

Prvé ložisko zeolitu v Československu: výsledky prieskumu klinoptilolitového tufu v Nižnom Hrabovci (východné Slovensko)

IMRICH VARGA

Geologický prieskum, 040 51 Košice

(5 obr. v texte)

Doručené 10. 10. 1983

Первое месторождение цеолитов в Чехословакии: результаты разведки клиноптилолитового туфа Нижнего Грабовца (Восточная Словакия)

Месторождение клиноптилолитового туфа Нижнего Грабовца представляет первое разведанное месторождение цеолита в ЧССР. Является частью ниже- даже среднебаденского бракическо-морского осадконакопления и возникло в пелитоморфных туфах риодацитового сложения. Туф содержит в среднем 56 % клиноптилолита, приблизительно 20 % плагиоклазов, 15—20 % смектитового минерала (селадонит?), ÷ 12 % кристобалита и 0,4 % свежего биотита. Были установлены стехиометрические отношения обмена катионов и их распределение на месторождении. Местами замечается гипергенные изменения цеолитового туфа.

The first zeolite deposit in Czechoslovakia: results of geological exploration of the clinoptilolite tuff in Nižný Hrabovec (Eastern Slovakia)

The deposit of clinoptilolite tuff in Nižný Hrabovec represents the first accumulation of zeolite assessed by geological prospection in Czechoslovakia. The deposit participates on a Lower to Middle Badenian, marine to brackish, sequence and originated in pelitomorphous tuff of rhyodacite composition. The tuff contains 56 % clinoptilolite in average, about 20 % of feldspars, 15 to 20 % of smectitic mineral (seladonite ?), about 12 % of cristobalite and 0.4 % of fresh biotite. Stoichiometric proportions of exchangeable cations have been established together with their distribution throughout the body of the deposit. Hypergenous alterations of the tuff have been found in places.

Zeolity sa v súčasnosti stali jednou z najzaujímavejších netradičných nerastných surovín. Sorpčné a katalytické vlast-

nosti najmä syntetických zeolitov sa doteraz využívali v rozličných odvetviach priemyslu a až zdokonalenie identifikač-

ných metód viedlo k objaveniu početných ložísk zeolitov vo svete a k ich veľmi rozmanitému využívaniu (Mumpton, 1973).

Výskyty prírodných zeolitov, ktoré by mohli byť objektmi geologického prieskumu, sú doteraz známe iba z kyslých vulkanoklastických hornín neogénneho veku na Slovensku (Šamajová — Kraus, 1974, 1978). Autigénne zeolity, nahrádzajúce pôvodnú vulkanoklastickú a sklovitú hmotu, reprezentuje takmer výlučne klinoptilolit a mordenit, t. j. vysokokremičité zeolity. Objavenie výskytov takýchto hornín je zásluhou I. Krausa a E. Šamajovej (l. c.). Prvé aplikačné skúšky využiteľnosti, ako aj overenie metodiky ich stanovovania v horninách sú výsledkom práce Strediska aplikovanej technológie nerastných surovín Geologického prieskumu v Košiciach (Kozáč et al., 1981, Kozáč — Očenáš, 1982). Aplikačné skúšky na využitie v poľnohospodárstve sa vykonali najmä v Ústave experimentálnej veterinárnej medicíny VŠV v Košiciach.

Praktické možnosti využitia prírodných zeolitov vychodia z ich vysokej ionoménicovej schopnosti a selektivity, reverznej schopnosti hydratácie a dehydratácie, vysokej sorpčnej schopnosti najmä plyných látok a z toho, že ich možno opakovane používať. Tieto vlastnosti predurčujú zeolitovú surovinu hlavne na využitie v poľnohospodárskej veľkovýrobe, a to v živočíšnej, ako aj v rastlinnej, ale aj pri ochrane prostredia, v chemickej technológii a inde.

Pozoruhodné výsledky aplikačných testov v živočíšnej výrobe (najmä v chove ošpaných) viedli aj k urýchleniu prieskumného overovania zeolitového tufu v Nižnom Hrabovci. Súčasne s vyhľadávacím prieskumom tohto ložiska prebehli veľkoplošné pokusy ich využitia v poľnohospodárstve. Zeolit ako prídavok do krmiva zlepšuje zdravotný stav hospodárskych zvierat, znižuje straty počas chovu,

zachováva kvalitu produkovaného mäsa a zlepšuje mikroklimatické podmienky chovu a ekonómiu veľkochovu. Pokusy ukázali, že zeolitové aditíva nenahrádzajú základné živiny, ale pomáhajú dokonalejšie ich využívať.

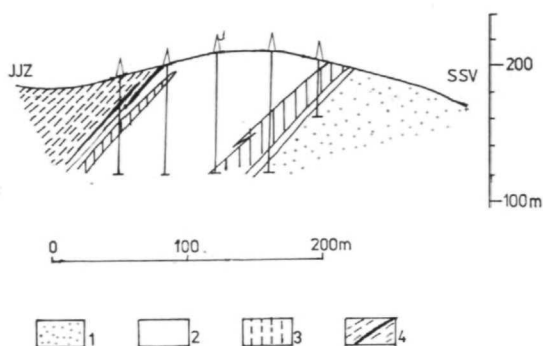
Vynikajúce výsledky sa vo svete dosiahli aj pri používaní zeolitu ako benefikátora pôdy v intenzívnych rastlinných hospodárstvach (najmä skleníkoch).

Ložisko klinoptilolitového tufu v Nižnom Hrabovci je prvým prieskumne overeným ložiskom zeolitu v ČSSR. Jeho podrobné poznanie a pomerne presné overenie zásoby a kvality suroviny v etape vyhľadávacieho prieskumu poskytlo podklady na ďalší prieskum, teraz už v priemyselných kategóriách zásob. Súčasne sa získalo množstvo mineralogických a chemických poznatkov o variabilnosti suroviny, ako aj o jej úžitkových vlastnostiach (výmennej kapacite).

Geologická stavba ložiska

Ložisko je časťou spodnobádenského až strednobádenského vulkanicko-sedimentárneho sledu usadeného v morskem (a čiastočne brakickom?) prostredí. Hlavná poloha vulkanoklastík ryodacitového petrochemického zloženia vytvára 100–150 m mocné a až 7 km dlhé monoklinálne uložené teleso (obr. 1).

Priemerný úklon monoklinálne deformovaného telesa ložiska je cca 45° na JZ až JJZ. Jeho podložie tvorí polymiktný piesok a pieskovec, v nadloží je slienitý piesok, bentonitický a piesčitý íl s polohami málo spevneného pieskovca, ktoré ešte obsahujú niekoľko menších tufitických polôh. Prerušenie sedimentácie klastík v dôsledku depozície vulkanogénnych vrstiev ložiska možno jasne preukázať chýbaním alogénnej prímesi v tufe (charakteristická asociácia ťažkých minerálov



Obr. 1. Geologický profil ložiska zeolitového tufu v Nižnom Hrabovci. 1 — piesok a pieskovec s vrstvičkami ílovca, 2 — klinoptilolitový tuf s čiastkovou výmennou kapacitou nad 0,75 val. kg^{-1} , 3 — klinoptilolitový tuf s čiastkovou výmennou kapacitou pod 0,75 val. kg^{-1} , 4 — slienitý íl, piesok, ílovec s polohou bentonitu

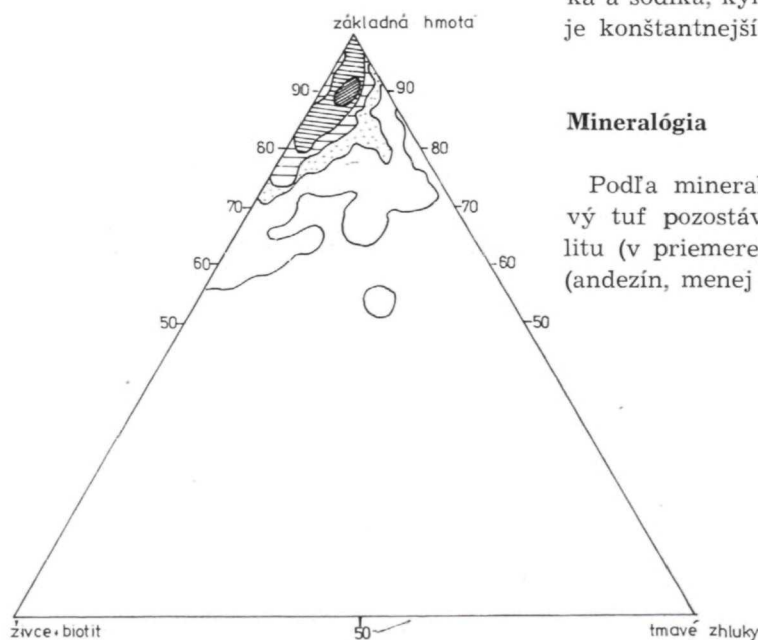
Fig. 1. Geological profile of the zeolite tuff deposit in Nižný Hrabovec. 1 — sand and sandstone with clast layers, 2 — clinoptilolite tuff of over 0.75 val. kg^{-1} partial exchange capacity, 3 — the same with less than 0.15 val. kg^{-1} partial exchange capacity, 4 — marly clay, sand, claystone with bentonite seam

klastik, ostrou hranicou medzi podložnými sedimentmi a tufmi a rozmyvmi tufu, spolupôsobiacimi pri vytváraní bentonitických vrstvičiek v nadloží). Tektonické porušenie, okrem monoklinálneho uloženia celého ložiska, je zanedbateľné a prejavuje sa puklinatosťou paralelnou s vrstvitosťou a dvoma nevýraznými systémami priečných puklín, odrážajúcimi pohyby na priečných zlomoch v okolí ložiska.

Prevládajúca hornina ložiska je pomerne monotónna. Je to pelitomorfny, zriedka psamitický vulkanoklastický tuf svetlozelenkavej alebo sivastej farby bez makroskopicky rozpoznateľných súčiastok. Výnimkou sú iba menšie polohy v spodnej časti vrstiev, kde je niekedy rozpoznateľná prímes živcov a ojedinele drobné šupinky biotitu. Chemické zloženie tufu je ryodacitové s priemerným obsahom SiO_2 69,25 %, Al_2O_3 12,15 %, celk. Fe_2O_3 1,51 %, MgO 1,03 %, CaO 3,21 %, Na_2O 0,63 %, K_2O 2,83 % a sumou H_2O 7,25 %. Z potenciálne výmenných kationov preukazuje relatívne veľké variácie distribúcia draslíka a sodíka, kým obsah vápnika a horčíka je konštantnejší.

Mineralógia

Podľa mineralogického zloženia zeolitový tuf pozostáva z cca 56 % klinoptilolitu (v priemere). Ostatné súčasti sú živce (andezín, menej mikroklin) do 20 % (prie-



Obr. 2. Kvantitatívne pomery medzi množstvom základnej hmoty, živcov + biotitu a tmavých zhlukov („sedadonit“)

Fig. 2. Quantitative proportions of the groundmass, feldspar + biotite and dark chambers „sedadonite“)

merne 8,5 %), doteraz iba približne identifikovaný listový silikát pravdepodobne seladonitového zloženia (do 20 % a 15 % priemerne), cristobalit (12 %) a čerstvý biotit vo veľmi malom množstve (približne 0,4 %). Planimetrické analýzy pomohli kvantitatívne zhodnotiť minerálny obsah (obr. 2 a 3), ako aj stanoviť pôvodnú vulkanogénnu minerálnu asociáciu (dnes premenenú zeolitizačnými procesmi), ktorá obsahovala plagioklas, sanidín (?), kremeň, biotit a kyslé vulkanické sklo. Na rozdiel od toho sa minerálna asociácia zeolitového tufu zisťovala oveľa prácnejšie a vyžadovala okrem kvantitatívnych rtg a selektívnych analýz výmeny (podľa jednotlivých iónov) s rozličnou koncentráciou roztoku NH_4Cl (0,15 a 5 M) aj chemické analýzy suroviny pred výmenou a po nej, aby sa mohla stanoviť prítomná minerálna asociácia klinoptilolit — seladonit (?) — cristobalit, ktorá vznikla v ryodacitovom tufe zeolitizačnými procesmi.

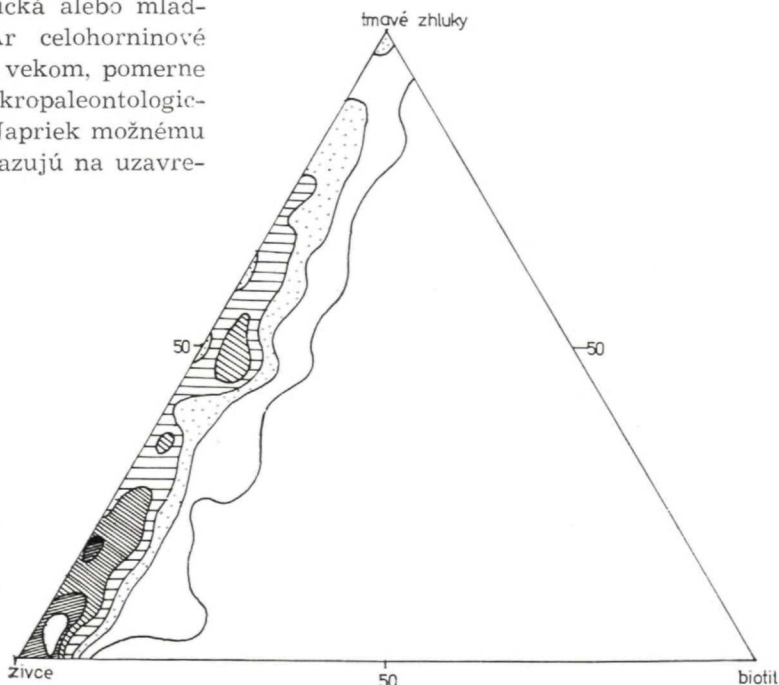
Vek zeolitizácie je nateraz predmetom diskusie (neskorodiagenetická alebo mladšia), ale existujúce K/Ar celohorninové analýzy sa s geologickým vekom, pomerne spoľahlivo datovaným mikropaleontologicky, značne rozchádzajú. Napriek možnému úniku argónu údaje poukazujú na uzavre-

tie K/Ar systému horniny pred 7,7 až 8,3 mil. rokov, čo je cca stredný panón, kontrastujúci so spodnobádenským až strednobádenským vekom sedimentov a synchrónneho vulkanizmu.* Je pozoruhodné, že podľa termodynamických úvah hĺbka vzniku asociácie s klinoptilolitom by si v tomto období vyžiadala min. 2–3 km nadložných sedimentov. Detailné štatistické zhodnotenie vzťahov medzi kvantitatívnym mineralogickým zložením suroviny a množstvom vymeniteľných, ako aj rezistentných katiónov umožnilo pomerne spoľahlivo stanoviť distribúciu klinoptilolitu v hornine spolu so zákonitosťami zmien jeho chemického zloženia. Klinoptilolit nižnohraboveckého ložiska sa môže klasifikovať ako K-Ca typ s priemerným stechiometrickým vzorcom

* To znamená, že v strednom panóne už bola hornina zeolitizovaná.

Obr. 3. Kvantitatívne pomery medzi množstvom živcov, biotitu a tmavých zhlukov („seladonit“)

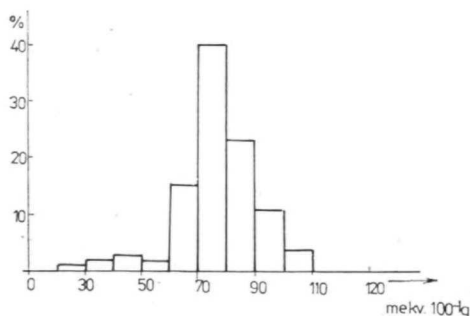
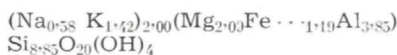
Fig. 3. Quantitative proportions between the amounts of feldspar, biotite and dark chambers („seladonite“)





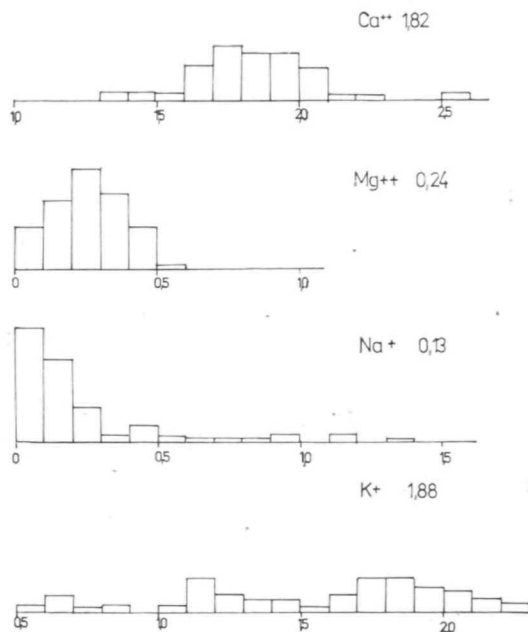
Distribúcia vymeniteľných katiónov suroviny je na obr. 4. Stanovenie presného stechiometrického zloženia klinoptilolitu v jednotlivých prípadoch sťažuje to, že vysoká koncentrácia chloridu amónneho v roztoku (5M) pravdepodobne atakuje aj vždy prítomný listový silikát zeolitového tufu, čo sa potom vyjadruje nestechiometrickým množstvom draslíka a horčíka vo výmenách (obr. 5). Tento najpravdepodobnejší seladonitový minerál sa doteraz exaktne neidentifikoval a jeho chemické zloženie je odvodené iba nepriamo. Je pozoruhodné, že reflex okolo 10 Å v röntgeno-difrakto-metrických záznamoch tufu je nezvyčajne silný, aby ho mohol spôsobiť iba prítomný biotit. Na druhej strane Mg-K ostatek po výmene je často mimoriadne vysoký, aby sa mohol zahrnúť do biotitu alebo živca.

Podľa priemerného stechiometrického vzorca klinoptilolitu a známeho zloženia živca a biotitu možno modelový stechiometrický vzorec „seladonitu“ vyjadriť ako



Obr. 4. Histogram distribúcie čiastkových výmenných kapacít klinoptilolitového tufu s 0,15 M roztokom NH_4Cl

Fig. 4. Frequency distribution of partial exchange capacities of the clinoptilolite tuff using 0.15 M solution of ammonium chloride



Obr. 5. Histogram distribúcie stechiometrických pomerov vymeniteľných katiónov v klinoptilolite s vyznačením mediánov hodnôt pre jednotlivé katióny

Fig. 5. Frequency distribution of stoichiometric proportions of exchangeable cations in clinoptilolite with median values

Pri predpoklade takého „modelového“ zloženia množstvo tohto jemne dispergovaného minerálu dosahuje do 20 % a spôsobuje aj svetlozelenkavú farbu zeolitového tufu.

Druhotné premeny

Špecifickou črtou ložiska je prítomnosť pripovrchových premien zeolitevej horniny vedúcich k redistribúcii jej vymeniteľných katiónov. V pripovrchových podmienkach klesá najmä obsah sodíka v klinoptilolite (jeho podiel na celkovej výmene) až na nulovú hodnotu. Naopak v hlbších častiach je miestami obsah Na^+

vo výmenách nezvyčajne vysoký. Najstálejšiu distribúciu preukazuje draslík, kým obsah vápnika a horčíka v zeolite je o niečo premenlivejší. Surovina pravdepodobne pôsobí ako molekulárne sito aj v prírodných podmienkach, ale nemožno vylúčiť, že veľké kanáliky klinoptilolitovej štruktúry sú v pripovrchových podmienkach blokované vyžrážaným karbonátom (kalcit?) z prírodných kyslých uhličitanových roztokov. Preto povrchové vzorky neumožňujú zhodnotiť kvalitu suroviny v celom ložisku. Podrobné vzorkovanie umožnilo odvodiť regresnú formulu na prognostické ocenenie kvality zásob prítomných v oblastiach, v ktorých sa prieskumné vrty doteraz nerealizovali.

Vyhľadávací prieskum bol zhodnotený výpočtom zásob v kat. C₂ ložiska v Nižnom Hrabovci a ocenením prognózných zdrojov v celom rozšírení nižnohrabovského tufu. Výsledky prieskumu umožnili navrhnúť ďalšie, podrobnejšie prieskumné

práce potrebné na zhodnotenie priemyselného významu ložiska.

Recenzoval I. Kraus

LITERATÚRA

- Kozáč, J. — Očenáš, D. — Derco, J. — Rusnák, D. 1981: Nižný Hrabovec — zeolitové tufy, aplikovaný technologický výskum. [Záverečná správa.] Manuscript — *Geologický prieskum Spišská Nová Ves*.
 Kozáč, J. — Očenáš, D. 1982: Stanovenie obsahu klinoptilolitu v zeolitových tufitoch. *Mineralia slov.*, 14, s. 549—552.
 Mumpston, F. A. 1973: Worldwide deposits and utilization of natural zeolites. *Industrial Minerals (London)*, No 73, pp. 2—11.
 Samajová, E. — Kraus, I. 1974: Prejavy zeolitizácie vo východoslovenských a stredoslovenských neovulkanitoch. *Správa za r. 1971—1973 pre priebežnú oponentúru*. Manuscript — PFUK Bratislava, s. 110—142.
 Samajová, E. — Kraus, I. (1977): Zeolitová vulkanoklastická hornina — nová perspektívna surovina SSR. *Geol. průzkum*, 19, 8, s. 230—233.

The first zeolite deposit in Czechoslovakia: results of geological exploration of the clinoptilolite tuff in Nižný Hrabovec (Eastern Slovakia)

IMRICH VARGA

The Nižný Hrabovec clinoptilolite deposit occurs in acidic volcanoclastics (rhyodacite composition) of Lower to Middle Badenian age. The main body of the deposit creates a single monoclinical bed of NW—SE strike dipping by 45° to SW and the average thickness is 100 to 150 m. Volcanoclastic of the deposit proper in a 7 km long belt. The amount of clinoptilolite is 50 per cents in average, further constituents of the rock are feldspars, quartz, cristobalite, less biotite and a hitherto only roughly identified (smectitic?)

mineral assigned as seladonite. Detailed tests allowed to establish the accurate chemical composition of the clinoptilolite and the amounts of other minerals. A surface-near alteration led to the redistribution of exchangeable cations in the clinoptilolite tuff but does not influence the quality of the raw. The raw material is aimed for use in livestock farming as additive to food. Further investigations are in course for the assessment of economic value of the deposit.

Preložil autor