

Mineraloška i geokemijska svojstva fluoritne-arsenske mineralizacije Hrmza, Srednje bosanske škriljave planine, Bosna i Hercegovina

Ćorić, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:088146>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij geološkog inženjerstva

**MINERALOŠKA I GEOKEMIJSKA SVOJSTVA FLUORITNE-ARSENSKE
MINERALIZACIJE HRMZA, SREDNJE BOSANSKE ŠKRILJAVE PLANINE,
BOSNA I HERCEGOVINA**

Završni rad

Ivan Ćorić
G4545

Zagreb, 2023.



KLASA: 602-01/23-01/163
URBROJ: 251-70-15-23-2
U Zagrebu, 11. 9. 2023.

Ivan Ćorić, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/163, URBROJ: 251-70-15-23-1 od 3. 7. 2023. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

MINERALOŠKA I GEOKEMIJSKA SVOJSTVA FLUORITNE-ARSENSKE MINERALIZACIJE HRMZA, SREDNJE BOSANSKE ŠKRILJAVE PLANINE, BOSNA I HERCEGOVINA

Za mentoricu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Prof. dr. sc. Sibila Borojević-Šošćarić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i komentora Dr. sc. Tomislav Brenko.

Mentorica:

(potpis)

Prof. dr. sc. Sibila Borojević-
Šošćarić

(titula, ime i prezime)

Komentor:

(potpis)

Dr. sc. Tomislav Brenko

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

**MINERALOŠKA I GEOKEMIJSKA SVOJSTVA FLUORITNE-ARSENSKE
MINERALIZACIJE HRMZA, SREDNJE BOSANSKE ŠKRILJAVE PLANINE,
BOSNA I HERCEGOVINA**

Ivan Ćorić

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Terenskim istraživanjima na području potoka Hrmza u Bosni i Hercegovini uočene su pojave fluoritno-arsenske mineralizacije. Makroskopskom i mikroskopskom analizom utvrđeno je da su glavni nositelji fluoritno-arsenske mineralizacije dvije velike formacije: metariolita i metamorfni kompleks Srednjobosanskog škriljavog gorja (sensu Hrvatović, 2022). Metarioliti su pretrpjeli metamorfozu niskog stupnja, prilikom čega su glavni minerali (biotit, feldspati) alterirani, ali prepoznatljivi. Unutar metamorfnog kompleksa stijena domaćina su klasificirani kao nisko metamorfni slejt i filit. Glavni minerali unutar metariolita su kvarc i alkalijski feldspati koji su izrazito trošeni te filosilikati koji su također alterirani, dok su glavni minerali metamorfnih stijena kvarc i filosilikati. Kao akcesorni minerali u metariolitima i u metamornim stijenama javljaju se sericit i klorit, što upućuje na hidrotermalnu aktivnost. Mineralizacija sadrži realgar i auripigment, koji se javljaju unutar milimetarskih do centimetarskih žilica, ili u obliku prevlaka i zemljastih agregata. Fluorit se nalazi unutar žilica i prslina unutar metariolita, gdje se javlja u obliku hipidiomorfnih do alotriomorfnih formi. Geokemijska analiza korištenjem pXRF-a je u skladu s mineraloškom analizom. Unutar metariolita stijene domaćina zabilježene su povišene vrijednosti SiO_2 (max. 71,32), Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Unutar niskometamorfnih stijena domaćina također su zabilježene povišene vrijednosti SiO_2 (max. 78,18), Al_2O_3 i Fe_2O_3 . XRF analizom u mineraliziranoj zoni utvrđene su povećane koncentracije arsena (do 28,21 mas %), antimona (do 4949,67 ppm-a) i zlata (do 150,67 ppm-a). Fluorit je utvrđen makroskopski, mikroskopski i prijašnjim geokemijskim analizama, te je njegov udio procijenjen na 5-10%.

Ključne riječi: metariolit, slejt, filit, realgar, auripigment, kritične mineralne sirovine

Završni rad sadrži: 29 stranica, 2 tablice, 11 slika i 18 reference.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentorica: Dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, redovita profesorica RGNF

Komentor: Dr. sc. Tomislav Brenko, viši asistent, RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, redovita profesorica RGNF
Dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor RGNF
Dr. sc. Marta Mileusnić, redovita profesorica RGNF

SADRŽAJ

| | | |
|------|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1. | UVOD | 1 |
| 2. | GEOGRAFSKI POLOŽAJ SREDNJOBOSANSKOG ŠKRILJAVOG GORJA ... | 3 |
| 3. | GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE SREDNJOBOSANSKOG ŠKRILJAVOG GORJA | 5 |
| 4. | PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA | 8 |
| 5. | MATERIJALI I METODE | 10 |
| 5.1. | Materijali | 10 |
| 6. | REZULTATI | 13 |
| 6.1. | Makroskopski opisi | 13 |
| 6.2. | Mikropetrografija | 16 |
| 6.3. | Rezultati geokemijske analize | 20 |
| 7. | DISKUSIJA | 23 |
| 7.1. | Metarioliti | 23 |
| 7.2. | Niskometamorfne stijene slejtovi i filiti | 25 |
| 8. | ZAKLJUČAK | 27 |
| 9. | LITERATURA | 29 |

POPIS SLIKA

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 2-1. Geografski položaj Srednjobosanskog škriljavog gorja (Hrvatović, 2015)..... | 3 |
| Slika 2-2. Satelitska snimka područja istraživanja s lokacijama uzorkovanja (Google Earth) | 4 |
| Slika 3-1. Prostiranje litostratigrafskih jedinica Srednjobosanskog škriljavog gorja (preuzeto iz Borojević Šošćarić i dr., 2022)..... | 7 |
| Slika 5-1. Shematski prikaz pobude atoma željeza na emisiju fluorescentnog Fe K α zračenja (Tibljaš, 2005). | 12 |
| Slika 6-1. a) Dva fragmenta metariolita. Lijevo je izrazito alteriran te se minerali ne raspoznaju. Desno sadrži crvenkasti realgar, žuti auripigment i sivi kvarc; b) Metariolit sa sivim kvarcom, feromagnezijski minerali (koji pokazuju izraziti stupanj limonitizacije) i bijeli feldspat i c) uzorak (H7) metariolita s crvenim realgarom, žutim auripigmentom i sivim kvarcom..... | 13 |
| Slika 6-2. Uzorak slejta (H6) sa sivim kvarcom, feromagnezijskim mineralima (limonitizirani) i bijelim feldspatima. | 14 |
| Slika 6-3. a) Uzorak H1-U1 s bijelim feldspatima, crvenim realgarom, žutim auripigmentom, prozirnim kvarcom i stijenom domaćinom crne boje; b) Ljubičasti fluorit, crveni realgar, žuti auripigment i sivi kvarc unutar izrazito alterirane stijene identificirane mikroskopski kao metariolit (H2-U2); c) narančasto-crveni realgar, žuti auripigment, ljubičasti fluorit i bijeli feldspati unutar izrazito alteriranog metariolita u uzorku H2-U3 i d) crveni realgar u izrazitom alteriranom metariolitu | 15 |
| Slika 6-4. a) Pojave realgara u žilama unutar filita i b) hipidiomorfni realgar unutar filita | 16 |
| Slika 6-5. a) Kvarc, sericit i alterirani feromagnezijski minerali unutar matriksa od kvarca (N+), b) jako usitnjenog muskovita (N+), c) izrazito metamorfoziran uzorak u kojem prevladava kvarc i d) pojave rudnih minerala i plagioklasa povezanih kvarcno-sericitnim matriksom (N+) | 17 |
| Slika 6-6. a) Rekrystalizirani kvarc i sericit unutar žile okruženi sitnim kvarcom i sericit (N+) i b) akcesorni klorit okružen kvarcom i sericit (N) unutar uzorka H1 | 18 |
| Slika 6-7. a) Auripigment unutar žila okruženih kvarcom; b) žila realgara unutar metariolita; c) crvene nakupine realgara i alterirani feldspat s prevladavajućim kvarcom (N+); d) mineralizacija fluorita okružena kvarcom; e) crveni realgar okružen kvarcom, izotropnim fluoritom i sericitiziranim zrnima feldspata (N+) i f) realgar i auripigment okruženi kvarcom s uklopcima sericita unutar uzorka H2-U3 (N+) | 19 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 6-8. a) i b) Crvenkasti realgar okružen izrazito sitnim kvarcom i sericitom unutar uzorka H1 (N) i (N+); c) žila auripigmenta okružena kvarcom i sericitom (N) i d) realgar u žili s rekristaliziranim kvarcom. Osnovu stijene čine primarni kvarc i sericit (N+) | 20 |
| Slika 7-1. Geokemijski dijagram K_2O vs SiO_2 (Peccerillo i Taylor, 1976) | 24 |

POPIS TABLICA

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablica 5-1. Popis analiziranih uzoraka | 10 |
| Tablica 6-1. Geokemijski sastav analiziranih uzoraka. Zasebno su analizirani stijena domaćin i mineralizirani dio uzorka (min.). Glavni oksidi i As prikazani su u mas. %, dok su elementi u tragovima prikazani u mg/kg..... | 22 |

1. UVOD

Fluorit i antimonit su vrlo važne sirovine u industrijskoj proizvodnji. Fluorit se ovisno o njegovoj kvaliteti i sastavu može koristiti u različite svrhe. Fluorit koji sadrži manje od 97% CaF_2 koristi se za taljenje željeza, a fluorit sa više od 97% CaF_2 koristi se za dobivanje fluorovodične kiseline (HF). Dobivena HF uglavnom se koristi za proizvodnju organofluorida koji se dalje koriste u sintetski proizvodima, rashladnim sredstvima, anestheticima, repelentnim uljima, itd. i sintetskog kriolita (koristi se za dobivanje stakla, aluminijska i u abrazivima). Plin fluor se koristi za čišćenje čelika, u petrokemijskoj industriji, za stvaranje uranovog heksafluorida, itd. Fluorit se također koristi kao sredstvo za snižavanje temperature taline i viskoznosti, te za dobivanje mnogih spojeva sa fluorom (tetrafluoretilen, amonijev fluorid, fluorovodik, itd.). Antimon se koristi u tekstilnoj proizvodnji i premazima, u industriji baterija, za ležajeve, itd. Sve navedeno ukazuje na važnost pronalaska ležišta ovih minerala (Dopuđa, 2008).

Teritorij BiH obuhvaća dio Dinarida koji se sastoji od nekoliko odvojenih tektonostratigrafskih i litostratigrafskih jedinica različitog podrijetla i stratigrafskih nizova povezanih s alpsko-karpatkim orogenim procesom od paleozoika do neogena (Pamić i dr., 1998.; Schmid i dr., 2008.). Dinaridi se dijele na nekoliko tektonskih jedinica, koje uključuju vanjske i unutarnje Dinaride koji se protežu od Jadranskog mora prema SI do susjedne megatektonske jedinice Tisia. Paleozojsko-trijaske jedinice koje predstavljaju variscijsku podlogu Dinarida protežu se smjerom SZ-JI unutar Vanjskih i Unutarnjih Dinarida. Čine ih paleozoici Petrove i Trgovske gore, Sansko-Unski paleozoik, Srednje-bosansko škriljavog gorje, Durmitorska navlaka te Drina-Ivanjica-Jadar navlaka. Stupanj metamorfizma raste do facijesa zelenih škriljavaca u području Srednje Bosanskog škriljavog gorja (Borojević Šoštarić i dr., 2022).

Predmet istraživanja ovoga završnog rada je fluoritno-antimonsko-arsenska mineralizacija Hrmza kod Kreševa koje pripada dijelu Srednjobosanskog škriljavog gorja u Bosni i Hercegovini. Cilj istraživanja je utvrditi mineraloške i geokemijske karakteristike uzoraka mineralizacije i pratećih stijena domaćina na temelju kojih se može odrediti količina korisnih minerala (fluora i antimona) te nastavno o tome zaključiti o potencijalu i tijeku daljnjih istraživanja kao što je na primjer pronalazak novih ležišta fluorita i antimonita iz kojih se dobivaju kritične sirovine Europske unije. Cilj je također utvrditi procese alteracije okolnih stijena i primarne mineralizacije te utvrditi paragenetske sekvence i redoslijed kristalizacije minerala.

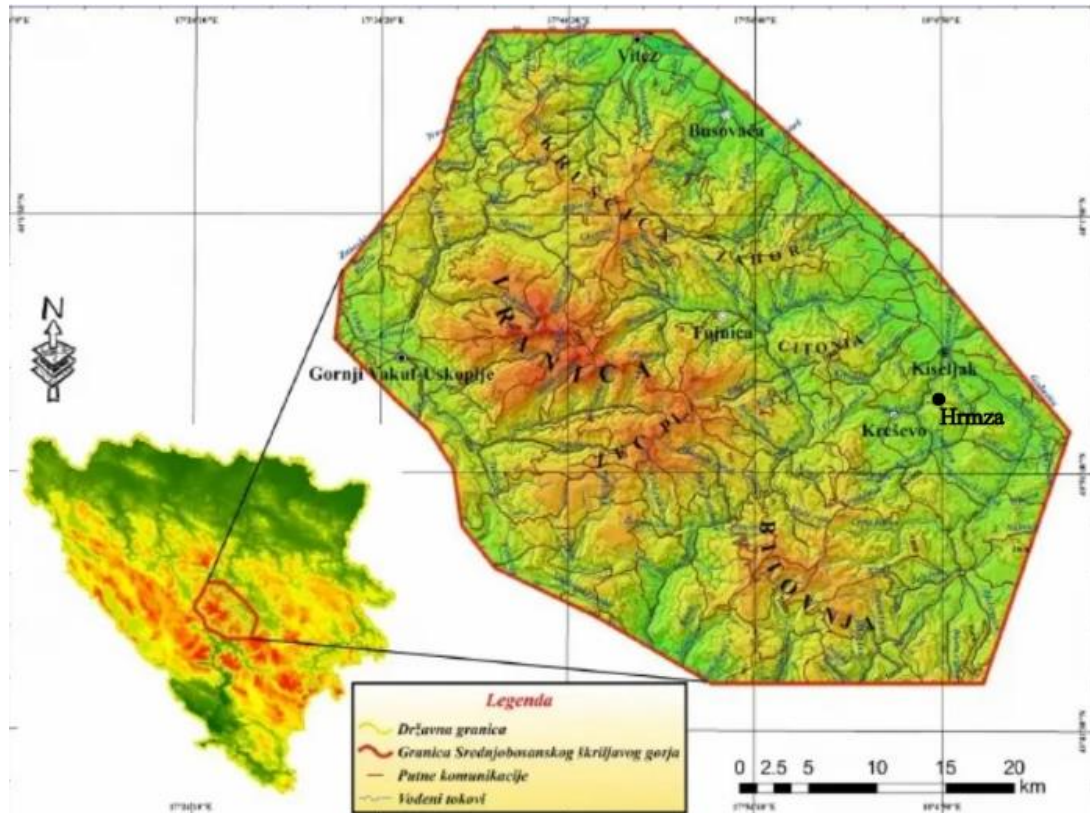
Uzorci stijena prikupljeni su na području udaljenom oko 5 km od Kreševa na području potoka Hrmza. Kako bi se definirale mineraloške i geokemijske karakteristike stijena domaćina te prateće mineralizacije korištene su slijedeće metode: makroskopska analiza, mikroskopska analiza te geokemijska analiza korištenjem prijenosnog rendgensko-fluorescirajućeg instrumenta (pXRF).

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ SREDNJOBOSANSKOG ŠKRILJAVOG GORJA

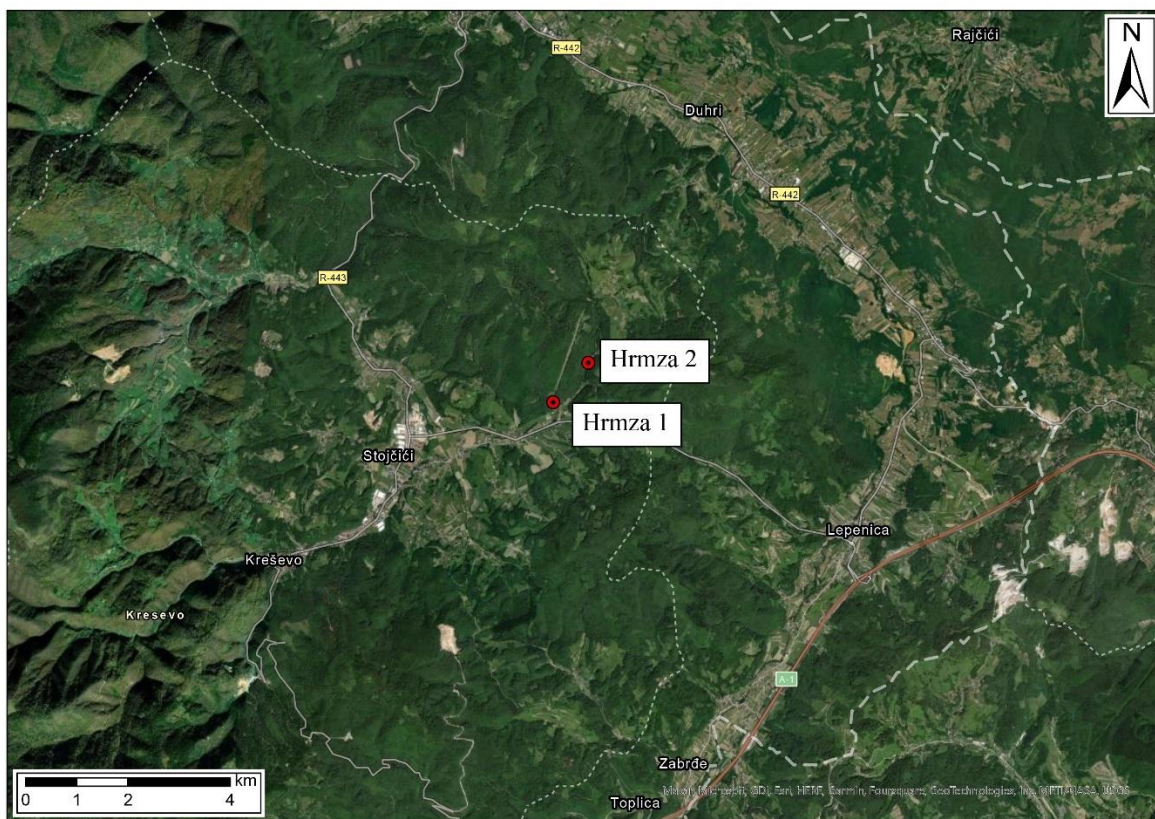
Srednjobosanskim škriljavim gorjem nazivaju se planine koje su izgrađene, većinom, od škriljavih stijena paleozojske starosti (Hrvatović, 2022), smještenih jugozapadno od Sarajeva, Bosna i Hercegovina, a pružaju se od Tarčina na jugoistoku do Jajca na sjeverozapadu. Samo Srednjobosansko škriljavo gorje pokriva značajan prostor, protežući se do 80 km po dužini, te 30 do 40 km po širini (Slika 2-1.).

Srednjobosansko škriljavo gorje je ograničeno dolinom rijeke Vrbas na jugozapadu, na sjeveroistoku Sarajevsko-zeničkim bazenom, dolinom rijeke Lepenice i planinom Bitovnjom na jugoistoku te na sjeverozapadu planinama Vlašić i Čemernica.

Najviši vrh Srednjobosanskog škriljavog gorja je planina Vranica čiji je vrh Nadkrstac visok 2112 m te ona čini razvodnicu dugu 25 km koja se pruža od potoka Brložnjak (južno od Fojnice) pa sve do rijeke Bistrice kod Gornjeg Vakufa. Osim Vranice Srednjobosansko škriljavo gorje čine i planina Zec (1766 m) i Bitovnja (1700 m) na jugoistoku i Kruščica (1673 m) na sjeveru. Na ove velike planine se naslanjaju manje planine i uzvišenja u okolici Kreševa (Berberuša, Inač, Lopata), Busovače (Tisovac) i Fojnice (Šćit, Zahor i Citonja). Područje uzorkovanja za potrebe ovoga završnog rada nalazi se oko 5 km od grada Kreševa i naziva se Hrmza (Slika 2-2.).



Slika 2-1. Geografski položaj Srednjobosanskog škriljavog gorja (Hrvatović, 2015)



Slika 2-2. Satelitska snimka područja istraživanja s lokacijama uzorkovanja (Google Earth)

3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE SREDNJOBOSANSKOG ŠKRILJAVOG GORJA

Različiti autori su Srednjobosansko škriljavo gorje nazvali različitim imenima. Tako su Mojsisovics i dr. (1879) ovo gorje nazvali Bosanske rudne planine, dok ih Katzer (1926) naziva Srednjobosanske škriljave planine (Hrvatović, 2022).

Kompleks metamorfni stijena Srednjobosanskog škriljavog gorja (Slika 3-1.) omeđen je donjotrijaskim sedimentima (potez Turbe, Kreševo, Tarčin i Bradina), trijaskim magmatskim stijenama (pluton kod Gornjeg Vakufa na planini Radovan i pluton gabra kod Jablanice) i gornjojurskim sedimentima Kalina (Vujnović, 1980; 1981; 1984). Srednjobosansko škriljavo gorje je na sjeveroistoku pokriveno neogenskim i kvartarnim sedimentima koji pripadaju Sarajevsko-Zeničkom bazenu, a na jugozapadu Bugojanskim neogenskim bazenom (Hrvatović, 2022).

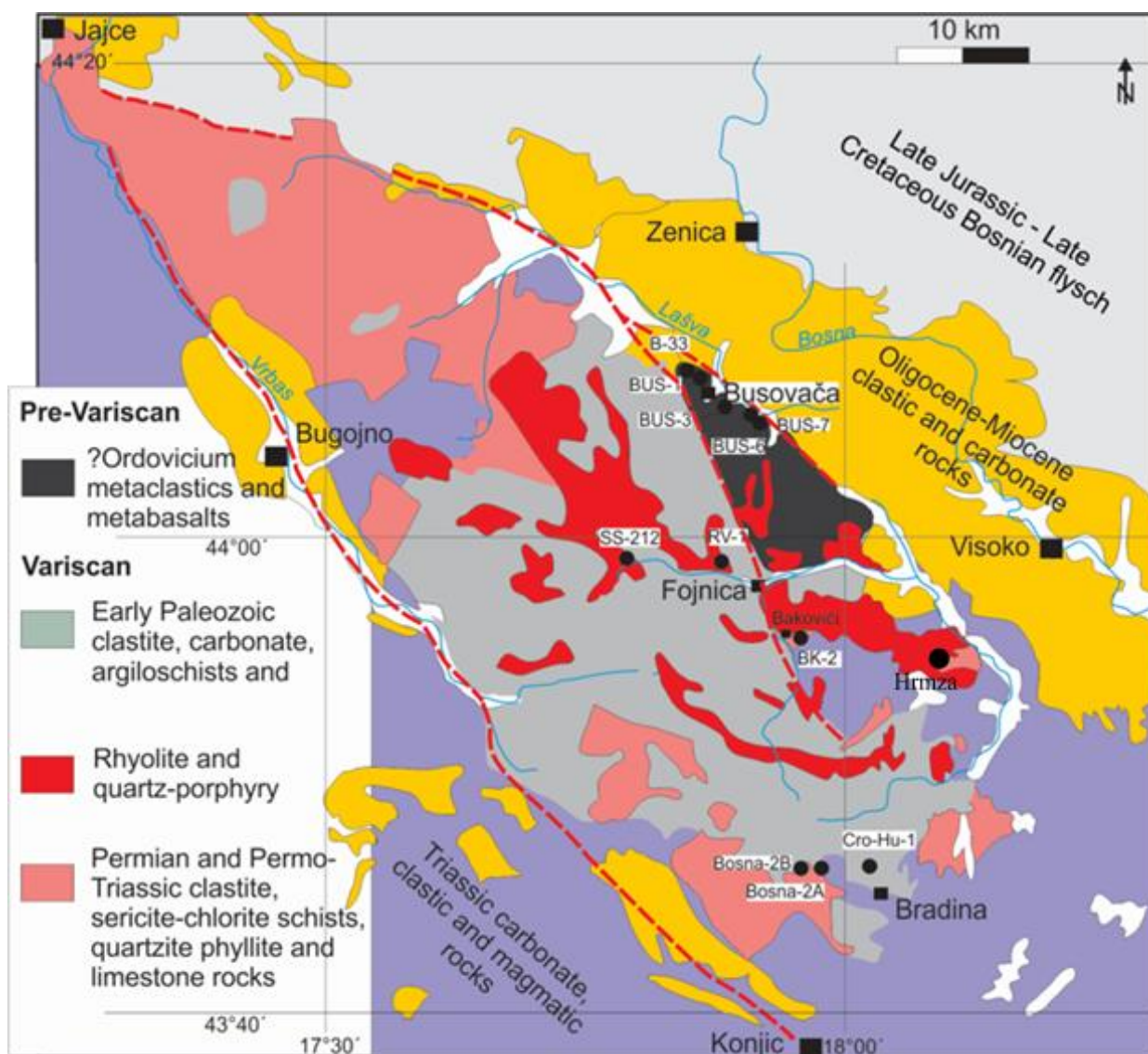
Srednjobosansko škriljavo gorje, s planinom Vranicom u jezgri, nalazi se u centralnom dijelu Dinarida Bosne i Hercegovine. Može se govoriti o tzv. “starom” tektonskom bloku, smještenom sjeveroistočno od bosanskog fliša. Kontakt je markiran Vrbasko-voljevačkim rasjedom koji je u tercijaru reaktiviran kao horizontalni “strike-slip” rasjed. Busovačka rasjedna zona (Busovački rasjed) predstavlja više paralelnih i subparalelnih gravitacionih rasjeda (ukupne širine do 5 km). Za ovaj rasjed karakteristična je višestruka reaktivacija. Vertikalna kretanja bila su naročito izražena u gornjoj juri i na granici oligocen-miocen, kad je došlo do jakog izdizanja Srednjobosanskoga škriljavog gorja (Hrvatović, 2022).

Srednjobosansko škriljavo gorje sastavljeno je od predvariscijskih, variscijskih i postvariscijskih formacija (Katzer, 1924; Živanović, 1979; Hrvatović, 1996). Ovaj paleozojski metamorfni kompleks pokriva područje od oko 3000 km², a nalazi se unutar sjeverozapadnih dijelova Durmitorskog pokrova. Predvariscijska jedinica sastoji se pretežno od fosilnih silurskih metaklastita, ponegdje prepletenih pelagičkim vapnencima, slojevima rožnjaka i metavulkanskim stijenama. Metaklastiti su zastupljeni pretežno filitima i tinjčevim škriljavcima koji su proslojeni metavulkanatima, epidotskim amfibolitima i ortognajsovima. Ortognajsi se sastoje od kvarca, albita, biotita ± hornblende i po kemijskom sastavu ekvivalentni su granitima tipa I (Borojević Šošćarić i dr., 2022).

Najniže formacije variscijskog kompleksa formirane su tokom silura i sastavljene su od mramora, fosilnih devonskih platformskih vapnenaca, dolomita, rekristaliziranih vapnenaca i dolomita (Živanović, 1979; Hrvatović, 1996). Stijene koje sadrže pirofilit unutar kompleksa nastale su pod vrlo niskim P-T uvjetima, otprilike 350–430 °C i 2–4 kbara kako pokazuju geotermobarometrijske procjene, dok stijene koje sadrže fengitski muskovit s manje od 10%

seladonita i kloritoida mogle su nastati pod niskim P-T uvjetima u rasponu između 350–450 °C i ca. 3 – 4 kbara (Borojević Šoštarić i dr., 2022).

Variscijske formacije diskonformno su prekrivene postvariscijskim formacijama, uglavnom su to permske nefosilne breče i konglomerati, koji su sastavljeni od pretaloženih silurskih metaklastita i metariolita. Uz opisane dominantne klastične sedimente, podređeno se javljaju i kvarc-tinjčasti-karbonatni škriljavci, vapnenci, dolomiti, porozni vapnenci (rauchwacke), pješčenjaci (lokalno “crveni slojevi”) i gips-anhidritni slojevi. Trijaskie formacije predstavljene su ranotrijaskim fosilonosnim kampilijskim naslagama, dok su sedimenti srednjeg trijasa popraćeni magmatskim stijenama poput dijabaza, gabra, sijenita, spilitom te kvarcnim keratofrom. Najveće magmatsko tijelo na Radovanu sastoji se od različitih plutonskih stijena. Na njegovu starost ukazuju kontaktni metamorfni fenomeni na fosilonosnim skitskim i anizijskim sedimentima i Rb/Sr model starosti od 233-223 milijuna godina. Fosilonosna karbonatna sukcesija nastavlja se bez prekida u juri. Vulkanska aktivnost dokumentirana je u dvije neovisne faze. Pre-Variscijska do Variscijske, za koji se smatra silursko-devonska starost, a tokom nje su uglavnom formirani metarioliti zajedno s velikim masama piroklastičnih ekvivalenata i podređenih mafičnih metavulkanskih stijena. Prema Hrvatoviću (1996) metarioliti su najčešće preslojeni s metaklastičnim stijenama ili predstavljaju subvulkanska tijela. Metamorfne stijene su sporadično presječene alpskim tipom, strmim do subvertikalnim žilama, debljine do nekoliko decimetara, koje se uglavnom sastoje od kvarca i hijalofana (Borojević Šoštarić i dr., 2022).



Slika 3-1. Prostiranje litostratigrafskih jedinica Srednjobosanskog škriljavog gorja (preuzeto iz Borojević Šošarić i dr., 2022)

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Jurković (1986) u svom radu spominje pojave ljubičastog fluorita koji se pojavljuje u obliku heksaedara unutar stijena s realgarom i auripigmentom. Također spominje da je mineral tennantit nađen na dvije lokacije u okolici Hrmze. Tennantit je pronađen sa mineralima enargitom, lautitom, realgarom i auripigmentom.

Barić (1950) u svom radu obrađuje fluorit u okolini Kreševa. On spominje da je fluorit iz okolice Kreševa prvi put kratko opisan 1920. godine. Opisao ga je F. Slavik kao tamnoljubičaste kristale i zrna fluorita koja su dugačka do preko 2 mm, a po njemu predstavljaju kombinacije formi (100) i (hk0). Analizirajući materijale koje je sakupio, Barić je nailazio na kristale fluorita u realgaru slične onima kao kod Slavika, ali plavkaste boje. Fluorit se nalazi sa arsenskim mineralima realgarom i auripigmentom, tipičnim za nisko temperaturnu, epitermalnu paragenezu. Isto tako je zaključio, uspoređivajući s drugim ležištima u svijetu, da je heksaedarski tip kristala fluorita u ležištu Hrmza u skladu s nisko temperiranom hidrotermalnom fazom (Obenauer, 1933).

Još je jedno istraživanje provedeno 2020. godine od strane Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu pod naslovom „*Multifactor model for investments in the raw material sector*“. Obradom podataka zaključeno je da je ležište Hrmza ležište arsenovih sulfida koji sadrže fluorit. Nositelji mineralizacije su permo-karbonski filiti, pješčenjaci i breče. Ruda se pojavljuje u obliku impregnacija i gnijezda. Zona u kojoj se nalazi mineralizacija pruža se pravcem istok-zapad i nagnuta je 12° prema jugu. Isto tako zaključeno je da je ležište hidrotermalnog tipa i da je formirano u nekoliko faza. Ležište je formirano tijekom kasne Variscijske metalogene epohe. Glavni uzrok formiranja rude je magmatski kompleks kasnog razdoblja Variscijske orogeneze. Fluorit u ležištu Hrmza ima tamno ljubičastu boju, heksagonskog je oblika i veličine do 1 cm. Ovaj fluorit pripada nisko-temperaturnom hidrotermalnom ležištu. Glavni minerali ovog ležišta su realgar i auripigment. Akcesorni minerali su fluorit, pirit, bravoit, sfalerit, turmalin, rutil i antimonit. Jalovina je kvarc, muskovit i barit. Na nekim uzorcima je napravljena XRD analiza i vidljiva je povećana koncentracija realgara, auripigmenta, kvarca i fluorita.

Prema Borojević Šošćarić i dr. (2022) nositelji mineralizacije su permo-karbonski filiti, pješčenjaci i breče. Zona mineralizacije je široka 0,5 m do 3 m i pojavljuje se u obliku žila, impregnacija i gnijezda. Glavni minerali su realgar i auripigment dok su akcesorni fluorit, pirit, bravoit, barit, muskovit, sfalerit, turmalin, rutil i antimonit. Fluorit je tamno ljubičaste boje, a kristali su heksaedarski, veličine do 1 cm. Turmalin se pojavljuje u žilama zajedno s

rutilom i rjeđe s fluoritom. Kvarc je najčešće idiomorfan. Mineralogija ležišta ukazuje na pad temperature u hidrotermalnoj fazi, gdje je heksagonski fluorit zadnji kristalizirao.

5. MATERIJALI I METODE

5.1. Materijali

Tokom prethodnih terenskih istraživanja, na dva lokaliteta s područja Hrmze (Hrmza 1 i Hrmza 2; Slika 2-2) prikupljeno je ukupno šesnaest uzoraka. U svrhu izrade ovog završnog rada analizirano je 12 uzoraka (Tablica 5-1.):

- 1) Hrmza 1 smještena je u starom rudničkom haldištu koje se nalazi 4,3 km sjeveroistočno od Kreševa pored puta Kreševo-Bukva, ispod južne padine brda Bukov vrat na desnoj obali potoka Hrmza, 100 m udaljeno od samog potoka (uzorci H1-U1, H1-U2, H1-U3),
- 2) Hrmza 2 smještena je u starom rudničkom haldištu koje se nalazi 5,2 km sjeveroistočno od Kreševa, neposredno pored puta Kreševo-Bukva, na lijevoj obali potoka Hrmza između lokaliteta Bukov vrat i Bjeliš, neposredno uz sam potok. (uzorci H1, H3, H5, H6, H7, H2-U1, H2-U2, H2-U3, H2-U4, H2-U5)

Tablica 5-1. Popis analiziranih uzoraka

| Hrmza 1 | | | | | |
|---------|--------------------|------------------------|------|-------------------------|-------------------------|
| Uzorak | Stijena domaćin | Opis mineralizacije | pXRF | Makroskopska analiza | Mikroskopska analiza |
| H1-U1 | metariolit | arsenska | + | + | + |
| H1-U2 | | | + | + | + |
| Hrmza 2 | | | | | |
| H3 | metariolit | arsenska | + | + | + |
| H5 | | limonitizacija | + | + | + |
| H7 | | arsenska | + | + | + |
| H2-U2 | | arsensko- fluoritna | + | + | + |
| H2-U3 | | arsensko- fluoritna | + | + | + |
| H1 | filit | arsenska | + | + | + |
| H2-U1 | | arsenska | + | + | + |
| H6 | slejt | arsenska | + | + | + |

5.2. Metode istraživanja

U svrhu ovoga istraživanja uzorci su promatrani na makroskopskoj i mikroskopskoj razini te je određen geokemijski sastav uzoraka korištenjem rendgenske fluorescentne analize na prahu pomoću ručnog XRF uređaja.

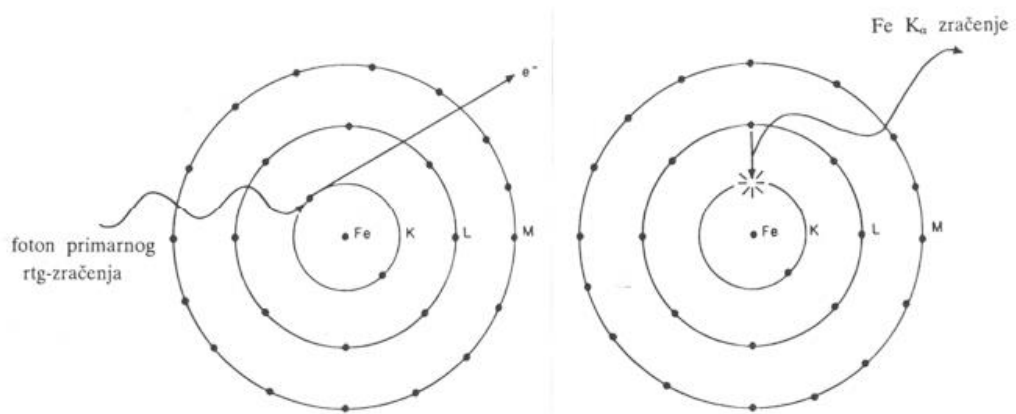
Prilikom makroskopske analize uzoraka korišten je Mohsov set s rasponom od 2 do 9 po Mohsovoj skali za određivanje relativne tvrdoće kao i keramička pločica i stakalce koji imaju određenu relativnu tvrdoću, ručna lupa s povećanjem 10x te razrijeđena klorovodična kiselina (3%-tna i 10%-tna) koja se koristi za razlikovanje kalcita ili dolomita u onim uzorcima koji sadrže jedan od ta dva minerala. Osim toga korišten je i ručni magnetometar za utvrđivanje prisutnosti magnetičnih minerala u uzorku.

Prilikom mikroskopske analize korištena je metoda polarizacijske mikroskopije u prolaznom svjetlu. Uzorci su ispiljeni dijamantno pilom na tanke pločice te izbrušeni na debljinu od 30 μm korištenjem serije brusnih prahova različite finoće zrna (granulacija 120, 240, 500 i 800) i zalijepljeni na predmetno stakalce pomoću kanada balzama, koja ima poznat indeks loma $n=1,537$. Mikroskopski preparati su promatrani petrografskim mikroskopom Leica DM EP s povećanjima 2.5x, 4x, 10x i 40x. Mikrofotografije su izrađene kamerom OPTIKA C-P6 FL.

Geokemijski sadržaji glavnih elemenata i elemenata u tragovima određeni su korištenjem prijenosnog instrumenta za rendgensku fluorescencijsku analizu (pXRF) Hitachi XMET 8000 Expert Geo. Napravljena je točkasta analiza u različitim dijelovima uzorka, kako bi se zahvatila i stijena domaćin, te prateća mineralizacija. Prilikom mjerenja korištena je MiningLE (eng. *light element*) kalibracija te je za svaki uzorak obavljeno pet mjerenja iz čega je izračunata prosječna vrijednost koncentracije (ISO/TS 10303-1319). Granice detekcije glavnih elemenata je 5 ppm-a, a elemenata u tragovima 100 ppm-a.

Rendgenska fluorescencija spada u emisijsku tehniku, te je riječ o nedestruktivnoj metodi. Temelji se na registraciji sekundarnog odnosno fluorescentnog rendgenskog zračenja. S ovom metodom može se provesti kvalitativna i kvantitativna analiza. Osim toga, moguće je detektirati koncentracije elemenata u rasponu od nekoliko ppm-a pa sve do 100%. Sekundarno zračenje nastaje ukoliko je neki materijal obasjan rendgenskim zračenjem iz rendgenske cijevi, čija je energija dovoljno visoka da izbaci elektron iz neke od unutrašnjih ljuski (K,L,M) atoma u tom materijalu, atomi će zbog nastalih vakancija biti pobuđeni i nestabilni. U niže energetske stanje vraćaju se uskakanjem elektrona iz vanjskih ljuski pri čemu se oslobađa karakteristično rendgensko zračenje čija je energija jednaka razlici

energija elektrona u raznim ljuskama (energetskim nivoima) koja je karakteristična za svaki element (Slika 3.) (Tibljaš, 2005).



Slika 5-1. Shematski prikaz pobude atoma željeza na emisiju fluorescentnog Fe K_α zračenja (Tibljaš, 2005).

6. REZULTATI

U ovome poglavlju bit će prikazani rezultati makroskopskih, mikroskopskih i geokemijskih istraživanja na uzorcima s područja Hrmza kod Kreševa.

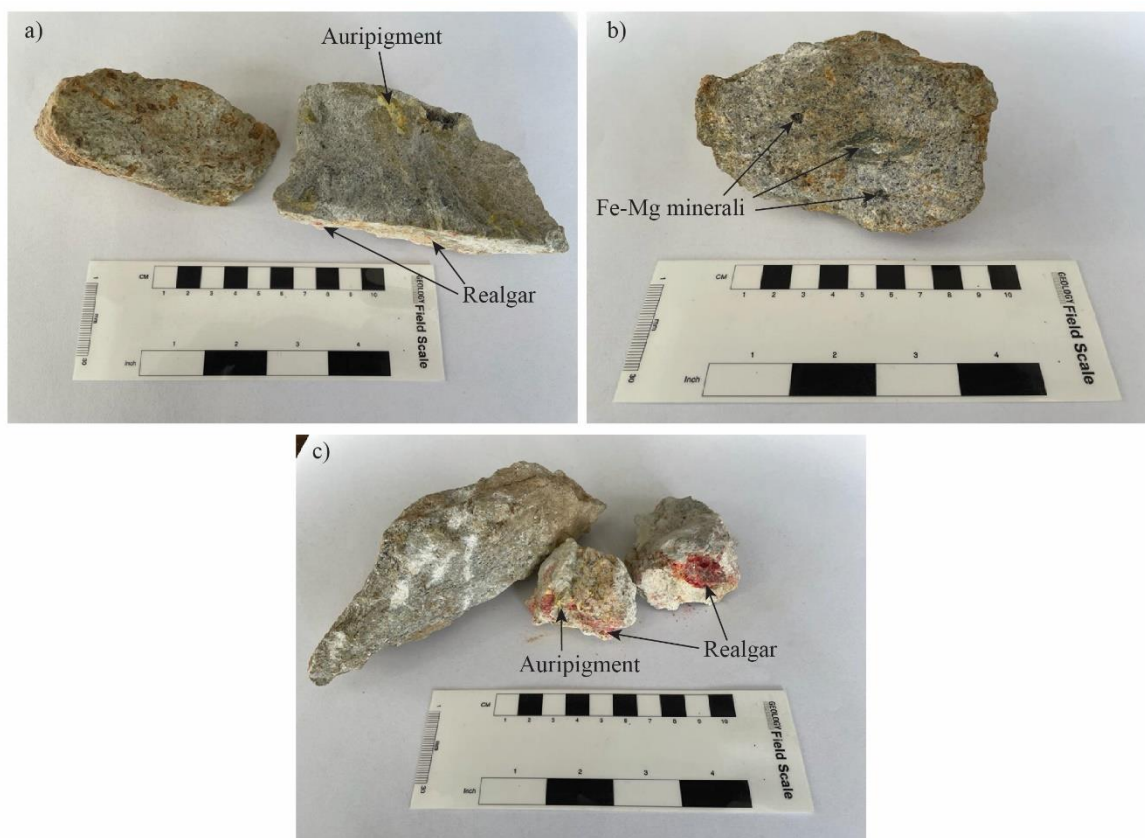
6.1. Makroskopski opisi

6.1.1. Stijene domaćini

6.1.1.1. Metarioliti

Metariolit se sastoji od kvarca, feromagnezijskih minerala i feldspata, uz prateću mineralizaciju realgara i auripigmenta (Slika 6-1), te ima afanitnu ili porfirnu teksturu. Gotovo svi uzorci metariolita su izrazito trošni.

Kvarc je sive boje, sjaj mu je staklast i ima dobro razvijene kristalne forme. Dominira u stijeni. Hipidiomorfno je habitusa, crt mu je bijele boje, dok mu je tvrdoća 7. Veličina zrna je od 2 do 7 mm. Feromagnezijski minerali se nalaze duž cijele površine uzorka te ih nije moguće identificirati zbog izrazite limonitizacije. Veličina zrna je od 3 mm do 2 cm.



Slika 6-1. a) Dva fragmenta metariolita. Lijevi je izrazito alteriran te se minerali ne raspoznaju. Desni sadrži crvenkasti realgar, žuti auripigment i sivi kvarc; b) Metariolit sa sivim kvarcom, feromagnezijski minerali (koji pokazuju izraziti stupanj limonitizacije) i bijeli feldspat i c) uzorak (H7) metariolita s crvenim realgarom, žutim auripigmentom i sivim kvarcom

Feldspat je bijele boje, ali pokazuje izrazitu trošnost te se mrvi djelovanjem sile. Habitus minerala je alotriomorfan do hipidiomorfan, crt mu je bijele boje, a tvrdoća 6,5. Veličina zrna je od 2 mm do 8 mm. Ne reagira na razblaženu HCl.

6.1.1.2. Niskometamorfne stijene slejtovi i filiti

Zbog vrlo sitnih dimenzija minerala unutar slejtova i filita, nije moguće sa sigurnošću odrediti minerala niti njihove udjele unutar ovih niskometamornih stijena. Makroskopski se može uočiti da stijena pokazuje karakterističnu škrljavu teksturu te ima sivu boju (Slika 6-2, Slika 6-4a, b). Također, ne pokazuje reakciju na HCl, što upućuje na odsutnost kalcita.



Slika 6-2. Uzorak slejta (H6) sa sivim kvarcom, feromagnezijskim mineralima (limonitizirani) i bijelim feldspatima.

6.1.2. Mineralizacija

6.1.2.1. Mineralizacija unutar metariolita

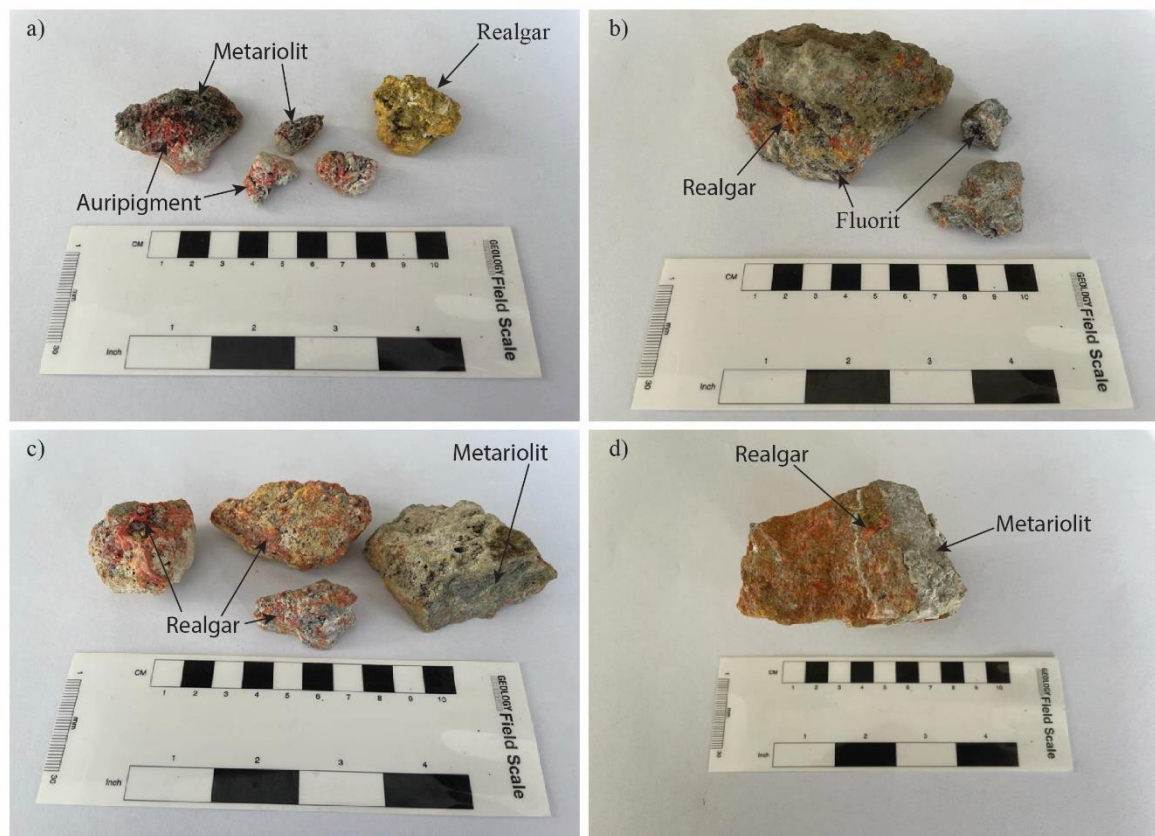
Unutar metariolitne stijene domaćina nalazi se uprskana i žiličasta mineralizacija koja se sastoji od minerala realgara, auripigmenta i fluorita.

Realgar, koji je crvene do narančasto-crvene boje, se pojavljuje u svim makroskopskim uzorcima (osim u uzorku H5) u obliku prevlaka gdje je zemljast ili u obliku žila u kojima se pojavljuju dobro razvijeni kristali. Dimenzije kristala realgara su od 2 mm x 22 mm do 5 mm x 3 mm. Zastupljenost ovog minerala unutar metariolitnih stijena je 10-20% ukupnog volumena.

Auripigment je žute boje i nalazi se kao prevlaka u gotovo svim uzorcima, osim u uzorku H1-U1 gdje se mogu uočiti dobro razvijene kristalne forme. Dimenzije tih kristala su od 4 mm x 1 mm do 4 mm x 2 mm. Zastupljenost auripigmenta u uzorcima varira od uzorka do uzorka, tako da ga u uzorku H5 nema, dok ga na jednom fragmentu uzorka H1-U1 ima gotovo 90%. U ostalim uzorcima auripigment je zastupljen s oko 5-10% ukupnog volumena.

Fluorit je svijetlo- do tamno-ljubičaste boje te se pojavljuje u uzorcima H2-U2 i H2-U3. Poput realgara i auripigmenta nalazi se u žilama i prslinama unutar metariolita. Kristali su na nekim mjestima dobro razvijeni te su alotriomorfno do hipidiomorfno habitusa, a u nekim dijelovima se vide heksaedarske i oktaedarske forme. Veličina tih kristala je od 1 mm x 1 mm do 2 mm x 2 mm. Zastupljen je do 5% ukupnog volumena.

Osim ovim minerala u uzorcima se pojavljuju feromagnezijski minerali koji su limonitizirani. Smeđe su boje i limonit se nalazi kao prevlaka oko tih minerala. Veličina tih minerala je od 1 mm x 1 mm do 5 mm x 5 mm.



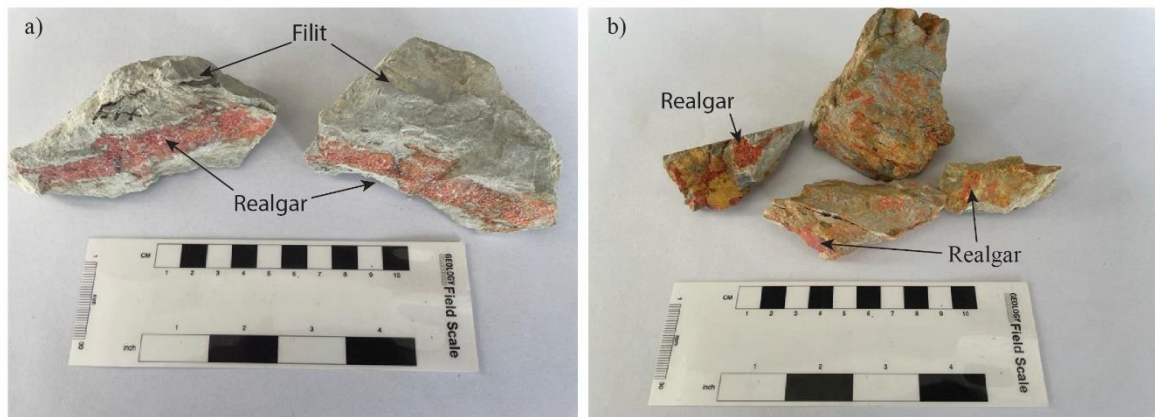
Slika 6-3. a) Uzorak H1-U1 s bijelim feldspatima, crvenim realgarom, žutim auripigmentom, prozirnim kvarcom i stijenom domaćinom crne boje; b) Ljubičasti fluorit, crveni realgar, žuti auripigment i sivi kvarc unutar izrazito alterirane stijene identificirane mikroskopski kao metariolit (H2-U2); c) narančasto-crveni realgar, žuti auripigment, ljubičasti fluorit i bijeli feldspati unutar izrazito alteriranog metariolita u uzorku H2-U3 i d) crveni realgar u izrazitom alteriranom metariolitom

6.1.2.2. Mineralizacija unutar filita i slejta

Unutar niskometamornih stijena slejta i filita, koje su stijene nositelji mineralizacije nalazi se uprskana i žiličasta mineralizacija koja se sastoji od minerala realgara i auripigmenta.

Realgar je crvene do narančasto-crvene boje i nalazi se u žilama (Slika 6-4a) i u obliku dobro razvijenih kristala hipidiomornog habitusa veličine od 1 mm x 1 mm do 2 mm x 1 mm te u obliku prevlaka ili kao zemljasti agregat (Slika 6-4b). Zastupljen je s oko 10-15 vol%.

Auripigment je žute boje i nalazi se u žilama u obliku prevlaka i zemljastih agregata te nema dobro razvijene kristalne forme. Zastupljen je s oko 5-10 vol%.



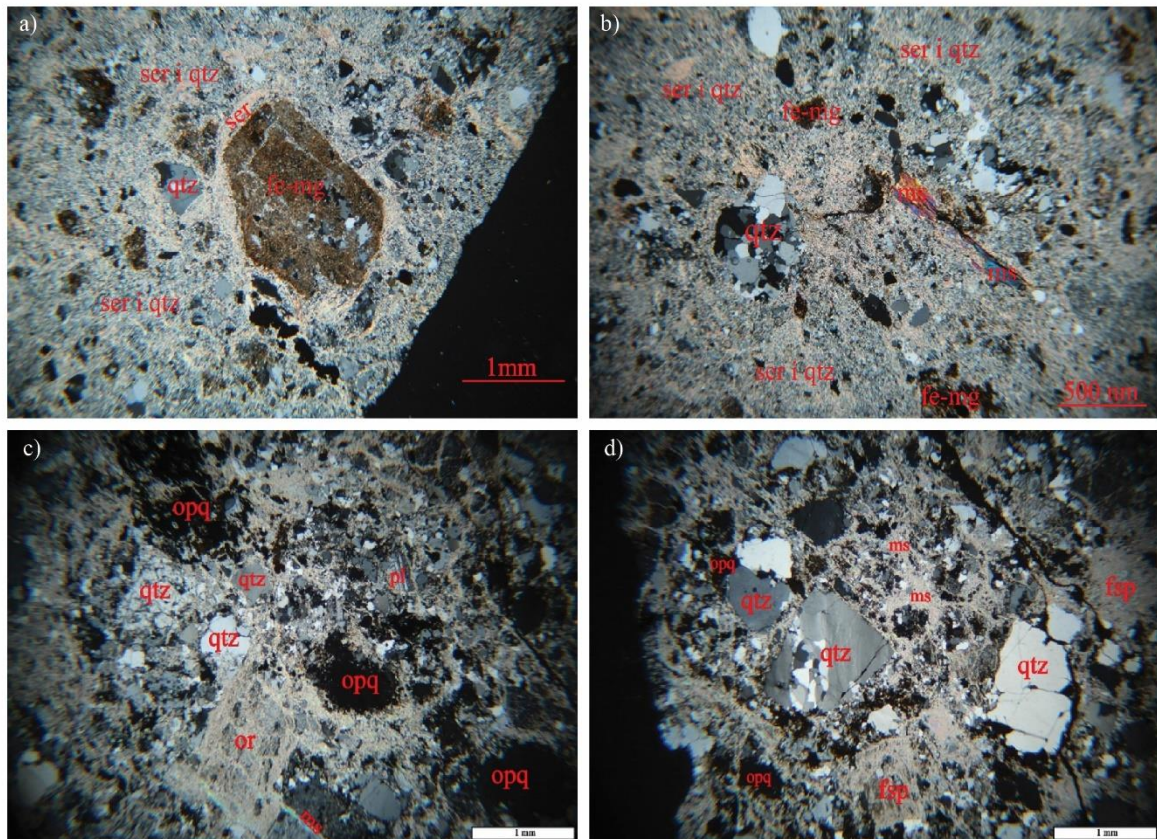
Slika 6-4. a) Pojave realgara u žilama unutar filita i b) hipidiomorfni realgar unutar filita

6.2. Mikropetrografija

6.2.1. Stijene domaćini

6.2.1.1. Metarioliti

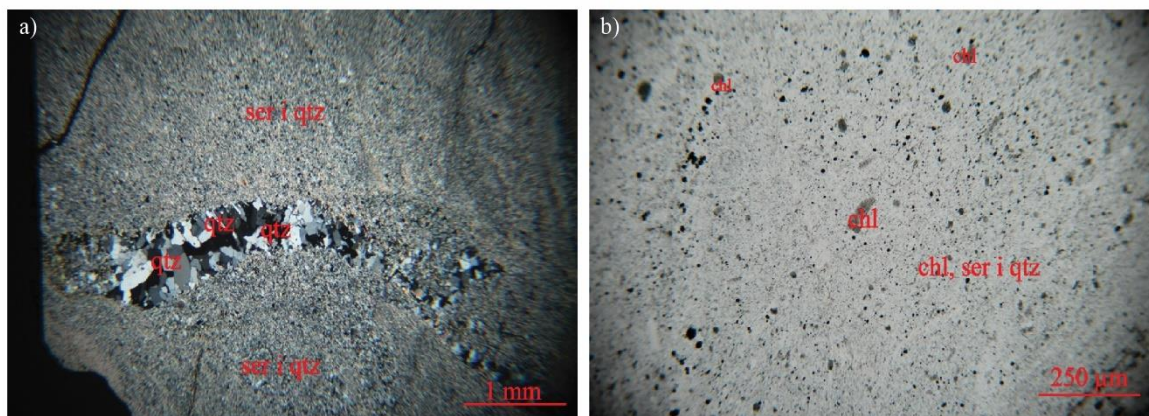
Struktura metariolita je blastična. Unutar mikroskopskog preparata prevladava kvarc. Zrna su ispucana i zdrobljena te izrazito undulozno potamne. Alotriomornog su habitusa, a veličina im je od 0,1 mm x 0,1mm do 3,5 mm x 2,25 mm. Zastupljen je s 50% i više u svim uzorcima. Sericit se nalazi u svim uzorcima alotriomornog su habitusa i nalaze se u matriksu i na alteriranim feldspatima i plagioklasima. Veličine su od 0,1 mm x 0,01 mm do 3 mm x 0,05 mm. Zastupljeni su s oko 20%. Feldspati koji su primarni sastojci riolita su izrazito sericitizirani te alotriomornog habitusa. Veličine su od 0,3 mm x 0,2 mm do 1 mm x 0,6 mm, a zastupljeni s oko 5%. Feromagnezijski minerali su alterirani te se ne mogu prepoznati izvorni minerali. Veličine su od 1 mm x 0,6 mm do 0,2 mm x 0,2 mm. Zastupljeni su s oko 5% i manje te su hipidiomornog habitusa. Ponegdje se pojavljuju i plagioklasi koji su na nekim mjestima sericitizirani. Alotriomornog su habitusa i veličine od 0,5 mm x 0,3 mm do 0,3 mm x 0,2 mm.



Slika 6-5. a) Kvarc, sericit i alterirani feromagnezijski minerali unutar matriksa od kvarca (N+), b) jako usitnjenog muskovita (N+), c) izrazito metamorfoziran uzorak u kojem prevladava kvarc i d) pojave rudnih minerala i plagioklasa povezanih kvarcno-sericitnim matriksom (N+)

6.2.1.2. Niskometamorfne stijene (filiti i slejtovi)

Struktura slejta i filita je granolepidoblastična. Unutar mikroskopskog preparata prevladava kvarc koji je sitnozrnat i potamnjuje undulozno (Slika 6-6a). Veličine je od 0,1 mm x 0,1 mm do 0,5 mm x 0,6 mm i alotriomorfno je habitusa. Zastupljen je s oko 60%, negdje i više. Osim kvarca, unutar preparata je dosta zastupljen i sericit (Slika 6-6a). Alotriomorfno je habitusa i veličine od 0,01 mm x 0,01 mm do 0,1 mm x 0,1 mm. Karakteriziraju ga povijeni listići s vidljivom pseudoapsorpcijom te su svi listići jednako orijentirani što odgovara škriljavoju teksturi. Zastupljen je s oko 20%. Klorit se pojavljuje kao sekundarni mineral. Zelene je boje i hipidiomorfno je habitusa (Slika 6-6b). Zastupljen je do 10% u nekim uzorcima, a veličina mu je od 0,01 mm x 0,01 mm do 0,1 mm x 0,03 mm.



Slika 6-6. a) Rekrystalizirani kvarc i sericit unutar žile okruženi sitnim kvarcom i sericit (N+) i b) akcesorni klorit okružen kvarcom i sericit (N) unutar uzorka H1

6.2.2. Mineralizacija

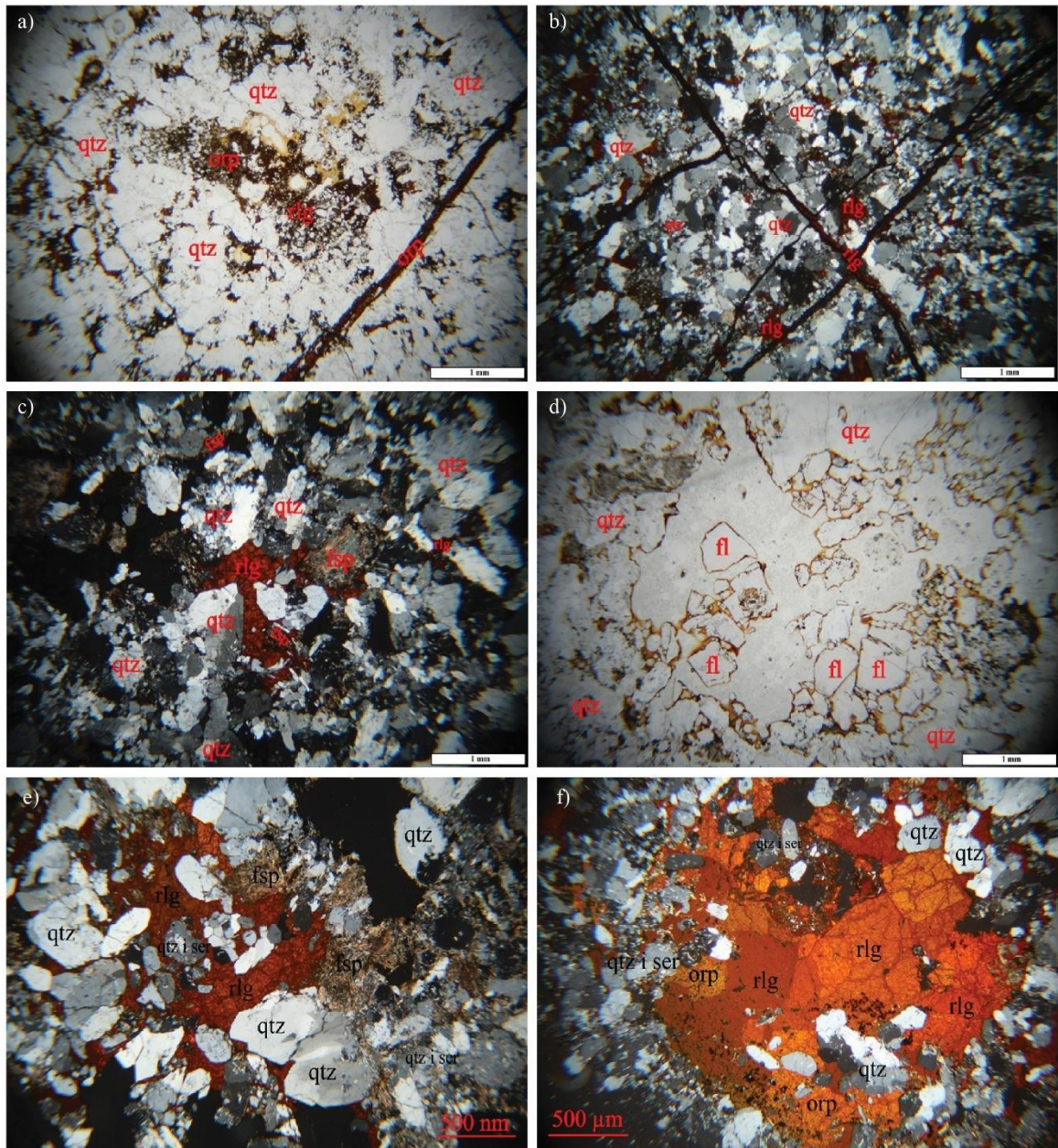
6.2.2.1. Mineralizacija unutar metariolita

Unutar metariolita glavni nositelji mineralizacije su realgar, auripigment i fluorit. Realgar i auripigment se nalaze unutar žila te između zrna do kojih je dospijela hidroterma dok se fluorit nalazi u slobodnom prostoru (Slika 6-7a i b).

Realgar je crvene boje, jako je ispucan i alotriomornog je habitusa jer zauzima prostor u pukotinama i prslinama između ostalih minerala. Osim toga javlja se i kao prevlaka oko karbonata u uzorku H7 (Slika 6-7e). Veličina mu varira od 1 mm pa do velikih dimenzija budući da su neke žile široke nekoliko milimetara i duge nekoliko desetaka milimetara (Slika 6-6c). Zastupljen je s oko 10-15%, a u nekim uzorcima do 20%.

Auripigment je zlatno-žute boje, alotriomornog habitusa te je raspucan kao i realgar (Slika 6-6f). Pojavljuje se unutar žila te zauzima prostor između ostalih zrna te mu veličina varira također od 1 mm pa do dimenzija samih žila.

Fluorit je bezbojan u mikroskopskom izbrusku, hipidiomornog habitusa te je ponegdje vidljiva kalavost (Slika 6-6d). Pojavljuje se u slobodnom prostoru gdje se mogu dobro razviti kristalne forme. Zastupljen je s oko 3% u uzorcima H2-U2 i H2-U3. Dimenzije su mu od 0,8 mm x 0,5 mm do 0,4 mm x 0,3 mm.



Slika 6-7. a) Auripigment unutar žila okruženih kvarcom; b) žila realgara unutar metariolita; c) crvene nakupine realgara i alterirani feldspat s prevladavajućim kvarcom (N+); d) mineralizacija fluorita okružena kvarcom; e) crveni realgar okružen kvarcom, izotropnim fluoritom i sericitiziranim zrnima feldspata (N+) i f) realgar i auripigment okruženi kvarcom s uklopcima sericita unutar uzorka H2-U3 (N+)

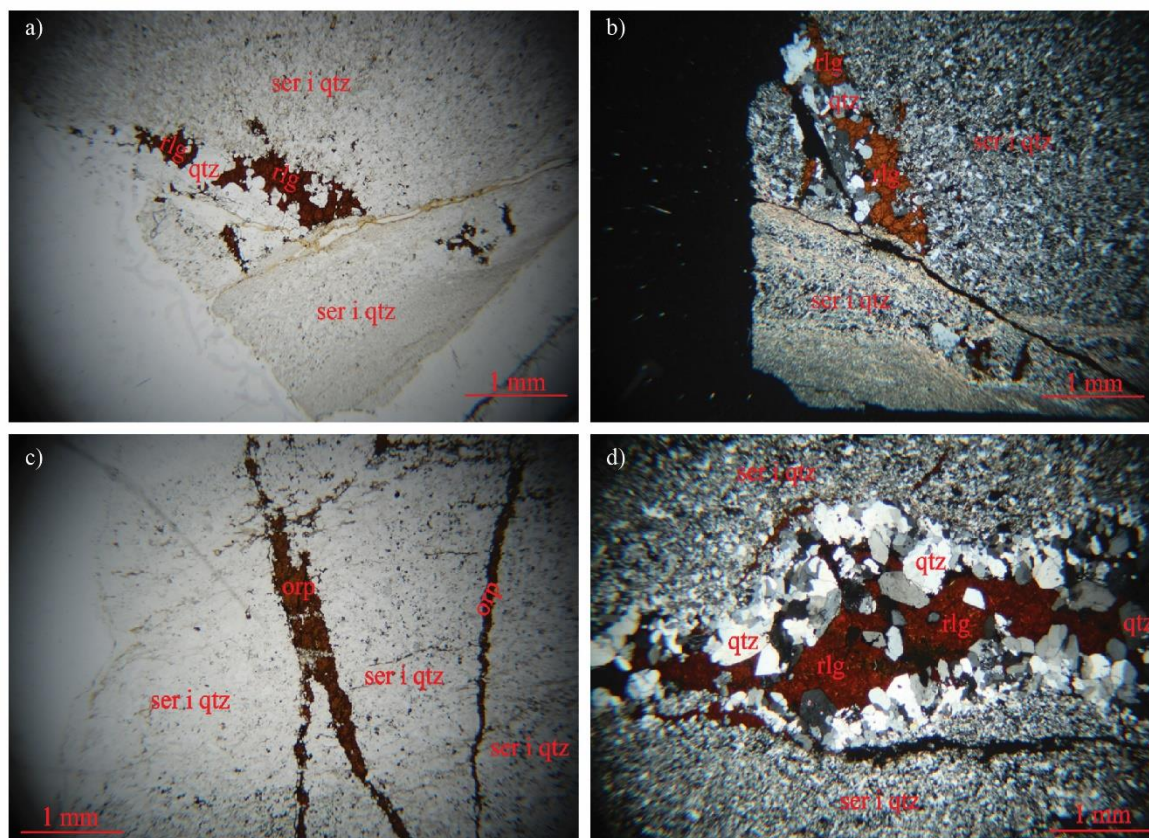
6.2.2.2. Mineralizacija unutar slejta i filita

Unutar slejta i filita glavni nositelji mineralizacije su realgar i auripigment pri čemu se u uzorku H6 ne pojavljuje nijedan od ta dva minerala.

Realgar je crvene boje, jako je ispucan i u svim uzorcima zapunjava žile (Slika 6-8a, b). Zastupljen je s oko 10% u uzorcima. Alotriomorfnog je habitusa, a veličina mu varira u

ovisnosti od širine žila koje su 1 mm širine i nekoliko desetaka milimetara dužine (Slika 6-8d).

Auripigment je zlatno-žute boje, ispucan je i također zapunjava žile (Slika 6-8c). Zastupljen je s oko 5% u uzorku H2-U1. Alotriomorfnog je habitusa i veličinu je teško izmjeriti jer se nalazi unutar dugačkih žila čija širina varira od 2 mm do 5 mm.



Slika 6-8. a) i b) Crvenkasti realgar okružen izrazito sitnim kvarcom i sericitom unutar uzorka H1 (N) i (N+); c) žila auripigmenta okružena kvarcom i sericitom (N) i d) realgar u žili s rekristaliziranim kvarcom. Osnovu stijene čine primarni kvarc i sericit (N+)

6.3. Rezultati geokemijske analize

6.3.1. Makroelementi

Geokemijska analiza glavnih oksida unutar stijene domaćina i u mineralizaciji je prikazana u Tablici 6-1. U metariolitima kao stijeni domaćinu, prevladavajući oksid je SiO_2 , čiji udjeli variraju u rasponu od 61,09 do 71,32 mas.%. Uz njega, vrlo široki raspon distribucije pokazuje i Al_2O_3 (3,83 – 17,28 mas.%). Uz ova dva oksida, značajni udjeli su kod MgO (1,12 – 11,07 mas.%), SO_3 (0,00 – 13,70 mas.%), Fe_2O_3 (1,49 – 4,12 mas.%) te K_2O (0,79 – 4,84 mas.%). Ostali glavni oksidi uglavnom imaju vrijednosti ispod 1 mas. %, odnosno prisutni su u tragovima.

Unutar dva uzorka filita ponovno prevladajući utjecaj pokazuje SiO₂ (53,53 i 78,18 mas.%). Međutim, postoje značajna odstupanja između drugih glavnih oksida, poglavito Fe₂O₃, SO₃ i MgO. Uzorak H2U1 ima značajno povišen udio Fe₂O₃ (8,25 mas.%) i MgO (6,60) te povišen SO₃ (3,26 mas.%). S druge strane kod uzorka H1 sva tri oksida su ispod 1 mas.%. Vidljivo je tek povišenje Al₂O₃ (10,19 mas.%).

Uzorak slejta pokazuje povišene udjele SiO₂ (58,02 mas.%) i Al₂O₃ (18,26 mas.%), ukazujući na prisutnost alumosilikatnih komponenti, što se može povezati i s povišenim udjelom K₂O (6,56 mas.%).

Analiza glavnih oksida unutar mineraliziranih dijelova uzorka pokazuje nešto niže vrijednosti glavnih oksida SiO₂ (14,48 – 60,42 mas.%), Al₂O₃ (5,67 – 12,83 mas.%), Fe₂O₃ (0,54 – 3,43 mas.%), i K₂O (0,88 – 3,59 mas.%), dok s druge strane pokazuje povišenje udjela MgO (7,73 – 25,42 mas.%) i SO₃ (8,86 – 27,78 mas.%).

6.3.2. Mikroelementi

Osim glavnih elemenata, analizirana su i četiri elementa u tragovima, s obzirom na prepoznate minerale tokom petrografskih analiza. U metariolitima kao stijeni domačinu, udio arsena varira od 0,10 do 11,29 mas.%, dok u uzorcima H5 i H7 nije zabilježena pojava arsena (Tablica 6-1). Uz arsen značajan udjel ima antimon koji se nalazi u uzorcima H1U2, H2U2 i H3 i to od 287,67 mg/kg pa sve do 3961 mg/kg u uzorku H1U2. Značajna količina bakra nalazi se u nekim uzorcima te njegova količina varira od 47,50 mg/kg sve do 371,33 mg/kg. Također, vrijedi napomenuti koncentraciju zlata u uzorku H2U1, koja je povišena i iznosi 72 mg/kg.

Analizirani mineralizirani dijelovi metariolita sadrže povećane koncentracije arsena koje imaju širok raspon distribucije (6,29 – 28,53 mas.%), antimona koji također ima širok raspon distribucije (48,33 – 4949,67 mg/kg) te zlata koji varira od 56 pa sve do 150,67 mg/kg u uzorku.

Unutar dva uzorka filita u stijeni domačinu sadržaj arsena je 0,06 mas.% u uzorku H1 te 3,82 mas.% u uzorku H2U1. Sadržaj antimona je 377,33 mg/kg u H1 te 43,50 mg/kg u H2U1 te je povišen sadržaj zlata u H2U1 (61 mg/kg). Mineralizirani dio filita sadrži povećan udio arsena (15,90 i 15,12 mas.%), antimona (605,33 i 60,50 mg/kg) te zlata (73 i 73,67 mg/kg). Uzorak slejta kao stijene domačin sadrži 0,16 mas.% arsena te povišene količine antimona (162,33 mg/kg) i bakra (41 mg/kg). Mineralizirani dio slejta sadrži povećan udio arsena (12,78 mas.%) i povećane količine antimona (1013 mg/kg) i zlata (82 mg/kg).

Tablica 6-1. Geokemijski sastav analiziranih uzoraka. Zasebno su analizirani stijena domaćin i mineralizirani dio uzorka (min.). Glavni oksidi i As prikazani su u mas. %, dok su elementi u tragovima prikazani u mg/kg.

| | Uzorak | SiO₂ | TiO₂ | Al₂O₃ | Fe₂O₃ | CaO | MgO | BaO | K₂O | SO₃ | As | Sb | Cu | Au |
|-------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | mas. % | | | | | | | | | | | | |
| metarioliti | H1U2 | 61,09 | 0 | 3,83 | 1,91 | 0,49 | 11,07 | 0 | 0,79 | 12,84 | 9,34 | 3961 | 49,33 | 72 |
| | H2U2 | 67,65 | 0 | 7,58 | 3,5 | 1,44 | 3,33 | 1,91 | 2,16 | 13,7 | 11,29 | 44 | 84 | 0 |
| | H2U3 | 62,89 | 0,11 | 9,17 | 1,49 | 0,24 | 10,25 | 0,2 | 1,93 | 9,14 | 3,89 | 0 | 0 | 0 |
| | H3 | 71,32 | 0,5 | 12,39 | 2,34 | 0,24 | 1,37 | 0,19 | 4,63 | 2,13 | 0,10 | 287,67 | 371,33 | 0 |
| | H5 | 66,41 | 0,46 | 17,28 | 4,12 | 0,26 | 1,12 | 0,06 | 4,84 | 0 | 0 | 0 | 47,5 | 0 |
| | H7 | 71,17 | 0,11 | 11,59 | 1,65 | 3,63 | 2,09 | 0,03 | 4,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | filiti | H1 | 78,18 | 0,33 | 10,19 | 0,93 | 0,33 | 0,8 | 0,04 | 2,97 | 0 | 0,06 | 377,33 | 0 |
| H2U1 | | 53,53 | 0 | 6,3 | 8,25 | 0,71 | 6,6 | 0,07 | 2,06 | 3,26 | 3,82 | 43,5 | 0 | 61 |
| slejt | H6 | 58,02 | 0,83 | 18,26 | 3,62 | 0,15 | 4,84 | 0,1 | 6,56 | 3,99 | 0,16 | 162,33 | 41 | 0 |
| | H2U2 min. | 60,42 | 0 | 5,67 | 2,76 | 0,37 | 7,73 | 1,45 | 1,49 | 19,94 | 6,29 | 48,33 | 0 | 60 |
| | H2U3 min. | 14,48 | 0 | 6,59 | 1,09 | 7,46 | 25,42 | 2,4 | 0,88 | 27,78 | 23,4 | 53,67 | 0 | 98,33 |
| | H3 min. | 46,73 | 0,14 | 10,07 | 3,43 | 0,25 | 15,8 | 0,1 | 3,2 | 11,91 | 9,47 | 914,67 | 0 | 56 |
| | H7 min. | 20,84 | 0 | 9,06 | 0,54 | 0,41 | 20,39 | 0,03 | 1,77 | 27,33 | 28,53 | 4949,67 | 0 | 150,67 |
| | H1 min. | 35,22 | 0 | 7,77 | 1,03 | 0,38 | 22,1 | 0,09 | 1,45 | 23,6 | 15,9 | 605,33 | 0 | 73 |
| | H2U1 min. | 39,19 | 0 | 6,43 | 1,02 | 0,29 | 18,96 | 0,05 | 1,31 | 28,21 | 15,12 | 60,5 | 0 | 73,67 |
| | H6 min. | 45,31 | 0,28 | 12,83 | 2,67 | 0,16 | 12,72 | 0,12 | 3,59 | 8,86 | 12,78 | 1013 | 0 | 82 |

7. DISKUSIJA

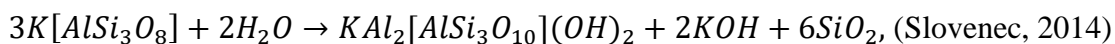
Uzorci obrađeni tijekom izrade ovoga završnog rada uzeti su na području ležišta Hrmza koje se nalazi 5 km sjeveroistočno od grada Kreševa (BiH). Analizirani uzorci pripadaju metamorfnom kompleksu ili formaciji metariolita Srednjobosanskog škriljavog gorja. Uzorci stijena domaćina su klasificirani kao metarioliti (dominantno), slejt ili filit.

7.1. Metarioliti

Uzorci H1-U2, H2-U2, H2-U3, H3, H5 i H7 klasificirani su kao metarioliti. Svi su sličnog mineralnog sastava. Promatrani makroskopski imaju sivkasto-zelenkastu boju te masivnu do afanitnu i porfiroblastičnu teksturu. Dosta su trošni i lako ih je lomiti rukom. Struktura im je granoblastična do granolepidoblastična te se može uočiti paralelna orijentacija filosilikata što je posljedica metamorfizma. Glavni sastojci su kvarc sa 70% udjela, feldspati sa 15% udjela i filosilikati sa 15% udjela. Kvarc je mikrokristalast jer je kataklastično zdrobljen te potamnjuje undulozno. Feldspati se nalaze u obliku fenokristala. Puno su rjeđi od kvarca i kad se pojavljuju bijele su boje i drobe se pod malo jačim pritiskom jer su sericitizirani. U mikroskopskom preparatu jasno je vidljiva njihova sericitizacija te su im sačuvane konture zrna koje su ispunjene sekundarnim mineralima. Filosilikati su alotriomornog habitusa, rijetki su te su vjerojatno prešli u minerale glina i sericit. Muskovit je također rijedak i pojavljuje se u obliku povijenih listića, ali samo u mikroskopskom preparatu, u blizini žila gdje je rekristalizirao. Tijek kristalizacije prema Bowenovom kristalizacijskom nizu je biotit->feldspati->kvarc+muskovit.

7.1.1 Alteracijski procesi u metariolitima

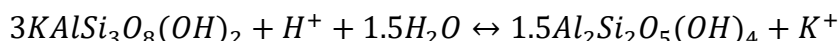
Sericitizacija predstavlja hidrotermalnu alteraciju feldspata pri čemu nastaje sericit. Sericit je vrlo sitnolističavi bijeli tinjac po kemijskom sastavu muskovit, illit ili paragonit (ili njihova smjesa). Sericitizirani dijelovi feldspata razlikuju se od svježih pod petrografskim mikroskopom po visokim interferencijskim bojama. Feldspati prelaze u kvarc i bijeli tinjac prema sljedećoj reakciji:



Ova alteracija je prisutna u svim uzorcima metariolita.

Kaolinitizacija se javlja hlađenjem hidrotermi i zahvaća feldspate (ortoklas i mikroklin). Taj proces se odvija na temperaturama 25-100°C kad je u tijeku hidrotermalni proces ili ispod

25°C u slučaju supergenog procesa. Pri tome procesu tinjac u prisustvu kiselih fluida prelazi u kaolinit uz otpuštanje kalija prema jednadžbi (Slovenec, 2014):



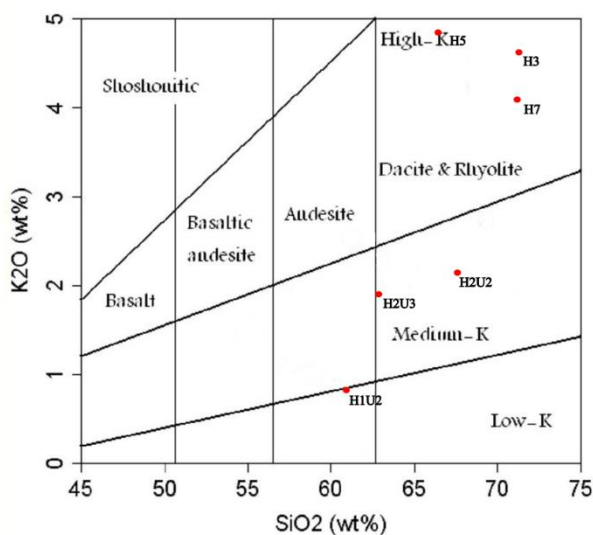
Limonitizacija je kasna supergena alteracija. Ona nastaje tako što meteorska voda cirkulira kroz intersticijske prostore i tako oksidira određene opake minerale i biotit. Limonit je uglavnom izgrađen od goethita (Slovenec, 2014). Ova se alteracija pojavljuje u uzorcima H3, H5, H7.

7.1.2. Mineralizacija u metariolitima

Makroskopski gledano, mineralizacija u obliku realgara i auripigment se pojavljuju uglavnom kao prevlake, te kao kristali unutar sustava žilica i pukotina. Mikroskopski je vidljivo da se realgar i auripigment javljaju dominantno u sustavu žilica. Alotriomorfog su habitusa te su zrna dosta ispucana s udjelima od oko 15% u uzorcima. Fluorit se pojavljuje u uzorcima H2-U2 i H2-U3 u obliku heksaedara ljubičaste boje. Hipidiomorfog je habitusa i pojavljuje se u udjelu od 5-10% u uzorcima.

7.1.3. Geokemijski sastav metariolita

XRF analizom metariolita utvrđen je povišen sadržaj SiO₂ koji je u rasponu od 61,09 do 71,32 mas%. K₂O vs SiO₂ Peccerillo and Taylor dijagram (Slika 7-1) pokazuje dominantno dacitno-riolitni sastav sa izuzetkom uzorka H1U2 koji pokazuje nešto niži udio SiO₂ i spada u polje andezita. Udio K₂O kod tri manje izmijenje uzorka spada u polje kalijjskih stijena, dok je kod ostalih uzoraka snižen što je posljedica hidrotermalnih izmjena.



Slika 7-1. Geokemijski dijagram K₂O vs SiO₂ (Peccerillo i Taylor, 1976)

U većim količinama pojavljuje se i Al_2O_3 u nekim uzorcima kao što je H5 (17,28 mas.%). Uz ova dva oksida, važno je spomenuti i MgO (1,12 – 11,07 mas.%), SO_3 (0,00 – 13,70 mas.%), Fe_2O_3 (1,49 – 4,12 mas.%) te K_2O (0,79 – 4,84 mas.%). Ostali glavni oksidi imaju zanemarivo mali udio. Mineralizirani dijelovi obiluju arsenom, antimonom i zlatom. Tako koncentracije arsena dostižu do 28,53 mas%, antimona 4949,67 mg/kg, a zlata 150,67 mg/kg u određenim uzorcima. Neki uzorci pokazuju povećane količine bakra u stijeni domaćinu (do 371,33 ppm-a).

7.2. Niskometamorfne stijene slejtovi i filiti

Uzorci H2-U1, H1 i H6 pripadaju Metamorfnom kompleksu Srednjobosanskog škriljavog gorja. Klasificirani su kao niskometamorfne stijene. Tako su uzorci H2-U1 i H1 klasificirani kao filiti dok je uzorak H6 klasificiran kao slejt. Makroskopski i mikroskopski gledano svi uzorci su slični. Sivo-bijele su boje, imaju škriljavu teksturu i ostavljaju tragove po prstima. Glavni minerali su kvarc s udjelom oko 60% i sericit s udjelom od oko 25% te akcesorni klorit s udjelom oko 1% u nekim uzorcima. Budući da se radi o metamorfnim stijenama, kvarc je usitnjen procesima metamorfoze te pokazuje undulozno potamnjenje u svim uzorcima što je rezultat iskrivljenja kristalne rešetke pod djelovanjem tlaka. Unutar žila gdje je rekristalizirao ima normalno potamnjenje i većih je dimenzija. Sericit se nalazi u obliku izduženih kristala koji su jednako orijentirani zbog djelovanja pritisaka. Muskovit se nalazi unutar žila u kojima je došlo do rekristalizacije te su mu listići povijeni. Makroskopski nije vidljiv.

7.2.2. Mineralizacija u niskometamornim stijenama

Realgar i auripigment su jedini minerali koje možemo makroskopski prepoznati, uz kvarc na nekim mjestima, jer su uzorci izrazito alterirani. Nalaze se unutar pukotina gdje su precipitirani uslijed djelovanja hidrotermalnih otopina. Oba minerala su alotriomornog habitusa ili su zemljasti agregati te su jako ispucali. Njihov udio je do 15%.

7.2.3. Geokemijski sastav niskometamornih stijena

Unutar dva uzorka filita prevladava SiO_2 (53,53 i 78,18 mas.%), ali, postoje odstupanja između drugih glavnih oksida, osobito Fe_2O_3 , SO_3 i MgO . Uzorak H2U1 ima značajno povišen udio Fe_2O_3 (8,25 mas.%) i MgO (6,60 mas.%) te povišen SO_3 (3,26 mas.%). Dok je kod uzorka H1 vidljivo tek povišenje Al_2O_3 (10,19 mas.%).

Uzorak slejta pokazuje povišene udjele SiO_2 (58,02 mas.%) i Al_2O_3 (18,26 mas.%), ukazujući na prisutnost alumosilikatnih komponenti.

Mineralizirani dijelovi niskometamornih stijena pokazuju povišene udjele arsena koji dostižu do 15,12 mas.%. Isto kao i metarioliti pokazuju povećane koncentracije antimona (do 1013 mg/kg u slejtu) i zlata (do 82 mg/kg u slejtu).

8. ZAKLJUČAK

U okviru ovoga završnog rada istraživane su stijene domaćini i fluoritno-arsenska mineralizacija Hrmza s područja okolice Kreševa. Mineralizacija se nalazi u Srednjobosanskom škriljavom gorju koje obuhvaća područje od Tarčina pa sve do Jajca. Stijena domaćini su pretežnoped-variscijske i variscijske starosti dok su stijene Hrmze trijasko starosti.

Glavni nositelji fluoritno-arsenske mineralizacije su formacija metariolita i Metamorfni kompleks Srednjobosanskog škriljavog gorja. Unutar formacije metariolita uzorci su isključivo efuzivne kisele stijene rioliti koji su metamorfozirani doniskog stupnja metamorfoze. Unutar metamorfnog kompleksa uzorci su klasificirani kao nisko metamorfne stijene slejt i filit.

Metarioliti se sastoje od kvarca, alkalijskih feldspati koji su izrazito trošeni i alteriranih filosilikata. Kao akcesorni minerali pojavljuju se klorit, fluorit, a hidrotermalno su nastali realgar i auripigment koji ispunjavaju šupljine. Prema Bowenovom kristalizacijskom nizu prvo kristalizira biotit zatim kvarc, feldspati dok je klorit vjerojatno vezan uz metamorfizam. Poslije toga uslijedila je hidrotermalna precipitacija realgara i auripigmenta unutar pukotina otvorenih tijekom metamorfizma. Kao zadnja mineralna faza kristalizira fluorit, jer ima idealne heksaedarske forme (Jurković, 1986).

Stijene Metamorfnog kompleksa imaju sličan sastav. Glavni minerali su kvarc i muskovit. Akcesorni je sericit i klorit dok su hidrotermalno nastali realgar i auripigment. Nakon toga je došlo do hidrotermale precipitacije realgara i auripigmenta unutar šupljina prethodno metamorfoziranih stijena prilikom čega je došlo i do rekristalizacije unutar tih žila.

XRF analizom utvrđene su povećane koncentracije arsena do 28,53 mas%. Također povećane vrijednosti antimona do 4949,67 mg/kg. Utvrđene povećane vrijednosti zlata u stijenama domaćinima mogu ukazivati na potencijalnu mineralizaciju. Granica ekonomske eksploataбилnosti zlata u stijeni je 6 mg/kg, a rezultati pokazuju količinu do 150 mg/kg u nekim uzorcima. Fluorit je utvrđen makroskopski, mikroskopski i prijašnjim geokemijskim analizama sa udjelom oko 5-10%. Buduća istraživanja treba usmjeriti na detaljnija istraživanja sadržaja fluorita, antimona i zlata i njegove kvalitete te mogućnosti odvajanja od arsenskih minerala te prošiti područje istraživanja u odnosu na dosadašnjih 0,10 km².

Zaključno, istraživanjem je utvrđeno prisustvo značajnih koncentracija zlata i antimona. No, istovremeno su utvrđene i povišene količine arsena, koje se tijekom

eventualne eksploatacije moraju pažljivo ukloniti jer predstavljaju potencijalno toksične elemente u slučaju ulaska u tlo, površinske ili podzemne vode.

9. LITERATURA

BOROJEVIĆ ŠOŠTARIĆ, S., MARKELJ, A., JAŠAREVIĆ, E; HAINDL, A., 2022., *The geological potential of antimony, bauxite, fluorite, and magnesite of the Central Dinarides (Bosnia and Herzegovina): an exploration and exploitation perspective*. *Geologia Croatica*, 75, str. 269-287.

BARIĆ, LJ. 1950. *Optički fluorit u okolini Kreševa u Bosni*. *Geološki vjesnik*, god.II-IV (1948.-1950.), 83.-86., Zagreb

DOPUĐA, B. 2008. *Periodni sustav elemenata*. URL: <http://www.pse.pbf.hr/index.html>

HRVATOVIĆ, H. 2015. *Srednjobosansko škriljavo gorje – strukturni model*. Federalni zavod za geologiju. 1. Kongres geologa BiH, Tuzla, Bosna i Hercegovina.

HRVATOVIĆ, H. 2022. *Geološki vodič kroz Bosnu i Hercegovinu*. Sarajevo: Akademija nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine

JURKOVIĆ, I. 1986. *Quantitative Chemical and Optical Investigations of the Tetrahedrite from Barite-bearing Deposit Vidici on the North-ern Slopes of the Mountain Međuvršje, South of the Town of Kreševo, Bosnia*. *Geološki vjesnik*, 39, str.187-224.

KATZER, F. 1924. *Geologie Bosniens und der Hercegovina*, 480 str., Sarajevo.

KATZER, F. 1926. *Geologija Bosne i Hercegovine*. 527 str., Sarajevo.

MOJSISOVICS, E. 1879. *Die geologischen Verhältnisse von Bosnien und der Hercegovina*. *Zeitschr. Deutsch. geol. Ges.*, Bd. 31, 644 str.

OBENAUER K. 1933. *Zur Tracht und Paragenese des Flusspats*. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie-Abhandlungen, Beilage*, 66, Abteilung A, str. 89-119.

SLOVENEĆ, D. 2014. *Opća mineralogija*. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

SLOVENEĆ, D. 2002. *Sistematska mineralogija*. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

TIBLJAŠ D. 2005. *Determinativne metode u mineralogiji i petrologiji, Osnove elementne i fazne analize*. Skripta za kolegij Osnove elementne i fazne analize. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.

VUJNOVIĆ, L. 1980. *Geologija područja između Jajca-D. Vakufa i Kupresa*. Posebno izdanje Geološkog glasnika, knj. XVI. 104 str., Sarajevo.

VUJNOVIĆ, L., 1981., *Tumač za Osnovnu geološku kartu M 1:100000 list Bugojno L 33-143*. Institut za geologiju Sarajevo. Savezni geološki zavod. 59., str., Beograd.

VUJNOVIĆ, L. 1984. *Paleogeografska i tektonska evolucija centralnobosanskog škriljavog gorja*. Studija, 149. FSD Federalni zavod za geologiju, Sarajevo.

ŽIVANOVIĆ, M. 1979. *Palaeozoic formations of the Mid-Bosnian Schist Mts*. U: Jurić, M. (ur.) Palaeozoic formations. Geoinž, Sarajevo, str. 55-66.

Web izvori:

<https://www.mindat.org/> (10.8.2023.)