

## RASPORED ELEMENATA U BARITSKOJ ŽICI NA SJEVERNOJ KIJAČKOJ KOSI U PETROVOJ GORI

Ispitana je raspodjela elemenata, napose stroncija u profilima žice na različitim dubinama. Korištena je metoda kvantitativne spektralne analize.

Raspored elemenata u nekoj mineralnoj žici može biti rezultat djelovanja različitih činilaca. Izabrana je relativno jednostavna monomineralna žica, i to baritna žica na sjevernoj Kijačkoj kosi u Petrovoj gori, kako bi se odredio raspored elemenata u njoj i iz toga izveli zaključci o prilikama koje uvjetuju promjene u kemizmu takove žice.

Na brdu Kijak nalazi se najsjeverniji povor baritnih žica koji pripada epitermalnom rudnom području s baritnim i sideritno-baritnim pojavama u južnom dijelu metalogene oblasti Petrove gore. Ovaj povor predstavlja i granicu baritne zone prema mezothermalnoj zoni sa sideritno-kvarcnim i kvarcnim pojavama, koja se prostire dalje prema sjeveru.

Žice barita nastale su ispunjavanjem prslina i pukotina u pješčenjacima i konglomeratima. Singenetska tektonska kretanja izazvala su izvjesne poremećaje baritnih žica i prouzrokovala postanak novih prslina koje su se ispunile mladim mineralima. Postrudna tektonika imala je za posljednicu pojavu rekristalizacije barita: krupni kristali barita I rekristalizirani su djelovanjem pritiska djelomično ili potpuno u sitnozrnati barit II, a i ovaj je ponegdje rekristaliziran u barit III sa zrnima mikrodimenzija.

Unutar samog baritnog područja nailazi se na izvjesnu pravilnost u odnosu barita prema sideritu: siderit se sve više javlja u sjevernim povorima baritnih žica, on ispunjava tanke žice i tanje dijelove debelih žica, a ima ga više u žicama koje su djelovanjem singenetske tektonike jače poremećene. Ove okolnosti ukazuju na to da su rudonosne otopine koje su dale siderit ulazile u već postojeće baritom ispunjene pukotine ili u obližnje pukotine malenih razmjera koje su nastale djelovanjem tektonskih pokreta. Da su te otopine ulazile u potpuno nove pukotine, siderit bi bio prostorno odijeljen od barita; upravo to se je i dogodilo s otopinama koje su dale materijal ostalih dviju paragenetskih zona. Može se stoga reći, da je postojeća zonalnost u ovoj oblasti odraz tektonskih kretanja.

Nameće se zaključak o diskontinuiranoj ascenziji rudonosnih otopina. To izgleda jasnim na odnosu dvaju minerala, barita i siderita, pa se taj zaključak može proširiti i na mogućnost pulsacionog pridolaženja i onih otopina koje su davale samo barit (i, naravno, sam siderit). U tom slučaju mogla bi se očekivati razlika u kemizmu barita pojedinih pulsacionih perioda.

Međutim, razlika u kemizmu ne bi se mogla pripisati samo pridolaženju otopina nešto drugačijeg sastava. U obzir treba uzeti i više drugih činilaca koji čitavu sliku mogu veoma zamrsiti. Teško je, naime, razlučiti djelovanje svakog pojedinog od njih jer nastupaju zajednički pa im se djelovanja superponiraju.

Rudonosne otopine na svom putu od magmatskog izvora prema višim slojevima nose veću ili manju asocijaciju kemijskih elemenata u obliku nedisociiranih molekula, otopljenih plinova, jednostavnih i kompleksnih iona, pa dijelom i u obliku koloida. Kretanjem otopina mijenjaju se i parametri ravnoteže pa se i odnosi u otopini promijene – i kvalitativno i kvantitativno. Snižavanje temperature ima utjecaja na topivost i krutih tvari i plinova; u vezi s time mijenja se stepen disocijacije nekih molekula, pojavljuju se ioni kojih je do tada bilo malo ili ih uopće nije bilo. Smanjenjem pritiska izlaze plinovi iz otopina, smanjuje se topivost nekih tvari i one se izlučuju. Sve ove promjene imaju odraza na koncentraciju vodikovih iona a time i na daljnje ponašanje rudnih otopina. Djelovanje otopina na okolne stijene također dovodi do promjena ravnoteže pa time i do promjena u sastavu otopina. Približavanjem površini raste mogućnost raznih reakcija s vadoznim vodama; uz to dolazi i do oštrijih promjena u oksidacijsko-redukcijskom potencijalu otopina. Jednom već izlučeni minerali bit će izloženi djelovanju vadoznih voda i novih dovoda rudonosnih otopina, pa djelomično ili potpuno otapani, prekrystalizirani i odnošeni.

Zbog svega toga treba pokušati da se dođe do zaključaka o naravi rudonosnih otopina, o oblicima u kojima se rudni materijal transportira, o prilikama koje dovode do izlučivanja barita i o naknadnim promjenama tog barita.

Potrebno je razmotriti porijeklo sastojaka baritne žice, u prvom redu barija, sumpora i kisika; s pitanjem porijekla povezano je pitanje transporta a s načinom transporta u vezi je i način postanka barita.

Za barij treba prihvatiti ascendentno porijeklo. Ne postoje znakovi koji bi ukazivali na izlučivanje okolnih stijena u kojima, osim toga, nema dovoljnih količina barija. Može se smatrati, da je barij transportiran u hidrotermalnim otopinama kao ion barija, odnosno kao barijev klorid, a nije isključena mogućnost prenosa u obliku kloridnog kompleksa  $(BaCl_4)^{2-}$ .

Sumpor može biti ascendentnog porijekla, ali i descendentnog. U potonjem slučaju mogao bi pridoći iz okolnih stijena ili bi mogao biti unesen vadoznim vodama u obliku topivih sulfida i sulfata. U pogledu okolnih stijena postavlja se pitanje potrebnih količina sumpora i njegove mobilizacije. Sumpor u vadoznim vodama morao bi potjecati od organskih sumpornih spojeva i sulfidnih minerala, te bi morao biti mobiliziran

oksidacijom. O tim mogućim izvorima sumpora nema podataka, no mogućnost pridolazanja nekih količina sumpora i descendentnim putem ne može se potpuno isključiti. Za sumpor postoji mogućnost transporta u više oblika, što ovisi o prilikama u otopinama; mogu to biti ioni  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $(\text{S}_2)^{2-}$  pa i kompleksni oblici, a napose otopljeni sumporovodik. Dio sumpora koji je descendentnog porijekla bit će da je prenošen u obliku topivih sulfata.

Što se tiče kisika, ne izgleda vjerojatnim njegovo ascendentno porijeklo. Koncentracija kisika u dubljim dijelovima kore vrlo je malena; vezanog kisika ima doduše mnogo (voda, ugljični dioksid, silikati) no nisu jasni mogući putevi njegova oslobađanja iz tih spojeva. Uz određene uvjete redoks-potencijala kisik bi se mogao oslobađati iz vode, no ne može se zaključiti na prisutnost u hidrotermama takovih elemenata (u takovim oblicima) koji bi – prema poznatim podacima – ostvarivali redoks-sisteme s potrebnim potencijalima. Posebno je pitanje o mogućnosti oksidativnog djelovanja vode na neke ione, u prvom redu sumporne. Do takvog djelovanja moglo je doći uz izuzetne okolnosti, pa stoga treba uzeti u obzir mogućnost djelomične oksidacije sumpornih spojeva u hidrotermama bez učešća descendentnog kisika. Kisik je mogao pridolaziti difuzijom atmosferskog uzduha, prinošenjem u vadoznim vodama i kombinacijom obaju ovih načina, pri čemu je udio vadoznih voda ovisio o klimatskim prilikama na površini. U tim vodama kisik je prenošen kao otopljeni plin i u sastavu topivih spojeva.

U pogledu izlučivanja barita dolazi u obzir kristalizacija iz otopine i taloženje. Ako se prihvati mogućnost kristalizacije, onda treba pretpostaviti da je barij transportiran već u društvu sulfatnih iona, drugim riječima, barijev sulfat bio je otopljen u hidrotermama. S obzirom na sastav hidrotermalnih otopina i njihovu temperaturu koncentracija barijeva sulfata mogla je biti i nekoliko desetaka puta veća od one u čistoj vodi na nižim temperaturama. Međutim, može se postaviti pitanje o potrebnim velikim količinama hidrotermalnih otopina, a kako je već spomenuto, nije dovoljno jasan put oksidacije sumpora u ranim fazama hidrotermalnih otopina niti se može nešto pouzdano reći o sudionicima takovih reakcija.

Stoga izgleda kao da bi trebalo prihvatiti postanak barita taloženjem, dakle reakcijom  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$ , čemu bi proturječio kristalinitet barita. No, primarni sitnokristalični, pa i koloidni talog nije stabilan, osobito ako je i nadalje u kontaktu s otopinom. Sitni se kristali otapaju, a na njihov račun raste malen broj većih kristala koji uz povoljne uvjete mogu doseći i znatne dimenzije s jasno razvijenim kristalnim oblicima. Ipak se postanak krupnokristalastog barita može objašnjavati ne samo rekristalizacijom primarnog taloga (što možda i ne bi bilo dovoljno), nego i zaista polaganom kristalizacijom iz zasićenih otopina. Otopine su se zasićivale bilo na taj način što se je povećavala koncentracija sulfatnih iona uslijed oksidacije, bilo na taj način da su vadozne vode (kontinuirano ili diskontinuirano) razrjeđivale i ohlađivale hidrotermalne otopine; time je smanjivana koncentracija klorida pa je smanjivana i topivost  $\text{BaSO}_4$ . Uza sve to treba uzeti u obzir i ohlađivanje

otopina zbog kontakta s okolnim stijinama. Može se smatrati da je ohlađivanjem došlo i do promjena u polarnim svojstvima vode, što je imalo odraza na stabilnost kloridnih kompleksa s barijem.

Nije moglo nastati veliko prezasićenje otopina barijevim sulfatom, jer su fragmenti okolnih stijena dozvoljavali nastanak kristalnih klica postepeno, u tempu kojim su nastajali i uvjeti za izlučivanje barita. Brzina uspostavljanja uvjeta za odlaganje barita ovisi o više činilaca kao npr. o brzini pridolaženja hidrotermalnih otopina, o brzini njihovog hlađenja i razrjeđivanja, o brzini pridolaženja kisika, o brzini oksidacije sumpornih spojeva; ne smije se zanemariti ni eventualna promjenljivost koncentracije barija u hidrotermama, pa ni miješanje hidrotermalnih otopina na njihovom putu kao posljedice temperaturnog i koncentracijskog gradijenta.

Uzorci barita uzimani su s osnovnom namjerom da se iznađu eventualne pravilnosti u rasporedu elemenata odnosno u kemizmu barita. Te pravilnosti mogu se pojaviti u vezi s dubinom zalijeganja žice i u profilu žice. Stoga su uzorci uzeti s različitih nivoa, a u pojedinom nivou na podjednakim razmacima okomito na pružanje žice. S obzirom na debljinu žica ti su razmaci iznosili oko 30 cm. Osim 37 uzoraka iz žice na sjevernoj Kijačkoj kosi ispitano je i 13 uzoraka iz glavne žice povora Crkvine. Učinjeno je to radi dobivanja kompletne slike i radi mogućnosti uspoređivanja materijala ovih žica koje zauzimaju, svaka sa svoje strane, granične položaje u baritnoj zoni.

U pripravljenim uzorcima zastupana su sva tri tipa barita, od krupnokristalastog gotovo providnog barita I do gustog sitnozrnatog barita III. Prevladavaju ipak uzorci s različitim udjelima tipova I i II.

Za kvantitativno određivanje elemenata u baritu upotrebljena je metoda emisione spektralne analize. Ispitivanjem su obuhvaćeni elementi stroncij, olovo, kalcij, magnezij, željezo, mangan, bakar, silicij i aluminij. Prisutnost arsena, antimona i žive nije dokazana.

Srednji je sadržaj stroncija u svim uzorcima 2,07 dijelova Sr odnosno 4,34 dijela  $\text{SrSO}_4$  na 100 dijelova  $\text{BaSO}_4$ . Najčešće su zastupani uzorci s 1,6–2,4 dijela Sr na 100 dijelova  $\text{BaSO}_4$  (77% sviju uzoraka); više od 2,4 dijela Sr ima u 16% uzoraka, dok je svega 7% uzoraka sa sadržajem Sr ispod 1,6 dijela na 100 dijelova  $\text{BaSO}_4$ .

Ovi podaci daju povoda mišljenju da je sadržaj stroncija u ovim baritnim žicama u prvom redu odraz koncentracije stroncija u hidrotermalnim otopinama, odnosno odraz relativnih količina stroncija i barija. Očito je ipak da je postojalo djelovanje nekih faktora koji su imali utjecaja na varijacije sadržaja Sr i unutar grupe najčešćih koncentracija.

U uzorcima barita iz žice na Kijaku ukupno uzevši sadržaj stroncija ne mijenja se s dubinom. Ako bi se razlike u sadržaju stroncija trebale pripisati razlikama u koncentraciji rudnih otopina, moglo bi se reći da je ukupna razlika od kojih 60 m po padu žice (između najnižeg i najvišeg nivoa na kojima su uzimani uzorci) premalena da bi do takvih razlika došlo. Odnosi se kompliciraju prisutnošću triju tipova barita. Izračuna li se prosječni sadržaj stroncija u uzorcima koji sadrže barit I i pretežno barit I (s manjim udjelom barita II), pa sadržaj stroncija u uzorcima

koji sadrže podjednake količine tipova I i II i pretežno tip II, dobiva se za dublje nivoe žice slijedeći rezultat: uzorci s baritom I (i pretežno baritom I) sadrže oko 2,2 dijela Sr na 100 dijelova  $\text{BaSO}_4$ , a uzorci u kojima preteže barit II sadrže oko 1,9 dijelova Sr. Na višim nivoima žice dobivaju se odgovarajući podaci za barit I, ali se za barit II pojavljuju odstupanja prema višim vrijednostima. Ovakva je pojava zapažena i na uzorcima iz površinskih dijelova žice Crkvine. Osim toga, uzorci barita III iz Crkvina imali su izrazito manje Sr od ostalih tipova (u uzorcima s Kijaka nije zapažen izraziti tip III).

Može se zaključiti da rekristalizacijom barita I nastaje barit II nešto siromašniji stroncijem. Pri rekristalizaciji do koje je došlo djelovanjem pritiska sudjelovale su i otopine, u najmanju ruku ostaci matičnog luga koji su istisnuti iz kristalne mase odnosil' u većoj mjeri lakše topive komponente. Nije isključeno da je zapaženo obogaćenje barita II u površinskim dijelovima žice u vezi s ovim procesom.

U dubljim dijelovima žice na Kijaku (horizont 336 m i 350 m) opaža se izvjesna pravilnost u raspodjeli Sr kroz presjek žice. U sredini žice barit je bogatiji stroncijem, a prema rubovima sadržaj Sr opada da bi opet donekle porasao na južnom rubu. Međutim, na jednom nizu uzoraka nivoa 350 m upravo se na rubovima žice nalazi barit bogatiji stroncijem. Rezultati su pokazali, da srednji dijelovi žice sadrže relativno veći udio barita I, a u spomenutom nizu uzoraka s nivoa 350 m upravo oni s ruba sadržavali su više barita I. Nameće se zaključak, da je lakše dolazilo do rekristalizacije barita na rubovima žica, a upravo graničnom zonom žice prema okolnoj stijeni lakše su prolazile otopine koje su mogle odnositi stroncij. U vezi s izvjesnim porastom sadržaja stroncija na jednom rubu žice mogao bi se izvesti zaključak, da se radi o daljnjem otvaranju pukotine i o kristalizaciji svježih obroka barita. Nije isključeno da su novi obroci otopina sadržavali nešto više Sr od posljednjih obroka ranije faze. Ova pojava opaža se i na jednom nizu uzoraka s višeg nivoa (360 m), gdje uzorak uz rub žice predstavlja rekristalizacijom gotovo nenačeti monokristal barita I i sadrži relativno mnogo stroncija.

Treba razmotriti i mogući utjecaj promjene temperature otopina na ovakvu raspodjelu.

Topivija komponenta dalje će dospjeti i kasnije kristalizirati, te bi se stoga moglo očekivati – kad ne bi bilo drugih efekata – da će dublji dijelovi baritnih žica biti siromašniji na stronciju.

Pri ascenciji otopina kroz pukotine dolazi do najjačeg hlađenja na kontaktu s okolnim stijenama. U tom pogledu trebalo bi očekivati neke razlike u kemizmu kristalne mase s obzirom na širinu pukotine. U vrlo uskim pukotinama (širine nekoliko centimetara) hlađenje bi bilo naglo i zahvatilo bi čitavu količinu otopine, dok bi u širokim pukotinama hlađenje u prvom redu zahvatilo rubne dijelove; u prvom slučaju kristalizacija bi bila naglija, u drugom polaganija; u prvom slučaju vjerojatno bi kristalna masa kroz čitav presjek bila po svom kemizmu homogenija, u drugom slučaju došlo bi do nekih razlika u tom pogledu. Jasno je, da hlađenje otopine odnosno stabiliziranje određene temperature ovisi o

toplinskom kapacitetu okolnih stijena, ali i o brzini pridolaženja svježih obroka hidrotermalnih otopina.

Ova razmatranja o mogućem utjecaju temperature na raspodjelu stroncija vrijedila bi kada bi dolazilo do kristalizacije barita iz otopine koja samo uslijed hlađenja postaje zasićenom. Međutim, polazeći od pretpostavke da hidroterme nisu nosile otopljeni barijev sulfat nego je taj mogao nastati tek kada je bilo dovoljno sulfatnih iona odnosno dovoljno kisika, može se zaključiti da u tom pogledu utjecaj temperature na raspodjelu Sr neće imati odviše veliku težinu. Nema doduše sumnje da prve klice kristalne faze nastaju na rubu, uz okolne stijene (i zbog hlađenja i zbog pridolaženja vadoznih voda s kisikom i sulfatima), ali u otopini koja kreće naviše postoji turbulencija koja djeluje u smislu izjednačivanja toplinskih i materijalnih razlika kroz presjek otopine. Ipak se može postaviti pitanje, hoće li taj efekt izjednačivanja biti dovoljno izražen u širokim pukotinama, osobito pri polaganom ulaženju otopina. Kristali će početi rasti na rubovima pukotina (a vjerojatno ponešto i u samoj otopini), pri čemu prva ispada najteže topiva komponenta – osobito ako količinski jako prevladava, dok se matični lug obogaćuje lakše topivom. Rastući od ruba prema sredini pukotine kristali se moraju postepeno obogaćivati i lakše topivom komponentom. Na taj način mogao bi se objasniti veći sadržaj Sr u baritu sa sredine žice.

U ovom slučaju radi se o razmjerno širokim žicama (1–2 m) i nije isključeno da je i raspodjela temperature u otopini imala izvjesnog odraza na karakteristike raspodjele stroncija u baritnoj masi.

Odnos koncentracije stroncija prema koncentraciji barija morao je u otopinama biti povoljniji za Sr nego što je u baritu, jer je topivost  $\text{SrSO}_4$  mnogo veća od topivosti  $\text{BaSO}_4$ .

U mrežici  $\text{BaSO}_4$  našli su se i ioni Sr zamjenjujući ione barija što im omogućava sličnost ionskih polumjera. Ovdje se ponovno javlja temperatura kao jedan od činilaca raspodjele Sr u baritu. U principu, pri višoj temperaturi veća je mogućnost ugradnje stranih iona u rešetku »domaćina«. Za razmatrani slučaj taj činilac ne mora biti od naročite važnosti; radi se, s jedne strane, o gotovo neograničenim mogućnostima zamjene barija stroncijem, a s druge strane raspon temperature u vrijeme kristalizacije barita vjerojatno je bio umjeren, te bi teško bilo zamijetiti razliku u kemizmu sve i kad ne bi bilo prekrivanja drugim utjecajima.

Daljnja mogućnost utjecaja temperature sastoji se u donekle različitim odnosima topivosti  $\text{SrSO}_4$  i  $\text{BaSO}_4$  na različitim temperaturama: s padom temperature topivost  $\text{SrSO}_4$  u odnosu na topivost  $\text{BaSO}_4$  raste. Ova činjenica govori, da bi u principu trebalo očekivati manje Sr u baritu koji je nastao iz hladnijih otopina (bliže površini?). S druge strane, isto takav efekt moglo je imati izluživanje barita hladnijim otopinama, uključujući i vadozne vode.

Izvjesno smanjenje količine Sr u baritu I s približavanjem površini (zapaženo u žici Crkvine) moglo bi se djelomično pripisati ovim razlikama u topivosti. No suprotno ovom efektu javlja se obogaćenje stroncijem osobito barita II u dijelovima žice bliže površini, što se može objasniti većom topivošću  $\text{SrSO}_4$  odnosno ugradnjom većih količina Sr u rešetku

barita nakon što je u matičnim lugovima koncentracija Sr jače porasla. Treba dakako uzimati u obzir kretanje iona Sr prilikom rekristalizacije barita.

Ostali elementi ne pokazuju naročitih pravilnosti.

U gotovo svim uzorcima prisutno je olovo, ali pretežno u količinama koje su na granici osjetljivosti metode; u svega tri uzorka nađene su nešto veće količine koje ne prelaze red veličine  $0,0 \times \%$ . Ioni olova vjerojatno se nalaze u rešetki barita jer im sličnost ionskih polunjera omogućava zamjenu barijevih iona. Za spomenuta tri uzorka ne vide se razlozi ugrađivanja iona olova u većoj mjeri nego u ostalim uzorcima, pa se valjda radi o malenim količinama galenita.

Kalcij se u većini uzoraka nalazi u tragovima. U svega šest uzoraka ima ga u većim količinama i to vezanog kao karbonat; ovdje se pojavljuje s magnezijem, željezom i manganom. Može se zaključiti, da se radi o željezovitom dolomitu (Crkvine, horizont 63). Pojavljivanje kalcija u obliku dolomita ili ankerita vezano je za dublje dijelove žice Crkvine i žice na Kijaku.

Magnezij se javlja većinom tek u slabim tragovima (reda veličine  $0,00 \times \%$ ). U nekoliko uzoraka, pretežno iz Crkvina, javlja se u količinama maksimalno do  $0,2\%$  i to u društvu željeza i mangana, a ponegdje još i kalcija.

Pojavljivanje mangana (oko  $0,01\%$ ) vezano je uz pojavljivanje željeza koje se praktički ne javlja bez mangana.

Pojavljivanje četiriju elemenata: kalcija, magnezija, željeza i mangana treba promatrati zajednički. Kalcij je sudjelovao u ovoj asocijaciji tek u jednoj fazi tvoreći željezoviti dolomit. To su ujedno uzorci u kojima ima i najviše magnezija (Crkvine, horizont 63). Magnezij se javlja u većem broju uzoraka koji sadrže Fe i Mn, ali ne u svima. U potonjem slučaju radi se o limonitiziranom sideritu: pri procesu limonitizacije magnezij je migrirao iz dotadašnje asocijacije sa željezom i manganom. Takvi su većinom uzorci s Kijačke kose, no oni koji sadrže siderita imaju i magnezija.

Bakra ima u svim uzorcima, gotovo isključivo u slabim tragovima. Izuzetak čini nekoliko uzoraka s Kijaka gdje je sadržaj bakra nešto viši, paralelno višem sadržaju željeza odnosno siderita. Uzorci s Kijaka općenito su nešto bogatiji bakrom od uzoraka s Crkvina.

Silicij i aluminij pokazuju sličnost u raspodjeli što ukazuje na vjerojatno njihovo porijeklo u glinenoj tvari okolnih stijena. Uzorci s Kijaka bogatiji su ovim elementima.

Zaključno se može reći, da se u razmatranim baritnim žicama nalaze elementi koji se mogu podijeliti u tri grupe.

Jednu grupu sačinjavaju Ba, Sr, Pb (Ca).

Elementi ove grupe kristalokemijski su slični što naročito dolazi u obzir pri razmatranju odnosa Sr prema Ba. Sadržaj stroncija i njegov raspored u baritu odraz je koncentracije stroncija u hidrotermalnim otopinama i odraz promjena te koncentracije u vezi s temperaturnim režimom; uvjetovan je nadalje efektom rekristalizacije kao posljedicom tek-

tonskih pokreta; određena uloga pripada dinamici kretanja hidrotermalnih otopina, a do izražaja dolaze i pojave izluživanja.

Drugu grupu čine Fe, Mn, Mg, Ca (Cu).

Kaspored elemenata ove grupe vezan je djelomično uz procese trošenja, pa se opaža izvjesna diferencijacija po dubini žice. I ovu grupu čine kristalokemijski slični elementi. Opaženo povećanje koncentracije bakra u uzorcima s Kijaka i pojavljivanje siderita najavljuje prijelaz u drugu zonu.

Elementi treće grupe, silicij i aluminij, ne pokazuju pravilnosti u pogledu raspodjele. Pretežno potječu iz materijala okolnih stijena, a djelomično su doneseni hidrotermalnim otopinama. Obogaćenje žice na Kijaku ovim elementima, napose silicijem, ukazuje na prijelaz u slijedeću paragenetsku zonu.

Primljeno 12. 12. 1964.

Zavod za rudarsku kemiju  
Tehnološki fakultet  
Zagreb, Pierottijeva 6

#### LITERATURA

- Betehtin, A. G. /red/ (1955): Osnovnie problemi v učenii o magmatogenih rudnih mjestoroždenijah, 2. izd., Moskva.
- Garrels, R. M. (1960): Mineral equilibria at low temperature and pressure, New York.
- Jurković, I. (1953): Barit iz rudnika Dobrevo kod Zletova. Spomenica Miše Kišpačića, JAZU, Zagreb.
- Jurković, I. (1957): Metalogenija Petrove gore u jugozapadnoj Hrvatskoj, Geol. vjesnik 11, Zagreb.
- Kalinjin, D. V. (1964): O roli silnih elektrolitov v postmagmatičeskiih mineralo-obrazujuščih rastvorah. Geohimija, No. 2, 181.
- Konstantinov, M. M. (1961): O prirode sjeri mineralnih vod i gidrotermalnih mjestoroždenii. Geohimija, No. 11, 1027.
- Lebedjev, V. I. (1957): Osnovi energetičeskavo analiza geohimičeskiih procesov, Lenjingrad.
- Mehtieva, V. L. (1964): Izučeniye izotopnavo frakcionirovaniya sjeri, Geohimija, No. 1, 61.
- Tischendorf, G. (1955): Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gängen der fluorbarytischen Bleiformation Freibergs, insbesondere am Halsbrückener Spät. Freiburger Forschungshefte C 18, Berlin.
- Werner, C. D. (1958): Geochemie und Paragenese der Schwerspat-Flussspat-Gänge im Schmalkaldener Revier. Freiburger Forschungshefte C 47, Berlin.



D. SIFTAR

VERTEILUNG DER ELEMENTE IM BARYTGANG VON KIJAK  
IN DER PETROVA GORA

Die Verteilung der Elemente, insbesondere des Strontiums, wurde in den Gangprofilen auf verschiedenen Tiefen spektralanalytisch ermittelt. Obwohl im allgemeinen die Konzentrationsverhältnisse in hydrothermalen Lösungen als massgebend für die Verteilung zu betrachten sind, so liessen sich jedoch durch eine engmaschige Probenahme gewisse, manchmal erhebliche Abweichungen von den Durchschnittsgehalten feststellen. Als Ursachen dieser Abweichungen kommen in Betracht: Temperatureinflüsse (Löslichkeitsverhältnisse, Kristallisation, Mischkristallbildung, Nebengestein, Spaltenbreite), Auslaugungseffekte und tektonisch bedingte Rekrystallisationsvorgänge.

*Angenommen am 12. Dezember 1964.*

*Institut für Bergbauchemie  
Technologische Fakultät  
Zagreb, Pierottijeva 6/VI*