



**Здружение на рударски и геолошки инженери
на Република Македонија**

**IX-то СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ
СО МЕЃУНАРОДНО УЧЕСТВО**

ПОДЕКС - ПОВЕКС '16 ↗

**11–13.Ноември. 2016 год.
Струмица**



**ЗБОРНИК
НА
ТРУДОВИ**

**ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА
ЕКСПЛОАТАЦИЈА
НА МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ**



TITAN

CEMENTARNICA USJE



ул. Борис Трајковски, 94
1000, Скопје Р. Македонија

Тел: +389 (2) 2782 500
Факс: +389 (2) 2786 390

contact@usje.com.mk
www.usje.com.mk



ЗРГИМ

**IX СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ СО
МЕЃУНАРОДНО УЧЕСТВО**

ПОДЕКС – ПОВЕКС '16

**11 ÷ 13. 11. 2016 година
Струмица**

**ТЕХНОЛОГИЈА НА ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА
ЕКСПЛОАТАЦИЈА НА МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ**

ЗБОРНИК НА ТРУДОВИ

Зборник на трудови:
**ТЕХНОЛОГИЈА НА ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА ЕКСПЛОАТАЦИЈА НА
МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ**

Издавач:

Здружение на рударски и геолошки инженери на Република Македонија
www.zrgim.org.mk

Главен и одговорен уредник:

Проф. д-р Зоран Панов

Уредник:

Доц. д-р Стојанче Мијалковски

За издавачот:

м-р Горан Сарафимов, дипл.руд.инж.

Техничка подготовка:

Доц. д-р Стојанче Мијалковски

Изработка на насловна страна:

м-р Ванчо Ациски

Печатница:

Калиографос, Штип

Година:

2016

Тираж:

180 примероци

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

622.22/23:622.3(062)

СТРУЧНО советување со меѓународно учество ПОДЕКС-ПОВЕКС'16 (8; 2016; Струмица)
Технологија на подземна и површинска експлоатација на минерални сировини: зборник на трудови / IX
стручно советување со меѓународно учество ПОДЕКС-ПОВЕКС'16 11-13.11.2016 година Струмица;
[главен и одговорен уредник Зоран Панов, Стојанче Мијалковски]. - Штип:
НУ Универзитетска библиотека "Гоце Делчев", 2016-258 стр.: илустр.; 30 см

Abstracts кон трудовите. - Библиографија кон трудовите
ISBN 978-608-242-019-6

а) Рударство – Експлоатација – Минерални сировини – Собири
COBISS.MK-ID 99826186

Сите права и одговорности за одпечатените трудови ги задржуваат авторите. Не е дозволено ниту еден дел од оваа книга да биде репродуциран, снимен или фотографран без дозвола на авторите и издавачот.



ОРГАНИЗАТОР:

**ЗДРУЖЕНИЕ НА РУДАРСКИТЕ И ГЕОЛОШКИТЕ
ИНЖЕНЕРИ НА РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА**

www.zrgim.org.mk



КООРГАНИЗАТОР:

**УНИВЕРЗИТЕТ “ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” - ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО**



КООРГАНИЗАТОР:

БАЛКАНСКА АКАДЕМИЈА ЗА РУДАРСКИ НАУКИ

НАУЧЕН ОДБОР:

Проф. д-р **Зоран Десподов**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Зоран Панов**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Дејан Мираковски**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Тодор Делипетров**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Благој Голомеов**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Орце Спасовски**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Доц. д-р **Стојанче Мијалковски**, УГД, ФПТН, Штип, Р. Македонија;
Проф. д-р **Слободан Вујиќ**, Рударски Институт, Белград, Р. Србија.
Проф. д-р **Милорад Јовановски**, УКИМ, Градежен факултет, Скопје, Р. Македонија;
Проф. д-р **Витомир Милиќ**, Технички факултет во Бор, Р. Србија;
Проф. д-р **Радоје Пантовиќ**, Технички факултет во Бор, Р. Србија;
Проф. д-р **Ивица Ристовиќ**, РГФ, Белград, Р. Србија;
Проф. д-р **Раде Токалиќ**, РГФ, Белград, Р. Србија;
Проф. д-р **Војин Чокорило**, РГФ, Белград, Р. Србија;
Проф. д-р **Владимир Павловиќ**, РГФ, Белград, Р. Србија;
Проф. д-р **Божо Колоња**, РГФ, Белград, Р. Србија;
Проф. д-р **Јоже Кортник**, Факултет за природни науки и инженерство, Љубљана, Словенија;
Проф. д-р **Јакоб Ликар**, Факултет за природни науки и инженерство, Љубљана, Словенија;
Проф. д-р **Верослав Молнар**, БЕРГ Факултет, Технички Универзитет во Кошице, Р. Словачка;
Проф. д-р **Петар Атанасов**, Мино-геолошки Универзитет, Софија, Р. Бугарија;
Проф. д-р **Венцислав Иванов**, Мино-геолошки Универзитет, Софија, Р. Бугарија;

Проф. д-р **Петар Даскалов**, Научно – технички сојуз за рударство, геологија и металургија, Софија, Р. Бугарија;
д-р **Кремена Дедељанова**, Научно – технички сојуз за рударство, геологија и металургија, Софија, Р. Бугарија;
м-р **Саша Митиќ**, Рударски Институт, Белград, Р. Србија.

ОРГАНИЗАЦИОНЕН ОДБОР:

Претседател:

Проф. д-р **Зоран Панов**, УГД, ФПТН, Штип.

Потпретседатели:

Доц. д-р **Стојанче Мијалковски**, УГД, ФПТН, Штип;
Драган Димитровски, ДИТИ, Скопје;
Митко Крмзов, Еуромакс Ресурсис, Струмица.

Генерален секретар:

м-р **Горан Сарафимов**, ЗРГИМ, Кавадарци.

ЧЛЕНОВИ НА ОРГАНИЗАЦИОНИОТ ОДБОР:

Митко Крмзов, Еуромакс Ресурсис, Струмица.
Мице Тркалески, Мермерен комбинат, Прилеп;
Зоран Костоски, Мраморбјанко, Прилеп;
Шериф Алиу, ЗРГИМ, Кавадарци;
Филип Петровски, Минерал проект, М. Каменица;
Љупче Ефнушев, Министерство за економија, Скопје;
м-р **Горан Сарафимов**, ЗРГИМ, Кавадарци.
м-р **Кирчо Минов**, Рудник за бакар “Бучим”, Радовиш;
м-р **Зоран Богдановски**, АД ЕЛЕМ, РЕК Битола, ПЕ Рудници, Битола;
м-р **Борче Гоцевски**, Рудник “САСА”, М. Каменица;
м-р **Благоја Георгиевски**, АД ЕЛЕМ, РЕК Битола, ПЕ Рудници, Битола;
м-р **Сашо Јовчевски**, ЗРГИМ, Кавадарци;
м-р **Горан Стојкоски**, Рудник “Бела Пола”, Прилеп;
м-р **Костадин Јованов**, Геолошки завод на Македонија, Скопје;
м-р **Трајче Бошевски**, Рудпроект, Скопје;
м-р **Ванчо Аџиски**, Рудник “САСА”, М. Каменица;
Чедо Ристовски, Рудник “САСА”, М. Каменица;
Антонио Антевски, “Булмак” - Рудник “Тораница”, К. Паланка;
Дарко Начковски, “Булмак” - Рудник “Злетово”, Пробиштип;
Димитар Стефановски, “Булмак” - Рудник “Злетово”, Пробиштип;
Драган Насевски, ГИМ, Скопје;
Миле Стефанов, Рудник “Бањани”, Скопје;
Живко Калевски, Рудник “Осломеј”, Кичево;
Марија Петровска, Стопанска Комора, Скопје;

Љупчо Трајковски, ЗРГИМ, Кавадарци;
Емил Јорданов, ГД “Гранит” АД, Скопје;
Пепи Мицев, ГД “Гранит” АД, Скопје;
Проф. д-р **Зоран Десподов**, УГД, ФПТН, Штип;
Проф. д-р **Зоран Панов**, УГД, ФПТН, Штип;
Проф. д-р **Борис Крстев**, УГД, ФПТН, Штип;
Проф. д-р **Мирјана Голомеова**, УГД, ФПТН, Штип;
Проф. д-р **Ристо Дамбов**, УГД, ФПТН, Штип;
Доц. д-р **Стојанче Мијалковски**, УГД, ФПТН, Штип;
Доц. д-р **Николинка Донева**, УГД, ФПТН, Штип;
Доц. д-р **Ристо Поповски**, УГД, ФПТН, Штип;
Доц. д-р **Марија Хаџи-Николова**, УГД, ФПТН, Штип;
Доц. д-р **Афродита Зенделска**, УГД, ФПТН, Штип;
Асс. м-р **Радмила Каранакова Стефановска**, УГД, ФПТН, Штип.

**IX СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ НА ТЕМА:
“ТЕХНОЛОГИЈА НА ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА ЕКСПЛОАТАЦИЈА
НА МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ”
- со меѓународно учество –**

11 Ноември 2016, Струмица
Република Македонија

ОРГАНИЗАТОР:

ЗДРУЖЕНИЕ НА РУДАРСКИТЕ И ГЕОЛОШКИТЕ ИНЖЕНЕРИ
НА РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА
www.zrgim.org.mk

КООРГАНИЗАТОР:

УНИВЕРЗИТЕТ “ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО
www.ugd.edu.mk

КООРГАНИЗАТОР:

БАЛКАНСКА АКАДЕМИЈА ЗА РУДАРСКИ НАУКИ



ЗРГИМ
Здружение на
рударски и
геолошки инженери
на Р. Македонија

IX^{TO} СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ НА ТЕМА:
Технологија на подземна и површинска експлоатација на
минерални сировини

ПОДЕКС – ПОВЕКС '16

Струмица
11 – 13. 11. 2016 год.

КАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНА НА ПРИРОДНИ МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ ЗА ОТСТРАНУВАЊЕ НА МЕТАЛИ ОД ВОДЕНИ РАСТВОРИ

**Афродита Зенделска¹, Мирјана Голомеова¹,
Благој Голомеов¹, Борис Крстев¹**

*¹Универзитет „Гоце Делчев“, Факултет за природни и технички науки,
Штип, Р. Македонија*

Апстракт: Во овој труд се презентирани резултатите од испитувањата на природните минерални сировини: природен зеолит кој во својот состав содржи околу 94% клиноптилолит и зеолитизиран туф кој во својот состав содржи околу 27% стилбит. Прикажани се: хемискиот состав, густината, порозноста, капацитетот на јонска измена, резултати од рендгенска дифракција и електронска микроскопија, како и процент на отстранување на јони на тешки метали од водени раствори.

Клучни зборови: зеолит, клиноптилолит, стилбит, рендген дифракција, електронски микроскоп, тешки метали.

CHARACTERISTICS AND APPLICATION ON RAW MATERIALS FOR METALS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Afrodita Zendelska¹, Mirjana Golomeova¹, Blagoj Golomeov¹, Boris Krstev¹

¹University "Goce Delcev", Faculty of Natural and Technical Sciences, Stip, R. Macedonia

Abstract: This paper present the obtained results from investigation for characterization of natural raw materials: natural zeolite contain clinoptilolite 94 % and zeolite bearing tuff contain 27 % stilbite. Particle characterization reveals information on the physical and chemical nature of particles, which is related to its ability to remove heavy metal ions from polluted water. Characterization is obtained by study chemical composition, density, porosity and cation capacity, also x-ray diffractometer and scanning probe microscope were used to better describe the characteristics of natural raw materials.

Keywords: zeolite, clinoptilolite, stilbite, x-ray diffraction, scanning electron microscope, heavy metals

1. ВОВЕД

Зеолитите се микропорести, алуминосиликатни минерали кои често се користат како комерцијални адсорбенти. Терминот зеолит е воведен од страна на Cronstedt во 1756 година и доаѓа од грчките зборови: ζέω (zeō), што значи „врие“ и λίθος (lithos), што значи „камен“.

Досега се откриени околу 40 видови на природни зеолити и околу 150 синтетички добиени видови со можност за добивање на уште повеќе. Најголеми разлики помеѓу природните и синтетските зеолити се:

- Синтетските зеолити се произведуваат од енергетското консумирање на хемикалии, а природните се формираат при природни процеси;
- Синтетските зеолит во својот состав имаат однос силициум:алуминиум=1:1, а кај клиноптилолитот (природен зеолит) тој однос е 5:1;
- Клиноптилолитот не се распаѓа во слабо кисела средина за разлика од синтетскиот зеолит.

Општата формула на зеолитите е: $(Ca, Sr, Ba, Na_2, K_2) Al_2Si_{2-10}O_{8-24} \cdot 2-8H_2O$.

Природните зеолити се материјали со голема површина која се должи на нивната голема порозност. Нивната порозна структура може да се смести во широк спектар на катјони, како Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и други. Овие позитивни јони се во лабава врска и лесно може да се разменат за други кога ќе дојдат во контакт, т.е. преку јонска измена или атсорпција да ги извлечат суспендираните цврсти материјали, тешките метали или органските соединенија од водата.

Други фактори коишто го прават зеолитот атрактивна суровина кај третманите на загадени води се: ниската цена [1] имаат поволен капацитет за јонска размена (СЕС) [2], добра селективност за катјоните [3], голема површина поради порозната структура [4], дејствуваат како молекуларни сита па може да се модифицираат за да им се зголеми ефикасноста [5]. Зеолитите имаат структурна стабилност, дури и во кисели услови, па лесно може да се регенерираат со мал ефект врз нивната структура и атсорпциониот капацитет. Зеолитите може да неутрализираат кисели раствори, а тоа се постигнува преку размена на H^+ јоните од растворот со заменливите катјони во зеолитната структура [6].

Поради овие атрактивни карактеристики има сè поголем интерес за користење на зеолитите за атсорбирање на тешки метали од раствор. Голем број истражувачи ја покажале можноста за користење природен зеолит за атсорбирање на тешките метали во различни експериментални услови, како температура, рН, концентрација, брзина на мешање и др. [7-11].

2. ИСПИТУВАЊА И РЕЗУЛТАТИ

Карактеризацијата на честичките открива информации за физичката и хемиската природа на честичките на природниот зеолит, кои се поврзани со способноста за отстранување на тешки метални јони од загадени води. Во овој труд се прикажани резултати од испитувањата извршени со цел карактеризација на природните минерални суровини: природен зеолит кој во својот состав содржи околу 94% клиноптилолит од Карџали, Р. Бугарија и зеолитизиран туф кој во својот состав содржи околу 27% стилбит од наоѓалиштето Ветуница, кое е лоцирано во северните маргинални делови од познатата Кратовско-злетовската вулканска област во Р. Македонија.

Во табелите 1 и 2 се дадени хемиските и физичките својства на испитуваните примероци.

Табела 1. Хемиски состав на испитуваните примероци

Хемиски состав (%)	Природен зеолит	Зеолитизиран туф
SiO ₂	69.68	54,67
Al ₂ O ₃	11.40	20,16
Fe ₂ O ₃	0.93	/
CaO	2.01	4,86
MgO	0.87	1,08
K ₂ O	2.90	2,40
TiO ₂	0.15	0,45
Na ₂ O	0.62	1,97
MnO	0.08	0,06
H ₂ O	13.24	/
P ₂ O ₅	0.02	0,24
FeO	/	3,98

Табела 2. Густина и порозност на испитуваните примероци

Испитувани суровини	Права густина (g/cm ³)	Волуменска густина (g/cm ³)	Порозност (%)
Природен зеолит	2.31	1.84	20.20
Зеолитизиран туф	1.72	0.89	48.40

Вкупниот капацитет на катјонска размена на клиноптилолитот се движи од 1,8 до 2,2 meq/g, додека на примероците на зеолитизиран туф од наоѓалиштето Ветуница се во границите од 0,94 до 1,07 meq/g.

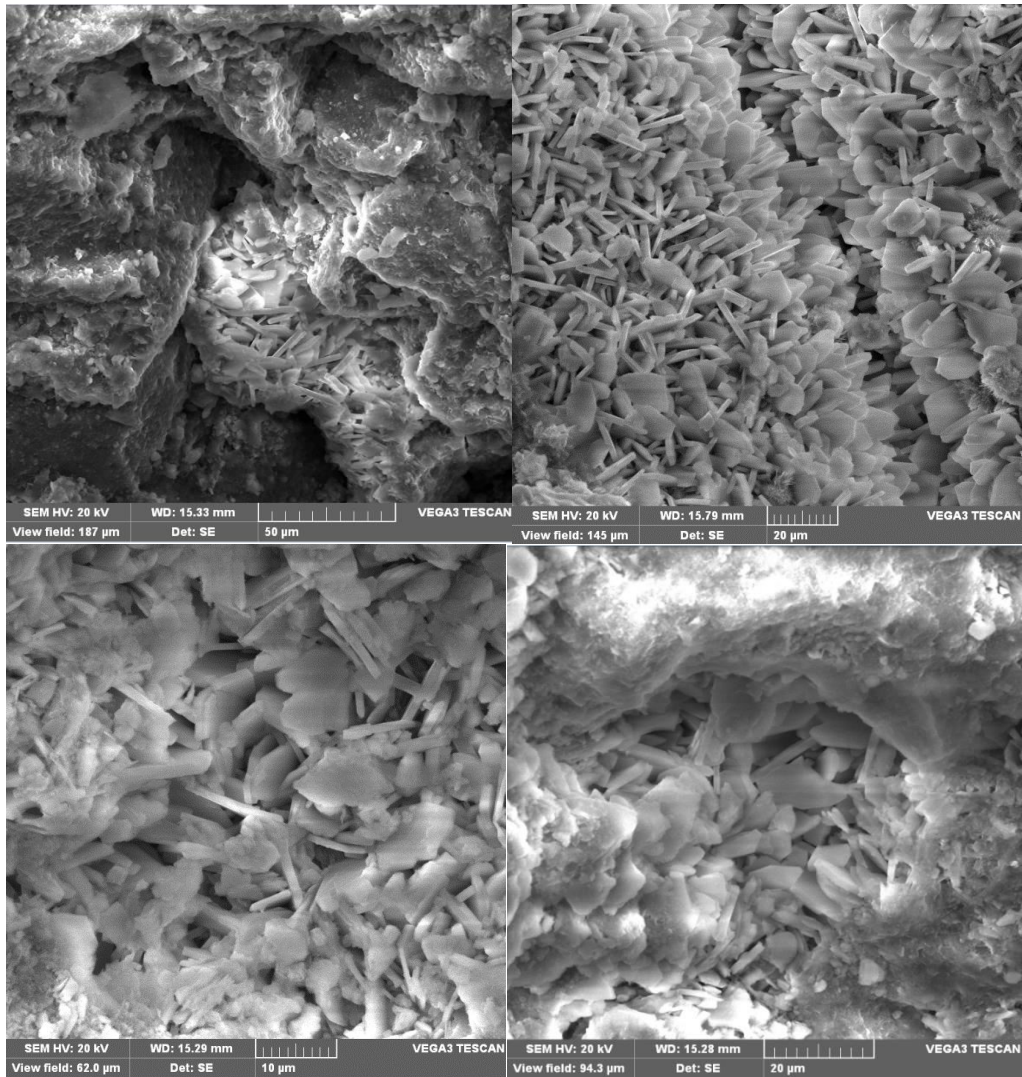
За подетално испитување на наведените природни суровини користени се електронски микроскоп за оптичко скенирање и рендген дифракција.

2.1. Електронски микроскоп за оптичко скенирање

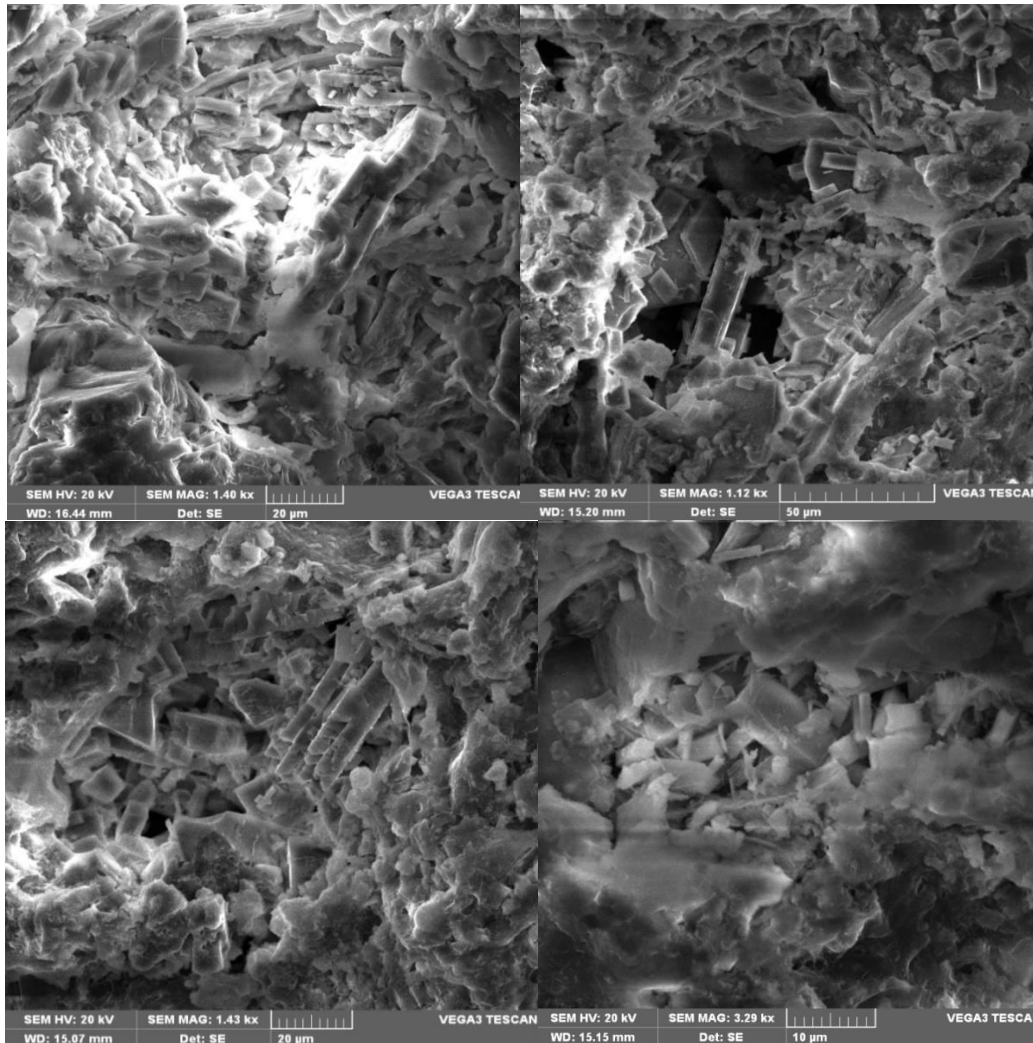
Електронскиот микроскоп за оптичко скенирање VEGA3 LMU е користен за набљудување на површината на примерокот. Овој електронски микроскоп постигнува резолуција до 2-3 nm и може да работи во услови на низок и висок вакуум, а како извор на електрони користи волфрамова катода.

Пред испитувањето, примероци се измиваат со дестилирана вода.за да се отстранат честички на прашина, несаканиот јалов материјал од површината на примерокот, оставајќи ја површината почиста, а со тоа и кристалната структура подобро се дефинира.

Добиените микрографиите направени на примероците од природен зеолит се дадени на сл.1, а на примероците од зеолитизиранитот туф се дадени на сл. 2. На микрографиите јасно се гледаат голем број макропори во структурата на испитуваните суровини ($1 \mu\text{m} \leq d_{\text{pore}} \leq 2 \mu\text{m}$). На микрографиите (сл 1), исто така, се гледаат добро дефинирани кристали на клиноптилолит со структури како „плоча“.



Слика 1. Микрографи на примероци од клиноптилолит



Слика 2. Микрографији на примероци од зеолизитизиран туф

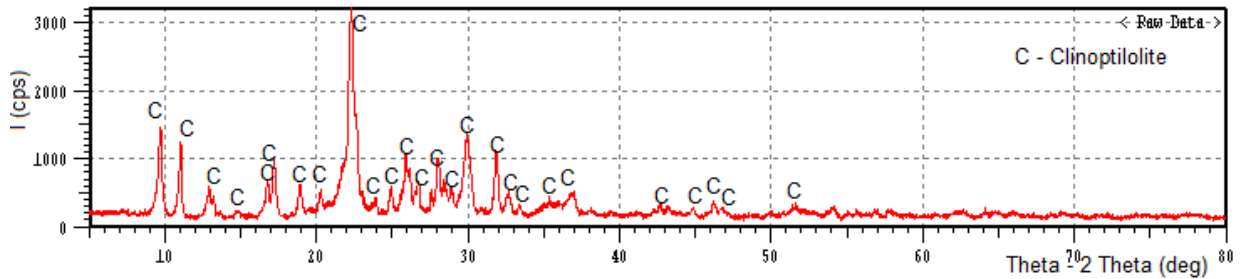
2.2. Рендген дифракција

Околу 95% од сите цврсти материјали може да бидат опишани како кристални. Кога рендген зраците имаат интеракција со кристалната супстанција се формира карактеристичен дифракционен модел. Во 1919 година А. W. Hull напишал труд со наслов „Нов метод на хемиска анализа“. Во него тој истакнува дека „...секоја кристална супстанција дава модел; истата супстанција секогаш дава ист модел и во смеса на супстанции секоја произведува свој модел независно од другите“.

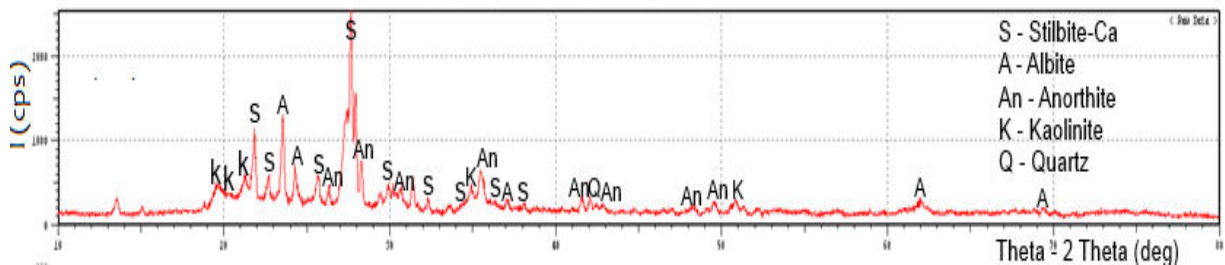
Затоа, дифракцијата со рендген зраци на чиста супстанција е како отпечаток од прст на супстанцијата. Дифракцијата со рендген зраци е така совршено приспособена за карактеризација на хетерогени цврсти мешавини за утврдување на релативно изобилство на кристални соединенија.

Во ова испитување користен е X-Ray Diffractometer 6100 од Shimadzu за испитување на минералошката структура на користените примероци. Добиените резултати од дифракцијата се споредени со базата на податоци одржувана од страна на International Centre for Diffraction Data, со цел да се идентификуваат примероците.

Резултатите покажуваат дека испитаниот примерок на природниот зеолит содржи најголем процент на клиноптилолит што може да се види на слика 3, додека примерокот на зеолитизирано туф, содржи стилбит, слика 4.



Слика 3. Рендген дифракција на природен зеолит



Слика 4. Рендген дифракција на зеолитизиран туф

Направените анализи за зеолитизирано туф ги потврдуваат резултатите добиени од К. Блажев (2012) [12], каде што за определување на минералошкиот состав е користен Diffractometer PHILIPS од видот PW 1051.

2.3. Отстранување на јони на тешки метали

Горе прикажаните карактеристики на испитуваните сировини укажуваат дека истите може да бидат искористени за отстранување на јони на тешки метали од водени раствори.

За таа цел беа направени серија на експерименти за да се согледа колкава би била ефикасноста за отстранување на присутни јони при одредени работни услови.

Во Табела 3 прикажан е процентот на отстранети јони при наведените работните услови за одредени јони на тешки метали кога како адсорбенти се користени природен зеолит-клиноптилолит и зеолитизиран туф-стилбит.

Табела 3. Работни услови и резултати

Природна суровина	Јони на тешки метали	Работни услови	% на отстранети јони
Природен зеолит - клиноптилолит	Cu(II)	T=20±1°C	97.840
	Zn(II)	pH 3.5	94.00
	Mn(II)	m=5 g атсорбент	89.60
	Pb(II)	C ₀ =5 mg/l брзина на мешање=400rpm	97.60
	Co(II)	T=22±1°C	98.80
	Cr(VI)	pH 6	93.30
	Ni(II)	m=0.5 g атсорбент C ₀ =450 µg/l брзина на мешање=400rpm	88.88
Зеолитизиран туф - стилбит	Cu(II)	T=20±1°C	99.38
	Zn(II)	pH 3.5	97.40
	Mn(II)	m=5 g атсорбент	84.00
	Pb(II)	C ₀ =5 mg/l брзина на мешање=400rpm	100.00

C₀ - почетна концентрација на метални јони во растворот

Од податоците прикажани во Табела 3 може да се констатира дека испитуваните природни суровини може да се користат за отстранување на испитуваните тешки метали од водени раствори при што се постигнува висок процент на отстранување како резултат на јонска измена и атсорпција.

3. ЗАКЛУЧОК

Од погоре прикажаните резултати може да се заклучи дека природниот зеолит и зеолитизираниот туф претставуваат порозни суровини со голем капацитет за јонска измена. Порозноста на зеолитизираниот туф е поголема и е 48,40 %, додека на природниот зеолит е 20,20 %. Вкупниот капацитет на катјонска размена на природниот зеолит се движи од 1,8 до 2,2 meq/g, додека кај зеолитизираниот туф се во границите од 0,94 до 1,07 meq/g.

Добиените микрографии од електронскиот микроскоп ја потврдуваат големата порозност на испитуваните суровини, а исто така од нив се гледа структурата на кристалите како и големината на порите која е околу 1 - 2 µm.

Од рендгенската дифракција се покажува дека природниот зеолит всушност претставува клиноптилолит околу 94 %, додека зеолитизираниот туф во својот состав има околу 27 % стилбит.

Ваквите карактеристики на овие суровини овозможуваат нивна примена за отстранување на тешки метали од водени раствори. Истото е потврдено со експериментално добиените резултати каде процентот на отстранување достигнува над 84 %, па дури и до 100 %. Споредувајќи ги двете суровини може да се констатира дека со зеолитизираниот туф се добиени повисоки вредности на отстранување што веројатно се должи на поголемата порозност.

КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА

- [1] Heping Cui, L. L. (2006). Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration. *Water Research*, 40, 3359-3366.
- [2] Yuan, G. S. (1999). Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies. *Journal of Environmental Science and Health*, 34, 625 – 648.
- [3] Malliou, E. L. (1994). Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite. *Science of the Total Environment*, 149, 139 – 144.
- [4] Alvarez-Ayuso, E. G.-S. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37, 4855-4862.
- [5] Sprynskyy, M. B. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28.
- [6] Leinonen, H. L. (2001). Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons. *Waste Management and Research*, 19, 45-57.
- [7] Inglezakis, V. L. (2003). Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 49-54.
- [8] M.J. Zamzow, B. E. (1990). Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Technol.* 25, 1555-1569.
- [9] E. Erdem, N. K. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 280, Issue 2, 309–314.
- [10] Cincotti, A. M. (2006). Heavy metal uptake by Sardinian natural zeolites: Experiment and modelling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 1074-1084.
- [11] A. Zendelska (2015) *Possibilities for use of natural raw materials in treatment of mine water contaminated with heavy metals*. PhD thesis, Goce Delcev University, Stip.
- [12] K. Blazev et al. (2012) Preliminary investigations into the mineralogy and potential uses of the stilbite rich tuffs from kratovo–zletovo volcanic area, Republic of Macedonia. *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, 65(2), 187-192.