

Alteracijski procesi u stijenama domaćinima ležišta magnezita žilnog tipa: Miljevica, Krivaja-Konjuh ofiolitni kompleks

Bevandić, Srećko

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:169:767117>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geologije

ALTERACIJSKI PROCESI U STIJENAMA DOMAĆINIMA LEŽIŠTA MAGNEZITA
ŽILNOG TIPA: MILJEVICA, KRIVAJA-KONJUH OFIOLITNI KOMPLEKS

Diplomski rad

Srećko Bevandić

G-284

Zagreb, 2018.

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sibili Borojević Šoštarić na savjetima i izdvojenom vremenu, na predloženoj temi, pomoći i povjerenju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvalnost dugujem i kem. teh. Branki Prši na pomoći prilikom priprema uzorka za odabrane analize, asistentu mag. geol. Tomislavu Brenku na pomoći pri interpretaciji rendgenskih analiza, te dr. sc. Michaeli Hruškov Hasan za pomoć prilikom korištenja atomskog apsorpcijskog spektrometra.

Posebna zahvala ide prof. dr. sc. Elviru Babajiću na poslanim materijalima i ljubaznim savjetima koji su pridonijeli pisanju ovog diplomskog rada, prof. dr.sc. Nenadu Tomašiću za pomoć prilikom snimanja uzoraka na XRD-u i prof. dr. sc. Vesnici Garašić na detaljnom pregledu rad, strpljenu i vrlo ljubaznim savjetima prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Alteracijski procesi u stijenama domaćinima ležišta magnezita žilnog tipa:
Miljevica, Krivaja-Konjuh ofiolitni kompleks

Srećko Bevanđić

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Istraživana je ruda magnezita u rudniku Miljevica u BiH. Rudnik je dominantno karakteriziran žilama magnezita u alteriranim ultramafitnim stijenama Krivaja-Konjuh ofiolitnog kompleksa. Petrografskim i mineraloškim analizama uzorci su podijeljeni u 2 skupine: 1) mikrokristalasti magneziti i 2) magnezitne breče. Rendgenskom analizom potvrđeno je da se ruda sastoji od magnezit i dolomit, a serpentiniti od krizotila, lizardita i antigorita. Mineraloškom analizom je utvrđeno da su magneziti kriptokristalasti, što ukazuje na to da je fluid koji je cirkulirao sustavom bio bogat s CO₂, te odsustvo talka. Sustav se razvijao u tri faze. Prva faza je regionalna i ona obuhvaća alteraciju lercolita u serpentinit. Druga faza je lokalna i u njoj dolazi do formiranja magnezita cirkulacijom vrućih otopina. Treća i završna faza je karakterizirana tektonikom koja rezultira formiranjem rude uz rasjednu zonu.

Ključne riječi: magnezit, serpentinit, petrografija, XRD, AAS, rudnik Miljevica, alteracije, Krivaja-Konjuh ofiolitni kompleks.

Diplomski rad sadrži: 42 stranica, 23 slika, 5 tablice i 27 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, RGNF, RH

Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, RGNF, RH

Doc. dr. sc. Vesnica Garašić, RGNF, RH

Doc. dr. sc. Elvir Babajić, RGGF, BiH

Datum obrane: 28.09.2018.

University of Zagreb

Master thesis

Faculty of Mining, Geology

and Petroleum engineering

Alteration processes in host rocks vein type magnesite deposits: Miljevica,
Krivaja-Konjuh ophiolitic complex

Srećko Bevandić

Master thesis was completed at: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering

Department of Mineralogy, Petrology and Mineral

Resources

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

Investigated are magnesites ore within the mine Miljevica in Bosnia and Hercegovina. Mine is mainly composed of vein type magnesite ores and alternated ultramafic rocks placed within Krivaja-Konjuh ophiolitic complex. Using petrographic and mineralogical analyses on samples were divided in 2 groups: 1) microcrystalline magnesites 2) brecciated magnesites. By X-ray analysis its confirmed that the mineral composition of magnesites ore is consisting of magnesites and dolomite, while serpentinites consist of chrysotile, lizardites and antigorite. Mineral analysis indicted that magnesites structure is cryptocrystalline, which suggest that the fluid that was circulating through system was rich with CO₂ and there is absence of talc in samples. Development of deposits was in three phases. The first phase is regional, and it involves the alteration of lercolites to serpentines. The second phase is local, and, in this phase, there is circulation of hot fluid that results in formation of magnesite ore. The third and final phases is characterized by tectonics resulting in the formation of the ore with the fault zone.

Keywords: magnesite, serpentinite, petrography, XRD, AAS, mine Miljevica, alteration, Krivaja-Konjuh ophiolitic complex.

The following thesis contains: 42 pages, 23 pictures, 5 tables and 27 references

The language of origin: Croatian

The following thesis contains: The library of the Faculty of Mining, Geology
and Petroleum engineering

Mentor: Assoc. Prof. Sibila Borojević Šoštarić, PhD, RGNF, RH

Ocjenjivači: Assoc. Prof. Sibila Borojević Šoštarić, PhD, RGNF, RH

Assist. Prof. Vesnica Garašić, PhD, RGNF, RH

Assist. Prof. Elvir Babajić, PhD, RGGF, BiH

Date of defense: 28.09.2018.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Geologija istraživnog područja	3
2.1. Opći geološki pregled Dinaridske ofiolitne zone (DOZ)	3
2.2. Detaljna geologija istraživnog područja (rudnik Miljevica).....	5
2.3. Istraživanja vezana za magnezite u području DOZ-a.....	6
2.4. Klasifikacija magnezita	8
3. Primjena magnezita u industriji i obrada.....	9
4. Metode	11
4.1. Mikropetrografija,.....	11
4.2. Kemijske metode	12
4.3 Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)	12
4.4 Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS).....	14
5. Rezultati.....	15
5.1. Makropetrografija.....	15
5.2. Mikropetrografija.....	20
5.2.1 Mikrokristalasti magneziti (KKMAG 1 i KKMAG 7).....	20
5.2.2. Magnezitne breče (uzorci)	21
5.3 Kemijske analize.....	26
5.4 XRD.....	30
6. Diskusija.....	34
6.1 Mineraloško–petrografske karakteristike uzoraka.....	34
6.2. Uvjeti formiranja magnezita	36
6.3. Tektonske faze razvoja ležišta.....	37
6.3.1. Regionalna faza	37
6.3.2. Lokalna faza	39

7. Zaključak	40
8. Literatura	41

Popis slika

Slika 2.1. Krivaja-Konjuh ofiolitni kompleks gornja slika preuzeta iz rada PAMIĆ (1977); donja slika preuzeta iz elaborata HODŽIĆ i dr., (2016).	4
Slika 4.2. Pojednostavljeni prikaz AAS-a	14
Slika 5.3. Kontakt magnezit (bijelo) i sepiolit (sivo) sa serpentinitom (Slikao Elvir Babajić)	15
Slika 5.4. Uzorak čistog magnezita	16
Slika 5.5. Uzorak magnezita sa silikatnim dijelovima	17
Slika 5.6. Magnezit s fragmentima serpentinita	18
Slika 5.7. Ankeritizacija magnezita u žilici	19
Slika 5.8. Magnezitne breče povezana serpentinskim matriksom.....	19
Slika 5.9. Gusti mikritni magnezit s opakim mineralima (N)	20
Slika 5.10. Magnezitne breče s karbonatnim vezivom (N)	21
Slika 5.11. Magnezitne breče s karbonatno kvarcnim vezivom (N+)	22
Slika 5.12. Pojava koloidnih struktura (N)	23
Slika 5.13. Pojava bastita u fragmentu serpentinita (N+).....	23
Slika 5.14. Breče magnezita okružene serpentinom i kvarcom "atoll" struktura (N+)	24
Slika 5.15. Fragment serpentinita prepleten karbonatnim žilicama (N+)	25
Slika 5.16. Tri faze rasta kvarca (N+)	25
Slika 5.17. Histogram s udjelom Ca i njegovog oksida unutar različitih tipova magnezita	27
Slika 5.18. Histogram s udjelom Mg-a i njegovog oksida unutar različitih tipova magnezita	28
Slika 5.19. Histogram s udjelom Fe-a i njegovog oksida unutar različitih tipova magnezita	28
Slika 5.20. Histogram s udjelom Ni i njegovog oksida unutar različitih tipova magnezita	29
Slika 5.21 XRD izdvojenih fragmenta serpentinita iz magnezitnih breča	31
Slika 5.22 XRD magnezita s fragmentima serpentinita	32
Slika 5.23 XRD separiranih fragmenata magnezitnih breča	33

Popis tablica

Tablica 1. Rezultati mjerenja izotopa uzoraka magnezita na području Krivaja–Konjuh kompleksa; iz rada JURKOVIĆ i dr., (2012),	7
Tablica 2. Koncentracije elemenata unutar različitih tipova magnezita.....	26
Tablica 3. Koncentracije oksida u magnezitima različitih tipova rude	27
Tablica 4. Mineralni sastav uzoraka	30
Tablica 5. Mineraloško-petrološki sastav rude magnezita	38

Oznaka	Opis
XRD	Rendgenska difrakcija prah
AAS	Atomska apsorpcijska spektrometrija
KKOK	Krivajsko–konjuški ofiolitni kompleks
Popis kratica minerala	
Ank	Ankerit
Atg	Antigorit
Chl	Klorit
Ctl	Klinokrizotil
Dol	Dolomit
Lz	Lizardit
Mgs	Magnezit
Mgt	Magnetit
Sme	Smektit
Srp	Serpentinit
Qtz	Kvarc

1. Uvod

Na području Krivaja-Konjuh ofiolitnog kompleksa u Bosni i Hercegovini (BiH) u ultramafitnim stijinama nađene su žile magnezita. Magnezit ($MgCO_3$) je mineral iz niza kalcita. Kristalizira u heksagonskom sustavu, te formira kristale romboedrijskog habitusa. Najčešće se pojavljuje u obliku gustih agregata, rjeđe kao kristal. Osim Mg, magnezit može sadržavati Ca, Fe, Mn, Ni (SLOVENEK, 2002). Dodatno, magnezit često u tragovima može sadržavati B, REE, Na, Cl i Br što ovisi o njihovim uvjetima formiranja (SCHROLL, 2002).

Magnezit može nastati cirkulacijom Mg-bogatih otopina kroz vapnence što prvotno dovodi do formiranja dolomita, a tek naknadno i magnezita (RUMPF, 1873), ali postoji i mogućnost direktnog formiranja karbonata u sparitni magnezit (KOCH, 1893). Magnezit vezan za ultrabazične stijene nastaje djelovanjem vrućih otopina koje sadrže CO_2 gdje iz forsterita i/ili serpentina nastaje magnezit kao produkt izmjene (SLOVENEK, 2002). Magnezit koji je nastao iz ultrabazičnih stijena ima povišene vrijednosti Fe, Ni, Cr, Cu te ponekad sadrži Hg, Sb i As. Magnezit vezan za sedimente koji se formiraju u marinskim okolišima ima povišene vrijednosti B i Ti, dok magnezit vezan za sedimente nastali u slatkovodnim okolišima ima povišene vrijednosti Ni i Cu (MÖLLER, 1989).

Serpentinizacija je alteracijski proces koji se najčešće odvija u ultramafitnim stijinama izmjenom olivina, ortopiroksena i klinopiroksena gdje se kao produkti alteracije najčešće formiraju serpentin, magnetit, brucit, talk i magnezit. Najčešće serpentinški minerali nastaju iz olivina, a manje često iz ortopiroksena i klinopiroksena (WHITTAKER i ZUSSMAN, 1971). Serpentin predstavlja veliku grupu minerala kojoj su glavni članovi antigorit, lizardit i krizotil. Opća formula serpentina je $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, ali svaki mineral iz navedene serije se razlikuje po udjelu neke komponente i sustavu u kojem kristalizira. Antigorit kristalizira u monoklinskom sustavu, ima velik udio Si, smanjeni udio MgO i H_2O i stabilan je na temperaturama od $500^\circ C$, na uobičajenim tlakovima. Lizardit kristalizira u triklinskom i heksagonskom sustavu, obogaćen je Fe_2O_3 , a osiromašen s FeO komponentom te je stabilan na temperaturama $<100^\circ C$. Krizotil kristalizira u monoklinskom sustavu i siromašan je udjelom Al_2O_3 komponente. Minerali iz grupe serpentina mogu biti obogaćeni Al, Fe, Ni (MODDY, 1976).

Magnezit se koristi za izradu vatrootalnih opeka, jedan je od komponenti koja se koristi u cementnoj industriji, te je upotrebljavan u metalurškoj industriji kao primjesa u legurama.

Magnezit se pojavljuje u marinskim i nemarinskim okolišima. Prva magnezitska ležišta su se već pojavila za vrijeme arhaika i vezana su za ultramafitne ili za sedimentne stijene (SCHROLL, 2002).

Cilj rada je mineraloški i kemijski odrediti sastav magnezita i proučiti utjecaj hidrotermalnih fluida na ultramafitne stijene u rudniku Miljevica, u Krivaja-Konjuh ofiolitnom kompleksu. Tijekom istraživanja korištene su metode rendgenske difrakcije praha (engl. XRD), kemijske analize, atomska apsorpcijska spektroskopija (engl. AAS) i mikropetrografija.

2. Geologija istraživanog područja

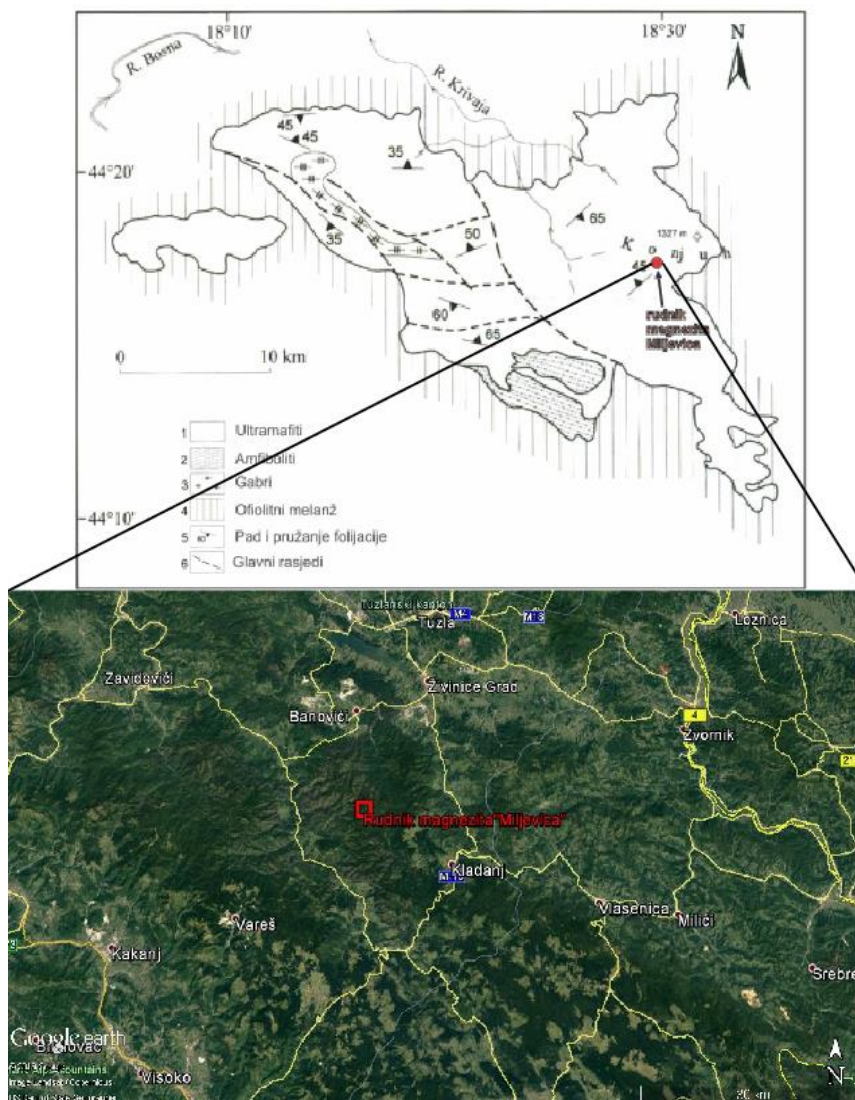
2.1. Opći geološki pregled Dinaridske ofiolitne zone (DOZ)

Krivajsko–konjuški ofiolitni kompleks (KKOK) predstavlja jedan od najvećih kompleksa u Dinaridskoj ofiolitnoj zoni (DOZ). Dinaridska ofiolitna zona (PAMIĆ i dr., 1998) je sastavljena od 4 jedinice:

- 1) Mezozojske radiolitne naslage proslojene s bazaltima,
- 2) Grauvakno-šejlni ofiolitni melanž,
- 3) Navlake ultramafitnih stijena, i
- 4) Kasnojurski do ranokredni i kasnokredni naliježući sedimenti.

Područje KKOK (Slika 2.1) sastoji se od navlake ultramafitnih stijena. Ovaj dio ofiolitne zone je sastavljen od a) peridotita koji se protežu od 100-500 km² i debljine su nekoliko stotina metara do 2000 m, b) ultramafitnih kumulativa, c) gabroidnih kumulata i d) dijabaza navučenih na bazalt. Ultramafitni i gabro kumulati formiraju relativno mala tijela površine oko 20 km². Često dolazi do izmjena ove tri zone, a na vrhu njih najčešće se nalazi bazalt ili grauvaka i šejl ili radiolarit. Cijela zona najmanje je poremećeni dio oceanske kore debljine 3 km.

Krivajsko–konjuški ofiolitni kompleks smješten je u središnjim dijelovima DOZ-a i pruža se približno ZSZ-IJI. Područje ovog kompleksa prostire se od doline rijeke Bosne na zapadu, pa do ceste Sarajevo-Tuzla na istoku. Sa sjeverne i sjeverozapadne strane se nalazi granica s Ozrenskim ofiolitnim masivom, dok s južne strane graniči s Ravan planinom i Zvijezdom. Kroz središnji dio KKOK-a teče rijeka Krivaja, koja ga razdvaja na dva jednako velika bloka, pa je po njoj i susjednoj planini Konjuh i dobio svoj naziv. Duža os masiva iznosi oko 40 km, a kraća do maksimalnih 20 km. Na osnovu dosadašnjih saznanja KKOK generalno predstavlja pločastu formu s blago konkavnom donjom plohom. Prosječna debljina se procjenjuje na 2000 m, dok se u južnim dijelovima stanjuje do 100 metara (PAMIĆ, 1977).



Slika 2.1. Krivaja-Konjuh ofiolitni kompleks gornja slika preuzeta iz rada PAMIĆ (1977); donja slika preuzeta iz elaborata HODŽIĆ i dr., (2016).

Dominantnu ulogu u KKOK-u imaju ultramafitne stijene koje zauzimaju površinu od 500-650 km². Na području se nalaze različiti varijeteti magmatskih stijena, a od metamorfnih stijena kao dominantan član ističu se amfiboliti. Kao i drugi ofiolitni kompleksi, KKOK je navučen na ofiolitni melanž i nalazi se na površini od otprilike 1000 km². Na ofiolitni melanža transgresivno se nalježe Pogar serija titonsko-donjokredne starosti, a preko peridotita KKOK-a u području Sokoline transgresivno leže jursko-kredni vapnenci. Pogar serija je prosječne debljine od 1000 m. Sastavljena je dijelom od slabo i/ili nesortiranih konglomerata, koji postupno prelaze ubreče. Valutice su najčešće crveni graniti, te postoje proslojci pješčenjaka i mramornih šejlova. Pomoću toga se može pretpostaviti da je starost ofiolitnog melanža, a vjerojatno i KKOK-a između jure i donje krede. U pojedinim dijelovima ovoga kompleksa pojavljuju se i trijaski sedimenti, zatim mlađi gornjojurski i jursko-kredni sedimenti (HODŽIĆ i dr., 2016)

2.2. Detaljna geologija istraživanog područja (rudnik Miljevica)

Ležište magnezita u rudniku Miljevica vezano je za ultramafitne stijene i sam rudnik se nalazi u istočnom bloku KKOK-a. Žilni tip magnezita se pojavljuje uz rasjedne zone. Istočni dio rudnika se najviše sastoji od serpentiniziranih lercolita, harzburgita i piroksenita. Uz kontaktne zone s rudama uočavaju se, osim serpentinita, koji su uškrljeni i kataklazirani, i karbonatne breče.

Lercoliti su izgrađeni od olivina, koji su lagano serpentinizirani, i piroksena, od kojih dominiraju cpx i enstatit. Što je stijena bliže rudnoj zoni to je veći dio stijene serpentiniziran te uz samo rudnu zonu serpentinizacija iznosi oko 30 %. Enstatit je alteriran u bastit, a unutar samih stijena dolazi do pojavljivanja žilica magnezita i kalcedona. Serpentinizacija lercolita je nekada jače izražena, pa oni prelaze u serpentinite kod kojih je olivin potpuno prešao u listićasti serpentin, a pirokseni su jače bastitizirani nego u lercolitima dalje od rudne zone. Debljina pojasa serpentinizacije oko rudnih zona je veoma promjenljiva, od nekoliko desetaka centimetara do nekoliko metara i uvijek je izraženija u krovinskom dijelu zone. Pukotine koje su nastale debele su po nekoliko cm i ispunjene magnezitnim žilicama debljine 1 do 5 cm. Tu su česti brečirani serpentiniti zbog rasjedanja područja. U podinskom dijelu zone pojas serpentinizacije je tanji, a serpentiniti su često uz kontakt uškrljeni. Iz toga se zaključuje da je prelaz rudne zone u podinskom dijelu oštiji (HODŽIĆ i dr., 2016)

2.3. Istraživanja vezana za magnezite u području DOZ-a

Jedno od prvih istraživanja magnezita u području Dinaridske ofiolitne zone su radili Pamić i Jurković. Oni su uočili da se magnezitna ležišta pojavljuju u obliku žila, leća i nepravilnih tijela koja se pružaju duž rasjedne zone. Njihova dužina može biti od nekoliko stotina metara do nekoliko kilometara i najčešće se pojavljuju u izraženo serpentiniziranim lercolitima. PAMIĆ i JURKOVIĆ (1997) su na temelju analize izotopa C i O zaključili da su magneziti nastali ili procesom trošenja ili iz metamorfogenih fluida.

Kasnije su JURKOVIĆ i dr. (2012) istraživali ležišta magnezita u području DOZ-a i Vardarskog ofiolitnog pojasa. Analizirali su 13 uzoraka magnezita na izotope C i O, te na sastav elemenata rijetkih zemalja (REE). Svrha rada je bila determinacija geneze različitih magnezitnih ležišta.

Omjeri izotopa C i O su korišteni da se potvrdi model formiranja magnezitnih ležišta. Postoje modeli „*per descendum*“ i „*per ascendum*“ (JURKOVIĆ i dr., 2012)). Autori ovog rada su na temelju omjera izotopa C i O prihvatili model „*per descendum*“, u okviru kojeg se teški izotop ugljika obogaćuje u magnezit, a lagani izotopi ugljika u descendirajućem fluidu. Vezano za donos CO₂, sustav je bio zatvoren ili poluzatvoren. Uneseni CO₂ u sustav ne mora biti posebno lagan, modelu je dovoljan CO₂ atmosferskog ili podrijetla iz tla čija je vrijednost od -7 ‰ do -23 ‰.

Nasuprot tome, u okviru „*per ascendum*“ modela hidrotermalni fluid mobilizira sve elemente prisutne u peridotitima i onda takav fluid formira kompleksne Fe²⁺ karbonatne mineralne parageneze.

Mg-HCO₃ vode postepeno napuštaju lateritnu koru i postepeno talože magnezit dok se spuštaju prema dubljim dijelovima, te je taloženje magnezita kontrolirano povišenjem pH. Postupno stoga voda biva sve siromašnija s Mg i postaje voda Ca-OH tipa (JURKOVIĆ i dr., 2012). Proces laterizacije najvjerojatnije se odigravao u ranoj kredi, ali vrijeme nastanka hidrotermalnih ležišta je miocen. Za vrijeme miocena došlo je do formiranja ležišta vezanih za sedimente, taman u vrijeme kolizijskog i postkolizijskog magmatizam u unutarnjim Dinaridima i Vardarskoj zoni.

Od 13 uzoraka magnezita uzetih za analize u radu JURKOVIĆ i dr. (2012), 2 su uzorka s područja Krivaja-Konjuh ofiolitnog kompleksa. Vode se pod imenom M-10 i M-11. Uzorci su klasificirani kao žilno-brečasti tip magnezita, čiji su rezultati izotopnih mjerenja prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Rezultati mjerenja izotopa uzoraka magnezita na području Krivaja – Konjuh kompleksa; iz rada *JURKOVIĆ i dr., (2012)*,

Ime uzorka	Tip	^{13}C (‰)	^{18}O (‰)
M-10	žilno-brečasti	-15,7	26,5
M-11	žilno-brečasti	-14,8	26,8

2.4. Klasifikacija magnezita

REDLICH (1909) je podijelio magnezitna ležišta na dva ekonomski glavna tipa: 1) „Veitsch“ tip i 2) „Kraubath“ tip:

1) „Veitsch“ tip magnezitnih ležišta je karakteriziran magnezitom šećeraste strukture. Ležišta su u obliku debelih monomineralnih leća i tijela nepravilnih oblika u marinskim karbonatima.

2) „Kraubath“ tip magnezitnih ležišta je karakteriziran fino zrnatim odnosno kriptokristalastim magnezitima žilnog tipa unutar dunita, serpentinita i drugih ultramafitnih stijena.

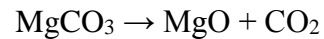
Dok se prva dva tipa odnose na ležišta koja su ekonomski isplativa, REDLICH (1909) je opisao i treći tip „Greiner“ tip koji se odnosi na potencijalna ležišta. Ovaj tip ležišta vezan je za metamorfozirane ultramafične stijene, tj. magnezit u talk karbonatnoj masi koja je nastala iz ultramafita

Kasnije su se BAIN (1924) i ILIĆ (1968) bavili klasifikacijom ležišta magnezita i dobivali su slične zaključke kao i Redlich. Jedina razlika je bila što je Ilić dodao genetski novi tip ležišta pod imenom „Bela stena“ prema ležištu u Srbiji (POHL, 1989) Ovaj tip ležišta je okarakteriziran fino zrnatim ili masivnim magnezitom u asocijaciji s hidromagnezitom, dunitom i sepiolitom u slatkovodnim jezerima povezanim ultramafitnom podlogom, velikim rasjedima i vulkanizmom.

Uzorci iz rudnika Miljevica odgovaraju „Kraubath“ tipu. Uzorci iz rudnika Miljevica su kriptokristalasti magneziti žilnog tipa, koji su nastali unutar ultramafitnih stijena.

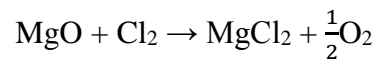
3. Primjena magnezita u industriji i obrada

Magnezit je jedna od glavnih ruda za dobivanje magnezija. Magnezit je prirodni karbonat magnezija. Uz rudu magnezita najčešće idu spojevi silicija, željeza, aluminijska i kalcija. Prije samog korištenja rude na temperaturama od 700-800°C ruda magnezita se pročišćava. U tom procesu dolazi do disocijacije $MgCO_3$:

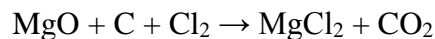


Ovim postupkom magnezit spoj s kisikom. Tako dobiveni spoj magnezija i kisika može se reducirati do čistog magnezija ili se uzorak klorira u spoj $MgCl_2$ i procesom elektrolize prevodi u magnezij. Magnezit ima veoma široku i ekonomski veoma značajnu primjenu u industriji.

Proces reakcija MgO i klorita se odvija po jednažbi:



Kloriranje se odvija na temperaturama od 800-900°C, iako može i na nižim temperaturama, ali u tom slučaju reakcija se odvija vrlo sporo. Korištenjem koksa, ugljena ili CO znači nekog redukcijskog sredstva kloriranje je puno bolje. Kloriranje uz pomoć koksa, ugljena ili CO se odvija po jednažbi:



Ako se ova reakcija odvija na nižim temperaturama tada je potreban viši parcijalni tlak. Ova zadnja reakcija može se odvijati i na nižoj temperaturi, ali je tada potreban viši parcijalni tlak (LENHARD, 2008).

Magnezit se u vatrostalnoj industriji koristi za izradu bazičnih opeka, kao i za dobivanje metalurškog magnezijskoga praška. Kaustični magnezit, nastao pečenjem sirovog magnezita, je jedna od komponenti za dobivanje cementa (Sorelov cement) (LENHARD, 2008).

Magnezij koji se dobije iz magnezita može se koristiti u legurama, iako se za to češće koristi magnezij dobiven iz morske vode, elektrolizom magnezijskog klorida i iz kalijsko magnezijskih soli. Magnezij ili neki njegov spoj imaju široku primjenu u industriji, Mg-oksidi, Mg-karbonati i Mg-hidroksidi upotrebljavaju se u industriji cementa, gume, tekstila, zatim za izradu kemikalija (LENHARD, 2008).

Uz magnezit najčešće se nalazi dolomit koji je isto Mg karbonat i ruda magnezija. U dosta rudnika u svijetu dolomit i magnezit se zajedno nalaze i zajedno prerađuju.

4. Metode

Metode korištene prilikom ispitivanja uzorka su mikropetrografija, kemijske analize (kolorimetrija, kalcimetrija, gravimetrija i sekvencijska ekstrakcijska analiza), rendgenska difrakcija na prahu (XRD) te atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS). Uzorci korišteni za kemijske analize, XRD i AAS su usitnjeni na dimenzije praha u ahatnom tarioniku. Preparati za mikropetrografiju, sve kemijske analize, AAS metoda su rađene na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Dio uzoraka je snimljeno pomoću XRD metode na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a jedan dio uzoraka je snimljeno na Mineraloško-Petrološkom zavodu na Prirodoslovnom-Matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

4.1. Mikropetrografija,

Mikropetrografija je metoda određivanja i dobivanja podataka o mineralima, stijenama i genezi stijena. Od uzoraka fragmenata stijena rade se pločice od nekoliko milimetara koje s jedne strane bivaju ispolirane. Ispolirana strana uzorka se lijepi na predmetno stakalce i brusi pomoću abrazivnog korundovog praha do debljine od 30 μm . Uzorak prilijepljen na ovakav način se zagrijava i na njega se s epoksinim vezivom lijepi pokrovno stakalce.

Uzorak se promatra polarizacijskim mikroskopom, pomoću kojeg se promatraju svojstva kao što su boja, reljef, relativan indeks loma, pseudoapsorpcija, pleokroizam koji se promatraju isključivo bez uklopljenog analizatora. Interferencijske boje, kut potamnjenja, dvolom, optička orijentacija izduženja, zoniranje i sraslaci se promatraju sa uključenim analizatorom. Pukotine, oblik i veličina zrna mogu se odrediti s uključenim i/ili isključenim analizatorom. Promatranjem gore navedenih svojstava minerala procjenjuje se o kojem je mineralu riječ i koliki je njegov udio u stijeni. Još se promatraju strukture, trošenje i druge vrste alteracija rotacija domena zrna, migracija granica zrna, itragovi tektonskih događaja koji se nužno ne moraju vidjeti makroskopski.

Polarizacijski mikroskop je opremljen Nicolovom prizmom (polarizator koji propušta svjetlost koja titra u jednoj ravnini). Takva svjetlost prolazi kroz drugu Nicolovu prizmu koja služi za

promatranje interferencijskih pojava unutar preparata (VRKLJAN, 2006). Prilikom istraživanja je korišten polarizacijski mikroskop *Leica Microsystem 020-522 101 DM/LSP*.

Za mikropetrografsku analizu su uzeti uzorci KKMAG 1, KKMAG 2, KKMAG 3, KKMAG 4, KKMAG 5, KKMAG 6 i KKMAG 7.

4.2. Kemijske metode

Makroskopskim i mikroskopskim promatranjem izabrani su uzorci KKMAG 1, KKMAG 2 i KKMAG 6 za detaljno određivanje kemijskog udjela Ca, Mg, Cr, Fe, Mn, i Ni. Kemijska metoda koja je korištena prilikom određivanja udjela elemenata je gravimetrija.

Gravimetrija je kvantitativna metoda analize koja se sastoji u tome da se tražena tvar taloženjem prevede u teško topivi spoj, filtriranjem odijeli od otopine, ispere pogodnim sredstvom za ispiranje, filtrira, suši ili žari i na kraju važe. Iz mase taloga poznatog sastava i njegove molarne mase izračuna se udio traženog elementa.

4.3 Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Prilikom prolaska rendgenskih zraka kroz mineral, dio zraka se međusobno reflektira od međumrežnih ravnina minerala. Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 1Å (10^{-10} m). Prema Braggovom zakonu, kada se plohe minerala nalaze pod određenim kutovima u odnosu na smjer upada rendgenskih zraka, razlika u hodu između reflektiranih zraka od susjednih međumrežnih ravnina biti će jednaka cijelom broju višekratnika valne duljine zračenja (λ) i doći će do pojačavanja intenziteta zraka interferencijom. Svaki mineral ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku praha koja se uspoređuje radi determinacije s difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka. Uzorak praha se stavlja na tanke pločice površine oko 2 cm^2 i orijentiraju se simetrično prema upadnom i difraktiranom snopu. Difrakcijska slika je dijagram koji pokazuje intezitet zračenja u odnosu na dvostruki kut upada pomoću scintilacijskog brojača. Prilikom identifikacije difrakcijska slika se uspoređuje s difrakcijskim slikama pojedinačnih standarda, a najčešći korišteni standardi su silicij, germanij i kvarc (SLOVENEK, 2011).

Pojava difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala može se objasniti refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina. Ako na skup mrežnih ravnina s

međumrežnim razmakom d pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom θ , tada će zrake zbog svoje prodornosti prolaziti kroz kristal, ali će se jedan dio zraka reflektirati na mrežnim ravninama i to pod istim kutom θ (SLOVENEK, 2011).

Razlika u hodu, Δ između zrake koja se reflektira na prvoj i zrake koja se reflektira na drugoj, susjednoj mrežnoj ravnini jednaka je:

$$\Delta = AB + BC = 2AB$$

$$AB = d \sin \theta$$

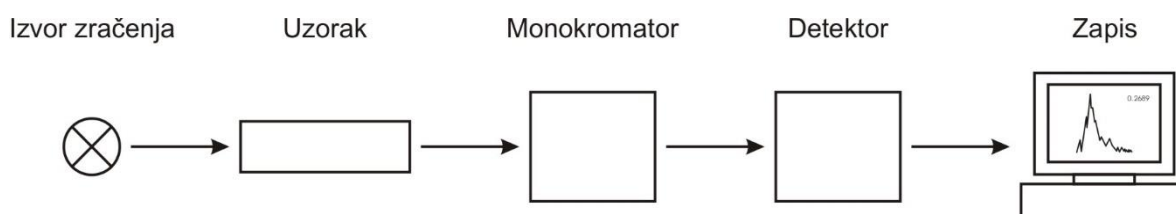
$$\Delta = 2AB = 2d \sin \theta$$

Za snimanje je korišten Philipsov difraktometar s brojačem, $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($U=40$ kV, $I=20$ mA), a obrada i interpretacija snimaka je obavljena pomoću programa X'Pert HighScore.

Za XRD analizu su uzeti uzorci KKMAG 3, KKMAG 4 i KKMAG 6.

4.4 Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS)

Metoda atomske apsorpcije se koristi za kvantifikaciju elemenata u uzorku. Makroelemente nije moguće odrediti pomoću AAS. Izvorom zračenja su pobuđeni atomi elementa koji je potrebno odrediti. Atomi su vezani u HCL (engl. hollow cathode lamp) ili EDL (engl. electrodeless discharge lamp) lampi. Kada je lampa uključena, element isparava i pobuđuje se. Lampi treba određen period da se pripremi i zagrije za upotrebu, a to ovisi o vrsti lampe. Za HCL vrijeme zagrijavanja je oko 15 minuta, dok je za EDL potrebno oko 30 minuta. Ova metoda se temelji na svojstvu da slobodni atomi u plinovitom stanju apsorbiraju svjetlost određene valne duljine iz vanjskog izvora. Za analize je korištena plamena tehnika. Temperatura plamena može biti od 1700 °C do 3150 °C, ovisno o mješavini goriva (acetilena) i oksidacijskog sredstva. Ova metoda je najpogodnija i najreproduktivnija za atomizaciju, ali je najmanje efikasna. Samo 0,1% ukupne mase uzorka se atomizira u plamenu, a maksimalno 10% se unese u plamen. Atomski apsorpcijski spektrometar sastoji se od izvora zračenja (šuplje katode), plamene ćelije za atomizaciju uzorka, monokromatora, detektora te računala (Slika 4.2). U plamenoj tehnici uzorak se atomizira u plamenu.



Slika 4.2. Pojednostavljeni prikaz AAS-a

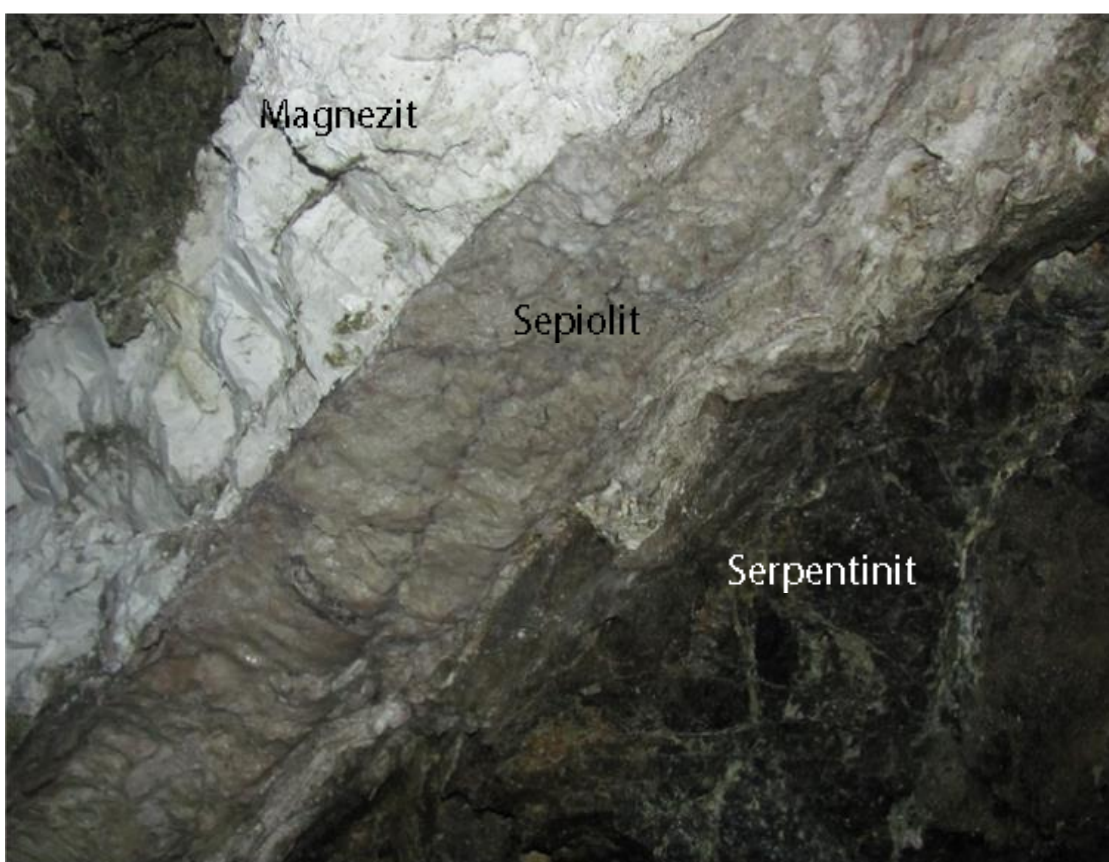
U ovom radu, u otopinama dobivenim sekvencijskom analizom, mjerene su koncentracije slijedećih elemenata: Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni. Mjerenja su napravljena na atomskom apsorpcijskom spektrometru Aanalyst 700.

Za AAS analizu su uzeti uzorci KKMAG 2, KKMAG 3, KKMAG 4 i KKMAG 6. .

5. Rezultati

5.1. Makropetrografija

Promatrani uzorci se mogu podijeliti u tri skupine 1) mikrokristalasti magnezit (KKMAG 1 i KKMAG 7), 2) silificirani magnezit (KKMAG 2) i 3) magnezitne breče (KKMAG 3, KKMAG 4, KKMAG 5 i KKMAG 6). U samom rudniku se vidi kontakt serpentinita s magnezitom i sepiolitom (Slika 5.3). Sepiolit je magnezijски mineral glina koji najčešće nastaje u jezersko-evaporitnim okolišima, ili izmjenom serpentinita. Uzorci su uzeti u rudniku Miljevica u horizontu na 910 m.



Slika 5.3. Kontakt magnezita (bijelo), sepiolita (sivo) sa serpentinitom (slikao Elvir Babajić)

1) Mikrokristalasti magneziti (KKMAG 1 i KKMAG 7)

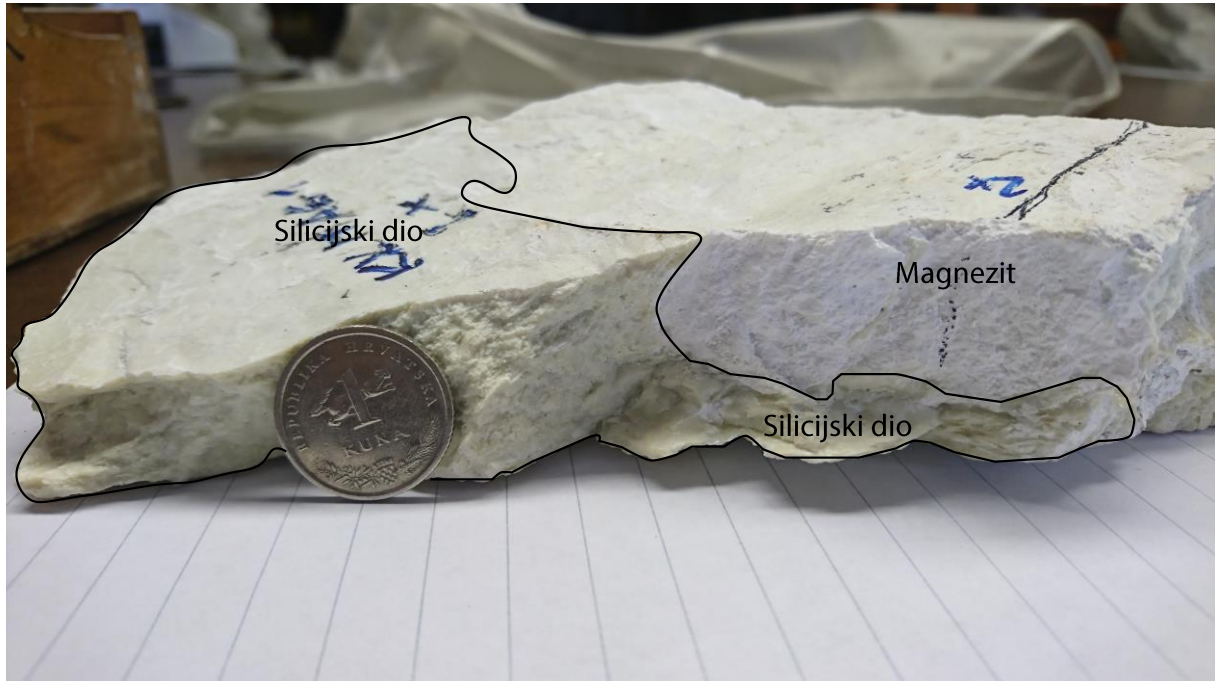
Uzorci su gusti, izrazito bijeli te imaju izražen školjkasti lom. Ne vidi se romboedarska struktura kristalizacije (Slika 5.4.). Neki uzorci po sebi imaju pojavu dendrita što ukazuje na mangansku mineralizaciju ili samородni Cu, Ag i dr. (SLOVENEK, 2011). Povremeno se pojavljuju smeđe/oker smeđe mrlje koje ukazuju na prisustvo željeza.



Slika 5.4. Uzorak čistog magnezita.

2) Silificirani magneziti (KKMAG 2)

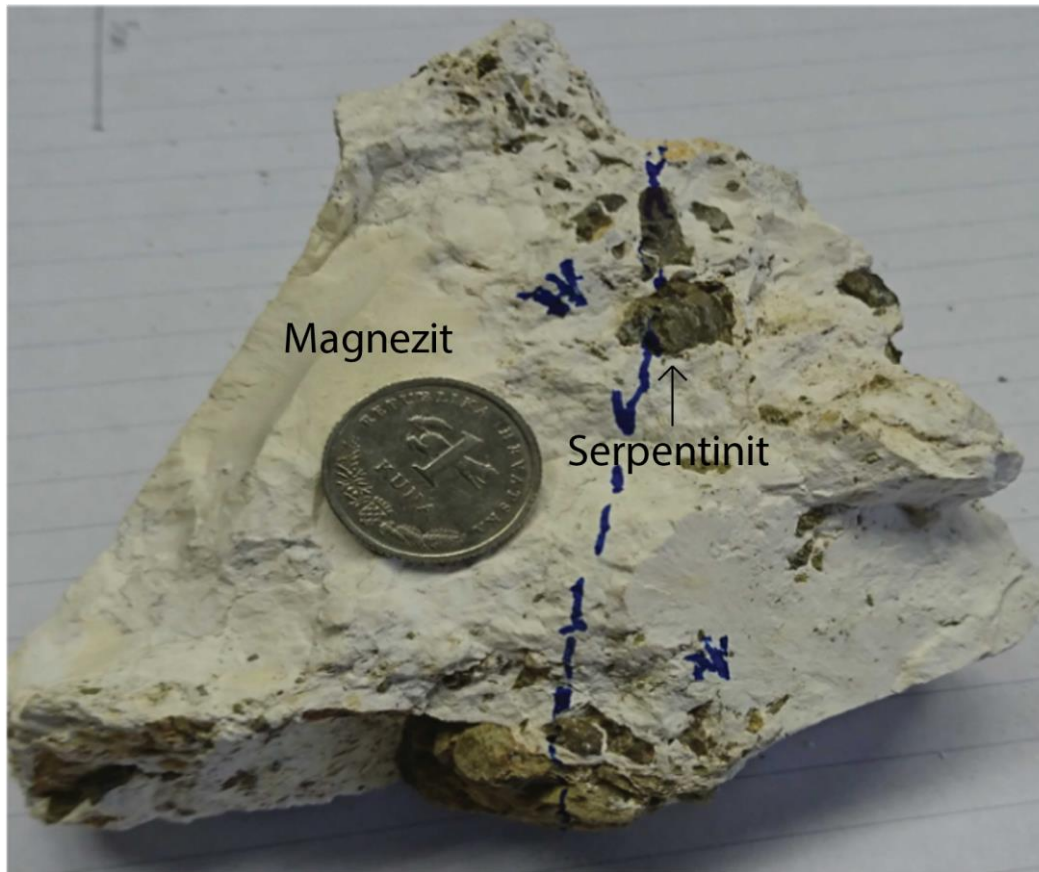
Ovaj tip uzoraka je dominantno bijele boje (magnezit) s pojavama svijetlo zelenkastih dijelova bogatih silicijem (Slika 5.5.). Silicijski dijelovi su oštri na dodir i s povremenim smeđkastim dijelovima koji ukazuju na obogaćenje željezovitom komponentom.



Slika 5.5. Uzorak magnezita sa silikatnim dijelovima.

3) Magnezitne breče (KKMAG 3, KKMAG 4, KKMAG 5 i KKMAG 6)

Uzorci su gusti i bijeli s pojavama fragmenata smeđeg serpentinita dimenzija od 0.5 cm do 3 cm (Slika 5.6.). Fragmenti su nepravilni i pokazuju različiti stupanj alteracije.



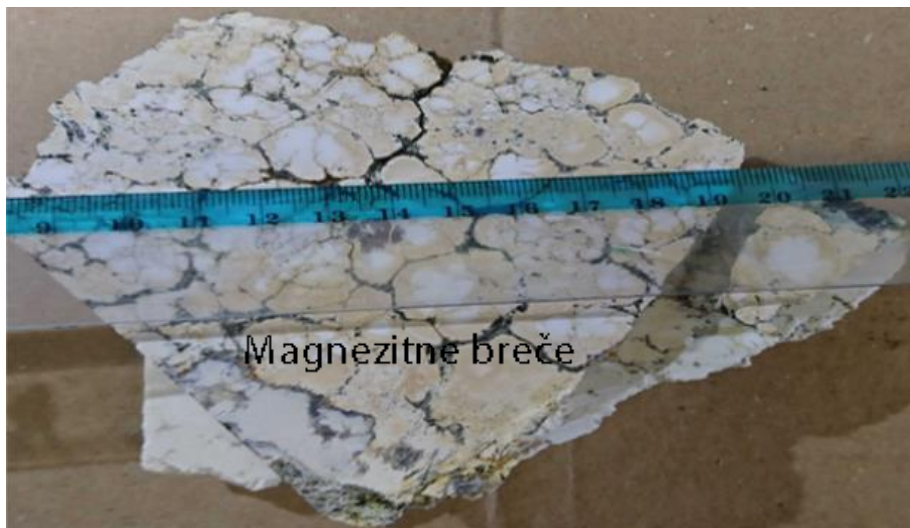
Slika 5.6. Magnezit s fragmentima serpentinita.

Kompleksniji tipovi breča sastoje se od dvije generacije magnezita uz dodatak kvarca i serpentinita. U ovim uzorcima magneziti pokazuju znakove ankeritizacije vidljive po narančastoj boji (Slika 5.7).



Slika 5.7. Ankeritizacija magnezita u žilici

Kompleksnije breče ponekad pokazuju ankeritizaciju na rubovima magnezitnih valutica, vidljive po narančastoj boji. Uzrok te boje je maleni udio željeza (Slika 5.8). Kvarc je prisutan bezbojan i kao zeleni kvarc.. I jedna i druga vrsta kvarca ispunjavaju milimetarske pukotine i žilice predstavljajući zadnju mineralnu fazu koja je precipitirala. Matriks između ankeritiziranih magnezitnih valutica je serpentinsko-kvarcni.

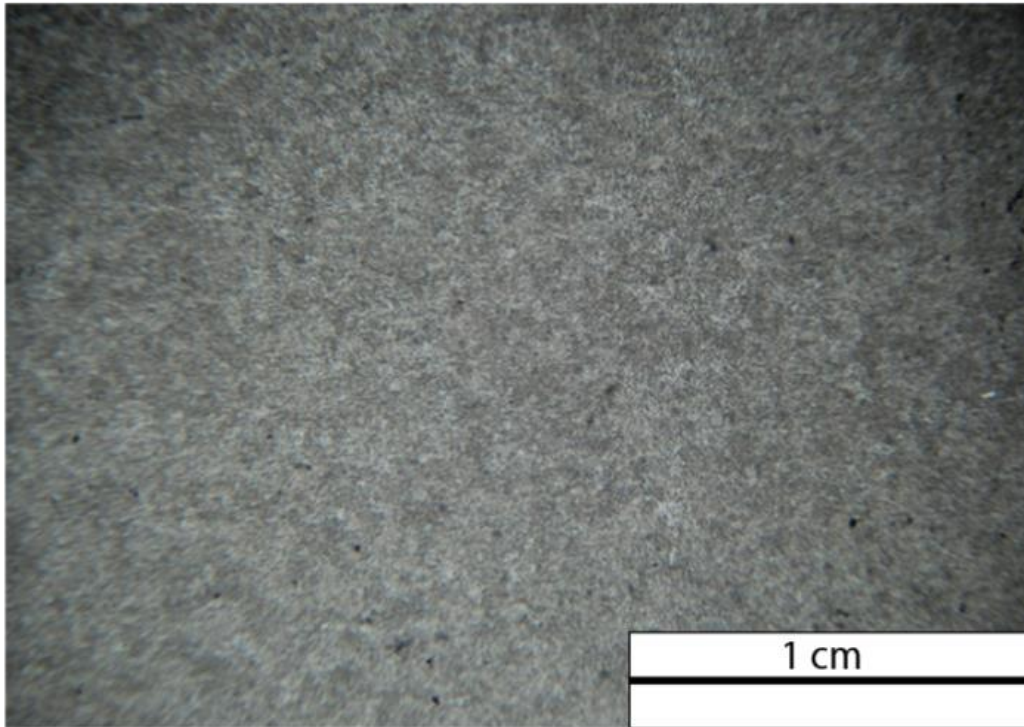


Slika 5.8. Magnezitna breča s magnezitnim valuticama povezanim serpentinsko-kvarcnim matriksom.

5.2. Mikropetrografija

5.2.1 Mikrokrystalasti magneziti (KKMAG 1 i KKMAG 7)

Mikrokrystalasti magneziti sastoje se od magnezita i opakih minerala dimenzija manjih od 0,02 μm (Slika 5.9.). Magneziti su gusti mikritni, te su neki dijelovi uzorka tamniji, a neki svjetliji. Opaki mineral je najvjerojatnije magnetit.



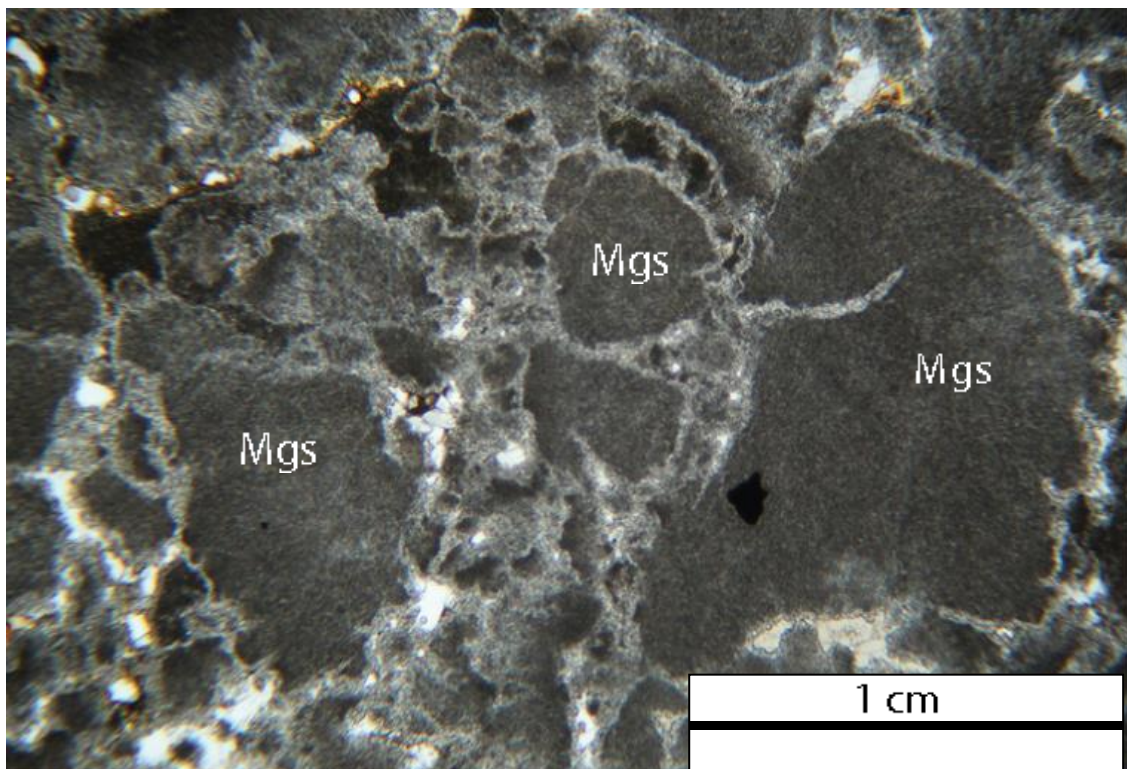
Slika 5.9. Gusti mikritni magnezit s opakim mineralima (N).

5.2.2. Magnezitne breče (uzorci)

Detaljnim mikropetrografskim analizama u okviru ovog rada je utvrđeno da su uzorci silicificiranog magnezita zapravo isto breče. Temeljem mikropetrografskih analiza uočeno je 3 tipa magnezitnih breča: 1) magnezitne breče s karbonatnatnim vezivom 2) magnezitne breče s karbonatno-kvarcnim vezivom 3) magnezitne breče sa serpentinsko-kvarcnim vezivom.

a) Magnezitne breče s karbonatnim vezivom (KKMAG 3).

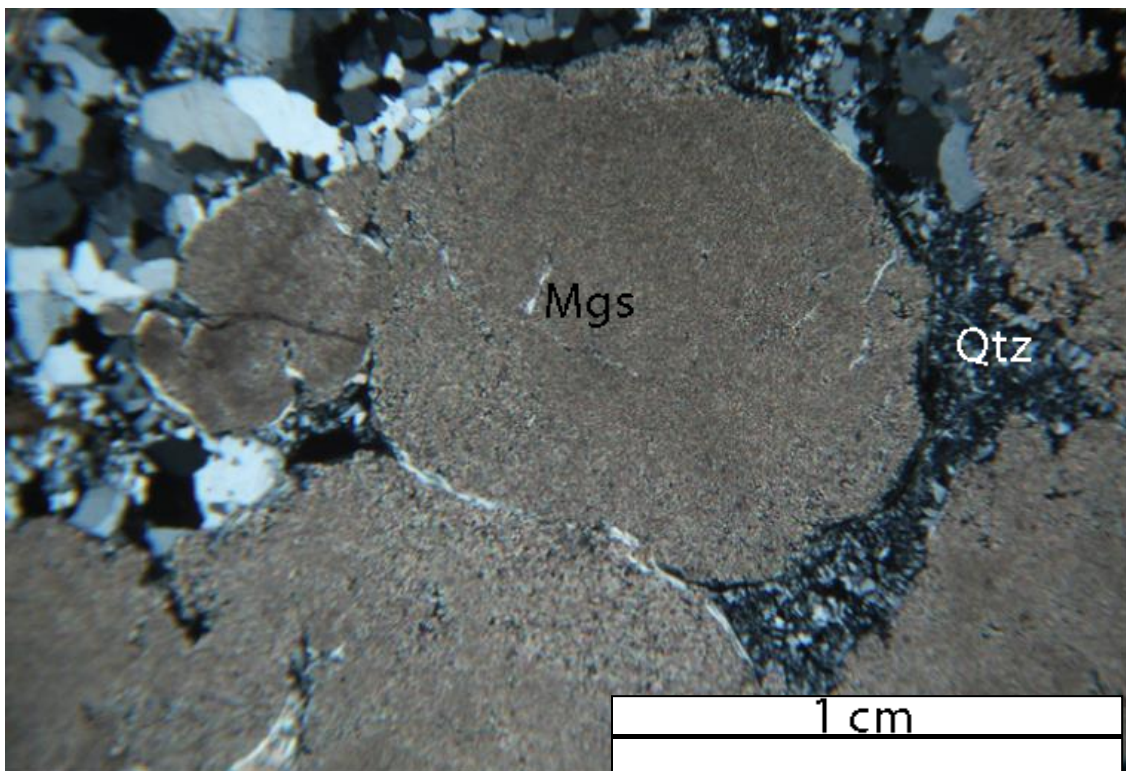
Uzorci ovog tipa breča dominantno se sastoje od magnezitnih valutica (Slika 5.10.). U valuticama se nalaze opaki minerali, koji su najvjerojatnije magnetiti. Zrna opakog minerala su alotriomorfna. Gusti mikritni magnezit je tamnije sive boje bez uključenog analizatora. Veličina valutica magnezita je u prosjeku $0,7 \times 0,7$ cm. Po rubovima magnezitnih valutica je vidljiva sideritizacija, što zajedno s magnetitom ukazuje na prisustvo željeza u uzorku. Vezivo između valutica je karbonatno, i najvjerojatnije odgovara dolomitu.



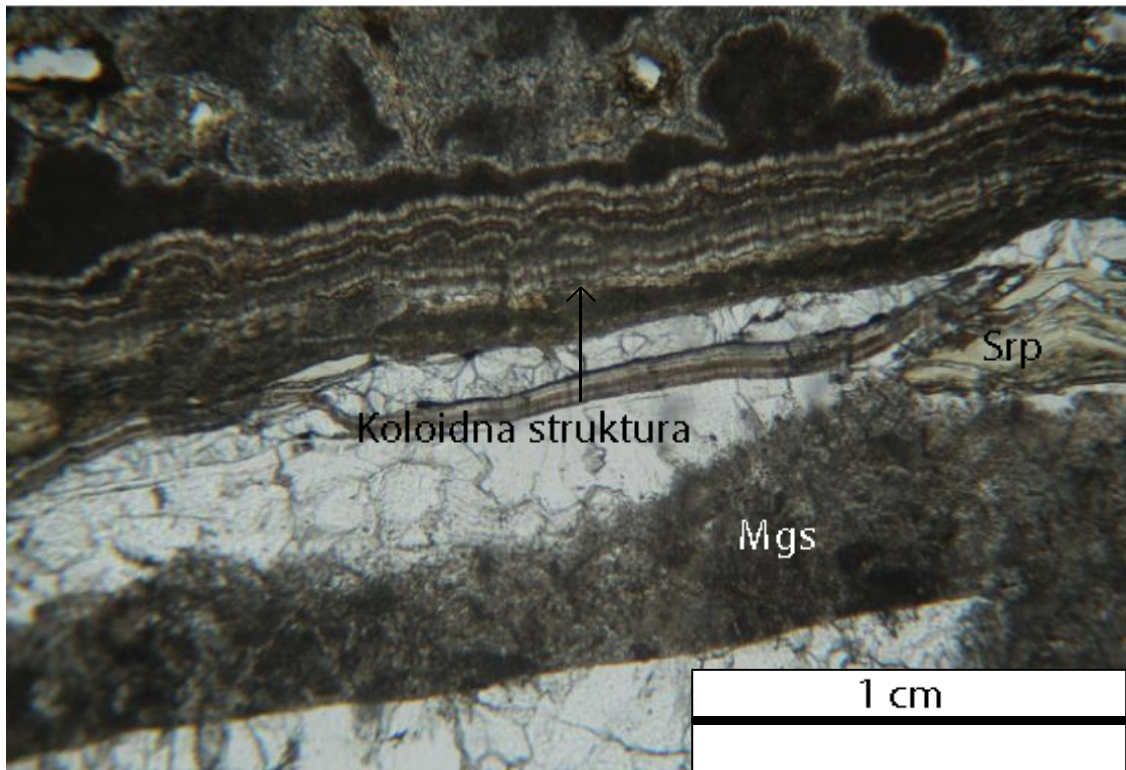
Slika 5.10. Magnezitne breče s karbonatnim vezivom (N). Slikano u uzorku KKMAG 3.

b) Magnezitne breče s karbonatno-kvarcnim vezivom (KKMAG 2 i KKMAG 4).

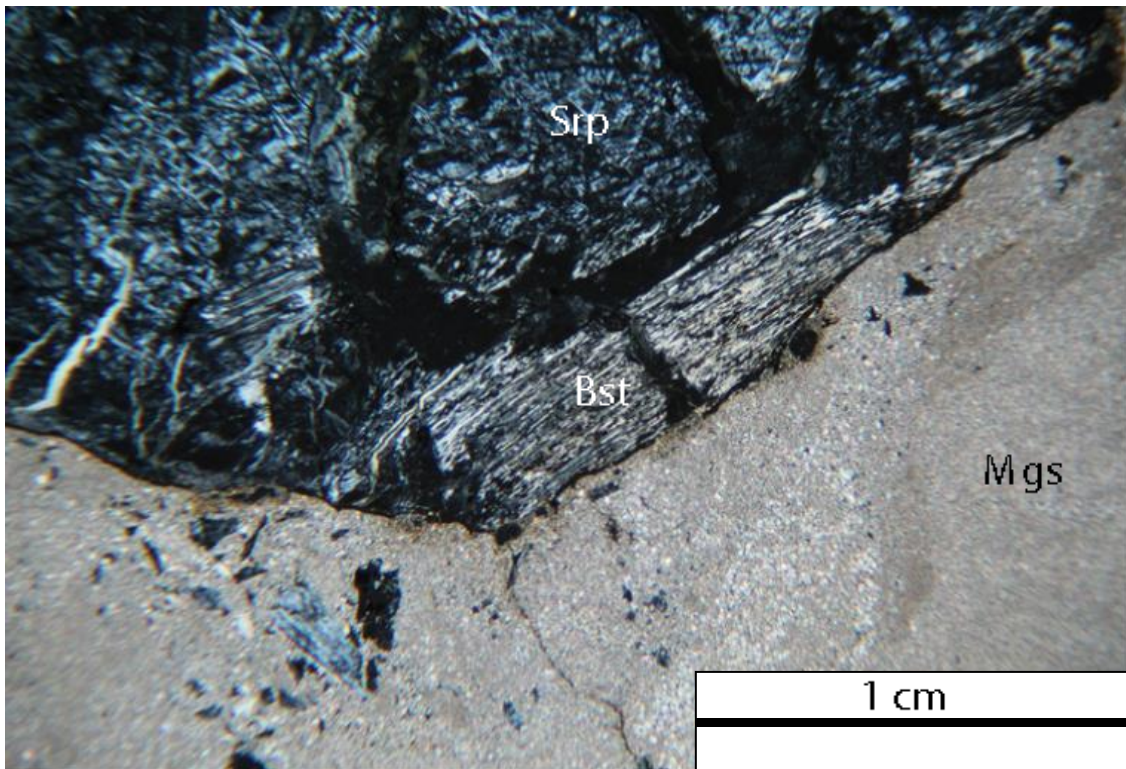
Magnezitna breča se sastoji od fragmenta serpentinita i gustog mikritnog magnezita. Veličina valutica magnezita je u prosjeku $0,8 \times 0,7$ cm. Rubni dijelovi fragmenata serpentina pretrpjeli su djelomičnu karbonatizaciju. Fragmenti serpentinita u prosjeku su veličine $2,5 \times 3$ cm. djelomično su alterirali u magnezit te na rubovima serpentina uočavamo koloidne strukture s izmjenama karbonata i magnezita (eng. *colloform texture*) (Slika 5.11). Koloidne strukture upućuju na rast iz supersaturirane otopine. Vlakna serpentina unutar fragmenata serpentinita su ili orijentirana ili imaju karakterističnu „mesh“ strukturu i ukazuju da su nastali iz olivina. Mesh struktura je jedna od naj tipičnih struktura kod serpentina. Vlakna serpentina su međusobno isprecjecana, a rubovi ove strukture vlaknasti s negativnim optičkim izduženjem (VITI i dr., 1998). Osim „mesh“ strukture u uzorku se uočava bastit (Slika 5.12). Bastit ukazuje da je protolitna stijena serpentinita bila stijena koja je u sebi sadržavala ortopiroksen. Vezivo između valutica je karbonatno-kvarcno, karbonat je najvjerojatnije dolomit (Slika 5.13). Kvarc je alotrimorfan.



Slika 5.11 Magnezitne breče s karbonatno kvarcnim vezivom (N+). Slikano u uzorku KKMAG 2.



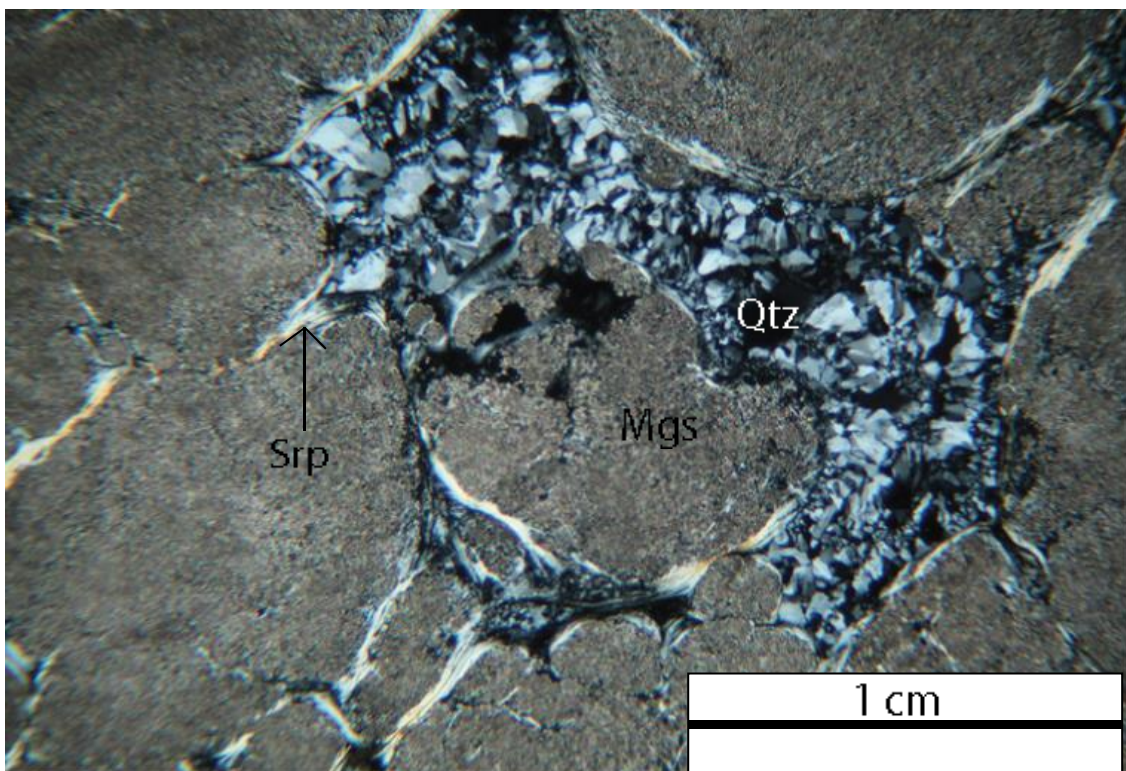
Slika 5.12 Pojava koloidnih struktura (N). Slikano u uzorku KKMAG 4.



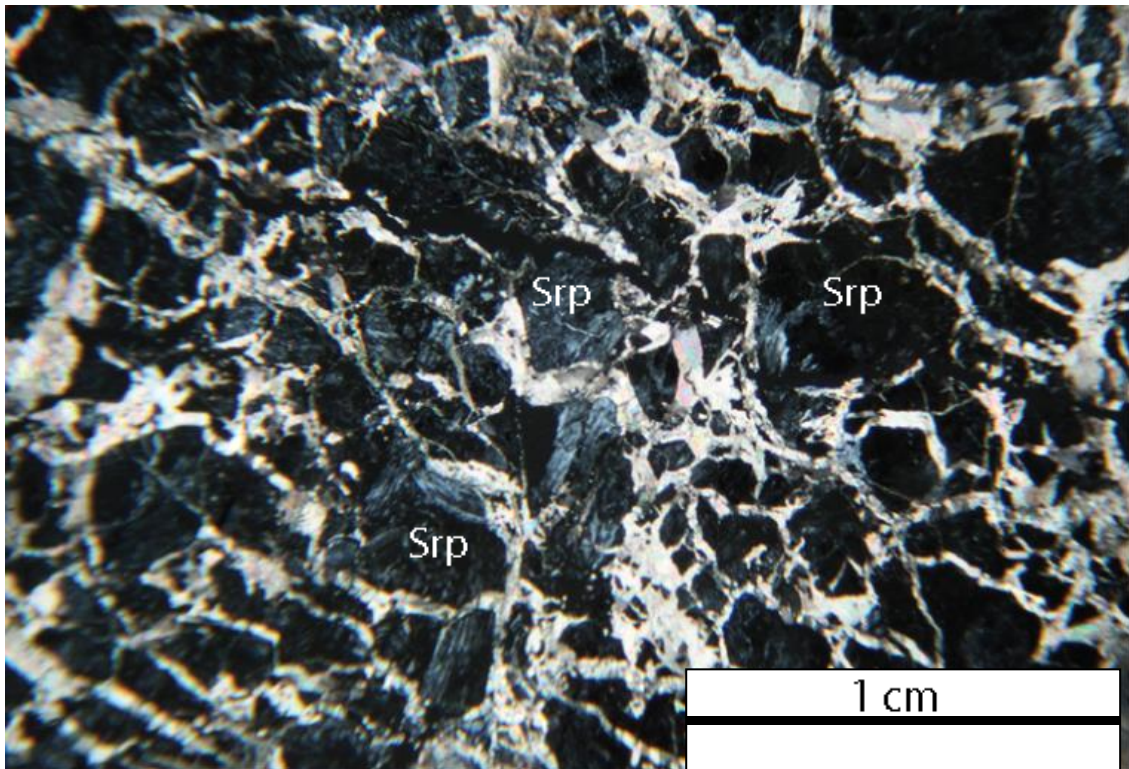
Slika 5.13 Pojava bastita u fragmentu serpentinita (N+). Slikano u uzorku KKMAG 4.

c) Magnezitne breče s serpentinsko-kvarcnim vezivom (KKMAG 5 i KKMAG 6)

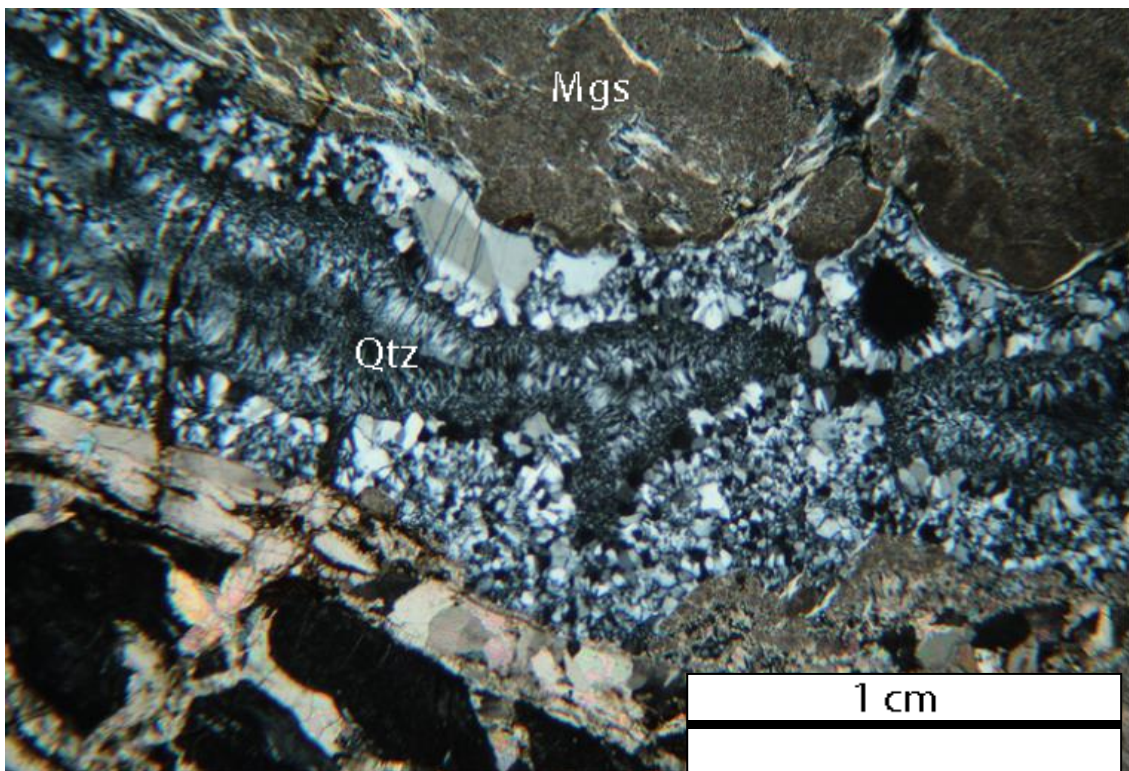
Magnezitna breča se sastoji of fragmenata magnezita s vezivom od serpentina i kvarca. Serpentin ne pokazuje reliktnu strukturu. Pretpostavlja se da je taj serpentin potisnut od strane magnezita tijekom njegovog formiranja, i što je rezultiralo formiranjem otočaste „atoll“ teksture. (Slika 5.14). Postoji dio serpentinita koji nije potisnuti za vrijeme magnezitizacije. Fragmenti serpentina su ispresijecani žilama karbonata, te se unutar fragmenata nalaze magnetiti. Fragmenti serpentina koji su ispresijecani karbonatima se mogu klasificirati kao „*Ophicarbonates*“ (Slika 5.15.). Stijena koja se sastoji od karbona i serpentina, gdje su serpentine brečirani ili odlomljeni, a žilice unutar fragmenta serpentina popunjene karbonatom zovu se „*Ophicarbonates*“, ako je karbonat magnezit ili dolomit onda se zovu „*Ophimagnesite*“ ili „*Ophiodolomites*“ (Fettes i dr., 2007). Kvarc se taložio u šupljinama. Pogledom u šupljine može se uočiti da formirani kvarc na rubovima krupnokristalast, dok idući prema središtu prelazi u kriptokristalasti kvarc, te u središtu dolazi do formiranja fibroznog kvarca. To ukazuje da su bile 3 faze rasta kvarca. (Slika 5.16).



Slika 5.14. Breče magnezita okružene serpentinom i kvarcom "atoll" struktura (N+). Slikano u uzorku KKMAG 5.



Slika 5.15. Fragment serpentinita isprepleten karbonatnim žilicama (N+). Slikano u uzorku KKMAG 6.



Slika 5.16 Tri faze rasta kvarca (N+), s magnezitom u gornjem dijelu slike te karbonatnim mineralima u donjem dijelu. Slikano u uzorku KKMAG 5.

5.3 Kemijske analize

GLAVNI ELEMENTI

Glavni elementi su oni elementi koji su u najvećim udjelima zastupljeni u stijeni. U glavne elemente najčešće ubrajamo: SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , K_2O , Na_2O , MnO , MgO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 i TiO_2 . Udio glavnih elemenata je približno 100%.

ELEMENTI U TRAGOVIMA

Elementi u tragovima su elementi prisutni u uzorcima kojih ima manje od 0,1 %. Njihove koncentracije se najčešće izražavaju u ppm/ppb-ima (engl. parts per million/billion). U petrologiji i mineralogiji elementi u tragovima zamjenjuju glavne elemente i nekad mogu formirati vlastiti mineral. Skupina elemenata u tragovima dijeli se na: elemente rijetkih zemalja, prijelazne metale i platinsku grupu metala.

SADRŽAJ ODABRANIH GLAVNIH ELEMENATA I ELEMENATA U TRAGOVIMA

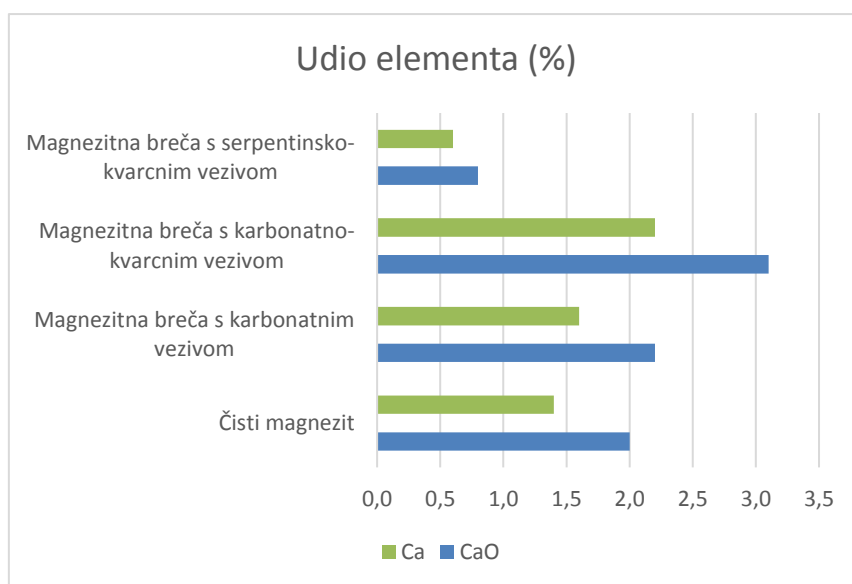
Nakon provedenih kemijskih analiza svakog pojedinog tipa uzorka, dobiveno je da su glavni elementi u uzorcima Ca i Mg, a sporedni Cr, Fe Mn i Ni. Koncentracije elemenata prikazane su u Tablici 2, u obliku oksida tablica 3, te su omjeri elementa i njegovog oksida prikazani su u obliku histograma na slikama 5.17-5.20.

Tablica 2. Koncentracije elemenata unutar različitih tipova magnezita

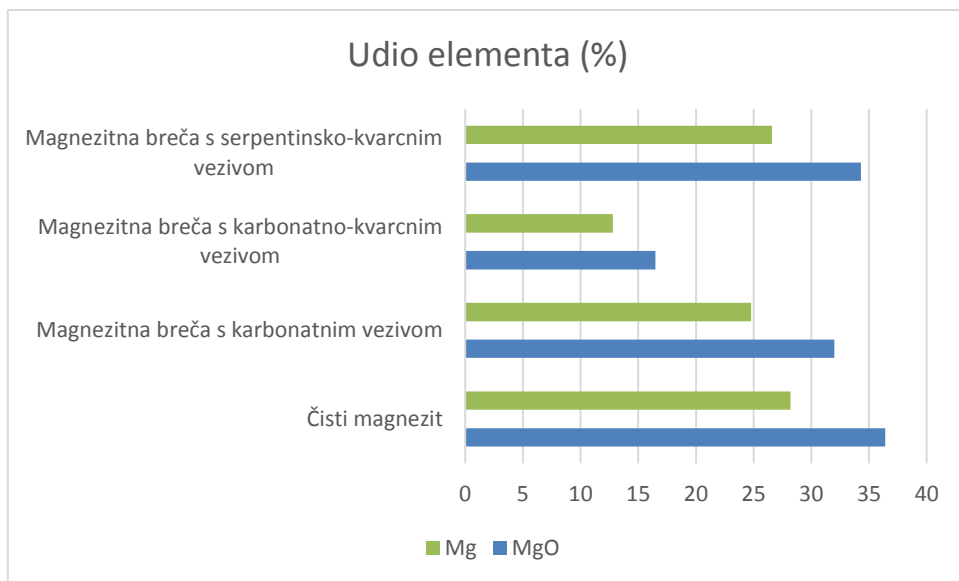
Element (%)	Mikrokristalast magneziti	Magnezitne breče s karbonatnim vezivom	Magnezitne breče s karbonatno-kvarcnim vezivom	Magnezitne breče s serpentinsko-kvarcnim vezivom
Uzorak	KKMAG 1	KKMAG 3	KKMAG 2	KKMAG 6
Ca	1,4	1,6	2,2	0,6
Mg	28,2	24,8	12,8	26,6
Cr	0	0	0	0
Fe	0,2	0,2	0,3	0,2
Mn	0	0	0	0
Ni	0,1	0,1	0,2	0,1
Ostatak	70,1	73,3	84,5	72,5

Tablica 3. Koncentracije oksida u magnezitima različitih tipova rude

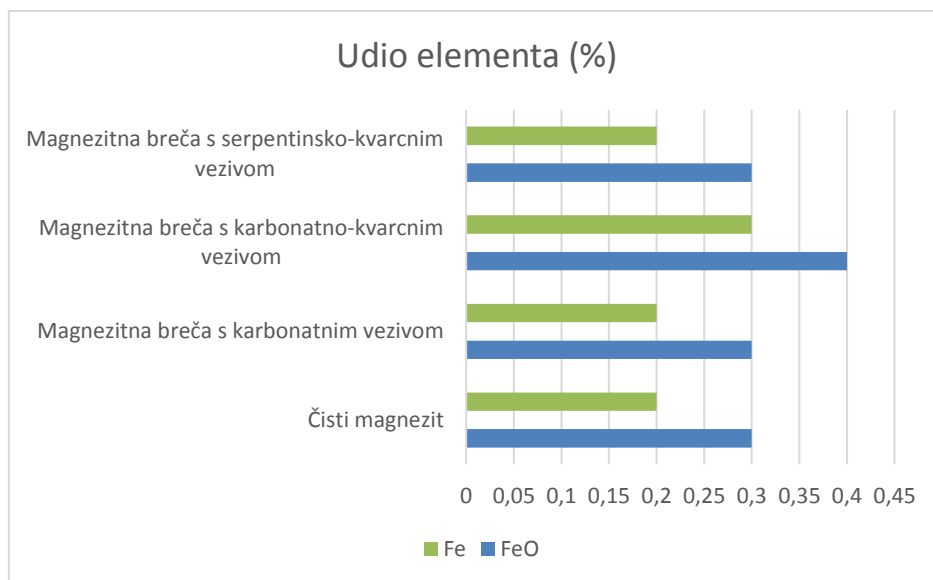
Element (%)	Mikrokristalast magneziti	Magnezitne breče s karbonatno vezivom	Magnezitne breče s karbonatno-kvarcnim vezivom	Magnezitne breče s serpentinskim-kvarcno vezivom
Uzorak	KKMAG 1	KKMAG 3	KKMAG 2	KKMAG 6
CaO	2,0	2,2	3,1	0,8
MgO	36,4	32,0	16,5	34,3
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0
FeO	0,3	0,3	0,4	0,3
MnO	0	0	0	0
NiO	0,1	0,1	0,3	0,1
Ostatak	61,2	65,3	79,8	64,5



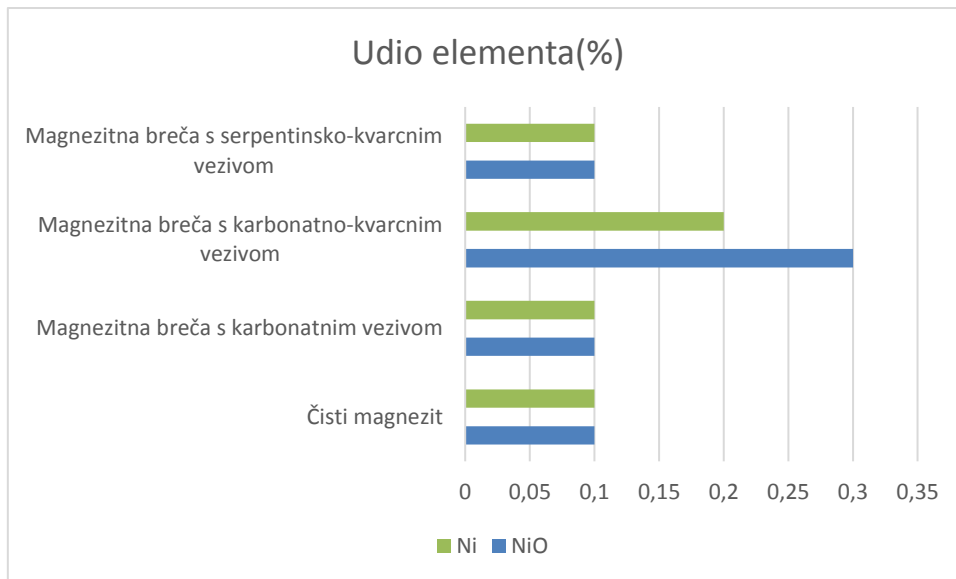
Slika 5.17 Histogram s udjelom Ca i njegovog oksida unutar različitih tipova magnezita



Slika 5.18 Histogram s udjelom Mg-a i njegovog oksida unutar različitih tipova magnezita



Slika 5.19 Histogram s udjelom Fe-a i njegovog oksida unutar različitih tipova magnezita



Slika 5.20 Histogram s udjelom Ni i njegovog oksida unutar različitih tipova magnezita

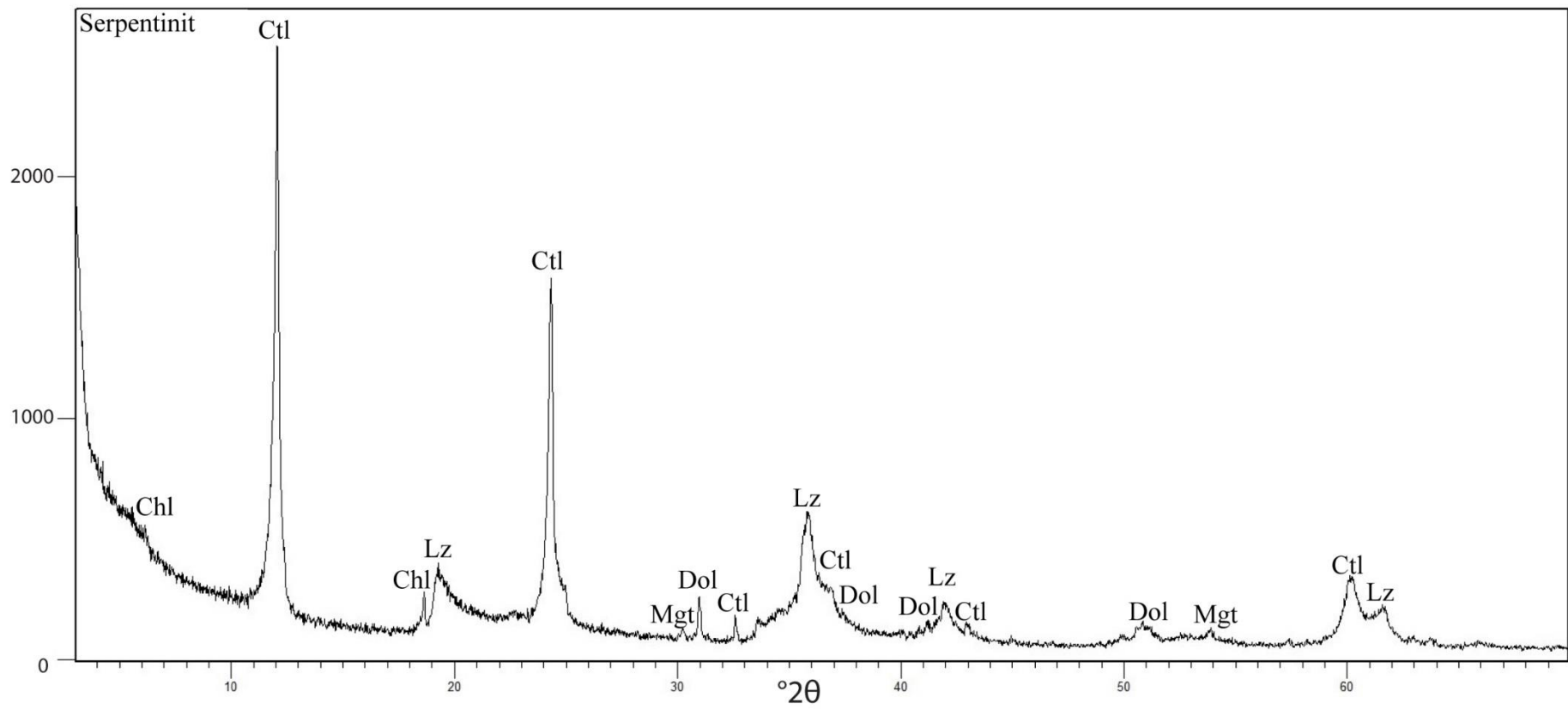
5.4 XRD

Rezultati analiza pokazuju kako se mineralni sastav uzoraka međusobno neznatno razlikuje. Za analize ručno su odvojeni dijelovi uzoraka. Odvajali su se serpentinski dijelovi od magnezitnih dijelova. Tablica 4 prikazuje rezultate analize mineralnog sastava uzoraka. Uzorci sadrže karbonate, serpentine, spinel, kvarc. Od karbonatnih minerala nalaze se magnezit i dolomit koji su prisutni u svim uzorcima, te ankerit koji je prisutan u uzorku KKMAG 4 (Magnezitne breče s serpentinskim-kvarcno vezivom). Iz grupe serpentinskih minerala nalaze se krizotil, lizardit i antigorit. Lizardit i krizotil se pojavljuju u svim uzorcima, dok se antigorit pojavljuje samo u uzorku KKMAG 4. Od minerala iz grupe spinela prisutan je samo magnetit koji se nalazi u uzorku KKMAG 4. Uzorci su dominantno istog mineraloškog sadržaja. Uzorci nisu tretirani detaljnim postupcima određivanja minerala gline, pa s tim razlogom prisustvo smektita je upitno.

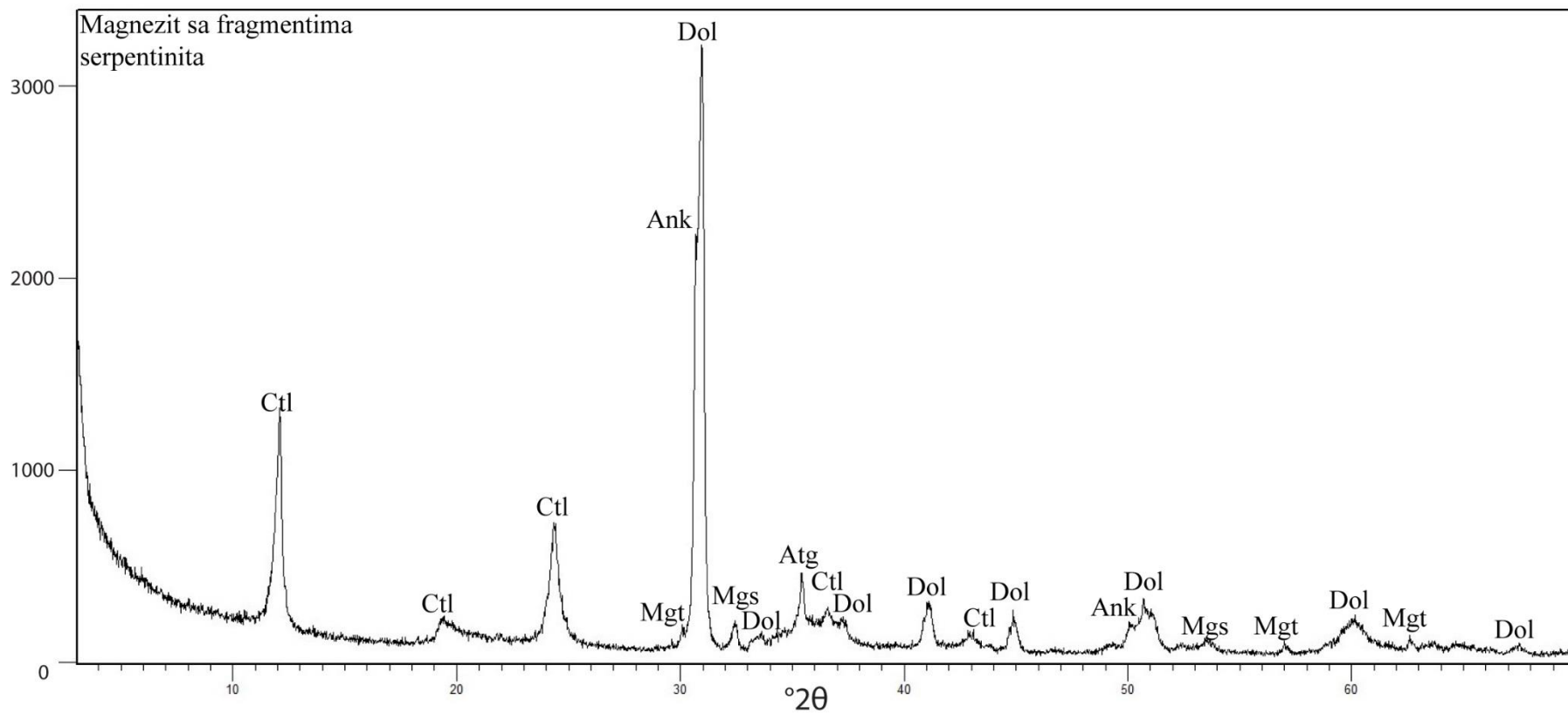
Tablica 4. Mineralni sastav uzoraka

Mgs- magnezit, **Mgt**- magnetit, **Dol**- dolomit, **Lz**- lizardit, **Ctl**- klinokrizotil, **Atg**- antigorit, **Ank**- ankerit, **Qtz**- kvarc, **Chl**- klorit, **Sme**- smektit., **Srp**- serpentin.

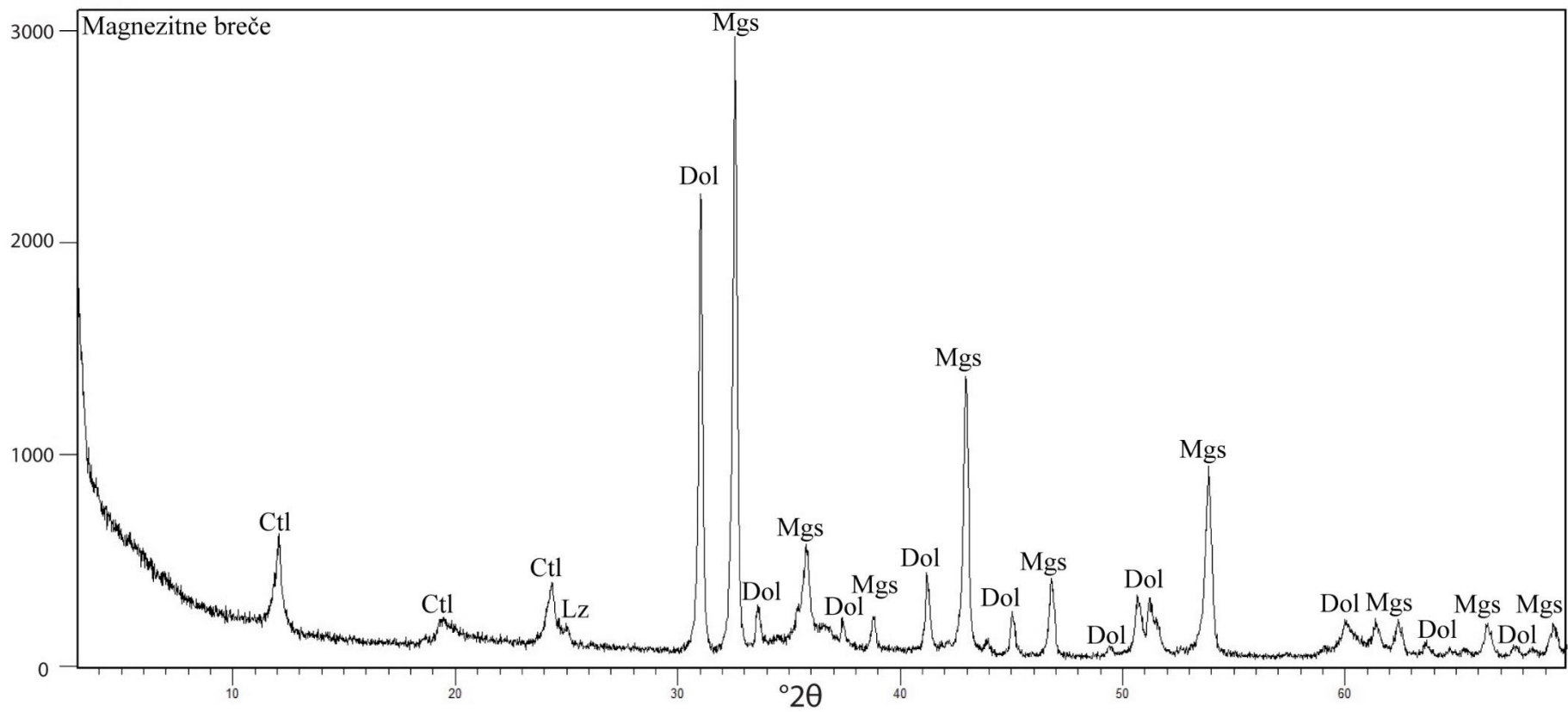
	Makropetrografija	Mikropetrografija	XRD
Uzorak			KKMAG 3, KKMAG 4 i KKMAG 6
Mikrokristalasti magnezit	Mgs,	Mgs, Mgt, Dol, Qtz	-
Magnezitne breče s karbonatno vezivom	Mgs, Qtz	Mgs, Mgt, Dol	-
Magnezitne breče s karbonatno-kvarcnim vezivom	Mgs, Srp, Qtz,	Mgs, Mgt, Dol, Srp	Mgs, Dol, Lz, Ctl, Chl Atg, Ank
Magnezitne breče s serpentinskim-kvarcno vezivom	Mgs, Srp, Qtz	Mgs, Mgt, Dol, Qtz, Srp	Mgs, Dol, Lz, Ctl, Qtz, Sme(?)



Slika 5.21. XRD izdvojenih fragmenta serpentinita iz magnezitnih breča (uzorak KKMAG 3)



Slika 5.22. XRD magnezita s fragmentima serpentinita (Uzorak KKMAG 4)



Slika 5.23. XRD separiranih fragmenata magnezita magnezitnih breča (Uzorak KKMAG 6)

6. Diskusija

6.1 Mineraloško–petrografske karakteristike uzoraka

Nakon detaljnih mineraloških i petrografskih analiza uzorci se mogu podijeliti u dvije skupine:

1) mikrokristalasti magneziti i 2) magnezitne breče

1) Mikrokristalasti magneziti

Mikrokristalasti magneziti su gusti, izrazito bijeli te imaju izražen školjkasti lom. Dominantno se sastoje od magnezita i dolomita te sitnih zrnaca magnetita. Ovi uzorci su najbogatiji s Mg ($\approx 28\%$), dok su osiromašeni u odnosu na ostale mjerene elemente. Na uzorcima ovog tipa mogu se uočiti dendriti, što ukazuje na obogaćenje s Mn, ali izmjereni udio Mn ispod je granice detekcije. Magnetit je rezistentan mineral i u sustavu je ostao iz serpentinita koji su hidrotermalnim alteracijama alterirani u magnezit. Udio Fe je u prosjeku 0.2% , dok Ni je 0.1% . Udio Cr je ispod granice detekcije.

2) Magnezitne breče

Magnezitne breče se sastoje od magnezita, dolomita, kvarca i serpentinskih minerala. Postoje tri tipa magnezitnih breča ovisno o vezivu između breča. Vezivo između breča je karbonatno, karbonatno-kvarcno i serpentinsko-kvarcno. Makroskopski gledano uzorci s karbonatnim vezivom i karbonatno-kvarcnim vezivom izgledaju kao mikrokristalasti magnezit, dok su zapravo magnezitne breče. Kod uzorka s serpentinsko-kvarcnim vezivom makroskopski jasno uočavaju se breče i vezivo između njih. Serpentinski minerali su lizardit, antigorit i klinokrizotil. Osim navedenih minerala pojavljuje se kriptokristalasti klorit koji je ustanovljen pomoću XRD-a; te magnetit. Magnetit je uzorku zaostao kao rezidualna faza asocirana sa serpentinom, iz kojeg je nastao magnezit. Uzorci magnezita iz magnezitnih breča imaju malo manji udio magnezija od onih u mikrokristalastim magnezitima. Udio serpentina u odnosu na magnezit je oko 30% . Udio Mg u magnezitima magnezitnih breča s karbonatnim i serpentinsko-kvarcnim vezivom je približno jednak kao i u mikrokristalastim magnezitima ($\approx 25\%$). Udio Fe je u prosjeku $0,3\%$, dok Ni je $0,2\%$. U magnezitima magnezitnih breča s karbonatno-kvarcnim vezivom udjeli Fe i Ni su malo povećani nego u ostala dva tipa magnezitnih breča. Udio Cr i Mn-a je ispod granice detekcije. Kemijski sastav magnezita je sličan u oba tipa magnezitnih ruda, izuzevši niži udio Mg u magnezitu magnezitnih breča s

karbonatno-kvarcnim vezivom (12,8%) u odnosu na magnezite iz ostale magnezitne rude u kojima iznosi (24,8 do 28,2 %).

Lercolit u blizini rudnika Miljevica sastoji se od olivina, cpx i opx-a i kromita, a sekundarno su nastali i magnetit, kvarca, i karbonat. Olivin je mineral koji stvara seriju čvrstih otopina s Mg olivinom (forsterit) i Fe olivinom (fajalitom). Olivin iz lercolita Krivaj-Konjuh kompleksa sadrže 90 % forsteritne komponente, a 10 % fajalitne (HODŽIĆ i dr., 2016).

Izmjerena količina željeza u magnezitima iznosi 0,2-0,3 % i vezana je uz pojave ankerita i magnetita unutar rude.

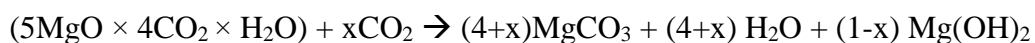
Udio Mn-a je ispod granice detekcije što znači da makroskopski i mikroskopski opaženi dendriti nisu manganski.

Nikal i krom su analizirani s obzirom da je protolitna stijena ultramafitnog sastava. Prisustvo nikla se može objasniti time što se u uzorcima uočava zelenkasti varijetet kvarca koji se naziva krizopras. Prema BALASUBRAMANIAN (2017) krizopras je kriptokristalasti varijetet kvarca s udjelom Ni (0,1-2,5%). Što je veći udio Ni u kvarcu to mu je zelena boja intenzivnija. Izmjerena količina nikla u uzorcima iznosi 0,2-0,3 %, što objašnjava blijedo zelenu boju kvarca. Također, magnezit formira čvrste otopine s $MnCO_3$ i $NiCO_3$ (ZHANG i dr., 1999). Krom je prisutan u okolnim lercolitima u obliku kromita (HODŽIĆ i dr., 2016).

6.2. Uvjeti formiranja magnezita

Masivni magneziti ili kriptokristalasti magneziti kao u slučaju rudnika Miljevica formiraju se iz alteriranih ili nealteriranih ultramafitnih stijena poput serpentinita ili dunita. Magneziti nastaju cirkuliranjem otopina koje sadrže CO₂ kroz serpentinite. Otopine cirkuliraju put dolje ili put gore, ovisno o temperaturi i tlaku. Ležišta ovog tipa su plitka i najčešće sadrže nečistoće poput željeza, vapnenca i kvarca/opala. Zahvaljujući prijašnjim istraživanjima zna se da je ležište Miljevica nastalo cirkuliranjem površinskih voda iz lateritne kore u krovini (JURKOVIĆ i dr., 2012)

Kristalizacija magnezita u vodenim otopinama se odvija preko generalne jednadžbe (SAYLES i FYFE, 1973):



Formiranje magnezita izuzetno ovisi o udjelu CO₂ u sustavu. Johannes (1970) objašnjava kako kriptokristalasta struktura magnezita ukazuje na fluid bogat s CO₂ (ABU-JABER i KIMBERLEY, 1992). Važno je istaknuti da u uzorcima nije utvrđeno prisustvo talka.

6.3. Tektonske faze razvoja ležišta

Ležište magnezita se razvijalo u više faza. Te su se faze odvijale regionalno i lokalno.

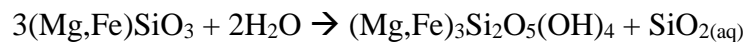
6.3.1. Regionalna faza

1) U prvoj fazi dolazi do alteracije ultramafitnih stijena u serpentinit. S obzirom na prisustvo minerala serpentina, magnetita i bastita može se pretpostaviti da se protolitna stijena sastojala od olivina > ortopiroksena. Formiranje različitih tipova serpentina ovisno o strukturi objasnio je Andreani (2007) koji kaže kako serpentin karakteriziran s „mesh“ strukturom nastaje iz olivina po jednažbi :



olivin + voda → serpentin („mesh“) + magnetit + vodik

Dok se razvoj bastita odvija po jednažbi:



ortopiroksen + voda → serpentin (bastit) + Si (koji se otpušta u fluidnu fazu)

Rudnik Miljevica se nalazi u serpeniniziranim lercolitima i lercolitima (HODŽIĆ i dr., 2016). Andreani (2007) je objasnio kako se procesom serpentinizacije ultramafitne stijene mijenja volumen sustava, točnije, povećava ga. Zbog povećanog volumena sustava dolazi do formiranja pukotina. Volumen stijenske mase se u prosjeku povećava za 30%. Pukotine koje su nastale zbog proširenja stijenske mase mogu biti zapunjene kvarcom ili nekim drugim sekundarnim mineralom. Kvarc nastaje uslijed raspada ortopiroksena u bastit i $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ (ANDREANI, 2007)..

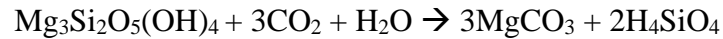
Tablica 5. Mineraloško-petrološki sastav rude magnezita

Makroskopska podjela	Mikroskopska podjela		Oznaka uzorka	Mineralni sastav			Kemijski sastav (%)
				Makropetrografija	Mikropetrografija	XRD	
Mikrokristalasti magnezit	Mikrokristalasti magnezit	-	KKMAG 1 i KKMAG 7	Mgs	Mgs, Mgt, Dol, Qtz	-	Ca-1,4 Mg-28,2 Cr-0 Fe-0,2 Mn-0 Ni-0,1
Silificirani magnezit	Magnezitne breče	Magnezitne breče s karbonatnim vezivom	KKMAAG 3	Mgs, Qtz	Mgs, Mgt, Dol	-	Ca-1,6 Mg-24,8 Cr-0 Fe-0,2 Mn-0 Ni-0,1
Magnezitne breče		Magnezitne breče s karbonatno-kvarcnim vezivom	KKMAG 2 i KKMAG 4	Mgs, Ser, Qtz	Mgs, Mgt, Dol, Srp	Mgs, Dol, Lz, Ctl, Chl Atg, Ank	Ca-2,2 Mg-12,8 Cr-0 Fe-0,3 Mn-0 Ni-0,2
		Magnezitne breče sa serpentinsko-kvarcnim vezivom	KKMAG 5 i KKMAG 6	Mgs, Ser, Qtz	Mgs, Mgt, Dol, Qtz, Srp	Mgs, Dol, Lz, Ctl, Qtz, Sme(?)	Ca-0,6 Mg-26,6 Cr-0 Fe-0,2 Mn-0 Ni-0,1

6.3.2. Lokalna faza

2) U drugoj fazi je prisutna cirkulacija fluida koja uzrokuje formiranje magnezita iz serpentinita.

Razvoj magnezita iz serpentina je objasnio Hajjar (2015) po reakciji:



U ovoj fazi nastaje gusti mikritni magnezit i zaostali fragmenti serpentinita.

3) U trećoj fazi uslijed lokalne tektonike ili lokalnog povećanja pritiska tijekom hidrotermalne cirkulacije dolazi do nastanka magnezitnih breča. Magnezitne breče imaju različit tip veziva (karbonatni, karbonatno-kvarcni i serpentinsko-kvarcni). Zbog Fe koje je prisutno u fluidu dolazi do formiranja ankerita na rubovima magnezitnih valutica u brečama. U toj fazi formiraju se i „atoll“ strukture oko magnezita i lokalne pojave *ophiocarbonati*“.

7. Zaključak

Istraživana je ruda magnezita u rudniku Miljevica u području Krivaja-Konjuh ofiolitnog kompleksa u BiH, u ultramafitnim stijenama i iz njih deriviranih serpentinit. Petrografskim analizama uzorci se podijeljeni na 2 skupine ovisno o mineraloškom sastavu. Prva skupina su mikrokristalasti magneziti koji se sastoje od magnezita i dolomita i najbogatiji su magnezijem. Druga skupina uzoraka su magnezitne breče sa ili bez fragmenata serpentinita, ali s različitim vezivom između breča. U brečama udio serpentinita varira od oko 30 % (fragmenti serpentinita), do 5 % (serpentinski minerali nalaze se zajedno s kvarcom u matriksu breče).

Kemijske analize napravljene na magnezitima pokazuju da su uzorci bogati Mg, a siromašni s Ca, Fe i Ni, dok su udjeli Cr i Mn ispod granice detekcije. Prisustvo Ca, Fe i Ni objašnjeno je izomornim supstitucijama između magnezita, kalcita i siderita..

Rendgenske analize na izdvojenim fragmentima serpentinita ukazuju da se fragmenti sastoje od lizardita, krizotila, antigorita i klorita. Rendgenskim analizama magnezitne rude ispostavilo se da se ona sastoji od magnezita, dolomita, kvarca i ankerita.

Na temelju petrografskih, kemijskih i rendgenskih analiza uzoraka iz rudnika Miljevica, te dostupnih literaturnih podataka može se zaključiti da su magneziti nastali iz serpentiniziranih lercolita cirkulacijom otopina bogatih s CO₂ na što ukazuje kriptokristalasta struktura magnezita, Sustav se razvijao u tri faze. Prva faza je regionalna i ona obuhvaća alteraciju lercolita u serpentinit za što je glavni dokaz bio prisustvo karakteristične „mesh“ strukture i bastita. Druga faza je lokalna i u njoj dolazi do formiranja magnezita iz serpentinita cirkuliranjem otopina za što su dokazi zaostali fragmenti serpentina u uzorku. Treća i završna faza je karakterizirana ponovnom tektonikom za koju je glavni dokaz pojava žila magnezita uz rasjednu zonu, „atoll“ struktura i brečiranje rude magnezita te lokalno prisustvo „*ophiocarbonata*“.

8. Literatura

- Abu-Jaber, N. S., & Kimberley M. (1992): Origin of ultramafic-hosted vein magnesite deposits.- *Ore Geol Rev*, 7, 155–191.
- Andréani, M., C. Mével, A.-M. Boullier & J. Escartín. (2007): Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites.- *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, (ur. ...), AGU and the Geochemical Society, 25 str.
- Bain, G.W. (1924): Types of Magnesite Deposits and their Origin.-*Economic Geol.* 19, 412-433.
- Balasubramanian, A. (2017): Quartz group of minerals.- University of Mysore, India, 8 str.
- Fettes, D. i dr., (2007): *Metamorphic Rocks - A Classification and Glossary of Terms*, ed. Fettes, D i Desmons, J., Cambridge University Press., 244 str.
- Hajjar, Z., Wafik, A., Constatin, M. (2015): Magnesite Veins from Ultramafic Massif of Beni Bousera (Internal Rif, Morocco), *Journal of Tethys: Vol. 3, No. 2.*, Marrakech, 152-162 str.
- Hodžić, N., i Djedović, M. (2016): Elaborat o klasifikaciji, kategorizaciji i proračunu rezervi magnezita ležišta Konjuh. Rudar d.o.o. Tuzla.
- Ilić, M. (1968): Problems of the Genesis and Genetic Classification of Magnesite Deposits.- *Geologica Carpathica*, Bratislava 19, 1, 149-160 str.
- Johannes, W. (1970): Zur Entstehung von Magnesit-Vorkommen.- *Neues Jahrbuch Für Mineralogie-Abhandlungen*: 113, 274–325.
- Jurković, I., Palinkaš, L. A., Garašić, V., Palinkaš Strmić, S. (2012): Genesis of vein-stockwork cryptocrystalline magnesite from the Dinaride ophiolites.- *Ofioliti* 7, 13-26.
- Koch, M., (1893): Mitteilung über einen Fundpunkt von Unterkarbon – Fauna in der Grauwackenzone der Nordalpen.- *Zeitschr. Deutsche Geol. Ges.* 45, 294-298.
- Lenhard, Z. (2008): *Metalurgija obojenih metala*.- Sisak, 132 str.
- Möller, P., (1989): *Magnesites. Monograph Ser. Mineral Deposits* 28, Gebr. Borntriger, Berlin -Stuttgart, 23-310.
- Moody, J. B. (1976): Serpentinization: a review.- *Lithos* 9, 125-138.

- Pamić, J. and Jurković, I. (1997): Alpine magmatic– metallogenic formations of the northwestern and central Dinarides.– Rud. geol. naftni zbornik, 9, 1–9, Zagreb.
- Pamić, J., Gušić, I. & Jelaska, V. (1998): Geodynamic evolution of the Central Dinarides. Tectonophysics Volume 297, Issues 1-4., Zagreb, 252-268 str.
- Pohl, Q. L., (1990): Genesis of magnesite deposits-models and trends. Boletim Paranaense de Geociências, n. 50, p. Stuttgart, 291-299 str.
- Redlich, K.A. (1909): Die Typen der Magnesitlagerstätten.- Z. prakt. Geol., Berlin 17, 300-310 str.
- Rumpf, J., (1873): Über krystallisierte Magnesite und ihre Lagerstätten in den nordöstlichen Alpen.- Verhandlungen Geol. Reichsanstalt Wien, 312-315.
- Sayles, F. L. & Fyfe, W. S. (1973): The crystallization of magnesite from aqueous solution.- Geochimica Cosmochimica Acta, Oxford, vol. 37, p. 87-99.
- Schroll, E. (2002): Genesis of magnesite deposits in the view of isotope geochemistry, Boletim Paranaense de Geociências, n. 50, p., Wiena, 59-68 str.
- Slovenec, D. (2002): Skripta iz Sistematske mineralogije, Zagreb, 259 str.
- Slovenec, D. (2007): Opća mineralogija, udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 148 str.
- Viti, C., i M. Mellini (1998), Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites, Eur. J. Mineral., 10, 1341– 1359
- Vrkljan, M (2006): Optička mineralogija, Sveučilišna skripta RGNF, Zagreb, 169 str.
- Whittaker, E. J. W. and Zussman, J. (1971): The serpentine minerals. The Electron-Optical Investigation of Clays, Mineral. Soc., London, 159-191 str.
- Zhang, J. and Reeder, R. J. (1999): Comparative compressibilities of calcite-structure carbonates: Deviations from empirical relations., American Mineralogist, Volume., vol. 84 New York, 861-870 str.