



ЗРГИМ
Здружение на
рударски и
геолошки инженери
на Р. Македонија

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

ПОДЕКС – ПОВЕКС '18

Струга
09 – 11. 11. 2018 год.

ИДЕНТИФИКАЦИЈА НА МИНЕРАЛИТЕ ОД СИВЕЦ СО ПРИМЕНА НА XRD МЕТОДА

Тена Шијакова-Иванова¹, Мартин Петрески¹

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

Апстракт: Во овој труд се презентирани минералошките карактеристики на некои од минералите кои се појавуваат во мермерната маса од наоѓалиштето Сивец. Ова наоѓалиште се наоѓа 8 километри северозападно од Прилеп, на периферијата на пелагонискиот масив во подножјето на источната падина под превојот Плетвар. Освен доломитот и калцитот во мермерот од Сивец се појавуваат и други минерали како што се: флуорит, рутил, флогопит, корунд, дијаспор, алмандин, клинохлор, мусковит, кварц, и цоизит. Со примена на XRD метода е потврдено присуството на следниве минерали: калцит, доломит, корунд, флуорит, рутил, парагонит и диаспор.

Клучни зборови: сивец, мермер, рендгенско дифракциона метода (XRD).

IDENTIFICATION OF MINERALS FROM SIVEC WITH APPLICATION OF XRD METHOD

Tena Sijakova-Ivanova¹, Martin Petreski¹

¹University “Goce Delcev”, Faculty of Natural and Technical Sciences, Shtip, R. Macedonia

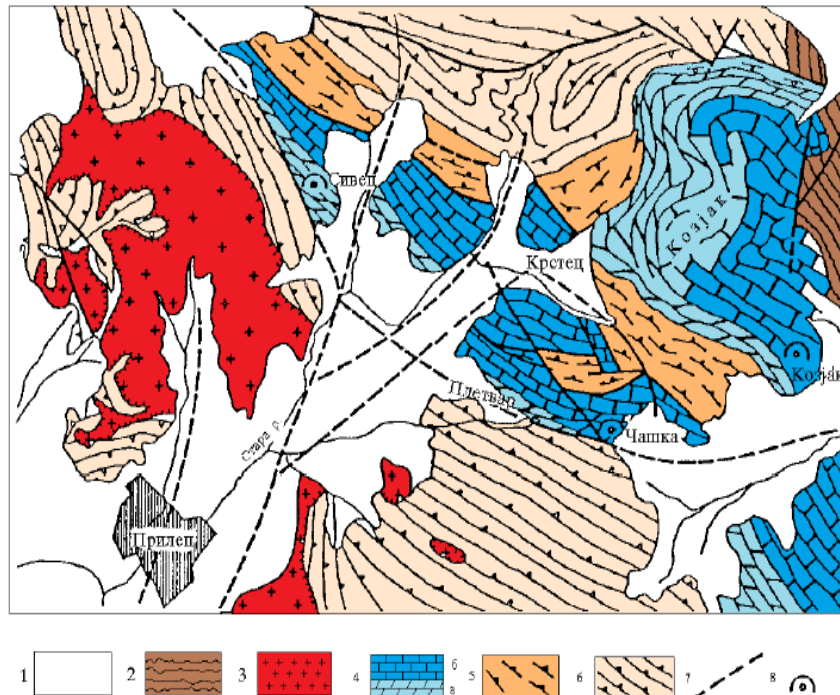
Abstract: This paper presents the mineralogical characterization of some characteristic minerals which appear in marble from Sivec. Sivec is located 8 km northwest of Prilep. It is located on the periphery of the Pelagonia massif, in the foothills of the eastern slope below the ridge Pletvar. Except dolomite and calcite in marble appear other minerals such as: fluorite, rutile, phlogopite, corundum, diaspore, almandine, clinocllore, muscovite, quartz, and zoisite. Using XRD method is confirmed the presence of the following minerals: calcite, dolomite, fluorite, rutile, diaspore, paragonite and corundum.

Key words: Sivec, marble, X-ray diffraction (XRD).

1. ВОВЕД

Наоѓалиштето Сивец се наоѓа 8 километри северозападно од Прилеп, на периферијата на пелагонискиот масив, во подножјето на источната падина под превојот Плетвар. Мермерот во околината на Прилеп настанал во процес на метаморфоза на карбонатните карпи. Мермерната маса во наоѓалиштето Сивец е дел од прекамбриската мермерна серија на Пелагонискиот масив или дел од тектонски сегментираната зона Беловодица - Плетвар - Козјак - Сивец -

Небрегово. Мермерната маса има протегање северозапад - југоисток во должина од 4km и ширина од 2km, со наклон кон североисток под агол од 25°-40°. (Сл.1).



Слика 1. Геолошка карта на областа со мермерна маса Сивец-Плетвар-Козјак (Думурџанов и авт. 1990) R=1:18000

Легенда: Неогени и квартерни седименти; 2. Рифеј-камбриски метаморфен комплекс (филитоиди, метадијабази, амфиболски шкрилци и мермери); 3. Гранитоиди; 4. Мермерни серии (а-доломитски и калцитско-доломитски мермери, б-калцитски мермери); 5. Мешана серија (албитски гнајсеви, микашисти, мермери и циполини); 6. Гнајс-микашистна серија (гнајсеви, микашисти, кварцити и амфиболити); 7. расед 8. површинско ископување на мермери

Според минералошкиот, структурниот и текстурниот состав, мермерната маса во Сивец е изградена од сахароидно бели доломитски мермери, доломитски мермери со ленти и гнезда од калцит и лентовидни калцитски мермери. Сахароидно белите доломитски мермери се развиени во најниските нивоа. По боја се бели, fino зрнести, хомогени, масивни и компактни.

Нивниот доломитски состав е делумно поврзан со примарните гнајсеви. Белината, хомогеноста и компактоста се поврзани со термалното влијание и метаморфните процеси на пелагониските гранитоиди. Влијанието на гранитоидите врз мермерите се гледа и во појавата на минерали како корунд, флуорит, парагонит, титанит, епидот и други, кои не се забележани на други места.

2. МЕТОДА НА ИСПИТУВАЊЕ

За одредување на минералите е користена рендгенско дифракционата метода. Користен е инструментот XRD-6100 од фирмата Shimadzu. Рендгенско дифракционата анализа е многу брза анализа за идентификација на минералите и дава доста значјни информaции за нив. Од добиените резултати и прикажаните

рендгенски дифрактограми на прав е утврдено дека испитуваните минерали се: калцит, доломит, парагонит, рутил, корунд, флуорит и диаспор.

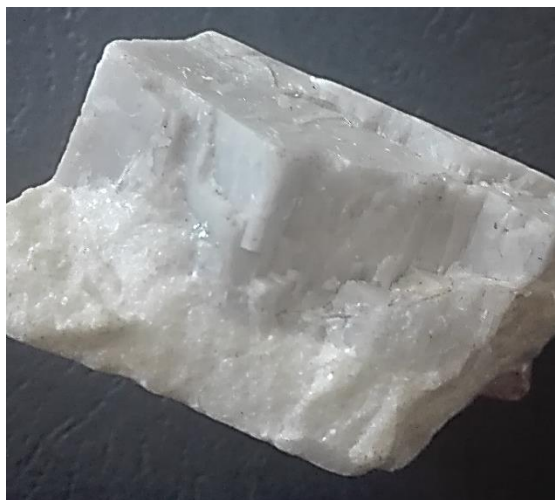
Минералните примероци најпрвин се издвоени поединечно, исчистени и спрашени. Вака средените примероци се прашат во ахатен аван и се подготвуваат за рендгенско дифракциона анализа. Испитувањето е изведено при континуирано скенирање во обсег $5^{\circ} - 80^{\circ}$, брзина на скенирање 2° во минута, време на скенирање 0.60 s, ротационен контролен мод со брзина на ротација 60.0 rpm. Инструментот е опремен со бакарна цевка за рендгенски зраци со бранова должина на зрачењето $\text{CuK}\alpha = 1.54178 \text{ \AA}$ која работи на волтажа од $U = 40.0 \text{ kV}$ и струен ток $I = 30.0 \text{ mA}$. Добиените резултати за 2θ , d – вредностите и интензитетите (I), се споредени со литературните податоци и податоците од ICDD стандардите.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Со рендгенско дифракционите испитувања во мермерите од Сивец е утврдено присуство на следниве минерали: калцит, доломит, корунд, флуорит, рутил, парагонит и диаспор.

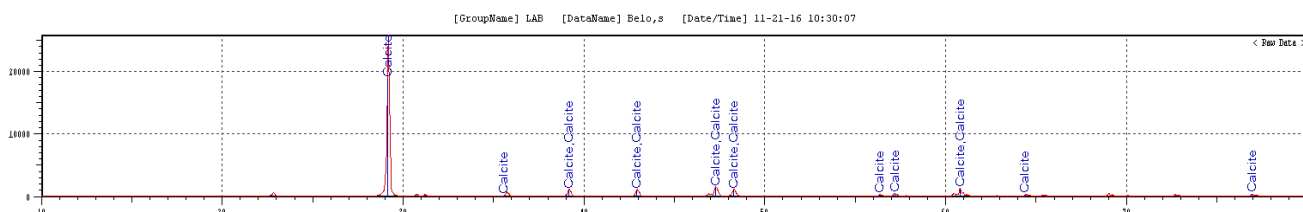
Калцит CaCO_3

Името му потекнува од латинскиот збор *calx* што значи вар. Кристализира тригонално, $\bar{3}m$, $a=4.989 \text{ \AA}$, $c=17.062 \text{ \AA}$, $Z = 6$, $V=367.78 \text{ \AA}^3$. Има сивкаста боја (сл.2). Крт е. Има тврдина 3, а густината $2,71 \text{ g/cm}^3$. Сјајноста му е стакласта до бисерна.



Слика 2. Калцит и доломит од Сивец

Од рендгенскиот дифрактограм на (Сл.3), се гледа дека калцитот има најинтензивни пикови на $3.03 (100)$, $1.92 (80)$, $1.87 (70)$ и повеќе пикови со послаб интензитет на 2.10 , 1.60 , 1.52 , 1.44 \AA . Картичките со кои е спореден добиениот дифрактограм на калцитот се ICDD 00 005 0586 и ICDD 00 003 0569.



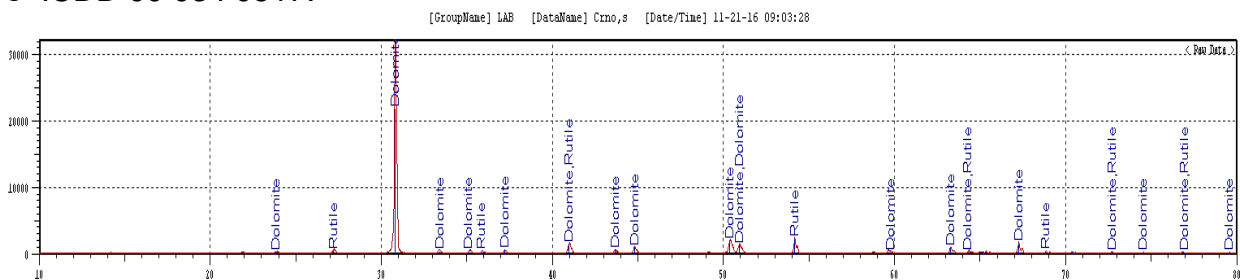
Слика 3. Рендгенски дифрактограм на калцит од Сивец

Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Името го добил во чест на францускиот геолог и минералог Deodat Guy Silvain Tancrede Gratet de Dolomieu. Кристализира во ромбоедричниот клас, $\bar{3}$, $a = 4.842 \text{ \AA}$, $c = 15.95 \text{ \AA}$, $Z = 3$; $V = 323.85 \text{ \AA}^3$.

Се појавува во финозрнести и густы агрегати. Кристални форми во кои се појавува се: $\{10\bar{1}1\}$, $\{0001\}$, $\{1\bar{1}20\}$. По боја е безбоен, бел (сл.2). Сјајноста е стаклеста. Цепливоста е совршена по $\{10\bar{1}1\}$. Тврдината е $3\frac{1}{2} - 4$, а густината е 2.85 g/cm^3 .

Од рендгенскиот дифрактограм на (Сл.4), се гледа дека доломитот има главни рефлексии на 2.886 (100), 2.192 (30), 1.783 (30), 1.804 (20), 2.015 (15), 1.389 (15), 2.670 (10). Картичката со која е спореден добиениот дифрактограм на доломитот е ICDD 00 034 0517.



Слика 4. Рендгенски дифрактограм на доломит

Корунд Al_2O_3

Името му потекнува од индискиот збор *каурунтака*. Кристализира хексагонално, $\bar{3}2/m$, $a = 4.751 \text{ \AA}$, $c = 12.97 \text{ \AA}$, $Z = 6$; $V = 253.54 \text{ \AA}^3$. Се појавува во дебелоплочести кристали. Од (сл. 5) може да се види дека најзастапени кристални форми кај корундот од Сивец се пинакоидот, ромбоедарот и хексагоналната бипирамида. Големината на кристалите се движи од 0.5-12 cm.

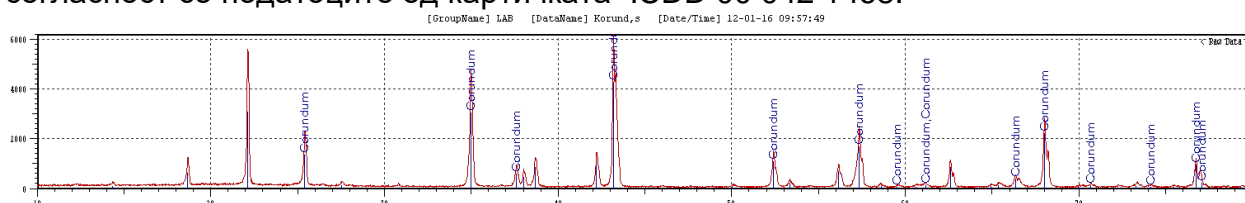
Чести се полисинтетички близнаци по $(10\bar{1}1)$, а поретко се среќаваат продорни близнаци по $\{0001\}$.

По боја е бледо виолетов (сл.5). Сјаноста е седефеста или стаклеста. Нема цепливост. Тврдината е 9, а густината $3.55-3.93 \text{ g/cm}^3$. Тврдината кај корундот од Сивец варира поради присуството на диаспор и обично е помала за околу 10%.



Слика 5. Корунд од Сивец (розов)

Од рендгенскиот дифрактограм на (Сл. 6), се гледа дека корундот има најинтензивни пикови на 2.085 (100), 2.551 (97), 1.6014 (82), како и послаби на 3.48 (70), 1.3738 (45), 2.379 (42), 1.7398 (42). Добиените податоци се во потполна согласност со податоците од картичката ICDD 00 042 1468.



Слика 6. Рендгенски дифрактограм на корунд од Сивец

Флуорит CaF_2

Флуоритот по хемиски состав е CaF_2 . Името му потекнува од латинскиот збор fluere, што значи тече, бидејќи многу одамна се користел како флукс, средство за намалување на точката на топење. Според Mitchell флуоритот името го добил поради содржината на флуор. Флуоритот се среќава по шуплините и пукнатините во доломитскиот мермер на Сивец. Големината на кристалите изнесува околу 2 см. По боја е безбоен, светло виолетов или темно виолетов (сл. 7). Наместа во доломитскиот мермер се наоѓаат и ситни кристали на флуорит кои се темно виолетови. Огребот е бел. Кристализира тесерално класа $m\bar{3}m$ ($4/m\bar{3}2/m$). Димензиите на елементарната ќелија се: $a = 5.4626\text{\AA}$, $V = 163.00\text{\AA}^3$, $Z = 4$ Се јавува во хексаедарски и октаедарски кристални форми. Рабовите на кристалите се обично отапени. Според Palache рабовите на хексаедарските кристали можат да бидат модифицирани со други кристални форми [3]. Сјајноста му е стакласта. Цепливост има совршена по $\{111\}$. Тој е член на Московата скала и има тврдина 4. Густината му изнесува 3.18 g/cm^3 . Според Hans-Rudolf Wenk бојата на флуоритот е предизвикана од структурните дефекти како што се ваканциите и интерстициските атоми кои создаваат центри на боја. Кај флуоритот некој атом на флуор може да недостасува бидејќи е исфрлен од високо енергетската радијација или поради вишокот на Ca^{2+} за време на растењето на минералот. Во тој случај F^+ е заменет со електрон кој ја одржува рамнотежата. Овој електрон е контролиран од соседните јони и може да егзистира во различни енергетски нивоа. Движењето на електроните меѓу енергетските нивоа може да предизвика апсорпција на бојата, а исто така и флуоресценција.

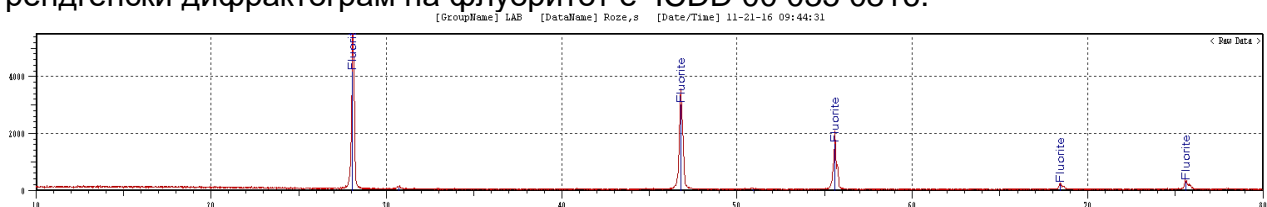
Содржината на F изнесува од 71.10 - до 3-98%, а на Ca од 26.02 до 15.89%. Освен овие елементи е утврдено и мало присуство на Si, Na, Cr, Ni и Nb. (Sijakova-Ivanova, T: 2014)

Според Klein and all., 1993 дел од калциумот може да биде заменет со Y и Cs. Robbins and all 1994 смета дека итриумот и другите редки елементи се смета дека се активатори кои ја предизвикуваат флуоресценцијата кај флуоритот. Според истиот автор бојата кај флуоритот се губи ако тој се загрее.



Слика 7. Флуорит од Сивец

Од рендгенскиот дифрактограм на (Сл. 8), се гледа дека флуоритот има најинтензивни пикови на 1.931 (100), 3.153 (94), 1.647 (35), а послаби на 1.1150 (16), 1.366 (12), 1.253 (10), 0.8637 (9). Картичката со која е спореден добиениот рендгенски дифрактограм на флуоритот е ICDD 00 035 0816.



Слика 8. Рендгенски дифрактограм на флуорит од Сивец

Рутил TiO_2

Рутилот е еден од најважните минерали на титан со формула TiO_2 .

Името му потекнува од латинскиот збор rutilus-црвеникав.

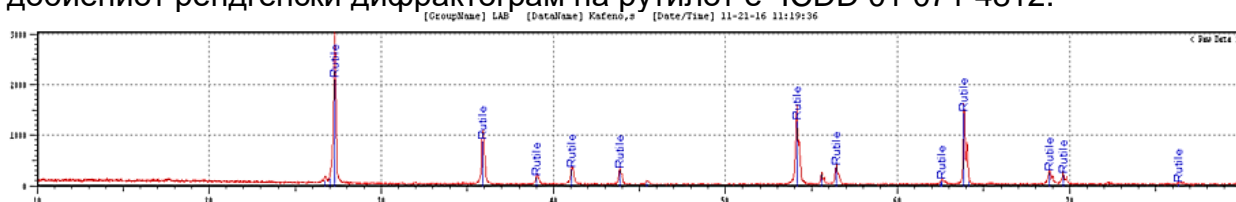
Кристализира тетрагонално, $4/m\ 2/m\ 2/m$. Димензиите на елементарната ќелија се: $a = 4.5937\text{\AA}$, $c = 2.9587\text{\AA}$, $V = 62.43\ \text{\AA}^3$. $Z=2$.

Се појавува во столпчести или призматични кристали. Кристални форми во кои се појавува се: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{120\}$. Се среќаваат близнаци по $\{001\}$. По боја е кафеаво-црвен до црн (сл. 9). Огребот е безбоен до жолт. Сјајноста е метална до дијамантска. Цепливоста е јасно изразена по $\{110\}$. Тврдината е 6 - 6 $\frac{1}{2}$ а густината е $4,25\ \text{g/cm}^3$.



Слика 9. Кристали на рутил во мермерот од Сивец

Од рендгенскиот дифрактограм на (Сл. 10), се гледа дека рутилот има најинтензивни пикови на 3.247 (100), 1.6874 (60), 2.487 (50), а послаби на 2.188 (25), 1.6237 (20), 1.3598 (20), 1.3465 (12). Картичката со која е спореден добиениот рендгенски дифрактограм на рутилот е ICDD 01 071 4812.



Слика 10. Рендгенски дифрактограм на рутил од Сивец

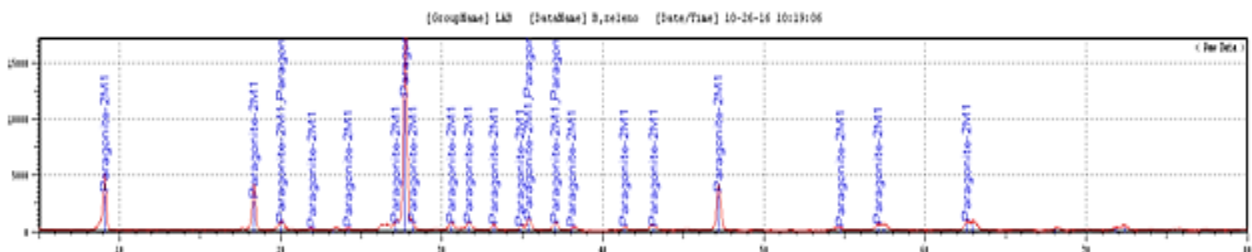
Парагонит $\text{NaAl}_2 [(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$

Парагонитот претставува минерал кој е во силна врска со мусковитот. Неговата емпириска формула е $\text{NaAl}_2 [(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Бојата на парагонитот од Сивец е зеленкаста. (сл. 11). Кристализира моноклинично $2/m$. Цепливоста е совршена $\{001\}$. Неговата тврдина изнесува $2 \frac{1}{2} - 3$, неговата густина изнесува $2,78 \text{ g/cm}^3$, додека неговата сјајност е бисерна.



Слика11. Парагонит

Од рендгенскиот дифрактограм на (Сл. 12), се гледа дека парагонитот има најинтензивни пикови на 3.21(100), 9.72(28), 1.92(28), 4.83(23), 4.43(5). Картичката со која е спореден добиениот рендгенски дифрактограм на парагонит е ICDD 01 075 1202



Слика12. Рендгенски дифрактограм на парагонит

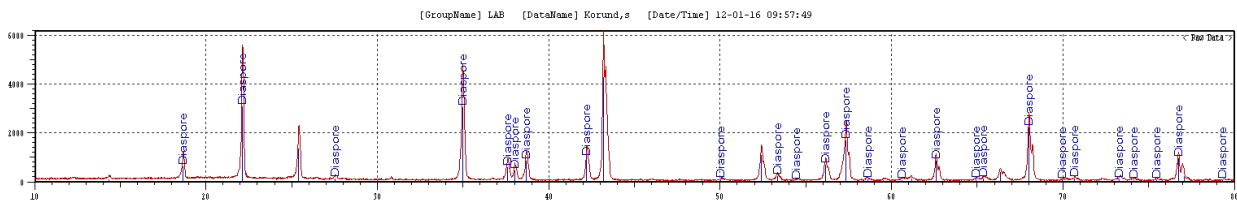
Диаспор $\text{AlO}(\text{OH})$

Името му потекнува од грчкиот збор за распрскување, бидејќи при загревање се раздробува. Кристализира ромбично, $2/m2/m2/m$. Димензиите на елементарната ќелија се: $a=4.397\text{\AA}$, $b=9.421\text{\AA}$, $c=2.8439\text{\AA}$. $V=117.81\text{\AA}^3$, $Z=4$.

Диаспорот многу ретко се наоѓа во доломитските мермери во Сивец. Се појавува најчесто во плочести кристали со различна големина. Близнењето не е изразено. По боја е жолт. (сл.13). Огребот му е бел. Сјајноста е стаклеста, а по површините на цепливост седефеста. Има совршена цепливост по $\{010\}$ и послабо изразена по $\{110\}$. Тврдината е $6\frac{1}{2}$ -7, а густината е $3.3\text{-}3.5\text{ g/cm}^3$. Прекршување школкасто.



Слика 13. Диаспор од Сивец



Слика 14. Рендгенски дифрактограм диаспор

Од рендгенскиот дифрактограм на (Сл. 14), се гледа дека диаспорот има најинтензивни пикови на 3.98(10), 2.558(4), 2.312(8), 2.124(7), 1.629(8). Картичката со која е спореден добиениот рендгенски дифрактограм на диаспорот е ICDD 00 005 0355.

4. ЗАКЛУЧОК

После сумирањето на резултатите добиени со ова истражување може да се констатира дека испитуваните минерали од наоѓалиштето Сивец се: доломит, калцит, флуорит, корунд, рутил, парагонит и диаспор. Тие се јавуваат по шуплините и пукнатините на доломитскиот мермер. Големината на кристалите е различна. Идентификацијата на овие минерали е направена со рендгенска дифракција. Оваа метода е многу брза и прецизна и дава многу значајни податоци за идентификација на минералите.

КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА

- [1] Barić, L., 1960: Optische Eigenschaften des Diaspors von Sivec unweit von Prilep in Mazedonien. Bulletin Scientifique Yugoslavie 5, 3, 71.
- [2] Barić, L., 1963: Über die orientierte Verwachsung des Diaspors und des Korunds von Sivec in Mazedonien.- Beiträge zur Mineralogie und Petrographie 9: 133–138, Berlin.
- [3] Блажо Боев 2015 Сивец – тип на мермер (Минералогичка, белина и физичко-механички карактеристики) Geologica macedonica 167–176p

- [4] Dumurjanov, N., R. Stojanov, G. Petrov, N. Stevkov, 1990č: Tektonika i njezinoto značenje za eksploatacija na komercijalni blokovi vo mermernata mas a “ Sivec“ – Prilep, SR Makedonija, XII Kongres na geolozi na Jugoslavija, Knjiga V, Tektonika, Seizmologija i Geofizika, 40, Ohrid.
- [5] Hans-Rudolf Wenk, Andrei Bulakh 2004 Minerals their constitution and origin. Cambridge University
- [6] Jeršek, M., 1996: Korundi prilepskega dolomitnega marmorja, Diplomsko delo, 106 str., Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Ljubljana.
- [7] J. Jeršek, M. & B. Mirtić, 1997: Diasporescenca prilepskih rubinov - nov optični pojav v svetu dragih kamnov, Geološki zbornik 13, Oddelek za geologijo, 67–72, Ljubljana.
- [8] Jeršek, M. & B. Mirtić, 1999: Corundum from Prilep Dolomitic Marble (Macedonia), *Scopolia*, Journal of the Slovenian Museum of Natural History, Ljubljana, pp. 1–22.
- [9] Klein, C., and Hurlbut, C. S., 1993. Manual of Mineralogy (after J.D. Dana) 21st edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 681 p.
- [10] Robbins, M., 1994, Fluorescence: Gems and Minerals under Ultraviolet Light: Geoscience Press, Inc., Phoenix, Arizona, 374 p.
- [11] Stojanov, R., 1960: Prethodni rezultati od geološkite i petrografskite istraživanja na visokometamorfne steni vo centralniot del na Pelagoniskiotmasiv.- Geološki zavod na HPM, 7: 147–177, Skopje.
- [12] Sijakova-Ivanova, Tena and Mircovski, Vojo (2014) Mineralogical characteristic of fluorite from Sivec, Republic of Macedonia. Подекс – Повекс 14 - Технологија на подземна и површинска експлоатација на минерални суровини. pp. 35-39. ISSN 978-608-65530-3-6
- [13] Шијакова-Иванова Т, 2011 Минералологија, УГД, Штип
- [14] Шијакова-Иванова Т, 2016 Минералологија на несиликати, УГД, Штип