

ЦРНОГОРСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЈЕТНОСТИ
ГЛАСНИК ОДЈЕЉЕЊА ПРИРОДНИХ НАУКА, 6, 1988.

ЧЕРНОГОРСКАЈА АКАДЕМИЈА НАУК И ИСКУССТВ
ГЛАСНИК ОДДЕЛЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК, 6, 1988.

THE MONTENEGRIN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS
GLASNIK OF THE SECTION OF NATURAL SCIENCES, 6, 1988.

UDK 553.492

P. VUKOTIĆ*
D. DRAGOVIĆ**
S. JOVANOVIĆ*

**PROUČAVANJE GENEZE BOKSITA CRNE GORE PRIMJENOM
NEUTRONSKE AKTIVACIONE ANALIZE LANTANIDA**

A STUDY OF MONTENEGRIN BAUXITE GENESIS BY NEUTRON
ACTIVATION ANALYSIS OF LANTHANIDES

IZVOD

Metodom instrumentalne neutronske aktivacione analize određene su koncentracije lantanida u uzorcima crvenih i bijelih boksita, eruptiva i krečnjaka Crne Gore. Na osnovu njih dobijeni su obrasci relativne raspodjele lantanida u uzorcima. Karakteristike ovih obrazaca ukazuju na geohemijske uslove stvaranja ležišta boksita. Ustanovljeno je da su eruptivne stijene intermedijarnog sastava mogle biti izvori matičnog materijala za stvaranje boksita Crne Gore.

ABSTRACT

Lanthanide elements are determined in the samples of red and white bauxites, igneous rocks and limestones by means of instrumental neutron activation analysis. Patterns of lanthanide relative distribution are obtained from the measured concentrations. The characteristics of these patterns indicate geochemical conditions under which bauxite deposits were formed. Intermediate igneous rocks are found to be a possible parent material for Montenegrin bauxites.

* Institut za matematiku i fiziku, Univerzitet »Veljko Vlahović« — Tigrad.

** Institut za tehnička istraživanja, Univerzitet »Veljko Vlahović« — Tigrad.

UVOD

Boksiti Crne Gore su karstnog porijekla, kao i oni Sredozemlja. Obrazovani su na karbonatskom paleoreljefu koga izgrađuju sedimenti trijaskе, jurske i kredne starosti. Na području Crne Gore javljaju se crveni i bijeli boksiti, što nije karakteristika i drugih područja ovog velikog prostora.

Nasuprot lateritima, kod kojih se mogu pratiti procesi preobražaja od matične stijene do boksita, genetska veza karstnih boksita sa njihovom podlogom ili korom raspadanja nije očigledna. Zbog toga su pitanja porijekla, sastava i mehanizma prenosa matičnog materijala karstnih boksita još uvijek otvorena i predmet su opsežnih istraživanja.

Do naših proučavanja crnogorskih boksita, započetih prije nekoliko godina, obrasci relativne raspodjele lantanida nijesu korišćeni za rasvjetljavanje geneze boksita. Štaviše, oni u njima nijesu ni određivani. Takođe i publikacije o koncentracijama lantanida u boksitima danas su još uvijek veoma rijetke i odnose se uglavnom na manji broj elemenata iz ove grupe, koji se analitički lakše određuju. Za dobijanje i korektnu interpretaciju dijagrama relativne raspodjele lantanida neophodno je veoma tačno i precizno određivanje većine tih elemenata i to na niskom nivou koncentracija, a neutronska aktivaciona analiza, posebno usmjerena, i razrađena za elemente grupe lantanida, jedna je od rijetkih analitičkih metoda koje mogu udovoljiti tim zahtjevima.

U ovom radu prikazan je dio naših rezultata u proučavanju stvaranja ležišta boksita Crne Gore na osnovu obrazaca raspodjele lantanida.

UZORCI

Analizirali smo 6 uzoraka crvenih i 8 uzoraka bijelih boksita, 7 uzoraka intermedijarnih magmatskih stijena i 5 uzoraka karbonatskih stijena.

Od crvenih boksita uzorkovana su ležišta:

— područja Gornjeg Polja i Pive, obrazovana na srednjetrijskim krečnjacima i vulkanogenim sedimentima. Krovinu im izgrađuju rabeljski slojevi gornjeg trijasa.

— Štitova, Bajovog Dola, Dragalja i Velimlja, obrazovana na jurskim krečnjacima, izuzev Štitova gdje su u podini krečnjaci gornjeg trijasa. Ovim ležištima krovinu izgrađuju krečnjaci titon-valendijske starosti.

Po mineraloškom sastavu ispitivani crveni boksiti su bemitskog tipa.

Od bijelih boksita predmet proučavanja bili su varijeteti visokoaluminoznog sastava, kod kojih je sadržaj $Al_2O_3 > 60\%$, SiO_2 5—20%, Fe_2O_3 1—10%. Obrazovani su na krečnjacima i dolomitima

jure (lijas). Krovinu im izgrađuju krečnjaci gornje krede (gornji cenoman). Preovlađujući mineral ovih boksita je bemit, uz prisustvo kaolinita.

Ispitivanjem su obuhvaćeni uzorci donjejurjskih krečnjaka, kao i laporovitih krečnjaka iz podine ležišta bijelih boksita prostora Bijelih Poljana. Na ovaj način bilo je moguće utvrditi sadržaj lantanida u sedimentnim karbonatskim kompleksima različitog sastava, koji su mogli biti izvori matičnog materijala crvenih boksita.

Ispitivanja kvalitativnog sastava crvenih i bijelih boksita, kao i minerala terigenog porijekla u njima, pokazala su prisustvo minerala magmatskih stijena (amfiboli, pirokseni, feldspati). To je dalo povoda da se na osnovu sadržaja lantanida preciznije odredi uloga magmatskih stijena u stvaranju boksita. U tom cilju ispitivani su uzorci magmatskih stijena, odnosno njihovih vulkanskih ekvivalenta sa šireg prostora Crne Gore. Ova ispitivanja su obuhvatila srednjetrijaske vulkanite-porfirite, najrasprostranjenije u Crnoj Gori u njenom sjevernom i južnom dijelu. Ispitivani su: diorit-porfirit, kvarcporfirit, diorit, tuf, dijabaz, andezit i dacit.

EKSPERIMENT

Koncentracije lantanida u uzorcima su određivane metodom instrumentalne neutronske aktivacione analize. Kako smo eksperimentalni postupak već publikovali (Vukotić, 1983), ovdje će biti date samo njegove osnovne karakteristike.

Analitički uzorci su pripremljeni od homogenizovane smješe fino sprasene stijene i vezivnog praha, a zatim presovanjem dovedeni u formu pilule. Laboratorijski standard je pripremljen na isti način od silikatne stijene sa relativno visokim sadržajem lantanida.

Uzorci su pojedinačno ozračeni po 5 min u kanalu reaktora sa dobro termalizovanim neutronske fluksom: $\Phi_{th} = 1,8 \times 10^{11}$ n.cm⁻².s⁻¹, $\Phi_{th}/\Phi_{epi} = 158$, $\Phi_{th}/\Phi_{fast} = 106$ (reaktor THETIS, Gent-Belgija). Isti uzorci su nakon višednevnog hlađenja ozračeni u grupama od 6 uzoraka i 1 standard po 7 h u kanalu reaktora sa većim fluksom neutrona: $\Phi_{th} = 1,5 \times 10^{12}$ n.cm⁻².s⁻¹, $\Phi_{th}/\Phi_{epi} = 32,3$, $\Phi_{th}/\Phi_{fast} = 11,5$.

Gama-spektri kratko ozračenih uzoraka snimani su planarnim Ge(Li) detektorom (0,4 cm³, FWHM = 215 eV na 5,9 keV), da bi odredili sadržaj Dy u uzorcima. U periodu od 5 do 30 dana nakon dužeg ozračavanja, svakom uzorku snimljena su po 3 spektra na planarnom i na koaksijalnom Ge(Li) detektoru (82 cm³, FWHM = 1,85 keV na 1332 keV). Spektri su specijalnim programom analizirani na kompjuteru PDP 11/45.

Posebna pažnja poklonjena je sistematskim greškama rezultata, koje se mogu javiti naročito zbog razlika u hemijskom sastavu

standarda i uzoraka (posebno boksita). Na osnovu analize mogućih grešaka zaključili smo sljedeće:

a) Faktor samozaštite neutrona je praktično isti za standard i za analizirane uzorke, pa je korekciju fluksa moguće uraditi na osnovu aktivnosti monitora fluksa postavljenih na površini standarda i uzorka. Pri kratkom ozračavanju je kao monitor fluksa korišćen Rh, a pri dužem ozračavanju Cu.

b) Koncentracije U i Th u uzorcima boksita su znatno veće nego u standardu, pa različit fisioni doprinos indukovanoj aktivnosti mjerenih radioizotopa dovodi do sistematske greške pri određivanju La, Ce i Nd (do 5% za La, 15% za Ce i čak do 30% za Nd). Zato je ovaj doprinos računat i vršena je odgovarajuća korekcija rezultata.

c) Različite efikasnosti detekcije fotona emitovanih iz standarda i uzorka u najnepovoljnijem slučaju (planarni detektor, najmanje rastojanje izvor-detektor, uzorak bijelog boksita, analitički pik sa najnižom energijom — 63,1 keV ^{169}Yb) mogu dati grešku rezultata do 3%. Prema tome, nije neophodno vršiti korekciju rezultata usljed ovog efekta.

REZULTATI I DISKUSIJA

Od 14 elemenata lantanida koji se nalaze u prirodi, samo Pr i Er nijesu mogli biti detektovani korišćenom analitičkom metodom. La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb i Lu su određeni sa zadovoljavajućom tačnošću, a preciznost tih rezultata, izražena statistikom brojanja impulsa, bolja je od 5%, izuzev za 3 uzorka krečnjaka, zbog veoma niske koncentracije lantanida u njima.

Rezultati za Gd i Tm u nekim uzorcima nijesu pouzdani zbog postojanja jake interferirajuće aktivnosti ^{233}Pa i ^{182}Ta . Nepouzdanost rezultata za Ho potiče iz teškoća nalaženja stvarne osnove jedinog analitičkog pika na 80,6 keV i prisustva slabih spektralnih interferenci koje je teško korigovati. Radi toga je tačnost dobijenih rezultata za Gd, Ho i Tm posebno procjenjivana na osnovu glatkosti krive raspodjele lantanida normalizovane na hondrite.

Prezentiranje kompletnih rezultata analize 26 uzoraka zahtijeva obimniji rad, pa u Tabeli 1 prikazujemo samo opseg i srednji ukupni sadržaj lantanida za grupe srodnih uzoraka, kao i opsege i srednje vrijednosti koje karakterišu njihovu relativnu raspodjelu, jer su ti rezultati od esencijalnog značaja za cilj našeg istraživanja. Pri tome je za lantanide korišćena uobičajena oznaka REE, koja odgovara anglo-saksonskoj terminologiji u kojoj se lantanidi nazivaju rijetkim zemljama (Rare Earth Elements).

TABELA 1. KARAKTERISTIKE OBRAZACA RELATIVNE RASPODJELE LANTANIDA

	Σ REE (ppm)	Σ LRREE ²⁾ (ppm)	Σ HRREE ³⁾ (ppm)	$\frac{\Sigma$ LRREE}{ Σ HRREE	La Sm	Yb Tb	Eu Sm	
CRVENI BOKSITI (6 uzoraka)	$\langle x \rangle + \sigma$ opseg	623,9 ± 90,6 506,9—726,5	76,4 463,1—645,2	70,0 ± 15,3 43,8—83,6	8,1 ± 1,2 7,3—10,6	6,6 ± 0,6 6,0—7,7	3,7 ± 0,4 3,3—4,1	0,21 ± 0,01 0,19—0,22
BIJELI BOKSITI (8 uzoraka)	$\langle x \rangle + \sigma$ opseg	183,5 ± 60,5 96,6—244,9	52,4 70,2—199,8	37,5 ± 8,3 26,1—45,4	3,8 ± 0,7 2,6—4,4	7,6 ± 1,2 5,3—9,0	7,1 ± 0,7 6,2—8,3	0,23 ± 0,02 0,20—0,25
INTERMEDIJARNE ERUPTIVNE STIJENE (7 uzoraka)	$\langle x \rangle + \sigma$ opseg	105,2 ± 12,9 82,6—116,3	11,7 82,2—101,6	14,0 ± 1,2 12,2—15,9	6,5 ± 0,3 5,8—6,9	5,0 ± 0,7 4,1—5,8	3,4 ± 0,3 2,8—3,8	0,21 ± 0,03 0,16—0,27
KREČNJACI (5 uzoraka)	$\langle x \rangle + \sigma$ opseg	26,8 ± 29,6 2,9—66,5	21,4 ± 22,9 2,5—50,6	5,4 ± 6,9 0,4—15,9	5,8 ± 1,9 3,2—8,4	4,1 ± 2,7 1,1—8,1	1,7 ± 0,4 1,2—2,2	0,21 ± 0,03 0,18—0,25

¹⁾ $\langle x \rangle$ je srednja vrijednost, a σ standardna devijacija

²⁾ Σ LRREE = La + Ce + Pr (proc.) + Nd + Sm + Eu

³⁾ Σ HRREE = Gd + Tb + Dy + Ho + Er (proc.) + Tm + Yb + Lu

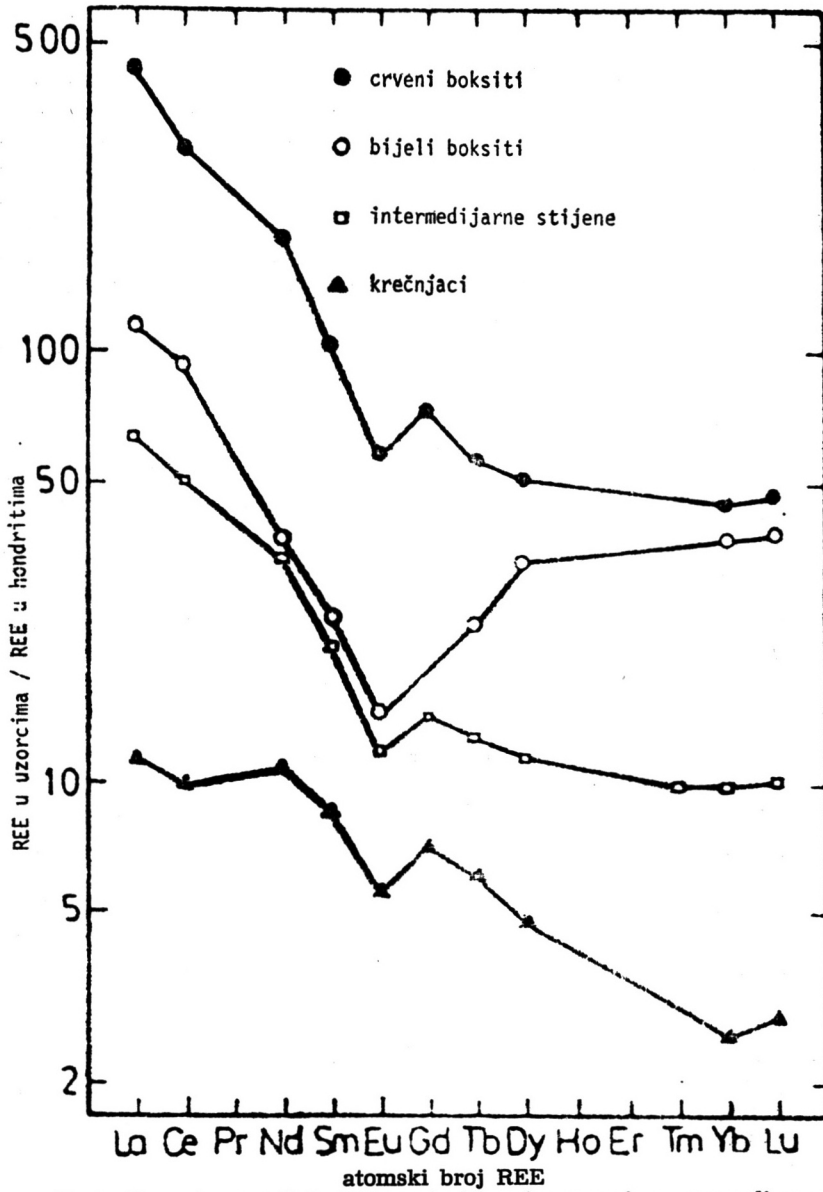
Dijagrami relativne raspodjele lantanida u analiziranim uzorcima u odnosu na hondrite dobijeni su uz korišćenje Nakamurinih vrijednosti za koncentracije lantanida u hondritima (Nakamura, 1978). Na osnovu tih dijagrama interpolacijom su procijenjene koncentracije Pr i Er, kao i Gd, Ho i Tm za one uzorke kod kojih analitički rezultati znatnije odstupaju od glatke krive raspodjele. Dobijeni su sasvim slični dijagrami za uzorke koji pripadaju istoj grupi. Zatim su na Sl. 1 prikazani samo obrasci raspodjele lantanida za grupe uzoraka.

Ukupni sadržaj lantanida u uzorku veoma zavisi od njegovog mineralnog i hemijskog sastava, kao i od dubine sa koje je iz boksitnog ležišta uzet uzorak. Međutim, ipak se iz Tabele 1 može vidjeti da crveni boksiti imaju veoma visok ukupni sadržaj lantanida, koji je u ispitivanim uzorcima u prosjeku oko 3 puta veći od sadržaja lantanida u prosječnom sastavu magmatskih stijena površinske zone zemljine kore, ili u prosječnom sastavu sedimenata kopna (Hermann, 1978). Sadržaj lantanida je najniži u krečnjacima, posebno u uzorcima koji ne čine direktnu podinu ležišta bijelih boksita ($\langle \Sigma \text{REE} \rangle = 5,6$ ppm). Dva uzorka laporovitih krečnjaka su znatno bogatija lantanidima ($\langle \Sigma \text{REE} \rangle = 58,6$ ppm).

Razlike u obliku obrazaca relativne raspodjele lantanida u crvenim i bijelim boksitima odražavaju različite uslove u kojima su oni formirani.

Crveni boksiti su kontinentalne tvorevine, formirane u uslovima tropske klime sa naizmjeničnim sušnim i kišnim periodima. Njihov matični materijal bio je akumuliran u karstnim depresijama sa dobrim mogućnostima drenaže površinskih voda, koje su na karbonatskim stijenama imale pretežno alkalni karakter. U ovim uslovima, tokom preobražaja stijena i dijageneze taloga u basenima akumulacije, ukupan sadržaj lantanida se povećava u odnosu na onaj u matičnim stijenama, sa relativnim obogaćivanjem lakih elemenata lantanida (LREE) u odnosu na teške lantanide (HREE) (Ronov i sar., 1967).

Bijeli boksiti su formirani u akumulacionim basenima tipa močvara i baruština, sa vodama stalnog karaktera. Rastvori, suspenzije, glinoviti i klastični materijal, nastali procesima preobražaja stijena u višim nivoima terena, prineseni su u basene akumulacije. Zbog veće rastvorljivosti karbonatskih kompleksnih jedinjenja teških nego lakih lantanida (Ronov i sar., 1967) i veće pokretljivosti teških lantanida u alkalnim i slabo alkalnim rastvorima (Ronov i sar., 1967; Balašev, Hitrov, 1967), rastvori koji su stizali u ove akumulacione basene i značajno doprinosili formiranju bijelih boksita (struktura pelitska do gelna) bili su obogaćeni teškim lantanidima. Time se objašnjava karakteristični „V”-oblik obrasca relativne raspodjele lantanida kod bijelih boksita (visok odnos Yb/Tb; vidjeti Tabelu 1).



Sl. 1. Obrasci raspodjele REE u ispitivanim uzorcima, normalizovani na hondrite

Na osnovu proučavanja porijekla veličine Eu-anomalije u opštim tipovima sedimentnih stijena (Ronov i sar., 1972; Cullers i sar., 1975) može se pretpostaviti da su crveni boksiti naslijedili vri-

jednost $\text{Eu/Sm} = 0,21$ gotovo nepromijenjenu (nešto malo nižu) od matičnog materijala (Vukotić, Dragović, 1981).

S obzirom na srednje vrijednosti odnosa Eu/Sm kod tri osnovna tipa magmatskih stijena zemljine kore (Hermann, 1978): bazalti 0,35, intermedijarne 0,21 i graniti 0,14, varijeteti intermedijarnih eruptivnih stijena sa vrlo blagim prelazom prema bazičnijim stijena-ma mogli bi odgovarati veličini Eu -anomalije (izražava se Eu/Sm odnosom) kod crvenih boksita. Zato su intermedijarne stijene Crne Gore srednjetrijaske starosti bile predmet naših proučavanja. Karakteristike relativne raspodjele lantanida u tim stijenama (Tabela 1), analizirane u svijetlu opisanih geohemijskih uslova koji su postojali tokom formiranja ležišta crvenih i bijelih boksita i u svijetlu razdvajanja lakih i teških lantanida u takvim uslovima, ukazuju na to da su eruptivne stijene pretežno intermedijarnog karaktera mogle dati matični materijal za stvaranje boksita Crne Gore.

Uprkos činjenici da onos Eu/Sm u krečnjacima odgovara onome u boksitima, manje je vjerovatno da su krečnjaci imali značajniji doprinos kao matični materijal za stvaranje boksita, zato što je obilnost lantanida u njima relativno niska. Ipak, u tom smislu ne bi smjeli izvesti čvršći zaključak prije nego što bi se proučili obilnost i obrasci relativne raspodjele lantanida u nerastvornom ostatku krečnjaka, a posebno laporovitih krečnjaka podloge boksitnih ležišta.

Ovaj rad je rezultat istraživanja na projektu »Genetski tretman boksita Crne Gore«, finansiranom od SIZ za naučne djelatnosti SR Crne Gore. Autori izražavaju svoju zahvalnost Zajednici na finansijskoj podršci, kao i Institutu za nuklearne nauke Univerziteta u Gentu-Belgija gdje je urađen eksperimentalni dio ovog rada.

LITERATURA

- Vukotić P. (1983): Determination of rare earth elements in bauxites by instrumental neutron activation analysis, *J. Radioanal. Chem.*, 78: 105—115.
- Nakamura N. (1978): Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 1199.
- Hermann A. G. (1978): Yttrium and lanthanides, u *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag.
- Ronov A. B., Balašov J. A., Migdisov A. A. (1967): Geohimija redkozemeljnih elementov v osadočnom ciklu, *Geohimija*, 1: 3—19.
- Balašov J. A., Hitrov L. M. (1967): O sostave redkozemeljnih elementov terigenog materiala vinosimogo r. Volgoj, *Geohimija*, 4: 475—478.

- Ronov A. B., Balashov J. A., Gyrin Y. P., Bratishko R. K., Kazakov G. A. (1972): Trends in rare-earth distribution in the sedimentary shell in the earth, s crust, *Geochem. Int.*, 9: 987—1016.
- Cullers R. L., Chaudhuri S., Arnold B., Lee M., Wolf C. W. (1975): Rare-earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39. 1691—1703.
- Vukotić P., Dragović D. (1981): Rare earth elements distribution patterns in red bauxites of Crna Gora (Yugoslavia), *Travaux ICSOBA*, 11: 367—381.

A STUDY OF MONTENEGRIN BAUXITE GENESIS BY NEUTRON
ACTIVATION ANALYSIS OF LANTHANIDES

P. VUKOTIĆ, D. DRAGOVIĆ, S. JOVANOVIĆ

Summary

This article presents some results of our study of Montenegrin bauxite formation, based on lanthanide distribution patterns. This method has not been used before in the investigation of bauxite genesis.

Lanthanide elements in the samples of red and white bauxites, intermediate igneous rocks and limestones from the Montenegro region are determined by instrumental neutron activation analysis. Samples are irradiated in the nuclear reactor and their gamma spectra are measured on the planar and coaxial Ge(Li) detectors. Obtained spectra are then processed on a computer.

It is possible to determine the concentrations of 12 lanthanide elements by this method, but the results for Gd, Ho and Tm in some samples are not reliable due to strong spectral interferences. The patterns of lanthanide relative distributions in the samples are found on the basis of their measured concentrations and their abundances in the chondrites. The characteristics of that patterns clearly reflect differences in the geochemical conditions existing during red and white bauxite formation. They show that intermediate igneous rocks could give the parent material for Montenegrin bauxite. Such role of limestones seems to be less probable with respect to the very low content of lanthanides in them.

