

IVAN JURKOVIC

MINERALI ŽELJEZNIH RUDNIH LEŽISTA LJUBIJE KOD PRIJEDORA

S 68 fotografija na 17 tabla u prilogu te 25 slika i 24 tabela u tekstu

SADRŽAJ

A - Uvod	162
B - Vlastita istraživanja.	162
I. Parageneza ljubijskih rudišta željezne rude	164
1. Parageneza rudišta Brdo	164
a) Strukturni i teksturni tipovi siderita	164
β) Mikroskopsko ispitivanje opakih minerala u odbijenoj svjetlosti	172
2. Parageneza rudišta Nova Litica i Trešnjica	179
a) Mikroskopsko ispitivanje u prolaznom svjetlu	179
β) Mikroskopsko ispitivanje u odbijenoj svjetlosti	180
3. Parageneza Kozina i Bjeljevca	184
a) Parageneza i strukturni tipovi hipogenih minerala	184
β) Strukture i teksture hipergenih minerala	185
4. Parageneza Redka i Bregova	188
5. Parageneza Jakarine Kose i Jerkovače	191
6. Parageneza Baščina	194
7. Parageneza Paljevina, Vukulje-Drenovca i Gradine	196
8. Parageneza rudišta Tomašice	200
II. Diskusija	206
1. Rezultati mikroskopskih i fizičko-kemijskih ispitivanja	206
2. Problemi geneze	208
Literatura	212
Summary	213
Results of Mineralogical Investigations	213
Problems of Genesis	215

A. UVOD

Prva mineraloška ispitivanja ljubijskih rudišta izvršio je M. Kišpatić (1902 i 1909). Njegov rad su nastavili R. Koechlin (1922), i Lj. Golub (1956).

O paragenezi ljubijskih rudišta pišu F. Katzer (1910 i 1925), A. Cissarz (1951 i 1956), L. Nöth (1952) te M. Ramović (1957).

Iz podataka navedene literature ljubijska željezna ležišta imaju ovu paragenezu:

Tabela I – Table I

a) hipogeni minerali

siderit- FeCO_3	galenit-PbS
ankerit-Ca(Fe, Mg, Mn) · $(\text{CO}_3)_2$	pirlit- FeS_2
kvarc- SiO_2	sfalerit-ZnS
barit- BaSO_4	burnonit-CuPbSbS ₃
albit-NaAlSi ₃ O ₈	halkopirit-CuFeS ₂
	elektrum-Ag(Au)

b) hipergeni minerali

igličasta željezna ruda- FeHO_2	piromorfit-Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
hematit- Fe_2O_3	beudantit-Pb(Fe) ₃ (OH) ₆ (AsO ₄ · SO ₄)
vad-MnO ₂ · xH ₂ O	leadhillit-Pb ₄ (OH) ₂ (SO ₄) · (CO ₃) ₂
piroluzit-MnO ₂	hemimorfit-Zn ₄ (OH) ₂ · (Si ₂ O ₇) · H ₂ O
ceruzit-PbCO ₃	rodochroxit-MnCO ₃
anglezit-PbSO ₄	sumpor-S
smitsonit-ZnCO ₃	pirohoroit-Mn(Mg, Fe) · (OH) ₂
malahit-Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)	

U tabeli I minerali su približno poredani po intenzitetu pojavljivanja u ljubijskim rudištima.

Dosadašnja mineraloška istraživanja, osobito istraživanja u rudnom mikroskopu bila su vrlo skromnih razmjera i nisu bila sistematska.

B. VLASTITA ISTRAŽIVANJA

Naša mineraloška, kemijska i fizičko-kemijska ispitivanja su prva sistematska ispitivanja brojnih uzoraka većeg broja ljubijskih ležišta željezne rude. Ispitivanja nisu dovršena i treba ih nastaviti.

U sljedećoj tabeli II prikazani su svi hipogeni i hipergeni minerali, koje smo do sada utvrdili studijem parageneza ljubijskih željeznih rudišta. U toj tabeli su u vertikalnim kolonama označeni pojedini lokaliteti a identificirani minerali u horizontalnim kolonama. Posebno navo-

Tabela II – Table II

Parageneza ljubiških željeznih rudišta (Paragenesis of iron ore deposits Ljubija)
by Dr J. Jurković

	Minerali (Minerals)	Tomašica											
		Brdo	Nova Litica – Trešnica	Bjeljevac – Kozin	Redak – Bregovi	Jakarina Kosa – Jerkovača	Baštine	Paljevine	Vukulja – Drenovac	Gradina	Tocak	Stojančići	Klimenta
<i>Hipogem (Hypogene)</i>													
1.	Siderit (Siderite)	+	+	+									
2.	Kvarc (Quartz)	+	+	+									
3.	Ankerit (Ankerite)												
4.	Albit (Albite)												
5.	Sericit (Sericite)												
6.	Nemalit (Nernstite)												
7.	Grafit (Grafitite)												
8.	Minerali glinza (Clay minerals)												
9.	Barit (Barite)												
10.	Gel-pirit (Gal-pyrite)												
11.	Pirotin (Pyrrhotite)												
12.	Pirit (Pyrite)												
13.	Sfalerit (Sphalerite)												
14.	Arsenopirit (Arsenopyrite)												
15.	Markazit (Marcasite)												
16.	Halkopirit (Chalcocpyrite)												
17.	Mineral x (Mineral x)												
18.	Tetraedrit (Tetrahedrite)												
19.	Burnonit (Bornite)												
20.	Ag-sulfosol (Ag-sulphosalt)												
21.	Galenit (Galena)	+	+										
<i>Hipergeni (Hypergene)</i>													
1.	anglezit (anglesite)	+	+										
2.	ceruzit (cerussite)	+	+	+									
3.	kovelin (covellite)	+	+	+									
4.	elektrum (silver)	+	+	+									
5.	getit (goethite)	+	+	+									
6.	lepidokrokit (lepidocrocite)	+	+	+									
7.	malahit (malachite)	+	+	+									
8.	tenorit (tenorite)	+	+	+									
9.	hematit (hematite)	+	+	+									
10.	kalcit (calcite)	+	+	+									
11.	montmorijonit (montmorillonite)	+	+	+									
12.	kvarc (quartz)	+	+	+									
13.	ilit (illite)	+	+	+									
14.	glina (clay)	+	+	+									
15.	psilomelan (Psilomelane)	+	+	+									
16.	piroluzit (Pyrolusite)	+	+	+									
17.	psilomelan 3 (Psilomelane 3)	+	+	+									
18.	Sb-oksidi (Sb-oxydes)	+	+	+									

dimo u tabeli III sve one minerale, koji nisu bili poznati ranijim istraživačima, tj. minerale koje smo mi po prvi puta našli u ljubijskim ležištima.

Tabela III – Table III

<i>a) hipogeni minerali</i>	
nemalit-Mg(OH) ₂	gel-pirit-FeS ₂
sericit-K ₂ Al ₄ (OH) ₄ Si ₄ Al ₂ O ₂₀	pirotin-FeS
grafitit-C	arsenopirit-FeAsS
Ag-sulfosol – nepoznat sastav	tetraedrit-Cu ₅ SbS _{3.25}
markazit-FeS ₂	nepoznati sulfid
<i>b) hipergeni minerali</i>	
kovelin-CuS	lepidokrokit-FeO · OH
tenorit-CuO	kalcit-CaCO ₃
psilomelan-XR ^{II} Mn ₆ ^{IV} O ₁₈	psilomelan S-MnO · 2MnO ₂ · 2H ₂ O
ilit-Al-silikat	halkofanit-(Mn,Zn)O · 2MnO ₂ · 2H ₂ O
manganit?-MnO(OH)	montmorijonit-Al silikat
Sb-oksidi	

I. PARAGENEZA LJUBIJSKIH RUDIŠTA ŽELJEZNE RUDE

1. Parageneza rudišta Brdo

Mikroskopskim i fizičko-kemijskim ispitivanjem utvrdili smo na uzorcima rudišta Brdo ovu paragenezu:

a) hipogeni minerali

siderit, kvarc, barit, sericit, nemalit, grafittit, pirotin, arsenopirit, pirit, sfalerit, halkopirit, tetraedrit, burnonit, Ag-sulfosol, galenit, gel-pirit, mineral X.

b) hipergeni minerali

anglezit, ceruzit, kovelin, elektrum, getit, lepidokrokit, hematit, montmorijonit, psilomelan, piroluzit, kvarc, »amorfni limonit«, ilit.

a) Strukturni i teksturni tipovi siderita

Sideriti rudnog ležišta Brdo su vrlo različitih strukturnih i teksturnih tipova. Ta raznolikost uslovljena je naknadnim epigenetskim promjenama za vrijeme orogeneza i epirogenese, koje su zahvatile ljubijske terene.

a) *Gustožrnati i mikrokristalasti tipovi siderita*

Najslabije epigenetske promjene opazili smo na gustim, crnosivim sideritima III. etaže i Bosna-etaže. Ti sideriti liče upadljivo na gусте vapnenjake i teško ih je golim okom razlikovati. Odaje ih jedino znatno veća specifična težina. Ti gusi sideriti prožeti su vrlo finim žilicama bijelog kvarca te žilicama i gnjezdascima galenita i svijetlosmeđeg siderita krupnijeg zrna. Siderit je vrlo žilav i iverasto-kukasta loma.

U mikroskopu vidimo panalotriomorfnu (granoblastičnu), ekvigranularnu, homogeno gustožrnatu strukturu s prelazom u mikrokristalastu strukturu. Dimenzije zrna siderita variraju od 30 do 40 mikrona (Bosna etaža), odnosno od 30 do 60 mikrona (III. etaža). Pojedina imaju i manje (do 15 mikrona) ili veće do 70 mikrona dimenzije. Veličine zrna tog gustom siderita odgovaraju veličinama zrna finijih pelita ili grubljih pelita (»siltstone«), te možemo taj siderit definirati kao *sideritski pelit* (»mudstone«). Tekstura mu je vrlo kompaktna (Fot. 1).

Zrna *siderita* su zamjetljivo zamućena finim mineralnim prahom, osobito središnjim i dijelovi zrna. Sideritska se zrna plastično ističu u vidnom polju mikroskopa, jer su obavijena od 1 do 10 mikrona debelim intergranularnim filmovima opake supstance. U masi siderita vidimo nepravilno razasuta zrna kvarca, promjera 15–60 mikrona (Bosna etaža), odnosno 50 do 200 mikrona (III. etaža), te po koji listić sericita do 100 mikrona dužine. Kvarc je uglavnom detritarnog porijekla. Intergranularni prostori (intersticije) ispunjeni su matriksom od ugljevitoglinovite tvari, koja vjerojatno sadrži i nešto gela sulfida. Taj matriks je smeđe, crnosmeđe ili crne boje. U sideritu su neravnomjerno raspoređene nakupinе mikrokristalastog kvarca promjera zrna 5 do 30 mikrona, a u njegovom društvu često opažamo vlaknati brucit ili nemalit.¹ Vlakanca nemalita nisu posve paralelna, te zbog toga valovito ili lepe-zasto potamnjuju u ukrštenim nikolima. Ponekad su vlakanca zmijofisko izuvijana. Indeks loma nemalita je veći od indeksa loma kanada-balzama i kvarca. Smjer izduženja vlakanaca je uvek optički negativan, a interferencija boje su više od interferencionalnih boja kvarca. Mineral je optički jednoosan, ili dvoosan s vrlo malim kutem optičkih osi i uvek je optički pozitivan. Mikrokristalasti kvarc i nemalit potiskuju siderit ispunjujući i proširujući intersticije te mjestimice »rastaču« siderit. Karakteristična je pojava opakih kuglica gel-pirita. Kuglice su razasute u sideritu ili tvore nakupine aglomeriranih ili međusobno prirasslih kuglica. Taj gel-pirit potsjeća na orudnjene bakterije (»Vererzte Bakterien«). U sideritu smo opazili po koje rijetko nepravilno zrno smeđeg ili zelenkastosmeđeg sfalerita. Sekundarne izvanredno tanke mikroskopske žilice ispunjene su prozirnim, gustožrnatim kvarcom, čija zrna mjere 30 do 200 mikrona (Fot. 2).

Odredbu nemalita izvršio je dr Ljudevit Barać, te mu na ovom mjestu zahvaljujem.

b) Sitnozrnate strukture siderita

Na IV. etaži i na V. etaži sakupili smo uzorke siderita grano-blastične, homogeno sitnozrnate strukture sa zrnima veličina od 0,3 do 0,8 mm. Tekstura je i ovog siderita izrazito kompaktna. Zrna tog siderita su izvanredno kalava, pukotine kalavosti su često blago savijane te zrna potamnuju lepezasto ili valovito. Izvjesne partie siderita potsjećaju u ukrštenim nikolima na »sferulitsku strukturu« (Fot. 3).

Zrna siderita su mutna od finog praha, ali je taj prah nepravilno raspoređen, tako da ima i prozirnih zrna. Zrna kvarca su vrlo rijetka i velika su od 15 do 60 mikrona. *Mikrokristalast kvarc*, veličina od 10 do 100 mikrona, u društvu sa sitnim agregatima *nemalita*, čije su dužine vlakanaca od 30 do 50 mikrona, ispunjuje neke intergranularne prostore siderita proširujući ih potiskivanjem. Veći dio intersticija ispunjuje matriks *glinovite supstance* u kojoj je slabije ili jače aglomerirana *ugljevita supstanca*, ponekad i sulfidni gelovi ili *sulfidni prah*. Postoji mogućnost da u tom prahu ima i hematita. Rijetka su pojedinačna zrna ili masice *pirita* veličina od 15 do 100 mikrona.

c) Saharoidne i sferulitske strukture siderita

Sa IV. etaže (br. 16/1), zatim sa V. etaže (br. 10) i sa Bosna etaže sakupili smo siderite saharoidne strukture nepravilnog loma. Tamnosive su boje, fino zrnati ili sitnozrnati, veličine zrna od 0,3 do 0,8 mm (V. etaža), odnosno 0,15 do 0,4 mm (Bosna etaža). Teksture tog siderita su kompaktne, dijelom porozne s gnijezdima ili žilicama vrlo svjetlog, smeđastog siderita krupnjeg zrna i s malo crvenosmeđeg ili smeđeg sfalerita, na kalotinama dijamantnog sjaja.

Pod mikroskopom je taj siderit tipične sferulitske strukture (tzv. sferosiderit), finozrnat ili sitnozrnat. U jednom uzorku sa V. etaže struktura potsjeća na perasto-cvjetaste oblike (»fiederig-blumige Formen«) kako ih je opisao P. Ramdohr (1955, str. 131). Te forme su koloidnog postanka i nastale su iz vrlo viskoznih sredina. Prvobitna sferulitska struktura je u pregledanim preparatima pretrpjela znatne promjene uslijed prekristalizacije, ali se još uvijek uočuju »relikti« te strukture. Zrna imaju savijene pukotine kalavosti i valovito potamnuju u ukrštenim nikolima (Fot. 4). U sideritu vidimo rijetka »detritarna« zrna kvarca do 50 mikrona promjera, zatim zelenkastosmeđa ili tamnosmeđa zrna sfalerita promjera od 50 do 100 mikrona. Ta zrna su ksenomorfnih formi, jezgra im je često tamnije kolorirana i sadrži više željeza. *Gel-pirit* je u obliku kuglica manjih od 5 mikrona, pa čak i ispod 1 mikron promjera, ali su poneke veće i promjer im je do 30 mikrona. Najsitnije kuglice, submikroskopskih dimenzija nalaze se u intersticijalnom matriksu (Fot. 5). Fine mikroprslne u sideritu ispunjene su kvarcem, ponekad su oivičene opakom supstancom. Lokalno je siderit brečast, pršline u mikrobrečastim partijama bile su pogodni putevi za infiltraciju limonita. Ranije pomenute žilice i gnijezda svijetlosmeđeg siderita u tamnosivom sideritu imaju nehomogeno zrnatu strukturu, jer veličine

zrna variraju od 0,1 do 1 mm, tj. strukture su u cijeloj skali od gusto-zrnate do srednjezrnate strukture. Taj siderit je mnogo prozirniji, čistiji od tamnosivog siderita. Po našem mišljenju taj svijetli siderit nastao je prekrystalizacijom tamnosivog siderita.

U jednom uzorku sa IV. etaže siderit je izgrađen od elongiranih zrna među kojim ima relikata sferulitske strukture ili struktura »ledenog cvijeća«.

d) Prelazne fino-sitnozrnate strukture siderita

Uzorak siderita s III. etaže otkriva u mikroskopu homogeno zrnatu strukturu i kompaktnu teksturu. Zrna imaju veličine od 0,2 do 0,4 mm te je struktura na prelazu iz finozrnate u sitnozrnatu. Zrna siderita imaju tupe ili šiljaste rombične presjeke ili pak nepravilne poligonalne presjeke. Vez zrna je prehvaćajući »interlocking« s prelazima u suturni vez. Pukotine kalavosti siderita su paralelne vanjskim bridovima zrna, te se opaža tendencija razvijanja panidiomorfne strukture. Zrna siderita se jasno ističu u mikroskopskim preparatima, jer su obavijena intergranularnim filmovima crne, opake supstance. Ta ista supstanca ispunjuje i intersticije. U njoj se opažaju često nakupine submikroskopski sitnih kuglica *gel-piržta*. U intersticijama zrna siderita vidimo manje ili veće nakupine *mikrokristalastog kvarca*, koji lokalno »rastače« siderit. Zrna tog kvarca mjeru od 5 do 10 mikrona, rjeđe od 25 do 50 mikrona. Uz taj kvarc ima pojedinih listića (dugi su 3 do 10 mikrona) hidromuskovita ili ilita. Mjestimice ima u sideritu zelenkastosmeđeg sfalerita obavijenog crnim rubom (gallenit?). Veličine zrna sfalerita mjeru od 0,2 do 0,4 mm (Fot. 6).

Izrađena je kvantitativna kemijska analiza tog siderita sa III. etaže i prikazana u tabeli IV. Analitik je inž. Branko Crnković, asistent Tehnološkog fakulteta u Zagrebu.

Tabela IV – Table IV

Kvantitativna kemijska analiza gustog, kompaktnog mikrokristalastog tamnosivog siderita
Quantitative chemical analysis of dense, compact, microcrystalline dark grey siderite

Kemijska analiza

SiO_2	3,91%	FeCO_3	83,89% = 89,35%
Al_2O_3	0,69	MnCO_3	2,70 = 2,86
Fe_2O_3	0,71	MgCO_3	5,14 = 5,47
FeO	52,02	CaCO_3	2,17 = 2,32
MnO	1,67	Fe_3O_8	0,71
MgO	2,46	$\text{FeS}_2 + \text{ZnS}$	0,22
CaO	1,21	C	0,08
Na_2O	0,04	SiO_2 (kvarc)	3,00
K_2O	0,18	gлина, sericit,	
ZnO	trag	hidromuskovit,	
CO_2	36,12	ilit, nemalit	1,95
			99,86% = 100,00%

S	0,11
P ₂ O ₅	trag
C	0,08
H ₂ O—	0,05
H ₂ O ⁺	0,61
Ukupno	99,86%

Kemijska analiza pokazuje da je 1/10 molekula željeza zamijenjena izomorfno sa manganom, magnezijem i kalcijem. Uz 89,35% sideritske molekule ima 9,65% molekula ostalih karbonata.

Kemijska analiza je u skladu s mikroskopskom analizom. Utvrđeno je da siderit sadrži 6% primjesa. Najviše ima slobodnog kvarca mikrokristalaste strukture, djelomice detritarnog, zatim glinovite supstance, pa sericita, hidromuskovita, ilita, nemalita, te od sulfidnih minerala sfalerita i pirita, a možda i galenita. Analiza je pokazala da u sideritu ima i praha hematita - što je izuzetno važno - kao i ugljevite supstance.

U Institutu za kemiju silikata u Zagrebu izrađen je Debyeogram siderita Bosna etaže. U tabeli V prikazane su difrakcione linije siderita Brda i radi komparacije standardne difrakcione linije siderita i rodohrozita.¹

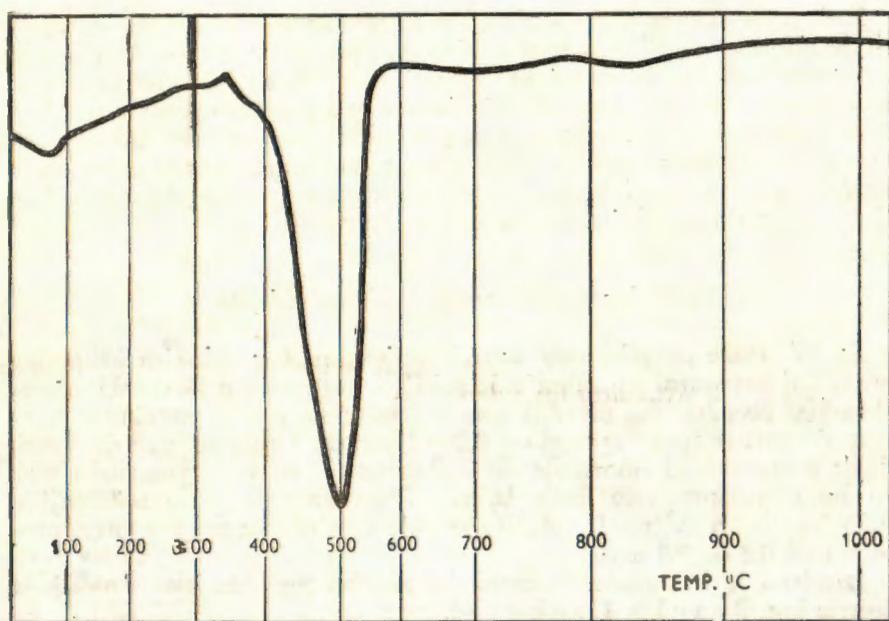
Tabela V – Table V
Debye-gram siderita Brda (Debyeogramm of siderite from Brdo)

Siderit (podaci iz lit.)				Siderit Brda		Rodohroxit (podaci iz lit.)			
D	I	D	I	D	I	D	I	D	I
3,58	60	3,61	27	3,64	sred.	3,65	60	3,65	30
2,79	100	2,80	100	2,85	jaka	2,84	100	2,84	100
2,34	50	2,36	17	2,37	sred.	2,40	60	2,36	14
2,13	60	2,15	30	2,15	sred.	2,18	70	2,16	12
1,96	60	1,96	20	1,99	sred.	2,01	60	2,00	12
1,73	80	1,73	40	1,75	jaka	1,78	80	1,76	50

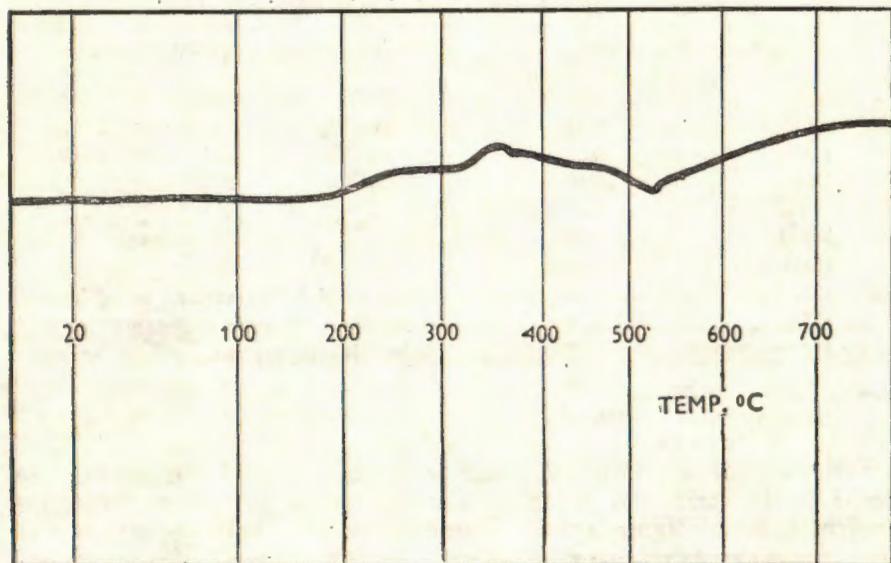
Difrakcione linije siderita iz Bosna etaže rudišta Brdo zauzimaju srednje vrijednosti između vrijednosti siderita i rodohrozita, što ukazuje da je u tom sideritu dio željeza izomorfno zamijenjen drugim elementima, kao što je to već pokazala i kvantitativna kemijska analiza.

U navedenom Institutu izrađena je i diferencijalno-termička analiza (DTA) istog siderita. Na slici 1 se vidi da je kod 380° C nastupio jedan manji egzoterman efekat, vjerojatno uslijed neke oksidacije, a kod 500° C vrlo značajan endoeffekt uzrokovani dekompozicijom siderita ($\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$). Između 700–800° C nastao je slabiji egzoterman efekt uslijed oksidacije dvovalentnog željeza u trovalentno (Fe^{2+} u Fe^{3+}).

¹ Sve rentgenske analize, DTA i TG analize kao i granulometrijske analize, izvršene su u Institutu za kemiju silikata u Zagrebu. Radove su izveli C. Jelačić, ing. E. Tkalcec, M. Stanisavljević i dr. S. Šćavnica.



(Sl. (fig.) 1. Dijagram diferencijalno-termičke analize siderita sa Bosna etaže rudišta Brdo (Differential thermal analysis D. T. A. of siderite; Brdo, Bosna level)



Sl. (fig.) 2. Dijagram diferencijalno-termičke analize netopivog ostatka siderita sa Bosna etaže rudišta Brdo (D. T. A. of insoluble remnants from siderite; Brdo, Bosna level)

Radi proučavanja sastava glinovite komponente u tom sideritu, siderit je oprezno otopljen u solnoj kiselini. Netopivi ostatak, koji je bio tamnosmeđe boje podvrgnut je DTA analizi. Na slici 2 vidi se znatno jači egzoterman efekt kod 380°C (oksidacioni proces) te mali endoterman efekt kod 550°C uslijed prisustva gline. Netopivi ostatak je podvrgnut rentgenskoj analizi. Debyeogram pokazuje difrakcione linije muskovita i kvarca. Kako ilit i hidromuskovit u pravilu daju vrlo loše Debyeograme nije isključeno da su i oni prisutni.

e) Nehomogeno zrnate strukture siderita

Sa IV. etaže istražili smo uzorak svijetlosmeđeg siderita krupnijeg zrna. Taj strukturni tip siderita je prilično zastavljen u Brdu. U mikroskopskim preparatima utvrdili smo nehomogeno zrnatu strukturu siderita. Dimenzije zrna variraju od 0,2–0,4 mm do 1 mm, pa čak do 5 mm, dakle u rasponu od finozrnate do grubozrnate strukture. Sideritska zrna su dosta prozirna, vrlo jasno kalava. Pojedina veća zrna potamnuju valovito ili nepravilno. U sideritu se vide vrlo rijetka zrna kvarca, promjera od 0,2 do 0,3 mm.

Izrađena je kvantitativna kemijska analiza tog siderita. Analizu je izvršio ing. Branko Crnković.

Tabela VI – Table VI

Kvantitativna kemijska analiza svijetlo obojenog siderita
Quantitative chemical analysis of siderite (light-coloured)

Kemijska analiza siderita		Preračunati mineraloški sastav
SiO_2	0,14%	FeCO_3 89,49% = 90,51%
Al_2O_3	0,24	MnCO_3 3,49% = 3,52%
Fe_2O_3	0,21	MgCO_3 3,77% = 3,81%
Fe O	55,50	CaCO_3 2,12% = 2,16%
Mn O	2,16	Ukupno 98,87% = 100,00%
Mg O	1,92	
Ca O	1,19	
CO_2	88,17	Ostatak od 1,35% sastoji se od kvarca,
P_2O_5	0,36	hematita i glinovite supstance, odnosno
H_2O^-	0,17	minerala grupe gline.
H_2O^+	0,16	
Ukupno	100,22%	

Svjetlosmedi siderit sa IV. etaže je znatno čišći. od tamnosivog siderita sa III. etaže. Taj svijetlijiji siderit je nastao po našem shvaćanju prekristalizacijom tamnijeg sitnije zrnatog siderita, koji je jače onečišćen. Pri prekristalizaciji odigrali su se procesi »samoočišćavanja«, kojima je otstranjena glavna količina glinovitog matriksa: amorfne gline i minerala grupe gline kao što su sericit, hidromuskovit, ilit. Opaka je supstanca prekristalizirala ili odvedena »pseudohidrotermalnim« otopi-

nama. Iz molekule siderita migrirale su izvjesne količine pojedinih izomorfno primiješanih elemenata. Izgleda da je dio magnezija odveden i fiksiran u formi nemalita, a povećana je količina mangana. Ugljevita supstanca je pri prekrstalizaciji otstranjena ili parcijalno grafitizirana.

Svjetlosmeđi siderit sa I. etaže, koji je sadržavao žilice i gnijezda kvarca i galenita također smo ispitivali mikroskopski. Struktura mu je na prelazu od panalotriomorfne, granoblastične u panidiomorfno zrnatu. Dimenzije zrna variraju od 0,8 do 1,2 mm, tj. struktura je sitnozrnata s prelazom u srednjezrnatu (fot. 7). Galenit i kvarc potiskuju siderit prširujući intersticije ili fine mikroskopske prsline (fot. 8).

Sa IV. etaže mikroskopiran je uzorak svjetlosmeđeg siderita, srednjezrnate strukture, lokalno šupljikav. Zidovi šupljina obloženi su ili krupnjim kristalima siderita, ili kvarcom, galenitom, katkad i sfaleritom. Galenita ima i u masi siderita kao žilice, gnjezdilača i impregnacije. Mikroskopskim pregledom utvrdili smo da je struktura siderita nehomogeno zrnata. Krupniji individuumi siderita veličina od 1 do 5 mm nalaze se u masi sitnozrnatijeg siderita veličina zrna od 50 do 200 mikrona. Struktura je dakle heterogranularna, srednjezrnata s prelazom u krupnozrnatu. Zrna siderita su prilično prozirna i čista.

f) Rebrasti i zebrasti strukturni tipovi siderita

Vrlo instruktivni uzorci takvih strukturnih tipova nađeni su na II. etaži. Izmjenom crnosivog, gustožrnatog ili finožrnatog siderita sa svjetlosmedastim nehomogenozrnatim (finožrnatim do srednjezrnatim), manje ili više šupljikavim sideritom nastaju rebrasti, zebrasti ili leopard tipovi siderita. Pore u svjetlosmedim partijama takvih strukturnih tipova su ili prazne (šuplje) ili parcijalno ispunjene priraslim zonarno građenim krupnjim kristalima siderita, galenita, kvarca, te sfalerita. Galenita ima u sideritu i u vidu žilica, impregnacija te gnjezdilača raznih oblika i veličina. Mikroskopskim pregledom ustanovali smo da su crnosive partie siderita alotriomorfno zrnate (granoblastične) sa zrnima veličina od 30 do 200 mikrona (lokalno od 30 do 60 mikrona) i da su uklopljene u sideritu prozirnih zrna veličina od 0,2 do 1,5 mm (prosječno 0,2-0,4 mm) (fot. 9). Prekrstalizirani, svjetlijii siderit je lokalno jasno zonarno razvijen (fot. 10). U pojedinim zonarnim kristalima opazili smo i po 6 zona raznih širina; prozirnije alteriraju sa zamućenim zonama. Mjestimice strše zonarni kristali sa svojim romboedarskim terminalnim plohama u šuplje prostore poroznih partija. Šupljine su katkad ispunjene sulfidima, naročito galenitom. Galenit često potiskuje siderit pri čemu ponekad zaostaju rezistentniji romboedri siderita u galenitu (fot. 11). Sfalerit je smeđe ili crnosmeđe boje, ispunjuje pore ili se nalazi u sideritu kao žilice, nizovi zrnaca ili nakupine.

Na III. etaži nađeni su uzorci crnosivog, gustog siderita veličina zrna od 20 do 100 mikrona sa žilicama, katkad gnijezdima prozirnijeg, svjetlosmeđeg sitnozrnatog, panidiomorfognog siderita, čija zrna imaju veličine od 0,2 do 0,6 mm (fot. 12). »Žilice« imaju krupnija zrna u sredi-

šnjim dijelovima, a sitnija uz zidove. Karakteristična je za svijetlosmeđi siderit njegova nehomogeno zrnata struktura. Jedni dijelovi su gustozrnnati ili finozrnnati (zrna od 60 do 150 mikrona promjera), drugi dijelovi finozrnnati (zrna od 120 do 200 mikrona), a treći sitnozrnnati (zrna od 300 do 800 mikrona). Veća zrna su proporcionalno prozirnija i više nagnju idiomorfnom razviću. Osim alotriomorfno zrnatih struktura ima takvih gdje je vez »interlocking«, a ima čak vezova koji tendiraju suturnom vezu, ili vezu sa krnjim rombičnim presjecima ili trapezoidnim pre-sjecima.

U opisanim tipovima siderita vide se mikroskopske prsline ispunjene kvarcom gustozrnnate strukture. Lokalno su razvijene krupnije kvarcne žilice sa zrnima kvarca, koja doslužu dimenzije od nekoliko mm. Ta zrna su raspucana, mikrokataklazirana, optički izrazito anomalna, po prslinama i obodima rekristalizirana u gustozrnnate ili sitnozrnnate agregate kvarca. Kvarc je često u društvu sulfida. U nekim uzorcima kvarc i sulfidi su vrlo intimno prorasli potiskujući zajedno gustozrnnati, crnosivi siderit. Ponekad se uz kvarc javlja i nemalit, koji ispunjuje prsline, intersticije i pore u sideritu. Gustozrnnati siderit je impregniran opakom supstancom u kojoj se vide mikrokuglice gel-pirita veličina od 1 do 5 mikrona.

β) Mikroskopsko ispitivanje opakih minerala u odbijenoj svjetlosti

a) Hipogeni minerali

U uzorcima gustozrnatog siderita s prelazima u finozrnnate ili sitnozrnnate siderite vide se žilice, gnijezda i nakupine mikroskopski zrnatog kvarca. Lokalno kvarc potiskuje siderit »rastačući« ga. Kvarc gotovo redovito prati sulfide i sulfosoli. Mjestimice se u tim uzorcima oapaža grafitoidna supstanca ili *grafitit*. Ružičastosmeđe je boje u odbijenoj svjetlosti, sjaj joj je viši od sjaja jalovine i pokazuje jasne, jake anizotropne efekte. Nastala je metamorfozom od ugljevite supstance. Interesantno je napomenuti da u onim partijama siderita gdje se pojavljiju sulfidni minerali ima lističavih agregata i isprepletenih snopova minerala grupe glina (*ilit* ili *hidromuskovit*). Od sulfida i sulfosoli utvrđeni su ovi minerali:

Pirit je razvijen u dvije generacije. Jedna generacija pirla vezana je za ostale sulfide i sulfosoli i taj pirit je razvijen kao kristali samci heksaedrijskog ili oktaedrijskog habita ili pak kao agregati zrnaca. Ostali sulfidi i sulfosoli potiskuju taj pirit u manjoj ili većoj mjeri te često nastaje »otočna struktura« pirita (fot. 13). Uz taj pirit ima katkad *arsenopirita*. Druga generacija pirita ima pentagonskododekaedrijski habit i razvijena je kao kristali samci u sideritu neovisno o ostalim sulfidima i sulfosolima.

Gel-pirit ima oblik kuglica koje su mikroskopskih veličina, najveće mjeru od 30 do 100 mikrona, a najmanje su jedva vidljive velikim po-

većanjem mikroskopa. U prosjeku kuglice imaju veličine koje variraju od 1 do 5 mikrona. Kod nekih kuglica jasno zamjećujemo unutarnju strukturu: aglorneraciju još sitnijih kuglica, što potječa na piritizirane kolonije bakterija (fot. 14).

Sfalerit je na poziciji Brdo znatno rjeđi i ima ga manje od galenita. Golim okom uočujemo različite tipove sfalerita po boji. Najčešći su tamnocrvenosmeđi sfaleriti. Tamnije kolorirani krupniji kristali sfalerita imaju na kalotinama dijamantni sjaj. Pod mikroskopom, u odbijenoj svjetlosti, sfaleriti pokazuju smede crvene i smede unutarnje refleksе, što ukazuje da su relativno bogatiji na željezu. Sfaleriti sa IV. etaže imaju vrlo gusta i obilna izdvajanja pirotina, znatno manje *halkopirita* i jednog do sada neidentificiranog minerala (fot. 15). Izdvajanja su često vrlo instruktivna i orijentirana po (111) sfalerita. Zapazili smo mjestimice pretvaranje izdvojenih lamela i masica pirotina u *kripto-kristalasti pirit*. Interesantno je da se u pojedinim zrnima sfalerita istodobno izdvajaju u pirotin i halkopirit, iako je češći slučaj da se u određenom zrnu izdvaja bilo jedan, bilo drugi mineral. Sfalerit, koji je bogat izdvajanjima vrlo je krupozrnat, zrna imaju veličine od nekoliko mm. Zapazili smo da ima i sfalerita bez pojave izdvajanja; to se radi naročito o sfaleritu, koji je u društvu ostalih sulfida i sulfosoli, od kojih je stariji i koji ga potiskuju.

Halkopirit smo zapazili u većim masicama samo na III. etaži. Intimno je udružen s galenitom i tetraedritom. Dok je s tetraedritom srasao izmjeničnom granicom (»mutual boundaries«) i približno istovremen, to ga galenit vrlo upadljivo potiskuje pri čemu zaostaju krpice i nepravilne masice halkopirita u galenitu. Halkopirit je djelovao korozivno na pirit, te često ima u piritu ksenomorfnih mikromasici halkopirita.

Tetraedrit je maslinasto zelene boje, tipične za antimonske tetraedrite. Potpuno je izotropan i ne pokazuje unutarnje refleksе. Galenit ga potiskuje te zbog toga zaostaju manje ili veće zaobljene masice tetraedrita u galenitu.

Burnonit smo opazili u galenitu kao ovalne ili nepravilne masice mikroskopskih dimenzija, koje predstavljaju ostatak potiskivanja. Samo oko jedne masice sfalerita nalazi se tanak film burnonita. Burnonit pokazuje zamjetljiv refleksioni pleohroizam i dosta jaku anizotropiju.

Galenit je najčešći sulfidni mineral u paragenezi Brda. Potiskuje siderit duž granica zrna proširujući intergranularne prostore (fot. 11). Rezistentniji romboedri siderita zaostaju u galenitu ili pak galenit ispunjuje prostore oko njihovih terminalnih ploha. Galenit potiskuje siderit i po prslinama i tako nastaju žilice i masice galenita u sideritu. Galenit je sam ili u društvu ostalih sulfida i sulfosoli. Po šupljinama prekrstaliziranog, svijetlosmeđeg siderita vidimo prirasle kristale galenita heksaedrijskog habita, veličina od nekoliko mm pa do 1 cm. Lokalno ima i vrlo sitnozrnatog galenita. Ima i škriljavih tekstura galenitskih masica ili tzv. »horse tail« tekstura, tj. tekstura konjskog repa.

b) Hipergeni minerali

Anglezit i ceruzit su najčešći produkti pretvorbe galenita u oksidacijnoj zoni ležišta Brdo. Galenit je rezistetniji na trošenje od mnogih ostalih minerala parageneze, te u limonitu često vidimo »ostatke« u formi glijezda galenita. Galenit je izvanredno kalav i pukotine kalavosti su bile pogodni putevi za procese oksidacije (fot. 16).

Getit je glavni rudni mineral oksidacione zone (fot. 17 i 18). Pretežu mikrokristalaste strukture getita s prelazima u kriptokristalaste strukture. Zidovi finih pora i šupljinica u mikrokristalastoj masi getita i zgradieni su od krupnije kristalastog vlaknatog getita. U masi getita opažamo sitna glijezdača i »žilice« caklovice, koja je izgrađena od radijalno-vlaknatog getita dužih vlakanaca. Pod velikim uvećanjem vidimo da su i mikrokristalaste mase getita pretežno izgrađene od sitnih vlaknatih individuuma getita, koji često tvore sferolite ili grančice poput palminih listova.

Kvarc i montmorijonitska glina su stalne primjese u getitu, od njih potječe sadržaj SiO_2 i Al_2O_3 u kemijskim analizama limonita. Promjenljiv sadržaj tih komponenata u analizama odraz je varijabilne količine tih onečišćenja u getitu. Pojedini dijelovi rudnih preparata limonita iz Brda tek pod velikim povećanjem otkrivaju vrpčaste načupine i isprepretenе snopove lističavih minerala glina sa sitnim nepravilnim zrncima kvarca. Ima pak pojedinih preparata ili dijelova preparata gdje se već malim povećanjem opažaju glijezdača i žilice kvarca ili pojedinačna nepravilna zrnca i masice kvarca. U nekim uzorcima getita kvarc je idiomorfno razvijen s bipiramidalno-prizmatskim habitom. Veličine kristalića variraju od 5 do 100 mikrona, ponegdje i do 300 mikrona. Glavna količina kvarca predstavlja zapravo rezistentne relikte kvarca iz primarne parageneze. Dio kvarca, osobito idiomorfno razvijeni kvarc, nastao je kasnije descedentnom sekrecijom.

Psilomelan je stalni pratilec getita u paragenezi hipergenih minerala. Opažamo ga kao fini kriptokristalasti prah po getitu; mjestimice je taj prah aglomeriran te tvori kapljice i slične aglomerate (fot. 19). Ponekad je psilomelan vlaknat i izgrađuje raznovrsne vlaknate aggregate.

Piroluzit je produkt pretvorbe psilomelana i prostorno je vezan na njega. Odlikuje se posve svjetlo žutom bojom, visokim sjajem, a gdje je krupnije kristaliziran, razvijen je kao porozni štapičasti kristalići.

Hematit je nadjen u uzorcima rude, koja je bila crvenosmeđe boje i davala je crveni ogreb. Neki uzorci su bili tek djelomice hematitizirani i hematit se razvio kao fina mreža u getitu (fot. 20). Te niti su izgrađene od mikrokristalastog hematita, čiji individuumi imaju veličine od 1 do 10 mikrona, rijetko više. Hematit se jasno razlikuje od getita u mikroskopu. Naročito jasna razlika nastaje kad se motrenje vrši u cedrovom ulju. Hematit je u cedrovom ulju znatno sjajniji od getita, a u Ukrštenim nikolina pokazuje krvavo crvene unutarnje refleksne, za razliku od getita čiji su unutarnji refleksi smeđe boje. Naišli smo i na uzorce, koji

su gotovo potpuno ili većim dijelom od hematita. Hematit izgrađuje raznolike mrežo like tvorbe, Hematitske niti oivičuju rombična ili celularna okašca (fot. 21, 22, 23). Pod velikim povećanjem vidimo da se niti sastoje od nizova zrnaca i kapljica hematita dimenzija od 1 do 10 mikrona. Pseudomorfoze hematita po sideritu ukazuju na siderit kao primaran mineral.

Uzorak limonita sa II. etaže Brda, br. 24, podvrgnut je rentgenskoj analizi. *Debyeogram* je dao ove rezultate za međuplošne razmake i intenzitet refleksa:

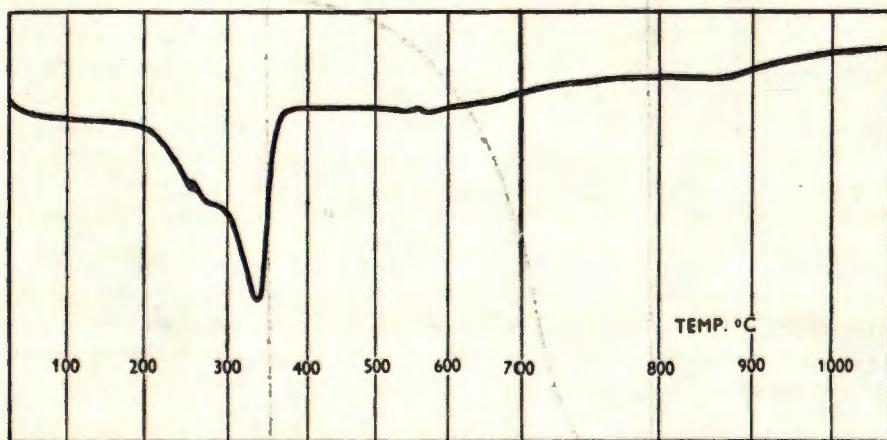
Tabela VII – Table VII

Debye-gram limonita, Brdo II. etaža, br. 24. (Debyeogramm of limonite, Brdo, II. level, No. 24)

d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
4,95	vw	2,508	vvw	2,130	jv	1,687	mm
4,160	s	2,468	vw	2,001	jv	1,658	jv
3,843	vw	2,435	s	1,915	vw	1,560	m
2,678	ms	2,240	mv	1,798	w	1,506	mm
2,566	mv	2,179	mm	1,714	ms	1,468	vvw
						1,452	mm

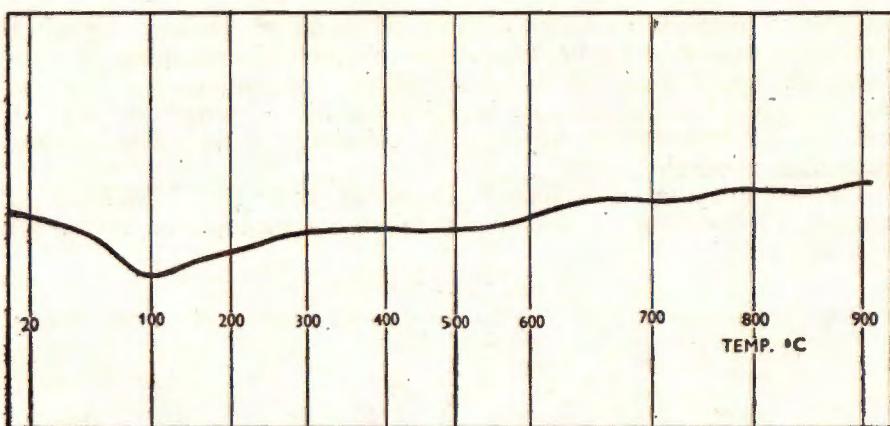
Difrakcione linije potječu od getita.

Izrađena je i DTA (diferencijalno-termička analiza) istog getita. Iz priloženog graf-a (Sl. 3) vidi se dvostruki endotermni efekt između 200–300° C. Prvi maksimum ukazuje na prisutnost getita, a drugi na »amorfni limonit«. Limonit je rastvoren u solnoj kiselini. Gotovo se sav mate-



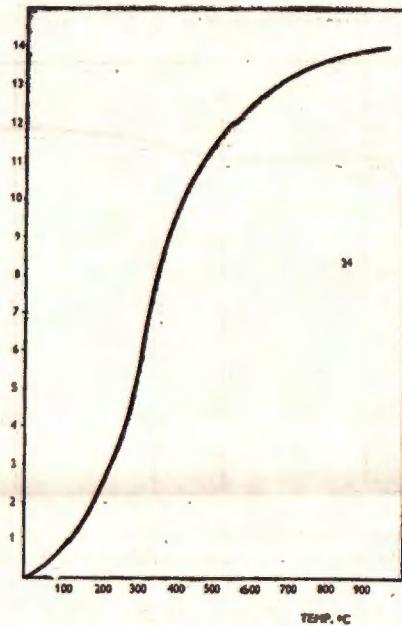
Sl. (fig.) 8. Dijagram diferencijalno-termičke analize getita sa II. etaže rudišta Brdo (D.T.A. of goethite mixed with montmorillonitic clay; Brdo, II. level)

rijal otopio. Netopivi ostatak je osušen na 105° C i podvrgnut DTA, koja je dala graf (sl. 4) iz kojeg se vidi da je u ostatku *montmorionitska glina*.



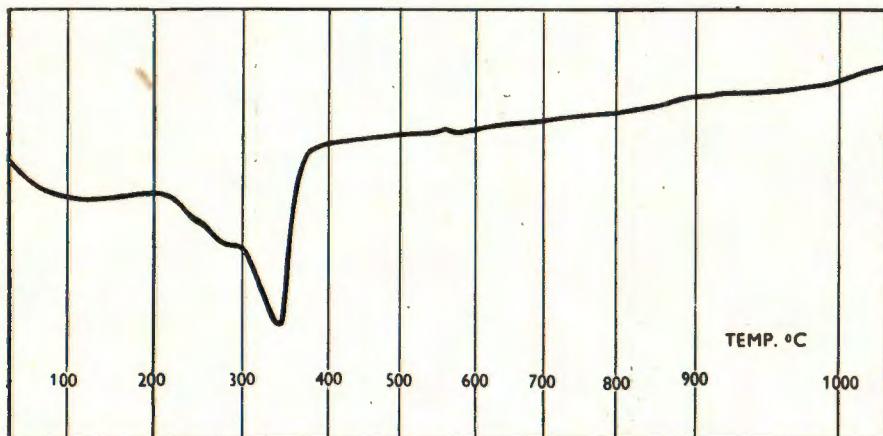
Sl. (fig.) 4. Dijagram diferencijalno-termičke analize netopivog ostatka limonita (montmorijonitske gline) sa II. etaže rudišta Brdo (D. T. A. of insoluble remnants from goethite [montmorillonitic clay]; Brdo, II. level)

Termogravimetrijska analiza limonita pokazala je da je najveći gubitak na težini između 150–500° C i da iznosi 12%. Taj gubitak odgovara getitu i »amorfnom limonitu«. Gubitak težine između 500–700° C iznosi 2% što bi se odnosilo na glinenu supstancu (Sl. 5).

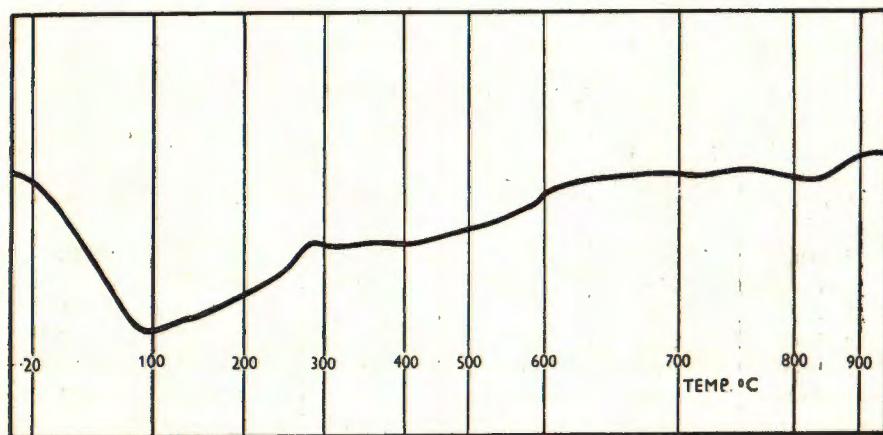


Sl. (fig.) 5. Dijagram termogravimetrijske analize getita sa II. etaže rudišta Brdo (Thermobalance curve of goethite; Brdo, II. level)

Na isti način ispitana je još jedan uzorak limonita sa Brda, II. etaže br. 35. DTA i TB analize dale su gotovo identične rezultate. DTA netopivog ostatka, koji je iznosio oko 5%, također je pokazala da se najvjerojatnije radi o montmorijonitskoj glini (sl. 6, 7, 8).

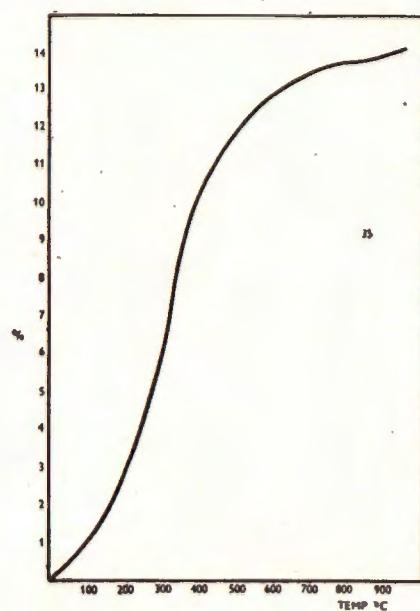


Sl. (fig.) 6. Dijagram diferencijalno-termičke analize getita + »amorfognog limonita« sa II. etaže rudišta Brdo (D. T. A. of goethite + »amorphous limonite«; Brdo, II. level)



Sl. (fig.) 7. Dijagram diferencijalno-termičke analize netopivog ostatka limonita (montmorijonitske gline) sa II. etaže rudišta Brdo (D. T. A. of insoluble remnants from limonite [montmorillonitic clay]; Brdo, II. level)

U Zavodu za ispitivanje gradiva Arhitektonsko-geodetsko-građevinskom fakultetu u Zagrebu ispitano je 6 uzoraka limonita i određena im je zapreminska težina i specifična težina u g/cm^3 , nadalje prividna (normalna i u vakuumu) te absolutna šupljikavost. Tabela VIII.



Sl. (fig.) 8. Dijagram termogravimetrijske analize limonita (getit + montmorijonitska glina) sa II. etaže rudišta Brdo (Thermobalance curve of limonite [goethite + montmorillonitic clay]; Brdo, II. level)

Tabela VIII – Table VIII

Broj uzorka limonita	Zapremin-ska težina g/cm ³	Specifična težina g/cm ³	Šupljikavost % prividna		
			normalna	vakuum	apsolutna
1. Brdo	3.00	3.70	16.8	20.1	18.9
2. Brdo	2.98	3.78	6.0	9.3	21.1
3. Brdo	2.82	3.68	27.6	34.3	36.9
4. Brdo	2.87	3.74	18.3	23.6	23.4
5. Brdo	2.73	3.67	12.3	16.8	25.6
6. Brdo	2.93	3.72	12.4	14.0	21.1
Limonite	Weight of 1 cm ³ /g	Density g/cm ³	Porosity in %		
			normal	in vacuum	total

Iz tabele VIII se vidi da su limoniti Brda vrlo varijabilno šupljikavi: od 18,9% do 36,9%. Taj porozitet pridonosi odličnom ponašanju brdskih limonita u toku tehnološkog procesa pri dobivanju sirovog željeza. Na fot. 17. i 18. prikazana su dva tipa limonita, jedan jače porozan, drugi kompaktniji.

2 PARAGENEZA RUDIŠTA NOVA LITICA I TREŠNJICA

Mikroskopskim i fizičko-kemijskim ispitivanjem utvrđena je na uzorcima Nove Litice i Trešnjice ova parageneza:

a) hipogeni minerali

siderit, kvarc, barit, sericit, nemalit, pirit, sfalerit, halkopirit, tetradrit, burnonit, galenit, gel-pirit, markazit.

b) hipergeni minerali

anglezit, ceruzit, kovelin, elektrum (Ag-Au), getit, lepidokrokit, hematit, psilomelan, kvarc, manganit (?), ilit (?), malahit, tenorit, Sb-oksid, piroluzit.

a) Mikroskopsko ispitivanje u prolaznom svjetlu

Na nultoj etaži Nove Litice Gornje ispitani su uzorci gustog crnosivog siderita sa žilicama svijetlog sitnozrnatog siderita. U mikroskopskom preparatu tog siderita uočili smo alotriomorfno zrnatu homogenu strukturu siderita čija zrna imaju veličine od 30 do 100 mikrona. U tom gustozrnatom neprozirnom sideritu vide se žilice i gnezda finozrnatog do sitnozrnatog siderita sa zrnima od 0,2 do 0,8 mm promjera. Veća zrna siderita imaju rombične ili trapezoidne presjeke i valovito potamnuju. U ponekim uzorcima svijetlijici siderit ima i nehomogeno zrnatu strukturu. Tekture su prilično kompaktne, tek mjestimice se opažaju fine pore s priraslim prozirnim i krupnije zrnatim sideritom. U sideritu se vide manje ili veće nakupine kvarca mikrokristalaste do finozrnate strukture, a katkad i opake supstance. Intersticije su ispunjene i fibroznim, lepezasto građenim agregatima nemalita. Vlakanca nemalita imaju dužine od 15 do 30 mikrona. Kvarc i nemalit potiskuju siderit proširujući njegove intergranularne prostore (fot. 24). Opaka supstanca je u vidu finog praha ili je aglomerirana u sitne masice do 300 mikrona promjera. Pojedini uzorci crnosivog siderita sadrže zamjetljivije količine sfalerita i pirita, te malo galenita. Sfalerit ima oblike nepravilnih masic, neke veće od $\frac{1}{2}$ mm (fot. 25), a ima i zonarno građenih zrna. Pirit se opaža kao pojedinačna, rijetko rasuta zrna veličina 0,1 do 0,2 mm, rijedje do 0,4 mm, koja su idiomorfna ili zaobljena.

Na XII. etaži pozicije Trešnjica mikroskopski je ispitani uzorak *barita* u limonitu. Barit je krupnozrnat, zrna imaju promjere od nekoliko mm. Mutna su od okludiranog submikroskopski finog mineralnog praha. Mjestimice opažamo sitne krpice opake supstance u baritu. Žrna barita su upadljivo naprsnuta uslijed tektonskog djelovanja. Pritisici su bili jednosmjerni i uzrokovali su raspad prvobitno homogenog optičkog polja jedinstvenog baritnog kristala u niz manjih optičkih polja malih razlika u optičkoj orijentaciji. Zapažene su i pojave rekristalizacije krupnokristalastog barita u sitnozrnati rekristalizat veličinu zrna od 20 do 100 mikrona (fot. 27). Vrlo sitnozrnati kvarc potiskuje mjestimice barit. Limonitska supstanca korozivno djeluje na barit, te često u limonitu zaostaju krpasti ostaci nekad velikih kristala barita.

β) *Mikroskopsko ispitivanje u odbijenoj svjetlosti*

a) *Hipogeni minerali*

Siderit je različite veličine zrna, strukture su mu finozrnate do srednjezrnate. U blizini većih masica sulfidnih minerala zrna siderita su u pravilu veća i prozirnija. Mjestirnice siderit sadrži mikroskopske fine šupljinice, od kojih su neke ispunjene silikatima. Siderit je u izvjesnoj mjeri silificiran.

Neki od sulfidnih minerala kao na pr. galenit, burnonit, tetraedrit, djejomice sfalerit te halkopirit potiskuju siderit, druge pak uklapa siderit (gel-pirit) ili pak sulfidi uklapaju idioblastično siderit (npr. sfalerit).

Kvarc je razvijen u obliku nepravilnih žilica ili gnjezdašca.

Pirit ima oblike malih masica ili zrna veličina od 0,2 do 0,3 mm. Galenit ga u značajnoj mjeri potiskuje. U jednoj većoj masi prita opazili smo *markazit*. Bijele je boje u dodiru sa žutim piritom, a u ukrštenim nikolina je vrlo jako anizotropan, a anizotropni efekti su u živahnim bojama.

Gel-pirit je najčešći oblik pojavljivanja pirita u Novoj Litici i Trešnjici. Taj pirit ima oblike sitnih, mikroskopskih kuglica. Kod velikog uvećanja mikroskopom vidi se da su te kuglice izgrađene od izvanredno sitnih zrnaca aglomeriranih u kuglaste tvorbe, ali ima i vrpčastih kolonija i masica nepravilnog oblika. Ponegdje je nekoliko kuglastih tvorbi međusobno sraslo u nepravilne kolonije. Najvjerojatnije je da se radi o kolonijama piritiziranih bakterija (fot. 26).

Sfalerit je relativno siromašan željezom. Unutarnji refleksi su medenožuti, smeđi ili tamnosmeđecrveni. Zrna sfalerita su pretežno ovalna ili približno izometrična, veličine individuma su od 0,1 mm pa na više. Središnji dijelovi tvorbi sfalerita sitasto su ispunjeni sitnim ovalnim ili nepravilnim uklopциma siderita. To sitasto prorastanje je sigurno posljedica idioblasteze. Često su uklopci siderita zonarno poredani u zrnima sfalerita (fot. 29). Ponekad sfalerit ispunjava nepravilne kratke žilice. Pojedina veća zrna sfalerita sadrže izdvajanja mikroskopski sičušnih lamela rjeđe i ovalnih tjelešaca *halkopirita*. Lamele su kristalografski orientirane i to po (111) sfalerita (fot. 30). Izdvajanja su u pravilu ograničena na središnje dijelove zrna sfalerita. Galenit vrlo upadljivo potiskuje sfalerit koristeći prsline i granice zrnja sfalerita. Ponekad u galenitu zaostaju korodirani ostaci sfalerita (fot. 28). Halkopirit mnogo slabije potiskuje sfalerit.

Halkopirit je otkriven mikroskopom. Prva generacija halkopirita vezana je na izdvajanja lamela i ovalnih tjelešaca u sfaleritu (fot. 30), dok je druga generacija mlađa od sfalerita i potiskuje ga. Mlađi halkopirit je u društvu tetraedrita i galenita. (fot. 31).

Tetraedrit je obilniji od halkopirita, iako je rijedi. Opažamo ga na granici između burnonita ili galenita sa sideritom ili po obodima masica sfalerita. *Tetraedrit* je nosilac srebra. Galenit ga jako potiskuje (fot. 31), i zbog toga u mnogim masicama galenita opažamo ovalne ili zabljeđene masice tetraedrita. Zbog tih inkluzija tetraedrita ljubijski galeniti su srebrnosni. To srebro izlazi pri trošenju galenita i nalazimo ga u limonitu.

Burnonit je čest mineral, osobito na II. etaži Nove Litice. Opažamo ga golum okom u društvu galenita. U mikroskopskim preparatima vidi-mo kako galenit jako potiskuje burnonit (fot. 28), pri čemu zaostaju u galenitu sitasto poredani ostaci potiskivanja. Ponegdje su ti ostaci tako sitni, da ih možemo zapaziti samo pri najvećim povećanjima u cedrovom ulju. Boja burnonita uz galenit dobiva zelenkast ton, koji je u ulju još izrazitiji i prelazi u plavkastozelenkastu nijansu. Refleksioni pleohroizam burnonita je slab, ali su zato anizotropni efekti vrlo jasni, naročito tamo, gdje je burnonit parketasto lameliran.

Galenit je vrlo čest mineral i uz sfalerit najobilniji mineral parage-neze. Potiskuje burnonit, tetraedrit i u manjoj mjeri sfalerit.

b) Hipergeni minerali

Anglezit i *ceruzit* su produkti trošenja galenita. Uočeni su svi mogući stadiji pretvorbe galenita u sekundarne minerale.

Malahit opažamo tamo gdje se nalaze veće mase burnonita, jer nastaje njegovim trošenjem.

Kovelin je obilan u masicama burnonita. Razvio se kao mikroskopski sitne pločice, koje se ističu između ostalih hipergenih minerala vrlo jakim refleksionim pleohroizmom i vrlo jakim anizotropnim efektima. Kovelin tvori »grančice« naročito po obodima burnonita zahvaćenog trošenjem.

Tenorit je dosta čest i prati kovelin. Ima oblike sitnih kapljica i aglomerata zrnaca po rubovima »grančica« razgradnih produkata burnonita.

Sb-oksid i razni žuti i narančasti *antimonijati* nastaju razgradnjom burnonita.

Getit je glavni mineral oksidacione zone. Mikrokristalaste je ili kriptokristalaste strukture. Individuumi su mu zrnati ili vlaknati. U glavnoj masi getita vide se gnjezdašca, žilice ili pojedinačni sferoliti ili poput palme listovi izgrađeni od radikalnovlaknatog individualiziranog getita sa vlakancima do 100 mikrona dužine. U nekim uzorcima getit je prerasao sa *kvarcom* i listićavim mineralima grupe gline. Ponekad je kvarc idiomorfno razvijen (fot. 34). U getitu se vide ostaci pirita ili *pseudomorfoze getita i lepidokrokita po piritu*. Ima i *pseudomorfozu hematita po piritu* (fot. 32).

Hematit je nađen u nizu uzoraka oksidacione zone, naročito na III. etaži Nove Litice. Mikrokristalast je, veličine individuuma hematita iznose od 5 do 10 mikrona. Individuumi su u obliku sitnih kapljica i zrnaca, koji tvore nizove i niti. Niti izgraduju raznovrsne celule: rombičnih, ovalnih ili nepravilnih presjeka (fot. 35, 36, 37).

Elektrum (zlatnosno srebro) opažamo u pojedinim porama getita.

Manganit (?) pločasta habita, izražene kalavosti, krvavocrvenih unutarnjih refleksa našli smo u jednomu preparatu limonita sa Nove Litice. (Fot. 38).

Sa rudišta Nova Litica, III. etaža podvrgli smo rentgenskoj analizi (uz kobaltno zračenje) uzorak hematitske oksidacione rude. *Debyeogram* je potvrdio prisutnost hematita s vrlo malo getita. U slijedećoj tabeli IX, dane su vrijednosti međupošnjih razmaka i intenzitet refleksa:

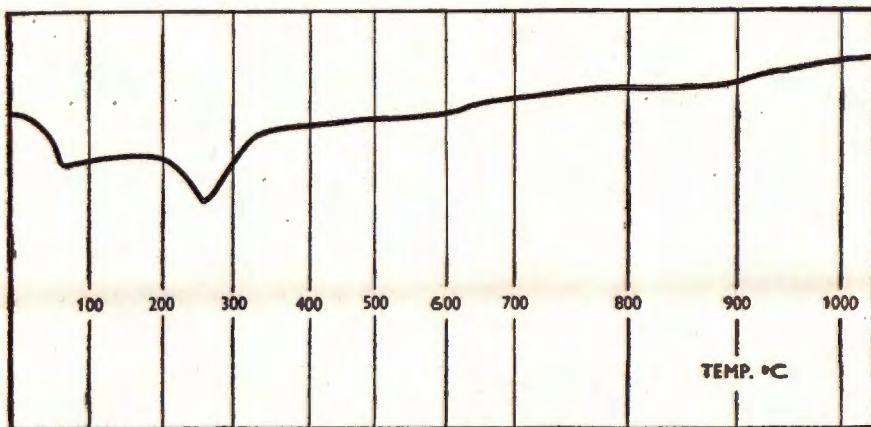
Tabela IX – Table IX

Nova Litica Gornja, III. etaža (level), No. 10

Debye-gram hematitske rude s vrlo malo getila (Debyeogramm of hematite with a little goethite)

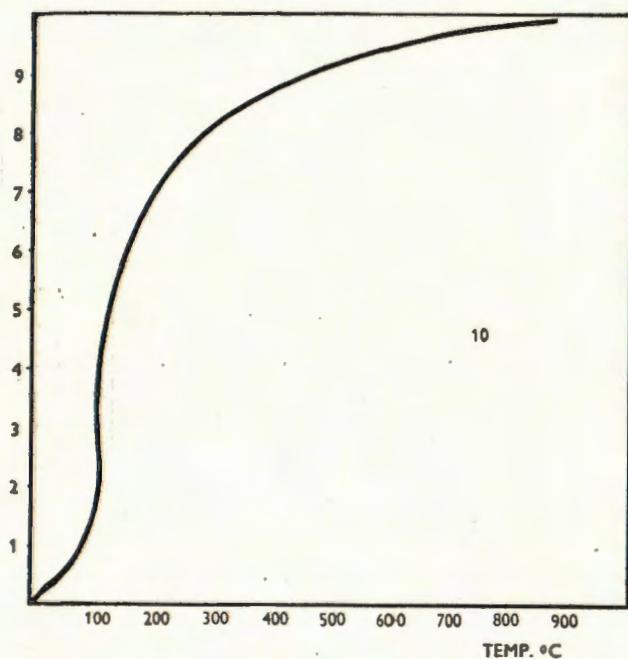
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
4,167	w	2,444	jv	1,718	jv
3,670	w	2,201	m	1,602	vvv
2,690	vs	1,837	mm	1,568	vvv
2,508	ms	1,693	ms	1,484	w
				1,452	mm

Diferencijalno-termička analiza (DTA) pokazala je endoefekt između 200–300° C, koji ukazuje na prisutnost manjih količina getita (sl. 9).



Sl. (fig.) 9. Dijagram diferencijalno-termičke analize getita sa III. etaži Nove Litice Gornje (D. T. A. of goethite; Nova Litica Gornja, III. level)

Termogravimetrijska analiza utvrdila je gubitak na težini od 9% (sl. 10), što proizlazi od gubitka vode u getitu.



Sl. (fig.) 10. Dijagram termogravimetrijske analize getita sa III. etaže Nove Litice Gornje (Thermobalance curve of goethite; Nova Litica Gornja, III. level)

Izrađena je i granulometrijska analiza uzorka limonita:

Tabela X – Table X

Granulometrijska analiza limonita (Particle-size analysis of limonite)

Frakcija u mikronima Fraction in microns (class limits)	Težina u % Weight in %	Kumulativno u % Cumulative percentage
+ 60	9,15	9,15
- 60 + 40	14,79	23,94
- 40 + 20	14,08	38,02
- 20 + 10	11,44	49,46
- 10 + 5	10,47	59,93
- 5 + 0	40,07	100,00

Oko 68% pripada frakcijama ispod 30 mikrona, dakle mikrokristalastim i kripto-kristalastim strukturama, a samo 32% gusto-zrnatoj strukturi. Na taj je način i granulometrijska analiza potvrđila mikroskopske nalaze.

U slijedećoj tabeli XI prikazani su rezultati ispitivanja šupljikavosti te određivanja zapreminske i specifične težine limonita.

Tabela XI – Table XI

Uzorak Sample of limonite	Zapremin- ska težina g/cm ³ Weight of 1 cm ³ in g	Specifična težina g/cm ³ Density g/cm ³	Šupljikavost % Porosity in %		
			prividna		apsolutna total
			normalna normal	vakuum in vacuum	
1. Nova Litica Donja	3,00	3,80	18,4	18,6	21,7
2. N. Litica Gornja III. etaža	2,19	2,53	nije određivano		18,5
3. „ nulta et.	3,47	3,90	2,6	3,9	11,0
4. „ I. etaža	2,06	4,14	40,2	45,0	50,7
5. „ III. etaža	3,55	3,87	17,5	17,7	18,5
6. „ III. etaža	2,77	4,33	40,2	44,0	49,8
7. „ III. etaža	2,52	4,31	36,4	36,9	41,5
8. Trešnjica, nulta et.	3,41	4,32	8,7	8,7	21,0

Porozitet limonita sa Nove Litice Gornje, Donje i Trešnjice je vrlo različit i kreće se od 11,0% pa do 50,7%.

3. PARAGENEZA KOZINA I BJELJEVCA

Dosadanjim parcijalnim ispitivanjem utvrđena je ova parageneza:

- a) hipogeni minerali
siderit, ankerit, kvarc, albit, pirit.
- b) hipergeni minerali
getit, lepidokrokit, hematit, kalcit, kvarc, elektrum.

a) Parageneza i strukturni tipovi hipogenih minerala

a) Finozrnate i sitnozrnate strukture siderita

Sa nulte etaže pozicije Kozin mikroskopirani su uzorci siderita čija zrna imaju veličine od 0,2 do 0,8 mm, te im je struktura na prelazu iz finozrnate u sitnozrnatu strukturu. Partije siderita sa sitnjim zrnima (0,1–0,3 mm) su tipične alotiomorfno zrnate strukture i siderit je optički normalan. Krupnije zrnate partije siderita izgrađene su od zrna rombičnih presjeka ili razvučenih (trapezoidnih) presjeka sa savijenim ili poremećenim pukotinama kalavosti. Takva zrna potamnuju lepezašto, valovito ili nepravilno. U sideritu se vide pojedinačni idiomorfno razvijeni kristali pirita veliki od 0,2 do 0,8 mm. Glinovita supstanca

ispunjava intersticije ili obavija poput filmova zrna siderita. Pojedinačne partije siderita su brečaste i tada jače infiltrirane limonitom (fot. 39).

b) Lepezaste strukture siderita

To su sitno zrnate ili srednjezrnate strukture sa elongiranim zrnima siderita. Presjeci tih zrna su razvučeni rombovi, trapezoidi ili lepeze. Takva zrna valovito potamnuju (fot. 38). Ponekad strukture potsjećaju na strukture »leedenog cvijeća«. Tekstura tog siderita je kompaktna. Vrlo rijetko se vidi po koje zrno ili ksenomorfna masica pirita veličina do 100 mikrona.

c) Finozrnate strukture siderita s albitom

Struktura je alotriomorfno zrnata, zrna imaju veličine od 0,1 do 0,3 mm. Siderit je brečast, mjestimice mikrobrečast. Jače brečiirane partie podlegle su dobrim dijelom limonitizaciji. Siderit sadrži kristale *albita*. Izmjerio sam u veličine nekoliko individuuma albita: $0,25 \times 0,55$ mm polisintetski bližnjen, zatim $0,18 \times 0,55$ mm, malo sericitiziran dvojak od kojih je jedan dalje lameliran, te $0,15 \times 0,35$ mm dvojak sa dvije vrlo tanke lamele u jednom od sraslaca. Opazili smo i krhotine albita u brečiiranim partieama siderita. Uz albit ima u sideritu pojedinačnih zrna ili korodiranih fragmenata *pirita*. Siderit presjecaju mikroskopske žilice *kalcita*, čije zrniye imaju veličine od 0,1 do 0,15 mm. Neka zrna albita su zaobljena ili rubno slabo korodirana po sideritu, a neki individuumi albita su po površini karbonatizirani. Siderit je slabije ili jače limonitiziran. U jače limonitiziranim partieama siderita vide se nakupine praha i pločice *hematita*. Dimenzije pločica hematita variraju od 5 do 10 mikrona, a čestice hematitskog praha su manje od 5 mikrona, čak manje od 1 mikrona.

f) Strukture i teksture hipergenih minerala

Limonitna ruda sa Kozina i Bjeljevca sastoji se od getita, ili getita s hematitom ili od hematita. Rude su kompaktne, mikroporozne ili su šupljikave.

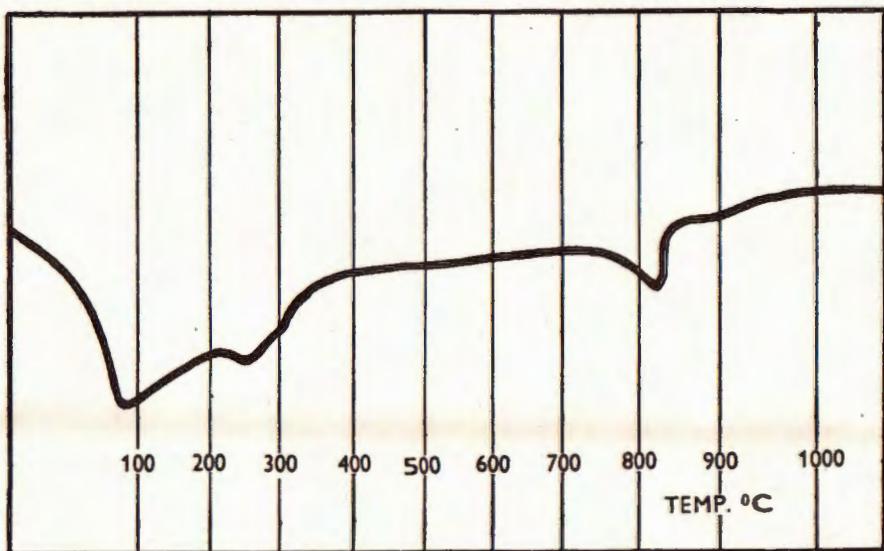
Hematit izgrađuje razne mrežolike strukture. Okašca (ćelije) u tim mrežolikim tvorbama su raznih veličina i oblika. Pretežno su okašca nepravilna, ali imaju ovalnih, okruglih, poligonalnih te rombičnih (pseudo-morfoze po sideritu) ćelija (fot. 40 i 43). Zidovi ćelija, kad ih se promatra pod vrlo velikim uvećanjem u mikroskopu, sastoje se od zrnaca i kapljica hematita veličina od 5 do 10 mikrona, ponekad i manjih (fot. 41). Te kapljice i zrnca poredani su u jednostrukе ili višestruke nizove ili su samostalni. Pomnim promatranjem tih nizova i »grančica« hematitnog zrnja vidj se da po sredini nizova vodi mikroskopski kanalič, ko-

jim je cirkulirala mineralna supstanca iz koje je izlučen hematit, vjerojatno najprije kao gel. U onim uzorcima hematita gdje su okaša u obliku rombova, svi mikroskopski individuumi hematita, koji pripadaju jednom rombu imaju istu prostornu optičku orijentaciju, što je nepobitni dokaz da se radi o pseudomorfozi hematita po sideritu. U nekim dijelovima preparata hematita uočili smo »eutektičnu« strukturu hematita i kvarca (fot. 42). Takve strukture nastaju kod istovremene prekristalizacije miješanog gela željeznog oksida i silicijeve kiseline. Hematit i getit tvore i pseudomorfoze po piritu, ponekad se u njima nalaze relikti pirita. Vrlo su instruktivni primjeri hematitizacije getita u rudi. Po getitu opažamo rijede ili gušće aglomeracije praha hematita, žilice, grančice i niti zrnaca hematita. U getitu i hematitu opažaju se mjestimice masice *srebra*, zatim pojedinačni kristali ili krhotine *albita*, te zrnca i masice *kvarca*.

Radi precizne identifikacije hematita i getita u »limonitnoj« rudi Kozina izradena je rentgenska analiza jednog uzorka sa V. etaže.

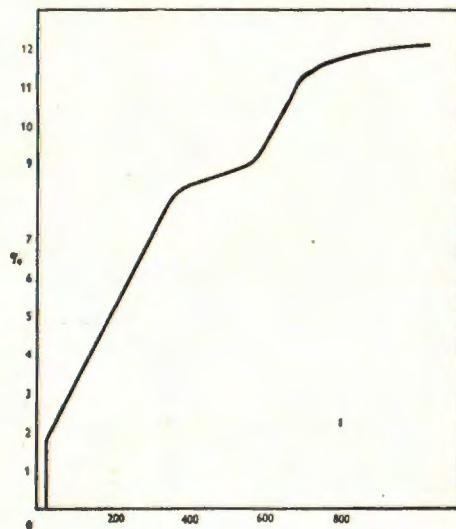
Debyeogram je pokazao da je glavni mineral hematit, a da uz njega ima i malo getita.

Diferencijalno-termička analiza dala je graf (sl. 11) na kojem je vidljiv slab endoterman efekt kod 280°C nastao dehidratacijom getita, te slabiji endoterman efekt kod 850°C nastao dekarbonitizacijom Mg-Ca karbonata.



Sl. (fig.) 11. Dijagram diferencijalno-termičke analize limonita (getit + karbonati) sa V. etaže rudišta Kozin (D. T. A. of limonite [goethite + carbonates]; Kozin, V. level)

Termogravimetrijskom analizom dokazan je gubitak težine od 8% između 100–350° C, koji je nastao izlaskom vlage i vode iz getita, te 4% između 550–700° C uslijed gubitka CO₂ iz karbonata (sl. 12).



Sl. (fig.) 12. Dijagram termogravimetrijske analize limonita (getit + karbonati) sa V. etaže rudišta Kozin (Thermobalance curve of limonite [goethite + carbonates]; Kozin, V. level)

Na uzorcima Kozina i Bjeljevca određena je *zapreminska i specifična težina* te *prividna i absolutna šupljikavost* i to za siderit i razne tipove hematitske i limonitske oksidacione rude.

Tabela XII – Table XII

Uzorak Sample of limonite	Zapreminska težina g/cm ³ Weight of 1 cm ³ in g	Specifična težina g/cm ³ Density g/cm ³	Šupljikavost % Porosity in %		
			prividna		apsolutna total
			normalna normal	vakuum in vacuum	
1. Kozin, 0 etaža (siderit)	3,70	3,97	1,2	1,6	6,8
2. Kozin, V. etaža	2,56	4,23	34,3	34,3	89,5
3. Bjeljevac, XV. etaža	1,91	3,76	54,5	58,2	49,2
4. Bjeljevac, XV. etaža	2,61	3,96	33,5	33,7	34,7
5. Bjeljevac, XVII. etaža	2,42	4,24	44,3	45,6	43,7
6. Bjeljevac, XV. etaža	2,16	4,31	55,2	46,6	49,9

4. PARAGENEZA REDKA I BREGOVA

Limonitska ruda tih dviju pozicija je vrlo različitih teksturnih tipova: kompaktni tipovi, koji se tek u mikroskopu otkrivaju kao mikroporozni, zatim manje ili više šupljikavi limoniti, čvrsti, tvrdi ili mekani, čak drobivi, a ima i zemljastih tipova, a našli smo i pravi »brant«.

U slijedećoj tabeli XIII prikazani su rezultati ispitivanja šupljikavosti, te zapreminske i specifične težine većeg broja uzoraka limonita.

Tabela XIII – Table XIII

Uzorak Sample of limonite	Zapremin-ska težina g/cm ³	Specifična težina g/cm ³	Šupljikavost % Porosity in %		
			prividna		apsolutna total
			normalna normal	vakuum in vacuum	
1. Bregovi br. 1	2,34	4,00	20,9	21,5	41,5
2. Bregovi br. 2	2,33	3,47	36,0	36,0	32,8
3. Redak br. 1	2,08	4,27	36,7	41,5	51,2
4. Redak br. 2	2,06	4,46	37,5	40,0	49,3
5. Redak br. 3	2,93	3,86	17,4	18,9	24,7
6. Redak br. 4	2,56	3,79	27,2	29,2	32,4
7. Redak B-61, 49,5 m	2,43	2,87	8,4	9,5	15,3
8. Redak B-57, 46 m	1,50	3,61	nije određivano		58,4

Prvih šest uzoraka predstavlja raznovrsne tvrde, manje ili više čvrste limonite. Njihov porozitet varira od 24,7% do 51,2%. Razlika u specifičnim težinama tih limonita može se rastumačiti različitom količinom onečišćenja kvarcom i mineralima grupe glina.

Uzorak br. 7 je limonitizirani ankerit. Njegov porozitet je nizak. Pоказало се досадањим испитивањима да порозитет расте порастом интензитета limonitizације ankerita ili siderita, koji су примарни минерали limonitske rude.

Uzorak br. 8 je brant, tj. praškasti, okerasti ili zemljasti varijetet limonitske rude. Zbog vrlo visokog poroziteta zapreminska težina je upadljivo niska.

Oblici pora (okašaca ili čelija) u limonitu su izvanredno promjenljivi od preparata do preparata, pa čak i u jednom istom preparatu. Slijedeće tri mikrofotografije, snimljene pod istim uvećanjem najbolje ilustriraju promjene strukture rude u istom preparatu (fot. 44, 45, 46).

Granulometrijska analiza uzorka limonita sa pozicije Bregovi pokazala je da je limonit sa preko 50% mikrokristalaste odnosno kriptokristalaste strukture, ostatak je gustozrnatе strukture.

Tabela XIV – Table XIV

Bregovi. *Granulometrijska analiza limonita (Particle-Size Analysis of limonite)*

Frakcija u mikronima Class limits in microns	Težina u % Weight percentage	Kumulativno u % Cumulative percentage
+ 60	2,41	2,41
- 60 + 40	8,78	11,19
- 40 + 20	24,50	35,69
- 20 + 10	19,26	54,95
- 10 + 5	12,61	67,56
- 5 + 0	32,44	100,00

Mikroskopskom analizom uzorka limonitske rude Redka i Bregova utvrđena je ova parageneza:

getit, minerali grupe glina, kvarc, piroluzit, psilomelan, psilomelan komponenta 3 (ili halkofanit), srebro, hematit, pseudomorfoze po piritu.

Getit je glavni mineral oksidacione zone rudišta. Pretežno je mikrokristalast, zrna i vlakanca imaju veličine od 1 do 10 mikrona. Mjestimice se vide u mikrokristalastoj masi getita bubrežaste tvorbe u formi žilica, gnjezdašca ili pak kao uže ili šire ovojnice oko mikropora. Ta caklovica je radijalnovlaknate strukture, vlakna tvore sferolite ili listovе poput palminih grančica (fot. 48). Vlakanca imaju dužine do 100 mikrona. U caklovici se vide fine prsline i šupljinice, koje su ispunjene mlađim kvarcom, mikrozrnatim getitom ili psilomelanom. Mikrokristalaste mase getita su pune unutarnjih refleksa smedežute ili smede boje, kad ih se promatra u ukrštenim nikolina. Čim je getit finije kristalast tim su unutarnji refleksi brojniji i posve ometaju promatranje strukture. Getit je intimno prorasoа sa kvarcom i lističavim mineralima grupe glina. To prorastanje je različitog intenziteta. Pojedine partiје getita su pune sitnih ksenomorfnih masica i nakupina kvarca, ponegdje i žilica. Lističi minerala glina su izvanredno tanki i kratki (od 1 do 10 mikrona) tako da se opažaju samo kod vrlo velikog uvećanja mikroskopom. Mjestimice su nakupine tih listića vrlo guste i lističi tvore raznolike snopove i isprepletene vrpčaste agregate.

U nekim uzorcima limonita započela je hematitizacija getita. Getit je posut prahom hematita, a mjestimice se vide nakupine kapljica hematita. Dimenzije individuuma hematita variraju od 1 do 10 mikrona.

Uz neke šupljine u getitu ili po prslinama nailazimo vlaknate aggregate *psilomelana*. Vlakanca su često savijena te potamnuju valovito ili zmijoliko. Duga su do 100 mikrona.

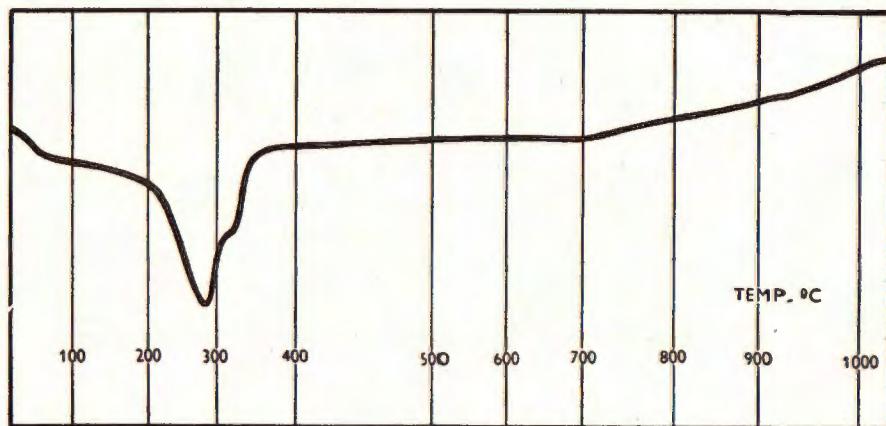
Psilomelan, komponentu 3 (ili kalkofanit) opazili smo na granici između mikrokristalastog getita i caklovice. Vlaknate je strukture ili pločast, dimenzijsne individuuma dosižu 50 mikrona. Vrlo jako je refleksiono pleohroitičan, a anizotropni efekti su vrlo jaki i nisu obojeni.

Piroluzit je jedan od najmladih hipergenih minerala. Mikrokristalasti je, zrna ili kratkostupasti kristalići imaju veličine od 10 do 20 mikrona. Šupljikav je (fot. 47). Kristalići su samci ili agregirani. Svetlo žute je boje u reflektiranom svjetlu, sjaj mu je visok, refleksioni pleohroizam uočljiv, a anizotropni efekti jaki.

U nekim porama getita ima masica *elementarnog srebra*. Srebro je mekano, puno ogrebotina, metalnog sjaja, svjetložučkaste boje.

Mjestimice ima u getitu *pseudomorfoza getita i lepidokrokita* po piritu.

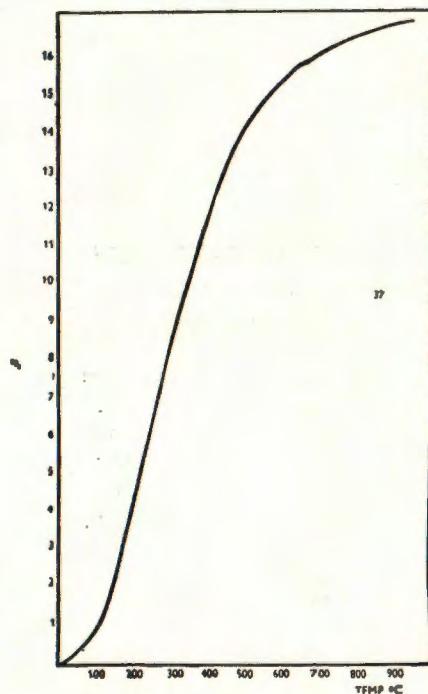
Debyeogram praha limonita iz bušotine B-37 (Redak) dokazao je prisutnost getita.



Sl. (fig.) 13. Dijagram diferencijalno-termičke analize limonita (getit + >amorfni limonit<) iz bušotine B-37 sa 25 m dubine rudišta Redak (D. T. A. of limonite [goethite + >amorphous limonite<]; Redak, borehole B-37)

Diferencijalno-termička krivulja istog limonita pokazuje dvostruki endotermni efekt između 250° i 350° C (sl. 13). Vjerovatno je dio željeznog hidroksida u tom limonitu amorfognog karaktera ili tako fino kriptokristalast da ne daje refleksje na Debyeogramu.

Termogravimetrijskom analizom utvrđen je najveći gubitak težine između 100° i 600°C u iznosu od 16%, koji je nastao dehidratacijom getita (sl. 14).



Sl. (fig.) 14. Dijagram termogravimetrijske analize limonita (getit + »amorfni limonite«) sa 25 m bušotine B-37, Redak (Thermobalance curve of limonite [goethite + »amorphous limonite«]; Redak, borehole B-37)

5. PARAGENEZA JAKARINE KOSE I JERKOVACE

Mikroskopiranjem u reflektiranoj polariziranoj svjetlosti utvrdili smo ovu paragenezu hipergenih minerala:

getit, lepidokrokit, kvarc, listićavi minerali grupe glina, piroluzit, psilomelan komponente 1, 2, 3, srebro, pseudomorfoze po piritu.

Getit je glavni mineral parogeneze. Struktura getita je mikrokristalasta; vlakanca i zrnca ne prelaze veličine od 5 do 10 mikrona. Najintimnije je prorasao sa kvarcom i lističavim mineralima glina. Getit je pun unutarnjih refleksa smeđe i žutosmeđe boje, koji otežavaju promatranje strukturnih odnosa. Naročito su brojni refleksi, kad se preparati promatraju u cedrovom ulju. U mikrokristalastoj masi getita opažamo cakloviču, kao nepravilne žilice, gnjezdašca ili ovojnica oko mikropora.

Tekstura caklovice je bubrežasta, a struktura je radijalno-vlaknata. Pojedini sferoliti ili tvorbe poput palminih listova izgrađeni su od koncentrično-radijalnih, lepezasto-radijalnih ili subparallelnog poredanih vlakanaca getita čije dužine iznose od 10 do 100 mikrona. Sjaj caklovice je viši od sjaja mikrokristalastog getita. Caklovica se lakše i bolje polira, jasniji su joj anizotropni efekti i jači refleksioni pleohroizam. Unutarnji refleksi kod caklovice su manje brojni i crvenosmeđe su boje.

Jedan uzorak lijepo razvijene caklovice sa pozicije Jerkovača čija se mikroskopska struktura vidi na fot. 49 ispitana je kemijski i rentgenski. Kvantitativnu kemijsku analizu izradio je ing. Branko Crnković.

Tabela XV – Table XV

Kvantitativna kemijska analiza getita Jerkovače – Quantitative chemical analysis of goethite, Jerkovača

SiO_2	2,62%
TiO_2	—
Al_2O_3	0,05
Fe_2O_3	82,56
Fe O	0,14
Mn O	0,97
Mg O	0,04
Ca O	0,12
P_2O_5	trag
CO_2	0,12
H_2O^-	1,64
H_2O^+	12,08
Ukupno	100,34%

Analiza je pokazala da se radi o prilično čistom getitu, koji sadrži 2,5% slobodnog kvarca, te nešto gline i ankeritske tvari.

Rentgenska analiza izradena u cilindričnoj Debye komori promjera 114 mm uz kobaltno zračenje i uz rotiranje uzorka za vrijeme ekspozicije, dala je slijedeće vrijednosti za međuplošne razmake i intenzitet refleksa:

Tabela XVI – Table XVI
Debye-gram getita (Debyeogramm of goethite from Jerkovača)

d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
4,96	mw	2,531	jv	2,010	vvw	1,659	jv
4,18	vvs	2,485	vw	1,922	w	1,604	w
3,375	w	2,448	vs	1,804	mv	1,564	m
3,022	jv	2,253	m	1,774	jv	1,511	mm
2,690	ms	2,187	m	1,720	ms	1,473	vw
2,580	mm	2,088	jv	1,691	mv	1,454	mm

Difrakcione linije Debyeograma dokazuju samo prisutnost getita.

Porozitet i čvrstoća limonita Jakarine kose i Jerkovače su izvanredno raznoliki. Osim čvrstih, tvrdih, kompaktnih tipova limonita ima cijeli niz prelaznih tipova prema posve mekanim, drobivim ili čak praškastim ili zemljastim tipovima okera ili branta. Česti su takvi tipovi limonita, koji imaju nepravilno izgrađen »skelet« tvrdih, prilično kompaktnih »rebara« između kojih se nalazi drobiv, mekan ili praškast limonit, ili pak jako šupljikav, manje čvrst limonit. Kompaktni tipovi limonita promatrani u mikroskopskim preparatima otkrivaju mikroporoznu teksturu. Pore su raznih oblika i veličina: nepravilne, bilo izometrične ili izdužene, rombične ili okrugle. Dio pora je parcijalno ili potpuno ispujen caklovicom ili drugim hipergenim mineralima.

U slijedećoj tabeli XVII prikazani su rezultati ispitivanja šupljikavosti te zapreminske i specifične težine:

Tabela XVII – Table XVII

Uzorak Sample of limonite	Zapreminsko telina g/cm ³ Weight of 1 cm ³ in g	Specifična telina g/cm ³ Density g/cm ³	Šupljikavost % Porosity in %		
			prividna		apsolutna total
			normalna normal	vakuum in vacuum	
1. Jakarina kosa	2,46	4,16	5,0	8,6	40,8
2. Jakarina kosa	2,60	4,40	17,8	20,6	41,6
3. Jerkovača (siderit)	3,02	3,52	nije određivano		14,2
4. Jerkovača, B-62, ankerit	3,32	3,50	1,1	2,2	5,2
5. Jerkovača, B-63/55 m	2,35	3,93	28,1	26,1	40,3

Redovne pogonske kemijske analize pokazuju značajan sadržaj SiO_2 , Al_2O_3 i drugih komponenata u limonitima. Mikroskopska ispitivanja su utvrdila da te komponente potječu od prisustva kvarca i listićavih minerala grupe glina (ilita, hidromuskovita, sericita itd.). Kao što je promjenljiv sadržaj štetnih komponenata u limonitima, tako je promjenljiva i količina kvarca i glinenih minerala.

Listići minerala glina su u pravilu rjeđe ili gušće rasijani u mikro-criptokristalastoj masi getita. Lokalno se vide gusti snopovi i vrpčasti agregati izuvijanih ili zmijolikih listića (fot. 52). Dimenzije listića su u pravilu ispod 50 mikrona, ali pretežu listići ispod 10 mikrona dužine sve do ispod 1 mikrona, kad prelaze u submikroskopske dimenzije.

Kvarc je razvijen kao mikroskopski sitne ksenomorfne masice veličine od 5 do 100 mikrona. Taj kvarc potiskuje getit ili je s njime najintimnije prorasao. Mjestimice je kvarc idiomorfno razvijen, kao bipiramidalno-prizmatski kristalići samci ili prirasli u nakupine (fot. 51). Opazili smo i sitne nepravilne žilice te oveće aggregate kvarca (fot. 50).

Pseudomorfoze getita i lepidokrokita po piritu, veličina do 0,3 mm su dosta rijetke u limonitu.

Psilomelan, komponente 1 i 2 je vlaknate ili kriptokristalaste, zrnate strukture. Vlakanca izgrađuju radijalno-vlaknate snopice različite prostorne orijentacije. Ti snopovi se često ukrštavaju, isprepliću ili izuvijani dodiruju. Vlakanca psilomelana su duga do 100 mikrona. Psilomelan ispunjava djelomice ili potpuno neke pore u mikrokristalastom getitu ili u caklovici. U kriptokristalastim masama psilomelana ima kapljica getita druge generacije. Psilomelan, naročito u vlaknatim strukturama, je izrazito anizotropan.

Piroluzit je nastao pretvorbom iz psilomelana. Kristalići piroluzita su cjevaste građe, šupljikavi, visokog su sjaja, svijetložute boje (poput pirota) i vrlo jako anizotropni. Kristalići su dugi do 30 mikrona.

Psilomelan, komponenta 3 izgrađuje tvorbe poput »lišća mahovine«, »krizanteme« i »grančice«. Vlaknate je strukture, vlakanca su duga 50 do 100 mikrona. Rubovi vlakanaca ili njihovi vrhovi pretvaraju se u piroluzit.

Elementarno srebro ispunjuje pojedine pore u getitu. Masice srebra su mikroskopskih veličina, ali se pojedine vide i golinom okom.

6. PARAGENEZA BAŠCINA

Mikroskopiranjem je utvrđena ova parageneza:

getit, lepidokrokit, hematit, kvarc, minerali glina, pirit, pseudomorfoze po piritu, piroluzit, psilomelan, srebro.

Getit je glavni mineral parageneze. Struktura mu je kripto-mikrokristalasta. Lokalno je razvijen kao caklovica (fot. 53). Intimno je prorašao sa *kvarcom* i lističavim mineralima grupe glina.

Hematit izgrađuje u nekim uzorcima rude vrlo fine mreže. Okaša mreže su nepravilno oivičena ili rombičnih presjeka. Ćelije su šuplje ili djelomice ispunjene mikrokristalastim getitom (fot. 55). Pod velikim povećanjem vidi se da su niti hematitske mreže (zidovi ćelija) izgrađene od mikroskopskih kapljica hematita individualiziranih ili agregiranih u raznolike forme. Opazili smo i pločice hematita. Veličine individuuma hematita su u prosjeku ispod 15 mikrona, rijetko više (fot. 54). Pojedine niti ili grančice hematitske mreže imaju po sredini mikroskopske kanalice ispunjene getitom. Naročito su instruktivne slike kad se promatra u cedrovom ulju uz velika uvećanja mikroskopa (fot. 56). U ulju je razlika sjaja između getita i hematita vrlo osjetna, a osim toga ističu se kravavo crveni unutarnji refleksi hernatita od smedih refleksa getita.

Hipogeni kristali *pirita* oksidirani su najvećim dijelom u getit i *lepidokrokit*, koji izgrađuju pseudomorfoze po piritu pentagonskododeka-

edrijskog habita. Unutar pseudomorfoza ima po koji relikt piroita. Osim samaca bilo je i priraslih kristala piroita. Veličine tih pseudomorfoza ne prelaze 0,3 mm.

U limonitskoj rudi Baščina ima vrlo lijepih struktura psilomelana i piroluzita.

Psilomelan je pretežno kriptokristalaste ili mikrokristalaste zrnate strukture. Tek mjestimice opažamo vlaknate agregate dosta dugih vlačanaca. Interesantne su pretvorbe psilomelana u *piroluzit*, koje se mogu pratiti u svim razvojnim stadijima. Vrlo su česte sferolitske (kuglaste) tvorbe izgrađene od koncentrično-radijalno poredanih štapićastih kristalića piroluzita (fot. 57 i 58), a nalaze se u masicama psilomelana ili u šupljinama getita. Piroluzitski agregati su izrazito šupljikavi. Osim sferolitskih tekstura ima i grozdastih, zatim, ritmičkih (fot. 59), koje su ili mikroskopski zrnate ili vlaknate strukture.

Elementarno srebro se razvilo kao ksenomorfne masice (fot. 60), u mikroporama getita. Ponekad ga vidimo i golid okom kao vrlo sitne sjajne točkice u limonitu.

Rezultati odredivanja zapreminske i specifične težine te procenta šupljikavosti izneseni su u tabeli XVIII:

Tabela XVIII – Table XVIII

Uzorak Sample of limonite	Zapremin-ska težina g/cm ³	Specifična težina g/cm ³	Uzorak Sample of limonite		
			prividna		apsolutna total
			normalna normal	vakuum in vacuum	
1. Baščine R-3	2,58	3,50	12,2	16,3	26,2
2. Baščine R-7	2,49	3,53	18,8	24,9	29,4
3. Baščine B-11	2,36	3,90	19,1	23,4	39,7
4. Baščine R-2	2,64	4,17	24,6	29,9	36,7

Granulometrijska analiza uzorka limonita iz bušotine B-13 prikazana je u tabeli XIX:

Tabela XIX – Table XIX

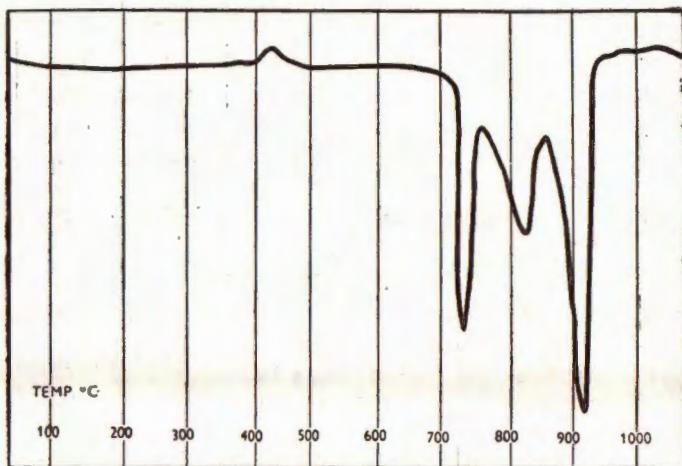
Granulometrijska analiza limonita (Particle-Size Analysis of limonite, Baščine)

Frakcija u mikronima Class limits in microns	Težina u % Weight percentage	Kumulativno u % Cumulative percentage	
		+	-
+ 60	4,00		4,00
- 60 + 40	8,24		12,24
- 40 + 20	15,18		27,42
- 20 + 10	13,29		40,71
- 10 + 5	9,65		50,36
- 5 + 0	49,64		100,00

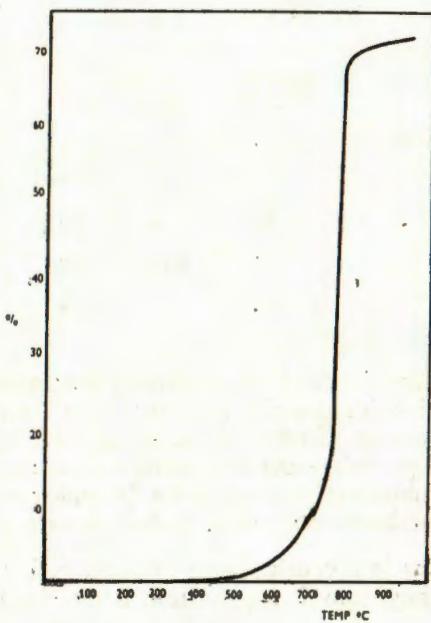
Iz gornje tabele vidimo da je gotovo 50% limonita sastavljeno od čestica, koje su manje od 5 mikrona, a tek 4,0% od čestica većih od 60 mikrona. Mikrokristalasto stanje materije je karakterizirano česticama čije se veličine kreću od 1 do 30 mikrona. Ispod 1 mikrona je kriptokristalasto stanje, a iznad 30 mikrona pa do 100 mikrona gustožrnata struktura. Iz podataka tabele XIX zaključujemo da je limonit Baščina sa 80% mikrokristalast, odnosno kriptokristalast, a tek sa 20% gustožrnate strukture. U tih 20% ulazi dio psilomelana, caklovica, dio kvarca i minerala glina.

7. PARAGENEZA PALJEVINA, VUKULJE-DRENOVCA I GRADINE

Primarni mineral parageneze u rudištu Paljevine je ankerit. Diferencijalno-termička analiza ankerita iz bušotine B-80 utvrdila je trostruki endotermni efekt. Prvi kod 730°C , drugi kod 820°C i treći kod 920°C . Osim toga opažen je slabiji egzoterni efekt kod 440°C , koji ukazuje na slabu oksidaciju. Termogravimetrijskom analizom određen je između 500°C i 800°C gubitak težine od 70% (izlazak CO_2). Obje analize ukazuju da se radi o ankeritu (sl. 15 i 16).



Sl. (fig.) 15. Dijagram diferencijalno-termičke analize ankerita sa 20 m bušotine B-80 rudišta Paljevine (D. T. A. of ankerite; Paljevine, borehole B-80)



Sl. (fig.) 16. Dijagram termogravimetrijske analize ankerita; Paljevine, bušotina B-80, 20 m (Thermobalance curve of ankerite; Paljevine, borehole, B-80)

Ankerit je zahvaćen procesima oksidacije u raznim stadijima. Uz djeđomično limonitizirane ankerite postoje potpuno limonitizirani tipovi, koji se sastoje od getita mikro-kriptokristalaste strukture intimno proraslih sa kvarcom i mineralima glina. Mjestimice u masi getita ima kriptokristalastog *psilomelana*, te rijedje kriptokristalastog *piroluzita*.

Limonitska ruda Vukulje i Drenovca sastoji se od ovih minerala: *getita, psilomelana, kvarca, minerala glina, elementarnog srebra*.

Getit je glavni rudni mineral, ostali su otkriveni mikroskopom. Getit ima teksturne i strukturne oblike iste kao kod ranije opisanih lokaliteta. Zanimljivo je da smo u nekim uzorcima limonita tih pozicija uočili prve stadije prekristalizacije prvobitno intimno smiješanog gela željeznog hidroksida, silicijeve kiseline i gela amorfne glinovite supstance u kripto-mikrokristalaste fino prorasle mase getita, kvarca i minerala glina. Pod velikim uvećanjem mikroskopa mogu se pratiti svi prelazi od mikrokristalastog stanja u kriptokristalasto stanje. Po nekim rombičnim oblicima čelija poroznog getita zaključujemo da je primarna ruda bila karbonatna (siclerit ili ankerit). Na fot. 61 vidi se kriptokristalinična masa psilomelana sa kapljicama i sferolitirna mlađeg getita. U tabeli XX dajemo rezultate ispitivanja šupljikavosti, zapreminske i specifične težine:

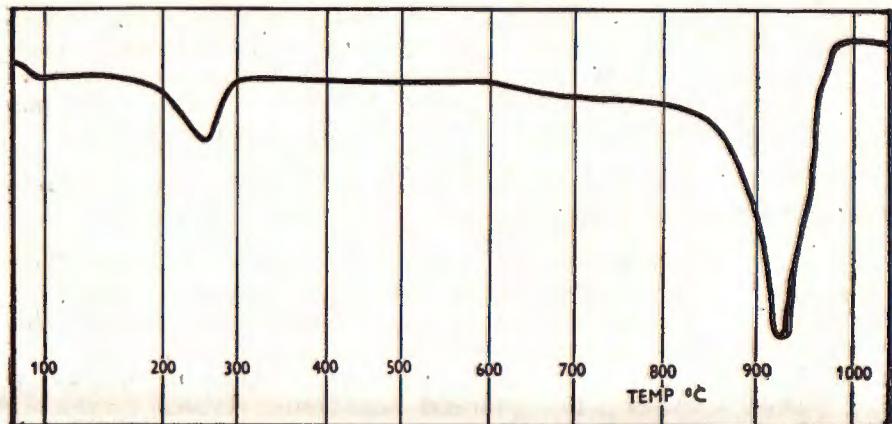
Tabela XX – Table XX

Uzorak Sample of limonite	Zapremin- ska težina g/cm ³ Weight of 1 cm ³ in g	Specifična težina g/cm ³ Density g/cm ³	Supljikavost % Porosity in %		
			prividna		apsolutna total
			normalna normal	vakuum in vacuum	
1. Paljevine, B-68	2,88	3,89	27,3	31,7	38,7
2. Paljevine, B-80	2,94	3,19	23,1	23,7	29,3
3. Vukulja-Drenovac	2,82	4,08	29,1	32,6	42,5

Sa pozicije Gradina ispitani su primjeri limonita (getita) sa vrlo krupnim mlađim kristalima kalcita (veličine 3 do 7 mm). Kalcit cementira ili urasta angularne fragmente masa getita. Struktura getita je mikro-kriptoizomorfna, po rubovima fragmenata masica getita vidi se da su vlaknati individuumi getita dugi 5 do 10 mikrona i tvore lističave snopove radialno-vlaknate strukture. Kalcit je vrlo fino bližnjen.

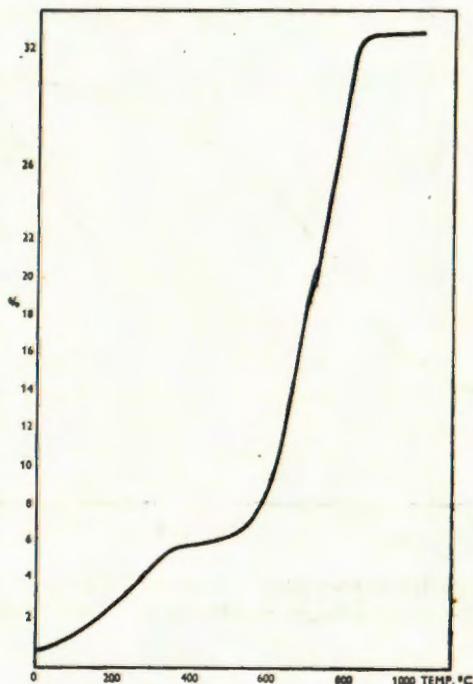
Rentgenska analiza je utvrdila da su prisutni getit i kalcit s izomorfno primiješanim mangansom i magnezijem u molekuli.

Diferencijalno-termička analiza utvrdila je endoefekt kod 280°, što odgovara getitu, zatim slab endoefekt kod 650°, koji potječe od glina, te vrlo jak endoefekt između 850° i 950° C, koji potječe prvenstveno od kalcijta (sl. 17).



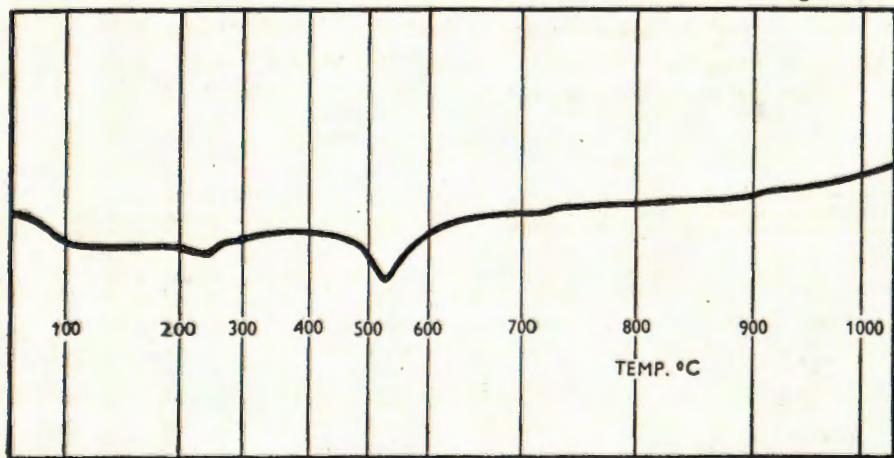
Sl. (fig.) 17. Dijagram diferencijalno-termičke analize getita s kalcitom; Gradina, I. etaža (D.T.A. of goethite with calcite; Gradina, level I.)

Termogravimetrijska analiza pokazala je gubitak težine od 6% između 150° do 350° C (dehidratacija getita) i 27% između 550° i 850° C (dekarbonizacija kalcita) (sl. 18).

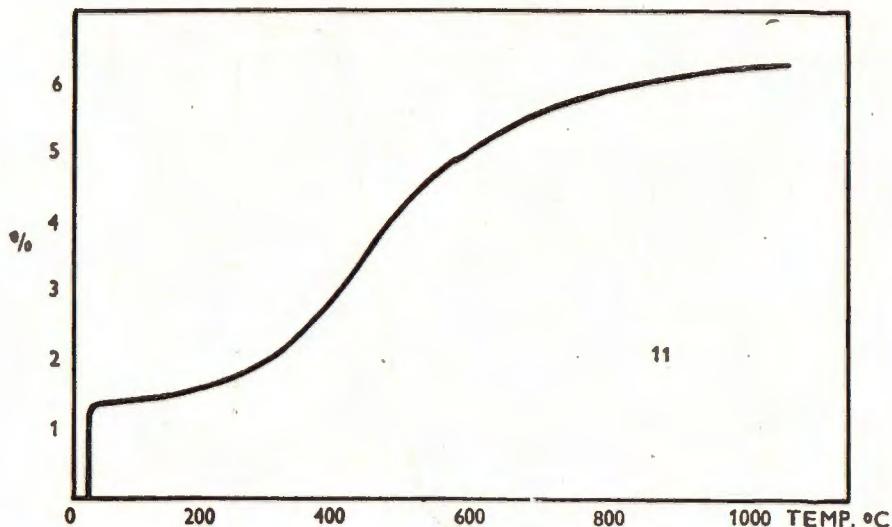


Sl. (fig.) 18. Dijagram termogravimetrijske analize getita s kalcitom; Gradina, I. etaža (Thermobalance curve of goethite with calcite; Gradina, level I.)

DTA (sl. 19) i TG analiza (sl. 20) zemljastog limonita pokazuju prisutnost getita i ilitne gline.



Sl. (fig.) 19. Dijagram diferencijalno-termičke analize limonita (getit + ilitna gлина) sa II. etaži Gradine (D.T.A. curve of limonite [goethite + illitic clay]; Gradina, level II.)



Sl. (fig.) 20. Dijagram termogravimetrijske analize limonita (goethite + illitna glina) sa II. etaže Gradine (Thermobalance curve of limonite [goethite + illitic clay]; Gradina, level II.)

8. PARAGENEZA RUDISTA TOMAŠICE

Mikroskopski su ispitani uzorci sa pozicija Točak, Gradina, Stojančići i Klimenta.

Vrlo su različiti teksturni tipovi limonita Tomašice: kompaktni, čvrsti, zatim manje ili više šupljikavi, te zemljasti i praškasti tipovi.

Te razlike se najbolje uočuju po rezultatima na tabeli XXI.

Tabela XXI – Table XXI

Uzorak Sample of limonite	Zapremin- ska težina g/cm ³ Weight of 1 cm ³ in g	Specifična težina g/cm ³ Density g/cm ³	Šupljikavost Porosity in %		% apsolutna total	
			prividna			
			normalna normal	vakuum in vacuum		
1. Točak	2,54	3,79	21,0	25,3	33,0	
2. Točak	3,34	4,25	5,4	5,7	21,4	
3. Stojančići	3,14	4,00	14,2	14,7	21,4	
4. Stojančići R-6	2,11	2,44	nije određivano		13,6	
5. Gradina	2,61	4,60	17,6	18,0	43,2	

Uzorak limonita sa pozicije Stojančići br. 11 podvrnut je granulometrijskoj analizi:

Tabela XXII – Table XXII

Stojančići No. 11.

Granulometrijska analiza limonita (Particle-Size-Analysis of limonite)

Frakcija u mikronima Class limits in microns	Težina u % Weight percentage	Kumulativno u % Cumulative percentage
+ 60	0,71	0,71
- 60 + 40	8,65	9,36
- 40 + 20	19,90	29,26
- 20 + 10	68,25	97,51
- 10 + 0	2,49	100,00

Dvije trećine sastava rude po težini ima veličine zrna između 10 i 20 mikrona (mikrokristalasta struktura).

Mikroskopiranjem je utvrđena ova parageneza na rudištima Tomašice:

getit, ilit (minerali glina), kvarc, psilomelan, piroluzit, psilomelan komponenta S, relikti piritu, pseudomorfoze po piritu, elementarno srebro.

Getit je kao i kod ostalih lokaliteta glavni mineral parageneze, mikro-kriptokristalaste strukture, intimno prorasao sa kvarcom i ilitom (fot. 66, 67). Lokalno je razvijen u formi caklovice (fot. 62, 64, 65).

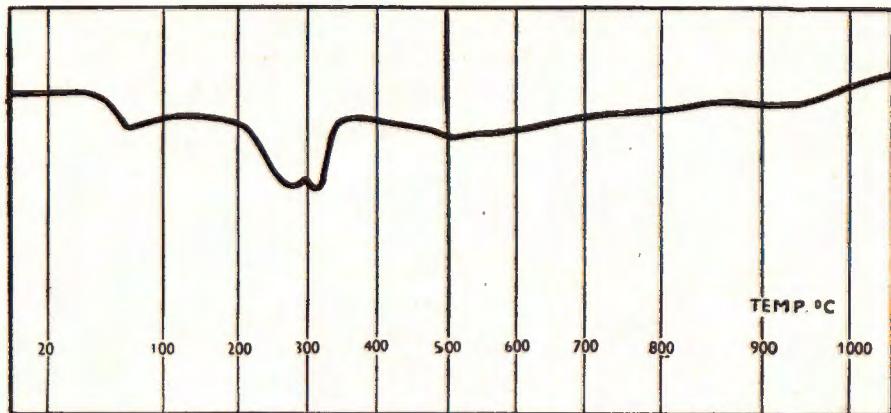
Uzorci limonita sa pozicije Točak i Stojančići podvrnuti su rentgenskoj, DTA i TG analizama:

Tabela XXIII – Table XXIII
Rentgenska analiza Limonit Stojančići br. 11
(Debyeogramm of Limonite)

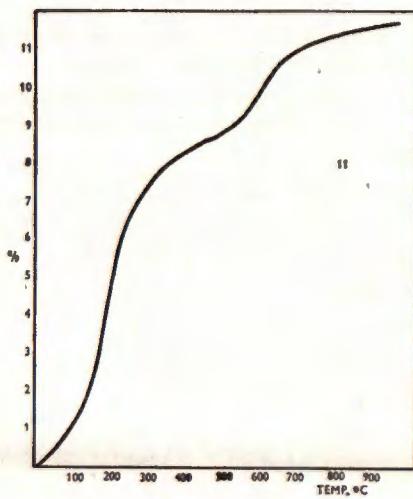
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
9,89	vvv	2,566	mw	2,130	jv	1,687	mm
4,95	vw	2,508	vvv	2,001	jv	1,658	jv
4,447	vvv	2,468	vw	1,915	vw	1,560	m
4,160	s	2,435	s	1,814	jv	1,540	jv
3,343	vw	2,240	mw	1,798	w	1,506	mm
2,678	ms	2,179	mm	1,714	ms	1,468	vvv
						1,452	mm

Difrakcione linije pokazuju prisutnost getita i malo hematita, kvarca i muskovita. Diferencijalno-termička analiza dala je jak endoterman efekt između 200° i 350° C sa dva maksimuma. Jedan maksimum odgo-

vara getitu, drugi »amorfnom limonitu«. Između 500° i 650° je vrlo slab endoterman efekt uzrokovani dehidratacijom malih količina vline (sl. 21).

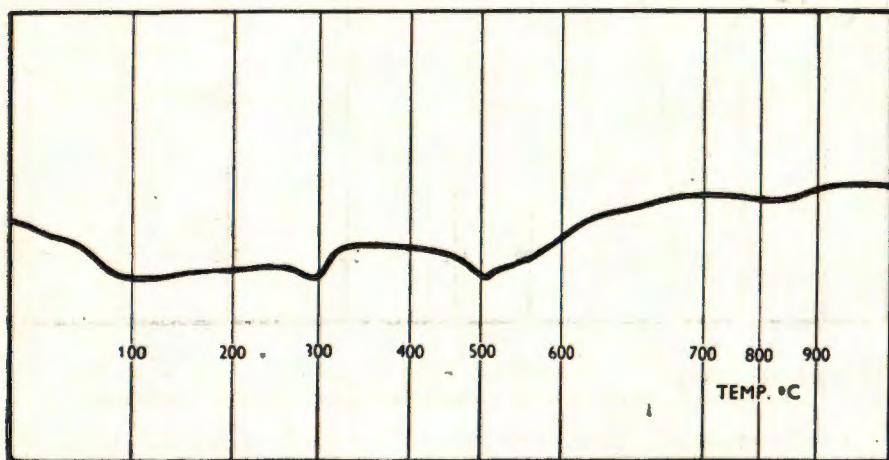


Sl. (fig.) 21. Dijagram diferencijalno-termičke analize limonita (getit + »amorfni limonit« + ilitna glina) sa pozicije Stojančići, Tomašica (D. T. A. curve of limonite [goethite + »amorphous limonite« + illitic clay]; position Stojančići, Tomašica)



Sl. (fig. 22. Dijagram termogravimetrijske analize limonita (getit + »amorfni limonit« + ilitna glina) sa pozicije Stojančići, Tomašica (Thermobalance curve of limonite [goethite + »amorphous limonite« + illitic clay]; position Stojančići, Tomašica)

Termogravimetrijska analiza pokazuje dva maksimuma gubitka težine: jedan između 100° i 400° C od 8% (dehydratacija getit-limonita), drugi između 550° i 600° C od 4% (gubitak vode u ilitnoj glini) (sl. 22).



Sl. (fig.) 23. Dijagram diferencijalno-termičke analize netopivog ostatka (ilitne gline) u limonitu Stojančića, Tomašica (D. T. A. curve of insoluble remnants [illitic clay] in limonite; Stojančići, Tomašica)

Limonit je otopljen u solnoj kiselini, ostatak je osušen kod 105° C i podvrgnut DTA-i. Na krivulji se vidi (sl. 23). endoterman efekt kod 300° C i drugi između 500° i 600° C, koji potječe od ilitne gline.

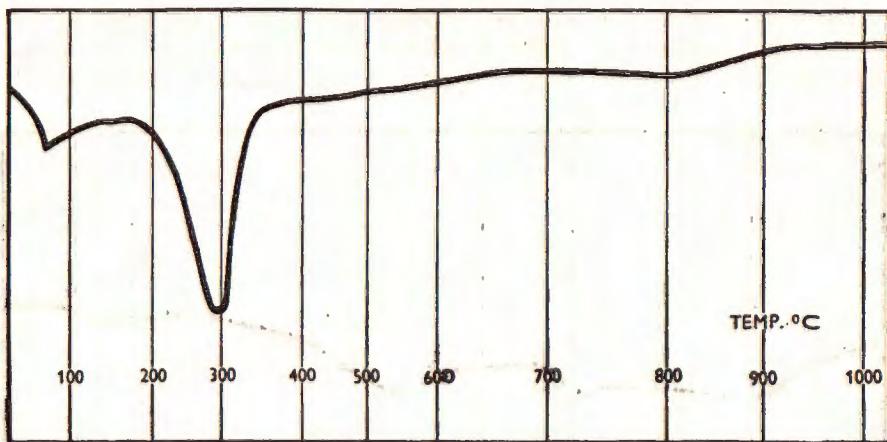
Limonit Stojančići br. 11 izgrađen je 70% od getita, ostatak je ilitna gлина (amorfna), zatim malo hematita, muskovita i kvarca.

Tabela XXIV – Table XXIV
Rentgenska analiza limonita Stojančići br. 13
(Debyeogramm of limonite, Stojančići, No. 13)

d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
4,95	vw	2,508	vvw	2,130	jv	1,687	mm
4,160	s	2,468	vw	2,001	jv	1,658	jv
3,943	vw	2,435	s	1,915	vw	1,560	m
2,678	ms	2,240	mw	1,798	w	1,506	mm
2,566	mw	2,179	mm	1,714	ms	1,452	mm

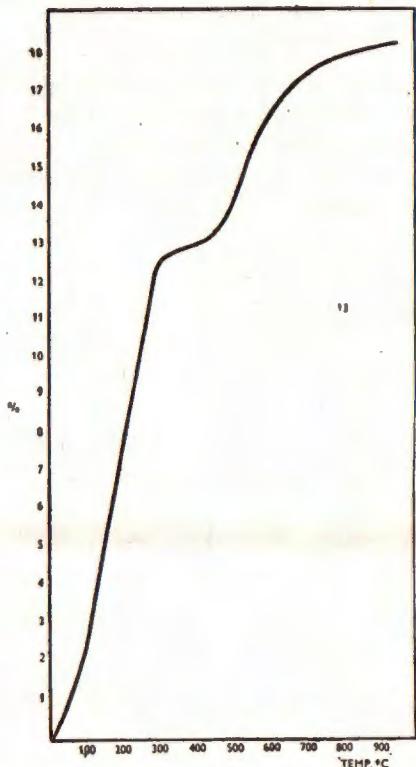
Debyeogram pokazuje samo prisutnost getita.

Diferencijalno-termička analiza pokazuje jak endoterman efekt kod 300° C, što potvrđuje prisutnost getita (sl. 24).



Sl. (fig.) 24. Dijagram diferencijalno-termičke analize getita sa pozicije Stojančići, Tomašica (D. T. A. curve of goethite; position Stojančići, Tomašica)

Termogravimetrijska analiza pokazuje gubitak težine od 12,5% između 100° i 300° C što se odnosi na getit i 5,5% između 400° i 700° C, a odnosi se na alofanoidnu glinu (sl. 25).



Sl. (fig.) 25. Dijagram termogravimetrijske analize limonita (getit + amorfna alofanoidna glina) sa pozicije Stojančići, Tomašica (Thermobalance curve of limonite [goethite + amorphous clay = allophanite]; position Stojančići, Tomašica)

Uzorak limonita Stojančići br. 13 sadrži najviše getita, a uz njega vjerojatno alofanoidnu glinu, koja ne daje refleksne na Debyeogramu, kao niti termički efekt na DTA, ali je uzrok gubitka težine na TG analizi između 450° i 700° C.

Uzorak limonita Stojančići br. 13 ispitali smo mikroskopski u odbijenoj polariziranoj svjetlosti. Ruda je praškasta (brant) te su zbog toga izrađeni specijalno pripremljeni rudni preparati u plexiglasu.

U vidnom polju mikroskopa taj *limonit* ili »*brant*« otkriva vrlo interesantnu strukturu. Ruda je izgrađena od pizolita promjera od 30 do 300 mikrona, u prosjeku pizoliti mjere 100 do 200 mikrona. Struktura je pretežno sitnozrnata. Pizoliti su gotovo okrugli, rjeđe malo ovalni. Pizoliti su manje ili više kompaktno pakovani (fot. 68). Gotovo svaki pizolit je obavijen nekoliko mikrona debelim filmom getita. Pod velikim uvećanjem vidi se da je taj getitski film zrnate strukture na granici vidljivosti mikroskopa (zrnca getita su od 1 mikrona promjera ili manja). Pizoliti su slijepljeni tim filmovima getita. Mnogi intersticijalni prostori su također izgrađeni od kriptokristalastog getita u kojem mjestimice ima mikrokristalastih zrnaca getita. Vrlo rijetko su cijeli intersticijalni prostori ispunjeni mikrokristalastim getitom u kojem katkad vidimo poput srebra sjajna zrnca. Pizoliti su u odbijenoj svjetlosti sive boje, sjaj im je znatno niži od sjaja getita, nešto viši nego sjaj jalovinskih minerala. Izotropni su, a u ukrštenim nikolina vidimo brojne difuzno raspršene smeđe unutarnje refleksne. Iz ranije navedenih rentgenskih, DTA i TG analiza možemo zaključiti da su pizoliti izgrađeni od smjese kriptokristalastog dijelom amorfognog getita i alofanoidne amorfne gline. Takva intimna prorastanja zadavat će velike poteškoće kod procesa oplemenjivanja branta.

U tvrdim limonitima, kompaktnim ili šupljikavim, getit, koji je glavni rudni mineral, intimno je prorasao sa lističavim ilitom i kvarcom. Prorastanja su čas gušća i finozrnatija, čas rjeda i krupnijih zrna. Caklovica ne sadrži ilitu i kvarca.

Ilit je lističav, lističi dosižu dužine od 30 mikrona, rijetko su duži. Pretežno su lističi kraći od 10 mikrona dužine.

Kvarc je ili idiomorfno razvijen kao bipiramidalno-prizmatski kristalići ili kao alotoriomorfnozrnate masice. Ponegdje ima i žilica kvarca. Dimenzije kristalića kvarca mjere od 50 do 300 mikrona.

Piroluzit je kriptokristalast i ispunjava mikroskopski fine žilice u getitu ili je mikrokristalast te ispunjava šupljine i pukotine u caklovici.

Psilomelan je kriptokristalast ili vlaknate strukture. Potiskuje getit. Psilomelan se pomalo pretvara u piroluzit.

U masi getita vide se *relikti* oksidiranog *pirita*. Uz njega ima malo *lepidokrokita*.

Elementarno srebro se nalazi po šupljinicama getita.

II. DISKUSIJA

1. Rezultati mikroskopskih i fizičko-kemijskih ispitivanja

Mikroskopskim ispitivanjem uzoraka siderita sa pozicija Brdo, Nova Litica Gornja, Trešnjica, Kozin i Bjeljevac utvrdili smo niz strukturno-teksturnih tipova sideritske rude: gustožrnati, mikrokristalast, sitnožrnat, saharoidno-sferulitski, prelazni fino-sitnožrnati, nehomogeno žrnati (rebrasti, zbrasti, leopard) strukturni tip te kompaktni, mikroporozni i šupljikavi (druzovit) teksturni tip siderita.

Kod razmatranja struktura i tekstura naročito smo naglasili važnost gustih, crnosivih siderita, koje smo zapazili na rudištu Brdo i Novoj Litici Gornjoj. Po vanjskom izgledu ti sideriti liče na gусте vapnence od kojih se razlikuju samo po većoj specifičnoj težini. Dimenzije zrna tih siderita variraju od 15 do 70 mikrona, struktura im je gustožrnata ili mikrokristalasta i prema tome odgovaraju pelitima ili »siltstone« stijenama. Mi smo te siderite definirali kao sideritske »mudstone« odnosno sideritske »muljevit« stijene. Crnosiva boja tih siderita potjeće od fino dispergiranog mineralnog praha u zrnima siderita kao i od smede ili crnosmede ugljevito-glinovite supstance u intersticijama zrna siderita. Intergranularni filmovi su također od glinovite supstance. U matriksu se uz glinovito-ugljevitu supstancu opaža prah sulfida, mikrokristalaste nakupine kvarca i nemalita, mjestimice ilit (hidromuskovit) kao i mikroskopski sitne kuglice gel-pirita. U masi siderita nalaze se rasijana zrna detritarnog kvarca, po koji listić muskovita, te mikrokristalaste do kriptokristalaste kuglice gel-pirita, koji imaju unutarnju strukturu identičnu strukturama orudnjениh bakterija.

U crnosivom gustom sideritu opažaju se žilice i gnijezda siderita krupnijeg zrna, mnogo svjetlijeg, bez glinovito-ugljevitog i sulfidnog praha, ali sa drugama ispunjenim krupniježrnatom sulfidnom paragenesom ili sa žilicama i gnijezdima kvarca te sulfida i sulfosoli. Postoji cijeli niz prelaza od uzorka koji su pretežno izgrađeni od gustog siderita s malo krupnožrnatog siderita pa do uzorka u kojima preteže svijetlo siderit sitnožrnate do grubozrnate strukture. Tako nastaju rebrasti, zbrasti i raznovrsni miješani različitožrnati strukturni tipovi. Karakteristično je, da dok gusti sideriti imaju gotovo potpuno kompaktnu teksturu, to svjetliji, krupniježrnati tipovi imaju često poroznu, šupljikavu, drugovitu teksturu. Pojedine partie ležišta sastoje se samo od svjetlijeg krupniježrnatog tipa siderita. Kvantitativne kemijske analize su pokazale da porastom veličine zrna siderita i jačanjem svjetlijeg tona boje sideriti sadrže sve manje glinovite i ugljevite supstance ili je uopće nemaju; sideriti se čiste. Kao vrlo važnu utvrđenu činjenicu smatramo i to što je veličina zrna siderita, te kvarca, sulfida i sulfosoli međusobno funkcionalno vezana. Krupnožrnatiji sideriti imaju i krupniježrnatije sulfidne minerale i sulfosoli. Uočili smo i pojave idioblastaze, naročito kod kristala sfalerita. Mnogi individuumi sfalerita su sistasto prorasli uklopcima siderita.

Po našem mišljenju mikrokristalaste strukture crnosivog, gustog siderita s relativno obilnim prahom i kripto-mikrokristalastim masama minerala glina, te ugljevito-glineno-sulfidne supstance, u matriksu, kao i prisutnost gel-pirita možemo najlakše objasniti ako prepostavimo da je siderit naglo obaran iz viskoznih koloidnih otopina kao sideritsko-ugljevito-glineno-sulfidni mulj ili kriptokristalaste intimne smiješane mase. Današnji strukturno-teksturni tipovi i njihove intimne izmjene bili bi rezultat epigenih preobrazbi i prekristalizacija. Prva faza metamorfoze sastojala se u prekristalizaciji prvobitnih miješanih gelova (u kojima je bilo manje ili više detritarnih partikula, osobito kvarca) uslijed statičkih pritisaka ili pritisaka opterećenja (tzv. »Statische oder Belastungsmetamorphose«) u mikrokristalaste strukture. Pri toj prekristalizaciji došlo je do premještanja (»Umlagerung«-a) gel-supstance, do raspada miješanih gelova i do formiranja mikrokristalastog siderita s parcijalno okludiranim prahom bivše gel-supstance, ali i do premještanja glinovito-ugljevite i sulfidne supstance u intersticijalne i intergranularne prostore, pri čemu je ta supstanca ostala dijelom amorfna, dijelom kriptokristalasta, dijelom mikrokristalasta (nemalit, kvarc, ilit). Siderit kao mineral koji brzo i lako podliježe prekristalizaciji brže se prekristalizira i relativno je krupnije zrnat nego glinena supstanca, odnosno minerali glina. I sulfidni gel je lako podložan prekristalizaciji (izuzev piritskog gela), tako da se u intersticijalnim prostorima vide i prvi zameci kristaliziranih sulfida jednostavnog mineralnog sastava (galenit i sfalerit). Pri tome dolazi i do izvjesnog potiskivanja mikrokristalastih masa siderita po sulfidima, kvarcu i nemalitu.

Pri prekristalizaciji prvobitnih koloidnih taloga ili kriptokristalastih taloga oslobađaju se znatne količine vode. Obzirom na povezanost statičkih pritisaka s porastom temperature takve vode imaju znatno višu temperaturu od normalne i postaju kemijski aktivnije otapajući nestabilnije minerale ili nedovoljno stabilizirane minerale ili gelove u raspadanju i postaju pseudohidrotermalne otopine. Na mjestima gdje statički pritisak naglo opada, kao što je to slučaj u pukotinama i rasjednim zonama ili šupljinama nastalim kod orogenetskih pokreta (ubiranja) iz tih termi se izlučuju pseudohidrotermalne parageneze, koje naliče potpuno normalnim hidroermalnim paragenezama. Tako nastaju žilice, gnjezdila i manje nepravilne žice kvarca sa sulfidima i sulfosolima. Raniji istraživači kao na pr. F. K a t z e r (1910, 1925), L. N ö t h (1952) i A. C i s s a r z (1956), smatrali su da se radi o novim juvenilnim hidroermalnim paragenezama, nešto mlađim, ali istog genetskog ciklusa kao i sideriti. U stvari to su po našem shvaćanju pseudohidroermalne parageneze, čiji je rudni materijal metamorfno mobiliziran iz sideritskih ležišta za vrijeme epigenetskih metamorfnih ciklusa.

Sideritska ležišta Ljubije zahvaćena su sa dva orogenetska ciklusa: variscičkim i alpinskim te su prema tome osim boranja proživjela i rasjednu tektoniku. Pri orogenetskim pokretima sideriti su bili izloženi kinetskoj i mehaničkoj metamorfozi. Na mjestima, gdje su te metamorfoze kombinirane sa statički jačim pritiscima, zbili su se za vrijeme

orogeneze i dislokaciono-metamorfni procesi, koji su uslovili da su neka rudišta u znatnijoj mjeri prekristalizirala (Kozin, Bjeljevac, dijelovi Brda) te se reliktnе mikrokristalaste strukture više ne vide.

Da su se stvarno u epigenetskoj fazi zbivali procesi prekristalizacije i premještanja materije dokazuju nam osim povećanja zrna u prekristaliziranim strukturama i procesi samoočišćavanja siderita, kao i izlazak jednog dijela supstance, jer su krupnozrnatiјe strukture često druzovite i šupljikave. Šmanjenje volumena odgovaralo bi gubitku većeg dijela prvobitne glinovito-ugljevite supstance, a vjerojatno da se i dio sulfidne supstance izgubio kod pseudohidrotermalnog transporta.

Interesantno je napomenuti da su se pri procesima prekristalizacije iz miješanih sulfidnih gelova izdvojili najprije jednostavni sulfidni minerali, ali kasnije i komplikiraniji reakcioni produkti kao burnonit i tetraedrit. Porastom intenziteta metamorfoze sfaleriti postaju sve više slični marmatitu iz kojeg se naknadnim izdvajanjima izlučuju halkopirit i pirotin.

Stupanj metamorfoze sideritskih ležišta Ljubije nije bio jednakomjeran u različitim ležištima, a čak niti u jednom istom ležištu. To se najbolje vidi po različitoj raspodjeli strukturalnih tipova siderita, a također po izvjesnim mineralima, čije karakteristike služe kao geološki termometar: a) ugljevita supstanca je u nekim uzorcima prešla u grafitit, b) idioblastična sitastog sfalerita sa zonarnom raspodjelom sideritskih inkluzija, c) idioblastična albita, d) izdvajanje malih količina halkopirita u obliku lamela i tjelešaca u nekim smedim, zelenkastosmedim i smedecrnim sfaleritima Nove Litice Gornje i Brda, e) izdvajanje pirotina i halkopirita u crnim krupnozrnatim sfaleritima pojedinih pozicija Brda, f) stvaranje reakcionih produkata pojedinih sulfida u obliku sulfosoli (burnonit, tetraedrit) i g) hematitizacija nekih dijelova sideritskih ležišta, osobito na Kozinu, Bjeljevcu i u manjoj mjeri na Brdu.

Procesi rekristalizacije, koji bi ukazivali na više stupnjeve metamorfoze, praktički nisu uočeni, jedino se na krupnim idioblastičnim individuima barita Brda i Trešnjice uočilo prve rekristalizate duž prslina i pukotina kalavosti.

Okolne stijene u kojima se nalaze sideritska ležišta pripadaju epimetamorfnom stadiju preobrazbe.

Iz svega gorjeg možemo ustvrditi da su metamorfoze sideritskih ležišta, čiji je prvo bitni mineralni sastav imao koloidni ili kriptokristalasti karakter, doživio metamorfoze jedino u formi prekristalizacije i lokalnog premještanja supstance. Te metamorfoze su epitermalnog (epimetamorfnog) karaktera s lokalnim utjecajima koji ukazuju na početak prelaza u mezometamorfni stadij.

2. Problemi geneze

F. Katzer (1910) piše da se u paleozojskim sedimentima okoline Ljubije nalaze ili žice ili ležaji (*Lager*) siderita. Pretežan dio ležišta nalazi se u karbonskim sedimentima, manji dio u permiskim, a mnoga su

vezana na karbonske vapnenjake. Obzirom na nedovoljnu istraženost rudnih ležišta F. K a t z e r (l. c. p. 46) smatra da nema dovoljno elemenata za ocjenju radi li se o žicama ili ležajima. Dok neke pojave ukazuju na žični karakter orudnjenja ili na metasomatska ležišta epigenetskog postanka, to druge pojave (rjeđe) ukazuju na primarne singenetske ležaje (skl adove). Siderit je kristaliziran i sadrži gnezdašca, šlire i impregnacije galenita, pirita, halkopirita, lokalno bulanžerita, te od jajovine kvarca i katkad barita.

F. K a t z e r (1925) se u novijem radu detaljnije izjašnjava o genezi. Smatra da su sideritska ležišta, štokovi i žice nastale metasomatozom vapnenjaka. Terme iz dubine noseći željezni bikarbonat odlagale su siderit u pukotine škriljavaca i pješčenjaka kao žice siderita s nešto sulfida i kvarca. Te pojave nisu bile vezane za bilo kakve pojave potiskivanja i tvarine izmjene sa stijenama. Otopine, koje su prolazile kroz vapnenjake sistemom pukotina, ispunile su te pukotine sideritom, ali su istodobno izvršile metasomatozu bokova u siderit, a dalje od pukotina u ankerit. Kasniji jakim tektonskim poremećajima rudišta su rastrgana u blokove, koji su k tome i kretani. Jedino za rudnu pojavu Krivaju u području Tomašice prepostavlja F. K a t z e r da bi mogla biti singenetskog postanka.

A. C i s s a r z (1951) smatra da su ljubijska ležišta hidrotermalnog postanka i vezana na paleozojske prodore unutarnje glavne dinarske zone. Smatra ih paleozojskim ležištima vezanim na jedan do sada nepoznati dubinski magmatizam. Da li se radi o istom magmatizmu i magmatskom ognjištu, koje je dalo izljeve kvarcporfira u Srednjjobosanskom Rudogorju, nije sigurno, ali nije niti nevjerojatno.

L. N ö t h (1952) piše da su ljubijska sideritska ležišta nepravilnih oblika. Podređeno su to žice, katkad vrlo debele kao na pr. povor žica Jazavac na Brdu ili pak pločasta tijela (Adamuša). Najčešći su štokovi ili nepravilna lečasta tijela, bilo više njih na okupu ili pojedinačna. Najvažnija i najveća rudna tijela leže u škriljavcima s kojima su danas uvijek u tektonskom kontaktu, jedino u južnim rudištima ima i metasomatskih pojava u jednoj širokoj ankeritsko-dolomitičnoj zoni. Za žična i nepravilna tijela smatra da su intruzivno-hidrotermalnog postanka. Ascedentne otopine su izlučile najprije siderit, a zatim u istom genetskom ciklusu galenit i sfalerit. Mjestimično značajno sideritiziranje škriljavaca objašnjava velikom aktivnosti otopina. Vrijeme postanka je mladi paleozoik, pojave su mlade nego gornjokarbonski škriljavci u kojima leže. Orudnjenje je u uskoj vezi sa boranjem, možda čak sinorogeno, na što ukazuje jako prožimanje škriljavaca žilicama i proslojcima siderita, iznenadna odebljanja, kao i valjkasto odebljanje »walzenförmige Verdickung«) sideritskih tijela. Rudna su tijela vjerojatno odmah nakon stvaranja djelomice zahvaćena tektonskim pokretima mlađopaleozojske faze boranja i rastrgana, jer se pokazalo da se prostorni raspored rudnih tijela ne dade dovesti u vezu s mlađim dinarskim tektonskim pokretima. Hidroermalno-metasomatska ležišta su nastala samo tada, ukoliko su otopine naišle na vapnenjake, no intenzitet takvog orudnjenja je slab. U jednoj kopnenoj fazi starijeg tercijara bila su

željezna rudišta ogoljena, zahvaćena oksidacijom i trošenjem, pri čemu su dijelovi ležišta razoreni. Djelovanjem humusnih kiselina i otežavanjem došlo je do migracije željeznog iona iz tih ogoljelih i oksidiranih ležišta i ponovnog izlučivanja kao ležišta kontinentalnog tipa raspadanja na vapnenjacima i škriljavcima. I primarna i sekundarna ležišta za hvaćena su dinarskom tektonikom i rastrganom. Kao poseban tip željeznih ležišta izdvaja tankopločaste, tamne siderite, koji alterniraju s proslojcima škriljavaca. Sadrže 27% Fe i 33% SiO_2 i netopivog. To bi bila prava marinsko-sedimentna ležišta siderita, čije porijeklo željeza nije razjašnjeno. Ta su ležišta beznačajna u ekonomskom pogledu.

A. Cissarz (1956) se potpuno priklanja shvatnjima L. Nöth-a (l. c.) o načinu pojavljivanja i genezi ljubijskih sideritskih ležišta.

M. Ramotović (1957) dijeli željezna rudišta Ljubije u tri grupe: 1. sideritska žična tijela u paleozojskim škriljavcima i pješčenjacima, koja su možda nastala metasomatozom interkalacija vapnenjaka, 2. metasomatska tijela u paleozojskim vapnenjacima, te 3. sekundarna ležišta nastala trošenjem primarnih ležišta.

I. Jurković (1959) iznosi u svojem predavanju na II. Kongresu geologa Jugoslavije u Budvi da rezultati novijih mineraloških, tektonskih i stratigrafskih istraživanja ukazuju da se hipoteza L. Nöth-a (l. c.) ne može primiti u cijelosti, već da prevladavaju elementi koji govore da postoje ozbiljni razlozi da se otvori diskusija o primarnom sin-genetskom načinu postanka rudnih ležišta. Elementi koji govore danas za hidrotermalan epigeni postanak u stvari bi mogli biti rezultat epigenetskih metamorfnih procesa i promjena.

L. Marić i B. Crnkić (1960, u štampi) su izvršili petrološka ispitivanja sideritskog glinenog škriljavca sa pozicije Litica na Brdu i utvrdili da je to pelitska stijena izgrađena od guste mase kvarca, tinjca, ilita, siderita, organske supstance i željeznog hidroksida. Stijena sadrži 14,08% FeO i 3,75% Fe_2O_3 . U modalnom sastavu karbonati čine oko 25%. Taj škriljavac je značajan facijelan član u seriji paleozojskih sedimenata, u alternaciji je sa kvarcnim pješčenjacima ili subgrauvanim pješčenjacima, a sadrži u sebi mjestimice anklave pravog glinovitog škriljavca. Kemijska ispitivanja u laboratoriju Ljubije su pokazala da su ti sideritizirani škriljavci vrlo varijabilnog kemijskog sastava: Fe varira od 22,79% do 56,56%, Mn varira od 0,82% do 4,02%, a SiO_2 od 3,81% do 43,56%. M. Jurković (manuskript) je uočio na Brdu da između limonita (nastalog od siderita) te limonitiziranog (sideritiziranog) škriljavca nema oštih granica niti u vertikali niti u horizontali. Mi smo mikroskopiranjem jednog uzorka sideritskog glinenog škriljavca sa III. etaže Brda opazili da siderit u tom škriljavcu često ima oblike oolita (pizolita) zonarno građenih, unutarnje zone su obično jače zaštićene mineralnim prahom.

A. Cissarz (1957) opisujući siderite Vareša, koje smatra submarinskim, ekshalativnim ležištimi vezanim na trijaski inicijalni magmatizam kaže: siderit je gust i finozrnat i tek tamo gdje su bili jači tektonski pokreti, došlo je do stvaranja grubljezrnatog siderita. U interstici-

jalnim prostorima zrnja siderita nalazi se izvanredno fina i gusta glijeno-kvarcovita supstanca. Tako je fina da se ne može mikroskopski odrediti; mjestimice se iz nje izlučuje individualizirani kvarc. Stvaranje sericita je rijetko, lokalno ima malo kloritske supstance. Stalan pratilac siderita je barit, dijelom fino razdijeljen, dijelom kao žilice u sideritu ili kao idioblasti. Pirit je svagdje prisutan u maloj količini. Najčešće se pojavljuje kao fine okrugle tvorbe, koje katkad imaju strukturu orudnjenih bakterija. Siderit je Vareša finozrnat sivi sedimentni siderit, za razliku od ljubijskog siderita za koga A. Cissarz (l. c. p. 503) kaže da je tipičan krupnozrnat, svijetli siderit.

Reliktne strukture gustoznatog, crnosivog siderita Brda i Nove Litice sa klastičnim matriksom (glinena, bituminozna supstanca i detritarni kvarc) i fino razdijeljenim sulfidnim prahom te orudnjenim bakterijama uvelikoj se mjeri podudaraju s opisanim karakteristikama vareškog sivog siderita, za koji A. Cissarz (l. c.) smatra da je submariinskog sedimentnog postanka. Razlika između ljubijskih i vareških ležišta je u tome, što je opisani strukturni tip u Varešu opće rašireni tip, a gustoznati ljubijski tip je reliktan tip, vezan samo na određene dijelove pojedinih ležišta. Prekristalizirani, krupnijeizrnnati tipovi su u Varešu vezani samo na jače tektonski poremećene partie, a u Ljubiji su dominantan strukturni tip. To je dosadanje istraživače navodilo na tvrdnju da su ljubijski sideriti normalni hidrotermalni sideriti. Ja sam ranije iznio da su današnji strukturno-teksturni tipovi ljubijskih sideritskih ležišta rezultat metamorfnih procesa: prekristalizacije i lokalnog pseudohidrotermalnog premještanja materije. Da su ljubijska ležišta jače metamorfozirana nije neobično obzirom na njihovu gornjokarbonsku starost za razliku od znatno mlađih srednjotrijaskih vareških ležišta.

Po našem shvaćanju ljubijska ležišta siderita nastala su kao marinski sediment zajedno s manje ili više klastičnog materijala. Sideritski talozi su bili criptokristalasti ili amorfni, koloidni. Epigenim procesima prekristalizirali su u današnje strukturno-teksturne tipove. Sedimentacija (obaranje) se izvršilo za vrijeme jedne brze izmjene facijelnih članova sedimentnog ciklusa, najvjerojatnije u jednoj orogenoj fazi. Obzirom na utvrđenu gornjokarbonsku starost auerniških okolnih sedimenata mineralizacija je gornjokarbonke starosti. Problem porijekla željeznog iona dosada nismo detaljno studirali. Postoje dvije alternativne mogućnosti: željezo je detritarnog porijekla i dospjelo je kao fini suspendirani mulj u more zajedno sa ostalim produktima trošenja iz kopna. Oksidacijom organske materije, koja se taloži istodobno sa tim muljem, nastaje CO_2 , koji može otopiti čvrste čestice željeza u mulju kao Fe-bikarbonat iz kojeg se uz pogodne uslove (pH 7,0–7,8 i Eh je negativan) obara siderit, odnosno uz Eh pozitivan limonit (H. Borchert, 1952). Druga alternativa je juvenilno porijeklo željeznog iona. U ljubijskom području do sada nisu nadeni magmatske stijene za koje bi mogli vezati orudnjenje sideritom. Ukoliko je orudnjenje magmatskog porijekla tada je magma okultna. Sideritska ležišta Ljubije prelaze u pravcu Prijedoru u ležišta barita sa varijabilnim količinama siderita, a

još dalje u gotovo monomineralna baritna ležišta. Ta pojava zonalnog rasporeda rudnih pojava (uočena već i u Petrovoj gori, I. Jurković, 1958) više govori za juvenilno porijeklo željeznog iona.

Sedimenti u kojima se javljaju sideritska ležišta su pretežno terigenog porijekla (glineni škriljavci i pješčenjaci), a u manjoj mjeri organogenog porijekla (vapnenjaci i dolomiti). To znači da je u vrijeme sedimentacije tih sedimenata bilo značajnih uzvišenja reljefa, čijim ogoljavanjem je stvaran materijal za sedimentaciju glineno-pješčenjačke serije. Uzvišenja u reljefu su rezultat prethodne orogene faze hercinske orogeneze. Da je prije gornjeg karbona bila jedna orogena faza dokaz nam je nalaz fragmenata pravog glinenog škriljavca u sideritskim glinenim škriljavcima Ljubije, kao i nalazi bazalne regresivno-transgresivne serije u bazi subgrauvaka Petrove gore (Jurković, 1958). Prema tome bila bi orogena faza za vrijeme u koje su nastala sideritska ležišta Ljubije »druga faza boranja u smislu Ju. A. Bilibina (1955)«. Treća faza u smislu tog autora bila bi ona koja je u srednjem permu dovela do potpunog izdizanja geosinklinale i završavanja boranja, ali ta je mlađa od sideritskih ležišta Ljubije, jer su ona tim boranjem već zahvaćena. Za vrijeme druge faze boranja Ju. A. Bilibin (l. c.) veže intruzije batolita ili malih intruzija gabro-plagionitskog ili gabro-granosijenitskog magmatskog kompleksa, a za treću fazu (terigenu) sedimentacije male intruzije kvarcmonconit-porfira, granodiorit-porfira, granit-porfira i kvarc-albit-porfira. Po našem mišljeju navedeni magmatski kompleksi dolaze u obzir za razjašnjenje postanka rudišta ukoliko se prihvati juvenilna hipoteza porijekla željeznog iona.

Primljeno 24. 06. 1960.

Zavod za mineralogiju, petrologiju i rudišta
Tehnološki fakultet, Zagreb, Kačićeva ul. 26.

LITERATURA

- Bilibin, A. Ju. (1955): Metalogeničeskie provincii i metalogeničeskie epohi. Moskva.
- Borchert, H. (1952): Die Bildungsbedingungen marin en Eisenerz Lagerstätten, Chemie der Erde, 16.
- Cissarz, A. (1951): Die Stellung der Lagerstätten Jugoslaviens in geologischen Raum, Geološki vjesnik, 9, Beograd.
- Cissarz, A. (1956): Lagerstätten und Beziehungen zu Vulkanismus und Geotektonik. Mém. Inst. géol. et géoph. Rep. Serbe, H. 6, Beograd.
- Cissarz, A. (1957): Lagerstätten des Geosinkinalvulkanismus in den Dinariden und ihre Bedeutung für die geosynklinale Lagerstättenbildung. N. Jb. Min., Abh., 91, Festband Schneiderhöhn.
- Golub, L. j. (1956): Anglezit iz rudnika Ljubija kod Prijedora. Geološki vjesnik, VIII-IX, 1954/55, Zagreb.
- Jurić, M. (u pripremi): Geološki osvrt na rudište Brdo u sklopu rudnika Ljubije kod Prijedora u NW Bosni.
- Jurković, I. (1958): Metalogenija Petrove gore u jugozapadnoj Hrvatskoj, Geološki vjesnik, XI, Zagreb.
- Jurković, I. 1959): Komparativna studija metalogenih oblasti u paleozoiku Gorskog Kotara, Like, Petrove i Trgovske gore u Hrvatskoj, te unskog, sanskog, srednjobosanskog i pračanskog paleozoika u Bosni. Predavanje održano na II. Kongresu geologa Jugoslavije u Budvi 28. IX. 1959.

- Katzer, F. (1910): Die Eisenerzlagerstätten Bosniens und der Hercegovina, Wien.
Katzer, F. (1925): Geologie Bosniens und der Hercegovina. Sarajevo.
Kišpatić, M. (1902): Mineraloške bilješke iz Bosne. Rad Jug. Akad. 151, Zagreb.
Kišpatić, M. (1909): Über einige Mineralien aus Bosnien. Tscherm. Min. und Petr. Mitt., 28, Heft 3.
Koechlin, R. (1922): Über einige Mineralien von Ljubija bei Prijedor in Bosnien. Tscherm. Min. u. Petr. Mitt., 35, Heft 1.
Marić, L. i Crnković, B. (1960. u Štampi): Sedimentne stijene sanskog paleozoika u rudnoj oblasti Ljubije. Geološki vjesnik 14, Zagreb.
Nöth, L. (1952): Die Eisenerzlagerstätten Jugoslaviens. Symp. de Fer, Int. Geol. Kong. Algier.
Ramdohr, P. (1955): Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen, Berlin.
Ramović, M. (1957): Pregled olovno-cinkanih ležišta Bosne i Hercegovine, Geološki glasnik, Sarajevo.

IVAN JURKOVIC

MINERALOGICAL INVESTIGATIONS OF IRON-ORE DEPOSITS LJUBIJA
NEAR PRIJEDOR IN BOSNIA

Results of Mineralogical Investigations

By microscopic examinations of siderite samples from the positions of Brdo, Nova Litica Gornja, Trešnjica, Kozin and Bjeljevac it was possible for us to establish a series of structural-textural types of siderite ore: dense-grained, microcrystalline, small-grained, saccharoidal-spherolitic, transitional fine-grained, nonhomogeneous grained (ribbed, zebra, leopard) structural types as well as compact, microporous and porous (drusy) textural types of siderite.

When studying the structures and textures we especially stressed the importance of dense, black-grey siderites, which were observed at Brdo and Nova Litica Gornja. From the outside these siderites resemble dense limestones, from which they differ only by their greater specific gravity. Dimensions of the grains of these siderites vary from 15 to 70 microns, their structure is either dense-grained or microcrystalline, and accordingly they correspond to pelites or »silt-stone« rocks. We have defined these siderites as sideritic »mudstones« or sideritic »muddy« rocks. The black-grey colour of these siderites comes from the finely dispersed mineral dust in the siderite grains as well as from the brown or black-brown carbonaceous-clayey substance to be found in the interstices of the siderite-grains. The intergranular films are likewise of a clayey substance. In the matrix it is possible to observe besides the clayey-carbonaceous substance also sulphide dust, microcrystalline agglomerations of quartz and nemalite, in places illite (hydromuscovite) as well as microscopically tiny balls of gel-pyrite. In the siderite mass are to be found scattered grains of detrital quartz, here and there a leaf of muscovite, as well as microcrystalline to cryptocrystalline balls of gel-pyrite, whose internal structure is identical with the structures of pyritized bacteria.

In the black-grey dense siderite it is possible to observe veinlets and nests of larger-grained siderite, much lighter, without the clayey-carbonaceous and sulphide dust, but with druses filled with a larger-granular sulphide paragenesis or with veinlets and nests of quartz as well as sulphides and sulphosalts. There exists a whole series of transitions from samples that are in the main made up of a dense siderite with small amounts of a larger-grained siderite up to samples in which a light-coloured siderite of fine-grained to large-grained structure is predominant. Thus there originate ribbed, zebra-like and various mixed hetero-grained structural types. It is charac-

teristic that the dense siderites possess an almost wholly compact texture, while the lighter-coloured, larger-grained types oftentimes possess a porous, cavernous and drusy texture. Individual parts of the bed are composed of only a lighter and larger-grained type of siderite. Quantitative chemical analyses have shown that by the increase in the size of the siderite grains and strengthening of the lighter tone of the colour the siderites contain ever smaller quantities of clayey and carbonaceous substance, or they do not contain them at all, the siderites are undergoing a process of purification.

As a very important established fact is that the size of the grains of siderite, quartz, sulphide and sulphosalts is mutually functionally connected. The larger-grained siderites possess also larger-grained sulphide minerals and sulphosalts. We were also able to observe occurrences of idioblasts, especially of sphalerite crystals. Many individuals of sphalerite are sieve-like intergrown by inclusions of siderite.

It is our opinion that the microcrystalline structures of the black-grey, dense siderite with a relatively abundant dust and crypto-microcrystalline masses of clayey minerals, the carbon-clayey-sulphide substance in the matrix as well as the presence of gel-pyrite can best be explained if we presume that the siderite was rapidly being deposited from viscous colloid solutions as a siderite-carbon-clayey-sulphide mud or cryptocrystalline intimately mixed mass. Today's structural-textural types as well as their intimate interchanges would be the result of epigenic transformations and recrystallization. The first phase of the metamorphosis consisted in the recrystallization of originally mixed gels (in which there were smaller or larger amounts of detrital particles, especially quartz) owing to static pressures or loading pressures (the so-called «Statische oder Belastungsmetamorphose») into microcrystalline structures. In this recrystallization there occurred a displacement (»Umlagerung«) of the gel-substance, disintegration of the mixed gels, formation of a microcrystalline siderite with a partially occluded dust of the former gel-substance, and lastly displacement of the clayey-carbonaceous and sulphide substances into interstitial and intergranular spaces, during which process these substances had remained partly amorphous, partly cryptocrystalline (nemalite, quartz, illite). Siderite as a mineral which easily undergoes recrystallization had been recrystallized more rapidly and is relatively larger-grained than the clayey substance or the clayey minerals. Also the sulphide gel easily undergoes recrystallization (with the exception of the pyrite gel), so that in the interstitial spaces also the first signs of crystallized sulphides of a simple mineral composition (galena and sphalerite) can be seen. In this process there occurs a certain replacement of the microcrystalline masses of siderite by the sulphides, quartz and nemalite.

In the recrystallization of the original colloid deposits or cryptocrystalline deposits considerable quantities of water are liberated. In view of the connection of the static pressures with the increase in temperature these waters have a much higher temperature than normal and become chemically more active by dissolving the less stable minerals or insufficiently stabilized minerals or gels in deterioration and thus become pseudohydrothermal solutions. Where the static pressure rapidly decreases, as is the case in fissures and fault zones or in caverns produced by orogenetic movements (faulting), these thermae yield pseudohydrothermal parageneses that resemble the quite normal hydrothermal parageneses. Thus are formed veinlets, nests and smaller irregular veins of quartz with sulphides and sulphosalts. Earlier investigators, as for example F. K a t z e r (1910, 1925), L. N ö t h (1952) and A. C i s s a r z (1956) were of the opinion that here we are concerned with new juvenile hydrothermal parageneses, somewhat younger, but of the same genetic cycle as the siderites. These are in our opinion actually pseudohydrothermal parageneses, whose ore material was metamorphically mobilized from the existing siderite beds during the epigenetic metamorphic cycles.

The siderite beds of Ljubija are embraced by two orogenetic cycles: varisitic and alpine, so that besides shrinkage they had lived through a fault tectonics. During the orogenetic displacements the siderites were exposed to a kinetic and mechanical metamorphosis. Where these metamorphoses are combined with stronger static pressures there were produced during the orogenesis also dislocation-metamorphic processes, which conditioned that some of the deposits were recrystallized to a great extent (Kozin, Bjeljevac, parts of Brdo), so that no relict microcrystalline structures are any more visible.

That in the epigenetic phase there actually occurred processes of recrystallization and displacement of material is proved besides the increase in the grains in the recrystallized structures also by the processes of self-purification of the siderite, as well as by the exit of a part of the substance, for the larger-grained structures are often-times drusy and cavernous. The decrease in the volume would correspond to the loss of the major part of the original clayey-carbonaceous substance, and it is likely that also a part of the sulphide substance was lost during the pseudohydrothermal transport.

It is interesting to note that during the processes of recrystallization there separated from the mixed sulphide gels first the simple sulphide minerals, but later also the more complicated reaction products such as bournonite and tetrahedrite. With the increase in the intensity of the metamorphosis the sphalerites are resembling ever more marmatite, from which by subsequent separation chalcopyrite and pyrrhotite are exsolved.

The degree of the metamorphosis of the siderite beds at Ljubija was not uniform in the various beds, even not in one and the same bed. This is best seen from the different distribution of the structural types of the siderite, and also from certain minerals whose characteristics serve as a geologic thermometer: a) the carbonaceous substance had gone over in some samples into graphitite, b) idioblasts of the sieve-like sphalerite with zonary distribution of siderite inclusions, c) idioblasts of albite, d) exsolution of small quantities of chalcopyrite in the form of lamellae and small bodies in some brown, greenish-brown and brown-black sphalerites of Nova Litica Gornja and Brdo, e) exsolution of pyrrhotite and chalcopyrite in black large-grained sphalerites of individual positions of Brdo, f) creation of reaction products of individual sulphides in the form of sulphosalts (bournonite, tetrahedrite), g) hematitization of some parts of the siderite beds, most particularly at Kozin, Bjeljevac, and also in smaller measure at Brdo.

The recrystallization processes, which would point to higher degrees of metamorphosis, were practically not encountered, only on large idioblastic individuals of the barite of Brdo and Trešnjica it was possible to observe the first recrystallisates along the fissures and crevices of cleavability.

The surrounding rocks, in which siderite beds are to be found, belong to the epimetamorphic stage of the transformation.

From all that has been said above it is possible to establish that the metamorphoses of siderite beds whose original mineral composition had a colloid or cryptocrystalline character were only in the form of a recrystallization and local displacement of the substance. These metamorphoses are epithermal (epimetamorphic) in character with local influences which point to the beginning of a transition into the mesometamorphic stage.

Problems of Genesis

F. Katzer (1910) states that in the Palaeozoic sediments of the environs of Ljubija are to be found either veins or beds (Lager) of siderite. The major part of the beds is to be found in Carboniferous sediments, a smaller part in Permian, while many are connected with Carboniferous limestones. In view of the insufficient exploration of the ore beds F. Katzer (l. c. p. 46) is of the opinion that there are no sufficient elements to estimate whether we are concerned with veins or with beds. While a number of occurrences beds of an epigenetic origin, other occurrences (rarer) point to primary singenetic beds. The siderite is crystallized and contains small nests and impregnations of galena, pyrite, chalcopyrite, locally boulangerite, as well as gouges of quartz and sometimes barite.

F. Katzer (1925) contributes in his more recent work a more detailed explanation. He holds that the siderite beds, ore bodies and veins originated through the metasomatism of limestones. Carrying the iron bicarbonate from the depths the thermes were depositing siderite into the crevices of schists and limestones in the form of veins of siderite with some sulphide and quartz. These phenomena were not connected with any phenomena of displacement and material changes with the rocks. The solutions that were passing through the limestones by a system of fissures had

filled these fissures with siderite, but at the same time they carried out metasomatism of the blocks into siderite and farther away from the fissures into ankerite. By subsequent strong tectonic disturbances the ore deposits were torn into blocks, which at the same time were being displaced. It is only for the ore occurrence Kriva ja in the region of Tomačica that F. K a t z e r presumes that it might be of syngenetic origin.

A. C i s s a r z (1951) is of the opinion that the Ljubija beds are of hydrothermal origin and that they are connected with Palaeozoic intrusions of the internal main dinaric zone. He considers them to be Palaeozoic beds connected with one thus far unknown depth magmatism. It is not certain, but it is not improbable, that here we are concerned with the same magmatism and magmatic hearth that had yielded effusions of quartz-porphyry in the Central Bosnian Ore Mountains.

L. N ö t h (1952) states that the Ljubija siderite beds are of irregular shapes. At times they are very strong veins, as for example the plexuses of veins Jazavac at Brdo or plate-like bodies (Adamula). Most frequent are ore bodies or irregular lenticular bodies either several of them in one place or individually situated. The most important and largest ore bodies lie in the schists with which today they are always in tectonic contact, only in the southern ore deposits there are also metasomatic occurrences spread over a wide ankerite-dolomite zone. The same author holds for the veinous and irregular bodies that they are of intrusive-hydrothermal origin. Ascendent solutions first deposited siderite, then, in the same genetic cycle galena and sphalerite. The sporadic conspicuous sideritization of the schists is explained by him as due to the great activity of the solutions. The time of origin is the Younger Palaeozoic, the occurrences are younger than the Upper Carboniferous schists in which they lie. The ore deposition is in close connection with faulting, maybe even synogenically, to which point the strong protrusions of the schists by veinlets and interlayers of siderite, sudden thickenings as well as the so-called »walzenförmige Verdickung« of the siderite bodies. The ore bodies are likely to have been involved in part immediately after their formation by tectonic movements of the Young Palaeozoic phase of faulting and torn apart, for it has been shown that the spatial distribution of the ore bodies cannot be brought into connection with the younger dinaric tectonic displacements. The hydrothermal-metasomatic beds originated only in so far as the solutions encountered limestones, but the intensity of such ore deposition was weak. In a certain continental phase of the Older Tertiary the iron deposits were laid bare, involved as they were in oxidation and weathering, so that parts of the beds were destroyed. By the action of humic acids and through dissolution there occurred a migration of the iron ion from these denuded and oxidized beds and a new deposition in the form of beds of the continental type of disintegration on the limestones and schists. Both the primary and secondary beds were involved in the dinaric tectonics and torn apart. As a special type of iron deposits are thin-bedded, dark siderites, which alternate with interlayers of schists. They contain 27% Fe and 33% SiO₂. These would be real marine-sedimentary beds of siderite, whose iron origin has not yet been clarified. These beds are insignificant from the economic aspect.

A. C i s s a r z (1956) agrees completely with L. N ö t h's views about the manner of occurrence and genesis of the Ljubija siderite beds.

M. R a m o v ić (1957) separates the iron ore deposits of Ljubija into three groups: 1. siderite veinous bodies in Palaeozoic schists and limestones, which may have originated by the metasomatism of the intercalations of the limestones, 2. metasomatic bodies in Palaeozoic limestones, and 3. secondary beds that were formed by the weathering of primary deposits.

I. J u r k o v ić (1959) states in his lecture at the Second Congress of Yugoslav geologists at Budva that the results of more recent mineralogic, tectonic and stratigraphic investigations point that the hypothesis by L. N ö t h (l. c.) cannot be accepted in its entirety, but that there predominate elements that show that the major part of the ore deposition is pre-orogenic and that there exist serious reasons that a discussion should be opened up about the primary syngenetic manner of origin of the ore deposits. Those present elements that speak in favour of the hydrothermal epigenetic origin could actually be the result of epigenetic metamorphic processes and changes.

L. M a r ić and B. C r n k o v ić (1960, in the press) carried out petrologic investigations of the siderite clayey schist from the position Litica at Brdo and establish-

ed this to be a peccitic rock built up of a dense mass of quartz, mica, illite, siderite, organic substance and iron hydroxide. The rock contains 14,08% FeO and 3,75% Fe_2O_3 . In the modal composition the carbonates make up about 25%. This schist is a conspicuous facial member in the series of Palaeozoic sediments, and it is alternating with the quartz sandstones or subgreywackian sandstones, and contains sporadic enclaves of true clayey schists. Chemical examinations in the laboratory of Ljubija showed that these sideritized schists are of a very variable chemical composition: Fe varies from 22,79% to 56,56%. Mn varies from 0,82% to 4,02%, while SiO_2 varies from 3,81% to 43,56%. M. Jurić (ready to be printed) observed at Brdo that between limonite (formed from siderite) and limonitized (sideritized) schist there exist no sharp boundaries either vertically or horizontally. We observed by microscopic examination of a specimen of siderite clayey schist from the third level of Brdo that the siderite in this schist oftentimes possesses the forms of oolite (pizolite) zonary built, where the internal zones are usually more intensively rendered opaque by mineral dust.

A. Cissarz (1957), when describing the siderites of Vareš, which he considers to be submarine exhalative deposits bound to Triassic initial magmatism, states as follows: The siderite is dense and fine-grained, and only where there had been stronger tectonic displacements there was formed a coarser-grained siderite. In the interstitial spaces of the siderite grains is to be found an extraordinarily fine and dense clayey-quartz substance. It is so fine that even microscopically it is impossible to define it, and in places an individualized quartz is deposited from it. Formation of sericite is rare, while locally there are but small quantities of chlorite substance. A steady companion of the siderite is barite, which is partly finely dispersed, and partly it occurs in the form of veinlets in the siderite, or in the form of idio-blasts. Pyrite is everywhere present in small amounts. Most frequently it occurs as fine globular grains, which at times posses the structure of pyritized bacteria. The Vareš siderite is a fine-grained grey sedimentary siderite, as compared with the Ljubija siderite, for which A. Cissarz (l. c. p. 503) says that it is a typical, coarse-grained and light-coloured siderite.

The relict structures of the dense-grained, black-grey siderite at Brdo and Nova Litica with a clastic matrix (clayey, bituminous substance and detrital quartz) and a finely distributed sulphide dust and pyritized bacteria conform to a great extent with the described characteristics of the Vareš grey siderite for which A. Cissarz (l. c.) holds that it is of submarine sedimentary origin. The difference between the Ljubija and Vareš deposits is in that the described structural type at Vareš is a widely distributed type, while the dense-grained Ljubija type is a relict one bound to but definite parts of individual deposits. The recrystallized coarse-grained types in Vareš are bound only to the tectonically more strongly disturbed parts, while at Ljubija they represent the predominant structural type. This prompted previous investigators to assert that the Ljubija siderites are normal hydrothermal siderites. Already earlier we stated that the present-day structural-textural types of the Ljubija siderite beds are the result of epigenetic metamorphic processes: recrystallization and local pseudohydrothermal displacement of matter. That the Ljubija beds are more strongly metamorphosed is not unusual in view of their Upper Carboniferous age as compared with the considerably younger middle-Triassic Vareš beds.

We feel that the Ljubija siderite beds probably took origin as a marine sediment together with smaller or larger quantities of clastic material. The siderite deposits were cryptocrystalline or amorphous, colloidal. Through epigenetic processes they were recrystallized into the present-day existing structural-textural types. Sedimentation was carried out during a rapid exchange of the facial members of the sedimentary cycle, most probably in one of the orogenic phases. In view of the established Upper Carboniferous age of the surrounding sediments, the mineralization is of Upper Carboniferous age. The problem of the origin of the iron ion has not so far been studied by us in detail. There exist two alternative possibilities: the iron is of detrital origin and had arrived in the form of a finely suspended mud into the sea together with other products of weathering from the mainland. By oxidation of organic matter which is deposited simultaneously with this mud CO_2 is formed, which can dissolve the firm iron particles in the mud as Fe-bicarbonate, from which under favourable conditions (pH 7,0-7,8 and E_h is negative) siderite is precipitated, or positive limo-

nite with E_h present. H. Borchert (1952). Another alternative is the juvenile origin of the iron ion. In the Ljubija region so far no magmatic rocks have been discovered which could be linked with siderite deposition. In so far the ore deposition is of magmatic origin, such magma is occult. The siderite beds of Ljubija go over in the direction of Prijedor into beds of barite with variable quantities of siderite, and still further on into almost monomineral barite beds. This phenomenon of zonary distribution of the ore occurrences (observed already in Petrova Gora Mountain, I. Jurković, 1957) speaks more in favour of the juvenile origin of the iron ion.

The sediments in which are appearing the siderite beds are predominantly of terrigenous origin (clayey schists and sandstones), to a lesser extent of organogenic origin (limestones and dolomites). Which would mean that in the period of sedimentation of these sediments there were conspicuous prominences of reliefs, by whose denudation material for the sedimentation of the clayey-sandstone series was formed. The prominences in the relief are the result of the foregoing orogenic phase of hercynitic orogenesis. That before the Upper Carboniferous there existed and orogenic phase is proved by the finds of fragments of true clayey schists in the siderite clayey schists of Ljubija as well as the find of a basal regressive-transgressive series in the base of the subgreywackes of Petrova Gora Mountain (I. Jurković, 1957). Consequently, the orogenic phase during which were formed the siderite beds of Ljubija would be the »second phase of faulting« in the sense of Ju. A. Bilibin (1955). The third phase after this author would be that which in the Middle Permian led to a complete raising of the geosyncline and end of faulting, but this one is younger than the siderite beds of Ljubija, for they are involved in this faulting. To the second phase of faulting Ju. A. Bilibin (l. c.) connects the intrusions of batholiths or small intrusions of gabbro-plagioclase or gabbro-granosyenitic magmatic complex, and to the third phase (terrigenous) of the sedimentation the small intrusions of quartz-monconite-porphyry, granite-porphyry and quartz-albite-porphyry. In our opinion the mentioned magmatic complexes come into consideration for the explanation of the origin of the ore deposits in so far as the juvenile hypothesis of the origin of the iron ion is accepted.

Received 24. 06. 1960.

Institute of Mineralogy, Petrology and Ore Deposits,
Technological Faculty, Zagreb, Kačiceva 26.

TABLA — PLATE I

1. Brdo, Bosna etaža, povećanje 120 X, Nic + gustožrnata, panalotriomorfna struktura siderita.
Brdo, Bosna level, magnitude 120 X, dense-grained, pan-allotriomorphic texture of siderite.
2. Brdo, III. etaža, povećanje 55 X, Panalotriomorfna, gustožrnata struktura siderita; u gornjem desnom uglu slike mikrožilica kvarca.
Brdo, III. level, pan-allotriomorphic, dense-grained texture of siderite; in the upper right corner of the microphotograph a veinlet of quartz.
3. Brdo, V. etaža, povećanje 55 X, nic.+, »radijalno lepezasta« ili »sferulitska struktura« siderita s nepravilnim potamnjenjem zrna siderita.
Brdo, V. level, mag. 55 X, + nic., siderite with undulatory extinction, or sometimes with spherulitic structure.
4. Brdo, V. etaža, povećanje 55 X, + nic., nepravilno i valovito potamnjenje siderita.
Brdo, V. level, mag. 55 X, + nic., undulatory or irregularly extinction of siderite grains.



1



2



3



4

TABLA — PLATE II

5. Brdo, V. etaža, povećanje $120\times$. Kuglice gel-pirita (crno) u sideritu. Mikrokristalast kvarc (q) potiskuje siderit.
Brdo, V. level, mag. $120\times$, melnicovite-pyrite (gel-pyrite) as cryptocrystalline spherical grains (black) in siderite. Microcrystalline quartz (q) replaces siderite.
6. Brdo, III. etaža, povećanje $55\times$, finozrnata ili sitnozrnata struktura siderita sa zrnima sfalerita (crno) i agregatima mikrokristalastog kvarca (q).
Brdo, III. level, mag. $55\times$, fine-grained or medium-grained structure of siderite with grains of sphalerite (black) and with microcrystalline aggregates of quartz (q).
7. Brdo, I. etaža, poveć. $30\times$, + nic., panalotriomorfno zrnata struktura siderita.
Brdo, I. level, mag. $30\times$, + nic., pan-allotriomorphic texture of siderite.
8. Brdo, I. etaža, pov. $55\times$, + nic., finozrnati kvarc (q) potiskuje srednjezrnati siderit (s) po obodima zrnja ili po pršlinama. Uz kvarc ima nešto galenita (g). Zrna siderita nepravilno potamnjuju.
Brdo, I. level, mag. $55\times$, + nic., fine-grained quartz (q) replaces medium-grained siderite (s) along borders of grains or along cracks. There is some galena (g). The grains of siderite shows undulatory extinction.



5



6



7



8

TABLA — PLATE III

9. Brdo, II. etaža; poveć. $55\times$, + nic. Dva strukturna tipa siderita: u gornjem dijelu slike finozrnati siderit mutnih zrna od mineralnog okludiranog praha. Zrna imaju intergranularne filmove od tamne glinovito-ugljevite supstance. U donjem dijelu slike srednjezrnati siderit izometrijskih ili izduženih zrna, znatno prozirnijih i čistijih.
Brdo, II. level, mag. $55\times$, + nic. Two types of texture of siderite. In upper part of microphot. is fine-grained siderite with inclusions of opaque substance and therefore semiopaque. Intergranular films are of the same substance. In the lower part of the microphot. medium-grained siderite, equigranular or elongated grains, more clearer.
10. Brdo, II. etaža, poveć. $55\times$, izrazito zonarno građeni kristali siderita. Jedne zone su providnije, druge neprovidnije.
Brdo, II. level, mag. $55\times$, zonary developed crystals of siderite.
11. Brdo, II. etaža, povećanje $55\times$. Finozrnati, dosta neprovidan siderit parcijalno prekristalizirao u siderit krupnijeg zrna, koji je znatno providniji. Galenit (crno) potiskuje siderit.
Brdo, II. level, mag. $55\times$, fine-grained siderite, (interstices with brown clayey substance) partially precrystallized in coarser grained siderite. Galena (black) replaces siderite.
12. Brdo, III. etaža, poveć., $55\times$, + nic., »žilica« sitnozrnatog providnijeg siderita u gustozrnatom sideritu.
Brdo, III. level, mag. $55\times$, + nic. »Veinlet« of medium-grained, translucent siderite in dense-grained siderite.



9



10



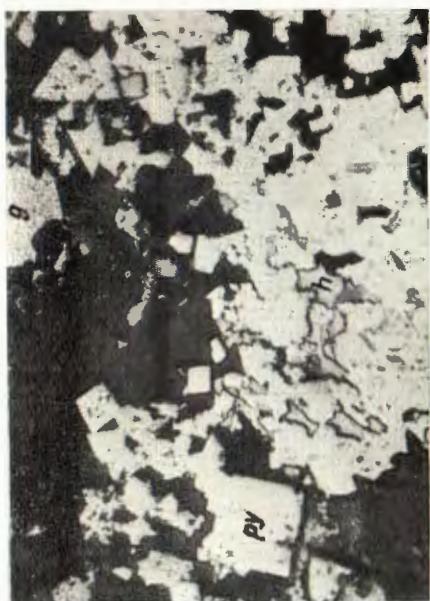
11



12

TABLA — PLATE IV

13. Brdo, III. etaža, poveć. 120 ×. Masice i kristalići pirita (py) potiskivani galenitom (g) i halkopiritom (h). Kvarc i siderit su na slici crnosive boje.
Brdo, III. level, mag. 120 ×. Masses and microcrystals of pyrite (py) replaced by galena (g) and chalcopyrite (h). Gangue (quartz and siderite) are darkgrey on the microphot.
14. Brdo, III. etaža, povećanje 120 ×. Kuglice melnikovit-pirita imaju unutarnju strukturu, koja podsjeća na strukture oruđnjenih bakterija. Jalovina je siderit.
Brdo, III. level, mag. 120 ×, globular masses of gel-pyrite. Inner texture very similar to mineralized bacteria. Gangue is siderite (black).
15. Brdo, br. 50, poveć. 120 ×. Orientirana izdvajanja lamela i tjelešaca pirotina i halkopirita (bijelo) u sfaleritu (tamnosivo). Izdvajanja su duž (111) sfalerita.
Brdo, No 50, mag. 120 ×. Orientated exsolution of lamellae and corpuscles of pyrrhotite and chalcopyrite along (111) of sphalerite.
16. Brdo, II. etaža, poveć. 120 ×. Pukotine kalavosti duž kojih se galenit troši u anglezit.
Brdo, II. level, mag. 120 ×. Cleavage along (100) of galena. Galena weathers to anglesite.



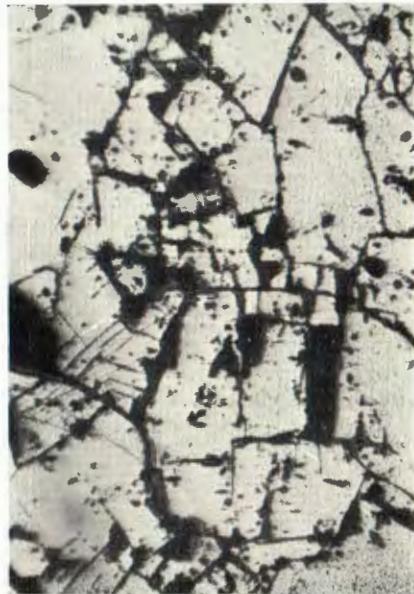
13



14



15



16

TABLA — PLATE V

17. Brdo, IV. etaža, poveć. $55\times$. Porozna tekstura getita (igličaste željezne rude). Pore (tamnosivo) su nepravilnih oblika i različitih dimenzija. U getitu (gt) se vide mikroskopski fine masice kvarca (nešto svjetlijе sivi ton).
Brdo, IV. level, mag. $55\times$, porous texture of goethite (acicular iron hydroxide) (gt). Pores (dark-grey) are irregular and of different dimensions. In goethite there are minute masses of quartz (q) light-grey).
18. Brdo, IV. etaža, poveć $55\times$. Prilično kompaktan, mikroporozan getit. U getitu (bijelo) ima sitnih masica kvarca i listića minerala glina.
Brdo, IV. level, mag. $55\times$. Compact, microporous goethite. In goethite (white) there are minute masses of quartz and foliae of clay minerals.
19. Brdo, IV. etaža, poveć. $55\times$. U poroznom mikrokristalastom getitu (gt) vide se žilice psilomelana s djelomičnom pretvorbom u piroluzit (p).
Brdo, IV. level, mag. $55\times$. In porous microcrystalline goethite there are veinlets of psilomelane with some pyrolusite (p).
20. Brdo, I. etaža, poveć. $55\times$. Vrlo fina mreža niti hematita debelih 5 do 10 mikrona. Okca koju tvore te niti ispunjena su getitom (gt). Promjeri okaca iznose od 10 do 100 mikrona. Dimenzije kristalića hematita u nitima su ispod 5 mikrona. Getit je mikro do kriptokristalast, zrna i vlakanca su manja od 5 mikrona. Pojedina okca ispunjena su kvarcom (crnosivo).
Brdo, I. level, mag. $55\times$. Very fine network composed of threads of hematite (he). Each thread is built of microcrystals of hematite (from 1 to 5 microns). Network is filled with goethite (grey) or quartz (q) (black). Goethite is microcrystalline and fibrous.



17



18



19



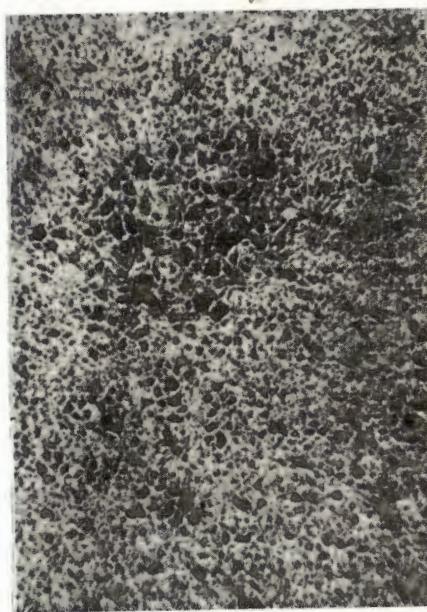
20

TABLA — PLATE VI

21. Brdo, br. 50, poveć. 55 X. Mrežolika struktura hematita (he). Pojedini dijelovi mreže imaju rombične presjeke (pseudomorfoza po sideritu). Tekstura je porozna. Zidovi mreže izgrađeni su od mikrokristalastog hematita.
Brdo, No 50, mag. 55 X. Network texture of hematite (he). Locally pseudo rhombohedral texture (earlier siderite). Texture is porous. Hematite is microcrystalline.
22. Brdo, IV. etaža, poveć 55 X. Mikrocelularna građa hematita s nešto kvarca.
Brdo, IV. level, mag. 55 X. Microcellular texture of hematite with some quartz.
23. Brdo, I. etaža, poveć 55 X. Ritmičke alternacije porognog hematita s kompaktnjom getitsko-hematiskom rudom.
Brdo, I. level, mag. 55 X. Rhythmic alteration of porous hematite with geothitic-hematitic masses.
24. Nova Litica Gornja, nulta etaža, poveć. 120 X, + nik. Kvarc (q) i nemalit (n) potiskuju siderit (s).
Nova Litica Gornja, O. level, mag. 120 X, + nic. Quartz (q) and nemalite (n) replace siderite (s).



21



22



23



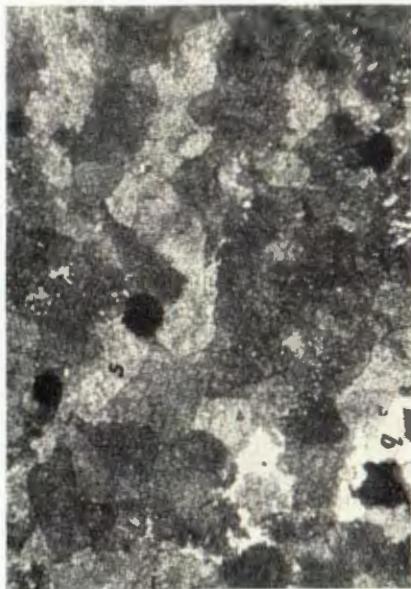
24

TABLA — PLATE VII

25. Nova Litica Gornja, poveć. $55\times$. Sfalerit (crno) i kvarc (q) potiskuju zrnati siderit (s).
Nova Litica Gornja, mag. $55\times$. Sphalerite (black) and quartz (q) replace grained siderite (s).
26. Nova Litica Gornja, povećanje $120\times$. Okrugla zrnca gel-pirita (crno) u sideritu (s). Kvarc (bijelo) potiskuje siderit. U kvarcu malo galenita (crno). Kvarc ima sitna zrnca (bijele boje) po sideritu.
Nova Litica Gornja, mag. $120\times$. Globular grains of gel-pyrite (black) in siderite (s). Quartz (white) replaces siderite. In the quartz some galena (black). Dispersed quartz grains (white) in siderite.
27. Trešnjica, XII. etaža, povećanje $55\times$, + nik. Krupnozrnat barit, optički anomalan i s pojavama rekristalizacije po granicama zrnja ili po prslinama. Rekristalizat ima veličine zrna od 30 do 70 mikrona.
Trešnjica, XII. level, mag. $55\times$, + nic. Coarse-grained barite, optically anomalous with recrystallisation along cracks and borders of grains (grains of the recrystallisate from 30–70 microns).
28. Nova Litica Gornja, II. etaža, povećanje $120\times$. Galenit (g) uklapa ostatke potiskivanja burnonita (bu). Sfalerit (sf) je korodiran, potiskuju ga galenit i burnonit.
Nova Litica Gornja, II. level, mag. $120\times$. Bournonite as remnants of replacement in galena (g). Galena and bournonite replace sphalerite (sf).



25



26



27



28

TABLA — PLATE VIII

29. Trešnjica, XII. etaža, povećanje 120 X. Idioblasti sfalerita (sf) sitasto ispunjeni inkluzijama siderita.
Trešnjica, XII. level, mag. 120 X. Idioblastic crystals of sphalerite (sf) with sieve-like inclusions of siderite.
30. Trešnjica, XII. etaža, povećanje 320 X. u cedrovom ulju. Izdvajanja lamela halkopirita u sfaleritu (sf).
Trešnjica, XII. level, mag. 320 X, cedar oil. Exsolution of lamellae of chalcopyrite in sphalerite (sf).
31. Nova Litica Gornja, II. etaža, povećanje 120 X, + nik. Sfalerit (sf) sa galenitom (g), halkopiritom (h) i tetraedritom (t).
Nova Litica Gornja, II. level, mag. 120 X, + nic. Sphalerite (sf) with galena (g), chalcopyrite (h) and tetrahedrite (t).
32. Nova Litica Gornja, III. etaža, povećanje 55 X. Pseudomorfoza getita i hematita po piritu. Okolo mrežolika tekstura hematita s malo getita.
Nova Litica Gornja, III. level, mag. 55 X. Pseudomorphosis of goethite and hematite after pyrite. Around net-work texture of hematite with some goethite.



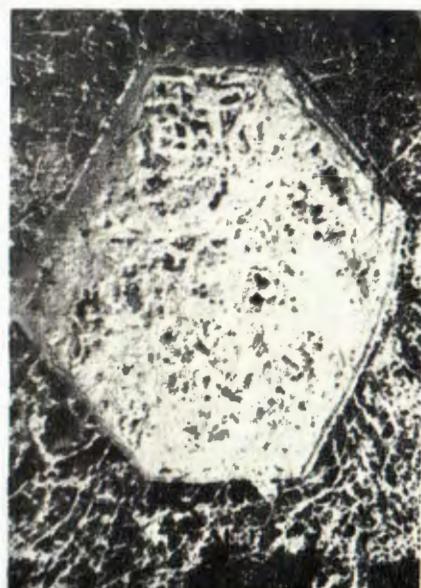
29



30



31



32

TABLA — PLATE IX

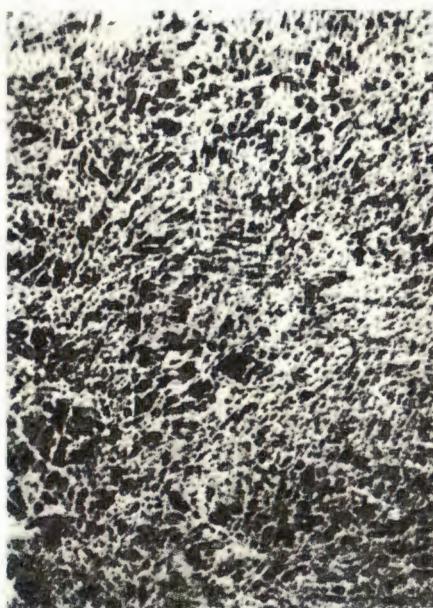
33. Nova Litica Gornja, III. etaža, povećanje $120\times$. Manganit (?) pločasta habita, jasne kalavosti. Krvavocrveni unutarnji refleksi.
Nova Litica Gornja, III. level, mag. $120\times$. Manganite (?), crystals with distinct cleavage, in crossed nicols red internal reflections.
34. Nova Litica Gornja, IV. etaža, povećanje $55\times$. Mikrokristalast getit s brojnim sitnim, idiomorfno razvijenim kristalićima kvarca (tamnosivo) i listićima minerala glina. Korodirani kristali (relikti) pirita (bijelo) u getitu.
Nova Litica Gornja, IV. level, mag. $55\times$. Microcrystalline goethite with minute idiomorphically developed crystals of quartz (darkgrey) and folliae of clay minerals. Corroded grains of pyrite (white) in goethite (gt).
35. Nova Litica Gornja, III. etaža, povećanje $55\times$. Pseudomorfoza mikrokristalastog hematita po sideritu. Okašta (crno) su rombičnih ili nepravilnih presjeka.
Nova Litica Gornja, III. level, mag. $55\times$. Pseudomorphosis of microcrystalline hematite after siderite. Holes (black) are of rhombohedral or irregular shape.
36. Nova Litica Gornja, povećanje $55\times$. Mrčolika tekstura hematita. Čelule su raznih oblika i dimenzija. Vrlo malo getita (sivo).
Nova Litica Gornja, mag. $55\times$. Network texture of hematite (white) irregular holes. Very little of goethite (grey).



33



34



35



36

TABLA — PLATE X

37. Nova Litica Gornja, III. etaža, povećanje 55×. Celularna grada hematita (bijelo). Po sredini slike prslina oko koje je dosta getita (sivo). Porozitet rude značajno razvijen.
Nova Litica Gornja, III. level, mag. 55×. Network of hematite (white). In the middle of the microphotograph a crack around which is to be seen goethite (grey). Porosity distinct.
38. Kozin, nulta etaža, povećanje 55×, + nik. Lepezasta struktura siderita, zrna valovito potamnjuju.
Kozin, 0. level, mag. 55×, + nic. Fan-like texture of siderite. The grains of siderite with undulatory extinction.
39. Kozin, V. etaža, povećanje, 55×. Mikrobrečasta struktura siderita (s) i pirita (py).
Kozin, V. level, mag. 55×. Microbrecciated texture of siderite (s) and pyrite (py).
40. Bjeljevac, XV. etaža, povećanje 120×. Romboedrijska strukturalna mreža hematita, kao pseudomorfoza po sideritu. Ruda je porozna. Hematit je mikrokristalast.
Bjeljevac, XV. level, mag. 120×. Rhombohedral network texture of hematite, as pseudomorphosis after siderite. Texture is porous. Hematite is microcrystalline.



37



38



39



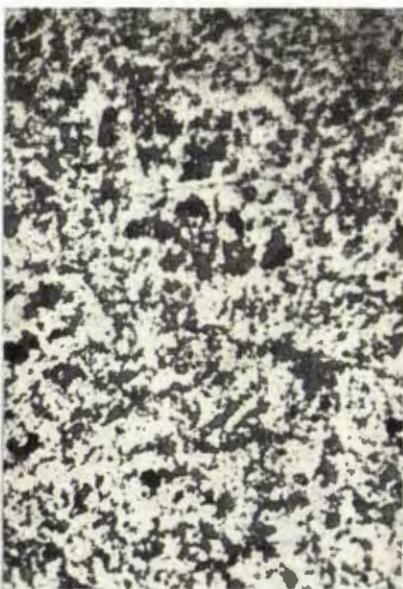
40

TABLA — PLATE XI

41. Bjeljevac, XV. etaža, povećanje 200×. Niti i grančice hematita (he) izgrađene su od mikrokristalastog hematita veličina individuma od 5 do 10 mikrona.
Bjeljevac, XV. level, mag. 200×. Threads and »branchlet« of microcrystalline hematite (he) with grains from 5 till 10 microns.
42. Kozin, V. etaža, povećanje 120×. Intimno prorasle strukture hematita (bijelo) i kvarca (sivo). Hematit je mikrokristalast. Pore su na slici crne.
Kozin, V. level, mag. 120×. Intimate intergrowth of hematite (white) and quartz (grey). Hematite is microcrystalline. Black are pores.
43. Kozin, V. etaža, povećanje 55×. Pseudomorfoze kriptokristalastog hematita po sideritu. Središnji dijelovi ranijih kristala siderita su izluženi.
Kozin, V. level, mag. 55×. Pseudomorphosis of cryptocrystalline hematite after siderite. The inner parts of siderite crystals are dissolved.
44. Bregovi, br. 1, povećanje 55×. Vrlo fine mikroporozne teksture getita s lokalno krunjnjim porama. U getitu masice i kristalići kvarca.
Bregovi, No. 1, mag. 55×. Very fine microporous texture of goethite, locally more spacious pores (black). In goethite (white) minute masses and microcrystals of quartz (grey).



41



42



43



44



TABLA — PLÄTE XII

45. Bregovi, br. 1, povećanje 55 X. Porozna tekstura getita. Pore (crno) su raznih oblika i veličina.
Bregovi, No. 1, mag. 55 X. Porous texture of goethite. Pores (black) are of irregular form and shape.
46. Bregovi, br. 1, povećanje 55 X. Vrlo porozna tekstura getita.
Bregovi, No. 1, mag. 55 X. Very porous texture of goethite.
47. Redak, br. 1, povećanje 450 X. Mikrokristalasta struktura poroznog piroluzita.
Redak, No. 1, mag. 450 X. Microcrystalline texture of porous pyrolusite.
48. Redak, br. 3, povećanje 120 X. U gornjem dijelu slike porozan mikrokristalast getit iz kojeg izrasta caklovica radijalnovlaknate strukture (sredina slike), izgrađujući snopove poput palminih listova. Crno na slici su pore i šupljine.
Redak, No. 3, mag. 120 X. In the upper part porous microcrystalline goethite. In the middle part of the micropograph is to be seen radially-fibrous structure of goethite.



45



46



47



48

TABLA — PLATE XIII

49. Jerkovača, br. 6, povećanje $55\times$, + nik. Radijalno-vlaknata struktura caklovica (getita) s izraženim anizotropnim efektima.
Jerkovača No. 6., mag. $55\times$, crossed nicols. Radially-fibrous structure of goethite. Anisotropism distinct.
50. Jakarina kosa, br. 9, povećanje $55\times$. Žilica kvarca presijeca getit (gt). Getit je porozan (crno) i intimno prorasao sa kvarcom (sivo) i lističavim mineralirna glina.
Jakarina kosa, No. 9, mag. $55\times$. Veinlet of quartz (q) crosscuts goethite (gt), which is intimately intergrown with quartz (grey) and foliated minerals of clay group.
51. Jakarina kosa, br. 9, povećanje $120\times$. Idiomorfno razvijeni kristalići kvarca (sivo) i vrlo sitni lističi minerala glira u getitu (svijetlosivo). Oko nekih pora (crno) radijalnovlaknati getit.
Jakarina kosa, No. 9, mag. $120\times$. Idiomorphically developed crystals of quartz (grey) and foliated clay minerals in microcrystalline goethite (light-grey). Around pores (black) radially-fibrous goethite.
52. Jakarina kosa, br. 9, povećanje $230\times$. Lističi minerala glina, raznih dužina, neki savijani, ponegdje u gustim spletovima, te ksenomorfne masice kvarca (q) u getitu (gt).
Jakarina kosa, N. 9, mag. $230\times$. Foliated clay minerals, folliae of different length, a certain number curved. Xenomorphic masses of quartz (q) in goethite (gt).



49



50



51



52

TABLA — PLATE XIV

53. Baščine, R-2, povećanje 55×. Radijalno-vlaknata struktura getita (caklovice).
Baščine, R-2., mag. 55×. Radially fibrous structure of goethite.
54. Baščine, br. 7, povećanje 200×. Hematit (bijelo) i getit (svijetlosivo) izgraduju mrežoliku teksturu. Getit i hematit su mikrokristalasti. Crnosivo su šupljine u rudi. Baščine, No. 7, mag. 200×. Microcrystalline hematite (white) and goethite (light-grey) build net-like texture.
55. Baščine, br. 7, povećanje 120×. Romboedrijska mreža hematita (bijelo) s getitom (sivo) u celularnim prostorima. Crno su šupljine.
Baščine, No. 7, mag. 120×. Rhombohedral network of hematite (white) with goethite (grey) in the cellulae.
56. Baščine, br. 7, povećanje 430×, u cedrovom ulju. Povećana struktura sa slike Fot. 55. Vrlo jasna razlika između mase mikrokristalastog getita (gt) i hematitskih niti (he). Hematit je također mikrokristalast. Po sredini niti hematita kanalici ispunjeni getitom. Crno su šupljine.
Baščine, No. 7, mag. 430×, in cedar oil. Magnified position from the microphotograph No. 55. Very distinct difference between microcrystalline goethite (gt) and microcrystalline hematite (he). In the hematitic threads is to be seen microchannels filled with goethite. Pores are black.



53



54



55



56

TABLA — PLATE XV

57. Bašćine, R-2, povećanje 120 ×. Radijalno-koncentrične tvorbe piroluzita u šupljima getitskih masa. Piroluzit (p) je prutičast i porozan. Crno su šupljine.
Bašćine, R-2, mag. 120 ×. Radially-concentrical texture of pyrolusite (p) in holes of goethite (gt). Pyrolusite is columnar and porous.
58. Bašćine, R-2, povećanje 120 ×. Radijalno-koncentrična građa prutičastog piroluzita (p). Crno su šupljine, getit je siv (gt).
Bašćine, R-2, mag. 120 ×. Radially-concentrical texture of columnar pyrolusite (p). Pores (black) in goethite (gt).
59. Bašćine, R-2, povećanje 120 ×. Grozdaste (pg), vlaknate (pv) i ritmički-koncentrične strukture piroluzita.
Bašćine, R-2, mag. 120 ×, botriodal (pg), fibrous (pv) and rhythmic texture of pyrolusite.
60. Bašćine, R-7, povećanje 120 ×. Masice elementarnog srebra u šupljinama getita (gt).
Bašćine, R-7, mag. 120 ×. Masses of silver (white) in goethite (gt). Black are holes.



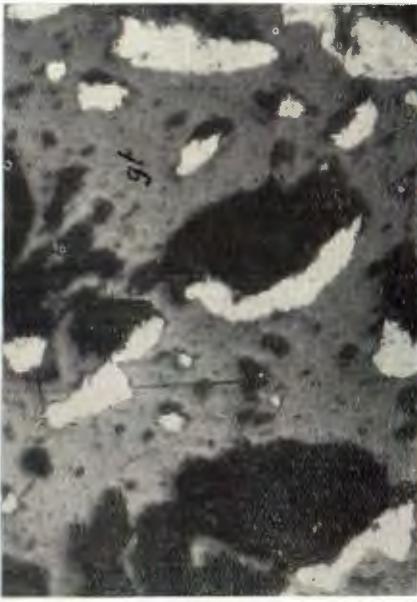
57



58



59



60

TABLA — PLATE XVI

61. Vukulja, br. 2, povećanje $55\times$. Mikrokristalast psilomelan (ps) sa sferolitima getita (gt). Crno su šupljine.
Vukulja, No. 2, mag. $55\times$. Microcrystalline psilomelane (ps) with spherulites of goethite (gt). Pores are black.
62. Tomašica, Točak br. 7, povećanje $120\times$. Caklovica sa vlaknatim getitom (gt). Vlakna izgraduju snopove poput listova palme. U gornjem desnom uglu slike mikrokristalast getit, jako porozan. U sredini slike kriptokristalaste mase getita (g-kr). U getitu fine prsline.
Tomašica, Točak, No. 7, mag. $120\times$. Botriodal masses of fibrous goethite (gt), in the centre cryptocrystalline goethite (g-kr). In the right upper part microcrystalline, porous goethite.
63. Tomašica, Točak, br. 7, povećanje $55\times$. Celularna građa getita.
Tomašica, Točak, No. 7, mag. $55\times$. Cellular texture of goethite.
64. Tomašica, Točak br. 7, povećanje $55\times$. U mikrokristalastim masama poroznog getita nalaze se ritmički-koncentrične ovojnice vlaknatog getita.
Tomašica, Točak, No. 7, mag. $55\times$. Rhythmically-concentric alteration of fibrous goethite in microcrystalline porous goethite.



61



62



63



64

TABLA — PLATE XVII

65. Tomašica, Stojančići br. 10, povećanje $55\times$. Ritmičke strukture getita (gt). Pojedine ovojnice su razne tvrdoće i manje ili više porozne. U gornjem lijevom uglu zemljast limonit s infiltracijama getita.
Tomašica, Stojančići, No. 10, mag. $55\times$. Rhytmically-alterations of less or more porous microcrystalline goethite (gt). In the left upper part earthy limonite.
66. Tomašica, Gradina, br. 29, povećanje $55\times$. Mikroporozan getit (sivo bijelo) prerasao s kvarcem i lističavim mineralima glina (sivo). Šupljine su crne.
Tomašica, Gradina, No. 19, mag. $55\times$. Microporous goethite (white-grey) intergrown with quartz and clay minerals (grey). Pores are black.
67. Tomašica, Gradina, br. 19, povećanje $120\times$. Ista slika kao 66, ali povećana. Idiomorfno razvijeni kristalići kvarca (crnosivo) i listići minerala glina u mikrokristalastom i mikroporoznom getitu (gt).
Tomašica, Gradina, No. 19, mag. $120\times$. The same as above, but magnified. Idiomorphic crystals of goethite and foliated clay minerals in microcrystalline and microporous goethite (gt).
68. Tomašica, Stojančići, R-6, povećanje $55\times$. Okrugla i malo ovalna zrnca (pizoliti) »branta«. Brant je kriptokristalasta smjesa getita i dijelom amorfne alofanoидне gline. Zrnca su obavijena filmom kripto do mikrokristalastog getita (bijelo). Crno su šupljine.
Tomašica, Stojančići, R-6, mag. $55\times$. Rounded and oval grains (pizolites) of so called »brant«. »Brant« is intimate mixture of cryptocrystalline goethite and amorph (or cryptocrystalline) masses of clay. Intergranular films are of crypto-microprecipitated goethite (white). Black is hole.



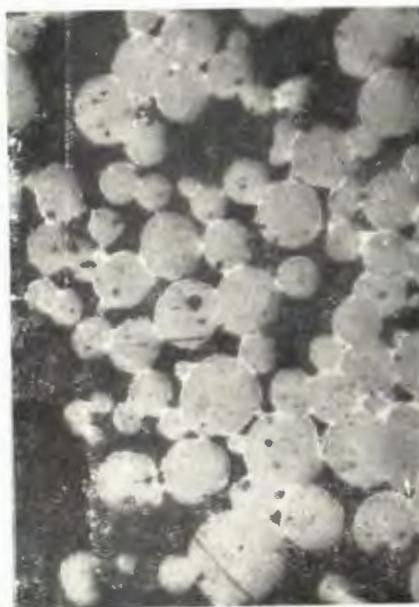
65



66



67



68