

FABIJAN TRUBELJA, SARAJEVO

### DIOPSID OD SELA VRBSKO U MAKEDONIJI

Neposredno kraj sela Vrbsko, koje je u zračnoj liniji ( $E30^{\circ}S$ ) udaljeno 25 km od Prilepa na desnoj strani Crne Reke u Mariovskoj oblasti u Makedoniji, nalazi se mineralni agregat uložen u serpentinskoj stijeni kao bijela 5—6 cm debela žila.

Najvjerojatnije je taj mineralni agregat hidrotermalnog postanka. Rezultati izvršenih istraživanja pokazuju, da se tu radi o gotovo sasma čistom diopsidu.

Pregledom uzorka prostim okom i pod lupom može se viditi, da čitava žila predstavlja nakupinu diopsidnih individua produljenih smjerom kristalografske osi [001]. Mineralni agregat je bijele do bijelo sive boje. Sjaj je dobro izražen, i on je dijelom sedefast, dijelom staklast, a na nekim mjestima staklenastosedefast. Dobro je izraženo karakteristično lučenje, za koje je mikroskopskim istraživanjem utvrđeno, da odgovara plohamama (100) i (001). Zbog toga lučenja i prizmatske kalavosti, mineralni agregat je raspucan i lako se lomi u ljuštice i komade pod udarcem čekića. Po pukotinama kalavosti i plohamama lučenja jasno se opažaju tamnosmeđi, mjestimično crni dendriti limonita i psilomelana. Na agregatu se još mogu opaziti produkti rastrožbe bakarnih minerala, koji se javljaju u obliku zelenih i modrih zrna i prevlaka.

#### 1. Kemijsko istraživanje

Pri priređivanju uzorka za kvantitativnu kemijsku analizu nastojao sam odabratи što čišći materijal bijele boje. Kemijskom analizom dobiveni su ovi rezultati:

Analitičar: F. Trubelja

SiO <sub>2</sub>	54,45
TiO <sub>2</sub>	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20
FeO	2,25
MnO	0,10
MnO <sub>2</sub>	0,24
CaO	25,53
MgO	17,08
K <sub>2</sub> O	0,11

Na <sub>2</sub> O	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	tr.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,25
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,05
	100,37

Ako iz tih rezultata preračunamo molekularne kvocijente, dobit ćemo ove vrijednosti:

SiO <sub>2</sub>	910
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
FeO	31
MnO	1
MnO <sub>2</sub>	3
CaO	457
MgO	425
K <sub>2</sub> O	1
Na <sub>2</sub> O	
H <sub>2</sub> O	17

Uzmemo li molekularne kvocijente

SiO <sub>2</sub>	910
CaO	457
MgO	425
FeO	31
MnO	1

457

tada vidimo, da se oni odnose:

$$910 : 457 : 457 = 1,991 : 1 : 1$$

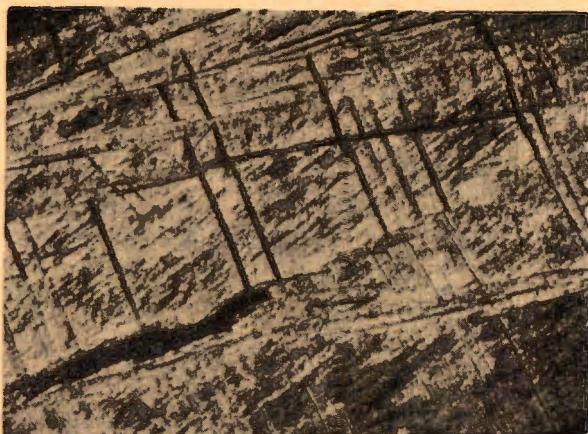
Iz ovog odnosa proizlazi i formula za diopsid  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ . Prisustvo malenih količina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O ne mijenja ništa u tom odnosu. U kemijskoj analizi imamo i malene količine MnO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. One dolaze kako je spomenuto, kao fini dendriti psilomelana i limonita po pukotinama diopsida. U njima je vezana i mala količina vode. Dakako da oni ne ulaze u kristalnu rešetku diopsida.

## 2. Optičko istraživanje

Za optička istraživanja poslužio sam se preparatima, koji su približno odgovarali plohi (100). Takove preparate bilo je lako prirediti, radi dobro izraženoga lučenja smjerom spomenute plohe. Preparati, koji se približuju plohi (010), bili su također vrlo podesni za točna mjerena. Baš na tim preparatima su se pod običnim mikroskopom mogle primjetiti vrlo oštro izražene pukotine smjerom ploha lučenja (001) i (100).

Pri promatranju na običnom mikroskopu zrna su bezbojna, mjestimično obojena vrlo nježnom zelenkastom bojom. Pleohroizma nema. Na presjecima, koji se približuju plohi (010), može se konstatirati među unakrštenim nikolina veliki kut potamnjena. Reljef zrna je oštro izra-

žen, a indeks loma je znatno veći od indeksa loma balzama. Gotovo na svim preparatima vide se oštret polisintetske uske sraslačke lamele, uložene smjerom plohe (001) (Sl. 1.).



Sl. 1. Polisintetske sraslačke lamele smjerom (001). U donjem dijelu slike lučenje smjerom (001).

Interferencione boje u preparatima normalne debljine bile su obično visoke (drugoga reda). U konvergentom svjetlu na debljim preparatima, čiji se presjek približno podudara sa plohom (100), mogla se jasno i oštro opaziti jedna optička os. Disperzija kuta optičkih osi određena je  $r > v$ .

Na istim preparatima odredio sam indeks loma  $N_m$  u Na svjetlu metodom umakanja u tekućine i dobio vrijednost:

$$N_m = 1,663$$

Teodolitnomikroskopska mjerena su pomoću Leitzove aparatute. Za kut optičkih osi dobio sam na nekoliko zrna ove vrijednosti:

$$2V = +58\frac{1}{2}^{\circ}$$

$$2V = +60^{\circ}$$

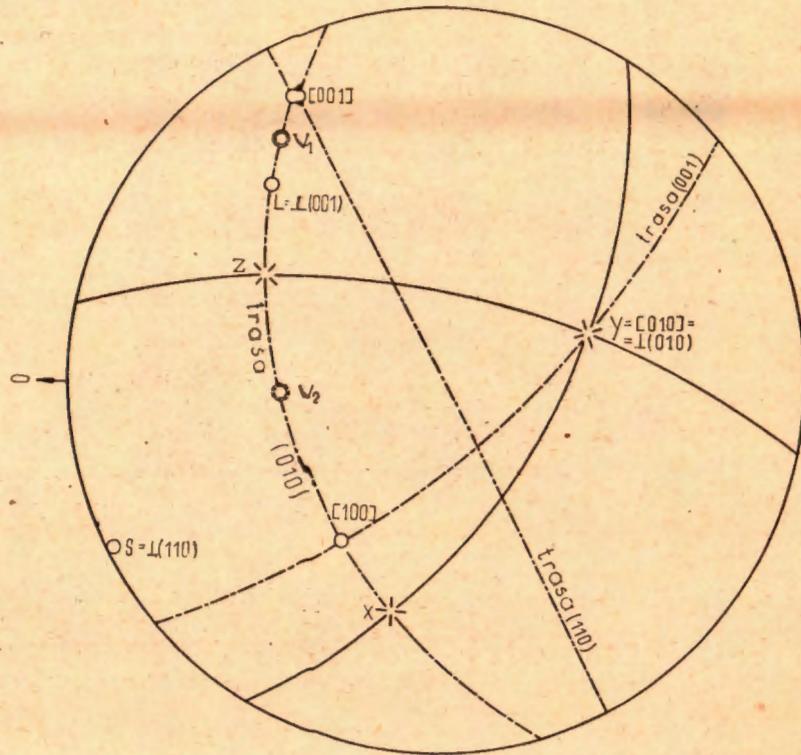
$$2V = +58^{\circ}$$

$$2V = +59^{\circ}$$

Srednja vrijednost       $2V = +58\frac{3}{4}^{\circ}$

Rezultati mjerena izvršenih na jednom preparatu, prikazani su na stereogramu opažanja (Sl. 2.). U tom stereogramu položaji optičkih osi  $V_1$  i  $V_2$  konstruirani su iz srednje vrijednosti kuta optičkih osi, kako je malo prije spomenuto. Položaj plohe (010) (ravnina optičkih osi) dobio sam u stereogramu konstrukcijom ravnine okomite na glavni vibracioni smjer Y. Direktnim mjerjenjem određen je položaj normala na (110) i

(001). Konstrukcijom je dođiven položaj prve osi [100] kao presjek trasa ploha (010) i (001). Slično je konstruiran položaj treće osi [001] kao presjek ploha (110) i (010).



Sl. 2. Stereogram opažanja jednog izbruska diopsida od sela Vrbsko.

Kutovi među pojedinim geometrijskim elementima očitani iz stereograma opažanja navedeni su u Tabeli I.

Tabela I.

Kutovi među geometrijskim elementima diopsida od sela Vrbsko

Geometrijski elementi	Očitano iz stereograma opažanja	Račun prema osnom odnosu (lit. 3)
(010) : (110)	44 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup>	43 <sup>o</sup> 33'
(010) : (001)	91 <sup>o</sup>	90 <sup>o</sup>
(110) : (001)	77 <sup>o</sup>	79 <sup>o</sup> 9'
[100] : [001] = 3	106 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup>	105 <sup>o</sup> 51'
[100] : [010]	90 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup>	90 <sup>o</sup>
[010] : [001]	90 <sup>o</sup>	90 <sup>o</sup>

U desnom stupcu te tabele navedene su radi poredbe vrijednosti za te kutove, kako one izlaze iz osnih elemenata diopsida (lit. 3).

Za kut potamnjenja dobio sam na dva preparata vrijednost  $c \wedge Z = 38\frac{1}{2}^\circ$  i  $c \wedge Z = 37\frac{3}{4}^\circ$ . Iz stereograma oapažanja (Sl. 2.) vidi se neposredno, da glavni vibracioni smjer Z optičke indikatrise kraj ispravne kristalografske postave našega diopsida izlazi u tupom kutu  $\beta$ . On je dakle nagnut naprijed prema oapačcu. Nagibi pojedinih geometrijskih elemenata prema glavnim vibracionim smjerovima Z, Y, X optičke indikatrise očitani iz stereograma oapažanja navedeni su u Tabeli II.

Koordinate geometrijskih elemenata obzirom na glavne vibracione smjerove Z, Y, X, optičke indikatrise diopsida od sela Vrbsko, (u zadnjem redu srednje vrijednosti).

Tabela II.

$\perp (001)$	$\perp (110)$	[001]	[100]
$21^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ; 70^\circ;$ $22^\circ; 89\frac{1}{2}^\circ; 68\frac{1}{2}^\circ;$	$63\frac{1}{2}^\circ; 45\frac{1}{2}^\circ; 54\frac{1}{2}^\circ;$ $64\frac{1}{2}^\circ; 44^\circ; 57\frac{1}{2}^\circ;$	$37\frac{1}{2}^\circ; 90^\circ; 53\frac{1}{2}^\circ;$ $38\frac{1}{2}^\circ; 90^\circ; 51\frac{1}{2}^\circ;$	$69^\circ; 90\frac{1}{2}^\circ; 20^\circ;$ $67\frac{1}{2}^\circ; 90\frac{1}{2}^\circ; 22^\circ;$
$21\frac{1}{2}^\circ; 88\frac{1}{2}^\circ; 79\frac{1}{2}^\circ;$	$64^\circ; 45^\circ; 56^\circ;$	$38\frac{1}{2}^\circ; 90^\circ; 52\frac{1}{2}^\circ;$	$68\frac{1}{2}^\circ; 90\frac{1}{2}^\circ; 21^\circ;$

Određivanje parcijalnog dvoloma  $N_g - N_m$  izvršio sam na dva preparata brušena približno smjerom plohe lučenja (100). Razlika u hodu mjerenja je pomoću Berekovog kompenzatora. Debljina zrna izmjerena je direktno na mikroskopu pomoću mikrometarokulara na vijak na taj način, da su presjeci bili namješteni okorno na stol mikroskopa. Na jednom zrnu debelom 0,07499 mm dobio sam  $N_g - N_{\bar{m}} = 0,0228$ , a na drugom debelom 0,08366 mm  $N_g - N_m = 0,0220$ ; odatle izlazi kao srednja vrijednost

$$N_g - N_m = 0,0224$$

Iz toga dvoloma i poznatoga kuta optičkih osi  $2V = +58\frac{3}{4}^\circ$  odredio sam pomoću dijagrama Boldyрева (lit. 4 Planche No VII.) drugi parcijalni dvolum  $N_m - N_p$  dobivši vrijednost

$$N_m - N_p = 0,0070$$

Zbrajanjem vrijednosti za oba parcijalna dvoloma izlazi za maksimalni dvolum našega diopsida vrijednost

$$N_g - N_p = 0,0294$$

Pomoću poznatog indeksa loma  $N_m = 1,663$  za Na-svjetlo ova parcijalna dvoloma, možemo ocrediti indekse loma  $N_g$  i  $N_p$ . Na taj način izlaze za indekse loma ove vrijednosti:

$$\begin{aligned}N_g &= 1,685 \\N_m &= 1,663 \\N_p &= 1,656\end{aligned}$$

### 3. Kvalitativna spektrografska analiza

Da bi se dobio detaljniji uvid u kemijsam diopsida od sela Vrbsko, načinio sam spektralnu analizu.

Za analizu je upotrebljen isti uzorak, od kojega je načinjena kvantitativna kemijska analiza. Uzorak je pripremljen na taj način, da je prethodno pomiješan sa spektralno čistim  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i ugljenim prahom od spektralno čiste elektrode. Litijski karbonat je primješan, da snizi temperaturu električnog luka i na taj način sprijeći pojavu cijanskih vrpcu u spektrogramu.

Snimanja su izvršena u električnom luku istosmjerne struje jakosti 7 Amp. uz ekspozicije odl 20 i 30 sekundi na kvarcnom spektrografu srednje disperzije tvrtke A. Hilger-London. Radi orientacije je na spektrogramu snimljen i spektar aluminija uz pomoć stepenaste dijafragme.

Fotografska ploča marke »Guilleminot U. V. Rapides« razvijena je u tami 5. minuta kod  $10^\circ \text{C}$  u specijalno pripremljenom razvijaču, ispirana 30 sekundi u tekućoj vodi i fiksirana 10 minuta.

Dobiveni spektrogram razriješio sam pomoću mjernog komparatora tvrtke »Huet-Paris« služeći se pri tome poznatim tabelama alumininskog spektra, te formulom za interpolaciju. Karakteristične valne dužine lučnih linija za pojedine elemente uzeo sam iz tabela (lit. 1, lit. 2.).

Osim elemenata nađenih kvantitativnom kemijskom analizom utvrđena je na taj način još i prisutnost

Cu, Zn, V, Ti.

Linije Cu 3247, 540 Å i 3273, 962 Å bile su u spektrogramu vrlo intenzivne, zbog mehanički primješanih neznatnih količina produkata trošenja bakarnih minerala.

Rezultati spektralne analize sa karakterističnim valnim dužinama za pojedine elemente, dani su u Tabeli III.

Na istraženom diopsidu određena je gustoća metodom piknometra kod  $20^\circ \text{C}$  i dobivena je vrijednost:

$$D = 3,273$$

Tabela III.

## Rezultati kvalitativne spektrokemijske analize

Element	Valna dužina u Å
Cu	3247,540
	3273,962
Zn	3345,020
	4810,534
V	3184,000
	3185,396
Ti	3341,875
	3653,496

\*  
\* \* \*

Ugodna mi je dužnost zahvaliti predstojniku Mineraloško-petrografskoga instituta Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu prof. dr. M. Tajderu, što mi je ustupio na istraživanje diopsidni materijal i što mi je pomogao savjetima pri kemijskom istraživanju. Ravnatelju Mineraloško-petrografskega muzeja u Zagrebu prof. dr. Lj. Bariću, zahvaljujem za nesebičnu pomoć i stalan interes pri optičkim istraživanjima. Posebno sam zahvalan obojici, što su mi stavili na raspolaganje kemijski laboratorij i sav ostali instrumentarij. Prof. Barić mi je vrlo rado pregledao rukopis i upozorio na neke nedostatke, pa mu zato posebno zahvaljujem. Također sam zahvalan ing. Z. Šternbergu, naučnom suradniku Instituta za fiziku »Ruđer Bošković«, što me je uveo u metodiku spektralne analize i što mi je rado stavio na raspolaganje spektrografske laboratorije.

Rađeno u mineraloško-petrografskom institutu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu — i u Institutu za fiziku »Ruđer Bošković« u Zagrebu.

## LITERATURA

- AHRENS L. H.: Spectrochemical Analysis, 1950.  
 BRODE W. R.: Chemical Spectroscopy, New-York 1952.  
 GOLDSCHMIDT V.: Kristallographische Winkeletabellen, Berlin 1897.  
 NIKITIN W.: La Methode Universelle de Fedoroff, (Atlas), Paris et Liege 1914.

F. Trubelja, Sarajevo

DIOPSIDE FOUND IN THE REGION OF THE VILLAGE  
VRBSKO IN MACEDONIA

Abstract

In the nearest vicinity of the village Vrbsko, 25 kilometers from Prilep in aerial line (E 30° S), at the right side of Crna Reka, region Mariov in Macedonia, a mineral aggregate of diopside has been found. It occurs as a vein 5 to 6 cms thick in a serpentine rock, and is of hydrothermal origin.

The grains are elongated along [001] direction, white, greyish-white coloured. Luster pearl-bright, partially glassy. The parting parallel to (001) and (100) is sharply marked. Thin, polysynthetic twin lamellae, oriented parallel to (001), are placed close to each other, (Fig. 1). Cleavage parallel to (110) is clearly marked. Dendrites of psilomelane and limonite are to be found in fissures of parting.

According to quantitative chemical analysis (page 217, analyst F. Trubelja) and according to calculations of molecular quotiens we obtain the ideal formula for diopside  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{MnO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with water give psilomelane and limonite.

In thin sections the grains are colourless, partially of a slightly green colour. There is no pleochroism. Its relief is sharply marked. Dispersion  $r > v$ . Refractive index  $N_m = 1,663$  is determined by immersion method in Na-light.

Results of theodolitic-microscopical measurements are to be seen on the corresponding stereogram (Fig. 2). Angle of optical axes is  $2V = +58^\circ$ . Table I. shows the angles between various geometric elements (page 220).

Table II. represents the relation between elements of optical indicatrix on one side and geometric elements on the other side (page 221). Extinction angle is  $c \wedge Z = 38^\circ$ .

Birefrigence  $Ng - Nm = 0,0224$  is being determined on thin sections approximately parallel to (100). Birefrigence  $Nm - Np = 0,0070$  has been calculated out of the previosly determinated birefrigence  $Ng - Nm$  and  $2V = +58^\circ$  (see lit. 4, Table VII.). The value of birefrigence  $Ng - Np = 0,0294$  has been obtained by addition.

Values for  $Ng = 1,685$  and  $Np = 1,656$  result from the previosly calculated values of  $Nm$ ,  $Ng - Nm$  and  $Nm - Np$ . Density is being fixed by means of pycnometer at the temperature of  $20^\circ\text{C}$   $D = 3,273$ .

Qualitative spectrochemical analysis has given Cu, Zn, V and Ti (Table III, page 222).

Mineralogical-petrographical Institute, Faculty of Science, University Zagreb and Institute for Physics »Ruder Bošković« Zagreb.