima, dok se erionit smatra kancerogenim mineralom, pa se mogućnost njegovog korišćenja dovodi u pitanje.

Kao najvažnija svojstva smatraju se njihova moć sorpcije, joske razmene, molekularne i katalitičke. Zagrevanjem, gubitkom vlage, zeoliti dobijaju sposobnost da adsorbuju molekule različitih jedinjenja iz gasne faze (apsorbciona svojstva). Pri tome se adsorbuju samo molekuli koji po svojim dimenzijama ne prelaze efektivni dijametar kanala, a koji izgrađuju mrežu unutar molekula kristala. Ova svojstva koriste se u

mnogobrojnim procesima izdvajanja štetnih ili korisnih komponenti iz gasovite faze, radi razdvajanja, prečišćavanja i sušenja gasova. U vodenoj sredini zeoliti lako menjaju svoje katjone sa drugima koji se nalaze u rastvoru (svojstvo jonske razmene).

Mnogi tehnološki procesi zasnivaju se na izdvajanju štetnih ili korisnih komponenti iz otpadnih voda, prirodnih voda, prečišćavanje pijaćih voda, prečišćavanje i posvetljavanje vina, etil alkohola itd.

Katalitička aktivnost zeolita koristi se u osnovi najvažnijih procesa prerade prirodnog gasa, naftnih sirovina, dobijanja raznih produkata organskih sinteza.

Fizičko-hemijska i tehnološka svojstva prirodnih zeolita opredeljuju praktičnu mogućnost njihove primene, pre svega zavise od sadržaja zeolita. Veoma su značajne dimenzije ulaznih otvora i kanala koje čine mrežastu strukturu unutar minerala, odnos Si/Al i sastav promenljivih katjona. Značajno je da ove karakteristike nisu postojane za jedan isti mineralni oblik zeolita i mogu se menjati u odgovarajućim odnosima. Odnos Si/Al u sastavu zeolita u znatnoj meri opredeljuje njegovu termostabilnost, stabilnost u kiselim sredinama i svojstva razmene katjona.

Visoko silikatni zeoliti (mordenit, klinoptilolit) sa visokim odnosom Si/Al ($> 3,50$) su najtermostabilniji i postojani na kiseline. Niskosilikatni zeoliti (filipsit, lominit, žismondin, natrolit, skolecit, mezolit, tomsonit, stilbit) sa odnosom Si/Al = $1,0-2,5$ su niskotermostabilni i nepostojani u kiseloj sredini. Oni ne mogu dugo da opstanu u ciklonskim režimima adsorpcionih tehnologija (odstranjivanje adsorbata) što zahteva zagrevanje od $300-400^{\circ}\text{C}$, jer se raspadaju na temperaturama od $250-350^{\circ}\text{C}$. Osim toga, nisko silikatni zeoliti se rastvaraju u slabim rastvorima kiselina i ne mogu se koristiti u agresivnim sredinama. Njihova mogućnost korišćenja je veoma ograničena u industriji i poljoprivredi, posebno zato što u prirodi (osim filipsita i analcina) oni ne obrazuju ležišta većih razmera. Analcim i drugi nisko silikatni zeoliti mogu se koristiti za dobijanje glinozema, produkata sode i vezujućih materijala [II57].

U zavisnosti od dimenzija pora zeoliti se od strane nekih autora dele na tri grupe:

- usko-porozni (srednji efektivni prečnik otvora $2,6 \text{ \AA}$) u koje spadaju analcim, natrolit, skolecit, mesolit, tomsonit, filipsit, laumonit, heulandit, stibilit,
- srednji-porozni (srednji efektivni prečnik otvora $3,5-4,3 \text{ \AA}$) kao što su šabazit, erionit, fererit, klinoptilolit,

- široko-porozni (srednji efektivni prečnik otvora veći od 5,0 Å) kao što su fožazit, ofrertit i dr. [II57].

Usko-porozni zeoliti mogu da adsorbuju molekule prečnika ne većeg od 2,6 Å, kao što su na primer molekuli vodene pare. Srednje-porozni i široko-porozni zeoliti mogu da adsorbuju molekule znatno većeg broja raznih materijala. Nekim postupcima je moguće povećati ili smanjiti veličine ulaznih otvora pora. U tabeli II8, prikazani su efektivni prečnici nekih gasova u angstromima.

Tabela II8. Efektivni prečnici nekih gasova u angstromima [II57]

Molekul	Efektivni prečnik (Å)	Molekul	Efektivni prečnik (Å)
vodonik	2,4	metan	4,0
kiseonik	2,8	etan	4,0
azot	3,0	etilen	4,25
argon	3,8	propan	4,89
ugljendioksid	2,8	H-butan	4,89
ugljenmonoksid	2,8	izobutan	6,80
voda	2,8	freon-12	4,93
amonijak	2,8		

Adsorbciona svojstva prirodnih zeolita u opštem slučaju se određuju prema dva tipa poroznosti: mikroporoznost i makroporoznost (sekundarna). Mikroporoznost je određena strukturom i geometrijom kristalne rešetke. Zastupljenost mikropora od koje direktno zavisi adsorbciona moć zeolitskih minerala prikazana je u tabeli II9.

Tabela II9. Zastupljenost mikropora u zeolitskim mineralima [II57]

Mikroporoznost > 40 %	Mikroporoznost 30-40 %	Mikroporoznost < 30 %
Šabazit i fožazit	Erionit, klinoptilolit, hojlandit, stilbit, tomsonit, skolecit, mezolit i limonit.	Mordenit, natrolit i analcim

Makroporoznost (sekundarna poroznost) u osnovi zavisi od strukturno-teksturnih karakteristika zeolitskih stena, kao i od količine i karakteristika zeolitskih primesa. Ove primele mogu u većoj ili manjoj meri da smanje sorpcionu moć i sorpcionu zapreminu, blokirajući površinu dela zeolitskih mikroagregata pri zameni jona. Najbolji adsorbenti su zeolitske stene koje u sebi sadrže šabazit, erionit, klinoptilolit i mordenit.

Maksimalne vrednosti kapaciteta katjonske izmene od 150 meg/100 g imaju filipsitove stene, nešto manji od 100-120 meg/100 g klinoptilolitske i mordenitske stene, a manje od 100 meg/100 g niskosilikatni zeoliti. Kod klinoptilolita najveći kapacitet katjonske izmene imaju natrijumove i kalcijumove podvrste, a manje kalijumove i magnezijumove podvrste [II57].

Prirodni zeoliti predstavljaju mineralne sirovine koje u sebi sadrže 95-97% zeolita sa primesama drugih minerala i odlomaka stena. Prerada ovih sirovina sastoji se u usitnjavanju i sejanju određenih frakcija, koje se bez obogaćivanja i bilo kakve druge prerade koriste kao gotov proizvod u raznim granama industrije i poljoprivrede.

Da bi se poboljšala upotrebna svojstva zeolitske sirovine postoje složene šeme pripreme sirovina koje uključuju razne metode modifikacije.

II.1.5.1. Primena prirodnih zeolita u građevinarstvu, građevinski materijali

Mogućnost korišćenja prirodnih zeolita u građevinarstvu i proizvodnji građevinskih materijala je višestruka. Oni se mogu primenjivati kao aktivni dodaci pri proizvodnji veziva različitog sastava s ciljem povećanja čvrstoće i poboljšanja drugih svojstava građevinskih proizvoda, kao dodatak u građevinskim rastvorima, betonima, cigli, panelima, betonskim konstrukcijama, za izradu stakla, glazura itd. U ovu svrhu najviše se koristi klinoptilolit, a manje mordenit i filipsit, koji u mnogim oblastima primene pokazuju osobine analogne klinoptilolitu. U građevinskoj industriji mogu se veoma uspešno primenjivati i stene siromašne zeolitskim mineralima (30-50%), a u nekim slučajevima primenu mogu naći i stene sa još manjim sadržajem zeolita [II57].

Dodatak prirodnih zeolita kao veziva poboljšava različita svojstva građevinskih proizvoda: čvrstoću, hemijsku stabilnost u agresivnim sredinama, smanjuje upijanje vode itd. Prilikom primene, prirodni zeoliti smanjuju troškove korišćenja skupih veziva

i drugih komponenti. Pozitivan efekat korišćenja prirodnih zeolita u proizvodnji građevinskih materijala zavisi od više faktora: sastava zeolitskih stena, oblika i sadržaja zeolita u njima, sadržaja SiO_2 u zeolitu, sadržaja glinaca i drugih komponenti, količine i sastava primesa, sastava i svojstava građevinskog materijala u koji se ugrađuje zeolit itd. Optimalno dodavanje zeolita je u količinama od 5 – 50% i više i u svakom konkretnom slučaju određuje se eksperimentalnim putem.

Za proizvodnju cementnih veziva prirodni zeoliti se koriste već duže vreme u Rusiji, Italiji, Bugarskoj, Srbiji kao i nekim drugim zemljama u količinama od nekoliko desetina hiljada do čak nekoliko stotina hiljada tona godišnje.

II.1.5.2. Cementi i druga veziva

Do sada se najveći deo eksploatisanih prirodnih zeolita koristio za proizvodnju cementa i drugih veziva, kao aktivan pucolanski dodatak, a takođe je dodavan pri proizvodnji klinkera. Zeolitske stene bele boje dodavane su pri proizvodnji klinkera da bi dobio beli dekorativni cement koji se može bojiti u zelenu boju. Pri ovom postupku smanjuje se energozapremina proizvodnje klinkera, a često se povećava marka cementa i čvrstoća proizvoda.

Zeolitske stene izgrađene od klinoptilolita, za razliku od drugih mineralnih dodataka svoju pucolansku aktivnost ispoljavaju velikom sposobnošću povezivanja kreča i gipsa. Količina vezanog kreča je u korelaciji sa sadržajem silikata u zeolitu. Žarenjem, pri visokoj temperaturi nastaje potpuno rušenje zeolitske strukture, što smanjuje aktivnost povezivanja kreča i gipsa. Čvrstoća cementa nije uvek direktno povezana sa pucolanskom aktivnošću. Pri dodavanju niskosilikatnog klinoptilolita sa visokim sadržajem glinaca u portland cement, kriva čvrstoće cementa je u zavisnosti od količine dodatog zeolita ima oblik sinusoide sa nekoliko maksimuma i minimuma. Pri dodavanju visokosilikatnih klinoptilolita u portland cement u količini od 5-20% nema bitnih kolebanja u čvrstoći. Ukoliko se u šljakoportlandcement doda 10% klinoptilolita kriva čvrstoće cementa ima jedan maksimum sa povećanjem vrednosti za 6 do 10 MPa. Kod portland cementa kome je dodato 10-15% klinoptilolita produktivnost opreme za mlevenje povećava se za 12%, za 10-15% snižava se kompaktnost veziva, gustina raste sa 26,6 na 28-29%. U nalazištu Hongruu proizvodi se portland cement sa dodatkom

10% klinoptilolita marke M-50 koji poboljšava kvalitet panelnih elemenata, a koji se koristi za izgradnju kuća i snižava njihovu cenu [II57].

Na teritoriji Srbije tufovi pucolanskih svojstava istraživani su od početka pedesetih godina. Istraživanje tufova za cementnu industriju bilo je najintenzivnije tokom sedamdesetih i početkom osamdesetih godina. Dugi niz godina za potrebe cementne industrije eksploatisana su ležišta zeolitskog tufa visokog kvaliteta (Zlatokop, Katalenac i Duge njive kod Vranja, Toponica kod Kosovske Kamenice, Manastir (Općište kod Beočina)) [II58]. Danas je proizvodnja tufa za cementnu industriju obustavljena na ovim ležištima.

U daljem tekstu dat je kratak pregled ležišta tufa koji se koristi ili može da se koristi u cementnoj industriji Srbije.

Ležište tufa Korbevac, nalaži se oko 8 km severno od Vranjske Banje i istraživano je u periodu 1983.-1984. i 1989.-1990. godine. Pucolanski tufovi ovog ležišta koriste se za potrebe cementara u Popovcu i Kosjeriću. Debljina tufa varira od 10-50 m. Tufovi leže preko dacitoandezita i generalno padaju ka jugu pod uglom od oko 20° (Delić, 1990.) [II59]. Česti su proslojci dacita, gline ili šljunka, što govori o izmenana u režimu vulkanske aktivnosti. Tufovi ovog ležišta izgrađeni su od plagioklasa, biotita i manjih količina zeolita. Učešće vulkanskog stakla koje predstavlja matriks u ukupnoj masi stene je oko 50%. U tabeli II10, prikazan je hemijski sastav koji varira u navedenim granicama.

Tabela II10. Hemijski sastav tufa ležišta Korbevac [II59]

	Hemijski sastav (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
Minimum	58,55	12,24	3,36	0,00	2,08	0,78	0,00	0,00	3,18
Maksimum	69,09	16,22	5,01	0,52	4,46	2,07	2,56	4,80	9,10

Pucolanska svojstva su: čvrstoća na savijanje 0,8-1,5 MPa i čvrstoća na pritisak 1,3-3,5 MPa. Tuf ležišta Korbevac je kvalitetna sirovina i može se koristiti kao aditiv za cement marke 35, a u količini 15-30% za proizvodnju novimala [II58].

Ležište dacitskog tufa Moravci nalazi se oko 2 km od Ljiga. Ležište je istraživano u periodu 1976.-1977. godine, nakon čega je vršena eksploatacija u periodu

od 5 godina. Tufovi se nalaze u jednoj zoni pružanja istok-zapad i probijaju flišnu seriju kredne starosti. Debljina tufa je oko 70 m, a debljina jalovog pokrivača oko 2 m. Tufovi se sastoje od kvarca, plagioklasa, sanidina, biotita i vulkanskog stakla. Prosečne vrednosti hemijskog sastava date su u tabeli II11 [II60].

Tabela II11. Hemijski sastav tufa ležišta Moravci [II60]

	Hemijski sastav (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
Srednja vrednost	63,32	19,20	4,01	0,43	2,16	1,44	2,19	3,10	2,44

Pucolanska svojstva su: čvrstoća na savijanje 2,78-3,66 MPa i čvrstoća na pritisak 10,69-11,38 MPa. Rezerve tufa iznose oko 7500000 tona [II58].

Ležište Ćirkova kosa nalazi se kod sela Ćukojevca oko 15 km istočno od Kraljeva. Istraživanja su započela 1973. godine [II61]. Sloj tufa je debeo oko 3 m, sa padom ka jugozapadu pod uglom oko 30°. Mineralni sastav tufa je: vulkansko staklo, kvarc i montmorionit. U tabeli II12, prikazan je hemijski sastav koji varira u sledećim granicama:

Tabela II12. Hemijski sastav tufa ležišta Ćirkova kosa [II58]

	Hemijski sastav (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
Minimum	61,30	13,36	2,31	0,15	0,84	0,36	1,70	2,40	2,18
Maksimum	68,58	16,67	3,49	0,18	1,65	1,99	2,37	3,20	5,05

Tuf iz ovog ležišta može se koristiti u cementnoj industriji, ali se mora uzeti u obzir da ima veliko upijanje vode [II58].

Ležište Ozremnica nalazi se na oko 20 km zapadno od Gornjeg Milanovca, između sela Beršića i Gornjeg Branetića. Istraživanja su vršena 1976. i 1989. godine [II62, II63]. Tufovi se prostiru na oko 100 ha, debljina im varira od 15-40 m.

Vulkanski aglomerati i podređeno kalciti nalaze se u podini, a u povlati tanak humusni sloj. Najzastupljeniji su kristaloklastični tufovi, zatim vitroklastični tufovi i retko kristalolitoklastični, u kojima se javljaju i fragmenti škriljaca. Tuf izgrađuju

sledeći minerali: kristobalit, kvarc, feldspat i liskuni. Ispitivanja hemijskog sastava vršena su na uzorcima izdvojenim iz bušotina i uzorcima sa izdanaka. Rezultati ispitivanja hemijskog sastava prikazani su u tabeli II13.

Tabela II13. Hemijski sastav tufa ležišta Ozremica [II58]

Poreklo uzoraka	Hemijski sastav (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
Uzorci iz bušotina	61,80	12,06	4,24	8,35	0,74	-	-	7,85
Uzorci sa izdanka	65,45	15,45	2,67	2,52	1,48	2,35	3,75	5,36

Čvrstoća na savijanje je 2,95-3,40 MPa, a čvrstoća na pritisak 10,10-15,49 MPa. Potencijalne rezerve iznose preko 1000000 tona [II58].

Ležište Rudare (okolina Rudara) čine naslage tufova koje čine deo leckog andezitskog masiva. Istražnim bušenjem tuf je istraživao do dubine od 50 m. Varijeteti tufa su kristaloklastični i litoklastični, masivne teksture i psefiske strukture. Sastoje se od feldspata, amfibola i biotita, dok vezivo čini vulkansko staklo. Pucolanska svojstva imaju sledeće vrednosti: čvrstoća na savijanje posle 28 dana je 6,90-8,40 MPa, a čvrstoća na pritisak posle 28 dana je 33,10-40,30 MPa. Tufovi ovog ležišta mogu se dodavati cementima u količini od oko 15-20% [II64].

Kod šljakoportland cementa kojima je dodat klinoptilolit povećava se čvrstoća cementa i otpornost na kiseline.

Uz pomoć prirodnih zeolita kao dodatka stvorene su različite vrste višekomponentnih cemenata i drugih veziva. Na bazi šljaka iz visokih peći i zeolita, na cementno gipsanoj osnovi stvoreno je cementno pucolansko vezivo koje brzo očvršćava i ima povećanu vodootpornost. Dodavanjem zeolita stvaraju se stabilni betoni, koji sorbiraju radioaktivne i toksične teške metale. Kod teških betona moguće je iskoristiti zeolitske sirovine srazmerno zrnima ne veće krupnoće od 1,25 mm, jer krupnija zrna snižavaju čvrstoću. U lakim betonima tipa šljako-betona moguće je potpuno iskoristiti sve frakcije dobijene drobljenjem zeolitskih stena. U industrijskim uslovima pri drobljenju se dobija izlaz od 40-45% sitne frakcije od 0,3 mm. Ovom sirovinom može da se zameni 3-20% cementa. Krupnije frakcije koriste se umesto topljene šljake.

Šljaka betoni bez zeolita pokazuju 13-30% manju čvrstoću. Korišćenjem prirodnih zeolita može se znatno smanjiti cena cementa [II57].

Pri proizvodnji tamponažnih cemenata dodavanje klinoptilolita povoljno utiče na aktivnost cementa i smanjuje cenu tamponažnih radova, uvećavajući čvrstoću cementa. Prirodni zeoliti ubrzavaju obrazovanje hidrata, aktivirajući očvršćavanje. Kvalitet tamponažnih cemenata poboljšava se i mikro dodacima kao što su silicijumsko organske tečnosti.

Dodavanjem sitnijih frakcija tufa sa klinoptilolitom u pepeo koji se dobija sagorevanjem mrkih ugljeva (sadrže visok procenat kalcija) dobija se vezivo pogodno za dobijanje nižih marki betona. Ovaj kompozit sastavljen od pepela i zeolita može zamenti 30-40% portland cementa pri izradi silikatnih građevinskih materijala, bez prethodnog građenja pepela, što pojednostavljuje tehnološki proces, a iz sastava veziva isključuje kreč.

Primenom krečno-zeolitskih veziva moguće je proizvoditi elemente za zidanje čvrstoće 10-15 MPa, kao i betone marke čvrstoće 50-100 [II57].

II.1.5.3. Građevinski materijali, betoni, zapune, keramika, glazura, izrada stakla

Dodavanjem prirodnih zeolita mogu se poboljšati svojstva betona, raznih građevinskih materijala i omogućiti stvaranje novih proizvoda. Danas se oni široko primenjuju kao dodaci betona u cilju smanjivanja učešća klinkera, povećanja čvrstoće, kao i poboljšanja drugih svojstava. Betoni i drugi građevinski materijali kojima je dodat zeolit koriste se za izradu panela, blokova ili cigli koje poseduju sposobnost da regulišu vlažnost unutar prostorije ili odstrane kondezovanu vlagu.

Klinoptilolit poseduje izraženu pucolansku aktivnost sa krečom pa se zeolit kao sirovina koristi za izradu zidnih materijala panela i cigli. Zeolit u ovoj smeši povećava čvrstoću nepečene cigle što omogućava automatizaciju procesa slaganja sa stola na kome se presuju do vagoneta ili podloga na kojima se slažu. Mogućnost poboljšanja tehnološkog procesa smanjuju znatno troškove proizvodnje. Zidni materijali koji se dobijaju primenom ove tehnologije imaju čvrstoću 10-30 MPa, zapreminsku masu 1200-1800 kg/m³, koeficijent razmekšavanja 0,6-0,8 i stabilnost na mrazu 15-25 ciklusa [II57].

Prirodni zeoliti imaju uspešnu primenu i kod proizvodnje glinenih cigli. Dodavanjem 5% klinoptilolita u glinenu masu ne gubi se na kvalitetu glinene mase, ali se smanjuje sadržaj oksida sumpora u dimnim gasovima za 7 puta. Ovim postupkom poboljšavaju se sanitarno-higijenski uslovi u pećima čime se direkto utiče na zaštitu čovekove okoline.

Klinoptilolit ulazi u sastav betona, kao i pri proizvodnji keramzita (veštačkog poroznog punila) kao materijal koji stvara gasovitu komponentu za proizvodnju lakih betona, koji se koriste za izolaciju. Dodavanjem zeolita u smesu radi pravljenja keramzita povećava se procenat gasovite komponente za 10% i smanjivanje mase za 5-8 %. Stene koje u sebi sadrže svega 15-20% klinoptilolita veoma se uspešno koriste za proizvodnju keramzitskog šljunka [II57].

U radovima ruskih autora prikazani su pozitivni rezultati primene prirodnih zeolita kao komponenti keramičkih masa za proizvodnju keramičkih pločica, novih oblika porozne keramike [II57]. Prirodni zeoliti koriste se i za pravljenje glazura, a takođe i za proizvodnju vatrostalnih i toplotnoizolacionih materijala. Takođe se koriste za izradu stakla i staklenih proizvoda, kao što su šupljikava stakla.

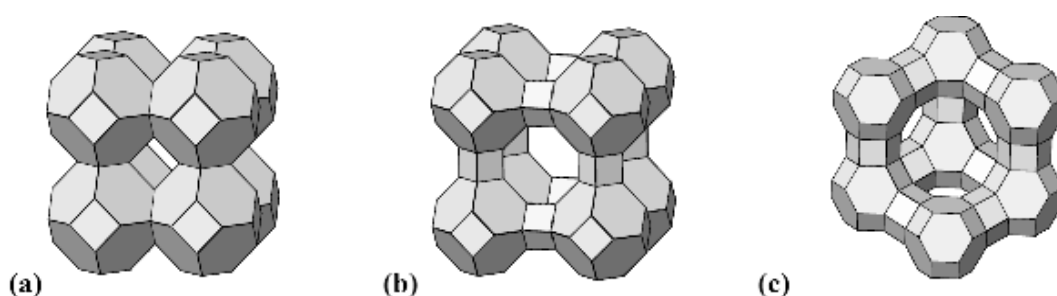
II.1.5.4. Putni premazi – sredstva protiv zaleđivanja

Prirodni zeoliti mogu se dodavati bituminoznim komponentama za putne premaze, a takođe i sredstvima protiv zaleđivanja (koja sprečavaju stvaranje leda i olakšavaju njegovo odstranjivanje). Zeoliti u putnim premazima nemaju samo funkciju zapune već smanjuju sadržaj štetnih komponenti izduvnih gasova vezujući olovo, koje nastaje sagorevanjem etiliziranog benzina.

II.1.6. SINTETIČKI ZEOLITI

Do danas je poznato oko 60 minerala iz grupe prirodnih zeolita, ali do šezdesetih godina prošlog veka ležišta prirodnih zeolita imala su samo mineraloški značaj. Razvoj sintetičkih zeolita započeo je Barer tridesetih godina prošlog veka sintezama na visokom pritisku i temperaturi. Krajem četrdesetih godina Union Carbide razvijao je istraživanja sintetičkih molekulskih sita i njihovu primenu u adsorpciji, prečišćavanju,

razdvajanju i katalizi. Poznato je oko 160 sintetičkih zeolita, ali svega 17 ima praktičnu primenu. Skelet zeolita izgrađen je od tetraedarskih jedinica SiO_4 i AlO_4 , koje formiraju prsten oko kiseonikovih atoma. Tetraedarske strukture se dalje povezuju u različite prstenove i nazivaju se sekundarne gradive jedinice. Povezivanjem sekundarnih gradivih jedinica i njihovim različitim rasporedom u prostoru nastaju različite strukture zeolita. Povezivanjem šestočlanih prstenova nastaje zarubljeni oktaedar koji se naziva beta kavez. Njegovim povezivanjem u prostoru nastaju tri tipa zeolita: sodalit, zeolit A i zeolit Y (slika II11) [II65].



Slika II11. Sintetički zeoliti: a) Sodalit; b) zeolit A, ZK-4 i c) zeolit X/Y [II65]
Sodalit nastaje fuzionisanjem beta kaveza preko četvoročlanih prstenova.

Zeolit A nastaje povezivanjem četvoročlanih prstenova iz beta kaveza preko kiseonika.

Zeoliti X/Y imaju strukturu fožazita koja nastaje povezivanjem šestočlanih prstenova preko kiseonikovih atoma. Beta kavezi su povezani preko heksagonalne prizme. Zeoliti ovog tipa imaju najveću centralnu šupljinu koja može da primi 235 molekula vode.

Najvažnija fizičko-mehanička svojstva zeolita zavise od odnosa $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tako postoje:

- sa malim sadržajem silicijum oksida ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,0$),
- sa srednjim sadržajem SiO_2 ($4,0 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 20,0$),
- sa visokim sadržajem SiO_2 ($20,0 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 200,0$), i
- sa aluminijumom koji je prisutan samo u tragovima i koji se zovu zeosili.

Termička stabilnost zeolita bilo prirodnih ili sintetičkih zavisi od odnosa Si/Al i prirode katjona.

Sintetički zeoliti tipa A i X nemaju identične analoge među prirodnim zeolitima. Po sastavu i svojstvima oni su najbliži varijetetima siromašnim silicijom ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 - 2,5$), kao što su natriol, tomsonit, honardit. Zeoliti siromašni silicijumom imaju nisku temperaturnu postojanost i lako se rastvaraju u kiseloj sredini [II4].

Kao i prirodni zeoliti i sintetički zeoliti odlikuju se mogućnošću difundiranja gostujućih molekulskih vrsta što zavisi od dijametra kanala, koji na primer za zeolit tipa A iznosi 0,4 nm, dok je veličina najveće šupljine 1,23 nm (α kavez).

Sintetički zeoliti bogati silicijom tipa Y – šabazit, erionit ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 4 - 5$), po sastavu i svojstvima u potpunosti odgovaraju istoimenim prirodnim varijetetima. Najbogatiji sa silicijumom je sintetički zeolit mordenit ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 - 11$), blizak prirodnom mordenitu, kao i silicijumom bogatom zeolitu hojlanditske grupe – klinoptilolitu. Ovi zeoliti imaju najvišu temperaturnu postojanost i visoku stabilnost u kiselim sredinama, što je veoma važno za primenu u mnogim tehnološkim procesima [II4].

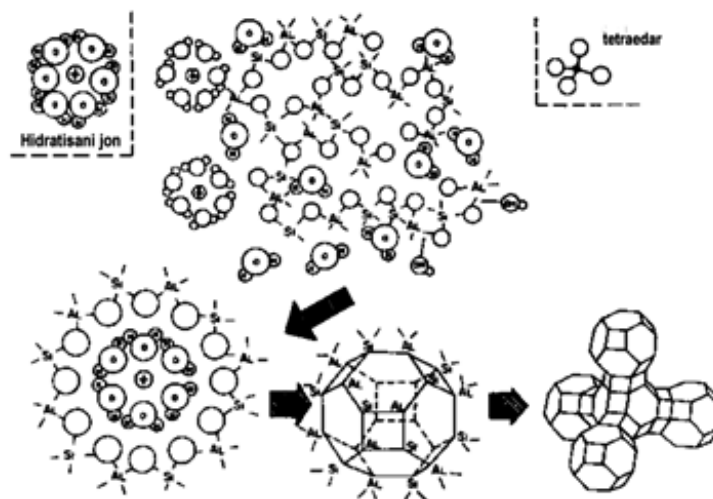
Sintetički zeoliti nastaju u uslovima koji su slični onima u kojima nastaju prirodni zeoliti. Vreme potrebno za njihovo nastajanje skraćuje se primenom povišene temperature i pH vrednosti. Zeoliti sa visokim sadržajem silicijuma se sintetišu na temperaturama iznad 100°C i pri povišenom pritisku. Zeoliti sa nižim sadržajem silicijuma kristališu na 70-100 °C, a pH vrednost rastvora je od 10-14.

Prednost hidrotermalne tehnike je u visokom stepenu solvatacione sposobnosti vode, što omogućava rastvaranje i mešanje čvrstih reagensa koji formiraju amorfnu gelu u početnom stadijumu. U kasnijem stadijumu dolazi do formiranja nukleacionih centara, koji kako reakcija teče rastu, da bi na kraju nastao finalni kristalni proizvod.

Razvijen je veći broj teorija mehanizma nastanka zeolita. Prvu teoriju je postavio Barrer (1959) prema kojoj zeoliti nastaju reakcijama polimerizacije i depolimerizacije i uključuju tečnu i čvrstu fazu.

D.W. Breck je pretpostavio sledeći mehanizam nastajanja zeolita koji je šematski prikazan na slici II12. U prvom trenutku vrši depolimerizacija amorfno alumosilikatnog gela, nastalog nakon umešavanja polaznih komponenti, pomoću hidroksilnih jona iz reakcione smeše. Nakon toga nastaje pregrupisanje alumosilikatnih i silikatnih anjona iz gela oko prisutnih hidratiziranih katjona. U sledećoj fazi se formirane tetraedarske alumosilikatne strukture orijentišu oko hidratisanog (Na^+)

katjona, pri čemu nastaje osnovna poliedarska struktura (24-edarska strukturna jedinica). Ovako nastale izgrađivačke jedinice se zatim međusobno povezuju u znatno veću uređenu kristalnu strukturu zeolita A.



Slika II12. Šematski prikaz formiranja nukleusa zeolitskog kristala u hidratisanom gelu [II66].

II.2. VATROSTALNI MATERIJALI

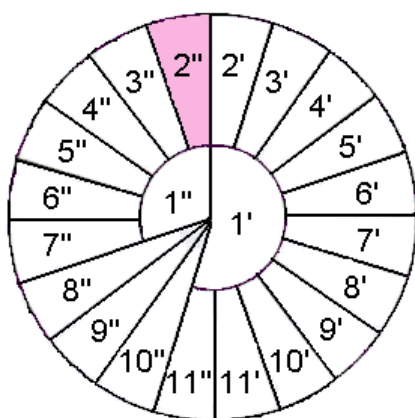
Vatrostalni materijali su neorganski nemetalni konstrukcioni materijali čija je temperatura omekšavanja iznad 1580°C. Zahvaljujući svojim svojstvima, vatrostalni materijali imaju široku primenu u mnogim oblastima tehnologije i metalurgije, hemijskoj i cementnoj industriji, kao i brojnim drugim industrijskim granama. Najčešće se upotrebljavaju u uslovima visokih temperatura i naglih promena temperatura u raznim temperaturnim intervalima. Danas se u razvijenim zemljama 65–70% proizvedenog vatrostalnog materijala upotrebljava u industriji gvožđa i čelika, 15–20% u termoelektranama, koksarama i gasnim postrojenjima, a ostatak u obojenoj metalurgiji, industriji stakla i cementa. U poslednje vreme, vatrostalni materijali nalaze sve veću primenu kod izrade delova za računarsku tehniku, aerotehniku, rakete, za lopatice turbina, u nuklearnom inženjerstvu i dr. [II67- II70].

S obzirom da su vatrostalni materijali izloženi agresivnom hemijskom, mehaničkom i termičkom dejstvu, zahtevi koje treba da zadovolje su sledeći [II67-II70]:

- Da budu dovoljno termički postojani, da ne menjaju zapreminu i zadrže oblik na radnim temperaturama sredine;
- Da se suprotstave dejstvu stalnog mehaničkog naprezanja (uglavnom sili pritiska), na radnoj temperaturi u toku dužeg vremena;
- Da imaju dobru termostabilnost, da mogu da izdrže nagle i reverzibilne promene temperature;
- Da budu otporni na hemijsku agresiju i mehaničko delovanje čvrstih, tečnih i gasovitih supstanci (čvrstog i istopljenog metala, stakla, šljake, vrućih gasova), odnosno otporni na koroziju i eroziju.

Vatrostalni materijali se mogu klasifikovati na više načina. Najznačajnije su podele prema obliku finalnog proizvoda i načinu oblikovanja, temperaturi topljenja, hemijskom sastavu [II67-II70]. Podela vatrostalnih materijala prema obliku finalnog proizvoda, načinu pripreme i izrade prikazana je na slici II13 [II67, II68].

Prema ovoj podeli vatrostalni materijali mogu biti oblikovani proizvodi koji imaju stalan oblik (vatrostalne i termo-izolacione opeke) i neoblikovani ili monolitni koji dobijaju konačan oblik tek nakon ugradnje (vatrostalni betoni, plastične mase, nabojne i torket mase i sl.). Termostabilna neorganska vlakna, visoko vatrostalni materijali, mase za popunjavanje fuga u ozidu i vatrostalni malteri, zbog posebne i različite prirode ne mogu da se svrstaju u oblikovane ili neoblikovane, već predstavljaju posebne grupe vatrostalnih materijala [II67, II68].



Legenda: 1'-oblikovani; 1''-neoblikovani; 2'-silikatni; 3'-alumosilikatni; 4'-cirkonski; 5'-karbidni; 6'-korundni; 7'-spinelni; 8'-hromitni; 9'-ugljenični; 10'-magnezitni; 11'-magnezithromitni; 11''-dolomitni; 2''-vatrostalni betoni; 3''-plastične mase; 4''-nabojne mase; 5''-peskometne mase; 6''-mase za torketiranje, 7''-mase za nanošenje pod pritiskom i premazi; 8''-termostabilna neorganska vlakna; 9''-visoko vatrostalni materijali; 10''-vatrostalni malteri.

Slika II13. Podela vatrostalnih materijala prema obliku finalnog proizvoda i načinu izrade [II67, II68].

Prema temperaturi topljenja, vatrostalni materijali se dele na: vatrostalne (1580-1770°C), povišene vatrostalnosti (1770-2000°C) i visoko-vatrostalne (> 2000°C).

Prema hemijskom sastavu vatrostalni materijali se dele na: oksidne, neoksidne i kompozitne materijale [II67-II69]. Oksidni vatrostalni materijali predstavljaju smeše različitih oksida koji na visokim temperaturama mogu da reaguju međusobno ili sa šljakom gradeći eutektikume i lako topiva jedinjenja. Prema karakteru ovih oksida, oksidne vatrostalne materijale možemo podeliti na kisele, neutralne i bazne. Ukoliko je osnovna komponenta oksidnog vatrostalnog materijala oksid tipa RO_2 (SiO_2 , ZrO_2), vatrostalni materijal se smatra kiselim i može biti silikatni, alumosilikatni ili cirkonski. U slučaju kada je glavna komponenta RO oksid (MgO , CaO), oksidni vatrostalni materijal spada u grupu baznih vatrostalnih materijala i može biti magnezitni, dolomitni, magnezitno-spinelni, magnezitno-silikatni ili oksidni. Kada se oksidni vatrostalni materijal sastoji iz komponenata tipa R_2O_3 (Al_2O_3 , Cr_2O_3) svrstava se u grupu neutralnih vatrostalnih materijala [II67 - II70].

Većina vatrostalnih materijala u sastavu ima nekoliko različitih oksidnih komponenata, dok se samo neki sastoje od jedne hemijske komponente tj. jednog oksida. Pored pomenutih osnovnih grupa oksidnih vatrostalnih materijala, postoje oksidni vatrostalni materijali sastavljeni iz oksida: BeO , TiO_2 , UO_2 , V_2O_3 , HfO_2 , ThO_2 i dr., kod kojih je maksimalan sadržaj osnovnog oksida i čvrstih rastvora na osnovu tih oksida minimalno 98%. Što se tiče vatrostalnih materijala dobijenih iz neoksidnih sirovina, postoje vatrostalni proizvodi na bazi borida, karbida (osim S i C), nitrida i silicida, kod kojih je sadržaj sirovina bez kiseonika maksimalno visok. Takođe, veliku primenu imaju vatrostalni materijali na bazi elementarnog ugljenika (grafita) koji zajedno sa boridima, karbidima, nitridima i silicidima čine grupu neoksidnih vatrostalnih materijala.

II.3. TERMOSTABILNOST

II.3.1. TERMOSTABILNOST VATROSTALNIH MATERIJALA

Termostabilnost predstavlja otpornost materijala prema naglim promenama temperature odnosno prema termošoku. Ovo svojstvo zavisi od hemijsko- mineraloškog

sastava, fizičko-mehaničkih svojstava, uslova zagrevanja i hlađenja. U praksi se načešće koriste standardne metode ispitivanja, metoda naglog hlađenja vodom, vazduhom ili uljem, a meri se brojem ciklusa koje materijal izdrži pri naglim promenama temperatura [II71-II77].

Vatrostalni materijali se koriste za ugradnju u ozide agregata koji su pri radu izloženi iznenadnim promenama temperatura, često praćenim dodatnim opterećenjima. Zbog toga je prilikom izbora i definisanja sastava vatrostalnih materijala važno poznavanje njihovog ponašanja pri termošoku kao i stepen oštećenja koji može biti izazvan usled pojave termičkih naprezanja [II71 - II77].

U opštem smislu, naprezanja u materijalu se javljaju kao posledica:

- anizotropije toplotnog širenja u jednofaznim materijalima;
- razlike toplotnog širenja u višekomponentnim materijalima;
- faznih transformacija i pratećih zapreminskih promena u jednofaznim ili višefaznim materijalima [II71 - II77].

Neravnomerno hlađenje ili zagrevanje keramičkih materijala prilikom termošoka uslovljava razlike u širenju odnosno skupljanju na različitim delovima: ova pojava dovodi do unutrašnjih naprezanja, što za posledicu ima nastanak (nukleaciju) i/ili rast prskotina, smanjenje čvrstoće i oštećenje ozida, odnosno sveukupnu degradaciju materijala. Najbolju termostabilnost imaju vatrostalni materijali sa najmanjim koeficijentom termičkog širenja [II78 - II89].

Ponašanje vatrostalnih materijala pri naglim promenama temperatura može se posmatrati sa aspekta otpornosti na oštećenje ili termičkog naprezanja usled stvaranja prskotine.

Mnogobrojne metode korišćene su za određivanje termostabilnosti vatrostalnih materijala. Termostabilnost se može analizirati na više načina u koje spadaju praćenje mehaničkih svojstava, prenos toplote i mehanika loma [II82 - II89].

U ovoj doktorskoj disertaciji primenjena je standardna metoda ispitivanja termostabilnosti opeke ili cilindra (SRPS B.D8. 306 i SRPS B.D8. 319). Kao uzorak, prema standardu se koristi normalna opeka 125x250x65 mm ili cilindar isečen iz opeke prečnika 36 mm i visine 60 mm. Uzorak oblika opeke se smešta u peć, tako da prva trećina uzorka bude u peći, druga na samoj ivici peći i poslednja trećina izvan peći izložena hlađenju spoljnim vazduhom. Zagrevanje se vrši na 900°C u trajanju od 40

minuta, zatim se uzorak vadi iz peći i crveno usijani deo se potapa u tekuću vodu temperature 10 - 20°C do dubine od 50 mm gde se zadržava 3 minuta, posle čega se suši na vazduhu 3 minuta i ponovo stavlja u peć. Ciklično hlađenje i zagrevanje se ponavlja sve dok se čeona površina ne raspadne do 50% u odnosu na prvobitnu površinu. Ukoliko je uzorak oblika cilindra, ispitivanje je slično. Uzorci se zagrevaju na 950°C, dok se ciklusi zagrevanja i hlađenja u vodi ponavljaju kao u prethodnom slučaju. Termostabilnost se izražava brojem izdržanih ciklusa. Ukoliko uzorak izdrži 70 ciklusa, ispitivanje se prekida. Broj ciklusa posle kog se ispitivanje prekida je zadat za različite materijale. Pored toga, za pojedine vrste opeka (magnezitne i hrom – magnezitne) hlađenje se razlikuje od predloženog i izvodi se na vazduhu zbog mogućnosti hidratacije materijala [II90, II91].

II.3.1.1. Parametri otpornosti na termošok

Brojne teorije su, polazeći od termomehaničkih svojstava vatrostalnog materijala, pokušale da objasne i predvide ponašanje materijala izloženog naglim promenama temperature [II83 - II98].

Hasselman je razvio klasičnu teoriju otpornosti krtih keramičkih materijala na termošok, [II83 - II88, II98, II99] koja uvodi dve grupe parametara za predviđanje ponašanja materijala. Prva grupa parametara (R i R') predstavlja parametre otpornosti materijala na lom bazirane na svojstvima materijala koji imaju uticaja na stvaranje prskotina usled termičkog naprezanja. Drugu grupu parametara (R''' i R'''') predstavljaju parametri otpornosti na oštećenje bazirani na svojstvima koja utiču na brzinu rasta prskotine i širenje prskotina tokom termošoka [II83 - II88].

Savremen pristup predviđanja termostabilnosti vatrostalnih materijala zasniva se na svojstvima materijala i/ili prenosu toplote, dok se kao rezultat javlja temperaturska razlika. Upotreba parametara otpornosti na lom i oštećenje zamišljena je kao sumiranje iskustava u proučavanju ponašanja materijala u uslovima naglih promena temperature. Naime, na osnovu termomehaničkih svojstava materijala pokušano je da se predvidi ponašanje materijala. Parametri otpornosti na termošok koji izražavaju sposobnost materijala da izdrži termička naprezanja definisani su preko mehaničkih i fizičkih svojstava, čime se određuje vek trajanja ispitivanog materijala [II83 - II88].

Prvi parametar otpornosti na lom (R) se odnosi na slučajeve trenutne promene temperature na površini, stacionarne raspodele temperature u uzorku i/ili na slučajeve kod kojih koeficijent prenosa toplote teži nuli. Na taj način prvi parametar se odnosi na lom u idealnim uslovima. Zbog toga je parametar R najbliži slučajevima kada do destrukcije materijala dolazi usled uticaja spoljne sile. Prvi parametar može se izračunati korišćenjem triaksijalnog modifikovanog Hukovog zakona (*Hookes*), jednačina (II1), i predstavlja otpornost materijala na stvaranje loma nakon određenog broja ciklusa termošoka. Preciznije, parametar R pokazuje maksimalno dozvoljen porast ili pad temperature u materijalu tokom beskonačno brzog zagrevanja ili hlađenja. Drugi parametar otpornosti na lom (R') koristi se pri uslovima sporog prenosa toplote i relativno niskih vrednosti Biotovog broja. Oba parametra opisuju relativnu otpornost materijala stvaranju prskotine. Veće vrednosti parametara R i R' pokazuju veću otpornost materijala na početak stvaranja loma tokom termošoka i tokom stacionarnog prenosa toplote niz strm temperaturski gradijent. Za definisanje parametara otpornosti na lom najčešće se koriste izrazi (II1) i (II2) [II80, II89, II98 - II116]:

$$R = \sigma \quad (II1)$$

$$R' = k R \quad (II2)$$

gde su: E -Jungov modul elastičnosti; α -koeficijent termičkog širenja materijala; σ -čvrstoća, ν -Poissonov odnos.

Drugi parametar otpornosti na oštećenje (R''') opisuje relativnu otpornost kinetičkom rastu već stvorene prskotine, dok prvi parametar otpornosti na oštećenje (R'') predstavlja pojednostavljeni oblik parametra R''' , dobijen eliminacijom energije loma iz prethodnog izraza,

$$R'' = \frac{E}{\sigma^2 (1-\nu)} \quad (II3)$$

$$R''' = \gamma R'' \quad (II4)$$

gde je: γ - efektivna energija loma.

Pretpostavlja se da tokom termošoka ne dolazi do značajne promene α [II89,II112].

Parametar koji se odnosi na rast prskotine, R''' , predstavlja porast ukupne dužine prskotine koji uzorak može da izdrži bez pucanja i pokazuje otpornost prema katastrofalnom širenju prskotine pri kritičnoj razlici temperature [II105 - II116].

Parametri R''' i R'''' primenljivi su u slučajevima gde lom usled termičkih naprezanja ne može biti izbegnut uz glavni zahtev da se minimizira obiman rast prskotine. Prskotina raste sve dok je elastična energija oslobođena iz polja naprezanja oko prskotine veća od površinske energije loma [II106].

Na osnovu parametara otpornosti jasno je da se otpornost na termošok može poboljšati većom zateznom čvrstoćom, čvrstoćom loma ili Jungovim modulom i manjim koeficijentom termičkog širenja [II112].

II LITERATURA

- [II1] V. Knežević-Đoržević, P. Đorđević, „Osnovi petrologije“, Izdavačko-informativni centar Studenata (ICS), Beograd, (1976)
- [II2] V. Đorđević, P. Đorđević, D. Milovanović, „Osnovi petrologije“, „Nauka“ Beograd, ISBN 86-7627-010, (1991)
- [II3] D. Milovanović, S. Leptikova, B. Boev, „Minerali stena“, ISBN 987-86-905531-2-9
- [II4] B. Vakanjac, „Zeoliti – nova nemetalična mineralna sirovina“, Univerzitet u Beograd, Zbornik radova Rudarsko-geološkog fakulteta, 91 – 102 (1975)
- [II5] D. Babič, „Mineralogija“, Beograd, ISBN 86-81851-08-X, (2003)
- [II6] B. Vakanjac, „Geologija ležišta nemetaličnih mineralnih sirovina“, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Katedra ekonomske geologije, Posebno izdanje br. 4, Beograd, (1992)
- [II7] Meier W. M., „Zeolite structures in Molecular Sieves, Soc. Chem. Industry, (1968)
- [II8] A. Iijima, „GEOLOGI OF NATURAL ZEOLITES AND ZEOLITIC ROCKS“, *Pure & Appl.Chem.*, Vol. 52, pp. 2115-2130, Pergamon Press Ltd. 1980. Printed in Great Britain
- [II9] Laboratorijsko-tehnološka ispitivanja prirodnih zeolita „Zlatokop“-Vranje, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, OOUR Institut za pripremu mineralnih sirovina, Beograd, (1989)
- [II10] D. Stojanović, „Vulkanski tufovi i sedimentne stene u Srbiji sa sadržajem zeolita“, *Zapisi Srpskog Geološkog društva* za 1968,1969 i 1970 godinu, Beograd 1972, str.: 9 – 20.
- [II11] J. Obradović, „Pregled pojava zeolita u sedimentnim stenama Jugoslavije“, *Geol. Anali Balk. Pol.*, XLI, (1977), str.:293-302
- [II12] Nejić Lj, „Elaborat o rezervama i kvalitetu litoporita u lokalnosti Zlatokop kod Vranja; Fond Zavoda za geol. i geof. istraživanja, Beograd, (1976)
- [II13] Iijima, A. and Utada, M., „A critical review on the occurrences of zeolites in sedimentary rocs in Japan, *Geol. Geogr.*, XLII, 1-4, 62-84, (1972)
- [II14] A. Radisavljević-Mihajlović, J. Stojanović, V. Kašić, A. Đaković, Lj. Teđmanović, „Comparative mineralogical qualities of Serbian zeolitic tuff deposits”,

The 36th International October Conference on Mining and Metallurgy, 29 Sept. – 2 Oct. 2004., Bor Lake, Serbia and Montenegro, pp. 22-25

[II15] V. Kašić, A. Radisavljević-Mihajlović, S. Radosavljević, J. Stojanović, Ž. Sekulić, „Deposit of zeolite tuff Slanci compared with other zeolite deposits Serbia”,

The 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 October 2012., Bor, Serbia, pp. 81-86, ISBN 978-86-7827-042-0

[II16] V. Kašić, A. Radisavljević-Mihajlović, J. Stojanović, S. Radosavljević, Ž. Sekulić, S. Mihajlović, “Comparative qualities of Serbian zeolitic tuff deposits”,

The 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-4 October 2014., Bor Lake, Serbia, pp. 573-576, ISBN 978-86-6305-026-6

[II17] Mumpton F. A., „Clinoptilolite redefined“, *Am. Min.* pp. 351-369, (1960)

[II18] www.foto-minerales.com

[II19] www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm

[II20] Schaller, W.T. 1923. Ptilolite and related zeolites. In, *Proc. Societies (E.T. Wherry, ed.) Am. Mineral.* 8, 93-94.

[II21] Schaller, W.T. 1932. The mordenite - pitlolite group: clinoptilolite, a new species. *Am. Mineral.* 17, 128-134.

[II22] Hey, M.H. and Bannister, F.A. 1934. Studies on the zeolites. Part VII. “Clinoptilolite”, a silica-rich variety of heulandite. *Min. Mag.* 23, 556-559.

[II23] Mason, B. and Sand, L.B. 1960. Clinoptilolite from Patagonia; the relationship between clinoptilolite and heulandite. *Am. Mineral.* 45, 341-350.

[II24] Mumpton, F.A. 1960. Clinoptilolite redefined. *Am. Mineral.* 45, 351-369.

[II25] Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., and Vezzalini, G. 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Min.*, 35, 1571-1606.

[II26] Alberti, A. 1975. The crystal structure of two clinoptilolites. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 22, 25-37.

[II27] Koyama, K. and Takéuchi, Y. 1977. Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr.* 145, 216-239.

- [II28] Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., Russo, E., and Comon-Chiaromonti, R. 1980. Crystal structure of a natural and partially Ag-exchanged heulandite. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 1511-1514.
- [II29] Alberti, A. and Vezzalini, G. 1983. The thermal behavior of heulandites: A structural study of the dehydration of the Nadap heulandite. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 31, 259-270.
- [II30] Hambley, T.W., and Taylor, J.C. 1984. Neutron diffraction studies on natural heulandite and partially dehydrated heulandite. *J. Solid State Chem.* 54, 1-9.
- [II31] Smyth, J.R., Spaid, A.T., and Bish, D.L. 1990. Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite. *Am. Mineral.* 75, 522-528.
- [II32] Armbruster, T. and Gunter, M.E. 1991. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single crystal X-ray study at 100 K. *Am. Mineral.* 76, 1872-1883.
- [II33] Armbruster, T. 1993. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K. *Am. Mineral.* 78, 260-264.
- [II34] Gunter, M.E., Armbruster, T., Kohler, T., and Knowles, C.R. 1994. Crystal structure and topical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites. *Am. Mineral.* 79, 675-682.
- [II35] Cappelletti, P., Langella, A., and Cruciani, G. 1999. Crystal-chemistry and synchrotron Rietveld refinement of two different clinoptilolite from volcaniclastics of North-Western Sardinia. *Eur. J. Mineral.* 11, 1051-1060.
- [II36] Alberti, A. 1972. On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 18, 29-146.
- [II37] Merkle, A.B. and Slaughter, M. 1968. Determination and refinement of the structure of heulandite. *Am. Mineral.* 53, 1120-1138.
- [II36] Alberti, A. 1972. On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 18, 29-146.
- [II38] Yang, P. and Armbruster, T. 1996. Na, K, Rb, and Cs exchange in heulandite single crystals: X-ray structure refinements at 100 K. *J. Solid State Chem.* 123, 140-149.

- [II39] Sani, A., Vezzalini, G., Ciambelli, P., and Rapacciuolo, M.T. 1999. Crystal structure of hydrated and partially NH₄-exchanged heulandite. *Microporous Mesoporous Materials* 31, 263-270.
- [II40] Stolz, J., Yang, P., and Armbruster, T. 2000a. Cd-exchanged heulandite: Symmetry lowering and site preference. *Microporous Mesoporous Materials* 37, 233-242.
- [II41] Akizuki, M., Kudoh, Y., Nakamura, S. 1999. Growth texture and symmetry of heulandite-Ca from Poona, India. *Can. Mineral.* 37, 1307-1312.
- [II42] Stolz, J., Armbruster, T., and Hennessey B. 2000b. Site preference of exchanged alkylammonium ions in heulandite: Single crystal X-ray structure refinements. *Z. Kristallogr.* 215, 278-287.
- [II43] Aleksiev, B and Djourova, E.G. (1975) On the origin of zeolitic rocks. *C. R. Acad. Bulg. Sci.* 28, 517-520.
- [II44] Obradovic, J. 1979. Authigenic minerals in middle Triassic volcanoclastic rocks in Dinarides. *Bull. Mus. Hist. Nat. Belgrade, Ser. A* 34, 13-36.
- [II45] Obradovic, J. 1988. Occurrences and genesis of sedimentary zeolites in Serbia. In Kalló, D. and Sherry, H.S. (eds). *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 59-70.
- [II46] Bellanca, A., Di Caccamo, A. and Neri, R. 1980. Mineralogia e geochemica di alcuni suoli della Sicilia Centro-Occidentale: Studio delle variazioni composizionali lungo profili pedologici in relazione ai litotipi d'origine. *Mineral. Petrogr. Acta* 24, 1-15.
- [II47] Hay, R.L. 1963. Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Oregon. *Univ. Calif. Pub. in Geol. Sci.*, 42, no. 5, 199-262.
- [II48] Broxton, D.E., Bish, D.L., and Warren, R.G. 1987. Distribution and chemistry of diagenetic minerals at Yucca Mountain, Nye County, Nevada. *Clays and Clay Minerals* 35, 89-110.
- [II49] Flood, P.G. and Taylor, J.C. 1991. Mineralogy and geochemistry of Late Carboniferous zeolitites, near Werris Creek, New South Wales, Australia. *Neues Jahrb. Miner. Mh.* 1991, 49-62.
- [II50] Flood, P.G. 1995. Australian occurrences of Ca-type clinoptilolite. In Ming, D.W. and Mumpton, F.A. (eds). *Natural Zeolites '93*, Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, 15-21.

- [II51] www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportarit/Zeolithe/Heulandit
- [II52] www.iza-online.org/natural/Datasheets/Heulandite/heulandite.htm
- [II53] Brooke, H.J. 1822. On the comptonite of Vesuvius, the brewsterite of Scotland, the stilbite and the heulandite. *Edinburgh Phil. J.* 6, 112-115.
- [II54] Larsen, A.O., Nordrum, F.S., Döbelin, N., Armbruster, T., Petersen, O.V., Erambert, M. 2005. Heulandite-Ba, a new zeolite species from Norway. *Eur. J. Mineral.* 17, 143-154.
- [II55] Armbruster, T. and Gunter, M.E. 1991. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single crystal X-ray study at 100 K. *Am. Mineral.* 76, 1872-1883.
- [II56] Kristmannsdóttir, H. and Tómasson, J. 1978. Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. In Sand, L.B. and Mumpton, F.A. (eds). *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, Elmsford, New York, 277-284.
- [II57] Mihajlov A. S., „Prirodni zeoliti. Nalazišta, sirovinska baza, fizičko-hemijske i tehnološke osobine, primena“, Priručnik Tom II Primena prirodnih zeolita, (1991)
- [II58] V. Simić, „Pucolanski tufovi Srbije“, Međunarodno savetovanje CEMENT, NoviSad – Beočin, 11-14 05. (1999), str. 164-170
- [II59] L. Delić, „Elaborat o klasifikaciji i kategorizaciji rezervi tufa kao sirovine za cementnu industriju u ležištu Korbevac kod Vranjske Banje“, Fond Ministarstva za rudarstvo i energetiku Republike Srbije, Beograd, (1991)
- [II60] R. Atanasković, „Elaborat o rezervama i kvalitetu dacitskog tufa ležišta Moravci kod Ljiga“, fond Geozavoda, Beograd, (1977)
- [II61] S. Krstić, D. Jovanović, „Elaborat o rezervama i kvalitetu vulkanskog tufa i bentonitske gline ležišta Ćirkovske kose kod Kraljeva“, fond Geozavoda, Beograd, (1973)
- [II62] Z. Pavlović, „Izveštaj o istraživanju tufova „Ozremnica“ kod Gornjeg Milanovca“, fond „Šumadija - Čačak“, (1977)
- [II63] Z. Pavlović, „Izveštaj osnovnih geoloških istraživanja tufa na području Gornjeg Branetića i Ozrema za 1989. Godinu“, fond Geozavoda, Beograd, (1991)
- [II64] N. Pavlović, „Izveštaj o predhodnom istraživanjutufa kao potencijalne sirovine za cementnu industriju iz okoline Rudara kod Kuršumlije“, fond Geozavoda, Beograd, (1982)

- [II65] Димитър Георгиев, Драгостин Маринов, „Синтетични зеолити. Структура, класификация, свойства“, НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ - 2010, том 49, серия 9.1, 134-139.
- [II66] DW Breck. Zeolite Molecular Sieves. New York: Wiley, 1974.
- [II67] Subrata Banerjee, Monolithic Refractories, A Comprehensive Handbook, The American Ceramic Society and World Scientific Publishing, 1998.
- [II68] Ron Montgomery in: Advanced Concrete Technology: Processes, Edited by John Newman and Ban Seng Choo, Chapter: Heat resisting and refractory concretes, Elsevier, 2003.
- [II69] Masahiro Hayase, Refractories handbook, Introduction to Refractories, The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
- [II70] Tatjana Volkov - Husović, Vatrostalni materijali svojstva i primena, TMF, Univezitet u Beogradu, 2007.
- [II71] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 1275-1278.
- [II72] D.N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellacani, T. Volkov Husovic, A.R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, International Journal of Applied Ceramic Technology, 4 [3] (2007) 260-268.
- [II73] C. Aksel, P.D. Warren, Thermal shock parameters (R , R'' and R''') of magnesia-spinel composites, Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003) 301-308.
- [II74] M.G. Kakroudi, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, Damage evaluation of two alumina refractory castables, Journal of the European Ceramic Society, 29 (2009) 2211-2218.
- [II75] N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, J. Poirier, Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics, Mechanics of Materials, 34 (2002) 725-747.
- [II76] W.J. Lee, E.D. Case, Cyclic thermal shock in silicon carbide-whisker-reinforced alumina composite, Journal of Material Science (1989) 113-119.

- [II77] S. Ribeiro, J.A. Rodrigues, The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables, *Ceramic International*, 36 (2010) 263-274.
- [II78] Tatjana Volkov - Husović, Karlo Raić, *Metalurške peći*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2010.
- [II79] Tatjana Volkov - Husović, *Ispitivanja vatrostalnih materijala*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2004.
- [II80] Tatjana Volkov - Husović, *Vatrostalni materijali: svojstva i primena*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [II81] T. Volkov-Husovic, R.M. Jancic, M. Cvetkovic, D. Mitrovic, Z. Popovic, Thermal shock behavior of alumina based refractories: fracture resistance parameters and water quench test, *Materials Letters*, 38 (1999) 372-378.
- [II82] S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramic International*, 35 [3] (2009) 1077-1081.
- [II83] D.P. Hasselman, Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 [1] (1969) 600-604.
- [II84] D.P. Hasselman, Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock, *Journal of the American Ceramic Society*, 46 [11] (1963) 535-540.
- [II85] J. Nakayama, Direct measurements of fracture energies of brittle heterogeneous materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 [11] (1965) 583-587.
- [II86] J. Nakayama, M. Ishizuka, Experimental evidence for thermal shock damage resistance, *American Ceramic Society Bulletin*, 45 [7] (1965) 666-669.
- [II87] W.D. Kingery, Factor affecting thermal stress resistance of ceramic materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 38 [1] (1955) 3-15.
- [II88] S.S. Manson, R.W. Smith, Theory of thermal shock resistance of brittle materials based on Weibull's statistical theory of strength, *Journal of the American Ceramic Society*, 38 [1] (1955) 18-27.
- [II89] D.N. Boccaccini, M. Cannio, T.D. Volkov-Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A.R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 4079-4090.

- [II90] Tatjana D. Volkov-Husović, Doktorska disertacija: Ispitivanje zavisnosti parametara otpornosti na lom i oštećenje sa kritičnim vrednostima temperaturske razlike kod termostabilnosti vatrostalnih materijala, TMF, Univerzitet u Beogradu, 1999.
- [II91] ICS 81.080 SRPS B. D8 319.
- [II92] C.E. Semler, T.H. Hawisher, Evaluation of the thermal shock resistance of refractories using ribbon test method, American Ceramic Society Bulletin, 59 [7] (1980) 732.
- [II93] W.E. Lee, R.E. Moore, Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century, Journal of the American Ceramic Society, 81 □ 6□ (1998) 1385-1410.
- [II94] D.P.H. Hasselman, Figures of merit for the thermal stress resistance of high temperature brittle materials: a Review, Ceramic International, 4 (1978) 147-150.
- [II95] A.G. Evans, A general approach for the statistical analysis of multiaxial fracture, Journal of the American Ceramic Society, 61 [7-8] (1978) 302-308.
- [II96] D.P.H. Hasselman, Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: A Compendium, American Ceramic Society Bulletin, 49 [12] (1970) 1033-1037.
- [II97] J.K. Chen, K.L. Tang, J.T. Chang, Effect of zinc oxide on thermal shock behavior of zink sulfide-silicon dioxide ceramics, Ceramic International, 35 (2009) 2999-3004.
- [II98] D.P.H. Hasselman, Thermal shock by radiation heating, Journal of the American Ceramic Society, 46 [5] (1963) 229-234.
- [II99] Y.C. Ko, Influence of the total fines content on the thermal shock damage resistance of Al₂O₃ – spinel castables, Ceramic International 27 (2001) 501-507.
- [II100] D.R. Larson, J.A. Coppola, D.P.H. Hasselman, R.C. Bradt, Fracture toughness and spalling behavior of high Al₂O₃ refractories, Journal of the American Ceramic Society, 57 [10] (1974) 417-421.
- [II101] B. Alapin, M. Ollig, J. Potschke, Thermomechanical properties of selected refractory materials, in: Proceedings of 46th Inter. Coll. Refr. Eurogress, Aachen, Germany, (2003), 107-112.
- [II102] H. Harmuth, K. Rieder, M. Krobath, E. Tschegg, Investigation of the nonlinear fracture behavior of ordinary ceramic refractory materials, Materials Science Engineering A, 214 (1996) 53-61.

- [II103] J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli, Thermal treatment temperatre and its influence on the thermal shock parameters of the refractory castables, *Interceram*, 51 [3] (2002) 186-189.
- [II104] J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli, M. Rigaud, Elevated temperature thermal shock parameters for refractories, *Interceram*, 51 [5] (2002) 322-326.
- [II105] J.W. Zimmermann, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, Thermal shock resistance and fracture behavior of ZrB₂-based fibrous monolith ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 [1] (2009) 161-166.
- [II106] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, Thermal shock behavior of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2839-2845.
- [II107] G. Aliprandi, *Materiaux Refractaries et Ceramiques Techniques*, Edition Septima, Paris, 1979.
- [II108] L.A. Korobka, V.S. Šapovalov, V.A. Ustičenko, *Ogneupory*, Ed. 12, *Metallurgiya*, Moskva, 1978.
- [II109] Z. Wang, C. Hong, X. Zhang, X. Sun, J. Han, Microstructure and thermal shock behavior of ZrB₂-SiC graphite composite, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 338-341.
- [II110] F. Damhof, W.A.M. Brekelmans, M.G.D Geers, Experimental analysis of the evolution of thermal shock damage using transit time measurement of ultrasonic waves, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1309-1322.
- [II111] A. Kovalcikova, J. Dusza, P. Sajgalik, Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2387-2394.
- [II112] W.R. Davis, Measurement of the elastic constants of ceramics by resonant frequency methods, *Transaction of British Ceramic Society*, 67 (1968) 515-541.
- [II113] J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, Thermal treatment temperatre and its influence on the thermal shock parameters of the refractory castables, *Interceram*, 51 [3] (2002) 186-189
- [II114] J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, M. Rigaud, Elevated temperature thermal shock parameters for refractories, *Interceram*, 51 [5] (2002) 322-326.

[II115] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P. D. Warren, Thermal shock behavior of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2839-2845

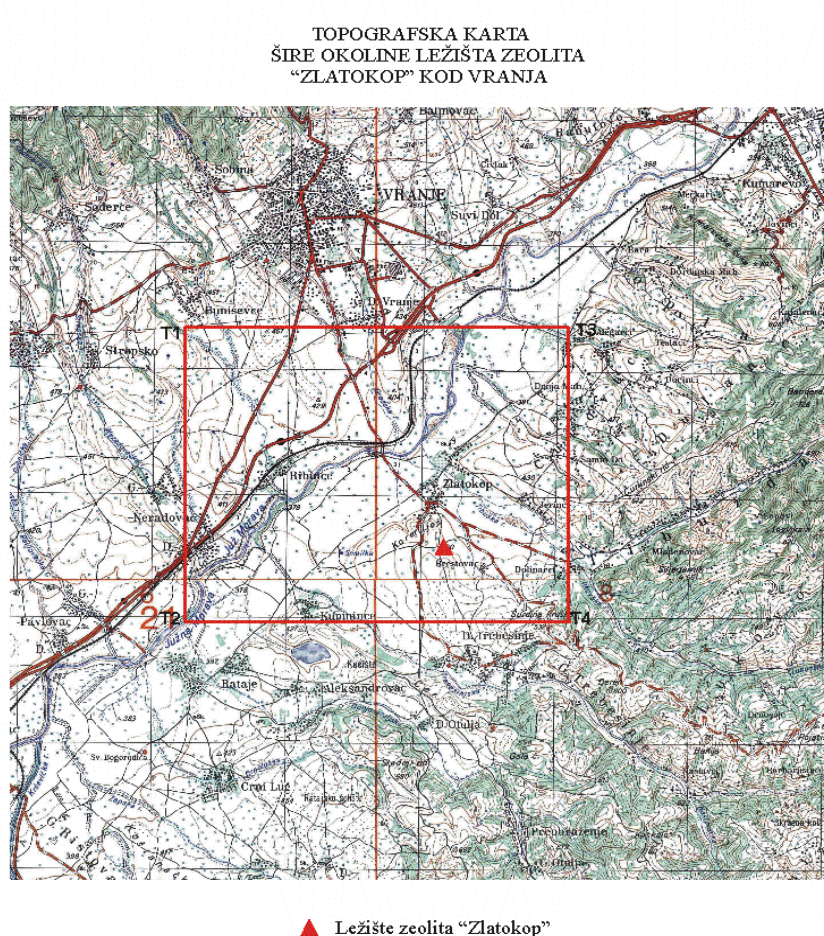
[II116] M. Kalantar, G. Fantozzi, Thermo-mechanical properties of ceramics: Resistance to initiation and propagation

III EKSPERIMENTALNI DEO

III.1. LEŽIŠTE ZEOLITSKOG TUFA „ZLATOKOP“ KOD VRANJA

III.1.1. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I MORFOLOGIJA LEŽIŠTA

Ležište zeolitskog tufa Zlatokop nalazi se jugoistočno od Vranja, na udaljenosti od oko 4,5 km, slika III1. Istražni rudarsko-geološki radovi su izvedeni u ataru sela Zlatokop u tzv. „Zlatokopskom polju“. Ispitivani teren obuhvata površinu od oko 10 km² i odlikuje se uglavnom blagim reljefom relativno male nadmorske visine.



Slika III1. Topografska karta šire okoline ležišta zeolita „Zlatokop“ kod Vranja [III1].

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, čije su koordinate date u tabeli III1.

Tabela III1. Koordinate eksploatacionog polja Zlatokop [III1]

Tačka	x	y
T-1	471 000,00	757 000,00
T-2	470 600,00	758 000,00
T-3	471 000,00	758 000,00
T-4	470 600,00	758 000,00

III.1.2. PREGLED RANIJIH ISTRAŽIVANJA

III.1.2.1. Istorijat istraživanja

Prve podatke o geološkoj građi Vranjskog basena nalazimo u radovima A. Boue i F. Tule, koji je dao i kartu Vranjskog basena [III1].

Svi geolozi, koji su ispitivali ovu oblast obratili su pažnju na mlade vulkanske erupcije u dolini Južne Morave. Pre svih, Jovan Cvijić, pored geomorfološkog proučavanja ove oblasti, dao je dosta materijala o vulkanskoj aktivnosti Oblika i Grota [III1].

Prilikom svojih studija eruptivnih stena Srbije, Žujović je naročitu pažnju obratio na vulkanske pojave u dolini Južne Morave. Pojedine lokalnosti je detaljno petrografski proučio [III2].

M. T. Luković je više tektonski posmatrao vulkanizam u dolini Južne Morave. M. Ilić je proučavao vulkanske aktivnosti istočno i severoistočno od Vranja i to Surdulički masiv i vulkanizam Besne Kobile [III1].

Dr K. Petković proučavao je vulkansku oblast severno od Vlasotinaca. Proučavanje vulkanske oblasti u Vranjskom basenu dao je u kratkom pregledu. M. Pavlović, delimično je obradio i vulkanske tufove oko Lepenice, katirajući sedimentne naslage Tasovačkog basena i ugljene pojave u Grdeličkoj klisuri [III3, III4].

M. Jovanović detaljno je odradio vulkanske tufove u Vranjskom basenu 1960. godine [III5]. D. Stangačilović je istovremeno prikupljao materijal za mineraloško petrografsku obradu. S. Stanković je detaljno izučavao geologiju i hidrogeologiju

Vranjske Banje 1970. godine. Tada je na širem području do Morave izrađena geološka karta razmere 1:5.000 [III6]. Tokom 1974. godine M. Babović je geološkim istraživanjima obuhvatio uži reon Vranjske Banje na površini od 110 km² [III7 - III9].

U periodu od 1974. do 1988. godine Lj. Nejić je vršio ispitivanja litoporita – zeolita u lokalnosti Zlatokop kod Vranja za potrebe “Geozavoda” iz Beograda [III1, III10, III11].

III.1.3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA “ZLATOKOP” KOD VRANJA

III.1.3.1. Prikaz geološke građe terena šireg područja Zlatokopa

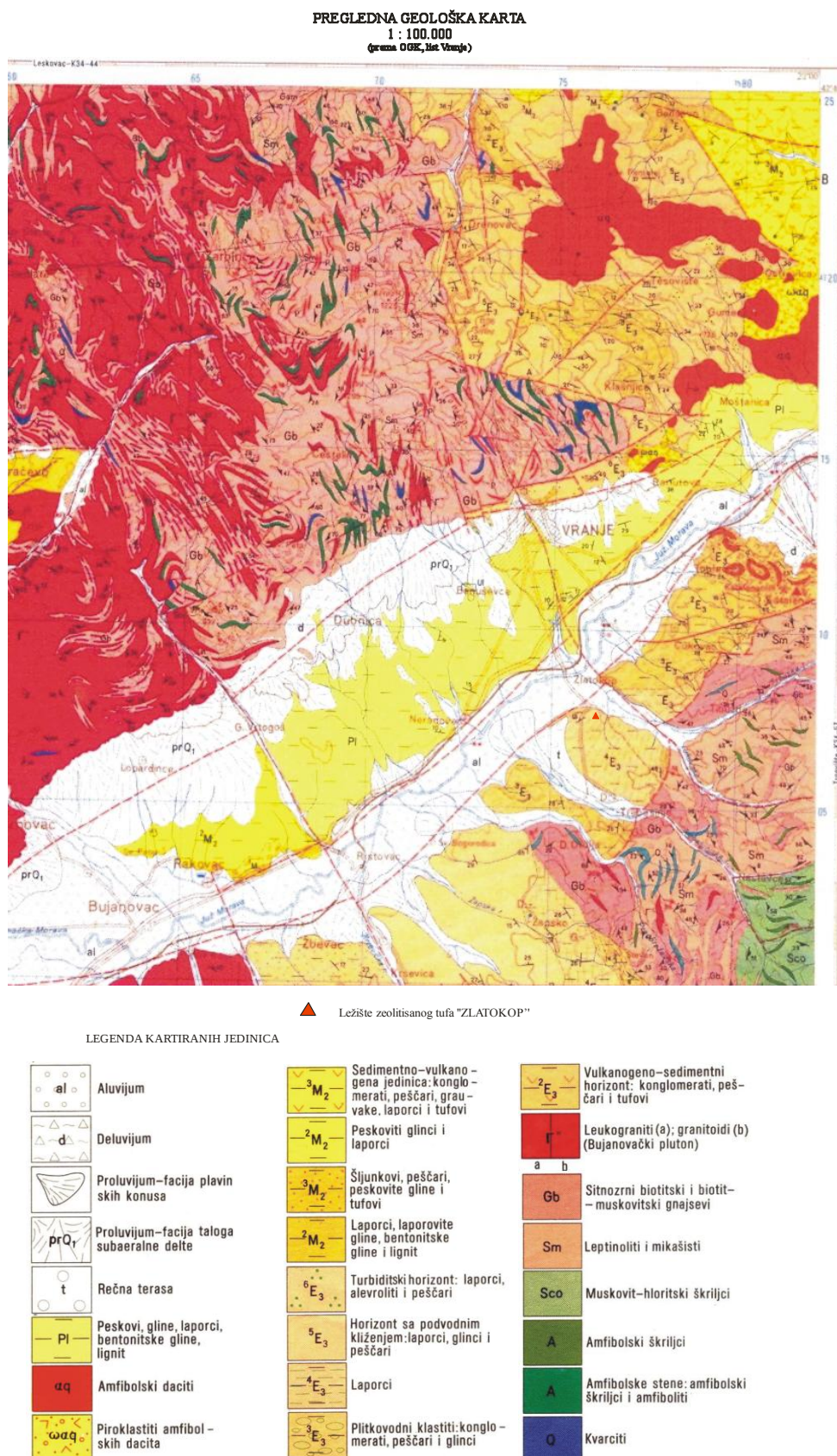
Istražni prostor na kome su vršeni istražno geološki radovi predstavlja centralni deo Vranjskog basena.

Prema tumaču za OGK SFRJ R – 1:100.000, slika III2 [III8], može se reći da teren lista Vranje izgrađuju tvorevine različite po genezi, sastavu i starosti, koje se mogu svrstati u četiri grupe:

- Kristalasti škriljci Srpsko-makedonske mase;
- Paleozojski metamorfiti velške serije i bujanovački granitoidni masiv;
- Mezozojski i paleogeni sediment morskog i slatkovodnog razvića kao i vulkaniti intermedijarnog i bazičnog tipa i
- Neogene i kvartarne tvorevine [III9].

Kristalasti škriljci Srpsko-makedonske mase

Sitnozrni biotitski i biotit-muskovitski gnajsevi (Gb) predstavljaju najrasprostranjeniju vrstu kristalastih škriljaca gornjeg kompleksa. Sastoje se od kvarca, albiklasa, mikrokлина, biotita i muskovita, zatim epidota, granata, apatita, cirkona i metalčnih minerala. Strukture su lepidoblastične, granoblastične i porfiroblastične.



Slika III2. Pregledna geološka karta, prema OGK List Vranje [III8].

Leptinoliti i mikašisti (Sm) su u odnosu na sitnozrne gnajseve znatno manje zastupljeni. Javljaju se u vidu proslojaka i sočiva različitih dimenzija u sitnoznim gnajsevima. U zapadnom delu terena sočiva leptinolita su mnogobrojna i većih dimenzija. Mikašisti (liskunske stene sa manje od 5% feldspata) se javljaju ređe, kao proslojci i trake od oko 1m debljine. Leptinoliti i mikašisti variraju od srednjih preko sitnoznih do finoznih varijeteta. Boje su sive do mrke. Sastoje se od kvarca, feldspata (oligoklas, andezin), muskovita, biotita, granata, staurolita i distena, zatim turmalina, apatita, minerala epidotske grupe i metaličnih minerala. Strukture su homogranoblastične do lepidoblastične.

Tercijar – tvorevine tercijara zahvataju veći deo terena [III9].

PALEOGEN

Eocen – U badenu i Poljanice i Tesovišta serija počinje tankim paketom konglomerata. Iznad njih leži mestimično krečnjački horizont, zatim veoma dobro razvijen horizont sa podvodnim kliženjem i turditski horizont.

Piroklastiti (1E_3) – Horizont piroklastita javlja se u bazi eocenske serije i to samo na severoistočnom delu Pčinjskog basena. Piroklastiti imaju veoma promenljivu debljinu od 10-750 m. Kod Lepčinaca su crveni piroklastiti debeli 10-80 m. Debljine do 750 m zapažene su kod Katalenca. U ovoj lokalnosti su piroklastiti prljavo-bele do sive boje. U obe lokalnosti zajedničko im je da u svojim gornjim horizontima prelaze postepeno u tufogeno-sedimentni član serije. U lokalnosti Katalenac piroklastični član počinje aglomeratima preko kojih se preslojavaju retki i tanki slojevi andezita, tufova (debljine oko 50 m) i aglomerata. Tufovi su izgrađeni od vrlo sitnih odlomaka plagioklasa, biotita, amfibola i metaličnih minerala, a zapažaju se i odlomci andezita. Vezivo je izgrađeno od pepela. Aglomerati se od tufova razlikuju po krupnoći odlomaka, koji u njima dostižu veličinu pesnice. Vezivo je i ovde tufno.

Andeziti (a) su izgrađeni od andezita, amfibola, biotita i retko kvarca. Lavični slivovi kod Katalenca imaju debljinu do nekoliko metara i izgrađuju ih andeziti sa varijacijama koje se kreću ka dacitima [III9].

NEOGEN

Neogene tvorevine su razvijene u vranjskom tektonskom rovu i pružaju se prema severoistoku do Vladičinog Hana. U vranjskom tektonskom rovu razvijene su miocenske i pliocenske naslage [III9].

MIOCEN

Miocenske naslage nalaze se u južnom delu rova u trouglu između Bujanovca, Trnovca i Srpskih kuća i na krajnjem severoistoku lista Vranje kod sela Jovca. U lokalnosti kod sela Jovca, miocenske naslage razvijene su u dva jasno odvojena horizonta. Donji horizont je vulkanogeno-sedimentni, a gornji dacitsko-piroklastični.

Vulkanogeno-sedimentni horizont (3M_2) je većinom grubozrn. Sedimenti su veoma šljunkoviti, slabo vezani i imaju mlazevita obogaćenja krupnozrnijom komponentom, sočivastu slojevitost, što sve ukazuje na to da su ove tvorevine taložene u veoma plitkovodnoj sredini. Jedinica je izgrađena od konglomerata, grauvaka, grubozrnih peščara, peskovitih glinaca i laporaca, kao i crvenih tufova. Konglomerati se javljaju zajedno sa grubozrnim peščarima. Veličina zrna i valutaka kreće se od 0,5-50,0 mm. Sortiranje je veoma slabo. Konglomerati i peščari su izgrađeni od fragmenata vulkanskih stena (andezita) zrna feldspata i kvarca, kao i retkih fragmenata kristalastih škriljaca. Prostor između zrna ispunjen je kristalastom masom kalcijum karbonata. Grauvake su grubozrne i izgrađuju moćne slojeve u kojima se zapažaju mlazevita obogaćenja šljunkovitim materijalom. Zrna su veličine od 0,5-1,5 mm. Detritus je sastavljen od fragmenata tufa i andezita, ređe odlomaka kvarca i kristalastih škriljaca i zrna feldspata. Vezivo je od silicijumskog matriksa i kalcijum-karbonata. Tufovi su kristaloklastični i litoklastični. Osim fragmenata vulkanskih stena sadrže i zrna plagioklasa, piroksena, biotita i kvarca. Osnovna masa je od devitifikovanog vulkanskog stakla. Preko konglomerata, grauvaka i tufova leže sivi peščari, peskoviti glinci i laporci (pojavljuju se ređe kao tanki proslojci).

Dacitsko-piroklastični horizont (ωg) leži preko vulkanogeno-sedimentnog horizonta. Piroklastiti su razvijeni u obliku aglomerata, breča, tufnih peščara i tufova. Svi oni su izgrađeni od odlomaka vulkanskih stena različitih veličina (u aglomeratima i

od vulkanskih bombi) kao i od pepela koji predstavlja vezivni materijal. U tufovima osnovna masa je od devitrifikovanog stakla.

Daciti (ag) se javljaju kao veći proboji na Obliku, Grozu, grebenu Oblika prema Ostrovici i kod Moštanice. Naročito je impozantan proboj Oblik – Ostrovica duž jedne velike rasedne površi. Pored toga, daciti grade i jedan sliv kod Gumerišta, čija debljina ne prelazi nekoliko desetina metara. Daciti pripadaju amfibolskom tipu hipokristalasto-porfirske strukture i kriptokristalaste osnovne mase koja često sadrži staklastu masu. Sledećeg su mineralnog sastava: horblenda, plagioklas (38-40%), biotit, kvarc, monoklinični piroksen, apatit i metalični minerali. U šupljinama i pukotinama se javljaju karbonati kalcedon. Sadržaj kvarca varira u širokim granicama, te se slobodan silicijumdioksid ponegde povlači u osnovnu masu kada stena zadobija izgled andezita [III9].

PLIOCEN

U severnom delu Vranjskog tektonskog rova sa leve strane Južne Morave, od Vrtgoša na jugu do Moštanice na severu, razvijena je sukcesija sivozelenih laporaca, mrkih glina, bentonitskih glina i sivih peskova, debljine preko 220 m. U završnim horizontima se u selu Bunuševcu u podini ovih slojeva nalaze sivi laporci prepuni kalupa ostrakodske faune i sloj dijatomejske zemlje debeo oko 4 m [III9].

KVARTAR

Kvartarne tvorevine razvijene su u vidu aluvijalnih, deluvijalnih i terasnih sedimenata.

Terasni sedimenti (t) zapaženi su na desnoj obali Južne Morave i Trebešinske reke. Grade dva terasna nivoa eroziono-akumulacionog karaktera. Sadrže “šarene” šljunkove u kojima ima najviše komada kristalastih škriljaca iz sliva Trebešinske reke.

Aluvijalne naslage (al) razvijene su duž većih rečnih tokova. Najveće rasprostranjenje i debljine dostižu pored reke Južne Morave od Bujanovca do Vranjske Banje gde često dostižu debljinu od 15-20 m.

Facija plavinskih konusa (pr) razvijena je na svim ušćima rečnih tokova strmog uzdužnog profila u reke ravničarskog karaktera.

Deluvijalne naslage (d) razvijene su po celom terenu, ali najveće rasprostranjenje zahvataju u predelu Rajinca i Biljače. Debljina deluvija iznosi čak i do 7-8 m (prema Tumaču za list Vranje K – 34-54 OKG 1:100000 SFRJ).

III.1.3.2. Tektonika

Neogeni rovovi i potoline

Tokom eocena i velikog dela oligocena, diferencijalna vertikalna kretanja su u ovom prostoru sudeći po rekonstrukciji oblika tada aktivnih basena, uglavnom bila kontrolisana aktivnošću longitudinalnih raseda. Početkom neogena ulogu najznačajnijih graničnih površi preuzimaju transversalni i dijagonalni rasedi, vezani za jednu novu fazu izdizanja srpsko-makedonske mase i njeno komadanje na blokove (o ovim pojavama više puta je pisao J. Cvijić). Ovim pokretima stvorene su gnjilanska i krivorečka potolina, kao i južno-moravski rov.

Sudeći po najstarijim sedimentima koji zapunjavaju ove negativne tektonske oblike, tonjenje je započeto krajem donjeg miocena uz obnavljanje dejstva longitudinalnih i stvaranje poprečnih raseda. Kretanje je obnovljeno i kasnije, tokom aktivnog postojanja basena i posle njega.

Granicu između sedimenata srednjeg miocena i pliocena predstavlja longitudinalni vrtoško-klenički rased, obnovljen unutar južnomoravskog rova. Krivorečki basen na tri bloka izdelili su krivorečki i ogoški rased, a veterničko-lukovski rased regenerisan je posle pliocena. Intenzivna ubiranja i rasedanja u široj okolini Vranja bila su od uticaja na samo područje Zlatokopa [III10].

Na osnovu analiza strukturnog sklopa ležišta, rekonstrukcijom položaja glavnih osa stresa utvrđeno je da se radi o lokalnom izdizanju. Tektonski pokreti koji su recentni, traju i danas. Neotektonska ispitivanja vranjske kotline (M. Babović, 1981.) ukazuju na spuštanje kotline u odnosu na masiv Besne Kobile, brzinom od 0,5 - 2,0 mm/god. Vranjski rov je vremenom postao asimetričan, a jezgro od neogenih sedimenata zadobilo je parketnu strukturu. Eksterna rotacija blokova sa makazastim

cepanjem slojeva izazvana je konstantnim izdizanjem kristalastog fundamenta na istočnoj strani, gde se nalazi ležište Zlatokop sa tonjenjem na zapadnoj strani kotline.

Uticaj radijalne tektonike nije poštedeo ni ovaj deo terena. Na samom ležištu utvrđeno je nekoliko manjih raseda. Na osnovu podataka dobijenih istražno rudarskim radovima (istražno bušenje i jamski radovi) konstatovana su dva manja raseda pravca severozapad-jugoistok, pa se zaključuje da su slojevi slabo tektonski poremećeni. Utvrđen je generalni pravac pada serije ka zapadu i jugozapadu, sa padnim uglom od 5° - 25° [III11].

Vulkaniti su koristili veliki broj malih raseda da se probiju do površine. Finalni stadijumi ove aktivnosti zapažaju se po pojavama termalnih i mineralnih voda. U južnomoravskom rovu terme se javljaju uglavnom na južnom obodu (Levosoj) i na obnovljenim longitudinalnim dislokacijama. Posebno je značajna pojava voda Bujanovačke banje na rasedu Ljiljanske reke, koji nosi nekoliko termalnih pojava. Južni obod nosi termalne i mineralne pojave i dalje prema istoku (S. Topolac).

Jezerski baseni u neogenu Srbije izdvojeni su kao slatkovodni baseni. Jedan od takvih basena je i vranjski basen u kome se u srednjem miocenu preko jezerskih laporovitih sedimenata deponovao finozrni vulkanski pepeo.

Klima koja je dovela do isparavanja i oplicavanje basena uticala je na promenu karakteristika vode jezera od slatkovodne do alkalne slane vode. Do te promene dovele su i hidroterme vezane za vulkanske erupcije u toj oblasti.

Nastanak takve sredine – alkalnog slanog jezera direktno je uticao na dijagenetsku izmenu stakla (vulkanskog pepela) u klinoptilolit i istog u analcim, kao i pojavu dolomita.

Nakon faze oplicavanja ponovo dolazi do tonjenja basena i povećanja dubine koje uz priliv voda dovode do oslađivanja i sedimentacije laporovitih sedimenata u kojima među karbonatima dominira kalcit, a minerali piroklastita ostaju nepromenjeni [III10].

Prema Vukanoviću (1978) najstariji sedimenti koji ispunjavaju južno moravski rov ukazuju da tonjenje basena datira od kraja donjeg miocena, kada je otpočela slatkovodna sedimentacija koja traje sve do kvartara. Prema istom autoru, u vranjskom basenu tufovi su pelitskog karaktera i kod Zlatokopa se javljaju debljine do 20 m, a kod Katalenca u podini aglomerata i lava gde su debljine oko 50 m. Tufovi se javljaju u

bazi sedimentene serije koja je izgrađena od laporca, peščara, tufoznih peščara i glinaca preko kojih leže pliocenski sediment [III12].

Na geološkoj karti SR Srbije 1:200000, list Priština-Niš, starost tufova je prikazana kao mio-pliocenska.

Dacitski tufovi šireg područja Zlatokopa interstratifikovani su, debljine slojeva do 2 m, u seriji pločastih i listastih laporaca.

Tufovi Zlatokopa su od povlatnih gotovo horizontalnih slojeva odvojeni slojem silifikovanog tufa sa povremenom pojavom crnih rožnaca, a koji su genetski vezani za vulkansko staklo tufova.

Povlatne slojeve grade laminarni laporoviti sediment, sa laminama izgrađenim od karbonatnih ili glinenih materijala izmešanih sa piroklastičnim materijalom, čija se količina smanjuje idući prema mlađim članovima [III13].

III.1.3.3. Hidrogeološke i inženjersko-geološke karakteristike ležišta “Zlatokop” kod Vranja

Morfologija terena koja obuhvata ležište zeolitskog tufa kao i njegova šira okolina, karakteriše se relativno blagim oblicima reljefa.

Mreža vodenih tokova je prilično gusta. Najveća reka je Južna Morava sa pritokama Tubuške, Trebešinske, Crnoluške i Gornjo Otuljske reke. Značajno je da ove reke ne presušuju ni u toplim periodima. Oko 120 m zapadno od istraživanog terena protiče Južna Morava. Ovo su veoma povoljne mogućnosti za stvaranje akumulacija industrijske vode prilikom eksploatacije zeolitskog tufa.

Hidrogeološke prilike na samom ležištu zeolitskog tufa su povoljne kako za istražne radove tako i za samu eksploataciju. Na ležištu nije konstatovan vodonosni horizont do nivoa kota do kojih su izvođeni istražni geološki radovi. Istražnim bušenjem u periodu od 1974. do 1985. godine, kao i rudarskim radovima, nigde nisu zapažene akumulacije podzemnih voda. Samo ležište u morfološkom smislu predstavlja uzvišenje (kota 600 m) pa u odnosu na erozionu zonu (Tubuška i Trebešinska reka) ima visok prostorni položaj, koji omogućava da se površinske vode ne zadržavaju dugo, već otiču u dublje nivoe u kojima se formira izdan.

Najviša kota ležišta je 430 m, dok je nivo reke Južne Morave na 375 m. Istražne bušotine izvedene na ležištu su bušene do dubine od 42 m, što znači da su iznad nivoa reke Južne Morave za oko 10 m.

Posmatrajući geološki profil od površine prema dubljim delovima terena može se zaključiti sledeće: na površini se nalazi humunizirani materijal od glina, peskova i laporaca sa kapilarnom i intergranularnom poroznošću, ispod se nalaze listasti laporci, veoma glinoviti i zato praktično vodonepropusni za slobodne podzemne vode, a ispod njih silikovani tuf čije su pukotine zaglinjene pa samim tim vodonepropusne. Zbog svega navedenog, površinske vode veoma brzo otiču sa ovog terena bez mogućnosti infiltriranja u dublje delove.

U južnom delu istraživanog terena javljaju se manje povremene pištevine iz deluvijalnih sedimenata, koji zbog svog veoma niskog koeficijenta filtracije sporo otpuštaju vodu, pa se pištevine održavaju u relativno dugom vremenskom period i posle kišnog perioda.

Zeolitski tuf Zlatokopa eksploatiše se površinskim kopom i jamskim otkopavanjem. Pri eksploataciji ne postoji opasnost od priliva većih količina podzemnih voda [III11].

III.1.4. ODREĐIVANJE HEMIJSKOG I MINERALOŠKOG SASTAVA ZEOLITSKOG TUFA LEŽIŠTA “ZLATOKOP” KOD VRANJA

Do osamdesetih godina prošlog veka konstatovane su pojave klinoptilolita od strane niza autora (Vakanjac 1976, Obradović 1977 i 1978, Krošl-Kuščer 1978, Đorđević i Stojanović 1979/1980) [III11]. Rezultati su se svodili na konstatovanje prisustva klinoptilolita, a retko su vršene hemijske, rendgenske i diferencijalno termičke analize. Razdvajanje klinoptilolita od hojlandita, kao i određivanje elementarne ćelije nije vršeno.

Prof. dr Jelena Obradović i mr Radovan Dimitrijević, imajući u vidu teškoće pri izdvajanju klinoptilolita od hojlandita, odlučili su da ispituju zeolite Zlatokopa i utvrde da li odgovaraju kalcijum ili natrijum vrsti klinoptilolita, hojlanditu ili nekom prelaznom članu. Tom prilikom, ispitivanja su pokazala da su klinoptilolizirani tufovi Zlatokopa beličasto-žute, ređe čisto bele boje sa čestim limonitskim prevlakama.

Javlja se u slojevima debljine od 1 do 3 m, pretežno 2 m. Nepravilnog su preloma, male gustine, pelitske strukture [III13].

Osnovnu masu stene čini fino-zrno vulkansko staklo, čija je zastupljenost od 80 do 90%. Staklasta masa je potpuno zeolitizirana, polomljena zrna kvarca, ponekad bipiramidalnog oblika su retka. Sveži plagioklasi pojavljuju se sa polisintetičkim bliznim lamelama ili zonarnom građom. Bojeni minerali su retki i najvećim delom odgovaraju mrkom biotitu [III13].

Za detaljna ispitivanja odabrana je frakcija sitnija od 0,06mm. Izbor ove frakcije izvršen je jer su krupnije frakcije bogatije kvarcom, feldspatom i bojenim mineralima. Osim toga, na rendgenogramima frakcija sitnijih od 0,06 mm (0,005 i 0,002 mm) nisu uočene razlike. Na ove sitnije frakcije nije uticala ni manja gustina ($< 2,2 \text{ gr/cm}^3$). Pored hemijske silikatne analize urađena je i analiza elektronskom mikrosondom (tabela III2).

U tabeli III2, prikazan je hemijski sastav klinoptiloliziranog tufa frakcija manjih od 0,06 mm na osnovu hemijske nalize i analize elektronskim mikroskopom. Svaka data vrednost dobijena je kao srednja vrednost devet urađenih analiza.

Tabela III2. Hemijski sastav klinoptiloliziranog tufa frakcije $< 0,06 \text{ mm}$ na osnovu hemijske analize (1) i analize elektronskim mikroskopom [III13]

Hemijski sastav (%)	Hemijska analiza	Analiza elektronskom mikrosondom	Atomski odnosi		
			Hemijski element	1	2
SiO ₂	65,21	63,86	Si	29,10	29,15
TiO ₂	0,25	-	Ti	0,07	-
Al ₂ O ₃	11,48	13,15	Al	6,05	7,01
Fe ₂ O ₃	0,88	0,38	Fe	0,34	0,08
FeO	0,13	-	Ca	2,14	1,37
MgO	1,45	1,78	Sr	-	0,05
CaO	4,55	3,86	Ba	-	0,05
BaO	-	0,31	Mg	0,96	1,20
Sr	-	0,18	Na	0,59	0,27
Na ₂ O	0,71	0,34	K	0,75	0,49
K ₂ O	1,29	0,88	H ₂ O	20,58	24,09
H ₂ O ⁺	8,93	15,83	O	72	72
H ₂ O ⁻	5,07	-			
Σ	99,95%	100,57%			

U tabeli III3, prikazane su karakteristike klinoptilolita kroz odnose: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Si} : \text{Al}$ i dvovalentni : jednovalentni katjon.

Tabela III3. Karakteristike klinoptilolita [III13]

Odnosi	Frakcija manja od 0,06 mm	Elektronska mikrosonda
$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	8,65	8,97
$\text{Si} : \text{Al}$	4,33	4,48
Dvovalentni : jednovalentni katjoni	2,34	2,75

Na osnovu odnosa dobijenih iz hemijskih analiza klinoptilolitiziranog tufa i klinoptilolita (analiza elektronskom mikrosandom) autori su zaključili da ispitivani zeolit iz tufova Zlatokopa odgovara klinoptilolitu bogatom kalcijumom. Ispitivanja frakcija klinoptilolitiziranog tufa dala su rezultate koji odgovaraju klinoptilolitu bogatom kalcijumom i hojlanditu.

Diferencijalno-termička i termogravimetrijska ispitivanja zeolitiziranog tufa pokazala su da se na krivoj do temperature od 250°C javljaju dva endotermna efekta, prvi sa pikom na 130°C nešto jače izražen, koji prelazi u drugi na 220°C . Treći, slabo izražen endotermni efekat, koji se nastavlja na prva dva, javlja se sa pikom na 390°C . Kriva TGA pokazuje da je gubitak mase do temperature od 450°C vezan za dehidrataciju [III13].

Rezultati hemijske i diferencijalno-termičke analize pokazali su da se radi o Ca-klinoptilolitu, a ne o hojlanditu. Da bi se sa sigurnošću utvrdilo da je ispitivani mineral Ca-klinoptilolit, žaren je na temperaturi od 700°C tri sata. Ižareni materijal ispitan je rendgenskim putem i ustanovljeno je da nije došlo do prelaska u amorfnu fazu na 550°C , što je karakteristika hojlandita. Na difraktogramu pikovi su umanjeni i neznatno pomereni. Ova pomeranja ukazuju na destrukciju strukture, što je karakteristično za Ca-klinoptilolit. Klinoptilolit bogat alkalijama pokazuje veću termostabilnost sve do temperature od 750°C [III13].

U tabeli III4, prikazane su dimenzije elementarne ćelije Ca-klinoptilolita ležišta Zlatokop. Izračunavanje dimenzija elementarne ćelije vršeno je na dva načina. Način označen kao I, pored jednoznačnih Milerovih indeksa, podrazumevao je korišćenje i

dvoznačnih i troznačnih. Način koji je označen kao II podrazumevao je korišćenje jednoznačnih Milerovih indeksa, kako je predloženo u radu Boles-a (1972.).

Tabela III4. Dimenzije elementarnih ćelija Ca-klinoptilolita ležišta Zlatokop [III13]

Oznaka načina određivanja	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
I	17,64(5)	18,039(9)	7,403(3)	116,38(2)	2111,1
II	17,67(16)	18,033(12)	7,410(4)	116,36(4)	2115,6

Kompleksna mineraloška ispitivanja koja su obavljena na pojedinačnim i kompozitnim uzorcima, iz površinskog kopa i istražnih bušotina, pokazala su da je ispitivani zeolitski tuf ujednačenog sastava, sa promenljivim sadržajem sulfida, odnosno pirita, i relativno ujednačenim sadržajem karbonata. Dominantna vrsta zeolita je klinoptilolit koji je relativno homogeno raspoređen u ispitivanim uzorcima [III14].

DTA i TGA su urađene na kompozitnom uzorku K-1, koji je formiran od uzoraka P-1, P-2, P-3, P-4 i P-5.

TG dijagram pokazuje da uzorak kontinualno menja težinu u opsegu od 50 do 650°C. Intenzitet promene težine menja se po pojedinim temperaturnim intervalima, a ukupna promena težine iznosi 14,30%.

DTA dijagram pokazuje efekte sa razvučenim maksimumima što odgovara sporijem dehidraciji. Endotermni efekti se javljaju na 110°C, 200°C i 495°C [III15].

III.1.5. FIZIČKO-HEMIJSKA ISPITIVANJA ZEOLITSKOG TUFA LEŽIŠTA “ZLATOKOP” KOD VRANJA 1985. GODINE

Fizičko-hemijska ispitivanja zeolita iz “Zlatokopa” izvršila je RO “Biljana” pesticidi iz Skoplja 1985.godine. Rezultati su prikazani u tabeli III5.

Tehnološka ispitivanja vršena su u Laboratoriji Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu od strane prof. dr. D. Nikolića [III11]. Tehnološka ispitivanja obuhvatila su

proučavanje adsorpcije vodene pare i pare benzola, keramička ispitivanja i proučavanje mikroporoznosti i raspodele pora.

Tabela III5. Hemijski sastav i fizičko-hemijska svojstva zeolita ležišta
“Zlatokop” [III11]

Hemijski sastav [%]	Minimum	Maksimum
SiO ₂	62,0	67,0
TiO ₂	0,15	0,23
Al ₂ O ₃	12,5	15,5
Fe ₂ O ₃	1,0	2,0
MnO	0,0	0,55
MgO	1,3	2,0
CaO	3,0	4,5
Na ₂ O	0,7	1,1
K ₂ O	0,8	1,4
H ₂ O (105°C)	4,0	5,0
H ₂ O (1000°C)	7,0	10,0
Fizičko hemijska svojstva		
Specifična masa	2,40 t/m ³	
Zapreminska masa	1,41 t/m ³	1,43 t/m ³
Tvrdoća (po Mos-u)	3,0	3,5
Sorpciona sposobnost	20	25
Gubici žarenjem	13,91%	13,97%
pH (10% u H ₂ O)	6,6	7,0
Površinsko aktivna kiselost	1,0	2,5

Ispitivanje adsorpcije vodene pare i benzolske pare izvršeno je u U-cevima sa zasićenom vodenom parom u struji vazduha, odnosno benzola pri normalnoj temperaturi. Značajno je da su ova ispitivanja izvedena na tri različita granulata i to: od 2 do 1 mm; od 1 do 0,5 mm i od 0,50 do 0,1 mm. Ispitivanja su vršena tokom vremenskog perioda od 1 do 5 sati. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli III6.

Tabela III6. Adsorpcija vodene pare i benzolske pare [III14]

Vreme [h]	Adsorpcija vodene pare [%]			Vreme [h]	Adsorpcija benzolske pare [%]		
	Klase granulata [mm]				Klase granulata [mm]		
	1,0-2,0	0,5-1,0	0,1-0,5		1,0-2,0	0,5-1,0	0,1-0,5
1	5,88	3,82	1,42	1	4,33	3,57	1,01
2	7,14	6,00	2,54	2	4,39	4,68	1,26
3	7,65	6,60	4,44	3	4,53	4,68	1,38
4	8,50	7,61	4,87	4	4,54	4,69	1,39
5	8,62	7,77	4,99	5	-	-	-

Rezultati pokazuju da je adsorpcija veoma velika u prva dva sata. Najveću adsorpcionu moć ima klasa od 1,0 do 2,0 mm, a najmanju klasa od 0,5 do 0,1 mm. Adsorpcija vodene pare je 2 puta veća od pare benzola, što je posledica različite veličine molekula jedne i druge materije. Na osnovu gore navedenih rezultata ispitivanja zaključeno je da se ispitani materijal može okarakterisati kao srednji adsorbent jer sintetički silika-gel ima dva puta veću moć adsorpcije.

U svetu je u ovom periodu otpočelo korišćenje ovakvih vrsta tufova kao keramičke sirovine, koje u keramičkoj masi učestvuju sa određenim procentom. Ovaj materijal se koristi u keramici zato što se postiže sinterovanje na znatno nižim temperaturama nego sa Na-feldspatom. Temperatura sinterovanja je niža za oko 100°C, pa su uštede energije veoma značajne.

U tom cilju vršene su keramičke probe zeolitskog tufa Zlatokopa. Uzorak tufa je fino srašen, a zatim mu je dozirana vlaga od 4 do 5%. Od tako pripremljene mase ispresovan je veći broj probnih tela koja su pečena na različitim temperaturama i to od 1000 do 1160°C. Posle pečenja, kao i sušenja praćeni su gubici u težini, skupljanje i adsorpcija vode. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u tabeli III7.

Rezultati pokazuju da prilikom pečenja dolazi do značajnog skupljanja i to od 17 do 21%, što je i očekivano za ispitivanu sirovinu.

Tabela III7. Rezultati ispitivanja keramičkog materijala sa zeolitom [III14]

Temperatura pečenja	Gubitak mase [%]	Skupljanje [%]	Adsorpcija vode [%]
110°C	6,72	0,50	-
1000°C	10,43	17,00	7,18
1020°C	10,48	17,50	6,06
1050°C	10,48	17,67	5,20
1070°C	10,50	20,33	1,47
1100°C	10,51	20,67	0,96
1120°C	10,55	20,73	1,17
1140°C	10,56	17,00	4,98
1160°C	10,63	2,33	23,97

Ispitivanje temperature sinterovanja i klinkerovanja pokazalo je da se sinterovanje ostvaruje na oko 170°C, a klinkerovanje na oko 150°C. Ovakvi rezultati niske temperature sinterovanja i klinkerovanja su veoma značajni za primenu ove sirovine u keramičkoj masi. Ova sirovina umesto Na-feldspata može značajno da snizi temperature pečenja keramičkih masa [III14].

Nedostatak ove sirovine je relativno uzak temički interval klinkerovanja i sinterovanja. Zapaženo je da je boja pečenja na svim temperaturama svetlo mrka. “Na osnovu iznetih rezultata, koji za sada predstavljaju samo preliminarne, možemo zaključiti da zeolitski tuf Zlatokopa zaslužuje ozbiljno proučavanje kao dodatak različitim keramičkim masama u cilju sniženja temperature pečenja. U tu svrhu treba predvideti posebna keramička proučavanja”, zaključak je istraživača iz 1985. godine [III14].

U cilju utvrđivanja opštih karakteristika zeolitskog tufa kao adsorbenta izvršena su proučavanja mikroporoznosti na mikroporozimetru i dobijeni su sledeći rezultati:

- specifična masa je 2,2044 g/cm³
- zapreminska masa je 1,4445 g/cm³
- poroznost je 34,46%
- specifična zapremina pora je 0,2386 · 10⁻³ m³/kg

Utvrđeno je da 50% od ukupne poroznosti čine pore veličine od 100 do 80 nm, dok drugih 50% pora imaju veličinu od 100 do 35 nm. Date veličine pora su njihovi prečnici [III14].

III.1.6. LABORATORIJSKO-TEHNOLOŠKA ISPITIVANJA PRIRODNIH ZEOLITA “ZLATOKOP” – VRANJE, INSTITUTA ZA TEHNOLOGIJU NUKLEARNIH I DRUGIH MINERALNIH SIROVINA, 1988. GODINE

U toku 1988. godine u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina iz Beograda izvršena je karakterizacija uzoraka prirodnih zeolita izdvojenih sa ležišta “Zlatokop” kod Vranja.

III.1.6.1. Hemijska analiza

Na ležištu su prisutne dve vrste prirodnih zeolita: “beli” i “plavi” koji su posebno i ispitivani. Utvrđen je hemijski sastav sa sadržajem mikrolemenata koji su značajni sa aspekta primene ove sirovine. Takođe određen je i sadržaj izmenljivih katjona, kao i kapacitet katjonske izmene (KK17 po GOST standardu jonske izmene za NH_4Cl). U tabeli III8, prikazani su rezultati hemijske analize “belog” zeolita, a u tabeli III9, sadržaj teških metala u “belom” zeolitu.

Tabela III8. Hemijska analiza „belog“ zeolita [III16]

Hemijski sastav [%]								
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	G.Ž.
64,88	12,99	2,00	0,37	3,26	1,07	0,95	0,89	13,30

Tabela III9. Sadržaj teških metala „belog“ zeolita [III16]

Teški metal	Cu	Mn	Zn
Sadržaj [%]	0,007	0,018	0,007

Vrednosti kapaciteta katjonske izmene (KKI) „belog“ zeolita prikazane su u tabeli III10.

Tabela III10. Kapacitet katjonske izmene i izmenljivi katjoni „belog“ zeolita [III16]

Kapacitet katjonske izmene [meq/100g]	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
131,11	15,34	16,52	84,21	15,04

U tabeli III11, prikazani su rezultati hemijske analize “plavog” zeolita, dok je sadržaj teških metala dat u tabeli III12.

Tabela III11. Rezultati hemijske analize „plavog“ zeolita[III16]

Hemijski sastav [%]								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
62,65	14,10	3,07	0,49	3,04	1,64	0,92	3,30	10,45

Tabela III12. Rezultati ispitivanja sadržaja teških metala „plavog“ zeolita[III16]

Teški metal	Cu	Mn	Zn
Sadržaj [%]	0,006	0,027	0,09

Vrednost kapaciteta katjonske izmene (KKI) „plavog“ zeolita prikazane su u tabeli III13.

Tabela III13. Kapacitet katjonske izmene i izmenljivi katjoni „plavog“ zeolita [III16]

Kapacitet katjonske izmene [meq/100g]	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
91,65	18,92	22,61	40,10	10,02

III.1.6.2. DT i TG analiza

DT analiza uzoraka zeolita vršena je prema sledećem režimu rada:

- temperaturni oseg od 20 - 1000°C
- brzina zagrevanja 10°C/min.

DTA – dijagram “belog” zeolita pokazuje razvučene efekte dehidracije. Najizraženiji efekti mogu se izdvojiti na 90°C i 500°C. TG analiza pokazuje da uzorak postepeno gubi OH-grupu u opsegu do 700°C. Ukupna promena težine pri zagrevanju do 1000°C iznosi 13,30%.

DTA – dijagram “plavog” zeolita pokazuje izražen efekat oslobađanja adsorbovane vode na 100°C, dok je ostali deo krive razvučen sa blagim talasanjem. TG

analiza pokazuje da uzorak kontinualno menja težinu do 700°C. Ukupna promena težine pri zagrevanju do 1000°C iznosi 10,20% [III16].

III.1.6.3. Fizičko-hemijska svojstva

Adsorpcioni kapacitet

Frakcija zeolita – 2 + 0 mm, posle usitnjavanja zagrevana je tri sata na 500°C, a zatim je vršeno ispitivanje sposobnosti adsorpcije vodene i benzolske pare. Rezultati su prikazani u tabeli III14.

Tabela III14. Adsorpcioni kapacitet zeolita [III17]

Vreme [h]	Adsorbcija vodene pare [%]	Vreme [h]	Adsorbcija benzolske pare [%]
1	4,615	1	7,645
2	8,745	2	9,330
3	10,760	3	9,460
4	11,105	4	9,515
17	13,445	5	9,540

Razlika u količini adsorbovane vode i benzola proizilazi iz različite veličine molekula i specifične težine tečnosti. Dobijeni rezultati ukazuju na dobru sorpcionu moć zeolita ležišta Zlatokop.

Sposobnost ekspaniranja

Zagrevanjem zeolita do različitih temperatura praćena je promena njihove zapremine kao i druge manifestacije vezane za zagrevanje. Prilikom zagrevanja ne dolazi dolazi do ekspanzije zeolita, a intenzivno sinterovanje javlja se na temperaturi od 1000°C do 1040°C, pri čemu se zapremina smanjuje za 50%. Posle faze sinterovanja slede faze polurazlivanja i razlivanja u kojima praktično ne dolazi do promene zapremine. Topljenje nastaje između 1260-1280°C, a razlivanje između 1350-1360°C. Do ovako velikog intervala (skoro 100°C) između temperatura razlivanja i topljenja dolazi usled polimineralnog sastava zeolita [III17].

Rezultati određivanja gubitka žarenjem na različitim temperaturama su:

- H₂O na 100°C 3,35%

- H₂O na 300°C 5,465%
- H₂O na 500°C 2,62%
- H₂O na 1000°C 2,505%

Što je ukupno: 13,94% [III17].

Kvalitet zeolita po klasama krupnoće ležišta Zlatokop

Na uzorku prirodnog zeolita ležišta Zlatokop obavljena su ispitivanja kvaliteta polaznog uzorka i kvaliteta pojedinih klasa krupnoće. Cilj ovog ispitivanja bio je da se odredi homogenost kvaliteta zeolita u pogledu klasa krupnoće i da se utvrdi može li se odvajanjem neke klase lošijeg kvaliteta izdvojiti klasa sa višim sadržajem osnovnog minerala– klinoptilolita. Na svim klasama, kao i na polaznom uzorku, određen je hemijski sastav, kapacitet jonske izmene i urađena je XRPD analiza.

Za eksperiment je korišćen uzorak prirodnog zeolita iz firme “MineraliCO”, Vranjska Banja, koji je dobijen usitnjavanjem na postrojenju u Vranjskoj Banji na krupnoću 100% - 2 mm.

Na klasama određene krupnoće dobijenim iz polaznog uzorka urađena je hemijska analiza, mineraloška analiza, XRD analiza i određen je kapacitet katjonske izmene (KKI). Na slici III3, dat je šematski prikaz eksperimenta.

Uzorak br. 1 izdvojen je iz polaznog uzorka i njegovim prosejavanjem na sitima otvora 0,8; 0,6; 0,4 i 0,1 mm dobijene su klase -2+0,8; -0,8+0,6; -0,6+0,4; -0,4+0,1 i -0,1+0 mm.

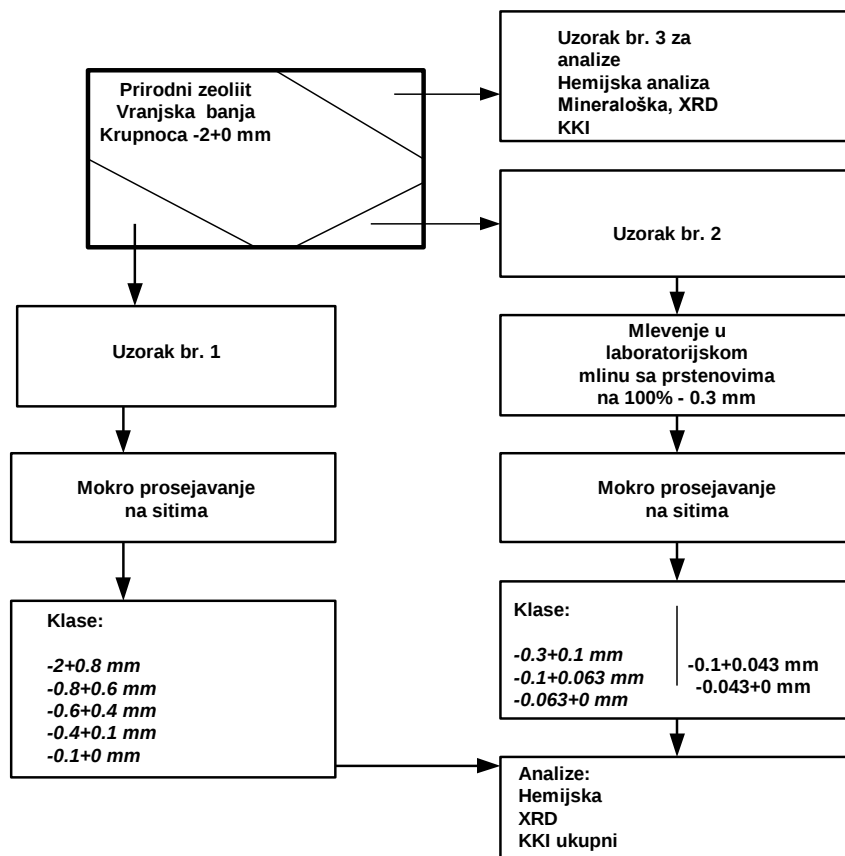
Uzorak br. 2 izdvojen je iz polaznog uzorka, samleven je u mlinu sa prstenovima na krupnoću 100% - 0,3 mm. Mokrim postupkom prosejavanja na sitima otvora 0,1 i do 0,063 mm dobijene su klase -0,3+0,1 mm; -0,1+0,63 i -0,063+0 mm, a prosejavanjem na situ otvora 0,043 mm dobijene su klase -0,1+0,0043 i -0,043+0 mm.

Uzorak br. 3 je polazni uzorak na kome je urađena hemijska i XRD analiza i određen kapacitet katjonske izmene (KKI).

Rezultati hemijskih analiza prikazani su tabelarno i to:

- u tabeli III15, hemijski sastav polaznog uzorka zeolita,
- u tabeli III16, hemijski sastav klasa zeolita dobijenih prosejavanjem polaznog uzorka prirodnog zeolita

- u tabeli III17, hemijska analize klasa zeolita dobijenih mlevenjem polaznog uzorka (100%-0,3 mm) i prosejavanjem na situ 0,1 mm i 0,063 mm, i
- u tabeli III18, hemijski sastav analiziranih klasa zeolita dobijenih mlevenjem polaznog uzorka (100%-0,3 mm) i prosejavanjem na situ 0,1 mm i 0,043 mm.



Slika III3. Šematski prikaz eksperimenta [III18].

Tabela III15. Hemijski sastav polaznog uzorka prirodnog zeolita iz Vranjske Banje [III18]

Klasa [mm]	Sadržaj komponente [%]							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
Polazni uzorak -2+0 mm	64,72	13,22	3,42	5,15	0,79	1,19	1,06	9,76

Tabela III16. Hemijski sastav analiziranih klasa zeolita dobijenih prosejavanjem polaznog uzorka prirodnog zeolita iz Vranjske Banje [III18]

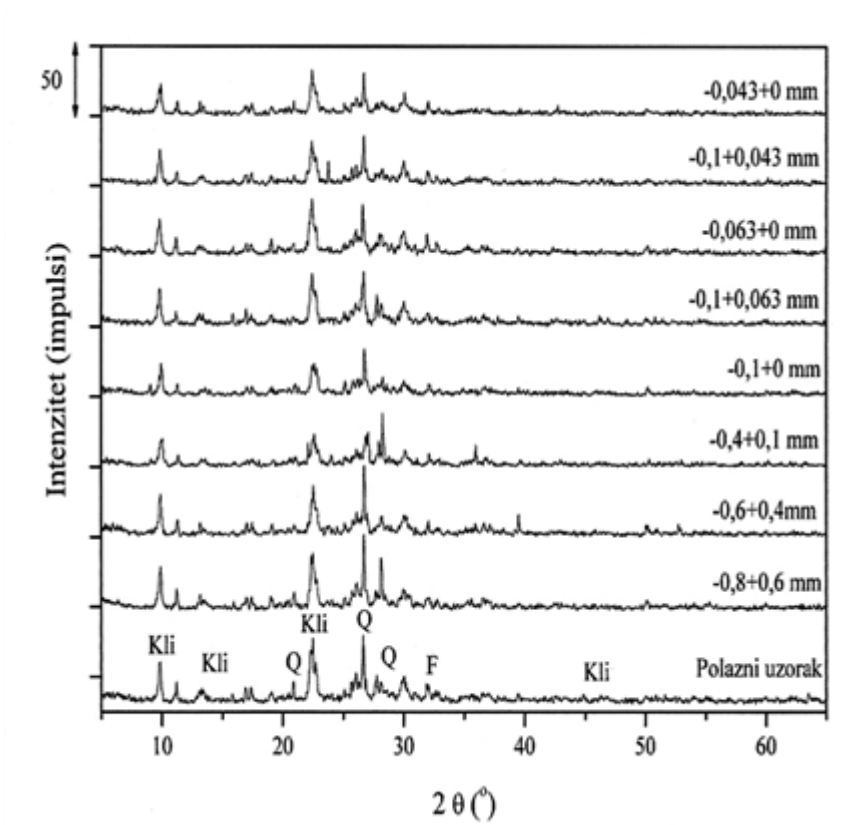
Klase dobijene prosejavanjem polaznog uzorka [mm]	Sadržaj komponente [%]							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
-2+0,8	65,81	12,91	3,04	4,88	0,76	1,17	0,60	9,99
-0,8+0,6	63,79	12,33	3,12	6,65	0,77	1,30	1,66	8,70
-0,6+0,4	64,24	13,47	3,37	4,55	0,97	1,38	1,60	9,74
-0,4+0,1	66,47	12,85	2,52	4,90	0,65	1,77	1,31	9,02
-0,1+0	62,50	13,61	4,36	5,60	0,85	1,04	1,66	9,53

Tabela III17. Hemijski sastav analiziranih klasa zeolita dobijenih mlevenjem polaznog uzorka (100%-0,3mm) i prosejavanjem na situ 0,1mm i 0,063mm [III18]

Klase dobijene mlevenjem i prosejavanjem [mm]	Sadržaj komponente [%]							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
-0,3+0,1	65,55	14,04	2,83	4,88	0,682	1,15	0,406	9,62
-0,1+0,063	66,72	12,57	2,26	5,25	0,670	1,62	0,548	9,52
-0,063+0 mm	63,24	12,66	2,75	6,30	1,09	1,34	0,84	11,26

Tabela III18. Hemijski sastav analiziranih klasa zeolita dobijenih mlevenjem polaznog uzorka (100%-0,3 mm) i prosejavanjem na situ 0,1 mm i 0,043 mm [III18]

Klase dobijene mlevenjem i prosejavanjem [mm]	Sadržaj komponente [%]							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
-0,3+0,1	65,27	13,42	2,28	5,60	0,87	0,97	1,38	9,86
-0,063+0 mm	62,28	12,33	3,20	6,65	1,18	1,46	0,85	11,84



Slika III4. Difraktogrami praha ispitivanih uzoraka zeolita Vranjska Banja [III18].

Na uzorku polaznog prirodnog zeolita, kao i na nekoliko uzoraka izdvojenih po klasama krupnoće urađena je rendgenska difrakciona analiza. Na slici III4, prikazani su difraktogrami rendgenskih analiza uzoraka zeolita Vranjska Banja iz kojih se vidi da su u svim klasama zastupljeni sledeći minerali:

- klinoptilolit, kao dominantan zeolitski mineral, i
- prateći minerali: kvarc, feldspat, karbonati (kalcit) i smektitski minerali.

Difrakcioni pikovi osnovnog minerala klinoptilolita nešto su viši u sitnijim klasama krupnoće. Na osnovu hemijskog sastava prikazanog u tabelama III15 - III18, odnos $\text{Si/Al} > 4,5$ ukazuje da se radi o klinoptilolitskom zeolitu.

U tabeli III19, dat je uporedni prikaz sadržaja oksida $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ i vrednosti kapaciteta katjonske izmene (KKI) dobijenih analiziranjem klasa krupnoće zeolita i polaznog uzorka, kao i njihov mineraloški sastav prema XRD.

Rezultati ispitivanja sadržaja osida $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, vrednosti kapaciteta katjonske izmene kao i kvalitativna XRD analiza pokazali su da je kvalitet pojedinih

klasa krupnoće ispitivanog zeolita iz ležišta Zlatokop (okolina Vranjske Banje) veoma dobar. Sitnije klase krupnoće: $-0,063+0$ (KKI = 158,8 meq/100 g) i $-0,043+0$ (KKI = 166,5 meq/100 g) imaju veći kapacitet katjonske izmene (KKI), što je bitan pokazatelj kvaliteta. Prosejavanjem usitnjenog uzorka moguće je dobiti nešto bolji kvalitet nego mlevenjem kompletnog polaznog uzorka. Sadržaj minerala klinoptilolita je nešto veći u najsitnijim klasama ($-0,063+0$ i $-0,043+0$), što potvrđuju rezultati mineraloške analize prikazani u tabeli III19, kao i na difraktogramima na slici III4 [III18].

Tabela III19. Uporedni prikaz sadržaja oksida $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ i vrednosti kapaciteta katjonske izmene (KKI) u različitim klasama [III18]

Oznaka uzorka: polazni			
Klasa [mm]	Prema KKI [meq/100g]	Prema sadržaju $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	Prema XRD
-2+0 mm	145,6	8,19	Najviše: klinoptilolit, manje kvarc, feldspati; zanemarljivo kalcit i smektit
Oznaka uzorka: klase dobijene prosejavanjem			
Klasa [mm]	Prema KKI [meq/100g]	Prema sadržaju $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	Prema XRD
-2+0,8	146,3	7,41	-
-0,8+0,6	148,27	10,38	Najviše: klinoptilolit, manje kvarc, feldspati; zanemarljivo kalcit i smektit (kao polazni)
-0,6+0,4	149,1	8,50	Ima više kvarca nego u polaznom
-0,4+0,1	146,2	8,63	Ima više feldspata nego u polaznom
-0,1+0	141,7	9,15	Ima više kraca nego u polaznom
Oznaka uzorka: klase dobijene mlevenjem polaznog uzorka na 100% - 0,3 mm i prosejavanjem na situ 0,1 i 0,063 mm			
Klasa [mm]	Prema KKI [meq/100g]	Prema sadržaju $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	Prema XRD
-0,3+0,1	110,5	7,12	-
-0,1+0,063	143,2	8,09	Najviše: klinoptilolit, manje kvarc, feldspati; zanemarljivo kalcit i smektit (kao polazni)
-0,063+0	158,8	9,57	Najviše: klinoptilolit, manje kvarc, feldspati; zanemarljivo kalcit i smektit (kao polazni)
Oznaka uzorka: klase dobijene mlevenjem polaznog uzorka na 100% - 0,3 mm i prosejavanjem na situ 0,1 i 0,43 mm			
Klasa [mm]	Prema KKI [meq/100g]	Prema sadržaju $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	Prema XRD
-0,1+0,043	141,5	8,82	Najviše: klinoptilolit, manje kvarc, feldspati; zanemarljivo kalcit i smektit (kao polazni)
-0,043+0	166,5	10,14	Najviše: klinoptilolit, manje kvarc, feldspati; zanemarljivo kalcit i smektit (kao polazni)

Fizičko-mehanička svojstva

Rezultati ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstva zeolitskog tufa ležišta Zlatokop prikazani su u tabeli III20.

Tabela III20. Fizičko-mehanička svojstva zeolitskog tufa ležišta Zlatokop[III19]

Specifična težina: 2,24 t/m ³		
Zapreminska težina: 1,425 t/m ³		
Tvrdća po Mosu 3 – 3,5		
Jednosna čvrstoća na pritisak (JUS B.B8.012) [MPa]		
a) u suvom stanju	max	42,6
	min	36,1
	srednje	39,1
b) u vodozasićenom stanju	max	36,1
	min	25,3
	srednje	29,2
c) posle zamrzavanja	max	34,2
	min	20,0
	srednje	28,8
Upijanje vode (JUS B.B8.010): 23,35%		

III.1.7. PRORAČUN REZERVU

Istražnim radovima na lokalitetu “Zlatokop” dobijeni su podaci o prostiranju, zaleganju, moćnosti i kvalitetu zeolita odnosno svi neophodni elementi za kategorizaciju i proračun rezervi u ležištu. Kategorizacija zeolita u ležištu izvršena je prema Pravilniku o klasifikaciji i kategorizaciji rezervi mineralnih sirovina i vođenju evidencije o njima (Sl. List br. 53/79 god.).

Ležište zeolita istraženo je mrežom bušotina na približnom rastojanju između istražnih radova i to za: A kategoriju 25 m, B kategoriju 50 m i C₁ kategoriju 100 m. Prema veličini, ujednačenosti sastava i tektonskoj poremećenosti, ležište je razvrstano u drugu grupu.

Proračun rezervi A, B i C₁ kategorije vršen je metodom blokova. Za rezerve A i B kategorije vršen je i predračun metodom paralelnih profila. Prilikom izračunavanja rezervi metodom paralelnih profila za A i B kategoriju, izračunata je srednja moćnost korisne sirovine u posmatranom profilu. Moćnost korisnog sloja nije ista na svim

profilima: za kategoriju A varira od 1,80-2,10 m, za B kategoriju 1,50-2,10 m i za C₁ kategoriju 1,30-2,24 m.

Srednja moćnost rezerve A kategorije za celo ležište iznosi 2,0 m, B kategorije 1,81 m i C₁ kategorije 1,71 m.

Srednja vrednost (za celo ležište) zapreminske mase izračunata je iz rezultata dobijenih pri ispitivanju zapreminske mase na više uzoraka i iznosi 1,50 t/m³.

Tabela III21. Kategorije rezervi na ležištu „Zlatokop“ [III11]

Vrsta rezervi	Kategorija	Rezerve [m ³]	Rezerve [t]
Geološke rezerve	A	16135,20	25816,0
Geološke rezerve	B	69391,18	111025,07
Geološke rezerve	A + B	85377,38	136604,00
Geološke rezerve	C ₁	281552,76	450495,00
Geološke rezerve	A + B + C ₁	367086,14	587336,68
Eksplatacione rezerve	A + B + C ₁	348731,83	557650,00

Sa pomenutom količinom od 557650,00 t potrošač ove sirovine ima obezbeđenu sirovinsku bazu za period od 18,5 godina, ako bi eksploatacija iznosila 30000 t godišnje [III11].

III. 2. LEŽIŠTE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM „OPĆIŠTE“ KOD BEOČINA

III.2. 1. GEOGRAFSKE, MORFOLOŠKE, HIDROLOŠKE I KLIMATSKE PRILIKE

Ležište zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom „Općiste“ nalazi se južno od sela Beočin na udaljenosti od 1,5 km na potezu Kozarski potok, Općiste, Belo brdo. Odobreni istražni prostor određen je koordinatama tačaka od 1 do 7, na topografskoj karti razmere 1:25.000, na listovima Futog i Novi Sad-jug, kao što je prikazano u tabeli III22.

Tabela III22 Koordinate ležišta [III20]

Tačka	Koordinate	
	Y	X
T-1	7 400 280	5 004 440
T-2	7 400 390	5 004 440
T-3	7 400 425	5 004 565
T-4	7 400 700	5 004 400
T-5	7 400 675	5 004 270
T-6	7 400 505	5 004 270
T-7	7 400 400	5 004 185

U administrativnom pogledu, šire područje istražnog prostora pripada opštini Beočin. Morfološke i hidrogeološke karakteristike istražnog prostora, s obzirom da on predstavlja neznatan deo jedne velike geomorfološke celine Fruške gore, jedino je moguće sagledati kroz osnovne karakteristike te celine. Istražni prostor pripada severnim obroncima Fruške gore i ima obeležja brdskog tipa. Najviši vrh je Crveni Čot (k. 539 m), koji se nalazi na oko 3 km jugozapadno od ležišta „Općiste“.

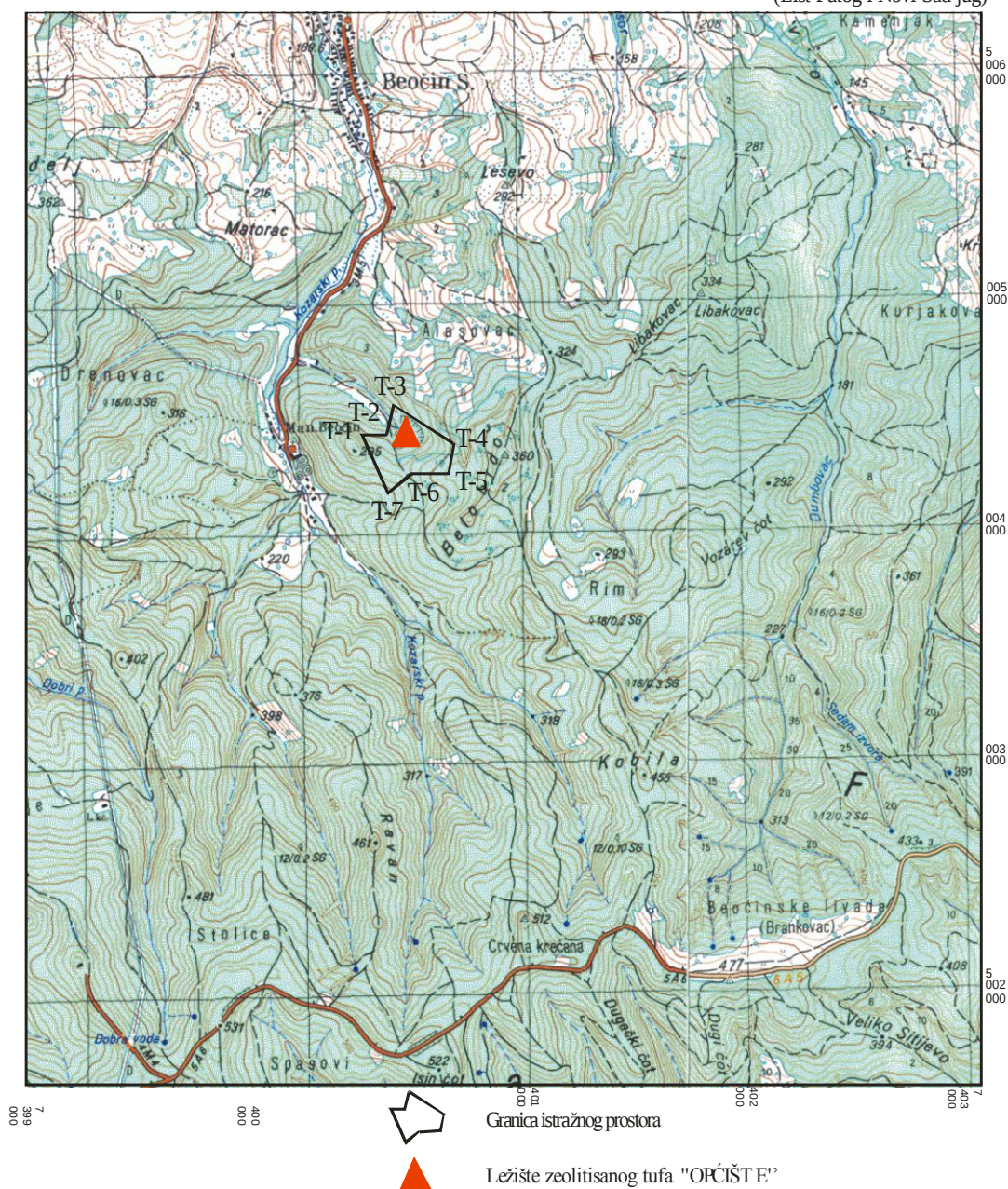
U bližoj okolini ležišta, gde su razvijeni laporci i tufovi, nema izvora, dok u škriljcima, izlomljenim serpentinitima i krečnjacima izvori su relativno česti jer ove stene predstavljaju kolektore. Svi vodotoci severne Fruške gore teku pravcem jug-sever i pripadaju slivu Dunava. Mnogi od njih u letnjem periodu presušuju ili znatno osiromašuju vodom, kao i Kozarski potok koji svojim tokom preseca zonu tufova.

Na slici III5, prikazana je topografska karta šire okoline ležišta zeolitisanog tufa „Općiste“ kod Beočina.

Istražni prostor se odlikuje specifičnim tipom kontinentalne klime, tzv. „panonskom klimom“, koja je karakteristična za čitavo područje Vojvodine. Ovaj tip klime uslovljavaju dugotrajne i hladne zime i veoma topla leta. Minimalna godišnja temperatura kreće se od -35°C, do maksimalnih 42°C. Prosečna godišnja temperatura iznosi oko +9,5°C, uz prosečne padavine oko 600 l/m². Ovakva klima otežava izvođenje rudarskih radova, posebno za vreme dugotrajnih kiša (mesec novembar), kao i u zimskom periodu, što se može rešiti blagovremenom pripremom odgovarajućih količina sirovine u letnjem periodu [III20].

TOPOGRAFSKA KARTA
ŠIRE OKOLINE LEŽIŠTA ZEOLITISANOG TUFA
"OPČIŠTE" KOD BEOČINA

(List Futog i Novi Sad jug)



Slika III5. Topografska karta ležišta zeolitisanog tufa Opčište“ [III20].

III.2.2. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA

III.2.2.1. Geološke karakteristike šireg područja

Geološka građa

Šire područje istraživanog prostora odlikuje se vrlo složenom geološkom građom u kome gotovo podjednako učešće imaju tvorevine mezozoika, neogena i kvartara, dok je paleozoik zastupljen samo u vidu jednog uzanog „serpentinskog pojasa“ (Tumač uz list osnovne geološke karte OGK Novi Sad 1:100000, sekcija L 34-100) [III21].

Serpentiniti (Se) se na Fruškoj gori javljaju u tri izdvojene zone ili pojasa. Oni na širem području istražnog prostora pripadaju tzv. „severnoj zoni/pojasu“. Leže u poznatoj „sremskoj dislokaciji“ (M. Čičulić, 1968.) koja se generalno pruža pravcem zapad severozapad-istok jugoistok. Počinju na istoku kod Hopova i Grgeteka, a završavaju se kod Grabova i Sviloša na zapadu. U zapadnom delu terena, gornjokredni i tercijarni sedimenti leže diskordantno preko serpentinita.

Serpentinitska masa severne zone, idući od istoka prema zapadu je veoma različitog sastava. Jedri i delimično tektonizirani serpentiniti, izgrađeni od mrežastog serpentinita, monokliničnog piroksena, ređe hromita i magnetita, zastupljeni su na Gologlavi, Astalu i Gradini. Čitava serpentinitska masa severne zone pokrenuta je prema jugu o čemu svedoči pravac škrljavosti serpentinita. U istočnom delu serpentiniti naležu na gornjokredne i donjo i srednje miocenske sedimente. U zapadnom delu zapažaju se kraljuškasta kretanja serpentinita u pravcu juga i njihovo naleganje na sedimente metamorfne serije i gornju kedu.

Metamorfne stene su predstavljene filitima, škrljcima sa karbonificiranom biljnom materijom, sericitskim kvarcitima, sericitskim škrljcima, hlorit-sericitskim i albit-hloritskim škrljcima.

Mezozoik je na širem području istražnog prostora predstavljen trijaskim, gornjo jurskim i gornjo krednim sedimentima.

Trijas (T) – trijaski sedimenti jedino su otkriveni severno od Paragova. Predstavljeni su masovnim bankovitim krečnjacima. Ove tvorevine pripadaju srednjem trijasu (T₂) – anizijskom katu. U izdavačkom delu ovi sedimenti imaju oblik izduženog

sočiva (pravac pružanja duže ose istok-zapad). Sa južne strane ograničeni su tzv. „paragovskim rasedom“, a sa severa, istoka i zapada pokriveni su sedimentima donjeg tortona (${}_1M_2^2$).

Gornja jura (J_3) je neznatno zastupljena u krajnjem zapadnom (jugozapadnom) delu terena. Ova serija je tektonski veoma poremećena. U njoj se izdvajaju dva paketa: donji, koji se sastoji od glinaca, slabo metamorfisanih peščara i kalcita i gornji, u kome se smenjuju gline, argilošisti i krečnjaci.

Gornja kreda (K_2^3) – sedimenti gornje krede su najrasprostranjenije tvorevine na širem području istražnog prostora. Izdvajaju se dve strukturne formacione zone sa različitom tektogenezom, litogenezom i facijalnim razvićem.

Prva formaciona zona leži severno od „sremske dislokacije“ i pripada tzv. „bačko-banatskoj“ zoni. U ovoj zoni razvijen je isključivo fliš. Flišni sedimenti ove zone leže u severoistočnom delu Fruške gore. Glavni litološki članovi su alevroliti, peščari (pripadaju uglavnom grauvakama, rede subgrauvakama i feldspatskim grauvakama), rede konglomerati. Debljina fliša gornje krede stražilovačko-venačkog područja iznosi oko 1500 m. Opšte odlike ovih sedimenata su neprestano smenjivanje u vertikalnom, rede horizontalnom pravcu, ritmičnost, gradaciona slojevitost, laminacije i dr.

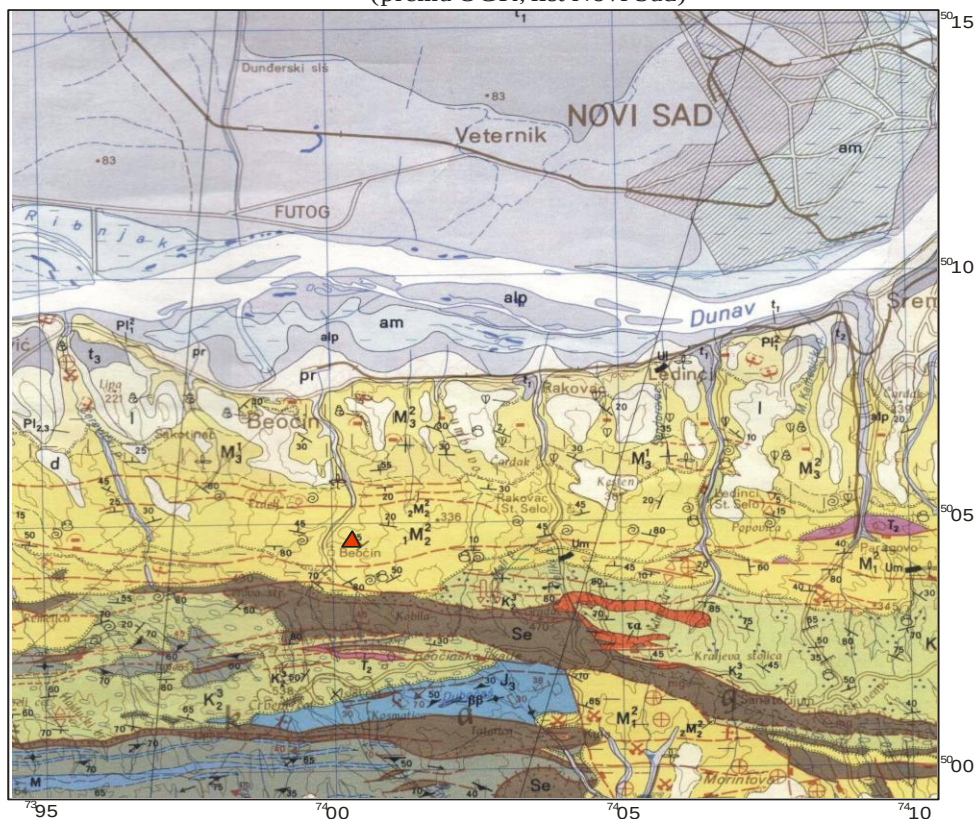
Druga formaciona zona leži južno, odnosno jugozapadno od „sremske dislokacije“ i naziva se „sremsko-slavonska“ zona gornjokrednih sedimenata i obuhvata slojeve severozapadnog dela Fruške gore. Na istoku počinje od Beočinskih livada, prostirući se preko Crvenog Čota, Čerevičkog potoka, Srednjeg brda sve do doline potoka južno od sela Grabova. Sa južne strane zone gornjokredni sedimenti leže delimično transgesivno i diskordantno preko slojeva gornje jure i serpentinita.

Na slici III6, prikazana je pregledna geološka karta prema OGK, list Novi Sad, sa položajem ležišta zeolitisanog tufa „Općište“ [III20].

PREGLEDNA GEOLOŠKA KARTA

1 : 100.000

(prema OGK, list Novi Sad)



Ležište zeolitisanog tufa "OPČIŠTE"

LEGENDA KARTIRANIH JEDINICA

alp	Aluvijum: peskovi, sugline i šljunkovi-facija korita i poodnja (holocen)	Pl ₂₃	„Paludinski slojevi”: gline, peskovi i ugali (srednji-gornji pliocen)	K ₂ ¹	Fliš: glinci, peščari, konglomerati, krečnjaci i laporci („Bačko-banatski” tip)
am	Aluvijum: organogeno-barske gline i peskovi-facija starača (holocen)	Pl ₁ ¹	Peščari, peskovi i laporci (gornji pont)	K ₂ ²	Laporci, laporoviti krečnjaci, peščari i konglomerati („Sremsko-slavonski” tip)
pr	Protuvijum: šljunkovi, peskovi i sugline-plavinski konusi (holocen)	M ₂ ¹	„Beli laporci”, gline, peščari i dr. (donji i srednji meot)	K ₂ ³	Konglomerati, breče i peščari, sprudni krečnjaci (a) („Sremsko-slavonski” tip)
d	Deluvijum: lesoidne sugline i supeskovi (holocen)	M ₁ ¹	Peskovi, gline, laporci, šljunkovi, konglomerati i dr. (sarmat)	J ₃	Argilozisti, filiti, kvarciti i peščari
i	Kopneni les (gornji pleistocen)	M ₂ ²	Peščari, laporci, krečnjaci i gline (gornji torton)	BB	Melafiri
t ₁	Prva rečna terasa (srednji i gornji pleistocen)	M ₂ ²	Konglomerati, peščari, krečnjaci, gline i tufovi (donji torton)	T ₂	Glinci, krečnjaci i dolomiti
t ₂	Druga rečna terasa (srednji i gornji pleistocen)	M ₂ ²	Konglomerati, peščari, glinci i ugali (burdigal)	Seeco	Sericitiski i albit-hloritski škriljci, sericitiski kvarciti, filiti i dr.
t ₃	Treća rečna terasa (srednji i gornji pleistocen)	sa	Latiti	Se	Serpentinit

Slika III6. Pregledna geološka karta šire okoline ležišta zeolitisanog tufa „Opčište“ 1:100000 [III20].

Od kristalastih škriljaca odvojeni su dislokacijom koja je obeležena hidrotermalno promenjenim serpentinitima. Sremsko-slavonski tip gornje krede (Čerevička gornja kreda) samo lokalno sadrži stene flišolikog habitusa. Pored drugih litoloških i paleontoloških obeležja odsustvo fliša izdvojilo je ovaj tip gornjokrednih

sedimenata kao poseban. Izgrađuju ga heterogene breče, crveni konglomerati i peščari, peskoviti krečnjaci, glinci, glinoviti peščari, laporci, laporoviti krečnjaci i sprudni krečnjaci. Breče, konglomerati i peščari predstavljaju transgresivne članove plitkovodnih priobalnih facija. Sastavljeni su od kristalastih škriljaca, dijabaza, gabrova, ređe serpentinita i jurskih i trijaskih krečnjaka. U brečama i konglomeratima zapaženo je prisustvo blokova kristalastih škriljaca metarskih dimenzija, često potpuno nezaobljenih.

Sem crvenih grubih konglomerata i breča, zastupljeni su i kvarcni konglomerati, kao i konglomerati tipa grauvaka i subgrauvaka. Peščari bazalnog dela pripadaju grauvakama, ređe subgrauvakama i kvarcnim pešćarima. Alevroliti su vema retki.

Ove karakteristike ukazuju na brzu sedimentaciju i kratak transport materijala od kojih su ovi sedimenti izgrađeni.

Brečoidni krečnjaci, sprudni i masivni krečnjaci i peskoviti sprudotvorni krečnjaci, koji se javljaju kao sočiva i interkalacije, takođe su vezani za bazalne i plitkovodne sedimente krede sremsko-slavonske formacione zone.

Litostratigrafski stub gornje krede ove formacione zone završava se sa glinama, alevrolitima i sitnozrnim glinovitim pešćarima koji postepeno prelaze u laporce i laporovite krečnjake.

Latiti ($\tau\alpha$) se javljaju u vidu manje mase u zapadnom delu terena. Oni se češljasto smenjuju sa flišnim pešćarima i glincima koje su probili. Na mestima kontakta nisu zapažene intezivnije termometamorfne promene. Vreme latitskog vulkanizma pada krajem paleogena i početkom neogena. Ove stene su holokristalaste porfirske strukture. Osnovna masa stena izgrađena je od plagioklasa, kalijuskog feldspata, a fenokristali su od plagioklasa, kalijuskog feldspata, monokliničkog piroksena, amfibola i biotita koji je gotovo uvek redovni sastojak ovih stena [III21].

NEOGEN

Neogen je na širem području istražnog prostora predstavljen sedimentima miocenske i pliocenske starosti.

Miocen (M) se na ovom prostoru pruža gotovo kontinualno od Bukovca na istoku do Sviloša na zapadu, gde su razvijeni sedimenti donjeg, srednjeg i gornjeg miocena.

Donji miocen (M_1^2) na širem području istražnog prostora javlja se u vidu manje mase u jugozapadnom delu terena i veće zone južno od Paragova, gde je u tektonskom kontaktu sa trijaskim krečnjacima. Razviće donjeg miocena je kao i u čitavoj oblasti Fruške gore jezersko-slatkovodno. U litološkom pogledu sedimenti donjeg miocena sastoje se iz konglomerata u bazi i peščara, glina i glinaca u višim delovima serije. Debljina slojeva iznosi nekoliko stotina metara. Na više mesta uz glince središnjeg dela serije javlja se mrki ugalj neznatne debljine alohtonog porekla (Paragovo, Ledinci, Rakovac). Donjomiocenska starost jezerskih slojeva severnih padina Fruške gore dokazana je sedimentološkom korelacijom sa slojevima vrdničke serije i na osnovu palinoflore koja je identična sa vrdničkom.

Srednji miocen (M_2) ima pretežno marinsko razviće i predstavljen je tortonskim katom. Donji i gornji torton izdvojeni su na osnovu superpozicionog reda slojeva i sadržaja bogate makro i mikrofaune. Helvetski kat nije do danas kostatovan.

Donji torton $_1M_2^2$ izgrađuju transgresivni i priobalski konglomerati, aglomerati, peščari, peskoviti laporci, krečnjaci, tufopeščari, gline, peskovi i peskoviti laporci. Sem konglomerata i peščara, drugi članovi predstavljaju faciju „šlira“ koja je u istovetnom razviću poznata u čitavom panonskom basenu.

Gornji torton $_2M_2^2$ predstavljen je različitim krečnjacima od kojih su najčešći litotamski, koralski, amfisteginski peskoviti krečnjaci, laporoviti pločasti krečnjaci i ceritski krečnjaci. Zastupljeni su i peščari i laporac, koji se sa krečnjacima smenjuju. U litotamskim i sprudotvornim krečnjacima („lajtovačkim“) nalazi se veoma bogata fauna školjaka, puževa, korala, briozoa, ježeva, algi i mikrofaune. Gornji torton završava se pločastim laporcima i laporovitim krečnjacima, koji su siromašni makrofaunom, a od mikrofaune sadrže zajedničke tortonske i sarmatske vrste.

Gornji miocen (M_3) predstavljen je brakičnim donjim sarmatom i kaspibrakičnim panonom. Najpotpunije razviće nalazi se na severnim padinama Fruške gore u zoni od Bukovca na istoku do Sviloša na zapadu.

Brakični donji sarmat (M_3^1) izgrađuje severozapadni obod šireg područja istražnog prostora i predstavljen je konglomeratima, peščarima, peskovima, šljunkovima i krečnjacima u donjem delu i laporcima i laporovitim glinama u gornjem delu. Sadrži bogatu faunu školjaka i puževa. Brakički donji sarmat postepeno prelazi u panonske slojeve. Pločasti laporci, kojima se završava donji sarmat nagoveštavaju oslađivanje.

Panonski sedimenti (M_3^2) kao ekvivalent srednjeg i gornjeg sarmata, rasprostranjeni su severno od užeg područja istraživanja levo i desno od saobraćajnice Ruma – Iriški Venac – Paragovo – Sremska Kamenica. Donji deo sastoji se od pločastih, glinovitih i peskovitih laporaca (poznatih kao „beli cementni laporci“ i eksploatišu se u Beočinu za industriju cementa). Nalaskom faune školjaka potvrđena je panonska starost. Sadrže takođe i bogatu ostrakodsku faunu donjeg i srednjeg panona.

Pliocen (Pl) je na širem području istražnog prostora jedino zastupljen sedimentima donjeg pliocena – pontijski kat na krajnjem severnom delu terena. Donjo pliocenski sedimenti leže uglavnom na krajnjim perifernim delovima planine u regionima gde ih široko prekrivaju kvartarni sedimenti. Donji deo donjeg pliocena nije razvijen.

Gornji pont je kaspibraktičkog razvića sa jakim oslađivanjem. Zastupljene su uglavnom plitkovodne, priobalske facije, predstavljene peskovima, peskovitim glinama, ređe šljunkovima sa pojavom lignita, tzv. „sremska facija“ gornjeg pontu. U višim horizontima donjeg pontu oseća se snažno oslađivanje, što je izraženo kako u pogledu litološkog sastava tako i preko pojave brojnih vivipara koje dalje karakterišu paludinske slojeve [III20].

KVARTAR

Na širem području istražnog prostora kvartar je široko rasprostranjen uglavnom u severoistočnom delu terena. Predstavljen je tvorevinama donjeg, srednjeg i gornjeg pleistocena kao sedimentima holocena. Zastupljene su tvorevine donjeg i srednjeg pleistocena predstavljene deluvijalno proluvijalnim sedimentima (dpr), zatim tvorevinama gornjeg pleistocena predstavljene kopnenim lesom (l) i holocenske tvorevine u faciji korita i povodnja (alp).

Deluvijalno-proluvijalne sedimente (drp) u forfogenetskom pogledu treba posmatrati kao tvorevine sistema složenih pleistocenskih plavina, koje su na podgorinama Fruške gore izgradile složeni konus ili tzv. „podgornu deltu“. Ova paleomorfološka jedinica uzročno je vezana za intenzivne epirogene pokrete na granici između gornjeg pliocena i pleistocena. Sedimenti složenog konusa leže diskordantno preko svih starijih stena dok se u njihovoj povlati nalaze lesoidni deponati rečne terase.

Kopneni les (l) javlja se u vidu pokrivača koji se sa visine od oko 400 m sa padina Fruške gore spušta u pravcu Dunava i Save sve do njihovih aluvijalnih ravni. Ova lesna formacija izgrađena je od više nivoa lesa koji su izdeljeni aluvijalnim horizontima ili pogrebenim zemljama. Najčešće leže preko sedimenata podgornog konusa i preko ostalih starijih stenskih masa. U litološkom pogledu predstavljeni su peskovima i glinovitim alevritima. Odlikuje ih visok sadržaj prašine (60,0-80,0%) i veoma promenljivim količinama glinovitih (7,0-18,0%) i peskovitih čestica (do 31,0%).

Facija korita (alp) predstavljena je srednje do krupnozrnim šljunkovima i sivim srednjezrnim peskovima koji izgrađuju donje delove aluvijalnih ravni. Nasuprot njima povodanjske facije su od žućkastih liskunovitih alevritičnih peskova i peskovitih alevrita koji leže preko šljunkova i peskova u okviru najmlađih delova recentnih rečnih profila [III21].

III.2.2.2. Opis ležišta

Ležište zeolitisanog tufa „Općiste“ nalazi se na severnim padinama Fruške gore, 1,5 km severoistočno od manastira Beočin, na oko 4 km od Beočina. Do ležišta se dolazi uzanim putem Beočin-Beočin (selo) manastir, a od njega do površinskog kopa makadamskim putem dužine 0,7 km. Prostor na kome su vršena detaljna geološka istraživanja zahvata površinu od 31412 m².

Rudno telo pojavljuje se u vidu slojeva generalnog pružanja jugozapad-severoistok. Istražnim bušenjem je utvrđena debljina zeolitskog sloja od 8,40 m do 26,80 m. Prosečna debljina zeolitskog sloja tufa na osnovu podataka iz trinaest pozitivnih bušotina iznosi 14,27 m. Ležište je istraženo na dužini od 210 m i širini 160 m u horizontalnom preseku [III20].

Visinske razlike u ležištu iznose od 233,00 m, računajući od najniže kote terena u predelu površinskog kopa do najviše kote 308,30 m. Teren je pod padom u pravcu severozapada.

III.2.2.3. Geološka građa ležišta

Geološki sastav terena koji je obuhvaćen planom razmere 1:1 000 utvrđen je na osnovu dosadašnjih rezultata geoloških istražnih radova. Teren na kome je izvršena izrada geološkog plana obuhvata prostor od 16 ha. Najveći deo ispitivanog terena izgrađuju zeolitisani tufovi, pored tufova javljaju se laporci (M_2), peščari i povlatni materijal od lesa, osulinskog i humusnog materijala. Laporci se javljaju u podini tufa i konstatovani su u svim istražnim bušotinama. Laporci su tamno sive boje, taloženi u jezerskoj sredini. Debljina laporaca nije utvrđena.

III.2.2.4. Zeolitisani tuf ($Zey M_2^2$)

Zeolitisani tuf leži iznad laporca. Tuf ima pružanje jugozapad-severoistok i pad prema jugozapadu pod uglom od 16-18°. Debljina tufa zavisno od dejstva erozije je od 8,40-26,80 m. Najveći deo ležišta prekriven je osulinskim materijalom.

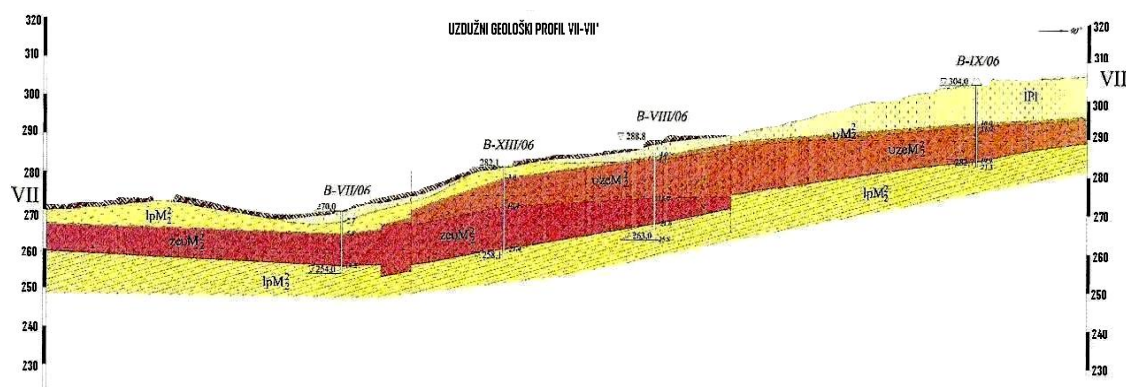


Slika III7. Panoramski snimak starog površinskog kopa ležišta „Općiste“ [III20].

Tuf ležišta „Općiste“ je stena sive do svetlo sive boje. Postoje dva jasno uočljiva varijeteta: sitnozrni (veličina zrna do 50 μm) u gornjem delu sloja tufa i srednjezrni u donjem delu sloja tufa. Pojedini delovi ležišta, u podini sloja tufa sadrže i krupnozrni

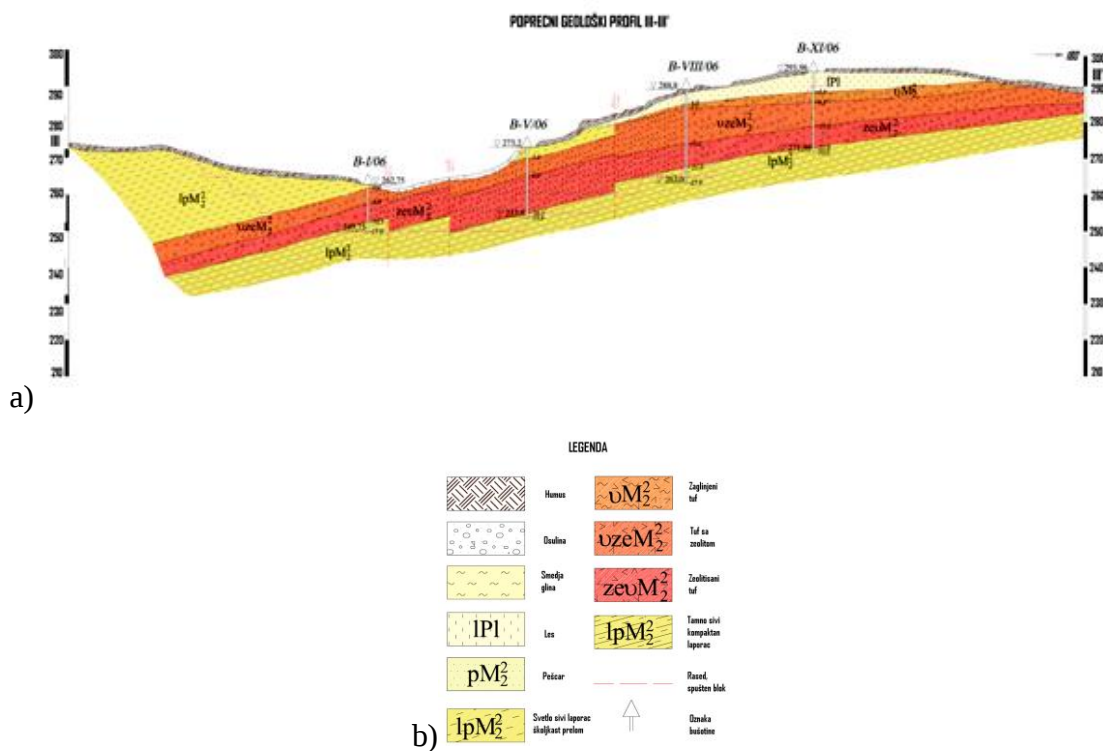
varijetet. Prema mikroskopskim ispitivanjima sitnozrni tuf je amorfan, dok je srednjezrni i krupnozrni tuf prekrystalisao. Tokom više godina (1978, 1986 i 1994/95) [III22-III24] tuf ležišta „Općište“ istraživao je kao pucolanska sirovina – dodatak portland cementnom klinkeru za proizvodnju pucolanskog cementa.

Na slici III8, prikazan je uzdužni geološki profil VII-VII' ležišta „Općiste“



Slika III8. Uzdužni geološki profil ležišta „Općiste“ [III20].

Na slici III9, prikazan je poprečni geološki profil III-III' ležišta „Općiste“



Slika III9. Poprečni geološki profil ležišta „Općište“ a)

Legenda za uzdužni i poprečni geološki profil b) [III20].

Na osnovu rendgenskih ispitivanja zeolitizirani tufovi izgrađeni su od zeolitnog minerala iz grupe hojlandit-klinoptilolita. Pored zeolita sadrže minerale iz grupe glina ilit, malu količinu kvarca, feldspata i liskuna. Po hemijskom sastavu tuf se može svrstati u dacitske i liparitsko-dacitske.

Zeolitizirani tuf prema petrološkom sastavu određen je kao vitroklastični, dacitskog sastava, pelitske strukture.

Povlatni sedimenti sastoje se od humusa, osulinskog materijala, gline, lesa i svetlo sivih lapora. Les se nalazi preko laporca i tufova i najrasprostranjeniji je povlatni sediment. Debljina povlatnih sedimenata iznosi 0,40-19,00 m, u proseku 4,88 m. Osulinski materijal takođe leži preko laporaca i tufova. Sastoji se od valutica laporca, tufa i grudvica gline. Debljina osuline iznosi 1,50 m.

Humusni materijal je male debljine, 0,30-0,50 m i javlja se uglavnom u delu gde ima vegetacije [III20].

III.2.2.5. Tektonika ležišta

Sklop užeg prostora ležišta uslovljen je pre svega građom ležišta. Tokom detaljnog kartiranja terena u razmeri 1:1 000 osmatrani su i klasifikovani planarni elementi sklopa u sedimentima kartiranog dela terena (tufovima, laporcima i peščarima).

Na osnovu prikupljenih podataka obavljena je analiza najbitnijih elemenata planarnog sklopa. Od primarnih planara analizirana je slojevitost u tufovima i laporcima. Statistička analiza nije rađena zbog malog broja podataka. Nekoliko izmerenih elemenata pada slojevitosti u zeolitiziranim tufovima ima prosečne vrednosti 310/16-330/18.

Pad sloja je u sklopu ležišta prema severozapadu pod uglom od 16-18°. Na otvorenim profilima površinskog kopa uočena su tri sistema pukotina:

- Prvi prema učestalosti, dominantni sistem sa elementima pada 50/62 duž koga je tuf veoma ispucao,
- Drugi, nešto manje učestalosti, sa elementima pada 148/64, koji je upravan na prvi,
- Treći, dijagonalan sa elementima pada 103/73, koji preseca prethodna dva.

Uočena rasedna zona na površinskom kopu sa elementima pada 160/75 predstavlja jednu granicu, druga granica ima elemente pada 210/82. Zona je širine oko

6 m i pruža se od severozapada prema jugoistoku [III20]. Na slici III10, prikazana je prva granica, a na slici III11, druga granica rasedne zone.



Slika III10. Rasedna zona: elementi pada prve granice 160/75 [III20].



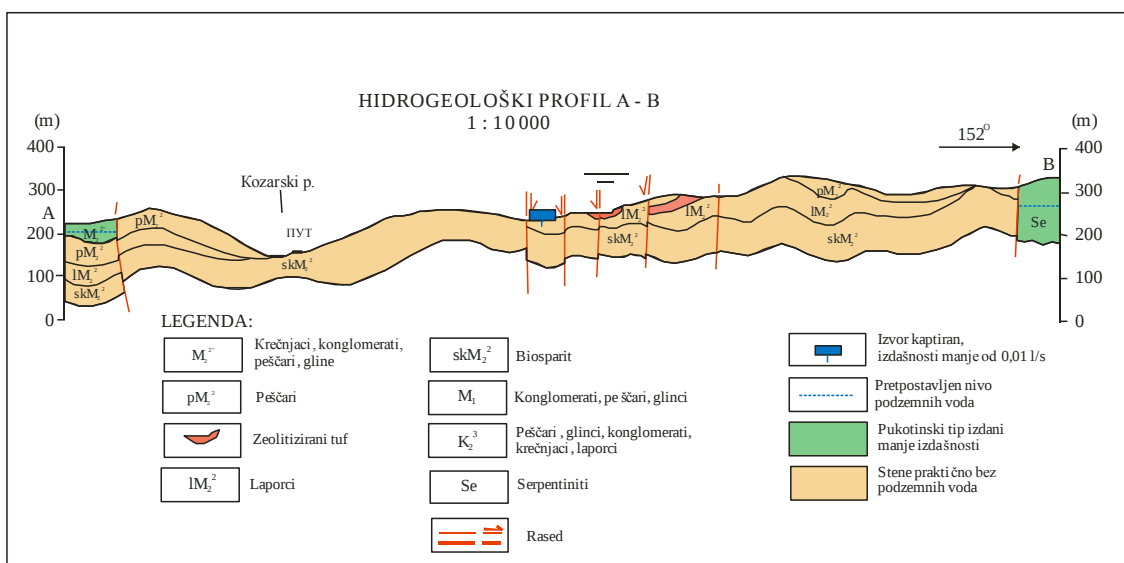
Slika III11. Rasedna zona: elementi pada druge granice 210/82 [III20].

III.2.2.6. Hidrogeološke karakteristike ležišta

Hidrogeološke karakteristike ležišta, kao i u području ležišta zeolitisanih tufova „Općište“, definišu se vodoobilnošću pojedinih hidrogeoloških struktura, dubinom zaleganja podzemnih voda, nivoom podzemnih voda vodonosnih struktura, pravcima

kretanja i uslovima formiranja podzemnih voda kao i međusobnim odnosima graničnih hidrogeoloških struktura.

Ležište zeolitisanog tufa obrazovano je u sloju laporca. Relativno je malog rasprostiranja u planu i zaleganja u dubinu. Ležište je usled erozije manjim delom otkriveno na površini terena. Na osnovu litološkog sastava i podataka dobijenih geološkim istražnim bušotinama, kojima nije nabušena vodonosna sredina, može se zaključiti da ležište zeolitisanog tufa egzistira u steni u kojoj nema pojava podzemne vode. Na slici III12, prikazan je hidrogeološki profil ležišta „Općiste“.



Slika III12. Hidrogeološki profil ležišta „Općiste“ [III20].

Karakter slabe ovodnjenosti ležišta određuje i njegov položaj iznad nivoa regionalnog i lokalnog erozionog bazisa.

Hidrogeološkim rekognosciranjem uže okoline konstatovan je izvor izdašnosti manje od 0,01 l/s, koji je kaptiran. Na osnovu litološkog sastava i podataka da u užoj okolini ne postoje hidrogeološke strukture značajnije ovodnjenosti, konstatovano je da su u užem području ležišta zastupljene stene bez prisustva podzemnih voda. U području ležišta zeolitisanog tufa poreklo voda je atmosfersko [III20].

III.2.3. ISTRAŽIVANJA I ISPITIVANJA LEŽIŠTA „OPĆIŠTE“ KOD BEOČINA

III.2.3.1. Istorijat istraživanja Beočinsko-Rakovačkog neogenog basena

Proučavanjem geologije vrdničkog basena bavili su se mnogi istraživači u prošlosti. Kao najveći utemeljivač geologije vrdničkog basena posebno se ističe A. Koch (1871, 1896, 1903). Na rešavanju problema vrdničkog basena radili su još T. Jakšić (1929) i M. Luković (1939). Od sredine prošlog veka problemima vrdničkog basena bavili su se M. Čičulić (1957, 1961) i D. Dolić (1961) [III22].

M. Čičulić (1961) posle dugogodišnjeg istraživanja zaključuje da je vrdnički basen, čiji obod uglavnom čine serpenti i paleozojski sedimenti (manastirska serija) nastao u periodu od gornje krede do početka donjeg miocena i predstavlja eroziono-tektonsku potolinu u jednoj velikoj dislokacijskoj zoni.

Za razmatranje podvodnog vulkanizma u vrdničkom basenu bitna je činjenica o prisustvu kopnenih vulkanita u njemu. A Koch, koji ga je zapazio među prvima, smatrao je da se radi o trahitu. F. Tućan (1914.) prvi ga je odredio kao dacit. Ispitivanja stručnjaka Geozavoda pokazala su takođe da je ovaj vulkanit predstavljen dacitom, koji često prelazi u andezit.

Na osnovu nalaska tufa u „Mediterranskim krečnjacima“ kod Ledinaca, J. Boeckh je zaključio da su se erupcije u vrdničkom basenu događale u II mediteranu. A. Koch je izneo pretpostavku da se pepeo iz vrdničkog basena rasprostirao do Sredinaca, prihvatajući drugomediterransku starost erupcija u njemu, tvrdeći da ove erupcije probijaju „oligocensku“ ugljonošnu seriju, sa čime se složio i T. Jakšić (1929).

M. Luković (1939), na osnovu prisustva oblutaka dacita u bazalnom konglomeratu, prvi je konstatovao da su se erupcije odigrale za vreme savske faze i prethodile stvaranju jezera. Ovaj zaključak potvrđuju brojni slučajevi nabušenog dacita u paleoreljefu vrdničkog basena.

Dacitske erupcije vezane su za veliku dislokaciju, koja je u više mahova bila aktivirana intramediteranskim pokretima. Kopnene erupcije dacita u vrdničkom basenu imale su karakter mirnih izliva i do sada na Fruškoj gori nisu poznate druge lokalnosti. Na Fruškoj gori je zastupljen i trahitski vulkanizam kod Ledinaca, Rakovca i Petrovaradina, za koji A. Koch smatra da je gornjokredne starosti.

Na severnim padinama Fruške gore, do danas nije otkriven podvodni vulkanizam u jezerskom ciklusu. Submarinski vulkanizam na severnim padinama Fruške gore odigrao se u jednoj zoni dužine 14 km (Bukovac, Ledinci – Rakovac, manastir Beočin), prateći veliku dislokaciju na severnom obodu fruškogorskog horsta.

U ovoj zoni horizont tufa leži neposredno ispod lajkovačkih krečnjaka. Debljina horizonta u Rakovcu, Ledincima i Bukovcu kreće se od 1-6 m, a kod manastira Beočin iznosi 25 m.

Prva geološka istraživanja tufa „Općiste“ izvršena su 1956. godine, bušenjem tri istražne bušotine. Ovim istraživanjima orijentacionog karaktera utvrđena je debljina tufa na tri različite lokacije. Na bazi dobijenih podataka otvoren je površinski kop iz koga je tuf eksploatisan za mešanje sa cementnim klinkerom kao pucolanska sirovina. Eksploatacija je posle nekoliko godina prekinuta.

Tokom 1975/1976 godine istraživanja su nastavljena bušenjem. Na levoj i desnoj obali Kozarskog potoka izvedeno je ukupno 22 bušotine ukupne dužine 822,3 m. Devet bušotina nalazilo se unutar granica ležišta ukupne dužine 182 m. Istražno bušenje izvedeno je po mreži 100x100 m. Radovi na istraživanju tufa nastavljeni su 1985. godine. Ukupno je izbušeno 34 istražne bušotine dužine 930m [III22].

Rezultati istraživanja izvršenih 1990/1991. godine

U saradnji sa ruskim geolozima 1990., godine započeti su radovi na izradi kompleksnog istraživačkog projekta pod nazivom „Izrada formacione analize, minerogenetske i prognozne karte neogenih basena, koji su potencijalni nosioci ležišta zeolita u Srbiji“ [III25].

Tokom 1990/91. godine u saradnji sa ruskim stručnjacima izvršena su rekognoscirajuća ispitivanja sa oprobavanjem na nalazištu „Općiste“ na etažama površinskog kopa.

Laboratorijska ispitivanja tufa iz ovog ležišta izvršena su 1990. godine u laboratoriju ruskog instituta „Vniigeolnerud“ iz Kazanja.

Od laboratorijskih ispitivanja izvršene su rendgenostrukturne analize na dva uzorka, a na jednom uzorku kompletna hemijska analiza. Termička ispitivanja izvedena na jednom uzorku, kao i sadržaj prirodnih radionuklida i radijaciona aktivnost. Sadržaj

toksičnih elemenata ispitan je na jednom uzorku. Rezultati su prikazani u tabelama III23-III27.

Tabela III23. Rentgenostrukturalna kvalitativna analiza [III25]

Broj probe	Nalazište	Sadržaj klinoptilolita [%]	Mineralni sastav (osnovne komponente)
A-51	Beočin, Srbija	80-88	Klinoptilolit, liskun, kvarc, feldspat
A-54	Beočin, Srbija	80-88	Klinoptilolit, liskun, kvarc, feldspat

Analize su uradili: Mihajlov A. A i Mitropolska L. G.

Tabela III24. Kompletna hemijska analiza [III25]

Broj probe	S a d r ž a j [%]													
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	N ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Gub. žar.	Zbir
A-54	67,04	0,07	12,71	0,48	-	<0,01	2,33	1,03	0,38	2,13	0,02	n/opr	13,66	99,85

Tabela III25. Termička analiza zeolitskih stena [III25]

Broj probe	Nalazište	G u b i t a k t e Ź i n e [%]			
		300°	350°	600°	1000°
A-54	Beočin, Srbija	12,0	13,0	15,9	16,7

Analitičarka: Šljepkina E.

Tabela III26. Sadržaj prirodnih radionuklida i radijaciona aktivnost zeolitskih stena [III25]

Broj probe	Nalazište	Sadržaj EPH, %		Aktivnost		Ukupno
		Th 10 ⁻⁴	U 10 ⁻⁴	K	%екв. U 10 ⁻⁴	
A-54	Beočin, Srbija	15,0	7,0	1,8	9,4	2,8

Tabela III27. Sadržaj toksičnih elemenata u zeolitskim stenama [III25]

Broj probe	Nalazište	As10 ⁻³	Hg 10 ⁻⁵	Pb 10 ⁻³	Cd 10 ⁻³	F	Sr
A-54	Beočin, Srbija	-	-	-	-	-	0,184

Ovim istraživanjama izdvojena je na severnim padinama Fruške Gore kao visokoperspektivna površina za zeolite oblast rasprostranjenja marinskih sedimenata donjo tortonske starosti (${}_1M_2^2$) koja se prostire u vidu širokog pojasa dužine preko 20 km.

Ovi sedimenti predstavljeni su serijom debljine 300-400 m, izgrađenom od konglomerata, glina, krečnjaka, tufopeščara i tufova. Tufovi zaležu konkordantno sa laporcima, imaju debljinu 25 m i pokriveni su laporcima. Istočnije od „Općišta“ u Rakovcu preko tufa se diskordantno prostiru sarmatski krečnjaci, pa starost tufova može da se odredi kao tortonska. U samom površinskom kopu debljina tufova prelazi 25 m. Tufovi imaju blag pad pod uglom 14-15°.

U sastav tufova lokalnosti „Općišta“ u promenljivim količinama zapažaju se vulkansko staklo, zeolit, karbonat, a kao primese feldspati, kvarc, montmorionit, liskuni. Prema mineralnom sastavu izdvajaju se tufovi izgrađeni prvenstveno od vulkanskog stakla koje se u osnovi sastoji od zeolita i ima mešoviti sastav (zeoliti, karbonati, vulkansko staklo, kvarc, feldspati). Po hemijskom sastavu tufovi se mogu svrstati u dacitske ili paritsko-dacitske.

Tokom 1990. godine ustanovljeno je da sadržaj zeolita u četiri uzorka iz površinskog kopa „Općišta“, Beočin iznosi 80-88%. Zeolit je predstavljen klinoptilolitom Ca-K-Mg varijeteta (po sastavu katjonske izmene). Prema ovim rezultatima izveden je zaključak o visokoj perspektivnosti tufova kao industrijske sirovine srednjeg kvaliteta [III25].

U površinskom kopu sa tri etaže visinskih razlika 10 m otvorena je serija tufova debljine 20 m. Podina i povlata tufova nije otkrivena. Na profilu se makroskopskim pregledom mogu izdvojiti dva osnovna tipa tufova koji grade pakete debljine 2-5 m (koji se naizmenično smenjuju). Prvi tip čine masovni zeolitizirani tufovi svetlosive boje, relativno čvrsti i školjkastog preloma. U njemu se zapažaju rasejana nagomilanja biotita i svetlog liskuna. Boja stene zavisi od količine biotita. Drugi tip tufova su svetlosivi, slojeviti tufovi mekši i porozniji od prethodnih. U njima se ne vide nagomilanja biotita i liskuna. Veoma su ispucali. Tufovi ovog tipa sadrže više montmorionita od tufova prvog tipa. Ni jedan od ova dva tipa tufova ne reaguje sa kiselinom.

U tabeli III28, prikazan je mineralni sastav i sadržaj klinoptilolita tufova iz lokaliteta Beočin i selo Rakovac određen rendgenostrukturnom (kvalitativnom i kvantitativnom) analizom.

Tabela III28. Mineralni sastav i sadržaj klinoptilolita [III25]

Oznaka probe	Vrsta stene, lokalnost	Sadržaj klinoptilolita [%]	Mineralni sastav
A-65	Tuf, Beočin	85	Klinoptilolit, liskun
A-66	Tuf, Beočin	70	Klinoptilolit, liskun, kvarc
A-67	Tuf, selo Rakovac	nema	Vulkansko staklo

U tabeli III29, prikazan je hemijski sastav zeolitisanih tufova.

Tabela III29. Hemijski sastav zeolitisanih tufova [III25]

Oznaka probe	S a d r ž a j [%]												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Mg O	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	Gub. žar.
A-65	68,32	0,09	11,52	0,44	0,13	0,001	3,04	1,01	0,50	2,03	0,03	0,05	12,73
A-66	68,58	0,09	12,17	0,77	0,35	0,02	2,10	0,82	1,37	2,92	0,02	0,06	10,58
A-67	68,97	0,10	12,77	0,97	0,69	0,04	1,29	0,69	2,35	4,02	0,01	0,08	7,87

Analitičari Krjukov S. i Gurnjirva G.

U tabeli III30, prikazan je gubitak težine osušenih uzoraka stena sa različitim sadržajem zeolita na različitim temperaturama dobijeni na osnovu termičkih analiza.

Tabela III30. Gubitak težine stene sa sadržajem zeolita na raznim temperaturama (prema podacima termičkih analiza) osušenih uzoraka [III25]

Oznaka probe	Gubitak težine (%) na temperaturi °C			Približan sadržaj zeolita
	350°	600°	1000°	
A-65	10,0	12,5	12,8	81
B-66	8,5	10,5	11,0	70
A-67	5,0	6,8	7,0	Nema zeolita

Analitičar: Šljapkina E.

U selu Rakovac u useku otkriveni su tufovi drugog tipa debljine do 10 m. Bez obzira što izgledom podsećaju na tufove drugog tipa, u ovim tufovima (uzorak A-67) nema zeolita [III25]. Po hemijskom sastavu vulkansko staklo je liparitsko-dacitskog sastava.

Zaključak istraživačkog projekta iz 1990/1991 godine je da izdvojenu perspektivnu površinu u rejonu površinskog kopa „Općište“ izgrađuju zeolitizirani tufovi srednjeg i dobrog kvaliteta koji sadrže 70-80 % klinoptilolita [III25]. Takođe je naglašeno da je neophodno primeniti metodu određivanja kapaciteta katjonske izmene, koja se smatra jednom od najpouzdanijih metoda za utvrđivanje kvaliteta zeolita.

Istraživanja i ispitivanja izvedena 2006. godine

Koncepcija istraživanja zeolitisanog tufa ležište „Općište“ kod Beočina zasnovana je na osnovnim principima istraživanja ležišta mineralnih sirovina. Izbor metoda istraživanja uslovljen je stepenom geološke istraženosti celog područja, kao i uslovima samog ležišta.

Koncepcija i metodologija istraživanja zeolitisanog tufa „Općište“ zasnovana je na potrebi utvrđivanja minerogenetskih karakteristika istražnog prostora, geneze i faktora kontrole prostornog razmeštaja korisne sirovine zeolitisanog tufa (sedimentni strukturni, litološki i dr.), kao i:

- Karakteristika ležišta odnosno rudnog tela na osnovu kojih se dele na grupe i podgrupe;
- Veličine i složenosti oblika morfoloških karakteristika rudnog tela;
- Pripadnosti određenim genetskim tipovima odnosno rudnim formacijama;
- Mineraloškog sastava i njegovih karakteristika;
- Karaktera raspodele korisnih sirovina i štetnih komponenti;

Za istraživanje ovog ležišta primenjene su sledeće metode:

- Geološka prospekcija, koja je obuhvatila prospekciju otvorenih profila i prirodnih izdanaka;
- Izrada i reambulacija karata krupnijih razmera (izrada geološke karte šire okoline ležišta u razmeri 1 : 10000 i izrada geološkog plana u razmeri 1 : 1000);
- Dubinsko istražno bušenje;
- Laboratorijska geomehanička ispitivanja;
- Laboratorijske metode ispitivanja kvaliteta zeolitisanog tufa koje su se sastojale od sledećih analiza: petroloških, rendgenskih, određivanja kapaciteta katjonske izmene,

određivanja sadržaja teških metala, određivanja zapreminske mase, radiometrijskih analiza, delimičnih i kompletnih hemijskih analiza

- Tehnološka ispitivanja koja su obavljena u laboratorijskim uslovima.

Istraživanja zeolitisanog tufa ležišta „Općište“ izvedena su u dve faze:

- Prva je obuhvatila kabinetska istraživanja kojom počinju i završavaju se geološka istraživanja;
- Druga je započela terenskim radovima.

Terenski radovi započeli su izradom geološke karte sa prospekcijom mineralnih sirovina na širem području ležišta na površini od 6 km². Tokom izrade geološke karte uzeti su uzorci za petrološke analize. Prilikom kartiranja posebna pažnja posvećena je ispitivanjima rupturnog sklopa i statističkoj obradi pukotina.

Na osnovu rezultata geološke prospekcije kao najperspektivniji deo terena za detaljna geološka istraživanja izdvojen je deo koji obuhvata prostor južno i jugoistočno od postojećeg površinskog kopa „Općište“ kod Beočina.

Ova faza geoloških istraživanja sastojala se od izrade istražnih bušotina. Istražno bušenje izvedeno je u septembru i oktobru 2006. godine. Urađeno je 14 istražnih bušotina (tabela III31.) dubine od 13,00 m do 47,80 m. Rastojanja između istražnih bušotina su u granicama koje propisuje Pravilnik o klasifikaciji i kategorizaciji rezervi čvrstih mineralnih sirovina (Sl. List SFRJ br. 53/79, čl. 184), za drugu grupu maksimalna rastojanja između istražnih radova iznose za B kategoriju 50 m i C₁ kategoriju 100 m. Ukupna dužina bušenja iznosila je 300,40 m. Izraženo u procentima bušenje je izvedeno kroz:

- korisnu sirovinu 61,75 %
- površinsku jalovinu 28,20 %
- podinsku jalovinu 10,05 %.

Tabela III31. Ležište zeolitisanog tufa „Općiste“ [III20]

Oznaka bušotine	Dubina bušenja [m']	Površinska jalovina [m']	Interval [m']	Korisna sirovina [m']	Interval [m']	Podinska jalovina [m']	Interval [m']
B-I/06	13,00	1,00	0,00-1,00	9,30	1,00-10,30	2,70	10,30-13,00
B-II/06	47,80	19,00	0,00-19,00	26,80	19,00-45,80	2,00	45,80-47,80
B-III/06	13,50	2,40	0,00-2,40	8,40	2,40-10,80	2,70	10,80-13,50
B-IV/06	15,50	5,00	0,00-5,00	9,60	5,00-14,60	0,90	14,60-15,50
B-V/06	19,40	3,00	0,00-3,00	15,30	3,00-18,30	1,10	18,30-19,40
B-VI/06	29,00	2,50	0,00-2,50	23,60	2,50-26,10	2,90	26,10-29,00
B-VII/06	16,00	5,80	0,00-5,80	8,40	5,80-14,20	1,80	14,20-16,00
B-VIII/06	25,80	5,10	0,00-5,10	16,50	5,10-21,60	4,20	21,60-25,80
B-IX/06	21,30	11,00	0,00-11,00	8,90	11,00-19,90	1,40	19,90-21,30
B-X/06	19,60	1,60	0,00-1,60	14,80	1,60-16,40	3,20	16,40-19,60
B-XI/06	22,00	8,50	0,00-8,50	12,50	8,50-21,00	1,00	21,00-22,00
B-XII/06	16,20	16,20	0,00-16,20	-	-	-	-
B-XIII/06	24,00	0,40	0,00-0,40	21,00	0,40-21,40	2,60	21,40-24,00
B-XIV/06	17,30	3,20	0,00-3,20	10,40	3,20-13,60	3,70	13,60-17,30
UKUPNO:	300,40	84,70	-	185,50	-	30,20	-

Od 14 urađenih bušotina 13 je dalo pozitivne rezultate. Prosečna debljina korisne sirovine (tuf sa zeolitom i zeolitisani tuf) koja je uzeta za proračun rezervi istražnih bušotina iznosi 14,27 m [III20].

Rezultati geomehaničkih laboratorijskih ispitivanja

Za potrebe analize radnih i završnih etaža na ležištu " Općiste" izdvojen je po jedan reprezent radne sredine i pratećih stena. Prilikom izdvajanja reprezenata nastojalo se da se obezbedi dovoljan broj probnih tela, kako bi izdvojeni reprezent što realnije predstavljao radnu sredinu.

Za potrebe ispitivanja izdvojeni su sledeći reprezenti:

- GM – 1 (1,20 m), reprezent lesa u formi bloka – neporemećen uzorak;
- B-II/06 (2,00-19,00 m), reprezent laporca, izdvojen iz istražne bušotine;
- B-V/06 (8,00-19,00 m), reprezent zeolitskog tufa, izdvojen iz istražne bušotine.

Rezultati geomehaničkih ispitivanja reprezenta lesa, koji predstavlja krovinu zeolitskog tufa, a izdvojen je u formi bloka, ukazuju da se radi o izmenjenom lesu, sledećih svojstava [III26,III27]:

- vlažnost	$w = 15,99 \%$
- zapreminska težina	$\gamma = 18,75 \text{ kN/m}^3$
- suva zapreminska težina	$\gamma_d = 16,16 \text{ kN/m}^3$
- specifična težina	$\gamma_s = 26,68 \text{ kN/m}^3$
- zapreminska masa	$\rho = 1,911 \text{ t/m}^3$
- poroznost	$n = 39,43 \%$
- koeficijent poroznosti	$e = 0,65$
- granulometrijski sastav:	
- šljunak	0 %
- pesak	34 %
- prašina	62 %
- glina	4 %
- Atterberg-ove granice konsistencije:	
- granica tečenja	$w_l = 43,57 \%$
- granica plastičnosti	$w_p = 20,55 \%$
- indeks plastičnosti	$I_p = 23,02 \%$
- indeks konsistencije	$I_c = 1,20$
- parametri otpornosti na smicanje:	
- ugao unutrašnjeg trenja	$\varphi = 21^\circ 20'$
- kohezija	$c = 38,55 \text{ kN/m}^2$

Po dopremanju reprezenata u formi jezgara $\varnothing \cong 70,0 \text{ mm}$ iz istražnih bušotina, u laboratoriji su sečenjem jezgara na dijamantskoj frezi pripremljena probna tela. Iz jednog reprezenta pripremljeno je 14 (četnaest) probnih tela. Nastojalo se da se iz reprezenata izdvoji što veći broj probnih tela, jer ovi reprezenti predstavljaju deo stenske mase koji će se eksploatisati i u kome će se odvijati sve aktivnosti vezane za eksploataciju. Dimenzije probnih tela prilagođene su parametru koji se na njima određivao.

Na tako pripremljenim probnim telima utvrđena su sledeća fizičko-mehanička svojstva:

- zapreminska težina	γ – [kN/m ³]
- zapreminska masa	ρ – [t/m ³]
- jednoosna čvrstoća na pritisak	σ_p – [MPa]
- čvrstoća na zatezanje	σ_z – [MPa]
- ugao unutrašnjeg trenja	φ – [°]
- kohezija	c – [MPa]
- brzina longitudinalnih elastičnih talasa	V_p – [m/s]
- brzina transverzalnih elastičnih talasa	V_s – [m/s]
- dinamički modul elastičnosti	E_{dyn} – [GN/m ²]
- dinamički Poisson-ov koeficijent	μ_{dyn}

Svako svojstvo ispitivano je na po četiri, šest, osam ili četrnaest probnih tela. Rezultati su prikazani tabelarno (tabele III32-III35).

Svaki od ovih parametara utvrđen je na po četiri, šest, odnosno osam probnih tela, što je omogućilo statističku obradu dobijenih podataka. Zapreminska masa, brzina longitudinalnih i transverzalnih elastičnih talasa, kao i dinamički modul elastičnosti i dinamički Poisson-ov koeficijent utvrđeni su na po osam probnih tela za svaki izdvojeni reprezent.

Ispitivanja parametara čvrstoće na smicanje (kohezije - c i ugla unutrašnjeg trenja - φ), koji se koriste za proračun stabilnosti radnih etaža i završnih kosina vršeno je na ukupno šest probnih tela. Veći broj probnih tela je korišćen za ova ispitivanja, kako bi se postigla zadovoljavajuća pouzdanost utvrđenih parametara.

Tabela III32. Fizičko-mehanički parametri zeolitisanog tufa na bušotini
B-V/06 (8,00-19,00 m), Uzorak 1 (probna tela od 1 do 8) [III26,III27]

Redni broj probnog tela	Zapreminska masa ρ [t/m ³]	Jednoosna čvrstoća na pritisak σ_p [MPa]	Čvrstoća na zatezanje σ_p [MPa]	Brzina longitudinalnih elastičnih talasa V_p [m/s]	Brzina transverzalnih elastičnih talasa V_s [m/s]	Dinamički modul elastičnosti E_{dyn} [GN/m ²]	Dinamički Poissonov koeficijent μ_{dyn} -
1.	1,742	38,10	-	2120	1000	4,64	0,36
2.	1,744	35,56	-	2030	990	4,48	0,35
3.	1,756	39,37	-	2100	990	4,55	0,36
4.	1,741	43,18	-	2070	1010	4,66	0,35
5.	1,733	-	5,245	2130	1020	4,79	0,35
6.	1,718	-	4,830	2080	1010	4,64	0,35
7.	1,732	-	5,570	2080	1010	4,67	0,34
8.	1,754	-	4,039	2090	1020	4,81	0,34
Srednja vrednost	1,740	39,05	4,921	2087	1006	4,65	0,35

Tabela III33. Fizičko-mehanički parametri zeolitisanog tufa na bušotini
B-V/06 (8,00-19,00 m), Uzorak 1 (probna tela od 9 do 14) [III26,27]

Redni broj probnog tela	Zapreminska masa ρ [t/m ³]	Kohezija c [MPa]	Ugao unutrašnjeg trenja ϕ [°]	Brzina longitudinalnih elastičnih talasa V_p [m/s]	Brzina transverzalnih elastičnih talasa V_s [m/s]	Dinamički modul elastičnosti E_{dyn} [GN/m ²]	Dinamički Poissonov koeficijent μ_{dyn} -
9.	1,761	4,005	29° 00'	2160	1050	5,16	0,34
10.	1,739			2060	1020	4,74	0,34
11.	1,744			2090	1030	4,85	0,34
12.	1,748			2060	1010	4,72	0,34
13.	1,718			2040	1000	4,52	0,34
14.	1,755			2160	1050	5,10	0,35
Srednja vrednost	1,744	4,005	29° 00'	2095	1026	4,85	0,34

Tabela III34. Fizičko-mehanički parametri laporca na bušotini
B-II/06 (2,00-19,00 m) , Uzorak -2 (probna tela od 1-8) [III26,III27]

Redni broj probnog tela	Zapreminska masa ρ [t/m ³]	Jednoosna čvrstoća na pritisak σ_p [MPa]	Čvrstoća na zatezanje σ_p [MPa]	Brzina longitudinalnih elastičnih talasa V_p [m/s]	Brzina transverzalnih elastičnih talasa V_s [m/s]	Dinamički modul elastičnosti E_{dyn} [GN/m ²]	Dinamički Poissonov koeficijent μ_{dyn} -
1.	1,921	18,71	-	1780	880	3,89	0,34
2.	1,885	19,49	-	1740	840	3,51	0,35
3.	1,891	16,89	-	1760	850	3,65	0,35
4.	1,879	17,67	-	1670	790	3,11	0,36
5.	1,939	-	3,136	1690	810	3,40	0,35
6.	1,911	-	2,540	1770	850	3,68	0,35
7.	1,896	-	2,730	1780	860	3,40	0,35
8.	1,885	-	2,685	1720	820	3,38	0,35
Srednja vrednost	1,901	18,19	2,773	1739	837	3,50	0,35

Tabela III35. Fizičko-mehanički parametri laporca na bušotini
B-II/06 (2,00-19,00 m) , Uzorak -2 (probna tela od 9-14) [III26, III27]

Redni broj probnog tela	Zapreminska masa ρ [t/m ³]	Kohezija c [MPa]	Ugao unutrašnjeg trenja φ [°]	Brzina longitudinalnih elastičnih talasa V_p [m/s]	Brzina transverzalnih elastičnih talasa V_s [m/s]	Dinamički modul elastičnosti E_{dyn} [GN/m ²]	Dinamički Poissonov koeficijent μ_{dyn} -
9.	1,908	2,87	31° 30'	1650	810	3,28	0,34
10.	1,905			1670	800	3,27	0,35
11.	1,952			1750	850	3,75	0,34
12.	1,913			1720	840	3,55	0,34
13.	1,921			1750	830	3,54	0,35
14.	1,937			1700	820	3,46	0,35
Srednja vrednost	1,923	2,87	31° 00'	1706	825	3,47	0,345

III.2.3.2. Određivanje kvaliteta mineralne sirovine

III.2.3.2.1. Metode oprobavanja

Za potrebe izrade elaborata o rezervama zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom u ležištu „Opčište“ kod Beočina izvršena su laboratorijska i tehnološka ispitivanja zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom.

Oprobavanje zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom vršeno je prilikom kartiranja jezgra istražnih bušotina. Oprobavanje je vršeno za sledeća ispitivanja:

- kapaciteta katjonske izmene - na svaki dužni metar jezgra kroz sloj korisne sirovine,
- delimične hemijske analize - u intervalu od 2 m kroz sloj korisne mineralne sirovine,
- kompletne hemijske analize - u intervalu od 10 m kroz sloj korisne mineralne sirovine.

Pored ovih analiza izvršeno je oprobavanje za sledeća ispitivanja:

- mineraloško-petrološka - tačkastom metodom iz jezgara istražnih bušotina,
- određivanje sadržaja teških metala (Co, Cr, Pb, Zn, Sb, Sn, Cd, Cu, Ti, As) - u intervalu od 4 do 10 m,
- određivanje zapreminske mase - u intervalu od 1 do 3,2 m,
- radiometrijske analize - u intervalu od 2 do 10 m,
- rendgenske difrakcione analize - u intervalu od 1 do 3 m.

Pored oprobavanja istražnih bušotina vršeno je oprobavanje etaža na starom površinskom kopu. Probe na istražnim etažama za laboratorijska ispitivanja uzimane su metodom grube brazde. Na etaži I starog površinskog kopa izdvojena je tehnološka proba u količini od 30 t. Rovna sirovina je homogenizovana i usitnjena do gornje granične krupnoće od 300 mm.

Pregled izvršenih delimičnih hemijskih analiza, kompletnih hemijskih analiza, određivanja kapaciteta katjonske izmene, zapreminske mase i određivanja sadržaja teških metala dat je u tabeli III36.

Tabela III36. Pregled izvršenih analiza: zapreminske mase, delimičnih i kompletnih hemijskih analiza, kapaciteta katjonske izmene i određivanja sadržaja teških metala

[III20]

Oznaka istražnog rada	Zapreminska masa	Delimične hemijske analize	Kompletne hemijske analize	Kapacitet katjonske izmene	Određivanje sadržaja teških metala
B-I/06	/	5	1	9	/
B-II/06	1	13	2	24	1
B-III/06	/	4	1	8	/
B-IV/06	1	3	1	7	1
B-V/06	1	6	1	15	1
B-VI/06	1	12	1	24	/
B-VII/06	/	4	1	8	/
B-VIII/06	/	9	2	17	1
B-IX/06	/	6	1	10	/
B-X/06	1	9	1	15	1
B-XI/06	1	7	1	13	/
B-XII/06	/	/	/	/	/
B-XIII/06	/	11	1	21	1
B-XIV/06	1	6	1	11	1
Etaža I	/	4	1	7	/
Etaža II	/	4	1	8	/
Ukupno analiza	7	103	17	197	7

U tabeli III37, prikazan je pregled izvršenih radiometrijskih analiza, mineraloško-petrografskih analiza i rendgensko difrakcionih analiza.

Tabela III37. Pregled izvršenih analiza: radiometrijskih, mineraloško-petroloških i rendgensko difrakcionih [III20]

Oznaka istražnog rada	Radiometrijske analize	Mineraloško-petrološke analize	Rendgenske difrakcione analize
B-I/06	/	/	/
B-II/06	1	1	1
B-III/06	/	/	2
B-IV/06	1	/	/
B-V/06	/	/	1
B-VI/06	/	/	/
B-VII/06	/	/	1
B-VIII/06	/	/	1
B-IX/06	/	1	1
B-X/06	/	1	2
B-XI/06	1	1	2
B-XII/06	/	1	/
B-XIII/06	/	/	3
B-XIV/06	/	1	1
Etaža I	/	1	/
Etaža II	/	1	/
Ukupno analiza	3	8	15

III.2.3.2.2. Kapacitet katjonske izmene

Određivanje kapaciteta katjonske izmene izvršeno je u laboratoriji „Geološkog instituta Srbije“.

Kao metoda određivanja korišćena je Metoda 9081 – EPA zasnovana na Chapman, H. D., "Cation - exchange Capacity", pp. 891-900, in C. A. Black (ed.), Method of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Argon., Madison, Wisconsin (1965). Za određivanje kapaciteta katjonske izmene materijal je usitnjen do čestica veličine $< 50 \mu\text{m}$ [III20].

Na osnovu analiza kapaciteta katjonske izmene dobijene vrednosti ukazuju da postoje dva varijeteta zeolitskog tufa.

Prvi varijetet ima prosečnu vrednost kapaciteta katjonske izmene 108,27 meq/100 g i definisan je kao **tuf sa zeolitom**.

Drugi varijetet ima prosečnu vrednost kapaciteta katjonske izmene 154,90 meq/100 g i definisan je kao **zeolitisani tuf** [III20].

Prema standardima koji su prihvaćeni u „Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina“ iz Beograda, da bi se sirovina koristila za dobijanje mineralnih adsorbera mikrotoksina treba da ima vrednost kapaciteta katjonske izmene ≥ 130 meq/100g .

Dobijeni prosečan kapacitet katjonske izmene od 154,90 meq/100 g zeolitisanog tufa ukazuje na kvalitet ispitivane sirovine i mogućnosti njene primene. Kapacitet katjonske izmene oprobavanog zeolitisanog tufa iz 11 (jedanaest) bušotina i dve radne etaže je u opsegu od 109-242 meq/100 g. Rezultati oprobavanja katjonske izmene sloja tufa sa zeolitom iz 9 (devet) bušotina kreću se u opsegu 67-146 meq/100 g.

Glavni izmenljivi katjon je Ca^{2+} u svim ispitivanim uzorcima. Drugi po zastupljenosti u većini uzoraka je Mg^{2+} , a zatim K^{+} i Na^{+} [III20].

Osnovni statistički parametri i koeficijent varijacije rezultata ispitivanja katjonske izmene zeolitisanog tufa u ležištu „Općište“ kod Beočina dati su u tabeli III38.

Tabela III38. Statistički parametri i koeficijent varijacije katjonske izmene zeolitisanog tufa ležišta „Općište“ [III20]

Ispitivani katjon	Broj proba	Srednja aritmetička vrednost	Minimum	Maksimum	Raspon	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije [%]
Ca^{2+}	111	99,15	45,50	175,00	129,50	22,80	23,00
Mg^{2+}	111	14,40	5,60	26,40	20,80	4,85	33,66
K^{+}	111	4,12	0,90	25,60	24,70	4,36	105,84
Na^{+}	111	37,24	17,80	56,10	38,30	9,28	24,93

Statistička obrada Jelena B. Majstorović Necković

U tabeli III39, dati su osnovni statistički parametri i koeficijent varijacije rezultata ispitivanja katjonske izmene tufa sa zeolitom iz ležišta „Općište“ kod Beočina.

Tabela III39. Statistički parametri i koeficijent varijacije katjonske izmene tufa sa zeolitom ležišta „Općište“ [III20]

Ispitivani katjon	Broj proba	Srednja aritmetička vrednost	Minimum	Maksimum	Raspon	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije [%]
Ca ²⁺	88	65,94	35,00	96,30	61,30	12,36	18,75
Mg ²⁺	88	16,57	5,40	40,50	35,10	8,02	48,42
K ⁺	88	2,48	1,10	4,80	3,70	0,80	32,38
Na ⁺	88	22,90	11,00	42,00	31,00	6,80	29,70

Statistička obrada Jelena B. Majstorović Necković

U tabeli III40, prikazani su osnovni statistički parametri i koeficijenti varijacije kapaciteta katjonske izmene (KKI meq/100 g) sloja zeolitskog tufa i sloja tufa sa zeolitom.

Tabela III40. Statistički parametri i koeficijenti varijacije kapaciteta katjonske izmene (KKI meq/100 g) sloja zeolitskog tufa i sloja tufa sa zeolitom ležišta “Općište” [III20]

Kapacitet katjonske izmene KKI meq/100g	Broj proba	Srednja aritmetička vrednost	Min.	Maks.	Raspon	Standardna devijacija	Koef. varijacije [%]
Zeolitski tuf	111	154,93	109,00	242,00	133,00	23,37	15,08
Tuf sa zeolitom	88	108,27	67,00	146,00	79,00	18,13	16,74

Statistička obrada Jelena B. Majstorović Necković

III.2.3.2.3. Kompletne hemijske analize

Laboratorijske hemijske analize uzoraka izvršene su klasičnim metodama, kao i metodom instrumentalne analitičke hemije – atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Uzorci su topljeni u termičkoj peći na 1000°C, a zatim rastvarani pomoću hlorovodonične kiseline i EDTA (etilendiaminotetrasirćetne kiseline) koja vezuje Ca i Mg u rastvorena kompleksna jedinjenja. Dobijeni rastvor korišćen je za određivanje SiO₂, Fe₂O₃, FeO, MnO, CaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂. Alkalije se rastvaraju u hlorovodoničnoj kiselini, ali je potrebno prethodno upariti Si. Uzorak se tretira fluorovodoničnom kiselinom pri čemu Si prelazi u isparljivi fluorid. Koncentracija u

dobijenom rastvoru se određuje metodom AAS. Fosforit se određuje indirektnom metodom pomoću amonijum-molibdata. Gubitak zagrevanjem (G.Z.) H₂O određen je sušenjem na 110°C. Gubitak žarenjem (G.Ž.) je razlika u masi uzorka pre i posle žarenja u peći na 1000°C.

Rezultati kompletnih hemijskih analiza prikazani su u tabeli III41.

Tabela III41. Hemijske analize [III20]

Broj probe	Oznaka istražnog rada i interval	SADRŽAJ (%)												
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe O	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	G.Z.	G.Ž.
1	B-I/06 (1,0-10,3)	65	10,7	0,71	0,14	3,32	0,43	<0,001	0,105	0,74	4,32	0,02	2,26	12,22
2	B-II/06 (19,0-29,0)	62	9,79	0,93	0,22	2,97	1,17	<0,001	0,08	0,55	3,74	0,05	8,36	9,44
3	B-III/06 (29,0-39,0)	63	10,05	0,86	0,14	3,2	1,25	<0,001	0,18	0,5	3,85	0,04	7,72	8,72
4	B-III/06 (3,7-10,8)	64,01	12,35	0,8	0,22	3,29	0,47	<0,001	0,252	0,51	3,37	0,02	2,32	12,02
5	B-IV/06 (5,0-12,3)	57	19,5	0,86	0,29	3,36	0,5	<0,001	0,32	0,42	3,25	0,01	2,14	11,88
6	B-V/06 (8,0-18,3)	64,04	12,28	0,64	0,15	3,5	0,53	<0,001	0,27	0,55	3,01	0,02	2,44	12,2
7	B-VI/06 (2,5-12,5)	64	10,7	0,92	0,21	2,5	1,32	<0,001	0,07	0,41	3,25	0,05	7,68	8,86
8	B-VII/06 (5,8-14,2)	64,02	11,65	0,78	0,23	4,62	0,46	<0,001	0,128	0,61	3,26	0,02	2,22	12,04
9	B-VIII/06 (5,1-15,0)	62	11,29	1,29	0,29	2,84	1,12	<0,001	0,125	0,42	0,96	0,05	8,15	11,05
10	B-VIII/06 (15,0-21,0)	64	10,89	0,67	0,21	3,73	0,83	<0,001	0,308	0,45	1,54	0,06	6,25	10,35
11	B-IX/06 (11,0-19,0)	63	12,3	1,03	0,22	2,8	1,09	<0,001	0,375	0,47	1,36	0,02	4,70	12,3
12	B-X/06 (4,6-13,9)	62	13,4	0,96	0,14	3,45	0,87	<0,001	0,5	0,35	2,09	0,04	6,05	10,05
13	B-XI/06 (8,5-18,5)	62	12,84	0,85	0,21	2,9	0,89	<0,001	0,533	0,56	2,22	0,02	6,40	9,85
14	B-XIII/06 (11,5-20,0)	63	11,6	0,84	0,15	2,61	0,84	<0,001	0,267	0,64	2,39	0,03	6,70	9,65
15	B-XIV/06 (3,2-13,0)	60,61	11,58	1,15	0,14	3,78	0,9	0,02	0,49	0,55	1,57	0,04	3,10	13,65
16	Etaža I (0,3-7,3)	64,01	12,35	0,8	0,22	3,29	0,47	<0,001	0,252	0,51	3,37	0,02	2,32	12,02
17	Etaža II (2,5-10,2)	65	13,79	0,86	0,29	3,88	1,43	<0,001	0,32	0,78	2,52	0,01	2,14	11,88
Srednja vrednost		62,86	12,18	0,87	0,20	3,29	0,86	<0,001	0,27	0,53	2,71	0,03	4,76	11,074

Na osnovu rezultata kompletnih hemijskih analiza iz 13 bušotina i sa dve etaže, može se zaključiti da postoji značajna homogenost u pogledu sadržaja osnovnih hemijskih jedinjenja koja su bitna za kvalitet zeolitisanog tufa.

III.2.3.2.4. Statistička analiza kompletnih hemijskih analiza zeolitskog tufa u ležištu „Općište“ kod Beočina

U tabeli III42, prikazani su rezultati statističke analize kompletnih hemijskih analiza.

Tabela III43. Statistička analiza kompletnih hemijskih analiza [III20]

Statistički parametar	Broj merenja	Ispitivani hemijski sastav [%]											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	G.Z.	G.Ž.
Srednja vrednost	17	62,86	12,18	0,88	0,20	3,30	0,86	0,27	0,53	2,71	0,03	4,76	11,07
Minimum	17	57,00	9,79	0,64	0,14	2,50	0,43	0,07	0,35	0,96	0,01	2,14	8,72
Maksimum	17	65,00	19,50	1,29	0,29	4,62	1,43	0,53	0,78	4,32	0,06	8,36	13,65
Raspon	17	8,00	9,71	0,65	0,15	2,12	1,00	0,46	0,43	3,36	0,05	6,22	4,93
Standardna devijacija	17	1,93	2,18	0,16	0,05	0,52	0,33	0,15	0,11	0,97	0,02	2,48	1,43
Koeficijent varijacije	17	3,07	17,92	18,66	26,33	15,94	39,10	54,26	21,59	35,87	51,00	52,12	12,96

III.2.3.2.5. Statistička analiza delimičnih hemijskih analiza

Delimične hemijske analize izvršene su u hemijskoj laboratoriji „Geološkog instituta Srbije“. Korišćene su sledeće metode određivanja:

- Anatomsko apsorpciona spektrometrija – plamena tehnika, kojom je određena koncentracija Si, Al, Fe, Ca, Na i K.
- Klasična metoda hemijske analize gravimetrijom, kojom je određen gubitak zagrevanjem i gubitak žarenjem.

Rezultati statističke obrade delimičnih hemijskih analiza prikazani su u tabeli III43.

Tabela III43. Statistička obrada delimičnih hemijskih analize [III20]

Statistički parametar	Broj merenja	Ispitivani hemijski sastav [%]											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe O	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	G.Z.	G.Ž.
Srednja vrednost	17	62,86	12,18	0,88	0,20	3,30	0,86	0,27	0,53	2,71	0,03	4,76	11,07
Minimum	17	57,00	9,79	0,64	0,14	2,50	0,43	0,07	0,35	0,96	0,01	2,14	8,72
Maksimum	17	65,00	19,50	1,29	0,29	4,62	1,43	0,53	0,78	4,32	0,06	8,36	13,65
Raspon	17	8,00	9,71	0,65	0,15	2,12	1,00	0,46	0,43	3,36	0,05	6,22	4,93
Standardna devijacija	17	1,93	2,18	0,16	0,05	0,52	0,33	0,15	0,11	0,97	0,02	2,48	1,43
Koeficijent varijacije	17	3,07	17,92	18,66	26,3 3	15,94	39,10	54,26	21,59	35,87	51,00	52,12	12,96

Na osnovu rezultata delimičnih hemijskih analiza iz 13 bušotina i sa dve etaže, može se zaključiti da zeolitizirani tuf sadrži prosečno 60,10 % SiO₂, 15,82 % Al₂O₃ i 3,55 % CaO.

U tufu sa zeolitom na osnovu delimičnih hemijskih analiza prosečni sadržaj iznosi: 61,90 % SiO₂, 11,73 % Al₂O₃ i 2,63 % CaO.

Zapreminska masa je određivana metodom parafina, a rezultati su prikazani u tabeli III44.

Tabela III44. Zapreminske mase [III20]

Redni broj probe	Bušotina broj	Proba broj	Interval	ρ_v [t/m ³]
1.	B-II/06	Pzm-1	(33.00-34,00)	1,59
2.	B-IV/06	Pzm-1	(7,00-8,00)	1,65
3.	B-V/06	Pzm-1	(12,00-13,00)	1,69
4.	B-VI/06	Pzm-1	(14,00-16,00)	1,52
5.	B-X/06	Pzm-1	12,6	1,55
6.	B-XI/06	Pzm-1	16,5	1,68
7.	B-XIV/06	Pzm-1	(7,5-10,70)	1,63
Srednja vrednost od 1-7:				1,62

Zapreminske mase analiziranih 7 uzoraka variraju u opsegu vrednosti od 1,52 - 1,69 t/m³.

Rezultati radiometrijskih merenja na tri uzorka iz ležišta „Općiste“ prikazani su u tabelama III45 i III46.

Tabela III45. Radiometrijska merenja na tri uzorka iz ležišta „Općiste“ [III20]

Oznaka uzorka	ΣU [ppm]	^{232}Th [ppm]	K [%]	Th/U
B-II/06 P-1 (19.00-29.00)	3,11	8,68	2,15	2,79
B-XI/06 P-1 (16.00-18.00)	3,17	9,62	1,94	3,03
B-IV/06 P-1 (5.00-12.30)	1,64	10,23	1,66	6,24

Tabela III46. Radiometrijska merenja na tri uzorka iz ležišta „Općiste“ [III20]

Oznaka uzorka	ΣU [Bq/kg]	^{226}Ra [Bq/kg]	^{232}Th [Bq/kg]	^{40}K [Bq/kg]	γ indeks
B-II/06 P-1 (19.00-29.00)	40,21	38,88	35,07	675,10	0,54
B-XI/06 P-1 (16.00-18.00)	40,99	39,64	38,86	609,16	0,53
B-IV/06 P-1 (5.00-12.30)	21,21	20,15	41,33	521,24	0,41

Ispitivani uzorak sa ležišta „Općiste“ kod Beočina ispunjava zakonske uslove za upotrebu u visokoj gradnji za enterijer jer je sadržaj radionuklida ispod propisanih granica i vrednost indeksa γ manja od 1.

Sadržaj teških metala određen je sledećim metodama:

- Atomska apsorpciona spektrofotometrija - Cr, Co, Pb, Zn, Mn, Cd, Cu, Ti, i
- Atomska apsorpciona spektrofotometrija - hidridna tehnika - As, Sb.

Rezultati analiza su prikazani u tabeli III47.

Tabela III47. Sadržaj teških metala u uzorcima izdvojenim na ležištu „Općište“ [III20]

Broj probe	Oznaka bušotine i interval	Sadržaj metala [ppm]										
		Co	Cr	Pb	Zn	Mn	Sb	Sn	Cd	Cu	Ti	As
1) Ptm-1	B-II/06 29,00-39,00	3,6	5,3	12,0	24,6	68,0	0,15	45,0	0,6	3,3	504,0	0,58
2) Ptm-1	B-IV/06 5,10-12,30	5	7,3	20,7	28,2	398,0	0,05	40,0	0,9	4,6	783,0	0,78
3) Ptm-1	B-V/06 8,00-18,30	4,4	6,6	14,8	22,8	44,5	0,04	39,0	0,7	3,4	738,0	0,25
4) Ptm-1	B-VI/06 2,50-12,50	5,2	6,8	13,6	25,6	77,5	0,21	20,0	0,6	3,9	597,0	0,21
5) Ptm-1	B-VIII/06 15,10-20,00	3,5	4,0	13,1	21,5	31,3	56,7	58,0	0,8	2,4	464,0	0,10
6) Ptm-1	B-X/06 4,60-8,60	3,4	4,3	14,3	19,9	22,9	85,1	7,0	0,8	2,6	542,0	0,42
7) Ptm-1	B-XIII/06 11,50-15,40	3,5	3,8	17,3	24,5	62,4	28,4	38,0	0,8	2,9	468,0	2,60
8) Ptm-1	B-XIV/06 3,20-13,00	7,3	8,7	23,1	27,8	639,0	<0,005	83,0	0,9	0,4	687,0	1,27

Tabela III48. Rezultati rendgeno-strukturne kvalitativne analize [III20]

Broj probe	Bušotina etaža/interval	Identifikovan mineralni sastav prema stepenu zastupljenosti	Komentar
1	B-II/06 26,00-27,00m	Zeoliti, feldspati, gline, kvarc i kalcit.	Uzorak je veoma niskog stepena kristaliniteta. Zeoliti su zastupljeni sa više različitih tipova i ima ih nešto više od feldspata kojih ima nešto više od glina. Kvarc i kalcit su manje zastupljenosti.
2.	B -III/06 3,00-3,70	Zeoliti, gline-liskuni i feldspati.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i preovlađuju nad glinama-liskunima. dok feldspata ima vrlo malo.
3.	B III/06 7,00-8,00	Zeoliti, gline-liskuni i feldspati.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i preovlađuju nad glinama-liskunima. dok feldspata ima vrlo malo.
4.	B V/06 6,00-7,00	Zeoliti, gline-liskuni i feldspati.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i ima ih nešto više od glina-liskuna. dok su feldspati vrlo male zastupljenosti.
5.	B VII/06 7,00-8,00	Zeoliti, kvarc, gline-liskuni i feldspati.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i preovlađuju nad ostalim mineralima. Kvarca i glina-liskuna ima otprilike podjednako. dok feldspata ima neznatno.
6.	B-VIII/06 12,00-14,00	Zeoliti i gline-liskuni.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i dominiraju nad glinama-liskunima.

Nastavak tabele III48. Rezultati rendgeno-strukturne kvalitativne analize [III20]

Broj probe	Bušotina etaža/interval	Identifikovan mineralni sastav prema stepenu zastupljenosti	Komentar
7.	B-IX/06 12,00-15,00	Zeoliti i gline-liskuni.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i dominiraju nad glinama-liskunima
8.	B-X/06 4,60-6,00	Zeoliti i gline-liskuni.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i dominiraju nad glinama-liskunima
9.	B-X/06 13,90-15,00	Mg-kalcit, gline-liskuni i zeoliti.	Mg-kalcit dominira nad glinama-liskunima i zeolitima koji su neznatno zastupljeni
10.	B-XI/06 11,00-12,00	Zeoliti i gline-liskuni.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i preovlađuju nad glinama-liskunima
11.	B-XI/06 20,00-21,00	Zeoliti, Mg-kalcit i gline-liskuni.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i preovlađuju nad Mg-kalcitom i glinama-liskunima. kojih ima otprilike u podjednakim količinama.
12.	B-XIII/06 5,00-6,00	Zeoliti i gline-liskuni.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i preovlađuju nad glinama-liskunima.
13.	B-XIII/06 13,00-14,00	Zeoliti i gline-liskuni.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i preovlađuju nad glinama-liskunima.
14.	B-XIII/06 18,00-19,00	Zeoliti, gline-liskuni i kristobalit?.	Zeoliti su hejlanditsko-klinoptilolitskog tipa i preovlađuju nad glinama-liskunima. dok je kvarc vrlo male zastupljenosti.
15.	B-XIV/06 9,00-13,00	Zeoliti, gline-liskuni i kalcit i kvarc.	Uzorak je veoma niskog stepena kristaliniteta. Zeoliti ima bar dvostruko više od glina-liskuna. dok su kalcit i kvarc mnogo manje zastupljeni. Zeoliti su dominantno hejlanditsko-klinoptilolitski.

Mineralni sastav cele probe određen je metodom rendgenske difrakcione analize praha. Rezultati rendgeno-strukturne kvalitativne analize prikazani su u tabeli III49.

Na osnovu rezultata ispitivanja uzoraka iz 10 istražnih bušotina može se zaključiti da su tufovi izgrađeni od zeolitskog minerala iz grupe hejlandit-klinoptilolit i preovlađuju nad ostalim mineralima.

Pored zeolita, sadrži minerale iz grupe glina ilit, malu količinu kvarca, feldspata i liskuna.

Mineraloško-petrološka ispitivanja rađena su na uzorcima uzetim iz istražnih bušotina i etaža sa površinskog kopa kao i sa prirodnih izdanaka.

Zeolitizani tuf ležišta „Općište“ je stena homogene teksture. Sive je boje i izuzetno male specifične gustine. Prelom joj je školjkast, a prelomna površina fino peskovita. Sa hlorovodoničnom kiselinom ne reaguje. Bez mirisa je i ukusa. Na

pojedininim uzorcima se uočavaju liske biotita homogeno raspoređene po masi stene, čija veličina ne prelazi 1 mm.

Stena je najvećim delom izgrađena od vitroklasta (odlomaka, vulkanskog stakla) koji su zeolitizirani. Osim vitroklasta, prisutni su kristaloklasti i litoklasti. Kristaloklasti, od kojih se uočavaju kvarc, feldspati i poneki biotit, prisutni su sa 5 % u steni. Kristali su im sitni, psamitskih do pelitskih dimenzija.

III.2.7. PRORAČUN REZERVU

Istražnim radovima u ležištu „Općiste“ dobijeni su podaci o prostiranju, zaleganju, debljini i kvalitetu zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom, odnosno svi neophodni elementi za kategorizaciju i proračun rezervi u ležištu. U elaboratu o rezervama zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom u ležištu „Općiste“ kod Beočina proračunate su količine dva varijeteta tufova koji se razlikuju po kvalitetu i to: količine zeolitisanog tufa kapaciteta katjonske izmene većeg od 130 meq/100 g i tufa sa zeolitom kapaciteta katjonske izmene manjeg od 130 meq/100 g. Prikaz rezervi zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom po kategorijama rezervi dat je u tabeli III49.

Tabela III49. Rezerve zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom [III20]

Kategorija	Geološke rezerve		Bilansne geološke rezerve		Vanbilansne rezerve	
	m ³	t	m ³	t	m ³	t
B	145495	235701	136726	221137	8769	14564
C1	230434	373304	120204	194730	110230	178574
B+C1	375929	609005	256.30	415867	118999	193138

Proračunate rezerve odnose se na dan 31.03.2007. godine. Bilansne rezerve po varijetetima tufa i kategorijama prikazane su u tabeli III50.

Prosečna debljina korisne sirovine (zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom) u okviru kontura rezervi B kategorije iznosi 10,66 m.

Prosečna debljina korisne sirovine (zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom) u okviru kontura rezervi C₁ iznosi 12,34 m.

Tabela III50. Bilansne rezerve po varijetetima tufa [III20]

ZEOLITISANI TUF			
Vrsta rezervi	Kategorija	Rezerve [m ³]	Rezerve [t]
Bilansne geološke	B	96 345	156 079
Bilansne geološke	C1	68 436	110 866
Bilansne geološke	B+C1	164 781	266 945
TUF SA ZEOLITOM			
Vrsta rezervi	Kategorija	Rezerve [m ³]	Rezerve [t]
Bilansne geološke	B	40 381	65 058
Bilansne geološke	C1	51 768	83 864
Bilansne geološke	B+C1	92 149	148 922
UKUPNO REZERVE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM			
Bilansne geološke	B+C1	256930 m ³	415867 t

Koncentrisanost rezervi zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom u ležištu Općiste" može se dobiti iz odnosa ukupnih geoloških rezervi i površine ležišta i on iznosi:

- koncentrisanost rezervi zeolitisanog tufa:

$$224\,636 / 31\,412 = 7,15 \text{ m}^3/\text{m}^2, \text{ odnosno } 363\,911 / 31\,412 = 11,59 \text{ t/m}^2;$$

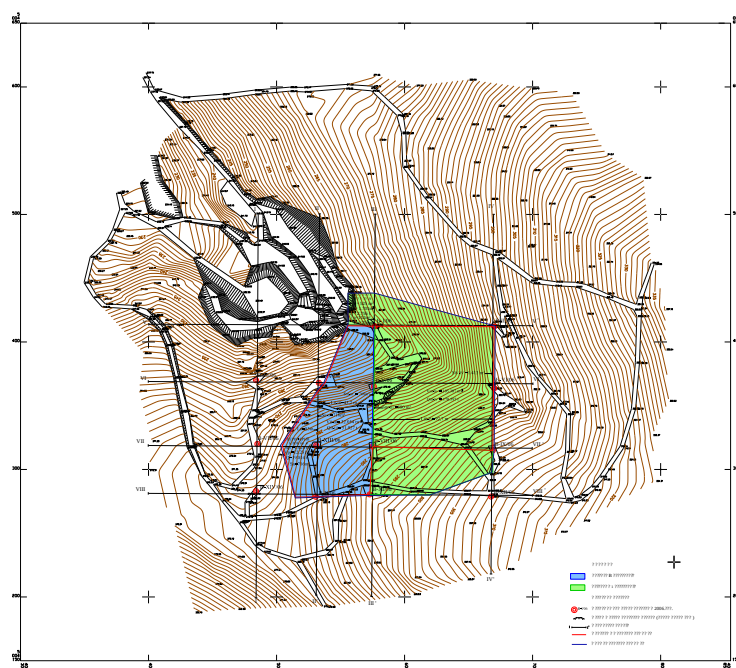
- koncentrisanost rezervi tufa sa zeolitom:

$$151\,293 / 20\,298 = 7,45 \text{ m}^3/\text{m}^2, \text{ odnosno } 245\,094 / 20\,298 = 12,07 \text{ t/m}^2.$$

Koncentrisanost se odnosi na to da li se mineralna sirovina nalazi u vidu jednog, dva ili više većih ili manjih rudnih (mineralnih) tela. Ovo ležište ima visok stepen koncentrisanosti zbog toga što se sastoji samo od jednog rudnog tela [III20].

Prostorni položaj utvrđenih i overenih rezervi mineralnih sirovina

Istražnim radovima okonturene su geološke rezerve B i C₁ kategorije tufa sa zeolitom u količini od ukupno 151293 m³ (B kategorije 44285 m³ i C₁ kategorije 107008 m³). Prostorni raspored rezervi tufa sa zeolitom prikazan je na slici III13.

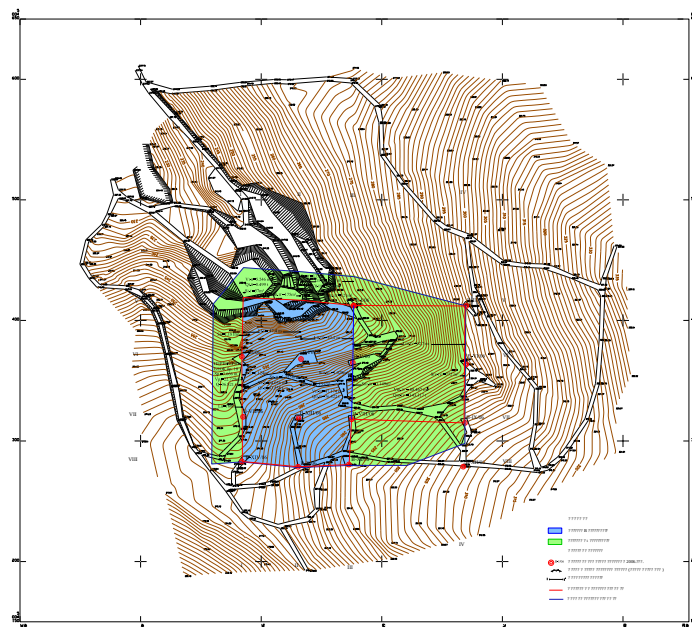
Slika III13. Rezerve B i C₁ kategorije tufa sa zeolitom [III28].

Koordinate temena graničnog poligona rezervi tufa sa zeolitom ležišta „Općiste“ prikazane su u tabeli III51.

Tabela III51. Koordinate temena poligona rezervi tufa sa zeolitom ležišta „Općiste“ [III28]

Broj tačke	Y	X
1	7400671	5004412
2	7400670	5004315
3	7400668	5004298
4	7400620	5004280
5	7400573	5004280
6	7400515	5004278
7	7400503	5004319
8	7400532	5004363
9	7400537	5004368
10	7400556	5004414
11	7400556	5004438
12	7400576	5004438

Okonturene su geološke rezerve B i C₁ kategorije zeolitisanog tufa u količini od ukupno 224636 m³ (B kategorije 101210 m³ i C₁ kategorije 1232426 m³). Prostorni raspored rezervi zeolitisanog tufa prikazan je na slici III14.



Slika III14. Rezerve B i C₁ kategorije zeolitisanog tufa [III28].

Tabela III52. Koordinate temena poligona rezervi tufa sa zeolitom
ležišta „Općiste“ [III28]

Broj tačke	Y	X
1	7400670	5004412
2	7400669	5004364
3	7400669	5004315
4	7400669	5004298
5	7400621	5004280
6	7400573	5004280
7	7400530	5004278
8	7400484	5004283
9	7400459	5004281
10	7400460	5004414
11	7400485	5004444
12	7400533	5004440
13	7400577	5004436

Koordinate temena graničnog poligona rezervi zeolitisanog tufa ležišta „Opčište“ prikazane su u tabeli III52.

III.3. LEŽIŠTE ZEOLITISANOG TUF A I TUF A SA ZEOLITOM „IGROŠ“ KOD BRUSA

III.3.1. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I MORFOLOGIJA LEŽIŠTA

Ležište zeolitisanog tufa Igroš nalazi se oko 8 km istočno od Brusa, a 3 km severoistočno od reke Rasine. Teren na kome je obavljeno istraživanje zeolitisanog tufa nije naseljen, na samom ležištu nema stambenih objekata. Ležište zeolitisanog tufa Igroš rudno polje Igroš - Vidojevići, administrativno pripada SO Brus.

Eksploataciono polje na kome su vršena geološka istraživanja nalazi se na prostoru koji je ograničen tačkama T-1, T-2, T-3 i T-4 (slika III15.), čije su koordinate date u tabeli III53.

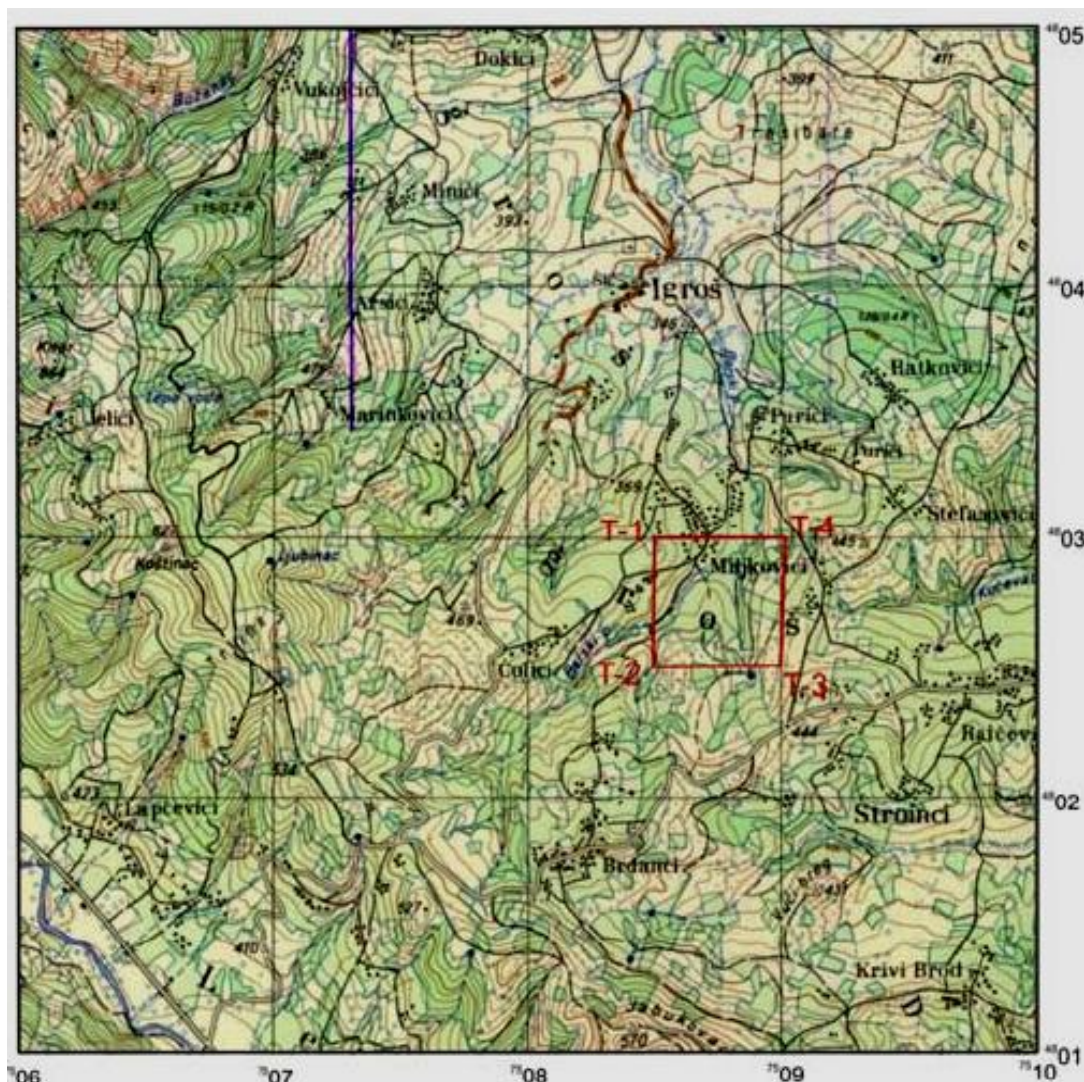
Tabela III53. Koordinate eksploatacionog polja Igroš – Vidojevići [II29]

Tačka	X	Y
1	4 803 000	7 508 500
2	4 802 500	7 508 500
3	4 802 500	7 509 000
4	4 803 000	7 509 000

Selo Igroš u čijem ataru se nalazi eksploataciono polje Igroš-Vidojevići, povezano je asfaltnim putem dužine 3 km saobraćajnicom Kruševac - Brus. Udaljenost ovog lokaliteta od Brusa je 8 km, a od Kruševca 30 km. Najbliža železnička stanica za teretni saobraćaj nalazi se u Stopanji na oko 20 km od Igroša. Preko navedenih saobraćajnica postoji veza sa auto - putem Beograd - Niš Ibarskom magistralom.

U geomorfologiji terena izdvaja se dolina reke Rasine sa aluvionom i aluvijalnim terasama, iznad kojih se ka jugozapadu izdižu obronci Kopaonika, a na istoku obronci Jastrepca. Teren na kome su vršena geološka istraživanja je blago zatalasan i drenira ga nekoliko manjih potoka. Najveći potoci su Barski i potok Dolovi koji se ulivaju u Igrošku reku. Najviša kota terena iznosi 475 m i nalazi se na krajnjem

severozapadnom delu kartiranog terena. Najniža kota izmerena je u dolini potoka Dolovi iznosi 370 m.



Slika III15. Topografska karta eksploatacionog polja
ležišta zeolitisanog tufa Igros – Vidojevići [III29].

Šire područje ispitivanog terena karakteriše se umereno kontinentalnom klimom gde je zbog blizine Kopaonika snežni pokrivač u toku zime nešto veći (podkopaonička oblast). Srednja godišnja količina vodenog taloga je oko 670 mm. Zime su duge i hladne, a leta kratka i topla.

III.3.2. GEOLOGIJA ŠIREG PODRUČJA LEŽIŠTA

Najstarije tvorevine na istraživanom terenu predstavljaju kristalasti škriljci visokog stepena metamorfizma, najvećim delom sedimentnog porekla, transformisani do amfibolske faciје. Među njima se razlikuju dva kompleksa:

1) ektinitski, u okviru bloka Velikog Jastreba i manjih partija u kruševačkom neogenom basenu i

2) migmatitski, na području Mojsinjskih planina.

Dijabaz - rožnačka formacija ($J_{2,3}$) konstatovana je na jugozpadnom delu terena oko Mošuta, Igroša i Šljivova. Predstavljena je sedimentnim stenama (glincima, pešćarima, konglomeratima i pločastim tvorevinama eugeo-sinklinalnih sredina). Prema serpentinitima redovno se nalazi u tektonskom odnosu, dok joj u povlati diskordantno leže neritsko-sprudni i flišni sedimenti.

Dijabazi i spiliti ($\beta\beta$) pripadaju dijabaz-spilitsko-albitofirskoj formaciji eugeosinklinalnih regiona. Javljaju se oko Mošuta, Igroša, Ljubinaca i Šljivova, a u manjim partijama u ataru sela Ridevišćice. U oblasti Dubca preko njih transgresivno leže titonski konglomerati čime je gornja granica starosti jasno određena. Podina im nije pouzdano utvrđena, te se, prema superpozicionim odnosima, pretpostavlja pretitonska-najverovatnije srednje do gornjojurska starost.

Neogeni sedimenti deponovani su u složenoj tektonskoj depresiji poznatoj pod imenom moravskog rova. U širem smislu rov je izgrađen od većeg broja potolina od kojih se na listu Kruševac nalaze delovi kruševačkog i topličkog basena. Baseni su imali dugu i veoma složenu hronološku i paleogeografsku evoluciju počev od i mediterana sve do donjeg pleistocena kada se njihov razvoj definitivno završava.

Na osnovu dosadašnjeg poznavanja geološke građe moguće je bilo izdvajanje donjeg miocena, helveta, tortona donjeg sarmata, u užem smislu i panonsko-pontskih naslaga. Helvet (M_2^1) konstatovan je na padinama V. Jastrepca, u obodnim delovima kruševačkog i topličkog neogena, između Trstenika i Aleksandrovca i u okolini Dobroljubaca. Navedeni sedimenti leže transgresivno preko kristalastih škriljaca jursko-donjokrednog i senonskog fliša, a najverovatnije i preko donjeg miocena. Predstavljani su konglomeratima, pešćarima i ređe peskovitim laporcima sa karakteristikama

kontinentalnih i jezerskih facija, u oba slučaja nastalih u uslovima pojačanog spiranja sa dosta strmih padina osnovnog gorja.

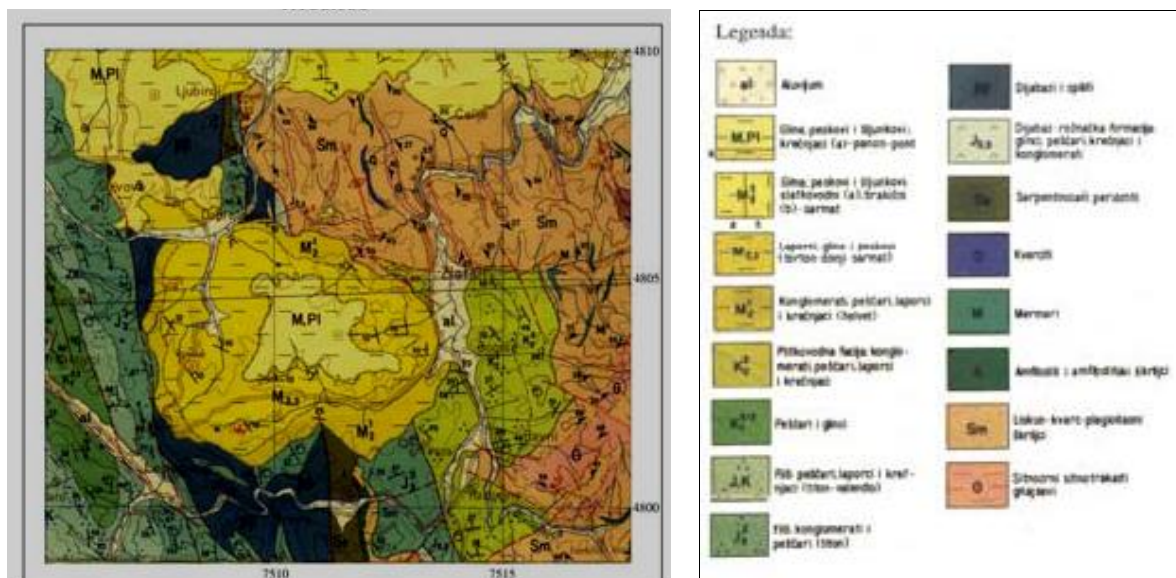
Tortonsko-donjosarmatski sedimenti ($M_{2,3}$) izdvojeni su u oblasti dobroljubačkog basena, zapadno od Aleksandrovca, u oblasti Laćisleda, u široj okolini Trstenika i zapadno od Belih Voda.

U litofacijalnom pogledu moguće je bilo izdvajanje dva dela jedinice: peščara, konglomerata i glina, laporaca, glina i peskova. Peščari, konglomerati i gline, leže konkordantno preko helvetskih tvorevina. Osnovnu karakteristiku predstavlja ritmičko smenjivanje sedimenata što jedinici daje flišoliki habitus.

Laporci, gline, peskovi i tufovi otkriveni su južno od Trstenika i istočno od Aleksandrovca. Sedimenti pripadaju mlađem delu tortonsko-donje-sarmatske jedinice. U opisanim paketima, naročito u njihovim bazalnim delovima, u oblasti Igroša, Jablanice, Sebečevca, Naupare i drugih mesta, konstatovani su u vidu tankih sočiva ili proslojaka debljine 0,2-1,0 m, raspoređeni u 2-3 nivoa. Različitog su sastava, od mikrokristalastog tufa (Naupare) do vitroklastičnih varijeteta (Jablanička i Bučka reka).

Kod prvih osnovnu masu čini piroklastični materijal sa uklopljenim liskama muskovita i sericita. Fenokristali kvarca i feldspata su veoma krupni kao i kristalne forme amfibola, piroksena i izduženih liski biotita. Vitroklastiti (Bučka reka, Igroš, Jablanica i dr.) izgrađeni su od kriptokristalastog silicijuma u osnovnoj masi sa liskama biotita i muskovita. Tufovi su sekundarno menjani, devitrifikovani i jako silifikovani. Obzirom na sastav i prostornu poziciju, stvaranje tufova treba vezati za sublimničke erupcije duž razlomnih zona, koje su se morale višefazno obnavljati tokom helveta i tortona [III30, III31].

Na slici III16. data je pregledna geološka karta šire okoline Igroša kod Brusa.



Slika III16. Geološka karta šire okoline Igroša kod Brusa [III30].

Kartirani deo terena obuhvata delove tri strukturne jedinice: strukturni sprat paleozoika, strukturnu jedinicu mezozoika i strukturni sprat kenozoika. Geološki sastav terena, obuhvaćen geološkim planom razmere 1:2500, utvrđen je na osnovu dosadašnjih rezultata geoloških istražnih radova. Teren na kome je izvršena izrada geološkog plana obuhvata prostor od 158 ha. Utvrđeno je da se zeolitizirani sloj tufa pruža od severozapada prema jugoistoku u dužini od 1,1 km sa povremenim prekidima.

III.3.2.1. Tektonika šireg područja ležišta

Tokom mlađih postmiocenskih kretanja, duž ruptura sa izraženom horizontalnom komponentom, približno upravni na sloj tufa, dolazilo je do smicanja i prekida kontinuiteta sloja u metarskom i dekametarskom području.

Konkordantno preko serije srednjeg miocena (M_2) u kojoj se nalaze slojevi tufova, izdvojeni su sedimenti pliocena (pgPl). Serija pliocena je subhorizontalna. Počinje slabo vezanim brečama preko kojih se smenjuju glinoviti peščari i mrke peskovite gline. Ispitivanje strukturnog sklopa terena obavljeno je metodama daljinske detekcije, kojima je ispitivan prevashodno rupturni sklop u hektometarskom i kilometarskom području.

Kartirani deo terena šire okoline ležišta obuhvata delove dve strukturne jedinice: strukturnu jedinicu mezozoika i strukturni sprat kenozoika.

Strukturna jedinica mezozoika obuhvata blok krede, koji na istraživanom delu terena predstavlja jednu monoklinu seriju. Serija ima elemente pada 384/15. Ovo je verovatno samo jedno krilo nabora u hektometarskom i kilometarskom području posmatranja.

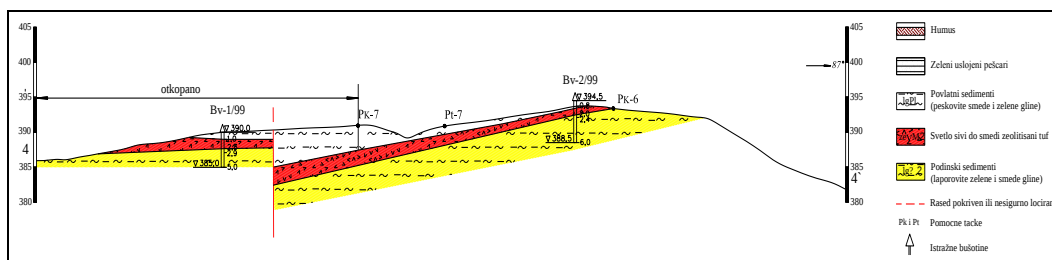
Najstariji uočeni sistem ruptura ima pružanje SSI-JJZ. Mlađi sistemi ruptura imaju pružanja istok-zapad i severozapad-jugoistok. Pretpostavlja se da su rasedi pružanja istok-zapad najstariji sistem ruptura, ali da su po njima obavljena kretanja (intermitentni rasedi). Pomenuti rasedi, pružanja istok-zapad, presecali su i pomerali sve ostale uočene sisteme na istraživanom terenu.

Relativno homogeni plikativni sklop u tako dužem vremenskom periodu pokazuje da su najintenzivnija tektonska oblikovanja ovog dela terena vezana za mlađe faze alpske orogeneze, verovatno postmiocenske starosti [III29, III31].

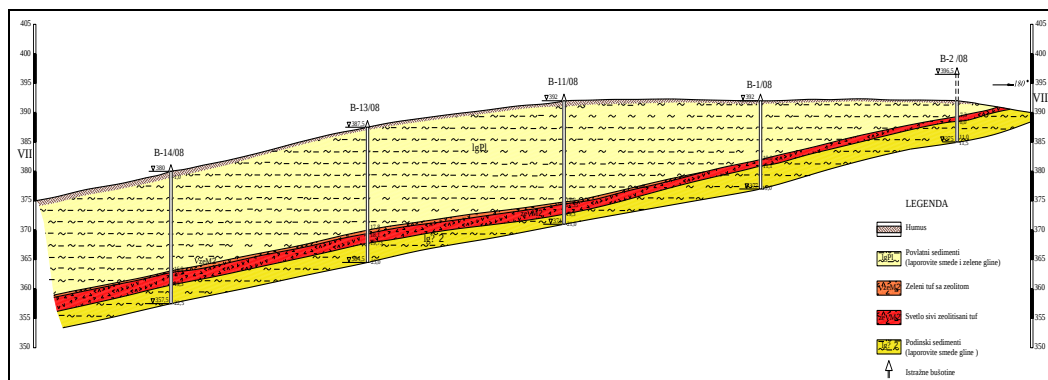
III.3.3. GEOLOŠKA GRAĐA LEŽIŠTA „IGROŠ“

Rudno polje „Igroš-Vidojevići“ nalazi se u istočnom i severoistočnom delu istraživanog terena, na potezu od zaseoka Miljkovići prema selu Stroinci, koje se nalazi na krajnjem jugistočnom delu terena. Teren na kome je izvršena izrada geološkog plana u razmeri 1:1000 obuhvata prostor od 14 ha. Na ispitivanom delu terena u lokalitetu Igroš na eksploatacionom polju „Igroš-Vidojevići“ vršena su geološka istraživanja 1995., 1999. i 2008. godine [III32].

Na slici III17, prikazan je poprečni geološki profil 4-4', a na slici III18, uzdužni geološki profil VII-VII'.



Slika III17. Poprečni geološki profil 4-4' [III33].



Slika III18. Uzdužni geološki profil VII-VII' [III33].

U istraživanju ovog ležišta primenjene su sledeće metode: geološka prospekcija (prospekcija otvorenih profila i prirodnih izdanaka), izrada i reambulacija karata krupnijih razmera i geološko kartiranje. Istražni radovi sastojali su se od istražnog bušenja i izrade istražnih raskopa. Geološkim istraživanjima izdvojena su dva rudna tela: rudno telo I i rudno telo II.

Na prostoru rudnog tela I vršena su detaljna geološka istraživanja od 1995. godine do 1999. godine i 2008. godine. Tokom 1999. godine cilj istraživanja bio je dobijanje podataka za izradu Elaborata o rezervama. U tu svrhu urađeni su sledeći radovi: snimanje i izrada situacionog plana u razmeri 1: 1000, na prostoru od 2 ha, izrada 5 istražnih bušotina ukupne dužine 24,50 m.

Tokom 2008. godine nastavljena su geološka istraživanja na rudnim telima I i II polja „Igroš – Vidojević” gde je izbušeno 17 bušotina ukupne dužine 299,0 m.

Na rudnom telu II u toku 2008. godine izbušeno je 10 istražnih bušotina ukupne dužine 242,50 m. Bušotine su locirane u kvadratnoj mreži za rezerve B kategorije na međusobnom rastojanju od 40 m, a eksploatacijom su dobijene rezerve C₁ kategorije. 1995. godine na ovom rudnom telu prilikom prospekcijskih istraživanja zeolitisanog tufa izbušena je jedna istražna bušotina. Od izvedenih jedanaest bušotina sve bušotine su dale pozitivne rezultate. Pored navedenih istražnih bušotina urađen je i istražni usek i snimljeno je pet otvorenih profila [III31].

Rudno telo I

Rudno telo I na kome se vrši eksploatacija zauzima površinu od oko 4000 m² i ograničeno je Barskim potokom sa zapadne strane i bezimenim potokom sa istočne

strane. Kartiranjem terena i eksploatacionim radovima na „rudnom telu I“ utvrđeno je da se sloj zeolitisanog tufa pruža pravcem sever-jug i može se pratiti oko 170 m po pružanju i po padu u proseku oko 50 m.

Najviša kota na kartiranom delu terena na kome se nalazi „rudno telo I“ iznosi 410 m i nalazi se na krajnjem južnom delu terena. Najniža kota izmerena je u Barskom potoku u severnom delu ispitivanog terena.

Sloj zeolitisanog tufa interstratifikovan je u miocensko-pliocenskoj seriji laporovitih zelenih glina, koje čine podinu i smeđih glina i zelenih peščara, koje čine povlatu. Sloj zeolitisanog tufa je svetlo sive do bele boje.

Istražnim terenskim radovima (istražnim bušenjem, istražnim raskopavanjem i izradom eksploatacionih etaža) utvrđen je sloj zeolitisanog tufa prosečne debljine 1,64 m. Sloj ima generalno pružanje sever-jug i srednji statistički pad prema severu pod uglom od oko 4°. Zeolitisan tuf se karakteriše velikim brojem pukotina raznih pravaca pružanja i veličine duž kojih se zeolitisan tuf lako cepa u komade paralelopipednog oblika. Prelom ovih tufova je školjkast. Sitnozrni su, male specifične i zapreminske mase. Veoma su higroskopni.

Stena je masivne teksture. Umereno je porozna, svetlosive boje, sa vidljivim zrnima staklastih bojenih minerala i kvarca. Stena nema ni miris ni ukus, a hlorovodonična kiselina ne izaziva nikakvu reakciju.

Struktura stene je kristaloklastična. U mikrolitsko glinovito-zeolitskoj osnovi, koja izgrađuje i do 90% stene, leži 5-10% kristala minerala. Od minerala su zastupljeni biotit, odlomci kvarca i metalni minerali. Biotit se javlja u vidu igličastih i tabličastih formi, veličine 0,5 mm. Uglavnom je svež, sa jasno izraženom cepljivošću. Metalni minerali mestimično se pojavljuju u stenskoj osnovi u vidu nepravilnih nagomilanja veličine 0,3-0,8 mm.

Na osnovu rendgenskih ispitivanja utvrđeno je da je zeolitski tuf izgrađen od zeolitskog minerala iz grupe klinoptilolit-hojlandit. Pored zeolita stena sadrži minerale glina montmorionitskog tipa i feldspate.

Laboratorijska ispitivanja obuhvatila su i određivanje kapaciteta katjonske izmene. U rudnom telu I dobijena je prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene 166,9 meq/100 g. Na osnovu ove vrednosti sloj zeolitisanog tufa može se koristiti kao kvalitetna sirovina za dobijanje mineralnih adsorbera mikrotoksina.

Na slici III19. prikazan je snimak sloja zeolitisanog tufa na rudnom telu I.



Slika III19. Sloj zeolitisanog tufa – Rudno telo I [III32].

Rudno telo II

Prostor na kome je izvršeno istraživanje na **rudnom telu II** nalazi se na površini od oko 17000 m². Ovaj prostor je sa zapadne strane ograničen bezimenim potokom koji ima povremeni tok i uliva se u Barski potok. Kartiranjem terena na „rudnom telu II” utvrđeno je da se sloj zeolitisanog tufa pruža pravcem severozapad-jugoistok i može se pratiti na dužini od oko 300 m i po padu oko 100 m. Najviša kota na kartiranom delu terena na kome se nalazi rudno telo II iznosi 428 m i nalazi se u istočnom delu terena. Najniža kota izmerena je u Barskom potoku u severnom delu terena.

Sloj zeolitisanog 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 zeolitisanog tufa je svetlosive do tamno sive boje. Istražnim radovima (istražnim bušenjem, istražnim usekom i snimanjem otvorenih profila) utvrđeno je da je sloj zeolitisanog tufa prosečne debljine 1,82 m. Generalno pružanje sloja je u pravcu sever-jug-jugoistok i srednjim statističkim padom prema severoistoku pod uglom od 10°. Sloj zeolitisanog tufa pruža se na dužini od 260 m.

Zeolitisani tuf je stena masivne teksture, svetlosive boje, sa vidljivim zelenkastim bojenim mineralima, veličine oko 0,5 mm. Stena je umereno porozna. Nepravilnog je preloma, a prelomna površina je grubo peskovita. Stena ne reaguje sa hlorovodoničnom kiselinom i nema nikakav karakterističan miris ni ukus.

Struktura stene je kristalolitoklastična, a izgrađena je od bojenih minerala, plagioklasa, kvarca, odlomaka stena i minerala koji leže u mikrolitskoj osnovnoj masi

glinovito zeolitskog sastava. Osnovna masa je mestimično pigmentirana hidroksidima gvožđa.

Od bojenih minerala pojavljuju se biotit i hornblenda. Biotit je igličastih do tabličastih formi, veličine do 0,5 mm. Uglavnom je svež, sa jasno izraženom cepljivišću. Zrna su paralelno orijentisana uz manji broj haotično raspoređenih liskuna. Hornblenda je manje zastupljena od biotita. Kvarc je nepravilnih formi, veličine oko 0,4 mm. Metalični minerali grade nepravilna nagomilanja, veličine do 0,5 mm i haotično su raspoređeni po stenskoj masi, ili su koncentrisani oko amfibola. Određivanjem kapaciteta katjoske izmene utvrđena je prosečna vrednost 137,85 me q/100 g. Dobijena vrednost ukazuje na potencijal izdvojenog sloja zeolitisanog tufa kao kvalitetne sirovine za dobijanje mineralnih adsorbera mikrotoksina. Pored ovog tufa utvrđen je sloj tufa sa zeolitom, prosečne debljine 0,44 m [III32].

Na slici III20, prikazan je snimak otvorenog profila kontakta zeolitisanog tufa sa podinskim sedimentima.



Slika III20. Sloj zeolitisanog tufa i podinski sedimenti – Rudno telo II [III32].

Debljina povlatnih sedimenata iznosi 1,50-23,50 m u proseku 13,93 m. Humusni materijal je zastupljen na celom kartiranom delu terena, debljine 0,3-0,5 m.

III.3.3.1. Tektonika ležišta

Sklop užeg prostora ležišta uslovljen je prevashodno građom ležišta. Tokom detaljnog kartiranja terena u razmeri 1:1000 osmatrani su i klasifikovani planarni elementi sklopa u sedimentima kartiranog dela terena (tufovima, laporovitim do

peskovitim glinama i pešćarima). Na osnovu prikupljenih podataka obavljena je analiza najbitnijih elemenata sklopa. Od primarnih planara analizirana je slojevitost u tufovima, laporovitim glinama i pešćarima. Statistička analiza nije rađena zbog malog broja podataka. Nekoliko izmerenih elemenata pada slojevitosti u zeolitisanim tufovima ima prosečne vrednosti na rudnom telu I 0/4 i povlatnim sedimentima 80/8 i 75/12.

Na ovom rudnom telu u zapadnom delu uočen je rased na površinskom kopu sa elementima pada 102/90. Duž ovog raseda došlo je do spuštanja sloja tufa po vertikali tako da se na površinskom kopu jasno uočava skok raseda od oko 2,5 m.

Drugi rased uočen je u bezimenom potoku i on praktično razdavlja rudno telo I i rudno telo II. Pravac pružanja ovog raseda je generalno posmatrano sever-jug.

Treći rased nalazi se u severnom delu rudnih tela I i II i praktično ih ograničava u tom delu. Pravac pružanja ovog raseda je severozapad-jugoistok.

Prosečna vrednost elemenata pada slojevitosti zeolitisanog tufa na rudnom telu II iznosi 63/10.

Sloj se pruža pravcem severozapad-jugoistok i može se pratiti na dužini od oko 300 m i po padu oko 100 m [III31].

III.3.3.2. Hidrogeološke karakteristike ležišta

Hidrogeološke karakteristike se definišu vodoobilnošću pojedinih hidrogeoloških struktura, dubinom zaleganja podzemnih voda, nivoom podzemnih voda vodonosnih struktura, pravcima kretanja podzemnih voda, uslovima formiranja podzemnih voda i međusobnim odnosima graničnih hidrogeoloških struktura.

Morfologija terena na kome se nalazi ležište zeolitisanog tufa i njegov širi pojas, karakteriše se relativno blagim oblicima reljefa. Mreža vodenih tokova je retka, najveća reka je Igroš, zatim Barski potok i potok Dolovi.

Hidrogeološke prilike na samom ležištu zeolitisanog tufa sa gledišta istražnih i eksploatacionih radova su povoljne. Na ležištu nije konstatovan vodonosni horizont. Istražnim bušenjem koje je obavljeno 1995., 1999. i 2008. godine, kao i izradom istražnih raskopa i eksploatacionih etaža nigde nisu zapažene akumulacije podzemnih voda [III31].

III.3.4. REZULTATI LABORATORIJSKIH GEOMEHANIČKIH ISPITIVANJA ZEOLITSKOG TUFA I PRATEĆIH STENA

I faza ispitivanja

Tokom izvođenja istražnih radova 1999. godine (istražni raskopi i istražne etaže), izdvojeni su reprezentivi čvrstih stena: peščara, tufa sa zeolitom i zeolitskog tufa u formi blokova (tabela III54).

Kako je na geološkim profilima od Profila I-I' do VI-VI' uočeno da povlatu i podinu, koja je pod nagibom čine gline, odlučeno je da se ispitivanja prošire i na ove vrste stena, pa su izdvojena po tri uzorka povlatne smeđe gline i podinske gline (tabela III55).

Tabela III54. Reprezentivi čvrstih stena [III34]

Oznaka reprezentiva	Vrsta stene
Gm-1	peščar
Gm-2	tuf sa zeolitom
Gm-3	zeolitski tuf

Tabela III55. Uzorci povlatnih i podinskih glina [III34]

Reprezentivi izdvojeni iz povlatnih glina	
Oznaka reprezentiva	Vrsta stene
Istražna etaža II/97 Gm-9/200	povlatna glina
Istražna etaža II/97 Gm-10/200	povlatna glina
Istražna etaža II/97 Gm-11/200	povlatna glina
Reprezentivi izdvojeni iz podinskih glina	
Oznaka reprezentiva	Vrsta stene
Istražna etaža II/97 Gm-12/200	podinska glina
Istražna etaža II/97 Gm-13/200	podinska glina
Istražna etaža II/97 Gm-14/200	podinska glina

U tabelama III56 - III58, prikazani su rezultati geomehaničkih ispitivanja I faze. Analizom navedenih tabela, uočava se da su najnepovoljniji parametri čvrstoće na smicanje utvrđeni na povlatnim glinama (tabela III56).

Prema određenim Atterbergovim granicama konzistencije ove gline pripadaju neorganskim glinama visoke plastičnosti - CH, a na osnovu indeksa plastičnosti $I_p > 20 \%$, spadaju u tla sa visokom plastičnošću. Utvrđena prirodna vlažnost - $w (\%)$ na

sva tri reprezenta veća je od granice plastičnosti - w_p (%), pa je u toku eksploatacije moguće očekivati pojavu nestabilnosti radnih i završnih etaža na kontaktima sa ovim visokoplastičnim povlatnim glinama.

Tabela III56. Rezultati geomehaničkih ispitivanja I faze [III33]

PARAMETRI utvrđeni na reprezentima čvrstih stena	Oznaka reprezenta		
	Gm-1 peščar	Gm-2 tuf sa zeolitom	Gm-3 zeolitski tuf
Zapreminska težina - γ [KN/m ³]	15,46	14,86	13,74
Specifična težina - γ_s [KN/m ³]	23,61	23,30	23,08
Poroznost - n [%]	34,56	36,22	40,47
Koeficijent poroznosti - e	0,528	0,568	0,680
Jednoosna čvrstoća na pritisak - σ_p [MPa]	12,067	15,922	20,716
Čvrstoća na zatezanje - σ_z [MPa]	1,031	1,775	2,366
Kohezija - c [MPa]	1,8,94	2,304	3,360
Ugao unutrašnjeg trenja - ϕ [°]	34° 52'	34° 16'	31° 23'
Brzina longitudinalnih el. Talasa - V_p [m/s]	1684	1993	2077
Brzina transverzalnih el. talasa - V_s [m/s]	1124	1061	956
Dinamički modul elastičnosti - E_{dyn} [GN/m ²]	4,23	4,35	3,45
Dinamički Poisson koeficijent - μ_{dyn}	0,09	0,30	0,36

Tabela III57. Parametri utvrđeni na reprezentima povlatnih glina [III33]

PARAMETRI Utvrdeni na reprezentima povlatnih glina	Oznaka reprezenta		
	Gm-9/2000	Gm-10/2000	Gm-11/2000
Prirodna vlažnost- w [%]	27,37	26,16	25,79
Zapreminska težina - γ [KN/m ³]	19,02	18,98	19,11
Ugao unutrašnjeg trenja - ϕ [°]	7° 7'	8° 41'	8° 17'
Kohezija - c (KN/m ²)	21,80	13,63	15,67
Atterber-gove granice konsistencije:			
- granica tečenja - w_l [%]	71,34	70,72	65,60
- granica plastičnosti - w_p [%]	21,37	23,30	21,37
- indeks plastičnosti - I_p [%]	49,97	47,42	44,23
- indeks konsistencije - I_c	0,88	0,94	0,90

Tabela III58. Parametri utvrđeni na reprezentima podinskih glina [III33]

PARAMETRI utvrđeni na reprezentima podinskih glina	Oznaka reprezentata		
	Gm-12/2000	Gm-13/2000	Gm-15/2000
Prirodna vlažnost - w [%]	14.66	13.31	14.08
Zapreminska težina - γ [kN/m ³]	21.10	21.13	21.12
Ugao unutrašnjeg trenja - φ [°]	34°	35°	34°
Kohezija - c [kN/m ²]	290	300	351

II faza ispitivanja

Istraživanja obavljena 2008. godine predstavljaju II fazu, u kojoj su iz istražnih bušotina izdvojeni reprezenti za geomehanička ispitivanja. Iz dve istražne bušotine izdvojeni su reprezenti označeni kao:

- B-12/08 (0.00-32.30 m), reprezent peskovito-laporovite gline i
- B-14/08 (0.00-17.0 m), reprezent laporovite gline.

Po dopremanju reprezentata, koji su izdvojeni u formi jezgara prečnika oko 70 mm, u laboratoriji su sečenjem jezgara na dijamantskoj frezi pripremljena probna tela. Ukupno je iz svakog reprezentata pripremljeno 18 probnih tela. U tabeli III59, prikazane su srednje vrednosti ispitivanih geomehaničkih parametara. Ovi reprezenti ispitivani su metodama koje se primenjuju za čvrste stene, jer su imali visok stepen konzistencije. Utvrđeni parametri čvrstoće na smicanje pokazuju vrednosti koje su veoma povoljne za formiranje kosina (tabela III59) [III35].

Tabela III59. Parametri čvrstoće i dinamička svojstva [III33,III35]

PARAMETRI ČVRSTOĆE I DINAMIČKA SVOJSTVA	Oznaka reprezentata i vrsta stene	
	B-12/08 0,00-32,30m peskovito-laporovite gline	B-14/08 0,00-17,10 laporovite gline
Zapreminska težina - γ [kN/m ³]	19,662	20,604
Jednoosna čvrstoća na pritisak - σ_p [daN/cm ²]	83,35	102,29
Čvrstoća na zatezanje - σ_z [daN/cm ²]	3,69	2,88
Kohezija - c [daN/cm ²]	4,26	6,77
Ugao unutrašnjeg trenja - φ [°]	35° 08'	32° 15'
Brzina longitudinalnih el. Talasa - V_p [m/s]	1391	1442
Brzina transverzalnih el. talasa - V_s [m/s]	680	704
Dinamički modul elastičnosti - E_{dyn} [GN/m ²]	2,467	2,791
Dinamički Poisson koeficijent - μ_{dyn}	0,342	0,343

Tabela III60. Identifikaciono-klasifikacioni opiti [III33, III35]

IDENTIFIKACIONO-KLASIFIKACIONI OPITI	Oznaka reprezentata	
	B-12/08 0,00-32,30m peskovito-laporovite gline	B-14/08 0,00-17,10 laporovite gline
Prirodna vlažnost - w [%]	4,16	6,54
Zapreminska težina - γ [KN/m ³]	19,66	20,60
Suva zapreminska težina - γ_d [KN/m ³]	18,87	19,34
Specifična zapreminska težina - γ_s [KN/m ³]	25,85	26,05
Poroznost - n [%]	27,00	25,76
Koeficijent poroznosti - e	0,370	0,347
Ganulometrijski sastav:		
Šljunak (60,0-2,00 mm)	0	0
Pesak (2,00-0,06 mm)	31	25
Prašina (0,06-0,002 mm)	60	60
Glina (<0,002 mm)	9	15
Koeficijent neravnomernosti - C_u	37,5	33,0
Atterberg-gove granice konsistencije:		
- granica tečenja - w_l [%]	40,20	48,05
- granica plastičnosti - w_p [%]	22,73	19,10
- indeks plastičnosti - I_p [%]	17,47	28,95
- indeks konsistencije - I_c	2,063	1,434

Na izdvojenim reprezentima utvrđene su i Atterbergove granice konzistencije, granulometrijski sastav, poroznost i koeficijent poroznosti (tabela III60). Na osnovu ovih parametara izvršena je dalja klasifikacija, pa su ovi reprezentanti na osnovu rezultata definisani kao: tla neravnomernog sastava ($C_u > 15$), vrlo malo porozna ($e < 0,40$), u čvrstom stanju ($I_c > 1$). Prema Kasagrandeovom dijagramu plastičnosti pripadaju neogranskim glinama srednje lastičnosti - CI, a na osnovu granulometrijskog sastava, prema trouglom dijagramu Američkog biroa za tlo, prašinastim ilovačama.

III.3.5. REZULTATI ODREĐIVANJA KVALITETA MINERALNE SIROVINE

Kvalitet zeolitskih tufova u ležištu Igroš ispitivan je hemijskim analizama, rendgenostrukturnim kvalitativnim analizama, određivanjem kapaciteta katjonske izmene, DT i TG analizama i određivanjem sadržaja teških metala.

Dobijene vrednosti kapaciteta katjonske izmene na rudnom telu I ukazuju da postoji samo jedan varijetet zeolitskog tufa terminološki definisan kao zeolitisani tuf. Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene na rudnom telu i iznosi 166,9 meq/100 g.

Na osnovu analiza rezultata kapaciteta katjonske izmene na rudnom telu II uočena su dva varijeteta zeolitskog tufa.

Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene zeolitisanog tufa iznosi 137,85 meq/100 g. Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene tufa sa zeolitom iznosi 99,33 meq/100 g. Prema standardima koji su prihvaćeni u „Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina“ iz Beograda, zeolitisani tuf, da bi se mogao koristiti modifikovan za dobijanje mineralnih adsorbera mikrotoksina kao dodatak stočnoj hrani, treba da ima vrednost kapaciteta katjonske izmene ≥ 130 meq/100 g.

Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene zeolitisanog tufa sa rudnog tela I i rudnog tela II iznosi 152,38 meq/100 g. Dobijeni prosek kapaciteta katjonske izmene ukazuje na kvalitet sirovine koja se dobija iz sloja zeolitisanog tufa, kao potencijalnog adsorbera mikrotoksina.

a) Rezultati kompletne hemijske analize zeolitisanog tufa rudnog tela I prikazani su u tabeli III61.

Tabela III61. Kompletna hemijska analiza: rudno telo I zeolitisani tuf [III31]

Hemijski sastav [%]											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	G.Z.	G.Ž.
62,30	12,59	0,23	1,20	4,08	1,94	0,22	0,70	0,63	0,016	4,59	11,06

U tabeli III62. prikazani su rezultati ispitivanja sadržaja teških metala zeolitisanog tufa za rudno telo I [III31]

Tabela III62. Sadržaj teških metala: rudno telo I zeolitisani tuf [III31]

Metal	Co	Cr	Pb	Zn	Mn	Sb	Sn	Cd	Cu	Ti	As
Sadržaj u ppm	14,5	2,4	20,2	33,5	149	51,0	12,0	1,20	38,4	142,5	0,08

- Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene (KKI) na rudnom telu I iznosi 166,9 meq/100 g,
- Sadržaj minerala klinoptilolita –hojlandita je cca 90%.

b) Rezultati kompletne hemijske analize zeolitisanog tufa „rudnog tela II“ prikazani su u tabeli III63.

Tabela III63. Kompletna hemijska analiza: rudno telo II zeolitisan tuf [III31]

Hemijski sastav [%]										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	G.Z.	G.Ž.
62,23	13,06	2,63	2,14	2,14	0,23	1,31	0,68	0,017	3,89	10,16

U tabeli III64, prikazani su rezultati ispitivanja sadržaja teških metala za rudno telo II.

Tabela III64. Sadržaj teških metala: rudno telo II zeolitisan tuf [III31]

Metal	Co	Cr	Pb	Zn	Mn	Sb	Sn	Cd	Cu	Ti	As
Sadržaj u ppm	13,6	24,2	20,2	43,1	107,8	45,0	12,5	1,1	24,7	123,9	0,2

- Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene (KKI) na rudnom telu II iznosi 137,85 meq/100 g,
 - Sadržaj minerala klinoptilolita - hojlandita je cca 85 %.
- c) Rezultati hemijske analize tufa sa zeolitom rudnog tela II prikazani su u tabeli III65.

Tabela III65. Hemijska analiza tufa sa zeolitom: rudno telo II [III31]

Hemijski sastav [%]							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Z.	G.Ž.
63,67	12,72	3,38	2,43	1,93	1,27	3,90	8,13

- Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene (KKI) tufa sa zeolitom rudnog tela II iznosi 99,33 meq/100 g,
- Sadržaj minerala klinoptilolita - hojlandita u tufu sa zeolitom je cca 50 %. [III31]

III.3.6. REZERVE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM U LEŽIŠTU „IGROŠ“

Istraživanja koja su izvedena u više navrata (u periodu od 1995. godine do 2008. godine) na rudnom polju „Igroš-Vidojević“ utvrdila su postojanje dva rudna tela. Vrsta, obim i rastojanje između istražnih radova bili su u granicama koje propisuje Pravilnik o klasifikaciji i kategorizaciji rezervi čvrstih mineralnih sirovina (Sl. List SFRJ br. 53/79, čl. 184) za treću grupu ležišta tufa.

Maksimalna rastojanja između istražnih radova iznose za A kategoriju 20 m, B kategoriju 40 m i C₁ kategoriju 80 m. Geološke rezerve u ležištu proračunate su metodom paralelnih vertikalnih preseka (profila) - osnovna metoda i blokova - kontrolna metoda. Rezultati su prikazani u tabeli III66.

Tabela III66. Geološke rezerve ležišta „Igroš“ [III31]

Kategorija	Metoda paralelnih vertikalnih preseka		Metoda blokova	
	m ³	t	m ³	t
ZEOLITISANI TUF				
B	22460	31.32	23625	32975
C ₁	10428	14600	12424	17393
B + C ₁	32888	45932	36049	50368
TUF SA ZEOLITOM				
B	1020	1764	616	1066
C ₁	1804	3121	1910	3306
B + C ₁	2824	4885	2526	4372
UKUPNE REZERVE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM				
B	23480	33096	24241	34041
C ₁	12232	17721	14334	20699
B + C ₁	35712	50817	38575	54740

Tehničko-ekonomska ocena ležišta zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom na rudnom polju „Igroš-Vidojević“ (rudno telo I i rudno telo II) urađena je u skladu sa čl. 25 i 26 Pravilnika o klasifikaciji i kategorizaciji rezervi čvrstih mineralnih sirovina i vođenju evidencije o njima (Službeni list SFRJ br. 53/79). Analizirani su svi značajni faktori (geološki, genetski, tehničko-eksploatacioni, tehnološki, tržišni, regionalni i

društveno ekonomski) i dat je njihov uticaj na bilasnost proračunatih geoloških rezervi u ležištu preko naturalnih i vrednosnih pokazatelja.

Geološkim istraživanjima 2008., godine okontureno je celo rudno telo I i proračunate su rezerve. Rudno telo II okontureno je sa zapadne i južne strane i proračunate su rezerve zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom. Granice rasprostanjenja zeolitisanog tufa van utvrđenih kontura rudnog tela II nalaze se u istočnom i jugoistočnom delu ispitivanog terena na prostoru dužine 200 m i širine 40 m. Prosečna očekivana debljina zeolitisanog tufa na osnovu istražnih radova (istražnih bušotina) iznosi oko 2,30 m. Potencijalne rezerve C_2 kategorije zeolitisanog tufa na ovom prostoru su oko 18400 m³ ili 25760 t [III31].

Bilansne geološke rezerve B + C_1 utvrđene u ležištu zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom prikazane su u tabeli III67.

Tabela III67. Bilansne rezerve [III31]

LEŽIŠTE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM „IGROŠ-VIDOJEVIĆI“ KOD BRUSA			
Vrsta rezervi	Kategorija	Rezerve [m ³]	Rezerve [t]
Bilansne	B	22460	31332
Bilansne	C_1	10428	14600
Bilansne	B + C_1	32888	45932
TUF SA ZEOLITOM			
Vrsta rezervi	Kategorija	Rezerve u [m ³]	Rezerve u [t]
Bilansne	B	1020	1764
Bilansne	C_1	1804	3121
Bilansne	B + C_1	2824	4885
UKUPNE REZERVE ZEOLITISANOG TUFA I TUFA SA ZEOLITOM			
Vrsta rezervi	Kategorija	Rezerve u [m ³]	Rezerve u [t]
Bilansne	B	22480	33096
Bilansne	C_1	12232	17721
Bilansne	B + C_1	35712	50817

Pri eksploatacionim gubicima od 5% dobijene su eksploatacione rezerve od 33926 m³ ili 48276 t. Pri godišnjem kapacitetu eksploatacije zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom od 2000 t, vek površinskog kopa bio bi 24,5 godina [III31].

III.4. ANALIZA I DISKUSIJA LEŽIŠTA

LEŽIŠTE “ZLATOKOP”

Ispitivana pojava zeolitskog tufa nalazi se jugoistočno od Vranja, na udaljenosti od oko 4 km. Istražni rudarsko-geološki radovi izvođeni su u ataru sela Zlatokop tzv. „Zlatokopskom polju“. Ispitivani teren obuhvata površinu od oko 10 km².

Ležište “Zlatokop” izgrađuju sedimenti tercijara predstavljeni peskovima, glinovitim peskovima, glinama i laporcima. Zeolitski tuf “Zlatokopa” interstratifikovan je u miocensko-pliocenskoj seriji laporaca. Povlata je izgrađena od sivih listastih laporaca, a podina od tamno sivih kompaktnih laporaca. Zeolitisan tuf predstavlja najfiniji vulkanski pepeo, koji je nastao erupcijom severno od Vranja, a taložen je u dubokoj sredini kao jedna facija u sedimentnoj seriji.

Na lokalitetu “Zlatokop” u periodu od 1975.-1985. godine izbušena je 51 bušotina ukupne dužine 1832 m. Istražnim bušenjem okontureno je rudno telo, koje je izduženo u pravcu severozapad-jugoistok i koje zaleže ka jugo-zapadu. Dužina rudnog tela iznosi 600 m, širina 400 m, a srednja debljina zeolitisanog tufa za celo ležište je oko 2 m.

Pored istražnog bušenja na ovom ležištu su izvedeni i potkop I (dužine 65 m) i potkop II (60 m) iz kojih su metodom brazde na svakih 5 m uzimani uzorci za delimična, a na svakih 10 m za kompletna laboratorijska ispitivanja. Na samom ležištu urađeni su i raskopi u ukupnoj metraži 150 m³. Sve ove istražne radove pratila su mineraloško-hemijska ispitivanja u obimu potrebnom za overu rezervi. Na osnovu dodatnih mineraloških ispitivanja sredinom osamdesetih godina prošlog veka zaključeno je da ispitivani tuf odgovara klinoptilolitu bogatom kalcijumom. Utvrđeno je da je klinoptilolit zastupljen od 70-85%.

Zeolitski tuf ležišta “Zlatokop” je od svih ležišta u Srbiji najduže i najobimnije ispitivan. Ispitivanja ovog tufa obuhvatila su i mogućnost njegovog korišćenja kao keramičke sirovine u određenom procentu, čime se postiže sinterovanje na znatno nižim temperaturama od onih pri upotrebi Na-feldspata i to za oko 100°C. Uz pomoć ovog tufa sinterovanje se ostvaruje na oko 170°C, a klinkerovanje na oko 150°C.

Ispitivan je i kvalitet zeolita po klasama krupnoće pri čemu je utvrđeno da je sadržaj minerala klinoptilolita nešto viši u najsitnijim klasama ($-0,063+0$ mm i $0,043+0$ mm), pa je samim tim u njima kapacitet katjonske izmene veći. Na polaznom uzorku klase $-2+0$ mm utvrđena je vrednost kapaciteta katjonske izmene od 145,6 meq/100 g.

Nažalost, stepen ispitivosti s geomehanskog aspekta može se smatrati nedovoljnim. Dostupni su samo podaci o osnovnim fizičko-mehaničkim svojstvima same korisne sirovine (zeolita), nema podataka o parametrima potrebnim za projektovanje (parametri čvrstoće na smicanje φ i c) ni rude zeolita ni pratećih stena podine i povlate iako je predviđeno da se eksploatacija vrši površinskim kopom i jamskim otkopavanjem.

Hidrogeološka svojstva terena su povoljna. Teren je sa visokim koeficijentom površinskog oticanja, bez mogućnosti infiltracije u dublje delove.

Geološke rezerve ležišta "Zlatokop", kategorije A + B + C₁ iznose 586402 t.

LEŽIŠTE „IGROŠ”

Ležište zeolitisanog tufa „Igroš” rudno polje „Igroš-Vidojevići” nalazi se oko 8 km istočno od Brusa, a 3 km severoistočno od reke Rasine. Teren na kome je izvršena izrada geološkog plana obuhvata prostor od 158 ha.

Teren na kome je izvršena izrada geološkog plana u razmeri 1 : 1000 obuhvata prostor od 14 ha. Geološkim istraživanjima na rudnom polju „Igroš-Vidojevići” utvrđena su dva rudna tela:

- **Rudno telo I** na kome se vrši eksploatacija zauzima površinu od oko 4000 m². Istražnim radovima kao i izradom eksploatacionih etaža utvrđeno je da se sloj zeolitisanog tufa prostire pravcem sever-jug oko 170 m po pružanju i po padu 50 m. Prosečna debljina je 1,64 m sa generalnim pružanjem istok-zapad i srednjim statističkim padom prema severu pod uglom od oko 4°. Zeolitisan tuf je interstratifikovan u miocensko - pliocenskoj seriji laporovitih glina koje čine podinu i smeđih glina i peščara koje čine povlatu. Sloj zeolitisanog tufa je svetlo-sive do bele boje. Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene iznosi 166,9 meq/100 g. Sadržaj minerala klinoptilolita je cca 90%.

- **Rudno telo II** nalazi se na površini od 17149 m². Istražnim bušenjem utvrđeno je prostiranje zeolitisanog tufa prosečne debljine 1,82 m. Pored ovog tufa utvrđen je sloj tufa sa zeolitom, prosečne debljine 0,44 m. Sloj zeolitisanog tufa pruža se pravcem sever-jug, na dužini od 260 m i širini, sa srednjim statističkim padom prema severoistoku pod uglom od 10°. Prosečna vrednost kapaciteta katjonske izmene iznosi 137,85 meq/100 g. Sadržaj minerala klinoptilolita je cca 85%.

Debljina povlatnih sedimenata iznosi od 1,50-23,50 m, u proseku 13,93 m.

Hidrogeološke prilike na samom ležištu su povoljne. Na ležištu nije konstatovan vodonosni horizont. Teren ima visok koeficijent površinskog oticanja bez mogućnosti infiltracije u dublje delove.

Tokom 1999. godine u okviru detaljnih geoloških istraživanja izbušeno je 5 istražnih bušotina ukupne dužine 24,50 m. Najobimnija istraživanja obavljena su 2008., godine kada je na ova dva rudna tela izbušeno 17 bušotina ukupne dužine 229,0 m.

Ukupne geološke rezerve zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom B + C₁ su 35712 m³ odnosno 50817 t.

Predviđeno je da se eksploatacija na ležištu Igroš obavlja površinskim otkopavanjem. U toku 1999. godine, tokom izvođenja istražnih radova (raskopi i etaže), izdvojeni su reprezentanti u formi blokova sledećih stena: peščara, tufa sa zeolitom i zeolitskog tufa, a tokom istraživanja, ispitivanja su proširena sa još po tri reprezentata podinskih i povlatnih gina. Ova ispitivanja obuhvatila su geomehanička ispitivanja koja su u potpunosti definisala radnu sredinu.

Ispitivanja izvedena 2008., godine obavljena su na dva reprezentata izdvojena iz istražnih bušotina. Reprezentanti su brojem probnih tela potpuno zadovoljili pouzdanost dobijenih rezultata, koji su se koristili za definisanje geometrije površinskog kopa. Reprezentanti su predstavljali povlatne sedimente (peskovito-laporovite gline i laporovite gline) u kojima će se izvoditi radne etaže i završna kosina.

U pogledu geomehaničkih ispitivanja može se zaključiti da su u potpunosti zadovoljeni zahtevi projektovanja.

LEŽIŠTE „OPĆIŠTE”

Ležište zeolitisanog tufa „Općište“ nalazi se na severnim padinama Fruške gore, 1,5 km severoistočno od manastira Beočin, na oko 4 km od Beočina. Prostor na kome su vršena detaljna geološka istraživanja zahvata površinu od 31412 m².

Rudno telo pojavljuje se u vidu slojeva generalnog pružanja jugozapad-severoistok. Istražnim bušenjem utvrđena je debljina zeolitskog sloja od 8,40-26,80 m. Prosečna debljina zeolitskog sloja tufa na osnovu podataka iz trinaest pozitivnih bušotina iznosi 14,27 m. Ležište je istraženo na dužini od 210 m i širini 160 m u horizontalnom preseku.

Korisna mineralna sirovina u istraživanom ležištu, prema genetskom tipu, pripada vulkanogeno sedimentnim stenama - zeolitskom tufu.

Debljina povlatnih sedimenata iznosi od 0,40 m do 19,00 m, u proseku 4,88 m. Osulinski materijal takođe leži preko laporaca i tufova. Sastoji se od valutica laporca, tufa i grudvica gline. Debljina osuline iznosi 1,50 m. Tokom 1990. godine ustanovljeno je da sadržaj zeolita u četiri uzorka iz površinskog kopa „Općište“, Beočin iznosi 80-88%. Zeolit je predstavljen klinoptilolitom Ca-K-Mg varijeteta (po sastavu katjonske izmene).

Od sredine prošlog veka pa sve do 1994/95 god. tuf ležišta „Općište“ istraživao je kao pucolanska sirovina – dodatak portland cementnom klinkeru za proizvodnju pucolanskog cementa.

Ležište zeolitisanog tufa obrazovano je u sloju laporca. Relativno je malog rasprostiranja u planu i zaleganja u dubinu. Ležište je manjim delom otkriveno na površini terena usled erozije. Na osnovu litološkog sastava i podataka dobijenih geološkim istražnim bušenjem, kojim nije nabušena vodonosna sredina, može se zaključiti da ležište zeolitisanog tufa egzistira u steni u kojoj nema pojava podzemne vode.

Tokom 2006. godine, u okviru istraživanja za izradu Elaborata o rezervama izvedeno je istražno bušenje. Urađeno je 14 istražnih bušotina dubine 13,00-47,80 m. Ukupna dužina bušenja iznosila je 300,40 m. Od 14 bušotina, 13 je dalo pozitivne rezultate. Prosečna debljina korisne sirovine (tuf sa zeolitom i zeolitisan tuf) koja je uzeta za proračun rezervi istražnih bušotina iznosi 14,27 m.

Na osnovu analiza kapaciteta katjonske izmene, dobijene vrednosti ukazuju da postoje dva varijeteta zeolitskog tuffa:

- Prvi varijetet ima prosečnu vrednost kapaciteta katjonske izmene 108,27 meq/100 g i definisan je kao tuf sa zeolitom (ispitano 88 proba)
- Drugi varijetet ima prosečnu vrednost kapaciteta katjonske izmene 154,90 meq/100 g i definisan je kao zeolitisan tuf (ispitano 111 proba).

Geološke rezerve zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom B + C₁ iznose 375929 m³ odnosno 609005 t.

Geomehanička ispitivanja izvedena su na tri reprezentiva i to:

- les u formi bloka - neporemećen uzorak,
- laporac, izdvojen iz istražne bušotine
- zeolitsani tuf, izdvojen iz istražne bušotine.

Geomehanička ispitivanja dala su dovoljno pouzdane rezultate (broj probnih tela omogućio je sagledavanje svojstava radne sredine), koji su korišćeni za analizu stabilnosti radnih i završnih kosina površinskog kopa.

Uporedna analiza hemijskog sastava zeolita sa ispitivanih ležišta prikazana je u tabeli III68.

Tabela III68. Uporedna analiza hemijskog sastava zeolita sa ispitivanih ležišta

Sastav, komponenta [%]	IGROŠ		ZLATOKOP	OPĆIŠTE
	Rudno telo I	Rudno telo II		
SiO ₂	62,23	62,30	64,5	68,4
Al ₂ O ₃	13,06	12,59	14,0	11,6
Na ₂ O	1,31	0,70	0,9	0,86
MgO	2,14	1,94	1,62	2,55
CaO	2,14	4,08	3,75	2,5
Fe ₂ O ₃	-	1,20	1,5	0,66
K ₂ O	0,68	0,63	1,2	2,45

III.5. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA VATROSTALNIH MATERIJALA NA BAZI ZEOLITA

Eksperiment je izveden kroz tri faze:

I Sinteza i karakterizacija kordijerita iz zeolita

II Sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala

III Ispitivanje termostabilnosti kompozitnih materijala

III.5.1. SINTEZA UZORAKA

Prvi stepen polazi od sintetičkog zeolita LTA, i korišćena je jonska izmena zeolita, slika III21. Polazni materijal za ova istraživanja je bio uzorak sintetičkog zeolita, proizvođač je švajcarska firma Zeohem. Hemijski sastav polaznog zeolita je dat u tabeli III69.

Tabela III69. Hemijski sastav polaznog LTA [III36]

Oksid	Sadržaj [%]
SiO ₂	33,95
Al ₂ O ₃	30,48
Na ₂ O	15,66
MgO	0,0036
CaO	0,042
Fe ₂ O ₃	0,051
K ₂ O	0,903

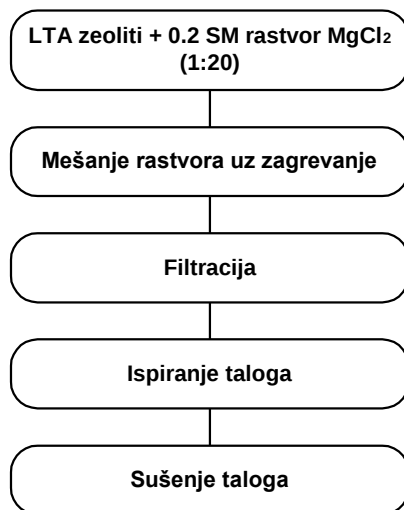
Jonska izmena zeolita

Radi postizanja jonske izmene Na⁺ sa Mg²⁺ u zeolitu LTA korišten je 0.25M rastvor MgCl₂ 20:1 (rastvor : zeolit). Uslovi jonske izmene su obuhvatili vreme od 72 h, kao i konstantno mešanje pri temperaturi od 60°C. Posle procesa filtracije vršeno je ispiranje taloga destilovanom vodom do negativne reakcije na hloridne jone.

Na osnovu primene atomske resorpcione spektroskopije utvrđen je maseni udeo MgO u sastavu Mg-izmenjenog zeolita. Dobijeno je da je maseni udeo 18±2%.

Pripremljeni zeolit je mešan sa određenim količinama kvarca i alumine, radi postizanja stehiometrije koridijerita. Nakon toga smeša je homogenizovana uz dodatak

kuglica od alumine i etil-alkohola. Korištena je brzina mešanja od 1000 obrtaja u minuti. Posle toga je dobijeni uzorak sušen na temperaturi od 60°C.



Slika III21. Šematski prikaz procesa jonske izmene LTA zeolita.

III.5.2. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITNIH MATERIJALA

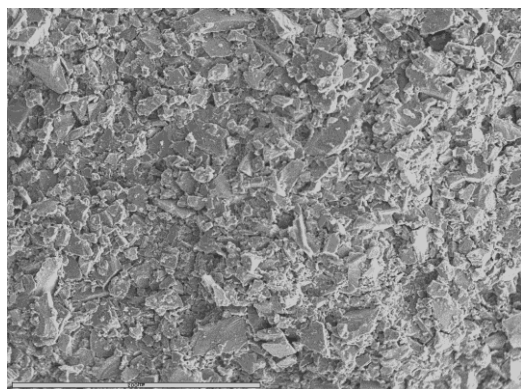
Uzorci za dalja ispitivanja, Z 30 i Z 50 su dobijeni primenom mehaničkog mešanja prahova kordijerita i silicijum-karbid. Sintetizovane su serije uzoraka, sa različitim sadržajem koridijerita, 30% i 50% u odnosu na dodati silicijum-karbid. Zatim su dobijene smeše homogenizovane, sušene i presovane. Primenjeno je jednoosno presovanje, i uzorci su posle presovanja imali dimenzije 1 cm prečnik, i visinu 1 cm. Zatim su uzorci sinterovani na temperaturi od 1260°C u trajanju od 3 časa (Z 30), odnosno na temperaturi od 1180°C u trajanju od 3 časa. Temperature su odabrane u skladu sa prethodnom serijom eksperimenata koja je obuhvatala termomikroskopsku analizu i različite uslove sinterovanja (temperatura, vreme) [III36].

Radi određivanja prisutnih faza u dobijenim uzorcima posle sinterovanja korištena je rengen-strukturna analiza. Rezultati za uzorke Z 30 su pokazali da je ustanovljeno prisustvo dve faze: silicijum-karbid i safirina, dok je u slučaju uzoraka Z 50 pored prisustva faza silicijum-karbid i safirina, prisutna i mala količina kvarca [III36].

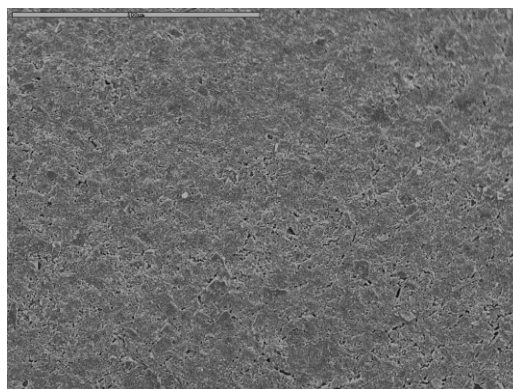
Mikrostruktura dobijenih uzoraka Z 30 i Z 50 sa prethodnim napavaranjem smešom Au-Pd određena je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije. Korišten je tip uređaja VEGA TS 5130 mm (TESCAN). Na slici III22, prikazani su SEM snimci uzorka Z 30 i Z 50.

Tabela III70. Gustine sinterovanih uzoraka Z 30 i Z 50

70 % mas SiC + 30 mas % Z Teorijska gustina: 2,99 g/cm ³			50 mas % SiC + 50 mas % Z Teorijska gustina: 2,86 g/cm ³		
Temperatura/pritisak/ vreme	Gustina [g/cm ³]	% Teorijske gustine	Temperatura/pritisak/ vreme	Gustina [g/cm ³]	% Teorijske gustine
1100°C/300 Mpa/3h	1,89	63,2%	1100°C/300 Mpa/3h	1,72	60,1%
1260°C/300 Mpa/3h	1,74	58,2%			



a)



b)

Slika III22. SEM snimci uzorka: a) Z 30 i b) Z 50

Struktura dobijenih uzoraka je slična, uočava se porozna struktura, na fotografijama su prisutne čestice različitih veličina i oblika. Takođe sa snimaka se vidi i prisutna poroznost uzoraka (Z 30). Uzorci Z 50 su slični, samo su prisutne i pojave aglomeracije čestica.

III.5.2.1. Ispitivanje termostabilnosti uzorka

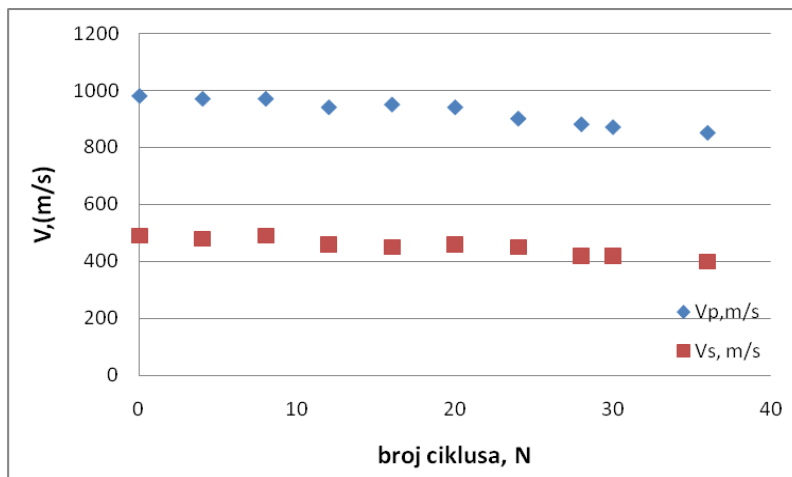
Termostabilnost svih uzoraka je ispitivana standardnom laboratorijskom metodom – hlađenjem u vodi, prema standardu SRPS B.D.8.319. Za ispitivanje su

korišteni uzorci koji ne predstavljaju standardne, već su korišteni uzorci dimenzija cilindra, visine 1 cm i prečnika 1 cm. Prema standardu procedura treba da se ponavlja do oštećenja koje iznosi 50% oštećenja čeine površine uzorka pre termošoka. Broj izdržanih ciklusa predstavlja meru termostabilnosti. U eksperimentu su uzorci naglo hlađeni 36 puta, što je za 6 ciklusa više od preporuke u standardu, koja kaže da se ispitivanje prekida posle 30 ciklusa, a da se izuzetno, ukoliko to eksperimenti zahtevaju nastavlja do oštećenja čeine površine koje prevazilazi 50% od originalne površine uzorka.

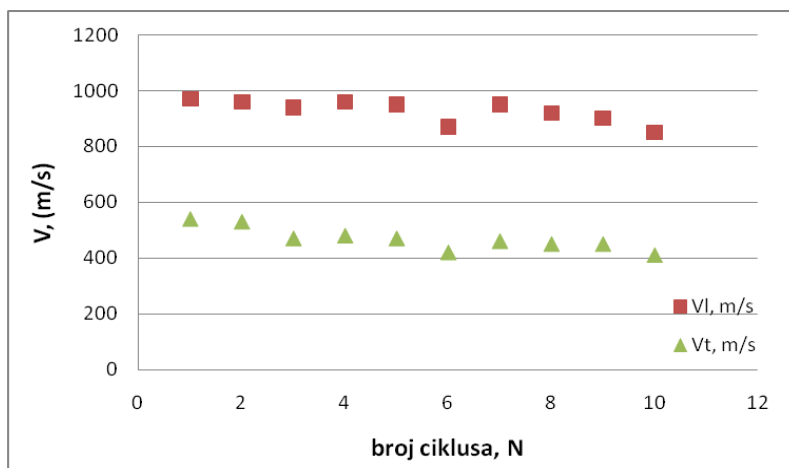
III.5.3. NEDESTRUKTIVNE METODE ISPITIVANJA TERMOSTABILNOSTI

III.5.3.1. Praćenje stepena oštećenja unutrašnjosti ultrazvučnom metodom

Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije je bila i primena nedestruktivnih metoda ispitivanja, radi praćenja ponašanja uzoraka u uslovima određivanja njihove termostabilnosti. Praćenje promena unutar uzoraka, odnosno detekcija unutrašnjih prskotina koje nastaju kao posledica termičkih naprezanja u materijalu izazvanih termošokom praćena su primenom ultrazvučne metode određivanja Jungovog modula elastičnosti, odnosno praćenjem promene brzina longitudinalnih i transverzalnih talasa. Na osnovu dosadašnjih iskustava i dobijenih rezultata, kao i literaturnih podataka [III37-III42, III60, III61] pokazano je da ultrazvučni talas putuje manjom brzinom kroz materijale veće poroznosti i manje gustine, odnosno da ovakvi materijali imaju manje vrednosti Jungovog modula elastičnosti i pokazuju lošija elastična svojstva. Rezultati merenja brzina prostiranja ultrazvučnih talasa kroz materijal su iskorišćeni za praćenje promena dinamičkog Jungovog modula elastičnosti i čvrstoće u unutrašnjosti uzoraka posle različitih ciklusa termošoka.



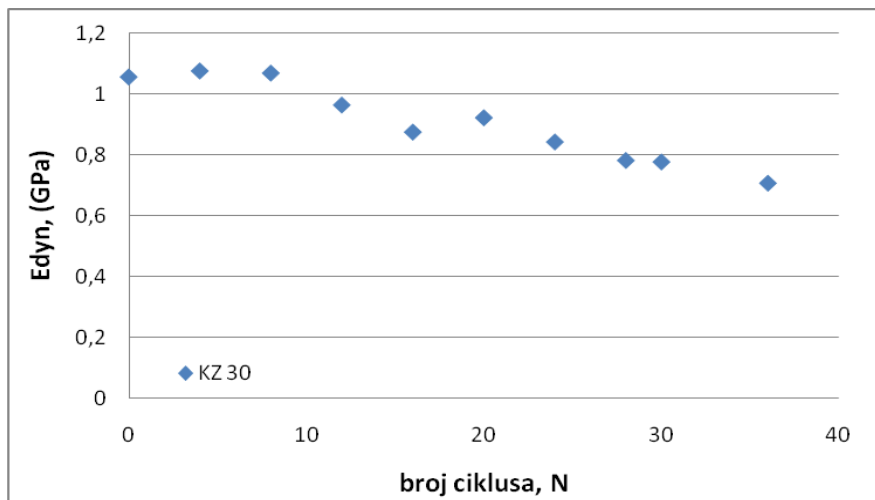
Slika III23. Promena brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke Z 30.



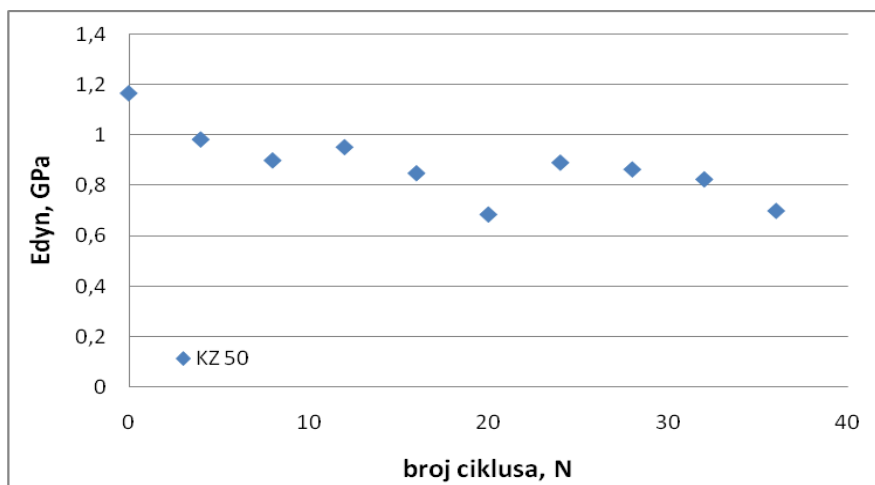
Slika III24. Promena brzine prostiranja ultrazvučnih talasa kroz uzorke Z 50.

Na osnovu analize dobijenih rezultata za uzorak Z 30 (slika III23.) predviđanja o smanjenju brzina longitudinalnih i transverzalnih talasa koja su očekivana, su i dobijena [III68]. Zapaža se sličan trend smanjenja brzina, a kod transvezalnih talasa je to smanjenje posle 36 ciklusa nešto veće (od 490 na 400 m/s), nego u slučaju longitudinalnih talasa (od 980 do 850 m/s). Nisu primećene nagle promene brzine, već smanjenje brzine ide postepeno. Slični rezultati se zapažaju i u slučaju uzoraka Z 50, smanjenje brzine posle 36 ciklusa je neznatno veće u odnosu na početne vrednosti i kod transverzalnih talasa to smanjenje posle 36 ciklusa iznosi 130 m/s, (od 540 do 410 m/s), a kod longitudinalnih talasa 130 m/s (od 980 do 850 m/s).

Smanjenje modula elastičnosti tokom ispitivanja termostabilnosti praćeno je proračunom na osnovu rezultata ultrazvučnih merenja.



Slika III25. Promena dinamičkog modula elastičnosti uzoraka Z 30.



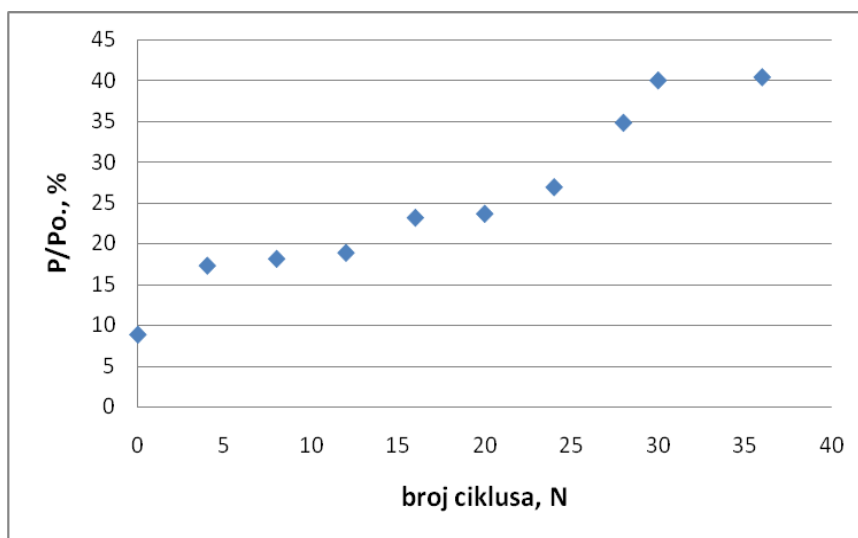
Slika III26. Promena dinamičkog modula elastičnosti uzoraka Z 50.

Kod oba uzorka zapaža se sličan pad Jungovog modula elastičnosti, koji iznosi od 1.05 GPa do 0.70 GPa posle 36 ciklusa za uzorak Z 30 [III36, III42, III67, III68], dok je u slučaju uzorka Z 50 taj pad nešto veći, 1.17 GPa pre ispitivanja do 0.70 GPa posle 36 ciklusa termostabilnosti.

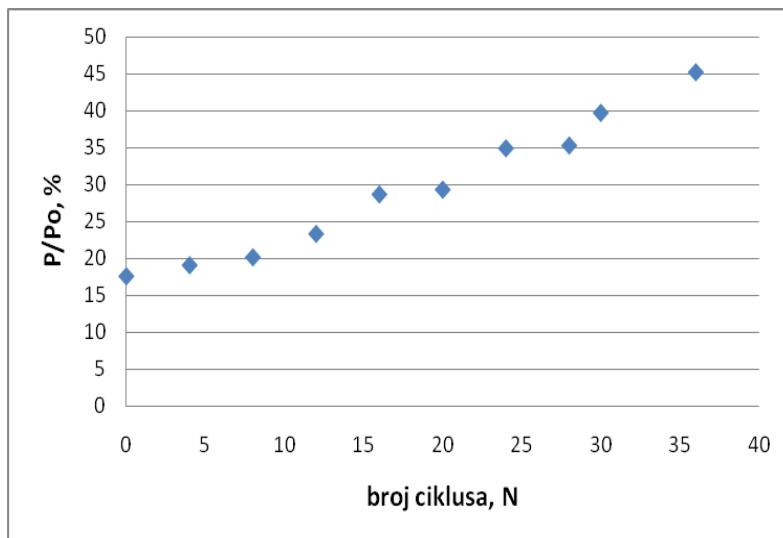
III.5.3.2. Praćenje oštećenja površine metodom analize slike

Pojava oštećenja izazvanih termošokom, koja se nalaze na površini uzoraka su praćene metodom analize slike. Korišten je program za analizu slike, Image Pro Plus. Uzorci su snimani pomoću digitalnog fotoaparata da bi se dobio digitalni snimak pogodan za dalju obradu programa za analizu slike. Da bi se dobila bolja rezolucija, odnosno bolji kontrast između oštećenih i neoštećenih delova uzoraka, uzorci su bojeni kredom.

Površina bez oštećenja je obojena kredom dok oštećena površina zadržava osnovnu boju materijala. Step en oštećenja površine je računat u odnosu na idealnu površinu uzorka kružnog oblika, P_o , i prečnika r (računatu po formuli $P_o = r^2\pi/4$). Prečnik uzorka, površina uzorka i step en oštećenja uzorka su računati primenom programa za analizu slike Image Pro Plus. Step en oštećenja uzorka je predstavljen kao funkcija broja ciklusa termošoka [III36-III42, III48-III51, III64-III68].



Slika III27. Step en oštećenja površine uzoraka Z 30 kao funkcija broja ciklusa termošoka [III36, III42, III67, III68].



Slika III28. Stepen oštećenja površine uzorka Z 50 kao funkcija broja ciklusa termošoka [III42, III67].

Ukoliko se određuje stepen oštećenja, kod oba uzorka se zapaža oštećenje pre ispitivanja, pri čemu kod uzorka Z 30 ono iznosi 8,8% kod Z 50 čak 17,6%. Stanje površine uzorka pre ispitivanja ima znatan uticaj na ponašanje materijala u slučaju termošoka. Materijali Z 30 i Z 50 pokazuju sličan stepen oštećenja, na kraju ispitivanja, stepen oštećenja ide do 40% (Z 30) odnosno 45% (Z 50). U slučaju uzorka Z 50 oštećenje je ravnomernije, nego u slučaju Z 30, gde imamo skok posle 20 ciklusa, do 30 ciklusa, a onda smanjenje brzine priraštaja oštećenja do kraja ispitivanja.

III.5.3.3. Modelovanje smanjenja čvrstoće uzorka tokom termošoka

Rezultati prikazani u prethodnom poglavlju, koji se odnose na smanjenje brzina longitudinalnih i transverzalnih talasa sa porastom broja ciklusa termošoka su korišteni da bi se dobio model za predviđanje smanjenja čvrstoće uzorka tokom termošoka. Zbog sličnog trenda u promeni brzina longitudinalnih talasa i transverzalnih talasa, za model su korišteni samo podaci dobijeni za longitudinalne talase [III36-III42, III48-III51, III64-III68].

Takođe, rezultati koji su dobijeni za praćenje porasta stepena oštećenja uzorka izazvanih termošokom su poslužili za drugi model predviđanja čvrstoće uzorka.

U okviru datih modela korištene su vrednosti pritisnih čvrstoća pre izlaganja termošoku svih kompozitnih materijala, date u tabeli III71.

Tabela III71. Vrednosti pritisne čvrstoće uzoraka

Uzorak	σ_{sr} (MPa)
Z 30 1260°C 3h	136,3
Z 50 1180°C 3h	138,9

Prvi pristup se zasniva na promeni brzine ultrazvučnih talasa, tokom termošoka, pri čemu se model može opisati jednačinom [III36-III42,III48-III51,III64-III68].:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{V_l}{V_{l0}} \right)^n \quad (III1)$$

gde je:

σ - pritisna čvrstoća,

σ_0 - pritisna čvrstoća pre izlaganja termošoku,

V_{l0} - brzina ultrazvučnih talasa pre ispitivanja,

V_l - brzina posle određenog broja ciklusa naglog hlađenja,

n - konstanta materijala, vrednosti 0,488.

U okviru ove doktorske disertacije je urađen i model na osnovu promene stepena oštećenja površine kompozitnih materijala, dobijen na osnovu analize slike, primenom izraza [III36-III42,III48-III51,III64-III68].:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{P}{P_N} \right)^n \quad (III2)$$

gde je:

P - stepen oštećenja površine uzorka pre termošoka,

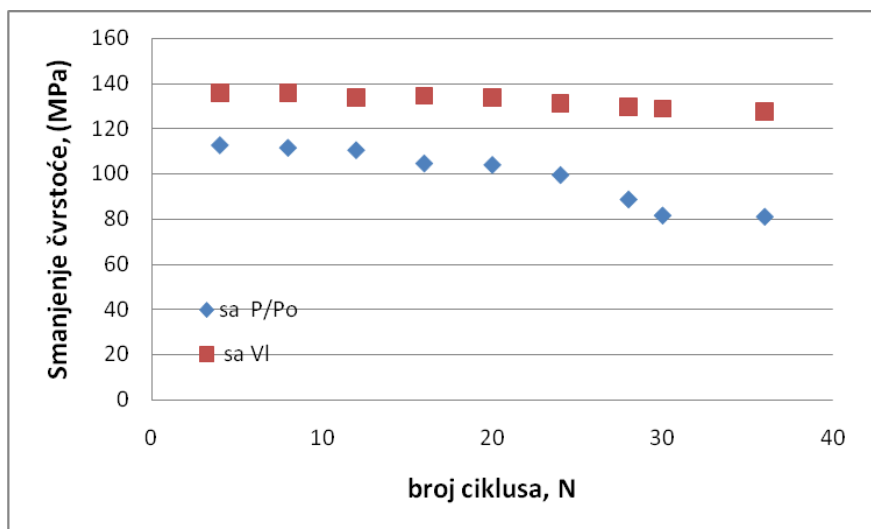
P_N - stepen oštećenja površine uzorka nakon N-tog ciklusa termošoka,

σ - pritisna čvrstoća,

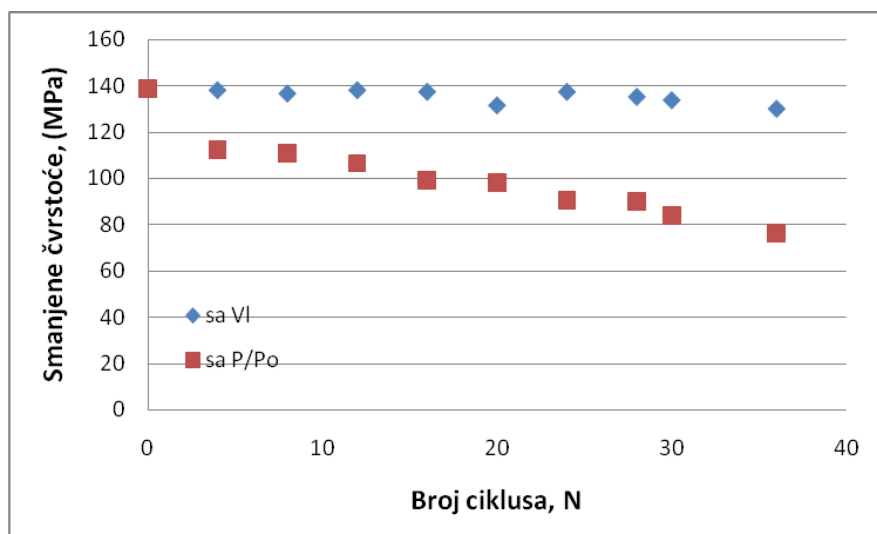
σ_0 - pritisna čvrstoća pre izlaganja termošoku,

n - konstanta materijala, vrednosti 0,488.

Rezultati dobijeni na osnovu korištenih modela su dati na slici III29.



Slika III29. Promena čvrstoće uzoraka Z 30 u različitim ciklusima termošoka.



Slika III30. Promena čvrstoće uzoraka Z 50 u različitim ciklusima termošoka.

Na osnovu dobijenih rezultata za Z 30, vidi se da je u oba slučaja (korištenjem oba modela) zapaženo smanjenje čvrstoće sa porastom broja ciklusa, i da je na kraju ispitivanja određeno smanjenje čvrstoće koje se kreće od početnih 136.7 MPa do 127.5 MPa (sa VI) odnosno na 81.0 MPa sa (P/Po) Z 30. U slučaju uzorka Z 50, smanjenje čvrstoće koje se kreće od početnih 138.6 MPa (sa VI) odnosno na 76.0 MPa sa (P/Po).

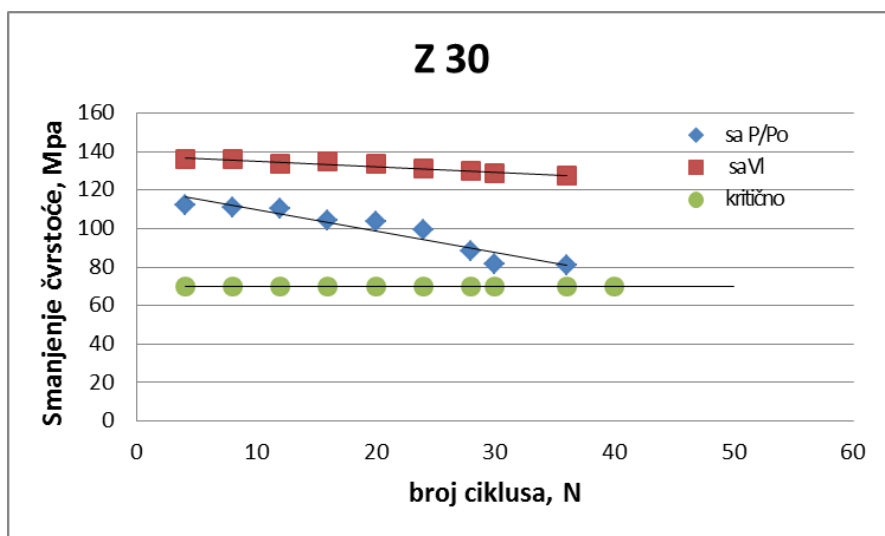
Model koji je baziran na promeni brzine ultrazvučnih talasa (sa VI) daje rezultate koji predviđaju dosta ravnomerno smanjenje čvrstoće, što korenspondira sa

rezultatima za smanjenje brzine tokom termošoka. Za model koji je baziran na promeni stepena oštećenja zapažamo da prvo čvrstoća sporije opada do 24 ciklusa, pa da sledi nagli pad do 30 ciklusa, a onda se prirast smanjenja čvrstoće smanjuje, kao i u slučaju praćenja stepena oštećenja.

Rezultati za uzorak Z 50 pokazuje sličan trend kao u slučaju uzorka Z 30, ali je smanjenje čvrstoće računato na bazi promene stepena oštećenja ravnomernije, nema skokova, ali je prirast smanjenja čvrstoće veći.

III.6. DISKUSIJA REZULTATA ZA UZORKE Z 30 I Z 50

Na slici III31, prikazani su dobijeni rezultati primenom korištenih modela za predviđanje smanjenja čvrstoće, radi određivanja kritičnog broja ciklusa materijala Z 30.

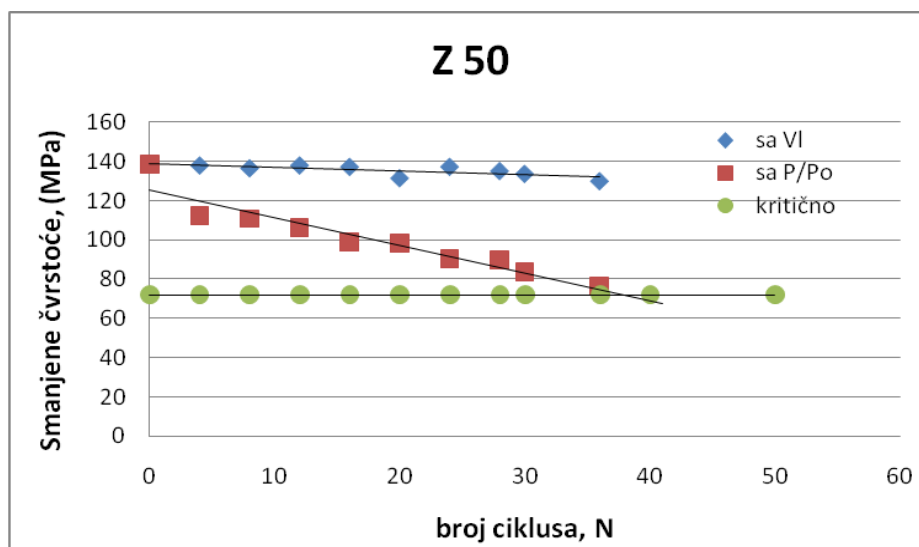


Slika III31. Smanjenje čvrstoće radi određivanja kritičnog broja ciklusa materijala Z 30.

Kod uzorka Z 30 ukoliko se smatra da je kritični nivo smanjenja čvrstoće, bez ugrožavanja integriteta materijala, što je odabrano u skladu sa standardom, dolazi se do sledećih rezultata:

- na osnovu modela koji je baziran na promeni oštećenja površine, kritični broj ciklusa iznosi oko 40 ciklusa,

- na osnovu modela koji je baziran na promeni brzine ultrazvučnih talasa, kritični broj ciklusa iznosi oko 100 ciklusa,
- ukoliko se opredelimo da su kritične vrednosti modela koje se odnose na razaranje površine uzorka, dok model koji uzima u obzir celu zapreminu uzorka (ultrazvučna merenja), možemo usvojiti da se kritičan broj ciklusa nalazi između vrednosti koje daju ova dva modela. Na osnovu toga se može proceniti da bi kritičan broj ciklusa, uzimajući u obzir rezultate oba modela iznosi oko 70 ciklusa.



Slika III32. Smanjenje čvrstoće radi određivanja kritičnog broja ciklusa materijala Z 50.

Kod uzoraka Z 50 ukoliko primenimo iste početne pretpostavke kao i za prethodni uzorak, Z 30, dolazi se do sledećih rezultata:

- na osnovu modela koji je baziran na promeni oštećenja površine kritični broj ciklusa iznosi oko 40 ciklusa,
- na osnovu modela koji je baziran na promeni brzine ultrazvučnih talasa kritični broj ciklusa iznosi oko 120 ciklusa,
- ukoliko rezultate modela na bazi praćenja promene oštećenja kombinujemo sa dobijenim rezultatima na osnovu praćenja promene ultrazvučne brzine, imajući u vidu da prvi model prati promene po površini, a drugi po dubini modela, može se proceniti da se kritični broj ciklusa nalazi između rezultata ova dva modela i da bi iznosio oko 80 ciklusa.

Na osnovu primenjenih modela može se reći da se jedan odnosi na spoljašnost a drugi na unutrašnjost uzorka, i da njihova kombinacija može dati predviđanje kritičnog broja ciklusa. Ukoliko se primene rezultati na posmatrane uzorke, zapaženo je slično ponašanje, odnosno nešto manja oštećenja kod uzorka Z 50. Oba uzorka bi prema dobijenim rezultatima za termostabilnost trebalo da budu u kategoriji vatrostalnih materijala povišene termostabilnosti.

III LITERATURA:

- [III1] Geozavod – OOUR Institut za nemetale – Beograd, „Izveštaj o rezervama i kvalitetu zeolita – litoporita u lokalnosti Zlatokop kod Vranja“, (1985)
- [III2] Žujović J., „Geologija Srbije I, Fond Geozavoda, (1893)
- [III3] Petković K., „Mlade vulkanske stene na desnoj strani Južne Morave severno od Vlasotinaca“, Vesnik geoinstituta knjiga I, sveska 1, Beograd, (1932)
- [III4] Pavlović M., „Izveštaj o geološkom sastavu Vranjske kotline“, Zavod za geol. i geofiz. Istr., Beograd, (1938)
- [III5] Jovanović M., „Vulkanski tufovi u vranjskom basenu“, Fond „Geozavoda“, Beograd, (1960)
- [III6] Stanković S., „Hidrogeološka istraživanja mineralnih voda Bujanovačke kotline“, Fond „Geozavoda“, Beograd, (1968)
- [III7] Babović M., „Hidrogeološka i geotermiska istraživanja II Srbije – strukturološka ispitivanja“, Fond „Geozavoda“, Beograd, (1974)
- [III8] Grupa autora, „Osnovna geološka karta 1:100 000 K 34-56 Vranje“, Savezni geološki zavod, Zavod za geološka i geofizička istraživanja“, Beograd, (1970)
- [III9] Grupa autora, „Tumač za list Vranje K 34-54“, Savezni geološki zavod, Zavod za geološka i geofizička istraživanja“, Beograd, (1970)
- [III10] Nejić LJ., Mojić S., „Izveštaj o istražno geološkim radovima na zeolitskom tufu šireg područja Vranja“, RO Geozavod, Odeljenje za istraživanje mineralnih sirovina, Beograd, (1989)
- [III11] Nejić LJ., „Izveštaj o rezervama i kvalitetu zeolita-litoporita u lokalnosti Zlatokop kod Vranja“, Geozavod – OOUR Institut za nemetale, Beograd (1985)
- [III12] Vukanović M., „Geološka istraživanja geneze, starosti u sastavu vulkanskih stena u Vranjskom rovu“, Fond Zavoda za geol. i geof. istr., Beograd, (1978)
- [III13] Obradović J., Dimitrijević R., „Klinoptilolizirani tuf Zlatokopa kod Vranja, Srbija“, Otsak iz GLASA CCCXLIX Srpska akademija nauka i umetnosti, Odeljenje prirodno-matematičkih nauka, knjiga 51., strane , 7-19, Beograd, (1987)
- [III14] Rudarsko-geološki fakultet, OOUR MKPG – Laboratorija za mineralogiju, Beograd, „Izveštaj o mineraloškim i hemijskom proučavanju uzoraka zeolitskog tufa iz ležišta Zlatokop kod Vranja, (1985)

- [III15] Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, „Laboratorijska ispitivanja uzoraka zeolitskog tufa lokaliteta „Zlatokop“, (1983)
- [III16] Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, „Laboratorijsko-tehnološka ispitivanja prirodnih zeolita „Zlatokop“ - Vranje“, (1988)
- [III17] Rudarsko-geološki metalurški fakultet, Zavod za geologiju, Centar za mineralogiju, Beograd, „Izveštaj o mineraloško hemijskim proučavanju tufova Zlatokopa kod Vranja, (1976)
- [III18] Sekulić Ž., Daković A., Kragović M., Marković M., Ivošević B., Kolonja B., „Kvalitet zeolita iz ležišta Vranjska Banja po klasama krupnoće“, Hem.ind. 67 (4), str. 663-669, (2013), dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>
- [III19] Institut za ispitivanje materijala SR Srbije – centar za kamen i građevinsku keramiku, Beograd, „Uverenje o ispitivanju kamena“, analiza manena Br. 53/75, (1975)
- [III20] Geološki institut Srbije, Beograd, „Elaborat o rezervama zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom u ležištu „Općiste“ kod Beočina, (2007)
- [III21] Grupa autora: „Tumač uz list osnovne geološke karte OGK Novi Sad 1:100 000“, sekcija L 34-100, Zavod za geološka i geofizička istraživanja, Beograd, (1977)
- [III22] Čongradac G., „Izveštaj o istražnim radovima na tufovima Beočina u 1975/76. godini“, Fond stručne dokumentacije Geozavoda, Beograd, (1978)
- [III23] Čongradac G., „Elaborat o rezervama tufova ležišta “Beočin-Manastir”“, Fond stručne dokumentacije Geozavoda, Beograd, (1986).
- [III24] Radojević J., Dedić Lj., „Elaborat o kvalitetu i rezervama tufa ležišta „Općiste“ kod Beočina“, Fond stručne dokumentacije Geozavoda, Beograd, (1995)
- [III25] Mojić S., Mihajlov A.S., „Izveštaj po projektu Izrada formacione analize, mineragenetske i prognozne karte neogenih basena, koji su potencijalni nosioci ležišta zeolita u Srbiji za 1991. godinu“, Fond stručne dokumentacije D.P. Geozavod - Nemetali – Beograd, (1991)
- [III26] Majstorović J., „Izveštaj o rezultatima ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava zeolitisanog tufa i pratećih stena ležište „Općiste“ kod Beočina, sa analizom stabilnosti“, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, (2007)
- [III27] Majstorović J., Mojić S., Volkov-Husović T., „Rezultati geomehaničkih ispitivanja zeolitisanog tufa i pratećih stena ležišta Općiste kod Beočina“, , OMC 2012,

- X Međunarodna konferencija o površinskoj eksploataciji, Zlatibor, 17-20. oktobar, 2012., strane 177-183, ISBN: 978-86-83397-19-5
- [III28] Centar za površinsku eksploataciju, Beograd, „Studija izvodljivosti eksploatacije zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom u ležištu Općiste kod Beočina“, (2007)
- [III29] Geološki institut Srbije, „Elaborat o rezervama zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom u ležištu „Igroš“ kod Brusa na rudnom polju „Igroš – Vidojević“, Beograd (2000)
- [III30] Grupa autora: „Tumač uz list osnovne geološke karte OGK Kruševac 1:100 000“, Zavod za geološka i geofizička istraživanja, Beograd, (1977)
- [III31] Geološki institut Srbije, „Elaborat o rezervama zeolitisanog tufa i tufa sa zeolitom u ležištu „Igroš“ kod Brusa na rudnom polju „Igroš – Vidojević“, Beograd (2010)
- [III32] Mojić S., Kokot J., „Geološke karakteristike ležišta zeolitisanog tufa Igroš kod Brusa, rudno polje Igroš – Vidojević, mogućnost upotrebe zeolita, VIII međunarodna konferencija NEMETALI 2009, Banja Vrijci, str.: 215 – 223, ISBN: 978-86-83497-12-6, (2009)
- [III33] Majstorović J., Mojić S., Volkov Husović T, „Rezultati geomehaničkih ispitivanja zeolitisanog tufa i pratećih stena ležišta Igroš kod Brusa, IX međunarodna konferencija o površinskoj eksploataciji OMC 2010, Vrnjačka Banja, 20-23. oktobar, srt.:123 – 129, (2010), ISBN: 978-86-83497-15-7
- [III34] Majstorović Necković J., „Izveštaj o rezultatima ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava reprezenata ležišta „Igroš – Vidojevoć“ kod Brusa sa analizom stabilnosti kosina“, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd (2000)
- [III35] Majstorović Necković J., „Izveštaj o rezultatima ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava reprezenata ležišta „Igroš – Vidojevoć“ kod Brusa sa analizom stabilnosti kosina , Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, (2009)
- [III36] M. Pošarac-Marković, doktorska disertacija, „Sinteza i karakterizacija kompozitnog keramičkog materijala na bazi silicijum karbida i kordijerita“, TMF, Beograd, 2013.
- [III37] F. Aly, C.E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, *The American Ceramic Society Bulletin*, 64 [12] (1985), 1555-1558

- [III38] T. D. Volkov Husović, R.M. Jančić, D. Mitraković, Image Analysis used to predict thermal stability of refractories, *The American Ceramic Society Bulletin*, 84 [10] (1985), 1-5
- [III39] S. Marenović, M. Dimitrijević, T. Volkov-Husović, B. Matović, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramic International*, 35 [3] (2009) 1077-1081, 165
- [III40] M. Pošarac, M. Dimitrijević, T. Volkov-Husović, A. Egelja, A. Devečerski, B. Matović, Thermal stability of cordierite/silicon carbide composites after cyclic thermal shock, *Journal of Optoelectronic and Advance Materials*, 10 [4] (2008), 883-886
- [III41] M. Pošarac, M. Dimitrijević, T. Volkov-Husović, A. Devečerski, B. Matović, Thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by non destructive test methods, *Ceramics-Silikaty*, 32 [2] (2008), 115-119
- [III42] M. Pošarac, M. Dimitrijević, T. Volkov-Husović, A. Devečerski, B. Matović, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 [6] (2008), 1275-1278
- [III43] Image Pro Plus, Version 4.0. for Windows, Media Cybernetics, Silver Spring
- [III44] T.D. Volkov-Husović, J. Majstorović, M. Cvetković, Thermal stability of alumina based refractory, *The American Ceramic Society Bulletin*, 85 [3] (2006), 14-15
- [III45] T.D. Volkov-Husović, R.M. Jančić, Thermal stability of alumina based refractory, *Industrial Ceramics*, 21 [1] (2002), 159-164
- [III46] T. Volkov-Husovic, Monitoring the damage level during thermal stability testing of refractory sample using sonic measurement, *Journal of Metallurgy*, 8 [3] (2002) 207-215
- [III47] T. Volkov-Husovic, Thermal stability testing of refractory specimen, *Journal of Testing and Evaluation*, 35 [1] (2006) 1-5
- [III48] S. Martinovic, M. Dojcinovic, M. Dimitrijevic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov-Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 3303-3309.

- [III49] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov-Husovic, Influence of the damage level during quenching on thermal shock behavior of low cement castable, *Science of Sintering*, 42 (2010) 211-219
- [III50] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov-Husovic, Modeling of strength degradation during water quench test of low cement high alumina castable, *Ceramic Silikaty*, 54 [2] (2010) 169-175
- [III51] J. Dostanic, M. Dimitrijevic, R. JancicHajneman, T. Volkov-Husovic, *Primena analize slike u karakterizaciji materijala, SIM*, Beograd, 2008
- [III52] G. A. Baxes, *Digital image processing principle and applications*, John Wiley and sons Inc, New York, 1994, 157
- [III53] C. E. Semler, Nondestructive ultrasonic evaluation of refractories, *Interceram*, 5 (1981) 485-488
- [III54] Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Fourth Revised Edition 2001, Elsevier
- [III55] R. Dimitrijević, V. Dondur, P. Vulić, S. Marković, S. Macura, *J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2004) 1623
- [III56] R. Dimitrijević, V. Dondur, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (12) 1351-1362 (2007)
- [III57] D. N. Boccaccini, R. Kramer, Experimental verification of stereology – based equation for the shrinkage of glass powder compacts during sintering, *Glass Technol.* 36 (1995) 95-97
- [III58] R.M. German, *Sintering theory and practice*, John and Willey & Sons, INC, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1996
- [III59] <http://www.sciencedirect.com>
- [III60] D.P.H. Hasselman, J.P. Singh, Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics, *The American Ceramic Society Bulletin*, 58 [9] (1979), 856-860
- [III61] D. N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellacani, T. Volkov-Husovic, A. R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [3] (2007) 260-268
- [III62] M.W.Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, McGraw-Hill, 1997
- [III63] <http://www.mineralatlas.eu>

- [III64] M. Pošarac, M. Dimitrijević, T. Volkov-Husović, J. Majstorović, B. Matović, The Ultrasonic and Image Analysis Method for Non-Destructive Method of Quantification of Thermal Shock Damage in Refractory Specimen, *Journal of Materials and Design*, (2009), vol. 30, str 3338-3343
- [III65] M. Pošarac, M. Dimitrijević, J. Majstorović, T. Volkov-Husović, B. Matović, Nondestructive Testing of Thermal Shock Resistance of Cordierite/Silicon Carbide Composite Materials after Cyclic Thermal Shock Research in Nondestructive Evaluation, (2010). Vol.21, br. 1, str. 48-59, ISSN 0934-9847, IF = 0.480 (rang 20/32) ISSN 0934-9847
- [III66] Volkov-Husović T., Majstorović J., Cvetković M., Thermal Stability of an alumina – based refractory, *American Ceramic Society Bulletin*, 2006, 85 (3)
- [III67] M. Dimitrijević, M. Pošarac, J. Majstorović, (...), Devečerski, B. Matović, Thermal Shock Damage Characterization of high Temperature Ceramics by nondestructive Test Methods, *Ceramics-Silikaty*, 2008, 52 (2), 115-119, IF 0.644 = (rang 10/24) ISSN 0862-5468
- [III68] M. Dimitrijević, M. Pošarac, J. Majstorović, T. Volkov-Husović, B. Matović, Behavior of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock, *Ceramics International*, (2009), vol. 35, str. 1077-1081, IF = 1.686 (rang 3/25) ISSN 0272-8842

IV ZAKLJUČAK

U okviru ove disertacije su istraživana tri ležišta zeolita Igroš, Zlatokop i Općište, koja se nalaze u Srbiji. U okviru ove disertacije su istraživane mogućnosti korišćenje domaćih resursa zeolita u cilju dobijanja vatrostalnog materijala. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Najdetajnije je ispitano ležište Zlatokop. Za ovo ležište su vezana najduža istraživanja koja počinju od 1950. godine. Zbog toga je ovo ležište i najdetajnije istraženo, u smislu najrazličitijeg broja parametara koji je obrađen.
- Najveće rezerve zeolita, prema dostupnim podacima su nađene za ležište Općište u kome su utvrđene geološke rezerve od 609.005 t.
- Prema sadržaju klinoptilolita, koji je bio od najvećeg značaja za dalja istraživanja, kao i mogućnosti primene za dalju sintezu vatrostalnog materijala povišene termostabilnosti može se smatrati ležište Igroš u kome je utvrđen 85-90% ovog minerala.
- Prema ispitivanjima kapacitet katjonske izmene iznosi prosečna vrednost za I rudno telo ležišta Igroš iznosi 166,9meq/100g, a za II rudno telo 137,85meq/100g, pa se i sa ovog aspekta ležište Igroš može smatrati pogodnim za dalja istraživanja.
- Sinteza vatrostalnog uzorka je izvršena korišćenjem veštačkog zeolita.
- Dobijeni vatrostalni uzorci su pokazali povišene vrednosti za termostabilnost.
- Termostabilnost je kontrolisana preko standardne metode naglog hlađenja u vodi, kao i predloženih modela koji se baziraju na nedestruktivnim metodama za određivanje stepena oštećenja tokom ispitivanja: analiza slike kao i metoda određivanja dinamičkog Jungovog modula elastičnosti bazirana na korišćenju ultrazvuka.
- Dobijeni modeli su pokazali vrlo dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim standardnom metodom naglog hlađenja u vodi.
- Na osnovu rezultata iznetih u ovoj tezi nastavak istraživanja bi išao u pravcu korišćenja zeolita sa ležišta Igroš za sintezu vatrostalnog materijala koji bi zamenio veštački zeolit koji je korišćen u okviru ove disertacije.
- Takođe, dalja tehnoeekonomska analiza ležišta, kao i samog sintetizovanog vatrostalnog materijala bi opredelila dalje pravce istraživanja.

BIOGRAFIJA

Mr Jelena Majstorović-Necković, dipl. inž. geol. rođena je 23.10.1960. god. u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Na Smeru za geotehniku, Geološkog odseka, Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu, diplomirala je 1987. god. Tokom izrade diplomskog rada i posle diplomiranja, radila je u Laboratoriji za mehaniku tla, Geološkog odseka, a kasnije u Laboratoriji za mehaniku stena, Rudarskog odseka, gde je zasnovala stalni radni odnos 1996. god. kao stručni saradnik. Poslediplomske studije upisala je 1999. godine, a 2002. godine odbranila magistarski rad pod naslovom: "Istraživanje parametara smicanja za potrebe projektovanja površinskog kopa Majdanpek".

Kao autor ili koautor objavila je više od 70 radova u međunarodnim časopisima, kao i na kongresima, simpozijumima i savetovanjima u zemlji ili inostranstvu.

Učestvovala je u realizaciji preko 240 stručnih radova, izveštaja, elaborata, od kojih su neki od posebnog značaja, kao što su geomehanička ispitivanja uslova fundiranja mosta preko Bokokotorskog zaliva, geomehanička ispitivanja izvedena u Libiji za potrebe izgradnje objekata posebne namene, saradnja sa geotehničkim institutom u Tusonu (Arizona, SAD), istraživanje geomehaničkih uslova projektovanja završnih kosina rudnika Majdanpek, rad na projektovanju radnih i završnih kosina površinskog kopa boksita "Zagrad"– Nikšić, laboratorijska geomehanička ispitivanja za potrebe projektovanja brana "Prvonek", "Komarnica" i "Svračkovo".

U svom magistarskom radu dala je doprinos razvoju posebnog postupka smicanja po diskontinuitetu u laboratorijskim uslovima, koji je visoko ocenjen od strane stručnjaka Geotehničkog instituta u Tusonu.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisana Jelena Majstorović Necković

Broj indeksa /

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Mogućnost korišćenja domaćeg zeolita za sintezu vatrostalnog
materijala povišene termostabilnosti

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 01.06.2015. god.

Jelena Majstorović Necković

Prilog 2.

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske
verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora Jelena Majstorović Necković

Broj indeksa /

Studijski program /

Naslov rada **Mogućnost korišćenja domaćeg zeolita za sintezu vatrostalnog
materijala povišene termostabilnosti**

Mentori Prof. dr Tatjana Volkov-Husović i Dr Branko Matović

Potpisana **Jelena Majstorović Necković**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 01.06.2015. god.



Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetožar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**Mogućnost korišćenja domaćeg zeolita za sintezu vatrostalnog
materijala povišene termostabilnosti**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svom prilogima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
- ☒ 3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

Potpis doktoranda

U Beogradu, 01.06.2015. god.



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najširobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.