

Minerálne zloženie, charakteristické vlastnosti a možnosti využitia zeolitového tufitu z lokality Nižný Hrabovec

JÁN KOZÁČ, DANIEL OČENÁŠ, DUŠAN RUSŇÁK, JÁN HOPPAN

Geologický prieskum, n. p., Spišská Nová Ves, stredisko aplikovanej technológie nerastných surovín, Jesenského 3, 040 00 Košice

(5 obr. a 5 tab. v texte)

Doručené 26. 11. 1981

Минералогическое сложение, характеристические свойства и возможности использования цеолитовых туфов месторождения Нижний Грабовец (Восточная Словакия)

Было установлено, что туфы месторождения Нижний Грабовец (т. н. „грабовецкие туфы“) содержат приблизительно 40—56 % клиноптилолита. Этот цеолитовый минерал возник благодаря замене вулканического стекла в процессе цеолитизации.

В статье приведены химические и минералогические сложения и также объём обмена катионов и сорбционные свойства цеолитовой породы. При использовании 3N раствора аммонийного хлорида доходит к полному обмену катионов из клиноптилолита. Было установлено, что обмен катионов с 3 N раствором NH_4Cl является 0,94—1,32 мекв/100 гр и с 0,15 N раствором NH_4Cl 0,64—0,9 мекв/гр.

Термически активизированная (кальцинованная) порода адсорбирует приблизительно 0,07—0,09 гр. H_2O пары на 1 гр. образца при 50% относительной влажности. Адсорбционная возможность CO_2 была 0,6 и NH_3 0,05 гр.⁻¹. Цеолитовые туфы со содержанием клиноптилолита над 50% были опробованные как диететическая придача в сравнении с обычной кормной смесью для сельскохозяйственных животных. Предварительно были получены хорошие результаты.

Mineralogy, characteristic properties and utilization possibilities of zeolitic tuffite from Nižný Hrabovec (East Slovakia)

Zeolitic tuffite from Nižný Hrabovec, earlier described as rhyodacite tuffite, was found to contain approximately 40—56 % clinoptilolite. The zeolite was formed from volcanic ash as a product of its diagenetic alteration. Chemical and mineralogical composition as well as ion-exchange capacity and sorption properties of the zeolite rock are given. Using 3N ammonium chloride solution, the NH_4^+ ion exchanged nearly completely all exchangeable cations of clinoptilolite. Thus the ion-exchange capacity was 0.94—1.32 meq.g⁻¹ and 0.64—0.9 meq.g⁻¹ with 3N and 0.15N ammonium chloride respectively. Thermally activated (calcined) zeolite rock adsorbed approx. 0.07—0.09 g H_2O vapors per 1 g

sample at 50 % relative humidity. Adsorption capacities for CO_2 and NH_3 gases were 0.06 and 0.05 g^{-1} respectively. Zeolitic tuffite containing more than 50 % clinoptilolite was tested as a dietary supplement for livestock with positive effects.

Prvé a z praktického hľadiska zaujímavé výskyty zeolitov sedimentárno-vulkanogénneho pôvodu v oblasti východoslovenských neovulkanitov pri obci Nižný Hrabovec a Kučín v okrese Vranov n/Topľou opísali E. Šamajová — I. Kraus (1976, 1977). Podľa nich sa prejavy intenzívnej zeolitizácie kyslých vulkanoklastik viažu na stratigraficky začlenený a z geologickej literatúry dobre známy horizont tzv. hraboveckého tufitu. Ide o horninu petrograficky pôvodne označovanú ako ryodacitové tufity patriace do morského až brakického vývoja vrchnej časti spodného bádenu, ktoré tvoria niekoľko šošovkovitých polôh smeru SSZ—JJV v pieskovcovom komplexe. Pravá mocnosť najrozsiahlejšej polohy tufitu so sklonom 45 až 70° na JZ v oblasti Nižného Hrabovca kolíše od 90 do 120 m. Stenový opustený lom na severovýchodnom okraji obce Nižný Hrabovec odкрýva asi 40 m tejto polohy. Pôvodným dominujúcim komponentom tufitu bol popolovitý vitrický materiál. Zeolit vznikol záménou vulkanického skla.

Charakteristika miest odberu vzoriek a vzorkovaného materiálu

Vzorky na petrograficko-mineralogický a technologicko-aplikačný výskum sme odobrali výlomom horniny z rozličných miest steny vo výške 5 až 7 m od päty lomu pri obci Nižný Hrabovec. Vzorkovaný materiál je kompaktná jemnozrnná a po vysušení silne hygroscopická hornina svetlozelenej farby s lastúrnatým lomom.

Horninu v pravej časti steny lomu (pri čelnom postavení k stene) reprezentovala vzorka označovaná ako NH-PS, v strednej časti NH-S a v ľavej časti NH-JS.

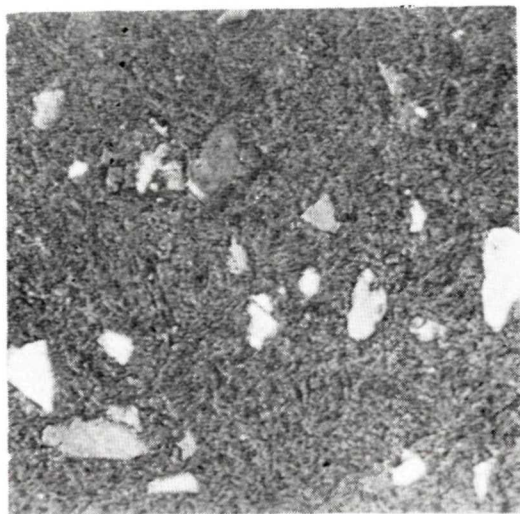
Minerálne a chemické zloženie horniny

Pri mikroskopickom pozorovaní má skúmaná hornina kryštalovitoklastickú štruktúru. Okrem základnej zeolitizovanej hmoty, ktorá je väčšinou izotropná, sa dajú rozlíšiť plagioklasy, kremeň a zriedkavejšie biotit, ktorý sčasti postihla premena. Množstvo kryštaloklastov a ich rozmery sú premenlivé. Podľa nášho zistenia sa ich množstvo v sledovanej hornine pohybuje od 11 do 15 % (obr. 1). Takýto obsah súhlasí s údajmi E. Šamajovej — I. Krausa (1977), ktorí uvádzajú v priemere pod 20 % kryštaloklastov. Potvrdila to aj lineárna planimetrická analýza. Z klastov sú v prevahe plagioklasy. Detailnejším bádáním vzoriek sme zistili, že v prípade plagioklasov ide o labradorit a andezín. Na labradorit poukázali merania pomocou energetického disperzného analyzátoru v súčinnosti s elektrónovou mikrosondou a na andezín chemické analýzy kryštaloklastov po odstránení základnej hmoty selektívnym lúhovaním vzoriek (obr. 2). Chemické zloženie plagioklasov a modálne zastúpenie ich zložiek uvádzame v tab. 1. Hornina obsahuje 8 až 11 % plagioklasov, 2 až 3 % kremeňa a okolo 1 % biotitu. Tieto obsahy sme určili jednak lineárnou planimetrickou analýzou a jednak rgt difrakčnou analýzou klastov izolovaných z horniny selektívnym lúhovaním (obr. 2).

Základná hmota sledovanej horniny po odstránení podielu kryštaloklastov predstavuje 85 až 89 %. Jej podstatnou minerálnou zložkou je autigénny klinoptilolit — zeolitový minerál heulanditovej štruktúrnej skupiny. Klinoptilolit sa okrem troch

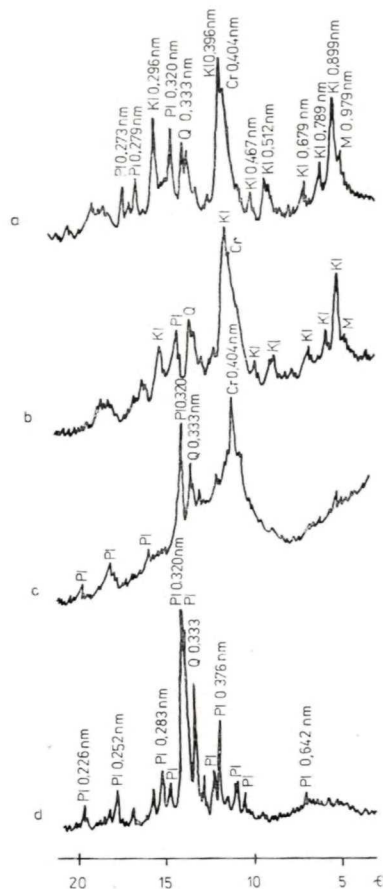
dominantných línií rtg difrakčnej analýzy, a to $d(020) = 0,899\text{--}0,902\text{ nm}$, $d(131) = 0,395\text{--}0,397\text{ nm}$, $d(151) = 0,295\text{--}0,297\text{ nm}$, prejavuje prakticky všetkými difrakčnými líniami (obr. 2a), ktoré pri tomto mineráli udávajú tabuľky ASTM.

Rtg analýz sa v základnej hmote horniny okrem klinoptilolitu zistil aj cristobalit ($d = 0,404\text{--}0,405\text{ nm}$), resp. opál-cristobalit, ako ho v prírodných zeolitoch opisuje M. Kastner — S. A. Stonecipher (1976). Obsah cristobalitu sme orientačne stanovili v rozsahu od 6 do 9 % rtg difrakčnou analýzou vzoriek po selektívnom odstránení klinoptilolitu lúhovaním. V prípade opálu-cristobalitu ide o kryštalograficky nedokonale usporiadaný cristobalit so širším difúznym pásom okolo 0,38 až 0,41 nm. Nevylučuje sa ani výskyt amorfného $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, tzv. opálu-A, ktorý spolu s röntgenamorfnými alumosilikátmi vytvorenými popri klinoptilolite pri devitrifikácii a zeolitizácii vulkanického skla



Obr. 1. Kryštaloklasty plagioklasov a kremeňa v základnej zeolitej hmote. Nikoly X, zväčš. 160×

Fig. 1. Photomicrograph of plagioclase and quartz crystals in a zeolite groundmass. Crossed nicols, magn. 160×



Obr. 2. Rtg difrakčné záznamy zeolitového tufitu a jeho zvyškov po selektívnom chemickom lúhovaní. a — východisková vzorka zeolitového tufitu, b — zvyšok po lúhovaní v konc. H_3PO_4 za varu, c — zvyšok po lúhovaní v konc. HCl za varu, d — zvyšok po lúhovaní v konc. roztoku NaOH (30 %) za varu, Kl — klinoptilolit, Cr — cristobalit, Q — kremeň, Pl — plagioklas, M — sluda (?)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powdered zeolitic tuffite and its residues after selective chemical treatment. a — sample of zeolitic tuffite before the treatment, b — residue after treatment in boiling conc. H_3PO_4 , c — residue after treatment in boiling conc. HCl , d — residue after treatment in boiling conc. solution NaOH (30 %), Kl — clinoptilolite, Cr — cristobalit, Q — quartz, Pl — plagioclase, M — mica (?)

predstavuje röntgenamorfnú fázu. Takéto alumosilikátové amorfne fázy, ktoré vznikli pri zeolitizácii vulkanického materiálu, opisujú viacerí autori (Kastner — Stonecipher, 1976, Mumpton — Ormsby, 1976, Sheppard, 1976 a i.).

Kryštály a zhluky kryštálov klinoptilolitu pre ich veľmi malé rozmery a intímne prerastanie amorfou fázou a cristobalitom sa v polarizačnom mikroskope nedajú morfológicky rozlíšiť. Základná zeolitová hmota má izotropný charakter. Pomocou

rastrovacieho elektrónového mikroskopu možno pozorovať tabuľkovitý, aj keď morfológicky menej výrazný vývoj klinoptilolitu. Tabuľky klinoptilolitu (obr. 3) nie sú morfológicky tak dobre vyvinuté, ako má napríklad izoštruktúrny, megaskopický a kryštalograficky dobre usporiadaný heulandit alebo klinoptilolity niektorých známych svetových lokalít, ako je napr. Hector (Kalifornia), Castle Creek (Idaho), Hungry Valley (Nevada) a i. (Mumpton — Ormsby, 1976). Rozmery tabuliek klinoptilolitu

Chemické a modálne zloženie plagioklasov v zeolitovom tufite z Nižného Hrabovca
Chemical analyses and modal composition of plagioclases in zeolitic tuffite from Nižný Hrabovec

Tab. 1

Zložka	NH-PS	NH-S	NH-LS	NH-PS
	1	2	3	4
SiO ₂	58,89	58,63	59,19	56,00
Al ₂ O ₃	25,12	24,94	24,79	25,95
CaO	6,98	6,89	6,64	13,04
Na ₂ O	6,95	6,36	6,70	2,90
K ₂ O	0,93	1,81	1,58	1,77
ostatné primesi	1,13	1,37	1,10	0,34
Súčet	100,00	100,00	100,00	100,00

Modálne zloženie
Modal composition

albitová zložka	58,75	53,76	56,64	24,53
anortitová zložka	34,62	34,18	32,94	64,76
ortoklasová zložka	5,50	10,69	9,32	10,45
ostatné primesi	1,13	1,37	1,10	0,26
zistený plagioklas	andezín			labradorit

1—3 — stanovené chemickou analýzou kryštaloklastov vyseparovaných z horniny chemickým lúhovaním, 4 — stanovené pomocou energetického disperzného analyzátoru (EDAX) na výrastlici plagioklasu v nábruse pre mikrosundu

1—3 — chemical analyses of plagioclases separated by chemical treatment, 4 — microprobe analysis (EDAX) on plagioclase phenocryst

v zeolitovej hornine z Nižného Hrabovca dosahujú zhruba 15 mikrometrov. Na elektrónových mikrofotografiách možno väčšinou pozorovať jednu až dve morfológicky výraznejšie plochy. Miesta s časticami bez výraznejšieho tvarového obmedzenia pravdepodobne zodpovedajú amorfnej fáze. Podľa F. A. Mumpton — W. C. Ormsbyho (1976) sú v prírodných zeolitoch sedimentárno-vulkanogénneho pôvodu časté prípady, keď monoklinický habitus kryštálov klinoptilolitu nemožno rozoznať ani pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu a na mikrofotografiách vidieť iba masu bezhranových častíc. Rtg analýza pritom poukazuje na podstatné zastúpenie klinoptilolitu. Podľa našich pozorovaní to sčasti platí aj o zeolitovom tufite z Nižného Hrabovca.

Stanovenie obsahu klinoptilolitu

Na obsah klinoptilolitu v hornine poukazujú hlavne tieto parametre:

- kapacita výmeny katiónov horniny iónom NH_4^+ z výmenného roztoku
- integrálna (plošná) intenzita charakteristických rtg difrakcií klinoptilolitu pri

$d(020) = 0,899\text{--}0,902 \text{ nm}$ a $d(151) = 0,295\text{--}0,297 \text{ nm}$

— množstvo tzv. zeolitovej vody, ktorá pri zahrievaní uniká v intervale od 60 do 400 °C (z termických analýz)

— hodnota adsorpcie H_2O pary tepelne aktivovanou horninou (do 400 °C) pri konštantnej relatívnej vlhkosti, teplote a tlaku prostredia.

Ak hornina neobsahuje montmorillonit, dáva najreprodukovateľnejšie výsledky metóda založená na zisťovaní kapacity výmeny katiónov. Keď je prítomný aj montmorillonit, je výhodné použiť metódu merania integrálnej (plošnej) intenzity charakteristických rtg difrakcií klinoptilolitu.

Pri stanovovaní obsahu zeolitu na základe kapacity výmeny katiónov v hornine z Nižného Hrabovca podľa nášho experimentálneho zistenia platia tieto závislosti:

$$y = 0,4255 x \quad [1]$$

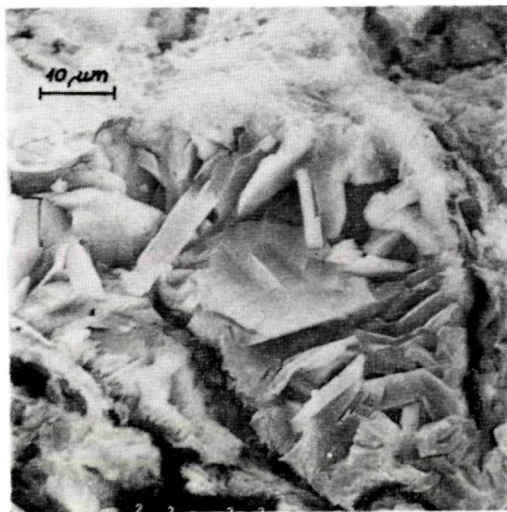
pri použití 3-normálneho (molárneho) roztoku NH_4Cl a

$$y = 0,6212 x \quad [2]$$

pri použití 0,15 normálneho (molárneho) roztoku NH_4Cl , pričom y je obsah klinoptilolitu v % hmotnosti a x je kapacita výmeny katiónov v mekv/100 g ($10^3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$). Hodnoty sa vzťahujú na vzorku horniny vysušenú pri 105 °C.

Z praktickej stránky majú stanovenia s 0,15 N roztokom tú výhodu, že sa s nimi ako so zriedenými roztokmi pracuje pohodlnejšie. Prakticky úplná výmena katiónov pri zeolite nastáva až pri použití roztoku 3 N.

Medzi obsahom klinoptilolitu v hornine a integrálnou intenzitou jeho dvoch cha-



Obr. 3. Elektrónová mikrofotografia klinoptilolitu v nižnohraboveckom zeolitovom tufite. Zväčš. 900×

Fig. 3. Scanning electron micrograph of clinoptilolite in a zeolitic tuffite from Nižný Hrabovec, East Slovakia. Magn. 900×

rakteristických difrakčných maxím je priama závislosť. Jej vzťah je daný pracovnými podmienkami pri rtg analýze. V našich podmienkach merania (mikrometa II, goniometer GON-3, žiarenie CuK_{α} , clony 5/2, posuv papiera zapisovača $600 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$, posuv ramena goniometra $1^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, citlivosť $3 \cdot 10^2 \text{ imp} \cdot \text{s}^{-1}$, tlenie 10) sme zistili, že tento vzťah je

$$y = 3x \quad [3]$$

kde y vyjadruje obsah klinoptilolitu v hornine a x integrálnu intenzitu dvoch difrakcií klinoptilolitu v cm^2 [$d(020) + d(151)$]. Reprodukovateľnosť výsledkov pri tejto metóde nie je taká dobrá ako pri predchádzajúcej.

Najhodnovernejšie a zároveň reprodukovateľné výsledky z použitých uvedených metód poskytla metóda založená na kapacite výmeny kationov. Ňou sme stanovili obsah klinoptilolitu v hornine v rozsahu 40 až 56 % (Kozáč, 1981). Obsah klinoptilolitu klesá generálne smerom k podložíu polohy zeolitizovaného tufitu (pri pohľade na lomovú stenu sprava doľava).

Účinnosť a zároveň úplnosť výmeny iónov sme sledovali pomocou selektívneho chemického lúhovania vzoriek (obr. 2), ako aj rtg a chemickými analýzami pred lúhovaním a po ňom. Zastúpenie jednotlivých kationov zúčastňujúcich sa na výmene sme zistili z rozdielu obsahu Ca, Mg, K a Na

pred výmenou a po výmene s 3 N roztokom NH_4Cl (tab. 2). Hodnovernosť dosiahnutých výsledkov sme kontrolovali pomocou referenčnej vzorky bulharského prírodného zeolitu z oblasti Rodop so známym obsahom klinoptilolitu 78 %. Získané hodnoty sú v tab. 3.

Integrálna intenzita rtg difrakcií, hodnoty H_2O unikajúcej do 400°C z TG krivky a adsorpčná kapacita H_2O pary termicky aktivovanou horninou sú v dobrej korelácii s týmito hodnotami (tab. 3).

Charakteristika klinoptilolitu

Klinoptilolit z nižnohraboveckého zeolitového tufitu je v podstate vápenato-draľselným typom a jeho zloženie možno vyjadriť nasledujúcimi kryštalochemickými vzorcami.

Vo vzorke

NH-PS $(\text{Ca}_{1,85}\text{Mg}_{0,13}\text{K}_{1,76}\text{Na}_{0,29})$

$(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$

NH-S $(\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,13}\text{K}_{1,83}\text{Na}_{0,33})$

$(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$

NH-LS $(\text{Ca}_{1,63}\text{Mg}_{0,12}\text{K}_{1,81}\text{Na}_{0,60})$

$(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$

Chemické zloženie klinoptilolitu a výpočet kryštalochemických vzorcov je v tab. 4.

Z ďalších vymeniteľných kationov sa

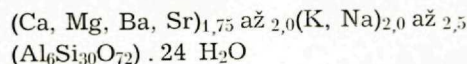
Kapacita výmeny podľa jednotlivých kationov a obsah klinoptilolitu
Ion-exchange capacity, according to individual exchangeable cations and the
clinoptilolite content

Tab. 2

Vzorka	Kapacita výmeny kationov v mekv/100 g s 3 N výmenným roztokom NH_4Cl vzorky vysušenej pri 105°C					Obsah klinoptilolitu (hmotn. %)
	Ca	Mg	K	Na	Súčet	
NH-PS	81,25	5,54	38,76	6,32	131,87	56,11
NH-S	70,75	4,95	35,89	6,45	118,04	50,23
NH-LS	51,17	3,76	28,37	10,84	94,14	40,06

chemicky preukázala prítomnosť Ba a Sr (v hodnote 0,0X ‰). Ich nízke zastúpenie hodnotu výmennej kapacity prakticky neovplyvňuje.

Sumárny vzorec, ktorý charakterizuje klinoptilolit z hľadiska celkového zastúpenia jednovalentných a dvojvalentných katiónov, možno napísať v tvare



Vo vzorcoch používame teoretické hodnoty Si a Al. K takémuto zovšeobecneniu opravňujú výsledky výpočtu tetraedricky

sa viažúcich Si a Al atómov v základnej zeolitej hmote (35,95 až 36,03 na elementárnu bunku pri základe 72 kyslíkov), ktoré sa blížila teoretickým hodnotám (Si 29,18—29,79, Al 6,24—6,77).

Teoretický výpočet molekúl H_2O vo vzorci (15,76 ‰) približne zodpovedá experimentálne stanoveným hodnotám vody unikajúcej do 400 °C pri stanovenom obsahu klinoptilolitu v hornine.

Z chemického zloženia horniny a z experimentálne stanoveného obsahu klinoptilolitu, cristobalitu a kryštaloklastov sme určili celkové minerálne zloženie zeolitového tufitu z Nižného Hrabovca (Kozáč,

Základné fyzikálnochemické parametre zeolitového tufitu z Nižného Hrabovca a im zodpovedajúci obsah klinoptilolitu a ich porovnanie s bulharským prírodným zeolitom

Basic physico-chemical data corresponding with total clinoptilolite content in zeolitic tuffite from Nižný Hrabovec and reference sample of natural zeolite from Bulgaria

Tab. 3

Vzorka	Plošná intenzita rtg. reflexov (cm ²)	H ₂ O + z TG krivky (‰)	Adsorpčná kapacita H ₂ O pary (‰)	Kapacita výmeny katiónov (mekv/100 g)		Obsah klinoptilolitu (‰ hmotn.)
	1	2	3	4	5	
NH-PS	20	8,79	9,15	90,32	131,87	56
NH-S	16	8,10	8,43	80,35	118,04	50
NH-LS	13,5	7,51	7,99	64,48	94,14	40
Bulharský prírodný zeolit	25	11,00	10,73	124,00	181,00	77

1 — Integrálna intenzita — súčet plošných difrakčných maxim $d(020) + d(151)$ v cm², 2 — úbytok zeolitej vody v ‰ hmotnosti do 400 °C odčítaný z TG krivky derivatografického rozboru, 3 — adsorpčná kapacita vodnej pary pre horninu (tepelne aktivovanú do 400 °C) pri relatívnej vlhkosti 50 ± 2 ‰, teplote prostredia 20 ± 2 °C a tlaku 101,3 kPa v ‰ hmotnosti, 4 — čiastková kapacita výmeny katiónov s 0,15 N roztokom NH_4Cl vzorky vysušenej pri 105 °C, 5 — maximálna kapacita výmeny katiónov s 3 N roztokom NH_4Cl vzorky vysušenej pri 105 °C, 6 — obsah klinoptilolitu v hornine v ‰ hmotnosti — zaokrúhlené hodnoty

1 — integral intensity of X-ray diffractions $d(020) + d(151)$ in cm², 2 — $\text{H}_2\text{O} + 400$ °C from TG curve of derivatographic analysis, 3 — adsorption capacity of zeolite rock for H_2O vapor, 4 — partial cation-exchange capacity with 0,15 N NH_4Cl , 5 — maximal cation-exchange capacity with 3 N NH_4Cl , 6 — clinoptilolite content in wt. ‰ (rounded values)

1981). Uvádza ho tab. 5. Obsah röntgenamorfnej hmoty vzniknutej z vulkanického popola spolu s klinoptilolitom sme určili dopočtom do 100 %.

Úprava horniny

Minerálne zloženie horniny a celkový charakter v nej vystupujúcich minerálov (veľkosť a tvar kryštálov, ich vzájomné intímne prerastanie navzájom aj s amorfnou fázou) nedávajú reálne predpoklady

efektívnej úpravy smerujúcej ku koncentracii klinoptilolitu. Úpravnicke skúšky (hydrocyklón, gravitačné triedenie, flotácia a i.) potvrdili, že minerálne zložky tvoriace základnú hmotu horniny prakticky nemožno od seba oddeliť. Preto treba využívať zeolitovú horninu s takým obsahom klinoptilolitu, aký má v prírode. Niektoré vlastnosti ju predurčujú na praktické využitie v národnom hospodárstve. Vyžaduje si iba mechanickú úpravu, napr. drvenie, mletie, triedenie, sušenie, príp. peletizáciu a termickú aktiváciu.

Chemické zloženie klinoptilolitu v zeolitovom tufite z Nižného Hrabovca
Chemical and ionic composition of clinoptilolite in zeolitic tuffite
from Nižný Hrabovec

Tab. 4

Zložka	vzorka NH-PS			vzorka NH-S			vzorka NH-LS		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
SiO ₂	65,75	70,70		65,71	70,66		65,70	70,65	
Al ₂ O ₃	11,16	12,00		11,15	11,99		11,15	11,69	
CaO	3,78	4,06	145,09	3,68	3,96	141,51	3,33	3,58	127,93
MgO	0,19	0,20	9,89	0,19	0,20	9,89	0,18	0,19	9,39
K ₂ O	3,03	3,26	69,22	3,14	3,38	71,77	3,11	3,34	70,92
Na ₂ O	0,33	0,35	11,29	0,37	0,40	12,90	0,78	0,84	27,10
H ₂ O	15,76	9,43		15,76	9,41		15,76	9,41	
Súčet	100,00	100,00	235,49	100,00	100,00	236,07	100,00	100,00	235,34

Elementárna bunka pri základe 72 kyslíkov
Unit cell (number of cations) on the basis of 72 oxygens

Si	30,0		30,0		30,0
Al	6,0		6,0		6,0
Ca	1,85		1,80		1,63
Mg	0,13		0,13		0,12
K	1,76		1,83		1,81
Na	0,29		0,33		0,69
H ₂ O	24,0		24,02		24,0
Σkat.	6,01		6,02		6,0

1 — zeolitový tufit predsušený voľne na vzduchu, 2 — vysušený pri 105 °C, 3 — maximálna kapacita výmeny kationov v mekv/100 g (10² mol.kg⁻¹) na vysušenej vzorke pri 105 °C. Σkat. = 2(Ca + Mg) + K + Na

1 — zeolitic tuffite dried at room temperature, 2 — dried at 105 °C, 3 — max. cation-exchange capacity in meq/100 g (or 10² mol.kg⁻¹) related on the condition of sample dried at 105 °C. Σcat. = 2(Ca + Mg) + K + Na

Chemické a minerálne zloženie zeolitového tufitu z Nižného Hrabovca
Chemical analyses and mineralogical composition of zeolitic tuffite occurring
near Nižný Hrabovec

Tab. 5

Zložka	vzorka NH-PS		vzorka NH-S		vzorka NH-LS	
	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	68,32	71,85	68,10	71,46	69,75	72,91
TiO ₂	0,18	0,19	0,19	0,20	0,19	0,20
Al ₂ O ₃	11,85	12,46	12,72	13,35	12,05	12,60
Fe ₂ O ₃	1,15	1,21	1,18	1,24	0,96	1,00
CaO	2,76	2,90	2,67	2,80	2,37	2,48
MgO	0,53	0,56	0,82	0,86	0,65	0,68
K ₂ O	2,56	2,69	2,63	2,76	2,32	2,42
Na ₂ O	0,79	0,83	0,61	0,64	1,04	1,09
H ₂ O ⁺	6,77	7,12	6,61	6,94	6,39	6,68
H ₂ O ⁻	4,90	(5,15)	4,71	(4,94)	4,34	(4,54)
Súčet	99,81	99,81	100,24	100,25	100,06	100,06

Minerálne zloženie horniny
Mineralogical composition of the zeolite rock

klinoptilolit	56	50	40
röntgenoamorfná fáza	22,5	31,7	40
plagioklasy	9,6	7,8	10,7
cristobalit	8,6	6,3	8,7
kremeň	2,3	3,2	2,6
biotit	1	1	1
Súčet	100,0	100,0	100,0

1 — základný stav horniny, 2 — hornina vysušená pri 105 °C H₂O— (105 °C) sa nezačítava do celkového súčtu analýzy

1 — sample of zeolitic tuffite, 2 — sample dried at 105 °C H₂O— (105 °C) in brackets is not included in the sum

Základné fyzikálochemické vlastnosti horniny

Charakteristickými vlastnosťami horniny sú

— schopnosť vo vysušenom, resp. termicky aktivovanom stave adsorbovať vodu a niektoré plyny, ako je CO₂, NH₃, SO₂, H₂S, NO_x a i.

— schopnosť vymieňať kationy z vodného prostredia

— schopnosť sorbovať NH₃, amíny a amoniakové komplexy z ich roztokov.

Skúšky ukázali, že najvhodnejšia teplota aktivácie horniny je 400 až 450 °C (pozri obr. 4). Po aktivácii na takúto teplotu dosahuje najvyššiu adsorpčnú schopnosť. Vyššia teplota aktivácie ako 450 °C postupne znižuje adsorpčnú kapacitu a pri teplote nad 800 °C klesá skoro na nulovú hodnotu, čo súvisí s úplnou deštrukciou kryštálovej mriežky klinoptilolitu.

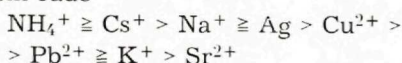
Termicky aktivovaná hornina adsorbuje pri 50 %nej relatívnej vlhkosti prostredia 8 až 9 g H₂O/100 g, pri vysokej relatívnej vlhkosti 98 % až 17–18 g H₂O na 100 g

vzorky. Adsorpčné izotermy pri rozličnej vlhkosti prostredia sledovanej horniny v porovnaní s maďarským a bulharským prírodným zeolitom, ako aj s ďalšími materiálmi uvádzame na obr. 5.

Sorpcia CO_2 termicky aktivovanou horninou je okolo 6 g/100 g a NH_3 okolo 5 g/100 g vzorky.

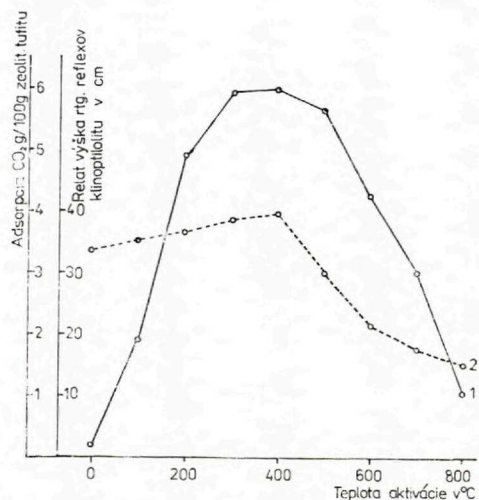
Zeolitová hornina má aj bez predchádzajúcej termickej aktivácie vysokú adsorpčnú schopnosť a selektivnosť voči amoniaku, amínom a amoniakovým komplexom kovov. Jej adsorpčná schopnosť závisí najmä od koncentrácie týchto látok v roztoku, času styku a od zrnitosti sorbentu. Zo skúšok vyplynulo, že napr. zeolitový filter zo sledovanej horniny zrnitosti 0,6 až 1,0 mm v objeme 1 m³ dokáže

pri koncentrácii NH_3 v čpavkovej vode 0,1 g.l⁻¹ úplne odstrániť NH_3 z 2,5 m³ takejto vody pri rýchlosti prietoku roztoku 0,15 cm³.s⁻¹. Pri prietoku 10 m³ čpavkovej vody tento filter odstráni už iba 80 až 90 % NH_3 z pôvodného jeho obsahu vo vode (sorpcná kapacita pri danej koncentrácii NH_3 vo vode je 0,072 mol.kg⁻¹). Zeolitový tufit z Nižného Hrabovca má schopnosť vymieňať kationy z vodných roztokov. Najvyššiu citlivosť a kapacitu výmeny kationov vykazuje voči NH_4^+ iónom. Kapacita výmeny kationov najviac závisí od koncentrácie týchto iónov v roztoku. Pri koncentrácii NH_4^+ v roztoku 3 mol.dm⁻³ je kapacita výmeny 0,94 až 1,32 mol.kg⁻¹ a pri koncentrácii 0,15 mol.dm⁻³ je zhruba 1,46-krát menšia, a to 0,64 až 0,90 mol.kg⁻¹. Vysoká citlivosť voči NH_4^+ iónom znamená pomerne dosť vysokú kapacitu výmeny 0,58 mol.kg⁻¹ aj pri veľmi zriedenom roztoku, ako je koncentrácia NH_4^+ 0,01 mol.dm⁻³. Citlivosť voči Cs^+ a výmenná kapacita je zhruba rovnaká ako k NH_4^+ iónom. K ostatným sledovaným jednomocným a dvojmocným kationom klesá v nasledujúcom rade



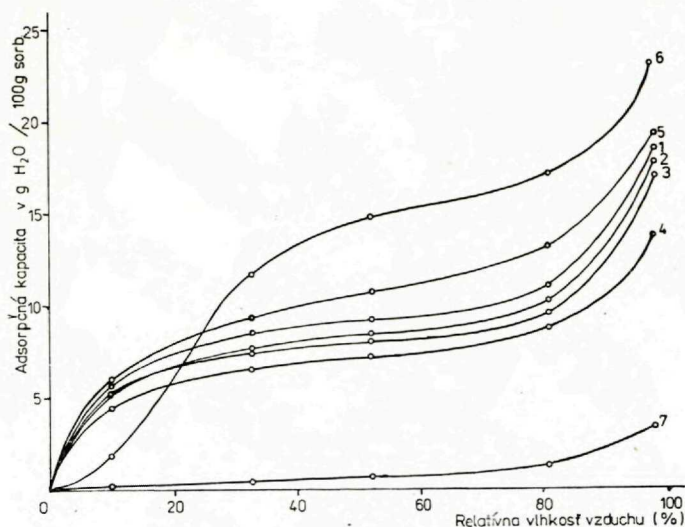
Možnosti využitia zeolitevej horniny

Adsorpčné schopnosti, výmenná kapacita a z toho hlavne afinita nižnóhrabovského zeolitového tufitu voči NH_4^+ iónom a amoniaku sú prirodzeným základom na jeho využitie v živočíšnej výrobe, veterinárstve, pri ochrane životného prostredia a v poľnohospodárstve vôbec. Aplikčné skúšky realizované v spolupráci s Vysokou školou veterinárnou v Košiciach (Bartko et al., 1981) poukázali na to, že zeolitový tufit môže byť vhodným prostriedkom na pufráciu kyslých metabolických



Obr. 4. Adsorpcia CO_2 tepelne aktivovaným zeolitovým tufitom v závislosti od teploty aktivácie (kalcinácie). 1 — adsorpcia CO_2 v g na 100 g vzorky, 2 — relatívna výška (intenzita) rtg difrakčných reflexov klinoptilolitu v cm

Fig. 4. CO_2 adsorption by thermally activated zeolitic tuffite vs. temperature of activation (calcination). 1 — CO_2 adsorption capacity expressed as g CO_2 per 100 g sample, 2 — relative intensity (height) of X-ray diffractions of clinoptilolite expressed in cm



Obr. 5. Adsorpčné izotermy H_2O pary na tepelne aktivovanom zeolitovom tufite, silikagéle a pemze. 1 — vzorka NH-PS, zeolitový tufit Nižný Hrabovec, 2 — vzorka NH-S, zeolitový tufit Nižný Hrabovec, 3 — vzorka NH-ES, zeolitový tufit Nižný Hrabovec, 4 — zeolitový tuf, lokalita Rátka, Maďarsko, 5 — prírodný zeolit zo severovýchodných Rodop, Bulharsko, 6 — silikagél, 7 — pemza, lokalita Trňa

Fig. 5. Adsorption isotherms of H_2O vapor on thermally activated zeolitic tuffite, silica-gel and pumice. 1 — sample NH-PS, Nižný Hrabovec, zeolitic tuffite, 2 — sample NH-S, zeolitic tuffite from Nižný Hrabovec, 4 — zeolitic tuff from Rátka, Hungary, 5 — natural zeolite from northeastern Rhodope, Bulgaria, 6 — silica gel, 7 — pumice, locality Trňa in southeastern Slovakia

porúch zvierat v dávke 0,45 g na kg živej hmotnosti. Takéto intoxikácie hospodárskych zvierat sa vyskytujú napríklad pri skrmovaní repných rezkov. Pri dávkovaní 5 % hmotnosti zeolitového tufitu, ktorý mal podľa nášho hodnotenia vyše 50 % obsah zeolitu, do bežnej krmnej zmesi prasiat sa po dvojmesačnom sledovaní dosiahol o 20 % vyšší hmotnostný prírastok zvierat. Ukázalo sa, že sa takýmto spôsobom dá aj kladne ovplyvňovať životné prostredie na živočíšnych farmách. Adsorpčné schopnosti zeolitej horniny eliminujú výrazný špecifický zápach trusu, zlepšujú jeho konzistenciu na manipuláciu a pri aplikácii trusu ako hnojiva pôsobia regulačne na postupné uvoľňovanie živín, čím zabráňujú ich vyplavovaniu z pôdy.

Z ďalších oblastí možného využitia su-

roviny treba spomenúť:

— sušenie a čistenie plynov (vykurovacie plyny, zemný plyn, priemyselné odpadové plyny)

— znižovanie obsahu vody v rozličných kvapalných, najmä nepolárnych médiách (oleje, freónové chladiarenské zmesi a pod.)

— čistenie odpadovej vody miest, poľnohospodárskych a priemyselných podnikov filtráciou (znižovanie obsahu NH_4^+ , NH_3 , aminov a v prípade rádioaktívneho odpadu aj Cs^+)

— úprava pôdy a prídavkov do minerálnych a prirodzených hnojív na zvýšenie úrodnosti poľnohospodárskych kultúr

— niektoré adsorpčné a katalytické účely v priemysle.

Zeolitová hornina z Nižného Hrabovca

má predpoklady na širšie uplatnenie sa v národnom hospodárstve. Ložisko však treba geologicky overiť z hľadiska zásoby a kvality suroviny, ako aj dôkladnejšie preskúmať jej aplikáciu v rozličných odvetviach.

Recenzoval I. Kraus

LITERATÚRA

- Bartko, P. — Vrzgula, L. — Prosbová, M. — Blažovský, J. 1981: Správa o preskúšaní možnosti využitia zeolitu v živočíšnej výrobe. *Manuskript — Vysoká škola veterinárna Košice*. 114 s.
- Kastner, M. — Stonecipher, S. A. 1976: Zeolites in pelagic sediments of the Atlantic, Pacific and Indian oceans, Natural zeolites. *International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. Tucson, Arizona, pp. 199—220.
- Kozač, J. 1981: Nižný Hrabovec — zeolitové tufity. Aplikovaný výskum. [Záverečná správa.] *Manuskript — Geologický priestup, SGÚ Bratislava*. 376 s.
- Mumpton, F. A. — Ormsby, W. C. 1976: Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. *Natural Zeolites. International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. Tucson, Arizona, pp. 113—132.
- Šamajová, E. — Kraus, I. 1976: Nálevová správa o regionálnej zeolitizácii ryodacitového tufitu z okolia Nižného Hrabovca. *Manuskript — GÚ PFUK Bratislava*. 12 s.
- Šamajová, E. — Kraus, I. 1977: Zeolitové vulkanoklastiká — nová perspektívna surovina SSR. *Geol. průzk.*, 19, 8, s. 230—233.
- Sheppard, R. A. — Gude, A. J. — Edson, G. M. 1976: Bowie zeolite deposit, Cochise and Graham Counties, Arizona, Natural Zeolites. *International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. Tucson, Arizona, pp. 319—328.

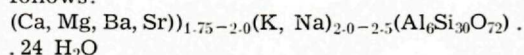
Mineralogy, characteristic properties and utilization possibilities of zeolitic tuffite from Nižný Hrabovec (East Slovakia)

JÁN KOZÁČ — DANIEL OČENÁŠ — DUŠAN RUSŇÁK — JÁN HOPPAN

Pale—green tuffite rock, in earlier petrographic works described as a rhyodacite tuffite, was found to contain authigenic clinoptilolite (Šamajová — Kraus, 1976, 1977). The zeolite mineral is thought to have formed chiefly by the alteration of a volcanic glass in aqueous environment. Samples needed for the examination (NH-PS, NH-S and NH-LS) were taken from a rock wall of abandoned quarry near Nižný Hrabovec village.

The original vitroclastic structure of the rock is well preserved, but the presence of a fresh, unaltered volcanic glass has not been observed. Powder X-ray diffraction patterns reveal the clinoptilolite as a predominant mineral, however monoclinic habit of this mineral is not easily recognized in the scanning electron microscope. The plates or blades of clinoptilolite are generally less than 15 μm in length.

The zeolite rock was found to contain approximately 40—56 % clinoptilolite, 22—37 % hydrous X-ray amorphous aluminosilicate phase, 8—11 % plagioclases, 6—9 % cristobalite (or opal-CT), 2—3 % quartz and about 1 % biotite. Clinoptilolite is Ca, K — rich variety and its unit cell formula might be written as follows:



where Ca and K are 1.63—1.85 and 1.76—1.83 respectively, Mg and Na are 0.12—0.13 and 0.29—0.69 respectively. Ba and Sr contents are insignificant when compared with four cations cited above.

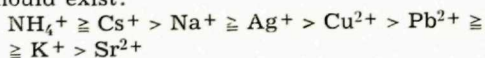
The zeolitic tuffite exhibits the ion — exchange properties. Ion-exchange capacity for NH_4^+ , using 3N and 0.15N ammonium chloride is 0.94—1.32 and 0.64—0.9 meq. g^{-1} (or mol. kg^{-1}) respectively. 3N solution of ammonium

chloride exchanged nearly all exchangeable cations of clinoptilolite. It has been observed that there is a close relation between the ion-exchange capacity and the clinoptilolite content, and the function may be expressed as follows:

$$y = 0.4255 x$$

where, y is clinoptilolite content in the zeolite rock in wt. % and x is cation-exchange capacity expressed in meq per 100 g sample, related at the dry state at 105 °C.

Ion-exchange experiments indicate that for cations studied, the selectivity sequence should exist:



Sorption capacity for $\text{NH}_3(\text{N})$ removal from water containing 100 mg $\text{NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ was 0.07 meq $\text{NH}_3(\text{N}) \cdot \text{g}^{-1}$ (or $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) granular zeolitic tuffite fraction 0.6–1.0 mm at a constant flow rate $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Granulated and thermally activated (calcined up to 400 °C) zeolite rock adsorbed 0.075–0.09 g H_2O vapors per 1 g sample at 50 % relative humidity, at normal barometric pressure and constant temperature $20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$. Adsorption capacities for CO_2

and NH_3 gases were 0.06 and 0.05 g per 1 g zeolitic tuffite respectively. Beneficiation tests were carried out in an attempt to upgrade the total zeolite content. Due to the mineralogical character of the minerals present in the rock, practically no increase in total zeolite content was achieved, using wet cycloning, heavy liquid separation and flotation techniques.

Zeolitic tuffite containing more than 50 % clinoptilolite was tested as a dietary supplement for livestock. When 5 % of this zeolite rock in powder form (minus 0.09 mm) was introduced into swine rations, the growth rate of pigs was clearly increased. The average weight gain of pigs in the experimental group (after 2 months) was about 20 % larger than those in the comparison group.

Depending on physical and chemical properties, the zeolite rock from Nižný Hrabovec, will certainly be useful in many other industrial and agricultural fields (waste water-treatment processes, animal excrement treatment, soil conditioners, adsorbents for water removal from refrigerants, for SO_2 , CO_2 , NH_3 removal processes from waste gases, etc.).

Preložil J. Kozáč

AKTUALITA

Stav a perspektívy prieskumu dekoračného kameňa na strednom Slovensku

LADISLAV LACKO

Состояние и перспективы разведки декоративных камней в Средней Словакии

В последнее время уделяется большое внимание поискам декоративных камней всей территории Западных Карпат. Тут кроме травертинов другие типы этого сырья почти неизвестны. На Средней Словакии были разведаны новые подходящие материалы как: биотитовые гранодиориты при деревне Чёрный Балог (уже разрабатывается) порфиновый гранит на месторождении Гельпа, тёмносерые гутенштейнские известняки при деревне Лопей. Перспективным также является и порфиновый гранит месторождения Доброч-Керасово и лиасовые известняки на месторождении Словенска Любча.