

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geologije

ZLATO U LUDVIĆ POTOKU SAMOBORSKOG GORJA

Diplomski rad

Alan Potkonjak

G 138

Zagreb, 2015.

ZLATO U POTOKU LUDVIĆ SAMOBORSKOG GORJA

ALAN POTKONJAK

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

SAŽETAK

U svrhu određivanja koncentracije zlata u potoku Ludvić Samoborskog gorja uzorkovano je 13 uzoraka vodotočnog sedimenta koji su se ispitivanjem pomoću Goldspear uređaja na terenu pokazali perspektivnim. Drenažni teren sastoji se od raznih litostratigrafskih jedinica od kojih su najvažnije: P_{2,3}, T₁, T₃, K₂. Sijanjem je određen njihov granulometrijski sastav te parametri poput koeficijenta sortiranosti i koeficijenta asimetrije. Najperspektivniji uzorci su detaljnije obrađivani. Separacija mineralnih frakcija obavljena je pomoću Frantzovog izodinamskog separatora i bromoforma. Dobivene frakcije promatrane su kasnije binokularom radi utvrđivanja prisustva zlata i pratećih minerala. Uzorci su zatim otapani u zlatotopci te snimani pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Koncentracija zlata je ispod granice detekcije (< 20 ppb). Uzorci su mljeveni u čeličnom mlinu i snimani metodom difrakcije na prahu (XRD). Iz difrakcijskih slika uzoraka određen je petrografski sastav. Detaljna determinacija petrografskog sastava obavljena je promatranjem uzoraka pod binokularom. Vidljivo zlato nije pronađeno. Određene su i matične stijene koje odgovaraju lokalnoj geologiji.

Ključne riječi: Samoborsko gorje, potok Ludvić, zlato, atomska apsorpcijska spektrometrija, difrakcija na prahu, zlatotopka, petrografski sastav, matične stijene, teška frakcija

Diplomski rad sadrži: 63 stranice, 60 slika, 6 tablica i 36 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

Voditelj: Dr.sc. Stanko Ružičić, docent RGNF

Ocjenjivači: Dr.sc. Stanko Ružičić, docent RGNF
Dr.sc. Sibila Borojević Šoštarić, docent RGNF
Dr.sc. Uroš Barudžija, docent RGNF

Datum obrane: 30.rujan, 2015.

GOLD IN THE STREAM LUDVIĆ OF SAMOBOR HILLS

ALAN POTKONJAK

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty Of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Mineralogy, Petrology and Mineral Resources
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

ABSTRACT

In order to determine the concentration of gold in the stream Ludvić of Samobor hills, 13 samples of aquiferous sediment that have been analysed by Goldspear device, proved to be prospective. The drainage terrain consists of different lithostratographic units out of which P23, T1, T3 and K2 were the most dominant. Their granulometric composition was determined by sifting as well as respective parameters such as a coefficient of sorting and assymetry coefficient. Further analysis of the most prospective samples was conducted. The separation of mineral fractions was achieved by means of Frantz isodynamic separator and use of bromoform. The fractions obtained were closely examined by binocular in order to find the presence of gold and accompanying minerals. The samples were then dissolved in aqua regia and photographed by means of atomic absorption spectrometry (AAS). According to the results, the concentration of gold is below the boundary line of detection (<20ppb>). The samples were also grinded in a steel mill and recorded by XRD method. The diffraction photos of the samples helped to determine petrographic composition. Further determination of the petrographic composition was carried out by thorough observation under the binocular. As a result, visible gold was not found. Primary rocks that correspond to local geology were also determined.

Keywords: Samobor hills, stream Ludvić, gold, atomic absorption spectrometry, powder diffraction, aqua regia, primary rocks, mineral content, heavy fraction

Thesis contains: 63 pages, 60 figures, 6 tables and 36 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: PhD Stanko Ružičić, Assistant Professor RGNF

Reviewers: PhD Stanko Ružičić, Assistant Professor RGNF
PhD Sibila Borojević Šoštarić, Assistant Professor RGNF
PhD Uroš Barudžija, Assistant Professor RGNF

Date of defense: september 30th, 2015.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆENITO O ZLATU	3
2.1. Mineraloške značajke.....	3
2.2. Ležišta zlata	4
2.2.1. Primarna ležišta zlata	5
2.2.2. Sekundarna ležišta.....	6
2.3. Svjetske rezerve i proizvodnja zlata	8
2.4. Dobivanje zlata	9
2.4.1. Ispiranje (Gold panning)	9
2.4.2. Amalgamacija.....	10
2.4.3. Cijanizacija.....	10
2.4.4. Zlatotopka.....	10
2.5. Upotreba zlata	10
3. GEOGRAFSKE I GEOLOŠKE ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	11
3.1. Geografske značajke Samoborskog gorja.....	11
3.2. Geološke značajke istraživanog područja Samoborskog gorja.....	12
4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	15
4.1. Pregled mineralnih sirovina	16
4.1.1. Željezna ruda	16
4.1.2. Bakrena ruda	16
4.1.3. Olovo i cink.....	16
4.1.4. Zlato	16
4.1.5. Barit.....	17
5. MATERIJALI I METODE.....	18
5.1. Materijali.....	18
5.1.1. Terenski dnevnik	18
5.2. Metode istraživanja.....	22
5.2.1. Granulometrijska analiza.....	23
5.2.2. Separacija Frantzovim izodinamskim separatorom	25
5.2.3. Separacija teške frakcije u bromoformu.....	26
5.2.4. Ekstrakcija u zlatotopci	28

5.2.5. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS).....	30
5.2.6. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD).....	31
5.2.7. Binokular.....	32
6. REZULTATI.....	33
6.1. Granulometrijska analiza.....	33
6.1.1. Lud 1 (5146).....	36
6.1.2. Lud 2a (5147).....	37
6.1.3. Lud 2b (5148).....	38
6.1.4. Lud 3 (5149).....	39
6.1.5. Lud 4 (5150).....	40
6.1.6. Lud 5 (5151).....	41
6.1.7. Lud 6 (5152).....	42
6.1.8. Lud 7 (5153).....	43
6.1.9. Uzorak Lud 8 (5154).....	44
6.1.10. Uzorak Lud 9 (5155).....	45
6.1.11. Uzorak Lud 10 (5156).....	46
6.1.12. Uzorak Lud 11 (5157).....	47
6.1.13. Uzorak Lud 12 (5158).....	48
6.2. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS).....	49
6.3. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD).....	52
6.4. Binokular.....	55
6.4.1. Uzorak 5148.....	55
6.4.2. Uzorak 5152.....	55
6.4.3. Uzorak 5155.....	56
6.5. Utvrđivanje matičnih stijena.....	57
7. DISKUSIJA.....	58
8. ZAKLJUČAK.....	60
9. LITERATURA.....	61

POPIS SLIKA

Slika 2-1. a) pojava zlata u prirodi	3
Slika 2-1. b) listić zlata promatran pod mikroskopom	3
Slika 2-2. Primarna i sekundarna ležišta zlata.....	4
Slika 2-3. Visoko i niskosulfidna ležišta zlata.....	5
Slika 2-4. Lokacije depozicije čestica zlata unutar riječnog korita	7
Slika 2-5. Svjetska proizvodnja zlata po državama.....	8
Slika 2-6. Procjenjene svjetske rezerve po državama.....	9
Slika 3-1. Geografski položaj Samoborskog gorja.....	12
Slika 3-2. Isječak OGK SFRJ 1 : 100 000, list Zagreb; područje Samoborskog gorja	14
Slika 5-1. Princip uzorkovanja Goldspear instrumentom.....	19
Slika 5-2. Shematski prikaz dijelova Goldspear instrumenta.....	19
Slika 5-3. Dio trase potoka Ludvić preuzet sa Google Earth	21
Slika 5-4. Sustav sita za sijanje	23
Slika 5-5. Cilindri s uzorcima u suspenziji spremni za pipetiranje	24
Slika 5-6. Frantzov izodinamski separator	25
Slika 5-7. Separacija mineralnih frakcija bromoformom u digestijskom bloku	27
Slika 5-8. Slika prikazuje uzorke stavljene u reakcijsku epruvetu sa zlatotopkom.....	28
Slika 5-9. Reakcijske epruvete sa klopkom na grijaču.....	29
Slika 5-10. Burna reakcija uzorka sa zlatotopkom	29
Slika 5-11. Shematski prikaz rada AAS	30
Slika 5-12. Princip rada XRD	31
Slika 5-13. Binokular Leica MS5.....	32
Slika 6-1. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5146	36
Slika 6-2. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5146	36
Slika 6-3. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5147	37
Slika 6-4. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5147	37
Slika 6-5. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5148	38
Slika 6-6. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5148	38
Slika 6-7. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5149	39
Slika 6-8. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5149	39

Slika 6-9. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5150	40
Slika 6-10. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5150	40
Slika 6-11. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5151	41
Slika 6-12. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5151	41
Slika 6-13. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5152	42
Slika 6-14. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5152	42
Slika 6-15. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5153	43
Slika 6-16. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5153	43
Slika 6-17. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5154	44
Slika 6-18. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5154	44
Slika 6-19. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5155	45
Slika 6-20. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5155	45
Slika 6-21. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5156	46
Slika 6-22. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5156	46
Slika 6-23. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5157	47
Slika 6-24. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5157	47
Slika 6-25. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5158	48
Slika 6-26. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5158	48
Slika 6-27. Koncentracija Cu po uzorcima mjerena AAS-om	50
Slika 6-28. Koncentracija Zn po uzorcima mjerena AAS-om.....	50
Slika 6-29. Koncentracija Fe po uzorcima mjerena AAS-om.....	51
Slika 6-30. Difrakcijske slike uzorka 5151	52
Slika 6-31. Difrakcijske slike uzorka 5152	53
Slika 6-32. Difrakcijske slike uzorka 5153	53
Slika 6-33. Difrakcijske slike uzorka 5154	54
Slika 6-34. Difrakcijske slike uzorka 5155	54
Slika 6-35. a) Teška nemagnetna frakcija uzorka 5148.....	55
Slika 6-35. b) Laka nemagnetna frakcija uzorka 5148.....	55
Slika 6-36. a) Laka nemagnetna frakcija uzorka 5152.....	56
Slika 6-36. b) Teška magnetna frakcija uzorka 5152.....	56
Slika 6-37. a) Teška magnetna frakcija uzorka 5155.....	56
Slika 6-37. b) Laka nemagnetna frakcija uzorka 5155.....	56

Slika 6-38. Matične stijene sa pripadajućim mjerilom	57
Slika 6-39. Matične stijene sa pripadajućim mjerilom	57

POPIS TABLICA

Tablica 5-1. Terenski dnevnik	20
Tablica 5-2. Razvrstavanje minerala prema uvjetima separacije	26
Tablica 6-1. Rezultati granulometrijske analize	33
Tablica 6-2. Kvantitativna klasifikacija i nomenklatura klastičnih sedimenata	34
Tablica 6-3. Granulometrijski parametri	35
Tablica 6-4. Koncentracije pojedinih elemenata po uzorcima dobivene AAS-om.....	49

1. UVOD

Zlato je metal s karakterističnim žutim sjajem, mekano je, jako lagano i dobro za obradu prilikom koje ne gubi svoja svojstva. Jako je otporno na vanjske utjecaje (vlagu, kiseline, lužine), ima najveću vodljivost (struje i topline) od svih materijala poznatih u prirodi.

Zlato je prijelazni metal, zastupljen u zemljinoj kori u količini od $1,1 \times 10^{-3}$ ppm. Pojavljuje se gotovo redovito u čistom elementarnom stanju u vidu zrnaca ili listića unutar kvarcnih stijena ili kvarcnog pijeska koji nastaje trošenjem stijena.

Temperatura topljenja i vrenja zlata je dosta visoka, velika mu je relativna gustoća, a razmjerno mala tvrdoća. Pruživost i kovnost zlata je izuzetno velika – jedan gram zlata može se izvući u žicu duljine 3 km, a kovanjem ili valjanjem mogu se dobiti listići ("zlatne folije") debljine do 0,0001 mm. Takvi listići su 500 puta tanji od ljudske vlasi. Zlato je metal koji se najlakše i najkvalitetnije može obraditi.

Zlato je slabo reaktivan metal koji se na zraku ne mijenja ni pri jakom zagrijavanju. Ne otapa ga nijedna kiselina. Otapa se samo u zlatotopki ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$) (Oluić, 2003).

Za upotrebu je čisto zlato premekano pa se često legira sa srebrom, bakrom, iridijem, bizmutom i platinom. Količina zlata u tim legurama iskazuje se u karatima, a čisto zlato ima 24 karata. Drugi način iskazivanja čistoće zlata je u promilima (tisućinkama) mase zlata (čisto zlato je 1000). Ove legure zlata upotrebljavaju se za izradu ukrasa, nakita i novca te u zubarskoj protetici.

Zlato je u Hrvatskoj utvrđeno prije više stoljeća, ali dobivene količine nikada nisu imale neku značajniju ulogu u ekonomiji zemlje.

U Slavoniji je zlato nađeno na Papuku, kod Psunja te na Požeškoj gori. U Međimurju tj. Podravini zlatonosni šljunak, pjeskoviti šljunak, šljunkoviti pijesak i pijesak možemo naći uz Dravu i Muru. Najpoznatija nalazišta zlata na području Hrvatske bila su u nanosima rijeke Drave i Mure. Ispiranje zlata u tim rijekama datira još iz pradavnih vremena. Postoje podaci da se u dolini Drave zlato ispiralo već od 1440. do 1560. godine. Zlato potječe najčešće iz istočnoalpskih kvarcnih žica i metamorfita (Oluić, 2003).

U Medvednici su česte pojave pirita koji su po nekim podacima zlatonosni. Smatra se da se uz olovo i srebro nekad proizvodilo i zlato, no za to nema dokaza.

Na otoku Visu neznatne količine zlata utvrđene su u Komiži, u mineralnoj paragenezi bakrovih ruda (Marković, 1998).

Na području Moslavačke gore istraživanjem su nađene neke količine zlata, ali detaljniji detalji o mjestu nalazišta nema. Dva uzorka iz Moslavačke gore, asociraju na naslage nastale trošenjem granitnih stijena (Marković, 1998).

Zlato je otkriveno i na Samoborskoj gori, i to u pijescima potoka Ludvića u kojemu su ispirajući zlata našli zlatne pločice dužine 5 mm i debljine 1 mm.

Svrha ovog diplomskog rada bila je odrediti prisutnost zlata u potoku Ludvić koji drenira samoborsko gorje te njegovu količinu slijedećim metodama:

1) *Terenska istraživanja*; a) prikupljanje uzoraka vodotočnih sedimenata ; b) prospekcija na zlato i teške minerale (Goldspear)

2) *Laboratorijska istraživanja*; a) granulometrijska analiza; b) separacija frantzovim elektromagnetskim separatorom; c) separacija teške frakcije u bromoformu; d) ekstrakcija u zlatotopci; e) atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS); g) rengenska difrakcija na prahu (XRD); h) određivanje matičnih stijena

3) *Mikroskopska istraživanja*; a) binokular (frakcije vodotočnih sedimenata, izbrusci vodotočnih sedimenata)

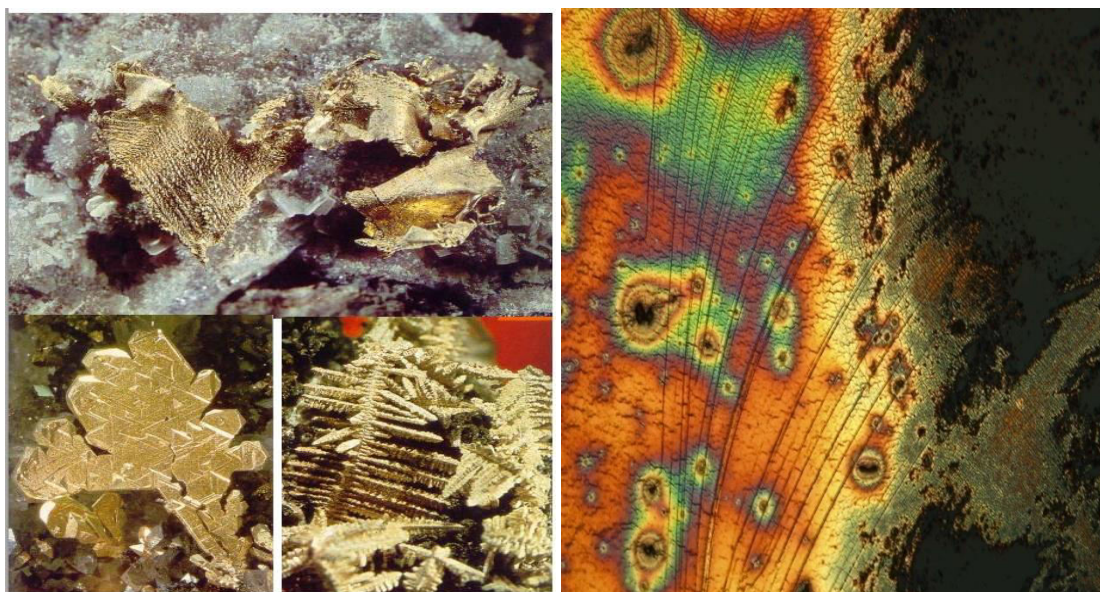
2. OPĆENITO O ZLATU

Zlato (simbol Au, od latinskog naziva aurum) je kemijski element iz skupine plemenitih metala. Elementarno zlato je mekan metal (tvrdoća po Mohsu 2,5 do 3), sa karakterističnom jakom žutom sjajnom „zlatnom“ bojom i ima plošno centriranu kubičnu strukturu. Samorodno zlato rijetko može biti do žutonarančaste sjajne boje.

2.1. Mineraloške značajke

Zlato kristalizira u kubičnom sustavu. Morfološki, kristali se javljaju u obliku heksaedra, oktaedra te rompskog dodekaedra. Česte su dendritične forme te nepravilni agregati poput grumenja, zrna, štapića te listića (Slika 2-1.a) (Tibljšaš, 2006).

Zlato nastaje hidrotermalno, a trošenjem primarnih ležišta zlato dospjeva u korita potoka i rijeka. Zlato u prirodi nije kemijski čisto. Obično sadrži 2-20% srebra i male količine drugih metala. Zlato ne oksidira, ne gubi sjaj i izrazito je stabilno. Tvrdoće je 2,5-3 po Mohsu. Gustoća zlata je velika te varira između 15.6-19.3 g/cm³. Zlato je pod mikroskopom neprozirno i izotropno (Slika 2-1.b).



Slika 2-1. a) pojava zlata u prirodi (<http://geol.pmf.hr/~dtibljšaš/mineralogija-zastita2.pdf>)

b) listić zlata promatran pod mikroskopom (www.richannel.org)

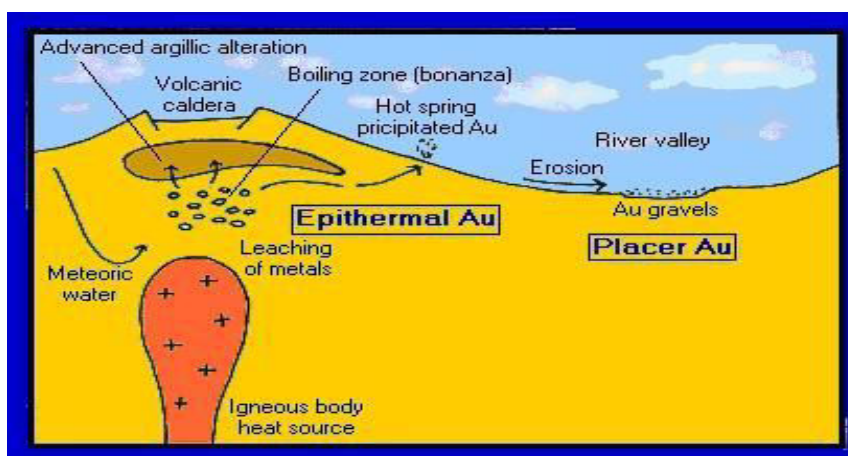
2.2 Ležišta zlata

Čestice zlata koje nastaju na većim dubinama, pod većim tlakom i većim temperaturama, veoma su malih dimenzija dok su čestice zlata nastale u fazi nižih tlakova i temperatura, većih dimenzija te su tako ekonomski značajnije.

Najčešće pojave zlata javljaju se u obliku žica ili žilica najčešće združenih sa kvarcom. Žice ili žile nastaju tako što pneumatolitske i hidrotermalne rudonosne otopine ispunjavaju pukotinske sisteme okolnih stijena. Udio zlata u takvim žilama veoma je varijabilan. Osim u žilama zlato se javlja i u magmatskim stijenama, češće u kiselim i neutralnim kao što su granit i sijenit, a rjeđe u bazičnim stijenama poput gabra i bazalta.

Primarno zlato je endogeno tj. nastaje ispod površine zemlje i nalazi se u diseminiranom tj. raspršenom obliku u različitim stijenama pod utjecajem rudonosnih otopina te se u ovom slučaju radi o primarnim ležištima zlata.

Kada zlatonosne endogene tvorevine dođu u doticaj sa egzogenim uvjetima one prestaju biti u ravnoteži sa okolinom te se sukladno sa klimatskim uvjetima (temperatura, vjetar, oborine) troše, bivaju transportirane te akumulirane u većim količinama te je ovdje riječ o nanosnim tj. sekundarnim ležištima.



Slika 2-2. Primarna i sekundarna ležišta zlata (www.miningandmetallurgy.com)

2.2.1 Primarna ležišta zlata

Zlato je više manje sveprisutno, no najčešće u količinama čija ekstrakcija nije ekonomski opravdana. Pojedine stijene znaju sadržavati tolike količine zlatne rude čija je ekstrakcija rentabilna.

Takva mjesta tj. stijene nazivamo primarnim ležištima zlata. Isplativost eksploatacije se javlja već kod 10 - 15 g/T makar udio zlata u rudi može biti i puno veći.

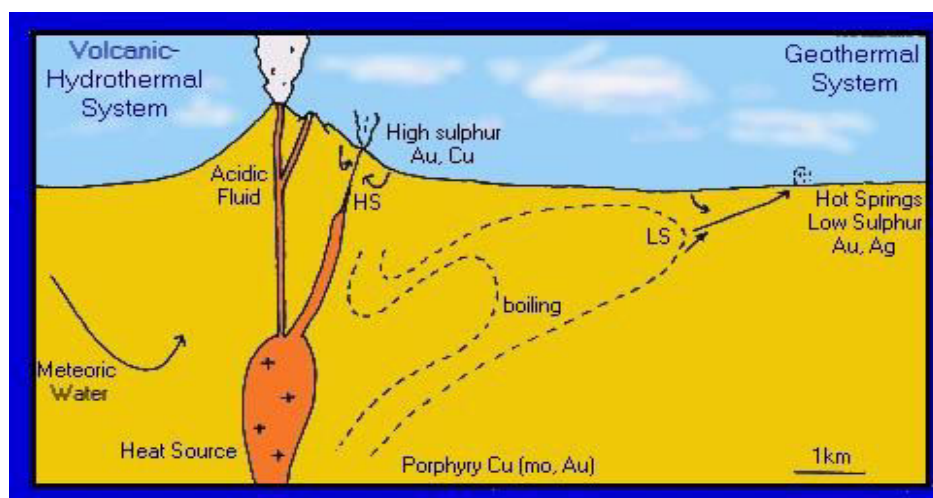
2.2.1.1. Žilna epitermalna ležišta

Najvažnijim primarnim ležištima zlata smatraju se kvarcno-zlatna ležišta u kojim se zlato javlja neravnomjerno raspoređeno u obliku gnijezda, leća i uprskana u magmatskim stijenama. Kao mineral domaćin najčešći se pojavljuje kvarc iako ponekad minerali poput pirita i arsenopirita mogu biti zlatonosni.

Epitermalna ležišta nastaju u subdukcijskim zonama, najčešće u tzv. back-arc bazenima. Kod epitermalnih ležišta razlikujemo 2 tipa: visokosulfidna i niskosulfidna ležišta. Razlika se bazira na količini sumpora u odnosu na halkofilne elemente u rudi.

Visokosulfidna ležišta nastaju u blizini vulkanskog centra te se reakcije odvijaju na nešto većim temperaturama (200 - 300°C). Ona su u pravilu manja no bogata su zlatom i srebrom te baznim metalima koji se javljaju najčešće u stijenama poput riolita, trahiandezita te riodacita.

Niskosulfidna ležišta nastaju na udaljenostima većim od 2 km od vulkanskog centra, te se tako reakcije odvijaju na nešto nižim temperaturama (140 - 300°C). Površinom su veća od visokosulfidnih ležišta, bogata su zlatom i srebrom, količina baznih metala varira, a stijene domaćini su andeziti i rioliti.



Slika 2-3. Visoko i niskosulfidna ležišta zlata (www.unalmed.edu.co)

2.2.2. Sekundarna ležišta

Sekundarna ležišta zlata nastaju uslijed trošenja primarnih ležišta zlata tj. matičnih stijena koje sadrže zlato. Nazivaju se još i nanosnim zato što zlato biva transportirano s mjesta nastanka na mjesto depozicije koje može biti više ili manje udaljeno.

Zlato može biti transportirano na velike udaljenosti te taloženo u velikim ležištima koje nazivamo nanosima tj. "Placer" ležištima. U takvim ležištima dolazi do koncentracije minerala teških metala poput Pt, Ta, Fe, Nb, i dr. te komercijalno vrijednih rezistata poput dijamanata, topaza, safira, rubina i dr.

Osim vodom, zlatne čestice mogu biti transportirane na više načina npr. vjetrom, gravitacijom, ledenjacima, i ostalim oblicima. S obzirom na način transporta i depozicije sekundarna ležišta zlata dijelimo na: a) eluvijalno-deluvijalna; b) morska; c) aluvijalna.

2.2.2.1. Eluvijalno - deluvijalna ležišta

Ova ležišta zlata nastaju uslijed koncentracije otpornih minerala poput zlata nakon što lakši i manje otporni minerali bivaju uklonjeni uslijed djelovanja destruktivskih te transportnih mehanizama.

Među najvažnijim ležištima tog tipa su ona u Britanskoj Gvajani (predio Kalgoorli), u Australiji (područje rijeke Bodojbo), te u Sibiru (Oluić, 2003).

2.2.2.2. Marinska ležišta

Ovakva ležišta zlata nastaju uslijed depozicije čestica zlata prilikom prijelaza iz riječnog u marinski okoliš. Uslijed plime i oseke lakši minerali dospijevaju u more dok rezistati zaostaju na obali. Uz zlato često dolazi do taloženja i drugih vrijednih minerala poput kasiterita, dijamanta, cirkona, ilmenita, i dr.

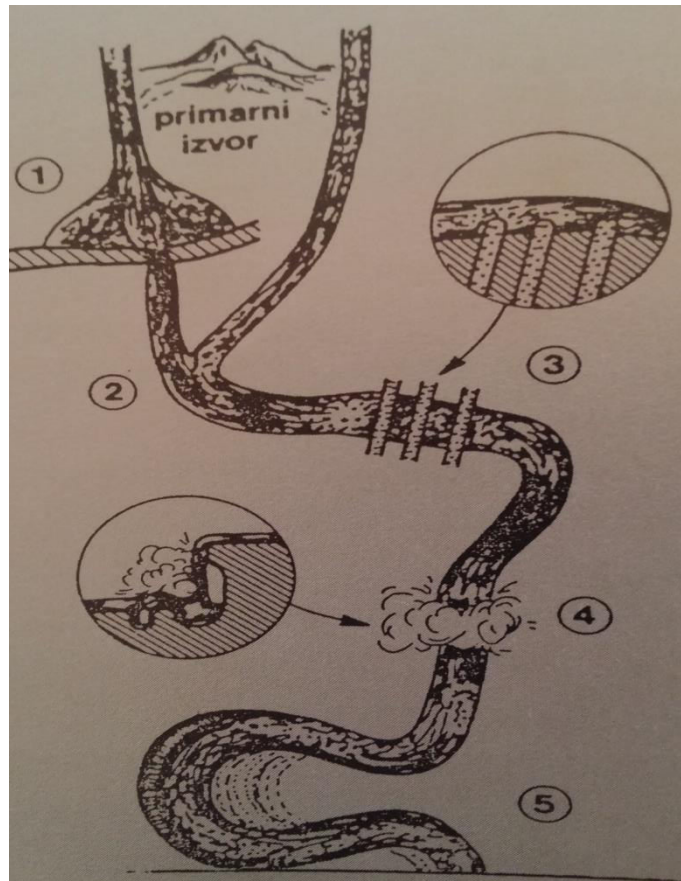
Neka od najvažnijih ležišta ovog tipa su neki nanosi regije Nome na Aljasci, te neka ležišta Sibira na obalama Tihog oceana te Ohotskog mora (Oluić, 2003).

2.2.2.3. Aluvijalna ležišta

Ovaj tip ležišta nastaje tako što tekuća voda transportira materijal te ga deponira na pogodnim lokacijama unutar korita. Taloženje se odvija po određenim zakonitostima te najčešće u uvjetima smanjene brzine toka kao npr. ispred nekih pregrada u rijeci, nizvodno u ušću pritoka, ispred oštirih prirodnih pregrada, iza manjih vodopada, u udubljenjima riječnih korita te duž unutrašnjih strana meandara.

Ovaj tip ležišta smatra se najvažnijim ležištima zlata zbog svoje izuzetne ekonomske vrijednosti. Tako je na primjer iz nanosnih ležišta Južne Afrike dobiveno 30 do 50% svjetske proizvodnje zlata, te i dan danas zadržavaju svoju ulogu.

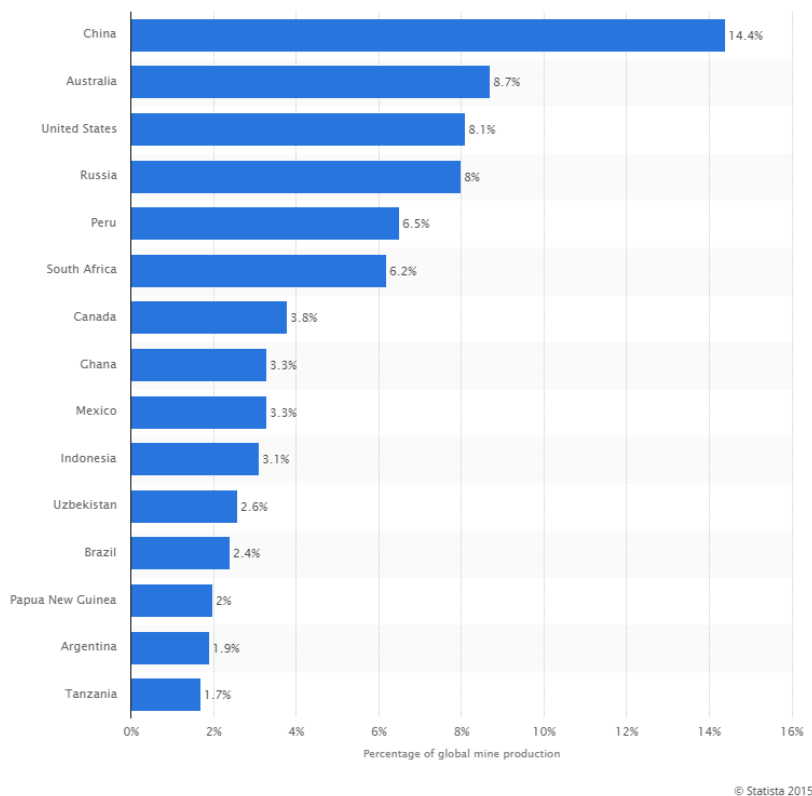
Iz najvažnijeg i najvećeg ležišta Witwatersrand u J. Africi izvađeno je oko 35 000 tona zlata.



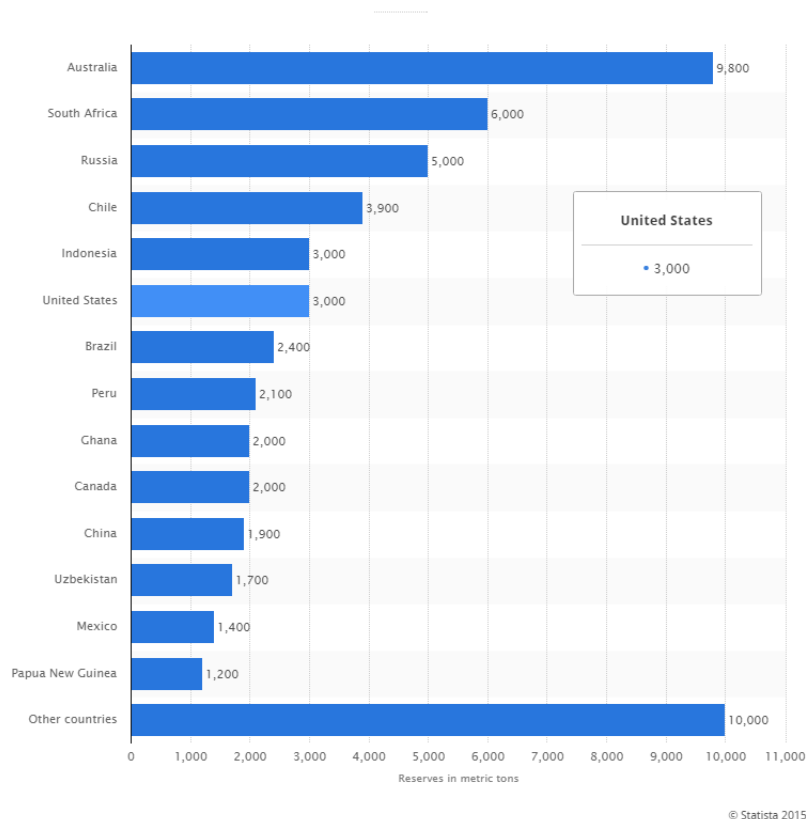
Slika 2-4. Lokacije deponiranja čestica zlata unutar riječnog korita (Oluić, 2003).

2.3. Svjetske rezerve i proizvodnja zlata

Smatra se da Afrika te južna Australija imaju većinski udio u svjetskim rezervama zlata sa 9.900 metričkih tona te 6.600 metričkih tona. Svjetska proizvodnja zlata 2014. godine procjenjuje se na oko 2.860 metričkih tona. Kina je trenutno vodeća zemlja po proizvodnji zlata u svijetu sa 14% ukupne svjetske proizvodnje. Cjelokupne bankarske rezerve na svijetu procjenjuju se na oko 30 tisuća tona.



Slika 2-5. Svjetska proizvodnja zlata po državama
(<http://www.statista.com/statistics/248991/>)



Slika 2-6. Procijenjene svjetske rezerve po državama
(<http://www.statista.com/statistics/248991/>)

2.4. Dobivanje zlata

Zlato se može dobivati direktno i indirektno, ovisno o vrsti mineralizacije. Direktni način je selektivno obogaćivanje tj. ekstrakcija iz ruda pomoću različitih metoda poput amalgamacije, cijanizacije, itd. Indirektno, zlato dobivamo kao nusprodukt iz ruda obojenih metala, najčešće elektrolizom. Kada zlato nije vezano za određenu rudu najčešće se izdvaja nekom gravitacijskom metodom tj. na temelju razlike u gustoći.

2.4.1. Ispiranje (*Gold panning*)

Ispiranje je najstariji i najprimitivniji oblik izdvajanja zlata iz rude. Zlato se izdvaja pomoću "ispitka". Ova metoda se i dan danas koristi u nekim zemljama. Danas je mnogo češća ekstrakcija pomoću tzv. spiralnih postrojenja, uglavnom iz aluvijalnih ležišta. Odvajanje se vrši tako da zlato, s obzirom da ima veću gustoću, brže pada kroz medij za odjeljivanje od rude koja ima manju gustoću.

2.4.2. Amalgamacija

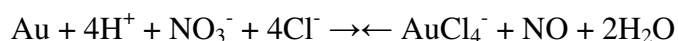
Amalgamacija se vrši tako da kombinacijom zlata i žive dobivamo amalgam, iz kojega se potom veoma jednostavnim metodama destilacije dobiva čisto zlato. Ova metoda se danas veoma rijetko koristi zbog opasnosti trovanja živom. Amalgamacija nije najpouzdanija metoda pošto se njom zlato ne može u potpunosti ekstrahirati iz rude no najčešće se provodi prije cijanizacije pošto se tako pojednostavljuje i pojeftinjuje postupak, smanjujući količinu zlata koja se zatim ekstrahira.

2.4.3. Cijanizacija

Metodom cijanizacije zlato se dobiva luženjem cijanidnim solima. Zlato se otapa čak i do 95% te se iz cijanidnog taloga, cinkovim i aluminijskim prahom, zlato taloži u obliku finog mulja iz kojeg filtriranjem i taljenjem dobivamo sirovo zlato. Važno je da metalni prah bude visoke kvalitete jer tada dolazi do potpunog izluživanja zlata. Cijanidni postupak često se vrši poslije amalgamacije (Oluić, 2003).

2.4.4. Zlatotopka

Zlatotopka je smjesa od jednog volumenskog dijela koncentrirane dušične kiseline (HNO₃) i tri volumenska dijela koncentrirane kloridne kiseline (HCl). Zlatotopka se koristi se za izdvajanje zlata i platine. Otapanje zlata u zlatotopci možemo prikazati sljedećom jednadžbom:



2.5. Upotreba zlata

U elektronici se osobito cijeni zlato prvenstveno radi njegove otpornosti prema koroziji, jer najbolji metalni vodiči (srebro i bakar), podliježu koroziji te zato predstavljaju rizik u pogledu sigurnosti. Osobito visoki zahtjevi postavljaju se zbog toga što se ti dijelovi ne smiju rastaliti uslijed iskrenja i ne smiju oksidirati jer bi se time povisio njihov kontaktni otpor. Veliki dio svemirskih brodova kojima su astronauti sletjeli na Mjesec bio je zbog toplinske izolacije obložen zlatnom folijom. To je najlakša zaštita od topline. I u tehnički najvrjednijim elementima kao što su rotor i stator suvremenih motora na mlazni pogon, primjenjuje se zlato kao lemilo kojim se lopate mlaznica spajaju sa svojim osovinama. U raketnim motorima, čeličnim pogonskim motorima i pećima za visoke temperature, mjeri se temperatura pomoću termoelemenata od legure zlata i platine.

3. GEOGRAFSKE I GEOLOŠKE ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

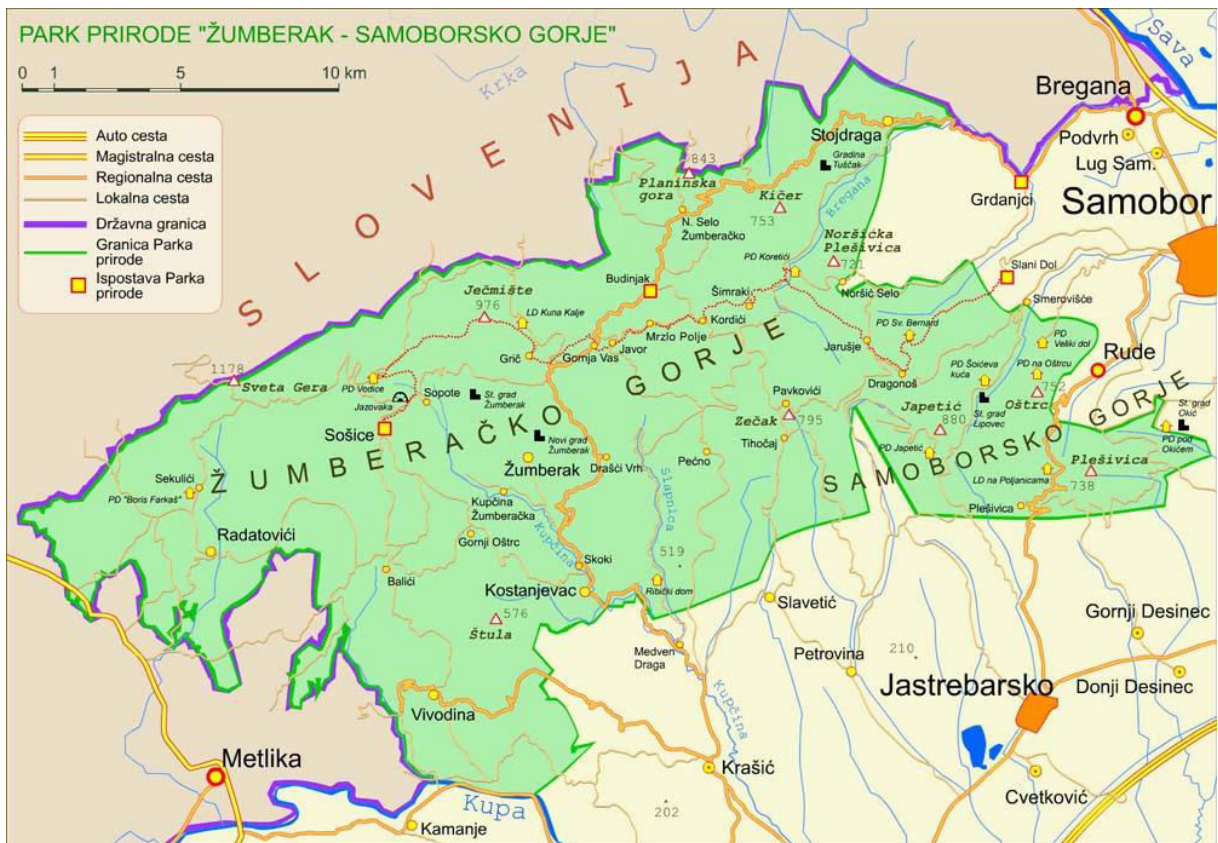
3.1. Geografske značajke Samoborskog gorja

Istraživano područje (Ludvić potok) spada pod Park prirode Žumberak – Samoborsko gorje. Park prirode Žumberak obuhvaća 333 km² (33 300 ha), a zakonom je zaštićen i proglašen 2. lipnja 1999. godine. Osnovni razlog i cilj utemeljenja Parka prirode Žumberak – Samoborsko gorje je zaštita i promoviranje prirodnih te kulturnih ljepota i vrijednosti kraja. Nalazi se na području dviju županija – Zagrebačke i Karlovačke, oko 30 km jugozapadno od Zagreba.

Zaštićeno područje Parka obuhvaća izdvojeno brdsko područje Žumberačkog i Samoborskoga gorja, a proteže se od 180 do 1178 m nadmorske visine (najviši vrh Sveta Gera). Posebnost Parka je njegova geološka građa. Najstarije stijene datiraju iz razdoblja paleozoika, odnosno od prije više od 250 milijuna godina. Prevladavaju vapnenci i dolomiti trijaski i kredni starosti te pješčani škriljavci. Takva građa uvjetovala je postanak krša koji zahvaća oko 90% površine Parka. Ovdje se nalaze brojni krški površinski oblici poput ponikvi i uvala, a česta je pojava ponora i kratkih ponornica. Pored površinskih područje Žumberka, ali i dijela Samoborskog gorja karakteriziraju i brojne podzemne krške pojave – špilje i jame. Na području Parka do danas je istraženo je više od 130 speleoloških objekata.

Čitavo područje Parka izrazito je bogato vodom – karakterizira ga velik broj izvora, ukupno 337, i oko 260 vodotoka, od kojih su najznačajniji Bregana, Lipovačka i Rudarska Gradna, Slapnica i Kupčina. Na njima je formirano i nekoliko slapova, a najpoznatiji su slap Sopot (visok 40 m) kod Sočica, slap Brisalo (visok 15 m) i Vranjački slap sa sedrenom barijerom u dolini Slapnice, te Cerinski vir na Javoračkom potoku. Posebnu slikovitost Parku daje prirodni biljni pokrov; više od polovice površine prekrivaju šume. Park karakterizira velika biološka raznolikost, izuzetno bogatstvo flore i faune.

Samoborsko gorje je omanje brdsko područje zapadno od Zagreba. Sastavni je dio slikovitog prostora Žumberka, od čijeg je središnjeg dijela odvojeno dolinama Bregane i Drage-Volavčice. Razveden krajolik gorja ispresijecan je brojnim uskim, duboko usječenim dolinama potoka i rječica nad kojima se uzdižu strmi i oštri grebeni, blaži zaobljeni hrptovi i manje valovite visoravni, dosižući najveću visinu kupastim vrhom Japetića (879 m) (Forenbaher, 2003).



Slika 3-1. Geografski položaj Samoborskog gorja

(<http://www.skyscrapercity.com/showthread.php?t=1685261>)

3.2. Geološke značajke istraživanog područja Samoborskog gorja

1) Srednji i gornji perm (P2,3)

Srednji i gornji perm pretežno je zastupljen s pješčenjacima s prijelazom u kvarcne konglomerate i brečokonglomerate, šejlovima i silitima koji dolaze kao proslojci i ulošci unutar pješčenjaka. Česta je impregnacija željezovitom komponentom (magnetit, hematit).

Osim navedenih stijena nalaze se još i gornjopermski tamnosivi i sivi vapnenci, dolomitični vapnence te dolomiti s proslojcima šejlova, uz karbonate genetski su vezane naslage gipsa i anhidrita. Starost je dokazana fosilima i rudarskim radovima, vapnenci spadaju pod mikrit, kalkarenit i biomikrit, često sadrže primjese gline i pijeska te pirit.

Pješčenjaci su pretežito feldspatsko litoklastične i litoklastične grauwake, u manjoj mjeri kvarc grauwake. Dolomiti su sitno do srednje zrnati, a nastali su dolomitizacijom fosilifernih vapnenaca.

2) *Donji trijas (T1)*

U sastav donjotrijaskih sedimenata spadaju pješčenjaci, siltiti, vapnenci, dolomitizirani vapnenci, dolomiti i vapnoviti lapori. U starijem dijelu prevladavaju klastiti terigenog podrijetla, a u mlađim karbonatnog.

Najmarkantniji član su ljubičastocrveni, zelenkastosivi tanko uslojeni tinjčasti pješčenjaci s prelazom u sitnozrnate tinjčaste siltite koji se izmjenjuju sa sivim, ružičastosivim oolitskim kalkarenitima i biokalkarenitima. Pješčenjaci spadaju pod subarkoze.

Tinjčasti siltiti predstavljaju sitnozrne ekvivalente subarkoza te imaju veći sadržaj gline i listićavih minerala a manje karbonata.

Uz dominantne oolite i biogeni detritus česte su primjese siltnog i pješčanog detritusa, a uočava se i dolomitizacija. U dolomitima se nazire reliktna struktura bivših vapnenaca ili vapnene čestice biogenog porijekla.

3) *Gornji trijas (T3)*

U gornjem trijasu prevladavaju dolomiti tamno ili svijetlo sive boje što ovisi o udjelu glinovite komponente. Postoji više tipova dolomita poput stromatolitskog tipa, homogenih mozaičnih dolomita te zrnastih dolomita sa sačuvanim reliktima kalkarenitskog i biokalkarenitskog tipa.

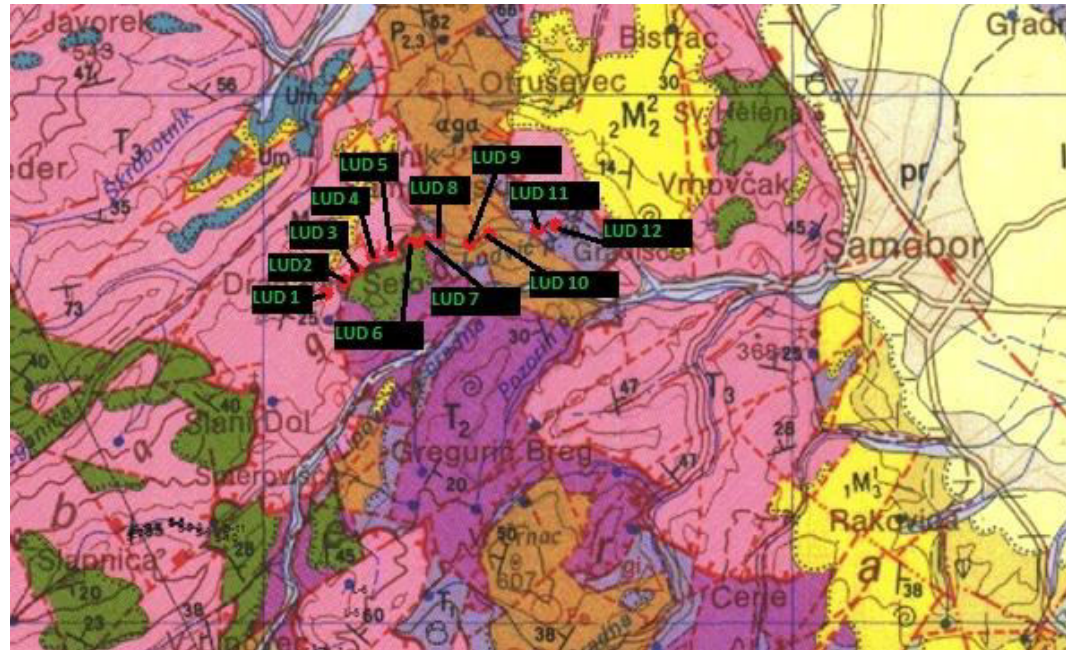
Vapnenci spadaju pod biomikrit i intrabiopelmikrit.

4) *Gornja kreda (K2)*

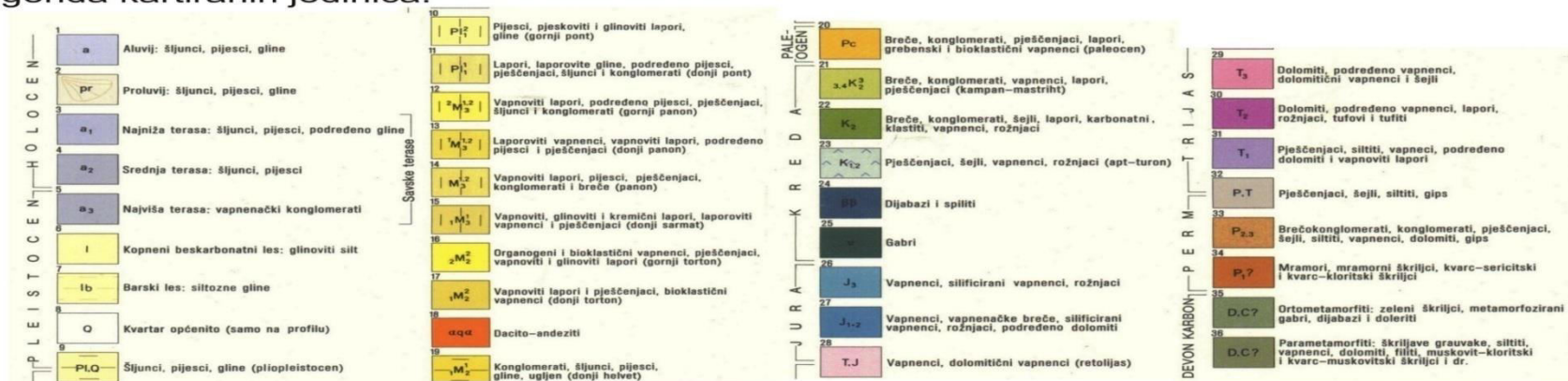
U gornjoj kredi dio breča nastao je podmorskim klizenjem i urušavanjem dok su kalkareniti, biokalkareniti i kvarckalkareniti turbiditnog porijekla. Izvori krupnijeg detritusa izdignuta su intrabazenska područja dok je ostatak donesen turbiditnim tokovima iz rubnih dijelova karbonatne platforme

Vapnenci i laporoviti vapnenci mikritskog i biomikritskog tipa, rožnjaci lapori i šejlovi su autohtoni sedimenti bazenske sredine. Prisutnost pirita ukazuje na povremene reduktivne uvjete .

Opis geološke građe terena napravljen je prema Tumaču OGK SFRJ 1 : 100 000, list Zagreb (ŠIKIĆ, et al., 1972).



Legenda kartiranih jedinica:



Slika 3-2. Isječak OGK SFRJ 1 : 100 000, list Zagreb; područje Samoborskog gorja (ŠIKIĆ, et. al., 1972).

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Koch (1919) objavljuje paleontološke radove o gornjokrednoj fauni iz Žumberačke gore. Tučan (1919) navodi nalazišta i pojave ruda i korisnih minerala u Medvednici i Samoborskom gorju. Malez (1956) opisuje paleolitske nalaze kod Samobora. Rakovec (1956) u pregledu tektonske građe Slovenije, Krško polje i istočni Žumberak ograničava rasjedima. Herak (1956) daje prikaz geološke građe i kartu (1:50 000) za uže područje Samoborskog gorja. Jurković (1962) objavljuje podatke o rudnim pojavama i ležištima na području Medvednice i Samoborskog gorja. Pavlovsky (1960) obrađuje heterostegine tortona Podsuseda i Dolja, te miocenske puževe Zaprešić brijega kraj Samobora.

U Samoborskom gorju kod sela Vratnik (Rubinić et al., 1948), navode nalaze rijetkih sitnih pločica zlata (3 x 1 mm do 5 x 1 mm) u kremenim šljuncima. Smatrali su da su pločice isprane iz okolnih paleozojskih klastita. Iz navedenih podataka, očito je, da se radi o slatkovodnim helvetskim šljuncima u području Vratnik - Grdanci. Istinitost tih podataka do danas nije provjerena (Šikić et al., 1972)

U Slavoniji je zlato nađeno na Papuku, kod Psunja te na Požeškoj gori. U Međimurju tj. Podravini zlatonosni šljunak, pjeskoviti šljunak, šljunkoviti pijesak i pijesak možemo naći uz Dravu i Muru. Najpoznatija nalazišta zlata na području Hrvatske bila su u nanosima rijeke Drave i Mure. Ispiranje zlata u tim rijekama datira još iz pradavnih vremena. Postoje podaci da se u dolini Drave zlato ispiralo već od 1440. do 1560. godine. Zlato potječe najčešće iz istočnoalpskih kvarcnih žica i metamorfita (Oluić, 2003).

U Medvednici su česte pojave pirita koji su po nekim podacima zlatonosni. Smatra se da se uz olovo i srebro nekad proizvodilo i zlato, no za to nema dokaza.

Na otoku Visu neznatne količine zlata utvrđene su u Komiži, u mineralnoj paragenezi bakrovih ruda (Marković, 1998).

Na području Moslavačke gore istraživanjem su nađene neke količine zlata, ali detaljnijih detalja o mjestu nalazišta nema. Dva uzorka iz Moslavačke gore, asociraju na naslage nastale trošenjem granitnih stijena (Marković, 1998).

Na području južnih obronaka Slavonskih planina (Papuk i Krndija), vršena je prospekcijska na zlato na vodotočnim sedimentima potoka u okolici Velike- Stražemanka, Dubočanka i Veličanka, kod Kutjeva- Kutjevačka rijeka te Mala i Velika rijeka, oko Vetova- Vetovka i potok Bedenić na Krndiji. Zlato nije pronađeno (Zalović, 2014).

4.1. Pregled mineralnih sirovina

4.1.1. Željezna ruda

Ležišta i pojave željezne rude prisutni su na Medvednici i širem području istočnog Žumberka. Glavni rudni minerali su magnetit i hematit, a mjestimice se nalaze lepidokrokrit, pirit, limonit i psilomelan. Postotak željeza u rudi se kreće od 20 - 30%. Za magnetit je vezano 40 - 68% ukupne količine željeza, dok preostali dio otpada na hematit. Sva dosadašnja istraživanja pokazala su da se radi o ekonomski nerentabilnim količinama.

U Samoborskom gorju (blizina sela Rude), od davnine je poznato ležišta bakrene i željezne rude. Prema postojećim podacima ruda je vađena 1210. g., a s prekidima rudarenje je trajalo sve do sredine prošlog stoljeća. Tako je u razdoblju od 1850. do 1859.g. izvađeno 26.000 tona željezne rude s prosječno 30% Fe, nakon čega je eksploatacija obustavljena zbog nerentabilnosti.

U novije vrijeme vršeni su samo istražni radovi, a iscrpni podaci o ležištu prikazani su u radu Šinkovac (1971). Željezna ruda se nalazi unutar permskih klastita kao veća ili manja sideritna i hematitna rudna tijela, koja tvore stariju zonu orudnjenja. Eksploatacijom je uglavnom bilo zahvaćeno veće sideritno tijelo u središnjem dijelu ležišta. Hematitna tijela su malih dimenzija, a uz hematit i kvarc, sadrže i tanke žilice barita.

4.1.2. Bakrena ruda

Pojave bakarne rude u Samoborskom gorju genetski su vezane za sideritno-sulfidne žice, u permskim pješčenjacima već spomenutog ležišta rude. Prema postojećim podacima rudne žice s halkopiritom su stoljetnim rudarenjem gotovo potpuno iscrpljene, a proizvedeno je oko 2200 do 2800 tona bakra. Neznatne pojave halkopirita zapažene su još i u eruptivima kredne starosti.

4.1.3. Olovo i cink

U ležištu sela Rude, mineraloške pojave galenita i sfalerita vezane su za permske sideritno-sulfidne žice. Šinkovec (1971), navodi sekundaran nalaz galenita i sfalerita u području Poljanice (Samoborsko gorje).

4.1.4 Zlato

U Samoborskom gorju kod sela Vratnik, Rubinić (1942), zatim Babić i Bolčić (1948), navode nalaze rijetkih i sitnih pločica zlata (3x1 mm do 5x1 mm) u kremenim šljuncima. Rubinić je smatrao, da su pločice isprane iz okolnih paleozojskih klastita. Iz

navedenih podataka, očito je, da se radi o slatkovodnim helvetskim šljuncima u području Vratnik-Gradanci. Istinitost ovih podataka do danas nije provjerena.

4.1.5. Barit

U permskim sedimentima ležišta Rude, barit je s malim postotkom vezan za sideritno-hematitnu rudu, kao i za niže ležeće sideritno-sulfidne žice (Šikić, et al., 1972).

5. MATERIJALI I METODE

5.1. Materijali

5.1.1. Terenski dnevnik

Terensko istraživanje provedeno je na padinama Samoborskog i Žumberačkog gorja na lokalitetu potoka Ludvić.

Uzorkovani su vodotočni sedimenti potoka Ludvić taloženi na sprudovima i rubovima samog potoka, koji drenira obronke Samoborsko-Žumberačkog gorja. Prohodnost terena bila je povoljna, pa uzorkovanje nije predstavljalo problem. Prilikom terenskog istraživanja prikupljeno je 13 uzoraka sa 12 lokaliteta (tablica 1). Tijekom samog istraživanja i biranja mjesta za uzimanje uzoraka koristila se geološka karta list Zagreb (Šikić, et al., 1972).

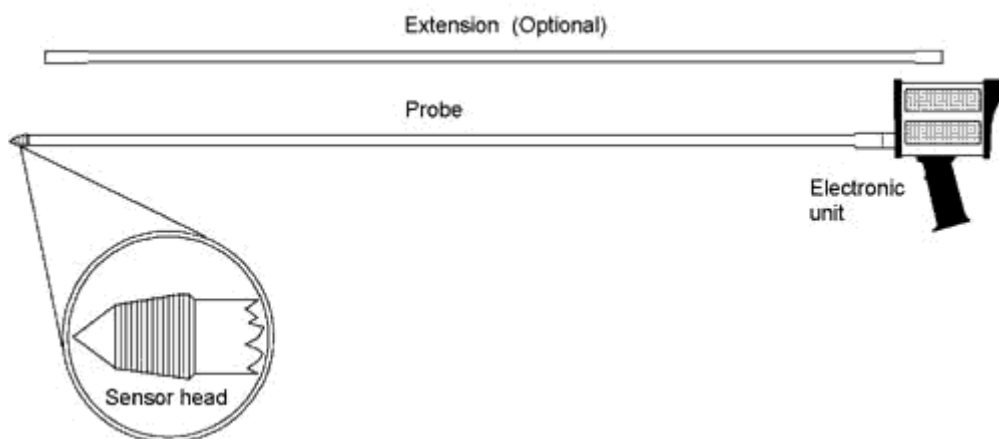
Prilikom terenskog istraživanja korišten je Goldspear instrument švedske tvrtke Guldstrom & Co AB. Goldspear je elektronički uređaj, koji se koristi prilikom traganja za teškim mineralima poput željeza, bakra, srebra i zlata. Sonda uređaja se utisne u tlo ili u pješčane i šljunčane slojeve u rijekama ili na kopnu na dubinu od nekoliko decimetara (Slika 9.). Svako mineralno zrno koje dolazi u kontakt s vrhom sonde je mjereno. Elektrokemijski potencijal i vodljivost svake mineralne čestice mjeri se trenutno te svaki mineral nosi svoj jedinstveni "električni otisak prsta". Elektronička jedinica analizira signale i filtrira neželjene minerale.

Goldspear dijeli minerale u 4 različite skupine:

- 1) Black sand - Crni pijesak - zeleni signal
- 2) Minerale s niskim sadržajem metala - crveni signal
- 3) Minerali s visokim sadržajem metala - narančasti signal
- 4) Zlato i platina - žuti signal



Slika 5-1. Princip uzorkovanja Goldspear instrumentom
 (<http://www.metalldetektor.se/gsmethod.htm>)

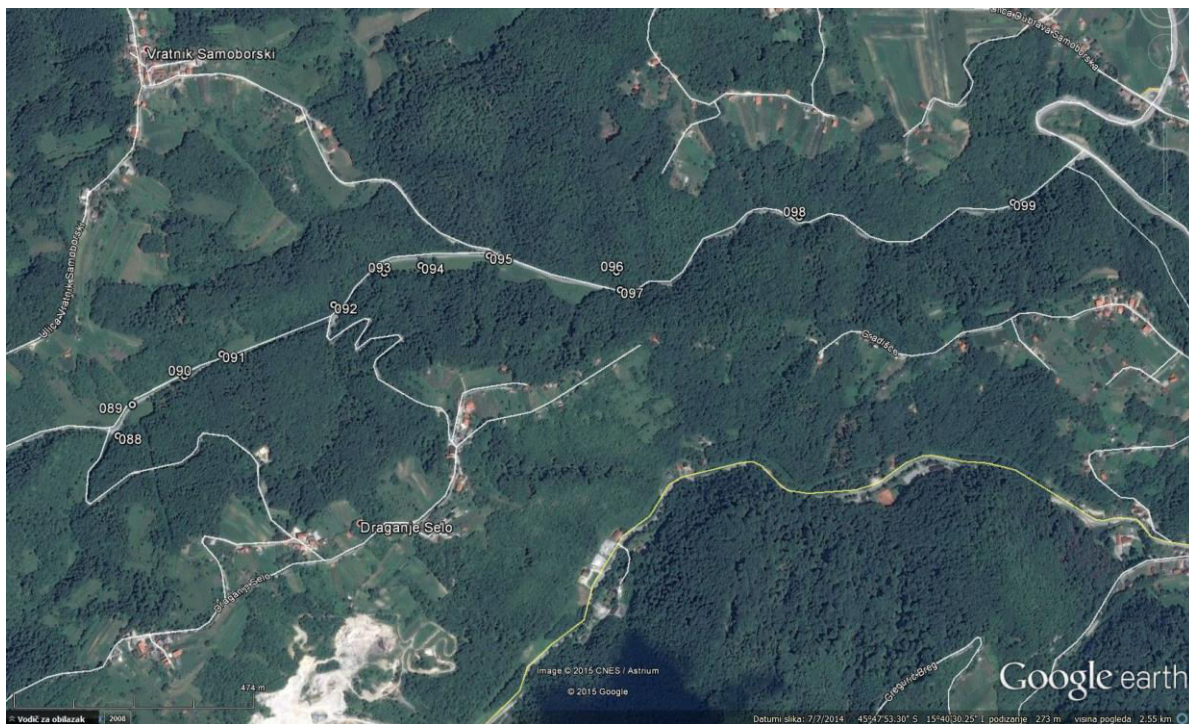


Slika 5-2. Shematski prikaz dijelova Goldspear instrumenta
 (<http://www.metalldetektor.se/gsmethod.htm>)

Nakon što smo odredili da bi lokacija bila pogodna za uzorkovanje, korišten je uređaj Goldspear na način da smo sondu "gurali" u vodotočne sedimente na sprudovima i rubovima samog potoka Ludvić. Ukoliko je došlo do odziva na uređaju (crveni, narančasti, žuti signal), uzet je uzorak (Tablica 5-1.). Uzorkovano je cca. 1,5 kg uzorka za daljnju laboratorijsku obradu.

Tablica 5-1. Terenski dnevnik

UZORAK (lab.)	LOKACIJA	KOORDINATE	FORMACIJA	SIGNAL
LUD 1 (5146)	088	55°50,324' 54°73,250'	Gornji trijas (T ₃)	Crveni
LUD 2a (5147)	089	55°50,856' 50°73,318'	Gornji trijas (T ₃)	Intenzivan crveni Djelomično žuti
LUD 2b (5148)	089	55°50,856' 50°73,318'	Gornji trijas (T ₃)	Intenzivan žuti
LUD 3 (5149)	090	55°50,967' 50°73,380'	Gornji trijas (T ₃)	Slab žuti
LUD 4 (5150)	091	55°51,046' 50°73,428'	Gornji trijas (T ₃)	Crveni
LUD 5 (5151)	092	55°51,282' 50°73,537'	Gornji trijas (T ₃)	Crveni
LUD 6 (5152)	093	55°51,390' 50°73,607'	Gornja kreda (K ₂)	Jaki crveni Srednji žuti
LUD 7 (5153)	094	55°51,469' 50°73,624'	Gornja kreda (K ₂)	Jaki crveni
LUD 8 (5154)	095	55°51,617' 50°73,647'	Donji trijas (T ₁)	Slab crveni
LUD 9 (5155)	096	55°51,896' 50°73,614'	Srednji i gornji Perm (P _{2,3})	Jaki crveni Jaki žuti
LUD 10 (5156)	097	55°51,905' 50°73,575'	Srednji i gornji perm (P _{2,3})	Slab crveni
LUD 11 (5157)	098	55°52,296' 50°73,738'	Donji trijas (T ₁)	Jaki crveni
LUD 12 (5158)	099	55°52,774' 50°73,777'	Donji trijas (T ₁)	Crveni



Slika 5-3. Dio trase potoka Ludvič preuzet sa Google Earth
(<https://www.google.com/earth/>)

5.2. Metode istraživanja

Sedimentološke i kemijske analize potrebne za izradu ovog diplomskog rada provedene su u Laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGeMa) na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine. U sklopu ovog diplomskog rada korištene su slijedeće metode:

1) *Laboratorijska istraživanja*; a) granulometrijska analiza; b) separacija frantzovim elektromagnetskim separatorom; c) separacija teške frakcije u bromoformu; d) ekstrakcija u zlatotopci; e) atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS); g) rengenska difrakcija na prahu (XRD); h) određivanje matičnih stijena

2) *Mikroskopska istraživanja*; a) binokular (frakcije vodotočnih sedimenata, izbrusci vodotočnih sedimenata)

5.2.1. Granulometrijska analiza

Odabranih 13 uzoraka vodotočnog sedimenta obrađeni su klasičnom metodom vlažnog sijanja kako bi se uzorak raščlanio na pojedine frakcije. Oko 1 kg vlažnog uzorka stavljeno je u sustav sita. Korištena je posuda za prosjev čestica manjih od 0,063 mm te sita veličine 0,063 mm, 0,125 mm, 0,250 mm, 0,500 mm, 1mm i 2mm. Za određivanje granulometrijskog sastava naknadno je prosijano još 100 g uzorka.

Tijekom sijanja pomoću vode (destilirana) na svakom situ se ispire i prosijava uzorak dok voda ne postane čista, tj. dok na situ ostanu samo mineralna zrna veća od promjera sita. Nakon toga mineralna zrna kvantitativno se pomoću boce štrcaljke prenesu na stakalce te se zatim osuše (24 h) i izvažu.

Isti se postupak ponavlja za svako slijedeće sito kao i za materijal koji se zaustavio na dnu kompleta sita (prosijev). Pojedina frakcija predstavlja ona zrna koja su ostala na situ, dakle veličina tih zrna nalazi se između vrijednosti otvora prethodnog (gornjeg) sita i vrijednosti otvora slijedećeg (donjeg) sita. Na ovaj način dobiveni su težinski udjeli ostataka na pojedinom situ kao i količina materijala koja je prošla kroz najmanje sito i ostala kao prosjev na dnu kompleta sita.



Slika 5-4. Sustav sita za sijanje

Kako bi detaljnije odredili granulometrijski sastav (prosjev) korištena je pipetna metoda (Slika 5-5). Pipetiranje tj. pipetna metoda se vrši tako da pipetiramo u različitim vremenskim razmacima iz iste dubine suspendiranog uzorka te određujemo promjenu koncentracije uzorka koja ovisi o brzini taloženja, tj. o veličini čestica koje se talože. Svaka odpipetirana suspenzija se osuši i izvaže.

Postotak svake pojedine frakcije izračuna se iz težine suhog ostatka početne koncentracije i razlike težina suhih ostataka. Također bilo je potrebno odrediti postotak vlage pomoću računa te korigirati početnu odvagu za taj iznos.



Slika 5-5. Cilindri s uzorcima u suspenziji spremni za pipetiranje

5.2.2. Separacija Frantzovim izodinamskim separatorom

Izodinamski separator (slika 5-6) koristi dva magneta - uzdužna pola između kojih se nalazi uzak zračni prolaz u kojem je instaliran žlijeb. Do razdvajanja minerala dolazi tako da se uzorak usipa na jednu stranu žlijeba i prolazi cijelom dužinom žlijeba među elektromagnetima. Paramagnetične čestice su ubrzane prema drugoj strani žlijeba gdje se susreću sa oštricom koja razdvaja frakcije u posebne spremnike. Izodinamski separator dijeli mineralna zrna prema magnetnom susceptibilitetu. Tako je moguće odvojiti i minerale koji se obično ne smatraju magnetičnima.

Žlijeb je moguće namjestiti u vertikalni položaj ili pod određenim kutom (0-20°; najčešće se koristi nagib od 5° i 20°). Struja može biti postavljena na vrijednosti od 0-2 A. Uzorak je u uređaj usipan preko lijevka koji se nalazi na plastičnom poklopcu u gornjem dijelu radnog prostora na visini koja omogućuje slobodno ispadanje materijala u radni prostor.

Za pražnjenje lijevka zaslužan je vibrator koji je montiran iza lijevka na osi radnog prostora. Uzorak se kreće žlijebom i na kraju nailazi na oštricu. Oštrica razdvaja zadnji dio radnog prostora u dva kanala koji završavaju izlazom u prihvatne posude.



Slika 5-6. Frantzov izodinamski separator

U ovom istraživanju korišteni su postrani nagibi od 20° i 5° te struje od 0,4 A, 0,8 A te 1,2 A. Separacija je napravljena na svim uzorcima. Korištene su frakcije od 0,063 mm i 0,125 mm koje su zatim puštane kroz separator pri strujama jakosti 0,4 - 1,2 A.

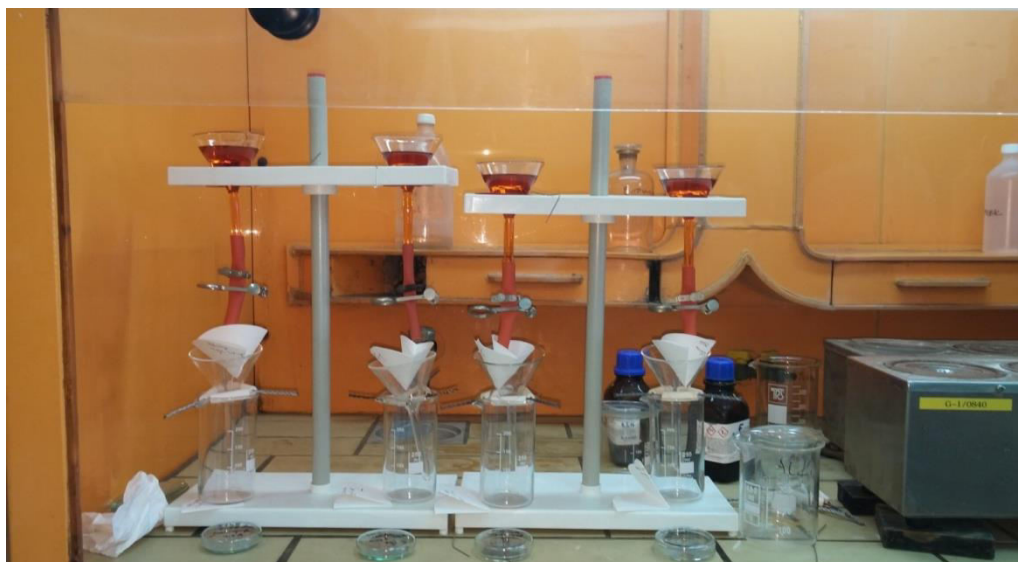
Na taj način dobivene su magnetne i nemagnetne frakcije uzoraka. Dobivene frakcije uzoraka koji su se na terenu pokazali perspektivnima podobnim signalom Goldspear instrumenta dalje su obrađivane metodom separacije pomoću bromoforma. Bromoformom su obrađivani sljedeći uzorci: 5148 (0,063 mm, nemagnetna i magnetna frakcija pri jakosti struje od 1,2 A), 5152 (0,125 mm, nemagnetna i magnetna pri jakosti struje od 1,2 A), 5155 (0,125 mm, nemagnetna i magnetna pri jakosti struje od 1,2 A).

Tablica 5-2. Razvrstavanje minerala prema uvjetima separacije

	Postrani nagib 20°		Postrani nagib 5°		
	Magnetska frakcija 0,4 A	Magnetska frakcija 0,8 A	Magnetska frakcija 1,2 A	Magnetska frakcija 1,2A	Nemagnetna frakcija 1,2A
Ilmenit	Hornblenda	Diopsid	Titanit	Cirkon	
Granat	Hipersen	Tremolit	Leukoksen	Rutil	
Olivin	Augit	Enstatit	Apatit	Anatas	
Kromit	Aktinolit	Spinel	Andaluzit	Brukit	
Kloritoid	Staurolit	Staurolit (svijetao)	Monazit	Pirit	
	Epidot	Muskovit	Xenotim	Korund	
	Biotit	Coisit		Topaz	
	Klorit	Klinocoisit		Fluorit	
	Turmalin (taman)	Turmalin (svijetao)		Disten	
				Silimanit	
				Anhidrit	
				Beril	

5.2.3. Separacija teške frakcije u bromoformu

Za izdvajanje mineralnih sastojaka uzoraka na lake i teške mineralne frakcije koristio se bromoform (CHBr_3) gustoće $2,80\text{-}2,9 \text{ g/cm}^3$, $\rho=2,89 \text{ kg}$; $M=252,73 \text{ g/mol}$. Bromoform djeluje nadražujuće na oči, kožu, sluznice nosa, grla i dišnih putova, stoga se proces separacije vršio u digestijskom bloku. Mineralna zrna koja su potopljena u bromoformu se izdvajaju u dvije skupine: mineralna zrna koja imaju gustoću $> 2,80\text{-}2,9 \text{ g/cm}^3$, pa u njoj tonu i na minerale gustoće $< 2,80\text{-}2,9 \text{ g/cm}^3$ koja plivaju na površini te tekućine. Ukoliko je gustoća minerala identična gustoći bromoforma zrno će lebdjeti u tekućini.



Slika 5-7. Separacija mineralnih frakcija bromoformom u digestijskom bloku

Pribor za separaciju teških i lakih mineralnih frakcija sastoji se od: staklenog lijevka (na kraju ima navučeno gumeno crijevo i metalnu štipaljku), filter papira, staklene čaše, staklenog štapića i stativa (Slika 5-7). Lijevak s gumenim crijevom postavi se na stativ iznad lijevka u koji smo stavili filter papir, a ispod tog drugog lijevka postavi se čaša, nakon što je gumeno crijevo zatvoreno sa štipaljkom, u gornji lijevak ulije se bromoform i uzorak. Nakon toga uzorak se ostavi neko vrijeme kako bi se teški minerali spustili uslijed gravitacije u gumeno crijevo. Otvaranjem štipaljke oprezno se ispuste teški minerali na filter papir u donjem lijevku. Kada su ispušteni svi teški minerali, filter papir na donjem lijevku se promjeni te se ispusti i laka mineralna frakcija. Filter papire naknadno ispiramo alkoholom kako bi na njima zaostalo što manje bromoforma koji je jako toksičan.

Nakon sušenja filter papira na kojim se nalaze frakcije dobivene separacijom, dobivene frakcije smo kasnije promatrali pod binokularom.

5.2.4. Ekstrakcija u zlatotopci

Za ekstrakciju u zlatotopci korištene su nemagnetne frakcije svih uzoraka koje smo prethodno separirali prije navedenim metodama. Od svakog uzorka izvagano je otprilike 1g nemagnetne komponente u frakciji 0,63 mm, a ukoliko je falilo iste pomiješali smo s frakcijom 0,125 mm.

Uzorak je potom stavljen u epruvetu od 250 ml u koju je zatim uliveno 21 ml koncentrirane klorovodične kiseline (HCl). Nakon toga se dodaje još 7 ml nitratne kiseline HNO_3 postepeno da ne dođe do burne reakcije. Epruvete zatvaramo klopkom u koju ulijevamo prvo 10 ml 0,5 M HNO_3 te zatim još 5 ml iste kiseline. Tako pripremljene uzorke ostavljamo 16h da izreagiraju (Slika 5-8). Nakon što je reakcija završena epruvete s uzorcima stavljamo na grijač da se grije 2h na temperaturi od 95°C (Slika 5-9). Pritom moramo paziti da HNO_3 iz klopke ne prođe u reakcijsku epruvetu da nastavak ne ostane prazan.

Nakon završetka programa HNO_3 je ispuštena u reakcijsku epruvetu i uzorak je profiltriran u čašu, preliven u tikvicu od 100 ml i po potrebi nadopunjen deioniziranom vodom. Na ovakav način uzorak nam je spreman za daljnju analizu na atomsko apsorpcijski spektrometar (AAS).



Slika 5-8. Slika prikazuje uzorke stavljene u reakcijsku epruvetu sa zlatotopkom



Slika 5-9. Reakcijske epruvete sa klopkom na grijaču



Slika 5-10. Burna reakcija uzorka sa zlatotopkom

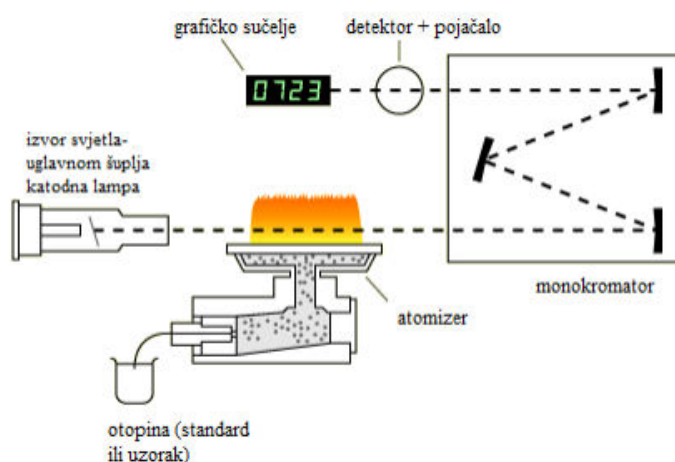
5.2.5. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je spektroanalitička metoda za određivanje kemijskih elemenata koristeći apsorpciju optičkog zračenja slobodnih atoma u plinovitom stanju. U analitičkoj kemiji ova metoda se koristi za određivanje koncentracija određenog elementa (analita) u uzorku.

Kako bi se uzorak analizirao na atomski sastav on se prvo treba atomizirati. U ovom istraživanju kao atomizator korišten je plamen. Princip je taj da svjetlo iz lampe prolazi kroz plamen u koji se usisava otopina uzorka te atomi analiziranog elementa apsorbiraju dio energije svjetla. Rezonantna linija se izdvaja pomoću filtera ili monokromatora te registrira fotodetekcijskim sustavom. Kao izvor radijacije korištene su šuplje katodne lampe koje se sastoje od traženih elemenata, tj. tip lampe ovisit će o elementu koji analiziramo. Potrebno je bilo pripremiti Au standard i multistandarde za ostale mjerene elemente.

Instrumentacijski sustav za AAS (Slika 5-11) sastavljen je od:

- emisijskog sustava koji emitira spektar karakterističan za element koji se određuje (žarulja sa šupljom katodom ili bezelektrodna žarulja uz izbijanje), ali može biti i izvor kontinuiranog spektra;
- atomizatora tj. sustava koji stvara atomsku paru. Atomizatori služe da prevedu uzorak u atomsku paru plamenom, električnom strujom ili laserom. Idealni atomizator u potpunosti pretvara uzorak u atomsku paru. Efikasnost stvaranja atomske pare određuje osjetljivost analize.
- sustav spektralne selekcije (filtri, monokromatori: optičke mrežice i prizme);
- fotodetekcijski i mjerni sustav (detektor, fotomultiplikator i dr.) (Dizdar, 2012).



Slika 4. Princip rada atomske apsorpcijske spektrometrije [23]

Slika 5-11. Shematski prikaz rada AAS (Dizdar, 2012.)

5.2.6. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

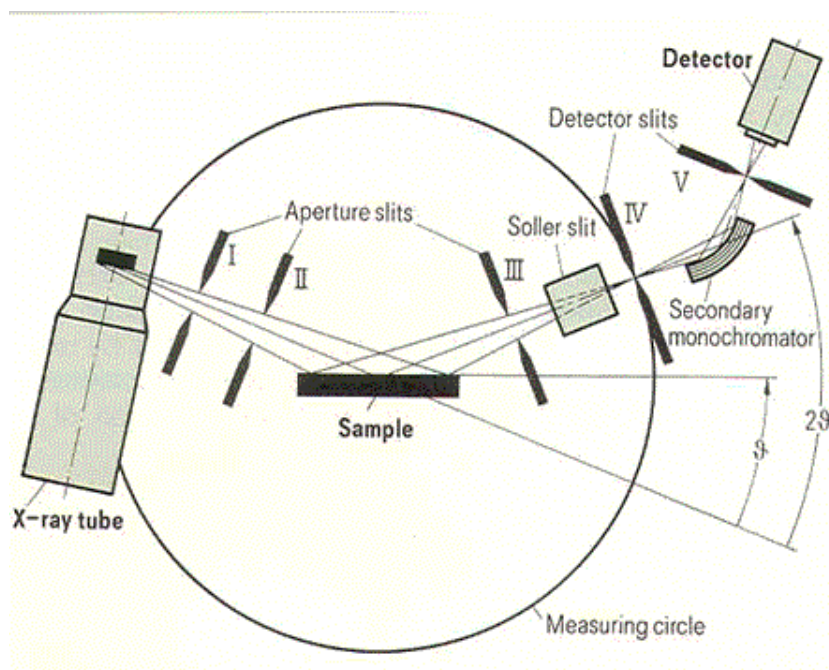
Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) tj. rendgenska difrakcija na prahu je najznačajnija fizikalna metoda određivanja vrste i strukture krute tvari. Pomoću nje kvalitativno i kvantitativno analiziramo kristalne tvari, no njena najveća primjena je određivanje strukture kristala.

Kada snop rendgenskih zraka padne na monokristal dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronima tj. elektronskom omotaču svakog atoma (Lužaić, 2007) (Slika 5-12). Do difrakcije zračenja valne duljine λ koje pada pod kutem θ na mrežne ravnine indeksa hkl , razmaknute za iznos međumrežnog razmaka d_{hkl} doći će samo ako je zadovoljen slijedeći izraz tj. ako je zadovoljen Braggov zakon.

Rezultat XRD analize je rendgenogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.

Ova analiza obuhvatila je uzorke laboratorijske oznake od 5151 do 5155. Uzorci su zatim mljeveni u čeličnom mlinu, pripremljeni i stavljeni na snimanje.

Pri završetku snimanja dobiju se odgovarajući rendgenogrami koji se interpretiraju. Pošto pikovi karbonatnih minerala pokrivaju pikove nekih drugih minerala važnih za precizniju interpretaciju, iste smo morali otopiti. Otapanje se vrši 5% octenom kiselinom te se nakon otapanja uzorci snimaju. Dobiveni rendgenogrami interpretirani su i prikazani u rezultatima.



Slika 5-12. Princip rada XRD (www.ksanalytical.com/images/I-XRD-Diagram.gif)

5.2.7. Binokular

Nakon što smo prije spomenutim metodama separacije dobili teške i lake frakcije odabranih uzoraka, petrografske karakteristike pokušali smo odrediti pomoću binokulara (Slika 5-13). Uzorci su bili promatrani pod povećanjem od 40x. Promatrane su teške i lake frakcije uzoraka 5148, 5152 i 5155. Fokusirali smo se na teške, nemagnetne frakcije, zbog mogućnosti prisustva zlata i pripadajućih minerala (pirit).

Nakon već spomenute separacije perspektivnih uzoraka napravljeni su preparati (izbrusci) za detaljnije promatranje. Učinjena je detaljnija petrografska analiza te su pojedini uzorci poslikani digitalnom kamerom.



Slika 5-13. Binokular Leica MS5

6. REZULTATI

6.1. Granulometrijska analiza

Ova analiza obuhvatila je uzorke laboratorijske oznake od 5146 do 5155. Kvantitativna klasifikacija i nomenklatura klastičnih sedimenata određena je na temelju međusobnih udjela pojedinih kategorija veličina zrna prema Konti (1973), Trefethenu (1950) i Shepardu (1954) (Tablica 6-2). Pomoću histograma i granulometrijskih krivulja određen je udio pojedinih frakcija u uzorku (Tablica 6-1), te su očitani granulometrijski parametri poput: a) srednja veličina čestica (M_d), koeficijent sortiranosti (S_o), te koeficijent asimetrije (S_k) (Tablica 6-3). Uzorci 5146 do 5150, te uzorci 5153, 5155 i 5158 su krupnozrnati tj. šljunci sa primjesama pijeska i praha, dok su uzorci 5151, 5152, 5154, 5156, 5157 sitnozrnati sa izmjenama praha i pijeska.

Tablica 6-1. Rezultati granulometrijske analize

UZORAK	ŠLJUNAK (%)	PIJESAK (%)	SILT (%)
5146	59,71	35,01	5,29
5147	39,94	31,1	28,95
5148	58,25	28,03	13,72
5149	66,27	27,85	5,88
5150	59,21	30,95	9,83
5151	33,29	33,06	33,64
5152	2,1	24,51	16,13
5153	47,81	40,61	11,58
5154	25,22	17,24	57,54
5155	64,15	32,17	0,06
5156	23,52	67,85	8,64
5157	26,42	30,38	43,2
5158	65,34	30,36	4,29

Tablica 6-2. Kvantitativna klasifikacija i nomenklatura klastičnih sedimenata

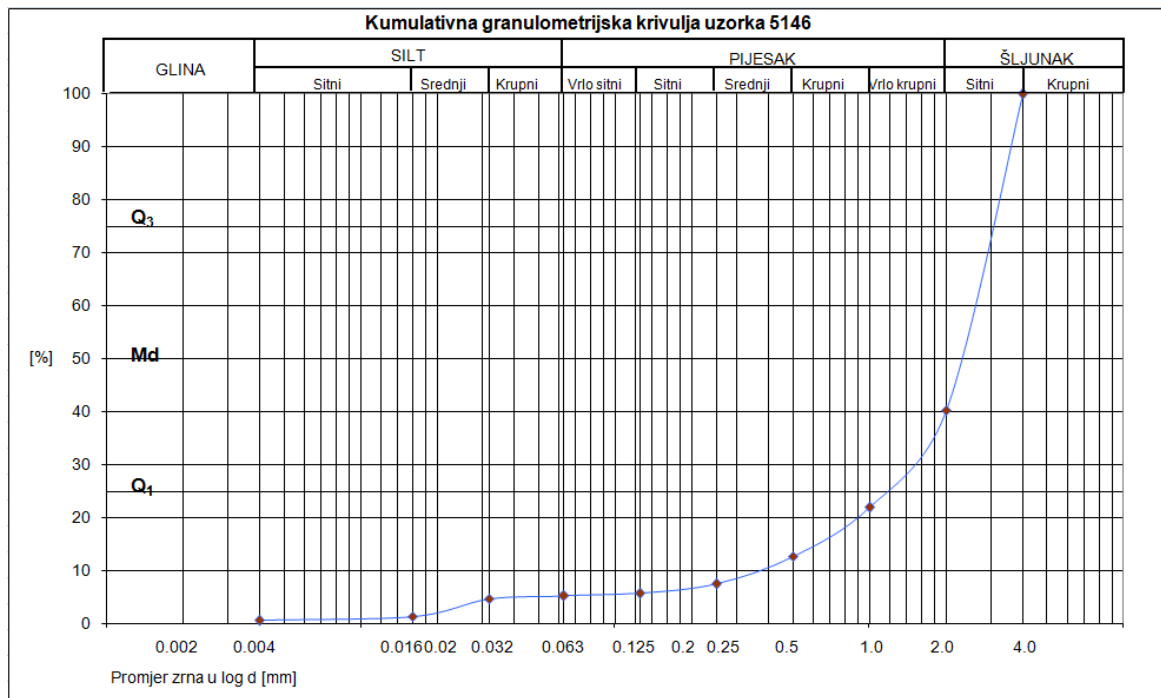
uzorak	Konti	Trefethen	Shepard
LUD 1 (5146)	Prahovito - pjeskoviti šljunak	—	—
LUD 2a (5147)	Prahovito - pjeskoviti šljunak	—	—
LUD 2b (5148)	Prahovito - pjeskoviti šljunak	—	—
LUD 3 (5149)	Pjeskoviti šljunak	—	—
LUD 4 (5150)	Pjeskoviti šljunak	—	—
LUD 5 (5151)	Prahovito - šljunkoviti pijesak	—	—
LUD 6 (5152)	Šljunkovito - pjeskoviti prah	Pjeskoviti prah	Pjeskoviti prah
LUD 7 (5153)	Prahovito - pjeskoviti šljunak	—	—
LUD 8 (5154)	Pjeskovito - šljunkoviti prah	—	—
LUD 9 (5155)	Pjeskoviti šljunak	—	—
LUD 10 (5156)	Šljunkoviti pijesak	—	—
LUD 11 (5157)	Šljunkovito - pjeskoviti prah	—	—
LUD 12 (5158)	Pjeskoviti šljunak	—	—

Tablica 6-3. Granulometrijski parametri

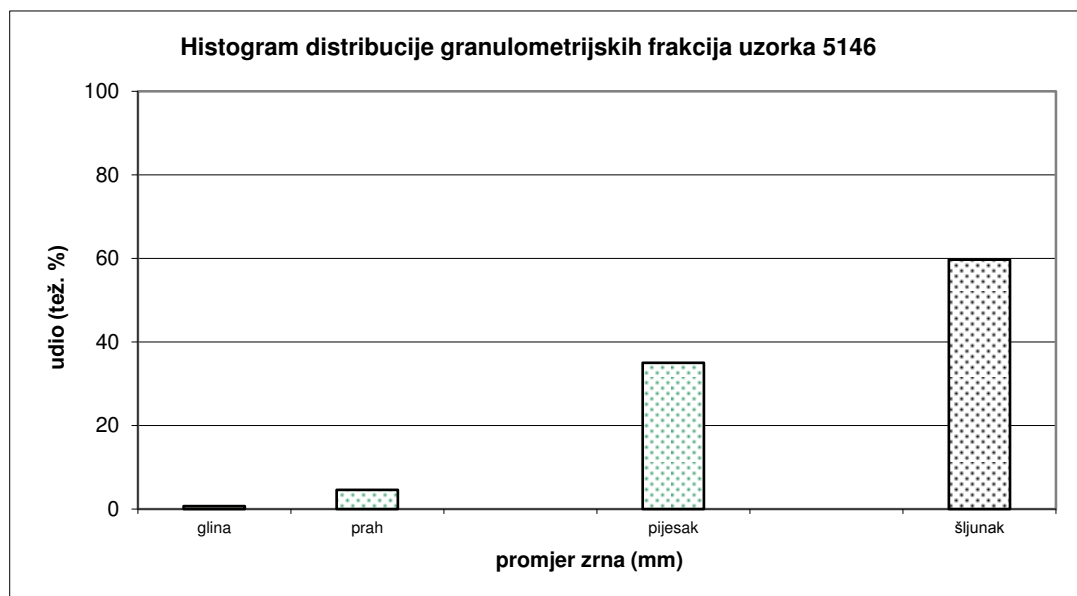
UZORAK	Srednja veličina čestica (Md)	Koeficijent sortiranosti (So)	Koeficijent asimetrije (Sk)
5146	2,35	1,62	0,66
5147	0,85	8,78	0,13
5148	2,35	1,80	0,53
5149	2,5	1,14	1,25
5150	2,4	1,62	1,08
5151	0,7	10	0,12
5152	0,31	1,67	1,67
5153	1,9	2,12	0,49
5154	0,031	3,16	416
5155	2,45	1,46	0,77
5156	0,7	2,29	1,39
5157	0,17	2,82	20
5158	2,5	1,6	0,64

6.1.1. Lud 1 (5146)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-2) i granulometrijske krivulje (Slika 6-1) uzorak Lud 1 (5146) može se klasificirati kao prahovito - pjeskoviti šljunak prema (Konti, 1973). Uzorak je srednje sortiranosti, u kojem prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljjar, 1994).



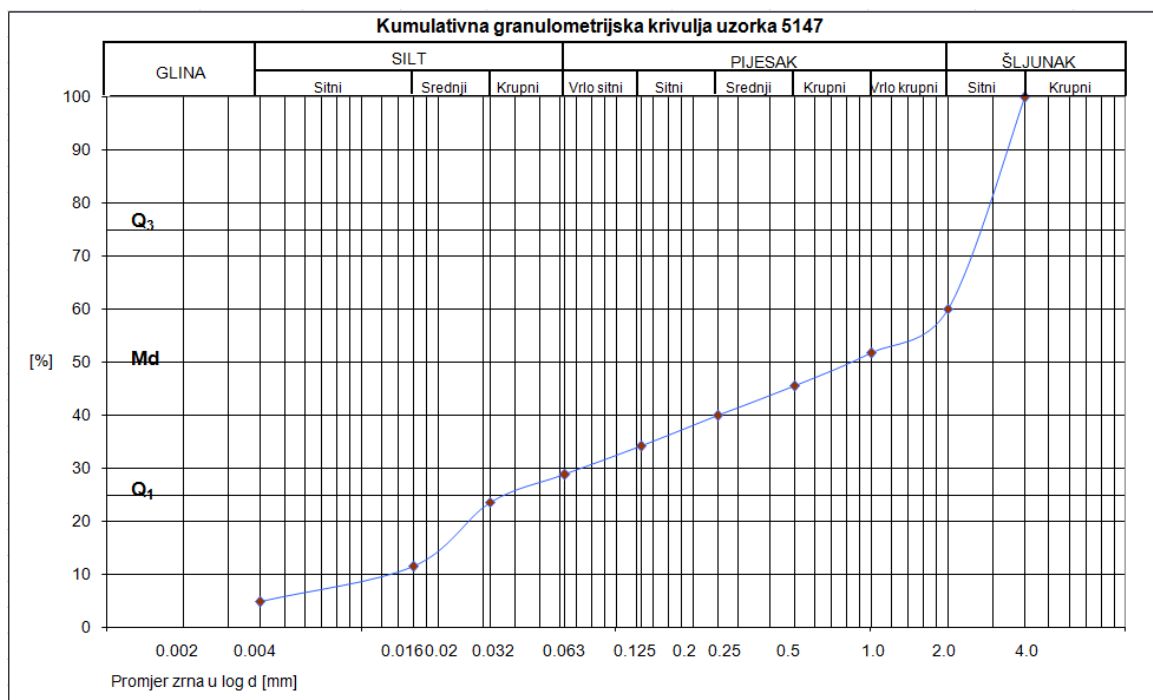
Slika 6-1. Kumulativna granulometrijska kriuvlja uzorka 5146



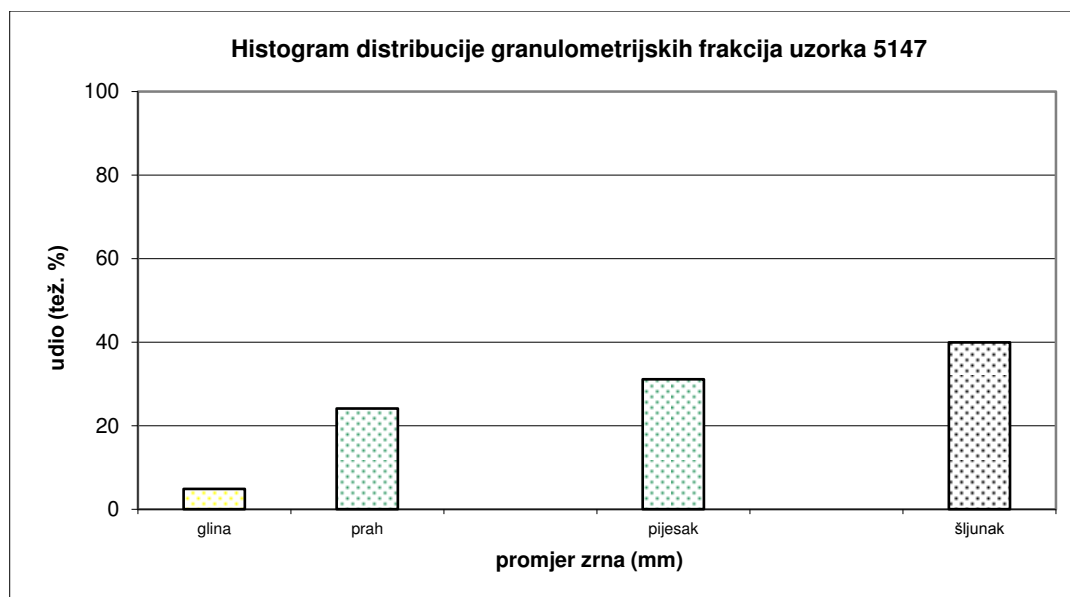
Slika 6-2. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5146

6.1.2. Lud 2a (5147)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-4) i granulometrijske krivulje (Slika 6-3) uzorak Lud 2 (5147) može se klasficirati kao prahovito - pjeskoviti šljunak prema (Konti, 1973). Uzorak je vrlo loše sortiranosti, u kojem prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljjar, 1994).



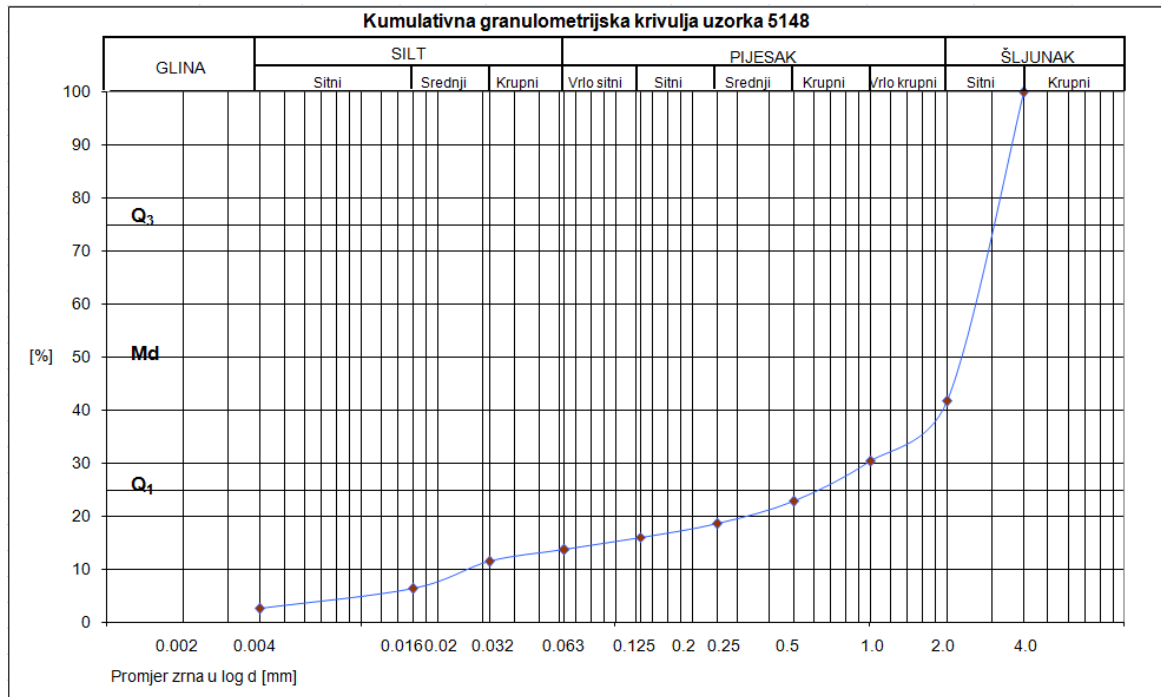
Slika 6-3. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5147



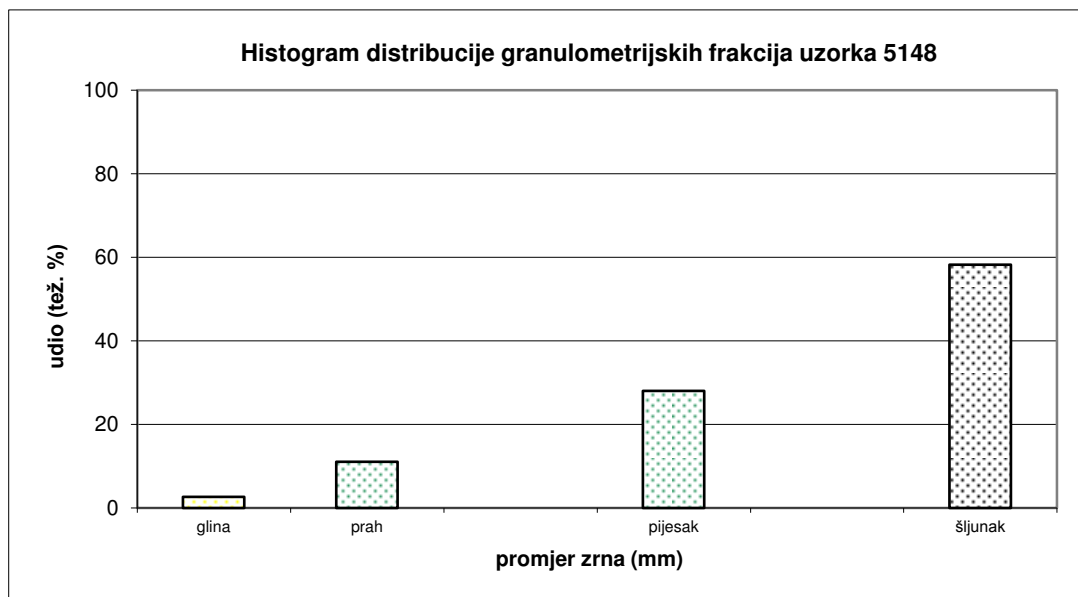
Slika 6-4. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5147

6.1.3. Lud 2b (5148)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-6) i granulometrijske krivulje (Slika 6-5) uzorak Lud 2b (5148) može se klasificirati kao prahovito - pjeskoviti šljunak prema (Konti, 1973). Uzorak je loše sortiranosti, u kojem prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljjar, 1994).



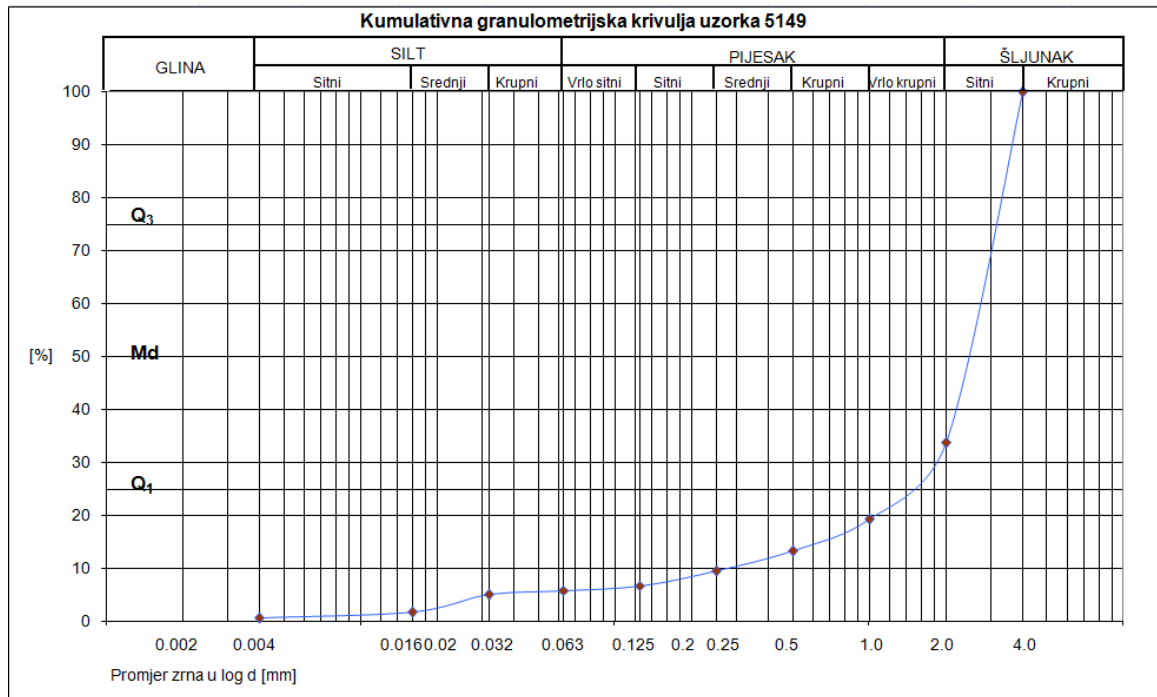
Slika 6-5. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5148



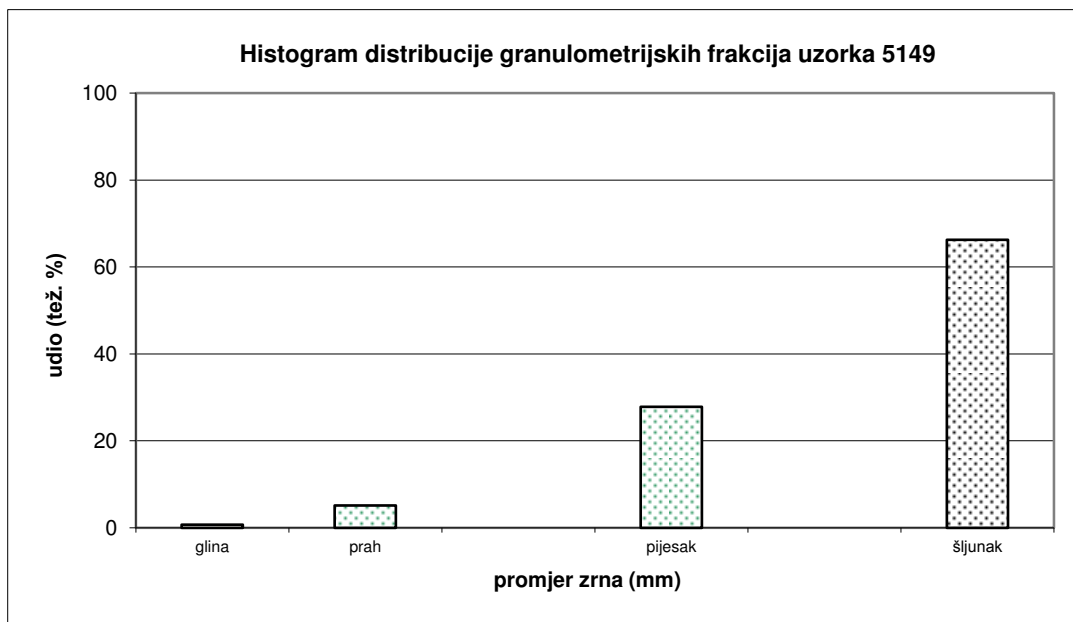
Slika 6-6. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5148

6.1.4. Lud 3 (5149)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-8) i granulometrijske krivulje (Slika 6-7) uzorak Lud 3 (5149) može se klasificirati kao pjeskoviti šljunak prema (Konti, 1973). Uzorak je vrlo dobre sortiranosti, u kojem ne prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljar, 1994).



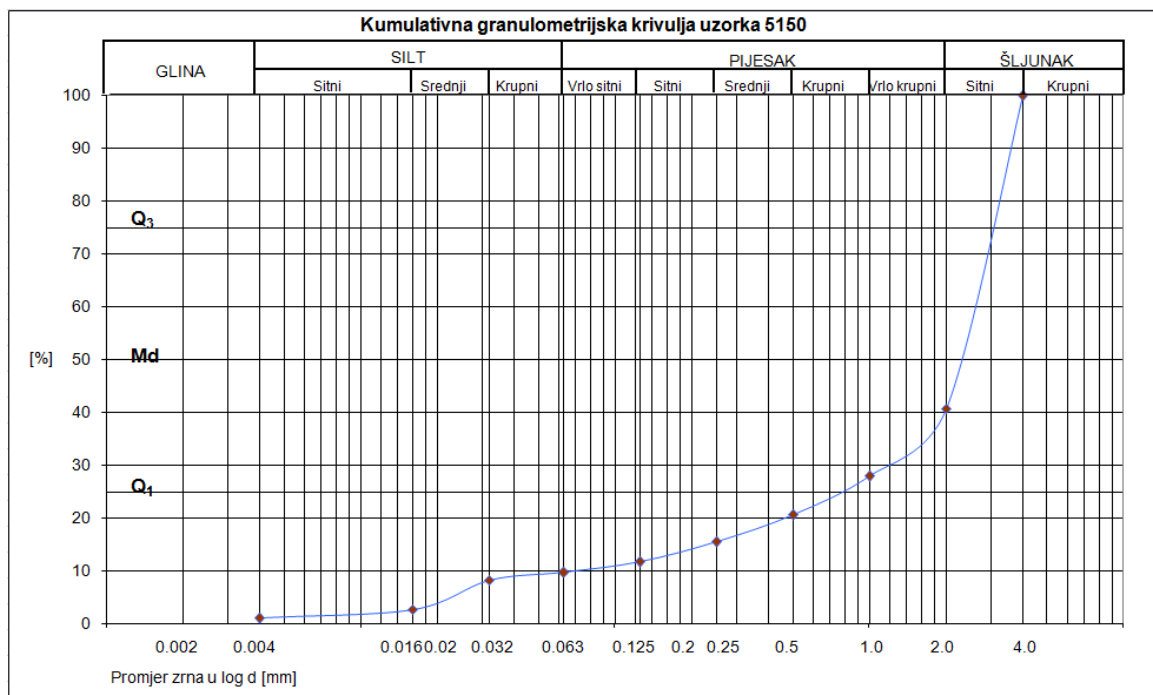
Slika 6-7. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5149



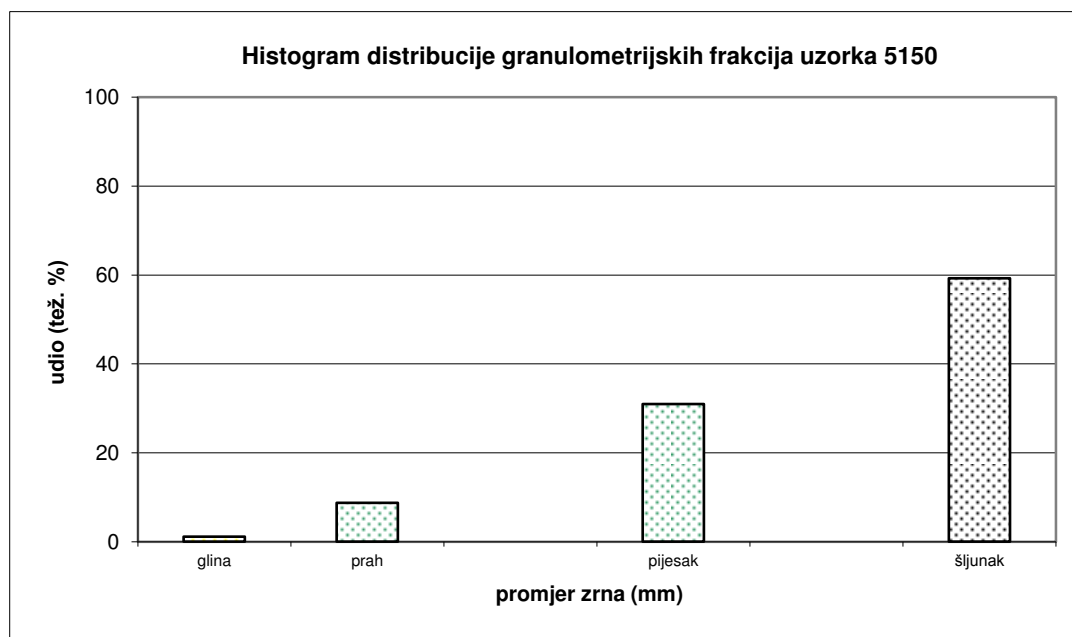
Slika 6-8. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5149

6.1.5. Lud 4 (5150)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-10) i granulometrijske krivulje (Slika 6-9) uzorak Lud 4 (5150) može se klasificirati kao pjeskoviti šljunak prema (Konti, 1973). Uzorak je srednje sortiranosti, u kojem ne prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljjar, 1994)



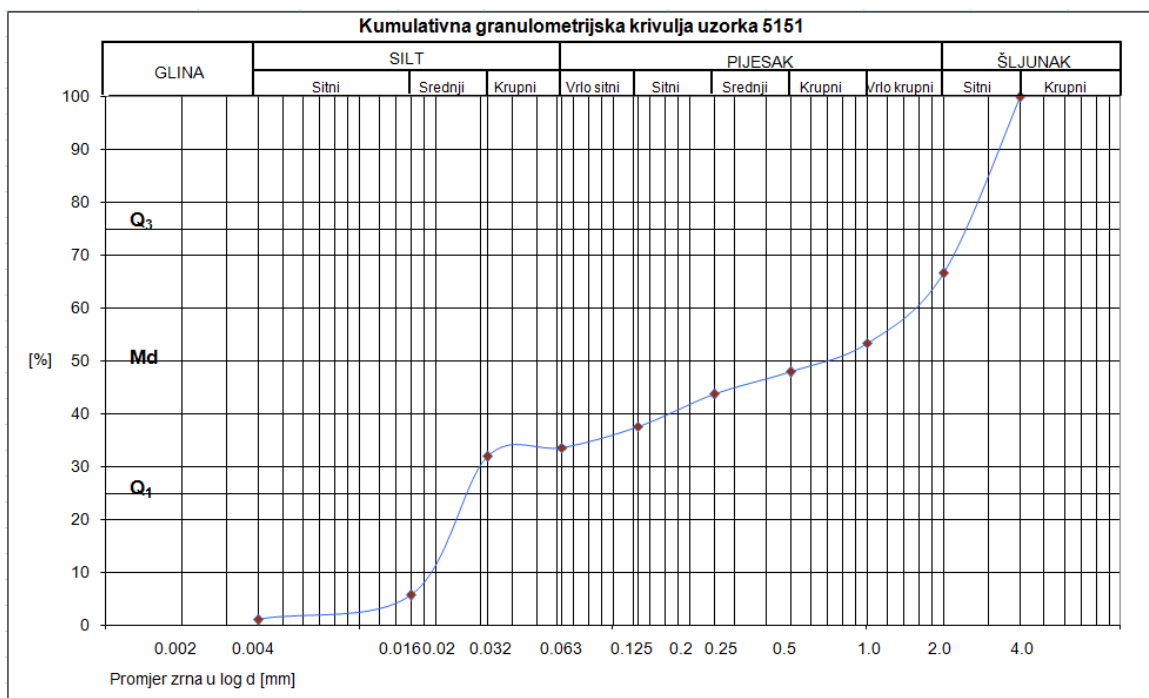
Slika 6-9. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5150



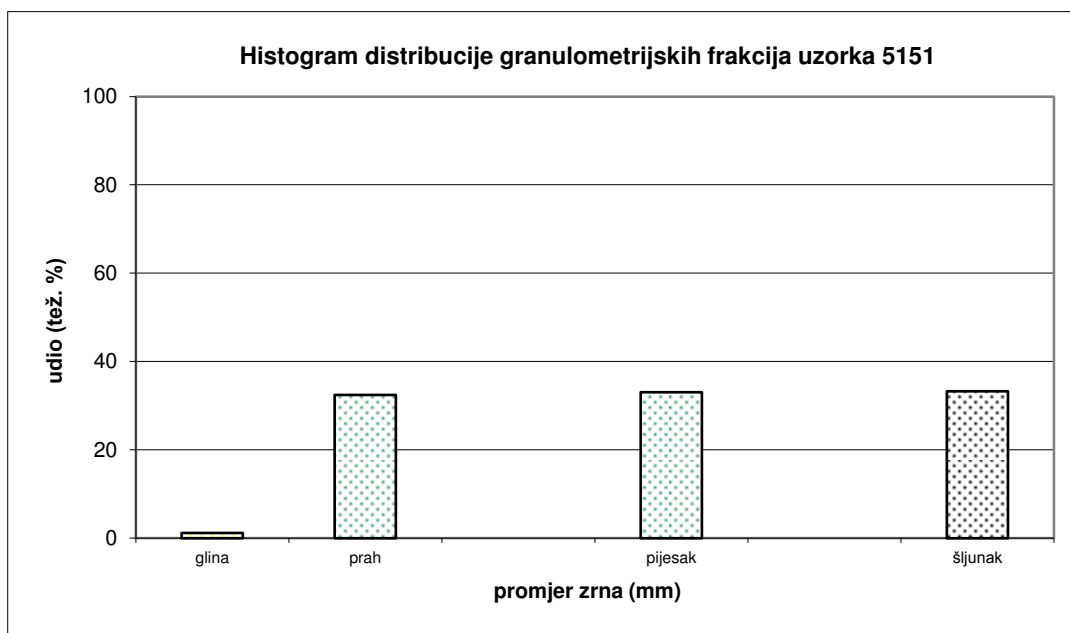
Slika 6-10. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5150

6.1.6. Lud 5 (5151)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-12) i granulometrijske krivulje (Slika 6-11) uzorak Lud 5 (5151) može se klasificirati kao prahovito - šljunkoviti pijesak prema (Konti, 1973). Uzorak je vrlo loše sortiranosti, u kojem prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljar, 1994).



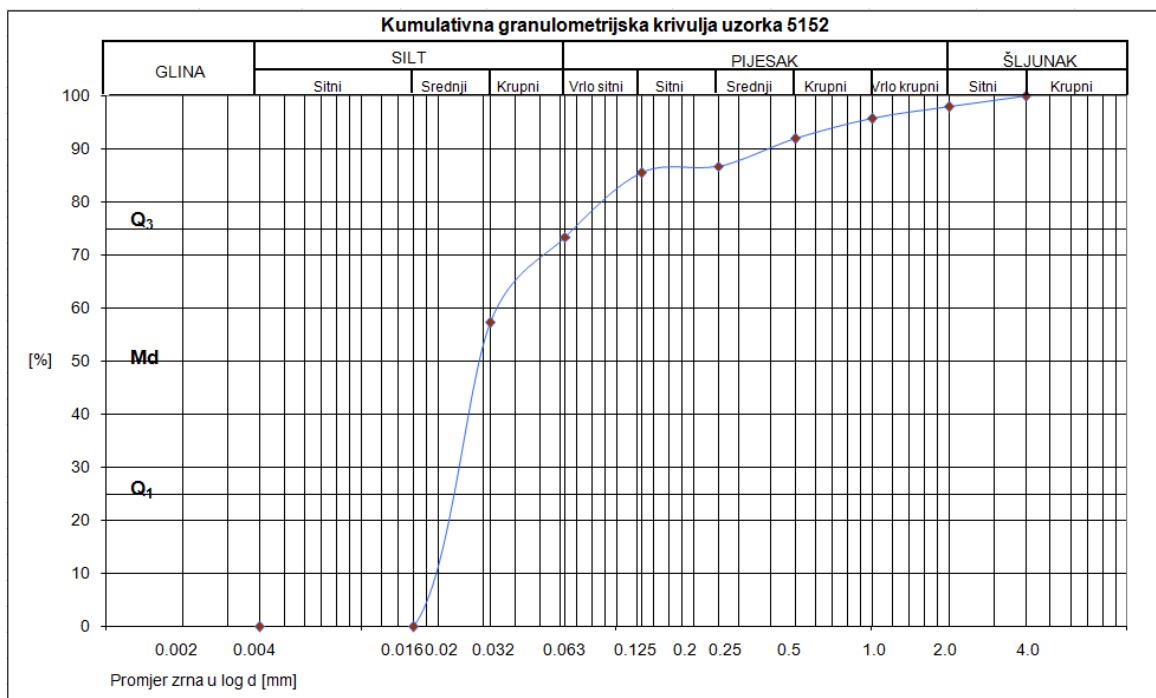
Slika 6-11. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5151



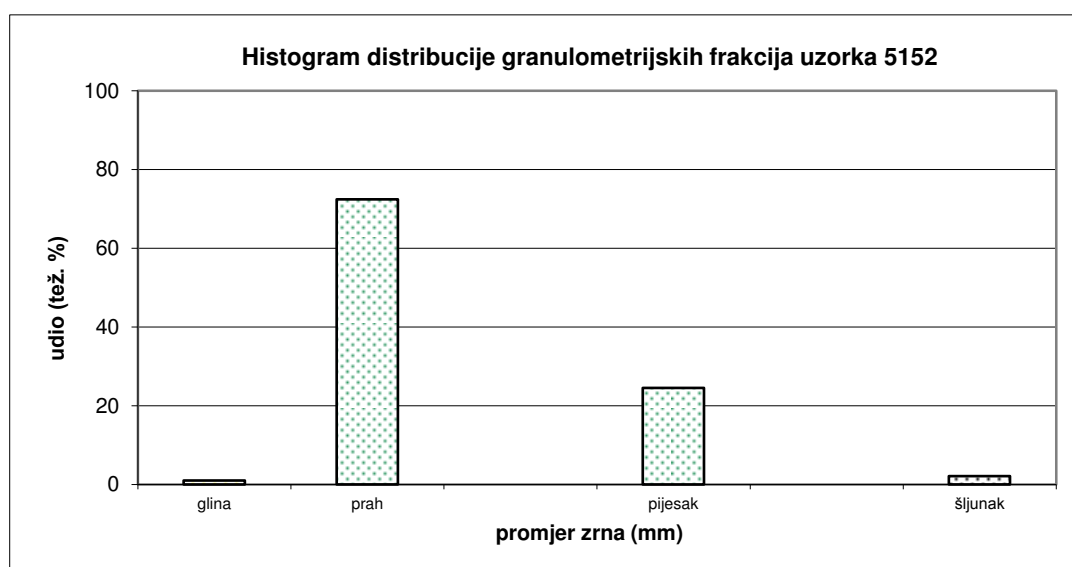
Slika 6-12. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5151

6.1.7. Lud 6 (5152)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-14) i granulometrijske krivulje (Slika 6-13) uzorak Lud 6 (5152) može se klasficirati kao šljunkovito - pjeskoviti prah prema (Konti, 1973), pjeskoviti prah prema (Shepard, 1954) i (Trefethen, 1950). Uzorak je srednje sortiranosti, u kojem ne prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljjar, 1994).



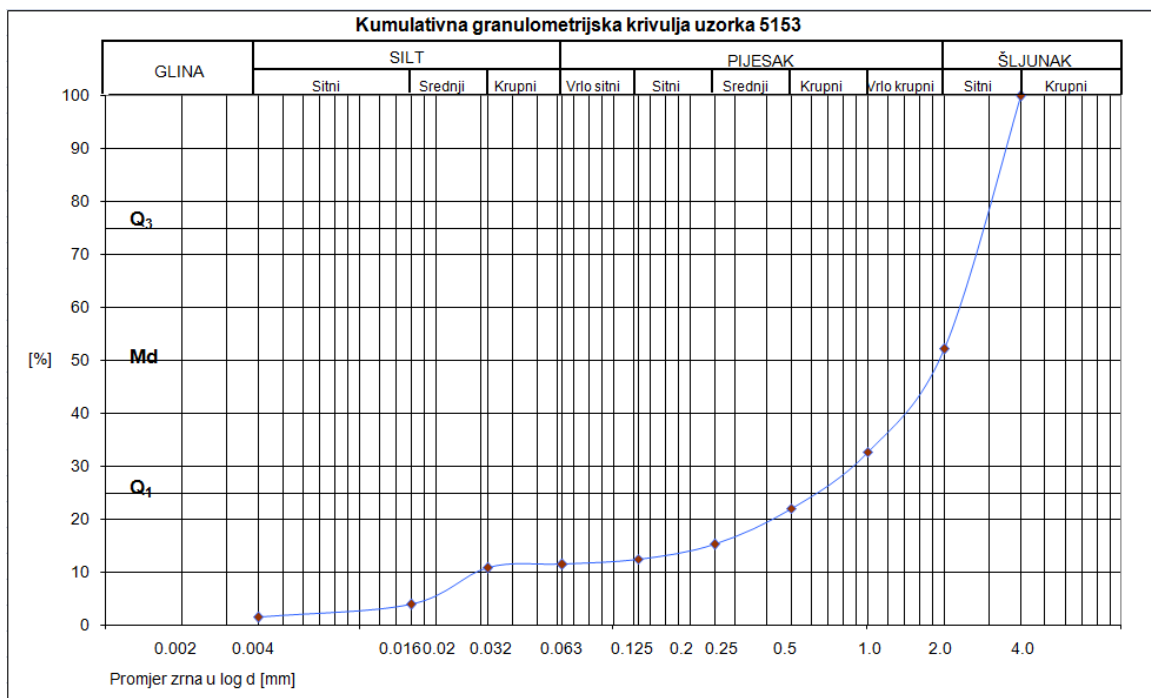
Slika 6-13. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5152



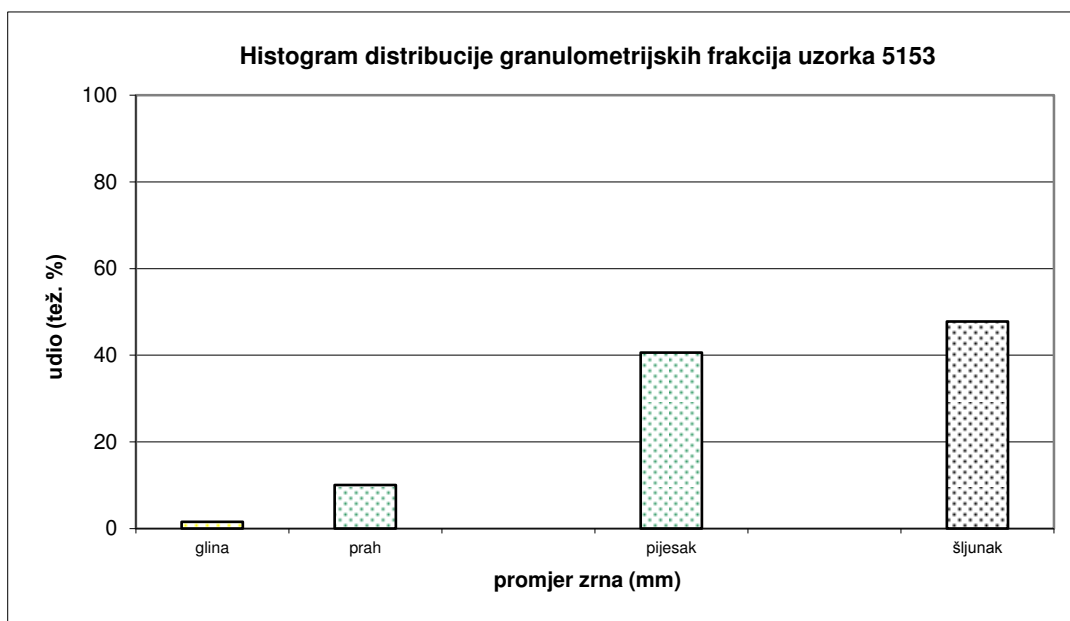
Slika 6-14. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5152

6.1.8. Lud 7 (5153)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-16) i granulometrijske krivulje (Slika 6-15) uzorak Lud 7 (5153) može se klasificirati kao prahovito - pjeskoviti šljunak prema (Konti, 1973). Uzorak je vrlo loše sortiranosti u kojem prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljar).



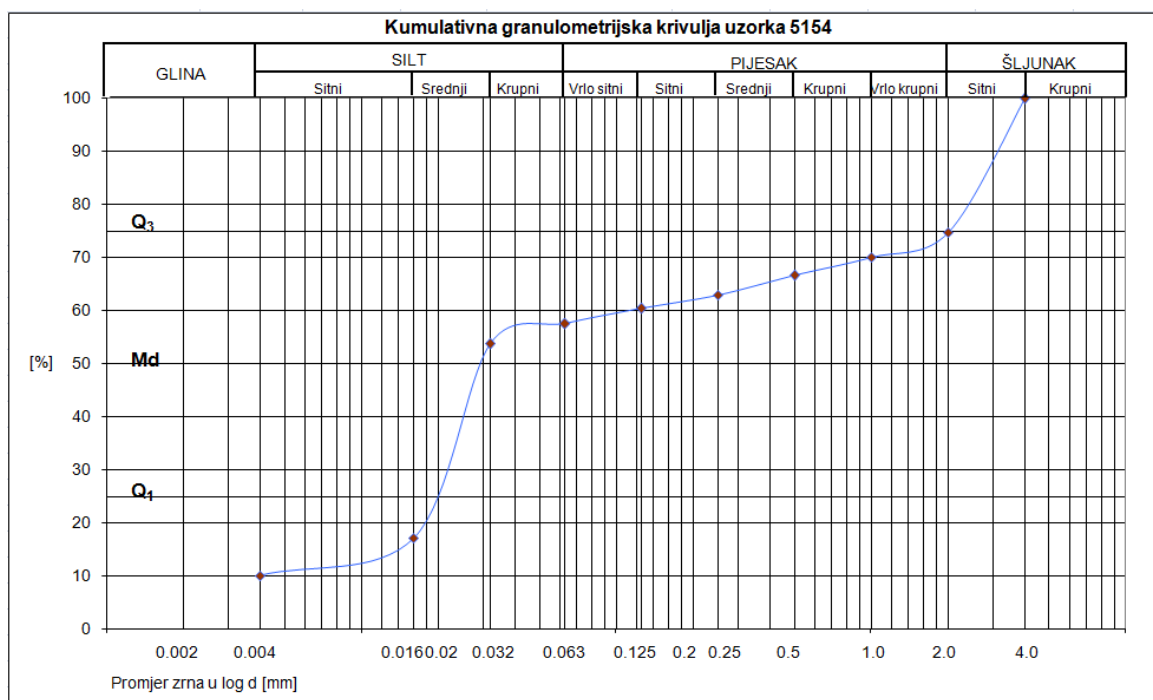
Slika 6-15. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5153



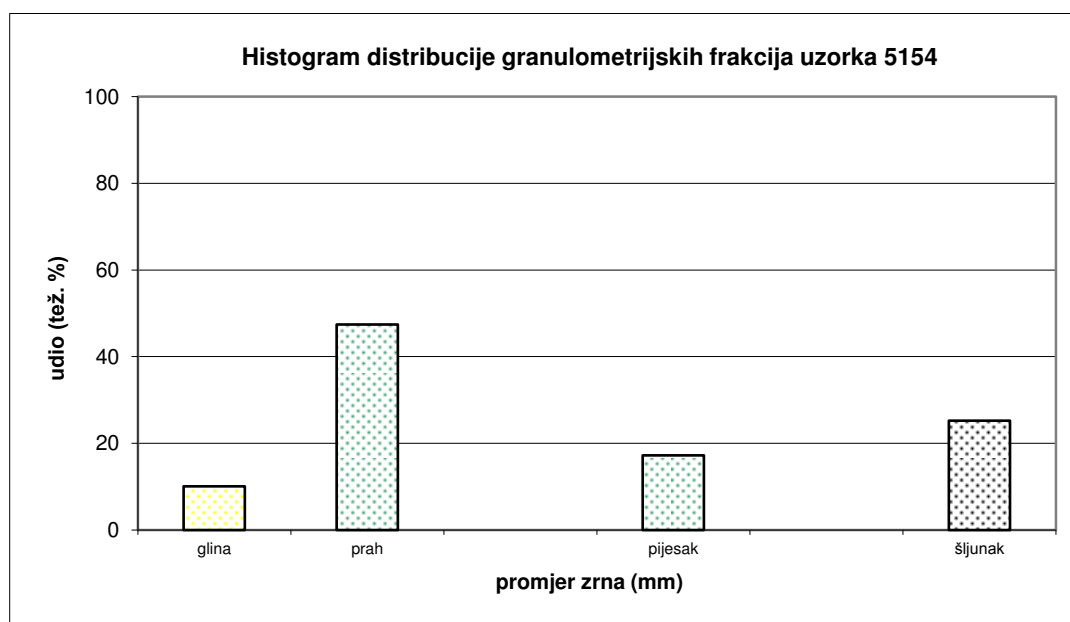
Slika 6-16. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5153

6.1.9. Uzorak Lud 8 (5154)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-18) i granulometrijske krivulje (Slika 6-17) uzorak Lud 8 (5154) može se klasificirati kao pjeskovito - šljunkoviti prah prema (Konti, 1973). Uzorak je vrlo loše sortiranosti, u kojem ne prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljar, 1994)



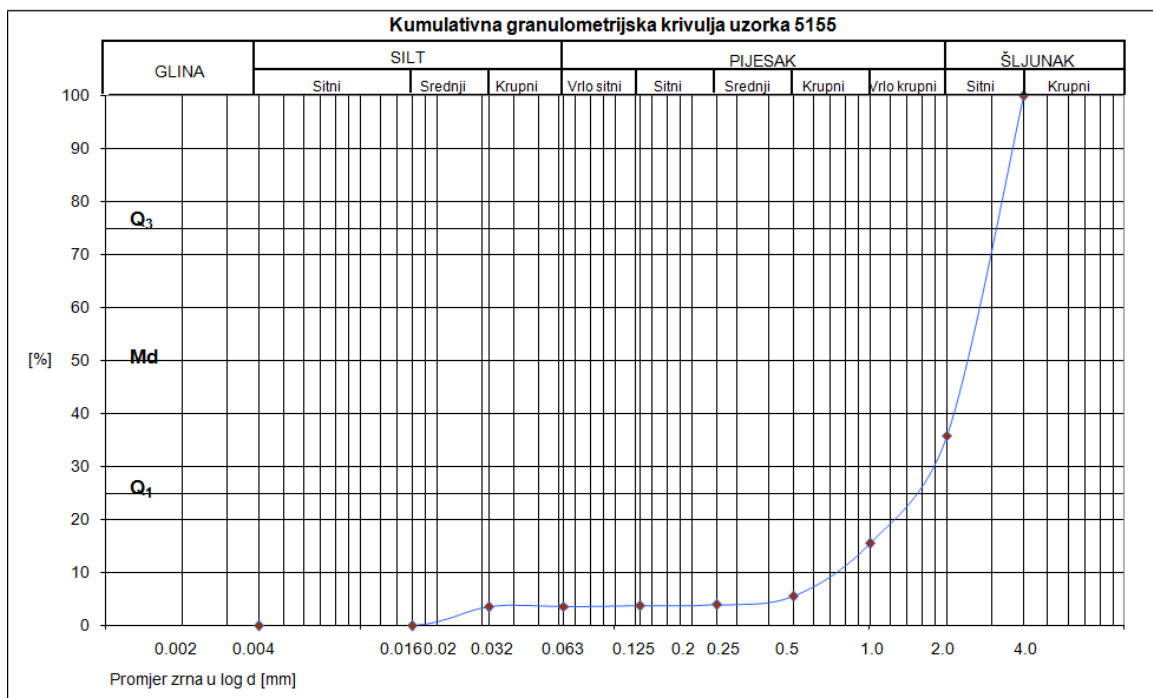
Slika 6-17. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5154



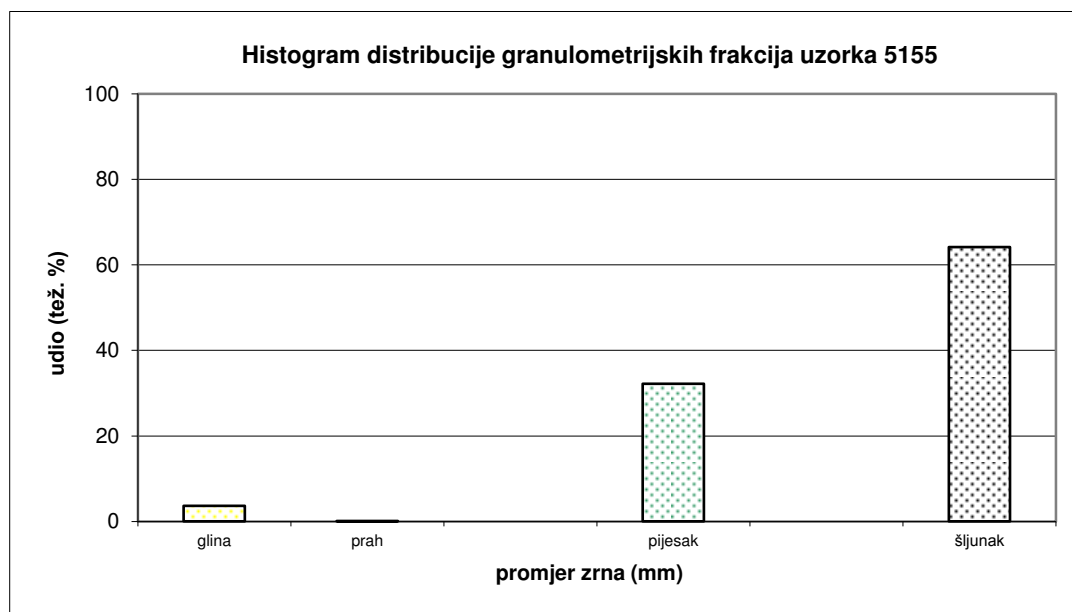
Slika 6-18. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5154

6.1.10. Uzorak Lud 9 (5155)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-20) i granulometrijske krivulje (Slika 6-19) uzorak Lud 9 (5155) može se klasificirati kao pjeskoviti šljunak prema (Konti, 1973). Uzorak je srednje sortiranosti, u kojem prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljar, 1994)



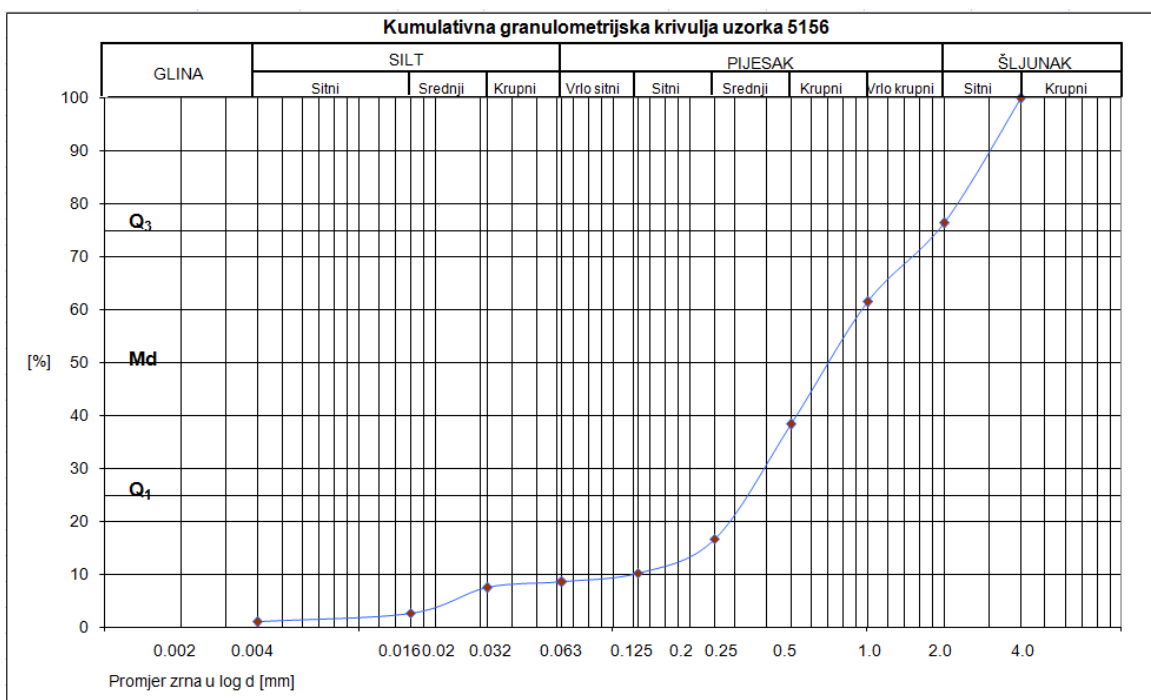
Slika 6-19. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5155



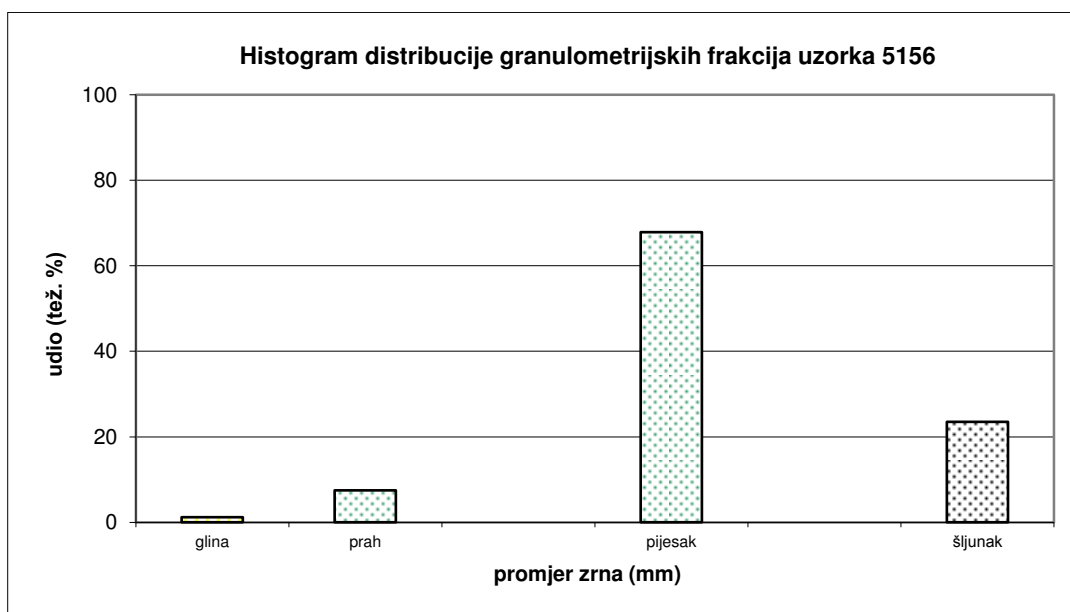
Slika 6-20. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5155

6.1.11. Uzorak Lud 10 (5156)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-22) i granulometrijske krivulje (Slika 6-21) uzorak Lud 10 (5156) može se klasificirati kao šljunkoviti pijesak prema (Konti, 1973). Uzorak je vrlo loše sortiranosti, u kojem ne prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljar, 1994).



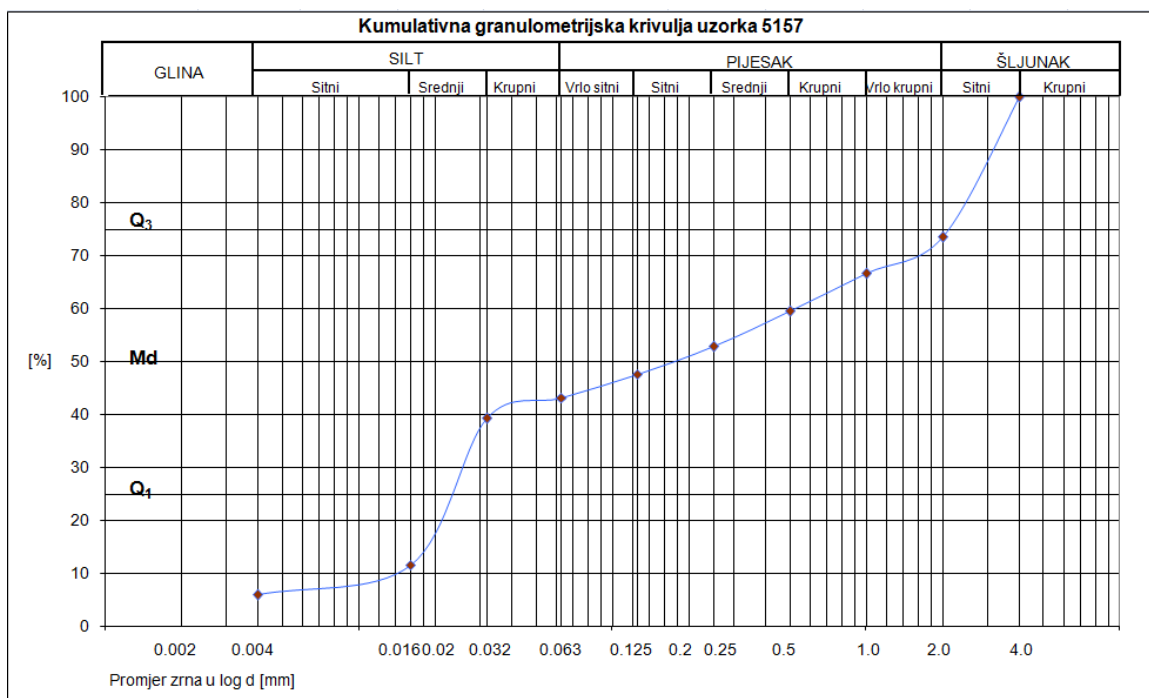
Slika 6-21. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5156



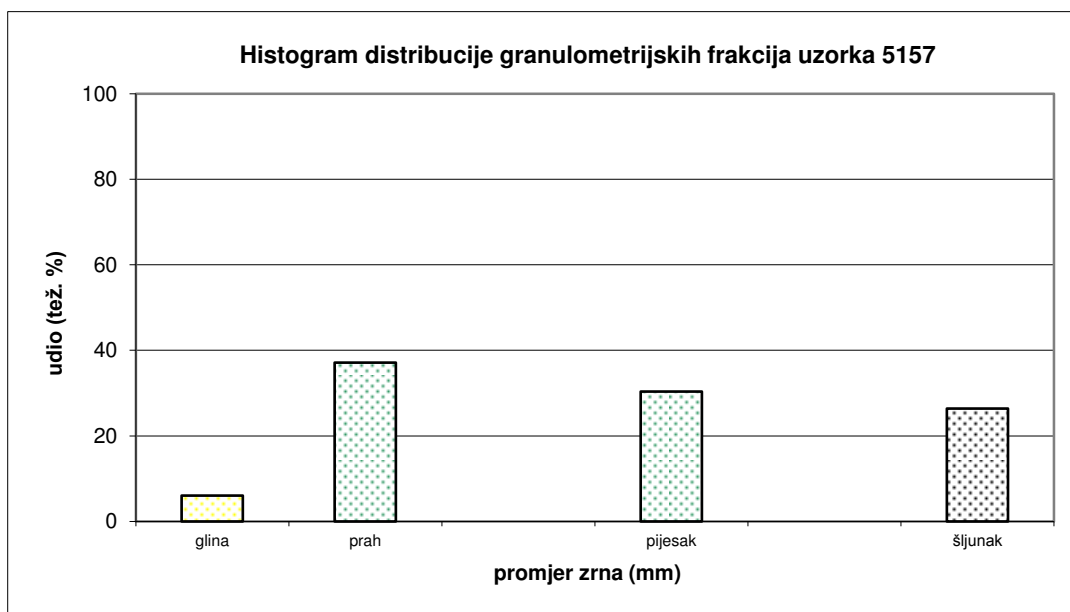
Slika 6-22. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5156

6.1.12. Uzorak Lud 11 (5157)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-24) i granulometrijske krivulje (Slika 6-23) uzorak Lud 11 (5157) može se klasificirati kao šljunkovito - pjeskoviti prah prema (Konti, 1973). Uzorak je vrlo loše sortiranosti, u kojem ne prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljar, 1994)



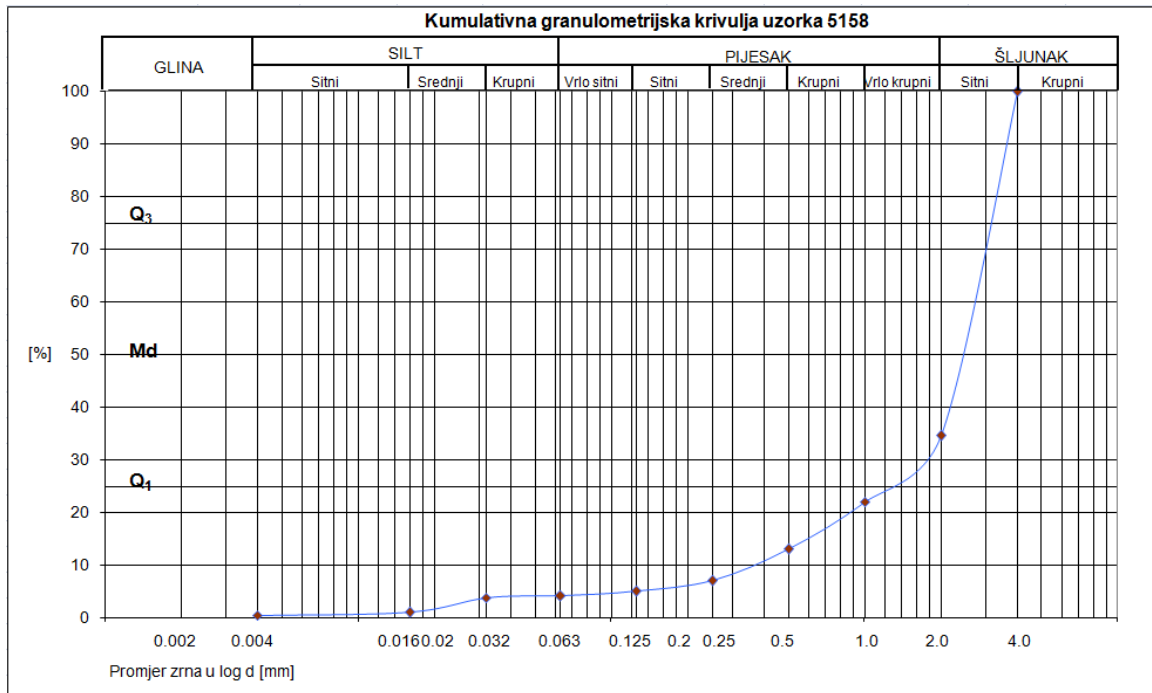
Slika 6-23. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5157



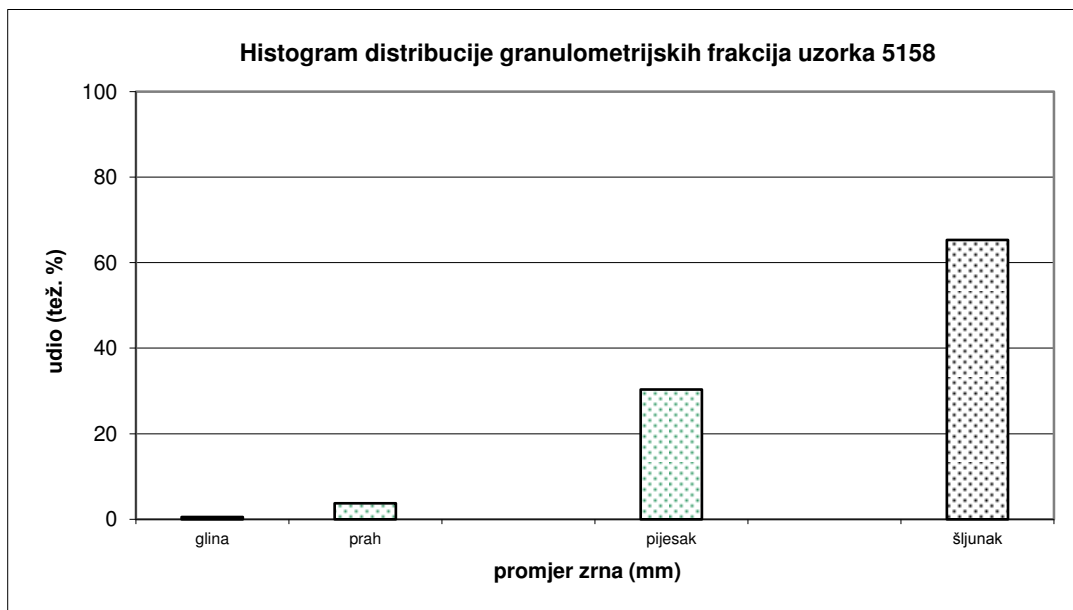
Slika 6-24. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5157

6.1.13. Uzorak Lud 12 (5158)

Očitavanjem pripadajućeg histograma (Slika 6-26) i granulometrijske krivulje (Slika 6-25) uzorak Lud 12 (5158) može se klasificirati kao pjeskoviti šljunak prema (Konti, 1973). Uzorak je srednje sortiranosti, u kojem prevladava frakcija krupnijih zrna u odnosu na medijan (Md) (Tišljjar, 1994).



Slika 6-25. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka 5158



Slika 6-26. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka 5158

6.2. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

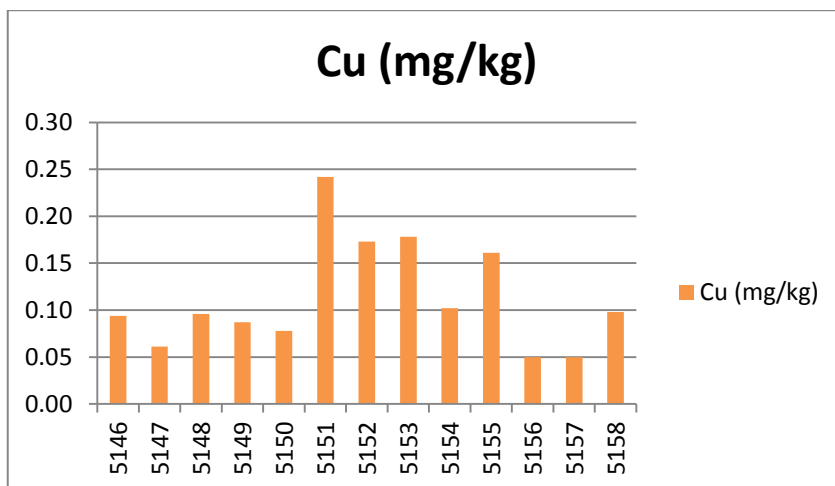
Mjerenja koncentracije pojedinih elemenata vršena su na svim uzorcima. Mjerene su koncentracije elemenata: Fe, Pb, Zn, Cu, te najvažnije Au. Rezultati su prikazani tablično (tablica 6-4), te pomoću grafova (Slika 6-27 do 6-29). Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima prikazani su u mg/kg.

Kako su koncentracije Pb i Au ispod granice detekcije, rezultati nisu prikazani grafom. Iz tablice 6 se uočava da je koncentracija Fe u uzorcima neusporedivo veća od koncentracija ostalih mjerenih elemenata. Uzorak 5151 sadrži najveće koncentracije elemenata: Cu, Zn i Fe, dok uzorak 5155 jedini sadrži Pb.

Tablica 6-4. Koncentracije pojedinih elemenata po uzorcima dobivene AAS-om

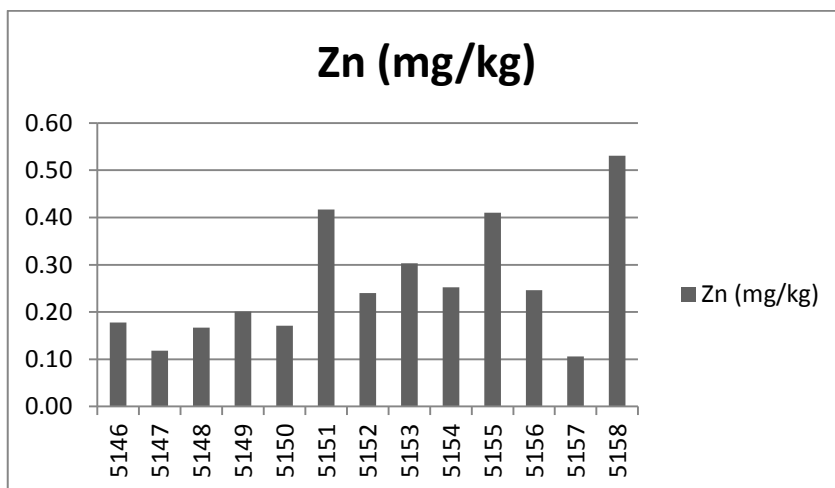
uzorak	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Au (mg/kg)
5146	0,094	0,178	46,990	0,000	0,000
5147	0,061	0,118	26,610	0,000	0,000
5148	0,096	0,167	45,810	0,000	0,000
5149	0,087	0,201	47,320	0,000	0,000
5150	0,078	0,171	43,320	0,000	0,000
5151	0,242	0,417	156,685	0,000	0,000
5152	0,173	0,240	84,152	0,000	0,000
5153	0,178	0,303	106,418	0,000	0,000
5154	0,102	0,252	102,399	0,000	0,000
5155	0,161	0,410	93,102	0,183	0,000
5156	0,050	0,246	48,200	0,000	0,000
5157	0,050	0,106	36,680	0,000	0,000
5158	0,098	0,531	87,863	0,000	0,000

Koncentracija Cu po uzorcima prikazana je slijedećom slikom (Slika 6-27), koja prikazuje da je najveća koncentracija Cu u uzorku 5151 (0,242 mg/kg) te u uzorcima 5153 (0,178 mg/kg), 5152 (0,173 mg/kg) i 5155 (0,161 mg/kg), dok je u ostalim uzorcima koncentracija Cu mala.



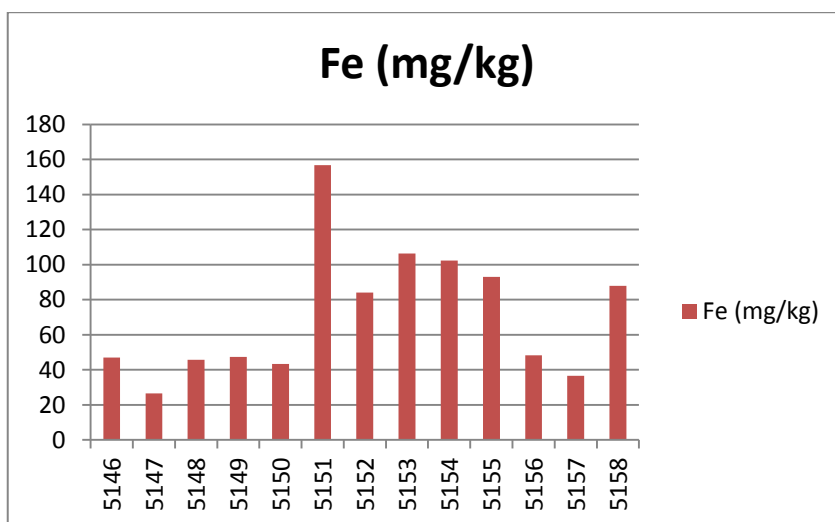
Slika 6-27. Koncentracija Cu po uzorcima mjerena AAS-om

Koncentracija Zn po uzorcima prikazana je slijedećom slikom (Slika 6-28), koja prikazuje da je najveća koncentracija Zn u uzorku 5158 (0,531 mg/kg) te u uzorcima 5151 (0,417 mg/kg) i 5155 (0,410 mg/kg), dok je u ostalim uzorcima koncentracija Zn mala.



Slika 6-28. Koncentracija Zn po uzorcima mjerena AAS-om

Koncentracija Fe u uzorcima je vidljivo veća od koncentracija Cu i Zn. Slika 6-29 prikazuje da je u uzorku 5151 koncentracija Fe najveća (156,685 mg/kg), dok je u uzorcima 5153 (106,418 mg/kg), 5154 (102,399 mg/kg), 5155 (93,102 mg/kg), 5158 (87,863 mg/kg) i 5152 (84,152 mg/kg) ona nešto manja, a u ostalim uzorcima najmanja.

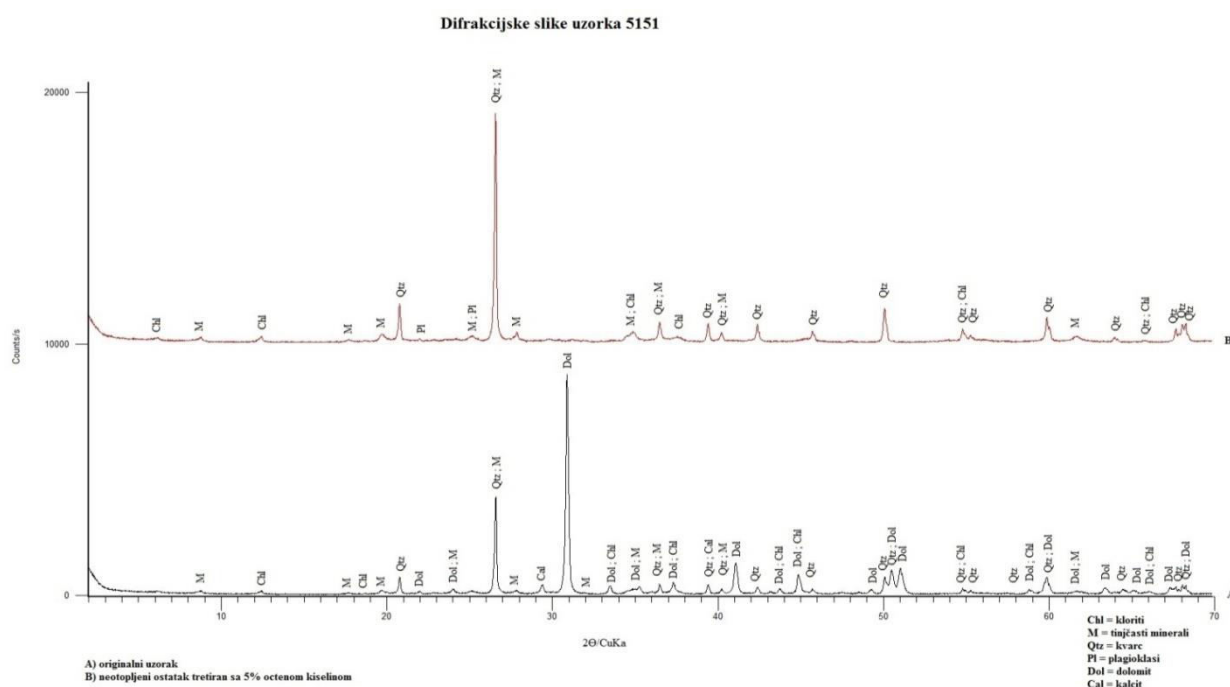


Slika 6-29. Koncentracija Fe po uzorcima mjerena AAS-om

6.3. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

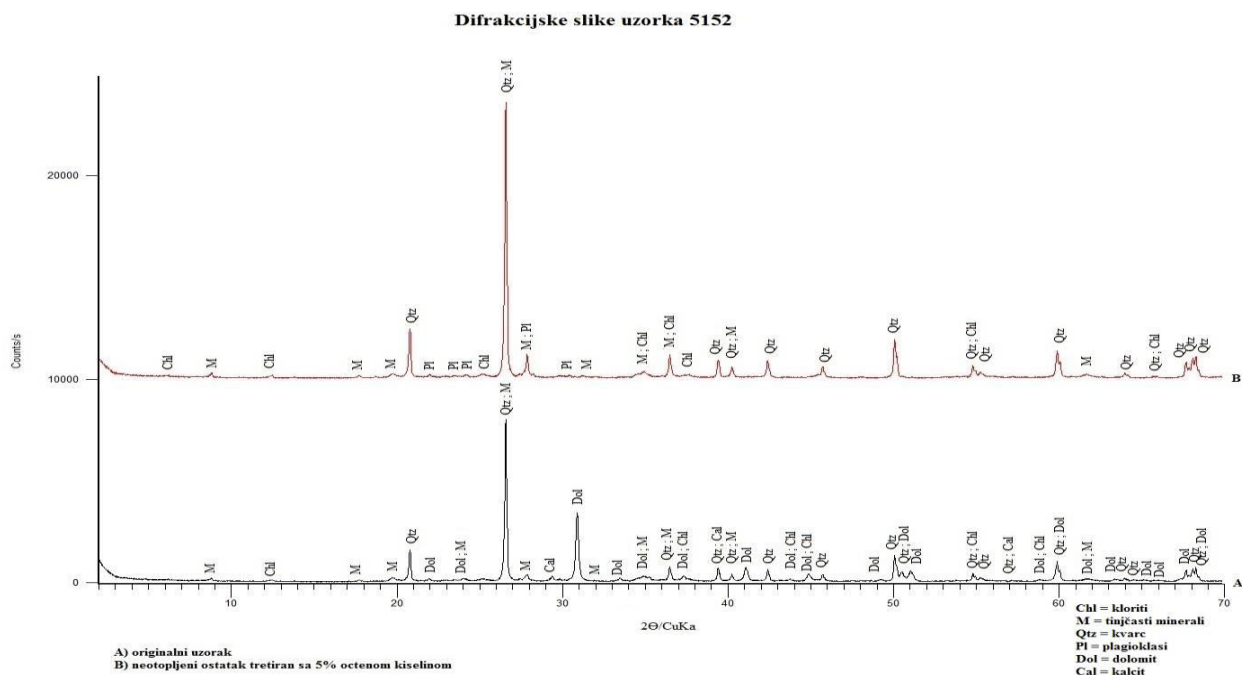
Rezultati rendgenske difrakcije na prahu prikazani su na slikama od 6-30 do 6-34. Prikazani su rezultati snimanja originalnog uzorka i neotopljenog ostatka nakon tretiranja sa 5% octenom kiselinom. Snimani su uzorci od 5151 - 5155.

Interpretacijom rendgenograma uočava se da u originalnom uzorku prevladavaju karbonati (20 - 60 %) i kvarc te tinjčasti minerali (muskovit, ilit), filosilikati (klorit) i plagioklasi. Nakon otapanja karbonata u uzorku prevladavaju kvarc i tinjčasti minerali a u manjoj mjeri klorit.



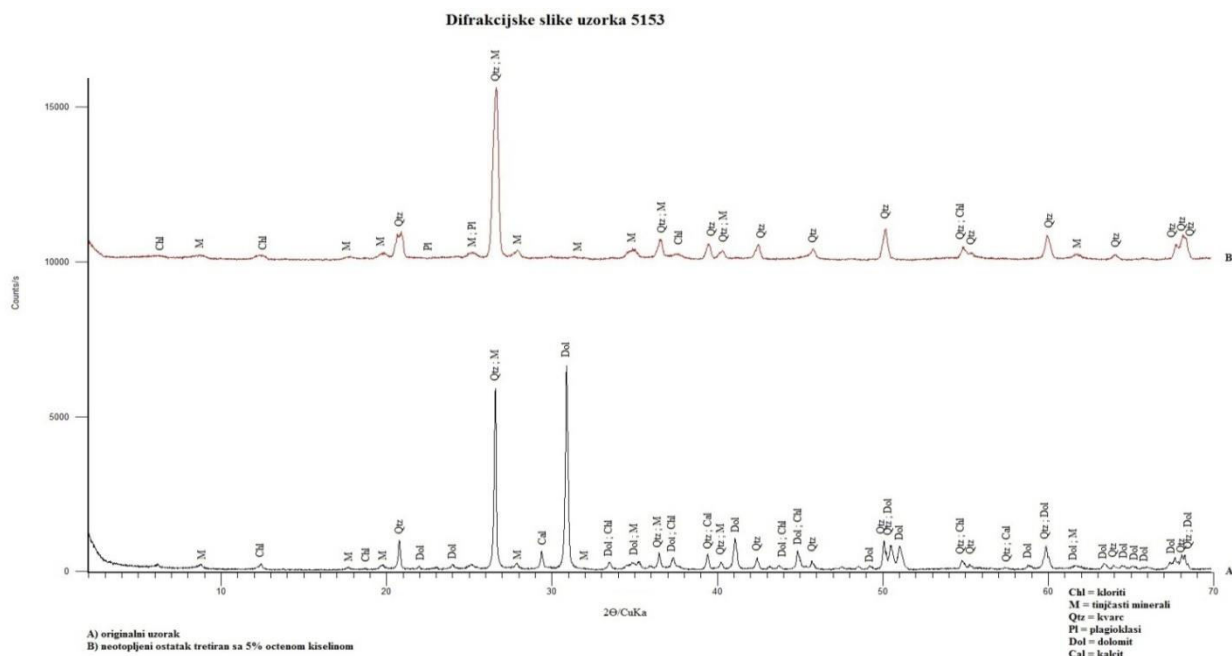
Slika 6-30. Difrakcijske slike uzorka 5151

(Legenda : Chl - klorit; M - tinjčasti minerali; Qtz - kvarc; Pl - plagioklas; Dol - dolomit;
Cal - kalcit)



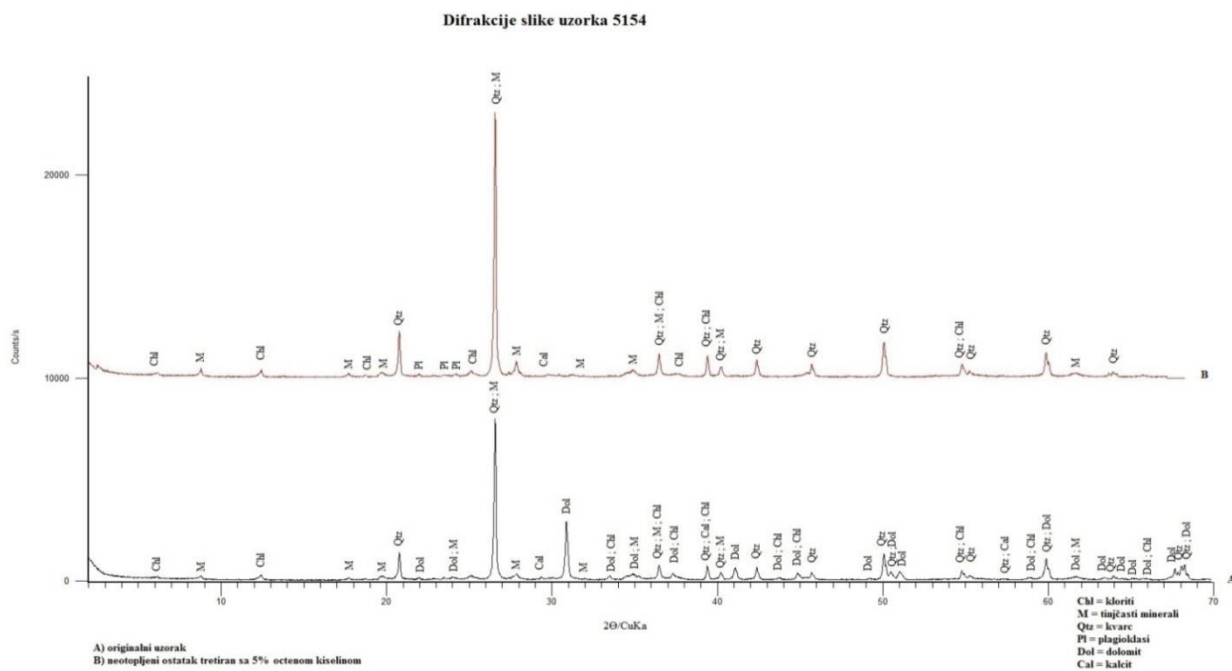
Slika 6-31. Difrakcijske slike uzorka 5152

(Legenda : Chl - klorit; M - tinjčasti minerali; Qtz - kvarc; Pl - plagioklas; Dol - dolomit;
Cal - kalcit)



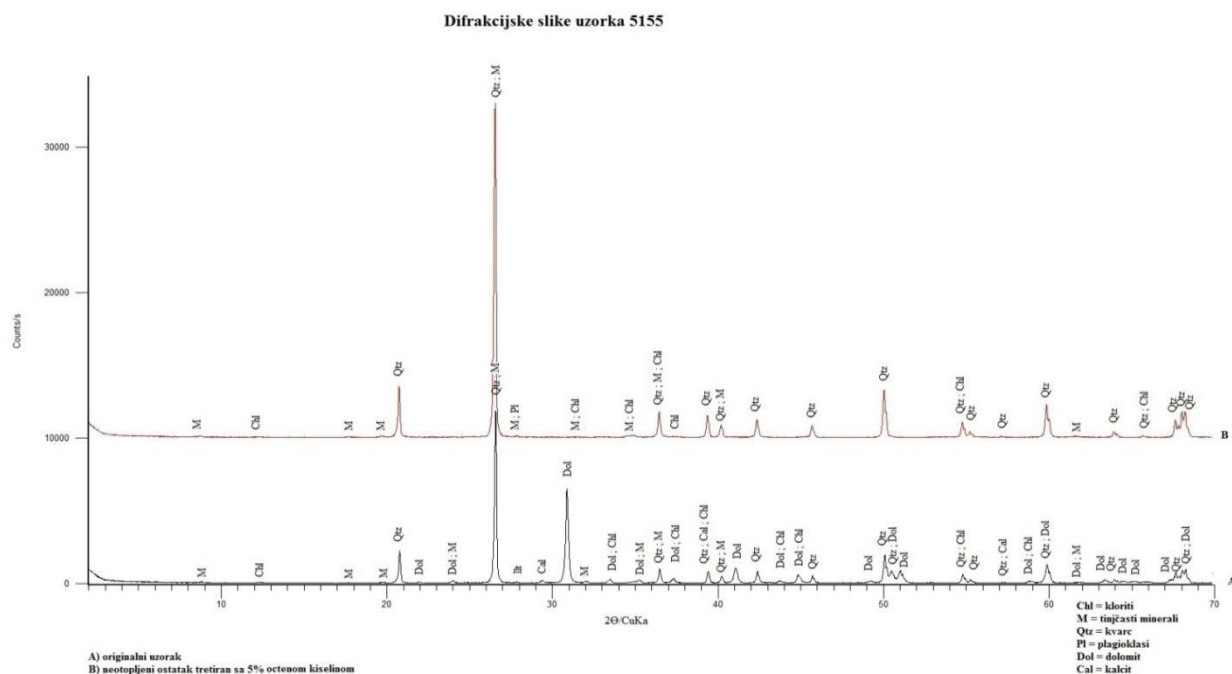
Slika 6-32. Difrakcijske slike uzorka 5153

(Legenda : Chl - klorit; M - tinjčasti minerali; Qtz - kvarc; Pl - plagioklas; Dol - dolomit;
Cal - kalcit)



Slika 6-33. Difrakcijske slike uzorka 5154

(Legenda : Chl - klorit; M - tinjčasti minerali; Qtz - kvarc; Pl - plagioklas; Dol - dolomit;
Cal - kalcit)



Slika 6-34. Difrakcijske slike uzorka 5155

(Legenda : Chl - klorit; M - tinjčasti minerali; Qtz - kvarc; Pl - plagioklas; Dol - dolomit;
Cal - kalcit)

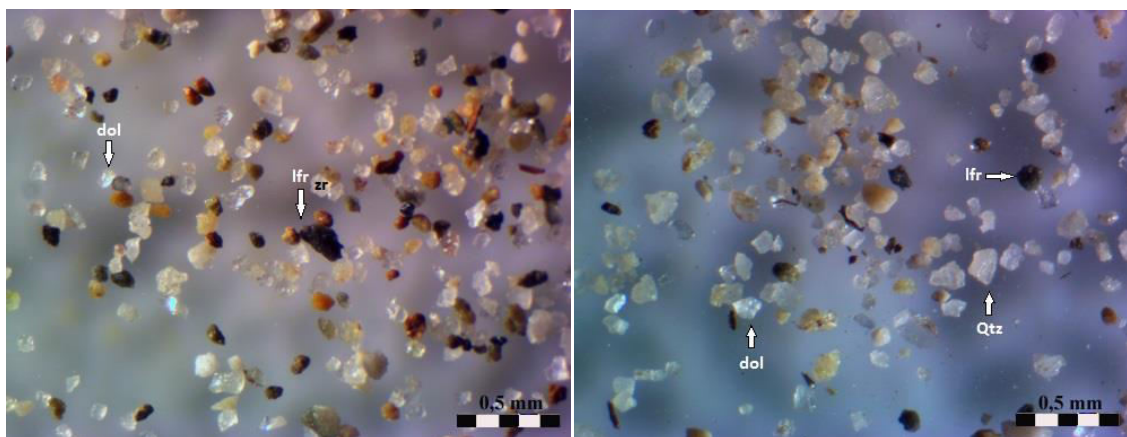
6.4. Binokular

Uzorci (5148, 5152 , 5155) promatrani su pod povećanjem od 40x te je obavljena detaljna petrografska analiza. Utvrđivanje mineralnog sastava obavljeno je na teškim i lakim te magnetnim i nemagnetnim frakcijama od 0,125 mm.

6.4.1. Uzorak 5148

Laka frakcija uzorka u najvećem postotku sadrži karbonatna zrna, a u manjoj mjeri limonitizirana zrna te fragmente siliciklastičnih stijena.

Teška frakcija uzorka u najvećem sadrži postotku zaobljene cirkone i turmaline, a manjoj mjeri minerale poput hornblende, granata, klorita, distena, biotita i epidota.



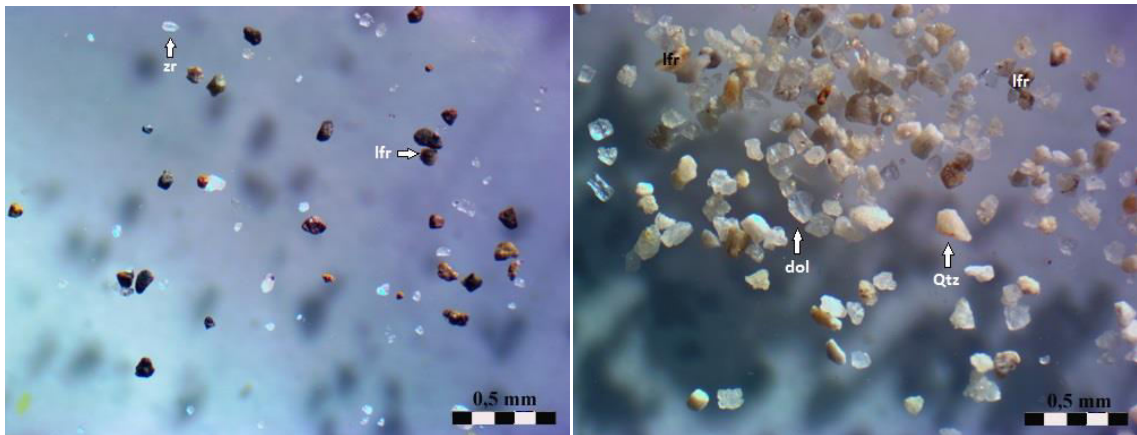
Slika 6-35. a) Teška nemagnetna frakcija uzorka 5148; b) Laka nemagnetna frakcija uzorka 5148

(Legenda : lfr – litični fragmenti; zr – cirkon; Qtz – kvarc; dol – dolomit; tour – turmalin; gr - granat; chl – klorit)

6.4.2. Uzorak 5152

Laka frakcija uzorka u najvećem postotku sadrži karbonatna zrna i fragmente siliciklastičnih stijena a u manjoj mjeri kvarc.

Teška frakcija uzorka u najvećem postotku sadrži zaobljene cirkone i turmaline a u manjoj mjeri minerale poput leukoksena, klorita i rutila.



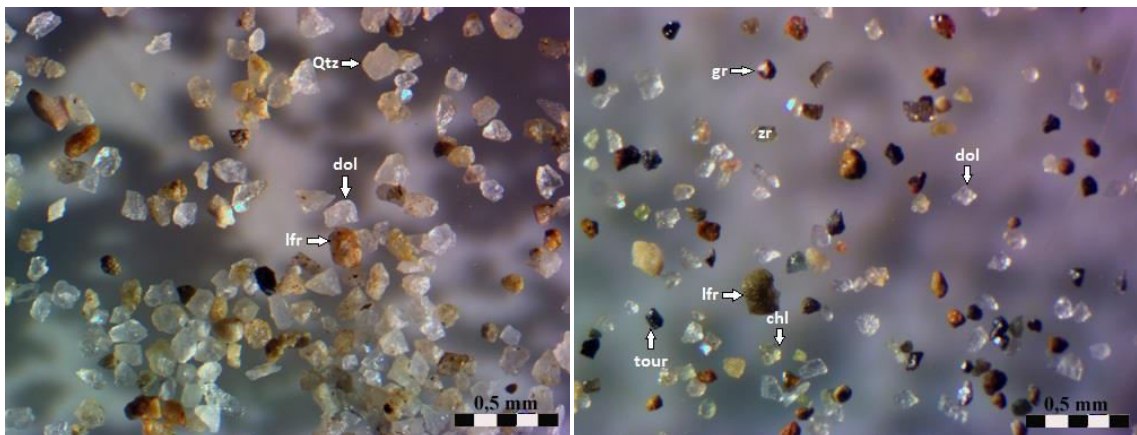
Slika 6-36. a) Laka nemagnetna frakcija uzorka 5152; b) Teška magnetna frakcija uzorka 5152

(Legenda : lfr – litični fragmenti; zr – cirkon; Qtz – kvarc; dol – dolomit; tour – turmalin; gr - granat; chl – klorit)

6.4.3. Uzorak 5155

Laka frakcija uzorka u najvećem postotku sadrži karbonatna zrna i kvarc, a u manjoj mjeri fragmente siliciklastičnih stijena i limonitizirana zrna.

Teška frakcija uzorka u najvećem postotku sadrži opaka zrna (zrna sa limonitiziranim prevlakom), cirkone, rutil, turmalin i epidot a u manjoj mjeri minerale poput leukoksena, muskovita, klorita.

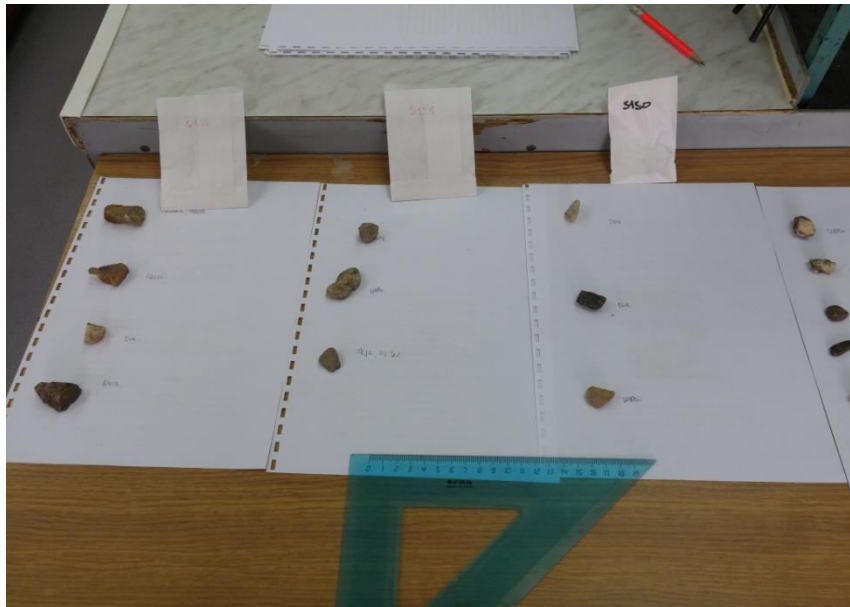


Slika 6-37. a) Teška magnetna frakcija uzorka 5155; b) Laka nemagnetna frakcija uzorka 5155

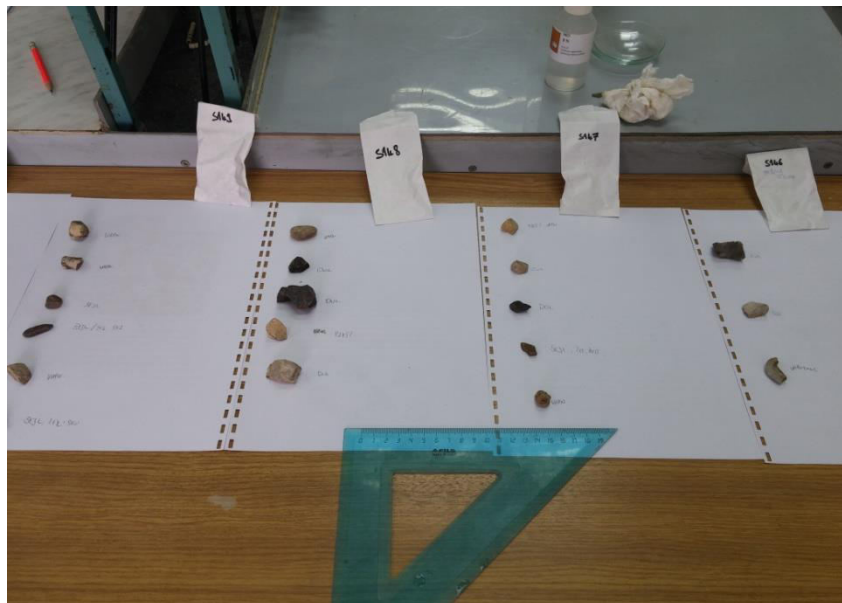
(Legenda : lfr – litični fragmenti; zr – cirkon; Qtz – kvarc; dol – dolomit; tour – turmalin; gr - granat; chl – klorit)

6.5. Utvrđivanje matičnih stijena

Utvrđeno je da su matične stijene dolomiti, vapnenci, pješčenjaci i šejlovi u rasponu starosti od perma do krede. Kako matične stijene odgovaraju lokalnoj geologiji pretpostavljamo da nema donosa materijala. Po obliku litičnih fragmenata može se zaključiti da je transport bio kratak.



Slika 6-38. Matične stijene sa pripadajućim mjerilom



Slika 6-39. Matične stijene sa pripadajućim mjerilom

7. DISKUSIJA

U ovom radu analizirani su uzorci vodotočnog sedimenta Ludvić potoka, koji se nalazi na južnim obroncima Samoborskog gorja. Analizirani uzorci su vodotočni sedimenti, koji se zbog smanjivanja brzine toka talože na određenim mjestima na tzv. sprudovima. Sedimenti su nastali trošenjem primarnih naslaga te transportom i taloženjem. Na terenu je uzorkovano 13 uzoraka, koji su se pokazali perspektivnim na teške minerale te zlato i platinu (Goldspear).

Nakon uzorkovanja sediment je odnešen u laboratorij za analizu geoloških materijala (LaGeMa) na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine gdje se detaljno obrađivao u svrhu determinacije koncentracije teških minerala te zlata i platine.

Uzorci su prvo detaljno obrađeni granulometrijskom analizom. Ova analiza obuhvatila je uzorke laboratorijske oznake od 5146 do 5155. Kvantitativna klasifikacija i nomenklatura klastičnih sedimenata određena je na temelju međusobnih udjela pojedinih kategorija veličina zrna prema Konti (1973), Trefethen (1950) i Shepard (1954). Pomoću histograma i granulometrijskih krivulja određen je udio pojedinih frakcija u uzorku, te su očitani granulometrijski parametri poput: a) srednja veličina čestica (Md), koeficijent sortiranosti (So), te koeficijent asimetrije (Sk). Uzorci 5146 do 5150, te uzorci 5153, 5155 i 5158 su krupnozrnati tj. šljunci sa primjesama pijeska i praha, dok su uzorci 5151, 5152, 5154, 5156, 5157 sitnozrnati sa izmjenama praha i pijeska.

Prema rezultatima atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS), određene su koncentracije elemenata: Cu, Fe, Pb, Zn i Au. Koncentracija Cu u uzorcima je veoma mala te varira od 0,050 mg/kg (5156, 5157) do 0,242 (5151). Koncentracija Zn u uzorcima je također veoma mala te varira od 0,118 (5147) do 0,417 mg/kg (5151). Koncentracija olova u uzorcima nije prisutna ili je ispod granice detekcije, osim u uzorku 5155 u kojem iznosi 0,183 mg/kg. Koncentracija Fe u uzorcima je neusporedivo veća te varira od 26,610 (5147) do 156,685 mg/kg (5155). Pretpostavlja se da velika koncentracija Fe u uzorcima dolazi od ispiranja sideritnih i hematitnih tijela obližnjeg ležišta Rude (Šikić, et al., 1972). Koncentracije elemenata Au bile su ispod granice detekcije.

Binokularnim istraživanjem određen je mineralni sastav lakih i teških frakcija. Lake frakcije uzoraka u najvećem postotku sadrže karbonatna zrna i kvarc, a u manjoj mjeri fragmente siliciklastičnih stijena i limonitizirana zrna. Teške frakcije uzoraka u najvećem postotku sadrže opaka zrna (zrna sa limonitiziranom prevlakom), cirkone, rutil, turmalin i epidot, a u manjoj mjeri minerale poput leukoksena, muskovita, klorita. Vidljivo zlato nije bilo pronađeno.

U svom istraživanju Zalović (2014), binokularnim istraživanjem odredila je mineralni sastav vodotočnog sedimenta potoka Stražemanka, Dubočanka, Veličanka, Kutjevačka rijeka, Mala i Velika rijeka, Vetovka i Bedenić, koji dreniraju južne obronke Slavonskih planina (Papuk i Krndija). Mineralni sastav (prevladavaju zeleni i sivi litični fragmenti, karbonati, kvarc, muskovit, kloriti i kloritoidi, te podređeno epidot, turmalin i cirkoni) podudaran je mineralnom sastavu vodotočnog sedimenta u ovom istraživanju. U oba istraživanja bile su prisutne magnetične kuglice, koje su se mogle uočiti u uzorcima pomoću binokulara. One nastaju procesom biomineralizacije (Bäuerlein, 2000; Weiner & Dove, 2003; Zalović, 2014). Sličan mineralni sastav i prisutnost magnetičnih kuglica ukazuju na sličan taložni okoliš.

Snimanjem uzoraka metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRD) dobili smo općeniti mineralni sastav uzoraka od 5151 do 5155. Interpretacijom rendgenograma uočava se da u originalnom uzorku prevladavaju karbonati (20 - 60 %) i kvarc te tinjčasti minerali (muskovit, ilit) i filosilikati (klorit). Nakon otapanja karbonata u uzorku prevladavaju kvarc i tinjčasti minerali, a u manjoj mjeri klorit.

Kako bi odredili protolite prikupljenih uzoraka uzeti su reprezentativni fragmenti stijena. Na temelju makroskopskog zapažanja zaključeno je da su matične stijene dolomiti, vapnenci, šejlovi i pješčenjaci pretpostavljene starosti od perma do krede što odgovara lokalnoj geološkoj građi. Determinacija se podudara sa tumačem lista Zagreb OGK (Šikić, et al., 1979). Pošto je većina stijena uzetih za determinaciju nepravilnog oblika i oštih bridova može se zaključiti da je transport materijala bio kratak.

Kako je prijašnjim istraživanjima na lokalitetu potoka Ludvić A. Rubinića (1942), zatim i B. Babića i I. Bolčića (1948) navodno dokazana prisutnost zlata, a ovim istraživanjem nije dokazana, postoji pretpostavka da je tad istaloženo zlato isprano te pretaloženo na drugu lokaciju ili je potrebno detaljnije uzorkovanje i analiza.

8. ZAKLJUČAK

U vodotočnom sedimentu potoka Ludvić, na sprudovima prevladava loše sortirani krupnozrnati šljunak, dok prema rubovima toka dolazi do taloženja sitnozrnatičih čestica bolje sortiranosti koji je sastavljen od dolomita, vapnenaca, šejlova i pješčenjaka starosti od perma do krede. Mineralni sastav sedimenta su pretežito karbonati, fragmenti siliciklastičnih stijena i kvarc. U manjoj mjeri sadrži minerale poput klorita, muskovita, epidota, granata, hornblende, distena i dr. što je određeno pomoću binokulara i difrakcije na prahu (XRD).

Istraživanjem pomoću binokulara nije dokazana prisutnost vidljivog zlata u teškim i u lakim frakcijama uzoraka.

Rezultati atomske apsorpcijske spektrometrije pokazuju da je koncentracija zlata ispod granice detekcije.

Moguća visoka koncentracija Fe minerala u uzorcima dolazi od ispiranja sideritnih i hematitnih tijela permske starosti iz obližnjeg ležišta Rude.

S obzirom da ovim radom nije pronađeno zlato u Ludvić potoku, buduća istraživanja mogu obuhvatiti detaljnije terenske analize (šlihovanje) i laboratorijske analize.

9. LITERATURA

ZALOVIĆ, M., 2014. Zlato u potocima južnih obronaka Slavonskih planina. Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

DIZDAR, A.M., 2012. Mikrovalna i ultrazvučna digestija pepela krutih goriva. Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.

FORENBAHER, S., 2003. Rožnjak i pretpovijest Samoborskog gorja, Opuscula archeologica 27.

LUŽAIĆ, N., 2007. Toplina hidratacije cementnog materijala. Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.

OLUIĆ, M., 2003. Zlato od nastanka do upotrebe. Zagreb: Prosvjeta.

MARKOVIĆ, S. 1998. Hrvatske mineralne sirovine, Institut za geološka istraživanja, Zagreb.

ŠIKIĆ, K., BASCH, O. & ŠIMUNIĆ AN., 1972. Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100.000, Tumač za list Zagreb L33 - L80. - Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1967); Savezni geološki institut (1977)

ŠIKIĆ, K., BASCH, O. & ŠIMUNIĆ AN., 1972. Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100.000, Tumač za list Zagreb L33 - L80. - Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1967-1970); Savezni geološki institut (1979)

TIŠLJAR, J., 1994. Sedimentne stijene. Zagreb: Školska knjiga.

INTERNETSKI IZVORI

<http://www.sgfrantz.com/lab11.htm>

<http://geol.pmf.hr/~dtibljias/Det.pdf>

https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/Vjezbe_Granulometrija.pdf

<http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=zlatotopka>

<http://www.zlatarna.com/materijali/upotreba-zlata>

<http://www.geografija.hr/hrvatska/park-prirode-zumberak-samoborsko-gorje/>

<http://otkup-zlata-srebra.com/o-zlatu/cijena/zanimljivosti-o-zlatu>

<http://www.phy.pmf.unizg.hr/~mpezek/PSEI/materijali/pxrd.pdf>

<http://www.pp-zumberak-samoborsko-gorje.hr/posebni/geologija.html>

http://rudar.rgn.hr/~sborosos/PMiP/Zlato_seminar.pdf

<http://geol.pmf.hr/~dtibljaz/mineralogija-zastita2.pdf>

www.miningandmetallurgy.com

www.richannel.org

www.unalmed.edu.co

<http://www.statista.com/statistics/248991/>

<http://www.skyscrapercity.com/showthread.php?t=1685261>

<http://www.metalldetektor.se/gsmethod.htm>

<https://www.google.com/earth/>

<http://znanost.geek.hr/clanak/mnogostruki-nacini-na-koje-koristimo-zlato/#ixzz1t2NHwWW8>

<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/au/index.html>

<http://geology.gsapubs.org/content/41/12/1255.full>

<http://www.srebrozlato.com/zlato-u-brojkama/>

<http://www.kletus.hr/postupci-proizvodnje-zlata>

http://hr.wikipedia.org/wiki/Zlato#Nalazi.C5.A1ta_i_rasprostranjenost

<http://www.kletus.hr/postupci-proizvodnje-zlata>

<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/au/spojevi.html#SPOJEVI>

https://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Aqua_regia.html