

Geol. vjesnik	28	295—309	3 sl. u tekstu, 5 tabli	Zagreb, 1975
---------------	----	---------	----------------------------	--------------

552.56(161.16.44)

**BORIS SINKOVEC**

## **SAMOZITNO-HEMATITNE RUDE PODRUČJA PAĐANA I PRIBUDICA KOD KNINA**

Pojave šamozitno-hematitne rude nalaze se u ladiničkim karbo-  
natnim stijenama. Na osnovi proučavanja mineralnog i kemij-  
skog sastava ruda utvrđeno je da su one marinskog porijekla i  
da željezo potječe od površinskog raspadanja ladiničkih klastita.

### **UVOD**

Pojave šamozitno-hematitnih ruda nalaze se 6–12 km SZ od Knina, na  
dva međusobno odvojena područja. Veći broj rudnih pojava utvrđen je  
na Debelom brdu koje leži sjeverno od sela Pađane, dok se u blizini  
željezničke stanice Pribudić nalazi samo nekoliko rudnih pojava.

Ove rudne pojave povremeno su istraživane od 1954. do 1962. god., a  
aksploatacija manjeg obima vršena je od 1956. do 1963. god.

Kerner (1920) je pojave željezne rude smatrao boksitima, te navodi  
da na Debelom brdu postoje boksitične tvorevine uz granicu karničkih  
vapnenaca i lijasa, a dijelom unutar karničkih vapnenaca. Mišljenja je  
da su ove pojave vjerojatno noričke starosti. Na geološkoj karti Schu-  
berta (1920), pojave željezne rude označene su kao boksitične naslage.  
Jurković (1962) rudne pojave Pađana i Pribudića uvrštava u marinska  
sedimentna željezna rudišta oolitno tipa i navodi da porijeklo željeza ni-  
je poznato.

### **GEOLOGIJA**

Oba uža rudonosna područja izgrađena su od srednjotrijaskih i jur-  
skih naslaga. Prema Grimaniju & dr. (1966), na anizičkim vapnenci-  
ma i dolomitima transgresivno leže ladinički sedimenti. U donjem dije-  
lu ladiničkih sedimenta nalaze se klastiti, čiji je litološki sastav veoma  
raznoлик. Prema ispitivanjima B. Šćavničar (1963), ovi klastiti nose

jasno obilježje submarinske vulkanske aktivnosti. U njihovom sastavu nalaze se kiseli staklasti tufovi, »pietra verde«, silicijske karbonatne stijene s radiolarijama, pelitski sedimenti izgrađeni od montmorilonskih glina i vulkanskog kvarca, te djelomično karbonatizirani ekvivalenti ovih šejlova. Ovi članovi serije različito su zastupljeni i često se izmjenjuju u lateralnom i vertikalnom smjeru. Debljina ladinčkih klastita je različita, a sjeverno od Debelog brda varira od 50 m do 400 m.

Na klastite se nastavljaju plitkomorski diploporni vapnenci koji se mjestimično izmjenjuju s dolomitima. Ovi vapnenci su od posebnog značenja, jer se u njima nalaze pojave željezne rude. Njihovu ladinčku starost odredio je Herak (1950).

U toku gornjeg trijasa more se povuklo, tako da su lijaski vapnenci transgresivni na ladinčke vapnence. U bazi lijaskih vapnenaca mjestimično se nalaze pojave boksita.

Trijaske i jurske naslage Debelog brda imaju generalni nagib u smjeru juga pod kutem od  $10^{\circ}$ – $30^{\circ}$ . U blizini vrha Debelog brda, u zoni rudnih pojava, postoji manja antiklinalna, tako da slojevi mjestimično blago padaju prema sjeveru.

Na području Pribudića trijasko i jursko naslage pripadaju zapadnom krilu jedne velike sinklinale (Grimani & dr., 1966). Nagib naslaga je blag ( $10^{\circ}$ – $30^{\circ}$ ) prema istoku i sjeveroistoku.

## RUDNE POJAVE

Većina rudnih pojava Debelog brda nalazi se u zoni dugoj 2,6 km i širokoj oko 100 m, koja se proteže neposredno južno od bila u pravcu istoka do pojave Tuk. Izvan ove zone, na južnoj padini Debelog brda i u pravcu zapada od rudne zone, nalazi se veći broj manjih izdanaka željezne rude.

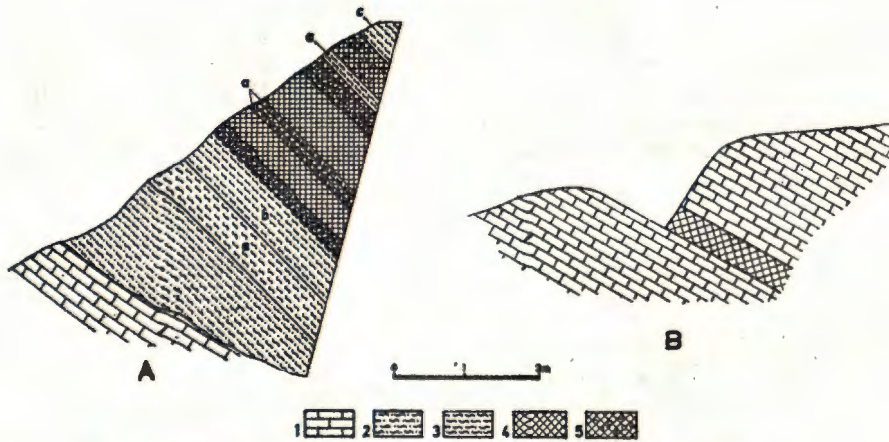
Kod Pribudića utvrđene su samo 3 rudne pojave, od kojih je najveća ona kod sela Mijatovići i koja je većim dijelom povađena.

Iako se pojave željezne rude nalaze u ladinčkim karbonatnim stijenama, one ne pripadaju istom nivou. Rudne pojave se nalaze u više nivoa, čiji se broj, zbog rasjeda, ne može utvrditi.

Prema obliku rudnih pojava možemo razlikovati dva tipa:

I. Rudne pojave slojnog oblika. Obično su ova ležišta izgrađena od šarenih glina koje prevladavaju u donjem dijelu ležišta, zatim oolitne rude, te konglomerata i breča kod kojih su valutice i kršje od vapnenca, a osnova je oolitna ruda. Dužina rudnih pojava iznosi najviše nekoliko desetaka metara, a debljina do 5 m. Rjeđe se nalazi samo oolitna ruda debela 20 cm–50 cm, interstratificirana među slojeve vapnenaca. Slojni tip rude manje je rasprostranjen i nalazi se samo na Debelom brdu (sl. 1).

II. Rudne pojave nastale ispunjavanjem krških udubljenja. Po svojem obliku ova rudna tijela slična ležištima boksita. Granica rudnog tijela s



Sl. 1 Geološki profil rudnih pojava Vučje guvno (A) i B-8 (B)

1. Ladiniački vapnenci, 2. Sive gline s kristalima dolomita,
3. Gline: a-ljubičaste, b-crvene, c-sive, 4. Oolitna ruda,
5. Valutice vapnenca u oolitnoj rudi.

Text-fig. 1 Geological cross-section of Vučje guvno (A) and B-8 (B) deposits

1. Ladinian limestone, 2. Grey clay with dolomite crystals,
3. Clay: a-violet, b-red, c-grey, 4. Oolitic ore, 5. Pebbles of limestone in the oolitic ore.

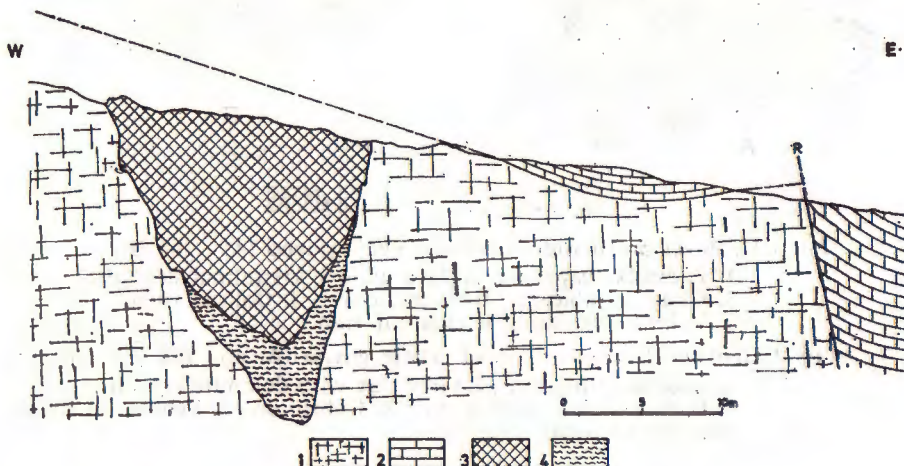
krovinskim vapnencima najčešće je ravna, a granica s podinskim vapnencima jako je nepravilna, što ukazuje da je ruda bila taložena na karstificiranu vapnenačku površinu. Rudna tijela su lećastog oblika, a po pružanju duga 10–20 m, rjeđe do 100 m. Debljina rudnih leća varira od 0,5 m do 5 m. Najveće rudno tijelo Mijatovići u Pribudiću dugo je 250 m, maksimalna širina mu je 20 m, a dubina 20 m (sl. 2). Gotovo redovno se uz željeznu rudu nalazi glina, naročito uz kontakt s vapnencem, a u rudi su česte valutice i kršje vapnenca. Neka veća rudna tijela tektonski su poremećena i izrasjedana u rudne blokove.

U ležištima željezne rude Pađana i Pribudića utvrđeni su slijedeći minerali: hematit, željezoviti silikati, žlit, karbonati, dijaspor, hidrargilit, titanit, cirkon, pirit, markazit i getit. Glavni minerali rude su hematit i željezoviti silikati, a ostali minerali su podređeni ili se javljaju samo u mikroskopskim količinama.

*Hematit* se većim dijelom nalazi u oolitima i detritičnim zrnima, ali je redovno prisutan i u Fe-silikatnom matriksu kao dispergirane nakupine u kojima je hematit kriptokristalast. U oolitima i zrnima hematit je kriptokristalast ili vrlo sitnozrnat (dužine zrna do 10  $\mu$ ).

*Željezoviti silikati* izgrađuju oolite u kojima se nalaze sami ili s hematitom, zatim Fe-silikatna detritična zrna, a najobilniji su minerali ma-

triksa. Najčešće su sitnolističasti, dužine listića 2-10  $\mu$  rijetko do 50  $\mu$ . Nalaze se i stupićasti kristali dugi do 150  $\mu$ , koji su mjestimično crvolikog oblika, kao i prizmatični makrokristali dugi do 500  $\mu$ . Makrokristali Fe-silikata redovno su pretaloženi. Najčešće su Fe-silikati zelene boje s pleohroizmom: X = bezbojan do svjetlozelen, Z (paralelno s kalavošću) = tamnozelen. Nalaze se i Fe-silikati sa zeleno-crvenožutim pleohroizmom.



Sl. 2 Geološki profil ležišta Mijatovići

1. Ladinčki masivni vapnenci, 2. Ladinčki slojeviti vapnenci,
3. Željezna ruda, 4. Gline.

Text-fig. 2 Geological cross-section of Mijatovići deposit

1. Ladinian massive limestone, 2. Ladinian layered limestone, 3. Iron ore, 4. Clay.

Nomenklatura Fe-silikata nije ujednačena. Prema Heyu (cit. Delaloye, 1966), Fe-silikati koji sadrže 20-40% željeznog oksida nazivaju se općim imenom šamoziti, pri čemu oni mogu sadržavati jedan ili više Fe-silikata. Najčešće šamozite izgrađuje Fe-silikat koji ima 7 Å tip strukture (kaolinski ili serpentinski tip strukture) i Fe-silikat sa 14 Å tipom strukture (kloritni tip strukture).

Fe-silikate 7 Å tipa strukture OrceI, Hénin i Caillèr su nazivali bertierin (cit. Brown, 1961). Brown ovaj mineral naziva šamozit, kao i Deer & dr. (1962) koji šamozit uvrštavaju u septeklorite. Delaloye (1966) Fe-silikate sa 7 Å tipom strukture naziva ferokaolin, odnosno feriokaolin. Prvi ima  $Fe^{2+} > 50\%$ , a drugi  $Fe^{3+} > 50\%$  od ukupnog sadržaja željeza.

Fe-silikate 14 Å tipa strukture Delaloye naziva feroklorit, odnosno feriklorit. Brown (1961) ih na osnovi njihove strukture uvrštava u ortorombične ili orto-heksagonalne klorite. Ove Fe-silikate nazivaju i turingit.

U daljnjem tekstu pri opisu mineralnog sastava, Fe-silikata 7 Å tipa strukture nazivat ćemo bertierin, a 14 Å tip strukture Fe-klorit. Kod genetskih i drugih razmatranja Fe-silikate nazivat ćemo uobičajenim općim imenom samozit.

S područja Pađana rendgenski su ispitana 2 uzorka željezne rude i jedan uzorak podinske gline, a s područja Pribudića 3 uzorka rude. Ova ispitivanja su pokazala da željezne rude Pađana i Pribudića sadrže bertierin i Fe-klorit. Interesantno je da uzorak koji sadrži bertierin ne sadrži Fe-klorit (ili ga sadrži u količinama ispod osjetljivosti rendgenske analize) i obratno, iako su uzorci uzeti s istog ležišta. Od tri uzorka ležišta Mijatovići dva su sadržavala Fe-klorit, a jedan bertierin, a u Pađanima dva uzorka rude (radilišta B-8 i Tuk) sadržavala su bertierin. Crne podinske gline ležišta Tuk su Fe-kloritno-ilitne gline s organskom materijom i promjenljivom količinom dolomita.

U nekim uzorcima bertierin je kriptokristalast i gotovo bezbojan, pa se u mikroskopu može zamijeniti s kriptokristalastim kaolinitom, od kojega se razlikuje većim indeksom loma.

U tabeli I dati su podaci rendgenske analize tri karakteristična uzorka.

Termičkom analizom ispitana je zelena ruda pelitske strukture s pojedinačnim kristalima kalcitiziranog ankeritičnog dolomita iz Pribudića (sl. 3, br. 1), oolitna ruda ležišta Tuk u Pađanima (sl. 3, br. 2) i podinska glina ležišta Tuk (sl. 3, br. 3). Isti uzorci istraženi su i rendgenskom analizom.

Na DT krivulji uzorka iz Pribudića endotermni minimumi pri 120°C, 560°C i 690°C potječu od Fe-klorita. Slabo izražen minimum pri 300°C vjerojatno potječe od getita koji je opažen i u mikroskopu. Minimum pri 760°C pripada karbonatu. To je potvrđeno time što se taj minimum ne nalazi na DT krivulji nakon otapanja uzorka u razblaženoj HCl. DT krivulja uzorka rude Tuk ima endotermne minimume koji su karakteristični za bertierin (120°C i 535°C). Minimum pri 290°C vjerojatno pripada getitu. Na DT krivulji podinske Fe-kloritno-ilitne gline s dolomitom ležišta Tuk endotermni minimum Fe-klorita i ilita se preklapaju (150°C i 530°C). Egzotermni maksimum pri 360°C potječe od oksidacije organske materije. Endotermni minimum pri 730°C i 835°C pripadaju dolomitu; oni, naime, nedostaju na ispitivanim uzorcima nakon otapanja u HCl. Zapaženo je da minimumi karakteristični za karbonate na ispitivanim uzorcima u manjoj mjeri odstupaju od tih vrijednosti navedenih u literaturi.

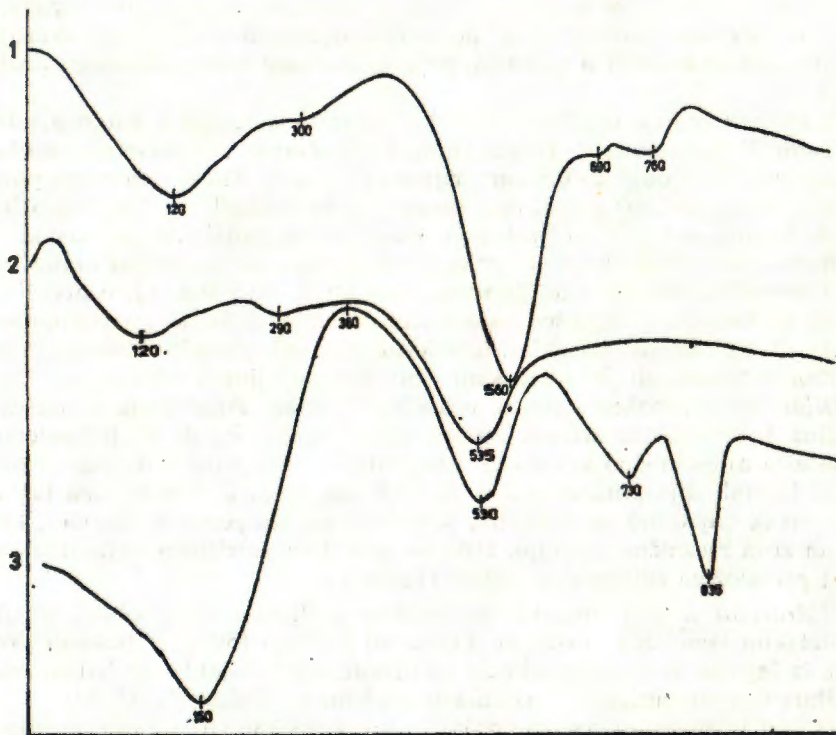
Od zelene rude pelitske strukture iz Pribudića, koja je rendgenskom analizom određena kao Fe-klorit, izrađena je kemijska analiza. Pret-

Tabela I. Rendgenografski podaci karakterističnih uzoraka  
Table I. X-ray powder data of characteristic samples

1.			2.			3.		
d (Å)	I		d (Å)	I		d (Å)	I	
14,12	20	Kl	7,05	100	B	14,03	3	Kl
7,07	100	Kl	3,669	30	H	9,85	5	I
4,715	20	Kl	3,525	70	B	7,55	10	
4,640	15		2,694	70	H	6,98	30	Kl
3,531	60	Kl	2,660	25	B	4,928	3	I
3,032	25	Kal	2,522	50	B	4,444	25	I
2,902	6	Da	2,511	70	H	4,258	3	I
2,827	8	Kl	2,202	25	H	3,870	2	I
2,782	4		1,837	25	H	3,732	3	
2,664	5	Kl	1,694	30	B	3,702	2	D
2,605	3	Kl	1,548	30	B	3,510	25	Kl
2,575	2	Kl	1,448	30	H	3,344	5	I
2,497	2	Kal				3,052	3	I
2,454	5	Kl				2,971	2	I
2,400	2	Kl				2,885	100	D
2,001	4	Kl				2,694	1	D
1,987	5					2,652	3	Kl
1,907	2	Kal				2,559	25	I
1,889	2	Kl				2,445	2	I
1,836	3					2,408	2	D
1,809	3					2,398	2	Kl
1,548	15	Kl				2,374	3	I
1,522	2	Kal				2,236	3	I
1,521	4	Kl				2,193	10	D
1,521	4	Kl				2,129	3	I
1,515	8	Kl				2,014	10	D
1,513	7					2,002	5	Kl
1,421	4	Kl				1,878	15	
1,361	3	Kl				1,793	15	D
						1,787		I
						1,656	3	I
						1,628	3	
						1,564	3	D
						1,544	10	D + Kl
						1,497	15	I
						1,449	2	D

Kl = Fe-klorit, B = bertierin, D = dolomit, Da = ankeritični dolomit, Kal = kalcit, H = hematit, I = ilit.

1. Pribudić-zelena ruda pelitske strukture.  
1. Pribudić-green ore with pelitic texture.
2. Pađane, B-8-oolitna ruda.  
2. Pađane, B-8-oolitic ore.
3. Pađane, Tuk-podinska crna glina  
3. Pađane, Tuk-footwall black clay



Sl. 3 DT krivulje željezne rude i gline.  
Text-fig. 3 DT curves of iron ore and clay.

hodno su probiranjem odstranjeni karbonati, tako da je analiziran gotovo čisti Fe-klorit, s vrlo malim sadržajem titanita i getita. Analitičar: D. Šiftar.

**Kemijski sastav Fe-klorita:**

Chemical composition of Fe-chlorite:

SiO <sub>2</sub>	23,64%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,67%
FeO	26,85%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,46%
MgO	8,47%
TiO <sub>2</sub>	1,00%
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	11,47%
H <sub>2</sub> O <sub>-</sub>	1,23%
	<u>99,79%</u>

*Ilit.* Mjestimično se u oolitnoj rudi u matriksu uz šamozit zapažaju listićati bezbojni minerali koji po svojim optičkim svojstvima ukazuju na ilit. Ilit je obilniji u glinama, gdje je dokazan i rendgenskom analizom.

*Karbonati* se mjestimično nalaze kao matriks u oolitnim rudama, gdje su sami ili sa šamozitom (tabla II, sl. 4). Obično su idiomorfnog oblika, a romboedri su dugi do 0,5 mm, rijetko do 1 mm. Mjestimično su pojedine, obično periferne ovojnice šamozitno-hematitnih oolita od karbonata. Vjerojatno je ovaj karbonat sekundarnog porijekla, a nastao je potiskivanjem šamozitnih ovojnica. Vrlo rijetko su u centru oolita nalaze detritična zrna kalcita. Rendgenskom analizom i bojenjem utvrđeno je da su karbonati najčešće ankeritični dolomiti. Jako je razvijena potpuna ili djelomična sekundarna kalcitizacija ankeritičnih dolomita. Od karbonata najmlađi je kalcit, koji ispunjava šupljine u rudi.

*Dijaspor* je zapažen samo u nekoliko uzoraka. Pojavljuje se na dva načina. U detritičnim zrnima izgrađenim od bezbojnog do blijedozelenog šamozita mjestimično se nalaze mnogobrojni, vrlo sitni štapičasti i pločasti kristali dijaspora dugi 2-5  $\mu$ , rjeđe do 50  $\mu$ . U šupljinama hematitne rude zapažene su nakupine sekundarnog autigenog dijaspora, kod kojih zrna mozaično srastaju. Rijetko se nalaze detritična zrna dijaspora i pretaloženi dijasporski ooliti. (Tabla V).

*Hidrargilit* je vrlo rijedak. Prizmatskog je ili listićastog oblika s polisintetskim lamelama srastanja. Listići su dugi do 150  $\mu$ , a neki su savijeni iz čega se može zaključiti da su detritičnog porijekla. Pojedina zrna hidrargilita su autigena i nastala u šupljinama (tabla V, sl. 15).

*Titanit* je autigen i često se nalazi u šamozitu kao sitna zrna promjera 5-20  $\mu$  ili kao nakupine. Prizmatski kristali dugi do 150  $\mu$  su rijetki.

*Pirit* je redovno prisutan u rudi, ali samo u mikroskopskim količinama, u hematitu i šamozitu kao sitna zrna promjera do 10  $\mu$ .

*Cirkon* je zapažen samo u nekim uzorcima, ali je u njima obilan. To su detritična zrna duga do 200  $\mu$ .

*Getit* je rijedak, a nastao je oksidacijom Fe-karbonata. Ispunjava šupljine u rudi i pukotine kalavosti Fe-karbonata.

*Markazit* je sekundaran i mlađi od getita, a ispunjava šupljine u getitu i karbonatima.

U šamozitno-hemativnoj rudi zapaženi su ostaci bilja sa sačuvanom staničnom strukturom.

Ispitivanjem uzoraka glina koje se nalaze uz rudu, utvrđeno je da se one sastoje od ilita, Fe-klorita s većom ili manjom količinom romboedara dolomita. Dolomit je jednolično raspoređen u glini, ili je jače koncentriran u pojedinim prosljocima. Glina je često crne boje uslijed prisustva organske materije nastale od bilja koje je mjestimično zadržalo staničastu strukturu (tabla II, sl. 6). Moguće je da postoje gline i drugačijeg mineralnog sastava, jer su one, sudeći po različitoj boji, heterogene.



Struktura rude je oolitna, detritična, pelitska, konglomeratična i brečasta.

U rudi oolitne strukture nalaze se ooliti promjera do 2 mm, rijetko do 5 mm. Ooliti su heterogenog mineralnog sastava, tako da nalazimo hematitne, šamozitno-hematitne i šamozitne oolite. U centru oolita česta su detritična zrna hematita, šamozita ili kalcita. Broj ovojnica u oolitu jako varira; od jedne do nekoliko desetaka ovojnica, a širina im je od 20  $\mu$  do 200  $\mu$ . Kod šamozitnih oolita najčešće se u centru nalazi detritično zrno izgrađeno od neorijentiranih listića šamozita, oko kojega je jedna ili više ovojnica u kojima su listići šamozita koncentrično orijentirani. Radijalna orijentacija listića šamozita je rijetka i tada se nalazi u centru oolita. Kod šamozitno-hematitnih oolita obično u centralnom dijelu prevladavaju hematitne, a u perifernom dijelu šamozitne ovojnice.

Ooliti su redovno pretaloženi, a česte su i krhotine oolita. Kod mnogih oolita se zapaža da su pri transportu oštećeni, a zatim da je u novoj sredini nastavljen rast oolita.

Ooliti su u šamozitnom matriksu, koji je u većoj ili manjoj mjeri hematiziran. Mjestično je matriks karbonatno-šamozitni, karbonatni, a rijetko hematitni (table II, III, IV).

U detritičnoj rudi prevladavaju zaobljeni i izduženi fragmenti dugi do 2 mm, izgrađeni od šamozita, te zaobljena zrna hematita. Matriks je identičan onome kod oolitnih ruda. Često su prisutni i ooliti, te je u tom slučaju ruda detritično-oolitne strukture.

Mjestično se u rudnim tijelima nalaze manje mase zelene boje i pelitske strukture, izgrađene od sitnolistićavog šamozita. Zapažaju se i prizmatški i crvoliki kristali šamozita, te pojedinačni krupni kristali karbonata (tabla II, sl. 5). Ova ruda je po mineralnom sastavu i strukturi identična detritičnim zrnima koja nalazimo u centrima nekih oolita i u rudi detritične strukture.

Konglomeratična i brečasta ruda sadrži krupne valutice, odnosno krške vapnenca u oolitnoj rudi (tabla I).

Za vrijeme istraživanja ležišta izrađen je veći broj kemijskih analiza željezne rude, od kojih su neke date u tabeli II.

## GENEZA

Za vrijeme ladinika na području Pađana i Pribudića došlo je do više-kratne emerzije. Emergirane površine bile su male, a kopnene faze relativno kratkotrajne, ali ipak dovoljno duge da se na vapnencima razviju krški fenomeni. Pored vapnenaca na površini su se našli i vulkanogeno-klastični sedimenti, koji se nalaze u donjem dijelu ladinčke serije. Budući da su okopnjavanja nastala uslijed slabih epirogenetskih pokreta, izdignute površine bile su blagog reljefa, te se je na vulkanogeno-

Tabela II. Kemijski sastav željezne rude (u %)  
Table II. Chemical composition of iron ores (in %)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	54,21	21,03	55,32	63,85	82,90	62,37
SiO <sub>2</sub>	18,52	39,89	17,87	14,12	6,88	14,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,67	16,24	15,38	11,46	4,18	11,01
MnO	0,15	0,13	0,15	0,35	0,45	0,32
CaO	0,84	7,83	0,98	1,16	1,16	0,61
MgO	2,51	3,58	2,34	n.o.	n.o.	n.o.
S <sub>2</sub>	0,03	0,06	0,04	n.o.	n.o.	n.o.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,32	0,27	n.o.	n.o.	n.o.
TiO <sub>2</sub>	n.o.	n.o.	n.o.	0,64	0,95	0,45
G.ž.	7,07	10,62	7,89	5,39	3,03	6,55

\*Ukupno željezo određeno je kao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\*Total iron determined as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1. Pribudić, ležište Mijatović.
1. Pribudić, Mijatović deposit.
2. Ležište Mijatović, glina između Fe rude i vapnenca.
2. Mijatović deposit, clay between ironores and limestones.
3. Pađane, ležište br. IV
3. Pađane, deposit No IV
4. Pađane, jezgra bušotine B-2.
4. Pađane, core of drill-hole B-2.
5. Pađane, ležište br. II, ooliti.
5. Pađane, deposit No II, oolites.
6. Pađani, ležište br. II, matriks.
6. Pađani, deposit No II, matrix.

Tabela III Sadržaj mikroelemenata u željeznoj rudi (u ppm)  
Table III Content of microelements in iron ores (in ppm)

	Cu	Ni	Co	Cr	V	Zr
Pribudić	30	900	56	450	1700	5700
Pađane, VI	30	450	5	300	1600	1200
Pađane, B-8	30	230	5	100	1600	1320
Pađane, Tuk	12	100	12	170	1050	2200

Analitičar: D. Šiftar

-klastičnim sedimentima razvio pretežno kemijski proces površinskog raspadanja lateritnog tipa. Tome je pogodovala i topla klima koja je vladala u ladiniku.

Lateritni pokrovi na vulkanogeno-klastičnim stijenama nisu sačuvani, tako da nije poznato do kojega stupnja razvoja su dospjeli lateriti, to jest da li su lateriti bili glinoviti ili boksitni. Za vrijeme stvaranja laterita pokretljiviji  $\text{SiO}_2$  transportiran je u ionskom stanju ili kao sol u obližnje more. Problem transporta aluminijske i željezne soli, koji su u površinskim uvjetima slabo pokretljivi, proučavali su mnogi istraživači. Neki autori smatraju da su oni transportirani u obliku glinene suspenzije, dok su prema drugima  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  transportirani kao sol. Ovi solovi su elektropozitivno nabijeni i u moru su obarani  $\text{SiO}_2$ -solom koji je elektronegativno nabijen, ili su obarani elektrolitima mora.

U početnom stadiju postajanja ležišta željeznih ruda, u priobalnoj područja mora i lagune donošeni su pretežno  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u obliku glinovite suspenzije i kao solovi, zatim kalij, dok je količina željeza bila mala.  $\text{Fe}^{3+}$  je u mulju organskom materijom prevedeno u  $\text{Fe}^{2+}$ , koje zatim, reagirajući s gelom  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gradi Fe-silikate, a višak  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s kalijem stvara ilite. Za vrijeme dijagenese u ovim sedimentima razvili su se i kristali dolomita. Ovaj stadij u nastajanju ležišta odgovara početnoj fazi razvoja lateritne kore na vulkanogeno-klastičnim sedimentima, kada lateriti još nisu obogaćeni željezom.

Nakon toga, u donošenom materijalu s kopna povećava se udio željeza, tako da su muljeviti sedimenti bogati željezom. To su bili koloidni talozi s velikim sedimentacionim volumenom, u kojima su pogodni uvjeti za nastajanje oolita. U centru oolita često se nalaze zrna poroznog hematita. Moguće je da ova zrna potječu od lateritnih kora, jer su dobro zaobljena, za razliku od krhotina oolita koje su nezaobljene ili poluzaobljene. U početku u mulju vladaju oksidacioni uvjeti, radi čega su centralni dijelovi redovno izgrađeni od hematita. Nakon toga, uslijed stalnog taloženja mulja, nastaju reduktivni uvjeti u nižim dijelovima mulja, zbog čega su vanjske ovojnice od šamozita. Novim jačim dotokom vode s kopna, ili jačom cirkulacijom morske vode, mulj je pokrenut, uslijed čega su ponovo nastali oksidacioni uvjeti, što je izazvalo nastajanje nove hematitne ovojnice, a zatim, nakon smirivanja mulja, šamozitne ovojnice. Višekratno ponavljanje ovog procesa uzrok je izmjeni hematitnih i šamozitnih ovojnica oolita. Intrabazensko pokretanje mulja bilo je povremeno tako snažno, da su ooliti oštećeni. Učestalost pokretanja mulja za vrijeme stvaranja oolita bila je različita u pojedinim bazenima, zbog čega ooliti nekih ležišta imaju samo 1-2 ovojnice (najčešće šamozitne), dok su u drugim ležištima ooliti izgrađeni od više desetaka šamozitnih i hematitnih ovojnica.

Makrokristali šamozita, koje mjestimično nalazimo u rudi, redovito su pretaloženi, što znači da su nastali u početnom stadiju stvaranja ležišta (tabla III, sl. 7, 8). Rast makrokristala šamozita moguć je u mulju

s velikim sedimentacionim volumenom, koji omogućava migraciju por-nih otopina. Makrokristali šamozita vjerojatno su nastali prije oolita ili istovremeno s njima.

Smanjenjem sedimentacionog volumena prestao je rast oolita, a preostali mulj iskristalizirao je u šamozit kao matriks, s različitim sadržajem hematita i karbonata. Sastav matriksa ovisi o kemijskom sastavu mulja preostalom nakon završetka rasta oolita.

U koliko je mulj već u početku imao mali sedimentacioni volumen (malu poroznost), iz mulja je iskristalizirala šamozitna ruda pelitske strukture.

U sedimentacione bazene iz lateritne kore dospio je i titan, vjerojatno kao sol  $Ti(OH)_4$ , koji je prilikom kristalizacije koja se vršila u mulju kristalizirao kao titanit. Autigeni titanit zapažen je i u trijaskim boksitima Like (Š i n k o v e c, 1970).

Mjestimično je u mulju sadržaj aluminijska bio povišen, tako da je nakon kristalizacije šamozita i hematita preostalo slobodnoga  $Al_2O_3$ , koji je kristalizirao kao dijaspor. Kristalizaciji  $Al_2O_3$  kao dijaspora pogodovala je i reduktivna sredina (tabla V, sl. 16).

U nekim zaobljenim fragmentima šamozita dijaspor se nalazi samo u njegovim centralnim dijelovima. Ova pojava može se protumačiti na slijedeći način: prvo je kristalizirao šamozit, a višak  $Al_2O_3$  ostao je kao gel. Nakon toga izvršeno je razaranje i pretaložavanje šamozita (vjerojatno intrabazenski), pri čemu su nastali manje ili više zaobljeni fragmenti šamozita. Ovi fragmenti dospjeli su u mulj relativno bogat sa  $SiO_2$ , te je difuzijom, zbog poremećene kemijske ravnoteže, dio  $Al_2O_3$  s perifernim dijelova fragmenata migrirao u matriks, a u centralnim dijelovima je iz gela Al-hidrata kristalizirao je dijaspor. Kristalizacijom dijaspora povećana je poroznost, a pri tom nastale šupljine mjestimično su ispunjene kalcitom (tabla V, sl. 17, 18).

Izdizanje kopna nastavljeno je i nakon stvaranja šamozitno-hematitnih ležišta, tako da su se ona ubrzo nakon svoga postanka našla na površini i bila podvrgnuta eroziji. Erodirani materijal taložen je u more ili u obližnja krška udubljenja na vapnencima. U prvom slučaju nastala su slojevita ležišta male debljine koja su konkordantna sa slojevima vapnenca, a u drugom slučaju ležišta su nepravilnog oblika. Radi pretaložavanja sastav rude veoma je heterogen, i brzo se lateralno i vertikalno mijenja, a u rudu pored krhotina oolita i zaobljenih zrna šamozita mjestimično nalazimo krupnije krške i valutice vapnenca.

Kao dokaz da su neke rudne pojave dospjele na površinu služe i pojave žilica i gnijezda dijaspora i, rjeđe, hidrargilita. Ovi minerali nastali su u toj fazi razvoja ležišta iz otopina bogatih aluminijem, koje su cirkulirale po pukotinama.

Iako je na istraživanom području u srednjem trijasu bilo vulkanske aktivnosti, stvaranje ležišta šamozitno-hematitnih ruda ne možemo vezati za tu aktivnost. Na takav zaključak upućuju ne samo oblici rudnih

tijela i njihov odnos prema okolnim stijinama, nego i kemijski sastav rude. Prema Hardaru (1964), ležišta željezne rude koja su nastala procesima površinskog trošenja stijena, imaju povećan sadržaj  $Al_2O_3$  (> od 4%),  $TiO_2$  (> 0,1%),  $Mn$  (> 0,1%) i  $V_2O_5$  (> 0,1%), u odnosu prema ležištima željezne rude ekshalativnog tipa.

Posebno je interesantno prisustvo dijaspora i hidrargilita, koji, koliko nam je poznato, do sada nisu nađeni u samozitno-hematitnim rudama. Njihova prisutnost također dokazuje važnu ulogu površinskog trošenja stijena u postanku samozitno-hematitnih ležišta Pađana i Pribudića.

Primljeno 30. 03. 1975.

Zavod za mineralogiju,  
petrologiju i ekonomsku geologiju,  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet,  
Pierottijeva 6, 41000 Zagreb

#### LITERATURA

- Brown, G. (1961): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. pp. 544, Miner. soc., London.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1967): Rockforming minerals. Vol. 3, pp. 270, Longmans, London.
- Delaloye, M. F. (1966): Contribution à l'étude des silicates de fer sédimentaires. Le gisement de Chamoson (Valais). - Géol. Suisse; Série Géotechnique, 13/9, 3-71, Berne.
- Grimani, I., Juriša, M., Šikić, K & Simunić, A. (1966): Tumač osnovne geološke karte SFRJ, list Knin-Arh. Inst. geol. istr., Zagreb.
- Harder, H. (1964): The use of trace elements in distinguishing different genetic types of marine sedimentary iron ores. - XXII Inter. geol. cong., Part V, 551-556, New-Delhi.
- Herak, M. (1950): Ladiničke Dasycladaceae Jugoslavije i njihovo stratigrafsko značenje. - Rad JAZU, 280/3, 115-142, Zagreb.
- Jurković, I. (1962): Rezultati naučnih istraživanja rudnih ležišta u NR Hrvatskoj. - Geol. vj., 15/1, 249-294, Zagreb.
- Kerner, F. (1920): Erläuterung zum Nachtrag zur geologischen Karten Knin und Ervenik, pp. 32, Wien.
- Schubert, R. (1920): Geologischen Special Karte Knin und Ervenik. M 1:75000, Wien.
- Šćavničar, B. (1963): Petrografske analize klastičnih sedimenata donjeg i srednjeg trijasa na listu Knin. - Arh. Inst. geol. istr., Zagreb.
- Sinkovec, B. (1970): Geology of the Triassic bauxites of Lika, Yugoslavia. - Acta geol. 7 (Prir. istr. JAZU 39), 5-58, Zagreb.

## B. SINKOVEC

CHAMOSITE-HEMATITE ORE OF THE PAĐANI  
AND PRIBUDIĆ REGIONS NEAR KNIN (SOUTHERN CROATIA)

Chamosite-hematite ore occurs NW of Knin, near Pađani and Pribudić. The ore is found on several levels in Ladinian carbonaceous rocks. In the lower part of the Ladinian series, underlying carbonaceous rocks, are volcanic-clastic rocks (acid tuff, «pietra verde», pelitic montmorillonitic sediments and carbonated pelites). The thickness of the clastic series varies from 50 to 400 m.

The occurrences of ore are mainly insignificant. They usually extend several tens of metres, rarely exceeding 100 m, and are not thicker than 5 m. The layered type occurs with or without clay (Text-fig. 1) and in irregular ore bodies whose shapes resemble bauxite deposits (Text-fig. 2).

Iron ore deposits have been found to contain the following minerals: hematite, chamosite, illite, carbonates, diaspore, hydrargillite, titanite, zircon, pyrite, marcasite and goethite. The dominant ore minerals are hematite and chamosite.

Chamosite from the iron ore of Pađani and Pribudić contains berthierine (7 Å layer type structure) and Fe-chlorite (14 Å layer type structure). Table I shows X-ray powder data of characteristic samples, and Text-fig. 3 presents DT curves of green ore (Fe-chlorite) from Pribudić (No. 1) and of footwall black clay Pađani (No. 3).

Ankeritic dolomites are the most frequent of carbonates. Diaspore has been noticed only in a few samples of chamosite as tiny crystals (Plate V). Hydrargillite is very rare. Titanite is autigenic and is found in chamosite.

The ore structure is usually colitic and detritic. The chemical composition of iron ore is shown in Table II.

## Genesis

During the Ladinian age there were several short emersion phases in the region of Pađani and Pribudić. In addition to carbonaceous rocks, volcanic-clastic sediments, found in the lower part of Ladinian series, appeared on the surface. Lateritic weathering processes mainly affected those rocks. In the course of lateritic crust formation,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were transported to the neighbouring sea mostly as sols. In the early stage of iron ore deposit formation, it was  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and potassium that were brought here, and the amounts of iron were small.  $\text{Fe}^{2+}$ , in the mud, was transformed through organic matter to  $\text{Fe}^{3+}$  which, reacting with  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gels, built up chamosite, while  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in excess, combined with potassium to form illite. In the course of diagenetic processes, dolomite crystals developed in those sediments. This stage of deposit development corresponds to the early stage of lateritic crust development on volcanic-clastic sediments, when laterites were not yet enriched with iron.

After that, iron content, in the material brought from land, increased, so that mud sediments were rich in iron. Those were colloidal precipitates with large sedimentation volumes, and they provided conditions favourable for oolite formation. In the beginning, oxidation conditions prevailed, which resulted in the formation of hematite in the central parts of oolites. Afterwards, constant sedimentation of mud brought about reducing conditions in the lower parts of mud, which in turn resulted in chamosite husk. Successive ox-

datations and reductions (due to sporadic movements of mud caused by water circulation) are the cause of alternating hematite and chamosite husks in oolites. The intrabasin movements of the mud were at times so powerful that oolites were damaged.

A decrease in the volume of sedimentation stopped the growth of oolite, and the remaining mud crystallized into chamosite as matrix, with varying hematite and carbonate contents. The composition of the matrix depended on the composition of the mud remaining, after the growth of oolite was completed.

If the sedimentation volume of the mud was small (low porosity), chamosite ore of politic texture crystallized from it.

Titanium also migrated into the sedimentation basin from lateritic crust probably as  $Ti(OH)_4$  sol which crystallized as titanate during the mud crystallization.

Aluminium content, in the mud, was sporadically higher, so that the crystallization of chamosite and hematite left free alumina, which crystallized as diaspore. The reduction environment was favourable for the crystallization of  $Al_2O_3$  as diaspore.

In some of the rounded chamosite fragments diaspore is found in its central parts only. The explanation for this may be as follows: chamosite crystallized first and the excess of  $Al_2O_3$  remained as gel. The ensuing (probably intrabasin) destruction and resedimentation of chamosite produced more or less rounded chamosite fragments. The fragments found their way to the mud which relatively rich in  $SiO_2$  and part of  $Al_2O_3$  migrated by diffusion to the matrix from the peripheral parts, while diaspore crystallized from  $Al_2O_3$  gel in the central parts. The crystallization of diaspore increased the porosity which was, in places, filled up with calcite (Plate V).

Emersion continued after the formation of chamosite-hematite deposits, so that soon after their formation they were exposed to erosion. The eroded material deposited in the sea or in the neighbouring karst depressions in limestone. The composition of the ore is rather heterogeneous due to resedimentation, and in addition to oolite fragments and rounded chamosite grains the ore contains large limestone fragments and pebbles.

The fact that some ores have reached the surface is proved by the occurrence of veinlets and lenses of diaspore, and less frequently of hydrargillite. These minerals were formed from circulating solutions rich in aluminium content, at that stage of the development of deposits.

Even though there was volcanic activity in the region examined, during the Middle Triassic, the formation of chamosite-hematite ore deposits cannot be associated with volcanic activity. This opinion is justified not only by the shapes of ore bodies and their relation to neighbouring rocks, but also by the chemical composition of the ore. According to Harder (1964), iron ore deposits, derived from weathering solutions, contain  $Al_2O_3$  ( $> 4\%$ ),  $TiO_2$  ( $> 0.1\%$ ), Mn ( $> 0.1\%$ ) and  $V_2O_5$  ( $> 0.1\%$ ) higher than the iron ore deposits derived from volcanic processes.

The presence of diaspore and hydrargillite is of particular interest, since to the best of our knowledge, they have not yet been found in chamosite-hematite ore. Their presence is also indicative of the important role of weathering processes in the formation of chamosite-hematite deposits in Pađani and Pribudic.

Received 30 March 1975.

Department of Mineralogy,  
Petrology and Economic Geology,  
Faculty of Mining, Geology and  
Petroleum Engineering  
Pierottijeva 6, 41000 Zagreb

**TABLA I — PLATE I**

- Sl. 1** Debelo brdo. Kršje vapnenca u željeznoj rudi.  
**Fig. 1** Debelo brdo. Fragments of limestone in iron ore.
- Sl. 2** Debelo brdo. Valutice vapnenca u gornjem dijelu sloja oolitne rude.  
**Fig. 2** Debelo brdo. Pebbles of limestone in the upper part of the iron ore layer.





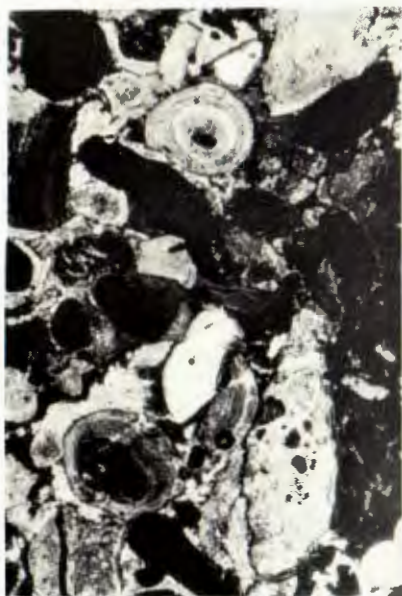
1



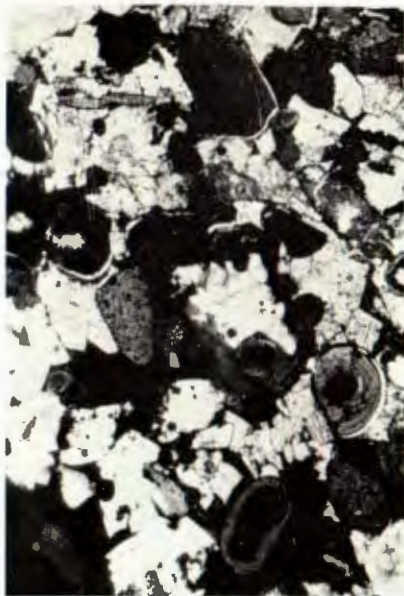
2

TABLA II — PLATE II

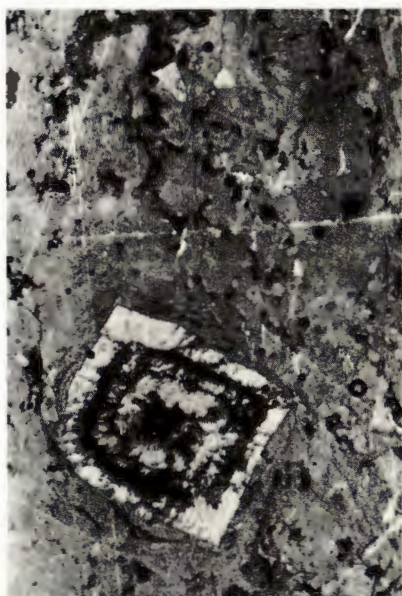
- Sl. 3 Debelo brdo, Tuk. Oolitno-detritična struktura rude. Hematitno-šamozitni i šamozitni ooliti, hematitna i šamozitna zrna u šamozitnom matriksu, 25 x.
- Fig. 3 Debelo brdo, Tuk. Oolitic-detritic texture of ore. Hematite-chamosite and chamosite oolites, hematite and chamosite grains in chamosite matrix, 25 x.
- Sl. 4 Debelo brdo, Tuk. Oolitno-detritična struktura rude. Hematitno-šamozitni ooliti, hematitna i šamozitna zrna u dolomitnom matriksu, 25 x.
- Fig. 4 Debelo brdo, Tuk. Oolitic-detritic texture of ore. Hematite-chamosite oolites, hematite and chamosite grains in dolomite matrix, 25 x.
- Sl. 5 Pribudić. Kristal dolomita u Fe-kloritu, 25 x.
- Fig. 5 Pribudić. Dolomite crystal in Fe-chlorite, 25 x.
- Sl. 6 Debelo brdo, Tuk. Podinska glina. Ostaci bilja s očuvanom strukturom ćelija. Bijelo-dolomit, sivo-šamozit i illit, 64 x.
- Fig. 6 Debelo brdo, Tuk. Footwall clay. Remains of plants with preserved cell structure. White-dolomite, grey-chamosite and illite, 25 x.



3



4



5



6

TABLA III — PLATE III

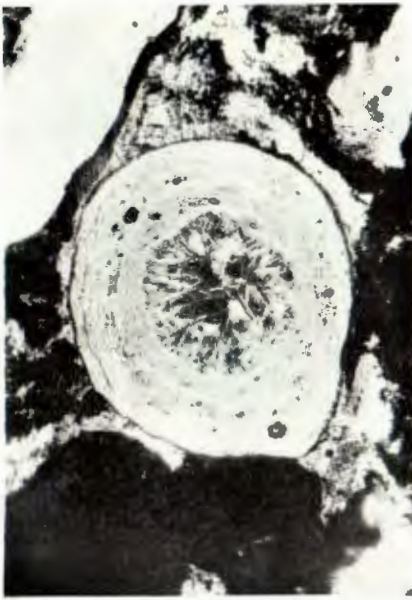
- Sl. 7 Pribudić. Detritična struktura rude. Šamozitna i hematitna zrna u hematitno-šamozitnom matriksu. U centru dva makrokristala šamozita, 64 x.
- Fig. 7 Pribudić. Detritic texture of ore. Chamosite and hematite grains in hematite-chamosite matrix. Two chamosite macrocrystals in the centre, 64 x.
- Sl. 8 Pribudić. Deformiran makrokristal šamozita u rudi detritične strukture, 80 x.
- Fig. 8 Pribudić. Deformed chamosite macrocrystal in ore with detritic texture, 80 x.
- Sl. 9 Pribudić. Šamozitni oolit. U centru veći listići šamozita radijalno orijentirani, a u vanjskoj ovojnici manji listići koncentrično orijentirani, 155 x.
- Fig. 9 Pribudić. Chamosite oolit. In centre, radially oriented larger chamosite flakes, in the outer husk smaller chamosite flakes arranged in circles, 155 x.
- Sl. 10 Debelo brdo, B-8. Detritično zrno hematita kao jezgra šamozitno-hematitnog oolita. Bijelo-hematit, sivo-šamozit. Odbijeno svjetlo, 120 x.
- Fig. 10 Debelo brdo, B-8. Detrital grain of hematite as the core of a chamosite-hematite oolite. White-hematite, grey-chamosite. Reflected light, 120 x.



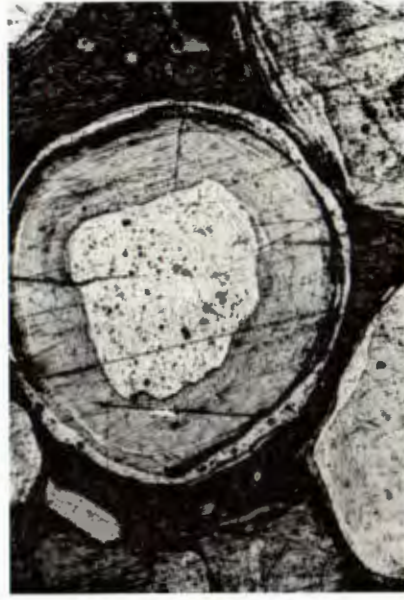
7



8



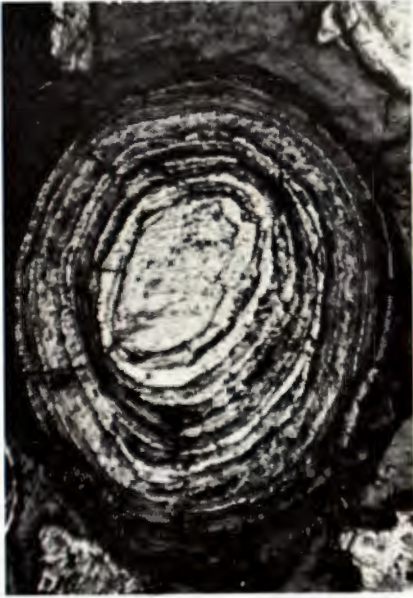
9



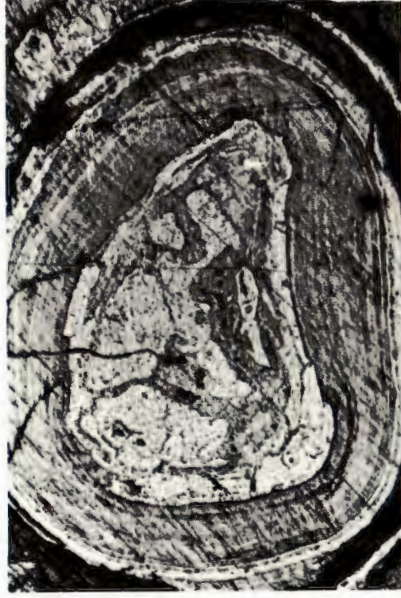
10

TABLA IV — PLATE IV

- Sl. 11 Debelo brdo, R-7. Hematitno-šamozitni oolit. Odbijeno svjetlo, 50 x.  
Fig. 11 Debelo brdo, R-7. Hematite-chamosite oolite. Reflected light, 50 x.
- Sl. 12 Debelo brdo, B-8. Detritično zrno hematita kao jezgra šamozitno-hematitnog oolita. Odbijeno svjetlo, 50 x.  
Fig. 14 Debelo brdo. Fragment of a hematite-chamosite oolite and chamosite-te-hematite oolite. Reflected light, 50 x.
- Sl. 13 Debelo brdo. Fragment hematitno-šamozitnog oolita u dolomitnom matriksu. Odbijeno svjetlo, 120 x.  
Fig. 13 Debelo brdo. Fragment of a hematite-chamosite oolite in dolomite matrix. Reflected light, 120 x.
- Sl. 14 Debelo brdo. Fragment hematitno-šamozitnog oolita i šamozitna zrna u karbonatnom matriksu. Odbijeno svjetlo, + N, 50 x.  
Fig. 14 Debelo brdo. Fragment of a hematite-chamosite oolite and chamosite grains in carbonate matrix. Reflected light, + N, 50 x.



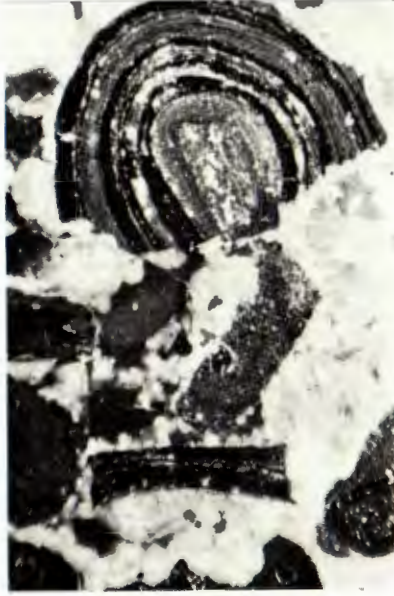
11



12



13



14

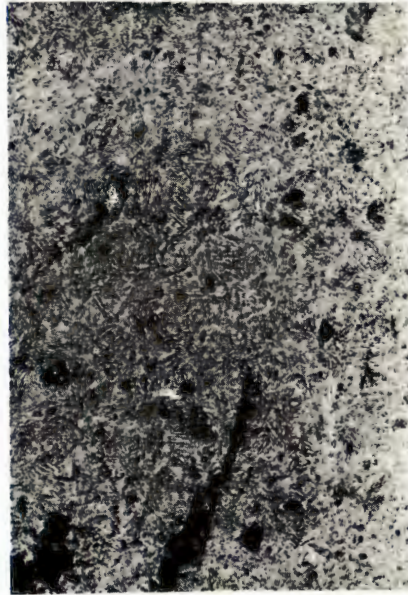
TABLE V — PLATE V

- Sl. 15 Pribudić. Hidrargilit (h) u šamozitnoj rudici, 155 x  
Fig. 15 Pribudić. Hydrargillite (h) in chamosite ore, 155 x.
- Sl. 16 Debelo brdo, Tuk. Sitni kristali dijaspora u šamozitu, 155 x.  
Fig. 16 Debelo brdo, Tuk. Tiny crystals of diasporite in chamosite, 155 x.
- Sl. 17 Debelo brdo, Tuk. Kristali dijaspora u centru šamozitnog oolita, 250 x.  
Fig. 17 Debelo brdo, Tuk. Diasporite crystals in centre of a chamosite oolite, 250 x.
- Sl. 18 Debelo brdo, Tuk. Kristali dijaspora u detritičnom zrnu šamozita. U centralnom dijelu zrna je kalcit, 250 x.  
Fig. 18 Debelo brdo, Tuk. Diasporite crystals in a detritic chamosite grain. Calcite is in the central part of grain, 250 x.

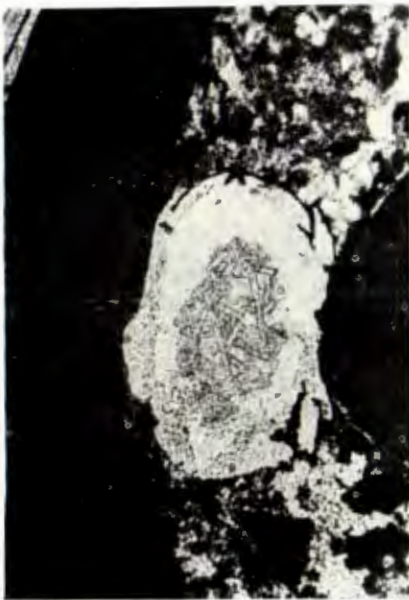




15



16



17



18