

Geol. vjesnik	29	323—345	2 tabele i 20 sl. u tekstu, 3 table	Zagreb, 1976
---------------	----	---------	--	--------------

549.74/76:548.1 : 551.782(161.16.46)

VLADIMIR ZEBEC

BARIT I KALCIT IZ KAMENOLOMA LITOTAMNIJSKOG VAPNENCA U KRAPINSKIM TOPLICAMA U HRVATSKOM ZAGORJU

U pukotinama litotamnijskog vapnenca u Krapinskim Toplicama nađene su kristalne družice barita. Na kristalima barita izvršena su goniometrijska, kristalooptička i kemijska određivanja. Ustanovljeno je 6 generacija barita. Posebna pažnja posvećena je praćenju postupnog mijenjanja izgleda kristala tokom kristalizacije, jer se na jednom mjestu rijetko nalaze baritne družice sa tako različitim oblicima kristala. U paragenezi s baritom javlja se mjestimično jedino još kalcit.

Ovu mineralnu zajednicu treba najvjerojatnije vezati uz pojavu termalnih vrela.

1. UVOD

U jesen 1974. prilikom terenskog istraživanja okolice Krapinskih Toplica u Hrvatskom Zagorju naišla je prof. V. Kochansky-Devidé s asistentom Z. Bajraktarevićem na žilne pojave minerala koji je u ovom radu goniometrijski, optički i kemijski određen kao barit. Te žilne pojave otkrivene su u litotamnijskom vapnencu u kamenolomu koji se nalazi s desne strane puta u produžetku ulice Antuna Mihanovića. Kamenolom je danas napušten, jer se nalazi u zoni zaštite poznatih termalnih izvora. Spomenuta određivanja izvršena su na uzorcima sakupljenim u više navrata tokom 1974., 1975. i 1976. godine.

U kamenolomu pored litotamnijskog vapnenca su i izdanci lapora (najvjerojatnije gornji torton). Zbog pokrivenosti terena teško ih je bilo detaljno pogledati, da bi se vidjelo da li se baritom ispunjene pukotine nastavljaju i u lapor. U laporu su nađene tek žile kalcita za koje nije baš posve sigurno da li pripadaju baritnom genetskom ciklusu.

2. NAČIN POJAVLJIVANJA BARITA

Stijene litotamnijskog vapnenca u kamenolomu su prilično izlomljene, često subvertikalnim pukotinama. Pukotinskim sistemom su se uzdizale mineralne otopine iz kojih je kristalizirao barit. Najčešće te pukotine nisu sasvim ispunjene zbog čega su obraštene kristalima barita. Kristali su različite veličine, počam od onih jedva vidljivih prostim okom, pa sve do takvih koji dosegnu i 3 cm. Rjeđe su bistri i bezbojni ili žućkasti; češće su sivkastobijelo zamućeni ili potpuno sivi. Otopine su često svojim mehaničkim i kemijskim djelovanjem u vapnencu formirale oblike nalik cijevima, čije su stijenske obrasle kristalima barita (tabla I, sl. 1).

3 MORFOLOGIJA KRISTALA BARITA

Već u prvi mah ustanovila se različnost među pojedinim kristalima barita, tako da je daljnje sakupljanje uzoraka bilo usredotočeno na to da bi se sakupili svi oblici kristala koji su danas dostupni. Od kristala koji su bili pogodni za goniometrijska mjerenja odabrano je njih 30, i to tako da budu zastupljeni kristali iz svih stadija kristalizacije. Mjerenja su izvršena na dvokružnom refleksnom goniometru (model A po V. Goldschmidtu). Indiciranje ploha izvedeno je na temelju osnog odnosa $a:b:c = 0,8152:1:1,3136$ (po Helmhaeckeru; v. Hintze 1930, p. 3782). Mjerenjem su utvrđene forme: {001}, {010}, {100}, {210}, {110}, {130}, {023}, {011}, {102}, {706}, {111}, {166}, {133}, {122}, {143} i {374}. U tablici 1 dan je pregled kombinacija mjerenih kristala. Ujedno je iz tablice vidljivo i vrijeme odlaganja, odnosno pripadnost jednoj od ustanovljenih šest generacija kristala. Na kristalnim družama vidljivo je da je kristalizacija bila u više navrata prekidana na temelju čega su i izdvojene spomenute generacije. Svaka od njih odložena je u nešto drugačijim uvjetima, pa čak i tokom kristalizacije pojedine generacije mijenjali su se uvjeti kristalizacije, što se odrazilo na izgledu kristala.

3.1. Barit prve generacije

Kristalizacija barita u pukotinskom sistemu litotamnijskog vapnenca u Krapinskim Toplicama započinje međusobno udaljenim kristalima i kristalnim nakupinama, što je vjerojatno posljedica malenog broja kristalizacionih centara. Ti kristali puni su uklopaka od kojih poprimaju sivkastu boju. Veličinom su dosegli do 1 cm u smjeru osi [010]. U kombinaciji imaju samo plohe formi {001} i {110}. Oblik kristala vidi se iz sl. 16 (osjenčeni dio). Plohe su

hrapave zbog mnoštva uklopaka što otežava i goniometrijska mjerenja. Uklopoci su uglavnom kalcitni, najčešće detritus litotamnjskog vapnenca.

3.2. Barit druge generacije

Iza kristala prve generacije slijedi i prekriva ih mnoštvo najčešće sitnih baritnih kristalića druge generacije (tabla III, sl. 3). Očito se broj kristalizacionih centara naglo povećao. Ti kristalići veličinom ne prelaze 2 mm. Pored ploha formi ustanovljenih na prvoj generaciji, na njima se javlja gotovo redovito i {111}, a na nekim mlađim i plohe formi {010} i {102} (sl. 1 i 2). I ova generacija kristala ima mnoštvo kalcitnih uklopaka koji su često zonarno uklopljeni. Obično su plohe forme {001} jako nagrižene, dok su plohe vertikalne zone i dipiramide {111} nešto kvalitetnije, te daju dobre signale pri goniometrijskom mjerenju. Najjasnije su razvijene sitne plohe forme {102}.

3.3. Barit treće generacije

Samo u pojedinim dijelovima žila ostali su vidljivi, neprerašteni mlađim generacijama, baritni kristalići treće generacije. Predstavljaju isti tip kristala kao i prethodne dvije generacije, međutim kristali su bogatiji formama. Bezbojni su i potpuno bistri, bez uklopaka. Veliki su do 3 mm. Redovito obrastaju kristale druge generacije. Gotovo uvijek se u kristalima nalazi kao jezgra kristalić druge generacije oko kojega je u istoj kristalografskoj orijentaciji odložen barit treće generacije. Izgled kristala vidi se iz sl. 3 i 4. Na njima su ustanovljene forme: {001}, {010}, {100}, {210}, {110}, {130}, {102}, {011}, {111}, {122} i {374}. Plohe svih tih formi su ravne i glatke, osim ploha forme {374}, koje su mutne. Na plohama forme {110} česta su horizontalna prutanja.

3.4. Barit četvrte generacije

Dio kristala ove generacije sličan je kristalima treće generacije, samo što su nešto tanje pločasti po {001} i izduženi smjerom osi [100] (sl. 5). Uglavnom su bistri, rijetko su mjestimično onečišćeni zonarno poredanim kalcitnim uklopcima. Duž osi [100] dosegnu i do 1,5 cm. Prerastaju treću generaciju. Na njima su ustanovljene plohe formi: {001}, {010}, {100}, {110}, {102}, {706}, {011} i {111}. Plohe forme {001} prutane su paralelno smjeru [010]. Forma {706} zastupljena je vrlo sitnim, mutnim i dijelom zaobljenim plohama. Te plohe se rijede pojavljuju. Plohe ostalih formi kvalitetom odgovaraju istim plohama treće generacije.

Tablica 1 (Tabelle 1)

Pregled kombinacija (Kombinationen)

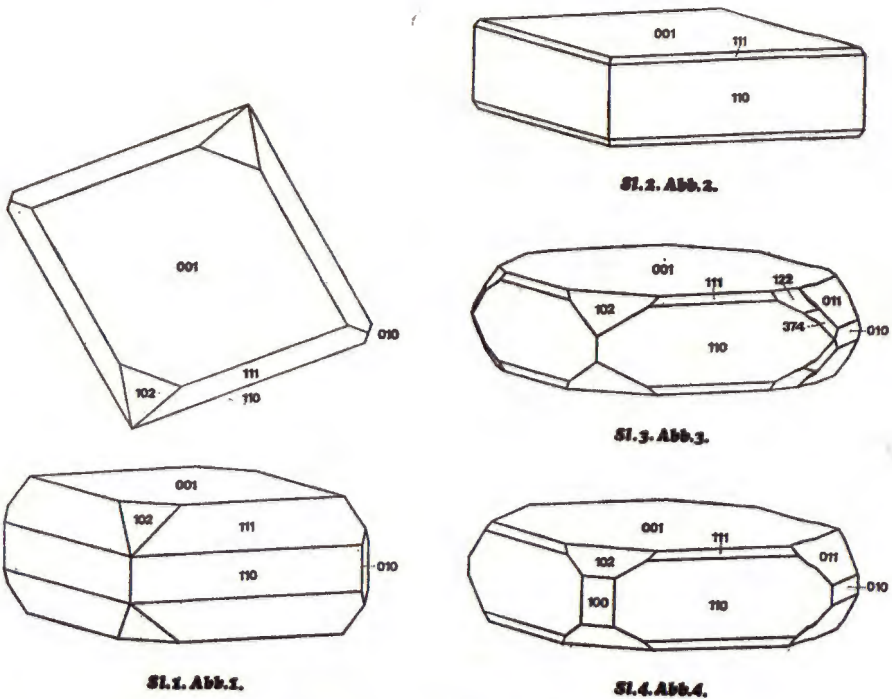
Forma	Kristal Nr.													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
001	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
010				+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
100							+	+				+		+
210								+						
110	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
130							+							
023													+	+
011						+	+	+	+	+	+	+	+	+
102					+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
706									+	+	+			
111			+	+	+	+	+	+	+				+	+
166														
133														
122						+	+							
143														
374						+								
011—122														
Generacija	I	II		III			IV							

+ pojavljuje se na kristalu (anwesend)

Zebec: Barit i kalcit Krapinskih toplica

Barit (Baryt), Krapinske Toplice

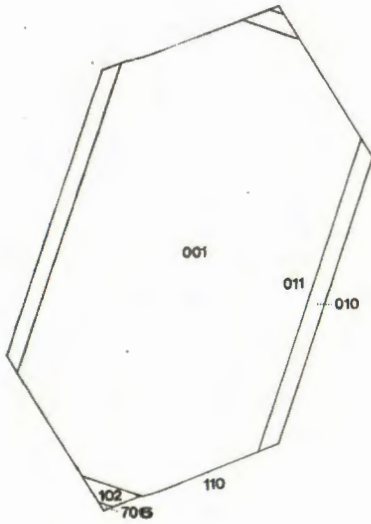
Kristal Nr.															
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
			+	+	+	+							+	+	+
+	+	+	+												
+		+													
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+						+
				+											
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
			+				+	+	+						
+	+	+	+	+	+	+	+								+
				+	+										
		+													
				+	+										
										+	+				
IV			V									VI			



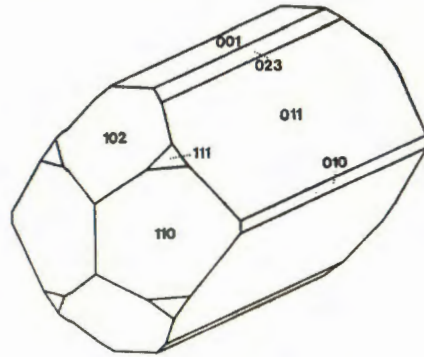
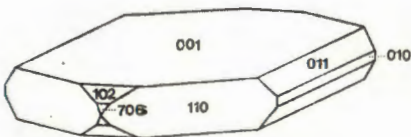
Sl. 1 i 2. Barit, Krapinske Toplice. Kristali druge generacije.
 Abb. 1 und 2. Baryt, Krapinske Toplice. Kristalle der zweiten Generation.

Sl. 3 i 4. Barit, Krapinske Toplice. Kristali treće generacije.
 Abb. 3 und 4. Baryt, Krapinske Toplice, Kristalle der dritten Generation.

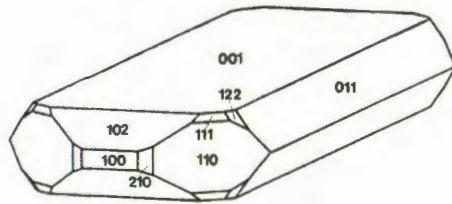
Drugi dio kristala barita četvrte generacije započinje rast, u nekim dijelovima žila, kristalima štapićastog izgleda izduženim smjerom osi $[100]$ (sl. 6), koji postepeno prelaze u pločaste kristale po $\{001\}$, također izdužene smjerom osi $[100]$ (sl. 7 i 8). Opaža se prilična razlika između kristala koji su ranije kristalizirali i onih kristaliziranih kasnije. Tokom rasta kristala plohe forme $\{110\}$ postaju sve manje, a na njihov račun sve jače se razvijaju plohe forme $\{102\}$. I ti kristali narastu duž osi $[100]$ do 1,5 cm. U većini slučajeva kristaliziraju na kristalima starijih generacija u potpuno istoj kristalografskoj orijentaciji. Pri tom uklapaju ili obrastaju kristale najstarije generacije, slično kao što je prikazano na sl. 16. Na njima su goniometrijskim mjerenjem određene forme: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{100\}$, $\{210\}$, $\{110\}$, $\{102\}$, $\{023\}$, $\{011\}$, $\{111\}$ i $\{122\}$.



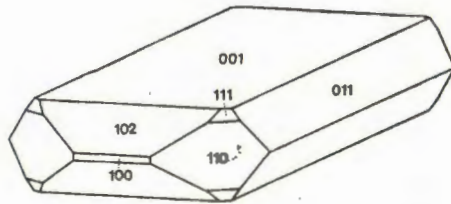
Sl. 5. Abb. 5.



Sl. 6. Abb. 6.



Sl. 7. Abb. 7.



Sl. 8. Abb. 8.

Sl. 5—8. Barit, Krapinske Toplice. Kristali četvrte generacije.
 Abb. 5—8. Baryt, Krapinske Toplice. Kristalle der vierten Generation.

Kristali imaju malo uklopaka, bezbojni su i prozirni. Dominiraju plohe formi {001}, {110}, {011} i {102}. Zanimljivo je da se gotovo na svim kristalima te generacije pojavljuju i plohe forme {100}, slično kao i na trećoj generaciji, dok na kristalima ostalih generacija one nisu uopće opažene. Na većini kristala plohe forme {001} daju pri goniometrijskom mjerenju signale pouzdane za polarno namještanje kristala, iako su ponegdje i djelomično nagrižene otapanjem. Vrlo često su one i prutane u obliku isprekidanih crta paralelno kristalnoj osi [010]. Plohe forme {010} javljaju se samo na nekim kristalima i to u obliku dugih, uskih, k tome još i neravnih ploha. Gotovo uvijek prisutne plohe forme {100} na nekim kristalima su savršeno ravne i glatke, dok su na drugima mutne i fino hrapave. Ravne i najčešće glatke plohe forme {110} dominantne su u vertikalnoj zoni. Vrlo male i uske plohe forme {210} opažene su svega nekoliko puta, a kvalitetom su slične ploham {100}. Forma {102} je redovita na svim kristalima te generacije, a kod svih kristala je izrazito ravna i glatka. Uske plohe forme {023} pojavljuju se na manjem dijelu kristala. Pri mjerenju daju razvučeni signal u zoni osi [100], koji pokazuje čak i do 1° odstupanja na jednu i drugu stranu od pozicije forme {023}. Plohe forme {011} su ravne i glatke na starijim kristalima, a na mlađima su blago savinute. Forma {111} zastupljena je gotovo idealno razvijenim, ravnim i glatkim ploham. Sitne plohe forme {122} rijetko se javljaju na kristalima. Obično su i jako prutane paralelno presječenom bridu sa plohom forme {011}. Pri mjerenju ta prutanja daju signalni potez od pozicija ploha forme {122} pa gotovo sve do ploha forme {011}.

3.5. Barit pete generacije

Kristali barita pete generacije pojavljuju se u većini slučajeva na kristalima četvrte generacije. Peta generacija prerasta i prirasta i na kristalima starijih generacija, do kojih je mogla doprijeti. I u ovom slučaju odlaganje barita na starijim kristalima se nastavlja u istoj kristalografskoj orijentaciji (tabla II, sl. 5 i 6 i slika 16 u tekstu). Kako petom generacijom uglavnom završava kristalizacija barita, pukotine su prekrivene upravo kristalima ove generacije. Najveća količina barita izlučila se baš u ovoj generaciji. Tu su nađeni i najveći kristali ovoga nalazišta, veliki čak do 3 cm. Zbog mnoštva sitnih uklopaka kalcita i vakuola (tabla III, sl. 1 i 2) kristali najčešće poprimaju sivkastu boju. Nađene su i manje partije žila gotovo bez uklopaka, pa su takvi kristali bezbojni i bistri.

U početku kristalizacije kristali barita pete generacije nalik su završnim kristalima četvrte generacije. I tu se opažaju razlike između onih kristala koji su ranije kristalizirali i onih koji su nastali

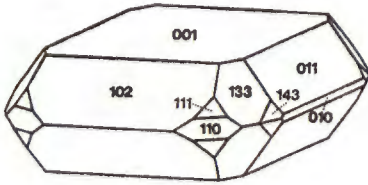
kasnije, pa sve tako do najmlađih. Peta generacija barita tokom kristalizacije postaje sve siromašnija formama. Na završnim kristalima nalaze se samo plohe formi $\{001\}$, $\{102\}$ i $\{011\}$ kao dominantne plohe i plohe forme $\{110\}$ koje tokom kristalizacije postaju sve manje i na koncu iščeznu.

Na kristalima pete generacije goniometrijski su određene forme: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{102\}$, $\{706\}$, $\{023\}$, $\{011\}$, $\{111\}$, $\{133\}$, $\{143\}$, zatim zaobljene plohe koje prilikom mjerenja daju razvučeni refleksi sve od pozicije ploha forme $\{011\}$ pa do pozicije ploha forme $\{122\}$. Plohe forme $\{001\}$ kod starijih oblika imaju namreškano površinu i jako su prutane u obliku isprekidanih crta paralelno osi $[010]$. Kod najmlađih oblika su ove plohe sasvim ravne i glatke. Tokom kristalizacije plohe forme $\{011\}$ rastu sve neravnije i pune su bubuljičastih akcesorija. Na jednom i drugom kraju osi $[100]$ postaju zaobljene, dajući spomenuti signalni potez od pozicije $\{011\}$ sve do $\{122\}$. Na nekim kristalima te savinute plohe prelaze čak i u plohe formi $\{102\}$ i $\{110\}$, te se takve plohe gornje polovice kristala sastaju sa isto takvim savinutim plohama s donje strane kristala. Forma $\{133\}$ zastupljena je mutnim i neravnim plohama. Plohe forme $\{143\}$ su sitne, hrapave i blago se savijaju prema plohamu forme $\{011\}$. Javljaju se vrlo rijetko. Plohe ostalih formi koje su opažene na petoj generaciji kristala barita svojim kvalitetom odgovaraju plohamu istih formi četvrte generacije. Relativna veličina pojedinih ploha vidi se na slikama 9—12.

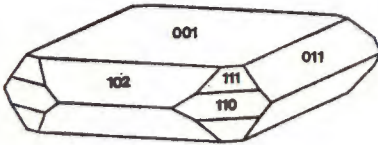
3.6. Barit šeste generacije

Najmlađi kristali barita, a to je šesta i ujedno završna generacija, pojavljuju se samo mjestimično u žilama, u obliku mnoštva sitnih kristalića, velikih 1—2 mm. Dužina tih kristalića smjerom osi $[100]$ prema smjeru $[010]$ skraćuje se čak toliko, da kristalići gledani smjerom $[001]$ postaju kvadratični (sl. 13). Najmlađi kristalići su već izduljeni smjerom osi $[010]$ (sl. 14 i 15). Ponegdje su i bogatiji formama od starijih kristala šeste generacije i završnih kristala pete generacije. Na njima su utvrđene plohe formi: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{102\}$ i $\{111\}$. Plohe forme $\{001\}$ su potpuno ravne i glatke. Plohe ostalih formi po kvaliteti su slične odgovarajućim plohamu na petoj generaciji. Naročito jako je izražena zaobljenost ploha forme $\{011\}$.

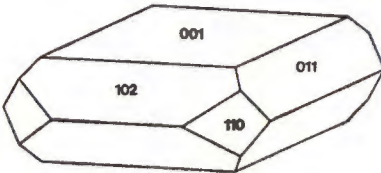
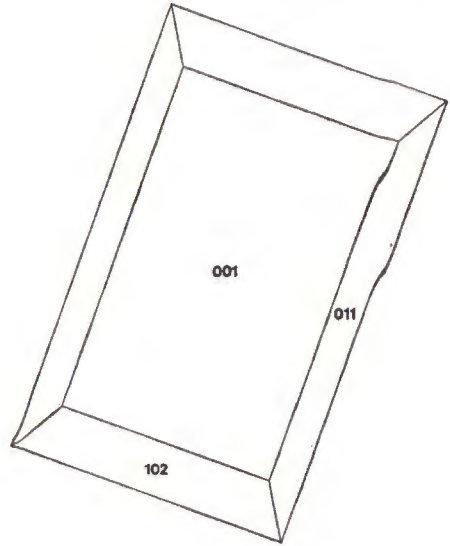
Nije rijedak slučaj da je šesta generacija barita prirasla u istoj kristalografskoj orijentaciji na kristale pete generacije, međutim uvijek samo na plohamu baznog pinakoida, kako se to vidi na sl. 17. Na ostalim plohamu do prirastanja nije došlo.



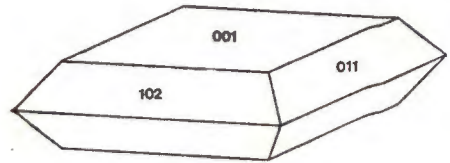
Sl. 9. Abb. 9.



Sl. 10. Abb. 10.



Sl. 11. Abb. 11.



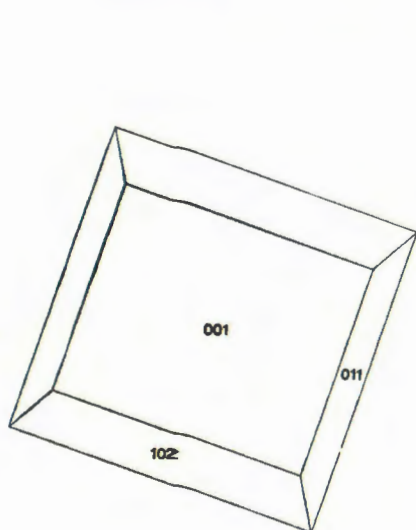
Sl. 12. Abb. 12.

Sl. 9—12. Barit, Krapinske Toplice. Kristali pete generacije.
 Abb. 9—12. Baryt, Krapinske Toplice. Kristalle der fünften Generation.

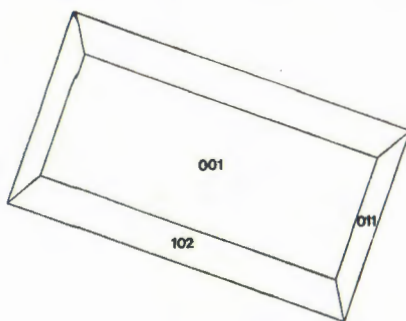
4. OPTICKA ODREĐIVANJA

Određivanje indeksa loma barita izvršeno je na bezbojnim i bistrim kristalima pete generacije metodom totalne refleksije. Određivanja su obavljena pomoću Kleinovog totalreflektometra. Za mjerenja su uzeta dva pločasta kristalića pete generacije sa gotovo idealno ravnim i glatkim plohamu forme {001}. Iz srednje vrijednosti graničnoga kuta totalne refleksije mjenenog u Na-svjetlosti određeni su indeksi loma:

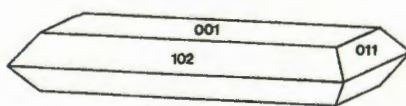
$$\begin{aligned} N_z &= 1,6478 \\ N_y &= 1,6365 \\ N_x &= 1,6354 \end{aligned}$$



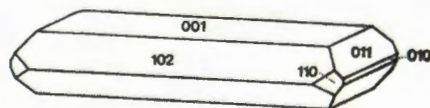
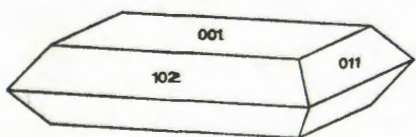
Sl. 13. Abb.13.



Sl. 14. Abb.14.



Sl. 15. Abb.15.



Sl. 13—15. Barit, Krapinske Toplice. Kristali šeste generacije.
Abb. 13—15. Baryt, Krapinske Toplice. Kristalle der sechsten Generation.

Mjerenja su izvršena pri temperaturi od 18°C. Veličina pogreške kod ovih određivanja iznosi $\pm 0,0003$.

Kut optičkih osi određivan je pomoću teodolitnog mikroskopa, također u Na-svjetlosti. Za to su priređeni mikroskopski izbrusci paralelni s $\{100\}$, tj. okomiti na oštru raspolovnicu Z kuta optičkih osi. Izbrusci su priređeni nešto deblji, a mjerenje veličine kuta optičkih osi izvršeno je konoskopski. Pritom je uspjelo izmjeriti kutove optičkih osi na svim generacijama barita. Vrijednosti kuta optičkih osi kretale su se od $36 \frac{1}{2}^{\circ}$ kod najmlađe šeste generacije, pa preko starijih generacija postepeno se povećavale sve do $37 \frac{3}{4}^{\circ}$, izmjerenih na kristalima prve generacije. Razlika između najmlađe i najstarije baritne generacije iznosi oko 1° . Uzrok toj pojavi treba

tražiti u udjelu primiješane celestinske komponente. Kut optičkih osi mjeran je uz poteškoće samo kod prve i djelomično druge generacije, zbog mnoštva kalcitnih uklopaka.

U bijeloj svjetlosti opažena je slaba disperzija kuta optičkih osi u smislu $r < v$.

U mikroskopskim izbruscima, pa i makroskopski na većim kristalima, vidi se dobra kalavost po {110} i nešto malo slabija po {001}, te još i vrlo slaba kalavost po {010}.

5. KEMIJSKA ODREĐIVANJA

Pomoću binokularnog stereomikroskopa odabrani su čisti uzorci barita prve, četvrte, pete i šeste generacije. Uzete su i probe kalcita odloženog prije barita i kalcita nastalog između treće i četvrte baritne generacije. Na tom materijalu izvršio je mr D. Šiftar, viši predavač Zavoda za rudarsku kemiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu, parcijalnu kvantitativnu spektralnu analizu. Na uzorcima barita određen je sadržaj Sr koji je u tablici 2 izražen kao tež. % SrSO_4 . Udio celestinske komponente u mlađim generacijama barita postepeno opada.

Na kalcitnom materijalu polukvantitativno je određena količina Ba. U kalcitu odloženom prije barita nađeno je oko 0,05 % Ba, dok je u kalcitu nastalom između treće i četvrte generacije barita otprilike upola manje.

Tablica 2 (Tabelle 2)

Spektralna analiza barita iz kamenoloma u Krapinskim Toplicama

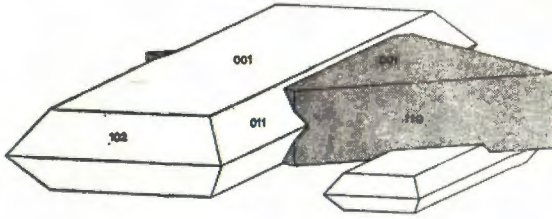
Generacija barita	I	IV	V	VI
% SrSO_4	1,59	0,48	0,35	0,10

Analitičar (Analytiker): D. Šiftar

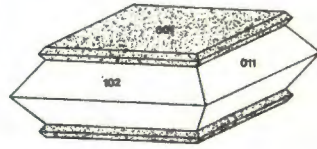
Za određivanje gustoće odabran je čisti materijal kristala barita pete generacije. Određivanje je izvršeno metodom piknometra. Pri temperaturi od 20°C dobivena je gustoća:

$$d = 4,459$$

Nešto niža gustoća od čistog barita posljedica je djelomične prisutnosti kalcitnih uklopaka, a dijelom je uzrokovana i primiješanom celestinskom komponentom.



Sl. 16. Abb. 16.



Sl. 17. Abb. 17.

Sl. 16. Barit, Krapinske Toplice. Barit prve generacije s paralelno priraštenim kristalima pete generacije.

Abb. 16. Baryt, Krapinske Toplice. Kristall der ersten Generation der von den Kristallen der fünften Generation parallelumgewachsen ist.

Sl. 17. Barit, Krapinske Toplice. Barit pete generacije sa paralelno priraštenim kristalima šeste generacije.

Abb. 17. Baryt, Krapinske Toplice. Kristall der fünften Generation der von den Kristallen der sechsten Generation parallelumgewachsen ist.

6. KALCIT

Žilne pojave kalcita u litotamnijskom vapnencu kamenoloma u Krapinskim Toplicama nalaze se rjeđe od baritnih pojava. Većinom su u paragenezi s baritom, ali nađene su i pojave samoga kalcita. U pukotinama litotamnijskog vapnenca, koje su danas dostupne u kamenolomu, vidljive su dvije, starija i mlađa, generacija kalcita.

U laporima koji se nalaze povrh litotamnijskog vapnenca pronađene su subvertikalne pukotine s odloženim kalcitom. Stariji njihovi kristali morfološki se razlikuju od kalcita paragenetski vezanog s baritom, dok su mlađi oblici upravo karika kojom bi se mogli s njima povezati.

6.1. Kalcit starije generacije iz litotamnijskog vapnenca

Prvu, stariju generaciju kalcita iz žila litotamnijskog vapnenca predstavlja krupno kristalizirani kalcit, koji potpuno ispunjava pukotine. Ova generacija zato nema razvijenih kristala (tabla III, sl. 4). Te kalcitne žile, široke do 5 mm, odložene su prije barita prve generacije. Na više kalotina načinjenih smjerom osnovnog romboedra goniometrijski je određena srednja vrijednost za $\rho = 44^{\circ}34'$, što je u dobrom skladu sa ρ -vrijednošću za $\{10\bar{1}1\}$ kalcita — $44^{\circ}36'1/2'$ (Palache & al., 1951, p. 143).

6.2. Kalcit mlade generacije iz litotamnijskog vapnenca

Vremenski je odlaganje ovoga kalcita ukliješteno između završetka kristalizacije barita druge generacije i barita treće generacije. U zajednici s kristalima barita nađeni su sitni, 2—3 mm veliki, bezbojni i potpuno bistri kristalići. U žilama gdje je kristalizirao samo kalcit nađe se kristala velikih i do 1 cm. Na nekoliko kristalića pogodnih za goniometrijska mjerenja ustanovljene su forme: $\{40\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}2\}$, $\{02\bar{2}1\}$, $\{21\bar{3}1\}$ i $\{10\bar{1}0\}$. Indiciranje je izvršeno na temelju osnog odnosa $a:c=1:0,8543$ (P a l a c h e & al., 1951, p. 142). Na starijim kristalima dominiraju plohe forme $\{21\bar{3}1\}$, tako da kristali poprimaju skalenoedarski oblik (sl. 18a). Na mlađim oblicima dolazi do jačeg razvitka ploha forme $\{01\bar{1}2\}$, tako da se kristali skraćuju duž kristalografske osi $[0001]$ i poprimaju romboedarski izgled (sl. 18b i c). Forma $\{40\bar{1}1\}$ zastupljena je sitnim, ali izuzetno ravnim i glatkim plohama. Forma $\{02\bar{2}1\}$ ima uske zaobljene plohe. Plohe forme $\{01\bar{1}2\}$ su ravne ali imaju slaba prutanja paralelno ravnini simetrije. Potpuno ravne, mada ne odviše glatke, su plohe forme $\{21\bar{3}1\}$, a plohe prizme su sitne, glatke i malo zaobljene u blizini presječenih bridova.

Nešto drugačiji kristali nađeni su u pukotinama izrazito trošnog litotamnijskog vapnenca na sjeverozapadnoj strani kamenoloma. Također su poprimili skalenoedarski oblik, a u kombinaciji imaju forme: $\{10\bar{1}1\}$, $\{02\bar{2}1\}$ i $\{21\bar{3}1\}$. Po vremenu odlaganja može se reći jedino da su mlađi od druge generacije barita. Ti kristali su već opisani, jer je primijećeno da su orijentirano prirasli na bodljama tortonskih ježinaca (Z e b e c, 1976). Bodlje su trošenjem litotamnijskog vapnenca ispale iz njega i dospjele u pukotine.

U odvojenim žilama u litotamnijskom vapnencu nađeni su skalenoedarski kristalići kalcita, veliki oko 3—4 mm, s $\{21\bar{3}1\}$ kao jedinom razvitom formom. Odnos tih kristala prema baritno-kalcitnoj zajednici nije jasan.

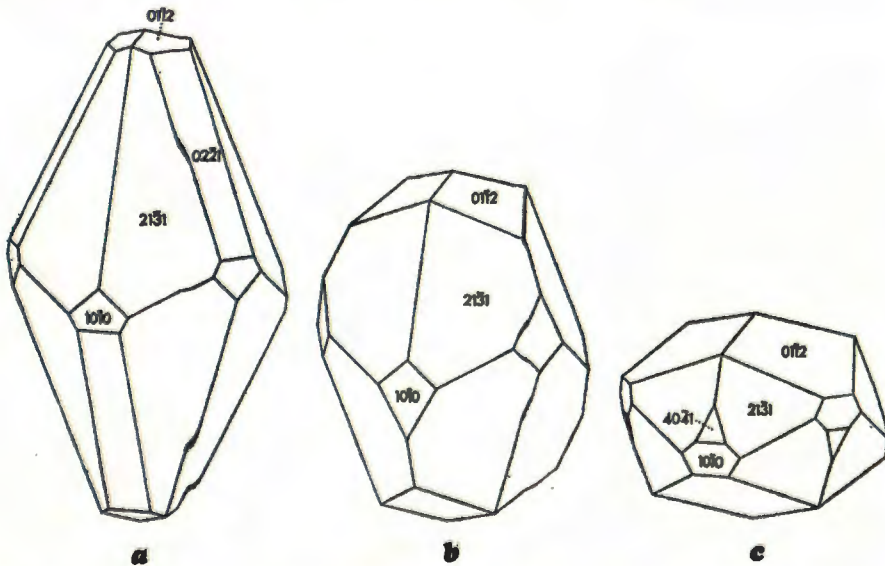
6.3. Kalcit iz žila u laporu

Lapor iz kamenoloma u Krapinskim Toplicama mjestimice je prošaran kalcitnim žilama. Žile su uglavnom subvertikalne, a ponekad su položene gotovo horizontalno, paralelno slojevitosti. Debljina im varira od mikroskopskih dimenzija (tabla III, sl. 8) pa do 2 cm. Na nekima je vidljivo da su se do četrdesetak puta širile, i svaki put se nastala pukotina ispunila kalcitom. Prilikom svakog novog širenja žile, pukotina se pojavila između odloženog kalcita u žili i stijene, ali uvijek tako da je uska zona lapora ostala slijepljena i na kristalićima kalcita, pa tako markira svako širenje žile (tabla III, sl. 9).

Žile su gotovo uvijek potpuno ispunjene kristalima kalcita. Izuzetno rijetko se nađu neispunjene, s malim šupljinicama unutar kojih su slobodno razvijeni kristali kalcita.

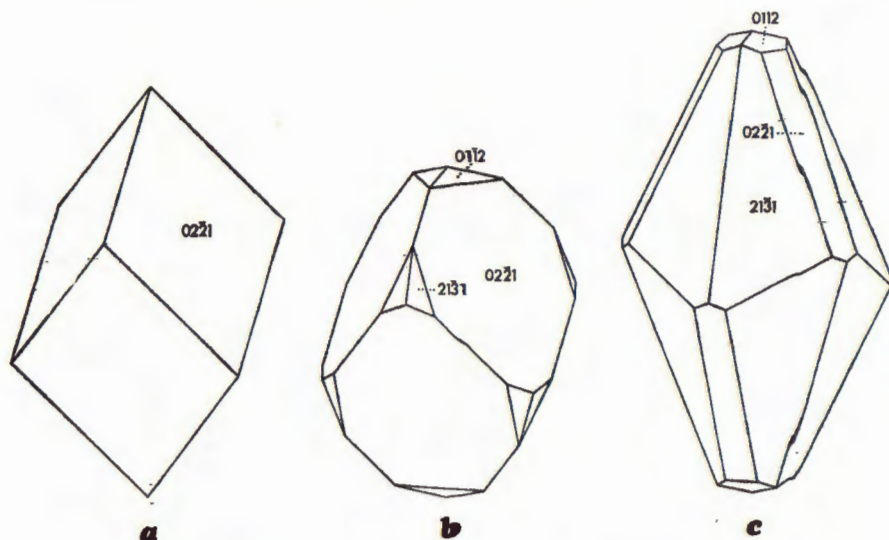
Kalcit je odložen u tri generacije. Započinje generacijom kristala romboedarskog habitusa s $\{02\bar{2}1\}$ kao jedinom razvijenom formom (sl. 19a). Romboedarske plohe su ravne i glatke, kristali prozirni i bezbojni. Veliki su do 5 cm. Njih prerasta srednja generacija na kojoj se najjače razvijenoj formi $\{02\bar{2}1\}$ pridružuju još i $\{01\bar{1}2\}$ i $\{21\bar{3}1\}$, koje su zastupljene nešto manjim plohama. Oblik kristala druge generacije vidi se sa sl. 19b. Kristali su prozirni i bezbojni, a veliki su oko 2–3 mm.

Treća, najmlađa generacija ima dominantne plohe skalenoedra $\{21\bar{3}1\}$, dok su nešto slabije razvite plohe romboedara $\{01\bar{1}2\}$ i $\{02\bar{2}1\}$, tako da kristali svojim izgledom gotovo potpuno odgovaraju početnim kristalima mlađe generacije iz pukotina litotamnjskog vapnenca (sl. 19c). Ti kristali mjestimično prerastaju prvu i drugu generaciju kalcita. Prirastanje povrh starijih kristala izvršeno je u istoj kristalografskoj orijentaciji. Sličan slučaj prerastanja romboedarskih kristala mlađim skalenoedarskim oblicima opisan je na kalcitu iz Donjeg Orešja (Z e b e c, 1973, sl. 6).



Sl. 18. Kalcit, Krapinske Toplice. Kristali mlađe generacije iz žila litotamnjskog vapnenca.

Abb. 18. Calcit, Krapinske Toplice. Kristalle der jüngeren Generation aus den Adern des Leithakalksteins.



Sl. 19. Kalcit, Krapinske Toplice. Kristali iz žila u laporu.

Abb. 19. Calcit, Krapinske Toplice. Kristalle aus den Adern im Mergel.

7. GENEZA BARITA IZ KAMENOLOMA U KRAPINSKIM TOPLICAMA

Za pojave barita i kalcita u pukotinskom sistemu litotamnijskog vapnenca u Krapinskim Toplicama možemo reći samo da su mlađe od litotamnijskog vapnenca. Najstarije mineralne pojave potpuno su ispunjene žile kalcita. Te žile su presječene mlađim lomovima kroz koje su prodrle vruće otopine iz kojih se počeo odlagati barit najstarije generacije. U prvi mah otopina je nosila sa sobom i mnoštvo zdrobljenog kalcitnog detritusa litotamnijskog vapnenca koji se odlagao usporedno s rastom baritnih kristala i ostao u njima zarobljen u obliku uklopaka (tabla II, sl. 1—6). I prilikom rasta kristala barita druge generacije bila je matična otopina ritmički onečišćena sitnim kalcitnim česticama, što se ogleda u zonarno raspoređenim uklopcima u baritu (tabla II, sl. 7 i 8). Dio tih čestica deponiran je između baritnih kristala u obliku brašnastih nakupina. Rendgenografski, metodom praška, u tom je materijalu pored kalcita ustanovljena mala količina barita i kremenca. Kristali barita prve i druge generacije, koji su bili najbogatiji uklopcima, bili su također podvrgnuti ispitivanju metodom praška. Pored barita i kalcita i tu je utvrđena mala količina kremenca. Dijelom bi taj materijal uklopaka mogao vući porijeklo od istovremene kristalizacije tih minerala iz otopine.

Kristali prvih dviju generacija oblikom su vrlo slični kristalima barita iz Donjeg Orešja (Zebec, 1975), Trepče (Barić, 1948) i Dobreva (Jurković, 1963). Slične kristale, nastale u termalnom izvoru, opisuje i Becke (1883). Morfološki bi odgovarali prema Braunu (1932) VI silikatnom tipu, međutim, slično kao i u Donjem Orešju, imaju karbonatnu paragenezu. Djelomice nagrižene plohe tih kristala govore da je došlo ne samo do prekida kristalizacije, nego čak i djelomičnog otapanja barita. U tom prekidu kristalizacije barita u nekim dijelovima pukotinskog sistema kristalizira mlađa generacija kalcita. Tokom rasta kristali kalcita iz skalenodarskog oblika postupno prelaze u tupi romboedarski oblik (sl. 18).

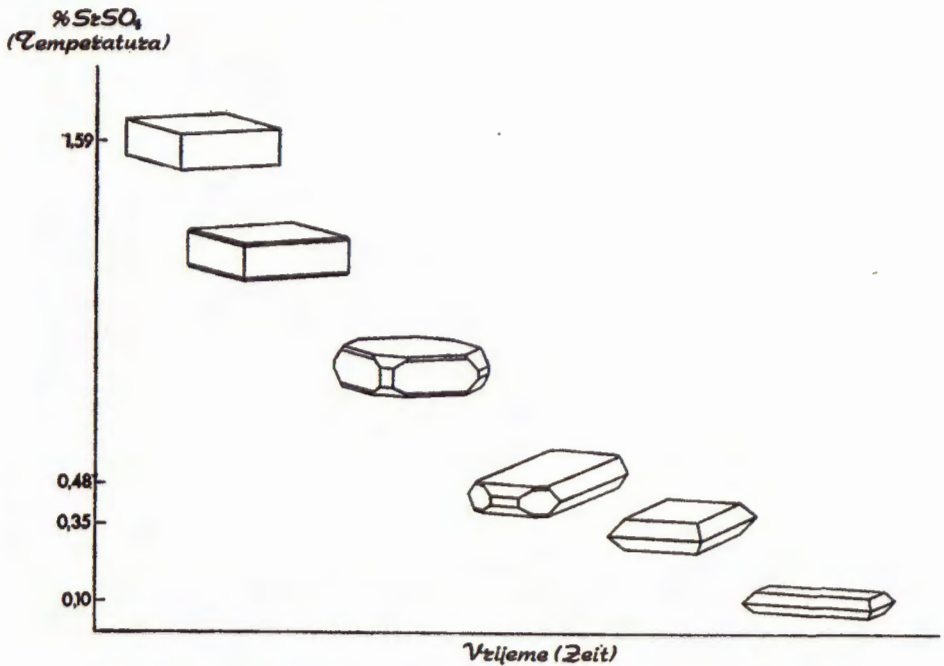
Otprilike s početkom kristalizacije barita treće generacije završava kristalizacija mlađe generacije kalcita. Barit nastavlja kristalizaciju u obliku kristala koji pripadaju istom tipu kao i prethodni kristali, samo su nešto bogatiji formama. Kristalići su bezbojni i bistri, bez uklopaka, a omeđeni su glatkim i ravnim ploham. Četvrta generacija, koja ih prerasta, predstavlja slične kristale, koji su izduženiji smjerom osi [100] i tanje pločasti po {001} (sl. 5). Ta generacija zastupljena je u dijelu žilnoga sistema kristalima početno štapičastog izgleda (sl. 6), koji oblikom dosta odgovaraju stubastim kristalima iz Šuplje Stene na Avali (Barić, 1949). Napredovanjem kristalizacije oni poprimaju izduženi pločasti oblik (sl. 7 i 8). I ova generacija ima daleko manje kalcitnih uklopaka, koji su uz to i finijeg zrna. Zonarno uklopljeni kalcitni materijal ukazuje na to da su mehanička onečišćenja matičnih otopina s obzirom na njihovu količinu pokazivala tokom rasta znatna kolebanja. Kod izvjesnog broja kristala vidljivo je da su uklopci raspoređeni samo s jedne strane, sigurno s one od koje je pritjecala matična otopina (tabla II, sl. 9 i 10). U kamenolomu su uzeti i orijentirani uzorci na osnovi kojih je upravo na taj način dokazano uzlazno strujanje matične otopine.

U najvećem dijelu pukotinskog sistema, nakon eventualnog kratkog prekida, dalje se nastavlja kristalizacija barita pete generacije (sl. 9—12). S tim kristalima završava kristalizacija barita u najvećem dijelu žila. Baritni kristali, koji su u početku vrlo slični završnim kristalima četvrte generacije, još se više pojednostavljaju, poprimajući oblik bliz Braunovom pravokutnopločastom I tipu (sl. 12).

Najmlađi baritni kristali, s kojima konačno i završava kristalizacija barita u li totamnijskom vapnencu kamenoloma u Krapinskim Toplicama, odloženi su samo na nekim mjestima pukotinskog sistema. To su sitni kristalići izduženi smjerom kristalne osi [010] (sl. 13—15). Takav tip kristala nije rijedak u prirodi. Takvim kri-

stalima započinje npr. kristalizacija barita u rudniku radija Tjuja-Mujun (Solodovnikova, 1926 — prema Evzikovoj, 1958).

Time je okončana kristalizacija barita ovoga nalazišta, ali ne i aktivnost mineralnih otopina. U izvjesnom dijelu žila sa družama barita pete i šeste generacije vidljivi su jaki tragovi otapanja odloženog barita (tabla I, sl. 2).



Sl. 20. Evolucija morfologije kristala barita iz Krapinskih Toplica.

Abb. 20. Die Evolution der Morphologie der Barytkristallen aus Krapinske Toplice.

Postepeno mijenjanje udjela celestinske komponente u pojedinim baritnim kristalima, te mijenjanje njihovog oblika, očito je posljedica mijenjanja uvjeta njihovog postanka. Spomenuto je da udio SrSO₄ od 1,59% na početku kristalizacije postepeno pada preko 0,48% u srednjoj generaciji i 0,35% u kristalima predzadnje generacije sve do 0,10% u najmlađim kristalima. Takva relativno mala promjena kemizma barita vjerojatno nije uzrok tako očitom, učestalom i temeljitom mijenjanju kristalnih oblika, nego vjerojatnije je tu najveći udio imala promjena temperature cijeloga siste-

ma. Pad temperature je mogao izazvati i smanjeni udio primiješane celestinske komponente. Na sl. 20 prikazana je evolucija morfologije kristala barita iz kamenoloma u Krapinskim Toplicama. Za svaku pojedinu generaciju odabran je najtipičniji i najčešći oblik. Kristali su poredani tako da se vidi i količina primiješane celestinske komponente. Za drugu i treću generaciju nije učinjena kemijska analiza zbog teškoće oko odabiranja čistog materijala, no njihovi kutovi optičkih osi jasno ukazuju da je njihovo mjesto, i s obzirom na kemizam, između prve i četvrte generacije, kako je to na slici i prikazano.

Posebno je interesantno da na opisanim evolucionim nizovima morfologije kristala barita iz Tjuja-Mujuna i barita iz sjeverne Engleske kako ih citiraju Grigorjev & Žabin (1975, p. 129—137), postoji obratan slijed u generalnom razvoju morfologije.

Barit se dosta strogo drži žilnoga prostora. Iako je litotamnijski vapnenac poznat kao šupljikav i porozan materijal, vrlo rijetko se može dalje od žile u vapnencu naći pokoje baritno zrno. Sl. 5 i 6 na tabli III upravo prikazuju takve rijetke slučajeve. Na slici 7 na istoj tabli prikazan je presjek kroz jednu baritnu žilu. Sasvim na lijevoj strani zahvaćen je i litotamnijski vapnenac na kome su prirasli kristali prve generacije. U desno slijede ostale generacije završavajući sa petom.

Za kristale kalcita mlađe generacije, koji su nađeni u zajednici s baritom, može se na osnovi njihovog oblika pretpostaviti da genetski i vremenski odgovaraju kalcitu završne generacije iz pukotinskog sistema lapora.

Na kraju bilo bi možda zanimljivo djelomično spomenuti kemizam termalne vode koja u današnjici izvire u Krapinskim Toplicama. Miholić je 1937. načinio analizu (Miholić, 1940) prema kojoj vodu kemijski karakterizira kalcij, magnezij i hidrokarbonat. Tom prilikom je među ostalim sastojcima utvrđeno i 0,0005027 g Sr i 0,0001474 g Ba na 1 kg vode. Temperatura vode je 39,1°C.

8. ZAKLJUČAK

Na temelju izvršenih goniometrijskih, optičkih i kemijskih, te genetskih razmatranja, za istraživane kristale barita i kalcita koji su odloženi u pukotinskom sistemu u kamenolomu litotamnijskog vapnenca u Krapinskim Toplicama, može se zaključiti slijedeće:

1. Kristali barita su tokom kristalizacije mijenjali svoj oblik. Postupno s napredovanjem kristalizacije različito su zastupljene i razvijene pojedine forme. Tako nastali različiti tipovi kristala posljedica su promijenjenih uvjeta postanka.

2. Ustanovljeno je više prekida kristalizacije, na osnovi čega je izdvojeno šest generacija kristala barita.

3. Razvitak kristalnih oblika ima svoj evolucioni slijed, u kojemu, unatoč prekidima u kristalizaciji, nema ponavljanja pojedinog oblika.

4. Paralelno mijenjanju kristalnih oblika u tom evolucionom slijedu, kristali barita se i kemijski mijenjaju. U početku odlaganja nastaju baritni kristali bogatiji celestinskom (stroncijskom) komponentom. Tokom kristalizacije udio celestinske komponente od 1,59% SrSO_4 , primiješane u najstarijoj generaciji, postepeno opada do 0,10% SrSO_4 u najmlađoj generaciji.

5. U paragenezi s baritom pojavljuju se i dvije generacije kalcita, jedna starija odložena prije barita, a druga mlađa, nastala između druge i treće baritne generacije.

6. Žilne pojave kalcita konstatirane su i u laporu, koji je najvjerojatnije gornjotortonski, a izdanci su mu u kamenolomu povrh izdanaka litotamnijskog vapnenca.

9. ZAHVALE

Posebno sam zahvalan prof. dr V. Kochansky-Devidé i dipl. ing. Z. Bajraktareviću koji su me upozorili na opisane mineralne pojave i sakupili prve uzorke. Prof. dr Lj. Bariću dugujem zahvalnost na savjetima i pomoći pri radu, a dipl. ing. S. Međimorcu na pomoći pri rendgenografskim određivanjima.

Primljeno 29. 03. 1976.

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. (1949): Nekoliko riječi o obliku baritnih kristala odnosno njima korespondentnih šupljina u kremenom materijalu sa šuplje Stene na Avali nedaleko Beograda. — Geol. an. balk. poluostrva, 17, 66—72, Beograd.
- Becke, F. (1883): Barytkrystale in den Quellbildungen der Teplitzer Thermen. — Min. Petr. Mitt., Neue Folge, 5, 82—84, Wien.
- Braun, F. (1932): Morphologische, genetische und paragenetische Trachtstudien an Baryt. — N. Jahrb. Min., Geol., Palaont., Abh., 65, Beilage Band, Abteilung A, 173—222, Stuttgart.
- Evzikova, N. Z. (1958): K voprosu ob izmenenii formi kristallov v processe ih rosta. — Zapiski Vsesojuznogo mineralogičeskogo obščestva, (2), 87, 647—656, Moskva—Leningrad.
- Grigorjev, D. P. & Žabin, A. G. (1975): Ontogenija mineralov (Individy). — Nauka, Moskva.

- Hintze, C. (1930): Handbuch der Mineralogie, I, 3. 2., 3782—3904, — Walter de Gruyter & Co, Berlin—Leipzig.
- Jurković, I. (1953): Barit iz rudnika Dobrevo kod Zletova. — Spomenica Miše Kišpatića, 221—235, JAZU, Zagreb.
- Miholić, S. (1940): Kemijska analiza termalnih vrela u Hrvatskom Zagorju. — Rad JAZU, 267, 195—215, Zagreb.
- Palache, C., Berman, H. & Frondel, C. (1951): Dana's System of Mineralogy, Seventh Edit. Vol. II. — J. Wiley & Sons, Chapman and Hall, New York—London.
- Zebec, V. (1973): Kalcit iz kamenoloma Donje Orešje u Medvednici (Zagrebačka gora). — Geol. vj., 26, 169—191, Zagreb.
- Zebec, V. (1975): Barit iz kamenoloma Donje Orešje u Medvednici (Zagrebačkoj gori). — Geol. vj., 28, 321—342, Zagreb.
- Zebec, V. (1976): Oriented growth of calcite crystals on Tortonian echinid spines in Lithothamnium limestone in Krapinske Toplice (Hrv. Zagorje). — Bull. sci. Cons. Acad. Yougosl., (A), Zagreb (u tisku).

V. ZEBEC

BARYT UND CALCIT AUS DEM LEITHAKALKSTEINBRUCH IN KRAPINSKE TOPLICE IN HRVATSKO ZAGORJE (KROATIEN, JUGOSLAWIEN)

Im Herbst des Jahres 1974 haben Prof. Dr. Vanda Kochansky-Devide und Assistent Zlatan Bajraktarević (Geologisch-paläontologisches Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät in Zagreb) im Steinbruch des Leithakalksteins im Städtchen Krapinske Toplice in Hrvatsko Zagorje (Kroatien) Adernausscheidungen des Baryts gefunden. Im Leithakalkstein des Steinbruches sind meistens subvertikale Spaltrisse sichtbar. Durch dieses System der Spaltrisse stiegen die Minerallösungen empor, aus welchen Baryt und in einem Teil des Spaltrissystems auch Calcit ausgeschieden wurde.

1. Baryt

Dieses Mineral kommt in Kristallen verschiedener Grösse vor: von mit blossen Auge kaum wahrnehmbaren bis zu 3 cm grossen. Manchmal sind sie klar und farblos, meistens sind sie aber von vielen Einschlüssen grau gefärbt und matt. Es erwies sich die Möglichkeit, sechs verschiedene, übereinander ausgeschiedene Generationen zu unterscheiden. Mit Hilfe des Zweikreisreflexionsgoniometers wurden 30 Kristalle untersucht. Dabei wurde die Anwesenheit der Formen {001}, {010}, {100}, {210}, {110}, {130}, {023}, {011}, {102}, {706}, {111}, {166}, {133}, {122}, {143} und {374} festgestellt. Der Indizierung der Flächen nach wurde das Achsenverhältniss $a:b:c = 0,8152:1:1,3136$ nach Helmhöcker (Hintze 1930, S. 3782) zugrundegelegt. In der Tabelle 1 ist die Übersicht aller Kristallkombinationen gegeben. Aus derselben Tabelle ist auch die Ausscheidungsfolge, bzw. die Angehörigkeit der Kristalle zu einer von sechs bestimmten Kristallgenerationen, sichtbar.

Barytkristalle haben während der Kristallisierung ihre Form geändert. Durch die fortschreitende Kristallisation wurden einzelne Formen verschiedentlich vertreten und entwickelt. So entstandene verschiedene Typen der Kristalle sind als Folge der veränderten Entstehungsbedingungen zu betrachten. Die häufigsten Kristallgestalten einzelner Generationen sind in

Abb. 1—18 dargestellt. In Abb. 1 auf der Tafel I ist ein Teil der rohrförmig formierten Ader sichtbar. Aus der Abb. 2 auf derselben Tafel sind die Spuren der Lösungsprozesse an Barytkristallen der Endgeneration wahrnehmbar. Kristallschnitte der einzelnen Generationen, dann der Adern und ihrer Teile in mikroskopischen Dünnschliffen sind in Figuren der Tabellen II und III dargestellt.

Die Entwicklung der Kristallgestalten hat ihre Reihenfolge, in welcher — trotz den Unterbrechungen während der Kristallisation — keine Wiederholung der Gestalten besteht. An den Kristallen der I, IV, V und VI Generation wurde partielle quantitative Spektralanalyse durchgeführt. Aus den, in der Tabelle 2 wiedergegebenen Resultaten, ist es sichtbar, dass im Baryt mit der Änderung der Kristallgestalten auch die chemische Zusammensetzung verändert wurde. Dieser Reihenfolge nach wurden zuerst die an der Coelestinkomponente reicheren Barytkristalle ausgeschieden; der Gehalt dieser Komponente wurde in jeder jüngeren Generation geringer. Die jüngsten Barytkristalle (VI. Generation) enthalten nur 0,10% SrSO_4 . Durch solche verhältnismässig kleine Änderung im Chemismus des Baryts wurde wahrscheinlich nicht so offenbare, häufige und gründliche Änderung der Kristallgestalten verursacht; sie wurde wahrscheinlich im Gegenteil durch die Veränderung der Temperatur, während des Ausscheidungsprozesses jeder Generation, bedingt. Durch allmähliche Temperaturniedrigung konnte auch allmähliche Verkleinerung des Anteils der beigemischten Coelestinkomponente hervorgerufen werden.

Abb. 20 gibt die Evolution der Morphologie der Barytkristalle aus dem Steinbruch Krapinske Toplice wieder. Für jede Generation ist die am meisten charakteristische und häufigste Gestalt gewählt. Aus der Reihe, in welcher die Kristalle nacheinander folgen, ist auch die Menge der beigemischten Coelestinkomponente sichtbar. Für die zweite und dritte Generation wurde die chemische Analyse nicht ausgeführt und zwar deswegen, weil es sehr schwierig war, dafür reines Material auszusuchen. Die Kristalle der erwähnten Generationen nehmen, ihrem Chemismus nach, eine Zwischenstelle ein, zwischen der ersten und vierten Generation. Das lässt sich nicht nur aus ihrer Ausscheidungsfolge, sondern auch aus der Bestimmung der Grösse des optischen Achsenwinkels klar sehen.

Mit Hilfe des Kleinschen Totalreflektometers wurden die Hauptbrechungsindices bestimmt. Die Bestimmung wurde nach {001} tafelförmigen Kriställchen der fünften Generation ausgeführt; die Flächen dieser Form waren glatt und eben. Die im Na-Licht bei 18°C ausgeführte Bestimmung ergab:

$$N_z = 1,6478$$

$$N_y = 1,6365$$

$$N_x = 1,6354$$

Fehlergrenze dieser Bestimmung ist $\pm 0,0003$. An orientierten Schnitten nach {100}, d. h. senkrecht zur spitzen Bisektrix Z, wurde mit Hilfe des Theodolitmikroskops konoskopisch die Grösse des optischen Achsenwinkels für Kristalle aller sechs Generationen im Na-Licht bestimmt. Für die Kristalle der jüngsten, sechsten Generation wurde

$$2V = +36 \frac{1}{2}^\circ$$

erhalten. Je älter die Generation war, um so grösser erwies sich der optische Achsenwinkel. An den Kristallen der ersten, ältesten Generation wurde

$$2V = +37 \frac{3}{4}^\circ$$

gemessen. Allmähliche Vergrösserung des optischen Achsenwinkels entspricht dem allmählichen Anwachs des Inhaltes der beigemischten Coelestinkomponente.

In Dünnschliffen und an Kristallbruchstücken liess sich eine gute Spaltbarkeit nach {110}, etwas schlechtere nach {001} und kaum wahrnehmbare nach {010} feststellen.

Die Dichte wurde nach der Pyknometermethode für Kristalle der fünften Generation mit

$$d = 4,459$$

bei 24°C bestimmt.

Fast in allen Kristallen, besonders aber in jenen der ersten und zweiten, und danach auch der fünften Generation (Tafel II, Abb. 1—10 und Tafel III, Abb. 1 und 2) sind viele Einschlüsse enthalten. Röntgenographisch wurde nach der Debye-Scherrer-Methode festgestellt, dass da hauptsächlich Calciteinschlüsse vorliegen. Es wurde auch die Anwesenheit des Quarzes, in kleiner Menge, festgestellt.

2. Calcit

In der Paragenese mit Baryt kommt in Adernsystem auch Calcit vor. Es wurden zwei Calcitgenerationen festgestellt. Die erste, ältere Generation wurde vor dem Baryt ausgeschieden; sie kommt nicht in frei entwickelten Kristallen vor. Jüngere Calcitgeneration, deren Kriställchen bis zu 3 mm gross sind, wurde zwischen zweiter und dritter Barytgeneration ausgeschieden. An diesen Kriställchen wurde goniometrisch die Anwesenheit folgender Formen bestimmt: {4041}, {0112}, {0221}, {2131} und {1010}. Der Indizierung der Flächen wurde das Achsenverhältnis des Calcites

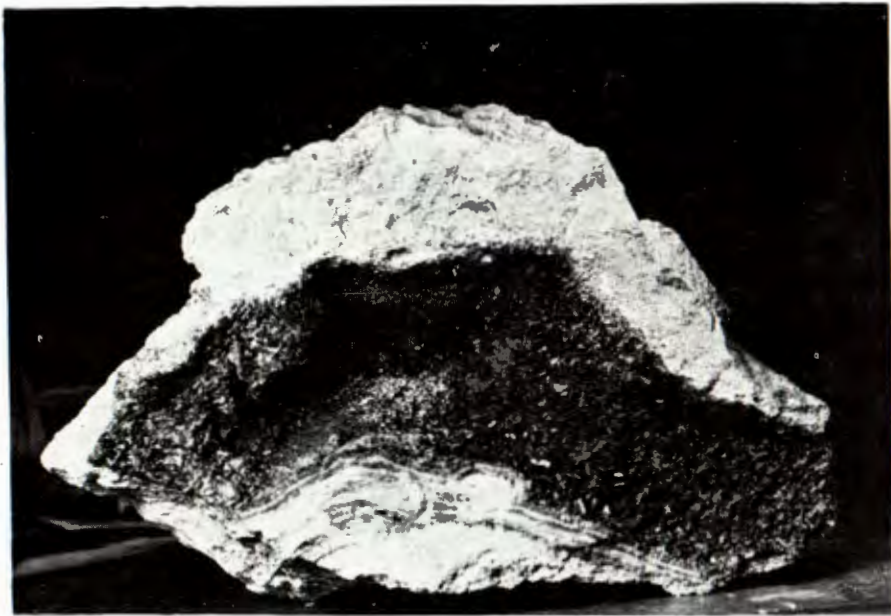
$$a:c = 1:0,8543$$

(Palache, Berman & Frondel, 1951, p. 142) zugrundegelegt. Kristalle sind in der Abb. 18 wiedergegeben. Im Anfang entstanden sklenoedrische Kristalle (Abb. 18a), welche allmählich in die nach [0001] verkürzten Kristalle, mit vorherrschender Form {0112}, übergehen (Abb. 18c). Im Hangenden des Leithakalkes in Steinbruch vorkommenden Mergel (wahrscheinlich oberes Torton) wurden ausschliesslich Calcitadern wahrgenommen. In ihnen wurden drei Calcitgenerationen festgestellt. Die erste ist durch die Rhomboederkristalle repräsentiert, and welchen ausschliesslich die Form {0221} anwesend ist (Abb. 19a). An den Kristallen der jüngeren und mittleren Generation kommen neben der vorherrschenden Form {0221} noch die Flächen der Formen {0112} und {2131} vor (Abb. 19b). An den Kristallen der dritten, der jüngsten Generation sind Sklenoederflächen {2131} dominant, während {0112} und {0221} etwas kleiner sind; ihrem Aussehen nach sind die Kristalle fast vollständig denen am Anfang der jüngeren, in Hohlräumen des Leithakalksteins wahrgenommenen Kristallen ähnlich (Abb. 19c). Kristalle sind bis 5 mm gross.

*Mineralogisch-petrographisches Museum,
Demetrova 1, 41000 Zagreb*

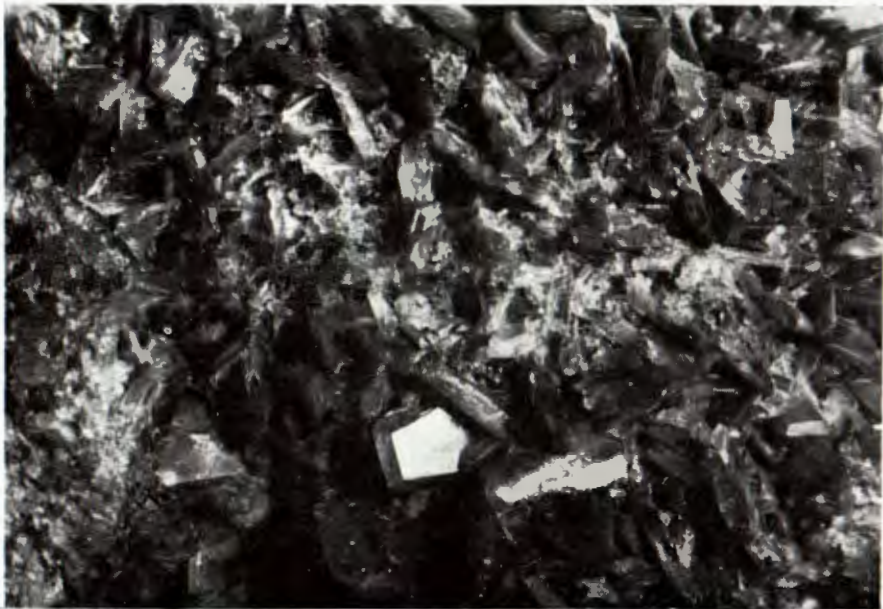
TABLA — TAFEL I
Barit, Krapinske Toplice.
Baryt, Krapinske Toplice.

1. Druza kristala barita pete generacije u žili formiranoj u obliku cijevi.
1. Druse der Barytkristalle der fünften Generation in rohrförmig formiertem Hohlraum.
2. Kristali pete generacije. U središnjem dijelu slike vide se tragovi otapanja.
2. Kristalle der fünften Generation. In der Mitte des Bildes sind spurenweise Folgen der Lösungsprozesse sichtbar.



1

5 cm



2

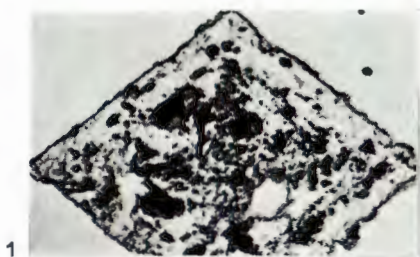
2 cm

TABLA — TAFEL II

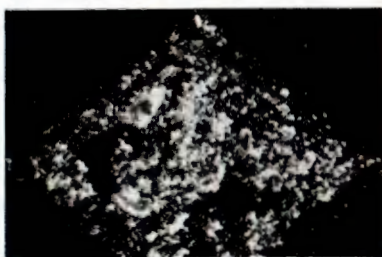
Barit, Krapinske Toplice.

Baryt, Krapinske Toplice.

1. i 2. Kristal barita prve generacije sa brojnim uklopcima. Presjek paralelan sa {001}. 1 bez analizatora (uklopci su crni) a 2 među ukrštenim nikolima (uklopci su bijeli).
- 1 und 2. Barytkristall der ersten Generation mit zahlreichen Einschlüssen. Zu {001} paralleler Schnitt. 1 ohne Analysator (Einschlüsse sind schwarz), 2 zwischen gekreuzten Nicols (Einschlüsse sind weiss).
- 3 i 4. Kristal barita prve generacije pun uklopaka. Presjek paralelan sa {100}. 3 bez analizatora, 4 među ukrštenim nikolima.
- 3 und 4. Barytkristall der ersten Generation, voll von Einschlüssen. Zu {100} paralleler Schnitt. 3 ohne Analysator; 4 zwischen gekreuzten Nicols.
- 5 i 6. Kristal barita prve generacije sa paralelno priraštenim kristalom pete generacije. Presjek paralelan sa {001}. 5 bez analizatora, 6 među ukrštenim nikolima.
- 5 und 6. Barytkristalle der ersten Generation mit parallel verwachsenem Kristall der fünften Generation. Zu {001} paralleler Schnitt. 5 ohne Analysator; 6 zwischen gekreuzten Nicols.
- 7 i 8. Kristal barita druge generacije sa zonarno raspoređenim uklopcima. Presjek paralelan sa {001}. 7 bez analizatora a 8 među ukrštenim nikolima.
- 7 und 8. Barytkristall der zweiten Generation mit zonar geordneten Einschlüssen. Zu {001} paralleler Schnitt. 7 ohne Analysator; 8 zwischen gekreuzten Nicols.
- 9 i 10. Kristal barita četvrte generacije kontaminiran uklopcima samo sa jedne strane. Presjek paralelan sa {001}. 9 bez analizatora a 10 među ukrštenim nikolima.
- 9 und 10. Barytkristall der vierten Generation mit Einschlüssen nur auf einer Seite. Zu {001} paralleler Schnitt. 9 ohne Analysator; 10 zwischen gekreuzten Nicols.



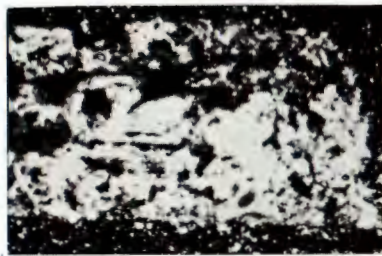
1



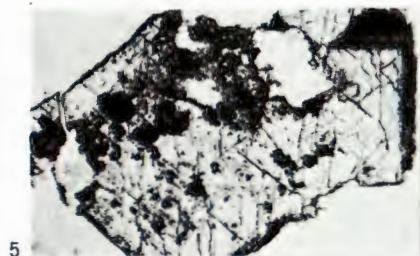
2



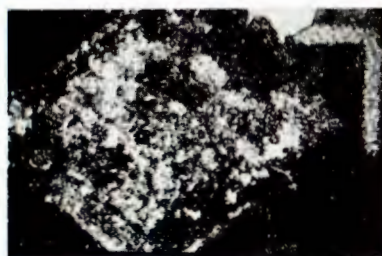
3



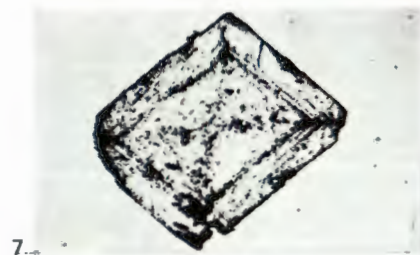
4



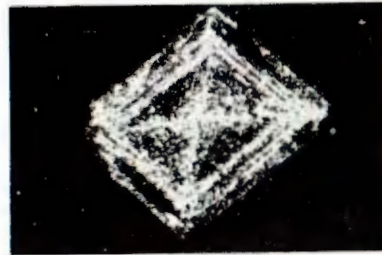
5



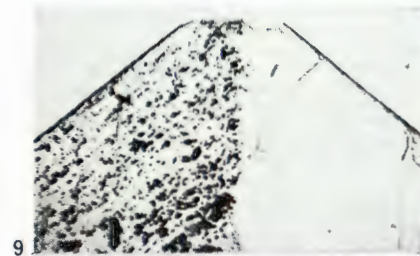
6



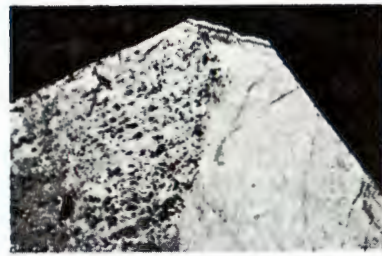
7



8



9



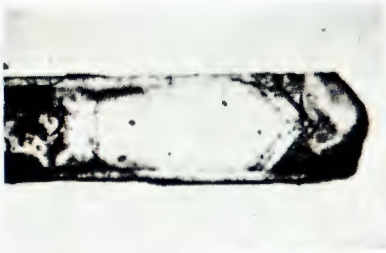
10

1mm

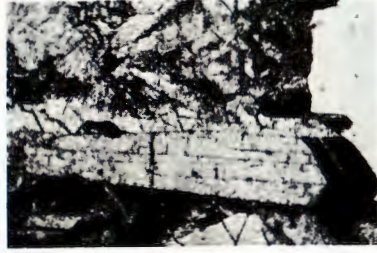
TABLA — TAFEL III

Barit i kalcit, Krapinske Toplice.
Baryt und Calcit, Krapinske Toplice.

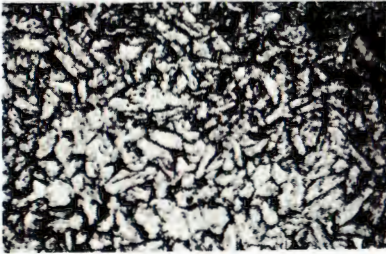
1. Kristal barita četvrte generacije obrašten baritom pete generacije. Presjek paralelan sa {100}. Uklopoci su zonnarno raspoređeni po plohama formi {011} i {102}.
1. Barytkristall der vierten Generation, vom Baryt der fünften Generation umgewachsen. Zu {100} paralleler Schnitt. Einschlüsse sind zonar nach den Flächen der Formen {011} und {102} geordnet.
2. Uklopoci u baritu pete generacije odloženi paralelno plohama forme {011}.
2. Einschlüsse in Baryt der fünften Generation, parallel zu den Flächen der Form {011} angeordnet.
3. Sitni kristalići barita druge generacije.
3. Winzige Barytkristalle der zweiten Generation.
4. Žila kalcita starije generacije (ca) između litotarnijskog vapnenca (li) i barita (ba).
4. Calcitader der älteren Generation (ca) zwischen dem Leithakalkstein (li) und Baryt (ba).
5. Kristalić barita (označen strelicom) u šupljini u litotarnijskom vapnencu, oko 5 cm udaljen od baritne žile.
5. Barytkriställchen (mit Pfeil bezeichnet) in kleinem Hohlraum im Leithakalkstein, etwa 5 cm von der Barytader entfernt.
6. Kristalić barita u litotarnijskom vapnencu (označen strelicom).
6. Barytkriställchen im Leithakalkstein (mit Pfeil bezeichnet).
7. Presjek kroz baritnu žilu. Tamno područje s lijeve strane je litotarnijski vapnenac. Na njemu su prirasli kristali barita prve generacije. U desno slijeđe ostale generacije završavajući sa petom.
7. Schnitt durch eine Barytader. Das dunkle Gebiet links ist Leithakalkstein. An ihm befinden sich Barytkristalle der ersten Generation. Rechts kommen übrige Generationen (bis zur fünften) vor.
8. Lapor sa kalcitnim žilicama.
8. Mergel mit Calcitadern.
9. Poprečni presjek kalcitne žile iz lapora sa markiranim ritmičkim proširavanjem i ispunjavanjem nastale pukotine (naročito dobro vidljivo u području označenom strelicom).
9. Querschnitt einer Calcitader aus Mergel mit markierter rythmischer Verbreitung und Ausfüllung der entstandenen Spalte (Besonders klar sichtbar im mit Pfeil bezeichneten Gebiet).



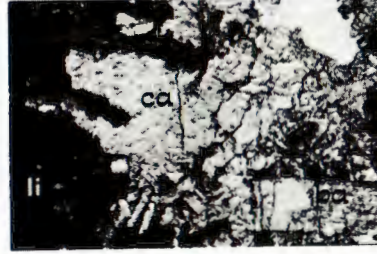
1



2



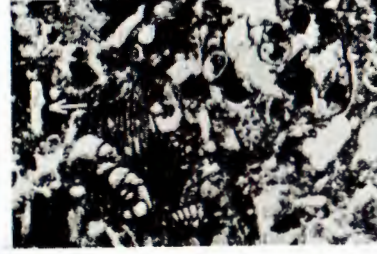
3



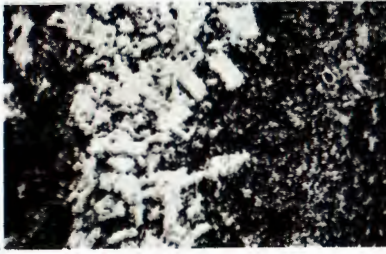
4



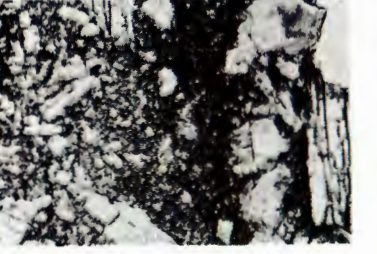
5



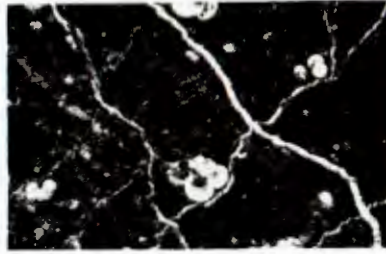
6



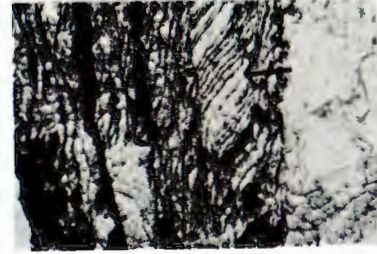
7



1mm



8



9