

Usporedba kvantitativne i semi-kvantitativne kemijske analize na primjeru boksita

Vrkić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:922304>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Ivana Vrkić

**USPOREDBA KVANTITATIVNE I SEMI-
KVANTITATIVNE KEMIJSKE ANALIZE NA
PRIMJERU BOKSITA**

Seminar III
Preddiplomski studij Geologije

Mentor:
doc. dr. sc. Hana Fajković

Zagreb, 2020. godina

SADRŽAJ

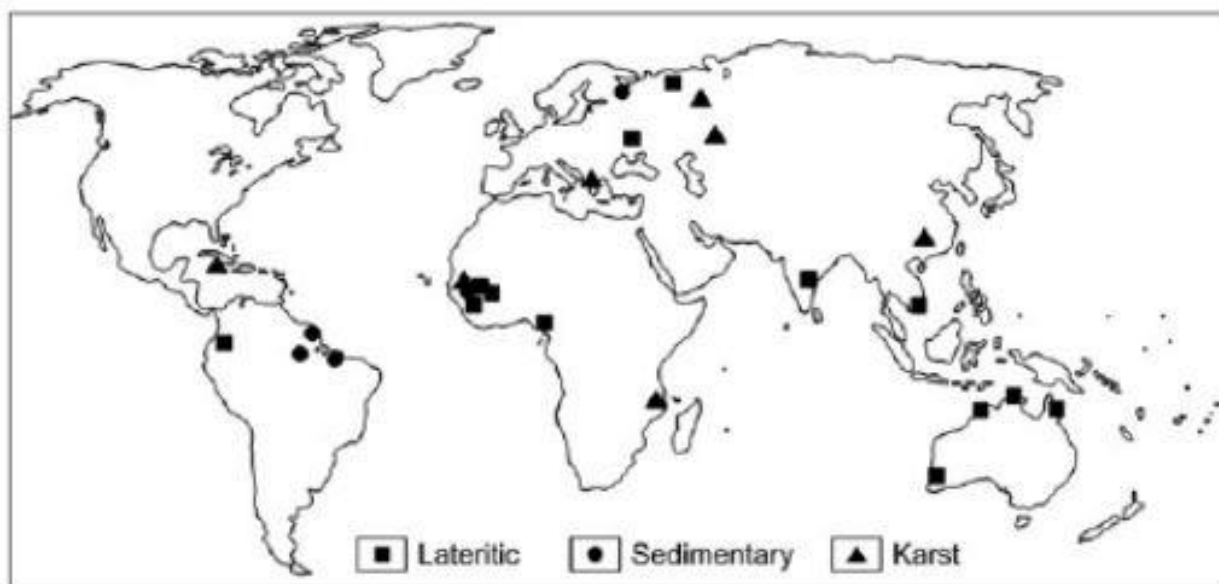
1. UVOD	1
2. KORIŠTENJE OTAPALA U ANALIZI SEDIMENATA I TLA	3
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	5
3.1. PRIPREMA UZORAKA	5
3.2. TOČNOST I PRECIZNOST U KEMIJSKIM ANALIZAMA	7
3.3. OTAPANJE ZLATOTOPKOM	8
3.4. MIKROVALNA DIGESTIJA	9
3.5. DIFRAKCIJA RENDGENSKOG ZRAČENJA NA PRAHU (XRPD)	11
4. REZULTATI	15
4.1. REZULTATI OTAPANJA ZLATOTOPKOM	15
4.2. REZULTATI DIFRAKCIJE RENDGENSKOG ZRAČENJA NA PRAHU	16
4.3. REZULTATI KEMIJSKE ANALIZE BOKSITA	17
5. RASPRAVA	20
6. ZAKLJUČAK	25
7. LITERATURA	26
8. PRILOZI	28

1. UVOD

Kemijska analiza je pojam koji obuhvaća niz postupaka, metoda i raznih tehnika kojima se utvrđuje struktura i kemijski sastav tvari te se dijeli na kvantitativnu i kvalitativnu. Kvantitativna kemijska analiza podrazumijeva određivanje udjela pojedinih elemenata i spojeva koji se nalaze u materijalu koji se ispituje. Osim potpune, *total* kvantitativne kemijske analize kojom saznajemo ukupne količine svih prisutnih kemijskih elemenata i/ili kemijskih specija, moguće je za određeni materijal napraviti i *semi-total* kvantitativnu kemijsku analizu. Hoće li analiza biti kvantitativna ili semi-kvantitativna ovisi o materijalu koji se ispituje i cilju analize. Ukoliko materijal podvrgnemo nekom procesu, primjerice otapanju, doći će do promjene koncentracija kemijskih specija i kemijska analiza produkta otapanja će biti semi-kvantitativna budući da će koncentracije biti drugačije od početnih.

Boksit je naziv za sedimentnu stijenu koja se sastoji od aluminijskih hidroksida, željezovih oksida i hidroksida, titanijeva oksida, kvarca, minerala glina i mnogih drugih minerala. Predstavlja primarni svjetski izvor aluminijskih hidroksida. Generalno u mineralnom sastavu boksita dominiraju gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), böhmit ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) i dijaspor ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) s manjim količinama goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), hematita (Fe_2O_3), kvarca (SiO_2) i kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Hao et al., 2010). Osim navedenih, i drugi minerali se mogu pronaći u sastavu boksita, no u malim koncentracijama – uključujući galenit (PbS), covellit (CuS), cirkon (ZrSiO_4), pirit (FeS_2), anortit ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{SiO}_8]$), ortoklas ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) i albit ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) (Hao et al., 2010). Boksite najčešće pronalazimo u tropskim i subtropskim predjelima gdje su jako izraženi procesi trošenja stoga većina ležišta boksita pripada skupini lateritnih boksita koji nastaju *in situ* trošenjem stijene alumosilikatnoga sastava.

Geneza boksita osim trošenja stijene podrazumijeva i vrlo karakteristične okolišne uvjete kao što su povišena temperatura (cca. 22 °C), lako topljivi minerali u ishodišnoj stijeni, efektivna poroznost zbog cirkuliranja vode, specifičan raspon pH vrijednosti u okolišu, niski do umjereni reljef te prisutnost vegetacije i bakterija. Osim lateritnih boksita, prema Bárdossy (1995) postoje i krški boksiti koji nastaju trošenjem podloge karbonatnog sastava te Tikhvin-tip boksiti koji predstavljaju produkt erozije laterita. U Hrvatskoj postoje ležišta krških boksita, no relativno su mala u odnosu na svjetska ležišta lateritnih boksita (slika 1).



Slika 1. Rasprostranjenost većih svjetskih ležišta lateritnih i krških boksita (preuzeto iz Hao et al., 2010).

Cilj ovog završnog rada je usporediti djelotvornost razgradnje boksita pomoću različitih metoda – otapanje u zlatotopci 24 sata, otapanje zlatotopkom pod utjecajem visoke temperature u sustavu mikrovalne digestije i taljenje pomoću LiBO_2 (što je provedeno u kemijskom laboratoriju ACME u Kanadi). Djelotvornost se utvrđivala usporedbom rezultata *total* kemijske analize nakon razgradnje uzorka boksita taljenjem litijevim metaboratom i *semi-total* kemijske analize nakon otapanja boksita u zlatotopci te pomoću difraktograma dobivenih snimanjem osušenih prahova netopivih ostataka boksita pomoću XRPD nakon otapanja zlatotopkom.

Glavnina pripreme i kemijske analize uzoraka boksita se provela u kemijskom laboratoriju ACME u Kanadi, a ostala priprema uzoraka, XRPD uzoraka boksita i analiza rezultata na Kemijskom odsjeku i Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

2. KORIŠTENJE OTAPALA U ANALIZI SEDIMENATA I TLA

Metoda otapanja materijala različitim otapalima česti je analitički postupak koji se danas koristi u svrhu određivanja koncentracija kemijskih elemenata. Za razliku od organskih tvari, metali se ne razgrađuju lako i imaju veću tendenciju akumulirati se, a njihov udio u nekom materijalu određuje kvalitetu istog (Internetski izvor 1). Mjerenje koncentracije elemenata u tlu i sedimentu je obično kombinacija postupka raščinjavanja u smislu otapanja elemenata i naknadnog mjerenja koncentracije otopljenih elemenata (Gaudino et al., 2007).

Postoje razne metode i tehnike kojima se mogu tretirati uzorci sedimenata i tla, no kao jedna od jednostavnijih se ističe metoda otapanja zlatotopkom. Postupak se sastoji od tretiranja uzorka sa smjesom koncentrirane klorovodične i dušične kiseline u omjerima 3:1. Metoda otapanja zlatotopkom je korisna za otapanje raznih sulfida, sulfata, oksida i karbonata, ali zlatotopka samo djelomično otapa većinu petrogenih minerala i refraktorne elemente (Gaudino et al., 2007).

Postoje i modificirane metode otapanja uzoraka tala i sedimenata. U jednoj od njih se u prvom koraku uzorku dodaje vodikov peroksid (H_2O_2) kako bi se poboljšalo razaranje organske tvari, a neke agresivnije metode raščinjavanja uključuju kombinaciju zlatotopke i fluorovodične kiseline ($\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$) (Gaudino et al., 2007). U usporedbi s jakošću ostalih kiselina, fluorovodična kiselina spada u slabe kiseline, no jako je nagrizajuća i može dovesti do ozljeda ukoliko se s njome ne rukuje pravilno. Ove metode otapanja su dodatno potpomognute mikrovalnom digestijom kako bi se dobilo potpuno raščinjavanje uzorka. Smjese $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ i $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ otapaju silikatni matriks čime se postiže razaranje ne samo organske materije i metala, već i silike (Gaudino et al., 2007).

Pojednostavljena reakcija koja opisuje taj postupak jest:



Mnogo čimbenika utječe na otapanje materijala pomoću zlatotopke. Iako je njena sposobnost otapanja vrlo jaka i utječe na mnoge elemente, prema Santoro et al. (2017) zlatotopka neće biti u mogućnosti u potpunosti otopiti silikate, aluminijeve, željezove i manganove okside, pa će i elementi koji su vezani za njih djelomično ostati u čvrstom, neotopljenom obliku, dok će drugi dio zajedno s djelomično otopljenim oksidima prijeći u otopinu u obliku iona. Promjene tlaka i temperature također utječu na poboljšanje sposobnosti otapanja zlatotopkom.

Osim zlatotopkom i drugim kiselinama koje djelomično otapaju sedimente i tla, oni se mogu tretirati litijevim metaboratom (LiBO_2). Metoda taljenja litijevim metaboratom je često korištena tehnika pripreme uzorka u kojoj se oksidirani uzorak otapa u rastaljenom fluksu na temperaturama od oko 1050°C (Internetski izvor 2). Uzorak koji se ispituje se pomiješa u platinastom lončiću s fluksom, litijevim metaboratom, u omjeru masa 1:1. Nakon što su promiješani, smjesa se zagrijava dok se sve zajedno ne otopi i formira vruća homogena taljevina. Nakon što se uzorak potpuno otopi, smjesa se ulijeva u kalup od platine te se hladi sve dok se ne stvrdne u čvrsti stakleni disk koji je potom spreman za daljnju analizu u XRF spektrometru, AAS ili ICP analizu. Taljenje litijevim metaboratom je metoda korisna za otapanje uzoraka koji sadrže visoke koncentracije alumosilikata, karbonatne stijene i okside nemetala, a neki drugi minerali koji se otapaju ovom metodom uključuju cirkon, REE-fosfate, REE-fluoride i sulfide (Internetski izvor 2).

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. PRIPREMA UZORAKA

Sve analize i istraživanja potrebni za izradu ovog završnog rada su izvođeni na uzorku boksita s lokaliteta Mamutovac koji je prethodno već bio usitnjen u tarioniku. Za potrebe daljnjih analitičkih postupaka su definirana tri seta poduzoraka koja su se razlikovala u načinu i vremenu tijekom kojeg su se otapali u zlatotopci. Sva tri seta sadržavaju ukupno deset poduzoraka boksita ciljane mase 200 mg, za što je korištena precizna analitička vaga (tablica 1).

Set 1 sadržava ukupno četiri poduzorka (oznake 1-M, 3-M, 6-M i 8-M) koja su otapana 60 minuta u 8 ml zlatotopke pod utjecajem povišene temperature unutar sustava za mikrovalnu digestiju. U setu 2 su tri poduzorka (oznake 1, 2 i 3) otapana u 8 ml zlatotopke 24 sata uz povremeno miješanje prva dva sata, na sobnoj temperaturi (slika 2). Poduzorci u setu 3 (oznake 4, 5 i 6) su također otapani na sobnoj temperaturi 24 sata uz povremeno miješanje prva dva sata, no u 20 ml zlatotopke. Za pripremu zlatotopke je korištena 37%-tna klorovodična kiselina (HCl) i 65%-tna dušična kiselina (HNO₃) u omjeru 3:1. Za svaki poduzorak je izvagana i masa pripadajućeg filter papira.

Tablica 1. Oznake i početne mase analiziranih uzoraka boksita i pripadajućih filter papira

	OZNAKA UZORKA	MASA UZORKA	MASA FILTER PAPIRA
SET 1	1-M	213,0 mg	803,6 mg
	3-M	200,2 mg	808,4 mg
	6-M	221,4 mg	819,4 mg
	8-M	203,5 mg	809,1 mg
SET 2	1	201,5 mg	805,6 mg
	2	202,1 mg	785,6 mg
	3	202,0 mg	808,6 mg
SET 3	4	204,8 mg	821,1 mg
	5	201,1 mg	803,7 mg
	6	209,9 mg	800,1 mg

Nakon otapanja je bistra otopina iznad taloga poduzoraka svih setova filtrirana uz pomoć destilirane vode i talog je ostavljen da se osuši (slika 3).



Slika 2. Prikaz uzoraka iz setova 2 i 3 otapanih zlatotopkom u kivetama 24 sata



Slika 3. Sušenje filtriranog taloga zaostalog nakon otapanja uzoraka 1-6 iz seta 2 i seta 3

3.2. TOČNOST I PRECIZNOST U KEMIJSKIM ANALIZAMA

U geokemijskim istraživanjima od neizmjerne važnosti su točnost i preciznost, prvenstveno zato što često predstavljaju dva najvažnija faktora koja se trebaju razmotriti pri izboru analitičke metode. Točnost opisuje razliku između mjernog rezultata i njegove prave vrijednosti, te je ona pod utjecajem sustavnih i slučajnih pogrešaka, a preciznost je varijabilnost rezultata dobivenih pod sličnim uvjetima pod utjecajem slučajnih pogrešaka.

Točnost analitičke metode se može procijeniti ispitivanjem standardnog uzorka s poznatim svojstvima ili koncentracijama analita. Izračunaju se apsolutna i relativna pogreška tako da se uspoređi izmjereni rezultat s već poznatom vrijednošću, ali jedino ako se radi o uzorku ili analitu za koji je moguće nabaviti standardni referentni materijal (SRM). Preciznost se može izmjeriti analizom nekoliko dijelova istog referentnog uzorka (ili bilo kojeg drugog uzorka) tj. ponovljenim mjerenjima te računanjem apsolutne i relativne standardne devijacije.

Osim točnosti i preciznosti, u kemijskim analizama je bitna slijepa vrijednost (proba), osobito kada je riječ o analizi elemenata u tragovima i analizama koje zahtijevaju veliku točnost i preciznost. Radi se o smetnjama uzrokovanim različitim izvorima.

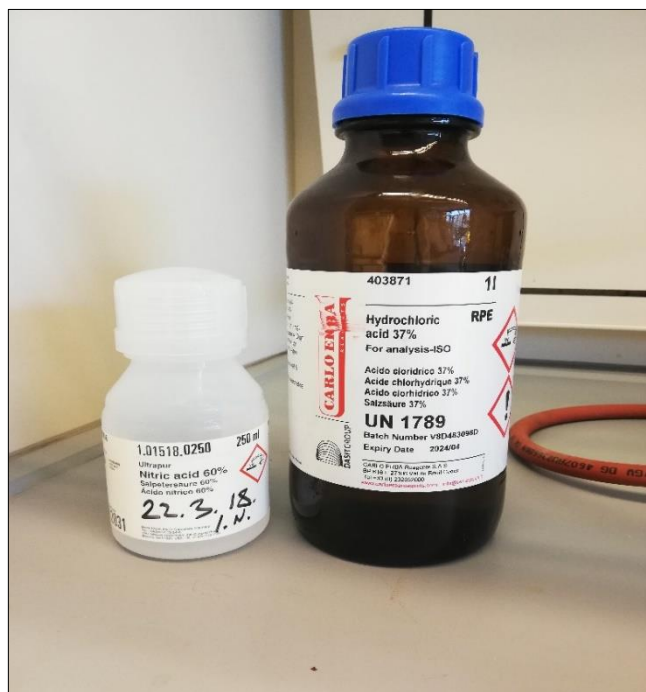
Kako bi rezultati mjerenja na uzorcima boksita bili usporedivi jedni s drugima, prije samog tretmana zlatotopkom definirana su tri seta uzoraka. Paralelna mjerenja su izvršena s ciljem utvrđivanja da nigdje prilikom obrade uzoraka ili rezultata nije došlo do odstupanja i pogreške. U analizama rendgenskom difrakcijom na prahu provedenim za potrebe ovog Završnog rada nije bilo moguće utvrditi točnost jer nije postojao standard boksita, ali je zato ponovljenim mjerenjima utvrđena preciznost.

3.3. OTAPANJE ZLATOTOPKOM

Zlatotopka (eng. *Aqua regia*) je smjesa 37%-tne klorovodične kiseline (HCl) i 65%-tne dušične kiseline (HNO₃) u omjeru 3:1 (slika 4). Otopina zlatotopke je obično žute do crveno-narančaste boje, hlapljiva i korozivna te se koristi u mnogim granama industrije, posebice metalurgiji, za otapanje i ispitivanje kovina (Internetski izvor 3).

Ime je dobila po svojoj sposobnosti otapanja zlata (Au), ali i drugih plemenitih metala kao što su platina (Pt) i paladij (Pd), koji su općenito vrlo rezistentni i ne reagiraju s drugim kemikalijama. Važno je napomenuti da komponente od kojih se sastoji otopina zlatotopke same po sebi nisu dovoljno jake kiseline da otope zlato, no njihova smjesa ima tu mogućnost.

Unatoč tome što se radi o otopini vrlo niske pH vrijednosti, zlatotopka nema mogućnosti otopiti sve metale. Srebro (Ag), titanij (Ti), iridij (Ir), rutenij (Ru), renij (Re), tantal (Ta), niobij (Nb), osmij (Os) i rodij (Rh) se pri sobnoj temperaturi ne otapaju u zlatotopci (Craig et al., 1994). Ukoliko dođe do promjene uvjeta otapanja, odnosno do promjene tlaka i temperature, doći će pada otpornosti metala na otopinu zlatotopke.



Slika 4. Dušična i klorovodična kiselina korištene za pripremu otopine zlatotopke

3.4. MIKROVALNA DIGESTIJA

Uređaj za mikrovalnu digestiju uzoraka služi za potpunu digestiju uzoraka geološkog i biološkog porijekla te sintetskih uzoraka pripremljenih u laboratoriju. Sredstva za digestiju mogu biti bazna i kiselinska, a kako bi priprema uzoraka bila što bolja, potrebno je dodati dovoljnu količinu reagensa i dovesti dovoljno energije kako bi veze u kristalnim rešetkama popucale (Dizdar, 2012). Digestija može biti mokra i suha ovisno o tome kakav materijal se analizira i koji je krajnji cilj analize.

Za pripremu uzoraka koji su analizirani u ovom radu korištena je mokra digestija prilikom koje se koristi kombinacija koncentrirane kiseline i grijanja. Najčešće korištene kiseline su nitratna, kloridna, sumporna, fosforna, fluorovodična kiseline i vodikov peroksid, kao i njihove mješavine (Dizdar, 2012).

Potpomognuta mikrovalna digestija je metoda koja se već duže vrijeme koristi za potrebe razaranja organske materije u čvrstim uzorcima, a zadnjih godina se učestalo koristi u svrhu oporabe i pri analizi metala. Pristup uključuje jednostavno stavljanje uzorka s otapalom u specijalizirane (teflonske) posude i zagrijavanje otapala pomoću mikrovalne energije (Lehotay et al., 2000).

Priprema uzoraka za mikrovalnu digestiju

Uzorci boksita oznaka 1-M, 3-M, 6-M i 8-M stavljeni su u teflonske posude (slika 5) i svakom je dodano ukupno 8 ml zlatotopke. Posude su zatvorene čepićima, pokrivene kapicama i zatim spojene na središnji dio uređaja.



Slika 5. Teflonske posude s uzorcima boksita

Cijeli sustav je potom stavljen u mikrovalnu peć (slika 6) na program u trajanju od 60 minuta. Na mikrovalnu peć je spojena cijev koja odvodi sve plinove koji se razvijaju unutar sustava kako zbog povećanja tlaka ne bi došlo do eksplozije. Po završetku programa su teflonske posude u kojima su se nalazili uzorci sa zlatotopkom ispražnjene pomoću lijevka u epruvete, a zaostali talog u svakoj posudi (ukoliko ga je bilo) prebačen u epruvete na kojima su zapisane oznake uzoraka. Filtriranjem je neotopljeni dio odvojen od otopine.



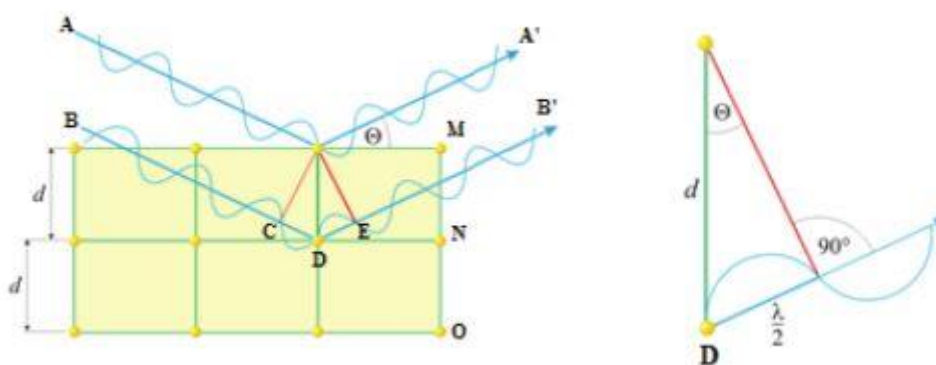
Slika 6. Mikrovalna peć za mikrovalnu digestiju (izvor: <https://www.indiamart.com/proddetail/microwave-digestion-system-20500264588.html>)

3.5. DIFRAKCIJA RENDGENSKOG ZRAČENJA NA PRAHU (XRPD)

Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na prahu (*eng. X-ray powder diffraction, XRPD*) česta je analitička metoda za identifikaciju uzorka. Ova eksperimentalna metoda je nedestruktivna ukoliko se radi na monokristalu, pa uzorak nakon ispitivanja ostaje sačuvan za daljnju analizu (Pavkov et al., 2019). Kod metode praha se, prema definiciji, uzorak sastoji od bezbroj čestica pravilne unutrašnje građe koje su u prostoru statistički orijentirane. Kada snop rendgenskih zraka padne na kristal, odnosno uzorak, dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio raspršuje na elektronima čega je rezultat difrakcija. Prema tome, difrakcija rendgenskih zraka je zapravo posljedica njihovog raspršenja na elektronima, a da bi do nje došlo na određenoj mrežnoj ravnini, moraju biti zadovoljeni geometrijski uvjeti koji se mogu opisati Braggovim zakonom (slika 7).

Prema Braggovom zakonu doći će do difrakcije rendgenskog zračenja koje ima valnu duljinu λ te pod kutem θ pada na mrežne ravnine hkl razmaknute za iznos međumrežnog razmaka d_{hkl} , samo ukoliko je zadovoljen sljedeći izraz:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$



Slika 7. Braggov zakon (preuzeto iz: Pavkov et al., 2019)

Uređaj pomoću kojeg se dobiva difraktogram praha polikristalnog materijala se naziva difraktometar za prah. Tijekom eksperimenta se mijenja kut pod kojim zrake padaju na nosač s uzorkom praha, a detektor registrira promjene intenziteta difraktiranog zračenja i kut upada zraka.

Difraktogram praha predstavlja rezultat snimanja nekog polikristalnog materijala na difraktometru za prah (Pavkov et al., 2019). Svaki difraktogram prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu θ . S osi x se može očitati položaj difrakcijskog maksimuma koji je određen kutom 2θ , a na osi y su intenziteti predstavljeni brojčanim vrijednostima.

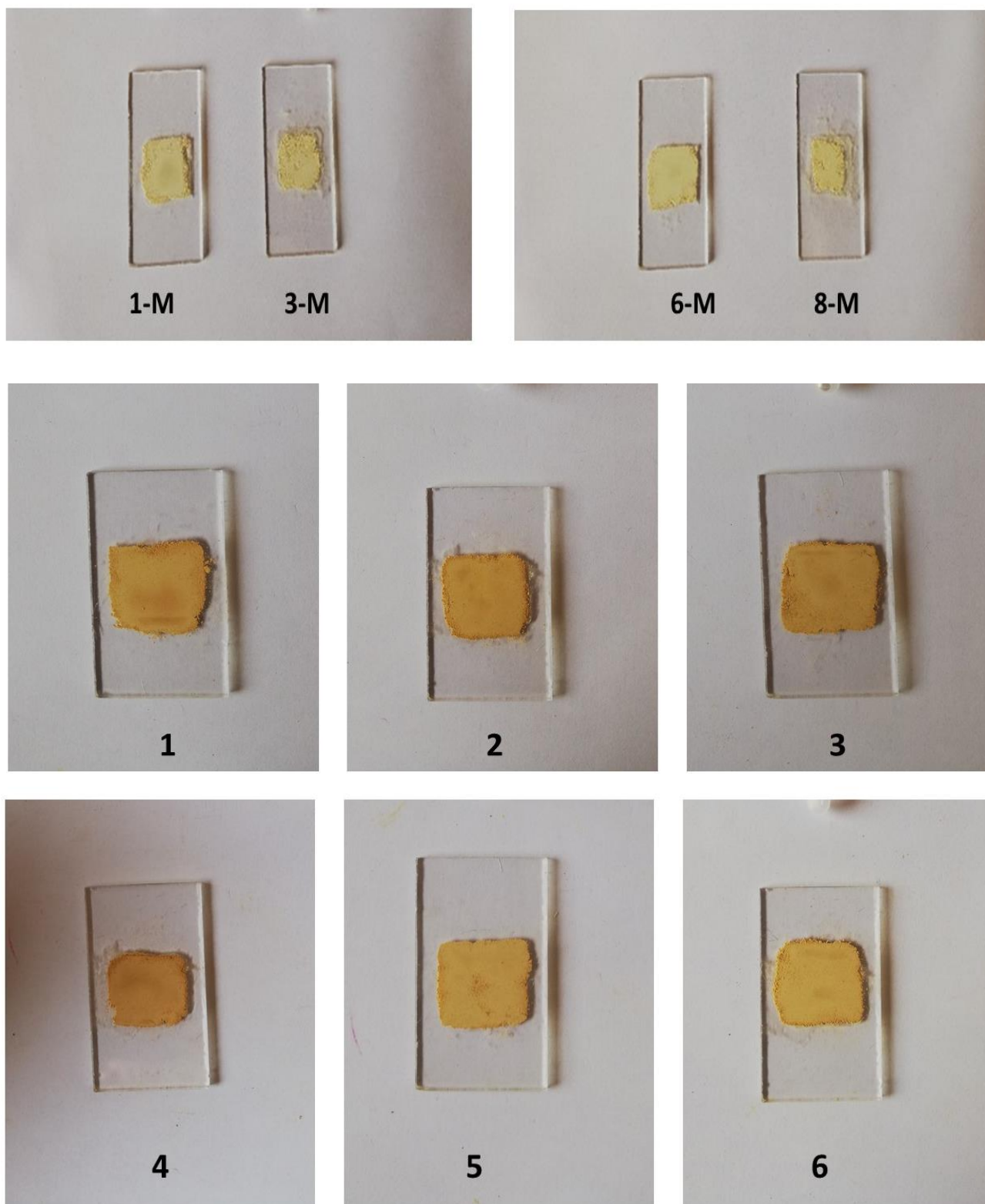
Ova metoda koristi se pri određivanju dimenzija jedinične ćelije, određivanju je li materijal kristaliziran ili ne, određivanju stabilnosti pojedinih polimorfni modifikacija te za kvalitativnu analizu. Ukoliko se vrši određivanje masenih udjela pojedinih kristalnih faza u uzorku riječ je o kvantitativnoj rendgenskoj analizi (Pavkov et al, 2019).

Priprema uzoraka za XRPD

Svaki poduzorak boksita je pojedinačno ručno usitnjen pomoću tučka i ahatnog tarionika u fini prah (slika 8). Nakon usitnjavanja, pomoću metalne špatulice je prah prenesen na nosač, a uz pomoć pritiska stakalca je zaglađen i tako pripremljen za analizu (slika 9). Difrakcijski podaci za svaki od ukupno deset snimljenih poduzoraka boksita su prikupljeni pomoću difraktometra za prah Phillips PW 3040/60 X'Pert PRO (slika 10) na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a u Zagrebu.



Slika 8. Usitnjavanje netopivih ostataka poduzoraka boksita u prah u ahatnom tarioniku



Slika 9. Uzorci pripremljeni za snimanje difraktometrom. Prvi red prikazuje pripremljene poduzorke boksita iz seta 1 (1-M, 3-M, 6-M, 8-M), drugi red poduzorke iz seta 2 (1, 2, 3), a treći red poduzorke iz seta 3 (4, 5, 6).



Slika 10. Difraktometar Phillips PW 3040/60 X'Pert PRO na MPZ-u PMF-a

4. REZULTATI

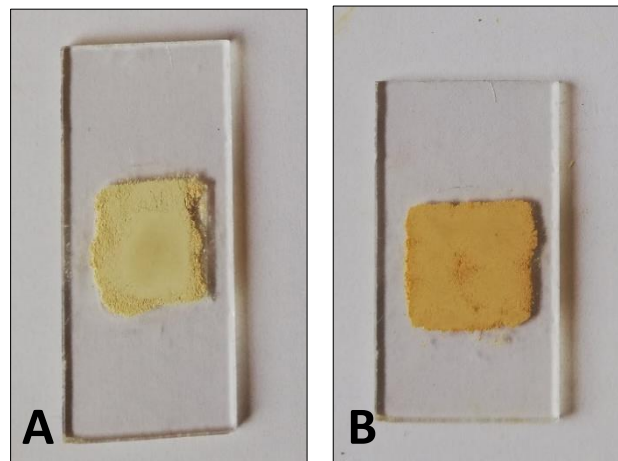
4.1. REZULTATI OTAPANJA ZLATOTOPKOM

Izlazne mase uzoraka nakon tretiranja zlatotopkom su prikazane u tablici 2.

Tablica 2. Prikaz početnih i izlaznih masa tretiranih uzoraka

	OZNAKA UZORKA	POČETNA MASA	IZLAZNA MASA (mg)	IZLAZNA MASA (%)	OTOPLJENO UZORKA (%)
SET 1	1-M	213,0 mg	104,7 mg	49,15 %	50,85 %
	3-M	200,2 mg	32,2 mg	16,08 %	83,92 %
	6-M	221,4 mg	118,1 mg	53,34 %	46,66 %
	8-M	203,5 mg	39,1 mg	19,21 %	80,79 %
SET 2	1	201,5 mg	154,0 mg	76,43 %	23,57 %
	2	202,1 mg	181,2 mg	89,66 %	10,34 %
	3	202,0 mg	185,2 mg	91,68 %	8,32 %
SET 3	4	204,8 mg	187,5 mg	91,55 %	8,45 %
	5	201,1 mg	161,3 mg	80,21 %	19,79 %
	6	209,9 mg	183,5 mg	87,42 %	12,58 %

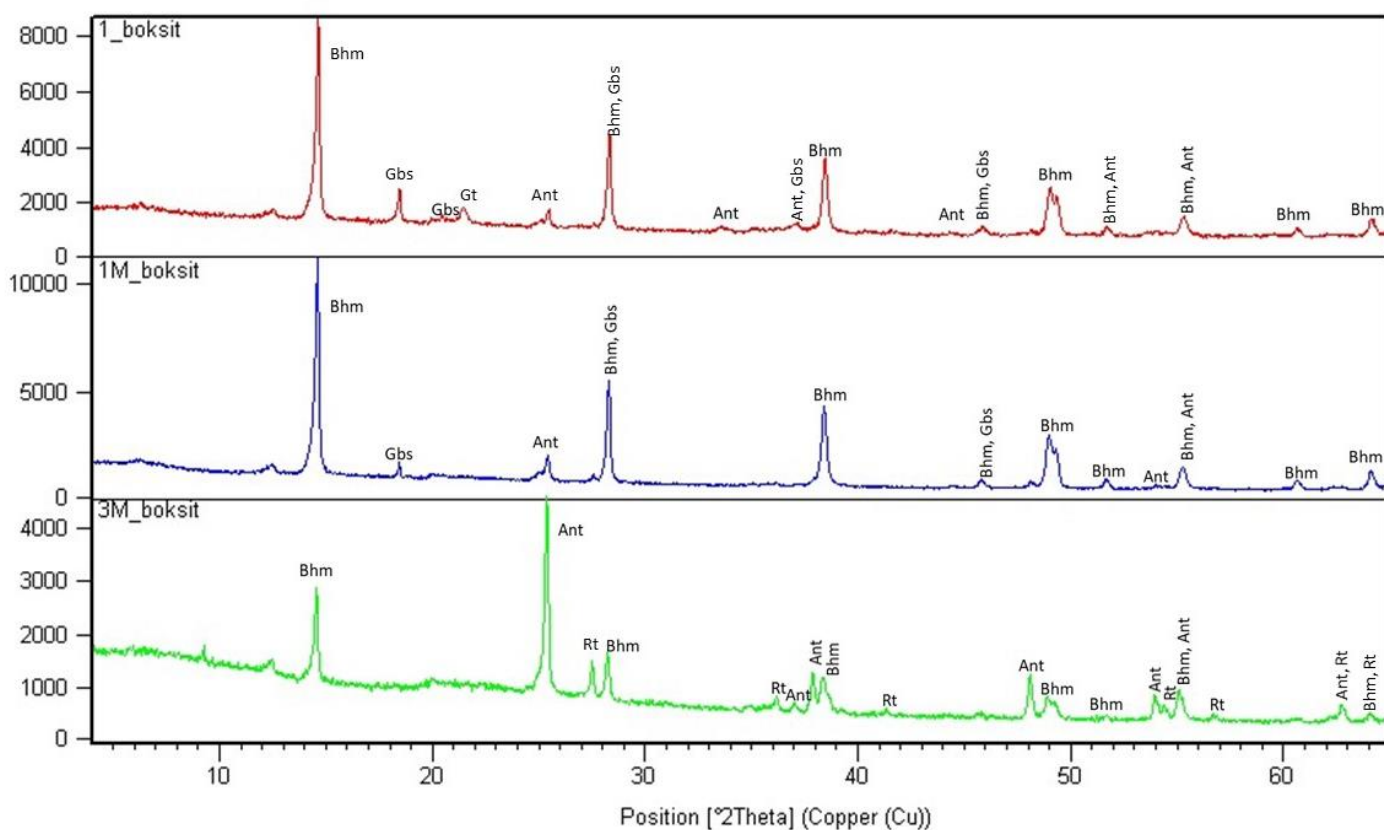
Na slici 11. se može uočiti razlika u boji prahova tj. netopivih ostataka uzoraka boksita nakon otapanja zlatotopkom.



Slika 11. Boja osušenog netopivog ostatka uzoraka iz seta 1 (A) i setova 2 i 3 (B)

4.2. REZULTATI DIFRAKCIJE RENDGENSKOG ZRAČENJA NA PRAHU

Metodom difrakcije rendgenskih zraka na prahu (XRPD) dobiveni su difraktogrami analiziranih poduzoraka boksita (slika 12). Između difraktograma uzoraka iz seta 2 i 3 nema većih razlika, pa je kao reprezentativni uzet jedan difraktogram (uzorak 1) koji najbolje predstavlja svih šest poduzoraka. Iz seta 1 su zbog odstupanja u mineralnom sastavu uzeta dva difraktograma (uzorci 1-M i 3-M). Difraktogrami svih deset ispitivanih poduzoraka boksita prikazani su u poglavlju Prilozi (prilozi 1-3). Prema Siivola et al. (2007) definirane su kratice minerala: Bhm – böhmmit, Gbs – gibbsit, Gt – goethit, Ant – anatas, Rt – rutil.



Slika 12. Prikaz usporednih difraktograma iz seta 1 i seta 2 (difraktogram uzorka 1 predstavlja reprezentivni difraktogram za set 2 i set 3)

4.3. REZULTATI KEMIJSKE ANALIZE BOKSITA

Rezultati kemijske analize boksita nakon potpunog raščinjavanja uzorka (taljenje s LiBO_2) i kemijske analize netopivog ostatka nakon otapanja zlatotopkom provedenih u laboratoriju ACME u Kanadi prikazani su u tablicama 3 i 4.

Tablica 3. Koncentracije analiziranih kemijskih vrsta nakon potpunog raščinjavanja uzorka boksita (taljenje s LiBO_2) (*total* kvantitativna analiza)

Boksit MAMUTOVAC	
Metoda: LF200	
ANALIT	KONCENTRACIJA
SiO_2	5,28 %
Al_2O_3	55,11 %
Fe_2O_3	20,28 %
MgO	0,17 %
CaO	0,15 %
Na_2O	0,02 %
K ₂ O	0,02 %
TiO_2	2,86 %
P_2O_5	0,02 %
MnO	0,17 %
Cr_2O_3	0,161 %
Ba	28 ppm
Ni	411 ppm
Sc	53 ppm
Be	5 ppm
Co	41,8 ppm
Cs	1 ppm
Ga	58,9 ppm
Hf	15,6 ppm
Nb	57,1 ppm
Rb	1,8 ppm
Sn	12 ppm
Sr	69,8 ppm
Ta	4,1 ppm
Th	42,6 ppm
U	12,5 ppm
V	1074 ppm
W	6,6 ppm
Zr	557,5 ppm
REE	517,66 ppm

Tablica 4. Koncentracije analiziranih elemenata nakon otapanja uzorka boksita u zlatotopci (*semi-total* kvantitativna analiza)

Boksit MAMUTOVAC	
Metoda: AQ251	
ANALIT	KONCENTRACIJA
Al	1,67 %
Fe	8,5 %
Mg	0,03 %
Ca	0,06 %
Na	0,002 %
K	< 0, 01 %
Ti	0,11 %
P	0,002 %
S	< 0, 02 %
Cr	671, 8 ppm
Tl	89, 74 ppm
Se	70,77 ppm
Mo	110, 94 ppm
Cu	122,5 ppm
Pb	15 ppm
Zn	202, 8 ppm
Ag	25,8 ppb
Ni	898 ppm
Co	11,79 ppm
Mn	23, 7 ppm
As	< 0, 2 ppm
U	38, 1 ppm
Au	5, 2 ppb
Th	5,29 ppm
Sr	10,1 ppm
Cd	4,79 ppm
Sb	805 ppm
Ba	9,1 ppm
B	2 ppm
W	< 0,1 ppm
Sc	41,8 ppm

Boksit MAMUTOVAC	
Metoda: AQ251	
ANALIT	KONCENTRACIJA
Tl	0,83 ppm
Hg	546 ppb
Se	0,8 ppm
Te	1,4 ppm
Ga	12,9 ppm
Cs	0,33 ppm
Ge	< 0,1 ppm
Hf	2,74 ppm
Rb	0,3 ppm
Sn	10,3 ppm
Ta	< 0,5 ppm
Zr	106 ppm
In	0,57 ppm
Re	35 ppb
Li	3,9 ppm
Pd	< 10 ppb
Pt	7 ppb
REE	330,15 ppm

5. RASPRAVA

Boksiti su sedimentne stijene nastale intenzivnim trošenjem u tropskim i suptropskim uvjetima. Primarni su svjetski izvor aluminija, no zadnjih nekoliko desetljeća se uvelike proučavaju zbog svoje obogaćenosti na elemente rijetkih zemalja (REE) i drugih elemenata koji se smatraju strateški važnima (zbog korištenja u suvremenoj tehnologiji). Boksiti osim minerala kao što su gibbsit, böhmit, hematit, goethit, kaolinit, anatas i drugi, sadrže i mnoge akcesorne minerale čije količine su izrazito male, no jednako toliko bitne jer se radi o fazama koje na sebe vežu REE. Na rendgenu se te faze ne mogu uočiti zbog premale koncentracije.

U tablici 2 su prikazane početne i izlazne mase svih analiziranih uzoraka. Sve izlazne mase su manje od početnih što jasno ukazuje da je jedan dio minerala otopljen. Lako je za uočiti i sličnosti u izlaznim masama između uzoraka iz seta 2 i seta 3, što ukazuje na činjenicu da veći volumen zlatotopke u kojem su se otapali uzorci 4, 5 i 6 (set 3) ne znači i uspješnije otapanje.

Uzorci iz seta 1 imaju očekivano manje izlazne mase od uzoraka iz preostala dva seta, no unutar samoga seta dolazi do velikog odstupanja u masama od gotovo 34% s obzirom na poziciju uzorka u sustavu mikrovalne peći. Četiri uzorka su bila pozicionirana u 360°, po jedan na svakih 90°. Nasuprotni uzorci imaju slične rezultate. Ne može se utvrditi pravi razlog zbog kojeg je u jednom dijelu sustava otapanje bilo uspješnije, pa bi stoga trebalo provesti dodatna istraživanja. Ono što se svakako može reći je da iako se radi o istoj metodi kojom se tretira boksit, visoka temperatura svakako utječe na bolje i uspješnije otapanje boksita zlatotopkom.

Osim razlike u masama, na slici 11 se jasno opaža razlika u boji između osušenih prahova netopivog ostatka uzoraka iz seta 1 te uzoraka iz setova 2 i 3. Netopivi ostaci uzoraka iz seta 1 su blijedo žute boje, a ostaci uzoraka iz seta 2 i 3 narančasto-smečkasti što indicira da je u setu 1 otopljeno više željezovitih minerala koji daju boju boksitu, a koji su možda zaostali u uzorcima iz preostala dva seta, primjerice hematit s jakim pigmentom, ali kojeg ima premalo da bi se registrirao pomoću XRPD.

Osim najzastupljenijih minerala poput gibbsita, böhmita, hematita i goethita, prema Bárdossy (1982) većina europskih ležišta boksita je karakterizirana mineralima koji su istaloženi u visokim Eh uvjetima i obogaćeni na tzv. *boksitofilne* elemente u tragovima kao što su V, Co, Ni, Cr, Zr i REE.

Takvi akcesorni minerali su općenito teški minerali koji uključuju REE-fosfate (prvenstveno monacit ((Ce,La,Nd,Th)PO₄) i ksenotim (YPO₄)), zatim ilmenit (FeTiO₃), rutil (TiO₂) i cirkon (ZrSiO₄) (Putzolu et al., 2018).

S obzirom na mineralni sastav boksita i činjenicu da čak i uz visoku temperaturu, nakon otapanja boksita zlatotopkom uvijek ostaje netopivi ostatak, može se zaključiti da nisu svi minerali jednako otporni na zlatotopku. Općenito, mineralne faze koje su malo, ili pak uopće nisu podložne otapanju u zlatotopci uključuju barit, cirkon, monacit, sfen, kromit, gahnit, granat, ilmenit i rutil, a silikati i oksidi su samo djelomično otporni, ovisno o stupnju alteracije (Internetski izvor 4).

U netopivim ostacima svih deset analiziranih uzoraka boksita se onda mogu očekivati rutil, ilmenit, cirkon, monacit i kvarc zbog svoje otpornosti (ako su prisutni), no postavlja se pitanje kolika je njihova početna koncentracija i hoće li se moći detektirati pomoću XRPD-a. Za sve ostale minerale se očekuje potpuno ili djelomično otapanje.

Tablica 3 prikazuje udio analiziranih kemijskih specija nakon taljenja boksita litijevim metaboratom čime je dobivena potpuna kvantitativna kemijska analiza. Tablica 4 prikazuje udio analiziranih elemenata nakon otapanja boksita zlatotopkom, odnosno semi-kvantitativnu kemijsku analizu. Uočava se velika razlika u koncentracijama i upravo je ta razlika u kemijskoj analizi posljedica činjenice da nisu svi minerali u boksitu jednako topljivi te je jedan dio minerala preveden u otopinu u obliku iona.

Kako bi se što bolje prikazala razlika između *total* i *semi-total* analize, odabrano je nekoliko najzastupljenijih oksida i elemenata te je za njih izračunat postotak topivosti (tablica 5). Zbog usporedbe su vrijednosti koncentracija elemenata pomnožene s faktorima konverzije kako bi se dobile ekvivalentne vrijednosti u obliku oksida.

Al ₂ O ₃ (LF)	55,11 %	Zr (LF)	557,5 ppm
Al ₂ O ₃ (AQ)	3,55 %	Zr (AQ)	106,2 ppm
Al₂O₃ (otop.) %	5,73 %	Zr (otop.) %	19,05 %
Fe ₂ O ₃ (LF)	20,28 %	Ga (LF)	58,9 ppm
Fe ₂ O ₃ (AQ)	12,15 %	Ga (AQ)	12,9 ppm
Fe₂O₃ (otop.) %	59,92 %	Ga (otop.) %	21,9 %
TiO ₂ (LF)	2,86 %	REE (LF)	517,66 ppm
TiO ₂ (AQ)	0,18 %	REE (AQ)	330,15 ppm
TiO₂ (otop.) %	6,41 %	REE (otop.) %	63,77 %
Cr (LF)	0,161 %	MnO (LF)	0,17 %
Cr (AQ)	0,067 %	MnO (AQ)	0,0031 %
Cr (otop.) %	41,61 %	MnO (otop.) %	1,8 %

Tablica 5. Prikaz težinskih udjela odabranih oksida i elemenata nakon total analize (označeno s LF) i semi-total analize (označeno s AQ). Koncentracije oksida i elemenata dobivene semi-total analizom podijeljene su s koncentracijama total analize i pomnožene sa 100 kako bi se dobio postotak topivosti

U tablici 4 se uočava da su nakon otapanja zlatotopkom najzastupljeniji Fe s 8,5 % i Al s 1,67 % koji su u tablici 6 izraženi u obliku oksida. Nakon njih slijedi Cr sa 0,067 %. Prema očekivanjima, u netopivom ostatku ima i željezovitih i aluminijskih minerala, što znači da su samo djelomično otopljeni. Za usporedbu rezultata su osim najzastupljenijih oksida odabrani i Cr, Zr i REE koji predstavljaju boksitofilne elemente. Najveći postotak topivosti među njima imaju REE s čak 63,77 %, zatim slijedi Cr s 41,61 %, pa Zr s 19,05 %. Galij je još jedan element u tragu koji se pronalazi u boksitu. Smatra se strateški bitnim metalom za EU (Ujazcki et al., 2019). Ukupno ga je otopljeno 21,9 %.

U uzorku boksita otopljenom u zlatotopci ukupno je otopljeno 5,73 % Al₂O₃, 59,92% Fe₂O₃ i 6,41 % TiO₂. To znači da se u netopivim ostacima uzoraka boksita koji su tretirani zlatotopkom može očekivati najviše aluminijskih minerala (böhmita i gibbsita) i titanijevih oksida (anatasa i u manjoj mjeri rutila). Minerali kao što su hematit i goethit su najvećim dijelom otopljeni što ukazuje na njihovu malu otpornost na zlatotopku.

Kako bi se potvrdili rezultati semi-kvantitativne (*semi-total*) kemijske analize (nakon otapanja boksita zlatotopkom), snimljeni su difraktogrami svih deset poduzoraka boksita koji su se u različitim uvjetima otapali u zlatotopci i utvrđen je njihov mineralni sastav.

U setu 1 postoje četiri paralelna mjerenja, a u setovima 2 i 3 tri paralelna mjerenja. U svim setovima su rezultati usporedivi što ukazuje da su provedena mjerenja precizna.

Difraktogrami poduzoraka iz setova 2 i 3 su gotovo identični, pri čemu mineralne faze u netopivom ostatku čine primarno böhmit, gibbsit i anatas (slika 12, prilog 2 i 3). Pojavljuje se i goethit (slika 12, prilog 2 i 3). Unutar seta 1 dolazi do odstupanja ovisno o poziciji uzorka unutar sustava za mikrovalnu digestiju. U uzorcima 1-M i 6-M najzastupljenija mineralna faza je böhmit, a nakon njega slijede anatas i gibbsit (prilog 1). U netopivim ostacima uzoraka 3-M i 8-M najzastupljeniji je anatas pa böhmit. Pojavljuje se i rutil, a gibbsit za razliku od ostalih uzoraka u potpunosti izostaje. Također, u setu 1 u nijednom uzorku nije detektiran goethit.

Rezultati XRPD analize (slika 12, prilozi 1-3) se poklapaju s rezultatima kemijskih analiza (tablica 3, tablica 4) prema kojima je u netopivom ostatku najviše trebalo biti aluminijskih minerala i titanijevog oksida, a puno manje željeznih oksida i hidroksida. Ostale mineralne faze zbog premalih koncentracija nisu mogle biti detektirane.

Rezultati *total* i *semi-total* kemijske analize te difraktogrami netopivih ostataka boksita ukazuju na različitu otpornost minerala koji se nalaze u boksitu. Djelotvornost razgradnje boksita zlatotopkom ispitana je na nekoliko načina – otapanjem u zlatotopci uz visoku temperaturu 60 min (set 1) i otapanjem boksita u dva različita volumena zlatotopke 24 sata (set 2 i set 3) te usporedbom dobivenih rezultata s rezultatima kemijske analize nakon taljenja boksita litijevim metaboratom.

Već spomenute sličnosti u izlaznim masama, boji netopivog ostatka i difraktogramima uzoraka boksita iz setova 2 i 3 upućuju na to da veći volumen zlatotopke nije povezan s povećanom sposobnosti otapanja. Prema tome, uzorke iz seta 2 i 3 možemo svrstati u jednu grupu koja je podvrgnuta nižem stupnju digestije u usporedbi s mikrovalnim sustavom digestije.

U uzorcima iz seta 1 u potpunosti izostaje goethit što indicira da otapanje zlatotopkom potpomognuto sustavom mikrovalne energije tj. povišenom temperaturom pomaže u potpunom ili gotovo potpunom razaranju određenih Fe-minerala koji su prisutni u boksitu, s obzirom da su jedine prisutne mineralne faze detektirane pomoću XRPD-a böhmit, gibbsit, anatas i rutil.

U setu 1 dolazi do prije spomenutog odstupanja u masama, ali i u mineralnome sastavu netopivog ostatka. To može biti posljedica nehomogenosti uzoraka ili pak nejednakih uvjeta unutar samog sustava za mikrovalnu digestiju. Također, mase netopivih ostataka uzoraka iz seta 1 su mnogo manje od masa u setovima 2 i 3 gdje je prosječno otopljeno 14 % uzorka, čime zaključujemo da su uzorci u setu 1 s prosječno otopljenih 65% bili podvrgnuti višem stupnju digestije.

6. ZAKLJUČAK

U ovom Završnom radu analiziran je uzorak boksita s lokaliteta Mamutovac. Uzorci su analizirani s ciljem usporedbe djelotvornosti razgradnje boksita različitim metodama otapanja u zlatotopci čime je dobivena *semi-total* kemijska analiza i taljenjem litijevim metaboratom (LiBO_2) čime je dobivena *total* kemijska analiza (provedeno u kemijskom laboratoriju ACME u Kanadi). Prije samog ispitivanja su definirana tri seta poduzoraka boksita koji su se otapali u zlatotopci u različitim uvjetima – set 1 (uzorci 1-M, 3-M, 6-M i 8-M) otapan 60 min u 8 ml zlatotopke pod visokom temperaturom u teflonskim posudama u sustavu mikrovalne digestije; set 2 (uzorci 1,2 i 3) otapan u 8 ml zlatotopke 24 sata na sobnoj temperaturi; set 3 (uzorci 4,5 i 6) otapan u 20 ml zlatotopke 24 sata na sobnoj temperaturi.

Uspoređeni su osušeni netopivi ostaci svih poduzoraka boksita. Poduzorci iz setova 2 i 3, bez obzira na različit volumen zlatotopke u kojem su otapani, imaju identične izlazne mase i jednaku narančasto-smeđu boju čime je zaključeno da veći volumen zlatotopke nije povezan s uspješnijim otapanjem boksita. Osušeni netopivi ostaci uzoraka iz seta 1 su blijedo žute boje i imaju veći postotak topivosti od uzoraka iz preostala dva seta, što indicira da visoka temperatura pomaže uspješnijem otapanju boksita zlatotopkom.

Usporedbom rezultata kemijskih analiza nakon taljenja boksita pomoću LiBO_2 i nakon otapanja zlatotopkom izračunati su postoci topivosti najzastupljenijih oksida i elemenata te je ustanovljeno da najveći postotak topivosti ima Fe_2O_3 , te se može pretpostaviti da onda slijede TiO_2 i Al_2O_3 . Metodom difrakcije rendgenskih zraka na prahu utvrđen je mineralni sastav netopivog ostatka svih uzoraka kako bi se uvjerali u točnost kemijskih analiza. U uzorcima su određeni böhmit, gibbsit, anatas i goethit. Uzorci iz seta 1 pokazuju odstupanje pa je u njima određen i rutil koji izostaje u ostalim uzorcima. Nadalje, u difraktogramima uzoraka iz seta 1 nije detektiran goethit što navodi da je u tim uzorcima došlo do jačeg otapanja željezovitih minerala.

Rezultati kvantitativne i semi-kvantitativne kemijske analize (ACME Kanada) koji su se uspoređivali s rezultatima otapanja boksita zlatotopkom u različitim uvjetima i difraktogramima netopivih ostataka poduzoraka boksita ukazuju da djelotvornost razgradnje boksita ovisi o vrsti otapala, uvjetima otapanja kao što je visoka temperatura i otpornosti minerala.

7. LITERATURA

- Bárdossy, G., Combes, P. J. (1995). Karst bauxites: interfingering of deposition and palaeoweathering. *Palaeoweathering, palaeosurfaces and related continental deposits*, 189-206.
- Bárdossy, G. (1982). *Karst Bauxites, Bauxite Deposits on Carbonate Rocks. Developments in Economic Geology 14*; Elsevier:Amsterdam, 441 str.
- Craig, B.D., Anderson, D.S.(1994). *Handbook of Corrosion Data. 2nd Edition. International ASM. 980 str.*
- Dizdar, A. (2012). Mikrovalna i ultrazvučna digestija pepela krutih goriva, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 60 str.
- Gaudino, S., Galas, C., Belli, M., Barbizzi S., de Zorzi, P., Jaćimović R., Jeran, Z., Pati, A., Sansone, U. (2007). The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. *Accred Qual Assur* 12, 84–93
- Hao, X., Leung, K., Wang, R., Sun, W., Li, Y. (2010). The geomicrobiology of bauxite deposits. *Geoscience Frontiers* 1, 81–89
- Lehotay, S.J, Schenck, F.J. (2000). Multiresidue methods: Extraction. Microwave-assisted extraction (MAE). *Encyclopedia of Separation Science*.
- Pavkov, V., Bakić, G., Maksimović, V., Matović, B. (2019). Rendgenska difraktometrija praha – XRPD. *Sinteza* 2019. 341–348
- Putzolu, F., Piccolo Papa, A., Mondillo, N., Boni, M. (2018). Geochemical Characterization of Bauxite Deposits from the Abruzzi Mining District (Italy). *Minerals*. 8.
- Santoro A., Held A., Linsinger T., Perez A., Ricci M. (2017). Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: The case study of a certified reference material. *Trends in analytical chemistry* 89, 34 – 40
- Siivola, J., Schmid, R. (2007). List of mineral abbreviations: Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks: Web version, 1(07).

Ujaczki, É., Courtney, R., Cusack, P., Chinnam, R.K., Clifford, S., Curtin, T., O'Donoghue, L. (2019). Recovery of Gallium from Bauxite Residue Using Combined Oxalic Acid Leaching with Adsorption onto Zeolite HY. *J. Sustain. Metall.*, 5, 262–274

Internetski izvori:

Internetski izvor 1:

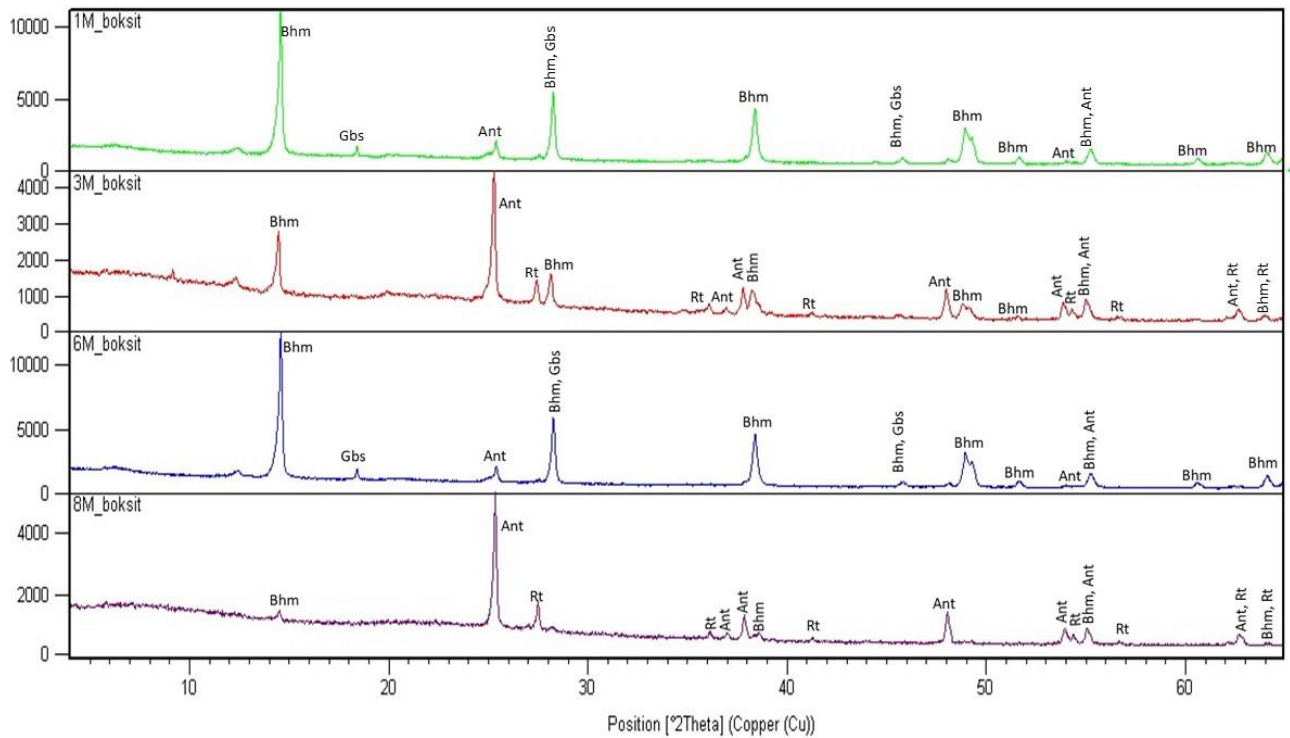
https://static1.buchi.com/sites/default/files/E23_AN_095_2012_trace_metals_by_aqua_regia_digestion_0.pdf (25.09.2020.)

Internetski izvor 2: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8770> (25.09.2020.)

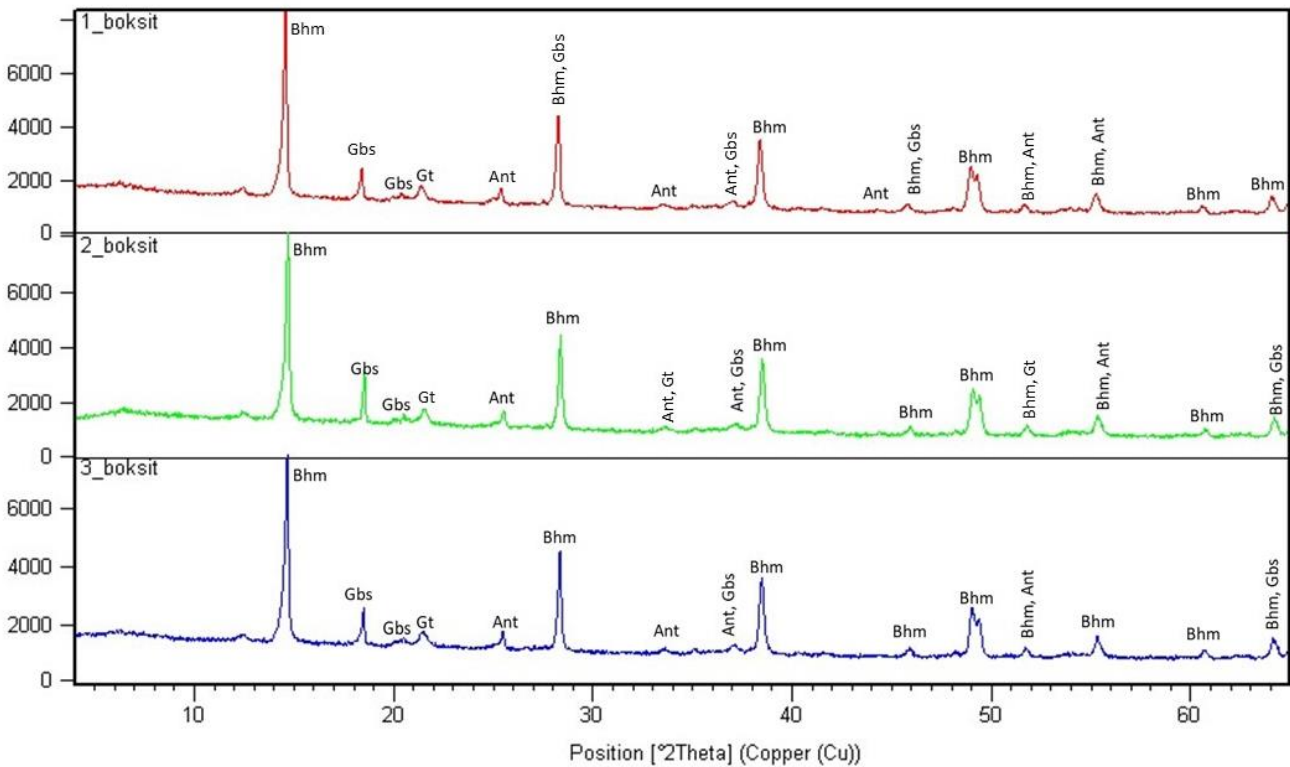
Internetski izvor 3: <https://proleksis.lzmk.hr/51055/> (25.09.2020.)

Internetski izvor 4: <https://actlabs.com/geochemistry/exploration-geochemistry/aqua-regia-partial-digestion/> (25.09.2020.)

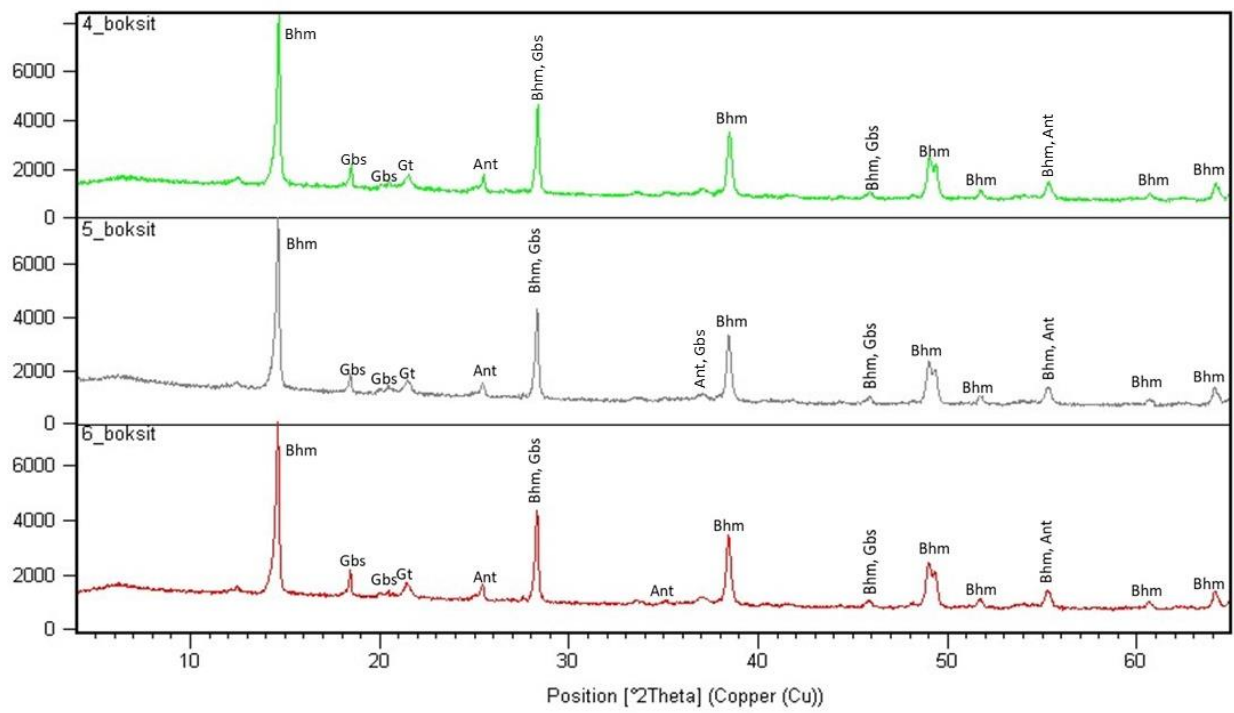
8. PRILOZI



Prilog 1. Usporedni difraktogrami poduzoraka boksita iz seta 1 (uzorci 1-M, 3-M, 6-M, 8-M)



Prilog 2. Usporedni difraktogrami poduzoraka boksita iz seta 2 (uzorci 1, 2, 3)



Prilog 3. Usporedni difraktogrami poduzoraka boksita iz seta 3 (uzorci 4, 5, 6)