

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Мр Владан Д. Кашић

МИНЕРАГЕНИЈА ЗЕОЛИТСКИХ
ТУФОВА СРБИЈЕ

Докторска дисертација

Београд, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Mr Vladan D. Kašić

**MINERAGENY OF ZEOLITIC TUFFS OF
SERBIA**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2017

Ментор:

Др Драгана Животић, ванредни професор,
економска геологија.

Универзитет у Београду,

Рударско-геолошки факултет, Београд

Чланови комисије:

Др Владимир Симић, редовни професор,
економска геологија.

Универзитет у Београду,

Рударско-геолошки факултет Београд

Др Раде Јеленковић, редовни професор
економска геологија.

Универзитет у Београду,

Рударско-геолошки факултет Београд

Др Ана Радосављевић Михајловић,

виши научни сарадник,

кристалографија.

Институт за технологију нуклеарних и других
минералних сировина, Београд

Др Славица Михајловић, научни сарадник,

припрема минералних сировина.

Институт за технологију нуклеарних и других
минералних сировина, Београд

Датум одбране:

ЗАХВАЛНОСТ

Ова докторска дисертација урађена је у оквиру пројеката Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије 34013 и 33007, у лабораторијама за Геолошка и минералошка истраживања, Припрему минералних сировина, Физичко хемијску карактеризацију и Хемијска испитивања – Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду. Током израде саме дисертације имао сам помоћ многих колега и на овом месту желим да се захвалим свима који су на било који начин допринели да ова дисертација добије овакав облик.

Ментору ове докторске дисертације проф. др Драгани Животић и професорима др Владимиру Симићу и др Радету Јеленковићу желим да се захвалим на несебичном ангажовању, корисним саветима и подрици коју су ми пружили у току израде дисертације.

Корисне сугестије и сву помоћ током рада на дисертацији које су ми пружили др Ана Радосављевић-Михајловић и др Славица Михајловић значајно су допринеле квалитету ове дисертације, на чему им се искрено захваљујем.

Драгим пријатељима и колегама др Живку Секулићу и др Јовици Стојановићу, захваљујем се на корисним сугестијама, подрици и помоћи током израде ове дисертације. Поштованом колеги др Слободану Радосављевићу дугујем велику захвалност на идеји и корисним саветима током израде ове докторске дисертације.

Захваљујем се пријатељима и колегама др Александри Даковић и руководиоцима центра за ПМС и Сектора за ПМС и НТ др Владану Милошевићу и др Љубиши Андрићу на показаном интересовању, подрици и корисним саветима датим у току израде дисертације. Свим колегама и сарадницима са Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина хвала на помоћи током израде ове дисертације.

Изнад свега, захваљујем се мојој породици на помоћи, стрпљењу и љубави коју су ми пружали током израде дисертације.

Посвећено Горици, Николи и Милени

МИНЕРАГЕНИЈА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

Сажетак

Лежишта наших зеолитских туфова (Златокоп, Игрош, Јабланица 1, Беочин, Топоница и Сланци) која су овде била предмет детаљних истраживања, просторно и генетски везана су за вулканске и вулканокластичне стене маринских средина сенонске и неогенске старости и језерске седименте неогене старости и настала су као продукт девитрификације вулканског стакла.

Током лабораторијских испитивања при изради ове докторске дисертације, примењене су следеће аналитичке методе: оптичка испитивања петрографских препарата; рендгенска дифракција праха (XRD); скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ метода); хемијска карактеризација зеолитских туфова у оквиру које је извршено одређивање хемијског састава и садржаја тешких метала и елемената у траговима, методом атомско апсорпционе спектроскопије (ААС); одређивање капацитета катјонске измене-одређивање измењивих катјона Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} и K^{+} и одређивање укупног капацитета катјонске измене (ККИ) и методе термичке карактеризације– термогравиметријска и диференцијалнотермичка анализа (DTA/TG метода). Наведене аналитичке методе су омогућиле реализацију постављених циљева истраживања, при чему је:

- дат преглед геолошких карактеристика лежишта и појава зеолитских туфова на подручју Србије;
- дефинисана детаљна минералозна и кристалохемијска карактеризација зеолитских туфова Србије;
- извршена детаљна технолошка карактеризација наших зеолитских туфова (XRD, DTA/TGA, SEM);
- дефинисан генетски модел образовања зеолитских туфова и утврђене законитости размештаја лежишта и појава зеолитских туфова Србије и

– наведене могућности примене различитих типова зеолита у различитим гранама привредне делатности, укључујући приказ добијања одређених производа (у ИТНМС-Београд) на бази зеолитских минерала наших лежишта зеолитских туфова и њихову примену у наведеним областима привреде.

Кључне речи: минерагенија, зеолитски туф, Србија, клиноптилолит, хојландит

Научна област: Геонауке

Ужа научна област: Економска геологија

УДК: 549.67/.08(497.11)(043.3)

MINERAGENY OF ZEOLITIC TUFFS OF SERBIA

Summary

Our zeolite tuff deposits (Zlatokop, Igroš, Jablanica 1, Beočin, Toponica and Slanci), which were the subject of detailed research, spatially and genetically are connected to volcanic volcanoclastic rocks of marine environment of Senonian and Neogene age, as well as lake sediments of Neogene age. Zeolitic tuff deposits were formed as a product of devitrification of volcanic glass.

During the laboratory research following analytical methods: thin sections petrography; X-Ray Diffraction (XRD); Scanning Electron Microscopy (SEM); chemical characterization (main elements, trace elements and heavy metal content) obtained by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS); Cation Exchange Capacity of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ (CEC); thermal characterization – thermogravimetric and differential thermal analysis (DTA/TGA).

Specified analytical methods enabled the realization of the set goals of the research. Namely:

- Overview of geological characteristics of Serbian zeolitic tuff deposits and occurrences;
- Defined detailed mineralogical and crystallochemical characterization of Serbian zeolitic tuff deposits;
- Obtained detailed technological characterization of Serbian zeolitic tuff deposits (XRD, DTA/TGA, SEM);
- Defined genetic model of formation of zeolitic tuffs and determined disposition of Serbian zeolitic tuff deposits and occurrences;
- Specified application possibilities of different zeolite types in various branches of economic activities, including a view of obtaining certain products (in ITNMS-Belgrade) on the basis of zeolite minerals obtained from our deposits, and their application in the stated areas of the economy.

Key words: minerageny, zeolitic tuff, Serbia, clinoptilolite, heulandite

Scientific field: Geosciences

Narrow scientific field: Economic geology

UDC: 549.67/.08(497.11)(043.3)

САДРЖАЈ

	Страна
УВОД	1
1. КАРАКТЕРИСТИКЕ ЗЕОЛИТА-ЗЕОЛИТСКИХ МИНЕРАЛА И ИСТОРИЈАТ ИСТРАЖИВАЊА И ПРОУЧАВАЊА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ	4
1.1. О природним зеолитима	4
1.2. Карактеристике зеолита (зеолитских минерала)	7
1.3. Историјат истраживања и проучавања зеолитских туфова Србије	12
2. ГЕОЛОГИЈА ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ	23
2.1. Геологија лежишта зеолитског туфа Златокоп	26
2.2. Геологија лежишта зеолитског туфа Игрош	30
2.3. Геологија лежишта зеолитског туфа "Опћиште" код Беочина	35
2.4. Геологија налазишта зеолитског туфа Сланци	38
2.5. Геологија лежишта зеолитског туфа Топоница	43
2.6. Геологија лежишта зеолитског туфа Јабланица 1	44
2.7. Појаве зеолитисаног туфа:	47
2.7.1. Зеолитисани туф из околине села Лужница (Шумадија)	47
2.8. Појаве и налазишта зеолитисаног туфа у региону – Република Српска	49
3. МИНЕРАЛОШКА И ГЕОХЕМИЈСКА ПРОУЧАВАЊА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ	53
3.1. Петрографске анализе лежишта зеолитских туфова Србије	56

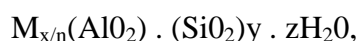
3.2. Рендгенске дифракционе анализе праха зеолитских туфова Србије	61
3.3. DTA и TGA анализе зеолитских туфова Србије	70
3.4. Испитивања зеолитских туфова Србије методом скенирајућег електронског микроскопа (SEM)	71
1.5. Кристалохемијске анализе лежишта зеолитских туфова Србије	78
3.6. Хемијски састав зеолитских туфова Србије	81
3.7. Капацитет катјонске измене (ККИ) минерала зеолита у лежиштима зеолитских туфова Србије	85
3.8. Проучавање термички третираних зеолитских туфова Србије (лежишта Златокоп и Беочин-"Опћиште")	89
3.9. Компаративна анализа особина зеолитских минерала најважнијих лежишта зеолитских туфова Србије	94
4. ГЕНЕЗА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ	98
4.1. Услови стварања зеолита	98
4.2. Генетски типови лежишта зеолита	100
4.3. Прелиминарни генетски модел лежишта зеолитских туфова у терцијарним басенима Србије	106
5. ПРОГНОЗНИ РЕСУРСИ ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ	112
6. УТВРЂИВАЊЕ ПРИМЕНЕ РАЗЛИЧИТИХ ТИПОВА ЗЕОЛИТА У РАЗЛИЧИТИМ ГРАНАМА ПРИВРЕДНЕ ДЕЛАТНОСТИ	118
6.1. Примена зеолита у заштити животне средине	118
6.1.1. Примена материјала на бази зеолита у заштити ваздуха	120
6.1.2. Примена материјала на бази зеолита у заштити вода	122

6.1.3. Примена материјала на бази зеолита у процесу поправке квалитета деградираних земљишта	126
6.1.4. Примена материјала на бази зеолита у процесу адсорпције микотоксина из сточне хране	130
6.1.5. Примена материјала на бази зеолита у фармацији	135
6.2. Поступци добијања производа на бази минерала зеолита	137
6.2.1. Добијање површински модификованих зеолита	137
6.2.2. Дефинисање крупноће као параметра квалитета зеолитских асортимана производа	144
ЗАКЉУЧАК	148
ЛИТЕРАТУРА	151

УВОД

Зеолити чине групу природних и синтетичких неорганских једињења, која поседује специфичне физичко-хемијске особине погодне за индустријску примену. Зеолит, "камен који кључа" (грчки *zeo* = кључа; *lithos* = стена) је назив за одређену врсту природних алумосиликатних минерала, који је потекао од шведског минералога Кронштеда давне 1756. године.

Према генези, разноврсности хемијског састава, структурним карактеристикама и примени, зеолити чине специфичну групу алумосиликатних минерала у оквиру групе тектосиликата. Природни зеолити се јављају као водени алумосиликати алкалних и земно-алкалних метала са уопштеном емпијском формулом:



где су *M*-катјон (катјони) са валентношћу *n*, *Z* - број молекула воде, однос *u*:*x* - у зависности од структуре, добијају различита значења и обично се налазе у вредностима од 1 до 5.

Природна зеолитска сировина представља за себе рудну стену, која садржи зеолите, најчешће хојландитске, шабазитске или аналцимске серије, до 80-95% са минералним примесама везаним за генезу датог лежишта. Стене које садрже зеолит, после уситњавања и сејања на фракције одређене крупноће, у већини случајева без обogaћивања и друге било какве прераде, користе се као готов продукт у разним гранама индустрије и пољопривреде. Мање партије високо квалитетне минералне сировине, могу да имају сложенију шему припреме сировина за искоришћавање, за неке апсорпционе технологије јонских измена укључујући разне методе модификације, које побољшавају употребне особине зеолитске сировине.

Могућност њихове практичне примене повезана је са открићем (50-60-их година XX века) налазишта природних зеолита, образованих на рачун преображаја вулканског туфа. Данас је познато више од 50 минералних облика и

подврста природних зеолита. Од њих само неколико испуњава услове за искоришћавање и примену у практичне сврхе и то на тај начин што у природи образују крупне, скоро мономинералне концентрације са неопходним корисним карактеристикама (особинама) (имају високу термичку и киселинску стабилност, високи капацитет катјонске измене $>130\text{meq}/100\text{г}$, одсуство тешких метала и др.)

Клиноптилолит-хојландитска серија минерала (ХЕУ-тип зеолитске мреже) због својих физичко-хемијских особина представља економски једну од најзначајнији група природних зеолита (Mumpton, 1988). Поред њих велики практичан значај имају и зеолитски туфови који садрже минерале шабазит или аналцим.

Бројна су поља примене ових минерала у екосистемима: у области пољопривреде и ветеринарству, одстрањивања органског сумпора везаног за уља, пртечишћавања вода, пречишћавања ваздуха од гасова SO_2 , CO_2 и азотних оксида, одстрањивања цезијума и стронцијума из земљишта загађеног нуклеарним отпадом.

Зеолитски туфови седиментних лежишта Србије представљају економски веома важну минералну сировину. Основни корисни минерал је ХЕУ-типа и углавном се ради о клиноптилолит-хојландитској минералној серији. Поред њих, туфови у свом саставу редовно садрже и друге минерале, који битно утичу на садржај зеолита. У новије време, њихова интензивна индустријска примена ствара значајну тражњу за овим стенама, па су њихова испитивања од великог практичног значаја.

Велики број појава и лежишта природних зеолита пирокластичног порекла широко распрострањених у миоценским седиментима Србије као што су: Златокоп (Врањски басен), Игош, Јабланица 1 (Крушевачки басен), Беочин (Фрушка Гора), Топоница (Косовска Каменица) и Сланци (Дунавски кључ код Београда) била су предмет детаљних истраживања. Наведена лежишта зеолитских туфова, просторно и генетски везана су за вулканске и вулканокластичне стене маринских средина сенонске и неогенске старости и језерске седimente неогене старости. У процесима девитрификације и дијагенезе вулканског стакла код зеолитских туфова дошло је до образовања хипокристаласто порфирске односно

витрокластичне структуре. Сами зеолитски туфови у највећем делу састављени су од зеолитских минерала клиноптилолит-хојландитске серије ХЕУ-типа, који су присутни у облику малих игличастих до плочастих кристала димензија од 0,1 до 100 μm (у асоцијацији са другим силикатним и алумосиликатним фазама приближно сличних специфичних густина). У зависности од врсте и садржаја изменљивог катјона, као и термичке стабилности испитиваног зеолитског туфа разликујемо Са-клиноптилолите и Са-хојландите. Капацитети катјонске измене наших зеолитских туфова имају вредности од 122 до 166 $\text{meq}/100\text{ g}$, а спољашњи капацитети се крећу од 8,0 $\text{meq}/100\text{ g}$ до 10,5 $\text{meq}/100\text{ g}$.

У оквиру ове дисертације дата је детаљна карактеризација природних зеолита најзначајнијих српских лежишта, где су представљени упоредни резултати минералošких и кристалохемијских испитивања зеолитских туфова Србије. Извршена је њихова компаративна анализа, где је показано да је кристалохемијски састав минерала зеолита у директној вези (у функцији) са генетским и парагенетским карактеристикама њихових лежишта. Задовољавајуће кристалохемијске и минералošке особине зеолитских туфова Србије дају могућност њихове примене у различитим процесима адсорпције, јонске измене или каталитичким реакцијама.

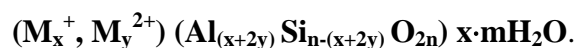
1. КАРАКТЕРИСТИКЕ ЗЕОЛИТА-ЗЕОЛИТСКИХ МИНЕРАЛА И ИСТОРИЈАТ ИСТРАЖИВАЊА И ПРОУЧАВАЊА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

1.1. О природним зеолитима

Зеолите је открио 1756 године F. AxelFredericCronsted, шведски минералог и дао им име према грчким речима “zein” и “litos”, што значи “камен који ври”. Зеолити су кристалични, хидратисани алумосиликати алкалних и земноалкалних катјона, који поседују бесконачну тро-димензионалну кристалну структуру (Pavlović i dr., 1998). Зеолити се карактеришу способношћу да губе или примају воду и да измењују неке од својих конституционалних катјона без неких већих промена структуре (Ming and Mumpton, 1989; Ming and Dixon 1987). Ендогени зеолити могу бити магматског или хидротермалног порекла. Ови зеолити немају неког практичног значаја. Егзогени зеолити су вулканско-седиментног или седиментног порекла и сматрају се најчешћим ауто(и)геним силикатима седиментних стена. Најчешћи зеолитски минерали овог порекла су: аналцим, хојландит, клиноптилолит, филипсит, ерионит, морденит, шабазит, лаумонтит, десмин и други.

Туфогено-седиментна лежишта су стварана преображајем вулканогених пирокластита у сланим алкалним басенима (ерионит и шабазит) или у маринској средини (морденит и клиноптилолит). Хемијски састав зеолитских минерала се значајно разликује од врсте до врсте, а исто тако и од лежишта до лежишта за један исти зеолитски минерал (Ming and Mumpton, 1989). У седиментним зеолитским туфовима обично има 50-95% минерала зеолита. Пратећи минерали присутни уз зеолите су вулканско стакло, кварц, фелдспат, монтморилонит, калцит, лискун и др.

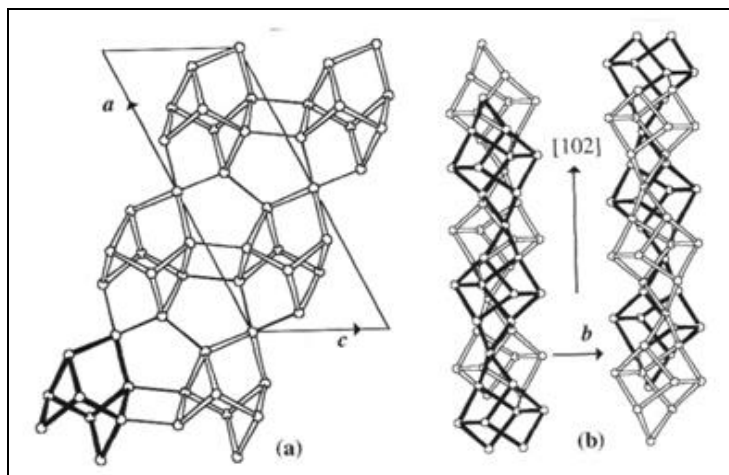
Општа хемијска формула зеолита је:



Катјони M_x^+ и M_y^{2+} су изменљиви катјони, док катјони у другој загради представљају структурне катјоне који са кисеоником учествују у изградњи кристалне решетке зеолита. Молекулска вода је присутна у структури зеолита и окружује изменљиве катјоне. Однос (Si+Al): O, код зеолита износи 1:2. Однос Si:Al у свим природним зеолитима је ≥ 1 , а сума позитивних наелектрисања изменљивих катјона је једнака броју тетраедарских Al атома.

Кристалну структуру зеолита у основи представља тетраедар. Центар тетраедра представља атом силицијума или алуминијума. Рогљеве тетраедра чине четири атома кисеоника. Сваки атом кисеоника је заједнички за два тетраедра. Сви тетраедри чине скелет зеолита. Тетраедри представљају примарне изграђивачке јединице зеолитске структуре, чијим међусобним повезивањем настају карактеристичне конфигурације у облику прстенова -четвоространих, петостраних, шесточланих и осмочланих једноструких и двоструких. Овако настале конфигурације тетраедара зову се секундарне изграђивачке јединице (СИЈ), које међусобним повезивањем формирају карактеристичну конфигурацију у виду структурних шупљина (Gottardi and Galli, 1985; Barrer 1978; слика 6.1.a и b). Молекулске шупљине повезане су каналима одређених тополошких и структурних облика. Постојање ових канала и шупљина је основа структуре зеолита која те силикате издваја у односу на све остале (Baerlocher et al., 2001).

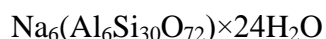
Ради неутрализације негативног наелектрисања, у шупљинама и каналима датог зеолита присутни су различити ванмрежни катјони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . У зависности од величине и природе ванмрежног катјона, као и његовог наелектрисања, варираће и попуњеност одговарајућих катјонских положаја у структури. Такође, у каналима и шупљинама смештени су и молекули воде који чине 10-25 % масе зеолита. Један од најважнијих процеса за зеолите је процес парцијалне дехидратације и реверзибилне дехидратације. Ови процеси варирају и зависе од врсте и природе присутних катјона у зеолиту, као и од количине везане воде у структури.



Слика 1.1. Изглед СИЈ код клиноптилолита; а) СИЈ дуж кристалографске осе *b*; б) СИЈ дуж кристалографске равни (102) и осе *b* ротиране за 180 °[33,34] (према Gottardi and Galli, 1985)

Својства зеолита зависе у основи од топографије скелета минерала. Зеолитски скелети садрже различите канале и шупљине. Шупљине имају обично полиедричку форму. У унутрашњости ових полиедара образују се довољно велики “слободни простори” различитих димензија код различитих зеолита, који имају “окна” кроз која могу да пролазе одређени страни молекули из течне или гасне средине. Типични пречници канала од око 2 до преко 7 Å, понекад могу да представљају око 50 % укупне запремине минерала зеолита.

Између свих познатих зеолитских минерала, најширу практичну примену има минерал клиноптилолит. Идеална хемијска формула Na-клиноптилолита је:



Клиноптилолит је изоструктуриран са хојландитом, те се разликовање ових минерала не може утврдити користећи само XRPD анализу. Ова два минерала се разликују по Si/Al односу и по термичкој стабилности. Хојландит карактерише Si/Al однос између 3 и 3.5, док је код клиноптилолита Si/Al > 4.5. На слици 1.2. је дат изглед минерала клиноптилолита.



Слика 1.2. Микрофотографија Na-клиноптилолита (према Секулић, 2014)

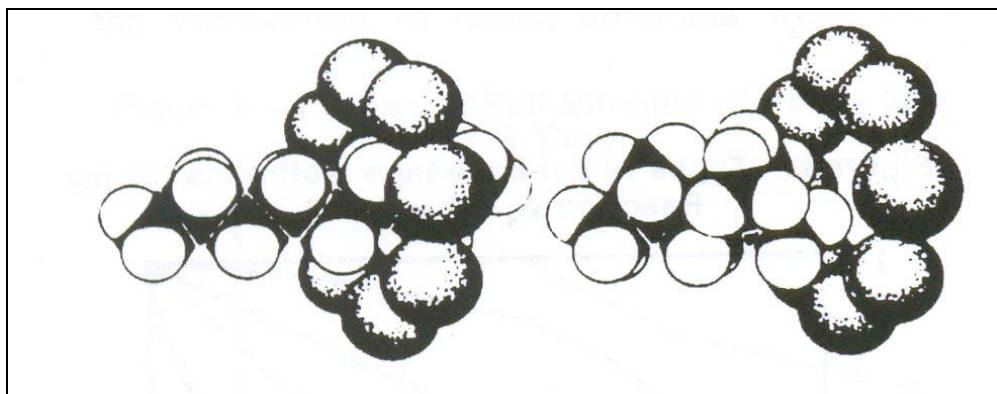
1.2. Карактеристике зеолита (зеолитских минерала)

Најважније карактеристике минерала природних зеолита које омогућавају њихову широку примену у разним областима привредних активности су (Виторовић и др., 2004):

- Способност адсорпције,
- Процеси јонске измене и
- Катализе.

Адсорпционе карактеристике зеолита.

Загревањем зеолита на повишеним температурама може да се се уклони вода из улазних канала и шупљина зеолитског минерала. Молекула чији је пречник довољно мали да може проћи кроз улазни канал зеолитског минерала адсорбује се на унутрашњој површини тако дехидрованих шупљина. На слици 1.3. је дат приказ адсорпције органског молекула на зеолиту.



a)

б)

Слика 1.3. Шематски приказ: а) адсорпција органског молекула на зеолиту; б) непроштање молекула димензија већих од димензија канала (према Ming and Mumpton, 1989)

Молекули који не могу да продру у шупљину зеолитског минерала, јер имају већи пречник од величине улазног канала, пролазе преко честице зеолита неадсорбовани. На овај начин се врши раздвајање молекула по систему “молекулског сита” (Ming and Mumpton, 1989). Ово је карактеристична особина за већину зеолитских минерала. Расподела набоја у дехидрованим централним шупљинама зеолитских минерала омогућава да молекули са сталним диполима могу бити адсорбовани. Зеолити, су према томе, ефикасни адсорбенти за H_2O , CO_2 , SO_2 , NH_4 , NO_x и H_2S (Benashvili et al., 1988).

Капацитет катјонске измене (ККИ) минерала зеолита.

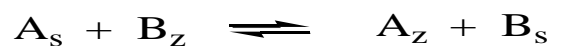
Зеолити се сврставају у групу врло ефикасних измењивача катјона. Капацитет катјонске измене је у директној зависности од супституције Si^{+4} са Al^{+3} у тетраедарским позицијама минерала. Што је већи степен измене то је изразитији недостатак позитивног наелектрисања које се компензује измењивим катјонима. На капацитет катјонске измене могу утицати бројни фактори, као што су: рН, температура, конкурентност катјона, избор растварача, врсте присутних катјона, концентрација раствора и присуство агрегата. Структура и топографија зеолитског минерала диктира и селективност према појединим катјонима. У процесу катјонске измене, катјони из раствора се “увлаче” у честицу зеолитског минерала, долазе до позиције измене у којој се већ налази катјон и ако је катјон из

раствора на вишем степену селективности задати зеолитски минерал, он замењује катјон из структуре који сада прелази у раствор. Изменљиви катјони (обично Ca, Mg, Na и K) су слабо везани у алумосиликатној мрежи. Капацитет катјонске измене већине природних зеолита се креће од 200 до 300 mmolM⁺/100g. Поред укупног капацитета катјонске измене, зеолите карактерише и спољашњи капацитет катјонске измене, који представља суму изменљивих катјона на спољашњим површинама минерала зеолита и обично износи 10 % од укупног капацитета катјонске измене (Ming and Dixon 1987).

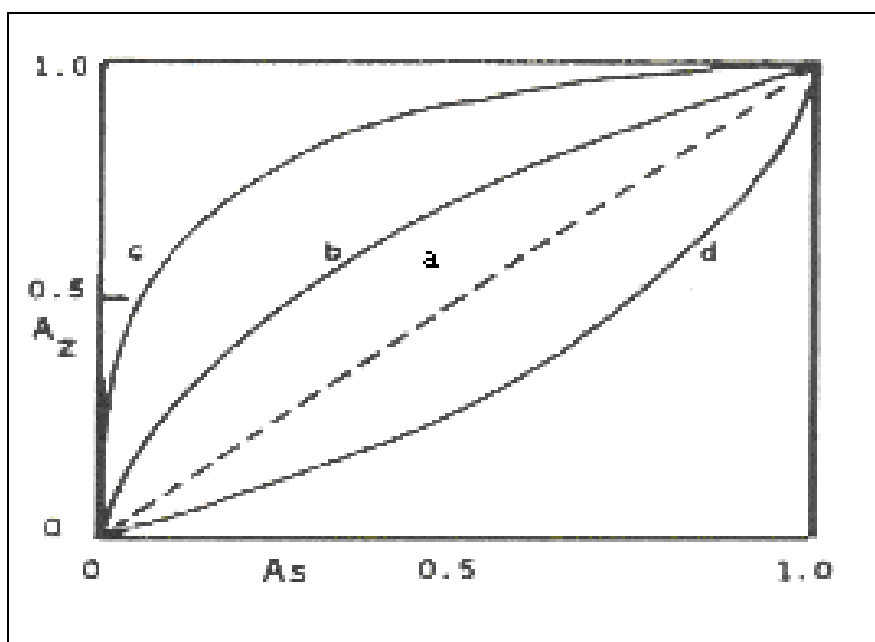
Поред степена супституције четворовалентног силицијума (Si⁺⁴) тровалентним алуминијумом (Al⁺³), капацитет катјонске измене зеолита зависи и од конфигурације и димензија канала, облика и величине јона, густине наелектрисања, као и од валентности јона. Број канала и њихов просторни распоред одређују дифузионе особине датог зеолита (Mumpton, 1999). При осталим константним условима, катјони ће много брже дифундовати кроз зеолите који имају тродимензиони систем канала, него кроз зеолите са једно - и дводимензионим каналима. Такође, величина јона и димензије зеолитских канала одређују да ли дати катјон може да замени одговарајући катјон у унутрашњости канала. Примера ради, природни зеолит – клиноптилолит, који има Si/Al однос 4,5–5 и теоријски капацитет катјонске измене 225 mmol M⁺/100g, показује селективност према катјонима која опада у следећем низу: Cs > Rb > K > NH₄⁺ > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li. Висока селективност клиноптилолита према Cs⁺ и NH₄⁺ је искоришћена за развој поступака за уклањање радиоактивног цезијума из отпадних вода из нуклеарних електрана, као и NH₄⁺ јона из комуналних отпадних вода (Mumpton, 1999).

Реакције јонске измене.

Реакције јонске измене у случају зеолитских минерала следе закон о дејству маса и кинетички посматрано ове реакције су дифузиони процеси, где се јонска измена врши између катјона из зеолита (B_z) са воденим раствором одговарајућег јона (A_s) што се може приказати следећом једначином (Mumpton, 1999):



Обично се реакција катјонске измене приказује у облику адсорпционих изотерми, где се на ординати приказује садржај катјона у зеолиту након јонске измене (A_z), а на апсциси се наноси равнотежна, заостала, концентрација катјона у раствору (A_s), након јонске измене. На слици 1.4. су приказани карактеристични облици адсорпционих изотерми.



Слика 1.4. Графички приказ адсорпционих изотерми (према Mumpton, 1999).

Уколико катјон не показује велику селективност према зеолиту, а ни велику тенденцију да остане у раствору, адсорпциона изотерма је права линија, под углом од 45° (крива „a”, слика 1.4). Високу елективност зеолита према одређеном катјону, описују криве „b” и „c” на слици 1.4. Облик криве „d” указује да тај зеолит нема афинитет према одговарајућем катјону.

Остале карактеристике зеолита.

Својства зеолита која директно утичу на могућност употребе зеолита дефинисана су процесима настанка зеолитских минерала у природи и њиховим стањем у зеолитској сировини. Са становишта чистоће, седиментне зеолитске стене или познатије као зеолитски туфови, обично садрже 50 до 90% чистог минерала. Садржај зеолитских минерала у туфу одређује квалитет сировине и њену даљу употребу. Упоредо са минералом зеолита у туфовима су присутни и непрореаговано-трансформисано стакло (пепео), кварц, калијски фелдспат, лискун, калцит, гипс и друго. Седиментни зеолитски туфови су обично меки, ломљиви и лаки, мада се неки отпорни на абразију и тврди захваљујући SiO_2 која је испунила шупљине минерала (Секулић, 2014). Тврди туфови су мање порозни и садрже обично мање зеолитског минерала у себи. Као по правилу клиноптилолити са ниским садржајем силицијума обогаћени су калцијумом (Ca), али често садрже Ba и Sr, док клиноптилолити са високим садржајем Si садржи Na и K. Садржај воде варира у опсегу од 17-24 молекула по елементарној ћелији, зависно од катјона који је присутан у минералу. Клиноптилолити богати са Ca имају више воде, него клиноптилолити богати са K. Клиноптилолит карактеришу два типа канала, паралелних са *a* и *c* осам. Окна ових канала састављена су из осмочланог и десеточланог прстена. Клиноптилолит је термички постојан до 750-800°C, али калцијски облик само до 600 - 650°C. Селективност клиноптилолита према NH_4 искоришћена је за развој процеса јоно измене за уклањање NH_4 из отпадних вода. Овај афинитет клиноптилолита према NH_4 и K је база за широку примену зеолита у агрикултури, сточарству и аквакултури. Клиноптилолит је један од зеолита који је селективан према Cs и Sr, два нус продукта нуклеарне физије који стварају проблеме у нуклеарној техници и складиштењу радионуклеарног отпада. Крајња имобилизација и одлагање радиоактивних нуклеида је ствар од великог значаја за индустрију атомске енергије. Јоноизмењени зеолити са радионуклеидима могу се компактовати и синтеровати до аморфне или стакласте фазе (витрификација) која се тада може складиштити подземно без опасности.

1.3. Историјат истраживања и проучавања зеолитских туfoва србије

Прве податке о истраживањима природних зеолита у Србији дали су: Стојановић (1968, 1972), Вакањац (1976) и Обрадовић (Obradović, 1977). Стручњаци "Геозавод"-Института за неметале из Београда почели су геолошка истраживања зеолитисаних туfoва 1976. године (Радош, 1982) на подручју врањског неогеног басена на локалитету Златокоп код Врања.

Први подаци о геолошкој грађи Врањског басена се могу наћи у радовима Воце и Туле (који је сачинио карту Врањског басена, из Вакањац, 1976) крајем 19. века. Од наших истраживача, почетком 20. века Цвијић (из Радош, 1982) је проучавао: вулканске ерупције у долини Јужне Мораве, геоморфолошке карактеристике овог подручја и вулканску активност Облика и Грота. Истраживањем вулканита Јужне Мораве бавио се и Жујовић (из Радош, 1982), који их је детаљно петрографски проучио, док је тектонске карактеристике овог подручја описао Луковић (из Милићевић и др., 2013). Илић је истраживао вулканску активност Сурдуличког масива и Бесне Кобиле, док је Петковић (из Милићевић и др., 2013) дао преглед изведених истраживања вулканита Врања и подручја северно од Власотинца. Наслаге Тесовишког басена, наслаге угља у Грделичкој клисури и вулканске туfoве око Лепенице проучавао је Павловић (из Милићевић и др., 2013). Вулканске туfoве Врањског басена 1960 године истраживао је Јовановић (из Радош, 1982), док је петролошке карактеристике ових туfoва утврдио Стангачиловић (1951). Испитивања туfoва наставио је Стојановић током 1972. год. Геолошке и хидрогеолошке карактеристике Врањске бање утврдио је Станковић (1970; из Нејић и Мојић, 1987), који је сачинио геолошку карту ширег подручја Мораве (1:5.000). Прве систематизоване податке о резервама и квалитету туfoва Топонице код Косовске Митровице даје Нејић (1970). Током 1974. год. Бабовић (из Радош, 1982), је вршио геолошка истраживања ужег подручја Врањске бање. Детаљна геолошка истраживања зеолитских туfoва у периоду од 1974. до 1987., резултирала су бољем познавању геолошке грађе, квалитета и резервама на локалитетима Каталенац (Мијаиловић,

1982), Дуге њиве (Радош, 1982), Корбевац-Мечковац, (Нејић, 1984) и Златокоп (Нејић и Мојић, 1987) код Врањске бање.

Приликом детаљних геолошких истраживања која су започета 1974. године, на локалитету Златокоп код Врања избушено је 16 вертикалних бушотина укупне дужине од 549 m, по мрежи, од 100 m, односно 120 m до максимално 200 m. Осим бушотина рађени су и истражни раскопи. На основу ових истраживања издвојен је слој жућкасто-белог зеолитског туфа правца пружања СЗ-ЈИ, са падом према југозападу, дужине од 600 и ширине од 400 m са средњом дебљином слоја од 2 m. Утврђено је да подину туфа изграђују тамносиви, компактни лапорци, а кровину сиви, листаста лапорци и глинци. Процењене билансне резерве зеолитског туфа, након ових истраживања, износиле су 318.667 m³, односно 478.000 t. Током 1981 и 1982. године настављена су истраживања и том приликом избушено је 12 вертикалних бушотина укупне дужине од 360 m, по мрежи 100×100 m. Тада су урађена и два поткопа укупне дужине 194 метра. Након допунских истраживања уз прекатегоризацију постојећих резерви урађен је нови Елаборат о резервама (Нејић и Мојић, 1987), где су срачунате резерве зеолитског туфа од 348.645 m³, односно 587.336 t. Изведена су лабораторијска и технолошка испитивања зеолитског туфа као адсорбента, као сировине за керамичку и хемијску индустрију (зеолитски туф као носилац пестицида). На основу делимичних и комплетних хемијских анализа туфа добијен је средњи садржај оксида за лежиште (Табела 1.1.):

Табела 1.1. Хемијски састав зеолитског туфа лежишта Златокоп (према Нејић и Мојић, 1987).

оксид	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)	Г.Ж. (%)
просек	64,63	12,97	0,83	0,09	0,48	0,15	0,022	0,08	0,91	0,08	10,70

Рендгенска, диференцијално-термичка (ДТА) и термогравиметријских (TGA) испитивања показала су да је туф изграђен од знатне количине зеолита и мање количине кварца, санидина, плагиокласа и биотита. Сви узорци имали исту количину зеолита који одговара истој минералној врсти. Приликом технолошких

испитивања зеолитски туф је окарактерисан као средњи адсорбент (јер синтетички силикагел има 2 пута већу адсорпцију) док је током испитивања микропорозности (која је вршена у циљу утврђивања општих карактеристика зеолитског туфа као адсорбента), добијена вредност порозности од 34,46 %. Том приликом утврђено је да 50 % свих пора имају пречник од 35 до 100 nm, док преосталих 50 % имају пречник од 100 до 80.000 nm. Лабораторијска и технолошка испитивања показала су да се зеолитски туф може употребити као: адсорбент штетних материја; филтерски материјал за пречишћавање воде у керамичкој индустрији за снижавање температуре клинкеровања и синтеровања; носач пестицида органофосфорног, односно карбаматског порекла.

На локалитету Каталенац код Врања које се налази око 3 km од Врањске Бање, констатовано је присуство еоценских слојева зеолитских туфова који су таложени у плитководној средини. Издвојена су четири варијетета туфа: сиви туф, плави туф, сивоплави и зелени бречастии пирокластит. Туфови лежишта Каталенец јављају се у виду веће масе утврђене дебљине од преко 110 m (Мијаиловић, 1982), а падају према ЈЗ под углом од 20-25°. У минералном саставу туфова учествују зеолити, плагиокласи, кварц, а-тридимит, биотит и хидробиотит, док је присуство минерала глина минимално. Рендгенским испитивањима утврђено је да ови туфови садрже око 60 - 70 % клиноптилолита $((\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}12(\text{H}_2\text{O}))$. Капацитет катјонске измене код ових зеолитских туфова износио је 91,65 meq/100 g. Лабораторијским испитивањима је утврђено да квалитет туфова задовољава потребе цементне индустрије, а нарочито је погодан за производњу хидрауличних малтера, као и лаких бетона. Зеолитски туфови из овог лежишта се могу применити и у пољопривреди као материјал за побољшање амбијенталних услова у стајама и живинарским фармама.

Лежиште Дуге њиве налази се око 3 km од Врањске Бање и представља северни наставак лежишта Каталенац (Радош, 1982). У лежишту су издвојена три варијетета туфа – сиви, сивоплави и зеленкасти који се често смењују – вертикално и латерално. Сви варијетети туфа су дацитског карактера, са приближно истим садржајем вулканског стакла. Од осталих минерала утврђени су кварц, плагиокласи, биотит и хлорит. Квалитет туфова у потпуности одговара захтевима цементне индустрије.

Приликом горе поменутих истраживања, на ширем подручју Врањске бање обављена су проспекцијска истраживања зеолитских туфова, током којих су утврђене појаве зеолитских туфова на локалитетима: Брестовац, Лојзиште и Мечковац. На локалитету Брестовац урађено је 5 плитких истражних бушотина укупне дужине од 96,5 m, док је на локалитету Лојзиште урађено 2 плитке бушотине и 5 раскопа (100 m³). На локалитету Мечковац урађене су 3 бушотине, чија је укупна дужина износила 85 m. У поређењу са материјалом из Златокопа учешће зеолита у узорцима са поменутих локалитета је било знатно ниже па су ови локалитети регистровани само као појаве зеолитских туфова. На локалитетима Корбевац и Кумарево, где је урађено 5 бушотина укупне дужине од 180 m, констатовано је присуство само туфова без значајнијег учешћа зеолита.

Лежиште туфа Корбевац налази се око 8 km северно од Врањске Бање и експлоатише се за потребе цемента у Поповцу и Косјерићу. Истраживања су вршена током 1983-1984. и 1989-1990. године (Нејић, 1984; Делић, 1990). Туфови у том лежишту леже преко дацитоандезита и генерално падају ка југу под углом од 20⁰ степени. Дебљина им варира од 10 до 50 m. У туфовима су чести прослојци дацита, глине или шљунка, што значи да је долазило како до измена и режиму вулканске активности, тако и до њеног прекида уз таложење чисто седиментног материјала. Туфови су изграђени од плагиокласа, ретко ортокласа, биотита и мале количине зеолита. Матрикс се састоји од вулканског стакла чије је учешће у укупној маси стене око 50 %. Хемијски састав туфова варира у следећим границама(у %): SiO₂-58,55-69,09; TiO₂ до 0,52; Al₂O₃-12,24-16,22; Fe₂O₃-3,36-5,01; CaO-2,08-4,46; MgO-0,78-2,07; K₂O до 4,80; Na₂O до 2,56; SO₃ трагови до 1,78; Г.Ж.-3,18-9,10 и H₂O до 4,28. Резерве зеолитског туфа су процењене на око 1.650.000 тона (Делић, 1990).

Лежиште зеолитских туфова у селу Златокоп, локалитет "Кормињош", експлоатисано је од 1980. са променљивим капацитетом годишње производње различитих фракција зеолитског туфа као финалних производа. Годишњи капацитет финалних производа износио је од 1.500 тона до 10.000 тона. Последњих неколико година експлоатација и прерада зеолитског туфа је обустављена због власничких трансформација. Основни истражни радови који су примењивани приликом истраживања овог лежишта састојали су се од истражног

бушења и истражних поткопа. Лежиште је истражено системом вертикалних истражних пресека комбинацијом површинских рударских истражних радова (раскопи) и истражног бушења (вертикалне истражне бушотине) у оквиру геометријски правилне истражне мреже.

Најновија геолошка истраживања на лежишту зеолитског туфа "Златокоп" - локалитет "Кормињош" изведена 2012 године (Милићевић и др., 2013), имала су за циљ да допуне раније обављана истраживања на основу којих би се извршила прекатегоризација резерви и дефинишу шире могућности примене зеолитских туфова из лежишта "Златокоп". Након тога би се прерадио главни рударски пројекат заснован на савременим решењима и обновила би се експлоатација зеолитских туфова у лежишту "Златокоп". Оверене резерве зеолитског туфа лежишта "Златокоп" - локалитет "Кормињош" на дан 31.05.2013. године износиле су 673.582 тона.

Изданци туфова у Игрошу откривени на крајњем јужном ободу крушевачког неогеног басена су панонске старости, исто као и код Трбуња у топличком басену (Чичулић, 1958, из Мојић, 2010).. Нешто детаљније податке о туфовима у Игрошу дао је Стангачиловић 1964 године (из Мојић, 2010). Најстарије творевине на истраживаном терену Игроша представљају кристаласти шкриљци високог степена метаморфизма, највећим делом седиментног порекла, трансформисани до амфиболитске фације. Дијабаз-ројначка формација (J_{2,3}) констатована је на југозападном делу терена око Мошута, Игроша и Шљивова. Дијабази и спилити (ββ) припадају дијабаз-спилитско-албитофирској формацији еугеосинклиналних региона. Неогени седименти су депоновани у сложеној тектонској депресији познатој под називом „Моравски ров“.

Детаљнија геолошка истраживања локалитета Игрош вршена су у периоду од 1995. до 1999. године ради добијања података за израду Елабората о резервама (Мојић, 2010). У том периоду урађен је ситуациони план у размери 1:1.000 на простору од 2 ha, као и 5 плитких истражних бушотина укупне метраже 24,50 m. Током 2008. године настављена су геолошка истраживања на рудном пољу "Игрош-Видојевићи" на рудним телима 1 и 2, када је урађено 17 бушотина укупне дужине 299,0 m. На простору "рудног тела 1" истражним и експлоатационим

радовима утврђено је простирање једног слоја зеолитисаног туфа просечне дебљине 1,64 m са генералним пружањем исток-запад, док на простору "рудног тела 2" његова просечна дебљина износи 1,82 m, са генералним пружањем север-југ, југ-југоисток и средњим статистичким падом према североистоку под углом од 10°.

Шире подручје Београдског Дунавског Кључа раније је истраживано у циљу израде геолошке карте града Београда 1:25000 (Ласкарев и др., 1931), израде ОГК СФРЈ листа Панчево 1:100.000, затим разних специјалистичких инжењерско-геолошких и хидрогеолошких проучавања. Појаве туфова у миоценским седиментима Београдског Дунавског Кључа, посебно у оквиру тзв. "језерске сланачке серије" старијих одељака миоцена помињу се у радовима Стангачиловића (1951), Стевановића и Стангачиловића (1954) и Стевановића (1975). Слојеви туфова набушени су приликом истражног бушења за одводни колектор између села Сланци и Великог Села (Цмиљановић и Баталовић, 1977). У једном од слојева туфова у бушотини Б-8 је констатовано и присуство зеолитских туфова (Обрадовић и Димитријевић, 1978). Краћу студију језерских пребаденских миоценских седимената у Београдском дунавском кључу даје Долић (1997). Он овде издваја: кластичну формацију Великог Села као најстарији пакет језерских седимената, затим праве језерске басенске наслага „сланачке формације“ у чијем базалном делу су местимично присутне појаве угља а у различитим нивоима и слојеви туфова и туфита. Најмлађи пакет језерских наслага представљају кластични тзв. „бучвар“ формације који имају врло различиту дебљину, с обзиром да су негде еродовани. Слојеви туфова и туфита могу да се јаве (Стевановић, 1977) и у оквиру бучвар формације као и морских средњеоцеанских баденских наслага (у доњем бадену).

Новија истраживања, обављена током 2002. године у оквиру израде Геолошке карте Београдског дунавског кључа, дала су више новијих података о геолошкој грађи шире околине издвојеног истражног простора (Ђоковић и др., 2002). У оквиру ових истраживања утврђене су појаве туфова на изданцима на Тапином брду, за које је лабораторијским испитивањима констатовано да имају

карактер зеолитских туфова и да представљају корисну минералну сировину, веома доброг квалитета (Кашић и др., 2004, 2014).

О геолошкој грађи Гњиланског среза први су писали Цвијић (1911), Протић (1934), Миловановић (1945) и Симић (1958) – (све из Нејић, 1970). Најпотпунији подаци налазе се у извештају Терзина из 1958 године (из Нејић, 1970) када је урађена и геолошка карта поменутог подручја (1:25.000). Зеолитски туф налазишта Топоница код Косовске Каменице први пут је истраживан 1957. године (Атанацковић и Стипановић, 1957) од када се и користи као "бели" туф у индустрији цемента, као пуцолан – адитив цементном клинкеру. Током 1969. и 1970. године зеолитски туф је испитиван као сировина за производњу грађевинских блокова, како га је и користила РО Трајко Перић из Косовске Каменице (Нејић, 1970). Испитивања су обновљена 1989. године како би се дефинисало налазиште зеолитског туфа Топоница, када је и урађен Елаборат о резервама и квалитету Зеолитског туфа Топоница код Косовске Каменице (Дедић, 1990; Дедић и Симић, 1990).

Поред лежишта, налазишта и појава зеолитисаних туфова, у Србији су у прошлости истраживана па и експлоатисана лежишта и појаве пуцоланских туфова код којих сам процес зеолитизације изостаје или је веома ниског интензитета. Такви туфови су коришћени у цементној индустрији као додатак цементном клинкеру. Тако су за потребе фабрике цемента Беочин откривене и истраживане и појаве туфова које се простиру на северним падинама Фрушке Горе у виду једне зоне од села Буковца на истоку, преко Старог Раковца, Старих Лединаца и Беочина (манастира), ка западу до Тестере. Геолошка истраживања туфова на том подручју почела су 1956. године а 1957. године почело је истражно бушење на лежишту Беочин-Манастир (Димитријевић и Пилат, 1957; из Simić, 1999). Истраживање тог лежишта настављено је и касније (Чонградац, 1978, 1986; Радојевић и др., 1995, 1996), када је урађен и Елаборат о квалитету и резервама туфа лежишта Опћиште код Беочина (Радојевић и Дедић, 1995) где се говори о лежишту зеолитског туфа Опћиште у оквиру Беочинске фабрике цемента. Најпознатија налазишта пуцоланских туфова, поред већ поменутих квалитетнијих зеолитисаних туфова који су у прошлости такође коришћени и у цементној индустрији, су: лежиште дацитског туфа Моравци код Љига; налазишта туфова

Ћирковска коса код Краљева и Озремица код Горњег Милановца, наслага туфа у околини Рудара (лецки андезитски масив) као и појаве туфова код Поповца и Сврљига (које су слабијег квалитета) и др.

Бушења која су вршена у оквиру истраживања нафте у Војводини омогућила су боље познавање геолошке подлоге Панонског басена. Када је реч о вулканогеним творевинама, изван Фонда докумената НИС Нафтагаса, мало тога је објављено. Једини рад који се бави вулканогеним наслагама Панонског басена јесте саопштење "Вулканогено-седиментне творевине и њихов стратиграфски положај у неогену Војводине" (Мариновић и Кеменци, 1969). У поменутом раду назначена су места где су набушене вулканске стене, затим дата је дебљина наслага и одређен њихов стратиграфски положај без одређених генетских разматрања.

На основу проучавања материјала из дубоких бушотина Војводине, вулканска активност се са промењеним интензитетом и са краћим прекидима одвијала дуже време. Вишеструко понављање ерупција одвија се кроз мезозоик и кенозоик закључно са паноним. Терцијарни вулканизам у току првог и другог медитерана се појачава, (ЈИ Банат, Средња Бачка, Фрушка Гора, околина Београда), што претходи каснијем наиласку торгонске трансгресије. На основу присуства бипирамидалног кварца може се предпоставити да закључно са средњим тортоном преовлађује киселији карактер продуката ефузивних стена (Велика Грета, Нови Бечеј и Бачко Градиште),

Поновно активирање вулканизма вероватно се одиграло средином тортона (Велика Грета, Бачко Градиште и Нови Бечеј). Претежно киселе ефузије током горњег тортона уступају место пирокластитима средњег састава, тако да крајем тортона преовлађују безкварцни ефузивни андезитског типа (Бока, Падина, Итебеј, Бачка Топола). Вулканогени продукти код Жедника могли би бити базичнијег састава судећи по присуству пироксенских микролита и доста зеолита.

На основу анализираног материјала са око 40 појава распоређених у 17 локалности на подручју Баната и Бачке, неогене вулканске творевине из бушотина констатоване су у следећим стратиграфским јединицама: у панону, сармату, тортону и у тзв. претортонским терцијарним наслагама.

У панонским наслагама највећег дела Војводине туфови нису примећени, док се њихово присуство индицира само у Северној Бачкој. Сарматски седименти поуздано садрже вулканогене творевине у средњој Бачкој и средњем Банату.

У оквиру тортона, вулканокластичне насlage дебљине преко 400 m, констатоване су у бушотинама у северној Бачкој, на територији Жедника и Чантавира. У наведеним седиментима може се јасно запазити вертикална диференцијација по крупноћи материјала и ритмичност што наводи на закључак да се вулканска активност на поменутиm подручјима, са променљивим интензитетом одвијала дуже време. Код свих узорака пирокластични материјал је знатно измењен, нарочито вулкански пепео који је у потпуности аргилитисан или зеолитиран. Лапили имају јасну флуидалну структуру и у некимa од њих се налазе врло ретки микролити пироксена где су шупљине испуњене зеолитом, лимонитом, глиновитом супстанцом и опалом у незнатним количинама.

Вулканогене творевине имају знатно распрострањење и у претортонским наслагама, где се измењени туфови у великом броју локалности налазе управо у непосредној близини доње границе тортонских наслага. Међутим због дискордантних односа према подини а и према повлати, њихов положај редовно је променљив. На основу свега наведеног, Цветковић и др. (1998) дају вулканолошку интерпретацију порекла миоценских пирокластита северне Бачке на основу проучавања језгара бушотина Жедник-1 и Чантавир-4 и 6, које су и раније биле анализиране. У бушотини Же-1 утврђено је присуство фазија падавинских лапилита, главне масе пирокластичног тока (тј. нестопљени до слабо стопљени игнимбрити), која је изграђена од одломака пловућаца, подређених фрагмената фенокрстала и стена и вулканског пепела, као и фазија финозрних падавинских туфова. Ове творевине су резултат одлагања материјала једног или више пирокластичних токова, тј. суспензије чврстог до делимично вискозног, претежно несортираног пирокластичног материјала и гасова који се ослобађају при снажним вулканским ерупцијама плиниског до субплиниског карактера. У покрову ове вулканске сукцесије констатоване су и насlage примарних хијалокластита са остацима кохерентних лавичних сливова у подлози. Највероватније је реч о смиривању експлозивне активности када је дошло до

изливања гасовима сиромашнијих растопа и образовања лавичних сливова који су највећим делом претворени у хијалокластичне наслаге.

Чврсти одомци јувенилног порекла су доста ретки и представљени су одломцима фенокрстала кварца, плагиокласа и ретко свежег биотита, као и угластим, обично изометричним, кластима вулканита стакласте основне масе. Ови други се, и у случајевима интензивне девитрификације и секундарних промена, јасно издвајају због оштрих ивица и карактеристичних перлитских пукотина.

Детритус акцесорног порекла је сасвим подређен и представљен је ситним комадима вулканског порекла, који је резултат претходних ерупција, као и ксенолитима обично метаморфног порекла. Вулкански пепео, који чини везивну материју описаног детритуса, сачињавају најситније љуспице стакла које су настале распрскавањем крупнијих пловућаца.

Посебно занимљив члан ове вулканске сукцесије налази се у покрову описаних пирокластита, а у самој подини седимената у којима је констатована баденска фауна (према старој подели-тортон). Реч је о неколико метара дебелим наслагама хијалокластита који показују више примарних облика. Ове творевине су несортиране и изграђене су од угластих фрагмената вулканита који се карактеришу хијалинском основом и ретким фенокрсталима плагиокласа, кварца и биотита. Основна маса одломака је местимично до интензивно девитрификована и претворена у зеолит и минерале глина. Идентични примарни до слабо редепоновани хијалокластити констатовани су и у бушотини Ча-4.

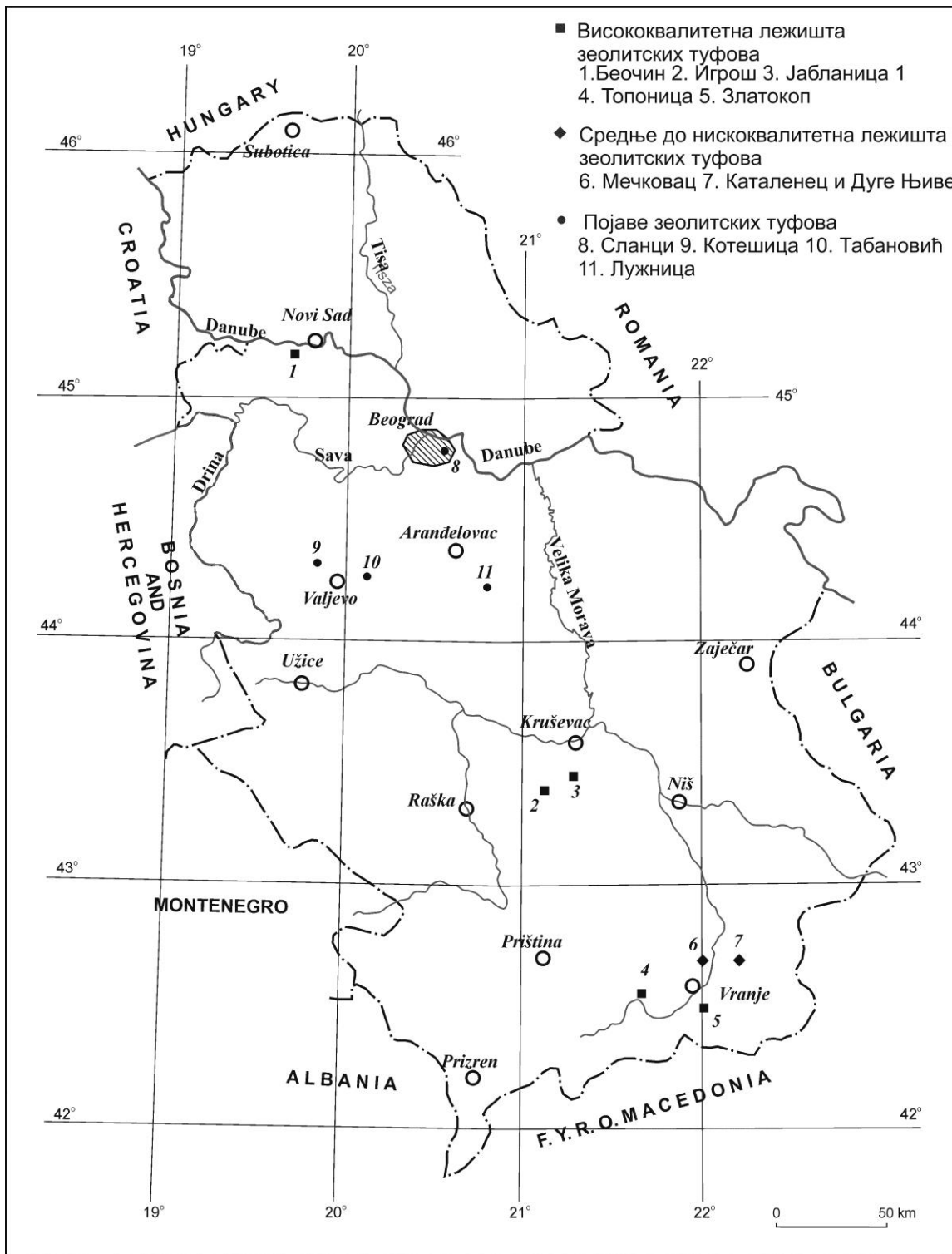
Ради добијања поузданијих доказа о присуству и количинској заступљености, како примарних тако и секундарних минерала, осим детаљних петрографских испитивања, урађено је и 5 анализа сегмената посматраног језгра, методом рендгенске дифракције праха. На основу добијених података може се констатовати да се у свим испитиваним узорцима стена из бушотине Же-1 срећу веома сличне асоцијације минерала, али у различитим количинским односима. Карактеристично је да се у свим узорцима јавља минерал зеолита-клиноптилолит. Минерални састав вулканокластита из бушотине Же-1 је следећи: клиноптилолит, Na-Ca зеолит, плагиокласи, кварц док се једино у кровинском материјалу хијалокластичног порекла јавља и смектит. Ближа одредба хемијског карактера

представља изузетно осетљив проблем, чак и кад су много свежије пирокластичне творевине у питању. Ипак, према присуству клиноптилолита у свим узорцима, затим присуству кварца и плагиокласа, као и на основу карактера хијалокластичних и кохерентних вулканита који леже преко пирокластита, може се предпоставити да се овде ради о вулканизму дацитско-кварцлатитског карактера.

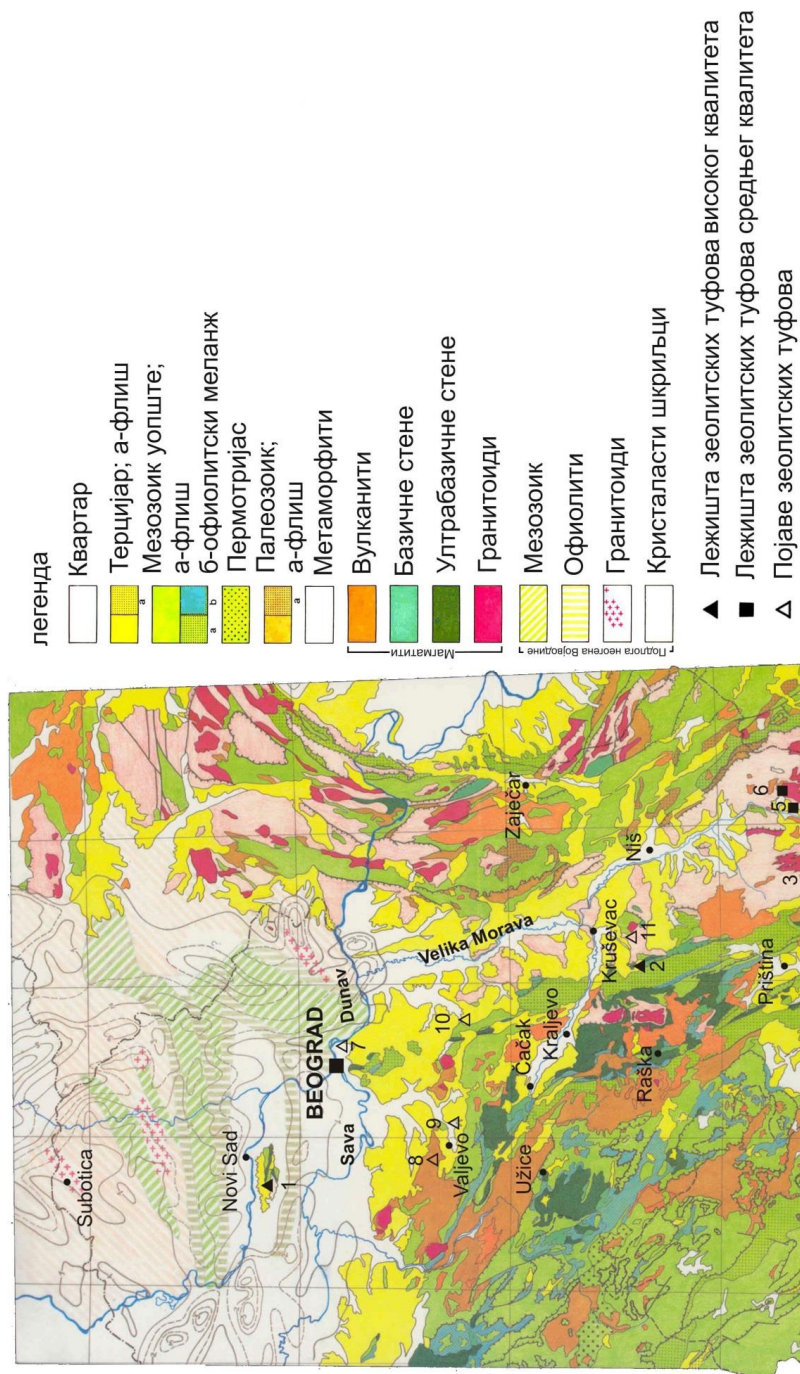
2. ГЕОЛОГИЈА ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

Зеолитски минерали често представљају основу „пепеластих„ туфова, чинећи у њима и до 90% укупне стенске масе. Током геолошког развоја земљине коре више пута су обнављани повољни геолошки услови за стварање већих концентрација зеолитских минерала и настанак лежишта минерала зеолита. На простору Србије то се догађало током горње креде, палеогена и неогена, а у вези су са ефузивним активностима дацитских, дацито-андезитских и андезитских магми. Економски најзначајније наслаге су створане током неогена интензивном младоалпском тектоно-магматском вишефазном активношћу. Најзначајнији су: Врањански, Топлички, Крушевачки, Криворечки, Сокобањски, Боговински, Западноморавски и Ибарски басен, источни део Великоморавског рова као и Фрушкогорско подручје. На већем броју познатих лежишта која су (или су била) у експлоатацији, као и на неким значајнијим појавама везаним за поменуте басене, вршена су последњих година најчешће само прелиминарна минералошко-хемијска испитивања.

Циљ овог рада био је да се утврди садржај и врста зеолита како би се сагледала њихова могућа примена у различитим областима и привредним гранама (агрокултура, здрава исхрана стоке и живине, производња пестицида, адсорбената загађивача свих животних средина укључујући и нуклеарне отпаде.). У даљем тексту дат је преглед наших најважнијих лежишта и појава са њиховим најважнијим карактеристикама (слика 2.1 и 2.2)



Слика 2.1. Карта лежишта и појава zeolitских туfoва Србије
 (према, Simić i dr., 2014)



Слика 2.2. Прегледна геолошка карта Србије са лежиштима и појавама зеоолитских туфова (према, Димитријевић, 1992; допуњено)

▲ 1. Беочин, 2. Игрош, 3. Гопоница, 4. Мечковац, 11. Јабланица-1; ■ 5. Мечковац, 6. Каталенац&Дуге Њиве, △ 7. Сланци, 8. Котешница, 9. Табановић, 10. Лужница.

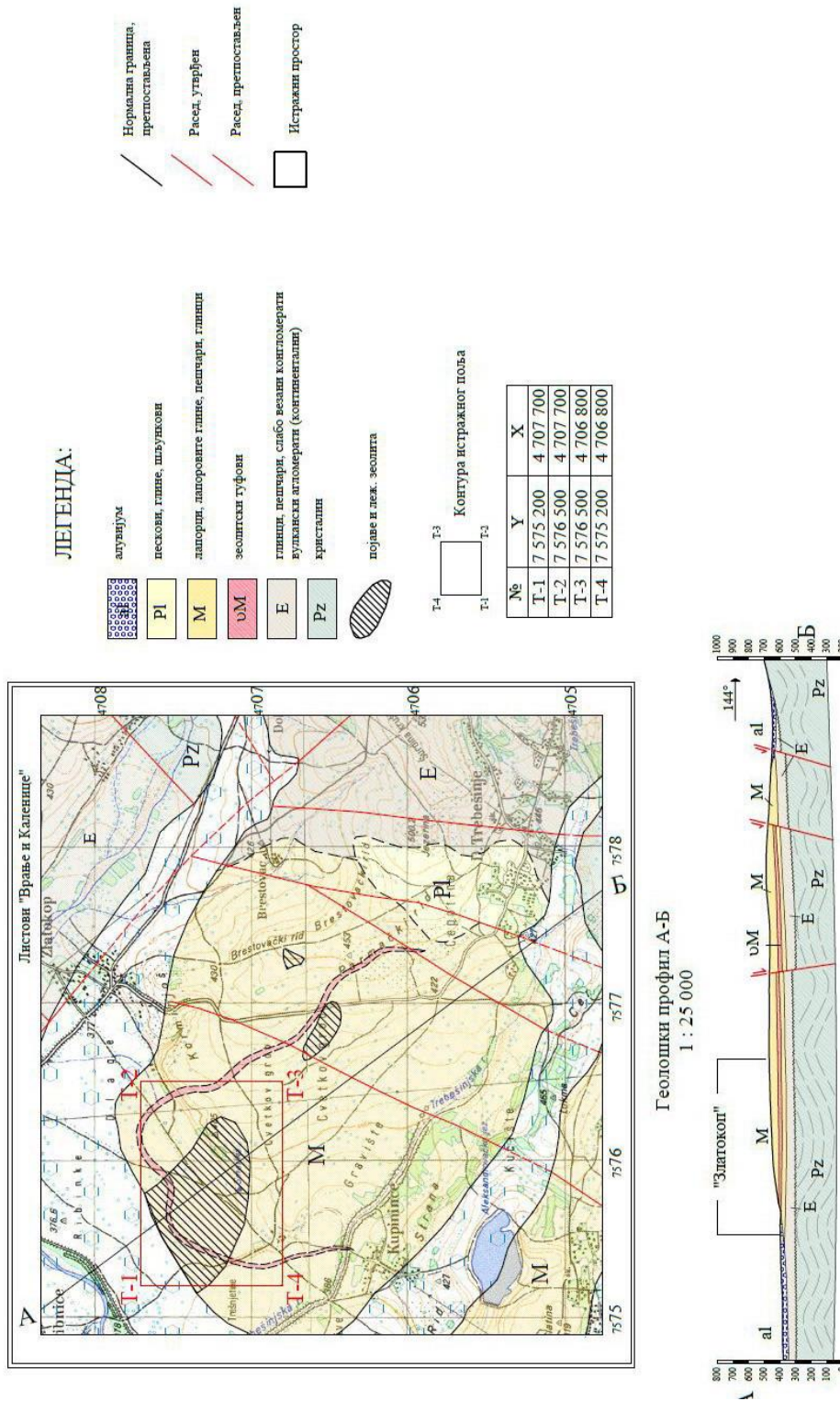
2.1. Геологија лежишта зеолитског туфа Златокоп

Зеолитисани дацитски туф Златокопа интерстратификован је у језерској серији плочастих и листастих лапораца миоценске старости (слика 2.3., Милићевић и др., 2013). Туф је одвојен од подинских и кровинских лапораца слојем 5 - 20 cm силификованог туфа са местимичним издвајањем црних рожнаца, генетски везаних за вулканско стакло.

Дебљина рудног тела (зеолитисаног дацитског туфа) одређена на бази истражног бушења варира од 0,4 до 3,5 m, док дебљина у јамским ходницима износи 1,9 до 2,1 m. Бушотине дуж јужне границе рудног тела имају дебљину мању од 2 m, јер пресецају ерозијом делимично или скоро потпуно истањен рудни слој. Зеолитски слој благо тоне у правцу ССЗ под углом од 5-10°.

Зеолит је жућкасто беле до крем боје. Боја зависи од густине лимонитских превлака. Местимично у подинском делу зеолитског слоја налази се снежно бели зеолит чија дебљина варира у границама од 0,50 до 1,00 m. Дебљина белог зеолита зависи од интензитета тектонских деформација тј. од густине пукотина. Зеолит је пелитске структуре изграђен од финозрног вулканског пепела стакла које јасно доминира и ретких кристала и кристалокластита који указују на дацитски карактер. Веома ситнозрно вулканско стакло, јавља се ретко у карактеристичним одломцима, чини основну масу. Његова заступљеност варира од 80 – 90 % ретко више. У таквој основној маси где је стакласта маса потпуно зеолитисана налазе се ретка поломљена зрна кварца, понекад бипирамидална, затим свежи плагиокласи (20 – 30 % Ан), са полисинтетичким близним ламелама или зонарном грађом и ретки бојени минерали који највећим делом одговарају мрком биотиту. Зеолит припада Са-клиноптилолиту док само лежиште зеолитисаног туфа "Златокоп" припада вулканогено-седиментном типу касно-дијагенетском подтипу лежишта.

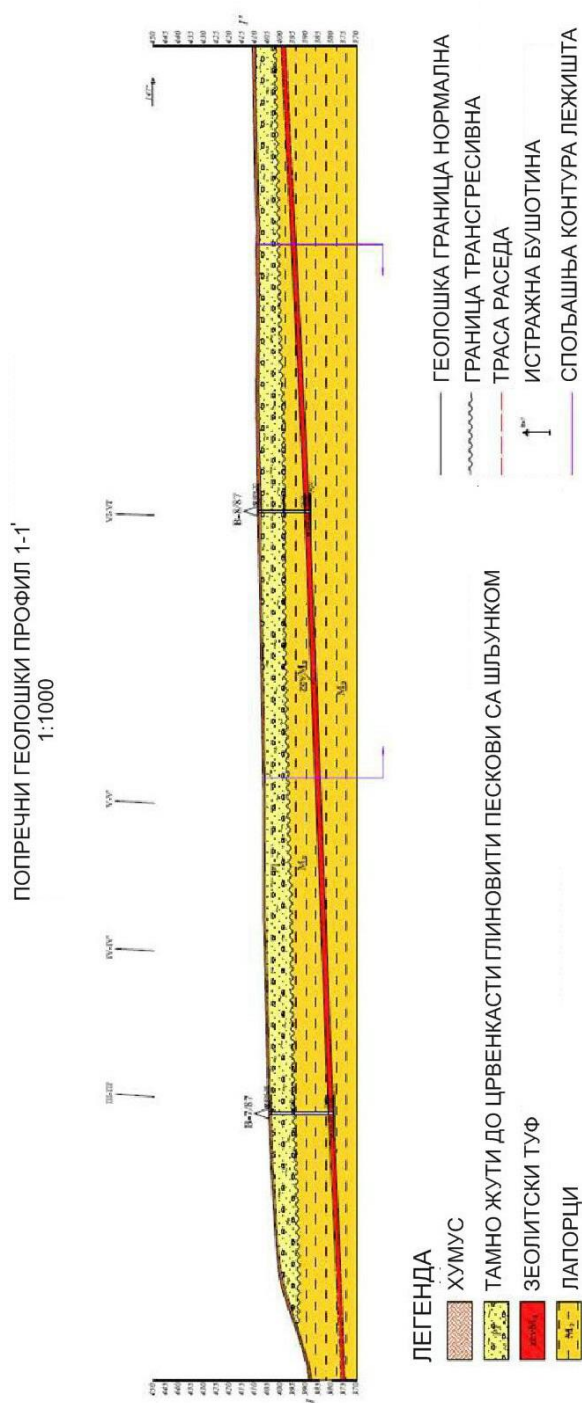
ПРЕГЛЕДНА ГЕОЛОШКА КАРТА СА КАРАКТЕРИСТИЧНИМ ПРОФИЛОМ
1 : 25 000



Слика 2.3. Прегледна геолошка карта басена Врање - лист "Врање и Каленице" са карактеристичним геолошким профилем А-Б (према Милићевић и др., 2013)

Садашње димензије рудног тела у правцу С-Ј износе 850 m, односно 1.300 m у правцу И-З. Најнижа кота лежишта 370 m је у северном делу, а највиша 443 m на крајњем југу (слика 2.4.). Резултати истражног бушења 1989. Године (Милићевић и др., 2013) у подручју северно од села Брестовац указују на присуство другог зеолитског слоја који се налази приближно 50 m дубље у лапорцима. Због веома ретке мреже истражног бушења овај слој зеолита није обрађен у овом елаборату.

Овај податак изнет је искључиво као аргумент да је подручје распрострања лапораца веома перспективно за проналажење нових лежишта - рудних тела зеолита истог типа.



**Слика 2.4. Попречни геолошки профил кроз лежиште зеолиског туфа
Златокоп (према Милићевић и др., 2013)**

2.2. Геологија лежишта зеолитског туфа Игрош

Лежиште зеолитских туфова Игрош захвата крајњи јужни обод миоценског Крушевачког басена (слике 2.5. и 2.6.). На подручју лежишта издвојена су два рудна поља (Мојић, 1998; Мојић, 2010):

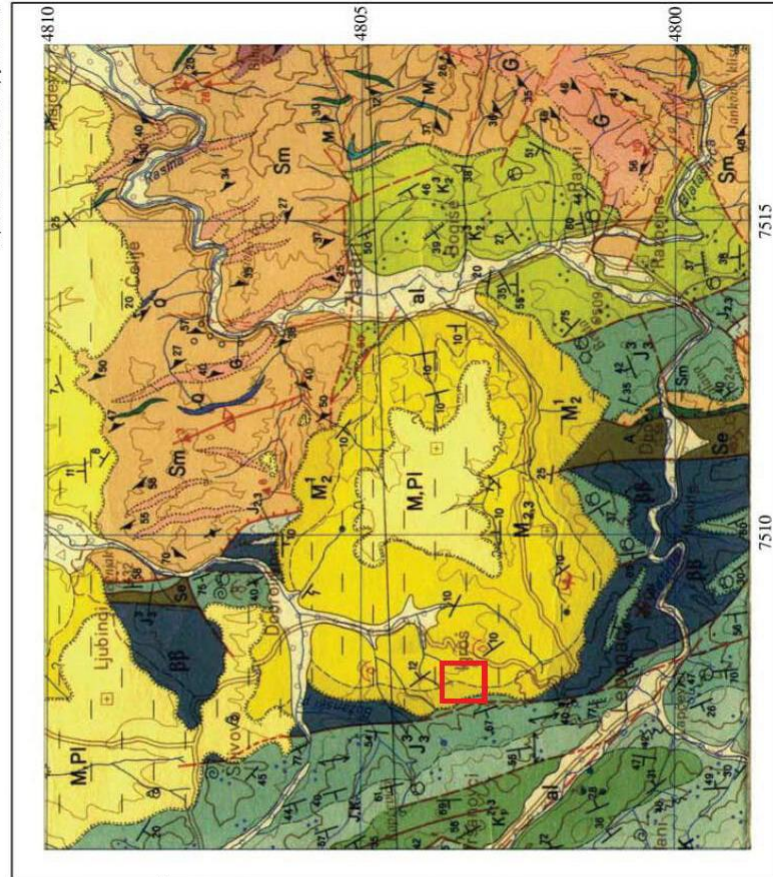
- Шовићи-Ђорђевићи
- Игрош-Видојевић.

Рудно поље Шовићи-Ђорђевићи налази се северозападно од потока Долови на потезу Шовићи-Ђорђевићи. Лежиште зеолитског туфа се простире на површини од 7 ha. Бушењем је утврђен слој корисне компоненте просечне дебљине 1,67 m, са генералним пружањем ЗСЗ-ИЈИ и средњим статистичким падом ка СИ под углом од око 16°. Зеолитизирани туфови су интерстратификовани у миоценско-плиоценској серији лапоровитих глина, које чине подину и пешчара који чине повлату. Зеолитски туф представља најфинији вулкански пепео, који је производ вулканске ерупције са Јастребца, а таложен је као једна фација у седиментној дубоко водној средини. Присутна су два варијетета туфова: сиви и зелени. Сиви туфови су литокристалокластични до витрокластични, дацитског састава и пелитске до псефитске гранулације. Слој зеолитског туфа је светлосиве боје. У повлати сивих зеолитских туфова налазе се зелени туфови просечне дебљине 0,50 m.

Зеолитски туф се карактерише великим бројем пукотина разних пружања и величина дуж којих се зеолитски туф лако цепа у комаде паралелопипедног облика. Прелом туфова је шкољкаст веома су ситнозрни и мале специфичне и запреминске масе, и јако су хидроскопни. Истражним бушењем утврђено је да су повлатни седименти изграђени од хумуса, смеђих глина и смеђих и зелених пешчара са оштриом прелазом према слоју зеолитских туфова. Подину зеолитском слоју чине зелене и смеђе лапоровите глине. На самом рудном пољу нису уочени раседи.

ПРЕГЛЕДНА ГЕОЛОШКА КАРТА ШИРЕ
ОКОЛИНЕ ИГРОША КОД БРУСА
1 : 100.000

Према ОГК, лист Крушевац

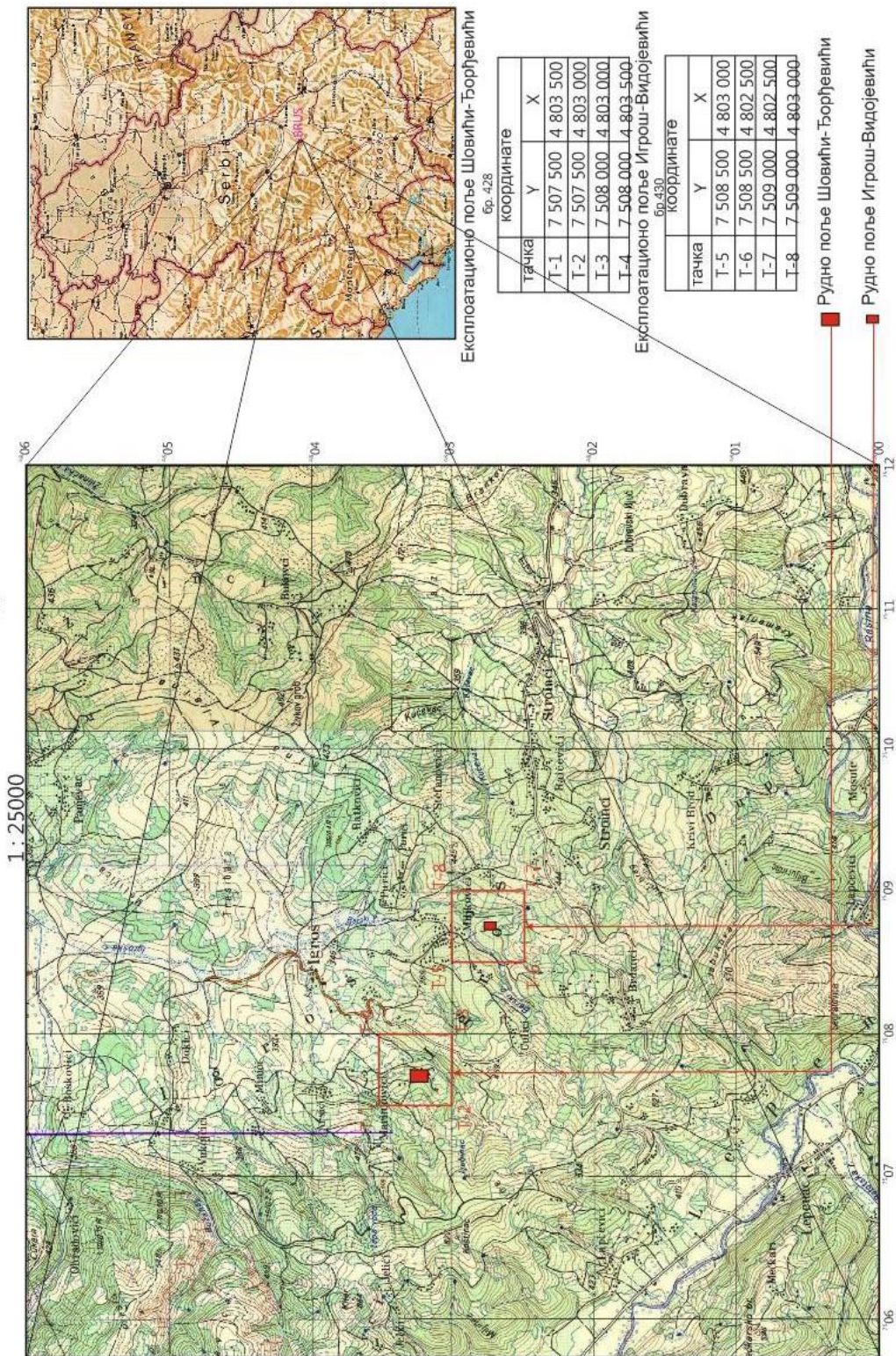


ЛЕГЕНДА

al	Алувијум	ββ	Дијабази и спилити
M ₁	Глине, пескови и шљункови: кречњаци (а) панон-понт	J _{2,3}	Дијабаз-розначка формација: Глиници, пешчари, кречњаци и конгломерати
M ₂	Глине, пескови и шљункови: слатковидни (а), бракични (б) - сармат	Sm	Серпентинисани перидотити
M _{2,3}	Лапорци, глине и пескови (тортон - доњи сармат)	Q	Кварцити
M ₂	Конгломерати, пешчари, лапорци и кречњаци (хелвет)	M	Мермери
K ₂	Плитководна фазија: конгломерати, пешчари, лапорци и кречњаци	A	Амфиболити и амфиболитски шкриљци
K _{1,2,3}	Пешчари и глиници	Sm	Лисун-кварц-плагнокласни шкриљци
J.K	Флиш: пешчари, лапорци и кречњаци (титон-валендис)	G	ситнозрни ситнотракасти гнајсеви
J ₂	Флиш: конгломерати и пешчари (титон)		
	Истражни простор		

Слика 2.5. Прегледна геолошка карта шире околине Игоша код
Бруса, лист Крушевац (према, Димитријевић, 1992)

ТОПОГРАФСКА КАРТА ЕКСПЛОАТАЦИОНОГ ПОЉА
ЛЕЖИШТА ЗЕОЛИТСКОГ ТУФА ИГРОШ КОД БРУСА



Слика 2.6. Топографска карта експлоатационог поља лежишта
зеолитског туфа Игош код Бруса (према Мојић, 2010)

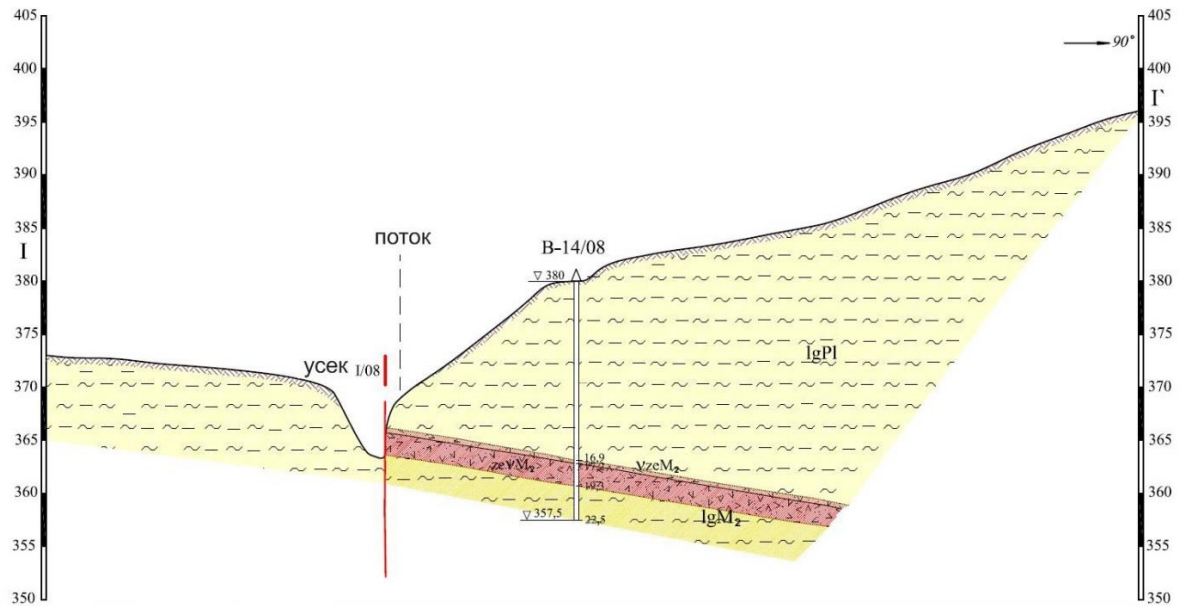
Рудно поље Игрош-Видојевићи. Највеће распрострањење на картираном терену имају седименти средњег миоцена. У оквиру миоценске серије издвојени су као картиране јединице: брече са глиновито песковитим везивом (BgM_2), мрки и жути пешчари, конгломерати (pM_2), црвене и зелене глине, црвени глинци (gM_2), зеолитисани туф са учешћем зеолита од око 90% ($ze\gamma M_2$) и туф са зеолитом (γzeM_2). Зеолитисани слој туфа пружа се од северозапада према југоистоку и може се пратити са прекидима на дужини од 1,1 km.








Геолошким истраживањима (Мојић, 2010) на рудном пољу "Игрош-Видојевићи" утврђена су два рудна тела: "рудно тело 1" и "рудно тело 2".

Картирањем терена као и експлоатационим радовима на "рудном телу 1" утврђено је да се слој зеолитисаног туфа пружа правцем север-југ и може се пратити око 170 m по пружању и по паду у просеку око 50 m (слике 2.7. и 2.8.). Слој зеолитисаног туфа интерстратификован је у миоценско-плиоценској серији лапоровитих зелених глина које чине подину и смеђих глина и зелених пешчара, који чине повлату. Слој зеолитисаног туфа је светло сиве до беле боје просечне дебљине 1,64 m, са генералним пружањем север-југ и средњим статистичким падом према северу под углом од око 4° . Просечна вредност капацитета катјонске измене на "рудном телу 1" износи 166,9 meq/100 g.

Картирањем терена на "рудном телу 2" утврђено је да се слој зеолитисаног туфа пружа правцем северозапад-југоисток и може се пратити на дужини од око 300 m и по паду око 100 m. Слој зеолитисаног туфа интерстратификован је у миоценско-плиоценској серији лапоровитих зелених глина, смеђих лапоровитих глина које чине подину и конгломерата, лапоровитих смеђих глина и лапораца који чине повлату. Слој зеолитисаног туфа је светло сиве до тамно сиве боје. Истражним бушењем, истражним усеком и снимањем отворених профила утврђен је зеолитисани слој туфа просечне дебљине 1,82 m, са генералним пружањем север-југ-југоисток и средњим статистичким падом према североистоку под углом од 10° . Просечна вредност капацитета катјонске измене на "рудном телу 2" износи 137,85 meq/100 g.

попречни геолошки профил I-I'
1:500



-  Хумус
-  Повлатни седименти (лапоровите зелене, смеђе до црвенкасте глине)
-  Зелени туф са глином
-  Светло сиви зеолитисани туф
-  Подински седименти (лапоровите смеђе и лапоровите глине)
-  Расед покривен или несигурно лоциран
- Усек I/08 Истражни усек
-  Истражне бушотине

Слика 2.7. Попречни геолошки профил I-I' кроз лежиште зеолитског туфа Игош код Бруса (према Мојић, 2010)

На "рудном телу 1" на делу на коме се врши експлоатација, терен има висок просторни положај у односу на ерозиону зону Барског потока, површинске воде које допиру до зеолитисаног туфа не задржавају се дуго у оваквим условима,

већ отичу по паду у дубље нивое, у којима се формира издан. Тако да се приликом садашње а и евентуалне будуће експлоатације зеолитског туфа, на рудним телима 1 и 2 поршинским коповима, неће јављати проблем подземних нити површинских вода.



*Слика 2.8. Снимак зеолитисаног слоја у лежишту зеолитског туфа
Игрош-Видојевићи (Кашић)*

2.3.Геологија лежишта зеолитског туфа Опћиште код Беоцина

Марински средњи миоцен на Фрушкој Гори има знатно распрострање и у њему се издваја неколико литофацијалних типова (Simić, 1999). Међу њима се, нарочито на северним падинама Фрушке Горе, јављају туфови, туфити и туфозни седименти (Стангачиловић, 1969).

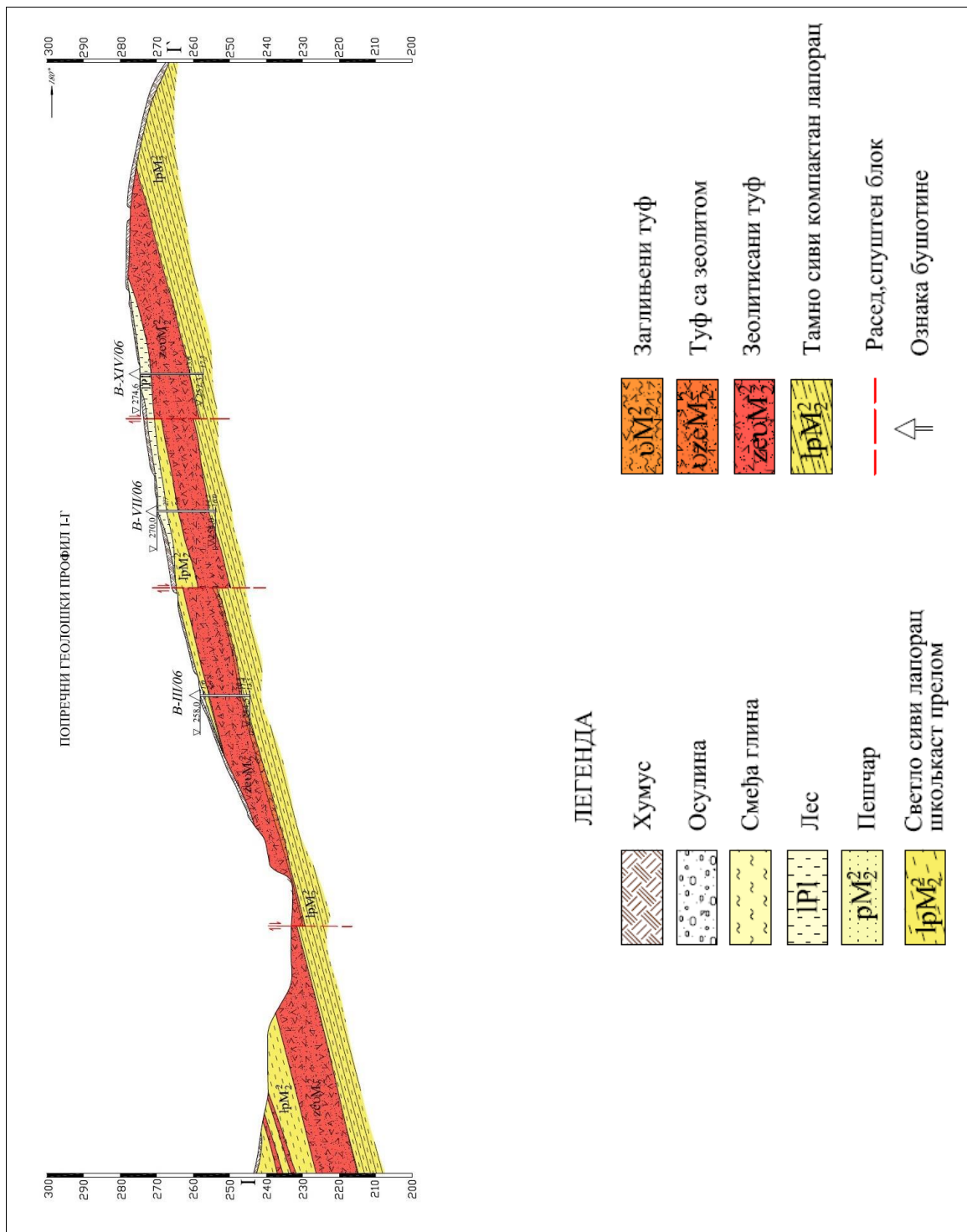
На северним падинама Фрушке Горе зеолитски туфови су заступљени у овиру једне зоне која на западу почиње код манастира Беоцин, па се преко Старог Раковца и Лединаца простире до Буковца на исток. Ови туфови (дацитског састава) јављају се као интерстратификоване партије у средње миоценској серији. Ова серија представљена је конгломератима, пешчарима, туфопешчарима, лапорцима, глинама и кречњацима. У овој зони највећи економски значај има

лежиште Опћиште на локалитету манастир Беочин. Поменуте стене, туфови и туфити од којих су први бројнији одговарају претежно пелитским и ређе псамитским и алевритским врстама. Карактеришу се знатним присуством вулканског стакла, било финозрног вулканског пепела који повезује састојке или изграђује целу масу стене било оштроугаоних одломака вулканског стакла. На локалности Стари Раковац поред пелитских често витрокластичних туфова, јављају се и ређе витрокристаласто кластични, код којих се поред одломака вулканског стакла запажају кристали или кристални одломци кварца, плагиокласа, као и серицита и хлорита. У ламинарним туфовима и туфитима, који су на овом профилу доста чести, смењују се ламине изграђене од пелитског и псамитског материјала туфа. У овим стенама се запажају очувани или фрагментирани остаци фосила изграђени од микрита или спарита са микритским овојем. Поред њих јављају се и друге фораминифере. У појединим фосилима констатована је појава пиритизације. Биогени пирит се јавља и у маси стене.

Финозно пелитско стакло, односно вулкански пепео, који повезује састојке ових стена и одломци вулканског стакла делимично су очувани или показују појаве дијагенетских промена које се огледају у процесу zeolitizacije и bentonitizacije.

Лежиште zeolitских туфова Опћиште налази се у близини манастира Беочин, на северним падинама Фрушке Горе, односно 4 km западно од Беочина. Геолошку грађу лежишта туфа Беочин чине: подински лапорци, туф и повлатни материјал од леса, осулинског и хумусног материјала. Генетски је везан за вулкански пепео настао неогено-миоценским вулканизмом овог подручја. Дебљина zeolitског туфа креће се од неколико до 25 m (слика 2.9).

Извршеним испитивањима (Радојевић и Дедић, 1995; Мојић и Ковачевић, 2007) за лежиште Опћиште утврђено је доминантно присуство zeolита, као и присуство вулканског стакла. Туф је беле до сивобеле боје, заступљен у два варијетета: ситнозрни (50 μ m) у горњем делу и средњезрна у нижем делу слоја. Према микроскопским испитивањима ситнозрни туф је аморфан, док су средњезрни и крупнозрни туф кристаличан.



Слика 2.9. Карактеристични геолошки профил лежишта зеолитског туфа Опшиште код Беочина (према Мојић и Ковачевић, 2007).

2.4. Геологија налазишта зеолитског туфа Сланци

Творевине језерског миоцена налазе се источно од Београда у Дунавском Кључу, у атару Великог Села и Сланаца (Стевановић и Стангачиловић, 1954). Укупна до сада позната дебљина наслага износи 350-400 m. Од посебног значаја за проучавање биле су "великоселска" и "сланачка" формација. У седиментима "великоселске" формације преовлађују песковите и шљунковите глине, више масивне а мање слојевите, које се наизменично смењују са песковима, пешчарима и алевролитима, ређе лапоровитим глинама и лапорцима. У овим наслагама чести су прослојци и сочива шљункова и конгломерата, који им дају карактер кластичне формације. Општег су пада ка запад-југозапау $250/15-20-35^\circ$. Ови седименти депоновани су у почетној фази формирања језерског басена. Седиментациони простор тада је брзо засипан претежно грубим материјалом са једног блиског, тектонски и морфолошки разуђеног копна (Долић, 1997). У овој серији су констатовани прослојци вулканогених седимената туфова и туфита (Тапино Брдо, Никино Брдо).

"Сланачка" формација представљена је са два члана: угљоносним хоризонтом у доњем делу и језерским пелитима у горњем. Угљоносни хоризонт са састоји од угљевитих, лапоровитих, масних и шкриљавих глина местимично са жилицама и танким прослојцима угља. Дебљина овог хоризонта варира од 26 до 30 m. Језерски пелити представљају типичне језерске формације. Састоје се од добро услојених лапоровитих глина и лапораца, ламинираних битуминозних глинаца, уз честе појаве дацитских туфова и туфита. Дебљина наслага варира између 50 и 70 m (Долић, 1997). Дебљина прослојака туфа не прелази 2 m, док је дебљина туфита нешто већа. Према новијим истраживањима старост читаве „Сланачке“ серије одређена је као горњи баден (van der Made et al., 2007). Док су у Великом селу слојеви осетно поремећени (до 35°), у атару Сланаца прослојци туфова су готово хоризонтални. Према начину појављивања (искључиво прослојци) и хемијском саставу туфови се подударују са синхроним дацитским туфовима на Фрушкој гори и у Посаво-Тамнави, средишњој Шумадији и у Поморављу (Стевановић, 1975).

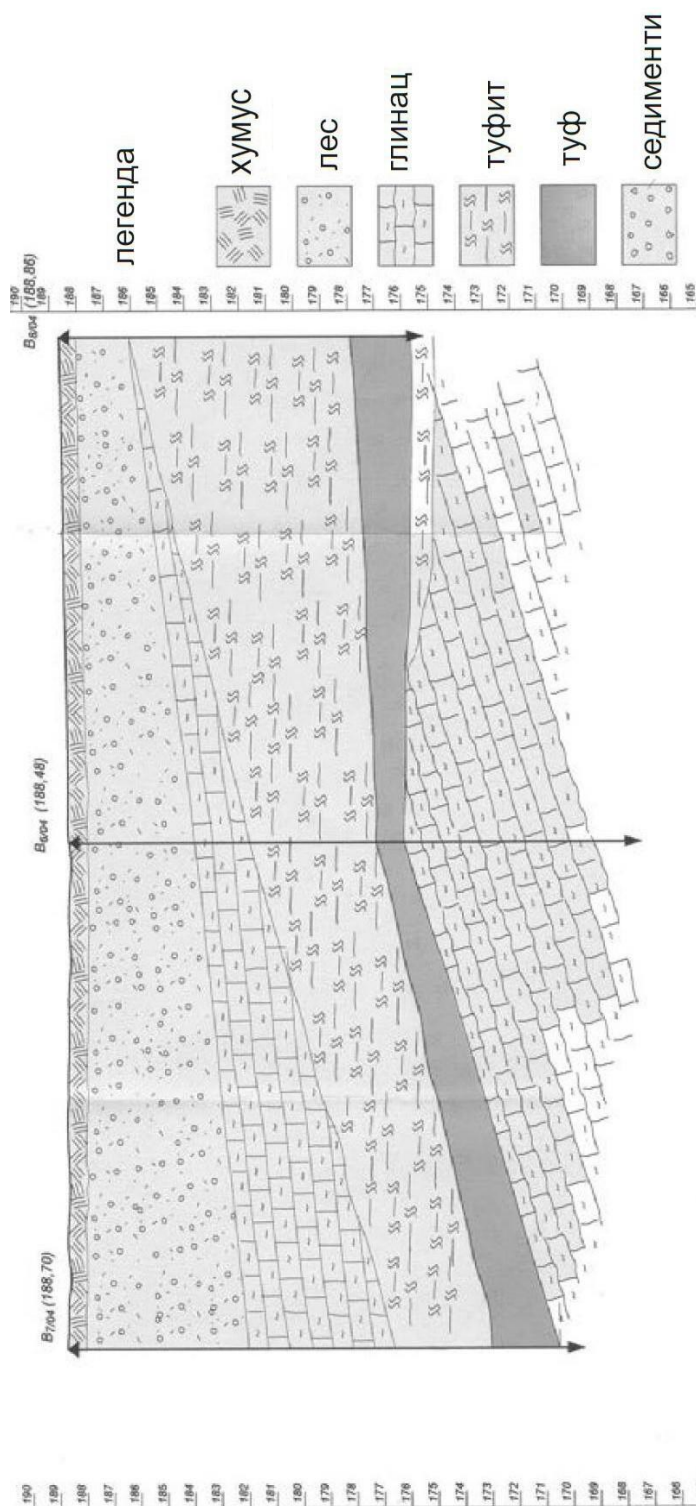
На локалностима Тапино брдо и Запис, простору где су обављена истраживања зеолитских туfoва, заступљени су седименти миоцена и квартара. Миоценске насlage су откривене на вишим деловима висова Тапино брдо и Запис. По старости и у генетском погледу међу њима су присутни (Ђоковић и др., 2002) језерски седименти тзв. „сланачке серије“ и морски седимент баденског ката.

Седименти „сланачке серије“ избијају на површину на превојима испод врха висова. Наниже су прекривени квартарним покривачем. Представљени су ламинираним сивим и сивозеленкастим глинцима, прослојцима пешчара и слојевима туfoва и туфита. За овај пакет су везане појаве зеолитских туfoва као потенцијална минерална сировина. У граничном завршном пакету „сланачке серије“ констатовано је присуство слоја конгломерата „бучвар“ формације мале дебљине, завршног члана језерске седиментације. Млађи миоценски морски седименти налазе се на самом врху висова Тапино брдо и Запис. Представљени су базалним конгломератима, затим лапоровитим и песковитим кречњацима. На падинама са обе стране висова Тапино брдо и Запис трансгресивно леже квартарни седименти, који су представљени лесом, делувијалним и колувијалним седиментима.

Израда „Пројекта геолошких истраживања зеолитских туfoва код села Сланци у Београдском Дунавском Кључу“ који је урађен од стране Рударско-геолошког факултета из Београда у периоду април – јул 2003. год. и везивање за предложени локалитет базирана је на претходном картирању ширег подручја Београдског Дунавског Кључа, проналажењу изданака зеолитских туfoва и издвајању потенцијално најповољнијег простора на основу резултата лабораторијских испитивања узорака извршених опробавања природних изданака. Руковођење истражним радовима вршили су стручњаци Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина (Кашић и др., 2004; слика 2.10.) и сва лабораторијска испитивања вршена су такође у лабораторијама ИТНМС Београд. Истраживање зеолитских туfoва вршено је на површини од око 1,6 km² (висови Тапино брдо и Запис са непосредном околином – код села Сланци) где су делимично упознате основне геолошке и морфолошке карактеристике и квалитет корисне минералне сировине. Урађена су 2 истражна раскопа и 5 истражних бушотина, чиме су делимично проверене литолошке и стратиграфске

претпоставке које дефинишу начин и облик појављивања корисне минералне сировине.

У геолошкој грађи, основни литолошки чланови испитаног дела терена су: творевине леса, лапоровитог (доломитичног) глинца, зеолитског туфа, туфита у повлати и карбонатно-глиновитог материјала у подини рудоносног зеолитског слоја. Зеолитски туф је представљен сивобелим до жућкасто бојеним агрегатом, са присутним лимонитским скрамама које запуњавају прслине и пукотине. У узорцима зеолитског туфа констатовано је присуство минерала зеолита из групе хојландит/клиноптилолит као најдоминантнији, затим плагиокласи, док су кварц и вулканско стакло мање заступљени. Присуство минерала глина, фелдспата и карбоната је занемарљиво мало. Степен кристалинитета је релативно низак. На основу утврђеног минералног састава и свих осталих испитивања (физичко-хемијска, технолошка), може се рећи да се ради о зеолитском туфу веома високог квалитета (Стојановић и др., 2003). Обзиром да се ради о слоју корисне минералне сировине променљиве дебљине (1-3 метра), са падом од око 20° (слике који је констатован на релативно малом простору где су изведена истражна бушења, процењене геолошке резерве износе око 10.000 тона. Адекватна процена резерви на ширем простору је изостала због неповољне финансијске ситуације у Институту и одсуства даљих истражних радова.



Слика 2.10. Карактеристични геолошки профил лежишта зеолитског туфа Сланци (према Кашић и др., 2004).



Слика 2.11.



Слика 2.12.



Слика 2.13.

**Слике 2.11.-2.13. Фотографије раскопа са површински
исклињавајућим слојем зеолитског туфа и откопаног зеолтског туфа на
одлагалишту Сланци (Кашић)**

2.5. Геологија лежишта зеолитског туфа Топоница

Лежиште зеолитског Топоница налази у крајњем источном делу Космета, у близини Косовсе Митровице и припада тектонској јединици Српско-македонске масе. У геолошкој грађи ширег подручја лежишта зеолитског туфа учествују следеће стене (Дедић, 1990): кристаласти шкриљци и магматити, гранати, пегматити и аплити, терцијарни седименти, андезити, дацити и њихови туфови, плиоценске насlage и квартарне творевине.

Лежиште је оконтурено на површини од 15 ha. У оквиру са два рудна тела – А и Б срачунате су резерве од 410.506 тона (Дедић, 1990; Дедић и Симић, 1990). У геолошкој грађи лежишта зеолитског туфа учествују подински миоценски глиновити пешчар, хоризонт белог зеолитског туфа и повлатни миоценски глинци, глине и шљунак. Преко ових седимената лежи рудински материјал. Подински седименти изграђени су од сивоплавих до сивозелених глиновитих и делом лапоровитих пешчара, чија дебљина није тачно одређена. Повлатни миоценски седименти изграђени су од сивих трошних глинаца и конгломерата, дебљине од 10 до 25 m. У неким деловима лежишта ови седименти изостају, тако да преко зеолитског туфа директно лежи рудински материјал - глиновити материјал помешан са органским остацима флоре и фауне. Према нађеној флори ови седименти припадају средњем до горњем миоцену.

Зеолитски туф Топонице је беле боје са жутиим лимонитским скрамама по површинама пукотина. Кристаласте је грађе са садржај зеолитских минерала HEU -типа од око 80-85%. Специфична тежина туфа са шупљинама износи 1,6 g/c³. Издвојена су два рудна тела – А и Б, дебљине од 0,2 до 4,9 m (просечно 2,4 m). Оба рудна тела су у плочастог облика са елементима пада 120/5-20°. Испресецани су са два система пукотина управних један на други. Генеза зеолитског туфа је везана за затворени басен, где је постојао контролисани хемизам (алкална средина – рН 9,5-10) и дотур материјала –вулкански пепео, лапили и други туфозни материјали као и материјал од кристаластих шкриљаца са обода басена. Од зеолитских минерала утврђено је присуство минерала клиноптилолита.

На око 25-30 km ваздушне линије од лежишта зеолитског туфа Топоница локализовано је лежиште зеолитског туфа Златокоп, врањског неогеног басена,

које је према литостратиграфској позицији, генези, склопу, хемијским, физичко-механичким и технолошким својствима готово идентично са налазиштем Топоница.

2.6. Геологија лежишта зеолитског туфа Јабланица-1

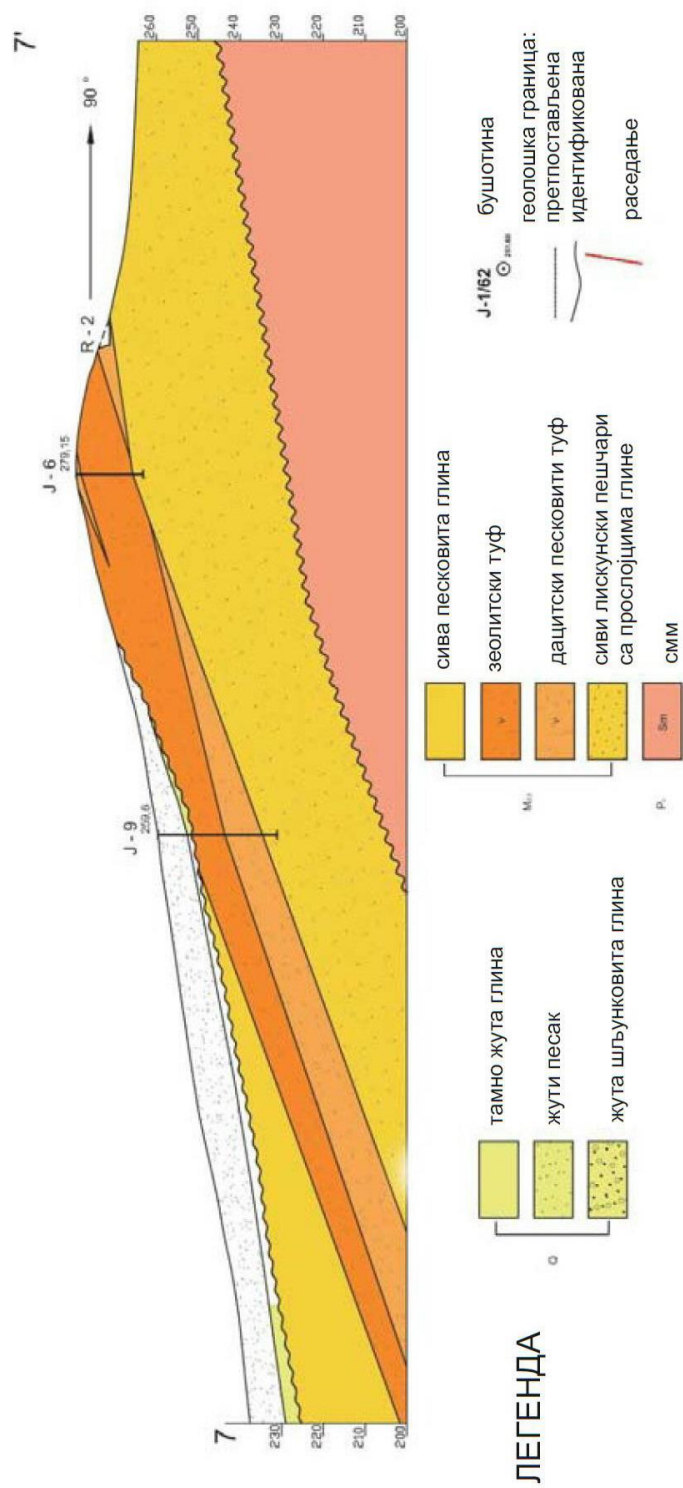
Лежиште зеолитисаног туфа Јабланица-1 налази се у атару села Јабланице, 15 km југозападно од Крушевца и припада регији Западног Поморавља (Крижак и др., 2009). Истраживано подручје које захвата јужни део крушевачке неогене депресије, припада тектонском рову Расине и изграђено је од творевина протерозоика, палеозоика, мезозоика, неогена и кваратара. Неогени седименти леже дискордантно преко старијих стена и депоновани су у сложеној тектонској потолини, која припада моравском рову.

У геолошкој грађи самог лежишта зеолитизираног туфа Јабланица-1 и његовој непосредној околини учествују палеозојски кристаласти шкриљци, миоценски седименти са зеолитизираним и песковитим дацитским туфовима и квартарни седименти. Дацитски туф се налази у једном слоју, конкордантан је и стратификован између сиво-смеђих лискунских пешчара у подини и сиве слабо песковите глине у кровини са устаљеним елементима пада 240/25 и дебљином у дубљем делу лежишта од 18 m (слика 2.14.). Рудно тело зеолитског туфа у оквиру самог лежишта је слојевитог облика, са пружањем СЗ-ЈИ и падом ка ЈЗ (еп: 240/25). У дубљем делу лежишта дебљина туфа је до 18 m, а дебљина зеолитисаног туфа у њему варира од 8 до 16 m, док су на изданку дебљине туфа (7,8 m) и зеолитисаног туфа у њему (4,6 m) ерозијом смањене.

Слој туфа је сложена грађе. Горњи део слоја је интензивно зеолитизиран и представља рудно тело изграђено од масивног белог и тракастог зеолитизираног туфа, док је доњи део изграђен од песковитог тамно-сивог дацитског туфа. Зеолитизирани туфови су криптокристаласте структуре, изграђени од ситних фрагмената минерала и основне криптокристаласте зеолитизиране масе. Основна маса (50-90%) је изграђена од вулканског стакла, дијагенетски је измењена у криптокристаласте зеолит типа хојландит-клиноптилолит (Крижак и др., 2009).

Минерални фрагменти су ситна зрна кварца, фелдспата и лискуна. Биотит је делом хлорисан, а фелдспат је местимично алтерисан. На основу минералног и хемијског састава порекло туфа је одређено као дацитско. Песковити тамно-сиви дацитски туф, који најчешће изграђује непосредну подину рудног тела зеолитизираниог туфа, је знатно слабије зеолитизиран и има повећани садржај честица биотита.

На основу утврђених вредности капацитета катјонске измене (ККИ) може се закључити да је туф неравномерно зеолитизиран и да у њему постоје два основна типа: зеолитизирани туф са ККИ од 146-191 meq/100g и туф са зеолитом слабије зеолитизиран, који одговара песковитом туфу. Резерве зеолитизираниог туфа, на дан 30. 06. 2009. године износе 207.000 тона (Крижак и др., 2009).



Слика 2.14. Карактеристични геолошки профил лежишта зеолитског туфа Јабланица-1 код Крушевца (према Крижак и др., 2014).

2.7. Појаве зеолитисаног туфа

2.7.1. Зеолитисани туф из околине села Лужница (Шумадија)

На ширем подручју Шумадије познато је више локалитета са туфовима интерстратификованом у седиментним стенама (Simić et al., 1999). Неки од њих су алтерисани у бентоните, као што је то случај код Венчана, Вишњице (Стангачиловић, 1969; Николић и др., 1976), Кнића и Чукојевца (лежиште Ћирковска Коса), док су у неким локалитетима туфови алтерисани у зеолите – на пр. Београдски Дунавски Кључ (Стевановић и Стангачиловић, 1954; Nikolić et al., 1975).

Подручје у коме је зеолитисани туф откривен налази се у централном делу Шумадије, код села Лужница, близу пута Топола – Крагујевац. Седименти тог подручја у коме се туф налази познат је у литератури као Шењско-чумићки неоген. На подручју Шењско-чумићког неогена туфови се јављају у најстаријим пребаденским седиментима – шареној и црвеној вулканогено-седиментној серији (Стевановић и др., 1977), која се састоји од глина, пешчара, доломита, шљунка, лапораца и туфова. Та серија најбоље је откривена дуж потока Асановца, и у њој се туфови јављају у неколико нивоа, интерстратификовани у лапорцима.

Туф из околине Лужнице састоји се од девитрификоване стакласте материје која је зеолитисана, као и кристала биотита, фелдспата и ретког кварца. Непровидни минерал представљен је највероватније магнетитом, који је индициран рендгенском анализом праха. Испитивања методом рендгенске дифракције праха показала су да је заступљен зеолит из групе хојландит-клиноптилолит, а на једном од дифрактограма индициран је и фошазит. Такође је могуће и присуство мале количине хлорита.

Хемијски састав туфа приказан је у табели 2.1. из које се може видети смањен садржај силиције а повишен садржај алуминије у односу на остале зеолитске туфове у Србији. Низак садржај алкалија последица је њиховог излуживања у процесу алтерације, а висок садржај СаО указује да је зеолит Са

типа из групе хојландита-клиноптилолита. Укупно гвожђе је изражено као Fe_2O_3 . Релативно снижен садржај SiO_2 вероватно је последица нехомогености материјала, тј. узорка са повишеним односом фенокристала / стакло из матрикса.

Табела 2.1. Хемијски састав(у %) зеолитског туфа из околине села Лужнице. (према Simić et al., 1999)

Хемијски састав	Садржај (%)
SiO_2	57,92
TiO_2	0,11
Al_2O_3	16,87
Fe_2O_3	2,41
MnO	0,01
MgO	2,50
CaO	3,88
Na_2O	0,48
K_2O	1,45
CO_2	-
H_2O^-	6,00
H_2O^+	8,82

На основу петролошке анализе стене и препарата може се рећи да испитивани туфови вероватно представљају примарне падавинске туфове који су из ваздуха депоновани у воденој (језерској) средини. Запажају се следећи показатељи примарног пирокластичног карактера:

- стена је у потпуности изграђена од вулканогених одломака (одломци фенокристала плагиокласа, ретког кварца, биотита, пловућаца и ситних крхотина стакла),
- трагови пирокластичне (експлозивне) фрагментације везикуларне магме (угласти фрагменти фенокристала, крхотине стакла у матриксу),

Показатељи водене средине депоновања јесу макроскопски видљиви елементи градијације, као и присуство зеолита насталог алтерацијом вулканског стакла у матриксу. Готово је сигурно да је туф из околине Лужнице продукт релативно удаљене експлозивне вулканске активности плинијског до субплинијског типа. Према карактеру одломака фенокристала овај туф би могао

да води порекло од дацитско-кварцлатитске магме. Еруптивна активност која би могла да одговара овим карактеристикама одвијала се пре око 20 милиона година у подручју Рудника, Борча и Котленика (рудничко-борачко-котленичка вулканска провинција). Такође на подручју Шумадије, у мионичко-белановачком неогеном басену, код изворишног дела потока Змајевац и Радобићке Беле стене у седиментима средњег миоцена налазе се туфови који су алтерисани у зеолите. Изданци туфова, интерстратификовани у околним седиментним стенама, откривени су на левој обали потока Змајевац, 0,5 km северно од села Табановић. Овде, у добро услојеној серији, сивих и тамно-сивих лапораца (слатководни еквивалент тортоне (M₂), уочава се изданак туфа дебљине 0,3-0,4 m. Боја тих туфова је у нижем делу бела, а у вишем светлосива са жућкастим нијансама. Према подацима рентгенских анализа, туфови како из нижег тако и из вишег дела прослојка, се састоје од скоро чистог клиноптилолита чији садржај достиже чак 97%. То говори да се ради о веома квалитетним зеолитским туфовима али у вероватно ограниченим количинама, што би наравно могло бити доказано додатним истраживањима.

2.8. Појаве и налазишта зеолитисаног туфа у региону – Република Српска

Геолошке резерве зелених пирокластита и туфова-зеолита на простору општине Милићи–Република Српска, регистроване су на више локалитета од којих су најинтересантнији Мегара – Гајић и Јовићи – Градина. Новија истраживања зелених туфова и зеолита (Стојановић и др., 2007) заснована су на добијеним резултатима раније спроведених истраживања и на позитивним резултатима истраживања домаћег и иностраног тржишта на коме данас украсни камен постаје све више тражен и цењен.

У геолошкој грађи шире околине Милића учествују творевине палеозоика и терцијара (Стојановић и др., 2007). Палеозојске творевине распрострањене су у подручју појављивања туфова и зеолитских туфова, где чине подлогу терцијарним стенама. Представљене су доњим и средњим карбоном. Доња базална јединица је

састављена претежно од конгломерата, пешчара и глинаца. Средња је претежно изграђена од пирокластичних стена (туф, туфобреча и шљунковита серија). Терцијарне творевине леже трансгресивно преко палеозоица. Представљене су претежно хетерогеним пирокластичним туфитним стенама, туфитна зона којој припадају зелени туфови (украсни камен). У овој зони поред зелених туфова, констатовани су прослојци и слојеви мекших, трошнијих туфова и туфобреча који представљају непродуктивни део туфитне зоне. Издвојена је у виду ужег или ширег појаса, дебљине неколико метара до неколико десетина метара, на Мегари 50 m, и Градини 40 m. Украсни камен – зелени чврсти туфови распрострањени су на читавом простору и одликују се хетерогеношћу у погледу дебљине, гранулације, грађе, боје. То су банковите и масивне стене.

На подручју Милића, у близини Јовића, утврђена је појава „зелених пирокластита“, који су били предмет детаљних минералošких, хемијских, термичких и кристалографских испитивања (Стојановић и др., 2007). На основу добијених резултата, испитивана стена је дефинисана као аналцимски туф, а по минералном саставу изграђена је од: аналцима, биотита, хлорита, цоизита, вулканског стакла, калцита, плагиокласа, кварца, апатита, циркона, магнетита, илменита, фосилног материјала и лимонита. Најзаступљенији минерал у испитиваној стени је аналцим. Он се јавља у виду пресека квадра или издужених правоуганика, са редовном појавом инклузија и уклопака већег броја минерала. Структура стене је кристалоластична а текстура је псеудопорфирска. На основу минералног састава ова стена представља алкални пирокластит, односно аналцимски пирокластит.

Структура аналцима има типичну зеолитску отвореност која омогућава улазак и померање великих јона и молекула по целој мрежи. Његова структура садржи велике отворене канале који омогућавају молекулима воде и крупнијим јонима улазак у структуру. Величина молекула или јона је условљена величином ових канала, па према томе аналцим може да се понаша као хемијско, односно молекуларно сито. Постоји могућност да се ова сировина користи у петрохемији, као нека врста катализатора. Такође, а пре свега са аспекта високог садржаја Na_2O , ова врста стене може се користити и за керамичку индустрију (процесима ПМС могуће је одстранити гвожђе).

Приликом израде ОГК, лист Дервента, утврђене су појаве туфова на више локалитета, северно од Укрине и јужно од Прњавора, унутар бурдигал-хелветских (M_{1,2}) и тортонских наслага. Ужи локалитет на коме су 1995. године обављена прелиминарна истраживања (Протић и Гламочанин, 1998) представља изоловану партију отнанг-карпат и баденских наслага, јужно од Доње Сњеготине (површине око 4,5 km²), око 4,5 km од пруге Бања Лука – Добој. У састав ових седимената улазе конгломерати различитог састава, гранулације и тврдине, смеђи до мрки ситнозрни до крупнозрни пешчари, лапоровити кречњаци, глиновити лапорци са угљем, глине, туфови и бентонитске глине. Том приликом узети су узорци туфова, угља и лапорца и обрађени су у РГИ – Приједор. Један узорак је том приликом детерминисан као песковити, односно аморфни туф са изразитим адсорпционим карактеристикама. Касније, 1997. и 1998. године, настављена су истраживања на тзв. аморфном туфу, на ужој локацији Новаковићи у изданачкој зони, на дужини од око 450 m. На узетим узорцима туфова из урађених раскопа урађене су све лабораторијске методе детерминисања, као и проширена лабораторијска испитивања у циљу испитивања могућности примене минералне сировине у одређеним привредним областима. Сва наведена испитивања су вршена у Институту – ИТНМС из Београда.

На самој локацији Новаковић утврђено је присуство три слоја туфа, који конкордантно преко лапораца, угља и глине, залежу под углом од око 45°. Слојеви су детерминисани као аморфни туф, зелени туф и бели туф. Аморфни туф садржи минерале из групе смектита, мање калцита, фелдспата и монтморионита. Минерални састав тзв. зеленог туфа је: фелдспат, кварц, зеолитски минерали-клиноптилолит/хојландит и калцит. Има одређен ККИ од 152 meq/100 g, макроскопски је сличан белом туфу али му је боја сиво-зеленкаста у влажном стању, док је сув светло сив.

Бели туф је састављен од минерала зеолита клиноптилолит/хојландит и фелдспата. У сувом стању је беле боје, има шкољкаст до угласт прелом, једар је и ситнозрн. Има одређен висок ККИ – 164 meq/100 g, што уз термичку карактеризацију (DTA и TGA) говори да је реч о веома квалитетном зеолитском

туфу. Од тзв. зеленог туфа се разликује по знатно мањем учешћу карбоната што га по квалитету посебно издваја. Дебљина оба ова слоја је по 0,80 m.

Изведена истраживања поменутих зеолитских туфова Новаковића су показала да се овде ради о веома квалитетној минералној сировини (тзв. зелени и бели слојеви зеолитског туфа) која може имати примену у одређеним областима привредне производње: органоминерална ђубрива, као додатак сточној храни, средства за филтрацију и побољшање амбијенталних услова, у грађевинарству и др. Ово су били индикатори да РГИ Приједор и фирма "Хидрат" – Челинац планирају додатна детаљна истраживања зеолитских туфова Новаковића за 1998. и 1999. годину. Колико је нама познато, та предвиђена истраживања нису изведена, али и поред тога остаје велика потенцијалност зеолитских туфова Новаковића, у погледу квалитета и количине минералне сировине, што наравно треба и потврдити додатним истраживањима.

3. МИНЕРАЛОШКА ПРОУЧАВАЊА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

Зеолитски туфови представљају лежишта природних зеолита, од којих највећи економски интерес имају туфови клиноптилолит-хојландитског састава. На основу препоруке Међународне минералолошке асоцијације (International Mineralogical Association–IMA) – за нове минерале и имена минерала, подкомитета за зеолите, минерали хојландит и клиноптилолит (HEU-тип) дефинисани су као зеолитски минерали где је атомски однос $Si/Al < 4$, односно $Si/Al > 4$, респективно (Douglas et al., 1997). Приближно исти геохемијски услови формирања воде до њихове изоструктурне природе и самим тим компликованог дефинисања кристалохемијског састава, па је термичка стабилност још један важан фактор за њихово разликовање.

Генеза лежишта и појава минерала групе зеолита, везана је за стене различитог типа, годишта и порекла. Истраживања су показала да лежишта зеолита према генетским карактеристикама припадају дијагенетским лежиштима (вулканоседиментна) и хидротермално-метасоматским типовима лежишта (са вулканским формацијама). Истраживања језерских и маринских лежишта показују варијације у рН-вредностима, салинитету и садржају неорганских катјона у присутним водама. То доводи до формирања различитих зеолитских врста и њихових минералних асоцијација у оквиру маринских и језерских седимената (Roskill C. G., 1998). Минерали аналцим, клиноптилолит, хојландит, лаумонтит и филипсит су пет најчешћих зеолита који се јављају у седиментним стенама. Следећи минерали по важности су шабазит, ерионит, морденит и натролит. У лежиштима маринских и језерских седимената зеолити се углавном формирају у реакцији воде са чврстим материјалима. Најчешћи чврсти материјал је вулканско стакло, али такође и слабо кристалне глине, монтморионит, плагиокласи, нефелин, силицијум биогеног порекла и кварц. Из истог материјала (вулканско стакло) могу се формирати и глине и зеолити, а да ли ће доћи до кристализације једног или другог зависиће од геохемијских услова средине. То су најчешће активности изменљивих јона у структури зеолита, као што су H^+ , алкални и земноалкални катјони, $Al(OH)_4^-$ и силицијумова киселина.

Филосиликати се формирају у средини која фаворизује високи молски однос H^+/Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , као и високе концентрације Mg^{2+} јона. То значи да ће формирање зеолита различитих група зависити од температуре, притиска и различитих геохемијских параметара средине, као и од промене молских односа Si^{4+}/Al^{3+} , алкалних и земноалкалних јона.

Седиментна лежишта зеолита, богата хојландитом и клиноптилолитом, веома су распрострањена у Србији. Њихова генеза везана је за вулканогено-седиментне стене, које су образоване у седиментима маринског или језерског порекла, сенонске и неогенске старости (Obradović, 1988; Gottardi and Obradović, 1978). Минерали HEU -типа, који су најчешће одређени у овим зеолитским туфовима, могу се разликовати, по односу Si/Al (>4 или <4), или по заступљености и распореду изменљивих катјона који се налазе ван тетраедарских положаја (ван мрежни катјони) у структури ових минерала. Уколико је у матичној стени (зеолитски туф) доминантно присутан калцијум тада је реч о хојландиту–Са и клиноптилолиту–Са типа (Obradović and Kemenci, 1980). Термичка стабилност биће у директној вези са њиховим кристалохемијским саставом. Такође, у зависности од лежишта, зеолитски туфови у свом саставу садрже различите акцесорне минерале, који значајно утичу на смањење или повећање зеолитске компоненте у њима (Радосављевић-Михајловић и Матовић, 2008). Истраживањем вулканогено седиментних стена у Србији утврђено је присуство минерала групе зеолита серије хојландита, морденита, аналцима и лаумонтита (Радосављевић-Михајловић и др., 2005).

Велики број појава и лежишта природних зеолита пирокластичног порекла широко распрострањених у миоценским седиментима Србије као што су: Златокоп (Врањски басен), Игрош, Јабланица 1 (Кобаоник), Беочин (Фрушка Гора), Топоница (Косовска Каменица) и Сланци (Дунавски кључ код Београда) била су предмет наших детаљних истраживања. Лежишта ових зеолитских туфова, просторно и генетски везана су за вулканске и вулканокластичне стене маринских средина сенонске и неогенске старости и језерских седимената неогене старости. У процесима девитрификације и дијагенезе вулканског стакла код зеолитских туфова дошло је до образовање хипокристаласто порфирске односно

витрокластичне структуре. Сами zeолитски туфови у највећем делу састављени су од хојландита, који је присутан у облику малих игличастих до плочастих кристала димензија од 0,1 до 100 μm (у асоцијацији са другим силикатним и алумосиликатним фазама приближно сличних специфичних густина). У зависности од врсте и садржаја изменљивог катјона, као и термичке стабилности испитиваног zeолитског туфа, разликујемо Са-клиноптилолите и Са-хојландите. Капацитети катјонске измене zeолитских туфова имају вредности од 96 до 166 meq/100 g, а спољашњи капацитети се крећу од 8,0 meq/100 g до 10,5 meq/100 g

У овом поглављу дата је детаљна карактеризација природних zeолита најзначајнијих српских лежишта (Кашић и др., 2017), где су представљени упоредни резултати минералошких и кристалохемијских испитивања zeолитских туфова Србије. Извршена је њихова компаративна анализа, где је показано да је кристалохемијски састав минерала zeолита у директној вези са генетским и парагенетским карактеристикама њихових лежишта. Задовољавајуће кристалохемијске и минералошке особине zeолитских туфова дају могућност њихове примене у различитим процесима адсорпције, јонске измене или каталитичким реакцијама.

Примењене методе испитивања

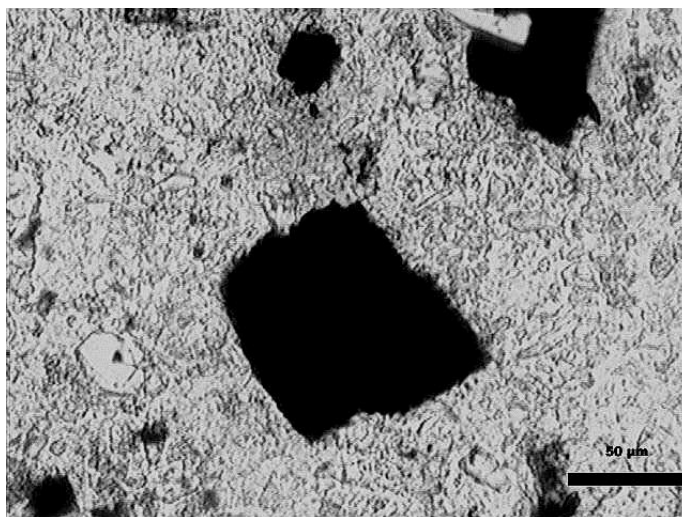
Ровни узорци zeолитских туфова обележени Беочин (В), Сланци (S), Игош (I), Златокоп (Z), Топоница (Т) припремљени су за минералошка, кристалохемијска и друга испитивања (млевени узорци су мокро просејани, 100% < 63 μm). Квалитативне минералошке анализе су добијене коришћењем поларизационог микроскопа ("JENAPOL-U" Zeiss-Jena) у пропуштеној светлости имерзионом методом (ксилол). Скенирајући електронски микроскоп (SEM, model JEOL JSM-6610LV) коришћен је за добијање хемијских анализа (енергетско-дисперзивним спектрометром, EDS), као и за микрофотографије. Узорци за SEM анализе су напаривани златом. Детаљне минералошке анализе добијене су коришћењем методе рендгенске дифракције праха на поликристалном материјалу (XRD). Коришћен је дифрактометар марке Philips модел PW-1710 са Cu-K α монохроматским зрачењем. Узорци су снимани у опсегу 2θ од 4-35°.

Диференцијално-термичке анализе (DTA) урађене су на уређају марке "Netzsch STA 409EP". Узорци су анализирани у температурном опсегу од 25 од 1000 °C са кораком од 5°C/min у атмосфери ваздуха.

3.1. Петрографске анализе лежишта зеолитских туfoва Србије

Лежиште зеолитског туфа Златокоп

Код зеолитског туфа лежишта Златокоп основна маса је хипокристаласто порфирска (вулканско стакло) са јасно видљивим фенокристалима кварца, фелдспата и пирита (Obradović and Dimitrijević, 1987). Зрна кварца су очувана, типичних анхедралних форми и оштрих ивица. Од минерала фелдспата углавном су присутни плагиокласи и калијски фелдспати, који су релативно очувани. Од минерала лискуна присутан је биотит, који је измењен – углавном хлоритисан. Минерали зеолита се јављају у основној маси у виду јасно видљивих кристала игличастих форми, чије су димензије до 10μ. Пирит је углавном измењен, са јасно видљивом лимонитизацијом, слика 3.1. Акцесорни минерали су углавном циркон и апатит. Утврђено је и присуство органске фазе, односно фосили биљног порекла.



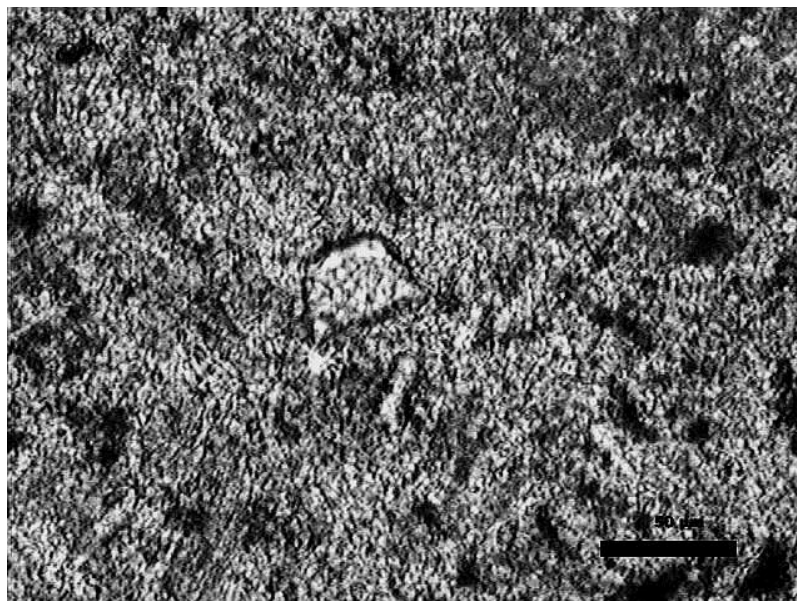
**Слика 3.1. Кристал пирита у основној маси узорка зеолитског туфа
лежишта Златокоп**

Лежиште зеолитског туфа Игош

Основна маса зеолитски туфа лежишта Игош (Dimitrijević et al., 1997) је хипокристаласта порфирска. Кварц је очуван, типичних анхедралних форми и оштрих ивица. Од минерала фелдспата се јављају углавном плагиокласи и калијски фелдспати, који су делимично измењени процесима серицитизације и делимичне хлоритизације. Минерали зеолита се јављају у основној маси. Игличастог су хабитуса и врло малих димензија до 10 μ . Од минерала лискуна доминантан је биотит, који је делимично измењен – углавном хлоритисан. У основној маси присутни су и минерали карбонати. Акцесорни минерали су редовно свежи, бистри и без видљивих знакова алтерације, углавном су то циркон и апатит. У основној маси могу да се запазе релативно чести фосили који су најчешће биљног порекла.

Лежиште зеолитског туфа Опћиште-Беоцин

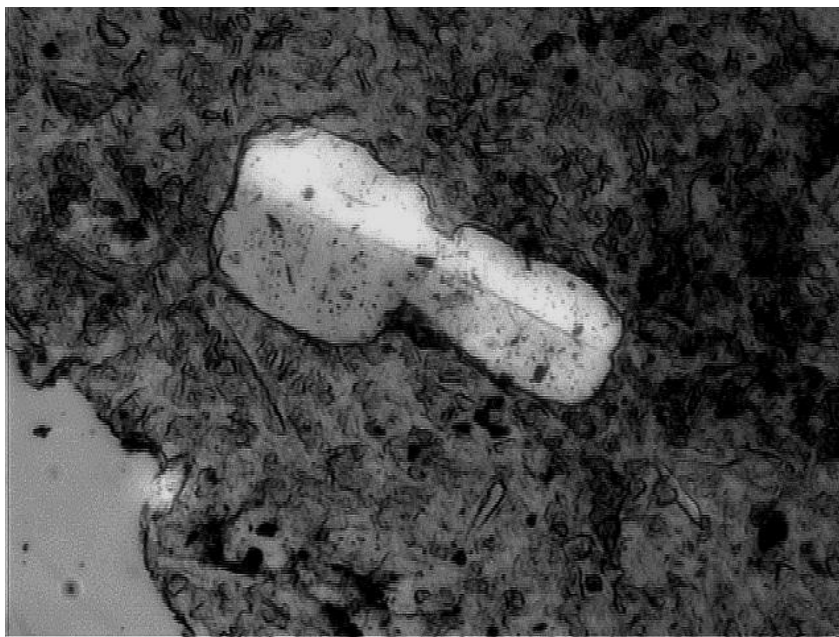
Основна маса узорка зеолитског туфа Опћиште код Беоцина је холокристаласта-кристаласто порфирска до витрофирска. Кварц је скоро редовно свеж, типичних анхедралних форми и оштрих ивица, што је јасно видљиво на слици 3.2. Од минерала фелдспата се јављају углавном плагиокласи, који су алтерисани, односно серицитисани и делимично хлоритисан. Минерали зеолита се јављају у основној маси. Игличастог су хабитуса и врло малих димензија испод 10 μ . Од минерала лискуна доминантан је биотит, који је делимично измењен – углавном хлоритисан, али се као продукт његове алтерације јављају минерали из групе оксида и хидроксида гвожђа (лимонит – гетит). Акцесорни минерали су редовно свежи, бистри и без видљивих знакова алтерације, углавном су то циркон, апатит. У основној маси могу да се запазе минерали карбоната, као и релативно чести фосили који су најчешће биљног порекла.



Слика 3.2. Кристал кварца у основној маси узорка зеолитског туфа лежишта Опћиште-Беочин

Лежиште зеолитског туфа Сланци

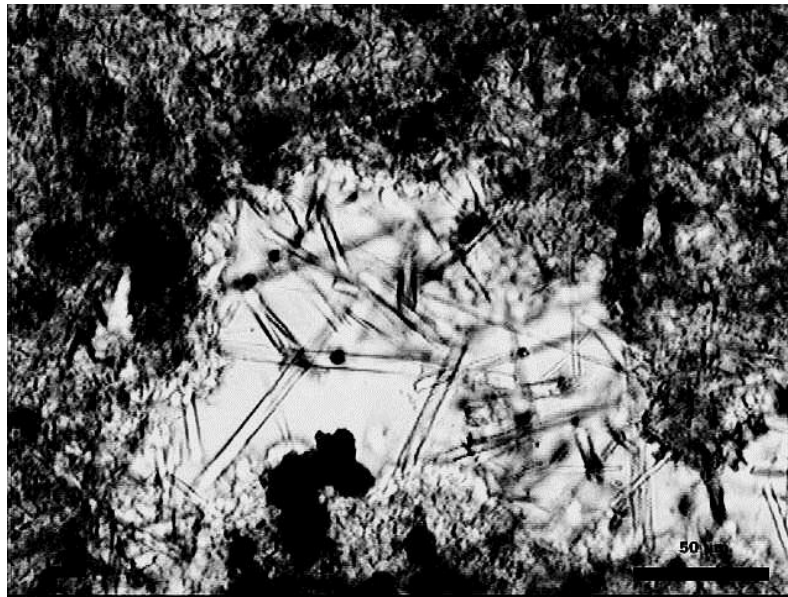
Основна маса узорка зеолитски туфа лежишта Сланци је хипокристаласто порфирска, делимично је шупљикава и порозна. Кварц је скоро редовно свеж, типичних анхедралних форми и оштрих ивица. Од минерала фелдспата се јављају углавном плагиокласи, а знатно мање калијски фелдспати (слика 3.3). Углавном су алтерисани, односно серицитисани и делимично каолинисани. Минерали зеолита се јављају у основној маси. Игличастог су хабитуса и врло малих димензија. Од минерала лискуна доминантан је биотит као примаран, док се мусковит (серицит) јавља само као секундаран. Биотит је делимично измењен – углавном хлоритисан, али се као продукт његове алтерације јављају минерали из групе оксида и хидроксида гвожђа (лимонит – гетит). Акцесорни минерали су редовно свежи, бистри и без видљивих знакова алтерације, углавном су то циркон, апатит, и рутил. У основној маси могу да се запазе релативно чести фосили који су најчешће биљног порекла.



Слика 3.3. Фенокристал плагиокласа у основној маси узорка зеолитског туфа лежишта Сланци

Лежиште зеолитског туфа Топоница

Код зеолитског туфа лежишта Топоница основна маса узорка је холокристаласта-кристаласто порфирска до витрофирска. Зрна кварц су очувана, типичних анхедралних форми и оштрих ивица (Dimitrijević et al., 1995). Од минерала фелдспата углавном су присутни плагиокласи, а знатно мање калијски фелдспати. Углавном су алтерисани, односно хлоритисани. Од минерала лискуна доминантан је биотит као примаран, који је делимично измењен – углавном хлоритисан. Минерали зеолита су јасно видљиви кристали игличастих форми, чије су димензије преко 10 μ (слика 3.4). Поред ових минерала јављају се и минерали групе амфибола, који су редовно алтерисани. Акцесорни минерали су редовно свежи, бистри и без видљивих знакова алтерације. Углавном су тетрагоналног (циркон), призматичног (апатит), односно игличастог (рутил) хабитуса. Утврђено је и присуство органске фазе, односно фосили биљног порекла.



Слика 3.4. Издужени кристали минерала зеолита у узорку зеолитског туфа лежишта Топоница

Лежиште зеолитског туфа Јабланица I

Микроскопским испитивањима сви узорци зеолитисаног туфа су детерминисани као туфови пирокластичне структуре, изграђени од ситних фрагмената и основне масе. Масивне су до флуидалне текстуре. Основна маса туфа, као главна компонента туфа (70-95%), је потпуно измењено вулканско стакло. Изграђена је од веома ситнозрног криптокристаластог, слабоанизотропног агрегата који се тешко детерминише оптичким методама. Минералне фрагменте представљају кварц, фелдспат и лискун. Фелдспати у фрагментираним зрнима угластог облика понегде су захваћени процесом алтерације. Свежија зрна плагиокласа одликују се полисинтетичким ламелама или зонарном грађом. Међу фемским састојцима доминира биотит, који је делимично хлоритисан, а знатно мање су присутни амфиболи (пироксен-аугит). На основу резултата микроскопског испитивања и хемијског састава испитивана стена је одређена као ситнозрни дијагенетски измењени дацитски туф.

3.2. Рендгенске дифракционе анализе праха зеолитских туfoва Србије

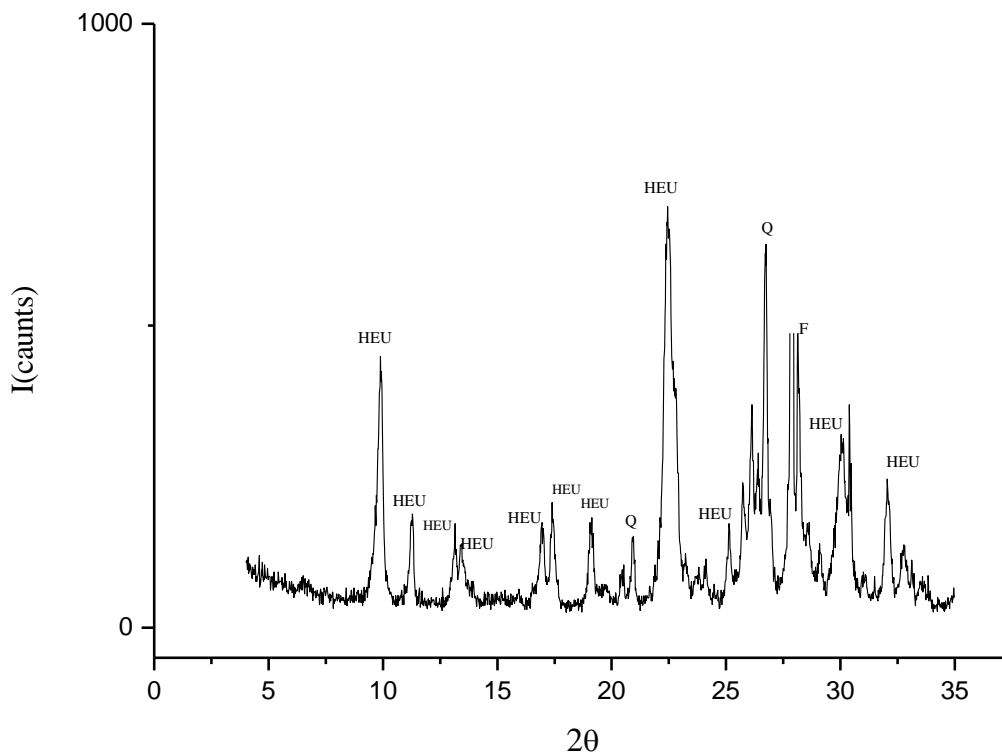
Узорци зеолитских туfoва различитих лежишта испитивани су методом рендгенске дифракције праха. Рендгенске анализе праха (XRPD) рађене су на аутоматском дифрактометру за прах "PW-1710", уз употребу Си цеви при напону 40кV и струји 30мА. Коришћен је закривљени графитни монохроматора и Хе-сцинтилациони бројач. Квалитативна XRPD анализа урађена у интервалу од 4 до 40° 2θ, са временском константом 0,25s и кораком од 0,02°. Код темички третираних узорка дифрактограми су снимани у интервалу угла 2θ од 4° до 35°, временском константом од 0,5s, а за одређивање параметара јединичне ћелије такође у интервалу угла 2θ од 4° до 35° и временском константом од 2,5s и кораком 0,02°. За идентификацију минералног састава зеолитских туfoва представљених лежишта коришћене су JCPDS- картице (LSUCRIPC).

Минералне компоненте идентификоване на рендгенским дијаграмима праха означене су на следећи начин: HEU- минерали серије хојландита, Q- кварц, F- фелдспати, L- лискун, C- карбонат G- минерали серије глина.

За одређивање параметара јединичне ћелије минерала HEU типа коришћени су рачунарски програми LSUCRIPC (Garvey, 1986) и UnitCell (Holland and Redfern, 1997). Анализиране су искључиво рефлексије које се не преклапају са рефлексијама других присутних минерала у узорку, већ припадају само минералу HEU типа.

Лежиште Златокоп

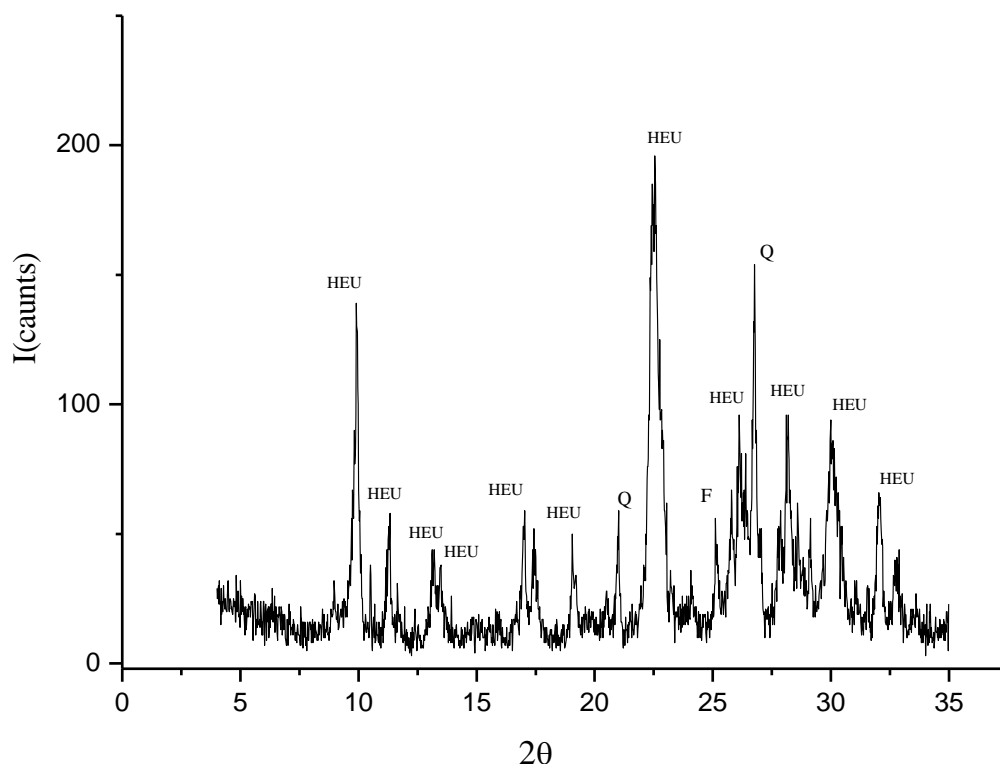
Минерални састав испитиваног узорка зеолитског туфа лежишта Златокоп, одговара микроскопским испитивањима: минерали зеолита - серије хојландита, кварц, минерали глина (из групе монтморионита), минерали фелдспата (углавном плагиокласи). Најдоминантнији минерал у узорку је минерал зеолита из серије хојландита (слика 3.5), док је садржај осталих пратећих минерала мањи. Остали минерали одређени микроскопском методом нису детектовани јер су испод прага детекције. Кристалинитет узорка је релативно низак.



Слика 3.5. Рендгенски дијаграми праха зеолитског туфа лежишта
Златокоп

Лежиште Игрош

Минерални састав испитиваног узорка зеолитског туфа лежишта Игрош, одговара микроскопским испитивањима: минерали зеолита - серије хојландита, кварц, минерали глина (из групе монтморијонита), минерали фелдспата (углавном плагиокласи). Најдоминантнији минерал у узорку је минерал зеолита из серије хојландита (слика 3.6), док је садржај осталих пратећих минерала мањи. Остали минерали одређени микроскопском методом нису детектовани јер су испод прага детекције. Кристалинитет узорка је релативно низак.

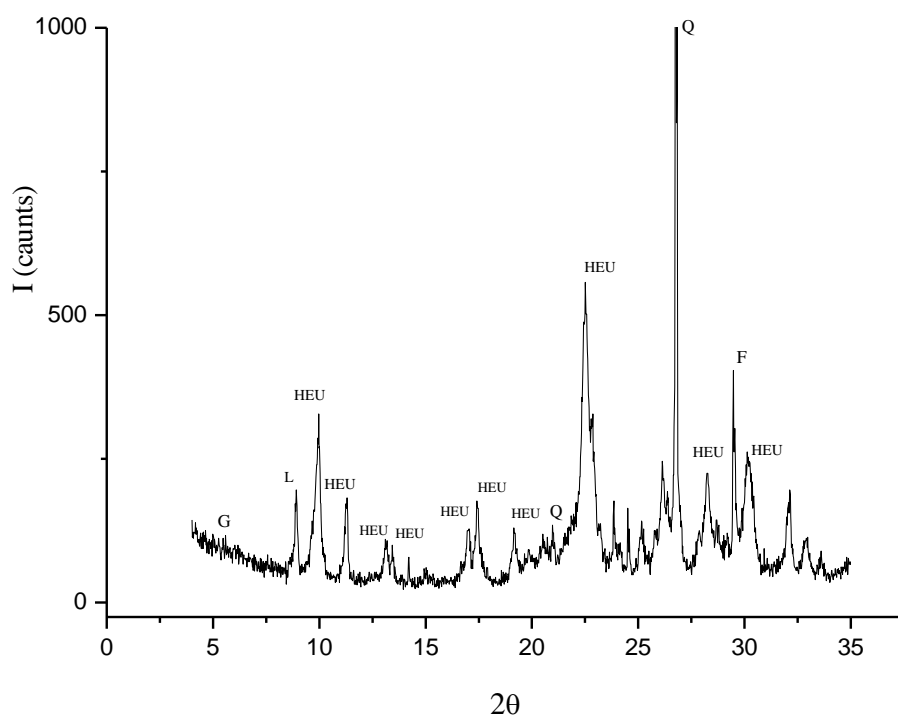


**Слика 3.6. Рендгенски дијаграми праха зеолитског туфа лежишта
Игрош**

Лежиште Опћиште-Беочин

Минерални састав испитиваног узорка зеолитског туфа лежишта Опћиште код Беочина, одговара микроскопским испитивањима: минерали зеолита- серије хојландита, кварц, минерали глина (из групе монтморијонита), минерали лискуна (биотит), минерали фелдспата (углавном плагиокласи). Најдоминантнији минерал у узорку је минерал зеолита из серије хојландита, док је садржај кварца, фелдспата, лискуна и минерала глина значајно мањи. Остали минерали одређени микроскопском методом нису детектовани јер су испод прага детекције. Кристалинитет узорка је релативно висок.

На основу рендгенског дијаграма праха (слика 3.7) посматрани су положаји, интензитети и облици дифракционих линија најкарактеристичнијих рефлексија, у области углова 2θ од 8 до 35. Табеларни приказ вредности за међуплосна растојања (d), углове 2θ , интензитете (I_{cts}), посматраних дифракционих максимума изабраних рефлексија, за минерал серије хојландита приказан је у табели 3.1. Израчунати параметри јединичне ћелије, као и литературни подаци за параметре јединичне ћелије представљени су у табели 3.2.



**Слика 3.7. Рендгенски дијаграм праха зеолитског туфа лежишта
Општинe-Бeочин**

Табела 3.1. Приказ утачњених рефлексија минерала HEU типа зеолитског туфа лежишта Опћиште-Беочин (добијених помоћу LSUCRIPС)

h	k	l	d_{izr} (Å)	d_{izm} (Å)	2θ_{izr} (°)	2θ_{izm} (°)	I_(cts)
0	2	0	8,929	8,927	9,897	9,901	256
2	0	0	9,114	9,144	11,171	11,226	137
-1	1	1	6,851	6,877	12,911	12,921	12
2	0	1	6,795	6,802	13,010	13,060	17
0	0	1	6,641	6,641	13,320	13,318	23
-3	1	1	5,252	5,250	16,867	16,877	94
1	1	1	5,110	5,110	17,338	17,340	142
-1	3	1	4,643	4,643	19,100	19,100	85
0	4	0	4,464	4,476	19,870	19,820	32
1	3	1	3,972	3,979	22,362	22,340	183
4	0	0	3,957	3,964	22,450	22,430	141
3	3	0	3,948	3,951	22,499	22,510	142
2	4	0	3,888	3,891	22,851	22,835	272
-2	4	1	3,731	3,728	23,827	23,845	98
4	2	0	3,617	3,626	24,587	24,525	81
-3	1	2	3,562	3,538	24,974	25,145	74
-4	0	2	3,398	3,405	26,205	26,150	185
-4	2	2	3,175	3,158	28,074	28,235	177
-3	3	2	3,102	3,105	28,749	28,725	81
3	5	0	2,957	2,959	30,192	30,180	202
2	6	0	2,786	2,782	32,102	32,145	130
0	6	1	2,716	2,718	32,950	32,945	59

Поређењем добијених резултата параметара јединичне ћелије са литературним подацима може да се констатује да су параметри b и c , као и запремина јединичне ћелије благо умањени, док су параметар a и угао β благо повећани.

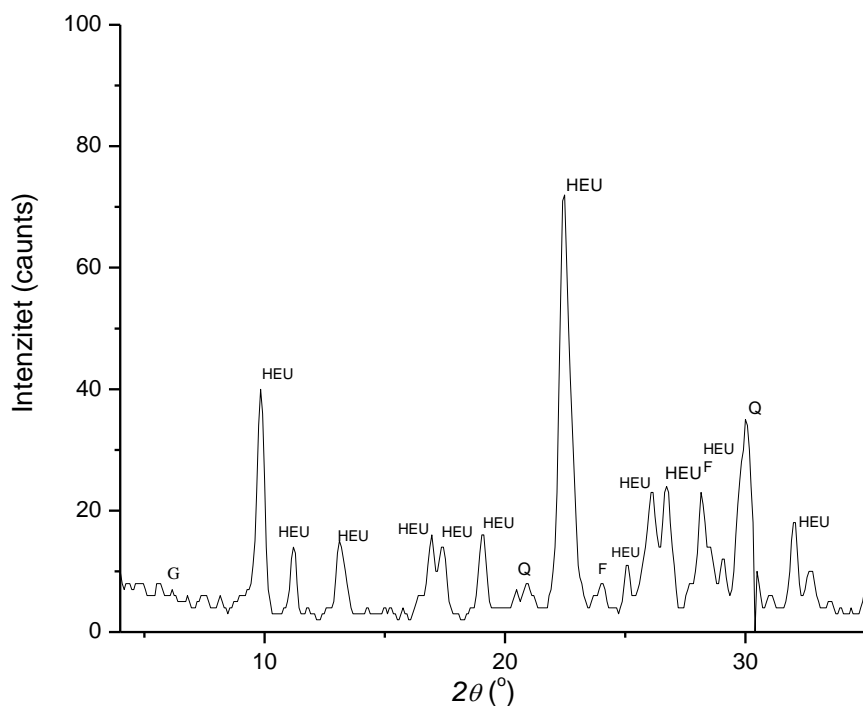
На дифрактограмима праха фазе ниског степена кристалинитета препознају се по карактеристичном ширењу дифракционих линија на малим угловима 2θ . Уколико се степен кристалинитета смањује, пикови дифракционих линија су шири. Због тога, ширине пикова могу се користити за одређивање степена кристалинитета, односно димензија кристалних региона у којима је структура није битно нарушена.

Табела 3.2. Параметри јединичне ћелије хојландита зеолитског туфа лежишта Опћинште-Беочин

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
JCPDS (1988) 47-1870	17,64	18,00	7,396	116,3	2106,94
Koyama et. al (1977)	17,662	17,911	7,407	116,40	2098,8
LSUCRIPC	17,683(4)	17,865(4)	7,4173(8)	116,47(9)	2097(3)

Лежиште Сланци

Минерални састав испитиваног узорка зеолитског туфа лежишта Сланци, одговара микроскопским испитивањима: минерали зеолита - серије хојландита, кварц, минерали глина (из групе монтморионита), минерали фелдспата (углавном плагиокласи). Најдоминантнији минерал у узорку је минерал зеолита из серије хојландита, док је садржај осталих пратећих минерала мањи (слика 3.8). Остали минерали одређени микроскопском методом нису детектовани јер су испод прага детекције. Кристалинитет узорка је релативно низак.



**Слика 3.8. Рендгенски дијаграм праха минерала HEU -типа лежишта
Сланци**

На основу рендгенског дијаграма праха (слика 3.8.) посматрани су положаји, интезитети и облици дифракционих линија најкарактеристичнијих рефлексија, у области углава 2θ од 8 до 35. Табеларни приказ вредности за међупљосна растојања (d), углове 2θ , интезитете (Icts), посматраних дифракционих максимума изабраних рефлексија, за минерал серије хејландита приказан је у табели 3.3. Израчунати параметри јединичне ћелије, као и литературни подаци за параметре јединичне ћелије представљени су у табели 3.4.

Табела 3.3. Приказ утачњених рефлексија минерала XEU типа зеолитског туфа лежишта Сланци (добијених помоћу LSUCRIPC)

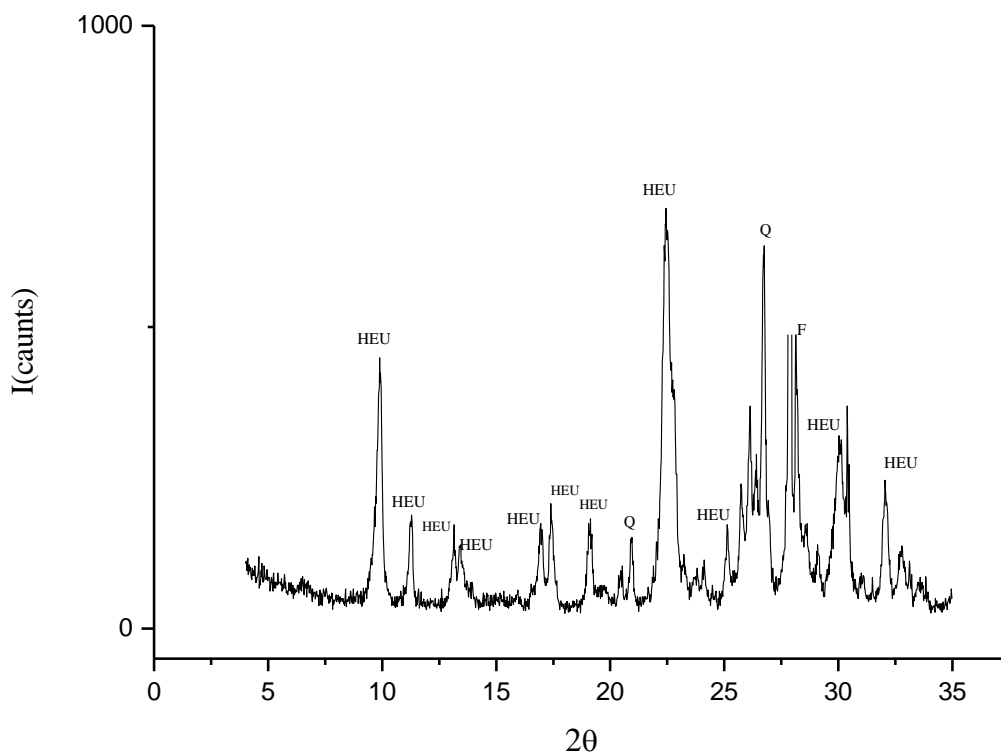
h	k	l	d_{izr} (Å)	d_{izm} (Å)	2θ_{izr} (°)	2θ_{izm} (°)	I_(cts)
0	2	0	8.976	8.914			
2	0	0	7.857	7.834			
-1	1	1	6.755	6.718			
2	0	1	6.614	6.550			
0	0	1	5.220	5.226			
-3	1	1	7.857	7.834			
1	1	1	5.091	5.089			
-1	3	1	4.649	4.648			
1	3	1	3.971	3.965			
3	3	0	3.941	3.942			
2	4	0	3.897	3.901			
-2	2	2	3.415	3.414			
-4	0	2	3.377	3.381			
1	5	1	2.974	2.977			
3	5	0	2.961	2.961			
1	1	2	2.939	2.941			

Табела 3.4. Параметри јединичне ћелије хојландита зеолитског туфа лежишта Сланци

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å³)
JCPDS (1988) 47-1870	17,64	18,00	7,396	116,3	2106,94
Koyama et. al (1977)	17,662	17,911	7,407	116,40	2098,8
LSUCRIPC	17,55(3)	17,95(2)	7,388(8)	116,45(9)	2084(3)
UnitCell	17,55(4)	17,94(3)	7,38(1)	116,48(1)	2078(4)

Лежиште Топоница

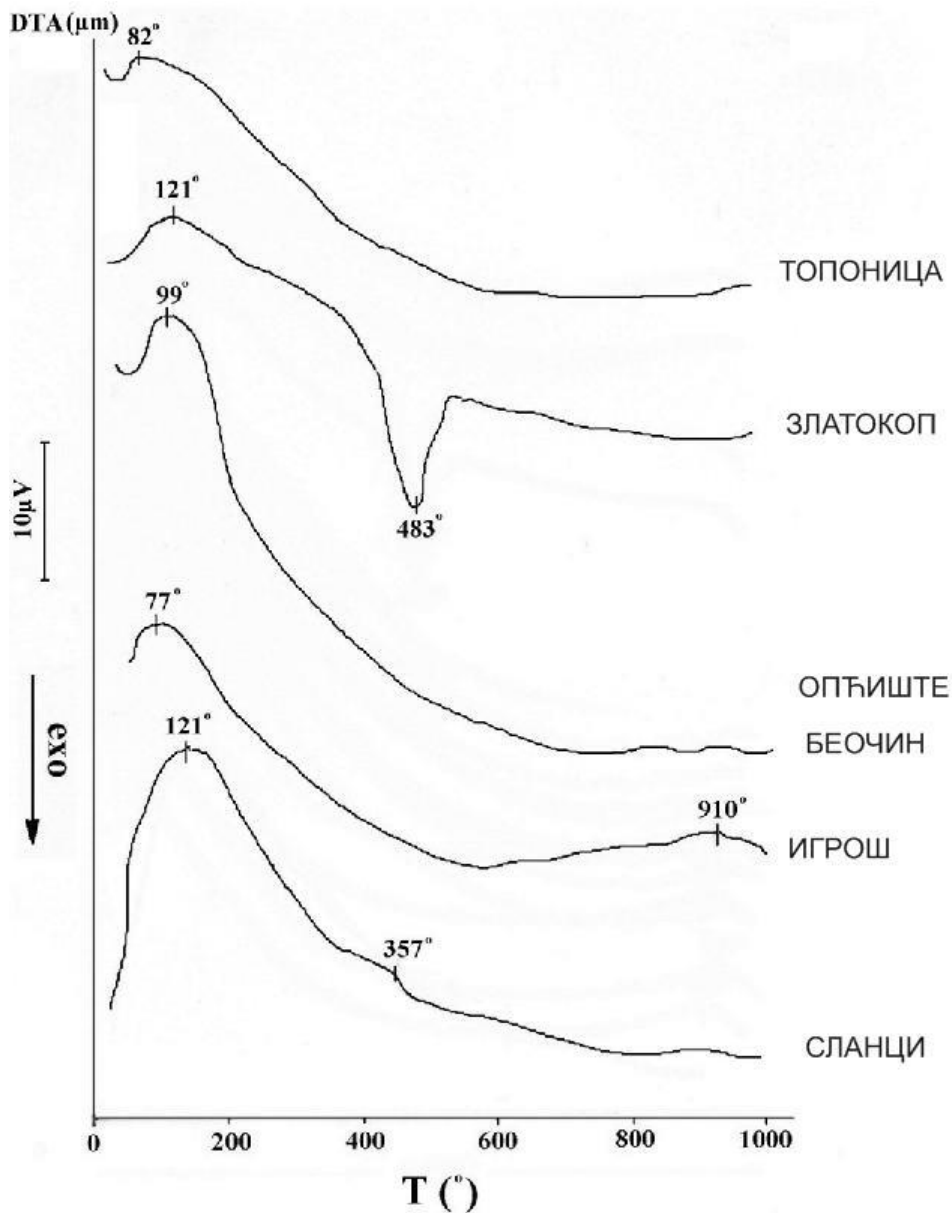
Минерални састав испитиваног узорка зеолитског туфа лежишта Топоница, одговара микроскопским испитивањима, а констатовано је присуство (слика 3.9): минерала зеолита из серије хојландита, кварц, минерали глина (из групе монтморионита), минерали фелдспата (углавном плагиокласи). Најдоминантнији минерал у узорку је минерал зеолита из серије хејландита, док је садржај осталих пратећих минерала мањи. Остали минерали одређени микроскопском методом нису детектовани јер су испод прага детекције. Кристалинитет узорка је релативно низак.



Слика 3.9. Рендгенски дијаграми праха зеолитског туфа лежишта Топоница

3.3. DTA и TGA анализе зеолитских туфова Србије

Диференцијално термичке анализе испитиваних зеолитских туфова Србије, представљене су упоредним DTA-дијаграмом на слици 3.10, а резултати TG/DTG -анализе у температурној области од 25°C до 1000°C у табели 3. 5.



Слика 3.10. DTA дијаграми испитиваних зеолитских туфова различитих лежишта (према Кашић и др., 2017)

Табела 3.5. Резултати TG/DTG анализе зеолитских туфова у температурној области од 25°C до 1000°C (према Кашић и др., 2017)

Лежиште	DTG ефекти у области 25-1000°C							Губитак масе(%)
Топоница	96	169	351	-	560	847		14
Златокоп	115	183	346	554	664	813	925	12
Сланци	120	-	340	-	-	-	900	15
Опћиште-Бечин	100	-	-	-	615	752	-	15,16
Игрош	89	209	-	-	-	777	900	12

DTA пикови који се јављају на дијаграмима испитиваних зеолитских туфова последица су процеса дехидратације површински везане воде као и молекула воде у структури зеолита. У зеолитским кавезима вода је слабијим или јачим ковалентним везама координисана са различитим ванмрежним катјонима (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), у решетки зеолита HEU -типа, али и водоничним везама за апикалне тетраедарске кисеонике. На DTA дијаграмима овај процес дехидратације окарактерисан је првим широким ендотермним пиком, у температурном интервалу од 50 °C до 200 °C.

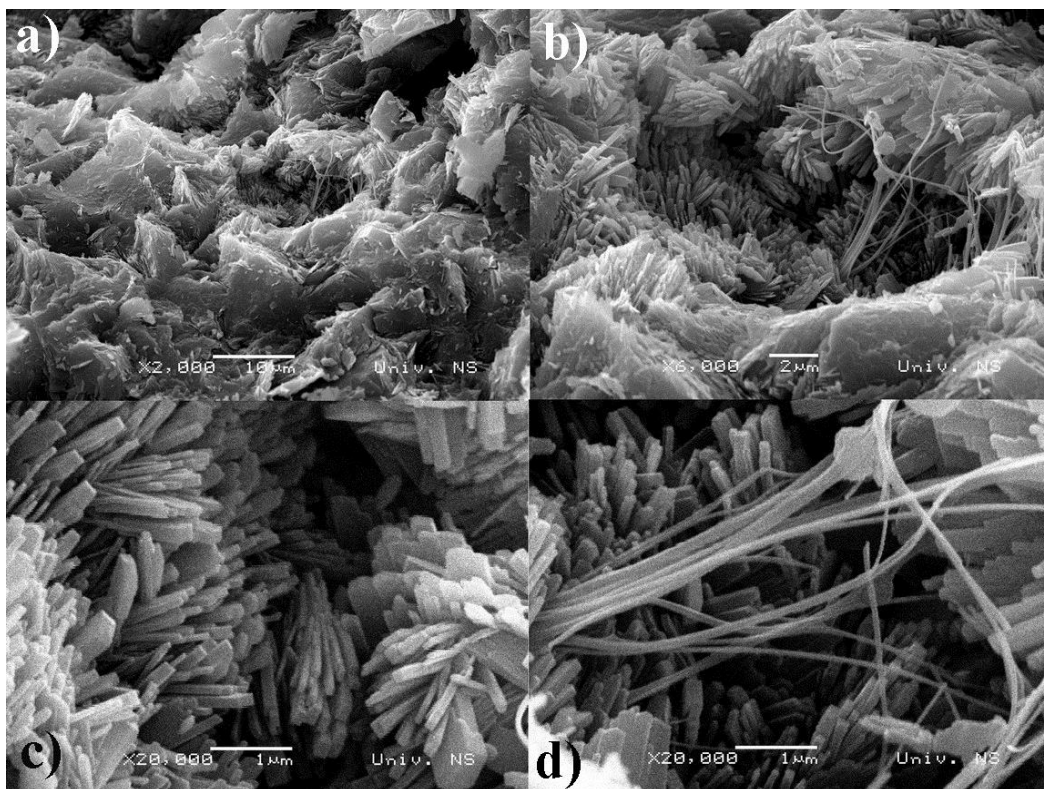
На DTA дијаграмима зеолитског туфа Златокоп уочава се и егзотермни ефекат, на 483°C, који припада минералу пириту (FeS_2) (Радосављевић-Михајловић и др., 2005). Такође, на DTA дијаграмима зеолитских туфова лежишта Бечин и лежишта Игрош присутни су ендотермни ефекти на 686°C и за Игрош на 910°C. Ови ендотермни ефекти могу се приписати минералима из групе карбоната присутним у узорцима зеолита.

3.4. Испитивања зеолитских туфова Србије методом скенирајућег електронског микроскопа (SEM)

Посматрање кристалних поља у клиноптилолитским туфовима праћено је уз помоћ скенирајућег електронског микроскопа (SEM метода). Снимани узорци полазног клиноптилолитског туфа из наших лежишта, при различитим увећањима представљени су на сликама 3.11- 3.15.

Лежиште Златокоп

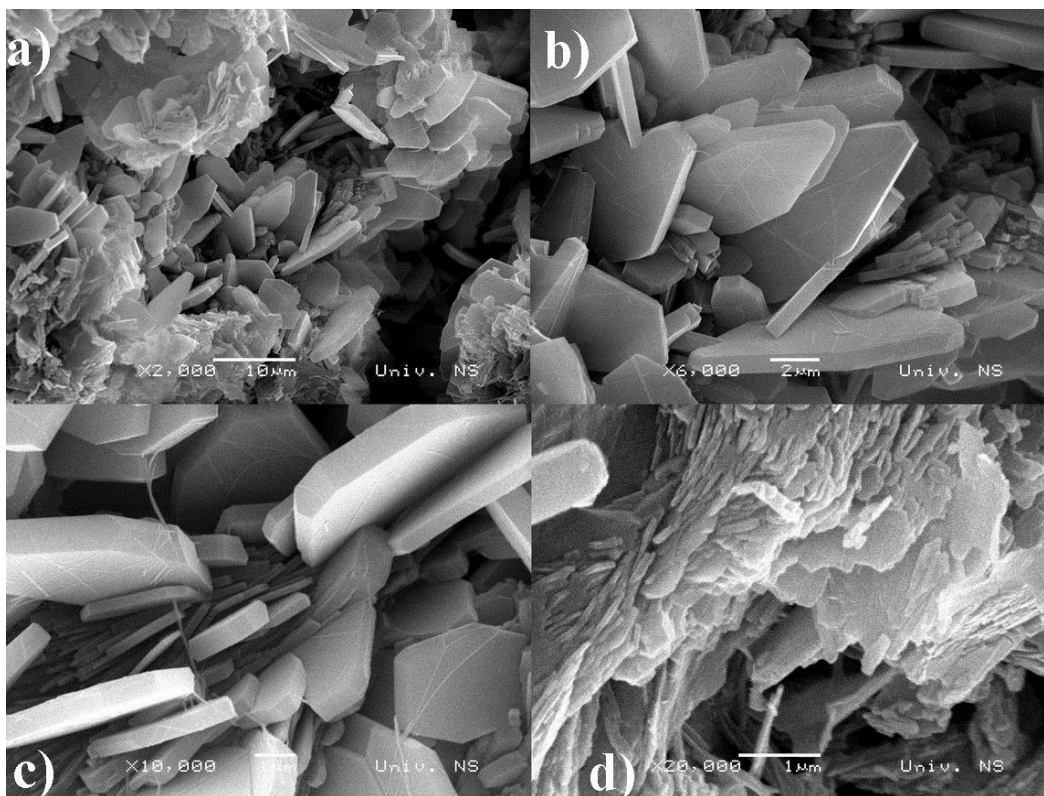
Основна маса узорка је хипокристаласто-порфирска са јасно видљивим фенокристалима карца, фелдспата и пирита (Obradović and Dimitrijević, 1987). Основни минерални састав у узорку је клиноптилолит, кварц, минерали фелдспата и пирит. Од минерала фелдспата углавном су заступљени плагиокласи. Пирит је углавном измењен са јасно израженом лимонитизацијом. У централном делу микрофотографија 3.11. (a-d), запажају се кристалне друзе кристала хојландита са развијеним формама базних пинакоида, као и бочним странама изграђених од пинакоида 1 и пинакоида 2 врсте. Кристали су величине до 15 μm (развијени по b -оси). Могуће су и друге кристалографске комбинације, али код моноклиничне симетрије потребно је имати монокристал за оптичку дефиницију кристалографских пљосни и одговарајућих углова између њих. На микрофотографији 3.11. (d) јасно су уочљиве форме минерала калцита.



Слика 3.11. Микрофотографије минерала зеолита из лежишта Златокоп различитих увећања, скенирајућа електронска микроскопија.

Лежиште Игрош

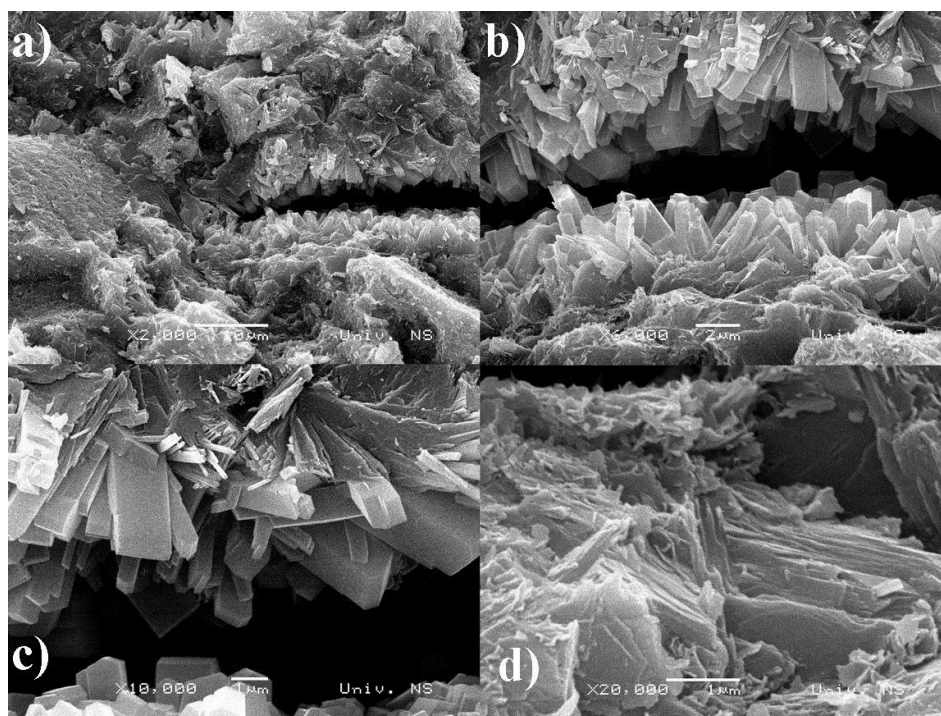
Основна маса узорка је хипокристаласта порфирска. Најзаступљенији су минерали хојландитске групе, фелдспати и кварц. Кварц је очуван, типичних анхедралних форми и оштрих ивица. Плагиокласи и калијски фелдспати који су присутни у узорку, су делимично измењени процесима серицитизације и делимичне хлоритизације. Од минерала лискуна доминантан је биотит, који је делимично измењен – углавном хлоритисан. У основној маси присутни су и минерали карбоната. Минерали зеолита су табличастог до игличастог хабитуса, са врло јасним моноклиничним формама развијених пљосни дуж кристалографске б-осе. На микрофотографијама 3.12. приказани су минерали зеолита са јасно видљивим кристалима призматичних форми.



Слика 3.12. Микрофотографије минерала зеолита из лежишта Игрош различитих увећања, скенирајућа електронска микроскопија.

Лежиште Опћиште-Беоцин

Код узорка из лежишта Опћиште код Беоцина основна маса узорка је холокрсталаста-крсталасто порфирска до витрофирска (Радосављевић-Михајловић и др., 2005). Основни минерални састав у узорку је: клиноптилолит, кварц, минерали фелдспата и лискуна. Минерали фелдспата углавном су присутни у виду плагиокласа. Од минерала лискуна доминантан је биотит као примаран, који је делимично измењен—углавном хлоритисан. Зеолитски минерали су јасно видљиви са карактеристичним формама моноклиничне симетрије, представљене су на SEM-микрофотографијама 3.13..



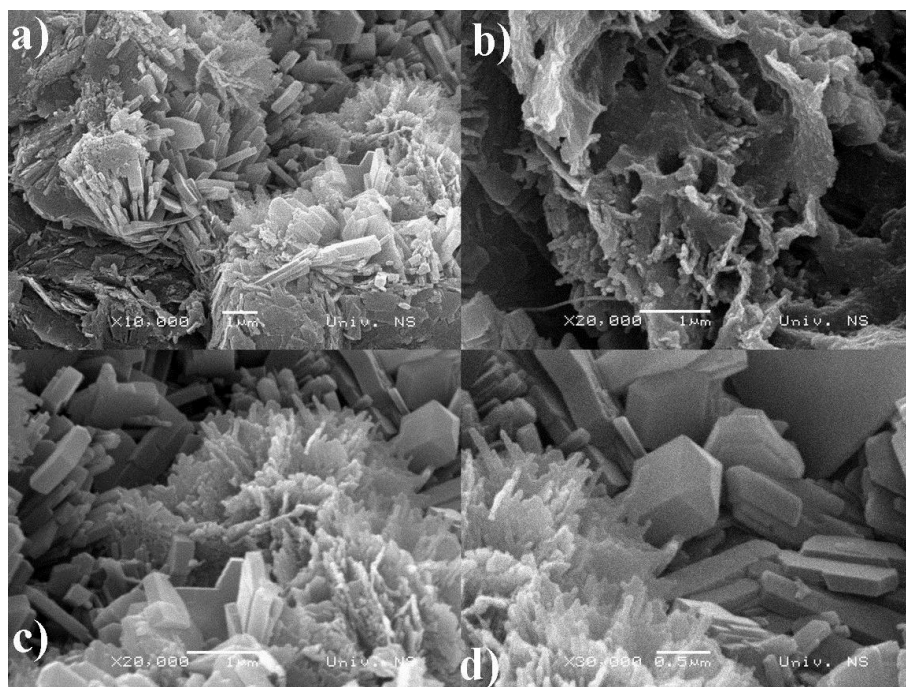
Слика 3.13. Микрофотографије минерала зеолита из лежишта Опћиште-Беоцин при различитим увећањима, скенирајућа електронска микроскопија.

У централном делу слике 3.13. c и d, запажају се призматичне кристалне друзе кристала клиноптилолита са развијеним формама базних пинакоида. Кристали су величине до 15 μm (развијени по *b*-оси). На основу хемијске анализе добијене помоћу SEM-EDS (енергетско-дисперзивни спектрометар) осим минерала зеолита у основној маси запажају се кварц, фелдспати, лискуни, и карбонати.

Лежиште Сланци

Основна маса узорка из лежишта Сланци је хипокристаласта-порфирска делимично шупљикава и порозна (Кашић и др., 2004; Кашић et al., 2011; Стојановић и др., 2003). Основни минерални састав у узорку је: клиноптилолит, кварц, минерали фелдспата и лискуна. Од минерала фелдспата углавном су заступљени плагиокласи, који су углавном алтерисани серицитисани или делимично каолинисани. Од минерала лискуна доминантан је биотит, који је делимично хлоритисан. Акцесорни минерали су редовно свежи, бистри и без видљивих знакова алтерације, углавном су то циркон и апатит. У основној маси присутни су и фосили који су биљног порекла. Минерали зеолита који представљају основну масу су табличастог до игличастог хабитуса са јасно израженим формама моноклиничне симетрије (слика 3.14).

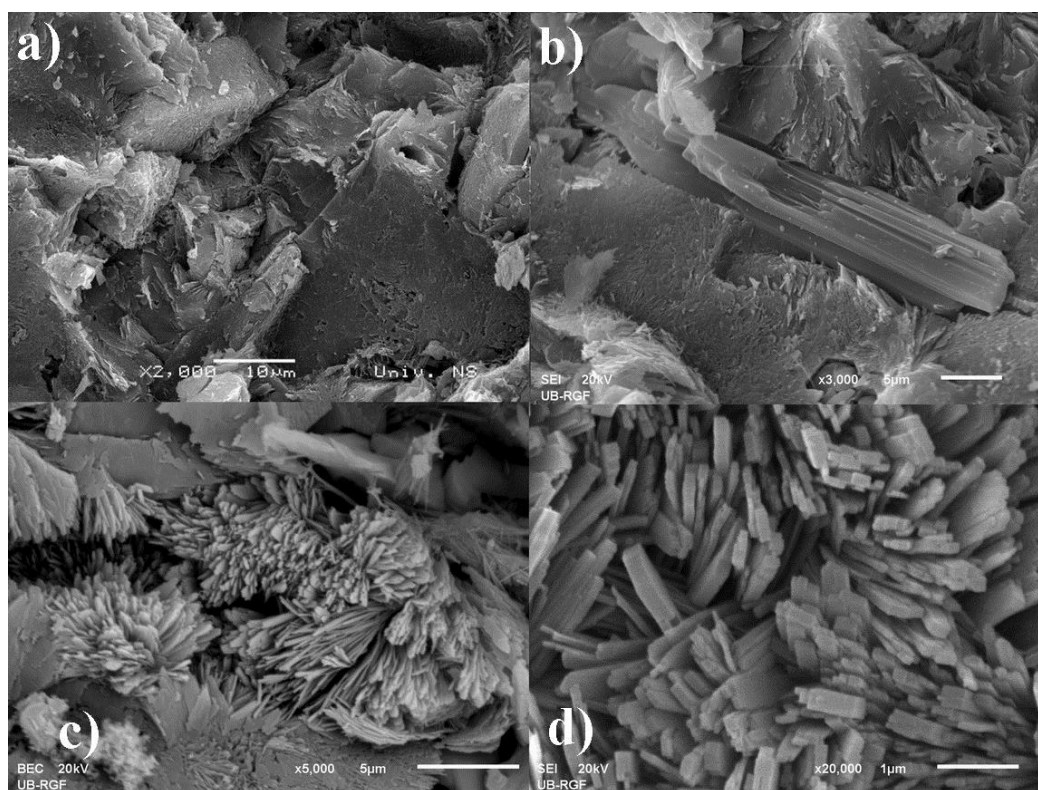
На слици 3.14. (а-с), запажају се призматични кристали хојландита са развијеним формама базних пинакоида. Кристали су величине до 15 μm (развијени по *b*-оси).



Слика 3.14. Микрофотографије минерала зеолита из лежишта Сланци, скенирајућа електронска микроскопија.

Лежиште Топоница

Основна маса узорка из лежишта Топоница је холокристаласта-кристаласто порфирска до витрофирска. Присутни су минерали зеолита хојландитске серије, минерали фелдспатске групе, лискуни и кварц. Од минерала фелдспата углавном су присутни плагиокласи који су најчешће алтерисани, односно хлоритисани. Од минерала лискуна доминантан је биотит као примаран. На слици 3.15. приказани су минерали зеолита са јасно видљивим кристалима призматичних форми. Поред ових минерала јављају се и минерали групе амфибола, који су редовно алтерисани. Акцесорни минерали су редовно свежи, бистри и без видљивих знакова алтерације. Углавном су тетрагоналног (циркон), призматичног (апатит), односно игличастог (рутил) хабитуса. Утврђено је и присуство органске фазе, односно фосила биљног порекла.



Слика 3.15. Микрофотографије минерала зеолита из лежишта Топоница, скенирајућа електронска микроскопија.

Резултати компаративне анализе узорака испитиваних зеолита различитих лежишта изведених оптичком и SEM методом, представљени су у табели 3.6. Испитивани узорци туфова показују изражен процес зеолитизације и у основи имају холокристаласто кристаласто порфирску до витрофирску текстуру. Кварц је скоро редовно свеж, типичних анхедралних форми и оштрих ивица. Од *минерала фелдспата* се јављају углавном плагиокласи, који су алтерисани, односно серицитисани и делимично хлоритисани. *Минерали зеолита* се јављају у основној маси, игличастог су хабитуса и врло малих димензија испод 10 μm . Рендгенском дифракцијом праха утврђено је да се ради о минералима HEU-типа. Од минерала лискуна доминантан је биотит, који је делимично измењен – углавном хлоритисан, али се као продукти његове алтерације јављају минерали из групе оксида и хидроксида гвожђа (лимонит – гетит). Акцесорни минерали су редовно свежи, бистри и без видљивих знакова алтерације, углавном су то циркон, апатит. У основној маси могу да се запазе минерали карбоната, као и релативно чести фосили који су најчешће биљног порекла.

Табела 3.6. Минералошке карактеристике испитиваних репрезентативних узорака лежишта зеолита (ОБ-Опћиште-Беочин; С-Сланци; З-Златокоп; И-Игрош; Т-Топоница)

Узорак /лежиште	Тип стене	Минералошки састав	
		Аутигени минерали	Пирогени минерали
ОБ	Холокристално-порфирска	глине, зеолити Неу -типа	карбонати, pl., q., b.
С		зеолити Неу -типа	карбонати, pl., q., b., op.
З		глине, зеолити Неу -типа	карбонати, pl., q., b., op.
И		глине, зеолити Неу -типа	карбонати, q., b., op.
Т	Холокристално-порфирска	зеолити Неу -типа	q., b., op.

q.- кварц, b.- биотит, pl.- плагиокласи, op.- непровидни (опаки) минерали

3.5. Кристалохемијске анализе лежишта зеолитских туфова Србије

Зеолитски туфови представљају алтерисане и хидратисане стене алумосиликатних и силикатних минералних компоненти, односно њихове вишефазне мешавине. Њихове хемијске анализе су рађене за комплетан састав узорка. Анализе показују висок садржај силицијума, као и присуство оксида алкалних и земноалкалних метала. Квантитативном хемијском анализом утврђен је хемијски састав полазних зеолитских туфова посматраних лежишта, и приказан је у табелама 3.7 - 3.11. Атомски односи (Si/Al), као и односи двовалентних и једновалентних катјона у клиноптилолитима-хојландитима за сва посматрана лежишта, добијени су на основу података квантитативне хемијске анализе.

Табела 3.7. Хемијски састав зеолитског туфа лежишта Златокоп и однос присутних неорганских катјона у хојландитима

Оксид (%)	Проба 1	Проба 2	Сад.елемента(%)	Проба 1	Проба 2
SiO ₂	64,60		Si	30,2	
Al ₂ O ₃	12,4		Al	6,5	
Fe ₂ O ₃	1,84		Fe	0,6	
CaO	4,02		Ca	2,87	
MgO	0,8		Mg	0,48	
Na ₂ O	0,91		Na	0,67	
K ₂ O	0,82		K	0,68	
Г. жарења	14		-	-	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,21		Si/Al	4,65	
Na ₂ O/Na ₂ O+K ₂ O	0,53		Na ⁺ /Na ⁺ +K ⁺	0,50	
CaO/CaO+MgO	0,83		Ca ²⁺ /Ca ²⁺ +Mg ²⁺	0,86	

Табела 3.8. Хемијски састав зеолитског туфа лежишта Игош и однос присутних неорганских катјона у хојландитима (две средње пробе)

Оксид (%)	Проба 1	Проба 2	Сад.елемента(%)	Проба 1	Проба 2
SiO ₂	66,04	61,62	Si	30,87	28,8
Al ₂ O ₃	13,91	12,05	Al	7,3	6,3
Fe ₂ O ₃	2,29	2,02	Fe	0,8	0,7
CaO	4,18	5,44	Ca	3	3,88
MgO	1,96	1,37	Mg	1,18	0,82
Na ₂ O	0,7	1	Na	0,51	1,13
K ₂ O	1,21	0,82	K	1	0,68
Г. жарења	9,75	15	-	-	-
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,74	5,11	Si/Al	4,22	4,57
Na ₂ O/Na ₂ O+K ₂ O	0,37	0,55	Na ⁺ /Na ⁺ +K ⁺	0,34	0,62
CaO/CaO+MgO	0,72	0,82	Ca ²⁺ /Ca ²⁺ +Mg ²⁺	0,72	0,82

Табела 3.9. Хемијски састав зеолитског туфа лежишта Опћиште-Беочин и однос присутних неорганских катјона у хојландитима (две средње пробе)

Оксид (%)	Проба 1	Проба 2	Сад.елемента(%)	Проба 1	Проба 2
SiO ₂	66,5	56,0	Si	31,08	26,17
Al ₂ O ₃	12,76	14,04	Al	6,75	7,43
Fe ₂ O ₃	2,0	1,85	Fe	0,7	0,64
CaO	4,20	6,20	Ca	3,0	4,43
MgO	1,74	2,64	Mg	1,05	1,6
Na ₂ O	0,56	0,52	Na	0,41	0,38
K ₂ O	2,68	2,32	K	2,22	1,92
Г. жарења	9,14	15,5	-	-	-
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,21	3,99	Si/Al	4,60	3,52
Na ₂ O/Na ₂ O+K ₂ O	0,17	0,18	Na ⁺ /Na ⁺ +K ⁺	0,16	0,16
CaO/CaO+MgO	0,71	0,70	Ca ²⁺ /Ca ²⁺ +Mg ²⁺	0,74	0,73

Табела 3.10. Хемијски састав зеолитског туфа лежишта Сланци и однос присутних неорганских катјона у хојландитима

Оксид (%)	Проба 1	Проба 2	Сад.елемента(%)	Проба 1	Проба 2
SiO ₂	64,94		Si	30,35	
Al ₂ O ₃	14,08		Al	7,45	
Fe ₂ O ₃	1,72		Fe	0,6	
CaO	4,72		Ca	3,37	
MgO	0,78		Mg	0,47	
Na ₂ O	0,26		Na	0,20	
K ₂ O	0,63		K	0,52	
Г. жарења	12,65		-	-	-
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,61		Si/Al	4,07	
Na ₂ O/Na ₂ O+K ₂ O	0,31		Na ⁺ /Na ⁺ +K ⁺	0,28	
CaO/CaO+MgO	0,86		Ca ²⁺ /Ca ²⁺ +Mg ²⁺	0,88	

Табела 3.11. Хемијски састав зеолитског туфа лежишта Топоница и однос присутних неорганских катјона у хојландитима (две средње пробе)

Оксид (%)	Проба 1	Проба 2	Сад.елемента(%)	Проба 1	Проба 2
SiO ₂	67,5	60	Si	31,5	28,04
Al ₂ O ₃	12	13,46	Al	6,3	7,1
Fe ₂ O ₃	1	1	Fe	0,35	0,35
CaO	4,9	5,74	Ca	3,5	4,1
MgO	0,34	2,41	Mg	0,2	1,45
Na ₂ O	1,13	0,25	Na	0,83	0,18
K ₂ O	1,01	0,44	K	0,83	0,36
Г. жарења	12,65	17	-	-	-
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,62	4,46	Si/Al	5,00	3,95
Na ₂ O/Na ₂ O+K ₂ O	0,53	0,36	Na ⁺ /Na ⁺ +K ⁺	0,50	0,33
CaO/CaO+MgO	0,93	0,70	Ca ²⁺ /Ca ²⁺ +Mg ²⁺	0,94	0,74

3.6. Хемијски састав зеолитских туфова Србије

Током вишегодишњег праћења процеса прераде зеолитске минералне сировине из лежишта зеолитских туфова Србије, у поступку производње минералних адсорбената на бази минерала зеолита у оквиру Института ИТНМС у Београду, вршена су поред осталих и вишеструка квантитативна хемијска испитивања те сировине. Том приликом је изведено више комплетних квантитативних хемијских анализа сировине зеолитских туфова и добијено доста података који овде због своје обимности не могу бити ни приказани. Неки резултати су представљени у претходним поглављима а овде је дат просечни садржај свих хемијских анализа наших лежишта зеолита. Тако је, обзиром на велики број обрађених узорака узетих у различитим временским периодима и са више различитих нивоа и делова лежишта, представљен велики број података, што свакако доприноси већој репрезентативности узорака и при том добијених резултата. Просечне вредности садржаја хемијског састава зеолита HEU –типа, испитиваних лежишта зеолитских туфова Србије приказани су у табели 3.12.

Анализом резултата хемијског састава зеолитских туфова Србије може се уочити нешто виши садржај SiO_2 у лежишту Сланци, док су садржаји Al_2O_3 , CaO и TiO_2 уједначени у туфовима Србије. Зеолитски туф лежишта Игрош има нешто виши садржај Fe_2O_3 и MgO , док је виши садржај K_2O у констатован у туфовима из лежишта "Опћиште"-Беочин.

Табела 3.12. Просечне вредности хемијског састава зеолитских минерала HEU–типа испитиваних лежишта зеолитских туфова Србије

Лежиште	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	G.Ž. (%)	Σ (%)
Златокоп	65,97	12,39	1,62	1,02	3,03	0,92	0,99	0,19	14,88	101,01
Игрош	62,27	12,83	2,19	2,04	3,81	1,01	0,66	0,23	14,85	99,89
Опћиште- Беочин	62,86	12,18	1,09	0,86	3,29	0,53	2,71	0,27	15,83	99,62
Сланци	68,81	12,74	1,17	0,54	3,15	0,69	1,06	0,24	11,53	99,92
Топоница	65,87	12,65	1,78	1,97	3,36	0,88	1,78		11,92	100,21
Јабланица	63,58	13,39	2,58	2,33	3,56	0,91	2,70	0,07	10,15	99,27

У табелама 3.13. и 3.14. дате су из више извора, просечне вредности хемијског састава (процентно учешће најважнијих оксида) зеолитских туфова најпознатијих европских и светских лежишта, у којима су као и у нашим лежишта зеолитских туфова као главни зеолитски минерали заступљени минерали HEU-типа – клиноптилолит и хојландит.

Табела 3.13. Хемијски састав природних зеолитских туфова из различитих светских лежишта (Cli – клиноптилолит; Heu – хојландит; Sti – стилбит; Phi – филипсит; G.Ž. – губитак жарењем; према Margeta K. et al., 2013)

Земља/минерал	Оксидне компоненте, (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	G.Ž.
Хрватска/Cli	64,93	13,39	2,07	2,40	1,30	2,00	1,08	9,63
Србија/Cli	65,63	12,97	1,48	1,20	1,33	3,21	1,41	12,96
Аустралија/Cli	68,26	12,99	1,37	0,64	4,11	2,09	0,83	8,87
Мексико/Cli	70,17	11,07	1,12	0,83	4,90	1,73	0,35	-
Кина/Cli	65,72	13,50	1,30	1,16	3,14	3,10	0,63	11,12
Турска/Cli	64,28	12,07	0,84	5,62	0,83	2,47	2,07	-
Куба/Cli	64,30	11,00	1,40	1,40	1,20	3,70	0,50	-
Бугарска/Cli	64,20	11,67	1,03	2,36	3,84	7,42	0,35	8,66
Грчка/Heu	68,62	11,80	0,07	1,13	2,92	2,14	0,75	12,34
Украјина/Cli	68,64	11,50	1,57	0,29	3,12	2,38	0,89	-
Еквадор/Cli	65,80	11,32	3,42	4,10	0,45	1,23	0,96	12,29
Бразил/Sti	68,79	11,71	5,25	2,75	0,62	3,34	1,31	5,84
Италија/Phi	52,47	17,57	3,70	0,92	7,47	4,99	1,50	9,48
Аргентина/Cli	64,51	11,25	0,97	3,60	1,21	4,38	0,60	13,14
САД/Cli	66,61	12,91	1,70	0,39	2,44	3,18	1,54	10,72

Табела 3.14. Хемијски састав природних зеолитских туфова из различитих светских лежишта (Cli – клиноптилолит; Мо – Mordenit, према IZA – Catalog of deposits и Inglezakis and Loizidou, 2002)

Земља/минерал	Оксидне компоненте, (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	G.Ž.
Јерменија/Cli	69,40	13,10	-	0,85	1,80	2,05	-	0,19	0,80	11,51
Грчка/Cli	66,46	12,78	1,15	1,18	1,42	2,66	1,50	-	-	12,06
Аустралија/Cli	69,99	11,80	0,92	0,82	1,56	2,99	0,97	0,21	0,02	10,60
Иран/Cli	62-67	10-12	0,5-1	1-3	1-3	1-3	-	-	-	8-10
Н. Зеланд/Cli/Мо	71,89	13,70	1,61	2,29	2,79	1,25	0,31	0,18	0,03	5,62
Словачка/Cli	66,97	10,61	1,72	0,68	2,96	2,90	0,73	0,24	0,03	12,90

Поређењем просечних вредности хемијског састава наших лежишта зеолитских туфова са најпознатијим европским и светским лежиштима зеолитских туфова, може се закључити да нема већих одступања у процентном уделу оксидних компоненти у самој зеолитској минералној сировини, како у поређењу са нашим лежиштима тако и између свих осталих светских лежишта.

При изради комплетних хемијских анализа зеолитске минералне сировине и одређивању садржаја макроелемената у њима, одређивани су и садржаји микроелемената-тешких метала у поменутој сировини. Садржаји микроелемената-тешких метала у минералима зеолита HEU–типа српских лежишта зеолитских туфова одређивани су поред карактеризације минералне сировине, и у циљу испуњавања захтева одређених стандарда ради примене зеолитске сировине у одређеним производним областима. Садржаји микроелемената -тешких метала у минералима зеолита HEU–типа наших лежишта зеолитских туфова, приказани су у табели 3.15.

Табела 3.15. Садржај микроелемената-тешких метала у минералима зеолита HEU–типа испитиваних лежишта зеолитских туфова Србије

Лежиште	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Sb (ppm)	As (ppm)
Златокоп	<1	7	<4	32	4	47	10	0,19	4
Игрош	<1	25	-	<20	9,5	49	42	3,7	-
Опћиште- Беочин	2	8	15	21	6	37	-	<20	-
Сланци	3,5	15,5	50	40	10	50	57	25	-
Јабланица	85-90	35-40		50-52	9-10	62-70	-	-	13-57

Како је веома тешко доћи до података о садржају микроелемената-тешких метала у најпознатијим светским лежиштима зеолитских туфова, тако је тешко дати и неко поређење са поменутиим садржајима у нашим лежиштима. Може се само претпоставити да садржаји одређених микроелемената у зеолитској минералној сировини морају испуњавати одређене стандарде о максималним садржајима тих тешких метала код примене минералне сировине у различитим областима прераде и производње.

У табели 3.16. дати су садржаји тешких метала у узорцима из различитих бушотина са лежишта зеолитског туфа Нгакуру-Таупо вулканска зона на Новом Зеланду.

Табела 3.16. Садржај тешких метала у узорцима из различитих бушотина са лежишта зеолитског туфа Нгакуру-Нови Зеланд (према IZA – Catalog of deposits)

Тешки метали (ppm)	Бушотине из којих су узети узорци			
	Б. 64 956	Б. 64 958	Б. 64 960	Б. 64 961
Ba	389	1232	765	1175
Rb	170	193	118	258
Sr	57	115	65	131
Y	35	26	26	24
Zr	206	195	151	190
Nb	11	9	7	10
Th	11	10	6	13
Ga	19	14	12	13
Zn	55	71	51	56
Cu	4	2	3	2
Cr	3	<1	2	2
Sc	10	11	9	10
U	2	3	1	2
La	31	35	28	26
Ce	68	62	43	40

Из литературних навода (IZA – Catalog of deposits) оваква минерална сировина зеолитског туфа из лежишта Нгакуру са Новог Зеланда одређеног хемијског састава (табела 3.14.) и садржаја тешких метала (табела 3.16) задовољава неопходне стандарде и примењује се у следећим областима:

- као адсорбент уља и другог хемијског отпада;
- као адитив при складиштењу одређених животних намирница;
- код производње филтера за пречишћавање вода;
- за освежавање и ђубрење спортских терена;
- за производњу цементних и пуцоланских апликација;
- за производњу модификованог зеолита који се користи за одстрањивање P и других нечистоћа код третмана отпадних вода

3.7. Капацитет катјонске измене (ККИ) минерала зеолита у лежиштима зеолитских туфова Србије

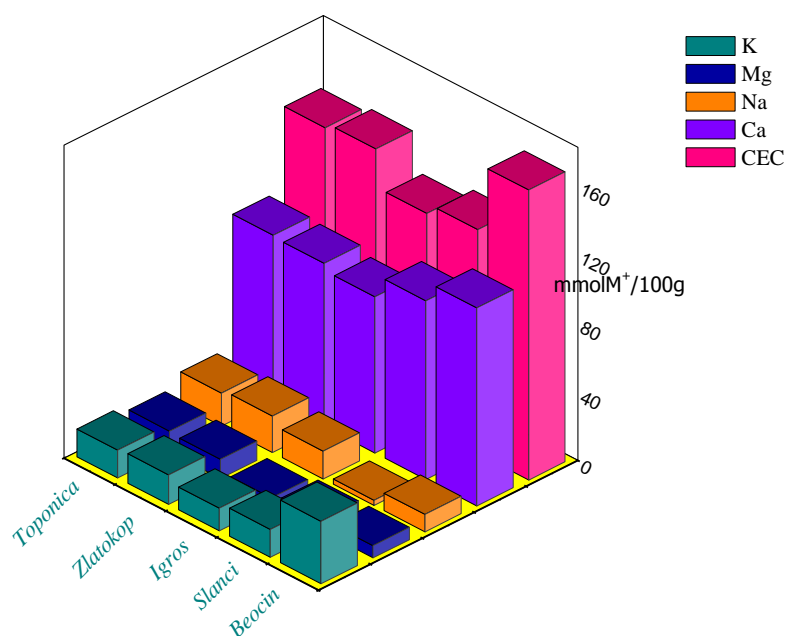
Најважније карактеристике минерала природних зеолита које омогућавају њихову широку примену у разним областима привредних активности су способност адсорпције и процеси јонске измене. Зеолити се сврставају у групу врло ефикасних измењивача катјона. Сви минерали зеолита садрже различите једновалентне или двовалентне катјоне (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) у позицијама ванмрежних катјона.

Капацитет катјонске измене је у директној зависности од супституције Si^{+4} са Al^{+3} у тетраедарским позицијама минерала (Ming and Dixon 1987). Што је већи степен измене то је изразитији недостатак позитивног наелектрисања које се компензује измењивим катјонима. Измењиви катјони (Ca, Mg, Na и K) су слабо везани у алумосиликатној мрежи. У процесу катјонске измене, катјони из раствора се “увлаче” у честицу зеолитског минерала, долазе до позиције измене у којој се већ налази катјон и ако је катјон из раствора на вишем степену селективности за дати зеолитски минерал, он замењује катјон из структуре који сада прелази у раствор.

Укупан капацитет катјонске измене (ККИ) минерала зеолита у лежиштима зеолитских туфова Србије одређен је као сума садржаја изменљивих катјона (СЕС). Врсте и садржај изменљивих катјона у полазним клиноптилолитским туфовима приказани су у табели 3.17. и на слици 3.16. Обзиром да пратећи минерали не поседују капацитет катјонске измене, сви неоргански изменљиви катјони, приказани у овој табели, потичу од минерала клиноптилолита.

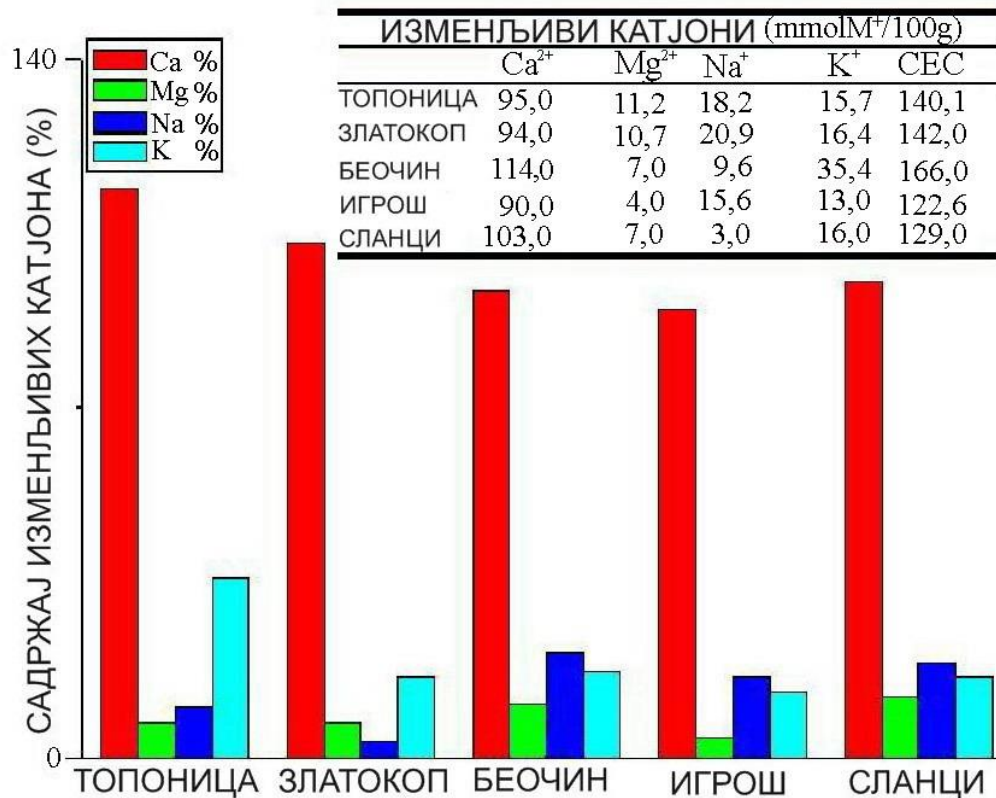
Табела 3.17. Садржај изменљивих катјона клиноптилолита-хојландита у
зеолитским туфовима датих лежишта

Лежиште	Изменљиви катјони ($\text{MmolM}^+ / 100\text{g}$)				
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	СЕС
Топоница	95,0	11,2	18,2	15,7	140,1
Златокоп	94,0	10,7	20,9	16,4	142,0
Беочин	114,0	7,0	9,6	35,4	166,0
Игрош	90,0	4,0	15,6	13,0	122,6
Сланци	103,0	7,0	3,0	16,0	129,0



Слика 3.16. Графички приказ садржаја изменљивих катјона
клиноптилолита-хојландита у зеолитским туфовима Србије

Врсте и садржај изменљивих катјона у полазним зеолитским туфовима приказани су и на слици 3.17., где се могу видети и варијације у погледу односа и садржаја земноалканих и алкалних метала, код минерала зеолита, зеолитских туфова Србије.



Слика 3.17. Садржај изменљивих катјона у зеолитским туфовима Србије (према Кашић и др., 2017)

У геохемијском циклусу мобилност и растворљивост хемијских елемената зависи од рН -вредности средине. Тако су јони алкалних метала (Na^+ и K^+), као и Ca^{2+} -јони настали у процесу алтерације матичних стена и присутни су у читавом геолошком опсегу при различитим рН вредностима. Односно, алуминијум и силицијум остају у кристалној решетки преосталог тектоалумосиликата која се само и у основи трансформише из једног у други кристални облик. У зеолитским туфовима различитог степена алтерације, најприсутнији су Ca^{2+} - и K^+ -јони који не воде порекло само из минерала зеолита већ из карбоната и фелдспата. За поједине узорке присуство карбоната доприноси порасту садржаја Ca^{2+} , док је пораст садржаја K^+ -јона последица већег садржаја минерала групе К-фелдспата.

У табели 3.18. дате су вредности коефицијента катјонске измене – ККІ (СЕС - meq/100g) природних зеолитских туfoва из светских лежишта и земаља, чији је хемијски састав дат у табели 3.14. у претходном поглављу

Табела 3.18. Коефицијент катјонске измене - СЕС (meq/100g) природних зеолитских туfoва из различитих светских лежишта (Сli – клиноптилолит; према IZA – Catalog of deposits)

Земља/минерал	СЕС (meq/100g)
Јерменија/Сli	136
Аустралија/Сli	120
Иран/Сli	150-200
Н. Зеланд/Сli	102-122
Словачка/Сli	120-150

Из приложеног се види да вредности коефицијента катјонске измене зеолитских минерала наших лежишта зеолитских туfoва спадају у просечне у односу на вредности ККІ природних зеолитских минерала у најпознатијим светским лежиштима. На основу тог критеријума, као и на основу бројних лабораторијских и технолошких испитивања може се закључити да је могућа примена наше природне зеолитске минералне сировине у областима у којима се и у свету примењује.

3.8. Проучавање термички третираних зеолитских туфова Србије (лежишта Златокоп и "Опћиште"-Беоцин)

Резултати рендген дифракционе анализе праха термички третираних клиноптилолитских туфова лежишта Златокоп и Беоцин биће приказани у овом поглављу. Вредности међупљосног растојања у карактеристичном температурном опсегу од 400°C до 500°C (када се јавља први полиморфни прелаз), који на одређен начин карактеришу зеолитске туфове наших лежишта такође ће бити приказани.

Основни структурни мотив зеолитске мреже минерала клиноптилолита и хојландита је у основи идентичан, па је њихово међусобно разликовање веома отежано. Ова два минерала, и ако изоструктурна, разликују се по атомском односу Si/Al, распореду и садржају ванмрежних катјона, као и на основу термичке стабилности при одређеним температурама. У току термичког третмана клиноптилолит се показује као стабилнија форма, док се полиморфизам хојландита састоји у видљивим вибрацијама решетке након минималног загревања до 230° C ± 10° C (Mumpton, 1960).

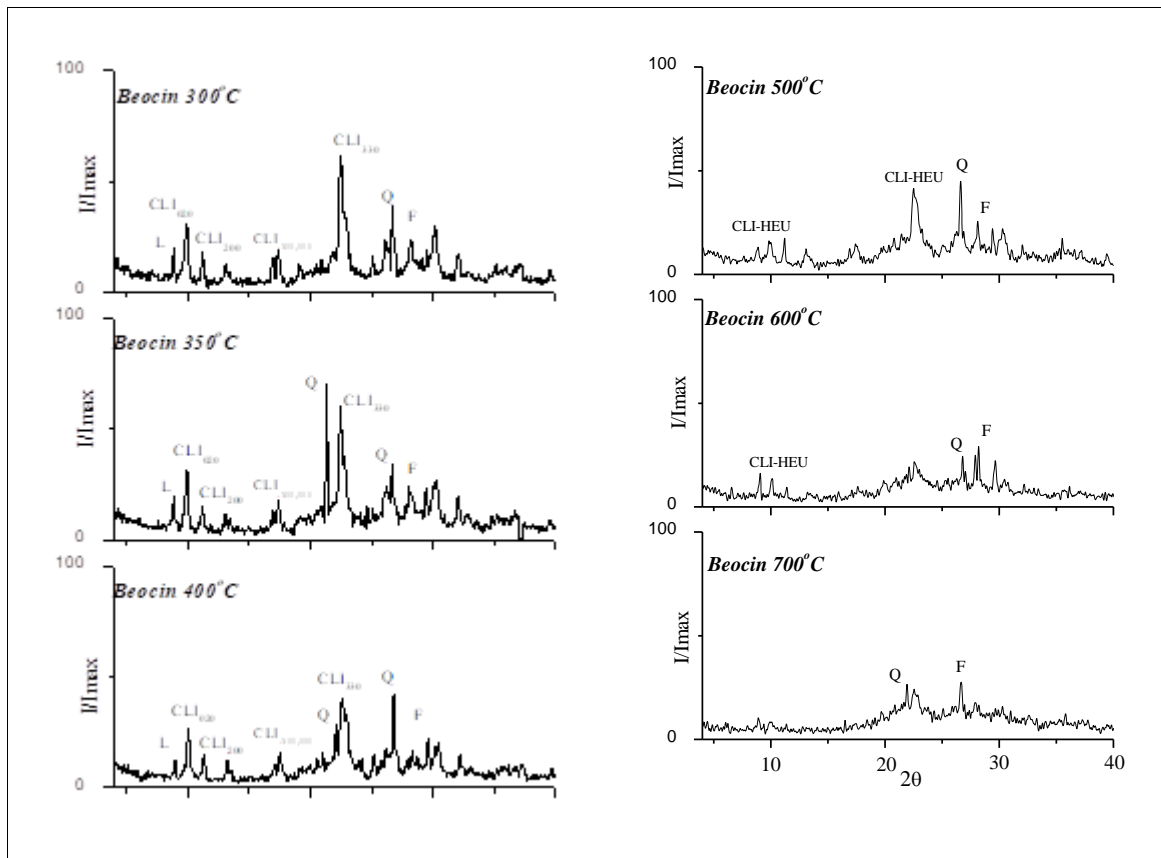
Хојландит је присутан у два структурна облика Хојландит типа 1 на температурама од око 400° C и више, када имамо полиморфни прелаз у фазу В. Понекад је овај прелаз доста спор, а фаза В је стабилна и на собној температури. Хојландит типа 2, који представља полиморфни прелаз из фазе А у фазу В на вишим температурама од 400°C. При томе фаза b није стабилна на собној температури и прелази у фазу А (Mumpton, 1960).

На основу хемијске и анализе рендгенске дифракције праха није могуће раздвојити клиноптилолит и хојландит, због њихове изоструктурне природе. За идентификацију ова два изоструктурна минерала, и данас је најједноставнији тзв. Мамптонов тест (Mason and Sand, 1960). Мамптон (Mumpton, 1960) дефинише клиноптилолит као стабилнију форму у односу на хојландит, чија структура остаје непромењена до температуре од 700°C, а полиморфне промене код хојландита почињу да се дешавају већ при температури од 350-400°C. Због тога се уводи

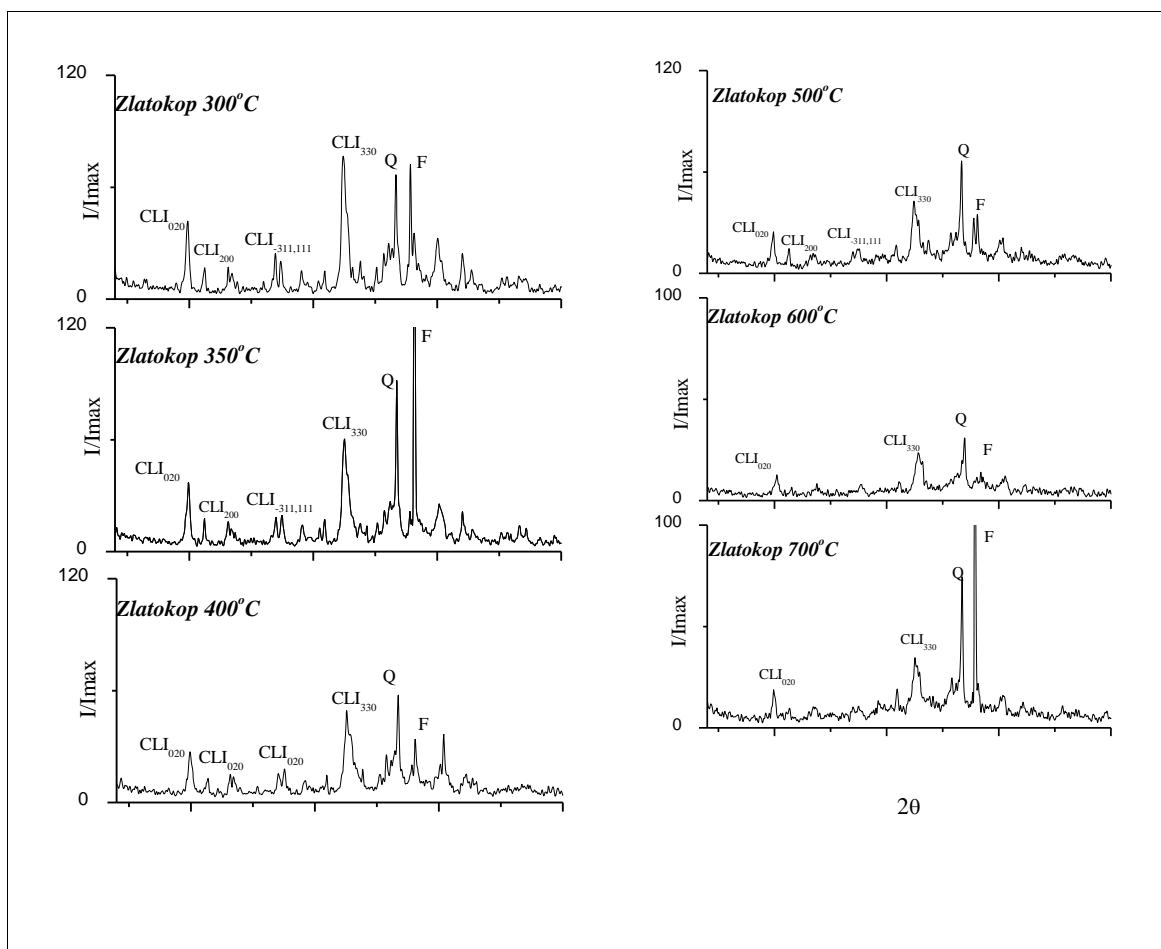
експериментални тест за њихово разликовање: рендгенским испитивањем и упоређивањем дијаграма праха након загревања до температуре од 350-400°C; ако не долази до промене међупљосних растојања дифракционе линије (020) ради се о клиноптилолиту, а у супротном о хојландиту.

Структурна испитивања термичке стабилности зеолитских туfoва извршена су жарењем узорака у температурном опсегу од 300°C до 750°C, у временском интервалу од 2h. Тако ижарени узорци испитани су рендгенским путем. За одређивање поља термичке стабилности коришћена је рефлексација (020) на углу 2θ од око 9,90 Å. Посматране су d-вредности рефлексације 020 у карактеристичном температурном опсегу од 300-500°C. Упоредни дијаграми рендгенске анализе праха термички третираних клиноптилолитских туfoва приказани су на сликама 3.18. и 3.19. (Радосављевић-Михајловић, 2004).

На основу упоредних дијаграма (слике 3.18 и 3.19), ако се посматрају полазни и термички третирану узорци до 400°C, уочава се стабилност структуре код оба зеолитска туфа. При овим температурама процеси дехидратације везани су за најслабије координирану воду, у каналу А. На температури од 500°C, када је постигнута даља дехидратација везана сада за воду координирану катјонима у положају М2, канала В могло би се рећи да је структура зеолитског туфа Златокоп и даље стабилна. Структура зеолита Беочин бива нарушена, односно присутан је полиморфни прелаз ка хојландитској структури. На температурама већим од 600°C стабилнији је зеолитски туф лежишта Златокоп, чија је структура и даље присутна са одговарајућим рефлексацијама, док је структура зеолита лежишта Беочин при овим температурама потпуно нарушена. При већим температурама због присуства минерала групе тектосиликата (фелдспата и кварца) долази до образовања фелдспатоидских структура.



Слика 3.18. Упоредни рендгенски дијаграми праха термички третираног клиноптилолитског туфа лежишта Опћине-Беоцин (зеолити HEU-типа, CLI-клиноптилолит, Q-кварц, F-фелдспати).



Слика 3.19. Упоредни рендгенски дијаграми праха термички третираног клиноптилолитског туфа лежишта Златокоп (зеолити HEU-типа, CLI-клиноптилолит, Q-кварц, F-фелдспати).

Такође су посматране и вредности међупљосног растојања у карактеристичном температурном опсегу од 400°C до 500°C, када се јавља први полиморфни прелаз. Односно, у овом температурном интервалу долази до губитка најслабије везане воде. Овај губитак воде повезан је са променама које се најчешће манифестују променама вредности међупљосних растојања. Вредности за међупљосна растојања, за оба зеолитска туфа дате су у табели 3.19.

На основу литературних података (Treacy and Higgins, 2001), утврђено је да при температурама вишим од 400°C, ако долази до померања вредности међупљосног растојања ка вредностима од 9,90 до 9,80 онда су ова померања карактеристична за клиноптилолит; а ако се вредности крећу у области од 9,90 до 9,60 тада говоримо о прелазном облику клиноптилолита-хојландита, вредности испод 9,60 одговараће хојландитској фази. Ове вредности варираће у зависности како од односа мрежних катјона, тако и од односа ванмрежних катјона у структури зеолитских туфова. Уочава се да се вредности међупљосних растојања у температурном опсегу од 400°C до 500°C, за туф лежишта Златокоп, крећу у интервалу од 9.91Å до 9.88Å. Ове вредности су карактеристичне за минерал клиноптилолит. Зеолитски туф Беочин, по својим вредностима међупљосних растојања од 9.90Å до 9.78Å, одговара прелазу између минерала хојландита и клиноптилолита.

Табела 3.19. Вредности за међупљосна растојања термички третираних зеолитских туфова лежишта Златокоп и Опћинште-Беочин (према Радосављевић-Михајловић, 2004)

Третирани зеолитски туфови	Златокоп <i>d</i> -вредност (Å)	Беочин <i>d</i> -вредност (Å)
<i>d</i>- полазни	9,91	9,90
<i>d</i>- 400°C	9,85	9,83
<i>d</i>-500°C	9,88	9,78

На основу напред наведеног може се закључити, да се међу минералима зеолитских туфова током термичког третмана јављају разлике које су највероватније у функцији хемијског и минералног састава, односно врсте и садржаја, како ванмрежних тако и мрежних катјона.

3.9. Компаративна анализа особина зеолитских минерала најважнијих лежишта зеолитских туфова Србије

Више појава и лежишта природних зеолита пирокластичног порекла широко распрострањених у миоценским седиментима Србије као што су: Златокоп (Врањски басен), Игрош, Јабланица 1(Копаоник), Беочин (Фрушка Гора), Топоница (Косовска Каменица) и Сланци (Дунавски кључ код Београда) била су предмет детаљних истраживања у току израде ове докторске дисертације. Лежишта ових зеолитских туфова, просторно и генетски везана су за вулканске и вулканокластичне стене маринских средина сенонске и неогенске старости и језерских седимената неогене старости. Испитивани туфови показују изражен процес зеолитизације, где је у процесима девитрификације и дијагенезе вулканског стакла код зеолитских туфова дошло до образовања хипокристаласто порфирске односно витрокластичне структуре.

Сами зеолитски туфови највећим делом изграђени су од *зеолитских минерала* HEU-типа (хојландита и клиноптилолита), који су присутни у основној маси, где се јављају у облику малих игличастих до плочастих кристала димензија од 0,1 до 100 μm (у асоцијацији са другим силикатним и алумосиликатним фазама приближно сличних специфичних густина). *Кварц* је скоро редовно свеж, типичних анхедралних форми и оштрих ивица. Од *минерала фелдспата* се јављају углавном плагиокласи, који су алтерисани, односно серицитисани и делимично хлоритисани. Од минерала *лискуна* доминантан је биотит, који је делимично измењен – углавном хлоритисан, али се као продукти његове алтерације јављају минерали из групе оксида и хидроксида гвожђа (лимонит – гетит). Акцесорни минерали су редовно свежи, бистри и без видљивих знакова алтерације, углавном су то циркон, апатит. У основној маси могу да се запазе минерали карбоната, као и релативно чести фосили који су најчешће биљног порекла.

На основу вишеструких анализа хемијског састава свих наших зеолитских туфова, односно садржаја оксида Si и Al, закључено је да је молски однос Si i Al

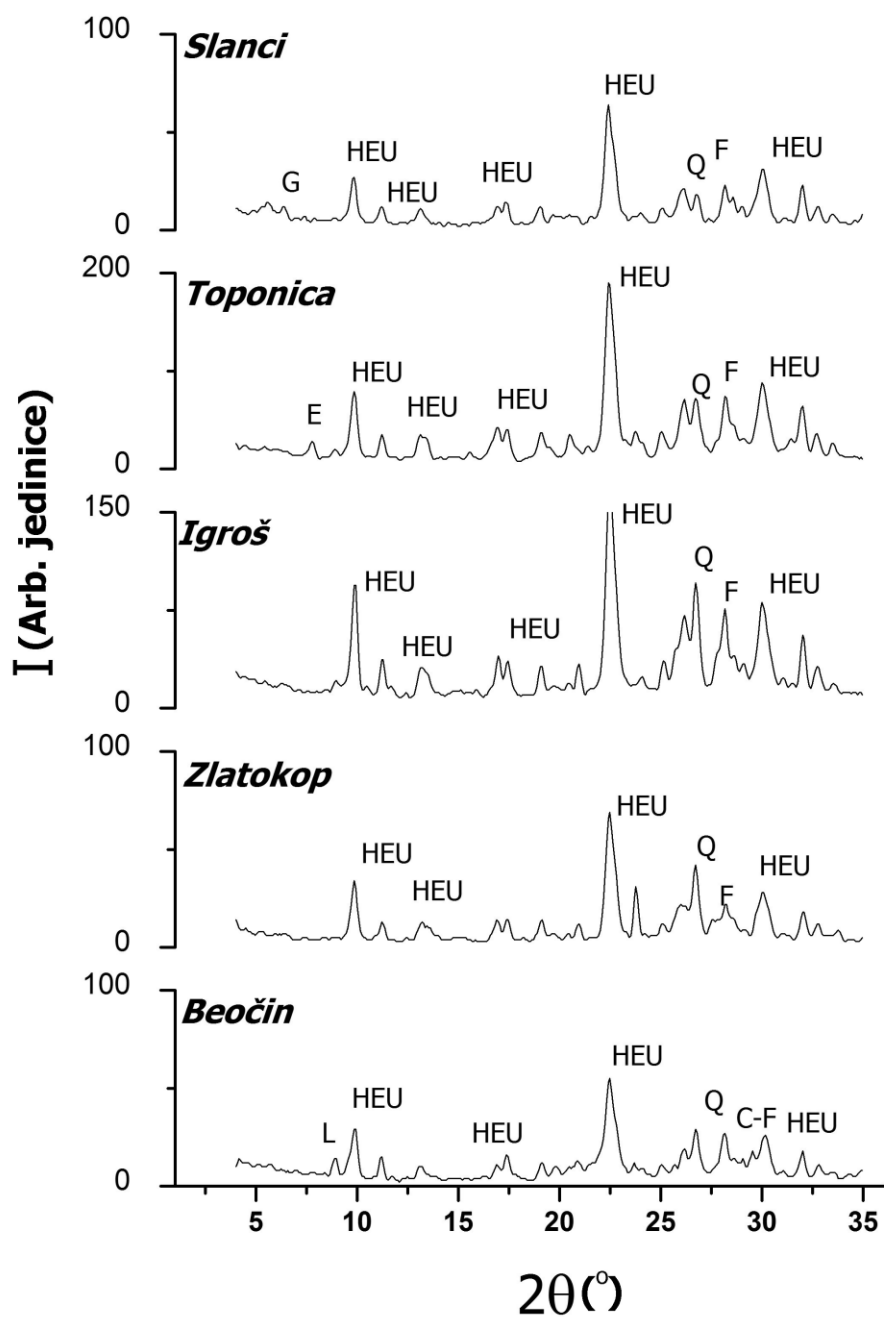
уједначен, док садржај оксида једновалентних и двовалентних катјона варира од лежишта до лежишта. То је последица различитог састава пратећих минерала: кварц, фелдспати, лискуни, лимонит–гетит, хлорити, вулканско стакло, минерали глина, минерали зеолита, минерали групе карбоната. Као акцесорни минерали присутни су циркон, апатит и рутил.

На основу резултата диференцијално термичких анализа (DTA) испитиваних зеолитских туфова Србије, може се закључити, да се међу минералима зеолитских туфова јављају разлике које настају током термичког третмана. Те разлике су највероватније у функцији различитог кристалохемијског (минералног и хемијског) састава, односно врсте и садржаја како ванмрежних тако и мрежних катјона, као и термичке стабилности зеолитских туфова.

Узорци зеолитског туфа испитивани су и методом рендгенске дифракције праха. Минерални састав испитиваних узорка одговара микроскопским испитивањима: минерали зеолита из групе хојландита, кварц, минерали глина, минерали фелдспата углавном плагиокласи. Најдоминантнији минерали у свим узорцима су минерали зеолита HEU-типа, док је садржај кварца и минерала глина значајно мањи. Остали минерали одређени микроскопском методом нису детектовани јер су испод прага детекције. Упоредни рендгенски дифрактограми праха испитиваних узорака наших лежишта зеолитских туфова представљен је на слици 3.20.

XRPD анализа је потврдила резултате микроскопске анализе за квалитативан састав датих узорака зеолита. Степен кристалинитета је изражен и присутан је код свих узорака зеолитских туфова. Вредности за параметре јединичне ћелије и запремине, испитиваних зеолитских туфова дати су у табели 3.16. Вредности за параметре јединичне ћелије су уједначени за сва испитивана лежишта. Присутне су мање варијације за вредности параметра јединичне ћелије дуж кристалографске b -осе.

Зеолитски туф лежишта Златокоп дефинисан је као Са-клиноптилолитски, док су зеолитски туфови лежишта Топоница, Бечин, Сланци и Игрош дефинисани као Са-хојландитски.



Слика 3.20. Упоредни дифрактограми праха узрака зеолитских туfoва испитиваних лежишта (зеолити HEU-типа, Q-кварц, F-фелдспати, L-лискуни, E-ерионит, G-глине смектитског типа, C-карбонати). (према Кашић и др., 2017)

Табела 3.16. Параметри јединичне ћелије испитиваних узорака зеолитских туфова. (према Радосављевић-Михајловић, 2004)

Лежиште	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Опћиште-Беоцин	17,600 (4)	17,886 (4)	7,394 (4)	116,232 (3)	2088,07
Сланци	17,643(4)	17,899 (4)	7,404 (4)	116,110 (3)	2099,52
Златокоп	17,636 (4)	17,886 (4)	7,415 (4)	115,890 (3)	2104,51
Игрош	17,639 (4)	18,024 (4)	7,409 (6)	116,213 (4)	2113,46
Топоница	17,630 (3)	17,955 (3)	7,423 (4)	116,210 (3)	2108,36

На основу детаљних минералошких, кристалохемијских, термичких и рендгенских испитивања зеолитских туфова, може се закључити да њихове задовољавајуће кристалохемијске и минералошке особине дају могућност њихове примене у различитим процесима адсорпције, јонске измене или каталитичким реакцијама (Вујаковић и др., 2000; Радосављевић-Михајловић и Матовић, 2008; Кашић и др., 2017). Зеолитски туфови седиментних лежишта Србије тако представљају сировину погодну за примену у различитим привредним областима а тиме и економски веома значајну минералну сировину.

4. ГЕНЕЗА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

Генеа лежишта и појава минерала групе зеолиа, везана је за стене различитог типа и порекла. Најранији радови који су се бавили настанком лежишта и минерала из групе зеолиа указивали су на порекло зеолиа из вулканских стена, где су они формирани у базалтним шупљинама. Каснијим радовима, коришћењем превентивно метода рендгенске дифракције праха, утврђено је велико присуство минерала зеолиа у седиментним стенама, где су они и водећи минерали. Једна од најстаријих публикација везана је за минерал филипсит из дубокоморских наслага (Murray and Renard, 1891). Даљи допринос историјату откривања и истраживања зеолиа и њихове генезе дати су радовима Нау (1966), Coombs (1954), Deffeyes (1959), Minat-a и Utad-e (1969)) и Sheppard (1968, 1969a, 1971). Рекапитулацију постојећих резултата изучавања генезе зеолиа у седиментним стенама дали су и Sheppard and Нау (2001), Langella et al (2001), Нау and Sheppard (2001).

Лежишта зеолитских туфова, богата минералима серије хејландита-клиноптилолита, у Србији су просторно и генетски везана за вулканогено-седиментне серије седиментних басена. Минерали зеолиа у седиментним стенама неогенске старости, а налазе се у асоцијацији са вулканским и вулканокластичним стенама. Лежишта зеолитских туфова настала су као продукт девитрификације вулканског стакла. Језерска или маринска средина имала је велики утицај на дијагенезу седимената и образовање клиноптилолита на рачун вулканског стакла. Туфови клиноптилолитског састава садрже од 60 до 90% овог минерала, уз присуство примеса фелдспата, минерала глина, кврца, карбоната и вулканског стакла.

4.1. Услови стварања зеолиа

Зеолиа могу да настану од различитих примарних материјала, али су најчешћи вулканско стакло, алумосиликатни гелови, као и алумосиликатни минерали - други зеолиа, смектити, каолинит, фелдспати и фелдспатоиди (Нау and Sheppard, 2001). Најзначајнији примарни извор је вулканско стакло, које у процесима растварања и преципитације може да резултује стварањем зеолиа.

Овај процес може да буде и комплексан, вишестадијумски, као што наводе Noh and Boles (1989) на примеру алтерације дацитског перлита, од примарног стакла преко смектита до клиноптилолита и калијумом богате гелолитке алумосиликатне фазе. Међутим, од истог материјала могу се формирати и глине и зеолити, а да ли ће доћи до кристализације једног или другог зависиће од физичкохемијских услова средине. То су најчешће активности растворених јона, као што су H^+ јони, алкални и земноалкални јони, силицијумова киселина, као и активност $Al(OH)_4$ комплекса. Филосиликати се формирају у средини која фаворизује високи однос $H^+ / Na^+, K^+, Ca^{2+}$ као и високе активност Mg јона.

То значи да ће формирање зеолита различитих група зависити од температуре, притиска и различитих хемијских параметара:

- активности односа Si/Al
- активности алкалних и земноалкалних јона
- парцијалног притиска

Такође, раније формиране зеолитске врсте могу реаговати са долазећим флуидима и другим зеолитима у седиментним стенама. То може резултирати прелазак зеолита из мање стабилног у стабилнију форму. На пример, филипсит и клиноптилолит могу да прекристалишу у аналцим у сланим језерским лежиштима (Hay and Sheppard, 2001).

Истраживања језерских и маринских лежишта зеолита показују варијације у рН вредностима, салинитету и садржају неорганских катјона у присутним водама. То доводи до формирања различитих зеолитских врста и њихових минералних асоцијација у оквиру маринских и језерских седимената (Hay, 1978; Sheppard and Hay, 2001; Langella et al, 2001; Hay and Sheppard, 2001). Минерали аналцим, клиноптилолит, хејландит, ломонтит и филипсит су најчешћи минерали зеолита који се јављају у седиментним стенама. Следећи минерали по важности су шабазит, ерионит, морденит и натролит. Атомски односи (Si/Al+Fe), број молекула воде и рН вредности средине у којој се формирају зеолити, представљени су у табели 4.1. На основу табеле можемо закључити да што је већи однос Si/Al, то је већи и број молекула воде.

Табела 4.1. Атомски односи (Si/Al+Fe), број молекула воде и рН вредности (према Hay and Sheppard, 2001).

Зеолитски минерал	Si/Al+Fe	Доминантни катјон	Молекули H ₂ O
Клиноптилолит	4.0-5.1	K>Na	3.0-3.5
Морденит	4.3-5.3	Na>K	3.2-3.5
Хејландит	2.9-4.0	Ca,Na	2.5-3.0
Ерионит	2.9-3.7	Na,K	3.0-3.4
Шабазит	1.7-3.8	Ca,Na	2.7-4.1
Филипсит	1.3-3.4	K,Na,Ca	1.7-3.3
Аналцим	1.7-2.9	Na	1.0-1.3
Лаумонтит	2.0	Ca	2.0
Ваиракит	2.0	Ca	1.0
Натролит	1.5	Na	1.0

Зеолити у седиментним стенама могу да настану у следећим условима (Hay and Sheppard, 2001):

- Слана, алкална језера;
- земљиште и површински услови;
- дубоководни седименти;
- нискотемпературни отворени до затворени пирокластични системи;
- дијагенеза тоњења, и
- хидротермална алтерација.

Међутим, на основу геолошких и хидролошких карактеристика средине, Langella et al (2001) издвајају лежишта зеолита образована у отвореним и затвореним хидролошким системима. За наше услове посебно су значајни затворени хидролошки системи у којима настају лежишта зеолита. За изучавање затворених хидролошких система посебно су значајни радови Sheppard and Gude (1968, 1969, 1973) и Surdam (1977).

4.2. Генетски типови лежишта зеолита

Минерали зеолитске групе граде велики број различитих генетских типова лежишта, како у ендегеном тако и у егзогеном стадијуму. Треба имати у виду да

су зеолити у приповршинским условима земљине коре релативно нестабилни минерали и зато се разноликост њихових врста и њихова укупна количина релативно брзо смањује са повећањем старости околних геолошких формација са којима су они парагенетски повезани. Минерали из групе зеолита могу имати различито порекло и могу бити просторно повезани са различитим стенским комплексима: магматским, вулканогено-седиментним и седиментним. Према условима образовања могу се издвојити концентрације ендегених и егзогених зеолита (табела 4.2).

Табела 4.2. Генетска класификација лежишта зеолита (према Сендров и Хитаров, 1970; Михајлов и Кринари, 1970; Вакањац, 1976, 1992.)

<i>Серија</i>	<i>Група</i>	<i>Класа</i>	<i>Минерали</i>
А. Ендегена	1. Магматска	Алкалне хипоабисалне интрузије	аналцим
	2. Хидротермална	Лежишта зеолита у шупљинама ефузивних и хипоабисалних магм. стена	
		Лежишта зеолита везана са замењивањем фелдспата и фелдспатоида	аналцим, натролит
		Лежишта зеолита у виду жица у пегматитима и контактним зонама интрузива	хејландит, десмин, шабазит, натролит, аналцим, ломонтит
Б. Егзогена	3. Коре распадања	Коре распадања алкалних стена	натролит, филипсит, аналцим
	4. Седиментна	Седиментно-дијагенетска	клиноптилолит, морденит
		Седиментно-епигенетска	ломонтит, томсонит
		Туфогено-седиментна	морденит, клиноптилолит, хојландит, шабазит, ерионит, филипсит

Од економског значаја данас су само седиментна лежишта и то туфогено-седиментна. Остали генетски типови лежишта укратко су приказани према Вакањцу (1976).

Ендогена лежишта зеолита обухватају магматска и хидротермална лежишта зеолита. Иако су зеолити ендеогеног порекла широко распрострањени и представљени скоро свим варијететима, они углавном не образују довољно крупне и мономинералне концентрације које би имале економски значај. Поред тога, највеће познате концентрације ендеогених зеолита претежно садрже варијетете сиромашне силицијом (ломонтит, натролит, томсонит, десмин и др).

1. Магматска лежишта обухватају повишене концентрације зеолита у алкалним хипоабисалним интрузијама где се зеолити јављају у улози петрогених минерала. Најзаступљенији је анализим, али могу бити присутни и клиноптилолит, хејландит, морденит, натролит, филипсит и стилбит. У овим стенама зеолити се издвајају у касномагматској фази кристализације.

2. Хидротермална лежишта зеолита су веома распрострањена у природи. У њима су присутни скоро сви представници ове групе минерала. Формирање зеолита најчешће је просторно повезано са ефузивним или хипоабисалним фацијама базичних, интермедијарних и алкалних стена.

Егзогена лежишта зеолита, за разлику од ендеогених, одликују се великим економским значајем. Нарочито су интересантне концентрације зеолита у вулканокластичним наслагама. Њихово релативно касно откривање последица је финодисперзне природе зеолита (1-10 микрона) и тадашњег одсуства савремених метода испитивања туфова путем рендгенске дифракције праха.

Међу егзогеним лежиштима издвајају се лежишта коре распадања и седиментна лежишта.

3. Зеолитска лежишта коре распадања су у природи ретка и углавном немају економски значај. Она се образују у доњим хоризонтима коре распадања алкалних стена. Ретко, зеолити се могу појављивати и као остаци распадања у карстним шупљинама, приликом излуживања карбонатних стена (Михајлов и Кринари, 1970).

4. Седиментна лежишта зеолита представљају економски најзначајнији тип лежишта ове минералне сировине. Стварана су од карбона до данас, а сусрећу се у

различитим седиментним творевинама – од савремених морских муљева и муљева сланих језера, преко субаерских и субаквалних вулканокластичних и пирокластичних стена до различитих теригених, хемогених, и биогених седиментних стена.

Формирање зеолита у седиментним стенама последица је реакције интерстицијалних раствора у којима могу бити растворене соли алкалних метала са алумосиликатним и силикатним материјалом из вулканског стакла. Ређи је случај да матични материјал чине силицијски органски остаци, слабо кристалисане глине, финокристалсти кварц, фелдспати и фелдспатоиди околних стена. Зеолити се депонују на местима растварања или у порама и прлинама стена. За настанак зеолита карактеристична је алкална средина. У таквој средини вулканско стакло се најлакше подвргава растварању и замењивању, а степен растварања стакла расте са повећањем салинитета и алкалности. Сва данашња економски значајна лежишта зеолита управо су и настала на рачун вулканокластичног материјала у воденим басенима.

У седиментним стенама заступљен је значајан број зеолитских минерала. Типични су: аналцим, хејландит, клиноптилолит, затим филипсит, ерионит, морденит, шабазит, ломонтит. У мањој мери сусрећу се десмин, натролит, хонардит, томсонит, фожасит, вајрацит и др. Током времена, у седиментним стенама долази до дехидратације и замене једних зеолитских минерала другим: хејландит се замењује ломонтитом, а филипсит, клиноптилолит, морденит, ерионит, шабазит током времена реагују са порним растворима и преображавају се у аналцим (Нау and Sheppard, 2001). Често, међутим, зеолити имају подређену улогу у седименту, развијајући се, на пр. само у виду цемента у теригеним стенама.

Михајлов и Кринари (1970) издвојили су следеће подтипове седиментних лежишта зеолита:

2. Седиментно - дијагенетска лежишта зеолита;
3. Седиментно - епигенетска лежишта; и
4. Туфогено - седиментна лежишта зеолита.

Туфогено-седиментна лежишта зеолита данас представљају економски најзначајнија лежишта ове минералне сировине. Она су парагенетски повезана са

витрокластичним до витрокристалокластичним туфовима и туфитима пелитске, алевритске и ситнопсамитске гранулације, киселог, интермедијарног или алкалног састава. Лежишта зеолита овог типа су у природи широко распрострањена, одликују се слојевитим обликом рудних тела чија дебљина варира од неколико центиметара до десетак, понекад и неколико стотина метара. Садржај зеолита такође варира у широким границама - од неколико процената до практично мономинералних концентрација. Зеолити се образују на рачун преображаја вулканокластичних стена, односно вулканског стакла у језерским или маринским условима.

Туфогено - седиментна лежишта зеолита могу се поделити на лежишта образована у отвореним и затвореним хидролошким системима Hay and Sheppard (2001); Sheppard and Hay (2001); Langella et al (2001); Holmes (1994).

Туфогено - седиментна лежишта зеолита образована у отвореним хидролошким системима (рано-дијагенетска лежишта), у изразито алкалним условима, широко су распрострањена на западу САД, и другим државама где се јављају у оквиру еоценско-квартарних вулканогено-седиментних и вулканогених формација (Holmes, 1994). Зеолити у лежиштима овога типа одликују се великом брзином образовања (хиљаде, десетине хиљада година), што је условљено високом активношћу порних раствора. Према условима образовања и изворном материјалу лежишта овога под-типа деле се на две групе:

- 1) повезана са киселим вулканитима и
- 2) повезана са алкалним вулканитима.

Рано-дијагенетска лежишта прве групе (карактеристична су за САД) повезана су са седиментима алкалних језера (Sheppard and Hay, 2001). Исходне стене, подвргнуте процесу зеолитизације, биле су пепеласте туфови киселог састава; образоване су различите врсте зеолита-клиноптилолит, шабазит, морденит, филипсит и др. Рудна тела зеолита имају слојевит облик и дебљину од делова метра до неколико метара; садржај зеолита варира од 40 до 95%. Резерве зеолитске руде достижу десетине милиона тона. Зеолити су у низу случајева удружени са борном минерализацијом.

Ранодијагенетска лежишта друге групе позната су у централној Италији, она су повезана са пољима развоја континенталних квартарних наслага пловућца и пепеластих туфова алкалног састава (у основи трахитски туфови). Зеолити се образују као резултат узајамног реаговања пирокластичног материјала са подземном водом, које задобијају алкални карактер и високу минерализацију на рачун растварања дела вулканског стакла и алкалних фелдспата из повлатног растреситог дела пепеластих туфова. Зеолити су представљени шабазитом и филипситом, чији садржаји у руди износе 50 до 70 %. Рудна тела зеолита имају слојевит облик са дебљином до десетак метара, а распрострањена су на површини од стотинак km^2 .

Туфогено - седиментна лежишта зеолита образована у затвореним хидролошким системима (касно-дијагенетска лежишта), значајна су за САД, Русију, земље југоисточне Европе, и друге. У овим системима реакције преображаја вулканског стакла у зеолите протицале су много пута спорије од ових у изразито алкалним условима када су формирано рано-дијагенетски зеолити. Исходни материјал за образовање зеолита био је пепеласта туф и туфит киселог састава. Рудна тела обично имају слојевит, понекад и сочиваст облик, са јасним границама. Дебљина рудних тела износи од метра до десетак метара, а пружају се на дужини од неколико стотина метара до десетак километара. Садржај зеолита у руди је довољно постојан и висок (обично 50 - 70 %). Резерве руде у лежиштима износе десетине-стотине милиона тона. Ова лежишта зеолита понекад прате зеолитско-бентонитске и бентонитске насlage.

4.3. Прелиминарни генетски модел лежишта зеолитских туфова у терцијарним басенима Србије

На основу претходних разматрања, може се успоставити прелиминарни модел образовања лежишта зеолита у терцијарним басенима Србије, кроз обраду свих елемената генетског модела (према Јанковићу, 1981), и то:

- Примарни извори
- Механизам концентрације (мобилизација) и транспорт материјала из примарних извора
- Депоновање (обарање) материјала
- Постседиментационе (пострудне) промене.

Овај генетски модел је прелиминаран, с обзиром да је рађен на бази тренутно расположивих података, уз неопходност додатних детаљних изучавања механизма настанка зеолита у седиментним басенима Србије.

Примарни извори

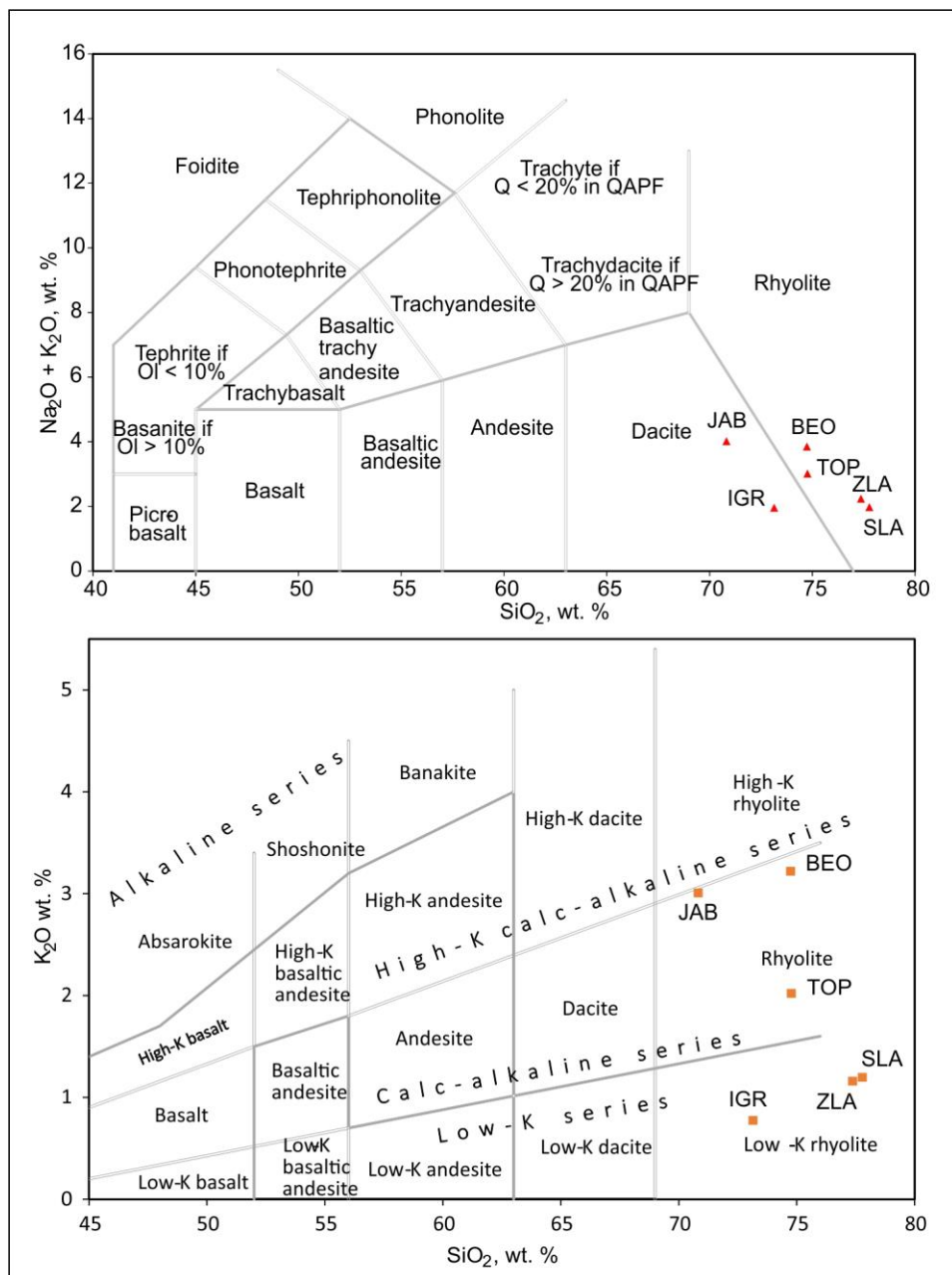
Од примарних извора најзначајније је утврдити од којих матичних стена воде порекло туфови који су зеолитисани. То се може урадити на бази различитих односа хемијских елемената зеолитисаних туфова упоређењем са стандардним дијаграмима (Le Bas et al, 1986, Ewart, 1982). Такође је од значаја и утврдити ком геолошком периоду одговара стварање тих матичних стена, како би се вршила њихова даља корелација.

Примарне изворе, то јест матичне стене од којих су настали испитивани зеолити у терцијарним басенима Србије, представљају (како је то већ раније речено) кисели до интермедијарни вулкански туфови риолитско-дацитског састава, са знатним садржајем стакла (слика 4.1). Тај вулканизам је био експлозивног карактера, тако да се може рећи да се ради о туфовима падавинског типа (Simić i dr., 2014).

Пошто за већину наших локалитета са зеолитским туфовима није вршено одређивање њихове радиометријске старости, за анализу времена депоновања коришћени су углавном подаци стратиграфских проучавања наших седиментних басена (Табела 4.3.).

Табела 4.3. Старост седиментних басена у којима су депоновани вулкански туфови

Басен	Старост	Извор
Северна Бачка	Доњи миоцен	Мариновић и Кеменци, 1969
Фрушка гора	Раковац – доњи миоцен Опћиште - баден	Стангачиловић, 1969; Чичулић-Трифунковић М., Ракић М., 1977
Сланачки	Сланачка серија - горњи баден Серија Великог села – доњи баден или старије(?)	van der Made et al, 2007
Посавско-тамнавски	Доњи миоцен	Филиповић и др., 1971
Ваљевско-мионички	Доњи миоцен	Lazarević et al, 2013
Игрош	Баден	Ракић и др., 1976
Криворечки (Топоница)	Средњи миоцен (?)	Вукановић и др., 1977
Врањски (Златокоп)	Доњи миоцен	Михајловић, 1991



Слика 4.1. Матичне стене од којих су настали испитивани зеолити у терцијарним басенима Србије (дијаграми према Le Bas et al, 1986 – горе, и Ewart, 1982 – доле), на бази просечних хемијског састава зеолитских туfoва.

Време депоновања туфова у лежиштима зеолита Србије

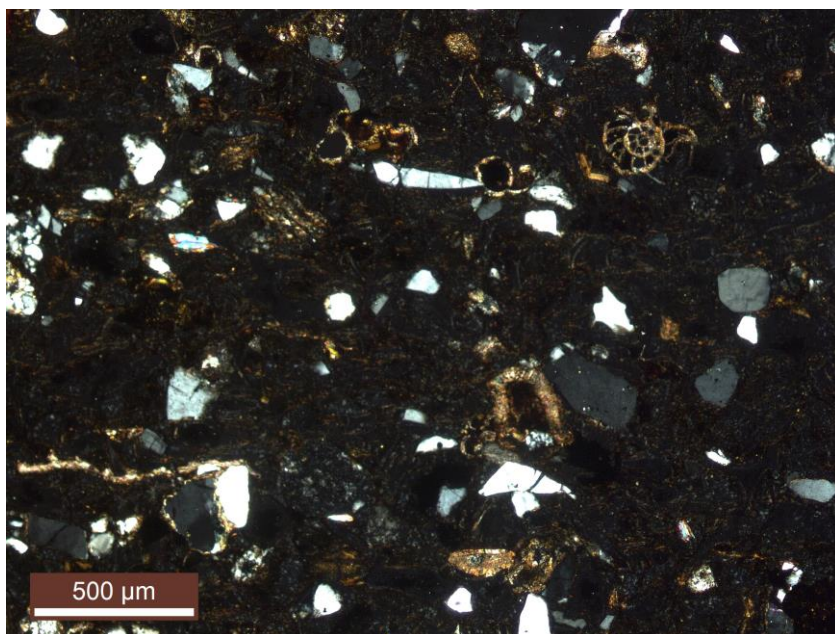
С обзиром да се лежишта зеолита у седиментним басенима Србије јављају у доњомиоценским језерским и средњеомиоценским (баденским) маринским и језерским седиментима, може се са сигурношћу рећи да се ради о најмање два периода експлозивне вулканске активности (извор). Доњомиоценски вулканизам сигурно је био вишефазни, а баденски, по досадашњим сазнањима, једнофазни. Зеолитизацији (дијагенетским променама) подлежу углавном финодисперзни туфови, ређе и туфови нешто крупнијег гранулометријског састава (Симић и др., 2013).

Мобилизација и транспорт материјала

С обзиром на експлозивни карактер вулканизма, не може се говорити о класичној мобилизацији материјала, већ само о еолском транспорту финодиспергованог вулканогеног материјала, а у појединим случајевима и редепозицији (преталожавању) депонованог вулканогеног материјала унутар самих седиментационих басена.

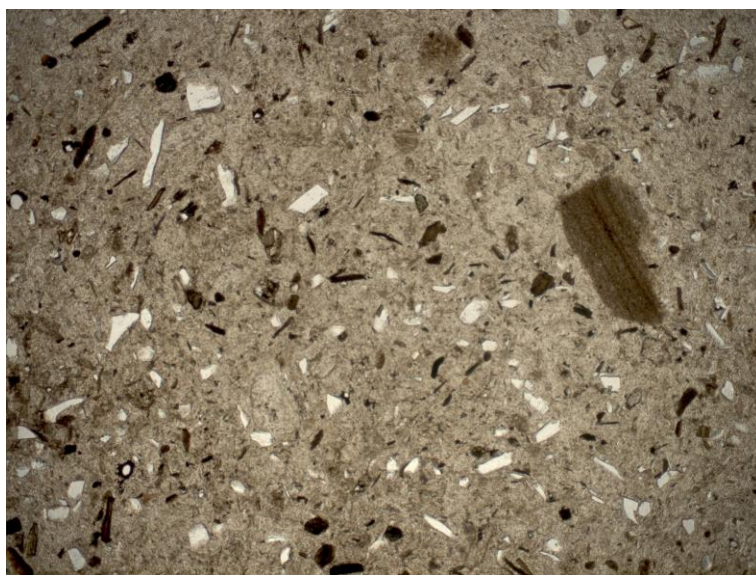
Депоновање (обарање)

На територији Србије зеолитски туфови и вулканокластичне стене формирану су углавном у лапоровитим седиментима, што указује на релативно мирне услове седиментације, који су прекидани вулканским ерупцијама и приносом материјала са већих удаљености. Након депоновања вулканогеног материјала у воденој средини долази до интензивне дијагенетске активности, током које се вулканско стакло алтерише у зеолитске минерале, претежно из групе клиноптилолита, подређено морденита. Да је материјал депонован у воденој средини доказују текстурне карактеристике туфова, као и појава фосилних остатака у њима (слика 4.2).



Слика 4.2: Остаци фосила у зеолитском туфу лежишта Општинско-Беоцин (Simić et al, 2013).

У лежишту Игрош доказано је присуство преталожених фрагмената седиментних стена у зеолиту, што значи да је на том подручју дошло до преталоживања примарно формираног падавинског туфа (сл. 4.3).



Слика 4.3: Фрагменти седиментних стена у зеолитском туфу лежишта Игрош (извор: Симић, необјављено)

Постседиментационе промене

Постседиментационе промене у лежиштима зеолита у седиментним басенима Србије су слабо изражене. У лежишту Манастир код Беочина помиње се површинско распадање зеолита и формирање минерала из групе смектита. Код осталих лежишта од постседиментационих појава могу се поменути само раседи мањег интензитета, који су проузроковали денивелацију слоја зеолита.

5. ПРОГНОЗНИ РЕСУРСИ ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

Лежишта и појаве зеолитских туфова Србије везана су за терцијарне језерске вулканогено-седиментне и седиментне комплексе. О томе је више речи било у претходним поглављима, док ће овде више речи бити о прогнозним ресурсима наших зеолитских туфова, како у односу на досадашње регистроване појаве, тако и на евентуално потенцијална подручја у погледу проналажења нових количина ове економски веома интересантне минералне сировине.

Минерагенетска скица Србије

На територији данашње Србије сучељавају се следеће регионалне геотектонске јединице: Динариди, Карпато-балканиди и Српско-македонска маса, а присутни су такође и Панонски и Дакијски басен. Све те геотектонске јединице излазе ван граница наше и настављају се у суседним земљама. Свака од њих има своју специфичну геолошку историју развоја, геотектонску грађу и минерагенију.

Поред горе наведених геотектонских јединица, посебан значај у образовању и просторном размештају многих важних неметаличних сировина у Србији имају и геолошки процеси који су се збивали током кенозојске ере - у зони неоалпијске (кенозојске) тектоно-магматске активизације (ТМА) и са квартарним континенталним творевинама, посебно флувијалним и еолским, у којима су акумулиране огромне масе сировина које се користе као грађевински материјал (шљунак, песак, опекарске сировине и др.).

Зона кенозојске тектоно-магматске активизације протеже се средином Балканског полуострва и дијагонално пресеца све његове главне геотектонске јединице. Према Грубићу (1974) она се одликује терцијарном минерагенијом – интрузивном и вулканском магматском активношћу, специфичним моласним неогеним језерским басенима и интензивним неотектонским покретима, који су условили значајна уздицања и спуштања (до 2 km) великих блокова ограничених обновљеним старим и новим раседима. Пошто је ова зона млада, настала у завршним фазама алпијског геотектонског циклуса, она генетски не може да се укључи ни у једну од старијих геотектонских целина које пресеца, већ представља

засебну минерагенетску јединицу Србије (Вакањац, 1992). У зони кенозојске ТМА смештена су бројна и економски веома значајна лежишта неметаличних минералних сировина. Њихово образовање је условљено тектоно-магматском активношћу, која је отпочела крајем олигоцена и са различитим интензитетом се обнављала кроз читав неоген. Синхроно са овом активношћу формирали су се и многи седиментациони басени у којима се налазе економски веома интересантне вулканогено-седиментне формације. Вулканогено-седиментни (и хидротермално-седиментни) процеси који су били испољени у многим неогеним басенима омогућили су образовање бројних лежишта корисних сировина (бентонити, дијатомити, магнезити, доломити) међу којима значајно место заузимају витрокластични туфови (пуцолани) и зеолити (зеолитски туфови).

Генерално, зона тектоно-магматске активизације код нас је веома перспективна у погледу лежишта зеолита. У терцијарним седиментационим басенима наслаге туфова формиране су у вези са интензивном кенозојском тектоно-магматском активношћу. Та активност је у периоду олигоцен-квартар, а посебно у току неогена, условила стварање бројних тектонских потолина, а сама тектонска разламања била су праћена синхроним вишефазним вулканизмом. У већини случајева вулкански пирокластични материјал је у виду слојева различите дебљине интерстратификован међу седиментима неогених језерских басена. При томе, наши неогени туфови имају дацитски, дацитско-андезитски и андезитски састав својих еквивалантних магми. Они углавном припадају витрокластичним и витрокристалокластичним типовима са садржајем вулканског стакла 60-90% - што су све били веома повољни предуслови за њихову каснију зеолитизацију.

Подручје Фрушке Горе припада Панонском басену, чије су формирање условили интензивни неоалпијски тектонски покрети (Cloetingh et al., 2006; Horváth et al., 2006; Sclater et al., 1980; Tari et al., 1992; Fodor et al., 1999) и од почетка неогена он је био прекривен морем Паратетисом из кога су штрчала само острва-хорстовске планине (Toljić et al., 2013). Дуж јужног обода Паратетиса, у вези са истим тектонским покретима, створен је низ мањих или већих мађупланинских депресија, које су се у виду појединих залива Панонског мора или засебних језера, простирале преко потонулих делова старијих геотектонских јединица. Развој Панонског басена током неогена карактерише се вишефазним

тектонским покретима (Matenco and Radivojević, 2012; Pigott and Radivojević, 2010; ter Borgh et al., 2013) и брзом седиментацијом (Magyar et al., 2013; Sztanó et al., 2013; ter Borgh et al., 2015).

У оквиру неогених (миоценских и плиоценских) седимената, који су на површини терена распрострањени око хорстовских планина, дуж јужне периферије басена и у околним међупланинским депресијама, налазе се бројна економски веома значајна лежишта неметаличних минералних сировина: камена со (Тузла), цементни лапорци, експандирајуће, керамичке, ватросталне и опекарске глине, кречњаци и др.

На северним падинама Фрушке Горе заступљени су зеолитски туфови (лежиште Опћиште-Беочин) дацитског састава који се јављају се као интерстратификоване партије у средњо миоценској серији.

Такође, на северу Војводине, у северној Бачкој дубинским бушењима у оквиру истраживања лежишта нафте, констатовано је присуство зеолитских туфова. У оквиру бадена, вулканокластичне насlage дебљине преко 400 m, констатоване су у бушотинама у северној Бачкој (на дубини од 947 до 1350 m), на територији Жедника и Чантавира. У наведеним седиментима може се јасно запазити вертикална диференцијација по крупноћи материјала и ритмичност што наводи на закључак да се неогена вулканска активност на поменутих подручјима, са променљивим интензитетом одвијала дуже време. Код свих узорака пирокластични материјал је знатно измењен, нарочито вулкански пепео који је у потпуности аргилитисан или зеолитиран. Посебно занимљив члан ове вулканске сукцесије су неколико метара дебеле насlage хијалокластита које су несортиране и изграђене су од угластих фрагмената вулканита који се карактеришу хијалинском основом и ретким фенокристалима плагиокласа, кварца и биотита. Основна маса одломака је местимично до интензивно девитрификована и претворена у зеолит и минерале глина.

Минерални састав вулканокластита из бушотине Же-1 је следећи (Цветковић и др., 1998): клиноптилолит, Na-Ca зеолит, плагиокласи, кварц док се једино у кровинском материјалу хијалокластичног порекла јавља и смектит. Према присуству клиноптилолита у свим узорцима, затим присуству кварца и

плагиокласа, као и на основу карактера хијалокластичних и кохерентних вулканита који леже преко пирокластита, може се предпоставити да се овде ради о вулканизму дацитско-кварцлатитског карактера.

Ипак, обзиром на велику дубину (950 до 980 m) на којој је констатовано присуство зеолитских минерала у оквиру неогених вулканокластичних наслага на територији Војводине, може се рећи да те појаве зеолитизираних пирокластита не могу имати неки већи економски значај.

Творевине језерског миоцена налазе се и источно од Београда у Дунавском Кључу, у атару Великог Села и Сланаца, где језерски пелити представљају типичне језерске формације кој се састоје од добро услојених лапоровитих глина и лапораца, ламинираних битумијских шкриљаца, уз честе појаве дацитских туфова и туфита. Према начину појављивања (искључиво прослојци) и по хемијском саставу сланачки туфови се подударају са синхроничним дацитским туфовима на Фрушкој гори и у Посаво-Тамнави, средишњој Шумадији и у Поморављу.

Поред неогених басена (потопина) који територијално припадају јужним ободима Панонског басена, потенцијално перспективна подручја у погледу постојања и проналажења лежишта и појава зеолитских туфова су рудоносне формације наших неогених вулcano-сидиментних језерских басена у оквиру Српско-македонске провинције.

То је на првом месту подручје Врањске котлине са већ познатим лежиштима и појавама (Златокоп, Каталенац, Мечковац и др). Поред Врањанског басена потенцијално најинтересантнији и најзначајнији су и Топлички, Крушевачки, Криворечки, Сокобањски, Боговински, Западноморавски и Јарандолски басен, источни део Великоморавског рова, са познатим и раније поменутиим лежиштима и појавама.

Најважнији параметри до сада истражених лежишта зеолитских туфова Србије (Табела 5.1.) показују нам да су то, у погледу доказаних резерви, релативно мала лежишта у светским размерама. Преовлађујући зеолитски минерал у нашим лежиштима зеолитских туфова је клиноптилолит, док је само у неким случајевима то морденит. Геолошка и технолошка сазнања о неким

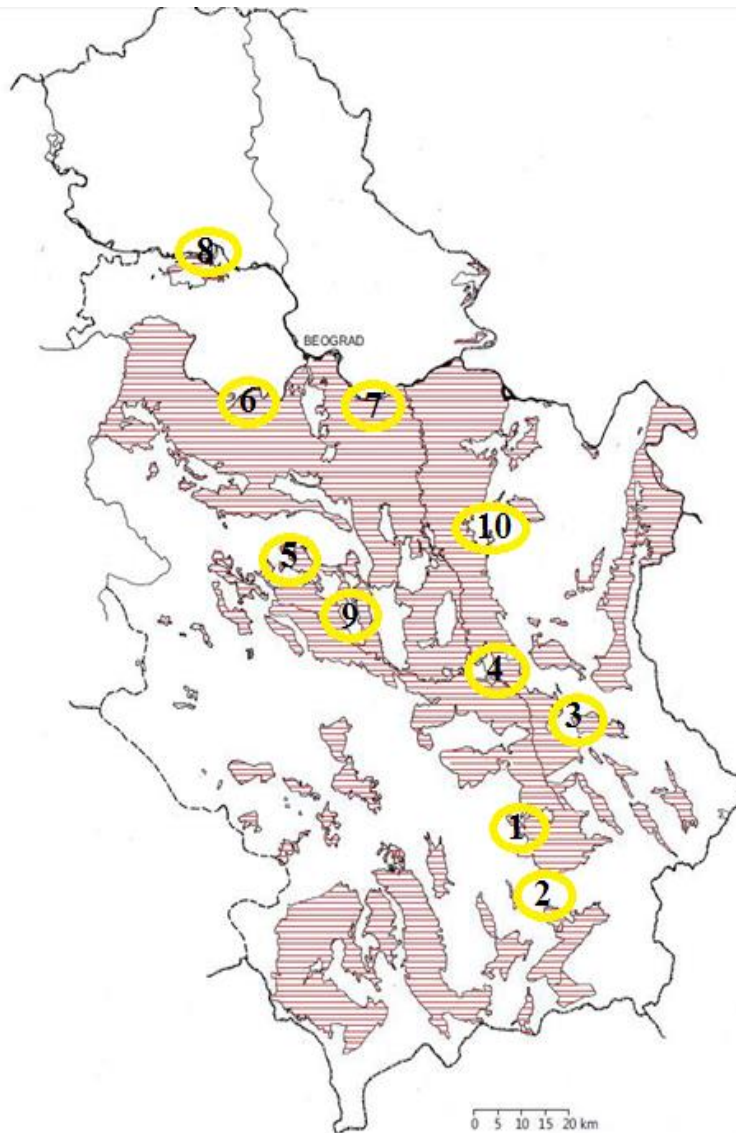
појавама зеолитских туфова (Каталенац, Дуге Њиве и Мечковац-Врањска котлина) су недовољно позната првенствено због тога што су они при досадашњој експлоатацији посматрани као туфови (сировине за цементну индустрију), док су њихове зеолитске карактеристике остале само индикативне и недовољно испитане.

Табела 5.1. Основни параметри лежишта зеолита Србије (према Simić et al., 2014)

Лежиште	Дубина зеолита (m)	Дебљина слоја зеолита (m)	Потенц. резер (мил t)	Резерве (мил t)	СЕС (meq/100g)	Метод експлоатације
Опћиште- Беочин	2-28	14.2	2	0.26 0.15	157 108	Површин. коп
Игрош	5-20	1.5	0.1	0.05	145	Површин. коп
Јабланица 1	0-15	18.5	2.2	0.20	168	Површин. коп
Топоница	2-25	2,4	0.5	0.50	140	Јамска експлоат.
Златокоп	20-30	2	1.3	0.67	164	Јамска експлоат.
Каталенац	На површини	110	3.4		70	Површин. коп
Дуге Њиве	На површини	> 50	1.1			Површин. коп
Мечковац	На површини	38	1.0			Површин. коп

На основу свега наведеног, може се рећи да је Србија потенцијална земља у погледу постојања и проналажења зеолитских туфова, а самим тим и даље развоја индустрије зеолита, тј њихове примене у разним областима. За то је неопходно и даље детаљно праћење и изучавање геолошких и технолошких особина наших зеолитских туфова и њихова што потпунија карактеризација. Будућа истраживања, у наредном периоду на напред поменути подручјима, готово сигурно ће открити и неке нове локалитете са зеолитским туфовима као преовлађујућом и економски веома интересантном минералном сировином

На слици 5.1. дата је прогнозна минерагенетска карта Србије са потенцијално најзначајнијим неогеним басенима за проналажење лежишта и појава зеолитских туфова.



Слика 5.1. Прогнозна минерагенетска карта Србије са потенцијално најзначајнијим неогеним басенима за проналажење лежишта и појава зеолитских туфова

1. Врањски басен; 2. Криворечки басен; 3. Топлички басен; 4. Крушевачки басен; 5. Ваљевско-мионички басен; 6. Посавско-тамнавски басен; 7. Сланачки басен; 8. Подручје Фрушке Горе; 9. Западноморавски басен; 10. Источни део Великоморавског рова (Сокобањски и Боговински басен)

6. УТВРЂИВАЊЕ ПРИМЕНЕ РАЗЛИЧИТИХ ТИПОВА ЗЕОЛИТА У РАЗЛИЧИТИМ ГРАНАМА ПРИВРЕДНЕ ДЕЛАТНОСТИ

Природни зеолити због својих физичко хемијских особина, једна су од економски најзначајнијих група минералних сировина. Бројна су поља њихове примене у екосистемима: код одстрањивања органског сумпора везаног за уља (Benashvili et al., 1988) код пречишћавања ваздуха од гасова SO₂, CO₂ и азотних оксида (Galabova et al., 1988); користи се за одстрањивање цезијума и стронцијума из земљишта загађеног нуклеарним отпадом (Mumpton and Sand, 1978); код пречишћавања вода (Вујаковић и др., 2000); у области агрокултуре (Pond and Mumpton, 1984); у ветеринарству (Pond, 1995); као конструкциони материјал и др.. У току 2012. године у свету је експлоатисано око 3 милиона тона природних зеолитских туфова (углавном клиноптилолитског и шабазитског састава). Најпознатије компаније које се баве експлоатацијом ове минералне сировине су из Кине (60% светске производње), прате је Северна Кореја, Јапан, Јордан, Турска и САД (USGS Mineral Commodity Summaries 2011). Плановима експлоатације за период до 2018. године, указује се да производња природних зеолита треба да порасте за 7 до 8% у току једне године.

6.1. Примена зеолита у заштити животне средине

Примену природних зеолита дефинишу њихове физичке или хемијске карактеристике о којима је већ било речи. Природни зеолити користе се као:

- Катализатори у многим реакцијама,
- Молекулска сита и као катјонски измењивачи (Mumpton, 1999),
- Адсорбенти нечистоћа у отпадним водама,
- Адсорбенти за радионуклиде – ¹³⁷Cs (Mercer and Ames, 1978)

- Адсорбенти амонијака (Ackley et al., 2003; Miner, 1984; Tomazović et al., 1996; Farkaš i dr., 2007; <http://www.gsaresources.com>)
- Адсорбенти тешких метала – Pb, Cu, Zn (Baykal and Guven, 1997)
- Материјал за рекултивацију деградираних земљишта (пепелишта термоелектрана, флотацијска јаловишта) (Ouki and Kavannagh, 1997)
- Материјал у фармацији и ветерини (Baykal, 1998)
- Додатак сточној храни у ветеринарској медицини ради превенције дигестивних проблема код младих животиња (Mumpton, 1999).

Природни модификовани зеолит–клиноптилолит (Cooney et al., 1999) се може користити као:

- Адсорбент микотоксина који се налазе у **сточној храни** и то: афлатоксина, зеараленона, охратоксина А, ергот алкалоида (Aral et al., 1999; Galindo et al., 2000; Tarasevich and Polyakov, 1985; Cooney and Booker, 1999)
- Средство за уклањање нечистоћа из **воде**:
 - Слабо поларних органских молекула (Huggerty and Bowman, 1994; Li and Bowman et al., 1997 i Guangyao and Boyds, 1998)
 - Неорганских ањона - сулфата, фосфата, хромата (Vuĵaković i dr., 2000)
- Средство за деконтаминацију **земљишта**-радионуклида-уранил јона (Li et al., 1998; Rozić et al., 2002) цезијума и др.

Приказ употребе зеолита у појединим екосистемима је дат у табели 6.1.

Табела 6.1. Приказ употребе зеолита у појединим екосистемима

Сегменти животне средине		Примена материјала на бази зеолита и органо зеолита
1	Ваздух	Адсорбент влаге, гасова и непријатних мириса у стајама (NH ₃ , CO ₂)
2	Вода	Адсорбент катјона; Адсорбент анјона; Адсорбент тешких метала; Адсорбент слабо поларних органских молекула
3	Земљиште	Адсорбент радионуклида; средство за рекултивацију земљишта
4	Сточна храна	Адсорбент микотоксина: зеараленона; афлатоксин В1, В2 и G2; вомитоксин; охратоксин; Т-2; DAS (диацетоксисципиренол) Додатак сточној храни ради превенције дијареје и регулисања рН

6.1.1. Примена материјала на бази зеолита у заштити ваздуха

Као што је познато, квалитет ваздуха зависи од садржаја сумпор диоксида, азот диоксида и оксида азота, суспендованих честица, олова, бензена и угљен-моноксида, приземног озона, арсена, кадмијума, никла и бензо(а)пирена и других загађујућих материја. Примена материјала на бази зеолита у циљу заштите квалитета ваздуха подразумева њихову примену за адсорпцију влаге, гасова и непријатних мириса у стајама (NH₃, CO₂).

Аклеј са сарадницима у свом раду (Ackley et al., 2003) констатује да се зеолити, због способности да адсорбују поларна једињења, сматрају као материјал за одвајање и пречишћавање гасова. Упркос томе, комерцијална употреба природних зеолита у пречишћавању гасова је мала у поређењу са синтетичким зеолитима и другим адсорбенатима. Историјски гледано, на Првој међународној конференцији о природном зеолиту, одржаној у Аризони 1976. године, природни зеолити су предложени као материјал за пречишћавање гаса и ваздуха. Само

неколико таквих студија се појавило на Међународним конференцијама о природним зеолитима 1985, 1991, 1993, 1997 и на Међународном симпозијуму у Бугарској 1995. Уобичајен је поступак површинског модификовања зеолита тј. јонска измена, да би се побољшала адсорптивна својства природних зеолита, јер су термичка обрада и структурне промене често недовољни.

Томазовић и сарадници у раду о NH_4 -клиноптилолиту, (Tomazović et al., 1996) су користили узорак зеолита (клиноптилолит) из лежишта Златокоп-Врање, који је трансформисан у моно-јонски амонијак облик. Промене у понашању термички третираних NH_4 -клиноптилолита на 473К су анализирани термичким анализама, XRPD анализом, хемијском и IR анализом. Утврђено је да јонска измена не утиче значајно на параметар јединичне ћелије клиноптилолита. Припремљен је узорак који је печен у температурном опсегу 473-773 К под изотермским условима. Промене у структури ових узорака су праћене рендгенском анализом која је показала да је кристалност калцинисаног узорака очувана. Термичка анализа је показала да се процес дехидрације развијао на температурама од 378 до 416 К, а егзотермалан процес оксидације амонијака до оксида азота на температурама од 784 до 810 К. На 673 К долази до процеса деалуминације од клиноптилолита. Анализирајући IR спектре калцинисаног узорака утврђено је да је степен деалуминације био исти за све узорке третиране на 673 К.

Фаркаш, А. и други (Farkaš i dr., 2007) у раду о могућностима издвајања амонијака природним зеолитом-клиноптилолитом из подручја Доњег Јесења се баве истраживањем адсорпције амонијака из ваздуха користећи природни зеолит (клиноптилолит) из седиментних стена. Адсорпција амонијака на немодификованим и модификованим узорцима зеолита је праћена при различитим концентрацијама амонијака. Зеолит је активиран помоћу раствора NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , третманом HCl киселином, NaOH базом и термички активиран на различитим температурама. Резултати су показали да су узорци зеолита модификовани киселином показали бољи капацитет адсорпције амонијака у поређењу са природним зеолитом. Третман са киселином повећава специфичну површину зеолита и запремину микропора који су смањени базним и термичким третманом.

Према Минеру (Miner, 1984), скруббер напуњен зеолитом може уклонити 45% NH_3 из ваздуха који пролази кроз тај систем, за свега једну секунду.

Пред осталих производа на бази зеолита на сајту компаније St Cloud Mining Company (<http://www.gsaresources.com>), може се наћи и асортиман за гасну адсорпцију. Ту се каже да способност активираних зеолита да адсорбују много гасова на селективној основи делом одређује величина канала у распону од 2,5 до 4.3 Å у пречнику (према типу зеолита). Специфична величина канала омогућава зеолиту да делује као молекуларно сито и селективно адсорбује гасове као што су амонијак, водоник сулфид, угљен-моноксид, угљен-диоксид, сумпор-диоксид, водена пара, кисеоник, азот, формалдехид и други. Власници кућа са домаћим љубимцима имају легла-касете која узрокују непријатан мирис. Ако се зеолит стави у легла он ће елиминисати те непријатне мирисе адсорпцијом амонијака и испарљивих органских једињења. Зеолити имају могућност за одвајање гасова када се примене са правилно пројектованим системима. Природни зеолит има значајне ефекте у адсорпцији следећих гасова: CO , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , HCHO , Ar , O_2 , N_2 , H_2O , He , H_2 , Kr , Xe , CH_3OH , фреон и др.

6.1.2. Примена материјала на бази зеолита у заштити вода

Измењиви катјони на површини зеолита могу бити замењени великим молекулима кватернарних амина, при чему се добијају погодни адсорбенти за бензен, ксилен, толуен као и за различите ањоне: CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- . Доступност и релативно ниска цена стимулишу даља истраживања примене зеолита у пречишћавању вода. Примена материјала на бази зеолита у заштити вода подразумева адсорпцију NH_4^+ јона, ањона, јона тешких метала као и адсорпцију слабо поларних органских молекула.

а) Уклањање NH_4^+ јона из контаминираних вода адсорпцијом на природном зеолиту

У свим отпадним водама (пољопривредним, индустријским, комуналним, итд), јављају се високе концентрације азота у различитим облицима: органски азот, амонијак, нитрити, нитрати. Према прописима Савета Европске Уније

(Секулић, 2014) дозвољена количина NH_4^+ у пијаћој води 0.5 mg/dm^3 . Један од начина уклањања амонијака из вода је примена минералних адсорбента као што су бентонити, зеолити, вермикулити, илити и др. У свету и код нас, урађен је велики број истраживања ефикасности адсорпције амонијум јона на природним зеолитима (Aral et al., 1999; Baykal 1998; Baykal and Guven, 1997; Galindo et al., 2000; Ouki and Kavannah 1997; Cooney and Booker, 1999 и Cooney et al., 1999;).

Ефикасност адсорпције NH_4^+ јонском изменом зависи у првом реду од садржаја клиноптилолита у зеолиту, од положаја измењивог катјона у каналима као и од распореда Al^{3+} структурних јона у структури. Када се зеолити користе за адсорпцију амонијачног јона из воде, након употребе могу се користити за производњу амонијачних ђубрива или се регенеришу и поново користе за исту сврху. Одстрањивање амонијум јона из индустријских отпадних вода захтева комплексну технологију. То подразумева регенерацију зеолита, поновно коришћење пречишћене воде у производном циклусу и употребу раствора за регенерацију зеолита. Ако се H_2SO_4 користи за регенерацију зеолита, утврђено је да при концентрацији H_2SO_4 од $0.05\text{--}0.2 \text{ mol/l}$, капацитет катјонске измене зеолита остаје практично исти, док за веће концентрације киселине ККИ опада услед делимичног разлагања клиноптилолита (Tarasevich and Polyakov, 1985).

б) Адсорпција неорганских анјона на модификованим зеолитима

Природни зеолити имају негативно наелектрисање алумосиликатне мреже и због тога не поседују способност адсорпције анјона. Делимична неутрализација негативног наелектрисања површине минерала зеолита могућа је адсорпцијом површински активних супстанци. Уколико количина адсорбованог органског катјона премашује вредност спољашњег капацитета катјонске измене клиноптилолита, долази до двослојне адсорпције при чему је полазни део другог слоја доступан за анјонску измену (Huggerty and Bowman, 1994; Li and Bowman, 1997). На овај начин се добија адсорбент са повећаном способношћу адсорпције анјона, али овакав адсорбент поседује и способност симултане адсорпције неких катјонских и органских загађивача. Ефикасност адсорпције неорганских анјона на површински модификованом зеолиту (органозеолиту) приказана је у табели 6.2. (Vuĳaković et al., 2000; Guangyao and Boyd, 1998; Li et al., 1998).

Табела 6.2. Ефикасност адсорпције неорганичких анјона на органозеолите

Неорганички анјони	Ефикасност адсорпције, %
Сулфати	>90
Хидрогенхромати	≈100
Дихидрогенфосфати	≈100
Нитрати	≈100
Хромати	88

в) Адсорпција јона метала на минералним адсорбентима

Испитивања ефикасности адсорпције Pb, Cu и Zn су рађена на природном зеолиту-клиноптилолиту и клиноптилолиту претходно "преведеном" у Na-облик. Резултати су показали да је висок степен адсорпције Pb²⁺ постигнут на оба испитана минерална адсорбента (99%), док су за Cu²⁺ бољи резултати адсорпције добијени са Na-зеолитом (95%) у односу на природни зеолит (54%). Већи степен адсорпције јона Zn је постигнут на Na-клиноптилолиту (96%; Rozić et al., 2002). Новија истраживања се раде тако да се прво добије Fe(III) облик зеолита а онда се адсорбује Pb²⁺ (Kragović et al., 2012).

Природни зеолит се примењује при деконтаминацији отпадних вода за уклањање Cs и Sr радиоизотопа (Kalló, 2001; Orechovska et al., 1999; Palmer and Gunter, 2001; Tarasevich, 1996; Stolz et al., 2000). Предложено је и формирање филтера од клиноптилолитског зеолита за екстракцију радионуклида из дренажних вода у нуклеарним постројењима.

Василечко и сарадници (Vasylechko et al., 2003) су показали да се киселинским третирањем зеолита добија ефикасни адсорбент Cd. У динамичким

условима (експерименти са колоном), H^+ -зеолит је адсорбовао Cd^{2+} у количини од 7.41 mg/gзеолита.

На орвано-зеолиту накнадно третираном раствором $FeCl_3$ испитивана је ефикасност адсорпције јона As (Томашевић-Џановић et al., 2004). При полазним концентрацијама As јона у раствору мањим од 3.0 mg/dm^3 , ефикасност адсорпције била је већа од 95 %.

Зеолити третирани Mn-оксидом су се показали ефикасним при деманганизацији артерских вода (Pode et al., 1997). Адсорпција Mn^{2+} на овако припремљеном адсорбенту је износила 0.8 mg/g зеолита, при полазној концентрацији раствора од $1.2 \text{ mgMn}^{2+}/\text{dm}^3$ (Polyakov, et al., 1997).

г) Адсорпција слабо поларних органских молекула у процесу пречишћавања отпадних вода

Користећи негативно наелектрисање њихове површине и пратећи капацитет катјонске измене, могуће је извршити контролисану модификацију површине различитим органским модификаторима у циљу повећања афинитета ка адсорпцији, како неполарних органских загађивача, тако и неорганских анјона и катјона присутних у пијаћим водама. Изменљиви катјони на површини минерала могу бити замењени великим дуголанчаним молекулима кватернарних амина, при чему се добијају погодни адсорбенти за фенол, бензен, ксилен, толуен и друге органске контаминаторе (Bowman et al., 1995; Zhang et al., 2002; Li and Bowman, 1998; Popovici et al., 1995; Huddleston, 1990). Наведени резултати указују да органозеолити поседују висок степен адсорпције и селективност за неполарне и слабо поларне органске молекуле и као такви се могу применити за уклањање наведених органских једињења из пијаћих вода. Велики број могућности модификације површине минерала пружа добру основу за испитивање могућности адсорпције и других загађивача вода на овим производима.

6.1.3. Примена материјала на бази зеолита у процесу поправке квалитета деградираних земљишта

Развојем индустрије и урбаних комплекса, земљиште је изложено утицају техногених материјала, који се непосредно одлажу као чврсти отпаци или у земљиште доспевају транспортом преко ваздуха или водотокова. Тако деградирана земљишта су сврстана у класу техногених земљишта. Највећи проблем представљају одлагалишта тј. депоније пепела термоелектрана, као и разна флотацијска јаловишта. Ова деградирана земљишта садрже значајне количине тешких метала (Pb, Cu, Zn, Cd, Co,...) а занемарљив садржај биогених нутритивних елемената (N, P, K) и органске компоненте. Због тога су веома стерилне површине за било какав развој вегетације. Проблем се огледа и у томе што ветар и вода разносе такво земљиште и загађују околна плодна земљишта. Заштита овако деградираних земљишта јесте непосредна рекултивација оштећених техногених земљишта после завршеног процеса.

Примена материјала на бази зеолита у процесу поправке квалитета деградираних земљишта подразумева рекултивацију деградираних земљишта и адсорпцију радионуклида и тешких метала из земљишта. Ова примена зеолита не захтева висок квалитет сировине. Наиме, довољно је да капацитет катјонске измене (ККИ) буде изнад 70 meq/100g и да се може користити у природном облику или обогаћен амонијаком, калијумом и другим хранљивим елементима. У циљу побољшања квалитета земљишта, односно рекултивације и регенерације деградираних земљишта, зеолит се прерадом припрема прво до адекватне крупноће (-3+0 mm) а затим обогати потребним додацима, што га чини *еколошким ђубривом*. Засићени зеолит-клинцитлолит (K и NH₄ облик) се примењују за рекултивацију и ревитализацију деградираних земљишта (пепелишта термоелектрана, флотацијска јаловишта). Зеолит адсорбује тешке метале и на тај начин спречава њихово уношење у ланац исхране, као и њихово доспевање у водотокове. Површинским модификовањем зеолита са одређеним органским молекулима добијају се адсорбенти разних облика урана присутних у води и земљишту.

а) Рекултивација деградираних земљишта

У циљу комплексног решења флотацијског јаловишта Велики Кривељ, 1994 године, приступило се биолошкој рекултивацији у циљу површинске стабилизације јаловишта затрављивањем (Vukićević et al., 1997). Фертилизациона вредност јаловинског материјала јесте ограничавајући фактор, јер је садржај основних биљних асимилатива, посебно N и P низак. Физичке особине су врло неповољне због високе заступљености честица испод 0.2 mm и одсуства органске материје. Сагледавајући реално стање на терену приступило се засејавању улане репице и ражи, уз примену материјала за ревитализацију јаловине: NPK-ђубрива, зеолита и земљишног супстрата. Констатовано је да је неопходна израда система за заливање без кога је немогуће остварити видљиве резултате.

На подручју Борског рударско-топионичарског басена у централном делу града на површини од око 16 ha вршена су истраживања с циљем затрављивања пиритне јаловине која загађује град Бор. Урађени су вегетациони огледи у стакленику и огледи у пољским условима. Огледи су били у варијантама са и без наношења слоја земље и са применом следећих мелиоративних додатака: NPK-ђубрива, зеолита, стајњака и CaCO₃. У третманима где су поред минералних NPK-ђубрива примењивани и мелиоративни материјали CaCO₃, зеолит и стајњак остварена су значајна повећања приноса трава у односу на контролни третман. Те вредности су износиле од 41-302 %. Потврђена је претпоставка да примена мелиоративних материјала на бази зеолита, уз одабир одговарајућих култура, може успешно допринети биолошкој рекултивацији потпуно стерилне површине.

Ревитализација је вршена и на пепелиштима термоелетране Никола Тесла у Обреновцу, где је гајена травно-легуминозна смеша у шест третмана, применом комбинација NPK-ђубрива, зеолита, фосфогипса, пирита и хумуса. Најбољи производни резултати постигнути су у варијанти ђубрења NPK -ђубривом и зеолитом, када је остварен принос од 220 % већи у односу на контролну варијанту.

На јаловишту рудника Сува руда-Рашка урађена су испитивања рекултивације на два локалитета: један са високом количином растворљивог гвожђа и бакра (жути песак хидроциклон) и други јаловина са оловом и цинком

(зелени песак хидроциклона). Коришћена је луцерка као тест култура, у три понављања. Поред оптималног ђубрења обављен је и третман са CaCO_3 и зеолитом. Постигнути резултати указују на могућност примене зеолита уз NPK – ђубриво, јер је повећање приноса луцерке чак за 328 %, у односу на контролну варијанту ђубрену само NPK ђубривима.

б) Адсорпција радионуклида из земљишта

Најчешћи начин уклањања уранијума из земљишних раствора јесте адсорпција на специфичним адсорбентима (глина, вермикулит, гетит, зеолити). Афинитет према радионуклидима, инертност према радијацији, термичка стабилност и велика распрострањеност чини зеолите прихватљивим материјалима за испитивање уклањања радионуклида из контаминираних земљишта и вода. Киселински третиран зеолит (Н-облик) најчешће се добија јонском изменом природног зеолита са амонијачним јонима, а затим жарењем амонијачног облика зеолита на 400°C или третманом са минералним киселинама. Оваквим модификовањима постиже се висока Brönsted-ова киселост, која је најважнији фактор у многим адсорпционим и каталитичким функцијама зеолита (Ming and Mumpton, 1989).

Матијашевић и сарадници (Matijašević et al., 2009) су дали резултате испитивања адсорпције уранил-јона при различитим рН на узорцима зеолита-клиноптилолита третираних са хлороводоничном, оксалном и лимунском киселином. Утврђено је да адсорпција уранил-јона зависи од модификовања клиноптилолита. Третирање полазног узорка клиноптилолита са киселином, значајно повећава индекс адсорпције уранил-јона из раствора са 29,2 % код природног клиноптилолита ($0,70 \text{ mg/g}$) на преко 93% код киселински третираног ($2,25 \text{ mg/g}$). Резултати добијени у овом раду показују да клиноптилолит после модификовања са киселинама може бити ефикасан материјал за уклањање уранил- јона из раствора (у интервалу рН 3–8). Предност адсорбената уранил-јона на бази клиноптилолита у односу на остале адсорбенте су расположивост и ниска цена клиноптилолитског туфа, једноставна припрема, као и његова способност адсорпције.

в) Адсорпција тешких метала из земљишта

Тешки метали контаминирају земљиште. Највећи проблем представљају Cd, Pb, Cu, Zn, а у одређеним случајевима проблем чине и неки мање значајни елементи (As, Ni, Fe итд.). Нека минерална ђубрива садрже у себи у мањој или већој мери извесне микроелементе, али и тешке метале. Тешки метали су највише заступљени у фосфорним ђубривима са највећим садржајем Cd и Pb.

Зеолити се користе као мелиорант у циљу повећања плодности земљишта, тако што се наносе на земљиште заједно са минералним и органским ђубривима или без њих. Зеолити побољшавају структуру земљишта, повећавају пропустљивост и способност задржавања влаге, смањују киселост земљишта, везују токсичне тешке метале (Pb, Cd, Hg и др.) и тиме отежавају њихов улазак у растиње, штите покретне форме ђубрива од испирања из земљишта итд. Зеолити упијају важне елементе за исхрану биљака, укључујући азот и калијум, а затим их лагано отпуштају у складу са растом биљака.

Касалди са сарадницима (Castaldi et al., 2004) су објавили резултате испитивања санације земљишта контаминираних тешким металима. У раду су користили природни зеолит из околине Сасара, Италија, крупноће <math><0,02\text{ mm}</math>. Фине честице су уклоњене прањем у дестилованој води. Зеолити просејавани на <math><0,02\text{ mm}</math> су били вештачки загађени тешким металима (Pb, Zn и Cd), у контролисаним pH вредностима (7,5) и температури. Резултати су показали да зеолит значајно смањује мобилност и биорасположивост метала, мада његов успех варира у зависности од врсте метала. Pb и Cd се апсорбује боље него Zn када се користи идентична концентрација метала у условима равнотеже. Пошто је апсорпција последица електростатичког привлачења између негативног наелектрисање зеолита и позитивног наелектрисања тешких метала, највећа вредност апсорпције Pb и Cd од површине зеолита може се објаснити малом густином ових јона у хидратисаној форми. Секвенцијална екстракција је показала да зеолит апсорбује само мале количине Pb, Zn и Cd који су добијени са H_2O и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, док се највећа количина тешких метала добија када је припремљен зеолит са EDTA (етилен диамин тетра ацетиц ацид). Из ових резултата може се

дати хипотеза да зеолит може ограничити покретљивост тешких метала у загађеним земљиштима.

г) Природно и еколошко ђубриво

Лопичић З. и сарадници (Лопичић и др., 2011) говоре о квалитету минералних ђубрива као битном фактору у производњи здраве хране и заштити земљишног ресурса. Они указују да Правилник о условима за разврставање и утврђивање квалитета средстава за исхрану биља (Сл.Гласник РС, бр.64/09) прописује: услове за разврставање средстава за исхрану биља (ђубрива, оплемењивачи земљишта и супстрати), услове за утврђивање њиховог квалитета, минимални садржај активне материје као и одступања од садржаја декларисаних хранљивих материја. Правилником није прописан дозвољени ниво радиоактивности и садржаја тешких метала у ђубривима, те често долази до употребе ђубрива са повећаном концентрацијом неке од непожељних компоненти. Испитивања су показала да је у појединим ђубривима знатно повећан садржај урана и неких тешких метала (Cr, Cd и Sr). За полутанте који су у минералним ђубривима присутни најчешће у лакорастворљивим облицима, добро је познато да се могу усвајати и акумулирати у биљним органима (посебно у вегетативним) слично биогеним елементима. Испитивања обављена у Институту за технологију нуклеарних и других минералних ситровина обухватила су следеће узорке: природни апатит са 14.43 % P_2O_5 и концентрат фосфата са 34,95 % P_2O_5 ; природни зеолит, зеолит модификован са 2М раствором $(NH_4)_2SO_4$ и уреом $(NH_2)_2CO$, у временском трајању од 24h. Прелиминарни резултати су показали да је смеша фосфатне руде и зеолита модификованог уреом омогућила боље растварање фосфорне руде и тиме веће отпуштање фосфора, односно боље уклањање Ca^{2+} . При томе зеолит смањује губитак лако мобилног амонијака из урее задржавањем у својој порозној структури.

6.1.4. Примена материјала на бази зеолита у процесу адсорпције микотоксина из сточне хране

Примена материјала на бази зеолита у процесу адсорпције микотоксина из сточне хране подразумева примену природног зеолита и површински

модификованог зеолита у адсорпцији микотоксина који се налазе у сточној храни и у ветеринарској медицини-као додаци сточној храни ради превенције дигестивних проблема код младих животиња.

а) Адсорбција микотоксина који се налазе у сточној храни

Даковић (2001) се бави истраживањем адсорпције групе међусобно структурно различитих микотоксина - зеараленона, афлатоксина В₁, В₂, G₂, охратоксина А и Т-2 који се могу наћи у сточној храни. Ту је по први пут испитана адсорпција ових токсина, како на основној катјонској форми клиноптилолита, тако и на серији клиноптилолита чија је површина претходно модификована са октадецил диметил бензил амонијум јоном. Микотоксини су супстанце подједнако токсичне и за људе и за животиње и у организам најчешће доспевају путем контаминиране хране. Један од начина за деконтаминацију сточне хране загађене микотоксинима јесте употреба минералних адсорбената (природни и површински модификовани зеолит) као адитива сточној храни. У овом поглављу ће бити приказани резултати испитивања могућности адсорпције неких од наведених микотоксина користећи природни и површински модификовани зеолит.

Коришћењем клиноптилолита у храни бројлера (у количини од 0.5%), потпуно је превенирано депоновање афлатоксина В₁ у свим испитиваним ткивима-мишићима (белим и тамним), јетри, желудцу, бубрезима и слезини, а коришћењем суспензије клиноптилолита значајно је смањено присуство резидуа у истим ткивима, док је група бројлера која није добијала адсорбент, имала висок проценат резидуа у свим испитиваним ткивима и органима (Rešanović, 2000).

Истраживања су показала да зеолити умешани у храну за живину, могу да адсорбују афлатоксин (Harvey et al., 1993). Утврђено је и да зеолит присутан у животињској храни, не оставља резидуе у млеку и јестивим ткивима, не умањује апсорпцију хране и омогућава бржи прираст. Чак и у случају да храна није контаминирана микотоксинима, додатак природног зеолита у храни за пилиће доводи до повећања телесне масе и смањења конверзије хране. У испитиваним узорцима белог и црвеног меса, јетре и јаја нису нађене резидуе минералног

адсорбента, нити резидуе микотоксина, иако је у храни констатовано присуство афлатоксина G₂ и охратоксина (Radović, 1997).

Применом природног зеолита у облику суспензије, значајно су превенирана обољења прасади у првим данима живота. Превенција се огледа у значајном смањењу броја оболелих и уинулих прасади (Авакумовић и др., 2001). Коришћењем органског модификовања природног зеолита, у храни за прасиће која садржи зеараленон, афлатоксин и охратоксин, значајно се смањује појава вулвовагинитиса узрокованог зеараленоном, побољшава се опште здравствено стање и смањује конверзија хране.

У Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду вршена су испитивања адсорпција афлатоксина B₂, зеараленона, охратоксина А и Т-2 токсина (ин витро), у воденом раствору електролита на рН 3.8, на модификованим адсорбентима на бази природног клиноптилолита (Cl_i) - Ca-Cl_i, NH₄-Cl_i и Na -Cl_i. Резултати су показали (Đaković et al., 2005; Tomašević-Španović et al., 1997; Томашевић-Чановић и др., 2000) да адсорпција афлатоксина B₂ опада у низу: Na -Cl_i (90%) >NH₄-Cl_i (86%) >Ca-Cl_i (80%). Адсорпција зеараленона на овим адсорбентима расте у низу: Na-Cl_i (40%) <Ca -Cl_i (50%) <NH₄-Cl_i (75%). Адсорпција охратоксина А је испитивана на калцијумском и амонијачном облику клиноптилолита и износи 35% за Ca-Cl_i и 60% за NH₄-Cl_i. Ca-клиноптилолит је изабран за адсорпцију Т-2 токсина где овај адсорбент адсорбује 40% овог токсина.

Даковић и сарадници су објавили резултате адсорпције зеараленона (ZEN) на површински модификованом зеолиту (Даковић, 2001; Đaković et al., 2007). Три органозеолита OZ-2, OZ-5, и OZ-10) су припремљена за испитивања. То су зеолит са 20, 50 и 100 mmol/100g ODMBA (дуголанчани органски катјон–октадецилдиметил бензил амонијум-јон). Механизам сорпције зеараленона је испитиван кроз одређивање адсорпционих изотерми на рН 3, 7 и 9. Адсорпција ZEN по органозеолиту је најбоље представља линеарним типом изотерме на рН 3, док је на рН 7 и 9, адсорпција ZEN следи нелинеарни (Langmuir) тип изотерме. Експерименти адсорпције ZEN на органозеолитима при различитим рН-3, 7 и 9, тако су показали да адсорпција практично не зависи од рН средине. Такође,

рађена су испитивања адсорпције Охратоксина А (ОСНРА; Daković et al., 2003). Испитивања адсорпције охратоксина су рађена у “ин витро” условима коришћењем површински модификованог клиноптилолита са различитим износима (20, 50 и 100 mmol/100g октадецил диметил бензил амонијум јона - ODMBA). Количина ODMBA од 100 mmol/100g у органо-зеолиту једнака је капацитету спољашне измене катјона полазног немодификованог клиноптилолитског зеолита. Адсорпција ОСНРА по немодификованом зеолиту је 40% на рН 3, а 3% на рН 7 и 9. Адсорпција ОСНРА је била нижа на рН 7 и рН 9 у односу на рН 3 када је у питању органо зеолит са 20 mmol/100g ODMBA. Смањена адсорпција ОСНРА на рН 7 и 9 је изазвана присуством анјонског облика ОСНРА који је вероватно довео до одбијања између ОСНРА и непокривене негативне површине зеолита. У случају више покривености зеолитних површина органо-зеолита са 50 и 100 mmol/100g, адсорпција ОСНРА је независна од рН вредности. Адсорпција овог токсина зависи од броја органских катјона на површини органо зеолита, али и од површинске концентрације органских катјона.

Кинетика адсорпције афлатоксина В1 и G2 коришћењем Са-клиноптилолита праћена је у воденом раствору електролита (Daković et al., 2000), на рН 2 и рН 7 и на температури од 37°C. Добијени резултати показали су да процес адсорпције оба токсина започиње брзом реакцијом и да се највећи део токсина адсорбује у првих неколико минута. У испитиваном опсегу концентрација (500-3000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) постигнути су високи индекси адсорпције како афла-токсина В1 тако и афлатоксина G2 (> 80 %).

б) Примена зеолита у ветеринарској медицини

У ветеринарској медицини се користе материјали на бази природног зеолита као додаци сточној храни ради превенције дигестивних проблема код младих животиња.

Стојић и сарадници у свом раду (Stojić et al., 2003) дају резултате испитивања утицаја пероралног давања прапарата Min-a-Zel S (органо зеолит-клиноптилолит), на ниво инсулина и инсулину сличног фактора раста, у крвном серуму новорођене прасади у првих 30 часова постнаталног живота. У оглед је било укључено 40 прасади који су потицали из 4 легла. У сваком леглу половина

прасади је добијала по 10 ml 15 % суспензије Min-a-Zel S и то одмах после рођења, 12-тог и 24-тог часа по рођењу. Друга половина прасади је служила као контролна група. Крв за анализу нивоа ових биолошки активних једињења је узимана 10 и 30 часова неонаталног периода. Концентрација инсулина код огледне групе прасади у испитиваним временским периодима била је за 20% већа у односу на контролну групу, али због великих индивидуалних варијација разлика није била статистички значајна. На другој страни, концентрација инсулину сличног фактора раста, у крвном серуму огледне групе прасади у оба испитивана периода је била статистички врло значајно већа у односу на контролну групу. Ови резултати указују да перорално давање клиноптилолита у време напајања прасади са колострумом може утицати на значајно повићење концентрације ових биолошки активних једињења у крвном серуму.

Ефикасност адсорпције зеараленона на минералном адсорбенту микотоксина добијеним органским модификовањем природног зеолита је праћена у условима “ин витро” и огледима “ин виво” на јагњадима која су добијала храну контаминирану зеараленоном (Stojšić et al., 2004). “Ин витро” резултати су показали да органски модификовани природни зеолит адсорбује зеараленон са индексом адсорпције 90 %, на рН 3, 7 и 9. За “ин виво” експерименте јагњад су подељена у четири групе, у свакој групи по 16 јагњади: 1 група (контролна) је храњена храном која не садржи ни зеараленон ни органски модификовани природни зеолит, 2 група – је добијала храну контаминирану са 8.3 mg зеараленона/kg, 3 група је добијала храну контаминирану са 8.3 mg зеараленона/kg и 0.2% органски модификован природни зеолит, 4 група је добијала храну контаминирану са 8.3mg зеараленона/kg и 0.5 % модификовани природни зеолит. Резултати анализа садржаја модификованог природног зеолита у органима јагњади су показала да је за разлику од 2 групе у којој је значајно присутан зеараленон у свим органима, у групама 3 и 4, које су добијале и модификоване природне зеолите значајно је смањен садржај зеараленона у јетри, бубрезима и мишићима. Ипак, при количини од 0.2 % модификованог зеолита у испитиваним органима јагњади присутне су мале количине заосталог зеараленона, док при количини од 0.5 % није детектован зеараленон у испитиваним органима.

У својим истраживањима Гвоздић и други (Gvozdić et al., 2008) су 60 новорођених телаци Холштајн расе, која су непосредно након рођења одвојена од мајки и стављена у индивидуалне боксеве, методом случајног избора поделили у 4 огледне групе (15 телаци по групи). Сва телад су за време првих 48 сати живота храњена два пута дневно (у интервалу од 12 сати) колострумом мајки, почевши од другог сата након партуса према следећем експерименталном моделу: 1) група 1 добијала је 0.75 l колострума (С) по obroку, са додатком 20 ml суспензије 25% зеолита (клинотилолита) у дестилованој води; 2) група 2 добијала је 1.5 l С по obroку, са додатком 20 ml суспензије 25 % зеолита (клинотилолита) у дестилованој води; 3) група 3 добијала је 0.75 l С по obroку; 4) група 4 добијала је 1.5 l С по obroку. Концентрација имуноглобулина G одређивана је комерцијалним радијалним имунодифузионим тестом у крвном серуму добијеном из узорак крви узетих пункцијом в. јунгуларис пре узимања колосрума (0. сат), 6-ог, 24-ог и 48-ог сата након рођења, док је релативна ефикасност апсорпције имуноглобулина одређена 6-ог сата по рођењу. Концентрација имуноглобулина Г у крвном серуму код телаци из групе 1 у односу на 2 била је виша 6-ог, 24-ог и 48-ог сата, док је статистичка значајност разлика средњих вредности установљена 6-ог сата по рођењу (15 ± 4 : 10 ± 5 g/l, $p < 0.05$). Исти однос средњих вредности концентрације имуноглобулина G у крвном серуму новорођених телаци је забележен између групе 2 и 4, где су статистички значајно више средње вредности утврђене код групе 2 у односу на 4 у периоду 6, 24 и 48 сати по рођењу ($p < 0.01$ за све наведене временске периоде). Релативна ефикасност апсорпције 6-ог сата по рођењу је била статистички врло значајно виша ($p < 0.01$) код групе 1 у односу на остале огледне групе телаци.

6.1.5. Примена материјала на бази зеолита у фармацији

Наводимо неколико радова који се баве применом материјала на бази зеолита у фармацији. Лам и други (Lam et al., 1998) су тестирали клинотилолитски зеолит као антацид лека аспирина при чему је извршено теоријско разматрање физичке адсорпције аспирина. Аспирин молекул је оријентисан у три главна правца. Израчунат је Коломбов (Coulomb) потенцијал за различите моделе да би поврдили резултате добијене за енталпије (топлотни

ефекат реакције) адсорпције. Све добијене вредности за енталпије адсорпције су биле негативне, што може да објасни процес адсорпције аспирина. Клиноптилолитски зеолит у овом случају има улогу антацида аспирина, тј. неутрализатора желудачне киселине, који помаже смањењу ацидитета стомачне средине пацијената при конзумирању аспирина.

Крајишник и сарадници (Крајишник et al., 2011) у својој студији испитују модел сорпције лека диклофенак содијума (натријума) - (DS) на катјонски сурфактант-модификовани природни зеолит. Природни зеолит је у овом случају модификован са цетилпиридиниум хлоридом (CPC) у еквивалентним износима до 100, 200 и 300% спољашњег капацитета катјонске измене. Из полазног зеолита добијен је органозеолит на коме је извршена следећа карактеризација: Фуријеова трансформација, инфрацрвена спектроскопија, измерен зета потенцијал и урађена термичка анализа. Испитана је сорпција у “ин витро” условима диклофенак натријума, као модела за све сурфактант/зеолит композите помоћу сорпционих изотерми у воденим растворима (pH 7,4). Модификовани зеолити са три нивоа покривености сурфактанта су припремљени у кратком времену активације. Зета потенцијал и термичка анализа су показали да, када се учитава површински ниво који је једнак спољашњем капацитету катјонске измене, на површини зеолита је био присутан готово монослој органске фазе, док веће количине сурфактанта производе мање или веће (ад)мицеле на зеолитним површинама. За сорпцију диклофенака DS од органозеолита, Лангмуир једначина даје најбоље одговаре на равнотежне параметре у целом опсегу концентрације. Нелинеарни облик адсорпцијске изотерме открива да се адсорпција и расподела лека одвијају истовремено. Иста група аутора у свом раду (Крајишник et al., 2013) је испитивала зависност зеолит-(катјонски сурфактант) и нарко-композит као носач лека. У ту сврху, студиран је модел адсорпције лека диклофенак натријума (DS) на композиту добијеном модификовањем природног зеолита са цетилпиридиниум хлоридом (CPC) на три нивоа, односно 10, 20 и 30 gmmol/100g, на pH вредности 6,8. Карактеризација композита и физичких смеша након адсорпције DS је урађена мерењем зета потенцијала и термичким анализама. Резултати су показали да је продужено ослобађање DS из сва три композита, као и од физичких смеша ZCPC-10 и DS остварено у периоду од 8h. Код оба случаја DS/ZCPC-10 остварен

је знатно нижи степен адсорпције (макс. 55 %) и одговарајуће физичке смеше (макс. 38%) него од физичке мешавине природног зеолита(natural zeolite-NZ) и DS (макс. 85 %). Кинетичка анализа за сва три композита, као и за физичку мешавину ZCPC-10 и DS, показала да је за отпуштање лека најбоље опремљен Korsmeier-Perpas и Bhaskar модел указујући на комбинацију дифузије лека и размене јона као доминантне механизме ослобађања у растварању лека.

Обзиром да је наше фармацеутско тржиште преплављено препаратима на бази минерала зеолита, и поред свега напред наведеног, треба истаћи да са применом материјала на бази зеолита у фармацији треба бити веома опрезан. Обично се ту ради о суплементима или препаратима сумњивог порекла, добијених без озбиљних клиничких испитивања, која треба да претходе употреби било ког препарата у хумане сврхе.

6.2. Поступци добијања производа на бази минерала зеолита

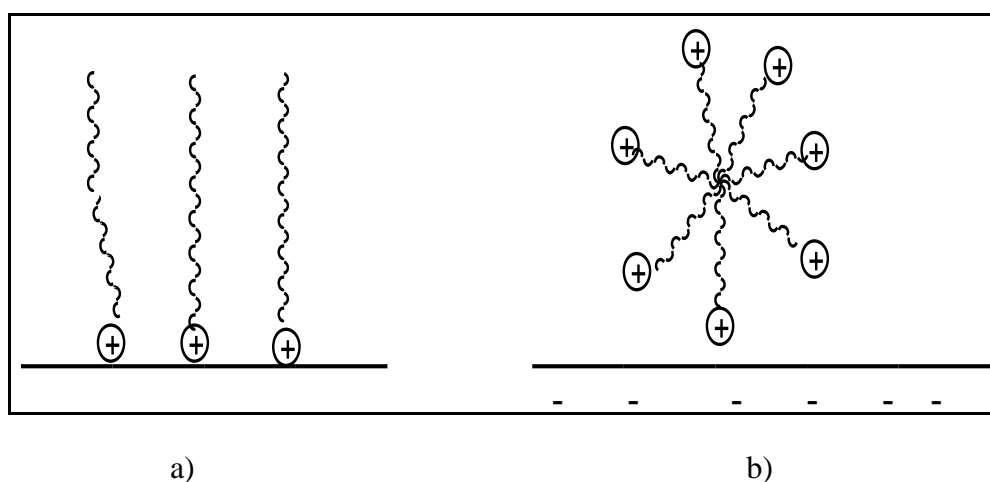
6.2.1. Добијање површински модификованих зеолита

Постоји више модификатора површине зеолита. На пример модификација површине зеолита примарним аминима и кватернарним амонијум јонима (Pavlović i dr., 1998) се ради када се добија производ за адсорпцију слабо поларних органских молекула, неорганских анјона (сулфата, фосфата, хромата), као и радионуклида.

Органоминерални комплекс настаје активацијом минерала површински активним супстанцама (Czurda and Theofilou, 1996; Даковић, 2001). Површински активне супстанце су амфипатичка једињења јер садрже поларни и неполарни део и могу да се прикажу општом формулом RX . Неполарни део се добро раствара у неполарним растварачима, док поларни део показује велики афинитет према поларним растварачима. Неполарни (R) део молекула је најчешће угљоводонични ланац са бројем угљеникових атома ≥ 8 . Ланац може да садржи једноструке или двоструке везе, да буде линеаран или разгранат, као и да садржи ароматичне функционалне групе. Поларна група (X) може по својој природи да буде нејонска

или јонска. Као најчешће коришћене површински активне супстанце са јонским поларним групама су кватернарни амонијум јони $(-NR_1R_2R_3)^+$. Неполарни део молекула или јона се у литератури назива "реп" а поларни "глава" (Hiemenz, 1986).

Механизам адсорпције кватернарних амонијум јона на површини клиноптилолита зависи од концентрације органског катјона у раствору (Czurda and Theofilou, 1996; Li and Bowman, 1997). При нижим концентрацијама органски катјон у раствору постоји у облику мономера, док при већим концентрацијама долази до формирања мицела. Концентрација при којој долази до формирања мицела назива се критична мицеларна концентрација (СМС). Испод критичне мицеларне концентрације органски катјон се углавном адсорбује на површини минерала у облику мономера (слика 6.5.).



Слика 6.1. Адсорпција органског катјона на површини минерала; а) у облику мономера, б) у облику мицеле (према Даковић, 2001)

Знајући да су кватернарни амонијум јони са дугим ланцима (на пример димензије HDTMA – хексадецил триметил амонијум јона су $0.694 \times 4.194 \text{ nm}$) и димензијама клиноптилолитских канала ($0.31 \times 0.75 \text{ nm}$), јасно је да се њихова адсорпција на клиноптилолиту може дешавати само на спољашњој површини минерала (Li and Bowman 1997).

У концентрацијама додатог НДТМА на клиноптилолиту испод или једнакој вредности СККИ клиноптилолита, положај алкилних ланаца на површини у многоме зависи од његове концентрације на површини (Li and Bowman, 1997 i Sullivan et al., 1997). Када су концентрације испод вредности СККИ, везивањем за активни центар на површини, органски катјон се алкилним ланцем распоређује хоризонтално по површини. Са повећањем концентрације органског катјона долази до већег уређења алкилних ланаца и до њихове реоријентације из хоризонталног у вертикални положај. Дакле, сорбовани мономери у већим концентрацијама су много више уређени него сорбовани мономери при нижим концентрацијама на површини. Мономери адсорбовани у било којој концентрацији показују већу неуређеност него адсорбоване адмицеле.

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина (ИТНМС) у Београду започео пре више година развој нових савремених технологија и нових материјала за пољопривреду (акцептора, коректора, донора и модулятора – за биљну и сточарску производњу), као и материјала за фертилизацију и мелиоризацију деградираних и контаминираних земљишта. Дужи низ година Институт ради на развоју нових материјала – адсорбената на бази модификације хидроалумосиликатних минерала (посебно зеолита), у свету дефинисаних у великом развојном тренду као SUPERSORB MINERALS. Развој материјала – адсорбената заснива се на доказаној особини хидроалумосиликатних минерала, посебно зеолита, да на активним центрима које поседују, на површини и у структури зрна, могу адсорбовати различите токсичне материје из организама људи и животиња, сточне хране, деградираних земљишта, отпадних вода и др. Највећи развојни домени ових материјала достигнути су технологијама органске и неорганске модификације које се постижу у процесима измене појединих активних центара (измењивих катјона), на површини или у структури минерала (зеолита), са другим органским или неорганским катјонима.

Истраживања у развоју материјала – адсорбената на бази зеолита, у домену њихове примене у сточарству, све време се врше у сарадњи са факултетима за ветерину и пољопривреду. Резултати истраживања су омогућили освајање технологија прераде природних зеолита до комерцијалних производа – материјала (адсорбената) који се сада нуде и пласирају на тржишту. Низ патената потврдило је

успешност ових истраживања као и интерес домаћих потрошача тако и корисника ван земље (федерација БиХ; Р.Хрватска; Италија; Грчка). Интензивирана су примењена истраживања у обиму полуиндустријских и индустријских верификација, а посебно у експерименталној производњи као финална фаза примене научних резултата.

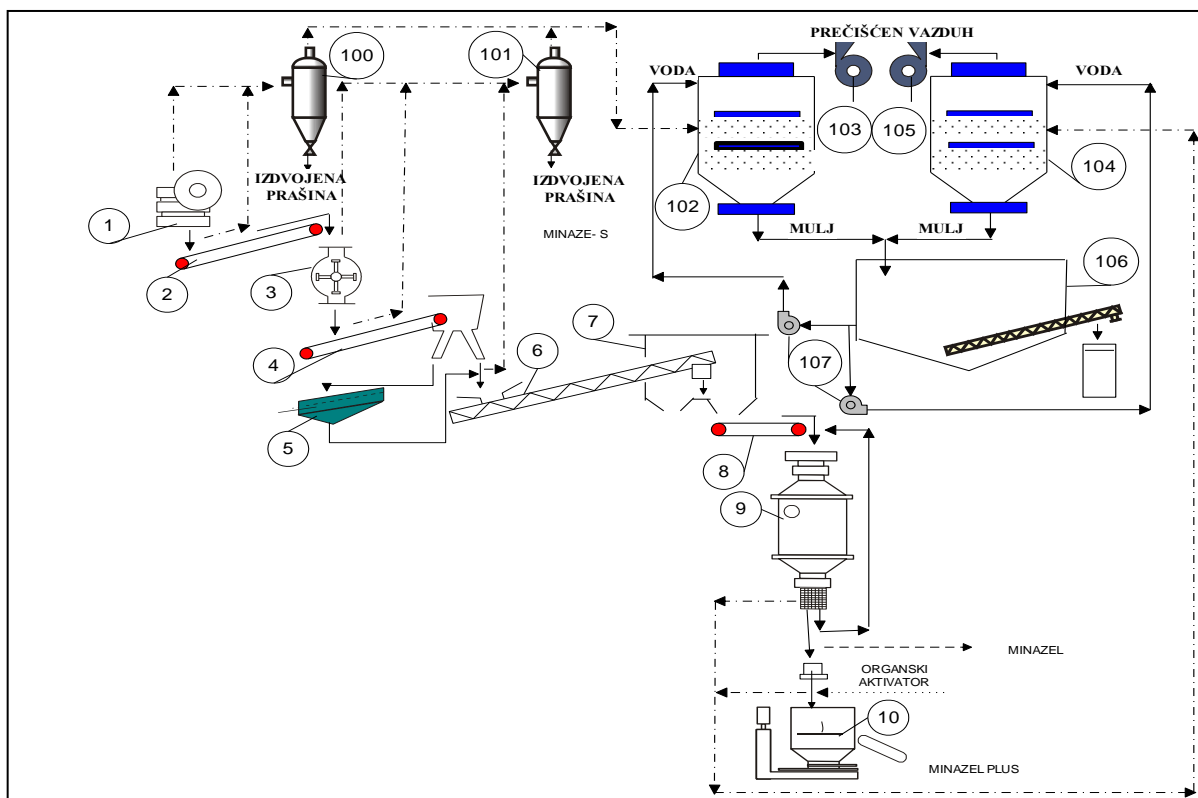
У оквиру ИТНМС-а испројектовано је и монтирано полуиндустријско-експериментално постројење за прераду равног зеолита и производњу ширег асортимана производа за сточарство. Готови производи произведени у ИТНМС-у”, на бази прераде природних зеолитских туфова, су минерални адсорбенти микотоксина присутних у сточној храни, ”Миназел” и ”Миназел Плус”. Њихове главне карактеристике су:

- Добијају се технолошким прерадом (модификацијом) природног зеолита са високим садржајем зеолитског минерала клиноптилолита (преко 85%). По хемијском саставу представљају хидратисани алумосиликат алкалних и земноалкалних катјона.
- Бактериолошки су исправни за примену у исхрани животиња и не садрже штетне елементе.
- Селективно везују и инактивирају микотоксине присутне у контаминираној сточној храни. Ова активност је посебно изражена према алфатоксинима, зераленону, охратоксину и Т₂ токсину чиме се умањује њихово штетно дејство у гастроинтестиналном тракту животиња.
- Не адсорбују аминокиселине, витамине и олигоелементе.
- Њихово позитивно дејство је потврђено дугогодишњим истраживањима *in vitro* у (лабораторијским условима) и *in vivo* (извођењем огледа на великом броју животиња у условима интензивне примене у индустријском тову животиња).
- Користе се у количини од 0.2% (МиназелПлус) до 0.5% (Миназел) у потпуне крмне смеше превентивне за све врсте животиња. Препоручује се њихово умешавање у премиксе.

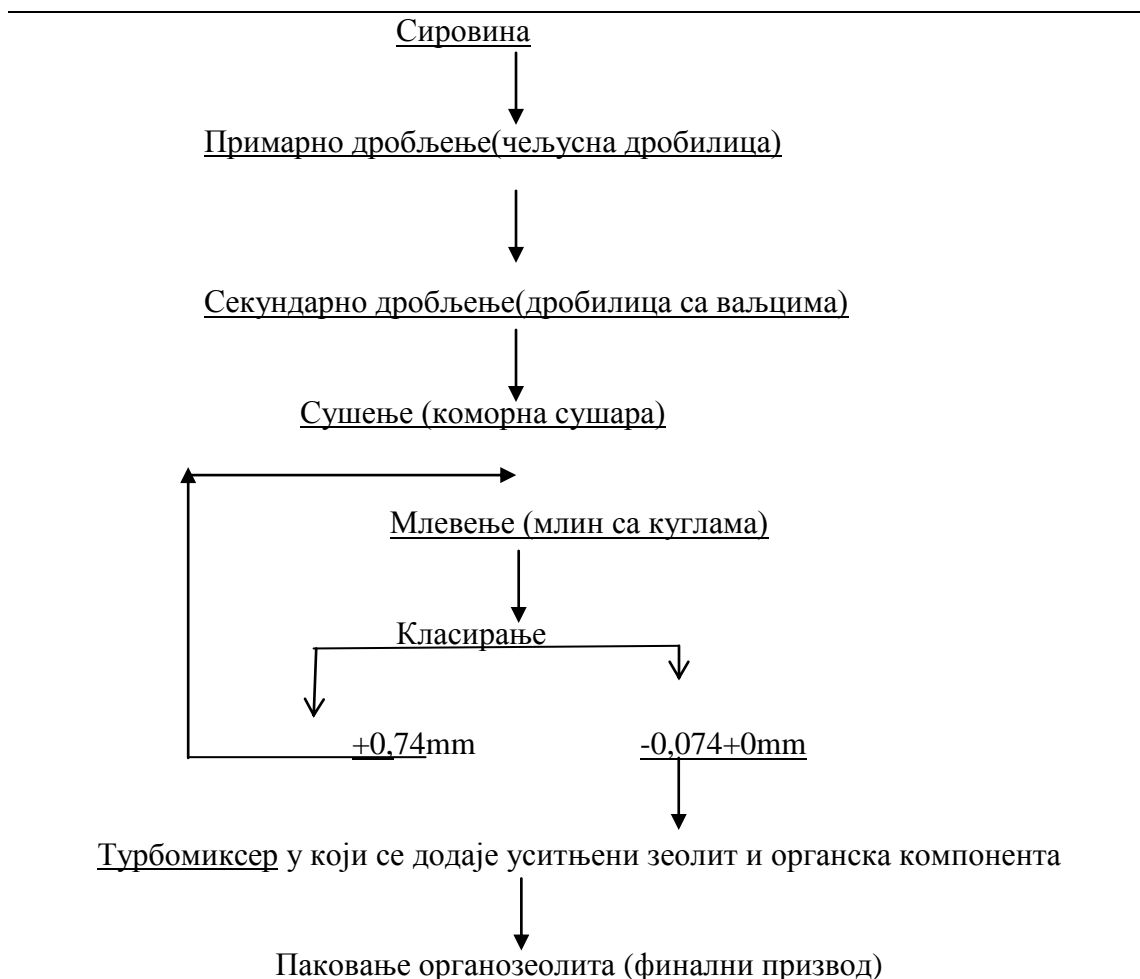
- Значајно побољшавају здравствено стање животиња. Смањују појаву пролива и вулвовагинитиса, садржај микотоксина у крви, јетри и другим органима, редукују појаву афлатоксина М₁ у млеку, повећавају имунитет.
- Позитивно утичу на повећање производних резултата при интензивном гајењу животиња повећавајући телесну масу животиња исмањујући њихов морталитет
- Нешкодљиви су, нересорптивни и не остављају резидуе у месу, млеку и јајима.
- Чувају се на сувом месту са неограниченим веком трајања.

Мумптон је још 1973 (Mumpton et al., 1973) писао о примени и добијању производа на бази природног зеолита. Технолошки поступци добијања производа на бази зеолита обухватају углавном уситњавање (вишестепено дробљење, млевење) и класирање (Pavlović и др., 1998). Технолошки процеси прераде могу имати флексибилан карактер у погледу класирања и паковања у зависности од намене производа. Уколико се из равне сировине добијају асортимани производа ширег дијапазона потребно је извршити органску активацију или модификовање површине тих минерала. Финални производ веће крупноће (нпр за адсорпцију амонијака и непријатних мириса) добија се после дробљења просејавањем на одговарајућим ситима. На слици 6.7. је дат шематски приказ технолошког процеса добијања асортимана зеолита за сточну храну у експерименталом постројењу у ИТНМС-у. На основу ове шеме може да се уочи да се добијају два производа, један се добија из природног зеолита (Миназел) а други је површински модификован тј. органо зеолит под називом Миназел Плус. Постоје разлике у погледу квалитета појединих класа крупноће зеолита. Због тога је важно дефинисати која класа крупноће је неопходна за одређену намену и онда се дефинише поступак за добијање те класе имајући у виду квалитет равног зеолита.

Добијање органо зеолита „сувим“ поступком приказан је слици 6.2. а шематски приказ добијања органо зеолита дат је на слици 6.3.



Слика 6.2. Шематски приказ технолошког процеса добијања асортимана зеолита (Миназел и Миназел Плус) за сточну храну у полуиндустријском постројењу у ИТНМС (добијање органо зеолита „сувим“ поступком)



Слика 6.3. Шематски приказ технолошког процеса добијања органозеолита у ИТНМС

6.2.2. Дефинисање крупноће као параметра квалитета зеолитских асортимана производа

У циљу испитивања могућности употребе неметалних минералних сировина, односно утврђивања да ли се на бази неке неметаличне минералне сировине може добити један или више корисних производа, потребно је знати тражени квалитет тог производа, односно који квалитет тог производа је потребан за крајњег корисника (Секулић и др., 2013). Ово питање је најчешће регулисано стандардима за сваки материјал добијен од неметаличних минералних сировина која има корисника и примену. Тако, на пример, за калцијум-карбонат постоје стандарди који дефинишу захтеве за квалитет производа који се користе у различитим индустријама. Захтеви квалитета се односе на физичке, хемијске, минералне и друге особине датог материјала. Они дефинишу минималне и максималне вредности одређених параметара и дозвољена одступања. Основни и почетни параметар у том смислу јесте величина честица, односно класа крупноће, односно асортиман производа. Величина честица је важна са аспекта његове примене, јер се не могу користити све величине честица за било коју апликацију. Постоје слични стандарди за производе добијене из кварцних сировина, глина, фелдспата, фосфата, итд. Постоје стандарди појединих држава, а постоје неки стандарди за земље ЕУ.

Трагајући за одговором на питање - какво је стање у том погледу, када је у питању једна од најзначајнијих неметаличних минералних сировина - зеолит извршили смо интернет истраживање. Прегледане су интернет странице најзначајнијих произвођача материјала на бази природног зеолита, као и радови великог броја истакнутих истраживача чији су експерименти фокусирани на природни зеолит. Посматран је само одређени аспект - опсег величине честица производа. Нека запажања и препоруке су приказани у даљем делу текста.

Преглед производње зеолитских асортимана: Овде су представљени неки интересантнији подаци са Интернета-са сајтова девет компанија широм света, које производе производе од природних зеолита. Ови подаци се односе на асортимане (односно честице по крупноћи) и примену производа на тржишту, а детаљи се могу пронаћи на сајтовима ових компанија, које су приказане у табелама 6.3. и

6.4. Приказани подаци показују широк спектар производа на бази зеолита. Ови асортимани се разликују за исту апликацију. Асортимани су у распону од -32 до +16 и мање од 20 микрометара.

Табела 6.3. Преглед истраживање производње зеолитских асортимана добијених од природног зеолита и њихова примена (према Секулић и др., 2013).

Примена природног зеолита	Компанија / websajt / и асортиман, (mm)			
	USA Bear river zeolite co., Inc	USA St. Cloud Mining Co.	USA Steelhead Specialty Minerals	USA ZEO, Inc.
1. Третман воде				
Аквакултура	-12.7+4.76 -4.76+2.38 -4.76+1.41 -1.41+0.4	Prah -0.044 -0.149 -0.42		
Третман отпадне воде	-0.4+0		-4.76+2.38	
Третман воде за пиће	-1.41+0.4		-1.41+0.4	
Филтери за базене	-1.41+0.4			SVZ 0.65 Ko 1.85
Флокулација				
За рибаке		Pesak -0.4+0.177 -1.41+0.4		
Модификовани или комбиновани зеолит				
2. Храна за животиње и агрокултура				
Комплетна мешавина	-1.4+0.4	Granulat -4.76+3.36 -3.36+2.38 -3.36+1.41 -2.38+1.41		-0.5+0 Ultra -45mM
Мешавина сточне хране				
Земљиште				
Ремедијација	-1.41+0.4 -0.4+0.25 -0.4+0	Agregat -12.7+4.76 -19+12.7 -25.4+19		-1.4+0.25
За травњаке	-2.38+1.41 -1.41+0.4 0.595+0.25			
За пелете	-0.4+0			
За голф терене				
3. Третман ваздуха				
Филтрација	-9.51+6.35			
Уклањање нечистоћа				
4. Индустија				
Бетон и пуцолан за цемент	-0.045+0			
Филери папира, картона, пластике, гуме, лепила, асфалт	-0.4+0 -0.15+0			

Табела 6.4. Преглед истраживања производње зеолитских асортимана добијених од природног зеолита и њихова примена (према Секулић и др., 2013).

Примена природног зеолита	Компанија / вебсајт / и асориман, mm				
	Australia Zeolite Australia Pty Ltd	South Africa Pratley (Pty) Ltd	Turkey Rota Madencilik	Slovakia ZEOCEM, a. s.	Spain ZeoCat S.L.U
1. Третман воде					
Аквакултура			Mi možemo da proizvodimo bilo koju veličinu zrna u skladu sa vašim zahtevima. Ispod je spisak od veličine zrna u našoj stan-dardnoj proizvo-dnoj liniji:		-32+16; -16+8; -8+4; -2.5+2; -2+1; -1+0.5
Третман отпадне воде					
Третман воде за пиће		-0.84+0.25	-20 mikrometara, -50 mikrometara		
Филтери за базене			-75 mikrometara		
Флокулација	-0.075+0		-0.1		
За рибаке	-2+0.5		-0.225		
Модификовани или комбиновани зеолит			-0.425 -1.18+0.7 -1.6+0.7 -2.5+1 -5+2.5 -9+5 -16+9		
2. Храна за животиње и агрокултура					
Комплетна мешавина	-0.075+0 -0.5+0			-1+0; -1+0.5; -1+0.2; -0.5+0.2; -0.2+0	-8+4; -4+2.5; -2.5+1.2; -1.2+0.5
Мешавина сточне хране	-1.6+0.5 -2+0.5				
За пелете	-0.075+0 -0.5+0				
За вештачка ђубрива и подлоге	-0.075+0 -0.5+0	-4+2 -4+0.25		-1+0.3; -8+4; -5+2.5; -5+1; -2.5+1	
За голф терене		-0.84+0.25			
3. Третман ваздуха					
Филтрација					
Уклањање нечистоћа					
4. Индустија					
Бетон и пуцолан за цемент				-8+5; -4+2.5; -2.5+1; -1+0.5; -0.5+0.2	
5. Други производи					
Заштита				-8+5; -4+2.5; -2.5+1; -1+0.5 -0.5+0.2	-5+2
Широк опсег					-0.7+0

На основу вршених истраживања може се закључити да не постоје стандардизовани физички, хемијски или минералошки параметри квалитета за зеолитске асортимане за било коју област примене, за разлику од неких других неметаличних минералних сировина. Постоје прописи за пуцолански додатак цементу (који се примењују на зеолит, такође) који се користе у те сврхе (европски стандард EN 197 и UNI Италијански стандард 7549). Постоје прописи који дефинишу дозвољене нечистоће у храни за животиње, тако да зеолит мора у складу са тим прописима да испуњава услове, али минимални садржај минерала зеолита, највише штетних примеса, минимални капацитет катјонске измене или крупноћа производа нису дефинисани. Компаније које прерађују природни зеолит у комерцијалне производе, као доказ о квалитету ових производа дају тестове за различите области примене. Тестови показују да зеолит делује боље од алтернативних материјала. Истраживачи користе различите величине честица за исте сврхе. На пример, неки истраживачи користе класе $-0.5 +0$ mm за прераду воде и хране за животиње, док други користе $-0.063 +0$ mm и др.. Фредерик Мамптон крајем 1999. године (Mumpton, 1999), у студији о зеолитима, каже да је улога научника мултидисциплинарна. Заједнички напор научника је од суштинског значаја ако желимо да разумемо, на пример, функције зеолита у дигестивном тракту животиња. У нашем истраживању смо приметили да величине честица зеолитских асортимана није стандардизована за било коју примену. Али, у припреми минералних сировина је важно да се зна да ли се асортимани добијају дробљењем и просејавањем или су потребне друге сложене операције. Због тога, вероватно, у будућности, произвођачи зеолитних асортимана и истраживачи који раде са природним зеолитом, заједно са корисницима треба да дефинишу захтеве квалитета, а пре свега величину честица као параметар квалитета зеолита сортимената.

ЗАКЉУЧАК

Зеолити чине групу природних и синтетичких неорганских једињења, која поседује специфичне физичкохемијске особине погодне за индустријску примену. По свом постанку, разноврсности хемијског састава, структурним карактеристикама и примени, зеолити чине посебну групу алумосиликатних минерала у оквиру тектосиликата.

Зеолитски туфови седиментних лежишта Србије представљају економски веома важну минералну сировину, где је основни корисни минерал ХЕУ-типа, са углавном присутном клиноптилолит-хојландитском минералном серијом. У новије време, њихова интензивна индустријска примена ствара значајну тражњу за овим стенама, па су њихова испитивања од великог практичног значаја.

У овој дисертацији дат је приказ основних минералošких, кристалохемијских, термичких и других особина наших налазишта зеолита, извршено њихово међусобно поређење и дате њихове компаративне предности. Применом одређених аналитичких метода, у оквиру извршених истраживања, изведено је више активности (теренски, лабораторијски и кабинетски радови), које су омогућиле реализацију постављених циљева истраживања у оквиру кога је:

- Дат преглед геолошких карактеристика лежишта и појава зеолитских туфова на подручју Србије,
- Дефинисана детаљна минералošка и кристалохемијска карактеризација зеолитских туфова Србије,
- Извршена детаљна технолошка карактеризација наших зеолитских туфова (рендгенска и диференцијално-термичка анализа праха и анализа електронским микроскопом-СЕМ) и
- Дефинисан генетски модел образовања зеолитских туфова и утврђене законитости размештаја лежишта и појава зеолитских туфова Србије,

– Наведене могућности примене различитих типова зеолита у различитим гранама привредне делатности, укључујући приказ добијања одређених производа на бази зеолитских минерала наших лежишта зеолитских туфова и њихову примену у наведеним областима привреде.

Својим оригиналним научним приступом и испуњавањем постављених задатака и циљева, урађена докторска дисертација је дала свој очекивани научни допринос.

Велики број појава и лежишта природних зеолита пирокластичног порекла широко распрострањених у миоценским седиментима Србије као што су: Златокоп (Врањски басен), Игош, Јабланица 1 (Крушевачки басен), Опћиште-Беочин (Фрушка Гора), Топоница (Косовска Каменица) и Сланци (Дунавски кључ код Београда) била су предмет наших детаљних истраживања. Лежишта ових зеолитских туфова, просторно и генетски везана су за вулканске и вулканокластичне стене маринских средина сенонске и неогенске старости и језерске седименте неогене старости.

У процесима девитрификације и дијагенезе вулканског стакла код зеолитских туфова дошло је до образовања хипокристаласто порфирске односно витрокластичне структуре. Сами зеолитски туфови у највећем делу састављени су од хојландита, који је присутан у облику малих игличастих до плочастих кристала димензија од 0,1 до 100 μm (у асоцијацији са другим силикатним и алумосиликатним фазама приближно сличних специфичних густина). У зависности од врсте и садржаја изменљивог катјона, као и термичке стабилности испитиваног зеолитског туфа разликујемо Са-клиноптилолитске (Златокоп) и Са-хојландитске зеолитске туфове (Топоница, Опћиште-Беочин, Сланци и Игош). Капацитети катјонске измене наших зеолитских туфова имају вредности од 122 до 166 meq/100g, а спољашњи капацитети се крећу од 8,0 meq/100 g до 10,5 meq/100g.

У оквиру детаљне карактеризације природних зеолита најзначајнијих српских лежишта и њихове компаративне анализе, показано је да је кристалохемијски састав минерала зеолита у директној вези (у функцији) са генетским и парагенетским карактеристикама њихових лежишта.

На основу детаљних минералошких, кристалохемијских, термичких и рендгенских испитивања, може се закључити да зеолитски туфови седиментних лежишта Србије представљају сировину која је погодна за даљу примену у различитим областима (процесима адсорпције, јонске измене или каталитичким реакцијама) а тиме и економски веома важну минералну сировину.

ЛИТЕРАТУРА

- Авакумовић Ђ., Рајић И., Лончина П., Главашки Ј., Томашевић-Чановић М. Вукићевић О., Мириловић М., (2001): Ефекти примене Миназела Плус на репродуктивна својства назимица на фарми свиња "Брег" – ПИК Бечеј, Зборник радова и кратких садржаја, 13-о Саветовање ветеринара Србије, Златибор, 277-283.
- Ackley M. W., Rege S. U., Saxena H., (2003): Application of natural zeolites in the purification. and separation of gases, *Microporous and Mesoporous Materials*, Richarda L.Hay 61, 25-42.
- Aral N., Gunay, A., Sevimoglu, M., Cali, M., Debik, E., (1999): Ammonia removal from aqueous solution by ion exchange using natural zeolite, *Frensen. Environ. Bull.*, 8 (5–6), 1999, 344–349.
- Атанацковић Р., Стипановић М., (1957): Извештај о проспекцији туфова у околини села Топонице – срез Гњилански, Фонд Геозавода, Београд, 27 стр.
- Baerlocher Ch., Meier W. M., Olson D. H., (2001): Atlas of zeolite types. Publ. Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, 308.
- Barrer R. M., (1978): *Zeolites and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves*, Academic Press, New York, DOI: 10.1002/cite.330520426.
- Baykal B.B., Guven D.A., (1997): Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater, *Water Sci. Technol.*, 35, 47-54.
- Baykal B.B., (1998): Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads, *Water Sci. Technol.*, 37, 235-242.
- Benashvili E. M. (1988): Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. In D. Kallo and H. S. Sherry, Eds., *Akademiai Kiado, Budapest*, 589-597.
- Bowman R.S., Haggerty G.M., Huddleston R.G., Neel D., Flynn M.M., (1995): ACS Symposium Series 594, Washington, 1995, 54-64.
- Bowman, R. S., Sullivan, E. J. and Li, Z., (1997): Mechanisms of surfactant and contaminant sorption by surfactant-modified zeolite, *Zeolite 97. 5th International*

- Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of natural Zeolite, Naples, Italy, 81- 83.
- Burges, P. A., Mc George, W. T., (1926): Zeolite formation in solils. Science, v.64, No.1670.
- Вакањац Б., (1976): Зеолити нова неметалична минерална сировина, Зборник Радова Рударско-геолошког факултета, Београд, 91-102.
- Вакањац Б., (1992): Геологија неметаличних минералних сировина, Рударско-геолошки факултет, Београд, 323 стр.
- van der Made J., Knežević S., Stefanović I., (2007): A mid-miocene age for the Slanci formation near Belgrade (Serbia), based on a record of the primitive antelope *Eotragus cf. Clavatus* from Višnjica. Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique, 68, <https://doi.org/10.2298/GABP0701053v.>, 53-59.
- Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuzma Yu.B., Zakordnskiy V.P., Vasylechko L.O., Lebedynets L.O., Kalytovska M.B., (2003): Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials, 60, 183-196.
- Виторовић Г., Митровић Б., Даковић А., Вићентијевић М.(2004): Улога амонијум хексацијаноферата и клиноптилолита у заштити животиња од алиментарне контаминације радиоцезијумом, Монографија, Ветеринарски факултет Београд, 127стр.
- Vujaković A., Daković A., Lemić J., Radosavljević-Mihajlović A., Tomašević-Čanović M., (2000): Organomineralni kompleksi – adsorbenti za prečišćavanje voda. Inter.Conf. “Wastewaters, municipal solid waste and hazardous wastes, Kopaonik, 131-135.
- Vujaković A., Tomašević-Čanović M., Daković A., Dondur V., (2000): The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite, Appl. Clay Sci. 17, 265–277.
- Вукановић М., Димитријевић, М., Димитријевић, М.Н., Карајичић Љ., Ракић М., (1977): Тумач за основну геолошку карту 1 : 100 000 лист Врање К 34-54
- Vukićević O., Stevanović D., Dumić M., Tomašević-Čanović, M., Ivanović D., (1997): Recultivation of flotation tailings using natural zeolites. Zeolite '97, 5th

- International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolite, Naples, Italy, 324-326.
- Galabova I.M., Haralampiev G.A.(1988): Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites., In D. Kallo and H. S. Sherry, Eds., Akademiai Kiado, Budapest, 577-587.
- Galindo C., Ming D.W., Carr M.J., Morgan A., Pickering K.D., Collela C. and Mumpton F.A., (2000): Natural zeolites for the third millenium. De Frede Editore, Napoli, 363-371.
- Garvey R. (1986): LSUCRIPC - Least Squares Unit Cell Refinement with Indexing on the Personal Computer -MS(PC)-DOS, Department of Chemistry, North Dakota State University
- Gvozdić D., Stojić V., Šamanc H., Fratrić N., Daković A., (2008): Apparent efficiency of immunoglobulin absorption in newborn calves orally treated with zeolite. *Acta Veterinaria* 58 (4), 345-355.
- Gottardi G., Obradovic J.(1978): Sedimentary zeolites in Europe. *Fortschr. Mineral.* 56, 316-366.
- Gottardi G., Galli, E., (1985): Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, 424.
- Грубић А., (1974): Српско-Македонска минерагенетска провинција у светлости неоалпијске активизације, у књ. *Металогенија и концепције геотектонског развоја Југославије*, Р. Геолошки факултет, Београд, 261-263.
- Guangyao S., Boyd S. A., (1998): Relation of Water and Neutral Organic Compounds in the Interlayers of Mixed Ca/Trimethylphenylammonium-Smectites, *Clays and Clay Minerals*, 46, 10-17.
- Даковић А.,(2001): Адсорпција микотоксина на минералним адсорбентима, Докторска дисертација, Факултет за Физичку Хемију, Београд, 121 стр.
- Daković A., Tomašević-Čanović M., Dondur V., Vujaković A., Radošević P., (2000): Kinetics of aflatoxin B1 and G2 adsorption on Ca-clinoptilolite. *Journal of the Serbian Chemical Society* 65 (10), 715-723.
- Daković A., Tomašević-Čanović M., Rottinghaus G., Dondur V., Mašić Z., (2003): Adsorption of ochratoxin A on octadecyldimethyl benzyl ammonium exchanged-clinoptilolite-heulandite tuff. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 30 (1-2), 157-165.

- Daković A., Tomašević-Čanović M., Dondur V., Rottinghaus G.E., Medaković V., Zarić S., (2005): Adsorption of mycotoxins by organozeolites, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 46 (1), 20-25.
- Daković A., Matijašević S., Rottinghaus G.E., Dondur V., Pietrass T., Clewett C.F.M., (2007): Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff. *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (1), 8-13.
- Дедић Љ., (1990): Елаборат о резервама и квалитету Зеолитског туфа на локалитету Топоница код Косовске Каменице, Фонд Геозавода, Београд, 69 стр.
- Dedić Lj., Simić V., (1990): Zeolitic tuff from Kosovska Kamenica, XII Kongres na Geolozi na Yugoslavija, Ohrid, 3, 246-259.
- Делић Л., (1990): Елаборат о класификацији и категоризацији резерви туфа као сировине за цементну индустрију у лежишту Корбевац код Врањске Бање, Фонд Мин. заруд. и енергу. Реп. Србије, Београд, 103.
- Deffeyes K. S., (1959): Zeolites in sedimentary rocks: *Jour. Sed. Petrology*, v. 29, No 4., 602-609.
- Димитријевић М., (1992): Геолошки атлас Србије-Основне геолошке карте Србије 1:100.000, Савезни геолошки завод, Војно географски институт, Београд
- Dimitrijević R., Tomašević-Čanović M., Obradović J., Dumić M., Vukićević O. (1995): Mineralogical Characterization of Zeolitized tuff from the Miocen Lacustrine Basine of Toponice, Serbia. *Proceedings of the Sofia Zeolite Meeting Natural Zeolites, Sofia 95'*, 241-249.
- Dimitrijević R., Tomašević-Čanović M., Mojić S., Obradović J. (1997): Mineralogy and geology of zeolitized tuff from the deposit Igroš near Brus, Yugoslavia, 5th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of natural zeolites, Ischia, Naples, Italy, 135-137.
- Долић Д. (1997): Језерски миоцен код Београда, *Геолошки Анали Балканског Полуострва*, 61(2), 15-32.
- Douglas S.C, Alberto 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. I., Sheppard R. A., Tillmanns E., Vezzalini G. (1997): Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the

Subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new minerals and minerals names. *The Canadian Mineralogist* 35, 1571-1606.

Ђоковић, И., Маровић, М., Кнежевић, С., Бањац, Н., Тољић, М., (2002): Геолошка карта и тумач Београдског Дунавског Кључа 1:10000, Фонд стручних докумената Министарства за заштиту животне средине и природних ресурса Републике Србије, Фонд стручних докумената РГФ, Београд.

Ewart, A. (1982) *The Mineralogy and Petrology of Tertiary-Recent Orogenic Volcanic Rocks: With a Special Reference to the Andesitic-Basaltic Compositional Range*. In: Thorpe, R.S., Ed., *Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks*, Wiley, Chichester, 25-95.

Zhang, P., Tao, X., Li, Z., Bowman, R.S., (2002): Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3597-3603.

Јанковић С., (1981): Лежишта минералних сировина - Генеза рудних лежишта, Рударско-геолошки факултет, Београд, 529 стр.

Kalló D., In: D.L. Bish and D.W. Ming, Eds., (2001): *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 45, 519-550.

Кашић В., Радосављевић С., Стојановић Ј., Радосављевић-Михајловић А., (2004): Годишњи Извештај о извршеним радовима по Пројекту геолошких истраживања зеолитских туфова код села Сланци у Београдском Дунавском Кључу, ИТНМС, 1-26.

Kašić V., Stojanović J., Radosavljević S., Tošović R., Vukadinović M. (2011): *Geology of the deposit zeolitic tuff Slanci near Beograd*. 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo 12-15. 10. 2011, Editors: dr Desimir Marković i dr., Publisher: Technical Faculty at Bor of The University of Belgrade and Mining and Metallurgy Institute Bor, Serbia, 378-382.

Кашић В., Симић В., Животић Д., Радосављевић-Михајловић А., Стојановић Ј. (2017): Минералозна и кристалохемијска својства минерала ХЕУ-типа и лежишта зеолитских туфова Србије, Хемијска Индустрија 71 (1), Београд, 49-60.

- Kašić V., Životić D., Simić V., Stojanović J., Radosavljević-Mihajlović A., Sekulić Ž i Mihajlović S., (2014): Geology of the Slanci zeolitic tuff deposit near Belgrade (Serbia), 9th International Conference on Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Beograd, 105-107.
- Koyama K., Takeuchi Y., (1977): Clinoptilolite. The distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr.*, 145, 216-239.
- Kragović M., A. Daković, Ž. Sekulić, M. Trgo, M. Ugrina, J. Perić, G. Diego Gatta: Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified, Zeolite. *Applied Surface Science* 258 (2012).
- Krajišnik D., Daković A., Milojević M., Malenović A., Kragović M., Bogdanović D.B., Dondur V., Milić J., (2011): Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 83 (1), 165-172.
- Krajišnik D., Daković A., Malenović A., Djekić L., Kragović M., Dobričić V., Milić J., (2013): An investigation of diclofenac sodium release from cetylpyridinium chloride-modified natural zeolite as a pharmaceutical excipient. *Microporous and Mesoporous Materials* 167, 94-101.
- Крижак Д., Дајовић А., Радосављевић Н., (2009): Елаборат о резервама зеолитизираног туфа у лежишту Јабланица-И код Крушевца, CONTRACTOR, Београд, 81 стр.
- Križak D., Maksimović M., Vojnović D., (2014): Jablanica-1–Prospective zeolite deposit, *ТЕХНИКА–рударство, геологија и металургија*, 65, vol. 2, Beograd, 225-230.
- Lazarević, Z., Milivojević, J., Bogičević, K. Nenadić, D., 2013. Early Miocene flora from the Valjevo-Mionica Basin (Western Serbia). *N.Jb.Geol.Palaeont.* 267, 3, 297-307.
- Lam A., Sierra L. R., Rojas G., Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Montero L. A., (1998): Theoretical study of the physical adsorption of aspirin on natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 23(5-6), 247-252.
- Langella, A., Cappelletti, P., de' Gennaro R., (2001): Zeolites in Closed Hydrologic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 1, 235-260, DOI: 10.2138/rmg.2001.45.7.

- Ласкарев В., Петковић К., Павловић П., (1931): Геолошка карта околине Београда 1:25 000. Београд. Фонд Архива Југославије.
- Le Bas, M. J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., (1986): A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of petrology* 27 (3), 745-750.
- Li Z., Bowman R.S., (1997): Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol.* 31. 2407-2412.
- Li Z., Bowman R.S., (1998): Sorption of Perchloroethylene by Surfactant-Modified Zeolite as Controlled by Surfactant Loading. *Environmental Science and Technology*, 32, 2278-2282.
- Li Z., Anghel I., Bowman R.S., (1998): Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 19, 843-857.
- Лопичић З., Стојановић М., Милојковић Ј., Грубишић М., Михајловић М., (2011): Нови правци употребе природних зеолита-допринос одрживој будућности, Први симпозијум о управљању природним ресурсима, Бор-Србија, 385-392.
- Magyar I., Radivojević D., Sztanó O., Synak R., Ujszászi K., Pócsik M., (2013): Progradation of the paleo-Danube shelf margin across the Pannonian Basin during the Late Miocene and Early Pliocene. *Global Planetary Change* 103, 168–173.
- Margeta K., Zabukovec Logar N., Šiljeg M. and Farkaš A. (2013): Natural Zeolites in Water Treatment How Effective is Their Use, World's largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher, Chapter 5-Chapter from the book Water Treatment, 81-112 p., <http://dx.doi.org/10.5772/50738>, Downloaded from: <http://www.intechopen.com/books/water-treatment>.
- Мариновић Ђ., Кеменци Р., (1969): Вулканогене седиментне творевине и њихов стратиграфски положај у неогену Војводине. Симпозијум о проблемима вулканогено-седиментних творевина, 27-28.3.1964. Записници SGD за 1964-1967., Београд, 93-105.
- Mason B., Sand L. B., (1960): Clinoptilolite from Patagonia, the relation ship between clinoptilolite and heulandite, *Am. Mineral.* 45, 341-350.

- Matenco, L. and Radivojević, D., (2012): On the formation and evolution of the Pannonian Basin: constraints derived from the structure of the junction area between the Carpathians and Dinarides. *Tectonics* 31 (6), TC6007.
- Matijašević S. D., Daković A. S., Ileš D. A., Milićević S. Z. (2009): Adsorption of uranyl ion on acid-modified zeolitic mineral clinoptilolite. *Chemical Industry* 63 (5), 407–414.
- Mercer B. W., Ames L. L., (1978): Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In Sand L. B. and Mumpton F. A. (Eds.) *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, Zeolite '76*, Tuscon, Arizona, 451-462.
- Мијаиловић Љ., (1982): Извештај о извршеним проспекцијским радовима и хемијским испитивањима на појавама туфа налокалности "Нова колонија – Забрега" у Поповцу, Фонд ФЦ Нови Поповац, Поповац, 7стр.
- Милићевић Р., Матић Б. и Радисављевић Н., (2013): Елаборат о ресурсима и резервама зеолитисаног туфа у лежиту Златокоп код Врања, ГЕОСФЕРА, Београд, 164 стр.
- Minato H. and Utada M., (1969): Zeolite in the clays of Japan-International Clay Conference, Tokio, Japan Geol. Survey, 121-134.
- Ming D. W., Dixon J. B., (1987): Quantitative determination of clinoptilolite in soils by cation-exchange capacity method. *Clays and Clay Minerals*, 35, 6, 463-468.
- Ming D. W., Mumpton, F. A. (1989): Zeolites in Soils Environments, in Dixon J. B., Weed S. B. (Eds.) *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, Medison, Wisconsin USA, 873-906.
- Miner J. R., (1984): Use of Natural Zeolites in the Treatment of Animal Wastes, *Zeolites in Agriculture, Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, Pond, W.G., Mumpton, F.A. (Eds.), Boulder, Colorado: Westview Press Inc., 263-269.
- Mihajlov, A. S., Krinari, A. I., 1970: Perspektivy poiskov promyšlennyh mestoroždenij egzogennih ceolitov v SSSR. *Sov.Geol.*, No. 4.
- Mojić S., (1998): Geological characteristics and quality of zeolite tuff from Igroš deposit near Brus, 13th Yugoslav geological congress, Herceg Novi, 4, 765-772.
- Мојић С., Ковачевић В., (2007): Елаборат о резервама зеолитисаног туфа и туфа са зеолитом у лежишту „Опћиште“ код Беочина. Геолошки завод Србије, Београд, 263 ст.

- Мојић С., (2010): Елаборат о резервама зеолитисаног туфа са зеолитом у лежишту "Игрош" код Бруса на рудном пољу "Игрош-Видојевићи", Фонд стручне документације Геолошког Завода Србије, 225 стр.
- Mumpton F. A., (1960): Clinoptilolite redefined, *The American Mineralogist*, vol. 45, March-April, Am. Mineral. 45, 351-369.
- Mumpton, A. F., (1973): Worldwide deposits and utilisation of natural zeolites. *Ind. Minerals*, No.73., 30-45.
- Mumpton F. A. (1988): Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. In D.Kallo and H. S. Sherry, Eds., *Akademiai Kiado, Budapest*, 601-624.
- Mumpton F. A., (1999): La rocamagica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 96, 3463-3470.
- Mumpton F. A., Sand L. B (1978): *Natural zeolites: Occurrence, Properties and Use.* Pergamon, New York, 3-27.
- Murray, J., Renard, A.F., (1891): Manganese deposits from the HMS Challenger stations. *PANGAEA*, Deep-sea deposits (based on the specimens collected during the voyage of HMS Challenger in the years 1872 to 1876). Report on the scientific results of the voyage of H.M.S. Challenger during the years 1873-76, 688 p; <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.849073>
- Нејић Љ., (1970): Елаборат о резервама и квалитету туфа Топоница код Косовске Каменице, Фонд Геозавода, Београд, 58 стр.
- Нејић Љ., (1984): Елаборат о резервама и квалитету туфа у локалности Корбевац – Мечковац код Врања, Фонд Геозавода, Београд, 50 стр.
- Нејић Љ., Мојић С., (1987): Елаборат о резервама и квалитету зеолитизираниог туфа лежишта Златокоп код Врања. Фонд Геозавода, Београд, 138 стр.
- Nikolić D., Terzić M., Poharc V. (1975): Mineralogical-chemical investigation of tuff near Veočin on Fruška Gora. *Symposium Cement industry, Novi Sad - Veočin*, 27-32.
- Николић Д., Логар М., Похарц В. (1976): Бентонити Вишњице, II скуп седиментолога Југославије, Рударско-геолошки факултет у Београду, 163-173.

- Noh and Boles, (1989): Mordenite from altered perlite, Guryonggo area, Republic of Korea sample, , Rock-forming minerals, Framework Silicates: Silica minerals, Feldspathoids and the Zeolites, Volume 4B, 806 p.
- Obradović J., (1977): The review on the occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Yugoslavia, *Geol Anali Balkanskog Poluostrva*, XLI, Beograd, 293-302.
- Obradović J. (1988): Occurrences and genesis of sedimentary zeolites in Serbia, Yugoslavia, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites., In D. Kallo and H. S. Sherry, Eds., *Akademiai Kiado*, Budapest, 59-69.
- Obradovic J., Dimitrijevic R. (1978):Piroclastic rocks with analcime from the Slanci series of the Danube river near Belgrade. *Annales Geologiques de la Peninsule Balkanique* XLII, 484-494.
- Obradović J., Dimitrijevic R. (1987): Clinoptilolitized tuffs from Zlatokop near Vranje, Serbia. *GLAS, CCCXLIX, de l'Academie serbe des sciences et des arts*, 517-19.
- Obradović J., Kemenci R. (1980): The occurrences of tuffs, tuffites and tuffaceous sediments in marine, middle miocene series in the area of Fruška Gora Mountain. *Radovi Geoinstituta* 14, 159-174.
- Orechovska J., Misaelides P., Godelitsas A., Rajec P., Kleve-Nebenius H., Noli F., Pavlidou E., (1999): Investigation of HEU-type zeolite crystals after interaction with Sr²⁺ cations in aqueous solution using nuclear and surface analytical techniques, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241, 519-527.
- Ouki K.S., Kavannagh M., (1997): Performance of Natural Zeolites for the Treatment of Mixed Metal-Contaminated Effluents, *Waste Manage. Res.*, 15, 383-394.
- Pavlović Lj., Nikolić M., Milić D., Gajić M., Đuričić M., Branković B., Martinović P., Tomašević-Čanović M., Dumić M., Živanović V., Skendžić Đ., Opačić M., Andrić Lj., Krstović P., Matejević B., (1998): Domaće nemetalične sirovine za primenu u privredi, *Monografija, ITNMS, Beograd*, 220.
- Palmer J.L., Gunter M.E., (2001): The effects of time, temperature, and concentration on Sr²⁺ exchange in clinoptilolite in aqueous solutions, *American Mineralogist*, 86, 431-437.
- Pigott J.D., Radivojević D., (2010): Seismic stratigraphy based chronostratigraphy (SSBC) of the Serbian Banat region of the Pannonian Basin. *Central European Journal of Geosciences* 2 (4), 481–500.

- Pode R., Burtică G., Herman S., Iovi A., (1997): Zeolite '97-5th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilisations of Natural Zeolites, Ischia, Italy, 248-251.
- Polyakov, V.E., Tarasevich, Yu.L., Polyakova, T.G., Ostapenko, V.T., Kulishenko, A.E., Shovgaj, A.S., Natural Zeolites – Sofia'95, 1997, 65-66.
- Pond W.G., Mumpton F.A. (1984): Zeo-Agriculture: Use of Natural zeolites in Agriculture and Aquaculture, Westview, Boulder, CO, 59, 1320 p.
- Pond W.G., in: Ming D.W., Mumpton F.A. (Eds.), (1995): Natural Zeolites 93 Conference International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, 449 p.
- Popovici E., Vatajanu A., Anastasiu A., (1995): Natural Zeolites. Sofia '95, 61-64.
- Протић Љ., Гламочанин Д., (1998): Пројекат детаљних геолошких истраживања лежишта туфа Новаковићи код Сњеготине, РГИ Приједор, Приједор, 35 ст.
- Радојевић Ј., Стојановић В., Живановић М., Јовичић Р., (1996): Зеолитски туф – лежиште у оквиру беоцинске фабрике цемента, Зборник радова II међ. Саветовања ЦЕМЕНТ '96, 198-204.
- Радојевић Ј., Дедић Љ. (1995): Елаборат о квалитету и резервама туфа лежишта „Опћиште“ код Беоцина. Геозавод, Београд, 56 ст.
- Радовић В., (1997): Утицај зеолита у исхрани кокоши носиља "ISA BROWN" на производњу и квалитет јаја, Магистарска теза, Агрономски факултет, Чачак, 95 ст.
- Радош Љ., (1982): Елаборат о квалитету и резервама туфа Дугих њива код Врањске Бање, Геозавод, Београд, 56 стр.
- Rozic M., Cerjan-Stefanovic Š., Ćurković L., (2002): Evaluation of Croatian Clinoptilolite- and Montmorillonite-rich Tuffs for Ammonium Removal. Croatia Chemica Acta, 75, 255-269.
- Roskill Consulting Group, (1998): The Economics of Zeolites, 5th edition, Roskill Information Services.
- Радосављевић-Михајловић А., (2004): Карактеризација и стабилност деалуминисаних клиноптилолитских туфова различитих лежишта. Магистарска теза, Факултет за физичку хемију, Београд, 123 стр.

- Радосављевић-Михајловић А., Матовић Б., (2008): Природни зеолит и могућност његове примене у заштити животне средине. НБП, Наука, Техника, безбедност 13(2), 107-119.
- Радосављевић-Михајловић А., Стојановић Ј., Кашић В. (2005): Упоредне минералогске, кристалохемијске и термичке особине лежишта зеолитских туфова Србије богатих минералима ХЕУ-типа, Радови Геоинститута 40, 191-200.
- Ракић М., Хаџи-Вуковић М., Димитријевић М., Каленић М., Марковић В., (1976): Тумач за основну геолошку карту 1 : 100 000 лист Крушевац К 34-19.
- Решановић Р., (2000): Испитивање заштитног дејства модификованог клиноптилолита на живину изложену дејству афлатоксина, Факултет ветеринарске медицине у Београду, докторска дисертација, 142 стр.
- Секулић Ж. (2014): Неметаличне минералне сировине у заштити животне средине, Монографија, Београд, 146 стр.
- Секулић Ж., Колоџа Б., Кнежевић Д., (2013): Дефинисање крупноће као параметра квалитета зеолитског асортимана производа, *Mining & Metallurgy Engineering* Бор, бр. 3, 2013, Институт за Рударство и Металургију, Бор, 237-249.
- Sendrov E. E., Hitarov N. I., 1970: *Ceolity, ih sintezi uslovija obrazovanija v prirode.* Nauka, Moskva.
- Szتانó, O., Száfián, P., Magyar, I., Horányi, A., Bada, G., Hughes, D.W., Hoyer, D.L., Wallis, R.J., 2013. Aggradation and progradation controlled clinothems and deep-water sand delivery model in the Neogene Lake Pannon, Makó Trough, Pannonian Basin, SE Hungary. *Global Planetary Change* 103, 149–167.
- Simić V. (1999): Pozzolan tuffs of Serbia, Proceedings "Cement '99", Novi Sad - Beočin, 164-170.
- Simić V, Cvetković V, Đurić S, Kostić M., (1999): Zeolite tuff from the Lužnica village (Šumadija). *Mineralogy*, II, 2, Beograd, 39-41.
- Simić V., Andrić N., Cvetković V., V., Živanović J., (2013): Petrographic study of Beočin zeolite tuff, Proceedings of the 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Serbian Zeolite Association (SZA): Faculty of Physical

- Cehmistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, ISBN:978-86-82139-41-6, UDC:549.67(082), 104-107 p.
- Simić V., Životić D., Andrić N., Radosavljević-Mihajlović A., Kašić V. (2014): Zeolite deposits and occurrences in Serbia – an overview, 9th International Conference on Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Beograd, 217-219.
- Стангачиловић Д., (1951): Извештај о проматрању вулканских туфова у области Јужне Мораве – околина Врања. Фонд Геозавода, Београд, 4 стр.
- Стангачиловић Д., (1969): Подводни вулканизам у Врдничком басену. Записници СГД за 1965. годину, 519-528.
- Стевановић П., Стангачиловић Д. (1954): О појавама вулканског туфа у миоценским наслагама Београдског Дунавског Кључа. Записници СГД за 1950, 1951, 1952. Годину, 12 стр.
- Стевановић П. (1975): Стратиграфски положај терцијарних еруптивних стена у околини Београда, Вулканизам Београдског Дунавског Кључа, Природословна истраживања ЈАЗУ. Actageologica 8, 456-459.
- Стевановић П., Павловић М., Еремија М., (1977): Шењско-чумићки неоген, Геологија Србије, II-3, Београд, 190-192.
- Стевановић, П., (1977): Миоцен околине Београда. Геологија Србије, Стратиграфија-кенозоик, монографија, Београд.
- Стојановић Д., (1968): Вулкански туфови и седиментне стене у Србији са садржајем зеолита. Записници српског геолошког друштва за 1968. годину, Београд, 9-20.
- Stojanović D., (1972): Volcanic tuffs and sedimentary rocks in Serbia with zeolites. Zapisnici Srp. Geol. Dr. za 1968, 1969 i 1970, 9-12, (25.1.1968) Beograd, 9-20.
- Стојановић Ј., Радосављевић-Михајловић А., Кашић В., (2003): Прилог познавању зеолитског туфа са локалности Сланци, код Београда. VII Симпозијум ЈАМ, Минералологија, Годишњак ЈАМ, Београд, 42-48.
- Stojanović J., Radosavljevic-Mihajlović A., Radosavljević S., Kasić V., Matijasević S., Branković A., Todorović M., (2007): Mineralogical, Chemical, Physical, and Crystallographic Characterization of Analcime Tuff from Megare Deposit, Bosnia and Herzegovina“, 39th International October Conference on Mining and Metallurgy, SokoBanja, 422-426.

- Stojić V., Gvozdić D., Nikolić J.A., Šamanc H., Jovanović I., Tomašević-Čanović M., Vujanac I., (2003): The serum levels of insulin and IGF-I in newborn piglets treated with clinoptilolite, *Acta Veterinaria* 53 (4), 219-228.
- Stojšić D., Stojković M., Daković A., Adamović M., Tomasevic-Canovic M., (2004): Efficacy of organozeolite to ameliorate the toxic effects of zearalenone in lambs. *Acta Veterinaria* 54 (1), 53-62.
- Stolz J., Armbruster T., In: C. Colella and F.A. Mumpton, Eds. (2000): *Natural Zeolites for the Third Millennium*, De Frede Editore, Napoli, Italy, 119-138.
- Sullivan E.J., Hunter D.B., R.S. Bowman R.S., (1997): Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-mode atomic force microscopy and high-resolution thermogravimetric analysis, *Clays Clay Min.* 45, 42-53.
- Surdam, R.C., (1977): Zeolites in closed hydrologic systems: in *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, F. A. Mumpton, ed., Short Course Notes 4, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 65-91.
- Sheppard, R. A., Gude, A. J., (1968): Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tufts of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California: U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 597, 38 pp.
- Sheppard, R. A., (1969): Zeolites in Mineral and water resources of Arizona: U: S: 90th Cong. 2d sess., Senate Comm. Insular Affairs, Comm. Print, 464-467.
- Sheppard, R. A., Gude, A. J., (1969): Diagenesis of tufts in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernardino County, California: U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 634, 34 pp.
- Sheppard, R. A., (1971): Zeolites in sedimentary deposits of the United States- a review. In Gould, R. F.ed., *Molecular Sieve Zeolites I*. Adv. Chem. Ser. 101, Amer. Chem. Soc. Washington, 279-310.
- Sheppard, R. A., (1973): Zeolites in sedimentary rocks. U. S. Geol. Survey Prof. Paper 820, 689-695.
- Sheppard, R. A., Gude, A. J., (1973): Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona: U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 830, 36 pp.

- Sheppard R.A., Hay R.L., (2001): Formation of Zeolites in Open Hydrologic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 1, 261-275, DOI: 10.2138/rmg.2001.45.8.
- Sclater J., Royden L., Horváth F., Burchfiel B., Semken S., Stegena L., (1980): The formation of the intra-Carpathian basins as determined from subsidence data. *Earth Planetary Science Letter* 51, 139–162.
- Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E. (1985): Pilot plant study for removal of ammonia from drinking water with natural zeolite 483, Occurrence, Properties and Utilization of Natural zeolites, Zeolite '85, Budapest, Hungary.
- Tarasevich Y.I., (1996): Use of natural adsorbents as decontamination agents for the elimination of the Chernobyl nuclear power plant consequences, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 18, 6-9.
- Tari G., Horváth F., Rumpler J., (1992): Styles of extension in the Pannonian Basin. *Tectonophysics* 208, 203–219.
- terBorgh M., Vasiliev I., Stoica M., Knežević S., Matenco L., Krijgsman W., Rundić LJ., Cloetingh S., (2013): The isolation of the Pannonian basin (Central Paratethys): new constraints from magnetostratigraphy and biostratigraphy. *Global Planetary Change* 103, 99–118.
- terBorgh M., Radivojević D., Matenko L., (2015): Constraining forcing factors and relative sea-level fluctuations in semi-enclosed basins: the Late Neogene demise of Lake Pannon. *Basin Research* 27, 681-695.
- Treacy, M.M. and Higgins, J.B., (2001): Collection of simulated XRPD patterns for zeolites Structure. Commission of International zeolite Association, ELSEVIER, Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, 184-186.
- Toljić M., Matenco L., Ducea M.N., Stojadinović U., Milivojević J., Đerić N., (2013): The evolution of a key segment in the Europe-Adria collision: The Fruška Gora of northern Serbia. *Global Planetary Change*, 103, 39–62.
- Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G., (1996): The properties of NH₄-clinoptilolite. *Zeolites*, 16, 301-308.
- Tomašević-Čanović M., Dumić M., Vukićević O., Masić Z., Zurovac-Kuzman O., Daković A., (1997): Adsorption of mycotoxins on modified clinoptilolite, in

- Kirov G., Filizova I., Petrov O., eds., *Natural Zeolites-'95: Proceedings of the Sofia Zeolite Meeting '95: Sofia, Bulgaria, Pensoft Publishers, 127-132.*
- Томашевић-Чановић М., Думић М., Вукићевић О., Даковић А., Авакумовић Ђ., Рајић И., Милошевић С., (2000): Органски модификовани клиноптилолитски хојландитски туф – Органоминерални адсорбент микотоксина, поступак за производњу и његова примена. Патент П-838/00.
- Тomašević-Čanović M., Stanić T., Živanović A., Lemić J., (2004), 7th Intern. Conf. on Fundam. and Appl. Aspects of Physical Chemistry, Beograd, Removal of arsenate by cationic surfactant and iron hydroxide-loaded natural clinoptilolite, Vol. II, 2004, 751-753.
- Farkaš A., Cerjan-Stefanović Š., Filipan T., Rožić M., Pisarović A., Tišma S., (2007): *Mogućnosti izdvajanja amonijaka prirodnim zeolitom-klinoptilolitom iz područja Donjeg Jesenja, Krapina, Knjiga: Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša, Zagreb.*
- Филиповић, И., Марковић, Б., Павловић, З., Родин, В., Марковић, О., 1978: Тумач за основну геолошку карту 1 : 100 000 лист Горњи Милановац L 34- И37.
- Филиповић И., Гагић Н., Родин В., Аврамовић В., (1971): Тумач за основну геолошку карту 1 : 100 000 лист Владимирци L 34-124.
- Fodor L., Csontos L., Vada G., Györfi I., Benkovics L., (1999): Tertiary tectonic evolution of the Pannonian Basin system and neighbouring orogens: a new synthesis of palaeostress data. In: *The Mediterranean Basins: Tertiary Extension Within the Alpine Orogen* (Ed. by Durand B., Jolivet L., Horváth F. and Seranne M.), Geological Society of London Special Publication 156, 295–334.
- Harvey R. B., Kubena, L. F., Elissalde M. H., Phillips T. D., (1993): Efficacy of zeolitic ore compounds on the toxicity of aflatoxin to growing broiler chickens, *Avian Dis.* 37, 67–73.
- Hay R.L., (1966): Zeolites and zeolite reactions in sedimentary rocks. *Geol. Soc. Amer., Special papers, No. 85, 130p.*
- Hay R.L., (1978): Geologic occurrence of zeolites, In: L. B. Sand and F. A. Mumpton (Editors), *Natural Zeolites, Occurrence Properties, Use* Pergamon, Oxford, 135-143.

- Hay R.L., Sheppard R.A., (2001): Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 1, 217-234, DOI: 10.2138/rmg.2001.45.6.
- Hiemenz P.C., (1986): *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 2nd. Ed., Dekker: N.Y., 427-454.
- Holland T.J B., Redfern S.A.T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine* 61 (1), 65–77.
- Holmes, D.A., (1994): Zeolites, in Carr, D.D., ed., *Industrial minerals and rocks* (4th ed.): Littleton, CO, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., p. 1129-1158.
- Horváth F., Bada G., Szafián P., Tari G., Ádám A., Cloetingh S., (2006): Formation and deformation of the Pannonian Basin: constraints from observational data. In: *European Lithosphere Dynamics* (Ed. by Gee D. and Stephenson R.) Geological Society of London Memoir 32, 191–206.
- Huddleston R.G., (1990): *Hydrology*. Open File Report No. H90-8, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, NM.
- Huggerty G.M., Bowman R.S., (1994): Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 3, 452-458.
- Castaldi P., Santona L., Cozza C., Giuliano V., Abbruzzese C., Melis P., (2004): Recovery of soils contaminated with heavy metals: Preliminary results. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13 (11 B), 1232-1236.
- Цветковић В., Жумберковић В., Ресимић К., Попов О., (1998): Миоценски пирокластити Северне Бачке. Зборник радова 13. Конгреса геолога југославије, књига III, Петрологија, минералологија и геохемија, 187-193.
- Czurda K., Theofilou N., (1996): *Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe*. Karlsruhe, 2-19.
- Smiljanović Z., Batalović K., 1977: Geotehnička i geofizička ispitivanja terena na trasi tunela za interceptor na deonici Karaburma-Veliko Selo. Fond stručne dokumentacije Zavoda za izgradnju grada Beograda, Beograd, 254 стр.
- Cloetingh S., Bada G., Matenco L., Lankreijer A., Horávt H., Dinu C., (2006): Modes of basin (de)formation, lithospheric strength and vertical motions in the Pannonian–Carpathian system: inferences from thermomechanical modelling.

- In: European Lithosphere Dynamics (Ed. by Gee D. and Stephenson R.), Geological Society of London Memoir 32, 207–221.
- Coombs D. S., (1954): The nature and alteration of some triassic sediments from Southland New Zeland. Trans. Roy Soc. N. Z., v. 82, No. 1 (Min Abstr., v. 12, No 9, 1955)
- Cooney E.L., Booker N.A., Shallcross D.C., Steven G.W., (1999): Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. I.Characterization of the zeolite, Separ. Sci. Technol., 34, 2307-2327.
- Cooney, E.L., Booker, N.A., (1999): Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. Pilotscale study using continuous packed column process. Separ. Sci. Technol. 34, 2741-2760.
- Чичулић-Трифуновић М., Ракић М., (1977): Тумач за основну геолошку карту 1 : 100 000 лист Нови Сад L 34-100.
- Чонградац Г., (1978): Извештај о истражним радовима на туфовима Беочина у 1975/76. години, Фонд геозавода, Београд, 45 стр.
- Чонградац Г., (1986): Елаборат о квалитету и резервама туфова лежишта Беочин, Фонд Геозавода, Београд, 61 стр.

Web reference:

- <http://www.gsaresources.com>
- **Zeolites (natural)**, USGS Mineral Commodity Summaries 2011, 186p.-U.S. Geological Survey
- <http://www.intechopen.com/books/water-treatment>
- **IZA – INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, COMMISSION ON NATURAL ZEOLITES – Catalog of Deposits**
- <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.849073>

БИОГРАФИЈА

Владан (Драгиша) Кашић рођен је 18.11.1962. год. у Краљеву. Основну и средњу школу завршио је и Рашки. Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду–геолошки одсек, Смер за Истраживање лежишта минералних сировина завршио је 22. 09. 1987. године са темом Геологија лежишта дунита Пољане код Рашке и просечном оценом 8,06. На последипломским студијама на истом смеру магистрирао је 11. 07. 1995. године са тезом Компаративна анализа досадашњих истраживања златоносних наноса Пека и предлог њихове оптимизације.

Запошљава се 1990. године на Техничком факултету у Бору, као асистент на предметима Истраживање лежишта минералних сировина и Минералологија и петрографија. На ИТНМС у Београду прелази 2001. године, где је и сада запослен. На Институту се бави истраживањем лежишта минералних сировина, пројектовањем геолошких истражних радова, израдом Извештаја о извршеним геолошким истраживањима, израдом и одбраном Елабората о резервама лежишта различитих минералних сировина од којих су најзначајније: лежишта зеолита, кречњака, бентонита и других неметала и лежишта Pb-Zn, Au, Ag, W, Cu и других метала. Владан Кашић је учествовао на 4 пројекта (технолошки развој) Министарства просвете, науке и технолошког развоја републике Србије, у оквиру којих има 9 прихваћених техничких решења.

Садашња тема докторске дисертације одобрена му је 24.02. 2014. године, од стране Већа Техничких наука Универзитета у Београду. У току досадашњег рада објавио је више од 80 радова и саопштења објављених у домаћим и страним часописима и на конференцијама, од тога 3 у тематском зборнику међународног значаја (M14), 1 у врхунском међународном часопису (M21), 2 у међународном часопису (M23) и 3 у часописима међународног значаја верификованих посебном одлуком (M24), 1 предавање по позиву са међународног скупа штампано у целини (M31), 48 саопштења на међународним скуповима штампаних у целини (M33), 4 рада у водећем часопису националног значаја (M51), 1 рад у часопису националног значаја (M52), као и 14 саопштења на националним скуповима, 13 штампаних у целини (M63) и 1 штампан у изводу (M64).

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Владан Д. Кашић

Број индекса Г 168

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

МИНЕРАГЕНИЈА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 4.09.2017

Владан Д. Кашић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Владан Д Кашић

Број индекса Г 168

Студијски програм Геологија

Наслов рада МИНЕРАГЕНИЈА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

Ментор Проф. др Драгана Животић, ван. проф. РГФ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 4.09.2017.

Владан Д Кашић

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

МИНЕРАГЕНИЈА ЗЕОЛИТСКИХ ТУФОВА СРБИЈЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 4.09.2017.



1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.