

ZEOLITI V OLIGOCENSKIH TUFIH MED MOZIRJEM IN CELJEM

Anton Grimšičar

S 4 slikami med tekstem in z 2 slikama v prilogi

Geološki opis

Pri geoloških raziskavah smo imeli večkrat priložnost spoznati raznovrstnost tufov smrekovške erupcije širom Slovenije. Od debelozrnatih tufov, ki se pojavljajo od Luč v Šavinski dolini do Velenja v bližini oligocenske andezitne vulkanske črte, do drobnozrnatih, ki so bolj oddaljeni od nje proti jugu in se med njimi pojavljajo vedno debelejši vložki laporjev in bentonitov (Grimšičar, 1954, 166, Rihteršič, 1958, 194/5).

Od nahajališč smo podrobno raziskali zaenkrat samo dve najpomembnejši, ki ju že dalj časa izkoriščajo; to sta Gorenje in Zaloška gorica.

Nahajališče Gorenje leži severozahodno od istoimenske vasi blizu ceste Gorenje—Mozirje, oziroma Mozirje—Šoštanj (sl. 1). V bližini so včasih pridobivali tuf predvsem kot okrasni kamen, ki je bil značilen zaradi okroglastih rjavih »bombe«. Te »bombe« hitreje preperevajo kot osnova, zato so zadnja leta izkoriščanje opustili.

Ko smo spomladi 1963 vzeli vzorce za laboratorijsko raziskavo, je bilo že znano, da ta tuf s pridom uporablja cementna industrija. Pokazal je namreč ugodne pucolanske lastnosti z apnom (tlačna trdnost 66 kp/cm², upogibna trdnost 23,5 kp/cm²). Ponovno smo večji povprečen vzorec vzeli leta 1965 in ga raziskali tudi mineraloško.

Žal se med debelimi skladi tufa pojavljajo neenakomerne debele plasti tufsko-laporastega glinovca, ki ima le slabe pucolanske lastnosti in preizkušanci niso stabilni. To kaže, da vsebuje lapor primesi montmorillonita, kar so potrdile tudi mineraloške raziskave.

Nahajališče Zaloška gorica so odprli leta 1963 zaradi ugodne lege in velike pucolanske aktivnosti tufa (tlačna trdnost 109 kp/cm², upogibna trdnost 28,3 kp/cm²) (sl. 2). V kamnolomu, ki je do sedaj dal že okrog 300.000 m³ pucolanskega materiala, so pomešane razne vrste pretežno drobnozrnatih pelitskih tufov. Ti preidejo na skrajnem jugovzhodu pri vrhu celo v bentonit. Vzorec, ki smo ga vzeli leta 1965, predstavlja povpreček celotnega kamnoloma na dolžini okrog 200 metrov in v višini od 10 do 20 metrov. Vzorčevali smo v 16 brazdah prek vseh sten.

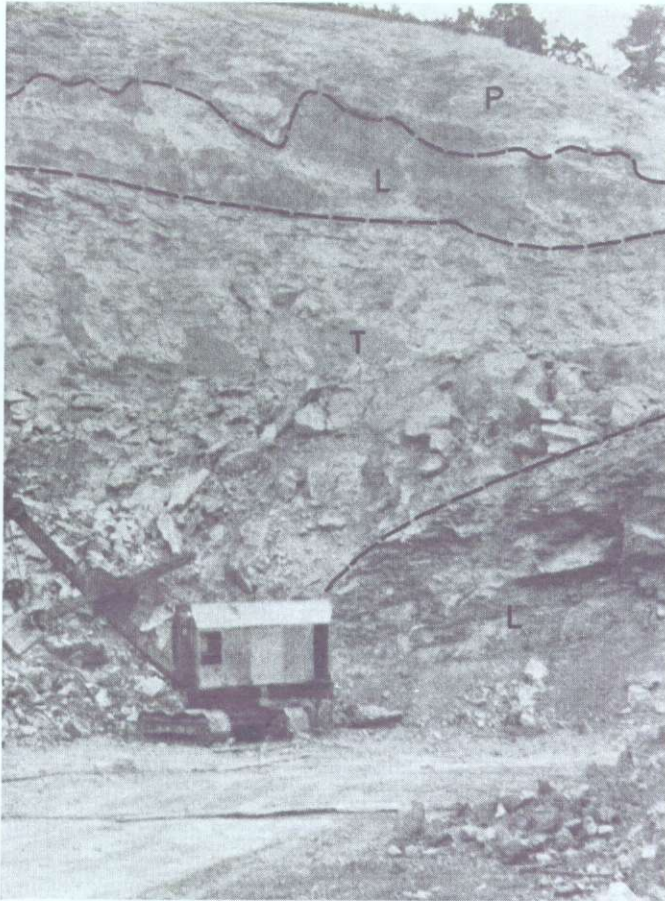
Mineraloške raziskave

Posameznih plasti zaenkrat še nismo analizirali, ampak le mineralno sestavo v splošnem.

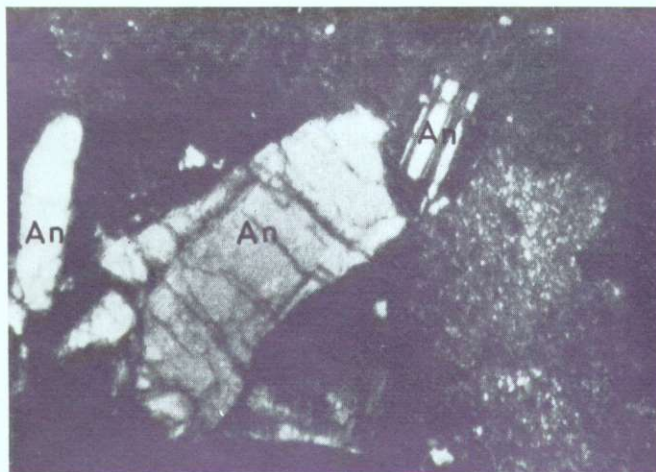
Mikroskopska raziskava vzorca Gorenje (sl. 3) je pokazala, da ga sestavlja v glavnem (85 %) drobno kristalinična tufska snov s kloritom in z veliko analcima. Precej je andezina (14 %), kristobalita, kalcita, kremenca, magnetita in pirita.

Izotropna drobno kristalinična snov z analcimom prevladuje v spodnjem zahodnem delu kamnoloma

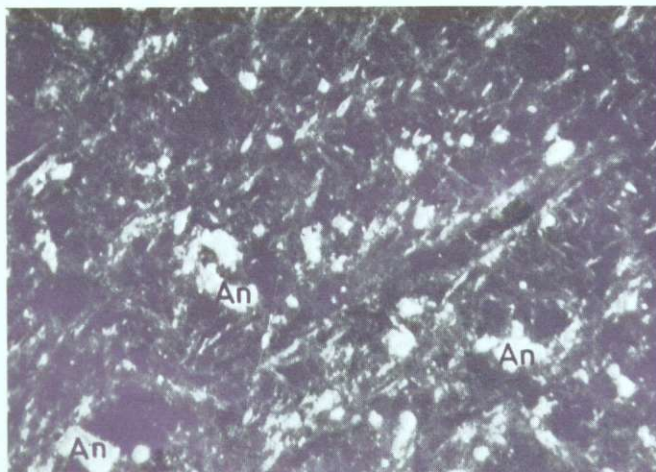
Mikroskopska raziskava vzorca tufa Zaloška gorica (sl. 4) je pokazala, da izotropna snov v celoti močno prevladuje, kar kaže na veliko primes zeolita (z lomnim količnikom 1,4680 do 1,4998). Interferenčne barve so



Sl. 1. Fig. 1. Kamnolom — Quarry of Gorenje. *P* preperel tuf — weathered tuff.
L tufsko laporasti glinovec — marly tuffaceous clay. *T* tuf — tuff.



Sl. 3. — Fig. 3. Mikroskopski posnetek tufa Gorenje. Pov. 43×, nikoli +. Veliki svetli vtrošniki andezina (An) in tufske mase. — Microphotograph of Gorenje tuff, × 43, + Nicols. Large light phenocrysts of andesine (An) and tuff substance.



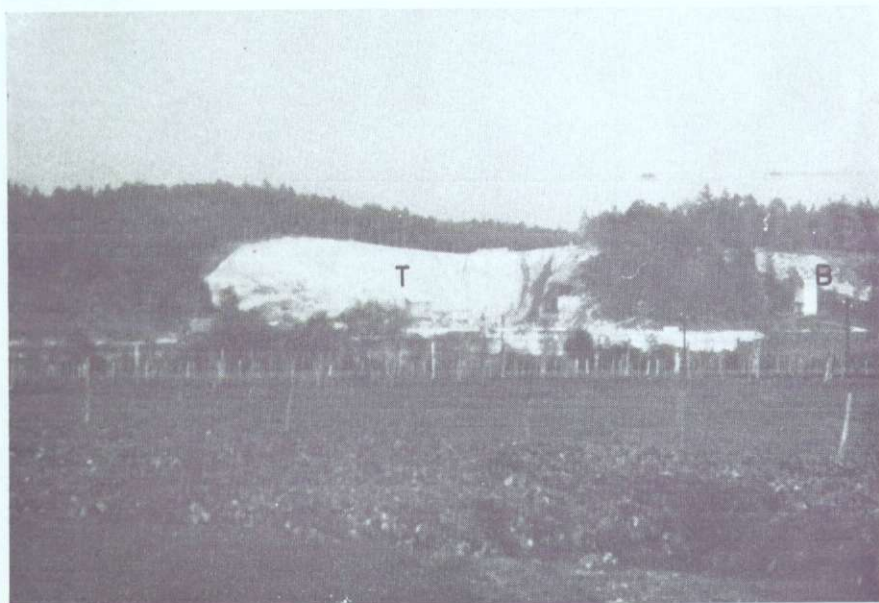
Sl. 4. — Fig. 4. Mikroskopski posnetek tufa iz Zaloške gorice. Pov. 43×, nikoli +. Majhni vtrošniki andezina (An) in tufska masa. — Microphotograph of Zaloška gorica tuff. × 43, Nicols +. Small phenocrysts of andesine (An).

Kemična analiza

	Gorenje		Izmenjalni kationi po Hissingu v milivalih		
	Zaloška gorica		Gorenje	Zaloška gorica	
SiO ₂	63,45	67,52	Ca ⁺⁺	31,25	52,80
Al ₂ O ₃	18,36	14,34	Mg ⁺⁺	7,68	15,20
Fe ₂ O ₃ (+ FeO)	4,46	2,29	Na ⁺	48,31	13,24
CaO	1,94	3,08	K ⁺	0,91	12,31
MgO	1,44	0,82	Skupaj:	88,15	93,55
SO ₃	0,21	0,47	* 10 % NH ₄ Cl		
Na ₂ O (K ₂ O)	3,69	2,04			
CO ₂	0,21	0,78			
Cl	+	0,10			
H ₂ O ⁺¹⁰⁵	5,77	7,67			
nedoločeno	0,20	0,38			

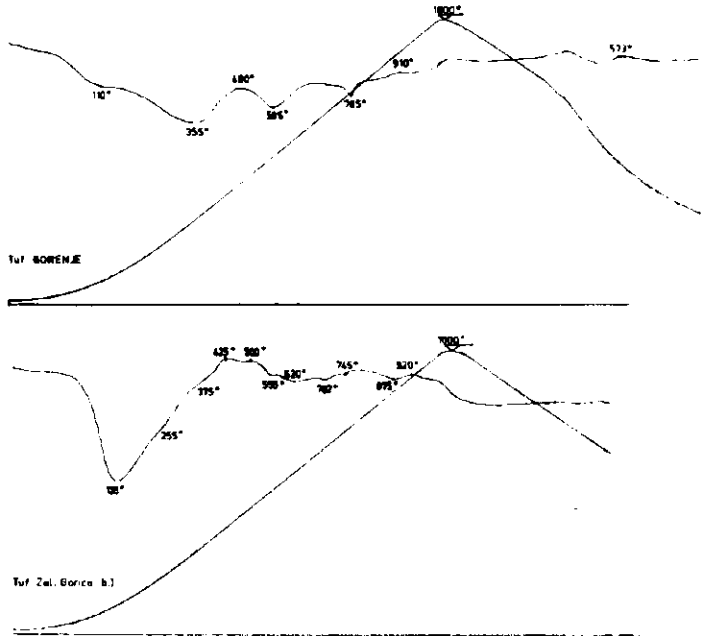
sive do bele. Glinenec je andezin, kremena je malo, malo je tudi pirita, kalcita in klorita. Od težkih mineralov smo našli sledove biotita, cirkona, rogovače, granata, anataza, levkoksena, rutila in pirofilita.

Diferenčno termično smo vzorec Gorenje analizirali z avtomatsko napravo Netzsch pri hitrosti 20^o C na minuto. Vzorec jasno kaže (sl. 5)



Sl. 2. — Fig. 2. Kamnolom — Quarry of Zaloška gorica. T tuf — tuff
B bentonit — bentonite clay.

na endotermni odklon pri 355° C, ki verjetno predstavlja glavni endotermni odklon za analcim in delno tudi za heulandit. Odklon je pokvarjen zaradi primesi pirita, ki ima eksotermno konico pri 480° C. Tudi endotermni odklon pri 585° C je verjetno še del odklona analcima (A-0044, Kirsch; A-0043, Mitchell), ki bi moral imeti konico pri 440 do 480° C. Endotermni odklon pri 785° C je verjetno zaradi majhne primesi montmorillonita in kalcita, delno pa lahko tudi heulandita (Mason in Sand, 1960, p. 344).



Sl. 5. — Fig. 5. Diferenčno termični analizi tufa iz nahajališč Gorenje in Zaloška gorica, 20° C/min, 1/2, Netzsch — Differential thermal analysis.

Diferenčno termično analizo vzorca Zaloška gorica smo izdelali enako kot za Gorenje (sl. 5). Značilen je zlasti velik začetni odklon pri 135° C, ki kaže na veliko količino medplastovno vezane vode. Ta je v zeolitih in predvsem v montmorillonitu. Endotermne stopnje pri 255°, 375°, 555°, 620° in 745°, kakor tudi eksotermni odklon pri 500° C kažejo na zeolit skupine klinoptilolita s primesjo heulandita, endotermne konice pri 702°, 875° in eksotermni odklon pri 920° C pa na primes montmorrillonita, verjetno predvsem kalcijevega tipa. Majhna eksotermna konica pri 425° C je verjetno od primesi pirita.

Rentgenska analiza vzorca Gorenje je bila posneta s pomočjo naprave Philips, CuK α , Ni, z režo 0,006" pri hitrosti papirja 1/8 inch/min. v rentgenskem laboratoriju ZRMK. Vzorec jasno kaže močne difrakcijske črte $d = 5,64 \text{ \AA}$, $4,843 \text{ \AA}$, $3,424 \text{ \AA}$ in $2,919 \text{ \AA}$ (sl. 6). Vse so značilne predvsem za

zeolit analcim. Tudi za izhodni mineral andezin-oligoklaz so značilni odkloni $d = 4,036 \text{ \AA}$, $3,750 \text{ \AA}$, $3,217 \text{ \AA}$ in $3,183 \text{ \AA}$. Odkloni so nekoliko manjši kot za analcim, kar dokazuje precejšnjo količino slednjega. Zelo močan je tudi odklon za kremen $3,348 \text{ \AA}$ in $4,266 \text{ \AA}$. Zaznavni so še odkloni za klinoptilolit-heulandit, pirit, klorit in celo halit (NaCl). Primes montmorillonita je zelo majhna.

Rentgenska analiza vzorca Zaloška gorica je bila posneta z isto napravo kot za Gorenje, le z večjo rezo ($0,06''$) in pri manjši hitrosti papirja ($1/16$ inch/min). Difrakcijski odkloni jasno kažejo značilne odklone za zeolit klinoptilolit s primesjo heulandita. Za klinoptilolit sta značilna zlasti največja odklona $3,93 \text{ \AA}$ in $5,09 \text{ \AA}$, ostali so manjši in sovpadajo delno s heulanditom ($2,957 \text{ \AA}$). Delno se odboji pokrivajo z andezinom ($3,15 \text{ \AA}$, $3,39 \text{ \AA}$, $3,53 \text{ \AA}$, $4,62 \text{ \AA}$, $5,82 \text{ \AA}$). Nekaj več je tudi kremen in montmorillonit (tega je po kvantitativni analizi $6,3\%$). Montmorillonit smo rentgensko kontrolirali tudi z etilen glikolom in ugotovili močan značilen bazalni refleksi (001) pri 17 \AA .

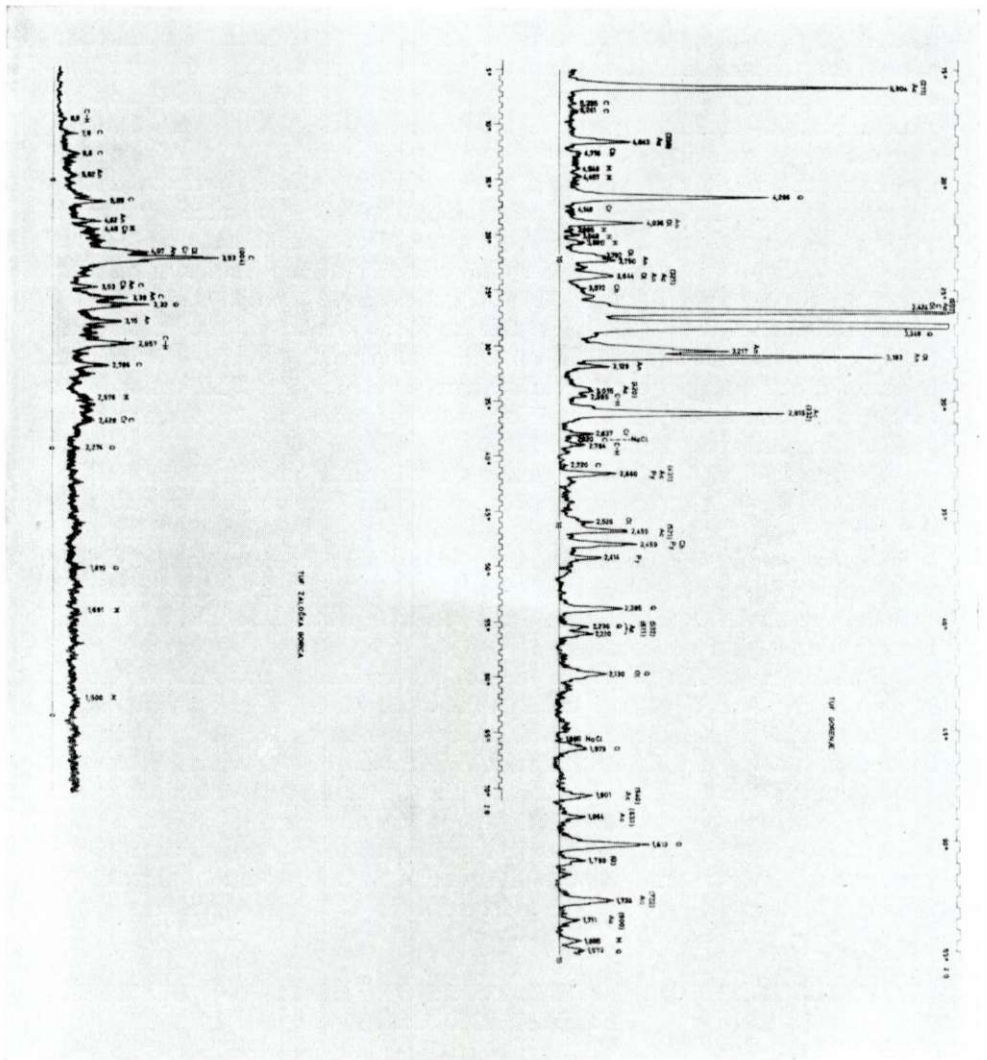
Po zgornjih ugotovitvah vidimo, da v tufu v okolici Gorenja prevladuje zeolit analcim, ki je postal ob posebnih pogojih geneze pod vplivom talne vode (Mumpton, 1960, p. 365). Pri tem je bil verjeten tudi vpliv diageneze. Velika količina natrijevega iona nakazuje, da je verjetno sodeloval zlasti vpliv morske vode. To dokazuje tudi prisotnost ugotovljene navadne soli (NaCl). Pirit razen tega kaže na usedanje v zalivskem območju z malo kisika.

Pri Zaloški gorici pa so bili pogoji sedimentacije nekoliko drugačni. Mason in Sand trdita, da nastaja klinoptilolit v jezerskem okolju in deloma tudi s pomočjo diageneze pri spremembi vulkanskega stekla. Tu imamo v izmenjavi s tufom namesto laporaste gline pretežno bentonite. Zeolit tvori lahko določene horizonte tako v tufih kot v bentonitih. Pirit je manj, zato pa je več kalcita, ki se je verjetno izločil pri nastajanju klinoptilolita. Brez dvoma je kemična aktivnost tega minerala in njegova povezanost z bentonitom vzrok številnim težavam in anomalijam, ki jih sedanji raziskovalci ugotavljajo pri bentonitu iz Zaloške gorice.

ZEOLITES IN THE OLIGOCENE TUFFS OF THE REGION BETWEEN MOZIRJE AND CELJE

In the paper some new mineral ingredients of the tuffs and the bentonites occurring in the region of the Smrekovec Tertiary eruption period are discussed. The samples from the quarries of Gorenje (E of Mozirje) in Zaloška gorica (NW of Celje), drew our attention to some mineral components which at first found no reasonable explanation. A closer study, and especially the differential thermal and X-ray analyses justified our conclusion that in these tuffs we have to deal with a considerable admixture of zeolites.

In the tuffs of Zaloška gorica, we determined chiefly clinoptilolite (empirical formula after Mumpton, 1960, p. 368: $\text{Na}_{20}\text{O}_{70}\text{CaO}_{12}\text{K}_0\text{O}_{15}\text{MgO}_{05}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,5-10,5 \text{ SiO}_2 \cdot 6-7 \text{ H}_2\text{O}$), partially with transition



Sl. 6. — Fig. 6. Rentgenska posnetka — X-ray diffraction data.

Ac — analcim — analcime
 An — andezin — andesine
 C — klinoptilolit — clinoptilolite
 Ch — klorit — chlorite
 Cr — kristobalit — cristobalite

H — heulandit — heulandite
 M — montmorillonit — montmorillonite
 Ol — oligoklaz — oligoclase
 Py — pirit — pyrite
 Q — kremen — quartz

into heulandite (ideal formula after Wyart, 1933: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), representing in this group a similar proportion as the anortite among the feldspars (Mason & Sand, 1960, p. 340).

In the Gorenje samples, the analcime ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) has been determined.

In this paper, the tuffs are discussed only. But it is normal that beds with zeolites sometimes occur also in bentonites which originated from these tuffs, or which are alternating with them. In connection with the mentioned fact is the difficulty of determining the quality of bentonites. The zeolites namely show no plastic properties, although they are chemically active. This was also proved by the base exchange found in the tuffs in a far larger number than it would correspond to the determined quantity of montmorillonite in these tuffs. In the Gorenje tuffs the Na^+ cation predominates, and in the Zaloška gorica tuffs the Ca^{++} cation.

By heating of a sample of the Zaloška gorica tuff at 450° , it has been proved that the clinoptilolite highly prevails among the other minerals of the clinoptilolite-heulandite group (Mumpton, 1960, p. 361). Clinoptilolite is characteristic for the volcanic tuffs of the dacite to andesite magmas. Analcime, on the other hand, indicates mainly magmas rich in sodium.

This first determination in our country of zeolites in the wide-spread region of tuffs in Slovenia will undoubtedly open a new field of further research work.

LITERATURA

- ASTM, 1960, Index to the x-ray powder data file, Philadelphia.
- Droljc, Dimic, Grimšičar, Jenček, 1965, Aktivnost naravnih pucolanov in nekatera nahajališča v Sloveniji. Arhiv Zavoda za raziskavo materiala in konstrukcij, Ljubljana (elaborat).
- Mackenzie, R. C., 1962, Differential Thermal Analysis Data Index. London.
- Mason, B. and Sand L. B., 1960, Clinoptilolite from Patagonia; the relationship between clinoptilolite and heulandite. JMSA, št. 3/4.
- Mumpton, F. A., 1960, Clinoptilolite redefined, JMSA, št. 3/4.
- Rihteršič, J., 1958, Bentoniti v celjski kotlini. Geologija, 4. knjiga, Ljubljana.
- Šuklje L. in Grimšičar A., 1954, Drsljivost tektonsko poškodovanih hribin z glinastimi sestavinami. Gradbeni vestnik št. 29/30, Ljubljana.