

VLADIMIR CARIN

## GIPS IZ OLOVNO-CINKOVOG RUDNIKA TREPČA KOD KOSOVSKE MITROVICE

(Sa 6 tabela i 3 slike u tekstu)

Na kristalima gipsa iz Trepče izvršena su kristalografska, kristalooptička i kemijska ispitivanja.

### I UVOD

O gipsu iz Trepče dosad ima malo podataka. Nikitin i Duhovnik (1936/37, str. 217) spominju uz ostale minerale iz zone oksidacije i gips. Nešto opširnije osvrće se na gips u tom nalazištu Schumacher (1950, str. 40; 1950a, str. 45) navodeći da je on relativno prilično proširen, iako količinom oskudan, javljajući se u druzama prirasao u obliku posve bistrih i preko 10 cm dugih kristala, kao i u lijepim kristalnim nakupinama, koje se nalaze neposredno na vapnencu. Kristalne nakupine potječu iz otkopa 37 između horizonata 610 i 670 m. Kristali gipsa mogu se, međutim, naći još i u prilično dubokim regijama, npr. u otkopu 86 između horizonata 435 i 485 m. Često su povrh tih gipsnih kristala izrasli još i mali kristalići kalcita bistri poput suze. To je dokaz za vrlo kasni descendentni postanak mnogih karbonata.

Ugodna mi je dužnost zahvaliti se prof. dr Lj. Bariću na ustupljenom materijalu iz njegove privatne zbirke, kao i na trudu iskazanom pri rješavanju problematike goniometrijskog, optičkog i kemijskog istraživanja.

Zahvaljujem i magistru D. Šiftaru iz Zavoda za rudarsku kemiju RGN-fakulteta za načinjenu spektrografsku analizu.

### II OBLIK KRISTALA

Kristali gipsa koje sam imao na raspolaganju stupačasto su bili izduženi smjerom osi *c*. Debljina u smjeru osi *b* obično im je iznosila oko osminu dužine; u smjeru okomitom na prednji pinakoid veličina im je

iznosila osminu do četvrtinu dužine. Najsitniji među njima bili su dugi oko 5 mm. Ti su bili poput stakla bezbojni i prozirni sa prilično ravnim i glatkim plohama. Zbog tih svojih svojstava poslužili su za goniometrijska mjerenja. Osim tih česti su bili i kristali dugi 5–8 cm, također potpuno bistri, ali sa žljebasto udubljenim plohama vertikalne zone; oni su dobro poslužili za optička ispitivanja i kemijsku analizu. Površine terminalnih ploha otapanjem su gotovo uništene i valovito namreškane. Jedan od kristala dug je u smjeru osi  $c$  preko 25 cm. On se nalazi u zbirci Mineraloško-petrografskog muzeja u Zagrebu.

Kristali su najčešće debelo pločasti smjerom  $b(010)$ . Nerijetko se međutim nalaze i kristali sa ojednako razvijenim plohama  $f(110)$  i  $b(010)$ ; njihovi prerezi okomiti na os  $c$  izgledaju približno heksagonalno.

Kristali su jednim svojim krajem prirasli na ankeritnu podlogu pa samo na drugom svom slobodnom kraju imaju terminalne plohe. Površine tih ploha su kod većih kristala, kako je već spomenuto, djelomično ili potpuno otapanjem uništene, dok je kod onih dugih 5 mm otapanje zahvatilo samo plohe  $l(111)$  i to djelomično. Od terminalnih ploha, plohe  $l(111)$  su bez izuzetka jače razvijene od ploha  $n(\bar{1}11)$ ; ove potonje uz plohe  $f(110)$  i  $b(010)$  određuju vanjski oblik kristala (sl. 1 i 2).

Neki kristali, u kojima su bile uklopljene fine iglice plumozita, jasno pokazuju genetski položaj gipsa u trepčanskom rudištu. Schumacher (1950, str. 37; 1950a, str. 41) spominje plumozit kao najmlađi rudni mineral, koji poput čuperaka najfinije kose pokriva sve druge rude i njihovu pratnju. Kako gips često uklapa u sebe i plumozit, jasno je, da gips kao hipergenski mineral, predstavlja najmlađi član u mineralnoj sukcesiji tog rudišta.

### III ODREĐIVANJE OSNIH ELEMENATA

Mjerenja pomoću Goldschmidtovog dvokružnog refleksnog goniometra izvršena su na 9 poput stakla bistrih kristala, koji su bili dugi oko 5 mm, a plohe su im bile vrlo glatke i ravne. Utvrđeno je da se na njima javljaju ove forme:  $b(010)$ ,  $a(210)$ ,  $f(110)$ ,  $k(130)$ ,  $v(011)$ ,  $l(111)$ ,  $n(\bar{1}11)$ ,  $(\bar{3}13)$  i  $(\bar{2}23)$ . Pregled kombinacija daje tabela I.

Forme iz dvije desne kolone u toj tabeli spominju se u Goldschmidtovu atlasu (1918, str. 95) kao rijetke i nesigurne. Signali svih ploha nisu bili jednako dobri. Najjasnije signale davale su plohe  $b(010)$  i  $l(111)$ ; signali ploha  $f(110)$  bili su često nejasni i jako razvučeni, što je uzrokovano vertikalnom isprutanošću tih ploha. Izuzev jednog kristala i plohe  $n(\bar{1}11)$  su davale slabe i nejasne signale. Najslabiji su bili signali ploha  $a(210)$ ,  $k(223)$  i  $(\bar{2}23)$ . Njihovo namještanje bilo je najčešće mo-



Pregled kombinacija

Tabela I  
Gips, Trepča

Kristal Nr.	010	210	110	130	011	111	$\bar{1}11$	$\bar{3}13$	$\bar{2}23$
1	+	+	+	.	+	+	+	.	.
2	+	+	+	.	.	+	+	.	.
3	+	.	+	.	.	+	+	.	+
4	+	+	+	+	.	+	+	.	.
5	+	+	+	+	+	+	+	+	.
6	+	+	+	+	.	+	+	.	.
7	+	.	+	.	.	+	+	+	.
8	+	.	+	.	.	.	+	.	.
9	+	.	+	.	.	.	+	.	.
Perzisten- cija u %	100	55,5	100	33,3	22,2	77,7	100	22,2	11,1

Znakom + označeno je, da su plohe dotične forme opažene u kombinaciji.

guće jedino pomoću refleksa uz jako sužavanje zaslona u dalekozoru. Plohe su bile ili uske poput najfinije niti ili tako sitne, da su se opažale tek pomoću dalekozora na goniometru, udešenog za opažanje sitnih ploha.

Za izračunavanje osnih elemenata uzete su u obzir plohe samo s odličnim i vrlo dobrim signalima. Srednju vrijednost za  $\varphi$  i  $\varrho$  tih ploha prikazuje tabela II.

Srednje vrijednosti  $\varphi$  i  $\varrho$

Tabela II  
Gips, Trepča

Simbol	$\varphi$	$\varrho$	Broj pojedinačnih opažanja
110	55 41 19	90 00 00	14
111	61 39 40	41 01 53	9
$\bar{1}11$	47 20 00	31 24 30	2

Iz tih vrijednosti izračunati su za gips iz Trepče ovi polarni elementi:

$$e = 0,156534 \quad p_0 = 0,599541 \quad q_0 = 0,408573$$

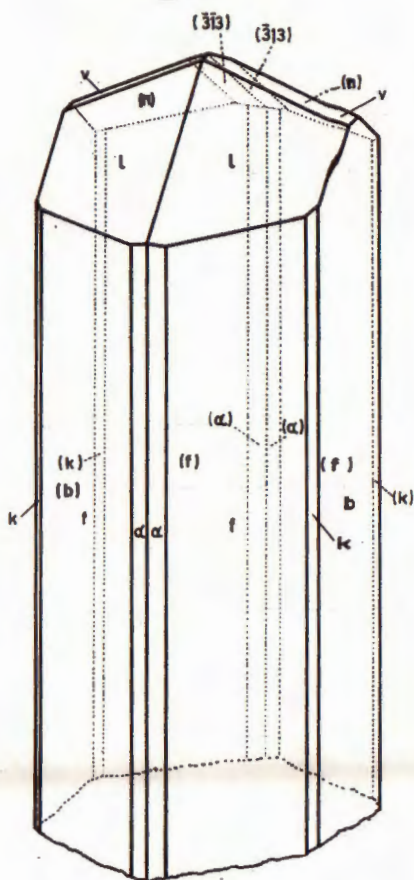
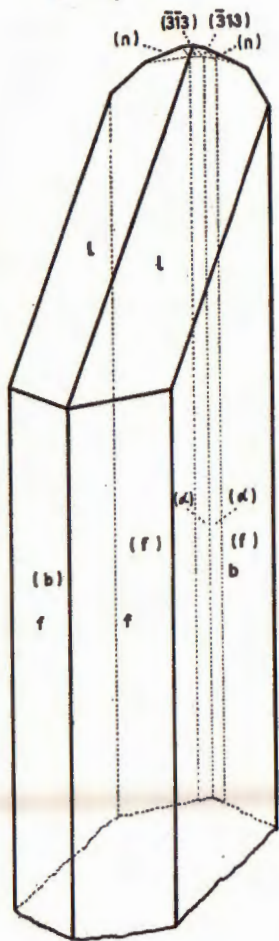
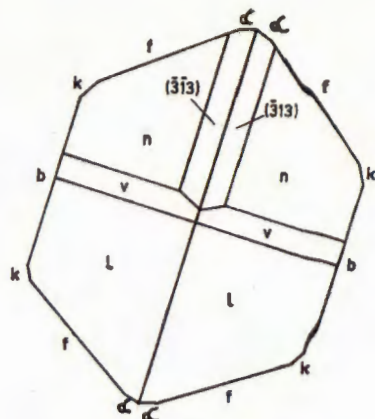
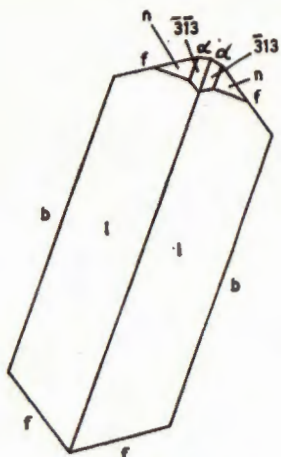
odnosno osni elementi

$$a : b : c = 0,6900 : 1 : 0,4137 \quad \beta = 99^\circ 00'1/3''$$

To se dobro podudara s osnim elementima

$$a : b : c = 0,6895 : 1 : 0,4133 \quad \beta = 98^\circ 58'$$

kako ih prema Beckenkampu za gips navodi Goldschmidt (1897, str. 167-168).



1  
 SI. (Abb.) 1. Kristal 7 (tabela II). Kristall 7 (Tabelle II)  
 SI. (Abb.) 2. Kristal 5 (tabela II). Kristall 5 (Tabelle II)

U tabeli III su radi poredbe u stupcima 3 i 4 dane srednje vrijednosti  $\varphi$  i  $\varrho$ , kako su mjerenjem određene na kristalima gipsa iz Trepče. U stupcima 5 i 6 iste tabele navedene su radi poredbe  $\varphi$  i  $\varrho$  vrijednosti izračunate iz netom spomenutih kristalnih elemenata određenih za gips iz Trepče. U kranja dva desna stupca navedene su odgovarajuće vrijednosti prema Goldschmidtu (1897, str. 167–168). Podudaranje se može označiti kao vrlo dobro.

Tabela III

Poredba izmjerenih i izračunatih vrijednosti za  $\varphi$  i  $\varrho$  sa odgovarajućim vrijednostima prema Goldschmidtu (1897, str. 167–168).

Gips, Trepča

Simbol	Broj pojedinačnih opažanja	Vrijednosti dobivene mjerenjem		Izračunate vrijednosti		Prema Goldschmidtu	
		3	4	5	6	7	8
010	18	00°00'	90°00'	00°00'	90°00'	00°00'	90°00'
210	3	71°28'	90°00'	71°11'	90°00'	71°11'	90°00'
110	14	55°41'	90°00'	55°44'	90°00'	55°44'	90°00'
130	1	26°27'	90°00'	26°04'	90°00'	26°05'	90°00'
011	2	11°49'*)	22°19'	20°58'	23°54'	20°54'	23°52'
111	9	61°40'	41°02'	61°37'	41°02'	61°36'	41°00'
$\bar{1}11$	2	$\bar{4}7^{\circ}20'$	31°25'	$\bar{4}7^{\circ}19'$	31°23'	$\bar{4}7^{\circ}22'$	31°23'
$\bar{9}13$		$\bar{7}1^{\circ}37'$	25°10'	$\bar{7}2^{\circ}55'$	25°08'		
$\bar{2}23$	1	$\bar{4}0^{\circ}41'$	21°13'	41°45'	20°17'		

\* Velika razlika u kutu  $\varphi$  između izmjerenih i izračunatih vrijednosti za plohu  $v(011)$ , potječe otuda što se položaj te plohe mogao odrediti na goniometru samo pomoću vrlo slabog refleksa.

#### IV OPTICKA SVOJSTVA

##### I. Određivanje maksimalnog kuta potamnjenja

Za određivanje maksimalnog kuta potamnjenja poslužio mi je kristalić gipsa izdužen smjerom kristalografske osi  $c$ . On je imao idealno ravne i glatke plohe forme  $f(110)$  koje su se sjekle u potpuno ravnom bridu  $(110) : (\bar{1}10)$ , označavajući tako spomenutu kristalografsku os. Položivši kristalić na objektivno staklo plohom  $b(010)$  u čijoj ravnini leže glavni vibracioni smjerovi  $Z$  i  $X$ , te spomenuti brid, izmjerio sam direktno u Na-svjetlosti kut  $c : Z = 51^{\circ} 42'$ . Oštra raspolovnica  $Z$  izlazi u tupom kutu  $\beta$ .



## 2. Indeksi loma i dvolom

Za određivanje glavnih indeksa loma poslužio sam se savršeno ravnom kalotinom smjerom  $b(010)$  dugom gotovo 30 mm, širine 10 mm i debljine 5 mm. Određivanja su izvršena pomoću Kleinova totalrefraktometra uz temperaturu od 20°C u monokromatskoj svjetlosti pojedinih linija kadmijevog spektra i u Na-svjetlosti.

Rezultati određivanja sabrani su u tabeli IV, u kojoj su također navedeni i podaci za dvolom  $N_z-N_x$ ,  $N_z-N_y$  i  $N_y-N_x$  onako, kako izlaze iz određenih indeksa loma. Svaki indeks loma u toj tabeli određen je iz četiri pojedinačna čitanja na limbisu totalrefraktometra. Srednja pogreška određivanja iznosi  $\pm 0,0002$ .

TABELA IV

$\lambda$ u $m\mu$	Gips, Trepča					
	$N_z$	$N_y$	$N_x$	$N_x-N_x$	$N_z-N_y$	$N_y-N_x$
643,847	1,5255	1,5185	1,5163	0,0092	0,0070	0,0022
589,3 $\pm$ 0,3	1,5276	1,5206	1,5184	0,0092	0,0071	0,0022
508,582	1,5319	1,5248	1,5226	0,0093	0,0071	0,0022
479,992	1,5339	1,5263	1,5242	0,0097	0,0076	0,0022

Kontrole radi odredio sam dvolom  $N_z-N_x$  na dva kristalića i jednoj kalotini smjerom  $b(010)$ . Preparati su označeni redom brojkama 1, 2 i 3 (tabela V). Kristalići su bili tankopločasti smjerom  $b(010)$ . Određivanja su izvršena metodom kompenzatora u natrijevoj monokromatskoj svjetlosti. Mjerenje debljine izvršeno je pomoću Leitzova mikrometarokulara na vijak tako, da su se kristalići odnosno kalotina namjestili u položaj, da im je  $(010)$  bila okomita na ravninu mikroskopskog stola. Razlika u hodu određena je Berekovim nagibnim kompenzatorom. Dobiveni rezultati predočeni su u tabeli V.

Tabela V

*Dvolom  $N_z-N_x$  za gips iz Trepče određen metodom kompenzatora u Na-svjetlosti*

Nr.	Debljina d u mm	Razlika u hodu u $m\mu$	$N_z-N_x$
1	0,1168	1060	0,0091
2	0,0957	858	0,0090
3	0,1796	1620	0,0090

Srednja vrijednost svih određivanja  $N_z-N_x = 0,0090$  u vrlo dobrom je skladu sa podacima u tabeli IV ( $N_z-N_x = 0,0092$ ).

## 3. Kut optičkih osi 2V

Kut optičkih osi 2V određen je posredno i neposredno. Određivanje kuta 2V posrednom metodom izvršeno je na jednom od kristalića tankopločastih smjerom  $b(010)$ , koji je poslužio i za određivanje maksimalnoga dvoloma i na kalotini, koja je poslužila u istu svrhu. Iz standardnoga kuta potamnjenja, dobiveno je pomoću Berekovog standardnog dijagrama (Hartshorne & Stuart, 1952, str. 414)  $2V = 54^\circ$ .

Na dva preparata okomita na oštru raspolovnicu Z odredio sam uz temperaturu od  $21^\circ\text{C}$  veličinu kuta optičkih osi, dobivši u Na-svjetlosti jedanput  $V_1V_2 = +55^\circ 55'$  i drugi put  $+55^\circ 53'$ . Srednja vrijednost iz ta dva podatka je  $V_1V_2 = +55^\circ 54'$ . Karakter disperzije kuta optičkih osi je  $r < v$ .

## V KEMIJSKA ISPITIVANJA

Za kemijsku analizu odabrao sam posve čisti materijal. Analiza je izvršna prema propisima sadržanim u udžbenicima Treadwella (1939), Kolthoffa & Sandela (1951) te Filipovića & Sabioncella (1962). Za sastav sam dobio ove podatke:

CaO	32,56
SO <sub>3</sub>	46,84
H <sub>2</sub> O	20,98
	100,38

Na diferencijalnotermičkoj krivulji (sl. 3) vidi se između  $120^\circ$  i  $180^\circ\text{C}$  endotermni efekt, koji odgovara gubitku vode pri prelazu gipsa u poluhidrat. Drugi endotermni efekt između  $210^\circ$  i  $230^\circ\text{C}$  odgovara gubitku vode pri obezvodivanju poluhidrata. Pri  $400^\circ\text{C}$  vidi se slabije izražen egzotermni maksimum, koji odgovara nastajanju anhidrita.

Na gipsu iz Trepče načinjena je i analiza sitnih sastojaka pomoću spektrografa. Analizirani su ovi elementi: Sr, Ba, Pb, Zn, Cu, Mn, V, Fe, Mg, Ti i Si. Rezultati istraživanja prikazani su u tabeli VI. Za Fe, Mg, Ti i Si određen je samo red veličine težinskih postotaka.

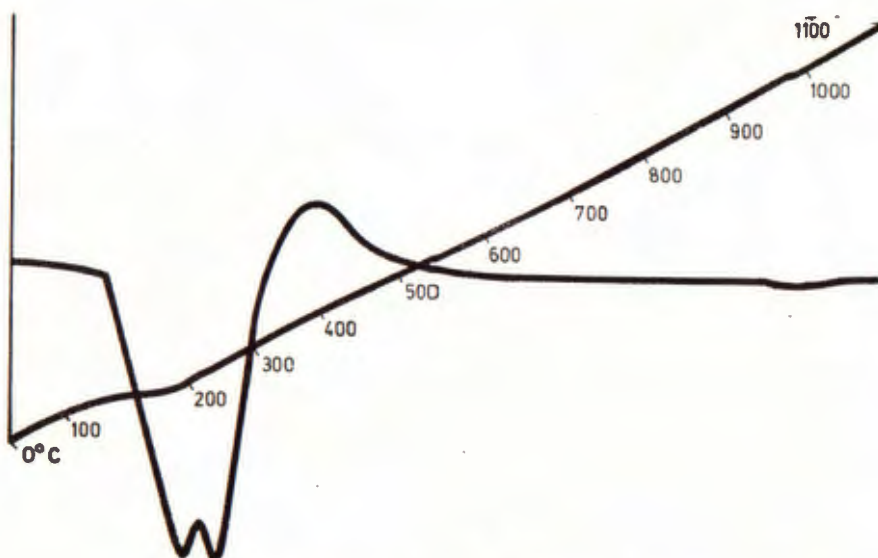
Tabela VI

Postoci sitnih sastojaka određeni spektrografskom analizom na gipsu iz Trepče

Sr . . . . .	0,04%	V . . . . .	0,001
Ba . . . . .	0,003	Fe . . . . .	0,00x
Pb . . . . .	0,003	Mg . . . . .	0,00x
Zn . . . . .	0,001	Ti . . . . .	0,00x
Cu . . . . .	0,0003	Si . . . . .	0,00x
Mn . . . . .	0,01		

Primljeno 22. 3. 1971.

»JUCEMA«, Zagreb, Prilaz JNA 30



Sl. (Abb.) 3. DTA-krivulja gipsa. Die DTA-Kurve des Gipses

#### LITERATURA

- Filipović, I. & Sabioncello, P., 1962. Laboratorijski priručnik. Tehn. knj. Zagreb.
- Goldschmidt, V., 1897. Krystallographische Winkeltabellen, J. Springer, Berlin.
- Goldschmidt, V., 1918. Atlas der Krystallformen, Text, Bd. IV. C. Winters Universitätsbuchhandl., Heidelberg.
- Hartshorne, N. H. & Stuart, A., 1952. Crystals and the polarising microscope. Edward Arnold & Co. London.
- Kolthoff, I. M. & Sandel, E. B., 1951. Anorganska kvantitativna analiza. Škol. knj., Zagreb
- Nikitin, V. V. & Duhovnik, J., 1936/37, Cinkovo-svinčeni rudnik »Stari Trg« v okolici Trepče. Rudar. zborn., 1, 194–225, Ljubljana.
- Schumacher, F., 1950. Ležište Trepča i njegova okolina. – Savet za energetiku i ekstraktivnu industriju vlade FNRJ, Beograd.
- Schumacher, F., 1950a. Die Lagerstätte der Trepča und ihre Umgebung. – Savet za energetiku i ekstraktivnu industriju vlade FNRJ, Beograd.
- Traedvell, F. P., 1939. Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II. 11. Aufl. Deuticke, Wien.



V. CARIN

GIPS AUS DER BLEI-ZINK-LAGERSTÄTTE TREPČA  
BEI KOSOVSKA MITROVICA

Eine goniometrische Messung der Gipskristalle aus Trepča (Stari Trg) ergab die Anwesenheit folgender Formen:  $b(010)$ ,  $a(210)$ ,  $f(110)$ ,  $k(130)$ ,  $v(011)$ ,  $l(111)$ ,  $\bar{3}13$  und  $\bar{2}23$ . Aus den besten  $\varphi$ - und  $\varrho$ -Werten wurden die Achsenelemente  $a:b:c = 0,6900:1:0,4137$  und  $\beta = 99^{\circ}00'$  berechnet.

Die Brechungsindices wurden mit dem Kleinschen Totalreflektometer bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle IV angegeben. In dieser Tabelle sind auch die aus den Brechungsindices gefolgerten Grössen für die Doppelbrechung wiedergegeben. Die maximale Doppelbrechung wurde der Kontrolle halber nach der Kompensationsmethode bestimmt (Tabelle 5).

Die Grösse des Winkels der optischen Achsen wurde in den Spaltflächen nach (010) indirekt mittels des Standarddiagramms von Berek mit  $2V = +54^{\circ}$  bestimmt. Die unmittelbare Bestimmung in Schnitten, die ungefähr senkrecht zur spitzen Bisektrix hergestellt wurden, wurde theodolitkonoskopisch mit  $2V = +55^{\circ}54'$  (Mittel aus 2 Bestimmungen) und  $r < v$  ausgeführt.

Chemische Analyse: CaO 32,56; SO<sub>3</sub> 46,84; H<sub>2</sub>O 20,98; insgesamt 100,38. In der Abb. 3 ist die DTA-Kurve wiedergegeben. In der Tabelle VI ist die Menge der spektrographisch bestimmten Nebenbestandteile angegeben.

Angenommen am 22. März 1971.

»JUCEMA«, Zagreb, Prilaz JNA 30