

Geol. vjesnik	28	321—342	17 sl. i 7 tabela u tekstu	Zagreb, 1975
---------------	----	---------	-------------------------------	--------------

546.431:549.76(161.16.46)

VLADIMIR ZEBEC

## BARIT IZ KAMENOLOMA DONJE OREŠJE U MEDVEDNICI (ZAGREBAČKOJ GORI)

Prikazana je morfologija, kemizam, optička svojstva i geneza kristala barita. Utvrđena su tri stadija u odlaganju barita. U paragenezu sa baritom pojavljuju se i dvije generacije kalcita, jedna starija a druga mlađa od barita. Starija generacija predstavlja novi tip kristala kalcita za ovo nalazište.

### 1. UVOD

Selo Donje Orešje se nalazi ispod krajnjega istočnog dijela Medvednice. U neposrednoj blizini sela nalazi se kamenolom u gornjokrednim rudistnim vapnencima. Ranije je ovaj lokalitet spominjan u literaturi zbog nalaza gornjokrednih fosila (vidi npr. Gorjanović-Kramberger, 1908). Vapnenci su intenzivno borani i tektonski razlomljeni. Postoji čitava mreža pukotina koje su jednim dijelom ispunjene kalcitom. Kristali kalcita iz tih pukotina pojavljuju se u neobično mnogo različitih habitusa. Tek jedan dio ovoga materijala je obrađen (Zebec, 1973).

Nastavljajući istraživanje kalcitnih kristala, naišlo se u kamenolomu u njegovom sjeveroistočnom dijelu, unutar krednog vapnenca, na pukotine dijelom ispunjene kalcitom i baritom. Pojava barita je samo od mineralošskog značenja.

### 2. NACIN POJAVLJIVANJA BARITA

Kristali barita koji su sakupljeni tokom 1973. i 1974. g. nađeni su prirasli u obliku druza uz stijenke pukotina u gornjokrednom vapnencu. Najčešće su to pločasti kristalići veličine oko 1-4 mm, a vrlo rijetko do 10 mm. U većini druza prisutni su samo baritni kristali. U nekima pak

povrh barita dolazi i genetski mlađa generacija kalcita. Samo na jednom primjerku ustanovljeno je da su i kristali barita odloženi na genetski starijim kristalima kalcita.

Već samim svojim izgledom kristali barita pokazuju da je tokom njihovog odlaganja došlo tri puta do osjetne promjene u matičnoj otopini. Među kristalima, izlučenim u ta tri stadija kristalizacije, postoje osjetne razlike u morfologiji, boji, sadržaju mikroelemenata, pa je u daljnjem tekstu barit razlučen kao barit I, II i III. Nazivom barit I označeni su mliječnobijeli najstariji kristali, barit II su bezbojni i bistri kristali što slijede iza barita I, i naposljetku, najmlađi su opet mliječnobijeli kristali barita III što slijede iza barita II. Kristali barita iz sva tri spomenuta stadija kristalizacije, te kristali iz obadviije generacije kalcita, kristalografski su dobro razvijeni i (kao takvi bili su pogodni za goniometrijska određivanja.

### 3. MORFOLOGIJA KRISTALA BARITA

#### 3.1 Oređivanje kombinacije formi

Između stotinjak kristala barita, za goniometrijska određivanja odabrano ih je 18, i to tako da predstavljaju sva tri stadija kristalizacije i sve varijacije unutar svakog stadija. Mjerenja su izvršena na dvokružnom refleksnom goniometru (model A po V. Goldschmādtu). Pritom je utvrđena prisutnost formi: {001}, {010}, {110}, {011}, {102}, {104} i {111}. Indiciranje ploha izvršeno je na temelju osnog odnosa a:b:c = 0,8152:1:1,3136 (po Helmhackeru, v. Hintze, 1930, str. 3782). U tabeli 1 dat je pregled kombinacija na mjerenim kristalima. Iz tabele je vidljiva i pripadnost mjerenih kristala pojedinom stadiju kristalizacije (barit I, II i III).

Tabela 1

Pregled kombinacija — Kombinationen

Forma	Kristal Nr.																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
001	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
010	+	+	+	—	—	+	+	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
110	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
011	—	—	—	+	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
102	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
104	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
111	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stadij kristalizacije	Barit I			Barit II						Barit III								

+ pojavljuje se na kristalu (anwesend)

— ne pojavljuje se na kristalu (nicht anwesend)

## 3.2. Stadiji u rastu kristala barita

U sakupljenom materijalu vrlo čest je slučaj prerastanja baritnih kristala starijih stadija sa mlađim baritom. U svim tim slučajevima mlađi se barit odlagao oko starijeg barita kao jezgre u potpuno istoj kristalografskoj orijentaciji. Određivanje habitusa na taj način uklopljenih starijih kristala barita moglo se u tom slučaju provesti samo teodolitnomikroskopski. Spomenuti slučajevi prerastanja rjeđe se nalaze u oblicima prikazanim na slikama 3, 4 i 9; a vrlo česti slučajevi predstavljeni su slikama 10 i 11. Našlo se na svega nekoliko kristalica na kojima je odložen barit iz sva tri stadija (barit I, barit II i barit III). Jedan takav kristalic prikazan je na slici 13. Pri tome barit I predstavlja osjenčenu jezgru, barit II je neosjenčen, a barit III je prikazan kao osjenčen ovoj. Rezultati goniometrijskog određivanja pozicionih kutova za pojedine forme prikazani su zasebno za svaki stadij kristalizacije.

## 3.2.1. Kristali prvog stadija rasta - barit I

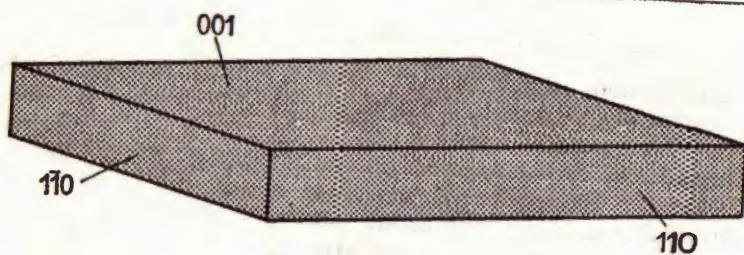
Ukoliko kristali barita I nisu uklopljeni unutar barita II, teško ih je razlikovati od barita III. Određivanje pozicionih kutova formi na kristalu Nr. 1 izvršeno je teodolitnomikroskopski, a na kristalima Nr. 2 i 3 goniometrijski (tabela 2).

Tabela 2

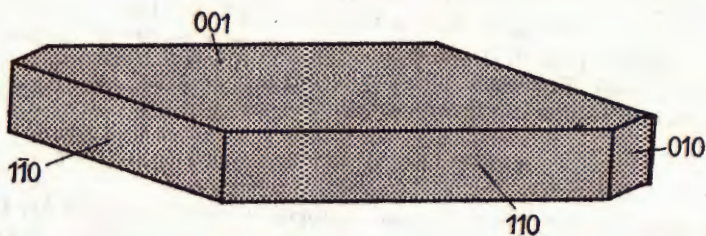
Pregled vrijednosti pozicionih kutova  
Übersicht über die Grössen der Positionswinkel

Forma	Br. opažanja	Srednja vrijednost Mittelwert		Barit I, Donje Orešje Baryt I, Donje Orešje Prema Goldschmidtu (1897, p. 60-62)	
		$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
001	2	—	0°00'	—	0°00'
010	2	0°10'	90°05'	0°00'	90°00'
110	7	50°23'	90°09'	50°49'	90°00'

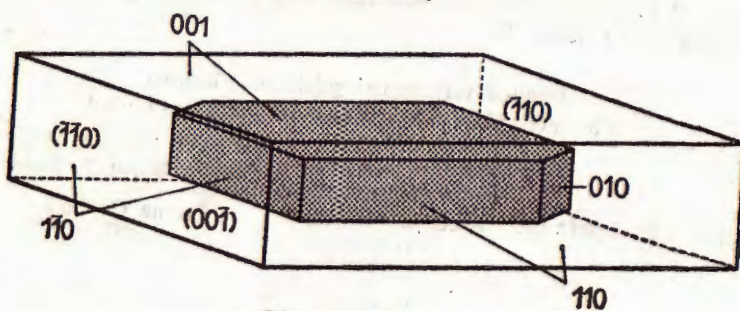
Plohe opaženih formi su bez sjaja i neravne. Dobra kalavost je vidljiva smjerom {001} i {110}. Na mikroskopskim izbruscima je opaženo da je barit I u početku kristalizirao samo kao kombinacija formi {001} i {110} (sl. 1). Tek kasnije se pojavljuje i forma {010}; tako da barit I završava kristalizaciju izgledom prikazanim na sl. 2. Iza toga vjerojatno slijedi prekid u kristalizaciji, jer veza između uklopljenog barita I prema svom omotaču barita II je tako labava da prilikom brušenja mikroskopskih preparata barit I ispada van. Mliječnobijelo obojenje barita I potječe od mnoštva vrlo sitnih uklopaka, koji se na kristalu redaju paralelno ploham a rasta.



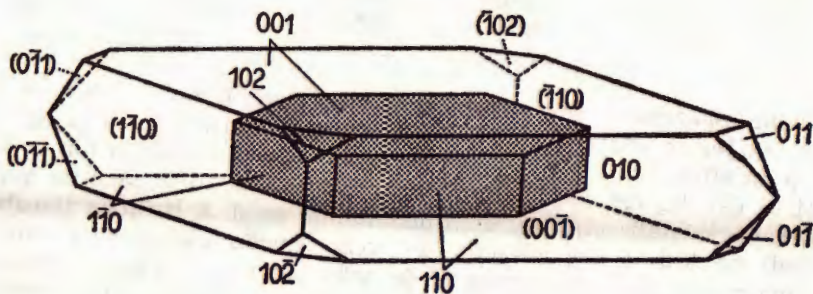
**Sl. 1. Abb. 1.**



**Sl. 2. Abb. 2.**



**Sl. 3. Abb. 3.**



**Sl. 4. Abb. 4.**

Sl. 1-4. Kristali barita iz Donjeg Orešja kod Zeline.  
Abb. 1-4. Barytkristalle von Donje Orešje bei Zeline.

3.2.2. Kristali drugog stadija rasta - barit II

Kristali barita II gotovo i nemaju uklopaka pa su bezbojni i prozirni. Bogatiji su formama, ali habitusom se mnogo ne razlikuju od barita I. Goniometrijskim mjerenjem utvrđene forme i njihovi pozicioni kutovi prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3

Pregled vrijednosti pozicionih kutova  
Übersicht über die Grössen der Positionswinkel

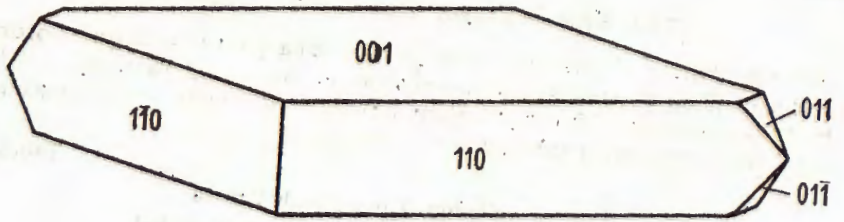
Forma	Br. opažanja	Srednja vrijednost Mittelwert		Prema Goldschmidtu (1897, p. 60-62)	
		$\varphi$	$\epsilon$	$\varphi$	$\epsilon$
001	12	—	0°00'	—	0°00'
010	3	359°50'	90°00'	0°00'	90°00'
110	23	50°49'	90°02'	50°49'	90°00'
011	4	359°52'	52°29'	0°00'	52°43'
102	3	90°11'	38°25'	90°00'	38°51'
104	1	90°24'	21°50'	90°00'	21°56'
111	1	51°32'	63°35'	50°49'	64°18'

Forme {001} i {110} svojim plohama dominiraju izgledom kristala, što je vidljivo na slikama 3-9. Te plohe su slabo savinute, a površina im je nagrižena otapanjem. Plohe forme {010} obično su vrlo sitne i rijetko se pojavljuju. Plohe formi {011} i {102} su glatke i sjajne, a njihova relativna veličina vidi se na spomenutim slikama. Plohe formi {104} i {111} opažene su svega jedamput kao tanke niti; one otupljuju bridove između ploha formi {001} i {102}; odnosno {001} i {110}.

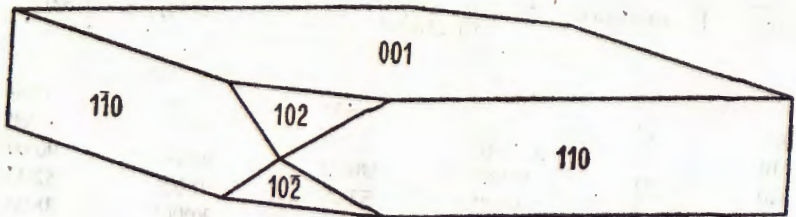
Pored toga što barit II dolazi združen sa baritom I i III, česti su i njegovi samostalni kristali (sl. 5-8).

3.2.3. Kristali trećeg stadija rasta - barit III

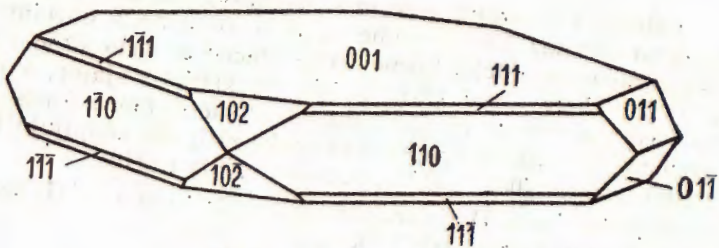
Barit III najčešće kristalizira oko barita II ili tvori samostalne kristale. Njegovo razlikovanje od barita I je teško jer i barit III je mliječnobijel i neproziran, pun uklopaka - slično kao i barit I. Kad se nastavlja kristalizacija barita III na jezgri barita II, odlaganje se vrši samo na plohama prizme {110}. Veza između barita II i III je vrlo slaba, isto kao između barita I i II. Vjerojatno je i ovdje došlo do prekida u kristalizaciji. Takvi prozirni kristali sa bijelim obrubom svojim izgledom (sl. 10 i 11) podsjećaju na barit iz Dobrega (Jurković, 1953).



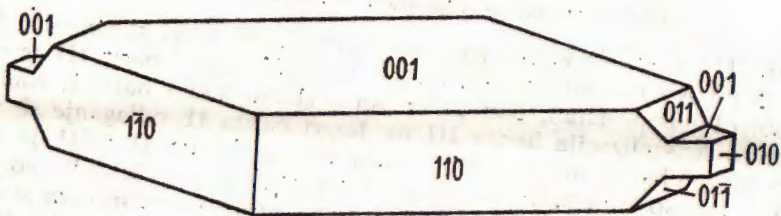
**Sl. 5. Abb. 5.**



**Sl. 6. Abb. 6.**



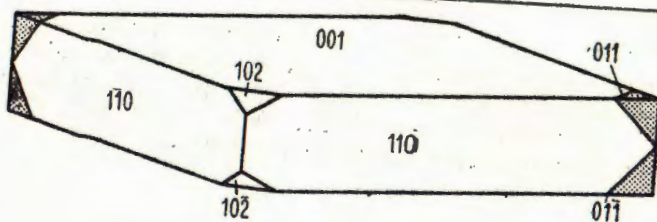
**Sl. 7. Abb. 7.**



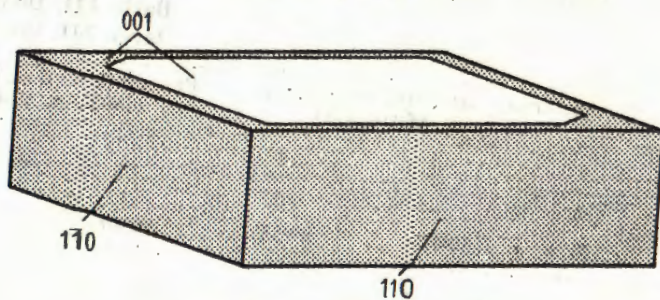
**Sl. 8. Abb. 8.**

Sl. 5-8. Kristali barita iz Donjeg Orešja kod Zeline.  
Abb. 5-8. Barytkristalle vom Donje Orešje bei Zeline.

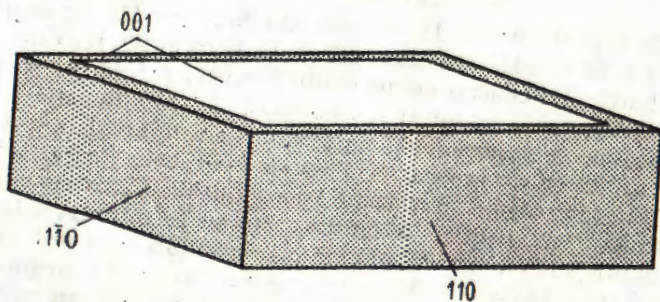
Zebec: Barit iz Donjeg Orešja



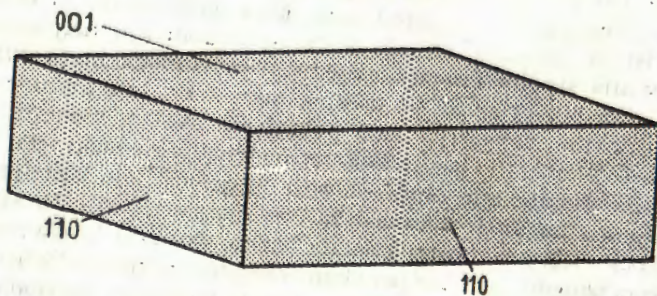
SI. 9. Abb. 9.



SI. 10. Abb. 10.



SI. 11. Abb. 11.



SI. 12. Abb. 12.

SI. 9-12. Kristali barita Donjeg Orešja kod Zeline.  
Abb. 9-12. Barytkristalle von Donje Orešje bei Zelina.

Kod nekih kristala barita II odložio se barit III samo na ploha ma forme {011}, i to tako da je tokom kristalizacije ta ploha nestala (sl. 9). Nadeeni kristali samog barita III nešto su deblje pločasti od kristala barita I; na njima su razvijene samo forme {001} i {110} (sl. 12). Rezultati mjerenja pozicionih kutova nalaze se u tabeli 4.

Tabela 4

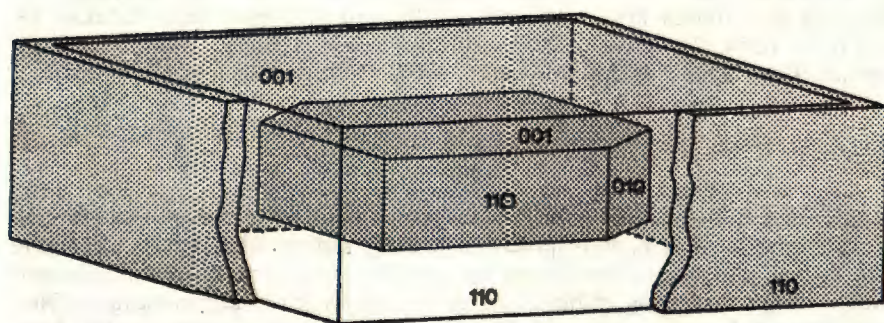
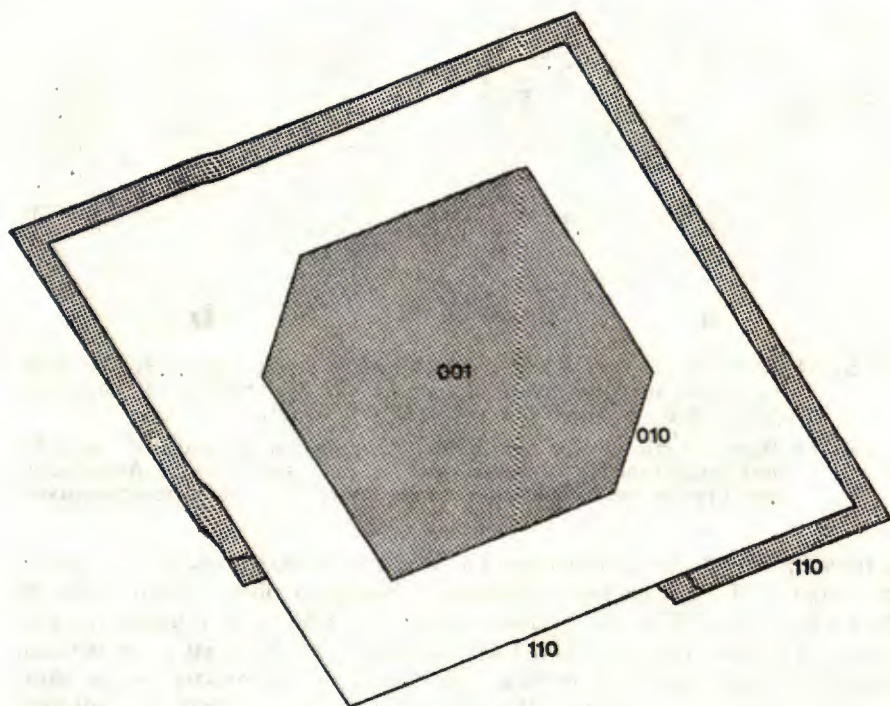
Pregled vrijednosti pozicionih kutova  
Übersicht über die Grössen der Positionswinkel

Forma	Br. opažanja	Srednja vrijednost Mittelwert		Prema Goldschmidt u (1897, p. 60–62)	
		$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
001	9	—	0°00'	—	0°00'
110	26	50°47'	89°55'	50°49'	90°00'

## 4. OPTIČKA ODREĐIVANJA

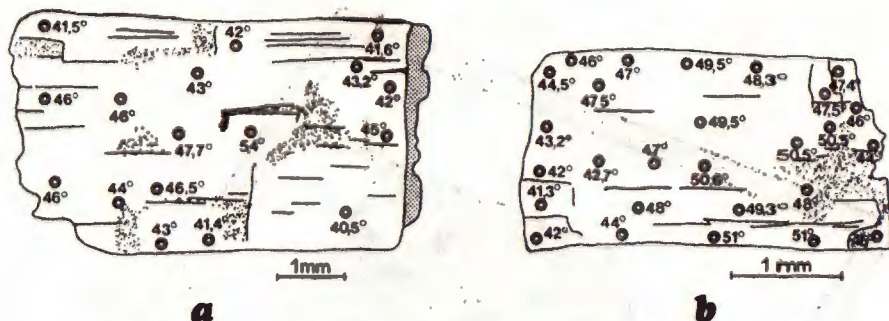
Od većih kristala barita II obrubljenih baritom III načinjeno je 14 orijentiranih izbrusaka. Optička određivanja bilo je moguće provesti samo na barištu II. Obično nešto deblji izbrusci priređeni su paralelno sa {100}; tj. okomito na oštru raspolovnicu Z. Određivanje kuta optičkih osi izvršeno je konoskopski na teodolitnom mikroskopu u Na-svjetlosti. Ta su određivanja bila vrlo točna prvo zbog toga, što je zbog veće debljine priređenih preparata konoskopska interferencijska figura bila lijepo izražena, i drugo, zbog toga, što su se određivanja vršila direktnim namještanjem obiju optičkih osi. Rezultati mjerenja pokazali su veliko rasipanje podataka. Mjerenja su vršena među segmentima indeksa loma  $n_D = 1,554$ . Pritom je utvrđeno, da se veličina prividnog kuta optičkih osi 2E kreće od 40,5° do 54°. Budući da se radilo o većim kristalima, moguće je bilo određivanje kuta optičkih osi u raznim dijelovima kristala. Pokazalo se, da se na rubu dobivaju najmanje vrijednosti, a prema sredini kristala vrijednost prividnoga kuta optičkih osi raste. Na slici 14a prikazan je presjek takvog kristala sa unesenim podacima mjerenja. Neka zrna nisu pokazivala ovakvu simetričnu raspodjelu, a to je vjerojatno posljedica nesimetričnog rasta kristala (sl. 14b). U pojedinim slučajevima zapažene su i mliječnobijele partije, vjerojatno uklopljenog barita I. – Razlog za ovo rasipanje vrijednosti kuta optičkih osi očito leži u kemizmu kristala barita. Poznato je da postoje kristali mješanci između čiste barijeve komponente – barita  $BaSO_4$ , čiste stroncijeve komponente – celestina  $SrSO_4$  i čiste kalcijeve komponente – an-





Sl. 13. Barit, Donje Orešje kod Zeline. Kristal barita II (neosjenčeno) sa uklopljenom jezgrom barita I (osjenčeno) i obrubom barita III (osjenčeno).

Abb. 13. Baryt, Donje Orešje bei Zeline. Kristall des Baryts II (hell) mit dem Baryt I (schattiert) im Kern und mit dem aus Baryt III (schattiert) gebildeten Rand.



Sl. 14. Barit, Donje Orešje kod Zeline. Presjeci kristala paralelni sa {100} sa unesenim podacima mjerenja 2E; a - simetrični raspored vrijednosti, b - nesimetričan raspored vrijednosti.

Abb. 14. Baryt, Donje Orešje bei Zelina. Kristallschnitte parallel zu {100} mit eingetragenen Angaben für 2E; a - symmetrische Anordnung der Ergebnisse, b - asymmetrische Anordnung der Messergebnisse.

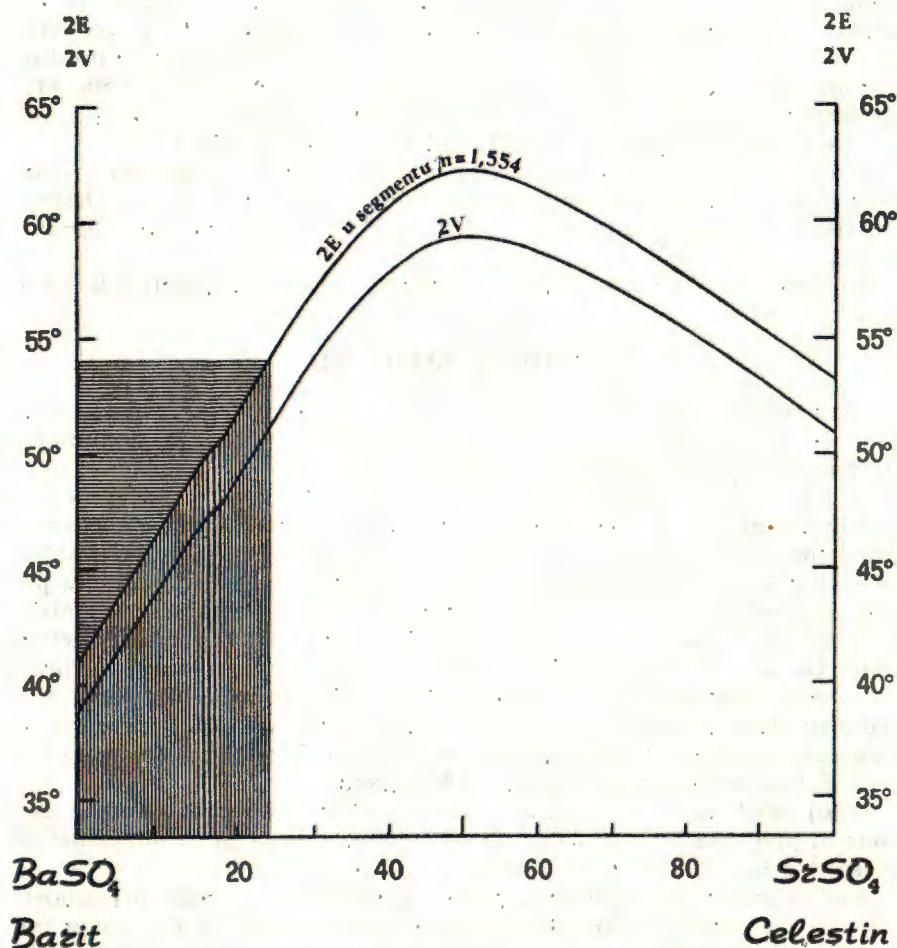
hidrita  $\text{CaSO}_4$ . O udjelu pojedine komponente u baritu ovisit će i optička svojstva. Ta je ovisnost prikazana u nedavno objavljenom radu A. Burkharda (1973) za niz barit-celestin. Na slici 15 krivuljom označenom sa 2V prikazana je ovisnost kuta optičkih osi kako ju je on ispitao, kontrolirajući kemizam i optiku na sintetskim članovima ovoga niza.

U slučaju barita iz Donjeg Orešja, iz podataka o kemizmu (vidi razdjel 5.), vidljivo je da uzrok za povećanje kuta optičkih osi treba tražiti u učešću celestinske komponente. Dijagramu prenesenom iz rada A. Burkharda, prikazanom na slici 15, dodao sam još krivulju mijenjanja prividnoga kuta optičkih osi 2E unutar segmenata indeksa loma  $n_D = 1,554$ . Ta krivulja konstruirana je na temelju podataka koje navodi Burkhard (1973) u tabeli 1, str. 190, po relaciji (1):

$$\sin E = \frac{N_y}{n} \sin V \quad (1)$$

gdje je E polovica prividnog kuta optičkih osi mjerenog oko glavnog vibracionog smjera Z, V je polovica pravog kuta optičkih osi mjerenog oko istoga glavnoga vibracionog smjera,  $N_y$  je glavni međuvrijednosni indeks loma mjerenog minerala, a n je indeks loma segmenata za Na-svjetlost. Sličnu ovakvu krivulju za niz olivina (forsterit-fajalit) konstruirao je Barić (1951).

Pomoću tako konstruirane krivulje može se iz vrijednosti prividnoga kuta optičkih osi direktno očitati postotak celestinske komponente. To je bilo vrlo pogodno za barit iz Donjeg Orešja, prvo jer u njemu nije bilo drugih primjesa koje bi znatnije mogle utjecati na veličinu kuta



Sl. 15. Ovisnost vrijednosti kuta optičkih osi  $2V$  o kemijskom sastavu u nizu barit-celestin po Burkhardu (1973);  $2E$  je izvedena krivulja za prividni kut optičkih osi unutar segmenata  $n_D = 1,554$ . Područje barita II iz Donjeg Orešja je osjenčeno prema mjerenim vrijednostima  $2E$  (0-24% mol.  $SrSO_4$ ).

Abb. 15. Abhängigkeit der Grösse des optischen Achsenwinkels  $2V$  von der chemischen Zusammensetzung in der Reihe Baryt-Coelestin nach Burkhard (1973);  $2E$  ist die entsprechende Kurve für den scheinbaren optischen Achsenwinkel in den Segmenten mit  $n_D = 1,554$ . Das den Messergebnissen für  $2E$  (0-24% mol  $SrSO_4$ ) entsprechende Gebiet für den Baryt II von Donje Orešje ist schattiert.

optičkih osi (vidi tabelu 5), a drugo i zbog teškoće pri određivanju indeksa loma. Nehomogenost kristala na malim udaljenostima, zonarna građa, koja je često i asimetrična, izazvala je spomenute teškoće u određivanju indeksa loma. Metodom imerzije u Na-svjetlosti dobivene vrijednosti u različitim dijelovima kristala barita II kreću se za  $N_x$  od 1,632 do 1,634, za  $N_y$  od 1,634 do 1,636 i za  $N_z$  od 1,644 do 1,645.

U dijagramu na slici 15 osjenčeno je područje u koje padaju vrijednosti mjerenoga prividnoga kuta optičkih osi za barit II iz Donjeg Orešja. Obuhvaćeno je područje od 0 do 24% mol. celestinske komponente.

Prilikom tih mjerenja opažena je slaba disperzija kuta optičkih osi u smislu  $r < v$ .

## 5. KEMIJSKA ISPITIVANJA

Zbog relativno male količine materijala koji je bio na raspolaganju, prvo je izvršena spektrokemijska analiza, koja je kasnije dopunjena parcijalnom gravimetrijskom analizom.

### 5.1. Spektrokemijska kvantitativna analiza

Određivanja su izvršena na čistom, pomoću binokularnog stereomikroskopa odabranom materijalu barita I, II i III, te na generaciji kalcita šestog tipa, odloženog prije barita, i na mlađoj generaciji kalcita prvog tipa, odloženog nakon barita. Tipovi kristala razumiju se u smislu kako su prikazani u radu Z e b e c (1973). Određivano je 6 mikroelemenata: Ga, Cr, Cu, Mn, Sr i Ba. Rezultati su prikazani u tabeli 5. Pored toga, semikvantitativno su određeni i Si, Al, Fe, Mg i Ca, a njihove vrijednosti dane su u istoj tabeli ispod vrijednosti za prije spomenute mikroelemente. Sva ta određivanja izvršio je dr Zoran M a k s i m o v i ć, prof. Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu.

U toj tabeli je sa s označena granica osjetljivosti spektrografske metode (u ppm); sa x je označeno, da se količina dotičnoga sastojka nalazi u ispitivanom uzorku ispod granice osjetljivosti metode.

Analize barita pokazuju da je gotovo spektralno čist, osim prisutnosti glavnih elemenata. Tokom kristalizacije barita došlo je do malog porasta u sadržaju Fe, a Ca pokazuje izraziti pad, dok je vrijednost Mg tokom čitave kristalizacije ista. Vrijednost za Si i Al pokazuje mali pad prilikom kristalizacije barita II, da bi u baritu III ta vrijednost opet skočila.

Kalcit starije generacije od barita (tip 6) i kalcit mlađe generacije od barita (tip 1) pokazuju podudarnost u sadržaju mikroelemenata. Nešto veće razlike postoje kod makroelemenata, osim vrijednosti za Fe. U analizama ranije istraživanih kristala kalcita prvoga tipa iz Donjeg Orešja (Z e b e c, 1973), u jednom slučaju registrirana je prisutnost Ba. Ako se usporede analizom dobivene vrijednosti za kalcit mlađe generacije od barita i ranije dobivene vrijednosti za kalcit prvoga tipa, opaža se prilična razlika (Z e b e c, 1973, str. 184).

## Spektrokemijske analize barita i kalcita

## Spektrochemische Analysen des Barytes und Calcites

Vrijednosti su dane u ppm(g/t), ukoliko nije drugačije označeno  
Ergebnisse sind in ppm(g/t) gegeben, insofern es nicht anders bezeichnet ist

Barit i kalcit, Donje Orešje  
Baryt und Calcit, Donje Orešje

		Barit I	Barit II	Barit III	Kalcit stariji od barita — Tip 6.	Kalcit mlađi od barita — Tip 1.
		Baryt I	Baryt II	Baryt III	Calcit älter als Baryt — Typus 6.	Calcit jünger als Baryt — Typus 1.
Ga	2	x	x	x	x	x
Cr	1	x	x	x	14	17
Cu	1	x	x	x	2	1,3
Mn	1	~1	~1	~1	230	260
Sr	5	>1%	>1%	>1%	420	420
Ba	5	>1%	>1%	>1%	1700	1700
Si		23	18	30	80	30
Al		45	40	150	250	80
Fe		50	70	90	540	540
Mg		10	10	10	~5500	~9000
Ca		540	250	100	> 1%	> 1%

## 5.2. Parcijalna gravimetrijska analiza

Na temelju podataka dobivenih optičkim mjerenjima izvršenim na kristalima barita II, pretpostavljeno je da se udio celestinske komponente kreće od 0 do 24%, idući od ruba kristala prema njegovom središtu. Da bi se dobio srednji sadržaj celestinske komponente, za gravimetrijsku analizu uzeti su kompletni kristali, čak iz iste druze iz koje su uzeti kristali za optička određivanja. Analizom je utvrđeno 2,87%  $\text{SrSO}_4$ .

## 6. ODREĐIVANJE GUSTOĆE

Za ova određivanja djelomično je poslužio materijal na kojemu je kasnije izvršena parcijalna gravimetrijska analiza. Određivanje je izvršeno metodom piknometra. Za kristale barita II dobijen je rezultat:

$$d = 4,350$$

Za uzorak priređen od kristala barita III određivanje je izvršeno i u smrvljenom stanju. Nesmrvljen materijal pokazivao je daleko manju gustoću, čemu je uzrok mnoštvo uklopaka plina ili tekućine. Nakon mrvljenja, vrijednost dobivena za gustoću osjetno se povećala, kako se to vidi iz ovih podataka:

$d = 3,780$  - nesmrvljen uzorak

$d = 4,192$  - smrvljen uzorak

Određivanja su izvršena pri 24°C.

Nešto niža gustoća barita II i barita III od literaturnih podataka za barit dijelom je uzrokovana primiješanom celestinskom komponentom, a dijelom je treba svesti na vakuole u baritu.

## 7. MINERALI KOJI SE POJAVLJUJU UZ BARIT

Opisujući način kako se pojavljuje barit, spomenuto je već da se uz baritne kristale u pojedinim slučajevima pojavljuju i dvije generacije kalcita. Na odlomcima gornjokrednog vapnenca u neposrednoj blizini mjesta, u kojemu se javlja barit, nađen je pirit, azurit i malahit.

### 7.1. Kalcit starije generacije od barita - kristali kalcita šestog tipa (tip 6)

Samo na jednoj druzi ispod kristala barita otkrivena je starija generacija kalcita. Kristali su dobro formirani i zbijeni u druzi. Veličina im se kreće od 2 do 5 mm, a na gornjokrednom vapnencu kao podlozi izrasli su tako, da su im kristalografske osi [0001] približno okomite na podlogu. Goniometrijski je izmjereno 5 kristala i pritom su određene forme:  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{40\bar{4}1\}$ ,  $\{02\bar{2}1\}$ ,  $\{21\bar{3}1\}$ ,  $\{12.7.19.4\}$ ,  $\{25.9.34.6\}$ ,  $\{10.5.13.2\}$  i  $\{10\bar{1}0\}$ . Pregled kombinacija mjerenih kristala nalazi se u tabeli 6.

Vrijednosti pozicionih kutova određenih mjerenjem sa poredbom odgovarajućih vrijednosti izračunatih iz ovog odnosa  $a : c = 1 : 0,8543$  (Palache, Berman & Frondel, 1951) prikazane su u tabeli 7.

Malo veća odstupanja postoje kod formi  $\{12.7.19.4\}$ ,  $\{25.9.34.6\}$  i  $\{10.5.13.2\}$ . Budući da postoji malen broj opažanja za plohe tih formi, izvedeni Bravaisovi znakovi za te forme moraju se uzeti sa rezervom. Slika 16 prikazuje kristal ovog tipa. Kristalom dominiraju vrlo glatke i ravne plohe forme  $\{10\bar{1}0\}$ , glatke i malo zaobljene plohe forme  $\{02\bar{2}1\}$  i vrlo hrapave i grubo nagrižene plohe forme  $\{10\bar{1}1\}$ . Nešto su manje, ali izrazito ravne i glatke, plohe formi  $\{40\bar{4}1\}$  i  $\{21\bar{3}1\}$ . Plohe formi  $\{12.7.19.4\}$ ,  $\{25.9.34.6\}$  i  $\{10.5.13.2\}$  djelomično su zaobljene, daju raspršene signale čija je sredina bila uzeta za određivanje Bravaisovoga znaka. Slika 16 vjerno prikazuje njihov razvitak na kristalima ovoga tipa.

Tabela 6

Pregled kombinacija — Kombinationen  
 Kalcit, šesti tip kristala, Donje Orešje  
 Calcit, Kristalle des sechsten Typus, Donje Orešje

Znak po Bravaisu	Kristal Nr.				
	1	2	3	4	5
10I1	+	+	+	+	+
40I1	+	+	—	+	—
02I1	+	+	—	+	+
21I1	+	+	+	+	+
12.7.19.4.	+	+	—	—	—
25.9.34.6.	+	—	—	—	—
10.5.13.2.	+	+	—	—	—
10I0	+	—	—	+	+

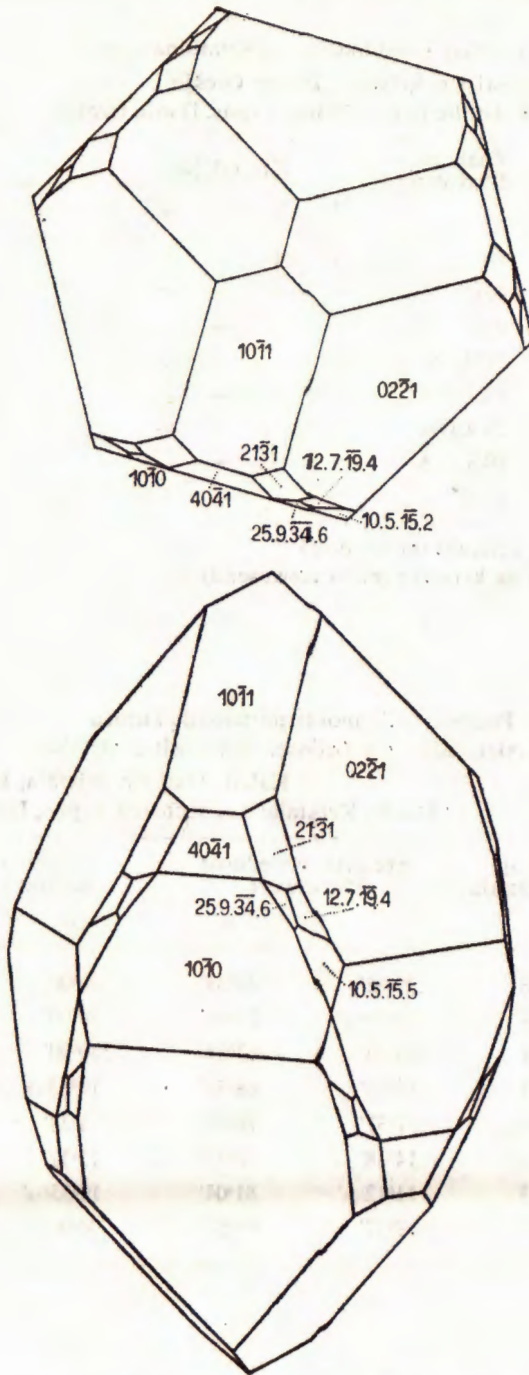
+ pojavljuje se na kristalu (anwesend)

— ne pojavljuje se na kristalu (nicht anwesend)

Tabela 7

Pregled vrijednosti pozicionih kutova  
 Übersicht über die Grössen der Positionswinkel  
 Kalcit, šesti tip kristala, Donje Orešje  
 Calcit, Kristalle des sechsten Typus, Donje Orešje

Znak po Bravaisu	Broj opažanja	Srednja vrijednost Mittelwert		Izračunato iz osnog odnosa a:c=1:0,8543	
		$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
10I1	8	29°52'	44°33'	30°00'	44°36 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
40I1	7	30°00 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	75°46'	30°00'	75°47'
02I1	11	330°00'	63°04'	330°00'	63°07 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
21I1	21	10°55'	68°58'	10°53 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	69°02'
12.7.19.4.	4	7°57'	76°03'	8°38'	76°18'
25.9.34.6.	2	14°48'	78°33'	15°12'	78°44'
10.5.13.2.	3	11°12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	81°04'	10°53 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	81°17'
10I0	9	29°57'	89°56 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	30°00'	90°00'



Sl. 16. Kalcit, Donje Orešje kod Zeline. Kristal šestoga tipa.  
Abb. 16. Calcit, Donje Orešje bei Zelina. Kristall des sechsten Typus.



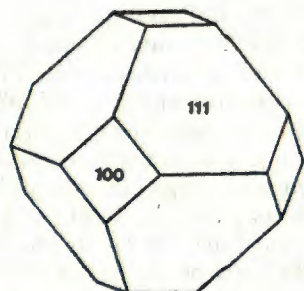
## 7.2. Kalcit, mlađe generacije od barita - kristali kalcita prvog tipa (tip 1)

Kristali kalcita ovog tipa prerasli su kristale barita. Skalenoedarskog su oblika sa  $\{21\bar{3}1\}$  kao jedinom razvitom formom. Na većini kristala je vrh, u kojemu izlazi kristalografska os [0001], otapanjem otupljen tako da su nastale zaobljene plohe blize poziciji osnovnog romboedra. Kristali su dugački 2-7 mm smjerom osi [0001]. Obično su plavkastosivo do žućkasto obojeni. Izgledom podsjećaju na ranije nađene i opisane plavičasto obojene kristale prvoga tipa (Zebec, 1973).

Većinom je taj kalcit najmlađi član parageneze. Na nekim uzorcima, preko netom opisanih kristala kalcita i starijih članova parageneze, dolaze nakupine bijelog vlaknatog minerala, slične vati. Rendgenografski, metodom praška, taj je mineral identificiran kao kalcit.

## 7.3. Pirit, azurit i malahit

Svega nekoliko metara od mjesta na kojemu je nađen barit, na odlomcima vapnenca u zajednici sa kalcitom utvrđen je i pirit. Kristali su veliki 2-3 mm, a u kombinaciji su zastupljene forme {100} i {111}. Izgled kristala prikazuje slika 17.



Sl. 17. Kristal pirita iz Donjeg Orešja kod Zeline.  
Abb. 17. Pyritkristall von Donje Orešje bei Zelina.

Nekoliko koraka dalje, također na već odlomljenom kamenju, u pukotinama koje su jednim dijelom ispunjene, opaženo je prisustvo azurita i malahita. Azurit se javlja u obliku vrlo sitnih kristalića, ispod 1/2 mm veličine, a malahit u obliku nepravilnih nakupina. Na genetski odnos ovih minerala prema baritu nije bilo moguće zaključiti.

## 8. GENEZA BARITA IZ KAMENOLOMA DONJE OREŠJE

Barit na području Medvednice u dva navrata spominje Jurković (1963). Jedno nalazište je u sjeveroistočnom dijelu Medvednice kod sela

Bistre, gdje, po usmenom saopćenju B. Šinkovca, postoje sideritne žice sa kvarcom i baritom kao sporednim mineralima. Te pojave Jurković smatra paragenetski sličnim rudnim pojavama Trgovske i Petrove gore i po tome što su prostorno vezane za paleozojske sedimente, te smatra da pripadaju hidrotermalnom ciklusu variscijske metalogene epohe. Drugo nalazište, prema usmenom saopćenju B. Crnkovića, Jurković spominje u zelenim škriljancima južno od sanatorija Brestovac. Tu se pojavljuju gnijezda barita sa idiomorfno razvijenim kristalićima magnetita. Da li ove pojave pripadaju istom genetskom ciklusu, nije riješeno.

S obzirom na nalazište kod Donjeg Orešja, zasad se može sigurno tvrditi da su dosad pronađene baritne pojave mlađe od gornje krede. Iz ranije izloženog vidljivo je da su svi kristali barita (barit I, II i III) pločasti po {001} sa dominantnim plohama formi {001} i {110}. Morfološki upravo takav tip kristala izdvaja Braun (1932) na temelju amorfoloških, genetskih i paragenetskih karakteristika u tzv. silikatni VI tip. Tu se mogu ubrojiti i barit od Dobreva (Jurković, 1953), kao i barit iz Trepče (Barić, 1948). Međutim barit iz Donjeg Orešja nema silikatnu, već karbonatnu paragenezu. Kristale barita, koji su slični kristalima iz Donjeg Orešja opisuje i Becke (1883). Radi se o kristalima barita koji su nađeni prilikom gradnje okna u jednom termalnom izvoru.

Na baritnom materijalu prikupljenom u kamenolomu u Donjem Orešju vidi se da su pojedini uzorci upravo ostali kao slika trenutačnih stanja od početka pa do prestanka kristalizacije. Pritom su se različite žile, pukotine i vakuole u različito vrijeme uklopile odnosno isklopile iz cirkulacije otopine iz koje se vršila kristalizacija barita, tokom koje su se postepeno mijenjali i uvjeti kristalizacije. To je očita posljedica djelovanja tektonike. Upravo zbog toga na pojedinim uzorcima dolazi samo barit I, i tu kristalizacija prestaje. Neki inaju mliječnobijelu jezgru barita I okruženu prozirnim baritom II, ili pak bezbojnu jezgru barita II obuhvaćenu bijelim okvirom barita III. Nađeni su i kompaktni, prozirni i potpuno bezbojni kristalići barita II, te sasvim neprozirni, bijeli kristalići barita III. Vrlo je rijedak slučaj da se na jednom kristalu mogu vidjeti sva tri stadija kristalizacije. U tom slučaju kristalizacija je tekla sve od početka sa mutno bijelom jezgrom barita I, preko potpuno bistrog i bezbojnog barita II, do sniježnobijelog obruba barita III. Svi ovi slučajevi prikazani su na slikama 1-13. Budući da je još rađena i starija generacija kristala kalcita tipa 6 ispod barita, te mlađa generacija kalcita tipa 1 površ barita, odlaganje barita vremenski i genetski je ukliješteno između spomenuta dva tipa kalcitnih kristala. Točno mjesto barita u žilnoj paragenezi gornjokrednih vapnenaca Donjeg Orešja moći će se postaviti tek nakon rješavanja geneze kalcita, koja je još u toku.

Velika sličnost morfologije kristala barita iz Donjeg Orešja sa baritom iz Dobreva (Jurković, 1953) i Trepče (Barić, 1948), zatim slič-

nost sa baritom silikatnog VI tipa po Braunu (1932) i baritom što ga je opisao Becke (1883), upućuje na zaključak da je i barit iz Donjeg Orešja odložen iz terma. Isti takav zaključak mogao bi se protegnuti i na barem jedan dio kalcita. U prilog postanka iz vrućih otopina govori i oktaedrijski oblik piritnih kristala nađenih u paragenezi sa kalcitom nedaleko od barita. Ne smije se zaboraviti ni to, da i danas u bližoj okolini Zeline postoji aktivni termalni izvor - Topličica.

Prema istraživanju Burkharda (1973), odnos stroncija prema bariju nađen u kristalima mješancima sistema  $BaSO_4$ - $SrSO_4$  (barit-celestin) jednak je njihovom omjeru u matičnoj otopini iz koje su kristalizirali. Zanemarujući djelovanje eventualnih drugih faktora, mogao bi se prema tome pretpostaviti odnos barijeve prema stroncijevoj komponenti u matičnoj otopini iz koje se odlagao barit u kamenolomu Donje Orešje. Prema izvršenim istraživanjima, vidljiva je promjena tog odnosa tokom kristalizacije barita II u korist barijske komponente. Slično je i Jurković (1953), na baritu iz Dobreva, ustanovio pad koncentracije stroncijeve komponente tokom kristalizacije.

## 9. ZAKLJUČAK

Barit odložen unutar pukotina i vakuola gornjokrednog vapnenca u Donjem Orešju genetski je vezan uz kalcit odložen na isti način. Kristalizacija barita odvijala se u tri stadija, što je ostavilo tragove na temelju kojih je izdvojen barit I - najstariji, barit II - srednji i barit III - najmlađi. Goniometrijska mjerenja izvršena na kristalima barita pokazala su da oni pripadaju jednom tipu kristala, koji su pločasti po {001} sa dominantnim plohama formi {001} i {110}. Optička i kemijska određivanja pokazala su da je barit iz Donjeg Orešja zonarno građen, a pojedine zone su intermedijarni članovi niza barit-celestin. Tokom kristalizacije novoodloženi barit postaje s vremenom sve siromašniji na celestinskoj komponenti.

U paragenezi sa baritom pojavljuju se dvije generacije kalcita, jedna starija od barita, koja ujedno predstavlja novi tip kristala za ovo nalazište (tip 6) i mlađa, koja morfološki odgovara ranije opisanom tipu 1 (Zebec, 1973).

Očita morfološka sličnost kristala barita iz Donjeg Orešja sa kristalima barita drugih nalazišta tipičnog termalnog postanka, putokaz je za rješavanje geneze ne samo barita nego i kalcita.

## 10. ZAHVALE

Prof. dr Ljudevitu Bariću zahvaljujem na ukazanoj pomoći tokom rada, a prof. dr Zoranu Maksimoviću na učinjenim spektrografskim analizama.

Primljeno 31. 03. 1975.

Mineraloško-petrografski muzej,  
Demetrova 1, 41000 Zagreb

## LITERATURA

- Barić, Lj. (1948): Barit iz rudnika Trepče. – Glasnik prirod. muzeja, (A), 1, 71-79, Beograd.
- Barić, Lj. (1951): Jedan slučaj točnoga određivanja minerala po teodolit-nomikroskopskoj metodi bez poznavanja indeksa loma minerala. – Glasnik prirod. muzeja, (A), 4, 107-118, Beograd.
- Becke, F. (1883): Barytkrystalle in den Quellbildungen der Tepplitzer Thermen. – Min. Petr. Mitt., 5, 82-84, Wien.
- Braun, F. (1932): Morphologische, genetische und paragenetische Trachtstudien an Baryt. – N. Jahrb. Min., Geol. Paläont., Abh. 65, Beilage B, (A), 173-222, Stuttgart.
- Burkhard, A. (1973): Optische und röntgenographische Untersuchungen am System  $BaSO_4 - SrSO_4$  (Barit-Celestin). – Schweiz. Min. Petr. Mitt. 53/2, 185-197, Zürich.
- Goldschmidt, V. (1897): Krystallographische Winkeltabellen. – J. Springer Verlag, Berlin.
- Gorjanović-Kramberger, D. (1908): Geologijska prijedlogna karta kralj. Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb. (Zona 22, col. XIV.), 1-75. Kralj. Zemalj. vlada, Zagreb.
- Hintze, C. (1930): Handbuch der Mineralogie, I, 3. 2., 3782-3904. – Walter de Gruyter & Co, Berlin u. Leipzig.
- Jurković, I. (1953): Barit iz rudnika Dobrovo kod Zletova. – Spomenica Miše Kišpatića, 221–235, JAZU, Zagreb.
- Jurković, I. (1963): Rezultati naučnih istraživanja rudnih ležišta Hrvatske. – Geol. vj., 15, 249-294, Zagreb.
- Palache, C., Berman, H. & Frondel, C. (1951): Dana's System of Mineralogy. Seventh Edit. Vol. II. J. Wiley & Sons, inc. & Chapman and Hall, LTD. New York-London.
- Zebec, V. (1973): Kalcit iz kamenoloma Donje Orešje u Medvednici (Zagrebačka gora). – Geol. vj., 26, 169-191, Zagreb.

## V. ZEBEC

BARYT AUS DEM STEINBRUCH DONJE OREŠJE IM  
MEDVEDNICA-GEBRIGE (ZAGREBACKA GORA)

Der Steinbruch des oberkretazischen Kalksteins in unmittelbarer Nähe des Dorfes Donje Orešje befindet sich im äussersten östlichen Teil der Medvednica, unweit des Ortes Zelina. In der Literatur wird dieser Fundort im Zusammenhang mit den in ihm festgestellten oberkretazischen Fossilien erwähnt (siehe z. B. Gorjanović-Kramberger, 1908). Der Kalkstein ist tektonisch stark beansprucht. Zahlreiche Spaltrisse im Kalkstein sind gewöhnlich mit Calcit ausgefüllt, dessen Kristalle in sehr verschiedener Tracht und Habitus erscheinen. Sie wurden bisher nur in bescheidenem Masse untersucht (Zebec, 1973). Während der fortgesetzten Untersuchungen der Calcitkristalle wurde im eng beschränkten Gebiet im nordöstlichen Teil des Steinbruchs auch Baryt gefunden. An seinen nach {001} tafeligen Kristallen kommen die Flächen der Formen {001} und {110} stark entwickelt vor. Die Kristalle stellen nach Braun (1932) morphologisch den VI. Silikat-Typus dar.

Die mittels des Zweikreisreflexionsgoniometers an 18 Kristallen ausgeführten Messungen haben die Anwesenheit der Formen {001}, {010}, {110}, {102}, {104} und {111} ergeben. Der Indizierung der Flächen wurde das von Helmhacker (Hintze, 1930, S. 3782)

$$a:b:c = 0,8152:1:1,3136$$

zugrunde gelegt. Die an einzelnen Kristalltypen festgestellten Kombinationen sind übersichtlich in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Es ist ersichtlich, dass die Barytkristalle in drei Generationen kristallisierten. Im ersten, ältesten Stadium wurden milchigweisse Kristalle des Baryts I (Abb. 1 und 2) ausgeschieden. Die durch goniometrische Messung erhaltenen Grössen für die Positionswinkel  $\varphi$  und  $\varrho$  sind in der Tabelle 2 angeführt. Im zweiten Stadium der Kristallisation entstanden die farblosen und durchsichtigen Kristalle des Baryts II (Abb. 5-8). Die dem Baryt II entsprechenden Grössen der Positionswinkel sind in der Tabelle 3 angegeben. Im dritten Stadium der Kristallisation wurden wiederum die milchigweissen Kristalle des Baryts III (Abb. 12) ausgeschieden; die ihnen entsprechenden Positionswinkel befinden sich in der Tabelle 4. Neben den Barytkristallen, welche den einzelnen Ausscheidungsstadien entsprechen, kommen auch jene Exemplare vor, in denen die Kristalle des Baryts I in derselben kristallographischen Orientierung vom Baryt II umhüllt sind. Ähnlich ist Baryt II vom Baryt III umwachsen. Solche Fälle sind in den Abbildungen 3, 4, 9, 10, 11 und 13 wiedergegeben.

Für optische Untersuchungen waren nur die durchsichtigen Kristalle des Baryts II geeignet. Die Bestimmung der Grösse des optischen Achsenwinkels wurde an den zur spitzen Bisektrix hergestellten Schnitten konoskopisch mit Hilfe des Theodolitmikroskops im Na-Licht ausgeführt. Durch die Messungen wurde eine grosse Streuung der Resultate festgestellt. Der scheinbare Winkel der optischen Achsen  $2E$  - gemessen zwischen den Segmenten, deren Brechungsindex  $n_D = 1,554$  war - schwankte zwischen  $40,5^\circ$  und  $54^\circ$ . Im Randgebiet der Kristalle wurden gewöhnlich die kleinsten Werte gemessen. Je näher zum mittleren Teil der Kristalle, um so grösser erwies sich  $2E$ . Abb. 14 zeigt zwei Kristallschnitte mit den erhaltenen Messergebnissen. Die chemischen Untersuchungen haben ergeben, dass die Ursache der Vergrösserung auf die isomorph enthaltene Coelestinkomponente zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung im System  $BaSO_4$ - $SrSO_4$  (Baryt-Coelestin) wurde von Burkhard (1973) untersucht. In Abb. 15 ist die von ihm gegebene Kurve für die Abhängigkeit des optischen Achsenwinkels wiedergegeben; daneben ist auch die Kurve für die Abhängigkeit des scheinbaren Winkels der optischen Achsen zwischen den Segmenten mit  $n_D = 1,554$  eingezeichnet. Zur Berechnung dieser Kurve bediente ich mich des Ausdrucks (1). Das dem Baryt von Donje Orešje entsprechende Gebiet ist auf Abb. 15 dunkler eingezeichnet. Die nach der Immersionmethode bestimmten Brechungsindices im Na-Licht sind:

$$N_x = 1,632-1,634, N_y = 1,634-1,636, N_z = 1,644-1,645$$

Die Spektrochemischen Analysen des Baryts und des mit ihm in der Paragenese enthaltenen Calcits sind in der Tabelle 5 wiedergegeben. Die Analysen wurden vom Prof. Dr. Z. Maksimović ausgeführt. Die partielle gravimetrische Analyse der optisch untersuchten Kristalle des Baryts II ergab den mittleren Gehalt von 2,87%  $SrSO_4$ .

Die nach der Pyknometermethode bestimmte Dichte der Kristalle für den Baryt II ist  $d = 4,350$  und für Baryt III in nicht zerkleinertem Zustand

$d = 3,780$ , dagegen in fein zerkleinertem. Zustand  $d = 4,192$ . Dieser Unterschied ist auf die zahlreichen, im Baryt III enthaltenen, Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse zurückzuführen.

Zusammen mit dem Baryt kommen zwei Generationen des Calcits vor. Eine ist älter als der Baryt; sie stellt einen neuen Typus der Calcitkristalle in diesem Fundort (Typus 6, Abb. 16 und Tabellen 6 und 7) dar. Die jüngere Generation der Calcitkristalle entspricht dem vom Autor (Zebec, 1973) schon beschriebenen Typus 1.

Unweit vom Baryt wurde in Spaltrissen des oberkretazischen Kalksteins Pyrit (Abb. 17), Azurit und Malachit festgestellt.

Morphologisch sind die Barytkristalle von Donje Orešje den Barytkristallen der anderen – der Entstehung nach typisch hydrothermalen – Vorkommen sehr ähnlich (Barić 1948, Becke 1883, Braun 1932, Jurković, 1953). Diese Ähnlichkeit und die Anwesenheit des Oktaederpyrits weist auf die hydrothermale Entstehungsweise der Calcit-Barytvergesellschaftung in Donje Orešje hin.

*Angenommen am 31. 03. 1975.*

*Mineralogisch-petrographisches Museum  
41000 Zagreb, Demetrova 1*