

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
ZAVOD ZA MINERALOGIJU, PETROLOGIJU I MINERALNE SIROVINE

MAGDALENA MIRT, univ. bacc. ing. geol.

**IZVORIŠTE LITIJA U PEGMATITIMA I GRANITOIDIMA S PLANINE CER,
SAVA-VARDAR ZONA**

Zagreb, 2022.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof.dr.sc. Sibile Borojević Šoštarić i predan je na natječaj za dodjelu rektorove nagrade Sveučilišta u Zagrebu u akademskoj godini 2021./2022.

KORIŠTENE OZNAKE I KRATICE

HFSE - High Field Strength Element

LILE - Large Ion Lithophile Element

km - kilometer

ppm – parts per milion

kbar - kilobar

Li – litij

B - bor

XRD – rendgenska difrakcija na prahu (eng. X-ray Diffraction)

AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija

$\mu\text{SV/h}$ – mikrosievert po satu

θ - upadni kut rendgenskih zraka

hkl – oznake Müllerovih indeksa

d – razmak mrežnih ravnina

ICP-MS – masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme

ICP-AES – spektrometrija emisije iz induktivno spregnute plazme

°C – Celzijev stupanj

N+ - ukršteni nikoli

ml – mililitar

kV – kilovolt

mA - miliamper

KORIŠTENE KRATICE MINERALA (prema Slovenec i Bermanec, 2006)

Brl - beril

Bt - biotit

Grt - granat

Qtz - kvarc

Ms - muskovit

Or - ortoklas

Pl – plagioklaa

Sadržaj

1	UVOD	1
2	CILJ I HIPOTEZA RADA.....	3
3	GEOGRAFSKE KARAKTERISTIKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	4
4	GEOLOŠKA PODLOGA	6
5	UZORKOVANJE.....	12
6	ANALITIČKE METODE	13
6.1	ANALIZA PRIRODNE RADIOAKTIVNOSTI.....	14
6.2	POLARIZACIJSKA MIKROSKOPIJA.....	15
6.3	MAGNETSKA SEPARACIJA	16
6.4	RENDGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU	18
6.4.1	PRINCIP RADA	18
6.5	ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA	20
6.5.1	PRIPREMA UZORAKA	20
6.5.2	PRINCIP RADA	21
6.6	MASENA SPEKTROMETRIJA IZ INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME (ICP-MS) I SPETROMETRIJA EMISIJE IZ INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME (ICP-AES)	22
7	REZULTATI ANALIZA	23
7.1	ANALIZA PRIRODNE RADIOAKTIVNOSTI.....	23
7.2	PETROGRAFSKA ANALIZA METODOM POLARIZACIJSKE MIKROSKOPIJE	24
7.2.1	KLORITIZACIJA	24
7.2.2	SERICITIZACIJA.....	26
7.3	ANALIZA REZULTATA RENDGENSKE DIFRAKCIJE NA PRAHU	28
7.4	ANALIZA REZULTATA ATOMSKE APSORPCIJSKE SPEKTROMETRIJE	30
7.5	ANALIZA REZULTATA MASENE SPEKTROMETRIJE IZ INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME.....	32

8	DISKUSIJA.....	33
8.1	POST-MAGMATSKE PROMJENE I NJIHOVA POVEZNICA S MINERALOGIJOM.....	33
8.2	POST-MAGMATSKE IZMJENE I NJIHOVA POVEZNICA S UDJELOM LITIJA 35	
8.3	IZVORIŠTE LITIJA.....	36
8.4	KORELACIJA SA SLIČNIM TIPOVIMA ALTERACIJA U SVIJETU.....	37
9	ZAKLJUČAK	39
10	ZAHVALE.....	41
11	LITERATURA.....	42
	Sažetak	44
	Summary	45

Popis slika

Slika 3-1. Geografski položaj planine Cer. Preuzeto s <i>Google Earth</i> ,	5
Slika 4-1. Tektonske jedinice Alpa, Dinarida, Helenida i Karpara prema Ustaszewski i dr., (2010).	6
Slika 4-2. Geografska i geološka karta Srbije i Cera (Lazić i dr., 2009.)	7
Slika 4-3. Pojednostavljena geološka karta Cera (Koroneos i dr., 2010). 1- neogenski i kvartarni sedimenti, 2 - kontaktnometamorfne stijene, 3 - kvarc monzoniti do kvarc monzodioriti, 4 - granodioriti do kvarc monzoniti sa Stražanice, 5 - dvotinjčasti graniti, 6 – paeozojski škriljavci, crni peterokut – mafitne enklave, LF – lešnički rasjed	9
Slika 5-1. Geološka karta Cera s područjima uzorkovanja (Mojsilović i dr., 1960-1968 i Zavod za geološka i geofizička istraživanja, 1959-1966).	12
Slika 6-1. Mjerenje prirodne radioaktivnosti na uzorku Geiger-Müllerovim brojačem	14
Slika 6-2. Standardni uvjeti pri magnetnoj separaciji.	17
Slika 6-3. Usitnjavanje uzorka u ahatnom tarioniku.	17
Slika 6-4. a) Odvage po 0,5 grama uzorka b) otopine u digestijskom bloku	20
Slika 6-5. Pripremljene otopine za kalibraciju uređaja.	21
Slika 7-1.a) i b) Kloritizirani biotit u uzorku C10. N+. Na slici b) vidljiva anomalna interferencijska boja karakteristična za klorit (Mirt, 2021).	25
Slika 7-2. Sericitizacija u uzorku C12. N+ (Mirt, 2021).	27
Slika 8-1 Grafički prikaz prosječnog udjela litija prema stupnju kloritizacije.	35
Slika 8-2 Grafički prikaz prosječnog udjela litija prema stupnju sericitizacije	36

Popis tablica

Tablica 6-1 Uzorci i odabrane analitičke metode.....	13
Tablica 7-1 Rezultati analize prirodne radioaktivnosti.	23
Tablica 7-2 Kloritizacija u granitoidima i pegmatitima s Cera.....	24
Tablica 7-3. Sericitizacija u granitoidima i pegmatitima s Cera.....	26
Tablica 7-4 Mineralni sastav dobiven XRD analizom.	29
Tablica 7-5 Udio litija u uzorcima dobiveni metodom AAS	31
Tablica 7-6. Rezultati dobiveni metodom ICP-MS.....	32

1 UVOD

Cer je magmatska intruzija lakolitnog tipa. Kompozitne je građe i primarno se sastoji od granitoidnih stijena nastalih iz I- i S-tipa magme, a prilikom intruzije lakolitnog plutona došlo je do kontaktnog metamorfizma okolnih stijena koje pripadaju hornfels facijesu (Koroneos i dr, 2010).

Granitoidi su kiseli intruzivi zrnate strukture. Prema omjeru plagioklasa i alkalijskih feldspata detaljnije se mogu klasificirati na alkalni granit, granit, kvarc monzonit, granodiorit i kvarcdiorit. Nastaju iz kiselih magmi u kojima sadržaj SiO_2 komponente prelazi 62% i najčešće se pojavljuju u obliku batolitnih intruzija. Glavni minerali su kvarc, plagioklas, alkalijski feldspat. U značajnijim količinama mogu se pojaviti i biotit, muskovit i amfibol.

Pegmatiti su žilne magmatske stijene kristalizirale iz kiselih magmi u pegmatitnom stadiju kristalizacije. Struktura im je krupnozrnata. Glavni minerali su kvarc, K-feldspat i plagioklas te muskovit. Turmalin, topaz, beril i drugi rijetki minerali inkompatibilnih elemenata mogu se pojaviti kao akcesorni minerali. Pegmatiti mogu biti od visoke važnosti kao stijene domaćin rudnih minerala zbog obogaćenja na LILE (*large ion lithophile element*) i HFSE (*high field strenght element*) elementima. Najčešće se pojavljuju uz granitne intruzije, a nastaju izdvajanjem volatila bogate H_2O fluidne faze iz gušće silikatne taljevine (Robb, 2005).

Pegmatite karakterizira zonalna građa. U rubnoj zoni pegmatit je u kontaktu s granitnim plutonom, gdje je tipična sitnozrnata struktura, a glavni minerali su K-feldspat i plagioklas albit. Prelaskom iz rubne zone prema jezgri raste udio kvarca, dok je jezgra sastavljena isključivo od kvarca. Pegmatiti obogaćeni rijetkim metalima i rijetkim elementima pojavljuju se u prijelaznoj zoni, između ruba i jezgre. Tlak na kojem se formiraju iznosi između 3 i 5 kbar. Prema elementima kojima su obogaćeni dijele se na LCT (litij-cezij-tantal) i NYF (niobij-itrij-fluor) pegmatite. LCT pegmatiti obogaćeni su na litiju, ceziju i tantalu i asocirani su s granitima kristaliziranim iz S- ili mješovitog S-I tipa magme. NYF pegmatiti obogaćeni su na niobiju, itriju i fluoru i asocirani su granitima kristaliziranim iz I-tipa magme (Ridley, 2013).

Pegmatiti su važni kao mogući izvor ekonomski isplativih koncentracija tantala, kositra, cezija, urana i rubidija te berilija i litija (Ridley, 2013). Na cerskom području litij je, prema Lazić i dr. (2009) vezan uz pegmatite, a navedeni autori postavljaju i pitanje je li pojava litija na području Cera povezana s pojavom litijskog minerala jadarita na području Loznice. Tančić i dr. (2010) povezali su pojavu berila u pegmatitima s njihovim obogaćenjem na litiju.

U ovom radu mikroskopski je analiziran stupanj kloritizacije i sericitizacije na odabranim uzorcima. Kloritizacija i sericitizacija spadaju u hidrotermalne alteracije. Prema Slovencu (2014) do hidrotermalnih alteracija dolazi na temperaturama između 400° i 100°C kada stijena dolazi u kontakt s hidrotermalnim otopinama koje su nositelj mnogih otopljenih spojeva.

Kloritizacija utječe uglavnom na feromagnezijske silikate, što je u slučaju analiziranih uzoraka alteracija biotita i amfibola u klorit (Slovenec i Bermanec, 2006). Najčešće je vidljiva kao promjena interferencijske boje u anomalnu plavu karakterističnu za klorit.

Sericitizacija utječe na alkalijske feldspate i plagioklase. U reakciji nastaje sitnolistićavi bijeli tinjac koji je pod polarizacijskim mikroskopom bezbojan, a karakteriziraju ga sitan, igličast habitus i žive interferencijske boje II. reda (Slovenec, 2014).

2 CILJ I HIPOTEZA RADA

Cilj rada:

Utvrđiti minerale nosioce litijske anomalije na području planine Cer.

Korištene su metode određivanja prirodne radioaktivnosti, polarizacijska mikroskopija, magnetska separacija, rendgenska difrakcija na prahu, atomska apsorpcijska spektrometrija i masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme. Proučavane stijene su granitoidi i pegmatiti

Hipoteza rada:

Litij se nalazi u feldspatima i sekundarnim mineralima koji nastaju procesima izmjene feldspata.

3 GEOGRAFSKE KARAKTERISTIKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

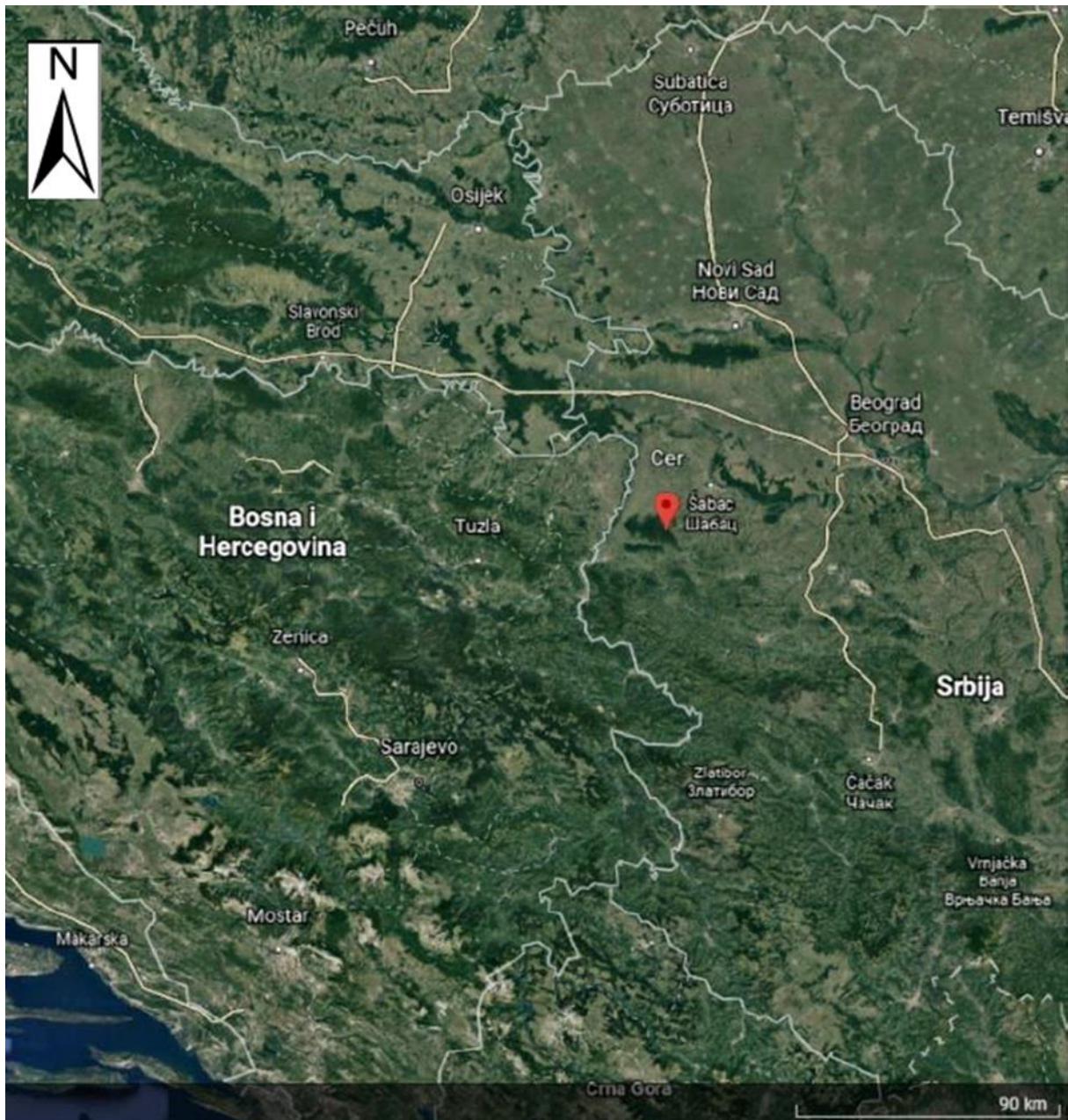
Planina Cer nalazi se na sjeverozapadu Republike Srbije, u blizini granice s Federacijom Bosnom i Hercegovinom i na 80 kilometara udaljenosti od Beograda te na svega 10-ak kilometara udaljenosti od Loznice (slika 3-1). Nalazi se na prijelazu iz ravničarskog prema brdovitom dijelu Srbije, a omeđena je rijekom Savom i njenom ravnicom na sjeveru, rijekom Lešnicom na jugu, rijekom Drinom na zapadu i Cerskom rekom i Dobravom na istoku.

Planina Cer je pravca pružanja sjeverozapad-jugoistok, a proteže se na duljini od 15 kilometara. Najviši vrh je Šančina nalazi se u središnjem dijelu masiva, a nadmorska visina mu iznosi 687 metara

Područje planine Cer nije naseljeno, ali ima veliki povijesni značaj zbog Cerske bitke iz Prvog svjetskog rata i ostataka Vidnog grada, Trojanovog grada te Kosaninog grada.

Klima na cerskom području je umjereno topla kontinentalna, što pogoduje obilnoj vegetaciji koju čine livadno cvijeće, nisko raslinje i listopadno drveće poput bukve, graba i hrasta, od kojih je najviše hrasta cera po kojem je planina dobila ime.

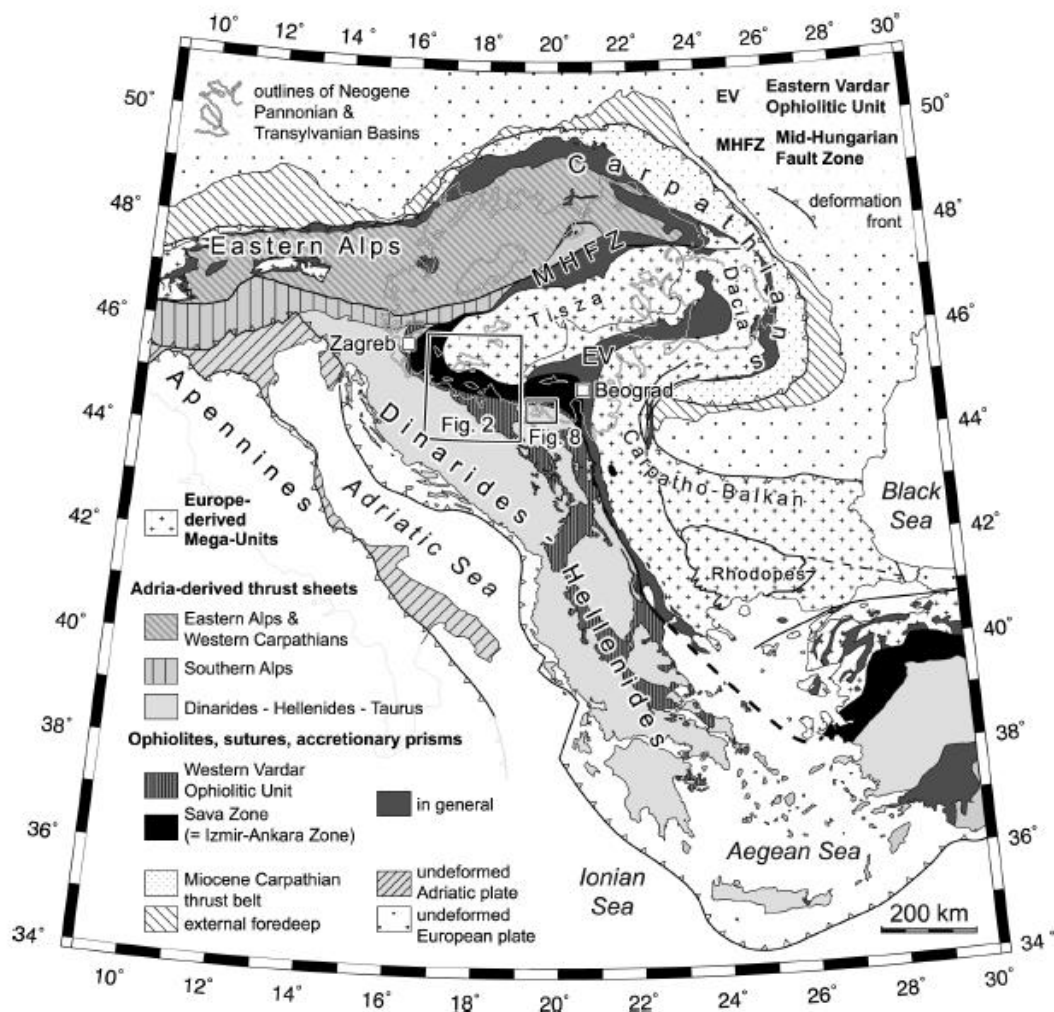
Rijeka Dobrava, duga 31 kilometar, izvire na planini Cer i nizvodno od Šapca se ulijeva u rijeku Savu.



Slika 3-1. Geografski položaj planine Cer. Preuzeto s *Google Earth*.

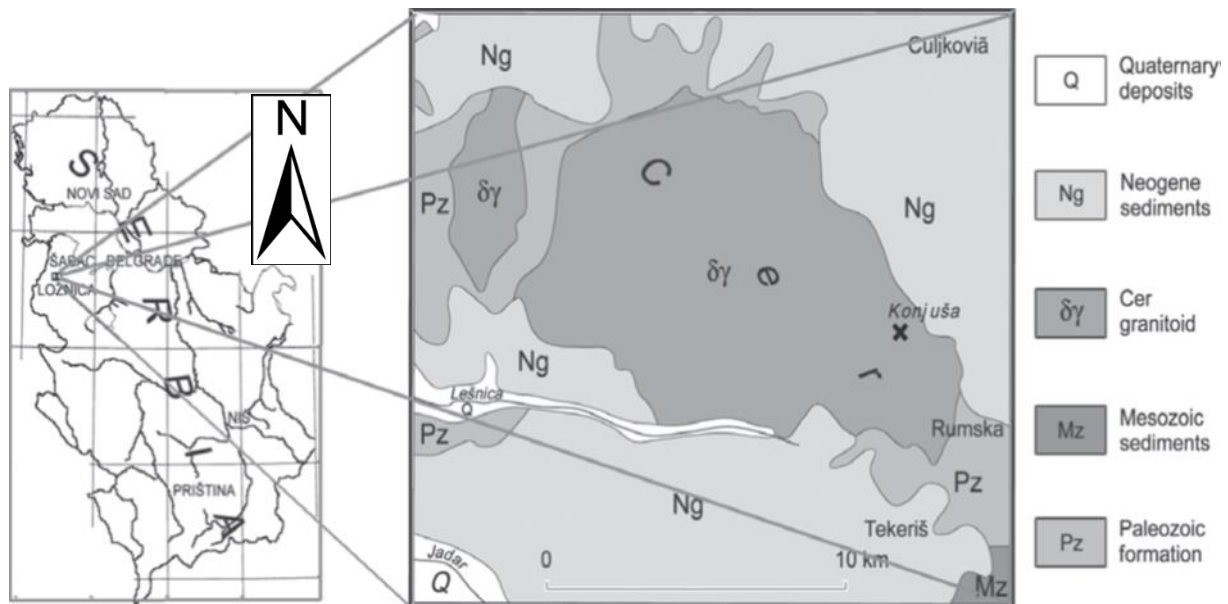
4 GEOLOŠKA PODLOGA

Cer, prema geološkim karakteristikama, spada u Sava-Vardar zonu. Radi se o graničnoj zoni koja predstavlja unutarnju tektostratigrafsku jedinicu Helenida i Dinarida dugoj oko 1000 km (slika 4-1). Ona predstavlja najsjeverniji dio konvergentne granice Jadranske mikroploče s pločama koje su bile dio Europske ploče. Zbog razlika u sastavu podijeljena je na Sava zonu i Vardar zonu. Prema toj podjeli, planina Cer spada u Sava zonu koju uglavnom čine post-hercinske metamorfne stijene, no u blizini Beograda litologija ove zone se mijenja u 50 km širok pojas u kojem se izmjenjuju ofioliti, magmatske i metamorfne stijene (Ustaszewski i dr., 2010).



Slika 4-1. Tektonske jedinice Alpa, Dinarida, Helenida i Karpara prema Ustaszewski i dr., (2010).

Planina Cer je složena magmatska intruzija veličine ~60 km². Lakolitojnog je oblika i pozicionirana je između južnog dijela Panonskog bazena i Dinarida (slika 4-2) (Koroneos i dr., 2011).



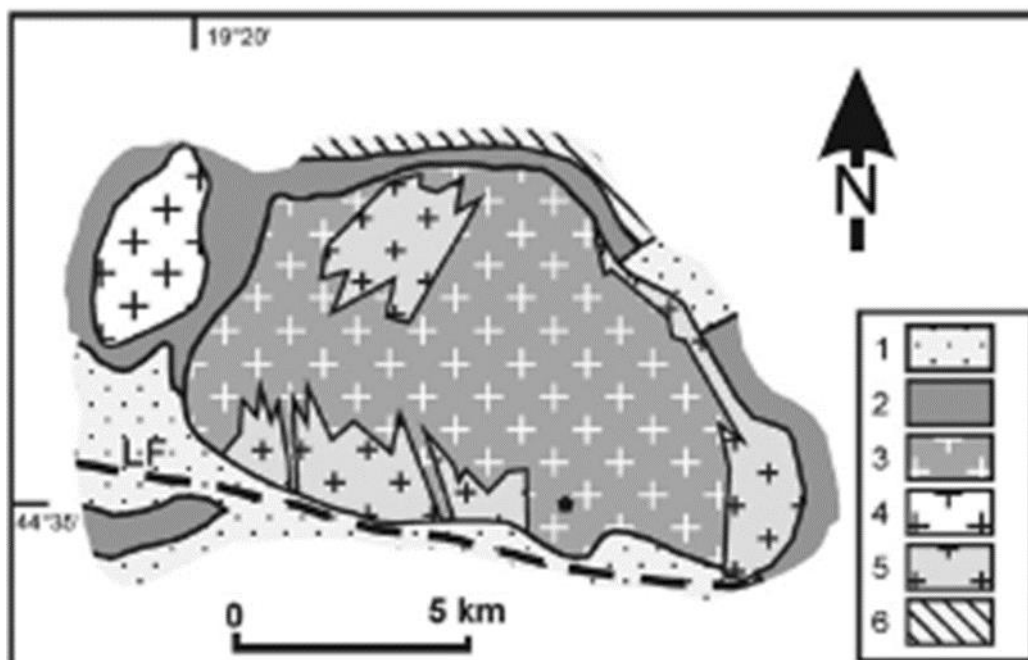
Slika 4-2. Geografska i geološka karta Srbije i Cera (Lazić i dr., 2009.)

Prema Koroneos i dr. (2010) cerski lakolit je formiran intruzijom u stijene niskog stupnja metamorfizma koje spadaju u facijes zelenih škriljavaca devonske do permske starosti. Gotovo cijelo intruzivno tijelo okruženo je spomenutim niskometamorfnim stijenama, no one nisu prisutne jedino s južne strane plutona zbog prekida prouzrokovanim lešničkim normalnim rasjedom čije pružanje istok-zapad.

Uz cersku intruziju geološki je vezana i intruzija Stražanica koja se nalazi s njene sjeverozapadne strane i pružanja je sjever-jug. Površina joj iznosi ~7 km², a od glavnog dijela cerskog plutona odvojena je uskim pojasom kontaktno-metamorfnih stijena. U okolini cerskog plutona zabilježene su kontaktno-metamorfne stijene različitog stupnja metamorfizma, koji je najjači upravo oko Stražanice. Zbog toga se u okolini Cera mogu pronaći stijene koje nisu prošle metamorfozu i turmalinski hornfels. Područje oko Stražanice bilo je jače zahvaćeno kontaktno-metamorfnim procesima, pa se tako tamo nalaze andaluzitni, biotitni i granatni hornfels (Koroneos i dr., 2010).

Koroneos i dr. (2010) podijelili su cerske granitoidne stijene na tri skupine s obzirom na njihov petrografski sastav: kvarc monzonit – kvarc monzodiorit, dvotinjčasti granit i granodiorit – kvarc monzonit sa Stražanice. Uz to, na cerskom području utvrđene su i izolirane mafitne enklave. One su prisutne isključivo unutar kvarc monzonita – kvarc monzodiorita i dimenzija su oko 5x10 cm. Struktura im je zrnata, a zrna su većinom hipidiomorfne habitusa. Glavni minerali su amfibol (do 73%), plagioklas iz reda andezina (~16%) i biotit (~8%), dok se kao akcesorni pojavljuju K-feldspat, titanit, apatit, epidot i alanit. Struktura dvotinjčastih granita je sitno- do srednjezrnata, a minerali su hipidiomorfne habitusa. Glavni minerali su kvarc (29-41%), K-feldspat (27-38%), plagioklas iz reda albita i oligoklasa (14-32%), muskovit (5-15%) i biotit (<5%). Kao akcesorni minerali pojavljuju se granat, turmalin, apatit, cirkon i rutil. Kvarc monzodioriti u sjevernim dijelovima intruzije pokazuju folijaciju. Boja im je siva, a struktura zrnata. Habitus zrna je alotriomorfan. Glavni minerali su kvarc (~27%), K-feldspat (~26%), plagioklas iz reda oligoklasa i andezina (~30%), biotit (8-18%) i hornblenda (0-8%). U ovim stijenama se kao akcesorni minerali pojavljuju titanit, alanit, cirkon, apatit, epidot, magnetit i ilmenit. Granodioriti do kvarc-monzoniti sa Stražanice su svijetlosive boje, hipidiomorfni i zrnate strukture. Glavni minerali su kvarc (~25%), plagioklas iz reda oligoklasa (~47%), K-feldspat (~15%) i biotit (~10%). Akcesorni minerali su muskovit, cirkon, apatit, alanit, epidot i titanit.

Kao što je prikazano na slici 4-3, središnji dio plutona građen je od kvarc monzonita – kvarc monzodiorita, dok se dvotinjčasti graniti pojavljuju na rubovima intruzije i u dajkovima koji ju presijecaju.



Slika 4-3. Pojednostavljena geološka karta Cera (Koroneos i dr., 2010). 1- neogenski i kvartarni sedimenti, 2 - kontaktnometamorfne stijene, 3 - kvarc monzoniti do kvarc monzodioriti, 4 - granodioriti do kvarc monzoniti sa Stražanice, 5 - dvotinjčasti graniti, 6 – paeozojski škriljavci, crni peterokut – mafitne enklave, LF – lešnički rasjed

Prema Lazić i dr., (2009) na području planine Cer zabilježena je povišena prirodna radioaktivnost koja potječe iz uranskih minerala meta-autunita. Meta-autunit pojavljuje se u obliku sitnih žutih kristala veličine 1-2 mm koji najčešće ispunjavaju pukotine u prethodno navedenim stijenama, a pripada skupini uranskih minerala te je prvi čisti uranski mineral pronađen na području Srbije.

Na slici 4-2 posebno je istaknut lokalitet Konjuša, na kojem je zabilježena pojava litijem bogatih pegmatita. Glavni minerali u takvim pegmatitima su kvarc, K-feldspat, tinjci i litijski piroksen spodumen. Kao akcesorni minerali mogu se pojaviti granat, turmalin i beril. Navedeni litijem bogati pegmatiti bili su izloženi hidrotermalnim alteracijama koje su uzrokovale pucanje stijene i prelazak spodumena u hidrogenizirani muskovit. Nastale pukotine zapunjene su sekundarnim kvarcom, željeznim hidroksidima i meta-autunitom. Pojave litija povezuju se s početnim stadijem metasomatoze, dok je za kasnije stadije karakteristično povećanje u udjelu kositra, urana, berilija, niobija i tantala. Kao posljedica alteracijskih procesa na Ceru je pronađeno više od 50 mineralnih vrsta. Prema prvotnim nalazima, litijska mineralizacija na cerskom području potječe od spodumena i berila i vezana je uz pegmatite (Lazić i dr., 2009).

No, novi nalazi litijskog minerala jadarita (Stanley i dr, 2007) svega 10 km od Konjuše upućuju na preispitivanje podrijetla litijske mineralizacije na tom području.

Prema Karamati i Cvetkoviću (1994) Cer spada u pojas tercijskih stijena paralelan južnom rubu Pnonskog bazena zajedno s Bukuljom, Brajkovcem, Bogatićem, Motajicom i Prozarom. Cerski granitoidni pluton pripada oligocensko-miocenskom pojasu Bukulja-Cer-Motajica. Spomenuti autori zaključili su da su granitoidne stijene na navedenom području formirane u 3 faze. U prvoj fazi, od prije 30 do 25 milijuna godina, iz I-tipa magmi formirani su hornblendom bogati granodioriti. Prije 20 milijuna godina dogodilo se taljenje uz rub pojasa Bukulja-Cer-Motajica prilikom kojeg su nastali biotitni granodioriti sa Stražanice. Oni vuku podrijetlo iz I-tipa magmi. Nakon toga, prije 18 milijuna godina, dolazi do intruzije S-tipa magmi iz kojih su kristalizirali muskovitni graniti.

Detaljniji pregled podrijetla magmi iz kojih su kristalizirali cerski granitoidi dali se Koroneos i dr. (2010). Zaključili su da oligocenski granitoidi s cerskog područja kristalizirali iz I-tipa magme koja je plašnog podrijetla, dok su miocenski granitoidi kristalizirali iz S-tipa magme koja vuče porijeklo iz donjeg dijela kore. Granitoidi s područja Cera i Bukulje i oligocenski granitoidi s područja Dinarida razlikuju se po petrografskim i geokemijskim svojstvima po tome što granitoidi iz dinaridskog područja vuku podrijetlo iz I-tipa magme i nastali su u drugačijim geodinamičkim uvjetima u usporedbi s cerskim granitoidima.

Prema Cvetković i dr. (2002) nastanak Cera, Stražanice, Bukulj i Brajkovca povezan je s kolizijskom i post-kolizijskom tektonikom u paleogenu i neogenu.

Prema Lazić dr. (2009) razvoj cerskih dvotinjskih granitoida uvjetovan je metasomatoom granodiorita i kvarc monzonita. Proces alteracije minerala započeo je biotitizacijom hornblende, a završio grazenizacijom.

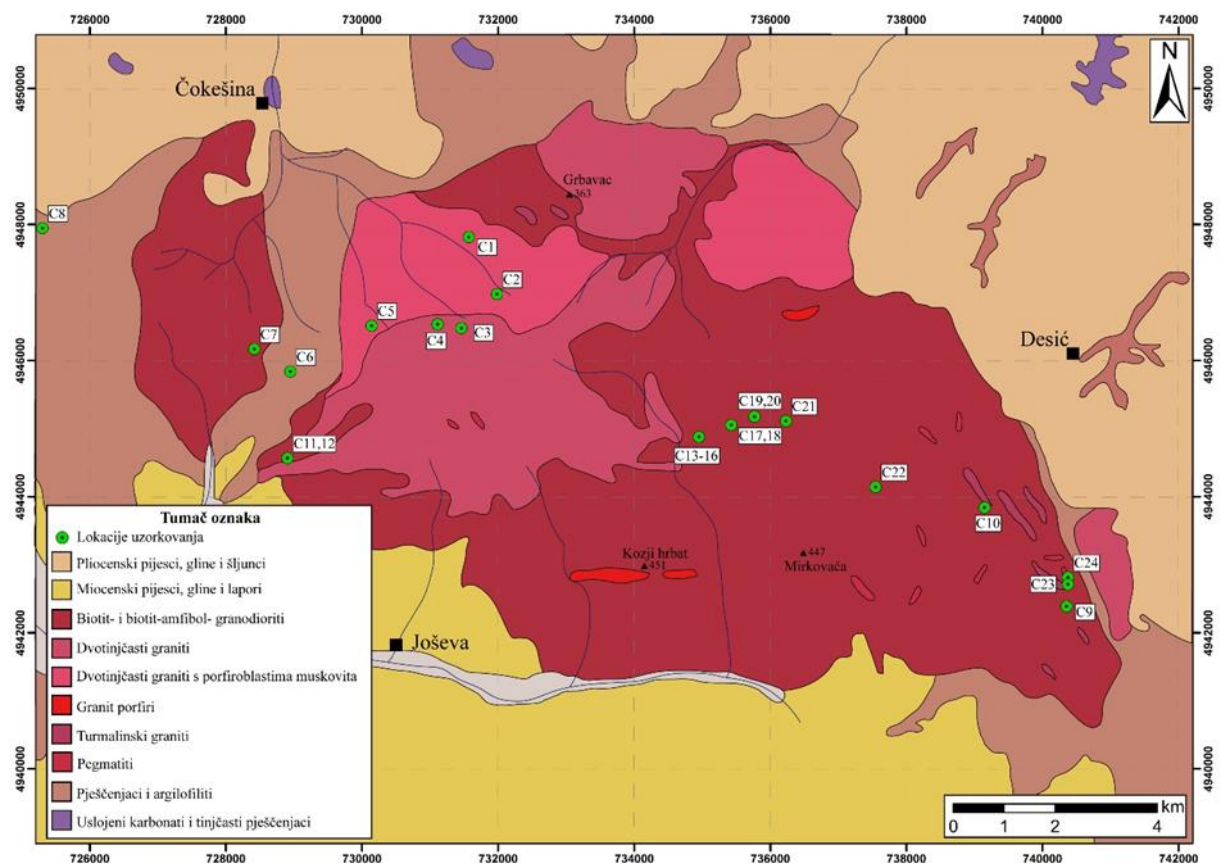
Starost stijena određivana je kalij-argon metodom radiometrijskog datiranja. Cvetković i dr. (2002) određuju starost kvarc monzodiorita na 26-21 milijuna godina prema hornblendu i na 19-16 milijuna godina na biotitu i feldspatu te starost dvotinjskih granita na 17-15 milijuna godina na tinjcima. Knežević i dr. (1994) odredili su starost mafitnih enklava na biotitu, feldspatu (K-feldspatu i plagioklasu) i amfibolu. Starost amfibola je 26 milijuna godina, a najmlađi je feldspat čija starost iznosi 17,5 milijuna godina. Starost kvarc monzonita do kvarc monzodiorita određena je u Koroneos i dr. (2010) na biotitu, feldspatu i hornblendu. Analizom hornblende dobivene su starosti od oko 21 milijun godina, dok je analiza biotita pokazala starost od 17 milijuna godina, a feldspata 16 milijuna godina. Kod analize starosti granodiorita i kvarc

monzoita sa Stražanice u Knežević i dr. (1997) analizirani su biotit i feldspat koji su pokazali starost od 17 i 19 milijuna godina. Najmlađi od spomenutih vrsta stijena su dvotijncasti graniti. Njihova starost analizirali su Koroneos i dr. (2010) na muskovitu, biotitu i feldspatu. Svi navedeni pokazali su starost između 15 i 16 milijuna godina.

Tančić i dr. (2010) pokazali su da beril u cerskim pegmatitima pokazuje značajno odstupanje od idealne formule berila. Analizirali su uzorak berila za koji se pokazalo da pripada natrijsko-litijskim berilima. Sadrži između 0-2 težinskih % natrija i do 0,6 težinskih % litija te nizak udio cezija. Rezultati analiza upućuju na to da su pegmatiti u kojima se pojavljuje ovakav tip berila obogaćeni litijem.

5 UZORKOVANJE

Na području planine Cera prikupljena su 24 uzorka s lokacija označenih na geološkoj karti Cera (slika 5-1). U radu Mirt, 2021. na uzorcima C2, C10, C12, C14, C17a i C17b, C21a i C21b, C22a i C22b te C23 provedene su makroskopska i mikroskopska mineraloško-petrografska analiza u svrhu određivanja mineralnog sastava. Prilikom izrade tog rada stijene su klasificirane na dvotinčaste granitoide s udjelom biotita puno većim od udjela muskovita u koje spadaju C10, C17a, C21a i C22a i na granitoide s udjelom muskovita većim od udjela biotita u koje spadaju C2, C12, C14 i C23 te na pegmatite u koje spadaju C17b, C21b i C22b.



Slika 5-1. Geološka karta Cera s područjima uzorkovanja (Mojsilović i dr., 1960-1968 i Zavod za geološka i geofizička istraživanja, 1959-1966).

6 ANALITIČKE METODE

U tablici 6-1 prikazani su analizirani uzorci te analitičke metode koje su provedene. Metoda ispitivanja prirodne radioaktivnosti, polarizacijska mikroskopija, magnetna separacija i AAS provedene su u laboratorijima Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Metoda ICP-MS provedena je u akreditiranom laboratoriju *MS Analytical Laboratory* u Langleyju, Kanada.

U daljnjim tabličnim prikazima u tekstu, osim u tablici 6-3, uzorci su grupirani prema intenzitetu kloritizacije. Zelenom bojom označeni su uzorci s udjelom klorita većim od 5%, žutom bojom uzorci s udjelom klorita između 1 i 3%, a crvenom bojom uzorci s udjelom klorita manjim od 1%. Uzorak C21b prikazan je bijelom bojom jer za njega ne postoji mikroskopski preparat te nije bilo moguće provesti analizu kloritizacije.

Tablica 6-1 Uzorci i odabrane analitičke metode.

BROJ UZORKA	TIP STIJENE	ANALIZA PRIRODNE RADIOAKTIVNOSTI	POLARIZACIJSKA MIKROSKOPIJA	MAGNETNA SEPARACIJA	AAS (Li)	ICP-MS (Li)
C10	granitoid Bt>>Ms	+	+	+	+	+
C21a	granitoid Bt>>Ms	+	+	+		
C22a	granitoid Bt>>Ms	+	+	+		
C14	granitoid Ms>Bt	+	+		+	+
C17a	granitoid Bt>>Ms	+	+	+		
C2	granitoid Ms>Bt	+	+		+	+
C12	granitoid Ms>Bt	+	+			+
C17b	pegmatit	+	+		+	+
C22b	pegmatit	+	+		+	+
C23	granitoid Ms>Bt	+	+		+	+
C21b	pegmatit	+			+	+

6.1 ANALIZA PRIRODNE RADIOAKTIVNOSTI

Na uzorcima C2, C10, C12, C14, C17a, C17b, 21a, C21b, C22a, C22b i C23 izvršena je analiza prirodne radioaktivnosti pomoću Geiger-Müllerovog brojača.

Uređaj se sastoji od Geiger-Müllerove cijevi i elektronike za obradu mjerenja. Unutar cijevi nalazi se komora ispunjena inertnim plinom poput argona, neona ili helija koji se nalazi na niskom tlaku. U komori se nalaze dvije elektrode, anoda i katoda. Cijev je najčešće izrađena od metala ili stakla, a unutrašnjost joj je obložena metalom. Kada ionizirajuće zračenje pogodi cijev, dolazi do ionizacije molekula plina. Ona može biti izravna ili indirektna, pomoću sekundarnih elektrona proizvedenih u stijenkama cijevi. Elektrode u cijevi stvaraju jako električno polje koje ubrzava elektrode prema anodi, a ione prema katodi. u blizini anode elektroni se sekundarno ioniziraju. Zbog te ionizacije nastaje elektronska lavina. Elektroni se nakon toga brzo kreću prema anodi, dok su pozitivni ioni sporiji i smanjuju jakost električnog polja. Zbog potpune ionizacije plin oko anode kratko se zatvara strujni krug i na otporniku u vanjskom dijelu tog kruga dolazi do nastanka naponskog impulsa. Taj impuls dolazi na kondenzator i do električnog brojila gdje se registrira i na ekranu se prikazuje očitavanje (Sudar, 2016).

Mjerena je jačina β i γ zračenja na način da se uređaj prislonio uz uzorak, kao što je prikazano na slici. 6-1. Korišten je uređaj Gamma-Scout.



Slika 6-1. Mjerenje prirodne radioaktivnosti na uzorku Geiger-Müllerovim brojačem

6.2 POLARIZACIJSKA MIKROSKOPIJA

Metoda polarizacijske mikroskopije polazišna je metoda za determinaciju stijena i njihovog mineralnog sastava. Temelji se na činjenici da svaki mineral ima jedinstveni skup optičkih svojstava na temelju kojih se može determinirati sam mineral i stijena se mogu dobiti informacije o genezi stijene (Vrkljan i dr., 2018).

Za izradu preparata stijene su rezane na pločice dijamantnom pilom. Dimenzije uzoraka prilagođene su dimenzijama predmetnog stakalca. Nakon što se postigne debljina od 30 μm izbrusak se veže vezivom poznatog indeksa loma, u ovom slučaju kanada balzamom ($n=1,537$).

Korišten je petrografski mikroskopom OPTIKA B-1000 s povećanjima 5x, 10x, i 20x, a mikrofotografije su izrađene kamerom OPTIKA C-P6 FL pomoću softvera OPTIKA ProView.

6.3 MAGNETSKA SEPARACIJA

Uzorci su najprije usitnjeni čekićem kako bi prosijavanjem mogli dobiti frakciju željenih dimenzija zrna, a zatim prosijavani na sita 2 mm, 1mm, 0,5 mm, 0,250 mm i 0,125 mm. S obzirom na to da je za metodu rendgenske difrakcije na prahu potreban uzorak dimenzija praha, odlučeno je raditi s frakcijom od 0,125 mm. Uzorci C10, C17a, C21a i C22a su zbog višeg sadržaja teških minerala prvo separirani na Frantzovom izodinamskom magnetskom separatoru.

Prema Slovcu (2014) magnetska separacija zasniva se na principu djelovanja sile magnetskog polja na mineralne čestice koje se razlikuju po magnetskoj susceptibilnosti. Frantzov izodinamski magnetski separator sastoji se od elektromagneta s dva specijalno oblikovana raznoimena magnetska pola. Između njih je uski, dugački zračni procjep u koji se stavlja vibrirajući žlijeb koji se razdvaja na dva uzdužna žlijeba nakon približno trećine njegove dužine. Navedeni žlijeb i elektromagnet mogu se nagnuti za određeni broj stupnjeva oko poprečne i oko uzdužne osi. Prilikom sipanja kroz lijevak na mineralna zrna istovremeno djeluju dvije sile suprotnih smjerova (magnetska sila i sila teža) zbog čega će se magnetičnija zrna privučena magnetom kretati kroz gornji žlijeb, a manje magnetična ili dijamagnetična zrna kroz donji žlijeb. Magnetska sila se povećava proporcionalno električnoj struji, stoga se separacije mogu izvoditi uz različite jakosti struje i različite bočne nagibe. Na slici 6-2 prikazani su standardni uvjeti pri magnetnoj separaciji. S obzirom na mineralne sastave proučavanih stijena određenih u Mirt (2021) odlučeno je da će se separacija provesti uz jakost struje 0,8 A i nagib od 20° kako bi se u magnetičnu frakciju odvojili hornblenda, biotit i klorit.

Zbog toga što je analizirana vrlo sitna frakcija i zbog moguće proraštanja minerala, čistoća dobivenih frakcija nije savršena.

Magnet- ska fr.	postrani nagib 20 °		postrani nagib 5 °	
	Magnet- ska fr.	Magnet- ska fr.	Magnet- ska fr.	Nemagnet- ska fr.
0,4 A	0,8 A	1,2 A	1,2 A	1,2 A
ilmenit	hornblenda	diopsid	titanit	cirkon
granat	hipersen	tremolit	leukoxen	rutil
olivin	augit	enstatit	apatit	anatas
kromit	aktinolit	spinel	andaluzit	brukit
kloritoid	staurolit	staurolit (hell)	monazit	pirit
	epidot	(hell)	xenotim	korund
	biotit	miskovit		topas
	klorit	coisit		fluorit
		klinocoi		
	turmalin (dunkel)	sit		disten
		turmalin (hell)		silimatin
				anhidrit
				beril

Slika 6-2. Standardni uvjeti pri magnetnoj separaciji.

Kako bi se dobila frakcija s smanjenim udjelom kvarca kod uzoraka C17b, C21b i C22b uzorci su narezani na tanke pločice te slomljeni te je kvarc ručno odstranjen.

Svi uzorci su smljeveni do čestica dimenzija praha u ahatnom mlinu ili u ahatnom tarioniku prikazanim na slici 6-3.



Slika 6-3. Usitnjavanje uzorka u ahatnom tarioniku.

6.4 RENDGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU

Metoda rendgenske difrakcije na prahu je nedestruktivna metoda koja služi za dobivanje mineralnog sastavka uzorka. Ovom metodom analizirani su uzorci C2, C10, C14, C17a, C17b, C21a, C21b, C22a, C22b i C23. uzorci C2, C14 i C23 analizirani su bez separacije, kod uzoraka C10, C17a, C21a i C22a analizirane su magnetna i nemagnetna frakcija, a kod uzoraka C17b, C21b i C22b analizirane su frakcije s smanjenim udjelom kvarca.

6.4.1 PRINCIP RADA

Metoda rendgenske difrakcije na prahu je brza i nedestruktivna metoda pomoću koje se može dobiti mineralni sastav određene stijene.

Pri rendgenskoj difrakciji na prahu koriste se rendgenske zrake koje su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m. Rendgenske zrake dobivaju se pomoću rendgenske cijevi na način da su elektroni na izlazu iz užarene katode ubrzani velikom razlikom potencijala. Zbog toga udaraju u anodu velikom brzinom. U slučaju da se elektron na putu do anode ne sudari s nekim atomom, on ne gubi svoju energiju. No, u slučaju sudara s nekim atomom prisutnim u uzorku pri dovoljno velikoj brzini nastaje foton rendgenskih zraka (Slovenec, 2014).

Elektron vrlo rijetko gubi svu svoju energiju odjednom, već se pri prolasku kroz uzorak uzastopno sudara s nekoliko atoma i pri svakom sudaru gubi dio energije prilikom čega dolazi do stvaranja zračenja raznih valnih duljina, tj. kontinuiranog spektra zračenja. Osim kontinuiranog, postoji i linijski spektar zračenja. Linijsko zračenje karakteristično je za materijal anode, a nastaje kada je energija upadnog elektrona dovoljno velika da izazove izbijanje jednog od unutarnjih elektrona u atomu anode na viši energijski nivo ili da ga potpuno izbaci iz atoma (Slovenec, 2014).

Kod metode rendgenske difrakcijske analize većinom se koristi monokromatsko $K\alpha$ zračenje koje se dobiva pomoću odgovarajućeg filtra. Ako se koristi zračenje Cu-anode, najpogodniji je Ni-filtar koji gotovo potpuno apsorbira $K\beta$ zračenje. Zbog toga se može dobiti znatno monokromatizirano $CuK\alpha$ zračenje (Slovenec, 2014).

Prema Slovincu (2014) pojava difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj kristalnoj rešetki tumači se refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina. Ako na skup mrežnih ravnina razmaka d upada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom θ dio

tih zraka će proći kroz kristal, a dio će se odbiti pod istim kutom. Razlika u hodu između dvaju susjednih mrežnih ravnina je:

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

$$AB = d \sin \theta$$

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

Ako je ta razlika jednaka valnoj duljini ili cjelobrojnomo višekratniku valne duljine doći će do interferencije, što znači da će se zrake reflektirane na mrežnim ravninama pojačati. Iz toga proizlazi Braggov zakon prema kojem će do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina dolazi samo uz onaj upadni kut θ za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih mrežnih ravnina jednaka valnoj duljini ili njenom višekratniku (Slovenec, 2014).

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

S obzirom na to da svaka kristalna tvar ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku praha, pri određivanju mineralnog sastava analiziranog uzorka dobivena difrakcijska slika uspoređuje se s difrakcijskim podacima za pojedinačne kristalne tvari u *Powder Diffraction File* (PDF) (Slovenec, 2014).

Za dobivanje difrakcijskih slika analiziranih uzoraka korišten je Philipsov difraktometar 1710 s Bragg Brentano geometrijom i $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($U=40 \text{ Kv}$, $I=30 \text{ Ma}$).

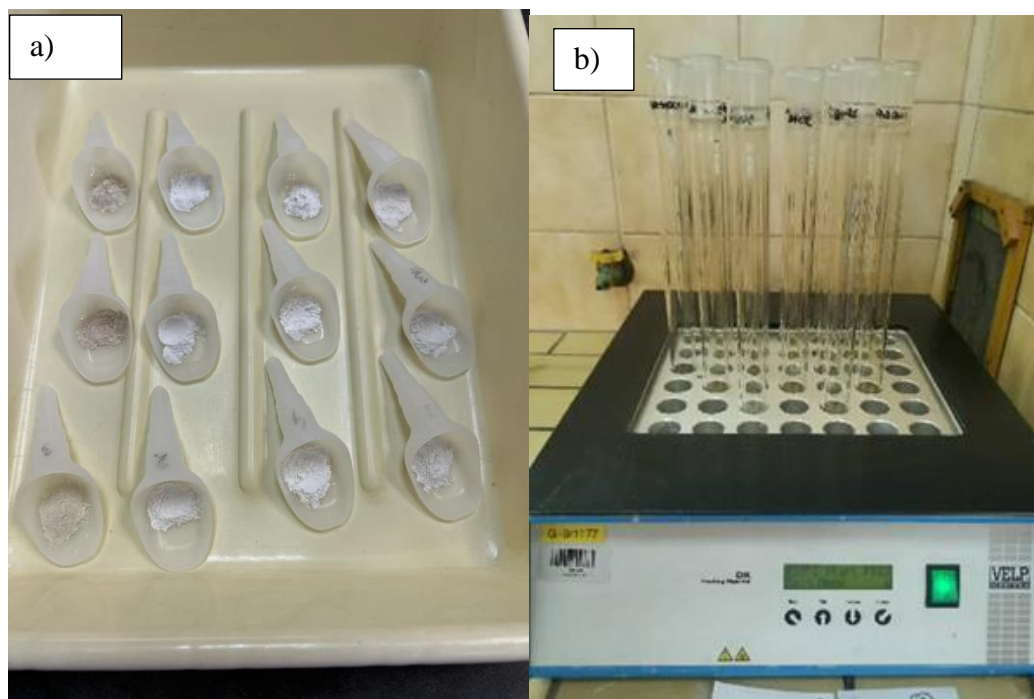
6.5 ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROMetriJA

Metodom atomske apsorpcijske spektrometrije analizirani su uzorci C2, C10, C14, C17b, C21b, C22b i C23. Kod uzorka C10 analizirane su magnetna i nemagnetna frakcija, a kod uzoraka C17b, C21b i C22b frakcije s smanjenim udjelom kvarca, dok su uzorci C2, C14 i C23 analizirani bez dodatne separacije.

6.5.1 PRIPREMA UZORAKA

Nakon što su uzorci analizirani XRD metodom, odabrani uzorci otopljeni su zlatotopkom kako bi se mogli analizirati metodom atomske apsorpcijske spektrometrije. Zlatotopka je otopina HCl i HNO₃ u omjeru 1:3. Prosječno 0,5 g uzorka (slika 6-4a) otopljeno je u 10 mL zlatotopke te je u otopinu dodana 1%-tna HNO₃ do volumena od 20 mL. Cijeli proces otapanja traje 24 sata, a odvija se u digestijskom bloku (slika 6-4b)

Uz otapanje uzoraka pripremljene su i 4 *blank* otopine koje sadrže samo zlatotopku.



Slika 6-4. a) Odvage po 0,5 grama uzorka b) otopine u digestijskom bloku

6.5.2 PRINCIP RADA

Prije samog početka mjerenja bilo je potrebno pripremiti standard otopine za kalibraciju uređaja. Pripremljene su otopine koncentracije litija 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 i 3 ppm na način da se standardna otopina litija proizvođača PerkinElmer, koncentracije litija 1000 ppm razrjeđivana 1%-tnom HNO_3 uz dodatak 5 mL cezijeveg klorida do volumena od 50 mL (slika 6-5) S obzirom na to da litij spada u skupinu zemnoalkalijskih metala, on se lakše ionizira nego apsorbira, što kviri spektar apsorbiranih zraka, što se sprječava dodatkom cezijeveg klorida.



Slika 6-5. Pripremljene otopine za kalibraciju uređaja.

Prema Hrvatskoj enciklopediji (2021) metoda atomske apsorpcijske spektrometrije zasniva se na apsorpciji vidljivog ili ultraljubičastog zračenja valnih duljina 190-860 nm, čiji je izvor u ovom slučaju šuplja katodna lampa. Anoda navedene lampe je izrađena od volframa, a katoda od elementa kojeg treba detektirati, što je u ovom slučaju litij. Valna duljina ove lampe je 670,8 nm, a izvor pobude atoma je plamen.

Otopina pripremljena u laboratoriju prethodno opisanim postupkom ulazi u instrument kroz cjevčicu i pomoću raspršivača se pretvara u aerosol koji se miješa s acetilenom i zrakom te se pali. Na taj način zrake elektromagnetnog zračenja prolaze kroz uzorak u plamenu, gdje dolazi do apsorpcije.

Korišten je spektrometar Perkin Elmer Aanalyst 700.

6.6 MASENA SPEKTROMETRIJA IZ INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME (ICP-MS) I SPETROMETRIJA EMISIJE IZ INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME (ICP-AES)

Prema Slovincu (2014) masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme i spektrometrija emisije iz induktivno spregnute plazme jedne su od najčešće korištenih metoda za analizu kemijskog sastava minerala i stijena. Za provođenje navedeni metode potrebno je oko 5 g čistog, nesepariranog uzorka. Usitnjeni uzorci se otapaju klorovodičnom, dušičnom, fluorovodičnom i perklornom. ICP-MS koristi se za određivanje elemenata u tragovima, a granica detekcije iznosi ispod 0,1 ppm. ICP-AES koristi se za određivanje glavnih oksida, a granica detekcije za SiO_2 i Fe_2O_3 iznosi 0,04%, za Al_2O_3 0,03% te 0,01% za ostale okside. Pri ICP-AES metodi koristi se fuzija litijevog borata. Gubitak žarenja određuje se razlikom u masi prije i nakon žarenja na 1000°C .

Iako je na uzorcima C2, C10, C12, C14, C17a, C21b, C22b i C23 provedena kompletna analiza, u okviru ovog rada prikazani su samo rezultati udjela litija.

7 REZULTATI ANALIZA

7.1 ANALIZA PRIRODNE RADIOAKTIVNOSTI

U tablici 7-1 su prikazani rezultati mjerenja prirodne radioaktivnostima. Svi uzorci pokazuju vrijednosti između 0,08 i 0,09 $\mu\text{Sv/h}$.

Tablica 7-1 Rezultati analize prirodne radioaktivnosti.

UZORAK	IZMJERENA RADIOAKTIVNOST ($\beta+\gamma$) [$\mu\text{Sv/h}$]
C10	0,089
C21a	0,089
C22a	0,08
C14	0,086
C17a	0,08
C2	0,086
C12	0,09
C17b	0,085
C22b	0,089
C23	0,083
C21b	0,088

7.2 PETROGRAFSKA ANALIZA METODOM POLARIZACIJSKE MIKROSKOPIJE

Nad uzorcima C2, C10, C12, C14, C17a, C17b, C21a, C22a i C22b te C23 provedena je detaljnija analiza stupnja izmjene primarnih minerala. Uzorak C21b nije zahvaćen mikroskopskim preparatom.

7.2.1 KLORITIZACIJA

Tablica 7-2 Kloritizacija u granitoidima i pegmatitima s Cera.

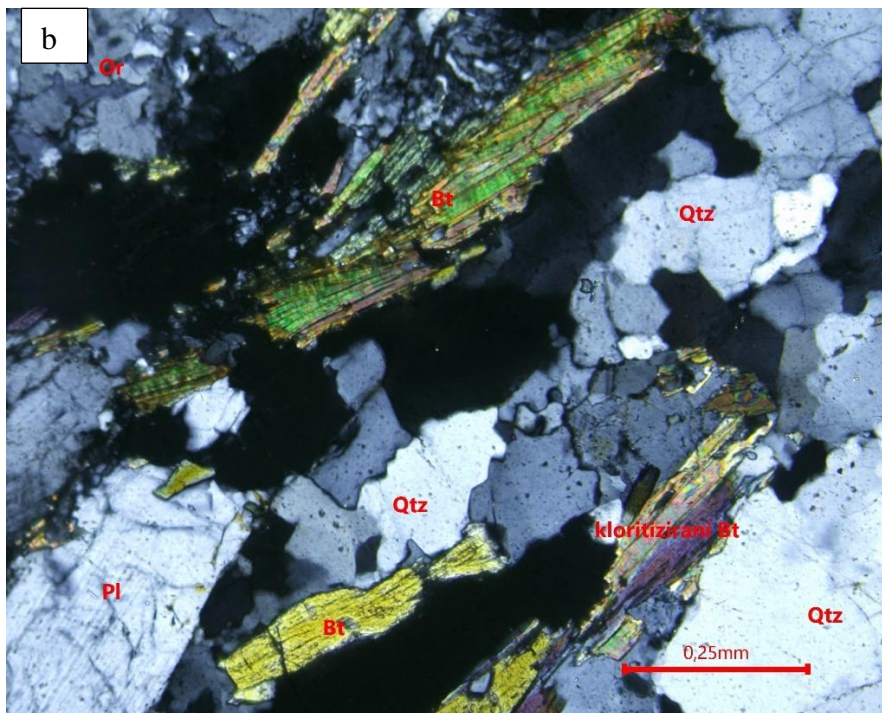
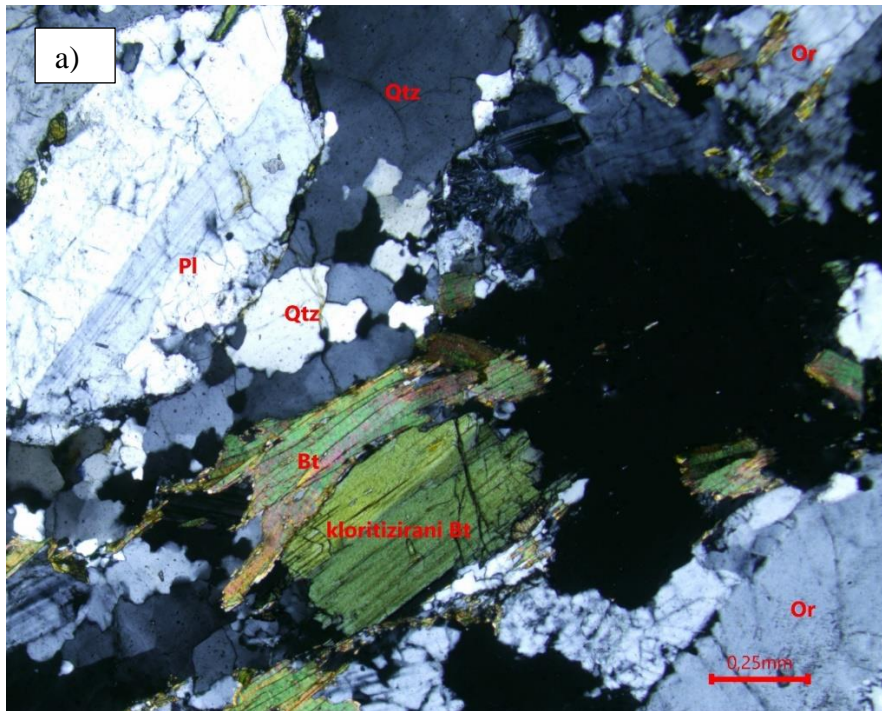
KLORITIZACIJA U GRANITOIDIMA I PEGMATITIMA S CERA				
UZORAK	STUPANJ KLORITIZACIJE	% KLORITIZACIJE U ZAHVAĆENIM MINERALIMA	MODALNI UDIO KLORITA [%]	UDIO LITIJA DOBIVEN ICP-MS ANALIZOM [ppm]
C10	Bt i Hbl djelomično	Bt 50%, Hbl 10-15%	≈5%	406,4
C21a	slabo do djelomično Bt	30-40% Bt	≈5%	-
C22a	početno do djelomično Bt	≈25%Bt	≈5%	-
C14	djelomično do zrazito Bt	>50% Bt	≈3%	62,5
C17a	slabo Bt	20% Bt	2%	-
C2	slabo do djelomično Bt	≈60%	≈1-2%	70,7
C12	nema	-	-	30,4
C17b	nema	-	-	50,1
C22b	nema	-	-	97,1
C23	nema	-	-	89,2

U tablici 8-2 dan je pregled stupnja izmjene određenih minerala u uzorcima u klorit te usporedba s udjelom litija dobivenog ICP-MS metodom. Uzorci su podijeljeni prema intenzitetu kloritizacije u tri skupine. U prvu skupinu spadaju uzorci u kojima je udio klorita jednak ili veći 5%, a to su C10, C21a i C22a. U drugu skupinu spadaju uzorci u kojima je udio klorita između 1-3%, a to su C14, C17a i C2. U treću skupinu spadaju uzorci u kojima je udio klorita manji od 1%, a to su C12, C17b, C22b i C23.

Klorit se prepoznaje po zelenoj boji, pleokroizmu te najčešće anomalno plavoj interferencijskoj boji, no ona nije uvijek vidljiva.

U uzorcima C12, C17b, C22b i C23 nije utvrđena kloritizacija. Od ostalih uzoraka, kloritizacijom je najmanje zahvaćen uzorak C2 u kojem udio klorita iznosi 1-2% te slabo do djelomično zahvaća više od polovice biotita. Najveći stupanj izmjene je u uzorku C10 (slika 7-

1), gdje je modalni udio klorita veći od 5%, a slabo do djelomično je izmijenjeno više od polovice prisutnih biotita i 10-15% prisutne hornblende.



Slika 7-1.a) i b) Kloritizirani biotit u uzorku C10. N+. Na slici b) vidljiva anomalna interferencijska boja karakteristična za klorit (Mirt, 2021).

7.2.2 SERICITIZACIJA

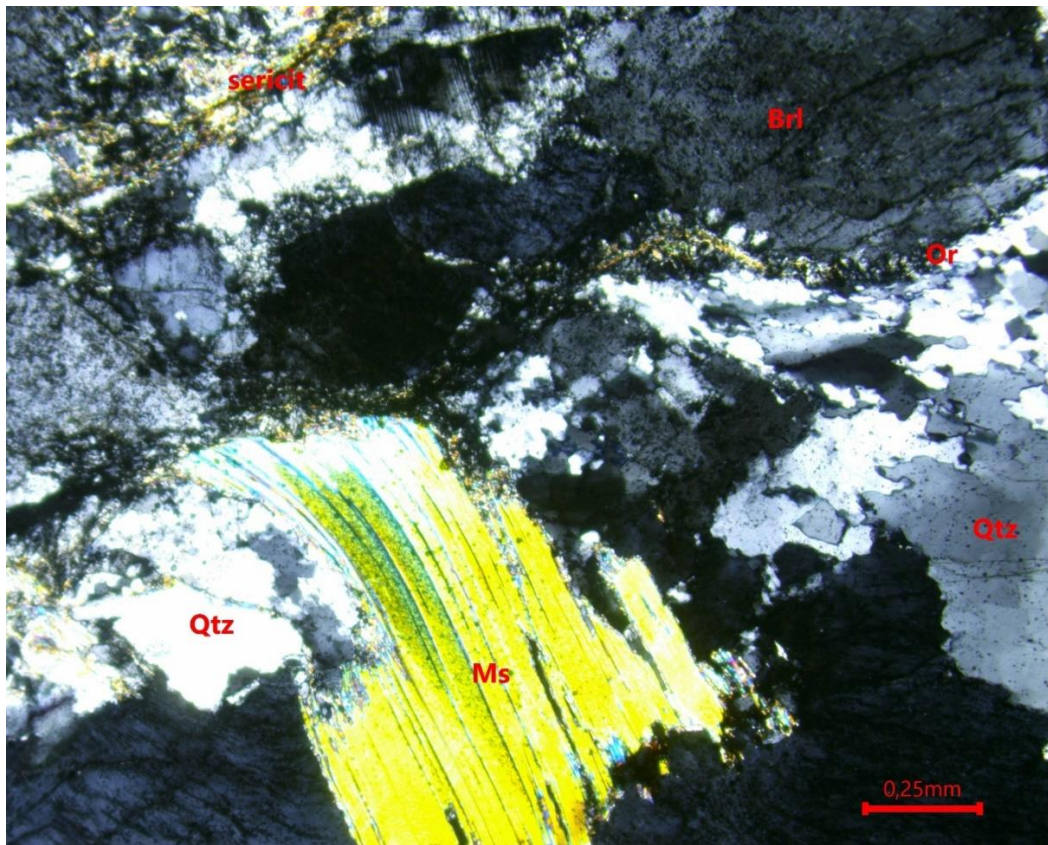
Tablica 7-3. Sericitizacija u granitoidima i pegmatitima s Cera.

SERICITIZACIJA U GRANITOIDIMA I PEGMATITIMA S CERA				
UZORAK	STUPANJ SERICITIZACIJE	% SERICITIZACIJE U ZAHVAĆENIM MINERALIMA	MODALNI UDIO SERICITA [%]	UDIO LITIJA DOBIVEM ICP-MS ANALIZOM [ppm]
C12	u pukotinama između zrna	≈10%	≈5%	30,4
C22b	vešće u pukotinama i uz rubove zrna AF	≈30%	≈5%	97,1
C22a	djelomično Pl i AF, u pukotinama	≈20%	4-5%	-
C14	djelomično AF i Pl	≈10%	≈3%	62,5
C2	djelomično do izrazito AF, slabo Pl	5%	1-2%	70,7
C17a	slab, najviše u pukotinama, AF i Pl	<1%	<1%	-
C17b	slab, uz rubove zrna, u pukotinama	<2%	<1%	50,1
C10	nema	-	-	406,4
C21a	nema	-	-	-
C23	nema	-	-	89,2

U tablici 7-3 dan je pregled stupnja izmjene određenih minerala u uzorcima u sericit te usporedba s udjelom litija dobivenog ICP-MS analizom. Uzorci su grupirani u tri skupine. U prvu skupinu spadaju uzorci kod kojih je modalni udio sericita između 4 i 5%, a to su C12, C22b i C22a. U drugu skupinu spadaju uzorci kod kojih je modalni udio sericita između 1 i 3%, a to su C14 i C2. u treću skupinu spadaju uzorci kod kojih je modalni udio sericita manji od 1% ili sericitizacija nije uopće utvrđena, a to su C17a, C17b, C10, C21a i C23. prva skupina prikazana je zelenom, druga žutom, a treća crvenom bojom.

Od uzoraka koji spadaju u treću skupinu, na uzorcima C10, C21a i C23 nije utvrđena sericitizacija.

U ostalim uzorcima sericitizacija se pojavljuje u pukotinama između zrna i na zrnima ortoklasa i plagioklasa. Vidljiva je kao izmjena u sitne bezbojne listiće s živim interferencijskim bojama. Najslabijeg intenziteta je u uzorcima C2, C17a i C17b, dok je najizraženija u uzorcima C12 (slika 7-2) i C22b, gdje su zrna ortoklasa i plagioklasa izmijenjena u sericit, a sericit se pojavljuje i u pukotinama između zrna.



Slika 7-2. Sericitizacija u uzorku C12. N+ (Mirt, 2021).

7.3 ANALIZA REZULTATA RENDGENSKE DIFRAKCIJE NA PRAHU

Metodom rendgenske difrakcije na prahu analizirani su uzorci C2, C10, C14, C17a i C17b, C21a i C21b, C22a i C22b te C23. Kod uzoraka C10, C17a, C21a i C22a analizirane su posebno magnetna i nemagnetna frakcija dobivene magnetnom separacijom, a kod uzoraka C17b, C21b i C22b analizirane su frakcije s smanjenim udjelom kvarca.

Dobiveni su mineralni sastavi uzoraka i semikvantitativna analiza, no ona varira ovisno o izboru kartica pri analizi rezultata stoga nije uzimana u daljnje razmatranje.

Nepoklopljeni pikovi mogu dolaziti od akcesornih minerala u uzorcima.

U tablici 6-4 je prikazan dobiven mineralni sastav, a uzorci su razvrstani prema udjelu klorita utvrđenom metodom polarizacijske mikroskopije.

Kod nesepariranih uzoraka uglavnom je potvrđen primarni mineralni sastav određen u Mirt (2021). Kod pegmatita prevladavaju kvarc, ortoklas i albit. Kod magnetnih frakcija separiranih uzoraka prevladava anit kao mineral iz niza biotita, a pojavljuju se i magneziohornblenta i klinoklor. Kod nemagnetnih frakcija prevladavaju kvarc, ortoklas, albit i muskovit. Od ostalih minerala u nekim su uzorcima zabilježene pojavi rutila, andezina, klorit-vermikulit-montmorillonita, mikropertita, klinopiroksena, labradorita, siderofilita, saidina, nefelina i kaolinita.

Kod uzoraka kod kojih je udio klorita određen metodom polarizacijske mikroskopije jednak ili veći od 5% potvrđena je prisutnost minerala iz grupe klorita. Kod svakog uzorka kod kojeg je potvrđena prisutnost klorita ili klinoklora, utvrđena je prisutnost i anita, minerala iz niza biotita, ili magneziohornblende.

Kod uzoraka kod kojih je udio klorita određen metodom polarizacijske mikroskopije između 1 i 3% utvrđena je prisutnost klorita u svim uzorcima osim u C14, a u magnetnoj i nemagnetnoj frakciji uzorka C17a utvrđena je prisutnost anita.

Kod uzoraka kod kojih je udio klorita određen metodom polarizacijske mikroskopije manji od 1% nije utvrđena prisutnost minerala iz niza klorita.

Tablica 7-4 Mineralni sastav dobiven XRD analizom.

	kvarc	ortoklas	albit	maskovit	klorit	anit	magnezohoblenda	rutil	andezin	klorit-vermikult-montmorilonit	mikroperit	kinoklor	kinopiroksen	labradorit	stierofilit	sanidin	nefelin	kaolinit
C10NM		+	+	+	+		+											
C10M	+		+		+	+	+	+										
C21aNM			+			+						+						
C21aM	+		+			+						+	+					
C22aNM	+		+			+						+		+				
C22aM	+		+			+						+		+				
C14	+	+	+	+														
C17aNM	+					+			+	+								
C17aM	+					+						+						
C2	+	+	+	+	+													
C17b			+			+					+							
C22b	+	+															+	
C23	+	+	+	+													+	
C21b	+	+	+	+		+												

7.4 ANALIZA REZULTATA ATOMSKE APSORPCIJSKE SPEKTROMETRIJE

U tablici 7-5 su prikazani rezultati dobiveni metodom atomske apsorpcijske spektrometrije, a uzorci su razvrstani prema udjelu klorita utvrđenom metodom polarizacijske mikroskopije.

Kod uzorka C10 posebno su analizirane magnetna i nemagnetna frakcije dobivene magnetskom separacijom. S obzirom na to da je gornja granica detekcije uređaja 4 ppm, i za magnetnu i za nemagnetnu frakciju bio je potrebno dodatno razrjeđenje otopine. Otopina nemagnetne frakcije razrijeđena je na način da se u 3 mL otopine dodala 1%-tna dušična kiselina do volumena 25 mL. Otopina magnetne frakcije razrijeđena je na način da se u 1 mL otopine dodala 1%-tna dušična kiselina do volumena 25 mL. U magnetnoj frakciji uzorka C10 udio litija iznosi 323,34 +/- 9,36 mg/kg. U nemagnetnoj frakciji uzorka C10 udio litija iznosi 1113,27 +/- 27,07 mg/kg.

Uzorci C2, C14 i C23 analizirani su bez separacije. U uzorku C2 udio litija iznosi 14,07 +/- 0,54 mg/kg, uzorku C14 udio litija iznosi 4,63 +/- 0,35 mg/kg, a u uzorku C23 3,37 +/- 0,29 mg/kg.

U uzorku C14 udio litija iznosi 4,63 +/- 0,35 mg/kg.

Kod uzoraka C17b, C21b i C22b analizirane su frakcije s smanjenim udjelom kvarca. Udio litija u uzorku C17b iznosi 3,49 +/- 0,2 mg/kg, u uzorku C21b 0 mg/kg, a u uzorku C22b 2,36 +/- 0,13 mg/kg.

Tablica 7-5 Udio litija u uzorcima dobiveni metodom AAS

UZORAK	PARALELA	m (uzorka) [g]	V (otopine) [mL]	c (Li-otopina) [ppm]	razjedenje	c (Li) prije razjedenja [ppm]	Li [mg/kg]	Li [mg/kg] (zokruženo)	standardno odstupanje	interval pouzdanosti	PROSEK Li [mg/kg]
C10M	1	0,5012	20	0,963	3 mL/25mL	8,025	320,2314445	320,23	5,55	9,36	323,34
C10M	2	0,5015	20	0,963	3 mL/25mL	8,025	320,0398804	320,04			
C10M	3	0,5019	20	0,993	3 mL/25mL	8,275	329,7469615	329,75			
C10M	1	0,5019	20	1,099	1 mL/25mL	27,475	1094,839609	1094,84	16,06	27,07	1113,27
C10M	2	0,5001	20	1,121	1 mL/25mL	28,025	1120,775845	1120,78			
C10M	3	0,5008	20	1,126	1 mL/25mL	28,15	1124,201278	1124,2			
C14	1	0,5014	20	0,118	/	/	4,706820901	4,71	0,21	0,35	4,63
C14	2	0,5012	20	0,12	/	/	4,788507582	4,79			
C14	3	0,5002	20	0,11	/	/	4,398240704	4,4			
C2	1	0,5006	20	0,343	/	/	13,70355573	13,7	0,32	0,54	14,07
C2	2	0,5019	20	0,357	/	/	14,22594142	14,23			
C2	3	0,5025	20	0,359	/	/	14,28855721	14,29			
C17b	1	0,5003	20	0,084	/	/	3,357985209	3,36	0,12	0,2	3,49
C17b	2	0,5007	20	0,09	/	/	3,594967046	3,59			
C17b	3	0,5007	20	0,088	/	/	3,51507889	3,52			
C22b	1	0,5012	20	0,061	/	/	2,434158021	2,43	0,08	0,13	2,36
C22b	2	0,5015	20	0,057	/	/	2,273180459	2,27			
C22b	3	0,5018	20	0,06	/	/	2,391390992	2,39			
C23	1	0,5015	20	0,081	/	/	3,230309073	3,23	0,17	0,29	3,37
C23	2	0,5009	20	0,089	/	/	3,553603514	3,55			
C23	3	0,5003	20	0,083	/	/	3,318009194	3,32			
C21b	1	0,5008	20	0	/	/	0	0	0	0	0
C21b	2	0,5014	20	0	/	/	0	0			
C21b	3	0,5003	20	0	/	/	0	0			

7.5 ANALIZA REZULTATA MASENE SPEKTROMETRIJE IZ INDUKTIVNO SPREGNUTE PLAZME

U tablici 7-6 prikazani su udjeli litija u uzorcima dobiveni ICP-MS metodom. Uzorci su razvrstani prema udjelu klorita dobivenom metodom polarizacijske mikroskopije. Vidljivo je da uzorak u kojem je najveći udio klorita također sadrži i najveći udio litija, a uzorci u kojem je klorita manje ili ga uopće nema sadrže manju koncentraciju litija.

Tablica 7-6. Rezultati dobiveni metodom ICP-MS

UZORAK	Li [ppm]
C10	406,4
C14	62,5
C2	70,7
C12	30,4
C17b	50,1
C22b	97,1
C23	89,2
C21b	53,7

8 DISKUSIJA

Iako je u Lazić (2009) utvrđeno da je na području Cera prirodna radioaktivnost stijena veća od normalnih vrijednosti, to nije slučaj s uzorcima ispitanim u okviru ovog rada. Vrijednosti prirodne radioaktivnosti na analiziranim uzorcima kreću se u okviru normalnih, a XRD analizom nije potvrđena prisutnost uranskog minerala meta-autunita. No, postoji mogućnost da su uzorci uzeti s različitih lokacija nego u Lazić i dr. (2009) te pri uzorkovanju za potrebe ovog rada nisu zahvaćeni dovoljno alterirani i raspucali uzorci. Pri analizama u Mirt (2021) primijećeno je da su stijene poprilično svježije uz prisutnost minerala koji su nastali hidrotermalnom alteracijom, no bez značajnije količine pukotina. S obzirom na to da se meta-autunit nalazi u pukotinama, jasno je zašto uzorci ispitani u okviru ovog rada ne pokazuju povišenu prirodnu radioaktivnost. Također, intenzitet kloritizacije i sericitizacije ne utječe na prirodnu radioaktivnost kod ispitanih uzoraka, već se dobivene vrijednosti prirodne radioaktivnosti kreću u vrlo uskom rasponu, bez obzira na stupanj izmjene primarnih minerala.

8.1 POST-MAGMATSKJE PROMJENE I NJIHOVA POVEZNIKA S MINERALOGIJOM

XRD analizama na nesepariranim uzorcima potvrđen je mineralni sastav kvarc, ortoklas, albit, muskovit, klorit i kaolinit dobiven u Mirt (2021), a dobivene koncentracije litija su generalno niske i iznose od 3,37 do 14,07 ppm-a.

XRD analize uzoraka magnetnih frakcija uzoraka C10, C17a, C21a i C22a u svim uzorcima su pokazale prisustvo anita i klorita. Anit je filosilikatni mineral, pravi tinjac, koji spada u seriju biotita. Kemijska formula mu je $\text{KFe}_3^{2+}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Prema Slovincu i Bermancu (2006) radi se o željezovitom mineralu iz niza biotita, a s obzirom na to da se sadržaj magnezija u biotitu povećava s povećanjem temperature, ovdje se radi o kristalizaciji na nešto nižim temperaturama. Kloriti su kod ovih uzoraka produkt hidrotermalne alteracije biotita (utvrđene petrografskim istraživanjem; Mirt, 2021). Prema Slovincu i Bermancu (2006) radi se o hidrosilikatima koji kao oktaedrijske katione sadrže prvenstveno magnezij, aluminij i željezo, ali na to mjesto mogu ugraditi i krom, mangan, nikal, vanadij, litij, cink i bakar. U jednom uzorku određen je litijski mineral zinwaldita koja pripada pravim tinjcima i filosilikatima, a u magnetnoj frakciji uzorka C22a utvrđena je prisutnost siderofilita $\text{KFe}^{2+}_2\text{Al}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Prema Slovincu i Bermancu (2006) radi se o rijetkom mineralu koji se uglavnom nalazi u granitnim pegmatitima i žilama s kasiteritom. Rudni je mineral litija, a dolazi asociran i s

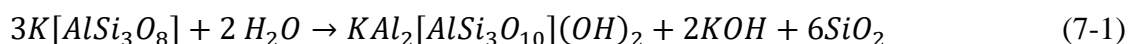
ostalim rudnim mineralima litija i turmalinom, topazom, fluoritom te berilom. Dodatno se u magnetnoj frakciji javljaju rutil i magneziohornblenda u uzorku C10 te klinopiroksen u magnetnoj frakciji uzorka C21a.

Anit i kloriti su utvrđeni i u nemagnetnim frakcijama C17a, C21a, C22a te u pegmatitima C17b, C21b i C22b. Kod uzoraka C17a, C21a i C22a XRD analizom je određeno da se radi o klinokloru, inače magnezijem bogatom kloritu koji u ovom slučaju pokazuje obogaćenje kromom. Od minerala glina u nemagnetnoj frakciji uzorka C17a prisutan je klorit-vermikulit-montmorillonit kao višeslojni mineral glina, a u uzorku C23 kaolinit. Isključivo u pegmatitima se javljaju sanidin, nefelin i mikropertit.

Kvarc, ortoklas i albit prisutni su u većini uzoraka, bez obzira na to o kojoj vrsti stijene i frakciji se radi.

Do kristalizacije spomenutih magmatskih stijena i pegmatita došlo je u magmatskom i pegmatitnom stadiju. Izmjene primarnih minerala u stijenama započinju na temperaturama nižim od donje temperature kristalizacije. u pneumatolitnom stadiju dolazi do kristalizacije iz preostalih plinova i para prilikom njihovog prodora prema površini. Navedeni proces naziva se ekshalacija. Hidrotermalne reakcije događaju se na temperaturama između 400° i 100°C. Hidrotermalne otopine su vruće vodene otopine koje sadrže mnoge otopljene spojeve. Prodiru kroz pukotine u stijeni prema području nižeg tlaka i uz postepeno snižavanje temperature dolazi do kristalizacije sekundarnih minerala (Slovenec, 2014).

Već spomenute kloritizacija i sericitizacija spadaju u hidrotermalne alteracije. Sericitizacija u ovom slučaju utječe na minerale iz niza feldspata prema formuli:



K-feldspat

muskovit

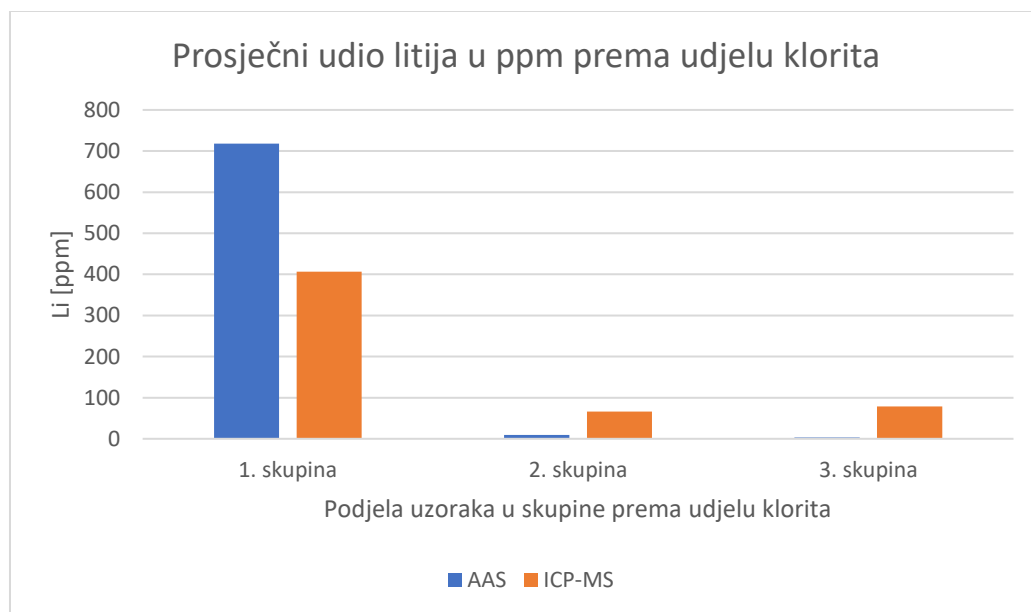
kvarc

Sericitizacija je utvrđena u uzorcima C2, C12, C14, C17a, C17b, C22a i C22b.

Kloritizacija utječe na minerale iz niza biotita i hornblendu. S obzirom na to koji mineral iz niza biotita reagira te na sastav hidrotermalne otopine, reakcije kloritizacije mogu biti različite. O tome ovisi i krajnji produkt alteracije, to jest koji mineral iz niza klorita će nastati.

8.2 POST-MAGMATSKJE IZMJENE I NJIHOVA POVEZNICA S UDJELOM LITIJA

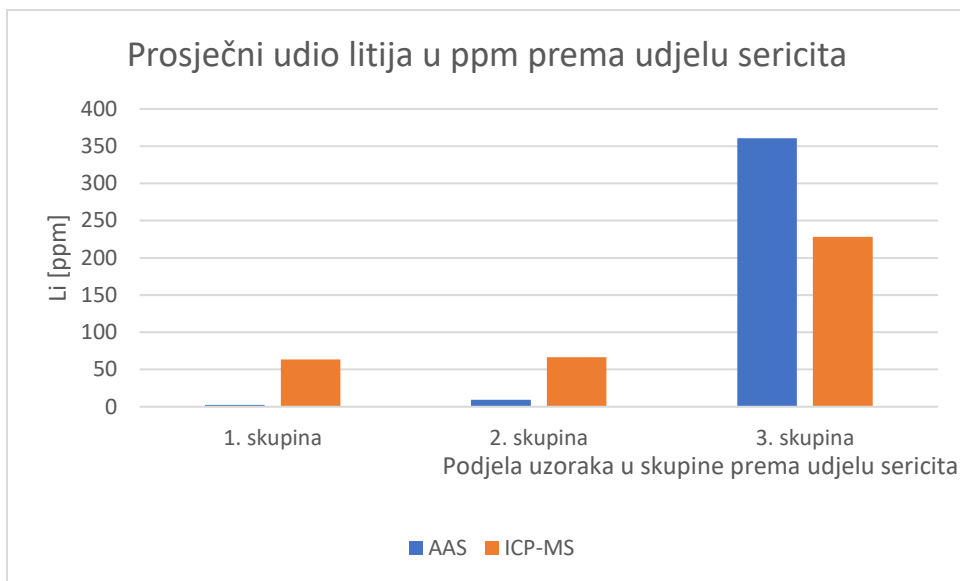
Na slici 8-1 prikazani su prosječni udjeli litija dobiveni AAS u uzorcima koji su podijeljeni u skupine kao što je objašnjeno u poglavlju 7.2.1. U prvu skupinu spadaju magnetna i nemagnetna frakcija uzorka C10, u drugu skupinu spadaju uzorci C14 i C2, a u treću skupinu spadaju uzorci C17b, C22b i C23.



Slika 8-1 Grafički prikaz prosječnog udjela litija prema stupnju kloritizacije.

Iz grafičkog prikaza (slika 8-1) vidljivo je da je najveći udio litija u skupini uzoraka koji pokazuju najizraženiju kloritizaciju. Također je, prema rezultatima AAS analize, vidljivo da pegmatit koji uopće ne sadrže klorit imaju najniže koncentracije litija. Uzorci koji spadaju u drugu skupinu, dakle oni s udjelom klorita 1-3% ,imaju udio litija manji nego uzorak C10, ali veći od uzoraka u kojima nije prisutan klorit. Može se zaključiti da koncentracija litija ovisi o udjelu klorita u uzorku i stupnju kloritizacije.

Na slici 8-2 prikazan je prosječan udio litija u ppm dobiven AAS i ICP-MS metodama u uzorcima koji su grupirani u tri skupine prema udjelu sericita kao što je prikazano u poglavlju 7.2.2. u prvu skupinu spadaju uzorci C12, C22a i C22b. u drugu skupinu spadaju uzorci C2 i C14. U treću skupinu spadaju uzorci C17a, C17b, magnetna i nemagnetna frakcija uzorka C10, C21a i C23.



Slika 8-2 Grafički prikaz prosječnog udjela litija prema stupnju sericitizacije

Prema podacima iz slike 8-2 vidljivo je da je najveći udio litija u trećoj skupini, gdje je udio sericita najmanji, no vrijednosti udjela litija u toj skupini su tako visoke zbog anomalno visokih udjela litija u magnetnoj i nemagnetnoj frakciji uzorka C10. Udio litija u prvoj i drugoj skupini je približno jednak. Iz do sada danih podataka i podataka sa slike 8-2 može se zaključiti da udio litija ne raste s udjelom sericita te da o njemu ne ovisi.

8.3 IZVORIŠTE LITIJA

Pri usporedbi mikroskopske analize izmjena primarnih minerala u uzorcima zaključeno je da udio klorita raste s udjelom biotita i hornblende u uzorcima. Pri usporedbi tog podatka s udjelom litija mjerenim ICP-MS i AAS metodama vidljivo je da udio litija raste s porastom intenziteta kloritizacije i udjela klorita u uzorku. U tablici 6-2 vidljivo je da je najveći udio klorita u uzorku C10, u kojem je i najviše litija, 406,4 ppm. Pri analizi sericitizacije zaključeno je da udio sericita gotovo uopće ne korelira s udjelom litija u uzorku.

Prema AAS analizi, najveći udio litija je u magnetnoj frakciji uzorka C10 gdje iznosi 1113,27 ppm. Prema slici 5-2, pri magnetnoj separaciji na postavkama korištenima pri izradi ovog rada, klorit bi se trebao separirati u magnetnu frakciju. U tom uzorku također je najveći udio kloritizacije. Prema XRD analizi tog uzorka utvrđena je prisutnost klorita, ali ne i točno kojeg

minerala iz niza klorita. No, s obzirom na rezultate dobivene metodom polarizacijske mikroskopije i AAS analizom, može se pretpostaviti da se radi o cookeitu. Cookeit je, prema Slovincu i Bermancu (2006), di,trioktaedrijski korit bogat litijem. Formula mu je $(\text{LiAl}_4)[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, a gustoće je manje nego ostali minerali iz niza klorita, stoga je moguće da se prilikom separacije odijelio u nemagnetnu frakciju, što objašnjava povećane vrijednosti litija i u njoj.

Iako Lazić i dr. (2009) i Tančić i dr. (2010) povezuju litijsku mineralizaciju cerskog područja s pegmatitima, kod ovih uzoraka to nije slučaj. Naime, prema rezultatima AAS mjerenja prikazanim u tablici 6-5 udio litija u pegmatitima dobiven AAS metodom vrlo je malen i iznosi čak i manje nego udio litija dobiven ICP-MS metodom. No, prema XRD analizama u pegmatitima nije pronađen beril, tako da prema literaturi navedeni pegmatiti niti ne spadaju u one koji potencijalno nose litijsku mineralizaciju.

Zbog nedostatka litija u pegmatitima i povezanosti udjela litija s intenzitetom kloritizacije, može se zaključiti da je litij u sustav donesen hidrotermalnim otopina. Nedostatak litija u pegmatitima znači da hidrotermalne otopine nisu nužno povezane s izvorišnim magmatskim fluidom koji je odgovoran za nastanak analiziranih granitoida i pegmatita.. Može se pretpostaviti da je litijem obogaćena tek mlađa magmatska faza na Ceru te da je litij u sustav ušao kontaminacijom. Također, iz te pretpostavke slijedi i da je post-magmatska kloritizacija morala biti vezana za mlađu magmatsku fazu.

8.4 KORELACIJA SA SLIČNIM TIPOVIMA ALTERACIJA U SVIJETU

S obzirom na to da se litij većinom pridobiva iz minerala spodumena koji se nalazi u pegmatitima ili iz litijevog karbonata, o ležištima nastalima hidrotermalnim alteracijama nema mnogo podataka.

Prema Pesquera i dr (2020), u Španjolskoj, na području Valdefóreza, je otkriven novi tip litijskog ležišta. Litijska mineralizacija nalazi se u tinjcima, a koncentracija LiO_2 u ležištu iznosi 0,61%. Zalihe su procijenjene na 111,3 Mt. Prema tim podacima, navedeno ležište moglo bi biti drugo najveće europsko ležište litija. Stijene domaćini pokazuju svijetlosive lamine debljina manjih od 1 milimetar u kojima se izmjenjuju kvarc i tinjci. Smatra se da je mineralizacija povezana s intruzijom Cabeza de Araya plutona. Prilikom intruzije došlo je do infiltracije fluida

obogaćenih litijem, fluorom, borom i fosforom u stijene domaćine kroz pukotine. Navedeni fluidi uzrokovali su turmalinizaciju postojećih filosilikata, čime je došlo do obogaćenja litijem. Orudnjeni su svijetli i tamni tinjci, ali prevladavaju svijetli. Uz kvarc i litijem bogate tinjce u stijenama domaćinima kao akcesorni minerali pojavljuju se apatit, turmalin, cirkon, ilmenit, rutil, pirit i arsenopirit. Ležište je izravno povezano s granitnom intruzijom, a formirano je Li-B metasomatizmom, što ga čini jedinstvenim tipom litijskog ležišta u svijetu.

Li i dr., (2021) opisuju novootkriveno ležište litija u centraloazijskom orogenetskom pojasu. Stijene domaćini su vulkaniti. Manketou'ebo formacije. Stijene domaćini su izrazito alteriane, a glavni minerali su im kvarc, ortoklas, klorit, montmorillonit, kalcit i dolomit. Postotak LiO_2 u ležištu iznosi 0,43%. U ležištu su ustanovljene dvije alteracijske zone: zona montmorillonitizacije-kloritizacije i zona montmorillonitizacije-kloritizacije-dolomitizacije. Obogaćenje litijem vezano je uz montmorillonitizaciju-kloritizaciju te se vjerojatno nalazi u montmorillonitu i kloritu kao međuslojni ili adsorbirani ion.

9 ZAKLJUČAK

Metodama analize prirodne radioaktivnosti, polarizacijske mikroskopije, magnetne separacije, rendgenske difrakcije na prahu i atomske apsorpcijske spektrometrije bio je cilj odrediti koncentraciju litija u pojedinim uzorima, ali i utvrditi njegovo izvorište.

Prema rezultatima mjerenja prirodne radioaktivnosti analizirani cerski granitoidi i pegmatiti ne pokazuju povišenu radioaktivnost, a sukladno tome XRD analize u uzorcima nisu pokazale prisustvo uranskog minerala meta-autunita do sad zabilježenog u literaturi na istraživanom području.

Iako je u dosadašnjoj literaturi litij na području planine Cer povezan s berilom u pegmatitima, ovi uzorci ne potvrđuju zaključke korištene literature.

Naime, rendgenskom difrakcijom na prahu u analiziranim pegmatitima nisu pronađene značajne količine berila, a atomskom apsorpcijskom spektrometrijom je utvrđeno da je koncentracija litija vrlo mala ili ispod donjeg praga detekcije uređaja.

Pravilo je da se koncentracija litija povećava kako napreduje kristalizacija magme i stoga je ona najveća u pegmatitima, no kod uzoraka proučavanih u okviru ovog rada to nije slučaj. Koncentracija litija najveća je u uzorku s najvećim udjelom teške frakcije u koju spadaju biotit i hornblenda. Navedeni minerali naknadno su alterirani u klorit, uz koji je povezan povećani udio litija. On se ugradio u rešetku klorita prilikom alteracijskih, metasomatskim procesa.

Uz litijem bogate klorite, litij se može ugraditi i u kristalu rešetku siderofilita koji je rudni mineral litija, no prisutan je samo u magnetnoj frakciji uzorka C22.

Ležišta litija vezana uz hidrotermalne alteracije poput kloritizacije i turmalinizacije (Pesquera i dr., 2020) ili alteracije u minerale glina (Li i dr., 2021) otkrivaju se tek u zadnjih nekoliko godina, jer kako raste potražnja za litijem zbog njegove široke primjene, tako je potrebno pronalaziti i nove resurse.

S obzirom na dinamiku otkrivanja novih litijskih ležišta usvijetu i litijskim anomalijama na području Cera te neposrednu blizinu utvrđenog litijskog ležišta, daljnja istraživanja na ovom području su vrlo perspektivna i ne bi trebala biti usmjerena isključivo na berilom bogate pegmatite, već i na izmijenjene stijene. Uzevši u obzir činjenicu da je na cerskom području utvrđeno više od 50 mineralnih vrsta, važno je više posvetiti se istraživanju mehanizma

alteracija kako bi se dobilo više informacija o podrijetlu litija, ali i nekih drugih potencijalno korisnih mineralizacija.

10 ZAHVALE

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Sibili Borojević Šoštarić na svim savjetima, trudu, strpljenju i pomoći koje mi je ukazala prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se dr.sc. Tomislavu Brenku na pomoći pri uređivanju geološke karte korištene u ovom radu.

Zahvaljujem se svom laboratorijskom osoblju Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralogiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na pomoći i savjetima pri laboratorijskom radu.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na neizmjenoj podršci, ohrabrenju i poticanju na izradu ovog rada.

11 LITERATURA

Atomska spektrometrija. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 27. 3. 2022. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=4486>>.

Cvetković, V., Koroneos, A., Christofides, G., Poli, G., Knežević, V., Erić, V., 2002. *Granitoids of Mt. Cer and Mt. Bukulja and their significance for geodynamics of the southern Pannonian realm*. XVII Congress of CBGA

Google Earth: Cer.
https://earth.google.com/web/search/cer/@44.60333275,19.4933333,677.62949172a,3675.5689862d,35y,0h,45t,0r/data=Cm4aRBI-CiUweDQ3NWJkMDk1MTFiYjQ3M2Y6MHhmNjQwNTg4OWZmM2QzNTdhGTsLjAY6TUZAI RuHVRdLfjNAKgNjZXIYAiABliYKJAm39_7Jo1NGQBFSAKOcyEpGQBI6vh45jYUzQCFUo5gfHmwzQCgC (pristupljeno 8.7.2021.)

Knežević, V., Karamata, S., Cvetković, V., 1994. *Tertiary granitic rocks along the southern margin of the Pannonian Basin*. Acta Mineralogica-Petrolographica, 35, str. 71-80.

Knežević, V., Cvetković, V., Resimić, K. 1997. *Granodioites of Stražanica on the western slopes of Cer Mt. (western Serbia)*. Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique 61.

Koroneos, A., Poli, G., Cvetković, V., Christofides, G., Krstić, D., & Pécskay, Z. 2010. *Petrogenetic and tectonic inferences from the study of the Mt Cer pluton (West Serbia)*. Geological magazine, 148(1), str. 89-111.

Lazić, B., Kahlenberg, V., Vulić, P., Pešić, L., Dimitrijević, R. 2009. *Meta-autunite from a Li-pegmatite of the Cer Mt., Serbia: Its mineralogical and XRD investigations*. Neues Jahrbuch für Mineralogie str. 333-344

Li, C.; Li, Z.; Wu, T.; Luo, Y.; Zhao, J.; Li, X.; Yang, W.; Chen, X. 2021. *Metallogenic Characteristics and Formation Mechanism of Naomugeng Clay-Type Lithium Deposit in Central Inner Mongolia, China*. Minerals, 11, 238

Mirt, M. (2021). 'Mineraloško-petrografska analiza pegmatita i granitoida s planine Cer, Sava-Vardar zona : završni rad', Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet

- Mojsilović, S., Filipović, I., Rodin, V., Navala, M., Baklačić, D., Đoković, I., Jovanović, Č., Živanović, D., Eremija, M., Cvetković, B. 1960.-1968. OGK L34-123 Zvornik. Beograd, Sarajevo.
- Pesquera, A., Roda-Robles, E., Gil-Crespo, P. P., Valls, D., & Ruiz, J. T. 2020. *The metasomatic enrichment of Li in psammopelitic units at San José-Valdeflórez, Central Iberian Zone, Spain: a new type of lithium deposit*. Scientific Reports, 10(1), str 1-11.
- Ridley, J., 2013. *Ore Deposit Geology*. New York: Cambridge University Press
- Robb, L., 2005. *Introduction to Ore-Forming Processes*. Oxford: Blackwell Publishing
- Slovenec, D., 2014. *Opća mineralogija*. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- Slovenec, D., Bermanec, V., 2006. *Sistematska mineralogija – mineralogija silikata*. Zagreb: Denona d.o.o.
- Stanley, C., Jones, G., Rumsey, M., Blake, C., Roberts, A., Stirling, J., Carpenter, G., Whitfield, P., Grice, J. & LePage, Y., 2007: *Jadarite, LiNaSiB₃O₇(OH), a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia*. Eur. J. Mineral. 19, str. 575–580.
- Sudar, M. (2016). *Detektor ionizirajućeg zračenja - Geiger - Mullerov brojač*. Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku.
- Tancic, P., Poznanovic, M., Dimitrijevic, R. 2010. *Preliminary data on the crystal-chemical characteristics of beryl from Cer Mt.(Serbia)*. Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ), 99, str. 341-346
- Ustaszewski, K., Korunov, A., Schmid S.M., SCHALTEGGER U., Krenn E., Frank, W., FÜGENSCHUH B., (2010.): *Evolution of the Adria–Europe plate boundary in the northern Dinarides: From continent–continent collision to back–arc extension*. Tectonics, 29.
- Vrkljan, M., Borojević Šoštarić, S., Tomašić, N. 2018. *Optička mineralogija. Određivanje minerala polarizacijskim mikroskopom*. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet i Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- Zavod za geološka i geofizička istraživanja. OGK L34-124 Vladimirci. Beograd, 1959-1966.

Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko–geološko–naftni fakultet

IZVORIŠTE LITIJA U PEGMATITIMA I GRANITOIDIMA S PLANINE CER, SAVA-
VARDAR ZONA

Magdalena Mirt, univ.bacc.ing.geol.

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak: Svrha rada je odrediti izvorište litijske anomalije na području planine Cer. Planina Cer nalazi se na sjeverozapadu Republike Srbije i geološki spada u Sava-Vardar zonu. Prvo su provedene analiza prirodne radioaktivnosti, analiza izmjena primarnih minerala metodom polarizacijske mikroskopije i magnetna separacija. Magnetskom separacijom određenih uzoraka dobivene su magnetne i nemagnetne frakcije. Mineralni sastav uzoraka određen je metodom rendgenske difrakcije na prahu i dobiveno je da u magnetnim frakcijama prevladavaju biotit, hornblenda i klorit, dok u nemagnetnim prevladavaju kvarc, albit i ortoklas. U nesepariranim uzorcima glavni minerali su kvarc, ortoklas, albit i muskovit, dok su u pegmatitima glavni minerali kvarc, ortoklas i albit. Uzorci su dalje podijeljeni prema udjelu klorita na tri skupine. U prvoj skupini nalaze se uzorci s >5% klorita, u drugoj uzorci s 1-3% klorita i u trećoj uzorci s udjelom klorita <1%. Udio litija analiziran je metodama atomske apsorpcijske spektrometrije i masene spektrometrije iz induktivno spregnute plazme. Vrijednosti udjela litija dobivene AAS metodom kreću se između 0 i 1113,27 ppm. Rezultati provedenih analiza upućuju na izvorište litija u kloritima, sekundarnim mineralima nastalim hidrotermalnom alteracijom upućuju na izvorište litija u kloritima, sekundarnim mineralima nastali hidrotermalnom alteracijom primarnog biotita.

Ključne riječi: planina Cer, Sava-Vardar zona, granitoidi, pegmatiti, litijem bogati kloriti

Rad sadrži: 45 stranica, 14 slika, 7 tablica i 21 referenca

Jezik izvornika: Hrvatski

University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

SOURCE OF LITHIUM IN PEGMATITES AND GRANITOIDS FROM MT CER, SAVA-
VARDAR ZONE

Magdalena Mirt, univ.bacc.ing.geol.

Paper completed in: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Summary: The purpose of this paper is to determine the source of lithium anomaly in the Cer Mt. area. Cer mountain is located in northwestern part of Serbia and geologically is a part of the Sava-Vardar zone. First, samples were tested for natural radioactivity and degree of alteration of primary minerals and they were conducted to magnetic separation. As a result of magnetic separation, magnetic and nonmagnetic fractions of some samples were obtained. Mineral composition of samples was determined by XRD analysis. In magnetic fractions dominant minerals are biotite, hornblende and chlorite, whereas in nonmagnetic fractions quartz, albite and orthoclase are dominant. In the non-separated samples dominant minerals are quartz, albite, orthoclase and muscovite, whereas quartz, albite and orthoclase are dominant. Samples are divided into three groups based on their chlorite content. Samples in the first group contain >5% chlorite, while samples in the second group contain 1-3% chlorite and samples in the third group contain <1% chlorite. Lithium content was analysed by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. Lithium content obtained by the AAS is 0-1113,27 ppm. Results of the conducted analyses indicated that the lithium source is chlorite, secondary mineral formed due to hydrothermal alteration of primary biotite.

Key words: Cer Mt., Sava-Vardar zone, granitoids, pegmatites, lithium enriched chlorite

Paper contains: 45 pages, 14 pictures, 7 tables and 21 references

Original in: Croatian