

# Mineraloški i kemijski sastav evaporita iz Ruda, Samoborska Gora

---

Franić, Mihovil

Master's thesis / Diplomski rad

2015

*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:169:476885>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-14**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO – GEOLOŠKO – NAFTNI FAKULTET  
Diplomski studij rudarstvo

**MINERALOŠKI I KEMIJSKI SASTAV EVAPORITA IZ RUDA,  
SAMOBORSKA GORA**

Diplomski rad

Mihovil Franić

R103

Zagreb, 2015.

## **Zahvala**

*Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Sibili Borojević Šoštarić koja je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovala ideju i pomogla u izradi ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem dr. sc. Michaeli Hruškovej Hasan, Nadi Čegec i Branki Prši na pomoći u laboratoriju, na savjetima, strpljenju i vremenu za moje brojne upite.*

*Zahvaljujem također svojoj obitelji koja me je poticala i pomagala tijekom čitavog školovanja.*

**MINERALOŠKI I KEMIJSKI SASTAV EVAPORITA  
IZ RUDA, SAMOBORSKA GORA**

MIHOVIL FRANIĆ

Završni rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za rudarstvo i geotehniku  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Cilj ovog istraživanja bio je utvrđivanje mineraloškog i kemijskog sastava evaporita iz jalovišta i rudnika Sveta Barbara na Samoborskoj gori. U tu svrhu analizirana su tri uzorka iz rova Sveto Trojstvo, dva uzorka iz rova Kokel i tri uzorka s jalovišta. Uzorci su selektivno otapani kako bi se definirao udio Fe i Cu, odredio udio evaporita naprama EDTA-i netopljivim mineralim u uzorcima iz Ruda i odredio mineraloški sastav EDTA-e netopljivog ostatka evaporita. Udio karbonata i evaporita varira od 77,23 % do 98,86 %. Rezultati odabranih uzoraka Cu variraju od 3,7 do 8,0 ppm, te od 0,01 do 4 vol % Fe. Rezultat EDTA analize ne može sa sigurnošću odrediti točnu količinu evaporita ili karbonata. Mineraloška analiza netopljivog ostatka evaporita ukazuje na kvarc, siderit, pirit i hematit kao dominantne minerale, a u manjim količinama pronađeni su greigit, ilit, klorit, barit i kaolinit.

Gljučne riječi: evaporiti, Rude, Samoborska gora, Sveta Barbara, EDTA, *aqua regia*, kalcimetrija, XRD, magnetna separacija, atomska apsorpcijska spektroskopija

Diplomski rad sadrži: 84 stranica, 28 tablicu, 31 sliku i 16 referenci

Jezik izvornika: hrvatski.

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta  
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, docent RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, docentica RGNF  
Dr. sc. Želimir Veinović, docent RGNF  
Dr. sc. Uroš Barudžija, docent RGNF

Datum obrane: 17. rujna 2015.

University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology  
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

**MINERALOGICAL AND CHEMICAL COMPOSITION OF  
EVAPORITES FROM RUDE, SAMOBORSKA GORA MTS.**

MIHOVIL FRANIĆ

Thesis completed in: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Department of Mining and Geotechnical Engineering  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this thesis is to define mineralogical and chemical composition of evaporites from waste tailings and Sveta Barbara mine. Four samples from Sveto Trojstvo pit, two from Kokel pit and three waste tailings were analysed. Samples were selectively dissolved to determine Fe and Cu concentration, amount and mineralogical composition of EDTA insoluble residue of the evaporites. Amount of Cu within evaporites varies from 3,7 to 8,0 ppm whereas amount of Fe varies from 0,01 to 4 vol %. Amount of insoluble residue varies from 77,23 % to 98,86 %. Result of EDTA analysis can not determine exact amount of carbonates or evaporites. Mineralogical analysis of insoluble residue points to quartz, siderite, pyrite and hematite as dominant minerals within evaporites. Greigite, illite, chlorite, barite and kaolinite minerals were found in smaller amount.

Keywords: Evaporites, Rude, Samoborska gora, Sveta Barbara, EDTA, aqua regia, calcimetry, XRD, magnetic separation, atomic absorption spectroscopy

Thesis contains: 84 pages, 28 tables, 32 figures i 16 references

Original in: Croatian.

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,  
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: PhD Sibila Borojević Šoštarić, Assistant Professor

Reviewers: PhD Sibila Borojević Šoštarić, Assistant Professor  
PhD Želimir Veinović, Assistant Professor  
PhD Uroš Barudžija, Assistant Professor

Date of defense: September 17, 2015

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORETSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1. Kemizam evaporita .....	3
2.2. Proces pridobivanja gipsa .....	5
2.3. Primjena gipsa.....	6
2.4. Povjest rudarstva.....	8
2.4. Pregled dosadašnjih istraživanja .....	9
<b>3. MATERIJALI I METODE</b> .....	<b>13</b>
3.1. Terenski rad .....	13
3.2. Laboratorijski rad.....	15
3.2.1. Priprema uzoraka .....	15
3.2.2. Razaranje ukupnog uzorka sa aqua regia .....	16
3.2.3. Sadržaj karbonata prema Scheibler-u .....	17
3.2.4. Otapanje evaporita s EDTA.....	18
3.2.5. Obrada rezidua.....	20
3.2.7. Rendgenska difrakcijska analiza .....	22
<b>4. REZULTATI</b> .....	<b>24</b>
4.1. Rezultati kalcimetrije.....	24
4.2. Rezultati atomske absorpcijske spektroskopije .....	24
4.3. Rezultati EDTA otapanja.....	26
4.3. Interpretacija podataka rendgenske difrakcijske analize .....	26
4.3.1 RU-1 .....	26
4.3.2. RU-2 .....	31
4.3.3. RU-3 .....	36
4.3.4. RU-4 .....	41
4.3.5. RU-5 .....	46
4.3.6. RU-6 .....	50
4.3.7. RU-7J.....	55
4.3.8. RU-8J.....	60
4.3.9. RU-9J.....	65
4.4. Rezultati magnetne separacije .....	70
4.5. Mineraloška analiza netopljivog ostatka.....	75

<b>5. DISKUSIJA .....</b>	<b>76</b>
5.1. Rezultati AAS-a.....	76
5.1.1. Udio Fe u evaporitima .....	76
5.1.2. Udio Cu u evaporitima .....	76
5.2. Sadržaj karbonata.....	77
5.2.1. Sadržaj karbonata određen s 10 % HCl.....	77
5.2.2. Sadržaj karbonata prema Scheibleru .....	77
5.3. Udio evaporita.....	78
5.4. Mineraloški sastav netopljivog ostatka evaporita.....	79
5.4.1. Analiza binokularom na frakciji >32 µm nakon otapanja s EDTA-om .....	79
5.4.2. XRD analiza na frakciji <32 µm nakon otapanja s EDTA-om.....	79
5.5.1. Sedimentno-ekshalativni dio ležišta Rude .....	80
5.5.2. Terigeni donos.....	80
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>81</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>83</b>

## **POPIS TABLICA:**

<b>Tablica 3-1.</b> Terenski dnevnik, rudnik Sveta Barbara (02.04.2015.....	4
<b>Tablica 4-1.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-1 (netretirani uzorak) .....	28
<b>Tablica 4-2.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-1 (tretiran s 10 % HCl) .....	29
<b>Tablica 4-3.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-1 (tretirani s EDTA-m) .....	30
<b>Tablica 4-4.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-2 (netretirani uzorak) .....	33
<b>Tablica 4-5.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-2 (tretiran s 10 % HCl) .....	34
<b>Tablica 4-6.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-2 (tretirani s EDTA-om) .....	35
<b>Tablica 4-7.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-3 (netretirani uzorak) .....	38
<b>Tablica 4-8.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-3 (tretiran s 10 % HCl) .....	39
<b>Tablica 4-9.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-3 (tretirani s EDTA-om) .....	40
<b>Tablica 4-10.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-4 (netretirani uzorak) .....	43
<b>Tablica 4-11.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-4 (tretiran s 10 % HCl) .....	44
<b>Tablica 4-12.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-4 (tretirani s EDTA-om) .....	45
<b>Tablica 4-13.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-5 (netretirani uzorak) .....	48
<b>Tablica 4-14.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-5 (tretiran s 10 % HCl) .....	49
<b>Tablica 4-15.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-6 (netretirani uzorak) .....	52
<b>Tablica 4-16.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-6 (tretiran s 10 % HCl) .....	53
<b>Tablica 4-17.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-6 (tretirani s EDTA-om) .....	54
<b>Tablica 4-18.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-7J (netretirani uzorak).....	57
<b>Tablica 4-19.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-7J (tretiran s 10 % HCl).....	58
<b>Tablica 4-20.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-7J (tretirani s EDTA –om) .....	59
<b>Tablica 4-21.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-8J (netretirani uzorak).....	62



<b>Tablica 4-22.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-8J (tretiran s 10 % HCl).....	63
<b>Tablica 4-23.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-8J (tretirani s EDTA-om).....	64
<b>Tablica 4-24.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-9J (netretirani uzorak).....	67
<b>Tablica 4-25.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-9J (tretiran s 10 % HCl).....	68
<b>Tablica 4-26.</b> Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-9J (tretirani s EDTA-om).....	69
<b>Tablica 4-27.</b> Rezultati magnetske separacije uzoraka svih frakcija.....	74
<b>Tablica 4-27.</b> Zbirna tablica mineraloškog sastava evaporita na osnovu rezultata XRD analize u pojedinim koracima otapanja .....	75

## **POPIS SLIKA:**

<b>Slika 2-1.</b> Redoslijed izlučivanja evaporitnih taloga .....	4
<b>Slika 2-2.</b> Kalcinirani gips (Indiamart 2015). .....	5
<b>Slika 2-3.</b> Geološki stup ležišta Rude (Šinkovec 1971).....	10
<b>Slika 2-4.</b> Geološki profil ležišta Rude (Šinkovec 1971) .....	11
<b>Slika 3-1.</b> Detaljna jamsko-geološka karta rovova Trojstvo – Kokel (Šinkovec, 1971).....	14
<b>Slika 3-2.</b> Blok dijagram laboratorijskog rada.....	15
<b>Slika 3-3.</b> Laboratorijski mlin.....	16
<b>Slika 3-4.</b> Digestor s „klopkom“ .....	17
<b>Slika 3-5.</b> Scheiblerov kalcimetar .....	18
<b>Slika 3-6.</b> Priprema EDTA otopine.....	19
<b>Slika 3-7.</b> Izodinamički magnetski separator.....	20
<b>Slika 3-8.</b> Pojednostavljeni prikaz AA spektroskopa .....	21
<b>Slika 3-9.</b> Atomska apsorpcijski spektrometar Aanalyst 700 .....	22
<b>Slika 4-1.</b> Rezultati kalcimetrije .....	24
<b>Slika 4-2.</b> Sadržaj Cu .....	25
<b>Slika 4-3.</b> Sadržaj Fe.....	25
<b>Slika 4-4.</b> Udio karbonata i evaporita .....	26
<b>Slika 4-5.</b> XRD uzorka RU-1 (rov Sv. Trojstvo).....	27
<b>Slika 4-6.</b> XRD uzorka RU-2 (rov Sv. Trojstvo).....	32
<b>Slika 4-7.</b> XRD uzorka RU-3 (rov Sv. Trojstvo).....	37
<b>Slika 4-8.</b> XRD uzorka RU-4 (rov Sv. Trojstvo).....	42
<b>Slika 4-9.</b> XRD uzorka RU-5 (rov Kokel).....	47

<b>Slika 4-10.</b> XRD uzorka RU-6 (rov Kokel) .....	51
<b>Slika 4-11.</b> XRD uzorka RU-7J (jalovište) .....	56
<b>Slika 4-12.</b> XRD uzorka RU-8J (jalovište) .....	61
<b>Slika 4-13.</b> XRD uzorka RU-9J (jalovište) .....	66
<b>Slika 4-14.</b> (RU-5 TM i RU-6 LNM) Kristali kvarca, povećanje 40 i 50 puta.....	70
<b>Slika 4-15.</b> (RU-6 LM i RU-6 LNM) Agregati siderita s greigitom i kvarcom povećanje 32 puta.	71
<b>Slika 4-16.</b> (RU-8J TNM, povećanje 40 i 50 puta) Kristali pirita .....	71
<b>Slika 4-17.</b> (RU-6 LNM) Kristali markazita povećanje 40 puta.....	72
<b>Slika 4-18.</b> (RU-6 TM i RU-6 TM) Kristali greigita povećanje 40 puta .....	72
<b>Slika 4-19.</b> (RU-1 LM, RU-6 LNM, RU-8 TNM, RU-6 LM) Ostali minerali povećanje 50 puta .	72

## **POPIS KRATICA**

AAS	atomska apsorpcijska spektroskopija ( <i>atomic absorption spectroscopy</i> )
EDTA	etilendiamintetraoctena kiselina ( <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i> )
XRD	rendgenska difrakcija ( <i>x-ray diffraction</i> )

## 1. UVOD

Područje Ruda nalazi se na dodiru alpskih, dinarskih i panonskih struktura stoga je tektonski vrlo složeno. Ovo područje karakterizira velik broj rasjeda različitih intenziteta i starosti. Posljedice izražene tektonike vidljive su i u rudnom tijelu gdje su rudne žile često poremećene, a njihovi minerali zdrobljeni. Moguće je izdvojiti glavne sisteme strukturnih oblika smjerova SZ-JI (dinarski smjer), SI-JZ, S-J i I-Z (Herak, 1956.).

Na ovom području najprije je došlo do boranja i izdizanja morskog dna tijekom karbona i perma. U donjem trijasu more je preplavilo šire prostore te je isprva prevladavala mikroklastična sedimentacija, a zatim organska sedimentacija. Tijekom trijasa bili su prisutni epirogenetski pokreti, te je u gornjem trijasu došlo do boranja i izdizanja. Lokalno rasjedanje i vulkanske erupcije tipične su za gornju kredu, te boranje i izdizanje u laramijskoj fazi na kraju krede. U završnim fazama alpske orogeneze dolazi do konačnog izdizanja Samoborskog gorja. Na području Samoborskog gorja najstarije stijene pripadaju gornjopaleozojskim naslagama (gornjopaleozojski sedimenti starosti između 300 i 250 milijuna godina). Njihov donji dio grade gornjokarbonski crnosivi glinoviti škriljavci, dok se gornji dio gornjopaleozojskih sedimenata sastoji od svijetlih sivih do tamnosivih pješčenjaka permske starosti (Herak, 1956.).

Podatci o eksploataciji pokazuju da je rad u rudniku Sv. Barbara započeo s vađenjem bakra, međutim zbog osiromašenja ležišta prestaje proizvodnja bakra i započinje eksploatacije željezne rude, te probijanjem rovova gips i anhidrit.

- 1) Bakar – Ispod sideritnog sloja u centralnom dijelu ležišta smještene su najveće pojave bakrene rudače. Rudne pojave imaju oblik žica koje se pružaju u smjeru SSZ-JJI s nagibom od 40° do 75°, a presijecaju paleozojske pješčenjake. Debljina većine rudnih žica je 5 do 20 cm, manji broj njih je debljine do 1 m, a samo iznimno neke su zadebljane i do 3 m. Prisutne su i nepravilne tanke žilice i njihovi spletovi (Šinkovec 1971). Vertikalno protezanje orudnjene zone procijenjeno je na 40 do 50 m. Djelovanjem tektonike rudne žice su jako poremećene, prekinute rasjedima odnosno minerali u njima su zdrobljeni. Na osnovi starih analiza, može

se zaključiti da je u Rudama kopana ruda s 12-16 % bakra, što znači da je ukupno izvađeno 20 000 do 25 000 t bakrene rude.

- 2) Željezo – Hematitna ruda (prikazana na slici 3-2.) javlja se u obliku leća i lećastih slojeva dužine 5-30 m i debljine 1-4 m. U krovini i podini ruda prelazi u željezovite pješčenjake. Kod većine rudnih pojava hematit je glavni rudni mineral, dok je u centralnom dijelu ležišta to siderit. Prema podacima eksploatacije, tijekom 10 godina vađenja željezne rude otkopano je oko 26 000 t (Šinkovec, 1971).
- 3) Gips – Razvijena su barem dva horizonta gipsa. Niži horizont otkriven je samo mjestimice unutar serije pješčenjaka, i to u uskoj vezi s oko 15 m debelim sivim i tamnosivim dolomitom. Viši horizont i glavni horizont debljine je 45 m. Maksimalna proizvodnja gipsa iznosila je 6000 t godišnje, a prema nekim proračunima zalihe gipsa iznosile su više od 200 000 t (Marković, 1998).

Cilj ovog diplomskog rada jest utvrđivanje mineraloškog i kemijskog sastava evaporita iz jalovišta i rudnika Sveta Barbara u Rudama na Samoborskoj gori. Definirat će se:

- (1) udio evaporita prema EDTA netopljivim mineralima u uzorcima iz Ruda;
- (2) mineraloški sastav EDTA netopljivog ostatka evaporita;
- (3) koncentracija Fe i Cu u evaporitima te izvesti generalni zaključci o kvaliteti preostalog evaporita primjenom sljedeće metodologije:
  - (i) uzorkovanje evaporita na odabranim lokacijama Samoborske gore
  - (ii) mineraloško-kemijska analiza odabranih uzoraka
  - (iii) magnetska separacija
  - (iv) atomska apsorpcijska spektroskopija i
  - (v) rendgenska difrakcijska analiza na prahu (XRD) analiza.

## 2. TEORETSKI DIO

### 2.1. Kemizam evaporita

Evaporitnim sedimentima ili evaporitima nazivamo stijene koje su nastale kemijskim izlučivanjem iz prirodno visokokonzentriranih otopina – salina nakon snažna isparavanja ili evaporacije. Petrološki najvažniji i najčešći evaporitni sedimenti, uz ranodijagenetske dolomite, jesu gipsevi, anhidriti i soli (halit, polihalit, silvin itd.; Tišljar, 2001).

Mjesta postanka ovih stijena jesu rubni dijelovi slanih jezera i mora te zatvorene lagune i zaljevi u područjima aridne klime. Evaporacijom nastaju karbonati, sulfati i halogenidi (Vrkljan i Klanfar, 2001).

Evaporitni minerali i sedimenti danas se talože u rubnim dijelovima slanih jezera i depresija. Drugim riječima, znači da je za taloženje evaporita prijeko potrebno jako isparavanje vode koje mora biti višestruko brže od njezina dotoka, tako da se neprestano povećava koncentracija soli. Morska voda normalnog saliniteta ima gustoću  $1,025 \text{ g/cm}^3$  i sadrži 35 g/l otopljenih tvari, tj. ima salinitet 35 ‰. U tih 35 g/l otopljenih tvari voda sadrži:

- 78,0 % halita (NaCl)
- 18,0 % K soli, K i Mg klorida i sulfata
- 3,5 % Ca – sulfata: gipsa ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ )
- 0,3 % karbonata
- 0,2 % bromida, fluorida i borata (Tišljar, 2001).

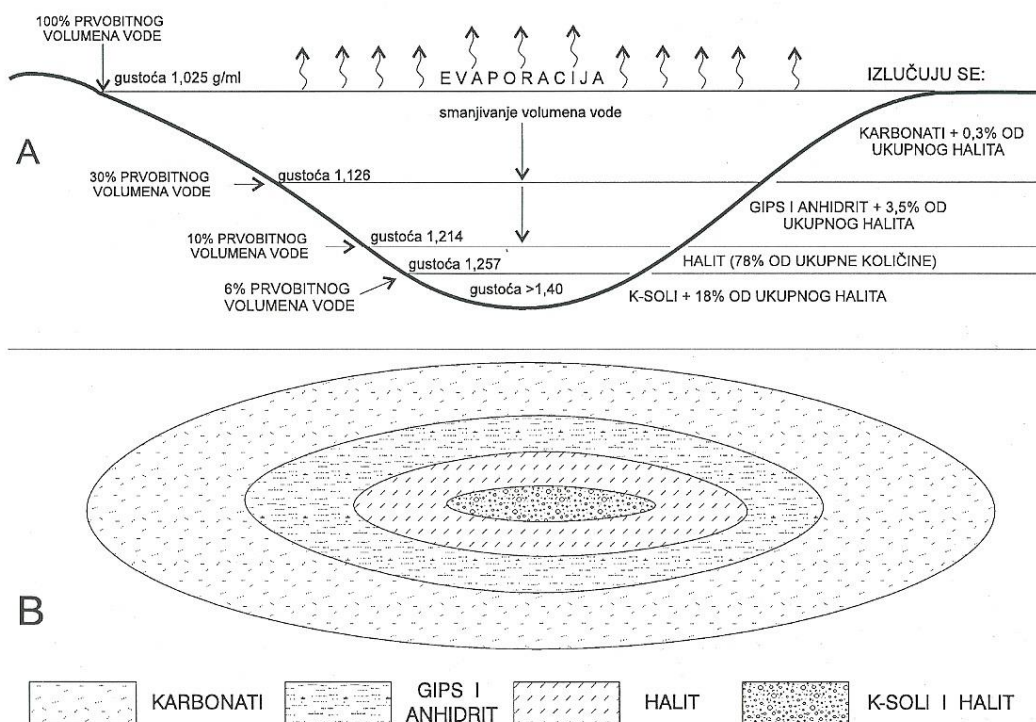
Kristalizacija gipsa ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) počinje kad se pri temperaturi od 30 °C isparavanjem vode poveća koncentracija soli za oko 3,5 puta, tj. salinitet morske vode poraste za oko 120‰ i traje dok koncentracija soli u vodi ne naraste na 4,8 puta više od one kakva je u morskoj vodi normalnog saliniteta, kada počinje izlučivanje anhidrita (slika 2-1.). Također, do izlučivanja gipsa može doći i iz otopine s manjim koncentracijama, ako su temperature znatno više od 30 °C. Gips se iz morske vode normalnog saliniteta izlučuje kod temperature od 58 °C, a anhidrit iznad te temperature (Tišljar, 2001).

Anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ) se pri temperaturi od 30 °C izlučuje iz otopine koje imaju 4,8 do 9,5 puta višu koncentraciju od morske vode normalnog saliniteta (od 35‰) i normalne

gustoće od  $1,025 \text{ g/cm}^3$ . Međutim, istraživanja su pokazala da je izlučivanje anhidrita moguće već i pri temperaturi od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ako je koncentracija morske vode evaporacijom povišena za više od 7 puta, tj. ako je kloritet viši od  $130 \text{ ‰}$ , izlučivanje anhidrita se uglavnom zbiva na  $25\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$  (Tišljär, 2001).

Ovi primjeri izlučivanja gipsa i anhidrita iz morske vode u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji jasno pokazuju da je izlučivanje uvjetovano ili povišenjem koncentracije soli zbog isparavanja ili pak znatnim povećanjem temperature. Budući da u geološkoj prošlosti temperature nije bila toliko visoka da bi dosegla točku kristalizacija Ca – sulfata iz morske vode normalne koncentracije ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), jasno je da je za taloženje velike količine takvih stijena, uz povišenu temperaturu i suhu klimu, bitnu ulogu imalo i povećanje koncentracije morske vode uzrokovano evaporacijom izoliranih vodenih prostora (Tišljär, 2001).

Najveći dio gipsa i anhidrita izlučuje se iz morske vode u izoliranim bazenima kad je isparavanje toliko da joj je volumen smanjen na svega 30 do 10 % prvobitnog, a njezina gustoća povećana s  $1,025$  na  $1,126$  do  $1,241 \text{ g/cm}^3$ . Daljnjim isparavanjem i smanjivanjem prvobitnog volumena vode na manje od 10, a više id  $6 \text{ ‰}$  i povećanjem gustoće s  $1,214$  na  $1,257 \text{ g/cm}^3$  izlučivat će se uglavnom samo halit (slika 2.1.; Tišljär, 2001).



**Slika 2-1.** Redosljed izlučivanja evaporitnih taloga (Tišljär, 2001)



## 2.2. Proces pridobivanja gipsa

Proizvodni proces i konfiguracija postrojenja razlikuju se kod proizvođača, a ovise o kvaliteti sirovine te vrsti gipsa ili gotovih proizvoda.

Nakon eksploatacije, mineralna sirovina granulometrijski se prilagođava za kalcinaciju, tj. usitnjava drobljenjem i mljevenjem. Nakon drobljenja moguće je pranje ili sijanje čime se izdvajaju primjese iz sirovina, ukoliko je nedovoljne čistoće. Drobljenjem se dobiva prvi u nizu produkata, tj. portland cement, čiji granulometrijski sastav ovisi o potraživaču (gornja veličina 38-51 mm, donja veličina 6-13 mm; Vrkljan i Klanfar, 2010).

Nakon drobljenja sirovina se suši na temperaturama ispod 50 °C. Na taj način uklanja se slobodna vlaga, a da pri tome ne dolazi do kalcinacije (slika 2-2.). Sušenje se provodi radi lakše manipulacije i obrade u narednim postupcima (Vrkljan i Klanfar, 2010).

Ovisno o stupnju drobljenja i tipu peći, nakon sušenja se gips kalcinira ili se melje. Postoji više tipova peći za kalcinaciju od kojih za svaku postoje određeni zahtjevi za granulometrijski sastav sirovine (Vrkljan i Klanfar, 2010).

Kalcinacijom na određenim temperaturama nastaju različite modifikacije gipsa i anhidrita koje vlastitim svojstvima utječu na svojstva krajnjeg produkta, ovisno o njihovom udjelu (Vrkljan i Klanfar, 2010).



**Slika 2-2.** Kalcinirani gips (Indiamart, 2015)

Na 90-170 °C nastaje  $\alpha$  ili  $\beta$ -poluhidrat, ovisno o primjenjenom postupku.  $\beta$ -poluhidrat nastaje takozvanim suhim postupkom, odnosno pri atmosferskom tlaku. Tako nastaju sitniji kristali, nejednolike veličine, što rezultira velikom specifičnom površinom i topljivošću u vodi.  $\alpha$ -poluhidrat nastaje tzv. mokrim postupkom, pod visokim pritiskom vodene pare u posebnim pećima (autoklavima). Tako nastaju krupniji kristali, jednolike veličine, što rezultira manjom specifičnom površinom i manjom topljivošću u vodi. Iz specifične površine, veličine kristala i jednolike raspodjele tih veličina, proizlazi niz razlika u svojstvima ovih poluhidrata (Vrkljan i Klanfar, 2010).

Na 170-250 °C nastaje  $\gamma$ -anhidrit, koji se još naziva anhidrit III ili topljivi anhidrit. Zbog specifične kristalne strukture ima puno veću topljivost u vodi od poluhidrata, nestabilan je i brzo prelazi u poluhidrat. Ovo svojstvo omogućuje njegovu uporabu kao apsorbenta za vlagu (Vrkljan i Klanfar, 2010).

Pri 250-540 °C nastaje  $\beta$ -anhidrit, koji je još naziva mrtvo pečenim ili netopljivim anhidritom. Ova modifikacija anhidrita je jedina i jednaka anhidritu koji se pojavljuje u prirodi. Vezan je uz ležišta gipsa gdje se pojavljuje kao štetna primjesa. Zbog guste kristalne rešetke, u odnosu na  $\gamma$ -anhidrit, nereaktivan je s vodom te nema vezivna svojstva. Ovakav anhidrit može poprimiti vezivna svojstva uz dodatak aktivatora koji iniciraju njegovu hidrataciju (Vrkljan i Klanfar, 2010).

Pri 540-900 °C nastaje  $\alpha$  anhidrit ili anhidrit I. Svojstvima je sličan anhidritu II.

Na temperaturama iznad 900 °C anhidrit počinje disocirati na CaO (vapno) i plin SO<sub>3</sub>. Stoga ovakvim postupkom nastaje mješavina anhidrita i manje količine vapna, poznata pod nazivom estrih gips. Vapno ovdje djeluje kao aktivator hidratacije anhidrita te stoga estrih gips pomiješan s vodom pokazuje vezivna svojstva. Za razliku od štukaturnog gipsa (poluhidrata), estrih gips veže mnogo sporije. Vrijeme vezivanja kreće se između 10 i 24 sati, a konačne čvrstoće, koje su znatno veće nego kod poluhidrata, postiže u vremenu od 28 sati (Vrkljan i Klanfar, 2010).

### **2.3. Primjena gipsa**

Kalcinirani gips, uz mogući dodatak aditiva radi poboljšanja svojstava, čini gotovi proizvod koji se koristi kao vezivo ili izravnavajući materijal u raznim aplikacijama

(građevni gips, električarski gips, mase za gletanje itd.). S druge strane, ovakav gips je poluproizvod u postupcima proizvodnje konstrukcijskih, podgradnih ili obložnih elemenata (gipsane ploče, cigle, elementi), te služi za izradu kalupa raznih namjena (lijevanje keramike, metala, zubarskih proizvoda itd.; Vrkljan i Klanfar, 2010).

Proces hidratacije i dehidratacije moguće je ponoviti teoretski beskonačno mnogo puta i stoga su proizvodi od gipsa reciklabilni. Recikliranje je jedan od postupaka proizvodnje gipsa, s time da ovdje izostaje faza eksploatacije mineralne sirovine. Postupak recikliranja danas se rijetko primjenjuje i još uvijek je u razvoju, a sastoji se od usitnjavanja gipsanih proizvoda, odstranjivanja nečistoća i ponovne kalcinacije. Glavni problem je odstranjivanje nečistoće, tj. ostalih materijala ugrađenih u gipsani proizvod (Vrkljan i Klanfar, 2010).

Kakvoća sirovine za proizvodnju gipsa odnosi se na udio i vrstu primjesa, odnosno udio gipsa dihidrata u sirovini. Hoće li neka primjesa, i u kojoj količini, biti štetna ili neutralna u sirovini za gips, ovisi o njegovoj namjeni. Većina ležišta sadrži 80-90 % gipsa, što čini prosječnu čistoću. Također se eksploatiraju ležišta i s manje od 80 % gipsa, a vrlo čista ležišta s preko 95 % gipsa se rijetko nalaze (Vrkljan i Klanfar, 2010).

Netopljive komponente poput vapnenca i dolomita umanjuju čvrstoću gipsanog veziva te povećavaju gustoću (težinu) gipsanih proizvoda, budući da je gips male gustoće. Pri lijevanju gipsanih kalupa, čestice veće gustoće (naročito dolomit) talože se na dnu i tako narušavaju površinu kalupa. Većina ležišta gipsa sadrži 10-15 % netopljivih primjesa (Vrklja i Klanfar, 2010).

Topljive soli mogu izazvati niz problema. U proizvodnom procesu utječu na temperaturu kalcinacije. Kod gotovog gipsa utječu na viskoznost pri lijevanju gipsa (omjer gipsa i vode) i na vrijeme vezivanja. Ovi su minerali najčešće ograničeni na udio 0,02-0,03 % (Vrkljan i Klanfar, 2010).

Gline koje vežu puno vode (smektiti, montmoriloniti) mogu upijati vodu prilikom miješanja gipsa s vodom ili u očvrslom vezivu te izazvati probleme bubrenjem (obraktivost gipsa, pojava pukotina). Udio ovih glina najčešće je ograničen na 1-2 % (Vrkljan i Klanfar, 2010).

## 2.4. Povjest rudarstva

Povijest rudarstva u Samoborskom gorju potječe još iz Rimskog doba. Na području današnje Rudarske drage Rimljani su vadili bakar, te pravili novčiće i različite predmete. Rudnici su bili u uporabi i u srednjem vijeku, što dokazuje način kojim se prokopani i izrađeni rudarski hodnici. Najstariji hodnici, probijali su se su bez baruta, vrlo su uski te su rađeni možda i prije više od tisuću godina (Grakalić, 2006).

Prvi dokumenti spominju 1210. godinu kao siguran datum kada se u Rudama kopala bakrena rudača. Tada se selo nazivalo Rovi. Moguće je da se bakar proizvodio u Rudama (Rovima) od ranog starog vijeka, međutim o tome ne postoje točni dokazi (Grakalić, 2006).

Točniji podatci o rudarenju u Samoborskom gorju postoje tek od 1530. godine, kada je proizvodnju bakra nadzirao veleposjednik Leonard Gruber, vlasnik Samobor-grada koji se obogatio rudarskim bakrom (Grakalić, 2006).

Vlasnik rudnika od 1587. godine postaje obitelj Ungdad, a nakon njih od 1624. godine vlasništvo preuzimaju grofovi Erdödy koji su posjedovali i lijevaonicu bakra i željeza. Jelislava Moškom vlasnica je Ruda do 1653. godine, nakon čega je rudnik preuzela plemićka obitelj Auersperger koja posjeduje rudnik do kraja 17. stoljeća. Grof Teodor Auersperger pokušao je iznajmiti rudnik nekom saskom poduzetniku, ali su se hrvatski staleži pobunili pa je Rude na rok od 30 godina zakupio Milan Androk. On je staležima obećao zadržavanje domaćih radnika, da bi dvije godine kasnije ušao s njima u zajednički posao. Osnovano je Rudarsko društvo 1698. godine, da bi kasnije sam Androk istupio iz posla. Radne snage je ponestalo pa su novu rudari stigli iz Poljeske, iz rudnika grofa Lumobirskog (Grakalić, 2006).

Nekoliko godina kasnije rudnik je preuzela obitelj Erdödy koja ih je 1714. prodala grofovima Auersperger. Od 1763. godine, Rude su ponovo bile u vlasništvu Erdödyja jer ih je kupio grof Josip Erdödy, da bi ih 1777. Kristofor Erdödy založio kod grofice Gessean (Grakalić, 2006).

Podatci o eksploataciji rudnika pokazuju da se nakon 1851. više ne vadi bakrena rudača, nego željezna i siderit. Željezna ruda djelomično je taljena u visokoj peći u Rudama, a dio se odvozio u Sloveniju. Vađenje i prerada siderita trajala je desetak godina, međutim nije se pokazalo isplativim (Grakalić, 2006).

Nakon Franje Reizera kao vlasnici se upisuju Bečani Klen i Faber, ali njima poslovanje nije išlo dobro. Zbog neplaćenog poreza rudnik im je oduzet ovrhom te je 1926. godine prodan na ovršnoj dražbi. Kupac rudnika bio je Mavro Bernstein iz Berlina koji je u pokretanje proizvodnje uložio dva milijuna dinara. U to su vrijeme obnavljali stari rovovi, istraživane nove rudne žile, te se crpila voda iz poplavljenih dijelova. Od te investicije, ipak, nije bilo mnogo koristi – radovi u Rudama počeli su donositi sve manje prihode te su se polako gasili. Stručna radna snaga, rudari, preselili su se u druga rudarska mjesta (Grakalić, 2006).

#### **2.4. Pregled dosadašnjih istraživanja**

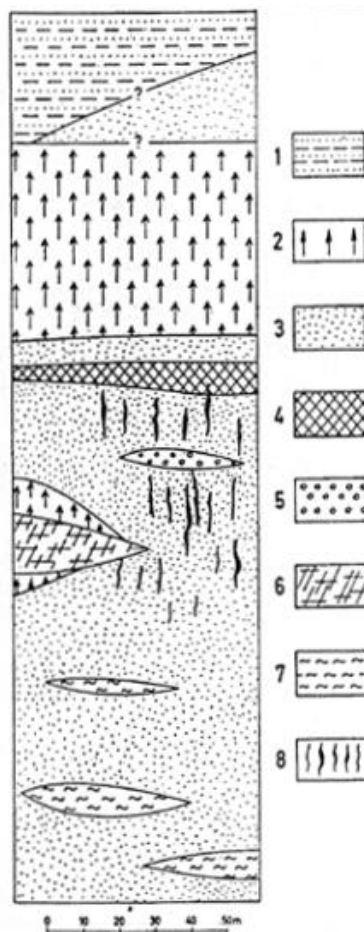
Najstariji podatak iz 1784. godine o geologiji ležišta Rude daje B. Hacquet, prema kojemu je u Rudama najviše rasprostranjen gnajs u kojem se nalaze leće i žilice halkopirita. Također spominje željeznu rudu, gips, pješčenjak i gorsku sol (Šinkovec, 1971).

Milan Herak 1956. godine objavljuje do tada najdetaljniji prikaz geologije šire okoline Ruda, geološku kartu mjerila 1 : 25 000, te niz izvještaja i kratkih prikaza prethodnih istraživanja:

- (i) L. Vukotinovićev izvještaj iz 1855. o otvaranju rudnika u Rudama kod Samobora. U kasnijim izvještajima iz 1878. piše o geološkim prilikama Ruda i okolice, spominje željezne i bakrene rude, grauvake, gips, trijaski dolomit i nuliporni vapnenac.
- (ii) 1861. godine D. Stur objavljuje kraći izvještaj o geološkoj građi okolice Samobora, te se prikazuje rezultate snimanja srednjeg dijela Hrvatske, osvrćući se na geološke prilike čitavog samoborskog gorja.
- (iii) 1892. godine D. Gorjanović-Kramberger započinje sa geološkim snimanjem Samoborske i Žumberačke gore, te 1894 objavljuje rezultate i preglednu geološku kartu (Herak, 1956).

Šinkovec (1971) godine opisuje geologiju ležišta željezne i bakrene rude u Rudama kraj Samobora (slika 2-3). Prema njegovom mišljenju najstariji su pješčenjaci u kojima se nalaze slojevi i leće tamnosivog i crnog šejla. U gornjem dijelu pješčenjačke serije nalazi se sloj dolomita debljine do 15 m. Sloj anhidrita i gipsa debljine 10 m nalazi se u krovini

dolomita, a u podini dijelom anhidrit i gips, a dijelom pješčenjak. Dalje slijedi sloj siderita debljine 8 m. Iznad sloja siderita nalaze se pješčenjaci debljine 5 m, a na njima glavni sloj anhidrita i gipsa debljine oko 45 m.



**Slika 2-3.** Geološki stup ležišta Rude (Šinkovec, 1971)

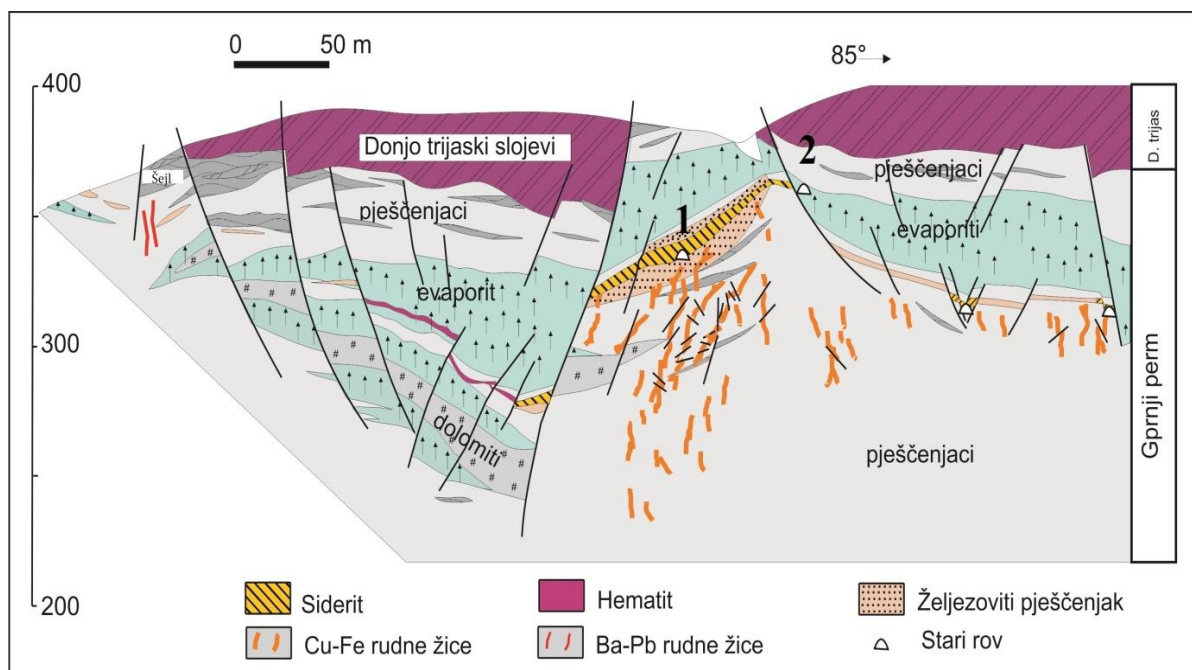
1-donjotrijaski klastični sedimenti; 2-gips i anhidrit; 3-pješčenjaci; 4-siderit;  
5-konglomerati; 6-dolomit; 7-šejlovi; 2-7 gornji paleozoik, 8- rudne žile

Šiftar 1989. godine pomoću uzoraka uzetih s halde dolazi do rezultata izotopne analize te zaključuje da su naslage gipsa kod Ruda nastale u permu. Njihov sulfat potječe pretežno iz ondašnjeg mora, dijelom je iz hidrotermalnih otopina, a ne isključuje manji prinos vodama s kopna.

Prema Jurkoviću (1962.) rudne su pojave Samoborskog gorja nastale u istom genetskom ciklusu, a u morfološkom su pogledu dvojake, to su: submarinska ekshalativno – sedimentna ležišta siderita i hematite, te mezotermalne kvarcno – sideritne žice s

halkopiritom u podinskom dijelu rudne serije i epitermalno baritske pojave s galenitom. Naslage gipsa i anhidrita nalaze se u krovini sedimentnih ležišta siderita i hematita, a zajedno sa tamnosivim dolomitom i u dijelu njihove podinske zone pa i izvan orudnjenog područja. Na nekim su mjestima u krovini gipsno-anhidritnih naslaga permjski pješčenjaci, a na drugom donjotrijaski klastični sedimenti (slika 2-3.; Šinkovec, 1971).

Borojević Šoštarić (2004.) utvrđuje da su mineralizirajući fluidi u mezotermalnim kvarcno-sideritnim žicama s halkopiritom saliniteta 5 do 19 vol. % NaCl ekv., NaCl ± CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O tipa, zahvaćeni pri temperaturama od 130 do 170 °C. Dobivene vrijednosti posljedica su miješanja hidrotermalnog fluida s morskom ili meteorskom vodom. Veći dio rudonosnog fluida je morska voda, izmijenjena procesima evaporacije. Geotermometrijski par Na/K određeni na izluževinama iz fluidnih inkluzija na kvarcu, baritu, sideritu i hematitu iz submarinska ekshalativno-sedimentna ležišta siderita i hematite, te kvarcu i sideritu iz mezotermalnih žila kreću se od 130 do 200 °C i sukladne s podacima iz fluidnih inkluzija. Sumporni izotopi u svim tipovima rude kreću se od -0,2 do +12,5 ‰, i rezultat su termalne redukcije sulfata (slika 2-4).



**Slika 2-4.** Geološki profil ležišta Rude (prilagođeno prema Šinkovec 1971; Palinkaš i dr. 2010) 1 – Rov Sv. Trojstvo; 2 – Rov Kokel

Palinkaš i dr (2010.) zaključuju da je ležište slično ležištima Trgovske i Petrove gore i Ljubijskog rudonosnog bazena i da nastaje kao rezultat postvariscijskih tektonotermalnih aktivnosti vezanih uz ekstenziju litosfere i početak intrakontinentalnog riftovanja dinaridskog Tetisa.



### 3. MATERIJALI I METODE

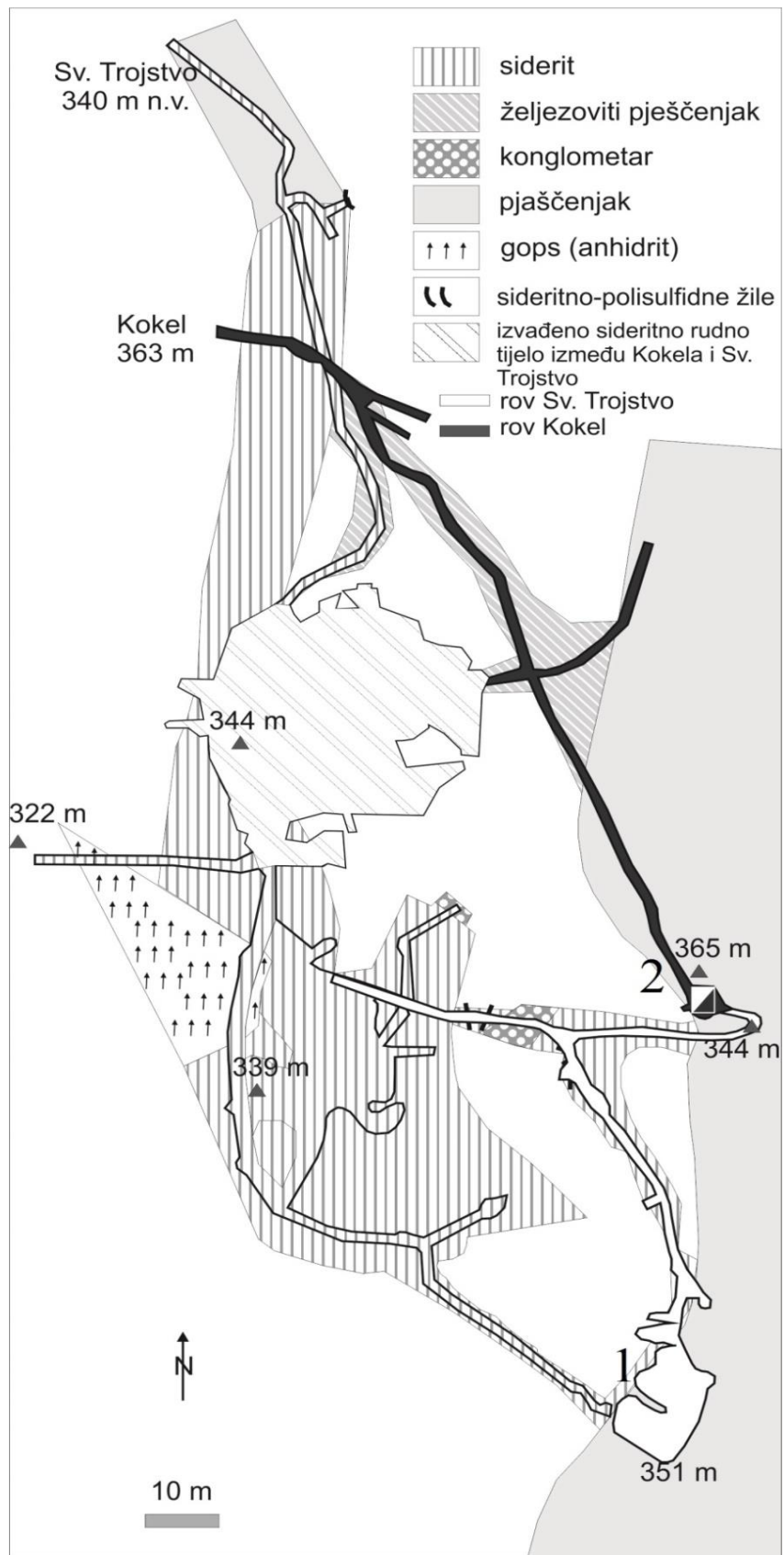
#### 3.1. Terenski rad

Terensko istraživanje rudnika Sveta Barbara započinje u rovu Kokel te se nastavlja u rov Sveto Trojstvo i okolicu rudnika na mjestu nekadašnjeg jalovišta. Iz rova Sveto Trojstvo prikupljena su 4 uzorka, iz potkopa Kokel 2 uzorka, a s bivšeg jalovišta 3 uzorka (tablica 3-1). Ukupno je analizirano 9 uzoraka. Terenska istraživanja obavljena su 2. 4. 2015. godine.

Zahvaljujući uređenosti rudnika Sv. Barbara i uz pomoć vodiča do predviđenih lokacija nije bio problema prići. Uzorkovanje je odrađeno na lokacijama označenim na jamskoj karti (slika 3-1) rudnika (Šinkovec, 1971).

**Tablica 3-1.** Terenski dnevnik, rudnik Sveta Barbara (02.04.2015)

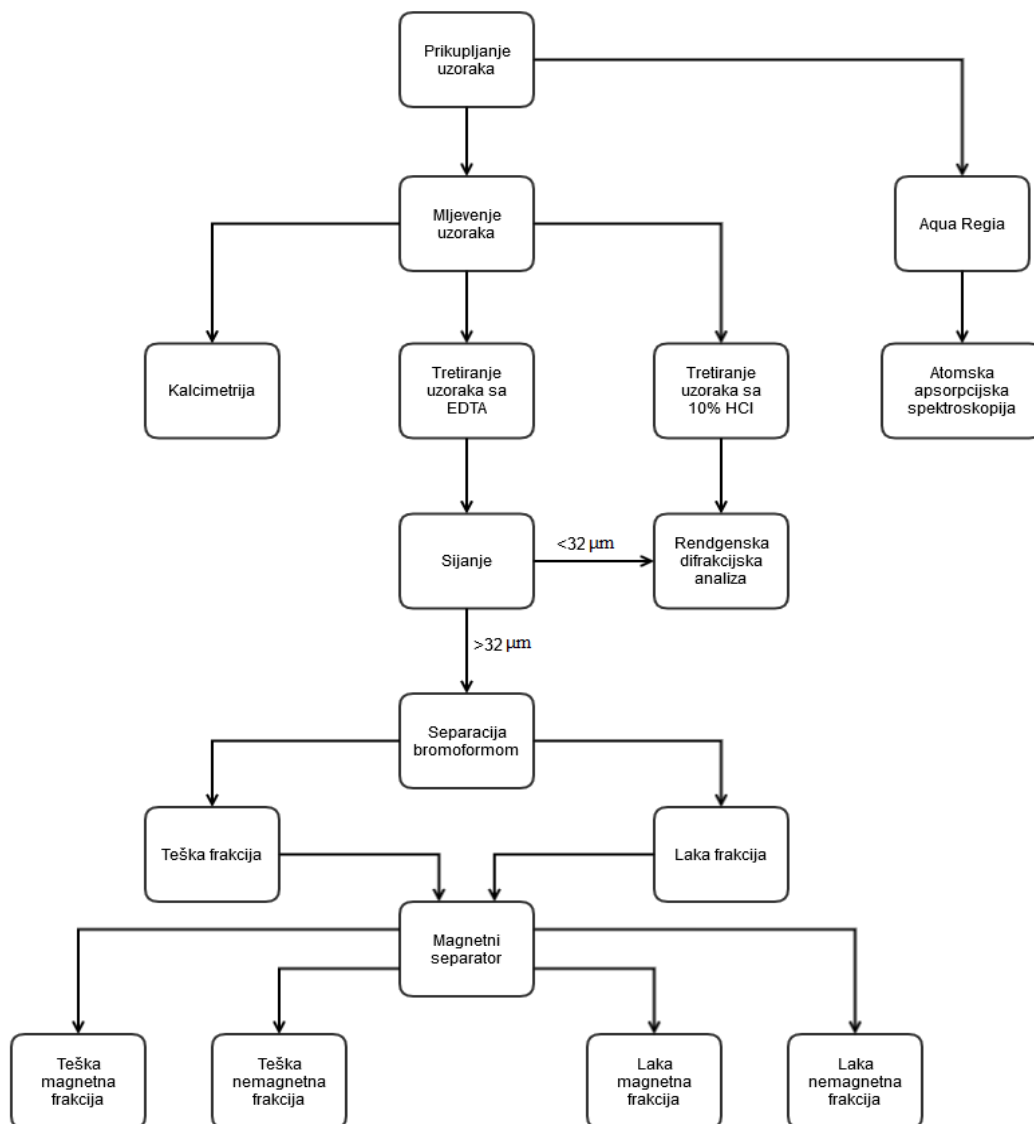
Oznaka uzorka	Opis lokacije
RU-1 RU-2 RU-3 RU-4	Uzorci prikupljeni na lokaciji 1, rov Sveto Trojstvo (slika 3-2)
RU-5 RU-6	Uzorci prikupljeni na lokaciji 2, rov Kokel (slika 3-2)
RU-7 J RU-8 J RU-9 J	Uzorci prikupljeni izvan rudnika, uz cestu. Na lokaciji bivšeg jalovišta.



**Slika 3-1.** Detaljna jamsko-geološka karta rovova Trojstvo – Kokel (Šinkovec, 1971; Palinkaš i dr., 2010)

1 – Rov Sv. Trojstvo, 2 – Rov Kokel

## 3.2. Laboratorijski rad



Slika 3-2. Blok-dijagram laboratorijskog rada

### 3.2.1. Priprema uzoraka

Pripremljeni uzorci grubo se drobe na sitnije komade pomoću čekića i metalne podloge te se izdrobljeni dio uzorka šalje u laboratorijski mlin.

Laboratorijski mlin (slika 3-3) koristi se za brzo mljevenje mineralnih, organskih i keramičkih uzoraka bez gubitaka sitnih čestica. Ovisno o materijalu veličina ulaznih čestica ne smije biti veća od 15 mm. Produkt suhog mljevenja iznosi  $40 \mu\text{m}$  sve do  $1 \mu\text{m}$  za mokro mljevenje.

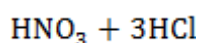
Laboratorijski mlin radi na principu horizontalnih vibracija te se materijal drobi pri udarima i trenjem dok se istovremeno homogenizira. Za drobljenje uzoraka koristi se posuda. Za mekše materijale koristi se čelična posuda koja se vrti 1000 okr/min, te smo istu koristili za pripremu uzoraka. Za tvrđe materijale koristi se ahatna posuda s brzinom okreta 750 okr/min.



**Slika 3-3.** Laboratorijski mlin

### **3.2.2. Razaranje ukupnog uzorka s otopinom *aqua regia***

*Aqua regia* je otopina koncentrirane dušične i kloridne kiseline u standardnom volumnom omjeru 1 : 3.



Najčešća uporaba otopine *aqua regia* jest uklanjanje plemenitih metala kao što su, zlato, paladij i platina. Međutim *aqua regia* nije prikladna za digestiju otpornih spojeva kao što su  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kisser, 2005).

Procedura korištena u laboratoriju započinje vaganjem 1 g uzorka te dodavanjem 21 ml HCl. Nakon toga, u epruvetu se dodaje 7 ml  $\text{HNO}_3$  te se stavlja u digestorski blok.

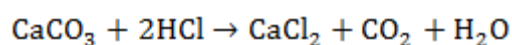
Na epruvetu stavljamo klopku s 0,5 M HNO<sub>3</sub> koja nadopunjava epruvetu, ovisno o tome koliko plinova ispari. Epruveta se hladi 16 h te je otopina spremna za daljnju analizu (slika 3-4).



**Slika 3-4.** Digestor s „klopkom“

### 3.2.3. Sadržaj karbonata prema Scheibleru

Utvrđivanje kalcijeva karbonata (CaCO<sub>3</sub>) zasniva se na reakciji s klorovodičnom kiselinom (HCl), pri čemu se oslobađa CO<sub>2</sub>. Tijek reakcije je sljedeći:



CaCO<sub>3</sub> se može određivati na terenu (kvalitativno) i u laboratoriju (kvalitativno i kvantitativno). Kvalitativnom metodama se samo utvrđuje prisustvo i približna količina CaCO<sub>3</sub>, dok se kvantitativnim metodama utvrđuje njegova točna količina.

Princip volumetrijske metode određivanja CaCO<sub>3</sub> jest dobivanje volumena CO<sub>2</sub>, pri određenom barometarskom tlaku i temperaturi zraka. Aparati za volumetrijsko određivanje CaCO<sub>3</sub> nazivaju se kalcimetri.

Scheiblerov kalcimetar (slika 3-5) sastoji se od tri staklene cijevi i bočice koje su međusobno povezane cijevima. Cijevi se nalaze na metalnom stalku. Cijev A je pomična i služi za izjednačavanje tlaka. Cijev B je graduirana, a na njoj se oslobađa volumen oslobođenog CO<sub>2</sub>. U cijevi A i B je obojena voda. Cijev C ima vretenasto proširenje čija je svrha usporavanje reakcije oslobađanja CO<sub>2</sub>. Između cijevi B i C nalazi se ventil. U staklenu bočicu D stavlja se mala epruveta sa HCl (Đurđević, 2014).

Postupak se sastoji od vaganja 0,5 – 5,0 g uzorka u tikvicu. Pipetira se 10 ml HCl-a (10 %) u epruvetu. Spusti se epruveta s HCL-om u tikvicu. Spremnikom A pomoću klizača postavi se tekućina u graduiranom cilindru B na nulu, a ventil u položaj „zatvoreno“. Tikvica se nagne i prelijemo uzorak HCl-om. Kada reakcija otpočne, potrebno je polagano spuštati spremnik A prateći pad tekućine u graduiranom cilindru. Kada se nivo reakcije stabilizira reakcija je završila, a volumen razvijenog CO<sub>2</sub> očita se na graduiranom cilindru. Potrebno je zabilježiti točnu temperaturu i atmosferski tlak (Đurđević, 2014).



**Slika 3-5.** Scheiblerov kalcimetar

#### **3.2.4. Otapanje evaporita s EDTA-om**

Separacija minerala gline i ostalih silikata od karbonata pomoću otapanja u kiselini može prouzročiti nepoželjnu štetu ili alteraciju neke od silikatnih faza. Da se izbjegne spomenuta šteta koriste se kelirajući agensi. Jedan od takvih agenasa je i

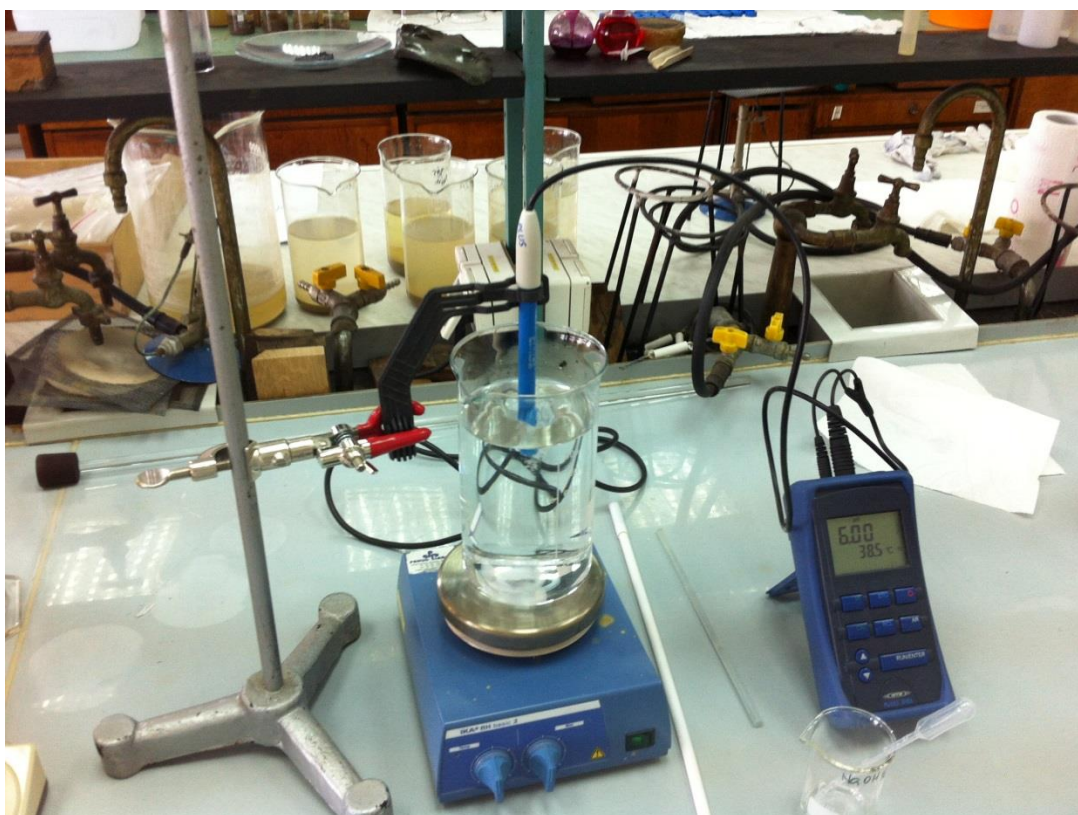


etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA). EDTA se pokazao kao iznimno koristan agens pri otapanju nekih od čestih nesilikatnih minerala kao što su gips, anhidrit, dolomit, magnezit, kalcit i aragonit.

Standardna procedura (slika 3-6.) sastoji se od miješanja 74,45 g EDTA-e u 800-900 ml vode. Za podešavanje pH na 11 koriste se peleti natrijeve lužine (NaOH). Tom procedurom dobiva se 0,2 M EDTA otopina (Bodine i Fernalld, 1973).

Prilikom standardnih laboratorijskih pokusa s prethodno navedenom procedurom dokazano je koliko bi se trebalo otopiti minerali u litri otopine:

- Gips ~ 43 g
- Anhidrit ~ 34 g
- Kalcit ~ 23 g
- Dolomit ~ 21 g
- Magnezit ~ 19 g
- Apatit ~1 g (Bodine i Fernalld, 1973)



**Slika 3-6.** Priprema EDTA otopine

### 3.2.5. Obrada rezidua

#### 3.2.5.1. Magnetna separacija

Laboratorijski izodinamički magnetski separator marke Frantz (slika 3-7.) sastoji se od elektromagneta kojemu su polovi postavljeni paralelno uz cijev za prolazak materijala. Separirani materijal odvoji se na jednu stranu cijevi te njome putuje, uz pomoć vibracija, cijelom dužinom, sve do izlaza gdje se prikuplja. Što je materijal magnetičniji, čestice su više primaknute rubu cijevi. Na kraju cijevi nalazi se nož za separaciju koji odvaja magnetične od nemagnetičnih čestica.

Izodinamički magnetski separator temeljito odvaja minerale ili zrna ovisno o magnetičnosti, čak i kad materijal smatra nemagnetičnim. Magnetska sila po jedinici volumena djeluje na čestice jednakog intenziteta po cijeloj duljini paralelno postavljenih magnetskih polova.



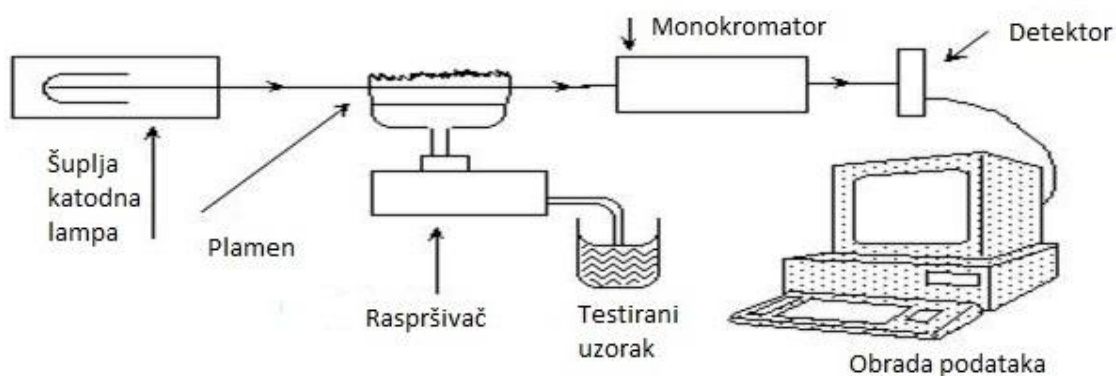
Slika 3-7. Izodinamički magnetski separator

#### 3.2.5.2. Atomska apsorpcijska spektroskopija

Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) (slika 3-8.) je metoda koja se koristi za kvantifikaciju odabranog atoma iz uzorka. Izvor radijacije korišten za AAS uzoraka jesu šuplje katodne svjetiljke koje se sastoje od traženih elemenata, tj. tip svjetiljke ovisi o elementu koji tražimo u analiziranom uzorku. Svjetiljka se uključuje, potom isparava, te



emitira valnu duljinu elementa. Za atomiziranje uzorka najčešće se koristi plamen, iako su u upotrebi i druge metode kao npr. grafitna peć.



**Slike 3-8.** Pojednostavljeni prikaz AA spektroskopa

Testirani uzorak u raspršenom stanju dolazi do plamena te se atomizira visokom temperaturom od 1700 do 3150 C°. Elektroni analiziranog uzorka mogu se pobuditi apsorpcijom točno određenih paketa energije karakterističnih za pojedine elektronske prijelaze. Količina energije koja ulazi u plamen je poznata, a ona koja izlazi bilježi se na detektoru. Na osnovi toga moguće je izračunati koliko se elektronskih prijelaza dogodilo pri prolasku kroz analizirani uzorak, tj. moguće je odrediti koncentraciju analiziranog metala.

U ovom radu u otopinama dobivenim razaranjem uzorka s *aqua regia* mjerene su koncentracije elemenata Fe i Cu. Mjerenja su vršena na atomskom apsorpcijskom spektrometru Aanalyst 700 (slika 3-9), u Laboratoriju za analizu geološkog materijala na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu.



**Slika 3-9.** Atomski apsorpcijski spektrometar AAnalyst 700

### **3.2.7. Rendgenska difrakcijska analiza**

Rendgenska difrakcijska analiza je najznačajnija fizikalna metoda određivanja vrste i strukture krute tvari. Pomoću nje se kristalne tvari mogu i kvalitativno i kvantitativno analizirati, ali njezina najveća primjena jest u određivanju strukture kristala (Lužaić, 2007).

Kada snop rendgenskih zraka padne na monokristal, dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Rendgensku difrakciju najjednostavnije je interpretirao Bragg. Difrakcija rendgenskih zraka posljedica je njegove refleksije i interferencije sa zamišljenih ekvidistantnih ploha kristalne rešetke. Do pojačanja amplitude reflektiranih rendgenskih zraka s ekvidistantnih ploha doći će ako jedna zraka zaostaje za drugom za cjelobrojni umnožak valne duljine, što je dano Bragg-ovom jednačinom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Gdje je:

$\theta$  – kut kojim treba označiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije

$\lambda$  – valna duljina primijenjenog zračenja (CuK<sub>α</sub> zračenje ima valnu duljinu od 1,504 Å)

$d$  – razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke

Poznavajući vrijednosti  $\lambda$  i  $\theta$  (uporabljeno karakteristično zračenje i tzv. kut sjaja) može se pomoću ove jednadžbe odrediti  $d$ . Rezultat takve analize jest rendgenogram iz kojega se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku (Lužaić, 2007).

### 3.2.7.1. Kvalitativna analiza

Dvije različite kristalne tvari, zbog različitog rasporeda ili vrste atoma, nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu sliku. Na tome se temelji kvalitativna identifikacija spojeva. Sustav identifikacije nepoznate kristalne supstancije na temelju snimljenog rendgenograma u današnje je vrijeme u potpunosti razrađen zbog velikog broja kristalnih spojeva. Za identifikaciju se koristi Hanawalt sustav u kojem su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku  $d$  najjačeg intenziteta. Iz rendgenograma se najprije odrede kutevi  $\theta$ , a zatim se preko Braggove jednadžbe izračunaju međuplošne udaljenosti  $d$ . Vrijednosti međuplošnih udaljenosti uspoređuju se za 3 pika najjačeg intenziteta, te se na taj način dolazi do naziva i kemijske formule spoja, te broja kartice. Kartica sadrži sve  $d$  vrijednosti tog spoja, Müllerove indekse  $h$ ,  $k$  i  $l$ , te parametre jedinične ćelije. Na taj način identificiran je nepoznati spoj (Lužaić, 2007).

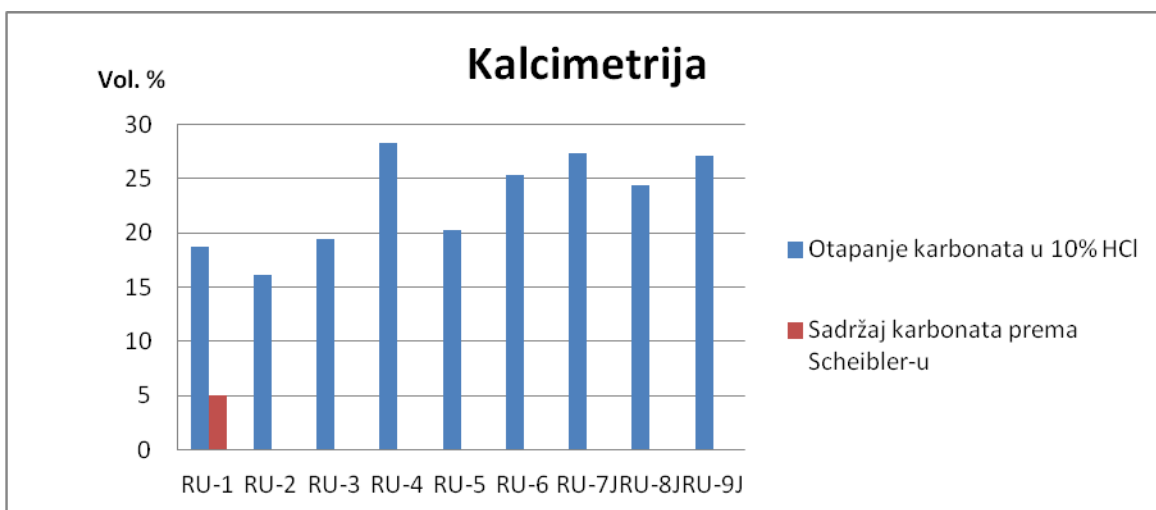
### 3.2.7.1. Kvantitativna analiza

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da intenzitet difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi raste s porastom masenog udjela te faze u smjesi. Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent koji ovisi o vrsti i udjelima ostalih komponenti uzorka. Kod kvantitativne rendgenske analize najvažnija je i najviše se primjenjuje metoda unutarnjeg standarda. Kod nje se uzorku dodaje nova komponenta (standard) uvijek u istoj količini, te se mjeri omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma ispitivane tvari s difrakcijskim maksimumom standarda. Standard mora biti kristalizirana, stabilna tvar, čiji se difrakcijski maksimum ne poklapa s maksimumom tvari koju određujemo (Lužaić, 2007).

## 4. REZULTATI

### 4.1. Rezultati kalcimetrije

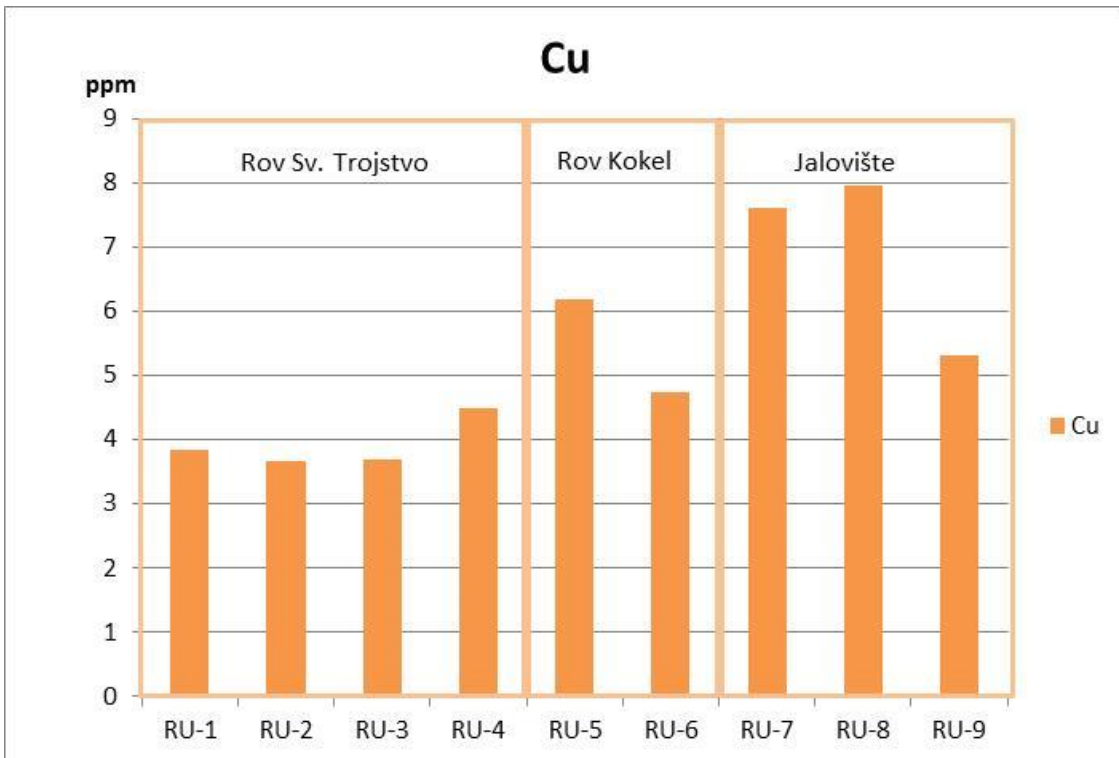
Mjerenje sadržaja karbonata napravljeno je samo na uzorku RU-1, a otapanje karbonata u 10 % HCl napravljeno je na svim uzorcima, te su rezultati prikazani na slici 4-1. Sadržaj karbonata u odabranim uzorcima prikazan je u vol %.



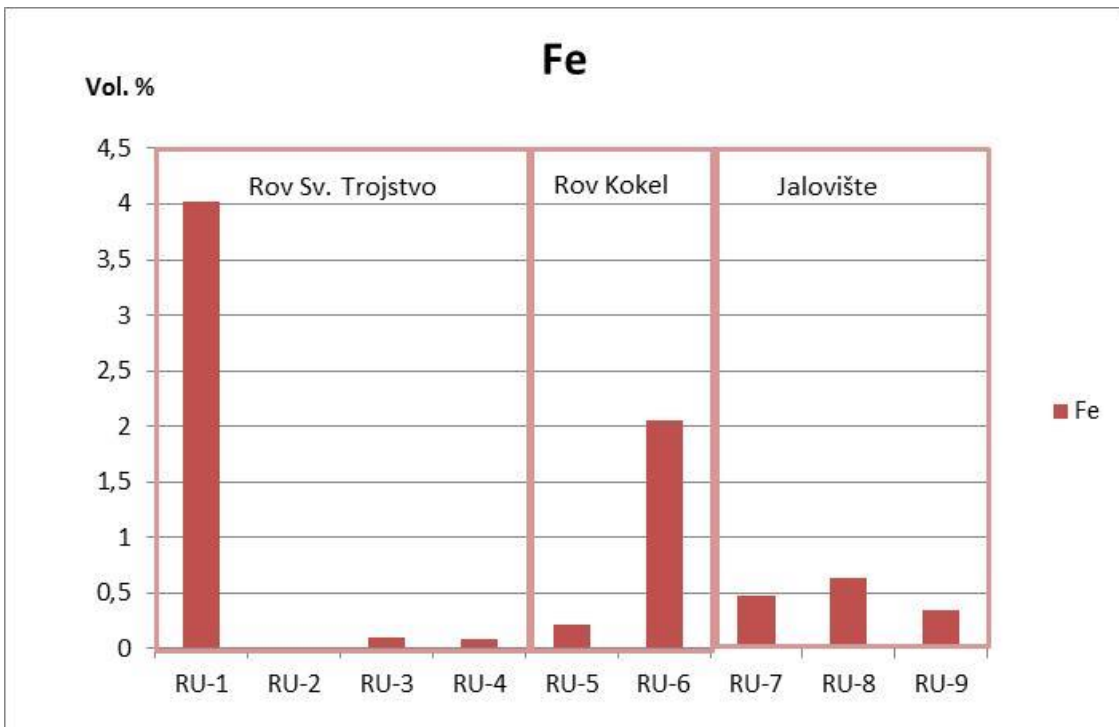
Slika 4-1. Rezultati kalcimetrije

### 4.2. Rezultati atomske apsorpcijske spektroskopije

Mjerenja koncentracije elemenata Cu i Fe napravljena su na svih 9 uzoraka. Izmjerene vrijednosti atomske apsorpcijske spektroskopije grafički su prikazane na slikama 4-2 i 4-3. Koncentracije Cu prikazane su u mg/kg, a koncentracije Fe u vol. %.



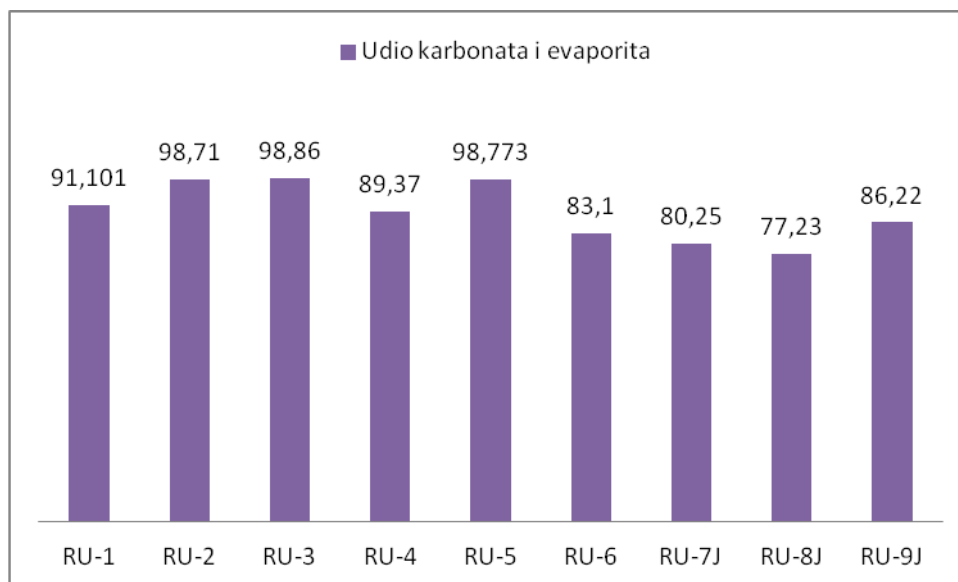
**Slika 4-2.** Sadržaj Cu (mg/kg/ppm)



**Slika 4-3.** Sadržaj Fe (Vol. %)

### 4.3. Rezultati EDTA otapanja

Mjerenje sadržaja evaporita napravljeno je na svim uzorcima rudnika i jalovišta. Zbog nemogućnosti odvajanja evaporita od karbonata rezultati su prikazani kao udio njihova zbroja, a prikazani su na slici 4-4.



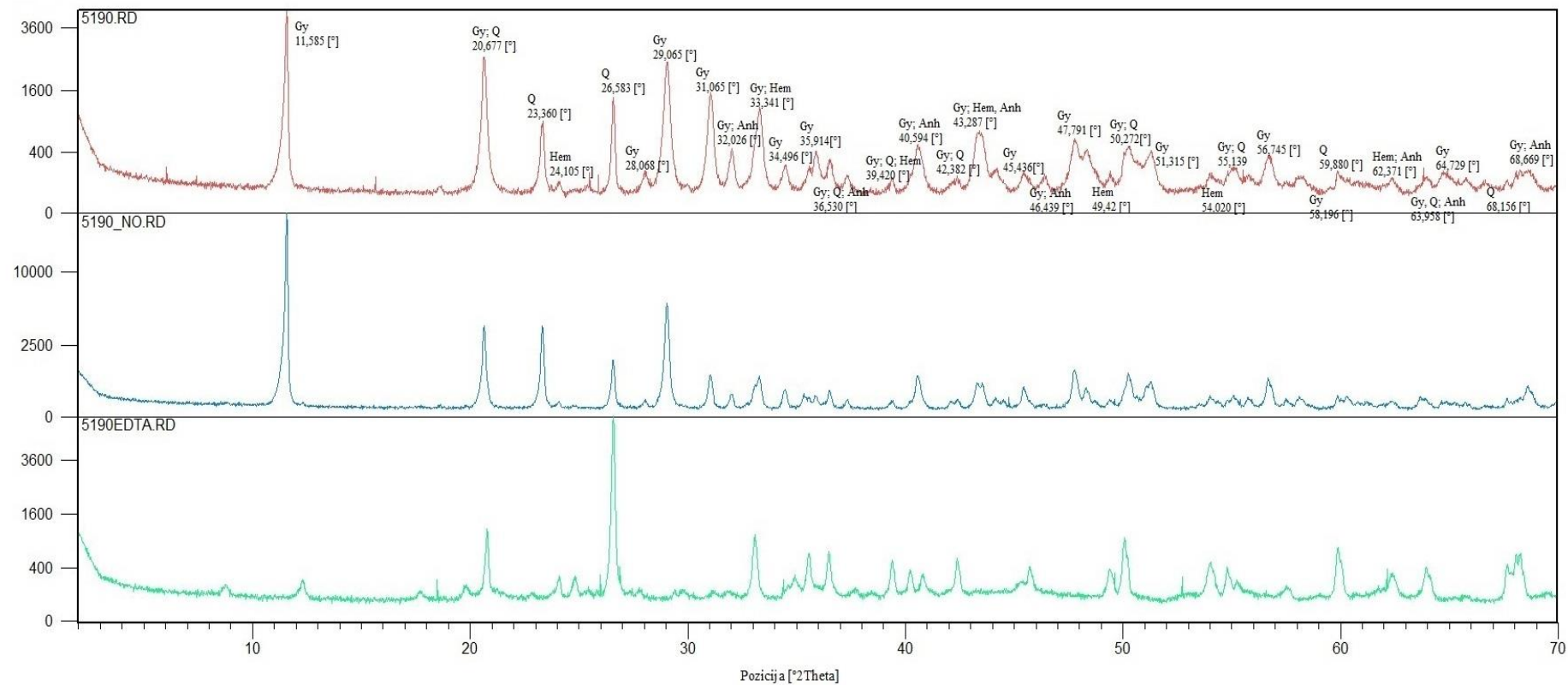
Slika 4-4. Udio karbonata i evaporita

### 4.3. Interpretacija podataka rendgenske difrakcijske analize

Kvalitativni mineralni sastav uzoraka uzetih iz rudnika Sv. Barbara i jalovišta podvrgnutih rendgenskoj analizi na prah dobiven je interpretacijom difraktograma. Analizi je podvrgnuto svih 9 netretiranih uzoraka, 9 tretiranih sa 10 % HCl, te 8 tretiranih s EDTA-om.

#### 4.3.1 RU-1

Analizirani netretirani uzorak sadrži gips, kvarc, hematit i anhidrit. Uzorak tretiran s 10 % HCl sadrži gips, kvarc i hematit. Uzorak tretiran s EDTA-om sadrži kvarc, hematit, kaolinit i ilit (slika 4-5; tablica 4-1, 4-2 i 4-3).



Slika 4-5. XRD uzorka RU-1 (rov Sv. Trojstvo)

**Tablica 4-1.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-1 (netretirani uzorak)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
11,5848	4221,57	7,63879	100	Gips
15,6733	33,34	5,65414	0,79	
18,6211	28,93	4,76517	0,69	
20,6773	2530,23	4,29574	59,94	Gips; Kvarc
23,3607	830,43	3,808	19,67	Gips
24,1053	48,38	3,69204	1,15	Hematit
25,4479	19,87	3,50022	0,47	Anhidrit
25,9051	86,9	3,43947	2,06	
26,5833	1340,32	3,35324	31,75	Kvarc
28,0683	106,71	3,17912	2,53	Gips
29,0651	2307,45	3,07231	54,66	Gips
31,0655	1434,62	2,8789	33,98	Gips
32,0261	361,12	2,7947	8,55	Gin; Anhidrit
33,3413	1016,95	2,68741	24,09	Gipn; Hematit
34,4967	165,86	2,6	3,93	Gips
35,5832	148,92	2,52307	3,53	Gips; Hematit
35,9143	332,76	2,50056	7,88	Gips
36,5304	221,94	2,45979	5,26	Gips; Kvarc; Anhidrit
37,3594	84,79	2,40709	2,01	Gips
39,4205	83,17	2,28586	1,97	Gips; Kvarc; Hematit
40,5941	418,91	2,22244	9,92	Gips; Anhidrit
42,3824	62,1	2,13271	1,47	Gips; Kvarc
43,2872	554,52	2,09021	13,14	Gips; Hematit; Anhidrit
43,5626	534,21	2,07764	12,65	Gips; Hematit; Anhidrit
44,2035	135,98	2,04899	3,22	Gips
45,4368	97,45	1,9962	2,31	Gips; Anhidrit
46,4399	69,16	1,95539	1,64	Gips
47,7916	470,04	1,9032	11,13	Gips
48,3322	309,77	1,88317	7,34	Gips
49,42	58,51	1,84423	1,39	Hematit
50,0616	266,64	1,82059	6,32	Kvarc
50,272	355,46	1,81496	8,42	Gips; Kvarc
51,3149	308,81	1,7805	7,32	Gips
54,0207	79,75	1,69753	1,89	Hematit
55,1388	115,41	1,66573	2,73	Gips; Kvarc
55,8078	48,46	1,64734	1,15	Gips; Anhidrit
56,7456	235,59	1,62232	5,58	Gips
58,1967	66,43	1,58528	1,57	Gips
59,8809	121,03	1,54466	2,87	Kvarc
62,3713	71,12	1,48883	1,68	Hematit; Anhidrit
63,9585	69,3	1,45566	1,64	Gips; Kvarc; Hematit
64,7297	100,44	1,44017	2,38	Gips
65,8082	41,73	1,41916	0,99	Gips; Kvarc; Anhidrit
66,607	21,11	1,40407	0,5	Gips; Anhidrit
68,1564	60,56	1,37588	1,43	Kvarc
68,6693	91,08	1,36572	2,16	Gips; Anhidrit



**Tablica 4-2.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-1 (tretiran s 10 % HCl)

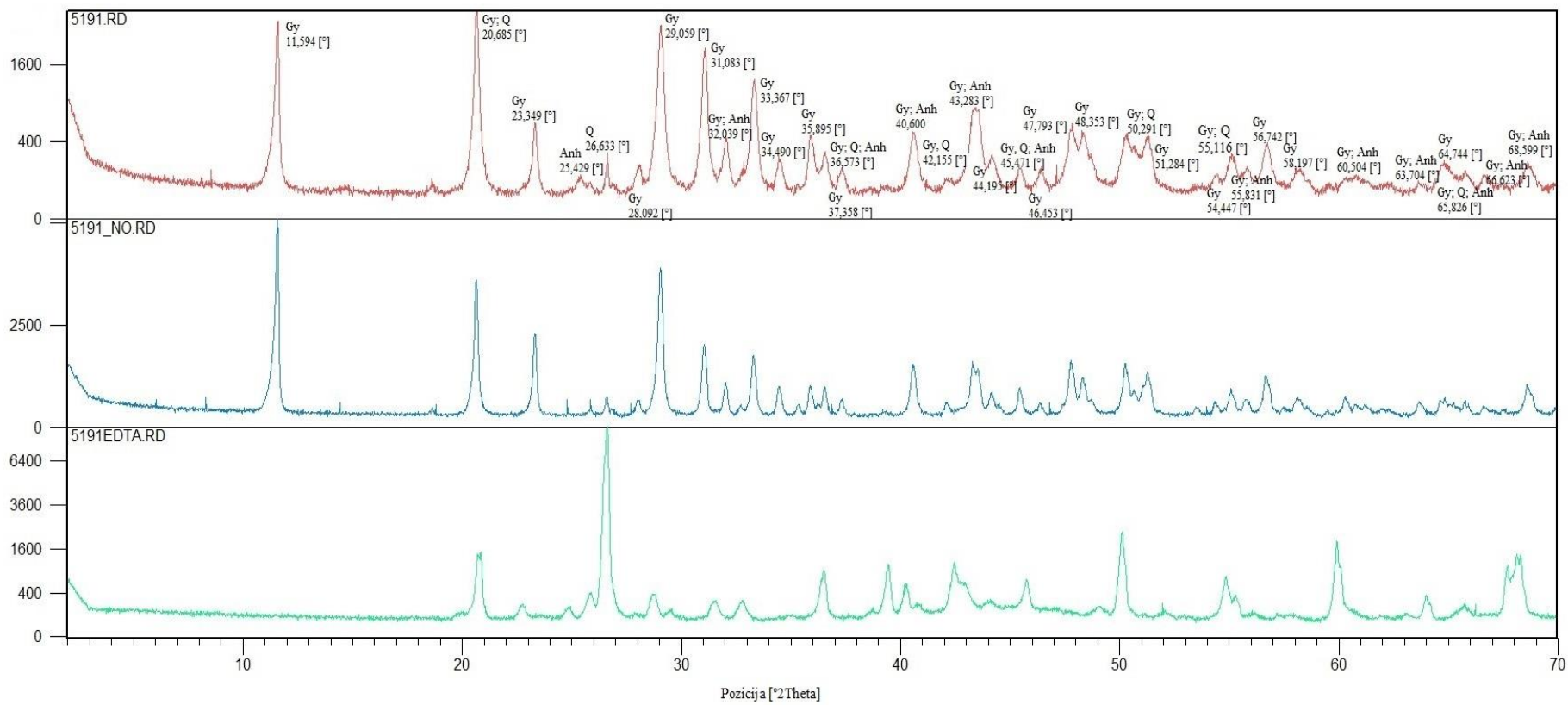
Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
11,5869	19193,41	7,6374	100	Gips
20,67	3860,8	4,29723	20,12	Gips
23,3418	3849,6	3,81106	20,06	Gips
24,0945	53,3	3,69367	0,28	Hematit
26,5695	1532,35	3,35496	7,98	Kvarc
28,0645	73,09	3,17954	0,38	Gips
29,0509	6028,07	3,07379	31,41	Gips
31,0384	798,56	2,88135	4,16	Gips
31,9843	196,6	2,79826	1,02	Gips
33,3205	659,29	2,68904	3,44	Gips
34,4555	290,67	2,60302	1,51	Gips
35,3281	163,32	2,54069	0,85	Gips
35,8647	169,9	2,5039	0,89	Gips
36,5323	288,92	2,45967	1,51	Gips; Kvarc
37,3359	95,43	2,40855	0,5	G
39,4289	80,74	2,28539	0,42	Gips; Kvarc
40,5599	740,63	2,22424	3,86	Gips
42,1075	69,2	2,146	0,36	Gips
42,4274	77,92	2,13056	0,41	Kvarc
43,2778	453,4	2,09064	2,36	Gips
43,5443	469,81	2,07846	2,45	Gips; Hematit
44,1343	78,78	2,05204	0,41	Gips
44,5516	42,02	2,03378	0,22	Gips
45,4418	300,91	1,99599	1,57	Gips
46,3956	24,22	1,95716	0,13	Gips
47,7443	902,71	1,90497	4,7	Gips
48,3119	296,93	1,88235	1,55	Gips
49,4115	67,12	1,84453	0,35	Hematit
50,243	796,24	1,81444	4,15	Gips
51,0476	308,14	1,78771	1,61	Gips
51,2971	529,22	1,78107	2,76	Gips
54,0065	100,49	1,69794	0,52	Hematit
55,078	127,48	1,66742	0,66	Gips
55,7486	92,51	1,64894	0,48	Gips
56,6919	605,96	1,62238	3,16	Gips
57,507	86,12	1,60264	0,45	Gips; Hematit
58,0909	103,88	1,58791	0,54	Gips
59,8787	146,95	1,54471	0,77	Kvarc
60,2952	128,24	1,53503	0,67	Gips
62,3635	63,22	1,489	0,33	Gips; Hematit
63,6509	118,4	1,46195	0,62	Gips
64,7416	26,79	1,43994	0,14	Gips
65,7387	49,61	1,41932	0,26	Gips; Kvarc
67,6652	102,39	1,38352	0,53	Gips; Kvarc
68,6084	350,56	1,36678	1,83	Gips

**Tablica 4-3** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-1 (tretirani s EDTA-om)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,8086	78,82	10,03906	1,38	Ilit
12,3196	145,5	7,18478	2,56	Kaolinit
17,6933	50,16	5,0129	0,88	Ilit
19,8011	77,48	4,48379	1,36	Kaolinit; Ilit
20,8054	1067,56	4,26957	18,75	Kvarc
22,837	25,65	3,89414	0,45	Ilit
24,1331	149,36	3,68785	2,62	Hematit sin
24,8035	164,44	3,58967	2,89	Kaolinit
26,0034	186,54	3,42669	3,28	
26,5863	5694,55	3,35287	100	Kvarc; Ilit
27,8318	35,65	3,20559	0,63	Ilit
29,4027	49,91	3,03781	0,88	
29,8336	53,11	2,99491	0,93	Ilit
33,107	922,46	2,70589	16,2	Hematit sin
34,9417	160,06	2,5679	2,81	Kaolinit; Ilit
35,5771	515,27	2,52348	9,05	Kvarc; Ilit
36,479	533,51	2,46314	9,37	Kvarc; Ilit
37,7808	39,83	2,38121	0,7	Kaolinit
39,4174	412,4	2,28603	7,24	Kvarc
40,2218	220,12	2,24215	3,87	Kvarc; Ilit
40,8387	162,28	2,2097	2,85	Hematit; Kaolinit
42,3927	412,26	2,13222	7,24	Kvarc
45,2738	83,14	2,00301	1,46	Ilit
45,722	275,51	1,98441	4,84	Kvarc; Ilit
49,4009	285,75	1,8449	5,02	Hematit sin
50,1005	856,01	1,82077	15,03	Kvarc
54,7846	253,22	1,67427	4,45	Kvarc
55,2488	113,21	1,66267	1,99	Kvarc; Ilit
57,5808	76,98	1,60076	1,35	Hematit sin
59,8861	644,98	1,54326	11,33	Kvarc; Ilit
60,0457	414,76	1,54336	7,28	
62,3882	203,66	1,48724	3,58	Hematit sin; Kaolinit
63,9445	321,54	1,45474	5,65	Kvarc, Hematit sin; Kaolinit
65,7588	19,19	1,41893	0,34	Kvarc
67,6579	328,63	1,38365	5,77	Kvarc
68,082	519,81	1,37606	9,13	Kvarc; Ilit
68,2982	521,2	1,37223	9,15	Kvarc; Ilit

#### **4.3.2. RU-2**

Analizirani netretirani uzorak sadrži gips, kvarc i anhidrit. Uzorak tretiran s 10 % HCl sadrži gips, kvarc i hematit. Uzorak tretiran s EDTA-om sadrži kvarc, barit, pirit te u maloj količini halkopir (slika 4-6; tablica 4-4, 4-5 i 4-6).



**Slika 4-6.** XRD uzorka RU-2 (rov Sv. Trojstvo)

**Tablica 4-4.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-2 (netretirani uzorak)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
11,5948	2568,48	7,63221	90,63	Gips
18,6183	32,85	4,7659	1,16	
20,6857	2834,12	4,294	100	Gips; Kvarc
23,3496	562,74	3,8098	19,86	Gips
25,4292	68,83	3,50275	2,43	Anhidrit
26,6332	241,1	3,34707	8,51	Kvarc
28,092	124,74	3,17649	4,4	Gips
29,0598	2350,85	3,07287	82,95	Gips
31,0837	1839,8	2,87725	64,92	Gips
32,0392	364,74	2,79359	12,87	Gips; Anhidrit
33,367	1168,93	2,6854	41,24	Gips
34,4903	171,38	2,60047	6,05	Gips
35,8959	404,7	2,5018	14,28	Gips
36,5736	230,34	2,45698	8,13	Gips; Kvarc; Anhidrit
37,3581	106,62	2,40717	3,76	Gips
40,6003	445,95	2,22212	15,74	Gips; Anhidrit
42,1553	37,27	2,14368	1,31	Gips; Kvarc
43,2835	663,04	2,09038	23,39	Gips; Anhidrit
43,5999	655,45	2,07595	23,13	Gips; Anhidrit
44,195	192,22	2,04936	6,78	Gips
45,4717	95,88	1,99475	3,38	Gips; Kvarc; Anhidrit
46,4535	75,37	1,95485	2,66	Gips
47,7935	431	1,90313	15,21	Gips
48,3536	388,08	1,88238	13,69	Gips
50,2911	360,45	1,81431	12,72	Gips; Kvarc
51,2848	355,98	1,78147	12,56	Gips
54,4476	62,84	1,68523	2,22	Gips
55,1162	182,45	1,66636	6,44	Gips; Kvarc
55,8314	90,11	1,6467	3,18	Gips; Anhidrit
56,7426	283,09	1,6224	9,99	Gips
58,1972	89,97	1,58527	3,17	Gips
60,5038	42,45	1,53024	1,5	Gips; Anhidrit
62,2548	23,39	1,49134	0,83	Gips; Anhidrit
63,7048	29,76	1,46085	1,05	Gips ; Kvarc
64,7442	129,04	1,43989	4,55	Gips
65,8265	71,85	1,41881	2,54	Gips; Kvarc; Anhidrit
66,6235	59,26	1,40376	2,09	Gips; Anhidrit
68,5992	105,47	1,36694	3,72	Gips; Anhidrit

**Tablica 4-5.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-2 (tretiran s 10 % HCl)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
11,5838	10048,86	7,63943	100	Gips
18,6564	30,17	4,75624	0,3	
20,673	5019,55	4,29661	49,95	Gips
23,3437	2062,8	3,81074	20,53	Gips
24,8333	28,81	3,58543	0,29	
25,8621	138,45	3,4451	1,38	Kvarc
26,5863	173,8	3,35287	1,73	
28,0487	115,03	3,18129	1,14	Gips
29,0582	5943,79	3,07303	59,15	Gips
31,0477	1586,36	2,8805	15,79	Gips
32,0057	400,31	2,79644	3,98	Gips; Anhidrit
32,6957	54,67	2,73899	0,54	Gips
33,3038	1174,67	2,69035	11,69	Gips
34,441	343,3	2,60408	3,42	Gips
35,3554	72,25	2,5388	0,72	Gips
35,8994	335,85	2,50156	3,34	Gips
36,5582	329,69	2,45799	3,28	Gips
37,3316	147,51	2,40882	1,47	Gips
39,2586	23,24	2,29491	0,23	Gips; Kvarc
40,5735	915,29	2,22352	9,11	Gips
42,1183	89,52	2,14547	0,89	Gips
43,2915	915,68	2,09002	9,11	Gips; Anhidrit
43,542	748,52	2,07857	7,45	Gips
44,1238	217,68	2,05251	2,17	Gips
45,4708	291,69	1,99479	2,9	Gips; Anhidrit
46,3767	83,62	1,95791	0,83	Gips
47,7965	933,71	1,90301	9,29	Gips
48,3143	534,28	1,88382	5,32	Gips
48,7316	123,39	1,86866	1,23	Gips; Anhidrit
50,2506	878,1	1,81568	8,74	Gips
51,2783	648,25	1,78168	6,45	Gips
53,5212	36,02	1,71219	0,36	Gips
54,3583	78,51	1,68778	0,78	Gips
55,0965	262,09	1,66553	2,61	Gips
55,736	107,87	1,64929	1,07	Gips ; Kvarc; Anhidrit
56,6738	564,27	1,6242	5,62	Gips
58,1026	142,64	1,58762	1,42	Gips
59,4963	13,06	1,55372	0,13	
60,2804	157,59	1,53537	1,57	Gips
60,7698	62,18	1,52417	0,62	Gips; Anhidrit
62,1808	21,39	1,49294	0,21	Gips; Anhidrit
63,6553	104,27	1,46186	1,04	Gips
64,6292	109,15	1,44097	1,09	Gips
64,8666	115,87	1,43627	1,15	Gips
65,7532	95,18	1,41904	0,95	Gips; Kvarc; Anhidrit
66,5945	53,06	1,4043	0,53	Gips; Kvarc
68,6163	346,31	1,36664	3,45	Gips; Anhidrit

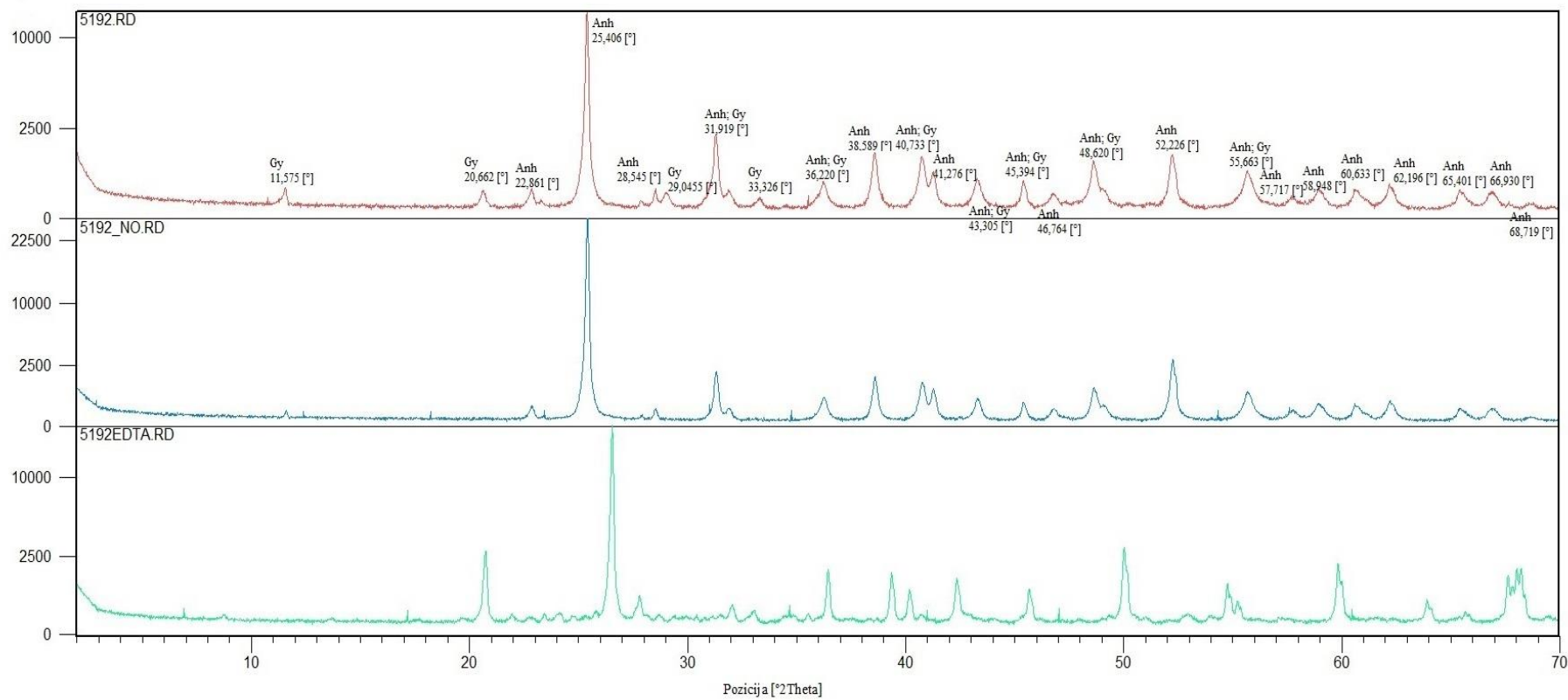
**Tablica 4-6.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-2 (tretirani sa EDTA)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
20,799	1576,18	4,27086	18,81	Kvarc
22,7216	116,74	3,91365	1,39	Barit
24,8981	68,58	3,57625	0,82	Barit
25,8954	272,94	3,44074	3,26	Barit
26,4695	5450,69	3,3674	65,05	Kvarc
26,6468	8378,98	3,34539	100	Kvarc; Barit
28,8338	282,13	3,09644	3,37	Barit
29,5314	46,34	3,02486	0,55	Halkopirit
31,5835	168,94	2,83285	2,02	Barit
32,7918	185,94	2,73118	2,22	Barit
34,9913	19,35	2,56438	0,23	
36,5602	785,97	2,45785	9,38	Kvarc; Barit
38,6855	35,4	2,32758	0,42	Barit
39,4785	907,46	2,28263	10,83	Kvarc; Barit
40,291	422,56	2,23846	5,04	Kvarc
40,8786	59,94	2,20763	0,72	Barit ; Pirit
42,4597	902,14	2,12901	10,77	Kvarc; Barit
42,9977	357,1	2,10361	4,26	Barit
44,1027	48,32	2,05344	0,58	Barit
45,7827	475,02	1,98192	5,67	Kvarc
49,0854	66,89	1,85602	0,8	Barit; Halkopirit
50,1237	2075,86	1,81847	24,77	Kvarc
50,2946	799,68	1,8172	9,54	
52,0563	42,39	1,75542	0,51	Barit
54,8531	614,47	1,67234	7,33	Kvarc; Barit
55,302	246,59	1,65982	2,94	Kvarc; Barit
56,1616	29,61	1,63644	0,35	Barit; Pirit
57,9461	19,63	1,59022	0,23	Barit
59,9246	1739,68	1,54236	20,76	Kvarc
60,108	852,01	1,54191	10,17	
63,1028	28,31	1,47211	0,34	Barit
64,0129	261,11	1,45335	3,12	Kvarc; Barit; Pirit
65,7469	115,07	1,41916	1,37	Kvarc; Barit
66,239	120,19	1,4098	1,43	Barit
67,7261	921,09	1,38242	10,99	Kvarc; Barit
68,1284	1280,72	1,37524	15,28	Kvarc; Barit
68,3157	1144,63	1,37192	13,66	Kvarc

### **4.3.3. RU-3**

Analizirani netretirani uzorak sadrži anhidrit i gips. Uzorak tretiran s 10 % HCl dominantno se sastoji od anhidrita, te siderita u maloj količini. Uzorak tretiran s EDTA-om sadrži kvarc, hematit, barit, albit i dikit, te siderit u manjoj količini (slika 4-7; tablica 4-7, 4-8 i 4-9).





**Slika 4.7.** XRD uzorka RU-3 (rov Sv. Trojstvo)

**Tablica 4-7.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-3 (netretirani uzorak)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
2,34	148,05	37,75599	1,14	
11,5753	223,3	7,64502	1,72	Gips
20,6631	180,49	4,29866	1,39	Gips
22,8614	225,33	3,89003	1,73	Anhidrit
25,4064	13019,35	3,50584	100	Anhidrit
27,8899	49,23	3,19905	0,38	
28,5454	219,03	3,12706	1,68	Anhidrit
29,0455	135,13	3,07434	1,04	Gips
31,312	2049,97	2,85679	15,75	Anhidrit; Gips
31,9197	172,36	2,80377	1,32	Anhidrit ; Gips
33,3264	75,15	2,68858	0,58	Gips
36,2201	346,86	2,48015	2,66	Anhidrit; Gips
38,5897	1280,32	2,33314	9,83	Anhidrit
40,7339	1081,7	2,21514	8,31	Anhidrit; Gips
41,2762	611,75	2,18728	4,7	Anhidrit
43,3059	401,97	2,08935	3,09	Anhidrit ; Gips
45,3945	345,66	1,99796	2,65	Anhidrit; Gips
46,7648	124,44	1,94256	0,96	Anhidrit
48,6207	925,35	1,87267	7,11	Anhidrit; Gips
49,2088	136,5	1,85165	1,05	Anhidrit
52,2261	1116,52	1,75156	8,58	Anhidrit
55,6634	577,82	1,65127	4,44	Anhidrit ; Gips
57,7175	70,19	1,59729	0,54	Anhidrit
58,9481	181,05	1,56685	1,39	Anhidrit
60,6337	176,26	1,52727	1,35	Anhidrit
62,1961	310,3	1,49137	2,38	Anhidrit
65,4019	176,94	1,42699	1,36	Anhidrit
66,9305	144,68	1,39807	1,11	Anhidrit
68,7199	23,61	1,36483	0,18	Anhidrit

**Tablica 4-8.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-3 (tretiran sa 10 % HCl)

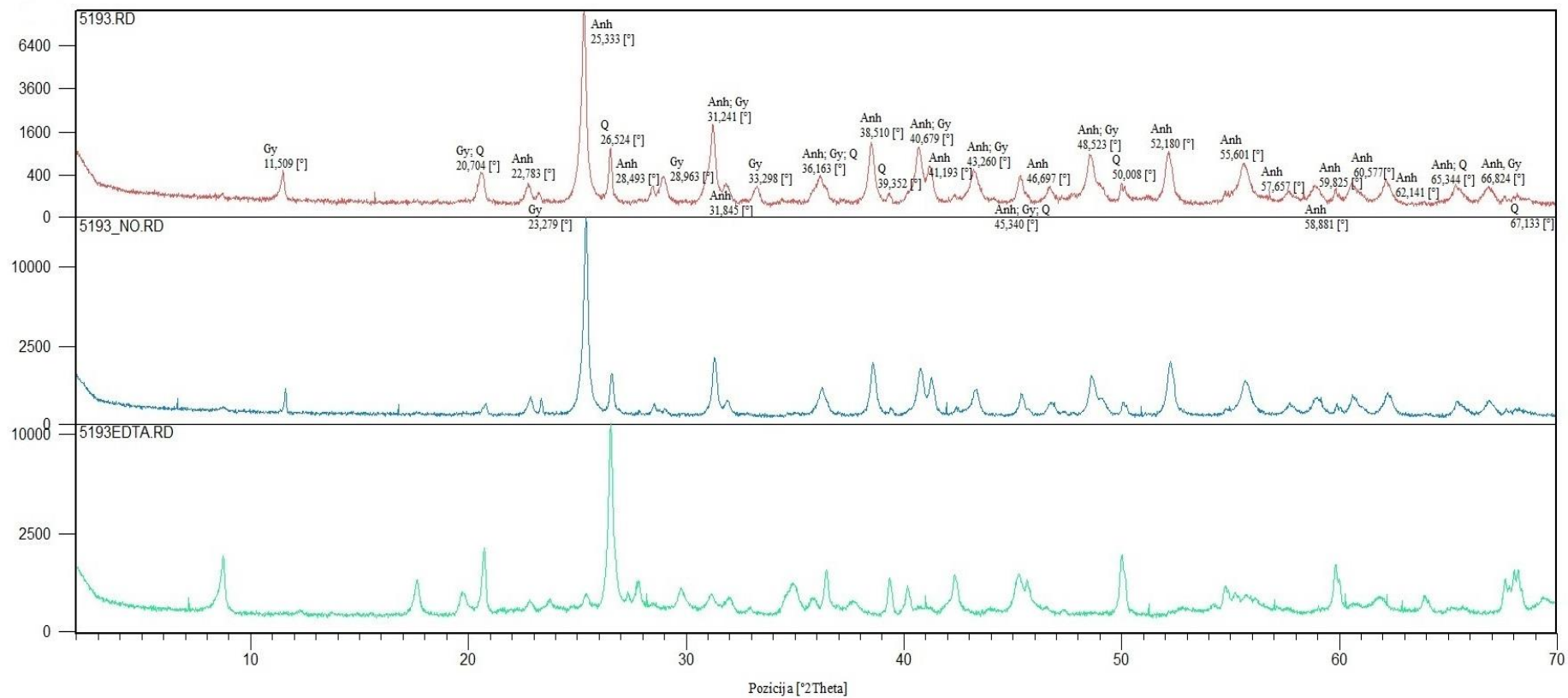
Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
-2,7	1		0	
11,6147	117,14	7,61919	0,41	
18,2389	105,37	4,86416	0,37	
22,8759	190,85	3,8876	0,67	Anhidrit
23,4474	32,49	3,79412	0,11	
25,431	28333,83	3,5025	100	Anhidrit
27,9222	35,66	3,19542	0,13	
28,5203	148,96	3,12975	0,53	Anhidrit
31,3342	1880,29	2,85482	6,64	Anhidrit
31,9133	169,99	2,80432	0,6	Anhidrit; Siderit
34,7476	21,74	2,5818	0,08	
36,2582	499,62	2,47763	1,76	Anhidrit
38,6079	1533,88	2,33208	5,41	Anhidrit
40,7701	1189,13	2,21325	4,2	Anhidrit
41,2754	821,72	2,18732	2,9	Anhidrit
43,2811	423,78	2,09049	1,5	Anhidrit
45,4044	332,39	1,99755	1,17	Anhidrit
46,8212	154,06	1,94035	0,54	Anhidrit
48,6395	892,83	1,87199	3,15	Anhidrit
49,1537	214,99	1,8536	0,76	Anhidrit
52,2643	2838,65	1,74892	10,02	Anhidrit
52,4095	1439,04	1,74875	5,08	
54,3308	92,75	1,68718	0,33	
55,6961	704,73	1,64901	2,49	Anhidrit
57,7444	103,51	1,59529	0,37	Anhidrit
58,9274	248,94	1,56606	0,88	Anhidrit
60,6123	239,19	1,52649	0,84	Anhidrit; Siderit
62,2212	354,18	1,49083	1,25	Anhidrit
65,4035	159,18	1,42578	0,56	Anhidrit; Siderit
66,8859	146,25	1,39773	0,52	Anhidrit; Siderit
68,5997	26,29	1,36693	0,09	Anhidrit

**Tablica 4-9.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-3 (tretirani sa EDTA)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,7657	52,7	10,08807	0,31	Dikit
13,6763	18,12	6,47493	0,11	Albit
17,1888	112,9	5,15888	0,65	
17,5956	12,94	5,04051	0,07	Dikit
19,6978	25,21	4,50707	0,15	Dikit
20,7672	2650,16	4,27733	15,36	Kvarc
21,9657	86,03	4,04659	0,5	Dikit; Albit
22,8028	43,33	3,8999	0,25	Barit; Albit
23,4884	68,15	3,78759	0,39	Barit; Dikit
24,2144	87,07	3,67566	0,5	Hematit; Dikit; Albit
24,7453	48,66	3,59799	0,28	Siderit; Barit
25,8165	83,91	3,45107	0,49	Barit; Albit
26,5563	17254,73	3,35659	100	Kvarc; Dikit; Albit
27,825	490,7	3,20636	2,84	Albit
28,6919	65,6	3,11142	0,38	Barit
29,3791	38,85	3,04019	0,23	
30,4397	44,21	2,93664	0,26	Dikit; Albit
32,0686	247,27	2,7911	1,43	Siderit; Barit
33,0634	155,25	2,70936	0,9	Hematit; Albit
34,6801	252,84	2,58667	1,47	Dikit; Albit
35,5377	71,81	2,52619	0,42	Hematit; Dikit; Albit
36,444	1562,32	2,46543	9,05	Kvarc; Barit; Dikit; Albit
39,3674	1352,33	2,28692	7,84	Kvarc; Hematit; Barit; Dikit; Albit
39,4857	642,35	2,28601	3,72	
40,1984	710,67	2,24154	4,12	Kvarc; Dikit; Albit
40,7177	70,96	2,21415	0,41	Hematit; Barit; Dikit; Albit
41,0045	145,47	2,19932	0,84	Hematit; Dikit; Albit
42,3564	1115,39	2,1322	6,46	Kvarc; Siderit; Barit; Dikit; Albit
45,6727	699,67	1,98479	4,05	Kvarc; Barit
47,0367	196,56	1,93037	1,14	Barit; Dikit; Albit
50,0368	2842,83	1,82143	16,48	Kvarc; Dikit; Albit
50,2085	1235,02	1,82011	7,16	
51,0641	37,26	1,78717	0,22	Barit; Dikit; Albit
52,9411	80,96	1,72814	0,47	Siderit; Barit; Dikit; Albit
54,0006	45,77	1,69671	0,27	Hematit; Dikit; Albit
54,7677	873,23	1,67475	5,06	Kvarc; Barit; Dikit; Albit
54,9168	458,68	1,6747	2,66	
55,2516	343,08	1,66122	1,99	Kvarc; Barit; Dikit
55,4012	177,18	1,6612	1,03	
57,3591	16,22	1,60509	0,09	Kvarc; Hematit; Barit; Dikit; Albit
59,8461	1925,93	1,54419	11,16	Kvarc; Dikit; Albit
60,0336	925,57	1,54364	5,36	
61,651	19,87	1,50324	0,12	Siderit; Dikit
63,9235	388,2	1,45517	2,25	Kvarc; Hematit; Barit; Dikit; Albit
64,1371	166,55	1,45444	0,97	
65,6772	110,91	1,4205	0,64	Kvarc; Barit; Dikit; Albit
67,6464	1256,91	1,38386	7,28	Kvarc; Siderit; Barit; Dikit
67,8596	777,89	1,38346	4,51	
68,0387	1581,93	1,37683	9,17	Kvarc; Siderit; Barit; Dikit
68,2399	1616,3	1,37667	9,37	
68,4207	485,32	1,37007	2,81	Kvarc; Siderit; Barit; Dikit

#### **4.3.4. RU-4**

Analizirani netretirani uzorak sadrži gips, kvarc i anhidrit. Uzorak tretiran s 10 % HCl sadrži gips, kvarc i anhidrit, te siderit u manjoj količini. Uzorak tretiran s EDTA-om sadrži kvarc, ilit klorit i siderit (slika 4-8; tablica 4-10, 4-11 i 4-12).



**Slika 4-8.** XRD uzorka RU-4 (rov Sv. Trojstvo)

**Tablica 4-10.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-4 (netretirani uzorak)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
11,5095	383,68	7,68857	4,17	Gips
20,7047	299,95	4,2901	3,26	Gips; Kvarc
22,7832	168,3	3,90322	1,83	Anhidrit
23,2794	60,1	3,82112	0,65	Gips
25,3335	9211,55	3,51576	100	Anhidrit
26,524	924,07	3,3606	10,03	Kvarc
28,493	151,71	3,1327	1,65	Anhidrit
28,963	288,28	3,08292	3,13	Gips
31,2417	1782,83	2,86306	19,35	Anhidrit; Gips
31,8456	179,09	2,81013	1,94	Anhidrit
33,2982	142,84	2,69079	1,55	Gips
36,1638	301,46	2,48388	3,27	Anhidrit; Gips; Kvarc
38,5104	1116,44	2,33776	12,12	Anhidrit
39,3526	65,12	2,28965	0,71	Kvarc
40,679	974,17	2,218	10,58	Anhidrit; Gips
41,1934	500,99	2,19149	5,44	Anhidrit
42,3643	31,66	2,13358	0,34	
43,2309	400,38	2,0928	4,35	Anhidrit; Gips
45,3405	298,78	2,00022	3,24	Anhidrit; Gips; Kvarc
46,6974	125,92	1,94521	1,37	Anhidrit
48,5233	671,75	1,8762	7,29	Anhidrit; Gips
50,0087	175,77	1,82239	1,91	Kvarc
52,1809	866,04	1,75297	9,4	Anhidrit
55,6018	562,38	1,65295	6,11	Anhidrit
57,6571	73,66	1,59882	0,8	Anhidrit
58,8813	139,53	1,56847	1,51	Anhidrit
59,8252	92,02	1,54468	1	
60,5773	176,51	1,52855	1,92	Anhidrit
62,1415	241,72	1,49378	2,62	Anhidrit
65,3444	146,94	1,42692	1,6	Anhidrit; Kvarc
66,8248	135,55	1,40002	1,47	Anhidrit; Gips
67,5955	32,65	1,38477	0,35	Kvarc
68,1335	27,44	1,37514	0,3	

**Tablica 4-11.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-4 (tretiran s 10 % HCl)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,6565	167,74	13,27922	0,98	
8,7806	45,17	10,07096	0,26	
11,614	462,21	7,61962	2,7	Gips
20,8068	124,28	4,26928	0,73	Kvarc; Gips
22,8635	252,38	3,88968	1,48	Anhidrit
23,3641	219,4	3,80747	1,28	Gips
25,4195	17106,65	3,50406	100	Anhidrit
26,5989	914,15	3,35131	5,34	Kvarc
28,5554	130,71	3,12599	0,76	Anhidrit
29,0593	47,72	3,07292	0,28	Gips
31,325	1739,96	2,85563	10,17	Anhidrit
31,9174	167,65	2,80397	0,98	Anhidrit; Gips; Siderit
36,2446	457,2	2,47853	2,67	Anhidrit; Gips
38,5877	1418,36	2,33325	8,29	Anhidrit
39,4431	57,57	2,2846	0,34	Kvarc; Gips
40,7636	1195,82	2,21359	6,99	Anhidrit; Gips
41,2946	759,29	2,18635	4,44	Anhidrit
41,9757	127,9	2,15065	0,75	
42,4382	40,72	2,13004	0,24	Kvarc; Siderit
43,3048	435,74	2,0894	2,55	Anhidrit; Gips
45,4076	339,21	1,99742	1,98	Anhidrit; Gips
46,7492	138,21	1,94317	0,81	Anhidrit
48,6141	898,97	1,87291	5,26	Anhidrit
49,1203	220,48	1,85478	1,29	Anhidrit
50,0844	148,01	1,81981	0,87	Kvarc
52,2466	1481,59	1,75092	8,66	Anhidrit
54,8544	27,88	1,67369	0,16	Kvarc
55,6418	636,01	1,65186	3,72	Anhidrit
57,7	103,05	1,59774	0,6	Anhidrit; Gips
58,9509	203,94	1,56678	1,19	Anhidrit
59,8895	85,74	1,54318	0,5	Kvarc
60,6071	234,68	1,52661	1,37	Anhidrit; Siderit
62,1992	316,59	1,49254	1,85	Anhidrit; Gips
63,9792	4,95	1,45524	0,03	Kvarc
65,4146	167,41	1,42674	0,98	Anhidrit; Gips; Siderit
66,8985	165,04	1,39866	0,96	Anhidrit; Siderit
68,1871	25,46	1,3742	0,15	Kvarc

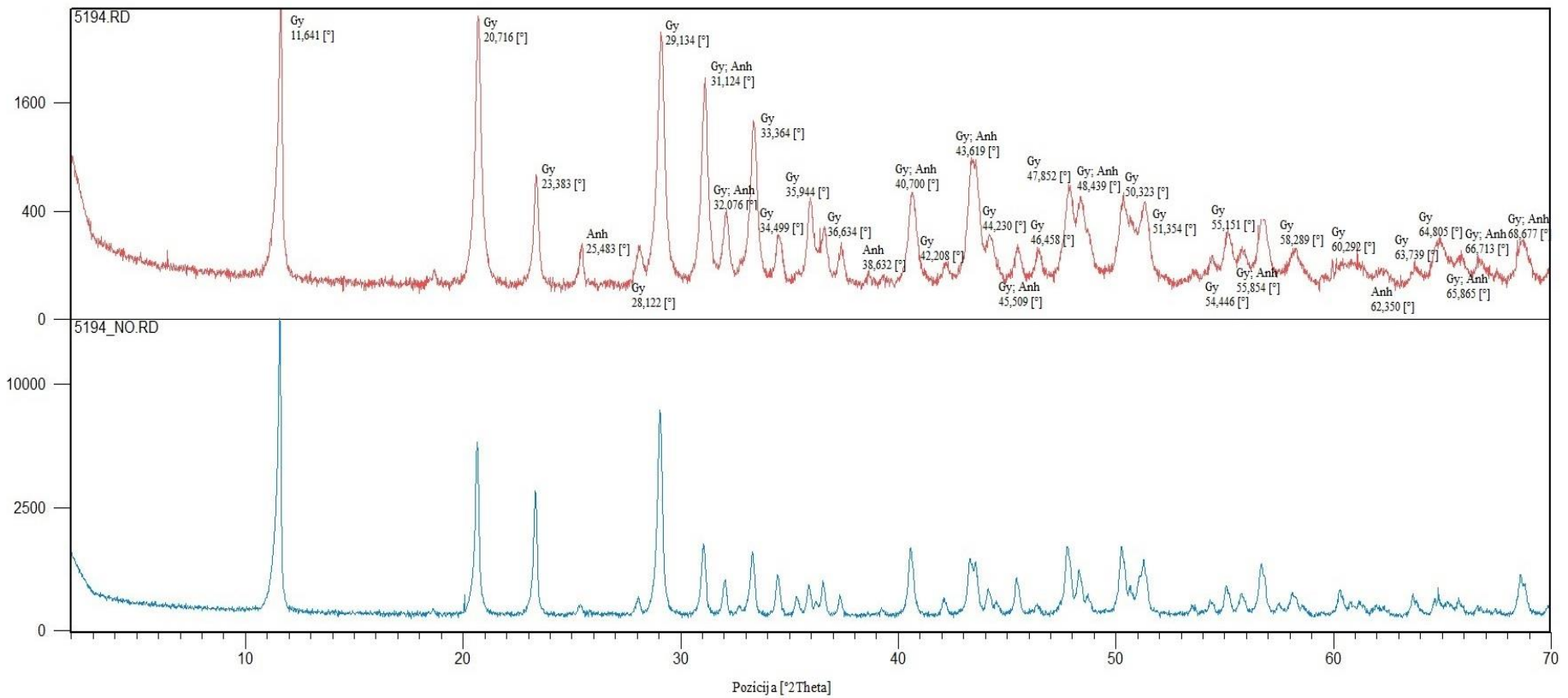


**Tablica 4-12.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-4 (tretirani s EDTA-om)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,7567	1329,91	10,0984	12,3	Ilit
12,2774	30,47	7,20934	0,28	Klorit
17,6603	586,59	5,0222	5,42	Ilit
19,7239	272,28	4,50116	2,52	Ilit; Klorit
20,7575	1660,63	4,27931	15,36	Kvarc; Klorit
22,8348	123,48	3,89451	1,14	Ilit
23,7521	131,23	3,74614	1,21	Ilit
25,432	200,54	3,50237	1,85	
26,5467	10813,45	3,35779	100	Kvarc; Ilit
27,3224	170,28	3,26419	1,57	Klorit
27,8387	419,16	3,20482	3,88	Ilit
29,8201	288,81	2,99623	2,67	Ilit
31,1676	226,78	2,8697	2,1	Ilit
32,0034	183,38	2,79664	1,7	Siderit; Ilit
32,9341	46,73	2,7197	0,43	
34,9199	445,88	2,56945	4,12	Siderit; Ilit
35,8119	120,29	2,50748	1,11	Ilit; Klorit
36,4472	790,59	2,46521	7,31	Kvarc; Ilit
37,6801	102,01	2,38734	0,94	
39,3658	661,42	2,28891	6,12	Kvarc
40,1781	391,35	2,24449	3,62	Kvarc; Ilit; Klorit
41,0217	219,75	2,20026	2,03	
42,3428	696,42	2,13462	6,44	Kvarc; Siderit
44,0119	14,92	2,05746	0,14	
45,2687	681,17	2,00322	6,3	Ilit
45,6795	539,97	1,98616	4,99	Kvarc; Klorit
47,3388	32,11	1,92034	0,3	
50,0241	1352,06	1,82186	12,5	Kvarc
50,1925	627,21	1,82066	5,8	
52,8837	25,04	1,72988	0,23	Siderit
54,2338	48,93	1,68997	0,45	
54,7241	310,46	1,67598	2,87	Kvarc
55,2276	217,21	1,66188	2,01	Kvarc
55,9665	102,97	1,64168	0,95	Klorit
59,8393	946,89	1,54435	8,76	Kvarc
60,0169	520,21	1,54403	4,81	
61,9767	129,4	1,49612	1,2	Ilit
62,8781	113,11	1,47682	1,05	Klorit
63,9085	202,28	1,45548	1,87	Kvarc
65,3468	26,27	1,42688	0,24	Siderit
67,6313	573,71	1,38413	5,31	Kvarc; Siderit; Klorit
68,0401	844,49	1,37681	7,81	Kvarc; Siderit
68,223	836,61	1,37697	7,74	

#### **4.3.5. RU-5**

Analizirani uzorak, netretiran i tretiran s 10 % HCl, sastoji se od gipsa i anhidrita (slika 4-9; tablica 4-13 i 4-14).



Slika 4-9. XRD uzorka RU-5 (rov Kokel)

**Tablica 4-13.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-5 (netretirani uzorak)

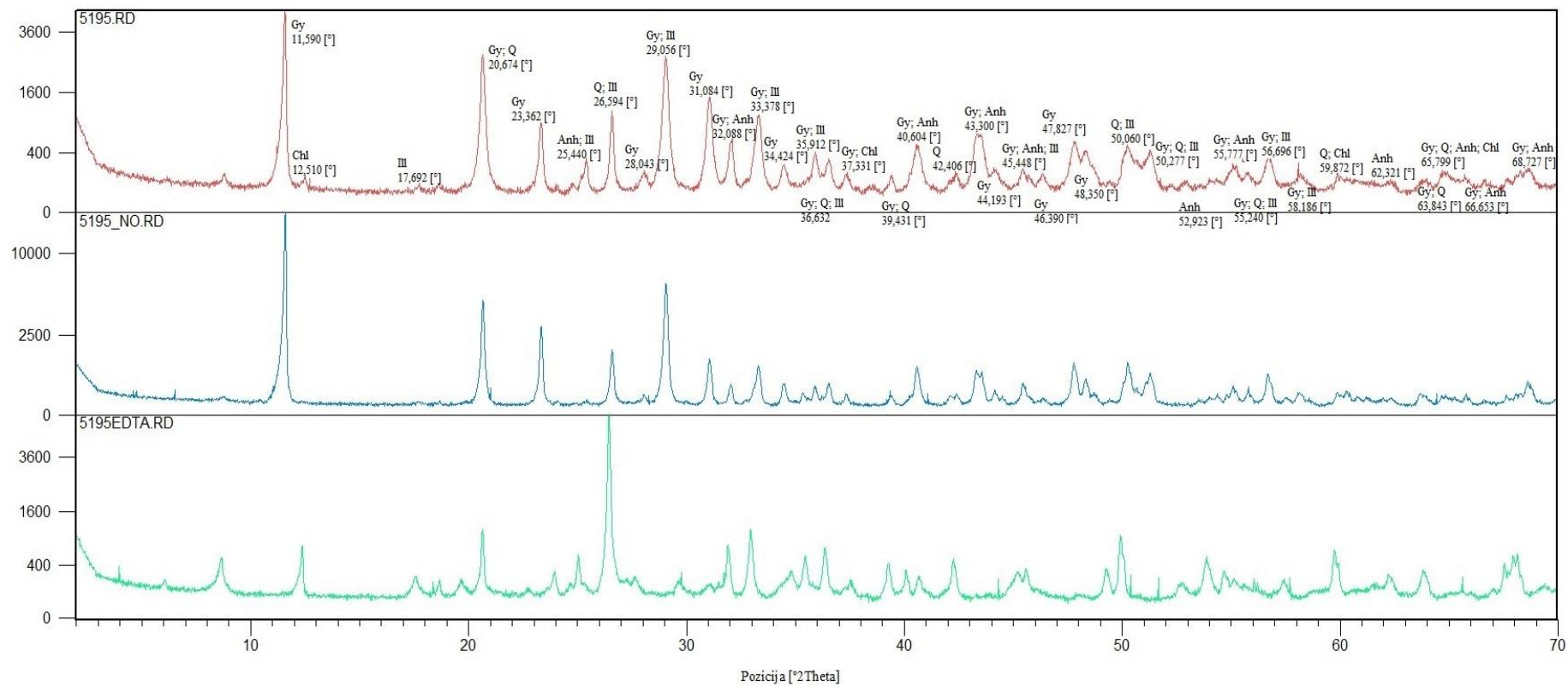
Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
11,6415	3158,16	7,60171	100	Gips
18,6744	28,54	4,75169	0,9	
20,7163	3056,24	4,28772	96,77	Gips
23,3838	661,52	3,8043	20,95	Gips
25,4831	145,82	3,49546	4,62	Anhidrit
28,122	128,96	3,17317	4,08	Gips
29,1346	2576,16	3,06515	81,57	Gips
31,1249	1889,16	2,87353	59,82	Gips; Anhidrit
32,0766	286,42	2,79042	9,07	Gips; Anhidrit
33,364	1251,79	2,68564	39,64	Gips
34,4999	172,52	2,59977	5,46	Gips
35,9448	391,06	2,49851	12,38	Gips
36,6341	222,21	2,45306	7,04	Gips
37,4144	129,44	2,40368	4,1	Gips
38,6323	26,32	2,33066	0,83	Anhidrit
40,7005	458,85	2,21688	14,53	Gips; Anhidrit
42,208	44,09	2,14112	1,4	Gips
43,3521	790,97	2,08723	25,05	Gips; Anhidrit
43,6192	693,52	2,07507	21,96	Gips
44,2304	163,64	2,0478	5,18	Gips
45,509	105,9	1,9932	3,35	Gips; Anhidrit
46,4588	92,76	1,95464	2,94	Gips
47,8522	499,23	1,90093	15,81	Gips
48,4392	396,54	1,87926	12,56	Gips; Anhidrit
50,3237	388,22	1,81322	12,29	Gips
51,3546	392,99	1,77921	12,44	Gips
54,4468	57,42	1,68525	1,82	Gips
55,1512	173,24	1,66538	5,49	Gips
55,8542	78,85	1,64608	2,5	Gips; Anhidrit
56,7292	281,19	1,62275	8,9	Gips
58,2891	98,06	1,58299	3,11	Gips
60,2926	31,43	1,53509	1	Gips
61,1368	40,12	1,5159	1,27	Gips; Anhidrit
62,3508	19,91	1,48927	0,63	Anhidrit
63,7395	35,75	1,46014	1,13	Gips
64,8059	128,81	1,43866	4,08	Gips
65,8658	61,48	1,41806	1,95	Gips; Anhidrit
66,7136	49,4	1,40208	1,56	Gips; Anhidrit
68,6777	123,51	1,36557	3,91	Gips; Anhidrit

**Tablica 4-14.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-5 (tretiran s 10 % HCl)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
11,5964	15635,13	7,63112	100	Gips
18,5903	20,72	4,77301	0,13	Gips
20,6796	5715,87	4,29526	36,56	Gips
23,3555	3016,76	3,80884	19,29	Gips
25,4016	50,09	3,5065	0,32	Anhidrit
28,0718	113,39	3,17873	0,73	Gips
29,0637	7833,25	3,07247	50,1	Gips
31,0472	1064,45	2,88055	6,81	Gips
32,037	322,6	2,79378	2,06	Gips; Anhidrit
32,6949	43,51	2,73905	0,28	Gips
33,3157	942,95	2,68942	6,03	Gips
34,4715	427,09	2,60184	2,73	Gips
35,336	134,25	2,54015	0,86	Gips
35,9123	273,04	2,50069	1,75	Gips
36,5476	343,35	2,45867	2,2	Gips
37,3201	163,83	2,40953	1,05	Gips
40,5768	1057,56	2,22335	6,76	Gips
42,1003	93,03	2,14635	0,59	Gips
43,2899	734,26	2,09009	4,7	Gips; Anhidrit
43,5572	683,81	2,07788	4,37	Gips
44,1387	219,24	2,05184	1,4	Gips
44,519	75,49	2,0352	0,48	Gips
45,4415	358,75	1,99601	2,29	Gips; Anhidrit
46,376	45,18	1,95794	0,29	Gips
47,7721	1043,41	1,90393	6,67	Gips
48,3138	489,88	1,88384	3,13	Gips
48,7178	121,13	1,86916	0,77	Gips; Anhidrit
50,2714	1060,91	1,81498	6,79	Gips
50,6444	196,49	1,80099	1,26	Gips
51,2904	742,8	1,77982	4,75	Gips
53,5196	46,93	1,71224	0,3	Gips
54,3534	72,9	1,68793	0,47	Gips
55,0734	237,32	1,66755	1,52	Gips
55,7785	142,04	1,64813	0,91	Gips; Anhidrit
56,6929	658,81	1,62236	4,21	Gips
56,8572	388,08	1,62208	2,48	
57,4847	45,71	1,60188	0,29	Gips
58,1123	159,7	1,58607	1,02	Gips
60,2922	195,89	1,53383	1,25	Gips
60,7932	55,64	1,52238	0,36	Gips; Anhidrit
61,1681	32,7	1,51395	0,21	Gips; Anhidrit
61,9486	26,28	1,49673	0,17	Gips
63,6622	167,49	1,46051	1,07	Gips
64,8077	111,26	1,43744	0,71	Gips
65,7567	82,78	1,41897	0,53	Gips; Anhidrit
66,6695	37,91	1,40174	0,24	Gips; Anhidrit
68,6223	395,07	1,36654	2,53	Gips; Anhidrit
68,8411	206,03	1,36273	1,32	Gips

#### **4.3.6. RU-6**

Analizirani uzorak sadrži gips, ilit, kvarc, anhidrit i klorit. Uzorak tretiran s 10 % HCl sadrži gips i kvarc. Uzorak tretiran s EDTA-om sadrži siderit, pirit, greigit, klorit, kvarc i ilit (slika 4-10; tablica 4-15, 4-16 i 4-17).



Slika 4-10. XRD uzorka RU-6 (rov Kokel)

**Tablica 4-15.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-6 (netretirani uzorak)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,7977	78,78	10,05146	1,84	Ilit
11,5908	4288,47	7,6348	100	Gips
12,5102	61,53	7,07571	1,43	Klorit
17,6926	25,35	5,0131	0,59	Ilit
18,6647	28,17	4,75416	0,66	
20,6748	2627,16	4,29624	61,26	Gips; Kvarc
23,3624	794,05	3,80773	18,52	Gips
25,4405	208,38	3,50122	4,86	Anhidrit; Ilit
26,594	1069,06	3,35192	24,93	Kvarc; Ilit
28,0435	94,04	3,18188	2,19	Gips
29,0566	2572,36	3,0732	59,98	Gips; Ilit
31,0844	1360,05	2,87719	31,71	Gips
32,0884	471,61	2,78942	11	Gips ; Anhidrit
33,3785	861,5	2,6845	20,09	Gips; Ilit
34,4248	145,7	2,60527	3,4	Gips
35,9213	297,96	2,50009	6,95	Gips; Ilit
36,6325	196,66	2,45317	4,59	Gips; Kvarc; Ilit
37,331	89,39	2,40886	2,08	Gips; Klorit
38,4128	10,88	2,34347	0,25	Anhidrit
39,4312	90,46	2,28526	2,11	Gips; Kvarc
40,6049	421,23	2,22188	9,82	Gips; Anhidrit
42,4062	88,22	2,13157	2,06	Kvarc
43,3006	557,05	2,0896	12,99	Gips; Anhidrit
43,5657	542,08	2,07749	12,64	Gips
44,1936	118,4	2,04943	2,76	Gips
45,4481	127,85	1,99573	2,98	Gips; Anhidrit; Ilit
46,3902	86,87	1,95737	2,03	Gips
47,8271	456,89	1,90187	10,65	Gips
48,3503	329,2	1,88251	7,68	Gips
50,0602	217,24	1,82063	5,07	Kvarc; Ilit
50,2778	365,21	1,81476	8,52	Gips; Kvarc; Ilit
51,3167	317,66	1,78044	7,41	Gips
52,9235	29,07	1,73011	0,68	Anhidrit
55,2403	134,55	1,66291	3,14	Gips; Kvarc; Ilit
55,7771	65,34	1,64817	1,52	Gips; Anhidrit
56,6961	241,45	1,62362	5,63	Gips; Ilit
58,1865	87,57	1,58553	2,04	Gips; Ilit
59,8726	82,27	1,54485	1,92	Kvarc; Klorit
62,3212	41,25	1,48991	0,96	Anhidrit
63,8433	33,64	1,45801	0,78	Gips; Kvarc
64,7314	90,67	1,44014	2,11	Gips
65,7998	50,17	1,41932	1,17	Gips; Kvarc; Anhidrit; Klorit
66,6533	42,05	1,40321	0,98	Gips; Anhidrit
68,7273	109,48	1,36471	2,55	Gips; Anhidrit



**Tablica 4-16.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-6 (tretiran s 10 % HCl)

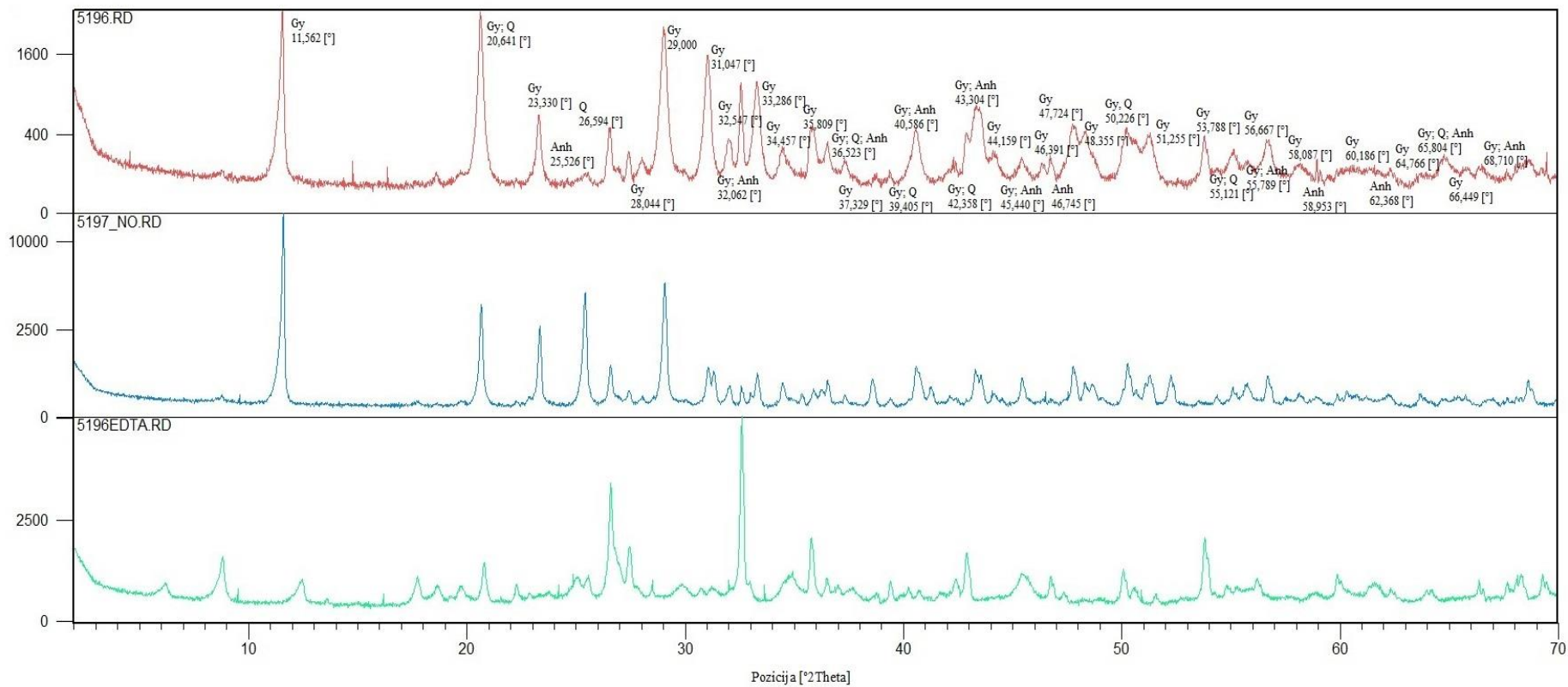
Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,7451	38,63	10,11179	0,25	
11,6016	15445,3	7,62775	100	Gips
17,9448	5,84	4,94321	0,04	
20,684	4988,06	4,29435	32,3	Gips; Kvarc
21,0212	227,18	4,22621	1,47	
23,3494	2889,84	3,80982	18,71	Gips
25,3811	18,71	3,50928	0,12	
26,5938	1540,32	3,35194	9,97	Kvarc
28,0554	83,52	3,18055	0,54	Gips
29,0665	6541,5	3,07218	42,35	Gips
31,055	1131,63	2,87985	7,33	Gips
32,0087	261,79	2,79619	1,69	Gips
33,3336	841,78	2,68801	5,45	Gips
34,4374	277	2,60434	1,79	Gips
35,3256	98,75	2,54087	0,64	Gips
35,8957	227,55	2,50181	1,47	Gips
36,5613	330,22	2,45778	2,14	Gips; Kvarc
37,3376	109,42	2,40845	0,71	Gips
39,4013	112,98	2,28693	0,73	Gips; Kvarc
40,5753	808,68	2,22343	5,24	Gips
42,1221	91,51	2,14529	0,59	Gips
42,4315	97,91	2,13036	0,63	Kvarc
43,3062	669,39	2,08934	4,33	Gips
43,5633	645,52	2,0776	4,18	Gips
44,1546	179,62	2,05114	1,16	Gips
44,5156	75,32	2,03535	0,49	Gips
45,4588	343,65	1,99529	2,22	Gips
46,3807	57,54	1,95775	0,37	Gips
47,7909	969,6	1,90322	6,28	Gips
48,3233	393,52	1,88349	2,55	Gips
48,7588	78,04	1,86768	0,51	Gips
50,2741	950,84	1,81489	6,16	Gips
50,6572	208,83	1,80057	1,35	Gips; Kvarc
51,0894	328,1	1,78634	2,12	Gips
51,2907	619,86	1,78128	4,01	Gips
54,3885	34,13	1,68692	0,22	Gips
55,1184	168,46	1,66492	1,09	Gips; Kvarc
55,7986	218,4	1,64622	1,41	Gips
56,6935	579,81	1,62369	3,75	Gips
57,5282	47,94	1,6021	0,31	Gips
58,0976	115,75	1,58775	0,75	Gips
59,88	118,96	1,54468	0,77	Kvarc
60,3201	122,69	1,53446	0,79	Gips
62,24	28,41	1,49166	0,18	Gips
63,6935	117,42	1,46108	0,76	Gips
64,7773	46,23	1,43923	0,3	Gips
65,3334	12,31	1,42832	0,08	Gips
65,7666	75,67	1,41878	0,49	Gips; Kvarc
66,6626	22,75	1,40303	0,15	Gips
67,67	60,05	1,38343	0,39	Gips; Kvarc
68,6244	342,45	1,3665	2,22	Gips

**Tablica 4-17.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-6 (tretirani s EDTA-om)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,0734	76,35	14,55263	1,37	Klorit
8,6528	545,4	10,21948	9,78	
12,382	635,35	7,14867	11,4	Klorit
17,5829	165,67	5,04414	2,97	Ilit
18,6781	126,93	4,75076	2,28	Klorit
19,6779	98,74	4,51159	1,77	Ilit; Klorit
20,6725	993,65	4,29672	17,83	Kvarc; Klorit
22,7663	30,99	3,90607	0,56	Ilit
23,9437	175,31	3,71659	3,15	Ilit
25,0504	422,99	3,55485	7,59	Klorit
26,4593	5574,21	3,36868	100	Kvarc
27,6547	141,09	3,22572	2,53	
29,7306	68,58	3,00505	1,23	Ilit
31,0378	64,45	2,8814	1,16	Ilit
31,898	647,28	2,80564	11,61	Ilit; Siderit
32,9454	1017,16	2,71879	18,25	Pirit
34,8434	211,08	2,57492	3,79	Siderit
35,4562	427,64	2,53181	7,67	
36,3549	559,72	2,47126	10,04	Ilit; Greigit
37,5704	95,62	2,39405	1,72	
39,2814	344,26	2,29363	6,18	Kvarc
40,1101	214,61	2,24814	3,85	Ilit
40,6883	155,46	2,21751	2,79	Pirit
42,2447	352	2,13935	6,31	Siderit
44,3257	110,29	2,04362	1,98	
45,1961	204,51	2,00627	3,67	Kvarc; Ilit
45,5889	241,14	1,98989	4,33	Klorit
47,9858	19,41	1,89595	0,35	Greigit
49,2585	268,23	1,8499	4,81	
49,9474	862,7	1,82448	15,48	
50,1049	409,1	1,82363	7,34	
51,6817	161,67	1,76726	2,9	
52,7205	75,16	1,73485	1,35	Siderit
53,8651	345,56	1,70066	6,2	
54,6479	190,89	1,67814	3,42	
55,1287	105,95	1,66463	1,9	Kvarc
56,0683	130,21	1,63894	2,34	Klorit
56,2335	83,64	1,63858	1,5	
57,4028	114,23	1,60397	2,05	
57,6889	59,73	1,60066	1,07	
59,764	541,34	1,54612	9,71	
59,9375	313,83	1,54589	5,63	
62,2408	167,71	1,49041	3,01	Greigit
63,8194	239,5	1,45729	4,3	
65,6216	158,72	1,42157	2,85	Klorit
67,5515	327,64	1,38557	5,88	Kvarc; Greigit; Klorit
67,9562	436,36	1,3783	7,83	
68,158	456,59	1,37471	8,19	

### **3.4.7. RU-7J**

Analizirani netretirani uzorak sadrži gips, kvarc i anhidrit. Uzorak tretiran s 10 % HCl sadrži gips, kvarc, anhidrit i ilit. Uzorak tretiran s EDTA-om sadrži kvarc, pirit, ilit, markazit, greigit, klinoklor, te hematit u manjim količinama (slika 4-11; tablica 4-18, 4-19. i 4-20).



Slika 4-11. XRD uzorka RU-7J (jalovište)

**Tablica 4-18.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-7J (netretirani uzorak)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,6885	21,68	10,17752	0,85	
11,5625	2542,78	7,65348	100	Gips
18,6241	46,68	4,76443	1,84	
20,6415	2476,42	4,30309	97,39	Gip; Kvarc
23,3301	544,59	3,81293	21,42	Gips
25,5267	38,85	3,48959	1,53	Anhidrit
26,5944	344,39	3,35187	13,54	Kvarc
27,4011	160,58	3,25499	6,32	
28,0445	91,46	3,18177	3,6	Gips
29,0004	1967,94	3,07903	77,39	Gips
31,0478	1456,76	2,8805	57,29	Gips
32,062	220,23	2,79166	8,66	Gips; Anhidrit
32,5475	924,45	2,75112	36,36	Gips
33,2864	988,5	2,69172	38,87	Gips
34,4575	159,44	2,60287	6,27	Gips
35,8091	355,89	2,50766	14	Gips
36,5239	224,84	2,46022	8,84	Gips; Kvarc; Anhidrit
37,3294	93,79	2,40896	3,69	Gips
39,4057	46	2,28668	1,81	Gips; Kvarc
40,5861	361,63	2,22286	14,22	Gips; Anhidrit
42,3582	51,02	2,13388	2,01	Gips; Kvarc
42,8629	301,12	2,10991	11,84	
43,3047	608,59	2,08941	23,93	Gips; Anhidrit
43,5588	533,7	2,07781	20,99	Gips; Anhidrit
44,1594	130,73	2,05093	5,14	Gips
45,4404	103,35	1,99605	4,06	Gips; Anhidrit
46,3913	60,51	1,95733	2,38	Gips
46,7451	98,45	1,94334	3,87	Anhidrit
47,724	372,64	1,90574	14,65	Gips
48,3559	326,34	1,8823	12,83	Gips
50,2266	353,92	1,81649	13,92	Gips; Kvarc
51,255	302,89	1,78244	11,91	Gips
53,7886	303,44	1,70431	11,93	Gips
55,1218	146,74	1,6662	5,77	Gips; Kvarc
55,7895	70,1	1,64783	2,76	Gips; Anhidrit
56,6678	231,86	1,62436	9,12	Gips
58,0871	59,46	1,58801	2,34	Gips
58,9532	118,7	1,56543	4,67	Anhidrit
60,1868	36,91	1,53753	1,45	Gips
62,3686	46,99	1,48889	1,85	Anhidrit
64,7666	117,15	1,43944	4,61	Gips
65,8046	42,14	1,41923	1,66	Gips; Kvarc; Anhidrit
66,4492	45,52	1,40702	1,79	Gips
68,7106	65,21	1,36613	2,56	Gips; Anhidrit

**Tablica 4-19.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-7J (tretiran s 10 % HCl)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,8155	60,98	10,03124	0,42	Ilit
11,5996	14678,27	7,62904	100	Gips
17,6821	33,58	5,01607	0,23	Ilit
18,6492	38,12	4,75806	0,26	Gips
20,6817	4585	4,29482	31,24	Gips; Kvarc
23,3602	2860,04	3,8081	19,48	Gips
25,5566	60,88	3,48558	0,41	Anhidrit
26,6019	776,58	3,35094	5,29	Kvarc; Ilit
27,5007	168,23	3,24343	1,15	
28,084	123,72	3,17738	0,84	Gips
29,0681	6235,04	3,07201	42,48	Gips
31,0672	1181,38	2,87874	8,05	Gips; Ilit
32,0475	335,72	2,79289	2,29	Gips; Anhidrit; Ilit
32,6238	86,79	2,74486	0,59	Gips
33,3181	959,67	2,68923	6,54	Gips
34,4716	360,32	2,60184	2,45	Gips
35,3678	120,97	2,53794	0,82	Gips
35,9017	333,25	2,50141	2,27	Gips; Ilit
36,5813	330,13	2,45648	2,25	Gips; Kvarc; Ilit
37,3517	157,85	2,40757	1,08	Gips
39,4021	62,73	2,28688	0,43	Gips; Kvarc
40,5915	957,93	2,22258	6,53	Gips
42,1237	97,17	2,14521	0,66	Gips
42,439	81,77	2,13	0,56	Kvarc
43,2987	704,01	2,08969	4,8	Gips; Anhidrit
43,5545	684,02	2,07628	4,66	Gips
44,1758	217,01	2,05021	1,48	Gips
45,4645	393,52	1,99505	2,68	Gips; Anhidrit
46,3878	85,95	1,95747	0,59	Gips
47,7743	981,6	1,90385	6,69	Gips
48,3295	508,39	1,88327	3,46	Gips
48,74	121,89	1,86836	0,83	Gips; Anhidrit
50,2617	873,26	1,81531	5,95	Gips; Kvarc
50,6573	270,75	1,80056	1,84	Gips; Kvarc
51,3171	566,61	1,78043	3,86	Gips
53,5182	55,16	1,71228	0,38	Gips
53,8066	241,82	1,70237	1,65	
53,9545	119,86	1,70227	0,82	
54,3974	101,43	1,68527	0,69	Gips
55,0831	257,73	1,6659	1,76	Gips
55,762	172,89	1,64722	1,18	Gips; Anhidrit
56,6679	563,47	1,62301	3,84	Gips
58,2561	251,92	1,58249	1,72	Gips
60,2923	168,56	1,53383	1,15	Gips
61,3163	84,24	1,51064	0,57	Gips
61,8455	50,47	1,49898	0,34	Gips; Ilit
63,666	140,09	1,46043	0,95	Gips
64,6426	110,15	1,44071	0,75	Gips
64,8797	97,68	1,43602	0,67	Gips
65,8342	66,42	1,41749	0,45	Gips; Kvarc; Anhidrit
67,653	49,99	1,38374	0,34	Gips; Kvarc
68,6114	390,76	1,36673	2,66	Gips; Anhidrit
68,8229	263,88	1,36643	1,8	

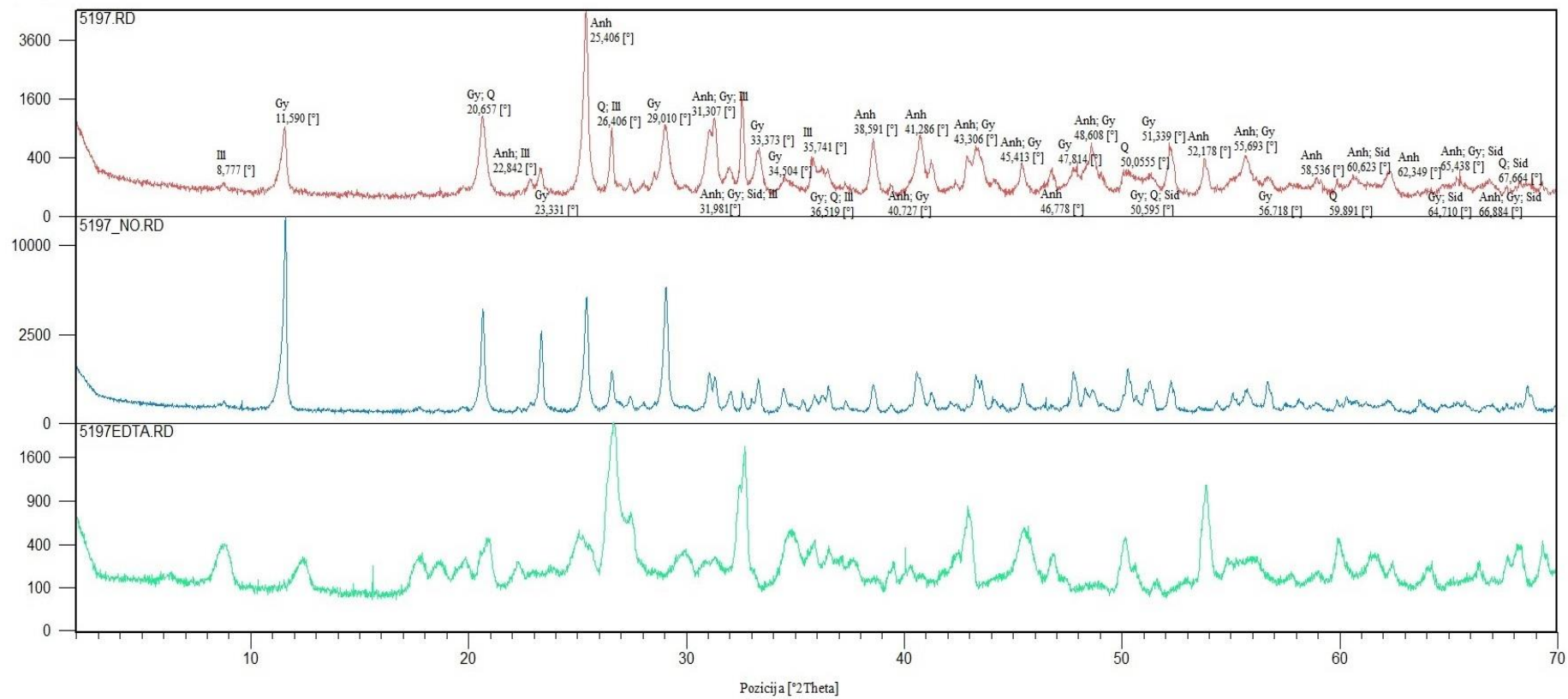
**Tablica 4-20.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-7J (tretirani s EDTA-om)

Pozicija [°2 $\theta$ .]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,2126	188,02	14,22685	1,91	Klinoklor
8,8268	875,36	10,01836	8,87	Ilit
12,4554	328,99	7,10673	3,33	Klinoklor
13,6103	54,06	6,50619	0,55	
17,745	382,19	4,99842	3,87	Ilit
18,6459	173,31	4,75891	1,76	Klinoklor
19,7431	165,46	4,49683	1,68	Ilit
20,8219	706,87	4,26623	7,17	Kvarc
22,264	186,95	3,99305	1,9	
22,8906	57,99	3,88514	0,59	Ilit
25,1179	311,69	3,54545	3,16	
25,5838	349,25	3,48193	3,54	Ilit; Markazit; Greigit
26,596	4393,76	3,35167	44,54	Kvarc Ilit
27,4756	1135,27	3,24633	11,51	
28,4943	242,86	3,13255	2,46	Pirit
29,8942	156,74	2,98898	1,59	Ilit; Greigit
30,732	86,8	2,90937	0,88	
31,2667	87,55	2,86082	0,89	Klinoklor; Ilit; Greigit
32,0082	218,17	2,79622	2,21	Ilit
32,5997	9865,21	2,74456	100	
32,6972	4100,09	2,7434	41,56	
32,9974	229,02	2,71238	2,32	Pirit; Hematit; Markazit
34,9525	332,79	2,56501	3,37	Ilit
35,7813	1423,74	2,50747	14,43	Ilit
36,4947	231,55	2,46008	2,35	Kvarc; Ilit; Greigit
36,6912	36,89	2,44735	0,37	Klinoklor; Kvarc
37,0343	99,68	2,42546	1,01	Pirit; Markazit
37,6628	91,31	2,38642	0,93	Klinoklor
38,8077	46,05	2,31861	0,47	Markazit
39,4153	275,35	2,28425	2,79	Kvarc
40,2454	159,06	2,23904	1,61	Kvarc; Ilit
40,7593	89,85	2,21198	0,91	Pirit; Hematit
42,411	296,29	2,12958	3	Kvarc
42,9064	940,36	2,10613	9,53	
45,4309	376,83	1,99479	3,82	
46,7566	351,88	1,94128	3,57	
47,3498	81,54	1,91833	0,83	Pirit
50,0797	522,15	1,81997	5,29	Klinoklor; Kvarc
50,5447	160,55	1,80431	1,63	Pirit; Kvarc
51,5362	77,12	1,7719	0,78	
53,8131	1498,39	1,70218	15,19	Hematit
53,9737	771,94	1,70171	7,82	
54,8006	122,35	1,67382	1,24	Klinoklor; Kvarc; Greigit
56,2067	270,53	1,63523	2,74	Pirit
58,9202	58,75	1,56623	0,6	Pirit; Greigit
59,8857	383,66	1,54327	3,89	Klinoklor; Kvarc
61,7043	155,91	1,50207	1,58	Pirit; Ilit; Greigit
62,338	101,51	1,48832	1,03	Hematit; Greigit
64,21	119,05	1,44937	1,21	Pirit; Kvarc
66,3778	267,62	1,40719	2,71	Klinoklor
66,5711	99,08	1,40706	1	
67,6803	183,54	1,38325	1,86	Kvarc; Greigit
68,2749	400,74	1,37264	4,06	Kvarc; Markazit
69,294	398,21	1,35492	4,04	Pirit
69,4755	229,19	1,35518	2,32	

### **3.4.8. RU-8J**

Analizirani netretirani uzorak sadrži gips, kvarc, ilit, anhidrit i siderit. Uzorak tretiran s 10 % HCl sadrži gips anhidrit, kvarc i ilit. Uzorak tretiran s EDTA-om sadrži kvarc, ilit, greigit, markazit, klinoklor i siderit u manjim količinama slika (4-12; tablica 4-21, 4-22. i 4-23).





Slika 4-12. XRD uzorka RU-8J (jalovište)

**Tablica 4-21.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-8J (netretirani uzorak)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,7774	39,64	10,07467	0,82	Ilit
11,5905	787,01	7,63499	16,27	Gips
20,6575	1041,26	4,2998	21,53	Gips; Kvarc
22,8429	87,72	3,89314	1,81	Anhidrit; Ilit
23,3319	174,11	3,81264	3,6	Gips
25,4067	4836,52	3,50581	100	Anhidrit
26,5844	793,57	3,3531	16,41	Kvarc; Ilit
27,4144	65,65	3,25345	1,36	
29,0102	848,1	3,07801	17,54	Gips
31,0336	737,17	2,88178	15,24	Gips; Ilit
31,3073	999,47	2,85721	20,67	Anhidrit; Gips; Ilit
31,9812	168,78	2,79853	3,49	Anhidrit; Gips; Siderit; Ilit
32,5499	1611,25	2,75092	33,31	
33,3734	396,21	2,6849	8,19	Gips
34,5046	81,39	2,59942	1,68	Gips
35,7418	256,48	2,51015	5,3	Ilit
36,5199	151,09	2,46048	3,12	Gips; Kvarc; Ilit
38,5914	616,22	2,33304	12,74	Anhidrit
39,4206	48,89	2,28585	1,01	Gips; Kvarc
40,7271	666,55	2,21549	13,78	Anhidrit; Gips
41,286	244,17	2,18678	5,05	Anhidrit
42,9064	331,92	2,10788	6,86	
43,3066	442,63	2,08932	9,15	Anhidrit; Gips
44,198	69,06	2,04923	1,43	Gips
45,4139	253,46	1,99715	5,24	Anhidrit; Gips
46,7789	146,37	1,94201	3,03	Anhidrit
47,8143	155,84	1,90235	3,22	Gips
48,6028	526,5	1,87176	10,89	Anhidrit; Gips
50,0555	109,68	1,8223	2,27	Kvarc
50,5955	81,59	1,80411	1,69	Gips; Kvarc; Siderit
51,3397	97,07	1,77969	2,01	Gips
52,178	543,97	1,75161	11,25	Anhidrit
53,8027	309,17	1,70249	6,39	
55,6935	325,67	1,65045	6,73	Anhidrit; Gips
56,7181	83,64	1,62304	1,73	Gips
58,9369	84,2	1,56712	1,74	Anhidrit
59,8918	84,89	1,54312	1,76	Kvarc
60,623	92,52	1,52751	1,91	Anhidrit; Siderit
62,3493	161	1,48931	3,33	Anhidrit
64,7104	29,91	1,44056	0,62	Gips; Siderit
65,4384	71,42	1,42628	1,48	Anhidrit; Gips; Siderit
66,8849	72,51	1,39891	1,5	Anhidrit; Gips; Siderit
67,6648	34,3	1,38353	0,71	Kvarc; Siderit
68,4669	41,77	1,37039	0,86	Anhidrit; Gips
69,3371	28,03	1,35419	0,58	Siderit

**Tablica 4-22.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-8J (tretiran s 10 % HCl)

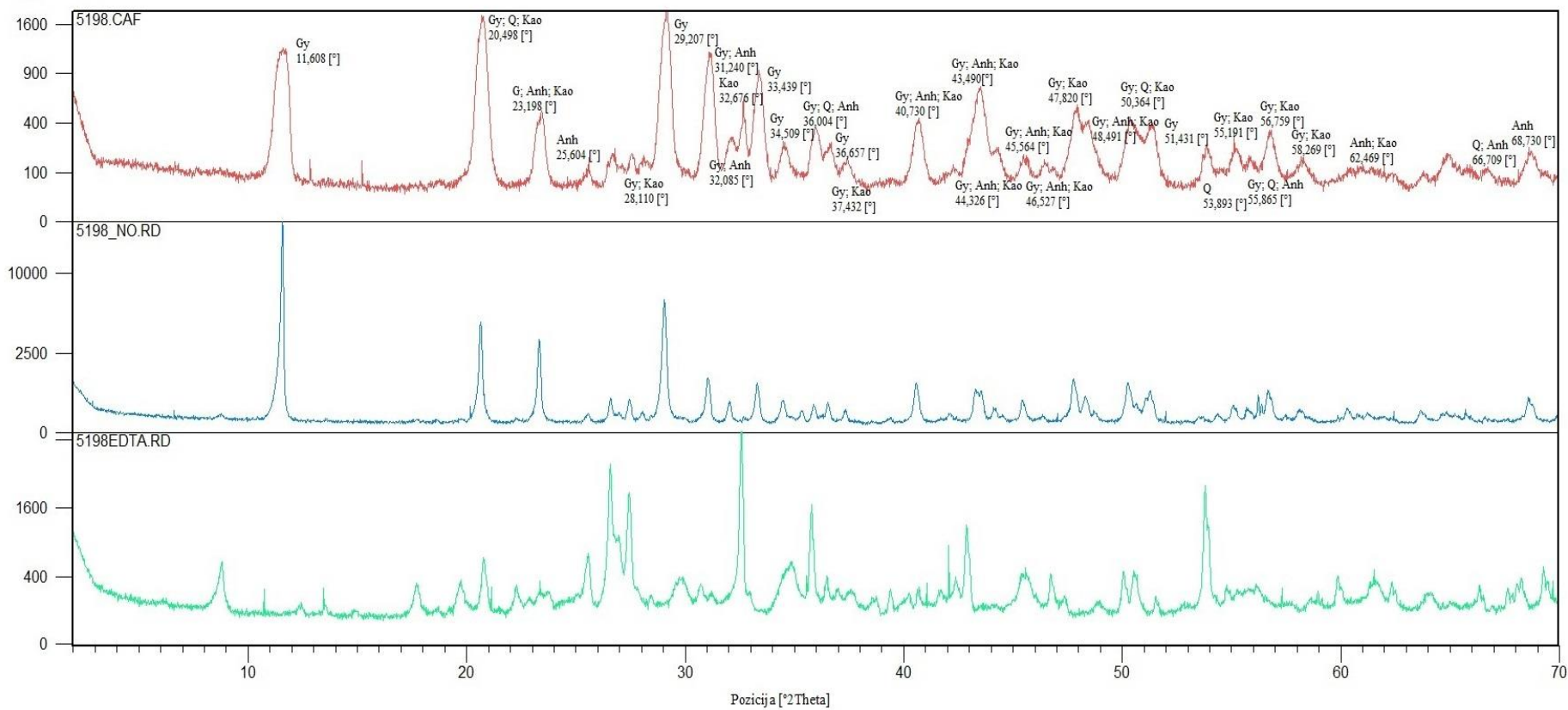
Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,1752	28	10,81541	0,21	
8,7879	60,31	10,06267	0,46	Ilit
11,6043	13126,38	7,62597	100	Gips
17,7347	29,76	5,00129	0,23	Ilit
19,7794	25,66	4,48867	0,2	Ilit
20,6837	3981,56	4,29441	30,33	Gips; Kvarc
22,2621	23,23	3,99338	0,18	
22,8502	68,58	3,89191	0,52	Anhidrit; Ilit
23,3642	2599,46	3,80745	19,8	Gips
25,4276	4848,76	3,50297	36,94	Anhidrit
26,6006	762,47	3,35111	5,81	Kvarc; Ilit
27,4233	136,45	3,25241	1,04	
28,0659	52,73	3,17939	0,4	Gips
29,0658	5629,96	3,07225	42,89	Gips
30,0172	19,7	2,977	0,15	Ilit
31,0517	715,69	2,88015	5,45	Gips; Ilit
31,3365	585,82	2,85462	4,46	Gips; Anhidrit; Ilit
32,0577	250,36	2,79202	1,91	Gips; Anhidrit; Ilit
32,6088	206,01	2,74608	1,57	Gips
33,0138	137,63	2,71332	1,05	
33,3283	552,67	2,68843	4,21	Gips
34,4731	312,97	2,60173	2,38	Gips
35,3455	120,49	2,53738	0,92	Gips
35,9138	176,9	2,50059	1,35	Gips; Ilit
36,2501	178,8	2,47816	1,36	Gips; Anhidrit
36,5199	378,76	2,46048	2,89	Gips; Kvarc; Ilit
37,2997	96,29	2,41081	0,73	Gips
38,5955	415,26	2,3328	3,16	Anhidrit
39,4159	62,58	2,28611	0,48	Gips; Kvarc
40,5689	730,1	2,22377	5,56	Gips
41,2455	203,68	2,18883	1,55	Anhidrit
42,148	52,64	2,14403	0,4	Gips
43,2912	639,59	2,09003	4,87	Gips; Anhidrit
43,5579	501,45	2,07785	3,82	Gips
44,1266	95,8	2,05238	0,73	Gips
45,4567	427,14	1,99537	3,25	Gips; Anhidrit
46,5311	61,31	1,95016	0,47	Gips
47,7695	754,67	1,90403	5,75	Gips
48,3204	305,59	1,88204	2,33	Gips
48,6721	253,07	1,87081	1,93	Gips; Anhidrit
50,2779	851,47	1,81326	6,49	Gips
50,4268	451,33	1,81275	3,44	
50,6567	176,78	1,80058	1,35	Gips; Kvarc
51,099	299,28	1,78603	2,28	Gips
51,2811	477,99	1,78012	3,64	Gips
52,2709	467,95	1,74871	3,56	Anhidrit
53,5488	25,1	1,70996	0,19	Gips
54,352	57,65	1,68657	0,44	Gips
55,0867	178,97	1,6658	1,36	Gips; Kvarc
55,7243	236,98	1,64824	1,81	Gips; Anhidrit
56,6929	471,32	1,62236	3,59	Gips
57,4889	43,25	1,60177	0,33	Gips
58,1147	84,42	1,58601	0,64	Gips
58,9761	52,35	1,56488	0,4	Anhidrit
59,9051	74,4	1,54281	0,57	Kvarc
60,3002	144,32	1,53364	1,1	Gips
62,2018	97,12	1,49125	0,74	Gips; Anhidrit
63,6712	109,96	1,46033	0,84	Gips
64,731	33,9	1,43895	0,26	Gips
65,3618	46,28	1,42659	0,35	Gips; Anhidrit
65,7603	92,81	1,4189	0,71	Gips; Anhidrit; Kvarc
66,9599	49,8	1,39637	0,38	Gips; Anhidrit
67,6834	59,45	1,38319	0,45	Gips; Kvarc
68,6304	319,69	1,3664	2,44	Gips; Anhidrit

**Tablica 4-23.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-8J (tretirani s EDTA-om)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
6,2135	28,42	14,22476	0,95	Klinoklor
8,8686	267,73	9,97124	8,91	Ilit
12,5028	155,44	7,07987	5,17	Klinoklor
17,8288	178,12	4,97511	5,93	Ilit
18,7233	126,45	4,73939	4,21	Klinoklor
19,8642	160,37	4,46969	5,34	Ilit
20,5337	186,32	4,32545	6,2	Kvarc
20,9855	309,45	4,23334	10,3	Klinoklor
22,2801	110,58	3,99019	3,68	
25,0659	293,75	3,55269	9,78	Klinoklor; Siderit
26,3749	958,03	3,37926	31,89	Ilit; Kvarc
26,726	2000,54	3,33566	66,6	Klinoklor; Ilit
27,4813	516,22	3,24568	17,18	
30,0227	138,91	2,97647	4,62	Klinoklor; Ilit; Greigit
31,3462	111,97	2,85375	3,73	Klinoklor; Ilit; Greigit
32,68	3004,02	2,74026	100	Markazit; Hematit
34,6717	350,06	2,58728	11,65	Klinoklor; Siderit
35,9108	275,38	2,5008	9,17	Ilit; Kvarc
36,5732	204,44	2,45701	6,81	Klinoklor; Ilit; Greigit
37,885	72,96	2,37489	2,43	Klinoklor
39,5378	102,77	2,27935	3,42	Kvarc
40,0738	91,06	2,24823	3,03	Klinoklor; Ilit; Hematit; Greigit
42,9701	832,31	2,1049	27,71	Hematit
45,5002	420,79	1,99357	14,01	Klinoklor; Ilit
46,8737	197,35	1,9383	6,57	Markazit
50,1584	353,79	1,8188	11,78	Klinoklor; Kvarc
51,5875	48,63	1,77173	1,62	Markazit
53,8785	990,97	1,70168	32,99	Klinoklor; Kvarc
54,8686	126,93	1,67329	4,23	Klinoklor; Kvarc ; Greigit
56,2072	130,23	1,63658	4,34	Kvarc; Hematit
57,774	41,92	1,59587	1,4	Markazit
59,0086	45,32	1,56539	1,51	Klinoklor; Kvarc ; Greigit
59,943	301,46	1,5432	10,04	Klinoklor
61,731	163,68	1,50273	5,45	Klinoklor; Ilit; Siderit; Hematit; Greigit
62,4365	115,74	1,48744	3,85	Klinoklor; Greigit
64,2334	124,82	1,4501	4,15	Kvarc
66,3955	117,08	1,40686	3,9	Klinoklor; Kvarc
67,7188	153,31	1,3837	5,1	Siderit; Greigit
68,3201	241,48	1,37298	8,04	Markazit
69,3381	265,64	1,35417	8,84	Klinoklor; Siderit

### **3.4.9. RU-9J**

Analizirani netretirani uzorak sadrži gips, kvarc, kaolinita i anhidrit. Uzorak tretiran s 10 % HCl sadrži gips, ilit i kvarc. Uzorak tretiran s EDTA-om sadrži kvarc, ilit, greigit, pirit, barit markazit i hematit (slika 4-13; tablica 4-24, 4-25 i 4-26).



Slika 4-13. XRD uzorka RU-9J (jalovište)

**Tablica 4-24.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-9J (netretirani uzorak)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
11,6087	1525,5	7,62311	93,58	Gips
20,498	1058,11	4,33291	64,91	Gips; Kvarc; Kaolinit
20,8158	1533,35	4,26745	94,06	Gips
23,1988	288,46	3,83422	17,69	Gips; Anhidrit; Kaolinit
23,4932	410,91	3,78683	25,21	Gips; Kaolinit
25,6047	63,97	3,47914	3,92	Anhidrit
26,6889	109,82	3,34021	6,74	
27,5456	107,25	3,23825	6,58	
28,1105	68,52	3,17445	4,2	Gips; Kaolinit
29,2072	1630,2	3,0577	100	Gips
31,2408	931,05	2,86314	57,11	Gips; Anhidrit
32,0851	177,19	2,7897	10,87	Gips; Anhidrit
32,6761	509,75	2,74058	31,27	Kaolinit
33,4391	756,1	2,67977	46,38	Gips
34,5093	131,07	2,59908	8,04	Gips
36,0049	273,54	2,49447	16,78	Gips; Kvarc; Anhidrit; Kaolinit
36,6571	158,51	2,45158	9,72	Gips
37,432	91,39	2,40259	5,61	Gips; Kaolinit
40,7304	350,91	2,21532	21,53	Gips; Anhidrit; Kaolinit
43,4908	634,82	2,0809	38,94	Gips; Anhidrit; Kaolinit
44,3265	120,93	2,04359	7,42	
45,5646	69,77	1,9909	4,28	Gips; Anhidrit; Kaolinit
46,527	47,64	1,95194	2,92	Gips; Anhidrit ; Kaolinit
47,8204	396,74	1,90212	24,34	Gips; Kaolinit
48,4912	305,02	1,87736	18,71	Gips; Anhidrit ; Kaolinit
50,3649	339,03	1,81183	20,8	Gips; Kvarc ; Kaolinit
51,4314	290,74	1,77674	17,83	Gips
53,8931	162,23	1,70125	9,95	Kvarc
55,1915	146,84	1,66426	9,01	Gips; Kaolinit
55,8652	81,84	1,64578	5,02	Gips; Kvarc ; Anhidrit ; Kaolinit
56,7597	243,28	1,62195	14,92	Gips; Kaolinit
58,2697	82,97	1,58347	5,09	Gips; Kaolinit
62,4695	34,27	1,48673	2,1	Anhidrit ; Kaolinit
63,8147	36,6	1,4586	2,25	
64,9095	115,32	1,43662	7,07	
66,7094	48,6	1,40216	2,98	Kvarc; Anhidrit
68,7307	105,74	1,36465	6,49	Anhidrit

**Tablica 4-25.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-9J (tretiran s 10 % HCl)

Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,7426	43,44	10,11472	0,25	Ilit
11,5902	17353,87	7,63523	100	Gips
17,8928	9,43	4,95745	0,05	
19,8666	11,18	4,46915	0,06	Ilit
20,6748	4673,07	4,29624	26,93	Gips; Kvarc; Ilit
22,2918	26,38	3,98812	0,15	Ilit
23,3489	3350,72	3,80991	19,31	Gips
25,5821	92,29	3,48217	0,53	
26,6001	386,55	3,35116	2,23	Kvarc; Ilit
27,4424	349,25	3,25018	2,01	
28,0617	102,21	3,17985	0,59	Gips
29,0551	6788,66	3,07335	39,12	Gips; Ilit
31,0514	1111,35	2,88017	6,4	Gips; Ilit
32,0248	291,55	2,79482	1,68	Gips
33,3126	915,24	2,68966	5,27	Gips
34,4485	337,48	2,60353	1,94	Gips
35,3208	122,94	2,5412	0,71	Gips
35,8858	247,05	2,50248	1,42	Gips; Ilit
36,5341	291,67	2,45955	1,68	Gips; Kvarc; Ilit
37,3378	166,31	2,40844	0,96	Gips; Ilit
39,4335	40,78	2,28514	0,24	Gips; Kvarc; Ilit
40,5761	907,05	2,22339	5,23	Gips
42,117	78,01	2,14554	0,45	Gips
43,2815	648,21	2,09048	3,74	Gips; Ilit
43,549	609,07	2,07825	3,51	Gips; Ilit
44,1616	153,19	2,05083	0,88	Gips; Ilit
44,5367	60,32	2,03443	0,35	Gips
45,4547	353,32	1,99545	2,04	Gips
46,4036	50,57	1,95684	0,29	Gips
47,7651	1039,5	1,90419	5,99	Gips
48,3081	432,66	1,88405	2,49	Gips
48,7545	87,89	1,86784	0,51	Gips
50,2642	913,58	1,81522	5,26	Gips
51,095	377,9	1,78616	2,18	Gips
51,2848	616,24	1,78147	3,55	Gips
52,0015	131,73	1,75714	0,76	Gips
53,5829	35,36	1,71036	0,2	Gips
54,3696	63,47	1,68746	0,37	Gips
55,0619	194,15	1,66787	1,12	Gips; Kvarc; Ilit
55,7271	113,13	1,64953	0,65	Gips
56,2352	445,36	1,63447	2,57	Ilit
56,3867	242,79	1,63449	1,4	
56,6975	613,27	1,62224	3,53	Gips
57,4623	50,69	1,60245	0,29	Gips
58,0877	122	1,58668	0,7	Gips; Ilit
60,2947	157,53	1,53377	0,91	Gips
61,2036	60,11	1,51315	0,35	Gips
62,1923	10,75	1,49145	0,06	Gips
63,6551	121,37	1,46066	0,7	Gips
64,7476	57,06	1,43863	0,33	Gips
65,7057	147,82	1,41995	0,85	Gips; Kvarc
68,6189	301,94	1,3666	1,74	Gips



**Tablica 4-26.** Rezultati rendgenske difrakcijske analize RU-9J (tretirani s EDTA-om)

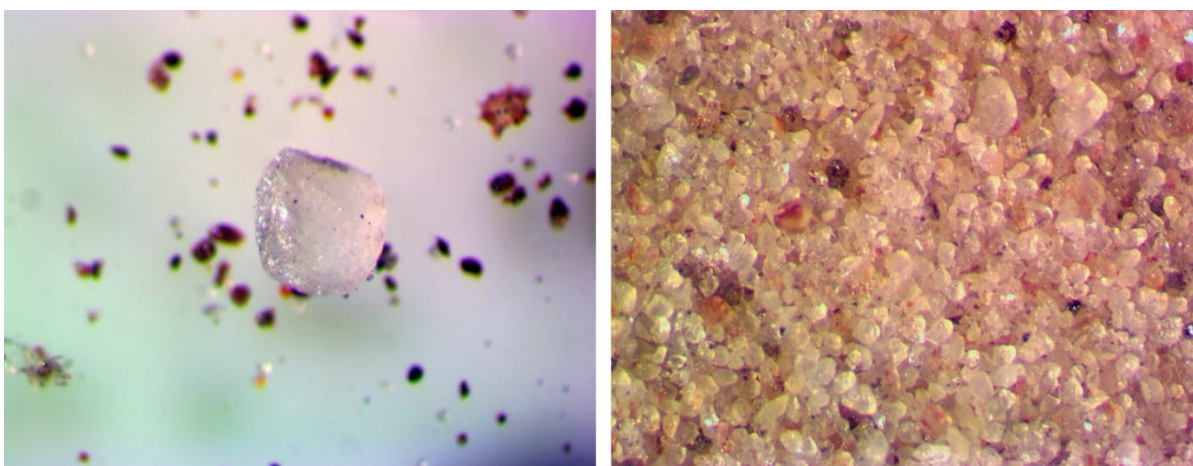
Pozicija [°2Th.]	Visina [cts]	d-razmak [Å]	Rel. Int. [%]	Mineral
8,8135	471,19	10,03351	12,6	Ilit
12,465	50,29	7,10127	1,34	
17,7064	238,99	5,00922	6,39	Ilit
19,7311	230,42	4,49954	6,16	Ilit; Barit
20,7666	489	4,27745	13,08	Kvarc
22,2961	200,49	3,98736	5,36	
23,7631	106,26	3,74443	2,84	Ilit; Hematit
25,6127	464,39	3,47807	12,42	Ilit; Barit; Greigit
26,5851	2601,2	3,35302	69,56	Kvarc; Ilit; Barit
27,0144	772,86	3,3007	20,67	
27,4448	1761,87	3,24991	47,11	
28,4433	57,25	3,13805	1,53	Pirit; Barit
29,893	204,37	2,98908	5,46	Ilit; Greigit
30,7375	245,8	2,90886	6,57	
31,2484	66,97	2,86246	1,79	Ilit; Barit; Greigit
32,5849	3739,65	2,74804	100	
32,9852	113,87	2,71561	3,04	Pirit; Markazit; Hematit
34,5064	291,09	2,59929	7,78	
34,8933	440,43	2,57135	11,78	Ilit; Hematit
35,803	1515	2,50808	40,51	Ilit; Barit
36,4979	256,14	2,46191	6,85	Kvarc; Ilit; Barit; Greigit
36,9919	123,68	2,43016	3,31	Pirit
37,7427	88,65	2,38353	2,37	
38,7924	52,93	2,32141	1,42	Barit; Markazit
39,4065	152,84	2,28664	4,09	Kvarc
40,2723	83,13	2,23945	2,22	Kvarc; Ilit; Barit; Hematit
40,6806	100,23	2,21791	2,68	Pirit; Barit
41,073	163,57	2,19581	4,37	Barit
41,6833	97,67	2,16686	2,61	
42,0793	683,06	2,1456	18,27	Barit
42,3941	226,74	2,13215	6,06	Kvarc; Barit
42,8972	1069,12	2,10831	28,59	Hematit
45,3926	254,73	1,99804	6,81	Ilit; Barit
46,7345	294,63	1,94214	7,88	
47,3937	91,97	1,91824	2,46	Pirit; Markazit
48,916	57,94	1,86205	1,55	Hematit
50,0799	348,37	1,82147	9,32	Kvarc
50,5324	332,91	1,80622	8,9	Kvarc; Pirit; Barit
51,5352	102,78	1,77194	2,75	Barit
53,8072	1973,31	1,70235	52,77	Barit
53,9657	1001,84	1,70194	26,79	
54,7833	122,77	1,67431	3,28	Kvarc; Barit; Markazit; Greigit
56,1866	143,8	1,63577	3,85	Pirit; Barit
57,6033	28,43	1,59887	0,76	Barit
58,9721	119,67	1,56497	3,2	Pirit; Barit; Greigit
59,8653	248,74	1,54374	6,65	Kvarc; Barit
61,6588	194,55	1,50307	5,2	Pirit; Ilit; Markazit; Greigit; Hematit
62,3591	212,53	1,48786	5,68	Barit; Greigit
64,0707	99,43	1,45218	2,66	Kvarc; Pirit
66,3591	188,5	1,40754	5,04	Barit
67,6417	126,3	1,38394	3,38	Kvarc; Barit; Greigit
68,045	171,22	1,37672	4,58	Kvarc; Barit
68,2567	254,56	1,37296	6,81	Kvarc; Barit; Markazit
69,3007	334,84	1,35481	8,95	Pirit

#### 4.4. Rezultati magnetne separacije

Analizirane uzorke iz jalovišta i rudnika Sveta Barbara, prethodno svrstane na laku i tešku frakciju, dalje dijelimo na magnetnu i nemagnetnu frakciju. Svakoj od navedenih skupina pripadaju karakteristični minerali. Dominantni minerali pronađeni u obrađenim uzorcima su kvarc, pirit i grigit, te u manjoj količini siderit i markazit (tablica 4-27).

##### (1) Kvarc

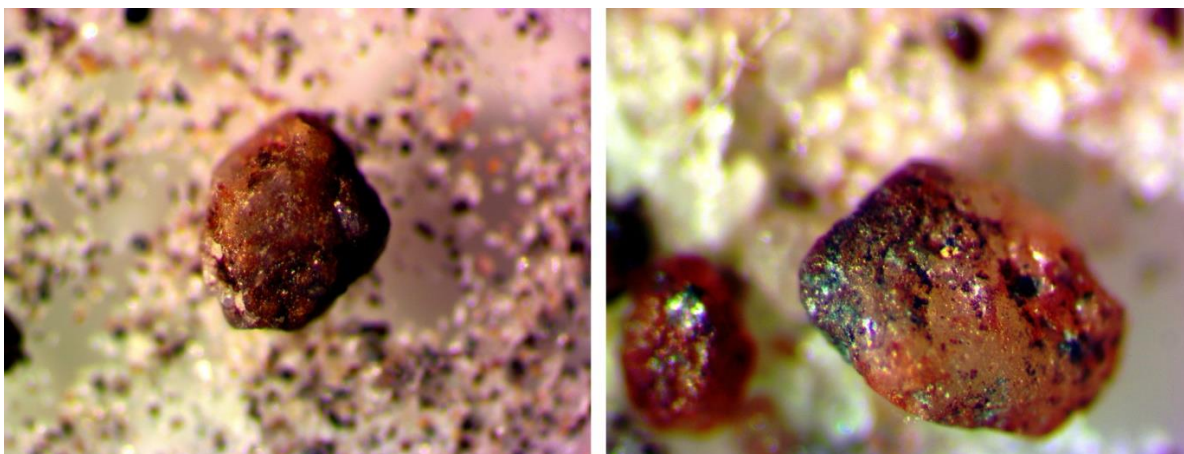
Kristali kvarca vidljivi su u svim uzorcima. Staklastog su sjaja te im boja varira od prozirno bijele do crvene, ovisno o prisutnosti željezovih iona (slika 4-14).



**Slika 4-14.** (RU-5 TM i RU-6 LNM, povećanje 40 i 50 puta)

##### (2) Siderit

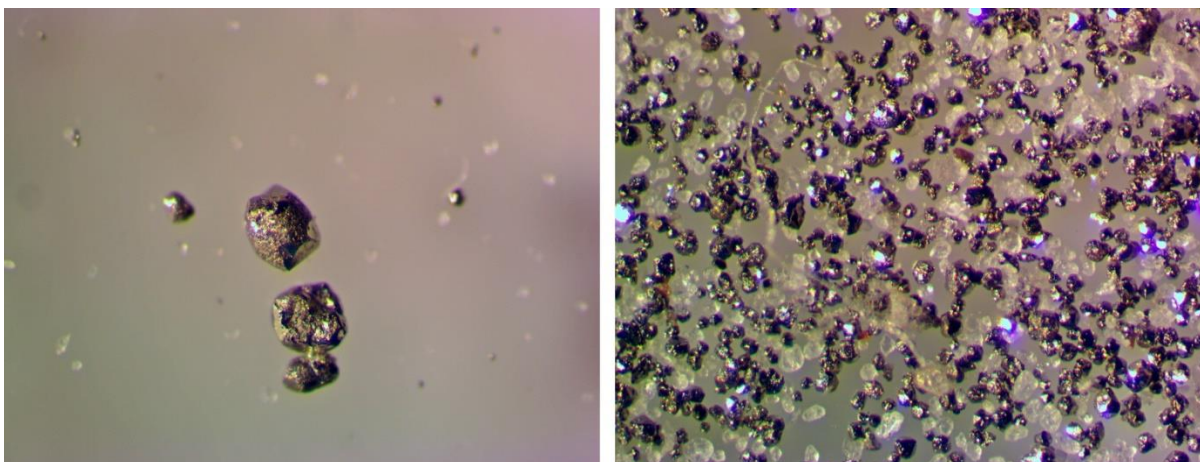
Kristali siderita prevladavaju u magnetnim frakcijama uzoraka kao sitni kristali smeđe i žute boje, dok se u nemagnetnim nalaze najčešće kao agregati s kvarcom, greigitom ili markazitom (slika 4-15).



**Slika 4-15.** (RU-6 LM i RU-6 LNM, povećanje 32 puta) Agregati siderita s greigitom i kvarcom

*(3) Pirit*

Kristali pirita zastupljeni su u svim frakcijama isključivši tešku magnetnu. Karakterističnog je izometričnog habitusa, sjajan, te svjetložute boje (slika 4-16).

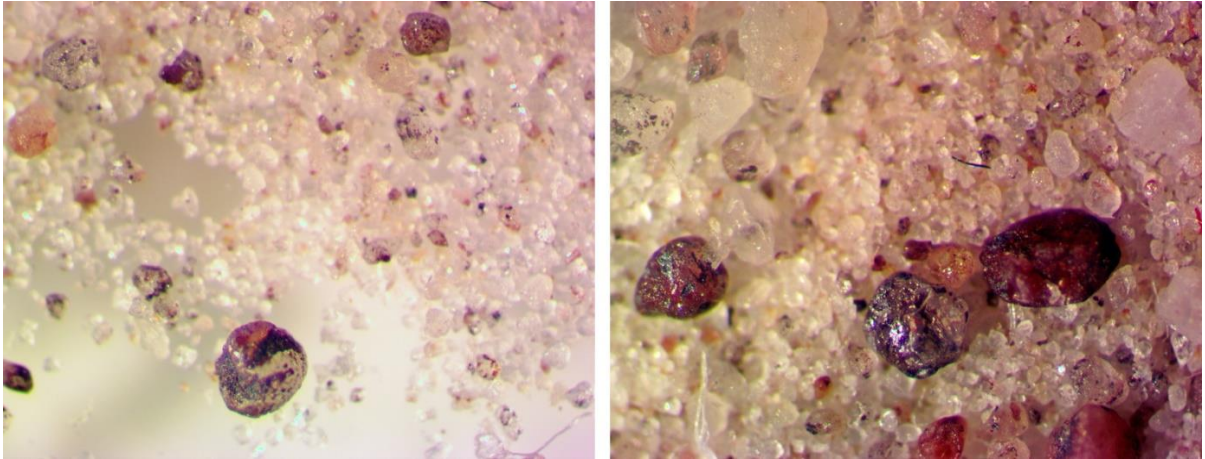


**Slika 4-16.** (RU-8J TNM) Kristali pirita, povećanje 40 i 50 puta

*(4) Markazit*

Kristale markazita nalazimo isključivo u nemagnetnim frakcijama. Kao rombska modifikacija  $\text{FeS}_2$  sadrži slična svojstva kao i pirit (slika 4-17).

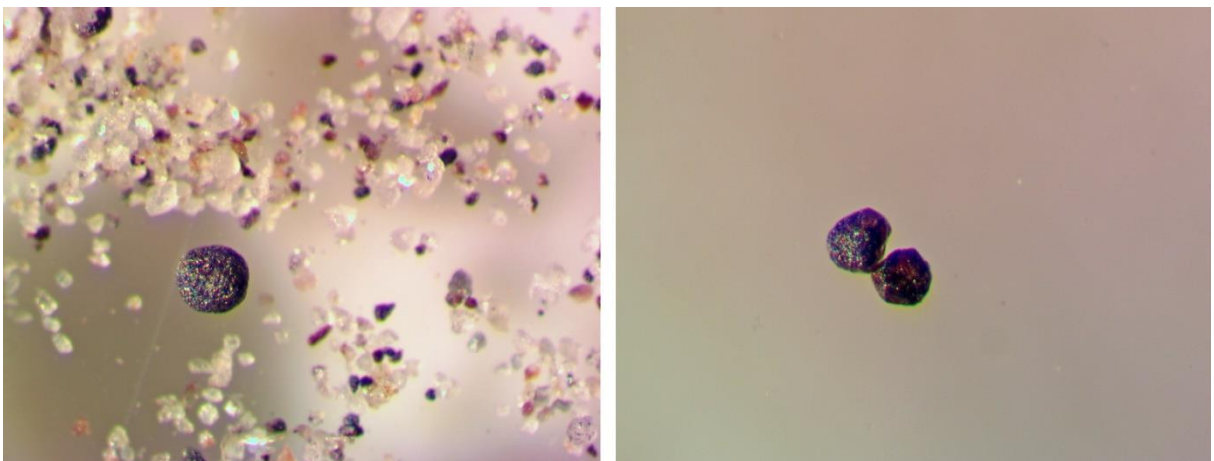




**Slika 4-17.** (RU-6 LNM, povećanje 40 puta) Kristali markazita

*(5) Greigit*

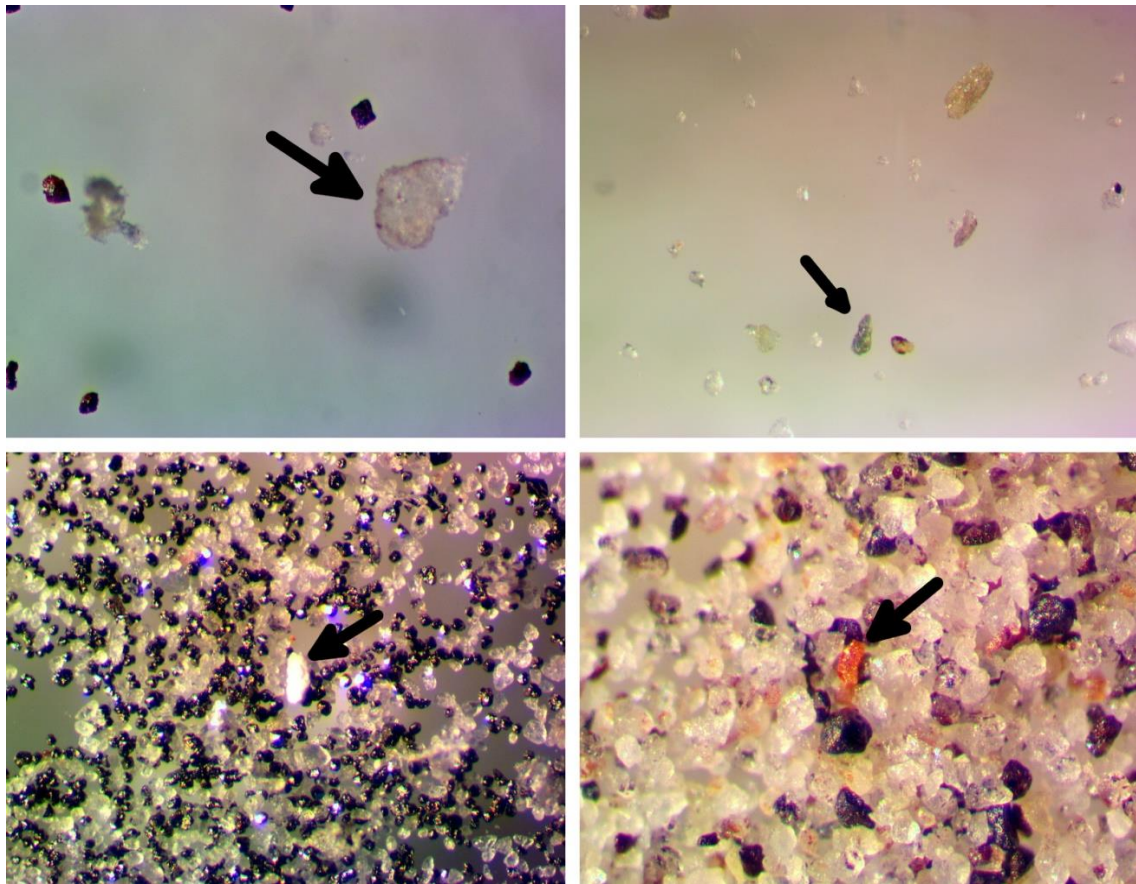
Kristali greigita zbog sastava i izrazitih feromagnetičkih svojstava dominantni su u teškim magnetnim frakcijama (slika 4-18).



**Slika 4-18.** (RU-6 TM i RU-6 TM, povećanje 40 puta) Kristali greigita

*(6) Ostali minerali*

Ostali minerali nalaze se u svim frakcijama u iznimno malim količinama. Zapaženi su žuti i blijedožuti lističasti kristali muskovita, izduženi trigonski kristali turmalina zelene boje, bijeli stupačasti kristali barita i u lakoj magnetnoj frakciji uzorka RU-6 mali kristal granata intenzivne crvene boje (slika 4-19).



**Slika 4-19.** (RU-1 LM, RU-6 LNM, RU-8 TNM, RU-6 LM, povećanje 50 puta) Ostali minerali

**Tablica 4-27.** Rezultati magnetske separacije uzoraka svih frakcija

Frakcija	Q	Sid	Py	Mrc	Grg	Gn	Grt	Zrm	Ms	Tur	Brt	
<b>Uzorak RU-1 5190</b>												
TNM 0.8 A 5°	+ -	+ -	+	+ -	+ -	-	+ -	-	+ -	-	-	
TM 0.8 A, 5°	+ -	+	-	+	+	-	-	-	-	+ -	+ -	
LNM 0.8 A, 5°	+	+ -	+	+ -	+ -	-	-	-	+ -	+ -	-	
LM 0.8 A, 5°	-	+	+ -	-	+	-	+ -	-	+ -	+ -	-	
<b>Uzorak RU-5 5194</b>												
TM 1.2 A, 5°	+ -	+	-	-	+	-	+	-	-	-	-	
TNM 1.2 A 5°	+	-	+ -	+ -	-	-	+ -	-	+ -	-	-	
<b>Uzorak RU-6 5195</b>												
LM 1.2 A, 5°	+	+ S*	+ -	-	+	-	-	-	-	+ -	-	Rov Sveto Trojstvo
LNM 1.2 A, 5°	+	+ - S*	+ -	+ -	+ -	-	+ -	-	-	+ -	-	Rov Kokel
TNM 1.2 A, 5°	+	-	+	+ -	+ -	-	-	-	-	+ -	-	Jalovište
TM 1.2 A, 5°	+ -	+ -	-	-	+	+ -	-	-	-	+ -	-	
<b>Uzorak RU-7J 5196</b>												
TM 1.2 A, 5°	+	+ -	-	+ -	+	-	-	-	-	-	-	
TNM 1.2 A, 5°	+	+ - S*	+	+ -	-	-	-	+ -	+	-	-	
<b>Uzorak RU-8J 5197</b>												
TM 1.2 A, 5°	+ -	+ -	-	+ -	+ -	-	-	-	-	-	-	
TNM 1.2 A, 5°	+	+ -	+	+ -	-	-	-	-	+ -	-	+ -	
<b>Uzorak RU-9J 5198</b>												
TM 1.2 A, 5°	+ -	-	-	-	+	-	-	-	+ -	-	-	
TNM 1.2 A, 5°	+	-	+	+ -	-	-	-	-	+ -	+ -	-	

Q – kvarc  
 Sid - siderit  
 Py - pirit  
 Mrc – marcasite  
 Grg – gregite  
 Gn – galenit  
 Grt granat  
 Zrm – cirkon  
 Ms – muskovit  
 Tur – turmalin  
 Brt – barit

#### 4.5. Mineraloška analiza netopljivog ostatka

Analizirani uzorci dominantno se sastoje od gipsa i anhidrita, a u manjoj količini nalazimo kvarc, ilit, hematit, kaolinit, hematit, barit, pirit, klorit, greigit i markazit (tablica 4-28).

Odabrani netretirani uzorci sadrže veliku količinu gipsa i anhidrita te u manjoj količini hematit, kvarc i ilit. Nakon tretiranja uzorka s 10 % HCl vidljiv je gubitak sulfata u gotovo svim uzorcima. Tretiranje s EDTA-om pokazuje potpuni gubitak sulfata te dominantni mineral postaje kvarc, a u gotovo svim uzorcima nalazimo pirit i greigit.

**Tablica 4-28.** Zbirna tablica mineraloškog sastava evaporita na osnovi rezultata XRD analize u pojedinim koracima otapanja

Uzorak	Netretirani (XRD)	10 % HCl (XRD)	Netopljivi ostatak	
			EDTA (XRD)	EDTA (binokular)
RU-1 (5190)	Gy>>Anh, Hem, Q	Gy>>Hem, Q	Q>>Hem, Kao, Ill	Q>Sid, Py, Grg
RU-2 (5191)	Gy>>Anh, Q	Gy>>Anh, Q	**Q>>Brt, Py	n.a.
RU-3 (5192)	Anh>Gy	Anh>>Sid	**Q>>Sid, Hem, Brt, Kao, Feld, Chl	n.a.
RU-4 (5193)	Anh>Gy, Q	Anh>Gy, Sid, Q ± Kao, Ill, ?Chl	Q>>Ms, Sid, Ill ± Kao	n.a.
RU-5 (5194)	Gy>>Anh	Gy>>Anh	n.a.	Q>>Sid, Grg
RU-6 (5195)	Gy>>Anh, Q, ± Ill	Gy>>Q, Kao ± Ill	Q>>Sid, Py, Grg ± Ill, Chl	Q>>Py, Sid, Grg
RU-7 (5196)	Gy>>Q, Anh ± Ill	Gy>>Q, Anh ± Ill	Q, Hem>>Py, Ill, Chl, Grg, Mrc	Q>>Sid, Py
RU-8 (5197)	Gy>Anh, Q, Sid ± Ill, Grt	Gy>Anh, Q ± Ill, Grt	Q, Hem>>Py, Ill, Chl, Grg, Mrc	Q>Py
RU-9 (5198)	Gy>>Q, Anh ± Ill	Gy>>Q, Anh, Ill	Q, Hem>>Py, Ill, Chl, Brt, Grg, Mrc	Q>Py

\*\*Q - unutarjni standard  
Grg - Greigit  
Mrc - Markazit

Ill - Illit  
Chl - klorit  
Brt - Barit

Kao - kaolinit  
Feld - feldspat

## **5. DISKUSIJA**

### **5.1. Rezultati AAS-a**

#### **5.1.1. Udio Fe u evaporitima**

Analiza udjela Fe u odabranim uzorcima pokazuje skokovite rezultate. Udio Fe u uzorcima gipsa uzetih iz rovova Sv. Trojstvo i Kokel varira od 0,01 do 4 vol %, tj. od 0,2 do 2 vol % (slika 4-3). Uzorci gipsa uzeti s jalovišta pokazuju konstantniji udio Fe naspram uzoraka iz rudnika te variraju od 0,35 do 0,48 %.

Navedeni rovovi nalaze se neposredno u blizini sideritnog rudnog tijela koje je okruženo željezovitim pješčenjakom, što je i uzrok povećane koncentracije željeza. Glavni rudni mineral željezovitih pješčenjaka je hematit; a u centralnom dijelu ležišta to je siderit, te u manjoj količini kvarc, barit i pirit. Željezoviti pješčenjak, u koji prelazi hematitna ruda, izgrađen je od slabo sortiranih zrna kvarca. Srednji udio Fe jednak je za sideritno rudno tijelo i za željezovite pješčenjake, a iznosi 19 %. Prema Markoviću (1998.) crvena sadra iz rova Vlašić sadržavala je 2,5 % Fe.

Prema Šinkovcu (1971) Fe dolazi prodorom hidrotermalnih otopina u more, te se taloži u formi siderita u vremenu postupnog oplićavanja mora. Dio siderita kristalizirao se već pri prolasku hidrotermalnih otopina kroz gornje dijelove nevezanih pijesaka. Izdizanje morskog dna nastavlja se i nakon stvaranja ležišta Fe rude, te se talože pijesci i šljunci, a u izoliranim bazenima nastaju veće količine anhidrita i gipsa. Uslijed istovremenog procesa došlo je do kontaminacije evaporita sa željezom.

#### **5.1.2. Udio Cu u evaporitima**

Analiza udjela Cu u uzorcima iz odabranih rovova ukazuje na relativno ujednačen niski udio elementa od 3,7 do 4,7 ppm-a sa malim skokom u uzorku RU-5 koji iznosi 6,2 ppm-a. Udio Cu analiziranih uzoraka s jalovišta pokazuje nešto višu koncentraciju Cu, međutim prema Gaou i Rudnicku (1998) i dalje se nalazi ispod srednje vrijednosti Cu u kontinentalnoj kori, koji iznosi 32 ppm-a.

Prema Šinkovcu (1971) najveća pojava sulfidne rude nalazi se neposredno ispod sideritnog rudnog tijela, a u obliku je žica koje presijecaju paleozojske pješčenjake. Žice su debele 5 do 20 cm, s iznimkama od 1 do 3 m. Glavni rudni mineral žica je siderit, zatim slijedi kvarc, a od sulfida najobilniji je pirit, zatim halkopirit, a galenit i sfalerit znatno su



rjeđi. Rudne žice stvarane su u mezo do epidermalnom području, te su permske starosti. Na blisku genetsku vezu ekshalacijsko-sedimentnog ležišta željezne rude s rudnim žicama upućuje njihova prostorna bliskost i paragenetska sličnost. Rudne žice vjerojano su malo mlađe od ležišta željezne rude, jer su pješčenjaci u kojima se žice nalaze morali prije stvaranja dijagenetski očvrnuti. Na taj zaključak upućuje i izrazito niska koncentracija Cu u evaporitima.

## **5.2 Sadržaj karbonata**

### **5.2.1. Sadržaj karbonata određen s 10 % HCl**

Analizirani uzorci tretirani s 10 % HCl pokazuju visoke udjele karbonata. Rezultati uzoraka uzetih iz rova Sv. Trojstvo skokoviti su te postižu najmanje i najveće vrijednosti mjerenja, tj. 16,1 % i 28,3 %. Rezultati rova Kokel i jalovišta ujednačeniji su te variraju 20,8 % do 25,4 %, tj. 24,4 % do 27,3 %.

Paralelno određivanju sadržaja karbonata terenskih uzoraka uzeto je 5 g čistog gipsa, koji je jednako tretiran s 10 % HCl. Rezultat mjerenja je gubitak od 53,67 % što ukazuje na činjenicu da 10 % HCl, osim karbonata, otapa i sulfate. U daljnjem nastavku rada rezultati otapanja karbonata s 10 % HCl nisu uključeni jer se smatraju netočnima.

Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzoraka dokazuju navedenu tvrdnju. U gotovo svim interpretacijama difraktograma uočena su smanjenja pikova sulfata nakon otapanja s 10 % HCl. Međutim, zbog prisutnosti velike količine gipsa i anhidrita u uzorcima ne može se sa sigurnošću odrediti prisutnost karbonata. Naime, intenzivni pikovi gipsa preklapaju se s pikovima karbonata, te bi za jednoznačnu odredbu bilo potrebno ukloniti gips. Općenito vrijedi pravilo da ukoliko je prisutnost minerala u smjesi >5 %, mogu se odrediti na rendgenogramu, te u našem slučaju ukoliko su karbonati prisutni u količini <5 %, nismo ih u mogućnosti pouzdano utvrditi rendgenogramom.

### **5.2.2. Sadržaj karbonata prema Scheibleru**

Analizirani uzorak pokazuje znatno niži rezultat sadržaja karbonata od istog uzorka tretiranog s 10% HCl. Međutim, zbog dokazane tvrdnje o gubitku sulfata djelovanjem HCl, rezultat analize sadržaja karbonata prema Scheibleru nije uzet kao relevantan te se neće razmatrati u daljnjem tekstu.

### 5.3. Udio evaporita

Udio evaporita u odabranim uzorcima nije sa sigurnošću određen. Glavni uzrok toga je nemogućnost točnog određivanja udjela karbonata prethodno navedenim metodama. Prema Bodineu i Fernalldu (1973) EDTA se smatra dobrim otapalom gipsa, anhidrita, dolomita, kalcita i aragonita te su rezultati otapanja svih uzoraka zbroj udjela evaporita i karbonata (tablica 4-28), a u netopljive ostatke ubrajamo željezove sulfide, okside i SiO<sub>2</sub> i minerale glina.

Prema Markoviću (1998), prilikom istraživanja 1954. godine utvrđeno je da uz gips (21-70,3 %) u uzorcima ima često ima i dosta anhidrita (2,4-46,6 %).

Prema Vrkljanu i Klanfaru (2010), kakvoća sirovine za proizvodnju gipsa se odnosi na udio i vrstu primjese. Hoće li neka primjesa, i u kojoj količini, biti štetna ili neutralna u sirovini za gips, ovisi o njegovoj namjeni. Većina ležišta sadrži 80-90 % gipsa, što čini prosječnu čistoću. Također se eksploatiraju ležišta i s manje od 80 % gipsa, a vrlo čista ležišta s preko 95 % gipsa rijetko se nalaze. Netopljive komponente poput vapnenca i dolomita umanjuju čvrstoću gipsanog veziva te povećavaju gustoću (težinu) gipsanih proizvoda, budući da je gips male gustoće. Pri lijevanju gipsanih kalupa čestice veće gustoće (naučito dolomit) talože se na dnu i tako narušavaju površinu kalupa. Većina ležišta sadrži 10-15 % netopljivih primjesa.

U cementnoj industriji čistoća gipsa varira od 75 % do 85 %, međutim minimalni standard određen je na 82 %. Prilikom proizvodnje jedne tone cementa potrebno je 40 do 50 kg gipsa.

Bijeli, nekalcinirani i fino samljeveni gips, *Terra Alba*, čistoće je 97 % s udjelom Ca od 23 %. *Terra Alba* koristi se u farmaceutskoj industriji, proizvodnji hrane i poljoprivredi (Sharpe i Cork, 2006).

Kalcinirani gips dobiva se gubitkom 3/4 vode iz kristalne rešetke, a koristi se u proizvodnji portland cementa, izradu gipsanih zidova, te izradu posuđa (Sharpe i Cork, 2006).

## **5.4. Mineraloški sastav netopljivog ostatka evaporita**

### **5.4.1. Analiza binokularom na frakciji >32 µm nakon otapanja s EDTA-om**

Vizualna analiza uz pomoć binokulara provedena je na 6 uzoraka. Preostali neanalizirani uzorki sadržavali su premalu količinu čestica >32 µ, stoga uzorke RU-2, RU-3 i RU-4 nismo separirali magnetskom separacijom.

Uzorak RU-1 jedini je analizirani iz rova Sv. Trojstvo. U uzorku najviše je zastupljen kvarc, a u većim količinama nalazimo siderit, pirit i greigit. Analiza potvrđuje rezultate atomske absorpcijske spektroskopije s povećanim udjelom željezovih minerala.

Analizirani uzorci rova Kokel u magnetnim i nemagnetnim frakcijama pokazuju kvarc kao dominantni mineral. U manjim količinama nalazimo siderit i pirit, a u magnetnoj frakciji uzorka RU-6 vidljiv je greigit.

Analizirani uzorci uzeti s jalovišta pokazuju povećane količine kvarca, te se u uzorku RU-7 nalazi kao dominantni mineral. Također, u svim uzorcima je pirit, a u uzorcima RU-8 i RU-9 ga ima u istom omjeru kao i kvarca. U manjim količinama u uzorku RU-7J pronađen je siderit.

Prema Šinkovcu (1971) mineralni sastav sideritnog ležišta čine dominantno siderit, u većoj količini kvarc, a pirit je redovito prisutan u podređenoj količini. Zrna rutila i getita također su pronađena.

### **5.4.2. XRD analiza na frakciji <32 µm nakon otapanja s EDTA-om**

Rendgenska difrakcijska analiza provedena na uzorcima rova Sv. Trojstvo frakcije <32 µm ukazuje na povećanu količinu kvarca koji se u ovoj frakciji nalazi kao dominantni mineral. Srednje zastupljeni minerali su hematit, kaolinit i barit, a u manjoj količini nalazimo ilit i pirit.

Analiza uzorka rova Kokel utvrđuje visoku količinu kvarca koji se u uzorku nalazi kao dominantni mineral, a u većoj količini pronađeni su i ilit, siderit i klorit. S obzirom na smještaj rova izvan sideritnog tijela rezultati željezovih oksida i sulfida su smanjeni.

Analizirani uzorci uzeti s jalovišta sadrže visoku količinu kvarca i hematita. U svim odabranim uzorcima pronađeni su i pirit, ilit i klorit.

Prema Šinkovcu (1971) u većini rudnih pojava (isključujući središnji sideritni dio) hematit je glavni rudni mineral, duljine zrna od 1 do 10  $\mu\text{m}$ . Hematitni agregati su kompaktni, prozirni ili je u njima hematit neposredno vezan s kvarcom.

### **5.5. Izvorište netopljivog ostatka evaporita**

Rudni i jalovinski minerali (kvarc, hematit, siderit, ilit, kaolinit, barit, pirit, greigit, markazit i feldspat) pronađeni čine od 1,14 do 22,77 % netopljivog ostatka od EDTA analiziranih evaporita iz ležišta Rude. Njihovo porijeklo u evaporitima može se objasniti na dva načina.

#### **5.5.1. Sedimentno-exhalativni dio ležišta Rude**

Prema Šinkovcu (1973) u ležištu su pronađeni kvarc, hematit, siderit, piria, barit, getit, rutil, halkopirit, sfalerit, kovelin, kuprit, bornit i klorit. Rezultati prijašnjih istraživanja u velikoj većini dominantno zasupljenih minerala poklapaju se s rezultatima netopljivog ostatka evaporita. Udio željeza u ležištu varira ovisno o lokaciji, međutim srednji udio željeza iznosi 4 %.

#### **5.5.2. Terigeni donos**

Porijeklo određenih minerala može se povezati s erozijom tla i stijena prilikom nastanka ležišta. Karakteristični silikati pronađeni su u netopljivom ostatku (ilit, klorit, kvarc, feldspati, kaolinit). Prema Šinkovcu (1973) u istraživanjima željezovitih pješčenjaka pronađeni su kvarc, muskovit, biotit, feldspati, turmalin, barit, amfibol te fragmenti kvarcita i čert.

## 6. ZAKLJUČAK

Analizirani su uzorci evaporita s 3 različite lokacije rudnika Sv. Barbara i okolice rudnika na području bivšeg jalovišta. U rovu Sv. Trojstvo uzeta su 4 uzorka, rovu Kokel 2 i sa jalovišta 3. Za utvrđivanje mineraloškog i kemijskog sastava uzoraka, te da bismo odredili kvalitetu preostalog evaporita, koristili smo AAS metodu, otapanje s EDTA-om i kalcimetriju. Rezultati metoda obrađeni su magnetskom separacijom i rendgenskom difrakcijskom analizom na prah.

1. Udio Fe u evaporitima određen je AAS analizom. Rezultati udjela Fe za rov Sv. Trojstvo u rasponu su od 0,01 do 4 %, od 0,2 do 2 % za rov Kokel, te od 0,35 do 0,63 % za uzorke jalovine. Rezultati su skokoviti, međutim ne prelaze srednju vrijednost određenu prema Šinkovcu (1973) od 4 %, te odgovaraju vrijednostima prema Markoviću (1998) gdje je udio Fe rova Vlašić od 2,5 %. Slabiji udio Fe rova Vlašić rezultat je udaljenosti od glavnog sideritnog rudnog tijela.

2. AAS analizom određen je udio Cu iz evaporita, te varira od 3,7 do 4,5 ppm za rov Sv. Trojstvo, od 4,7 do 6,2 ppm za rov Kokel, te od 5,3 do ,0 ppm za uzorke s jalovišta. Udio Cu nalazi se ispod ispod srednje vrijednosti u kontinentalnoj kori, koji iznosi 32 ppm-a.

2. Analizom rezultata otapanja evaporita EDTA otopinom ne može se sa sigurnošću odrediti količina gipsa u uzorcima, te s time ni daljnje korištenje gipsa u industrijske svrhe. Prema Vrkljanu i Klanfaru (2004.) udio netopljivih primjesa u obliku vapnenca i dolomita iznosi 10-15 %, te ukoliko udio anhidrita nije visok, gips se može koristiti kao dodatak gnojiva za neutralizaciju Ph tala. Međutim, sa sigurnošću se može reći da uzorci uzeti s jalovišta posjeduju najmanju količinu evaporita i karbonata, što dokazuje da su pri tadašnjoj eksploataciji dobro određeni udjeli stijene.

3. Mineraloškom analizom netopljivog ostatka evaporita određeni su kvarc, siderit, pirit i hematit kao dominantni minerali odabranih uzoraka, te je u manjim količinama pronađen greigit, markazit, ilit, klorit, barit i kaolinit. Prisutnost identičnih rudnih minerala u evaporitima i u SEDEX dijelu ležišta navodi na zaključak o istovremenom procesu.

Prisutnost ilita, klorita, terigenog kvarca, feldspata i kaolinita ukazuje na terigeni donos materijala.

## 7. LITERATURA

Bodine, M.W., Fernald, T.H., 1973. EDTA dissolution of gypsum, anhydrite, and Ca-Mg carbonates. *Journal of sedimentary petrology*, 43, str 1152-1156.

Borojević Šoštarić, S., 2004. Geneza sideritno-baritno-polisulfidnih ležišta u paleozoiku unutarnjih Dinarida. Magistarski rad. Sveučilište u Zagrebu, 120 p.

Đurđević, B. 2014. Praktikum za ishranu bilja. Osijek: Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 71 p.

Gao, S., Rudnick, R. L. Composition of the Continental Crust. China University of Geosciences, Wuhan, People's Republic of China and Northwest University, Xi'an, People's Republic of China. 56 p.

Grakalić, D., 2006. Rude, stoljetni centa rudarstva. *Meridijani* 101, str 41-53.

Herak, M. 1956. Geologija Samoborskog gorja. *Acta Geologica I.*, 27, str 50-73, Zagreb.

Indiamart, 2015. Gypsum. URL: <http://3.imimg.com/data3/TR/XL/MY-3629597/multani-mittti-powder-250x250.jpg>

Jurković, I., 1962. Rezultati naučnih istraživanja rudnih ležišta u NR Hrvatskoj. *Geol vjesnik*, 15, str 249-294. Zagreb.

Kisser, M.I., 2005. Digestion of solid matrices Part 1: Digestion with Aqua Regia, Report of evaluation study. Austria: NUA-Umweltanalytik GmbH, 38 p.

Lužaić, N., 2007. Toplina hidratacije cementnog materijala. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 55 p.

Marković, S., 2002. Hrvatske mineralne sirovine. Zagreb: Institut za geološka istraživanja, 544 p.

Palinkaš, A.L., Borojević Šoštarić, S., Strmić Palinkaš, S., Prochaska, W., Spangenberg, J., Cuna, S., Šinkovec, B., 2010. Permian-polysulphide-siderite-barite-haematite deposit Rude in Samoborska Gora Mts., Zagorje-Mid-Transdanubian zone of the Inner Dinarides. *Geologia Croatica*, 63/1; str 93-115.

Sharpe, R., Cork, G., 2006. Gypsum and Anhydrite. *Industrial Minerals & Rocks, commodities, Markets and Uses*, str 519-540.

Šiftar, D., 1989. Starost evaporita i porijeklo sulfata u Rudama kraj Zagreba. *Geol. vjesnik*, 42, str 59-64.

Šinkovec, B., 1971. Geologija ležišta željezne i bakrene rude u Rudama kraj Samobora. *Geol. vjesnik*, 24, str 165-181, Zagreb.

Tišljar, J., 2001. Sedimentologija karbonata i evaporita. Zagreb: Institut za geološka istraživanja, 375 p.

Vrkljan, D., Klanfar, M., 2010. Gips. Interna skripta. Zagreb: Rudarsko-Geološko-Naftni fakultet, 12 p.