

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Geol. Penins. Balk.	60	1	285-304	Београд, децембар 1996 Belgrade, Decembre 1996
--	----	---	---------	---

УДК 549.08:553.635.1(497.11)

Оригинални и научни рад

МИНЕРАЛОГИЈА, ПЕТРОЛОГИЈА, ГЕОХЕМИЈА
MINÉRALOGIE, PÉTROLOGIE, GÉOCHIMIE

РЕЗУЛТАТИ ЛАБОРАТОРИЈСКИХ ИСПИТИВАЊА МИНЕРАЛИНЕ СУПСТАНЦЕ ИЗ АНХИДРИТСКО–ГИПСНОГ ЛЕЖИШТА ЛИПНИЦА У ГРУЖИ КОД КРАГУЈЕВЦА

од

Милоја Илића*, Гордане Радукић*, Стевана Ђурића*,
Адама Дангића* и Весне Похарц–Логар

Лабораторијска испитивања минералне супстанце из анхидритско–гипсног лежишта Липница, која су обавили аутори овог рада, састојала су се од микроскопских, рендгенских, термичких, инфрацрвених спектроскопских и хемијских испитивања. Добијени резултати представљају значајан допринос познавању материјалних одлика (минералног и хемијског састава) и генезе овог лежишта.

Кључне речи: лабораторијска испитивања, минерални и хемијски састав, анхидрит и гипс, Липница, Гружа.

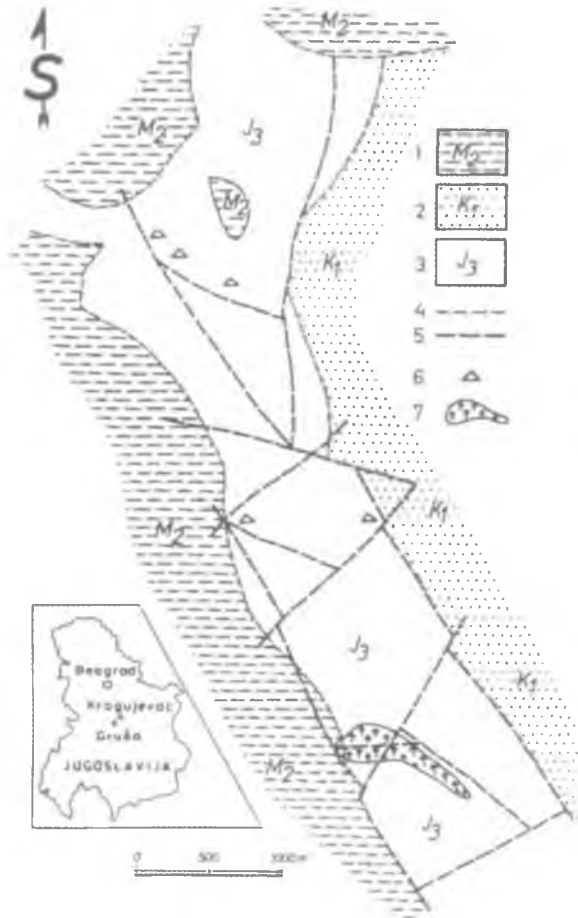
УВОД

У овом раду приказани су резултати лабораторијских (микроскопских, рендгенских, термичких, инфрацрвених спектроскопских и хемијских) испитивања 15 примерака минералине супстанце из јединог активног анхидритско–гипсног лежишта у Србији – Липнице, које се налази у области Груже код Крагујевца. Сви примерци су узети из подземних рударских радова: 12 од стране првонаведеног аутора, а 3 од стране Николчића и др. (1978). Ова лабораторијска испитивања су вршена у циљу утврђивања материјалних одлика (минералног и хемијског састава) и разјашњења генезе помепутог лежишта.

ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЛЕЖИШТА ЛИПНИЦА

Геолошке карактеристике Липнице, као и других калцијумсулфатних (анхидритско–гипсних) лежишта у области Груже код Крагујевца, приказане су сажето (према Илићу, 1993, 1995). Ова лежишта јављају се у горњојурској вулканогено–седиментној (дијабаз–рожначкој) формацији и то у оквиру једне зоне омеђене раседима (сл. 1). Дијабаз–рожничка формација је изграђена од пешчара, глинаца,

лапораца, доломитичних кречњака и рожнаца, са којима су асоцирани базични магматити (дијабази и спилити). Калцијумсулфатна лежишта представљају су већим или мањим телима неправилне сочивасте или пластасте форме која се у дијабаз–ројначкој формацији јављају спорадично, али увек као синхроничне и конкордантне творевине (о чему сведоче честа прстаста завлачења и интеркалације седимента ове формације у поменутиим лежиштима).



Сл. 1. Геолошка скица лежишта Липница и сулфатноносне зоне у оквиру горњојурске вулканогено–седиментне (дијабаз–ројначке) формације у области Груже код Крагујевца (по Илићу, 1993). 1. Миоценски седименти; 2. доњокредни седименти; 3. сулфатносна горњојурска вулканогено–седиментна формација; 4. геолошка граница; 5. расед; 6. појава анхидрита и гипса; 7. лежиште анхидрита и гипса Липница.

Fig. 1. Geological sketch of the Lipnica deposit and of the sulphate-bearing zone of the Upper Jurassic Volcanic-Sedimentary (Diabase-Chert) Formation in the Gruža area (after Ilić, 1993). 1. Miocene sediments; 2. Lower Cretaceous sediments; 3. the sulphate bearing Upper Jurassic Volcanic-Sedimentary Formation; 4. geologic boundary; 5. fault; 6. occurrence of anhydrite and gypsum; 7. the anhydrite-gypsum deposit of Lipnica.

Највеће и економски најзначајније лежиште је Липница, које се експлоатише више од шест деценија. Оно има облик повијеног неправилног сочива генералног

пружања ЗСЗ–ИЈИ, чија дужина износи око 1 km, максимална ширина – око 300 m, а максимална дебљина – око 60 m (сл. 1).

У липничком лежишту анхидрит је примаран и доминантан калцијумсулфатни минерал; најхомогеније анхидритске партије палазе се у дубљим деловима лежишта. Гипс је настао хидратацијом анхидрита под утицајем подземних вода; најхомогеније гипсне партије заступљене су у највишем делу лежишта (тзв. "гипсна капа"), уз контакте са околним стенама и око већих разлома у лежишту. Уопште узев, у лежишту је најраспрострањенија делимична гипсификација анхидрита која се развила дуж међуслојних пукотина (тада су у анхидритској маси заступљене гипсне траке) као и дуж пукотина и прелина управних (ређе косих) иа слојевитост. Због тога у лежишту постоје сви прелазни од готово чистих анхидритских маса (у познатом степену гипсифицираних) до готово чистих гипсних маса (са ретким анхидритским реликтима).

Претварање анхидрита у гипс било је праћено знатним повећањем запремине (за око 30%). Ширење новообразованог гипса проузроковало је локалне тектонске (пликативне и дисјунктивне) деформације и то како у самом гипсу, тако и у ободним горњојурским седиментима.

Макроскопска минералозна проучавања у подземним рударским радовима у лежишту Липница су показала да су анхидритске масе поглавито представљене компактним кристалистим агрегатима анхидритских зрна, од врло ситних па до средње крупноће. Анхидритске масе већином имају добро изражену примарну слојевитост. Боје су сиве, у различитим нијансама (у зависности од примеса органске материје): од светлосиве до тамносиве, готово црне. У овим анхидритским масама се спорадично (обично у ободним деловима лежишта) јављају сочива бледољубичастиг анхидрита у виду кристалног агрегата (величине кристала до 3 cm), прозрачних, стакласте до седефасте сјајности. Због добро изражене цепљивости по сва три пинаксида: (001), (010) и (100), ова зрна имају псеудохексаедарски хабитус.

Гипсне масе су поглавито представљене зриастим агрегатима, средњезрним до крупнозрним; местимично се јављају радијално–зракасти и фиброзни агрегати гипса. Гипсне масе су беле до сивобеле боје. Иако су највеће масе гипса заступљене у приповршинском делу лежишта Липница, овај минерал је широко распрострањен и у његовим дубљим деловима, где се јавља у виду трака, сочива, жица и жилаца у анхидритској маси.

У пецим шупљинама у минералној маси лежишта Липница, у подземним рударским радовима на IV и V хоризонту, откривене су друзе кристала епсомита и гипса (Николић и Похарц, 1975.; Николић и др., 1978.), а, педавно и халита (Илић М.М. и др., 1995а, 1995б). Ваља истаћи да је то био први налазак халита у Србији, а да добро развијени крупнији кристали епсомита претстављају светску реткост.

Епсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) се јавља у виду скупова кристала, претежно ситних (крупноће од пар десетих делова милиметара до пар милиметара), а спорадично и крупних (дужине 5–7 cm). Кристали епсомита имају добро изражене пљосни призме (они су издужени у том правцу), а могу се разазнати и завршне пљосни базе, доме и/или бипирамиде. Овај минерал је безбојан, прозрачан, стакласте сјајности. Мале је тврдине (2). Горкосланог је укуса и потпуно је растворљив у води. На ваздуху брзо дехидратише и превлачи се белом скрамом изграђеном од магнезијумских сулфата са мањим бројем молекула кристалне воде (у првом реду хексахидрата, односно минерала хексахидрита, а могуће је и пентахидрата, тетрахидрата итд.).

Халит (камена со – NaCl) се јавља у виду кристала хексаедарске форме, дужине ивица до 7 cm. Показује савршену цепљивост по хексаедру. Овај минерал је без-

бојаи, прозрачап, стакласте сјајности. Мале је тврдине (2). Слапог је укуса. У води се потпуно раствара.

Кристали гипса су бистри и безбојни, пругићасте форме, дужине и до 10 см (Николић и др., 1978). Показују добро изражене пљосни призме, пииакоида и доме; покаткад су и ближњееи. Ваља истаћи да се овај гипс у многоне разликује од секундарног гипса, који је представљен кристаластим агрегатима и количински је неупоредиво више заступљен.

Што се тиче генезе Липнице и других калцијумсулфатних лежишта у области Груже постоји више различитих гледишта, која ћемо навести по хронолошком редоследу:

1. да су то метасоматске творевине настале деловањем сулфатних вода на кречњаке који садрже пирит Милојковић, 1892; Жујовић, 1893; Антула, 1900; Илић М., 1932);
2. да су то седиментне творевине (Luković, 1947);
3. да су то дијапсири (Petković i Marković, 1956);
4. да су то олистолити (Маровић и Марковић, 1978);
5. да су то субмаринске хидротермално–седиментне творевине (Илић, 1993)

РЕЗУЛТАТИ ЛАБОРАТОРИЈСКИХ ИСПИТИВАЊА

Од укупно 45 примерака, које је првонаведени аутор прикупио из свих доступних подземних радова у руднику Липница – на IV (361 m), V (357 m), VI (351 m) и VII (345 m) хоризонту, за лабораторијска испитивања прво је одабрапо 12 карактеристичних, и то: 9 примерака из анхидритско–гипсних маса које представљају корисну минералиу сировину, односно "руду" (3 примерка из хомогенијих анхидритских маса: L–IV–1, L–V–10, и L–VI–8, 4 примерка из анхидритских маса са знатним садржајем гипса, махом у виду трака: L–IV–4, L–V–5, L–VI–6 и L–VII–7 и 2 примерка из хомогенијих гипсних маса: L–A–1 и L–A–2), 2 монокристала епсомита: L–V–S₁ и L–VS₂ и један монокристал халита: L–V–S₃.

Горе поменути примерцима прикључена су и три раније узета примерка из истог лежишта (Николић и др., 1978): један из кристалног агрегата бледољубичастиг анхидрита са III хоризонта и по један монокристал гипса и епсомита из пугљине на IV хоризонту.

Ових 15 примерака подвргнуто је следећим лабораторијским испитивањима: микроскопским, рендгенским, термичким (ДГА и ТГ), инфрацрвеним спектроскопским и хемијским (одређивање садржаја главних елемената и елемената у траговима). Сва наведена испитивања обављена су у лабораторијама Института за минералогину, кристалографију, петрологију и геохемију Рударско–геолошког факултета у Београду.

При разматрању добијених резултата узети су у обзир и подаци свих ранијих минералогско–хемијских испитивања минералне супстаце из лежишта Липница: Илић и Шкерљ (1957), Николић и Похарц (1975), Николић и др., (1978), Илић и др. (1995а, 1995б).

Микроскопска (оптичка) испитивања

Микроскопска (оптичка) испитивања вршена су у поларизационом микроскопу, на препаратима начињеним од примерака из анхидритско–гипсних маса и од монокристала епсомита и халита.

У препаратима из анхидритско–гипсних маса запажени су следећи минерали: анхидрит, гипс, доломит, калцит, кварц, опал, фелдспат, мусковит, хлорит, нирит, лимонит, као и примесе глиновите и органске материје.

Анхидрит се јавља у виду кристалоног агрегата са величином зрна од десетих делова милиметра до пар милиметара. Анхидритска зрна су безбојна, квадратног или правоугаоног пресека. Показују добро изражену цепљивост паралелно (100), (010) и (001). Често је полисиитетичко ближњеће по (101). У појединим зрнима запажа се делимична трансформација у гипс: на ободима и дуж прслина.

Индекси преламања анхидрита, мерени у Na светлу (589 nm), износе: $\alpha=1,571$; $\beta=1,576$ и $\gamma=1,614$. Оптички је двоосан, позитиван. Угао оптичких оса, мерен на теодолитском микроскопу, креће се од $40\ 1/2^\circ$ до $43\ 1/4^\circ$; $r < v$. Наведене вредности су у сагласности са литературиим подацима за анхидрит.

Гипс је такође представљен кристалоног агрегатом, но крупнозријим од анхидрита. Зрна гипса већином имају табличасту форму. Местимично се јављају фиброзни и зракасти агрегати.

Под микроскопом гипс је безбојан. Има слабији рељеф и бирефракцију од анхидрита. Добро му је изражена цепљивост по (010), (100) и (111). Индекси преламања гипса су: $\alpha=1,520$; $\beta=1,522$; $\gamma=1,526$. Оптички је двоосан, позитиван.

Нирит је заступљен у виду сингенетских импрегнација у анхидриту и представљен је ситним зрнима (0,1–0,6 mm) пентагонодекаедарске форме (102). Ова кристална форма нирита образује се у температурном интервалу $170\ (150) - 200^\circ\text{C}$ (Babič, 1984), што иде у прилог гледишту о учешћу хидротермалних раствора у стварању липничког лежишта (Илић, 1993, 1995).

Лимонит је секундаран минерал и настао је као продукт оксидације нирита.

Доломит, као секундаран минерал, испуњава овалне шупљине и ситне пукотине у анхидриту. Поглавито се јавља као ситнозрији агрегат, а, сиорадишно, у виду крупнијих зрна, када се уочава добро изражена цепљивост по ромбоедру. Под микроскопом доломит је безбојан или сив.

Калцит и опал су такође секундарни и јављају се у виду ретких жилица у анхидриту.

Кварц, фелдспат, мусковит, минерали глина и хлорит представљају сингенетске механичке примесе у анхидриту, које су принете седиментним процесима.

У препарату начпњеном од монокристала епсомита под микроскопом се види да је овај минерал безбојан и да показује добро изражену цепљивост паралелну (010). Индекси преламања епсомита су $\alpha=1,430$; $\beta=1,455$; $\gamma=1,460$. Оптички је двоосан, негативан: $2V_{(-)}=51^\circ 34'$, $r > v$, слаба.

Микроскопско испитивање беле брашнасте скраме на епсомиту (која је описана у претходном поглављу) је показало да је поглавито израђена од минерала хексахидрита ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Овај минерал представљен је ситним табличастим кристалима који имају добро изражену цепљивост по (100). Безбојан је. Индекси преламања хексахидрита су: $\alpha=1,426$; $\beta=\gamma=1,456$. Оптички је двоосан, негативан.

Халит је под микроскопом безбојан и изотропан. У имерзионом препарату налази се у фрагментима који приказују савршену цепљивост по (100). Индекс преламања му је $n_D = 1,544$.

Рендгенска испитивања

Рендгенска испитивања су вршена дифрактометром за прах Philips, тип PW 1710 под стандардним условима. Овим испитивањима је подвргнуто свих 9 приме-

рака из анхидритско–гипсних маса и по један монокристал епсомита и халита. Код примерака који су садржавали минерале глина, рађене су анализе оријентисаних и третираних препарата.

Рендгенским испитивањима примерака из анхидритско–гипсних маса констатовани су следећи минерали: анхидрит, гипс, карбопат (доломит), кварц, минерали из групе фелдспата, мусковит, хлорит, каолинит, илит и пирит. Код примерака монокристала, доказани су епсомит и халит, што је у сагласности са макроскопском и микроскопском одредбом ових минерала. Што се хлорита тиче, он је утврђен помоћу дифрактограма оријентисаних и третираних препарата.

Рендгенски дијаграми праха су у сагласности са литературним подацима.

Јединичне ћелије, рачуане методом најмањих квадрата, за анхидрит, гипс, епсомит и халит, дате су на табели 1.

Табела 1. Јединичне ћелије минерала из лежишта Липница

Table 1. Unit cells of minerals from the Lipnica deposit.

Минерал (Mineral)	Анхидрит (Anhydrite)	Анхидрит (Anhydrite)	Гипс (Gypsum)	Епсомит (Epsomite)	Халит (Halite)
Ознака примерка (Designation of specimen)	L-V-10	L-VII-7	L-A-1	L-V-S ₁	L-V-S ₃
Кристални систем (Crystal system)	ромбичан (orthorhombic)	ромбичан (orthorhombic)	моноклиничан (monoclinic)	ромбичан (orthorhombic)	тесералан (cubic)
a (Å)	6,258(1)	6,243(2)	5,682(1)	11,855(3)	5,6409(8)
b (Å)	7,007(3)	6,995(4)	15,20(2)	11,989(3)	-
c (Å)	7,013(2)	6,995(3)	6,535(3)	6,8517(5)	-
α (°)	-	-	-	-	-
β (°)	-	-	118,48(3)	-	-
γ (°)	-	-	-	-	-
V (Å ³)	307,5(2)	305,5(3)	497(1)	973,9(5)	180,1(7)

Из табеле 1 се види да примерци гипса, епсомита и халита из лежишта Липница имају параметре решетке у сагласности са литературним подацима, као и примерак анхидрита L-VII-7, а да примерак анхидрита L-V-10 има мало повећану елементарну ћелију.

Термичка испитивања

Термичка испитивања (ДТА и ТГ) вршена су помоћу дериватографа С-МОМ-са програмом U2.1, у температурном интервалу 20–1050°C, а при брзини загревања од 10°/мин.

Испитиван је један примерак из хомогене анхидритске масе (L-V-10).

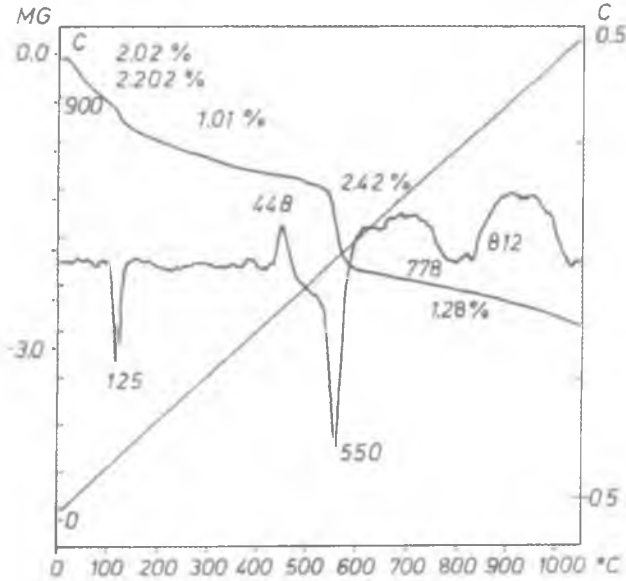
На ДТА кривој овог примерка (сл. 2) се види да анхидрит нема термичке ефекте у помепутом интервалу загревања. Међутим, пошто овај примерак није представљен потпуно чистим анхидритом него садржи примесе гипса и других минерала, изражена су четири ендотермна и један егзотермни ефекат.

Први, удвојени ендотермни ефекат (на 125°C и 150°C) одговара гипсу и означава губитак кристалне воде. Други ендотермни ефекат (на 550°C) припада каолиниту (он одражава његову дехидратацију), а могуће и хлориту. Ендотермни ефекти на 778°C и 812°C одговарају доломиту и означавају његову дисоцијацију. Егзотермни ефекат на 448°C припада пириту.

На ТГ кривој (сл. 2) се види да укупан губитак у тежини износи 6,73 %.

Инфрацрвена спектроскопска испитивања

Инфрацрвени спектри испитиваних примерака снимљени су методом пастиле (KBr) на спектрографу Perkin-Elmer, модел 597, у опсегу $4000-200\text{ cm}^{-1}$. Пошто је халит инертан у инфрацрвеном делу спектра, директним пресовањем и снимањем одређени су минерали који се у њему налазе у виду примеса, као и њихов приближан садржај.



Сл. 2. ДТА и ТГ криве једног примерка из анхидритске масе (L-V-10).
Fig. 2. DTA and TG curves of a specimen from anhydrite mass (L-V-10).

Овим испитивањима иодвргнуто је 6 примерака из анхидритско-гипсних маса са преовлађујућим анхидритом (L-IV-1, L-IV-4, L-V-5, L-V-10, L-VI-6 и L-VI-8) и 4 примерка чистих минерала: један примерак из кристалног агрегата бледољубичастог анхидрита (узет са III хоризонта од стране Николића и др., 1978) и по један монокристал епсомита (L-V-S₁), халита (L-V-S₃) и гипса (узети из шупљине па IV хоризонту од стране Николића и др., 1978).

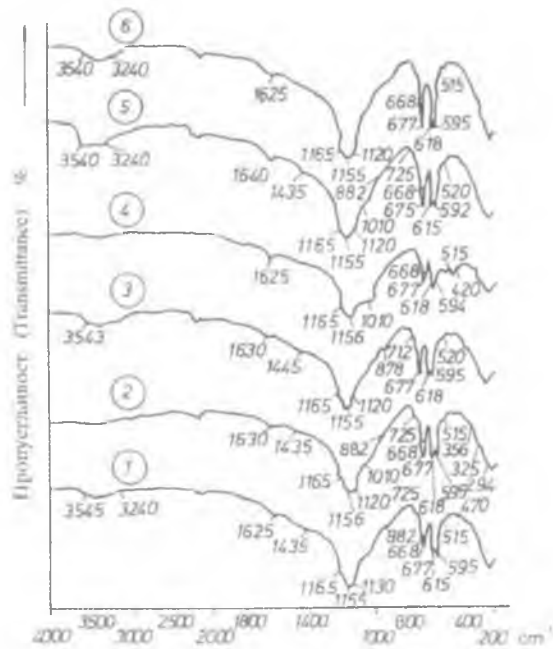
У спектрима 6 примерака из анхидритско-гипсних маса (сл. 3) доминантне су апсорпционе траке анхидрита и гипса, чији интензитети варирају у зависности од садржаја ових минерала, а изражене су и апсорпционе траке карбоната: на 1435 cm^{-1} и 725 cm^{-1} (које одговарају доломиту) и на 712 cm^{-1} (која одговара калциту).

У спектрима чистих минерала епсомита, гипса и анхидрита (сл. 4) заступљене су апсорпционе траке карактеристичне за те минерале, чије су позиције и интензитети у складу са литературним подацима.

У халиту (сл. 4) је као примеса коистатован гипс, чији је садржај испод 1 %.

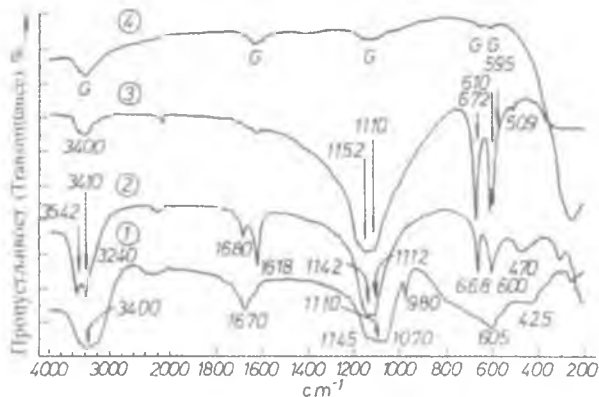
Хемијска испитивања

Хемијска испитивања примерака из лежишта Липница вршена су ради утврђивања садржаја главних елемената и елемената у траговима.



Сл. 3. Инфрацрвени спектри шест примерака из анхидритско-гипсних маса са доминантним анхидритом
1. L-IV-1, 2. L-IV-4, 3. L-V-5, 4. L-V-10, 5. L-VI-6, 6. L-VI-8.

Fig. 3. Infrared spectra of six specimens from the anhydrite-dominant anhydrite-gypsum mass 1. L-IV-1, 2. L-IV-4, 3. L-V-5, 4. L-V-10, 5. L-VI-6, 6. L-VI-8.



Сл. 4. Инфрацрвени спектри чистих минерала: 1. монокристала епсомита (L-V-S₁); 2. монокристала гипса (са IV хоризонта, узет од стране Николића и др., 1978); 3. крупнозрног кристалног агрегата бледољубичастиг анхидрита (из сочива са III хоризонта, узет од стране Николића и др., 1978); 4. минералне примесе у монокристалу халита (L-V-S₂): G – гипс.

Fig. 4. Infrared spectra of pure minerals: 1. of a single crystal of epsomite (L-V-S₁); 2. of a single crystal of gypsum (from Horizon IV, collected by Nikolić et al., 1978); 3. of a coarse crystal aggregate of pale violet anhydrite (from a lens on Horizon III, collected by Nikolić et al., 1978); 4. of a mineral admixture in a single crystal of halite (L-V-S₂): G – gypsum.

Главни елементи

Одређивање садржаја главних елемената вршено је класичном хемијском анализом. Испитивана су три примерка: један из хомогене анхидритске масе (L-V-10), један монокристал епсомита (L-V-S₁) и један монокристал халита (L-V-S₃). Добијени резултати приказани су на одговарајућим табелама (табеле 2, 3 и 4) и то заједно са рашијим хемијским анализама анхидрита, гипса и епсомита из истог лежишта (Николић и др., 1978), а у циљу целовитијег сагледавања.

Табела 2. Хемијске анализе примерака из анхидритских и гипсних маса из лежишта Липница.
Table 2. Chemical analyses of specimens of anhydrite and gypsum masses from the Lipnica deposit.

Компоненте у % Components in %	1.	2.	3.	4.	5.
SiO ₂	2,89	1,67	0,41	0,18	0,26
Al ₂ O ₃	0,60		0,14	—	—
Fe ₂ O ₃	2,07	0,02	tr.	0,01	0,03
CaO	36,55	39,39	40,48	33,88	32,73
MgO	1,75	0,40	—	0,20	0,19
MnO	0,01	ND		ND	ND
Na ₂ O	0,11	ND	ND	ND	ND
K ₂ O	0,40	ND	ND	ND	ND
SO ₃	50,89	56,98	57,81	47,52	46,11
CO ₂	1,11	—	ND	ND	—
H ₂ O 110°C	0,28	ND	ND	ND	ND
H ₂ O 250°C	0,16	1,53	0,89	17,51	19,89
H ₂ O 1000°C	2,95	—	0,60	1,13	0,20
Орг. мат. (Org mat.)	0,47	ND	ND	ND	ND
Сума (Total)	100,24	99,99	100,33	100,43	99,41

Описи и ознаке примерака:

1. компактна анхидритска маса са V хоризонта (L-V-10) – аналитичар М. Костић.
 2. слојевита анхидритска маса са IV хоризонта (J-22).
 3. кристални агрегат бледољубичастог анхидрита са III хоризонта (по Николићу и др., 1978).
 4. крупнозрна гипсна маса са IV хоризонта (J-6).
 5. влакнасти гипс са I хоризонта (J-23) – 2–5. аналитичар В. Похарц (по Николићу и др., 1978).
- ND – није детерминисан, (–) – није детектован.

Designation of specimens:

1. compact anhydrite mass from Horizon V (L-V-10) – analyst M. Kostić.
2. layered anhydrite mass from Horizon IV (J-22).
3. crystal aggregate of pale violet anhydrite from Horizon III (after Nikolić et al., 1978)
4. coarse-grained gypsum mass from Horizon IV (J-6).
5. fibrose gypsum from Horizon I (J-23) – 2–5. analyst V. Poharc (after Nikolić et al., 1978). ND – not determined; (–) – not detected.

Из хемијске анализе примерка из анхидритске масе (табела 2, 1) прво је израчунат његов виртуелни минерални састав: 79,4% анхидрита, 3,2% доломита, 1,1% а гипса, 3% силиције (кварца и опала) и 13,3% других примеса. Према томе, чак и макроскопски хомогене анхидритске масе садрже знатне примесе гипса и других минерала. Из исте ове хемијске анализе потом је, након одбијања свих компонената примеса, израчуната емпиријска формула анхидрита: Ca_{1,03}(Na, K)_{0,14}SO₄.

Из хемијске анализе монокристала епсомита (табела 3, а), после одбијања свих компонената примеса, израчуната је емпиријска формула овог минерала: $Mg_{1,01}SO_4 \cdot 6,7H_2O$.

Табела 3. Хемијске анализе епсомита из лежишта Липница.

Table 3. Chemical analyses of epsomite from the Lipnica deposit.

Компоненте у % (Components in %)		a.	b.
CaO		tr.	0,26
MgO		16,69	17,14
Na ₂ O		0,43	ND
K ₂ O		0,03	ND
Cl		tr.	ND
SO ₃		32,58	33,38
губитак жарењем (ignition loss)	80°C	32,67	–
– // –	200°C	14,08	ND
– // –	500°C	2,41	ND
– // –	1000°C	ND	49,42
	Σ	49,16	49,42
Сума (Total):		98,89	99,96

Описи и ознаке примерака:

- а. монокристал епсомита из шупљине на V хоризонту (L-V S₁) – апалитичар М. Костић;
 б. монокристал епсомита из шупљине на IV хоризонту – апалитичар В. Похарц (по Николић и др., 1978). НД – није детектован; тр. – трагови.

Designation of specimens:

- a. a single crystal of epsomite from a vug in Horizon V (L-V-S₁) – analyst M. Kostić; b. a single crystal from a vug on Horizon IV – analyst V. Poharc (after Nikolić et al., 1978). ND – not detected; tr. – traces.

Из хемијске анализе монокристала халита (табела 4) се види да је овај минерал врло чист и да садржи само малу примесу гипса (0,52%).

Табела 4. Хемијска анализа халита из лежишта Липница.

Table 4. Chemical analysis of halite from the Lipnica deposit.

Компоненте у % (Components in %)	
Na	39,12
K	0,02
CaO	0,15
MgO	–
Cl	0,21
SO ₃	60,25
H ₂ O	0,12
Сума (Total)	99, 87

Аналитичар (Analyst): В. Похарц–Логар

Елементи у ираговима

Одређивање садржаја елемената у траговима (микроелемената) вршено је спектрохемијски, методом емисионе спектрографије. Снимање спектра обављено је на спектрографу са укрштеном дисперзијом ЕСТ–1 и са сагоревањем испитиваних примерака у једносмерном луку, у контролисаној атмосфери (Ar+O₂). Средња

прецизност и средња тачност апализа биле су $\pm 10\%$, а контролисане су преко Ge и Pd као унутрашњих стандарда и референтних геохемијских стандарда

Испитивано је 7 примерака: 2 из анхидритских маса (L-IV-1 и L-V-10), један из кристалног агрегата бледољубичастиог анхидрита (L-III-КА), један из гипсних маса (L-A-1), један монокристал гипса (L-IV-KG), један монокристал епсомита (L-V-S₁) и један монокристал халита (L-V-S₂).

У испитиваним примерцима од 25 анализираних микроелемената само 9 је заступљено изнад границе детекције методе и они су приказани на табели 5; испод границе детекције су: As, B, Be, Bi, Cd, Co, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Sb, Sc, Y, Zn и Zr.

Табела 5. Садржај микроелемената у примерцима анхидритских маса и монокристалима епсомита и халита из кристалних друза, лежишта Липница (у ppm $10^{-6}\%$).

Table 5. Trace element contents in specimens of anhydrite masse and in the single crystals of epsomite and halite from druses, the Lipnica deposit (in ppm= $10^{-6}\%$).

Елементи у ppm Elements in ppm	Анхидритске кристаласте масе Anhydrite crystalline masses		Анхидрит – кристалини агрегат Anhydrite – crystal aggregate	Гипс – кристаласте масе Gypsum – crystalline masses	Гипс – монокристал Gypsum – single crystal	Епсомит – монокристал Epsomite – single crystal	Халит монокристал Halite single crystal
	L-IV-1	L-V-10	L-III KA	L-IV-KG	L-IV-KG	L-IV-S ₁	L-V S ₂
Ag							3
Ba	74	23				13	
Cr	5						
Cu	5			2			5
Mn	640	150	180		55		
Sr	>1000	>1000	>1000	340	175		
Pb	80	7				62	
Ti	430	245					
V	25	14					

Испод границе детекције у свим узорцима (Below detection limit in all samples): As, B, Be, Bi, Cd, Co, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Sb, Sc, Y, Zn, Zr.

ЗАКЉУЧАК

У претходним излагањима приказани резултати лабораторијских (микроскопских, рендгенских, термичких, инфрацрвених спектроскопских и хемијских) испитивања минералне супстанце из анхидритско-гипсног лежишта Липница представљају значајан допринос познавању материјалних одлика (минералног и хемијског састава) и генезе овог лежишта.

Овим испитивањима је, пре свега, установљено да минералну асоцијацију лежишта Липница чине: анхидрит, гипс, карбонати (доломит и калцит), кварц, онал, фелдспат, мусковит, минерали групе глипа (каолинит и илит), хлорит, шрит, лимонит, примесе органске материје, као и кристалне друзе гипса, епсомита и халита (у шушљинама)

С обзиром на количинску заступљеност у лежишту и на економски значај, минерални састојци ове асоцијације могу се поделити на две групе и то:

1. главни (битни) састојци: анхидрит и гипс;

2. споредни (акцесорни) састојци: сви остали минерали.

Међутим, према начину и времену образовања, ови исти минерални састојци могу се поделити на три групе, и то:

1. састојци принети хидротермалним процесима: анхидрит (кристаласти агрегати и ретки кристалини агрегати), пирит и ретке кристалне друзе гипса, епсомита и халита;

2. састојци принети седиментним процесима: детритична зрна кварца, фелдспата и мусковита, минерали групе глина (каолинит и илит), хлорит и органска материја;

3. енигејетски састојци: гипс (кристаласти агрегати), карбонати (доломит и калцит), кварц, опал, лимонит и хексахидрит.

Састав минералне асоцијације лишничког лежишта поткрепљује хипотезу Илића (1993) да оно представља генетски хибридни (хидротермално–седиментни) творевину, депоновану из горњојурских субмаринских термалних извора, а уз једновремено мешање са нормалним моринским седиментима.

За познавање генезе помениутог лежишта од посебног значаја је било одређивање кристалне форме микроскопски ситних зрна пирита (која се јављају као импрегнације у анхидриту) и утврђивање садржаја микроелемента олова у минералима из овог лежишта.

Микроскопским испитивањима је установљено да се пирит јавља у виду еухедралних зрна пентагондодекаедарске форме (102), која се образује у температурном интервалу 170 (150)–200°C.

Спектрохемијска испитивања су показала да се повишеним садржајем олова одликују оба примерка из анхидритских маса (80 ppm и 7 ppm) и монокристал епсомита (62 ppm).

Горе наведене одредбе указују на учешће хидротермалних раствора у стварању лишничког лежишта, те такође представљају значајну потпору хипотези о његовој хидротермално–седиментној генези.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Geol. Penins. Balk.	60	1	285-304	Београд, децембар 1996 Belgrade, Decembre 1996
--	----	---	---------	---

UDC 549.08:553.635.1(497.11)

Original scientific paper

МИНЕРАЛОГИЈА, ПЕТРОЛОГИЈА, ГЕОХЕМИЈА
MINÉRALOGIE, PÉTROLOGIE, GÉOCHIMIE

RESULTS OF THE LABORATORY STUDY OF MINERAL SUBSTANCE FROM THE LIPNICA ANHYDRITE–GYPSUM DEPOSIT IN GRUŽA NEAR KRAGUJEVAC

by

Miloje Ilić*, Gordana Radukić, Stevan Đurić,
Adam Dangić and Vesna Poharc–Logar

The laboratory study of mineral substance from the Lipnica anhydrite–gypsum deposit, by the authors of this work, included microscopic, X–ray, thermal, infrared spectroscopic and chemical analyses. The obtained results are a significant contribution to the knowledge of the material properties (mineral and chemical compositions) and genesis of the deposit.

Key words: laboratory study, mineral and chemical compositions, anhydrite and gypsum. Lipnica, Gruža.

INTRODUCTION

This work presents the results of laboratory (microscopic, X–ray, thermal, infrared spectroscopic, chemical) analyses of fifteen mineral substance specimens from Lipnica, the only worked anhydrite–gypsum deposit of Serbia, located in Gruža near Kragujevac. All specimens were collected in the mine workings: 12 by the first–named author, and 3 by Nikolić et al. (1978). The purpose of the laboratory study was identification of material character (mineral and chemical compositions) and elucidation of the deposit genesis.

GEOLOGY OF LIPNICA DEPOSIT

Geologic features of Lipnica, like the other calcium sulphate (anhydrite–gypsum) deposits of Gruža are located in a Upper Jurassic volcanic–sedimentary (diabase–chert) formation within a zone bounded by faults (Fig. 1). The diabase–chert formation is composed of sandstones, shales, marlstones, dolomitic limestones and cherts, and associated magmatites (diabases and spilites). The calcium sulphate deposits are represented by

* Faculty of Mining and Geology, Džušina 7, 11000 Belgrade.

larger or smaller irregularly lenticular or seam-like bodies, which are sporadic in the diabase-chert formation but always synchronous and conformable (evinced by frequent pinch-out interfingering and intercalations of this formation sediments in the mentioned deposits).

The largest and economically most significant deposit is Lipnica, worked for six decades. It has the shape of a curved irregular lens generally extending WNW-ESE, about 1 km in length, about 300 m maximum width, and up to 60 m thick (Fig. 1).

Anhydrite is the primary and dominant calcium sulphate mineral in Lipnica deposit, most homogeneous in deep parts of the deposit. Gypsum is a product of anhydrite by ground water; the most homogeneous gypsum lies at the top of the deposit ("gypsum cap"), at the contacts with adjacent rocks, and around large fractures in the deposit. Generally, the most extensive in the deposit is partial anhydrite gypsification on bedding joints (when gypsum bands occur anhydrite mass) and along fractures and cracks perpendicular (rarely oblique) to bedding planes. The deposit therefore contains a range of transitions from almost pure anhydrite masses (slightly a range of transitions from almost pure anhydrite masses (slightly gypsified) to almost pure gypsum masses (with sparse anhydrite relics).

The anhydrite transformation into gypsum significantly increased the volume (by about 30%). The swelling of the newly formed gypsum accounts for local tectonic (plicative and disjunctive) deformation both in gypsum itself and in marginal Upper Jurassic sedimentary rocks.

Anhydrite masses, megascopically observed in mine workings of Lipnica, are mainly represented by compact crystalline aggregates of anhydrite grains, from very small to medium-sized. Anhydrite masses generally show notable primary bedding. They are grey in colour, in various shades (depending on organic content): from light grey to dark grey, almost black. The anhydrite masses contain sporadic (commonly marginal to the deposit) lenses of pale violet anhydrite in the form of crystal aggregates (crystal size 3 cm or less), translucent, of glassy to opalescent lustre. Its cleavages are distinctly pinacoidal: (001), (010) and (100); the grains have pseudo-hexahedral habit.

Gypsum masses are predominantly represented by grain aggregates, medium- to coarse-grained, with the local occurrences of radial and fibrous aggregates. The gypsum masses are white to grey-white in colour. Though the largest gypsum masses lie in the subsurface part of the Lipnica deposit, this mineral is extensive deeper in the deposit, in the forms of bands, lenses, veins or veinlets in anhydrite mass.

Druses of epsomite and gypsum crystals (Nikolić and Poharc, 1975; Nikolić et al., 1978) and recently of halite (Ilić M.M. et al., 1995a, 1995b) have been found in the mineral mass of Lipnica deposit at levels IV and V of mine workings. It was the first find of halite in Serbia; the well developed large epsomite crystals are a universal rarity.

Epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) occurs in the form of crystal groups, dominantly small (few tenths of millimetre to several millimetres) and sporadically large (5–7 cm long). Epsomite crystals have well marked prismatic faces (their lengths) and basal faces, domes and/or bipyramids can be discerned. The mineral is colourless, translucent, of glassy lustre, and low hardness (2). Its taste is bitter-salty and it is soluble in water; rapidly dehydrates in air and acquires a white skin on the surface composed of magnesium sulphate and a smaller number of crystal water molecules (primarily of hexahydrate, or hexahydrate mineral, and possibly pentahydrate, tetrahydrate, etc. as well).

Halite (rock salt, NaCl) occurs in hexahedral crystals of 7 cm edge length, perfectly cleaving hexahedrons. This mineral is colourless, translucent, of glassy lustre, low hardness (2), salt taste, soluble in water.

Gypsum crystals are clear and colourless rods, up to 10 cm long (Nikolić et al., 1978), exhibit well marked faces of prisms, pinacoids or domes; sometimes are twinned. This gypsum is very unlike secondary gypsum, which is represented by crystalline aggregates and is far commoner.

As to the genesis of Lipnica and other calcium sulphate deposits in Gruža, there is a number of opinions which will be stated in chronological order:

1. that they are metasomatic products formed by sulphate water action upon limestones containing pyrite (Milojković, 1892; Žujović, 1893; Antula, 1900; Ilić M., 1932);
2. that they are sedimentary deposits (Luković, 1947);
3. that they are diapirs (Petković and Marković, 1956);
4. that they are olistoliths (Marović and Marković, 1978);
5. that they are submarine hydrothermal-sedimentary products (Ilić, 1993).

RESULTS OF THE LABORATORY STUDY

From a total of 45 specimens, collected by the first-named author in all accessible Lipnica mine workings at levels IV (361 m), V (357 m), VI (351 m) and VII (345 m), 12 characteristic ones were first selected for study in laboratory, viz.: 9 specimens from anhydrite-gypsum masses which were the valuable mineral, or "ore" (3 specimens from homogeneous anhydrite masses: L-IV-1, L-V-10, and L-VI-8; 4 specimens from anhydrite masses high in gypsum, mainly in bands: L-IV-4, L-V-5, L-VI-6, and L-VII-7; and 2 specimens from homogeneous gypsum masses: LA1 and L-A-2); 2 epsomite monocrystals (L-V-S₁ and L-V-S₂); and a halite monocrystal (L-V-S₃).

Three more specimens were taken for study, earlier sampled from the same deposit (Nikolić et al., 1978), one from pale violet anhydrite crystal aggregate from level III and single monocrystals of gypsum and epsomite from a cavity at level IV.

These fifteen specimens were subjected to the following laboratory analyses: microscopy, X-ray, thermal (DTA and TG), infrared spectroscopy, and chemical (essential and trace element contents). All of the mentioned analyses were carried out in laboratories of the Belgrade Faculty of Mining and Geology Institute of Mineralogy, Crystallography, Petrology and Geochemistry.

For interpretation of the obtained results, also all earlier mineralogical-chemical data for the mineral substance of Lipnica deposit (Ilić and Škerlj, 1957; Nikolić and Poharz, 1975; Nikolić et al., 1978; Ilić et al., 1995a, 1995b) were considered.

Microscopic Study

For microscopic study a polarizing microscope was used to analyse thin sections made of anhydrite-gypsum masses and of epsomite and halite monocrystals.

Thin sections of anhydrite-gypsum masses showed the following minerals: anhydrite, gypsum, dolomite, calcite, quartz, opal, feldspar, muscovite, chlorite, pyrite, limonite, and clay and organic impurities.

Anhydrite occurs in crystal aggregate, with the grain sizes from tenths of millimetre to few millimetres. Anhydrite grains are colourless, square to rectangular in cross-section, exhibiting parallel cleavage (100), (010) and (001). Polysynthetic twinning on (101) is common. Some grains show partial transformation into gypsum on margins and along cracks.

Indices of refraction for anhydrite, measured in Na light (589 nm), are: $\alpha=1.571$; $\beta=1.576$ and $\gamma=1.614$. Optically triaxial, positive. Angle of optic axes, measured on theodolite microscope, vary from $40\ 1/2^\circ$ to $43\ 1/4^\circ$; $r < v$. The given values are consistent with the reference data for anhydrite.

Gypsum is also represented by a crystal aggregate, only coarser-grained than anhydrite. The gypsum grains are prevailing tabular. Fibrous and radial aggregates are sporadic.

Gypsum is colourless under the microscope, its relief less rough and birefringence lower than those of anhydrite. Its cleavage on (010), (100) and (111) is notable, and indices of refraction are: $\alpha=1.520$, $\beta=1.522$; $\gamma=1.526$. Optically, it is biaxial, positive.

Pyrite is contained as syngenetic impregnations in anhydrite, represented by small (0.1–0.6 mm) pentagonal–dodecahedral grains (102). These crystals of pyrite from within temperature interval from 170° (150°) to 200°C (Babič, 1984), which supports the hypothesis on the part of hydrothermal solutions in formation of the Lipnica deposit (Ilić, 1993, 1995).

Limonite is a secondary mineral, a product of pyrite oxidation. Dolomite, as a secondary mineral, is filling oval cavities and small fractures in the anhydrite. It occurs dominantly in small-grained aggregates, and sporadically, in large grains exhibiting distinct cleavage on rhombohedron faces. Dolomite is colourless or grey under the microscope.

Calcite and opal are also secondary minerals which occur in sparse veinlets in anhydrite. Quartz, feldspar, muscovite, clay minerals, and chlorite are syngenetic mechanical impurities in anhydrite, supplied during sedimentation.

A thin section of epsomite monocrystal shows under the microscope the colourless mineral of good parallel cleavage (010). The indices of refraction for epsomite are: $\alpha=1.430$, $\beta=1.455$; $\gamma=1.469$. Optically biaxial, negative: $2V_{(x)} = 51^\circ 34'$, $r > v$, low.

Microscopic study of the white floury coating on epsomite (described in the preceding section) proved composed dominantly of hexahydrate mineral ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). This mineral is represented by small tabular crystals of good cleavage along (100). It is colourless. The hexahydrate refraction indices are: $\alpha=1.426$; $\beta=\gamma=1.456$. Optically it is biaxial, negative.

Halite is colourless and isotropic under the microscope. It is fragmented in the immersed thin section, showing perfect cleavage on (100). Its refraction index is $n_D = 1.544$.

X-ray Study

A Philips powder diffractometer, PW 1710, was used for X-ray study under standard conditions of nine samples from anhydrite–gypsum masses and two epsomite and halite single crystal. Specimens which contained clay minerals were analysed on oriented and treated samples.

Minerals determined in the X-ray diffraction analysis of specimens from anhydrite-gypsum masses are the following: anhydrite, gypsum, carbonate (dolomite), quartz, minerals of feldspar group, muscovite, chlorite, kaolinite, illite and pyrite. Epsomite and halite were detected in the monocrystal specimen, consistent with both macroscopic and microscopic identifications of the minerals. As to chlorite, it was detected on powder patterns of the oriented and treated thin samples.

The powder X-ray records are fully consistent with the published reference data. Unit cells, calculated by the least square method, for anhydrite, gypsum, epsomite, and halite, are given in Table 1.

The specimens of gypsum, epsomite and halite from Lipnica deposit and anhydrite specimen L-VII-7 have lattice parameters similar to the reference ones, and anhydrite specimen L-V-10 has a slightly increased elementary cell.

Thermal Analyses

Thermal (DT and TG) analyses were carried out using derivatograph C-MOM with U2.1 programme, in the temperature interval from 20° to 1050°C, at the heating rate of 10°/min.

A specimen of homogeneous anhydrite mass (L-V-10) was analysed.

The DTA curve (Fig. 2) for this specimen does not show any thermal change in anhydrite for the mentioned heating range. However, four endothermic and one exothermic effects are expressed, because the specimen contained gypsum and other mineral impurities.

The first, double endothermic effect (at 125°C and 150°C) corresponding to gypsum marks the loss of crystal water. The second endothermic effect (at 550°C) refers to kaolinite (reflecting its dehydration), and possibly chlorite. Endothermic effects at 778° and 812°C correspond to dolomite marking its dissociation. The exothermic effect at 448°C belongs to pyrite.

The MG curve (Fig. 2) shows the total weight loss of 6.73%.

Infrared Spectroscopy

Infrared spectra of the observed specimens were recorded for pellet (Kbr) on a Perkin-Elmer spectrograph model 597, in the range from 4000 cm^{-1} to 200 cm^{-1} . Because halite is inert in the infrared frequency region, the contained mineral impurities and their approximate contents were measured by direct pressing and recording.

Six specimens were observed from anhydrite-gypsum masses of prevailing anhydrite (L-IV-1, L-IV-4, L-V-5, L-V-10, L-VI-6 and L-VI-8) and four specimens of pure minerals: one from pale violet anhydrite crystal aggregate (sampled from level III by Nikolić et al., 1978) and single monocrystals of epsomite (L-V-S₁), halite (L-V-S₃), and gypsum (from a druse at level IV sampled by Nikolić et al., 1978).

Dominant in the spectra of six anhydrite-gypsum mass specimens (Fig. 3) are anhydrite and gypsum absorption bands, whose intensities varied in relation to these mineral contents; also well marked are absorption bands of carbonates: at 1435 cm^{-1} and 725 cm^{-1} (dolomite) and at 712 cm^{-1} (calcite).

The spectra of pure epsomite, gypsum and anhydrite (Fig. 4) include absorption bands typical of these minerals, their positions and intensities being consistent with the published reference data.

An admixture detected in halite (Fig. 4) consist of 1% or less gypsum.

Chemical Analyses

Mineral specimens from Lipnica deposit were chemically analysed for the contents of main and trace elements.

Main Elements

Contents of main elements were found by the standard chemical analysis. Three samples were analysed: one from homogeneous anhydrite mass (L-V-10), an epsomite monocrystal (L-V-S₁), and a halite monocrystal (L-V-S₃). The results are given in respective tables (Tables 2,3,4) which also show earlier analytical contents of anhydrite, gypsum and epsomite from the same deposit (Nikolić et al., 1978).

Chemical analysis of the anhydrite mass specimen (Tab. 2,1) was used to calculate first the virtual mineral contents: 79.4% anhydrite, 3.2% dolomite, 1.1% gypsum, 3% silica (quartz and opal), and 13.3% admixtures. Hence, even the macroscopically homogeneous anhydrite masses contain high gypsum and other impurities. The same analysis was then used, after rejecting all impurities, to calculate the empirical formula of anhydrite: $\text{Ca}_{1.03}(\text{Na,K})_{0.14}\text{SO}_4$.

Chemical analysis of epsomite monocrystal (Tab. 3,a) was used to calculate, after having rejected all admixed components, the empirical formula of this mineral: $\text{Mg}_{1.01}\text{SO}_4 \cdot 6.70\text{H}_2\text{O}$.

Chemical analysis of halite monocrystal (Tab.4) shows pure mineral with only very low gypsum (0.52%).

Trace Elements

Contents of trace, microelements were found by the spectrochemical method of the emission spectrography. Spectra were recorded in a spectrograph with cross-dispersion ECT-1 and burning of analysed specimens in one-direction plasma arc and controlled atmosphere (Ar+O₂). The mean precision and mean accuracy of the analysis, controlled by Ge and Pd as internal standards and on referent geochemical standards, were +10%.

Seven specimens were analysed: two from anhydrite masses (L-IV-1 and L-V-10), one from a crystal aggregate of pale violet anhydrite (L-III-KA), one from gypsum mass (L-A-1), one gypsum monocrystal (L-IV-KG), one epsomite monocrystal (L-V-S₁), and one halite monocrystal (L-V-S₃).

Only nine of twenty-five analysed microelements in the studied specimens were higher than the detection limit, and they are: As, B, Be, Bi, Cd, Co, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Sb, Sc, Y, Zn, and Zr.

CONCLUSION

The preceding presentation of the laboratory (microscopic, X-ray, thermal, infrared, spectroscopic, and chemical) study of mineral substance from the Lipnica anhydrite-gypsum deposit is a significant contribution to the knowledge of the material properties (mineral and chemical compositions) and the genesis of the deposit.

The study revealed, first of all, that the mineral association of the Lipnica deposit consist of: anhydrite, gypsum, carbonate rocks (dolomite and calcite), quartz, opal, feldspar, clay minerals (kaolinite and illite), chlorite, pyrite, limonite, organic impurities, and crystal druses of gypsum, epsomite and halite (in cavities).

In relation to the quantitative rates in the deposit and to the economic significance, mineral constituents of the association can be divided into two groups:

1. essential constituents: anhydrite and gypsum, and
2. accessory constituents: all other minerals.

However, in respect of the mode and time of formation, these minerals can be divided into three groups:

1. constituents supplied through hydrothermal processes: anhydrite (crystalline aggregates and few crystal aggregates), pyrite, and sparse crystal druses of gypsum, epsomite, and halite;
2. constituents supplied through sedimentation processes: detrital grains of quartz, feldspar and muscovite, clay minerals (kaolinite and illite), chlorite, and organic matter;
3. epigenetic constituents: gypsum (crystalline aggregates), carbonate rocks (dolomite and calcite), quartz, opal, limonite, and hexahydrate.

The composition of mineral association of the Lipnica deposit corroborates Ilić's (1993) hypothesis that it is a hybrid (hydrothermal-sedimentary) formation, deposited from Upper Jurassic submarine thermal springs and simultaneously mixing with normal marine sediments.

Particularly important for the genetic study of the deposit is the crystal habit of microscopically small pyrite grains (occurring as impregnations in anhydrite) and the lead content in minerals of this deposit.

It was found by microscopic observation that pyrite is occurring in euhedral grains of pentagonal dodecahedral habit (102), which forms in the temperature interval from 170°(150°) to 200°C.

Both specimens from anhydrite masses (80 ppm and 7 ppm) and epsomite monocrystal (62 ppm) were found, by spectrochemical analysis, to contain increased lead.

The above determinations indicate participation of hydrothermal solutions in the formation of Lipnica deposit, and significantly support the hypothesis on its hydrothermal-sedimentary derivation.

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Бабић Д (=Babič), 1984: Теоријско и експериментално моделирање постанка кристала пирига у хидротермалном стадијуму.– Докторска дисертација, Рударско–геолошки факултет, 245 стр., Београд.
- Deer W. A., Howie R. A. and Zussman J., 1962: *Rock-Forming Minerals, V. 5 (Non Silicates)*: Longmans, London – превод на руски, Мир, Москва, стр. 225–249.
- Gadstep J. A., 1975: *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*.– Butterworths, 277 str., London.
- Илћ М. (=Илић М.), 1932: О појави гипса у околини Крагујевца. - Геол ан. Балк. пол., 11, 87–100. Београд.
- Илић М. и Шкерљ Ј., 1957: *Ležišta gipsa u okolini Gruže kod Kragujevca*.– *Vesnik Zavoda za geološka i geofizička istraživanja NR Srbije, V. XIV*, 193–218, Београд.
- Илић М. М. (=Илић М. М.), 1993: Нови погледи на генезу калцијумсулфатних лежишта околине Груже код Крагујевца.– Саопштење у Српском геолошком друштву одржао 16. VI 1993., *Записници Српског геолошког друштва за 1993. (у штампи)*, Београд.
- Илић М. М., 1995: Calcium sulphate deposits of the Gruža area: a new view about their origin.– *Proceedings of the Carpatho-Balkan Geological Association, Geol. Soc. Greece Sp. Publ. No. 4*, str. 731–736, Athens.
- Илић М. М., Радукић Г. и Ђурић С. (=Илић et al.), 1995a: Прелиминарни резултати лабораторијских испитивања анхидрита и гипса из лежишта Липница у Гружи.– Саопштење у Српском геолошком друштву одржао 25. V 1995., *Записници Српског геолошког друштва за 1995. (у штампи)*, Београд.
- Илић М. М., Радукић Г. и Ђурић С. (=Илић et al.), 1995b: Нови подаци минералогских проучавања анхидритскогипсог лежишта Липница (о првом наласку халита у Србији). Саопштење у Српском геолошком друштву одржао 16. XI 1995., *Записници Српског геолошког друштва за 1995. (у штампи)*, Београд.
- Luković M., 1947: *Ležišta gipsa u selu Lipnici i Goločelu*.– *Izveštaj u fondu Geozavoda*, Београд.
- Маровић М. и Марковић С. (=Marović and Marković), 1978: Прилог познавању склопа и порекла гипса и анхидрита у руднику "Липница" код Крагујевца.– *Геол. ан. Балк. пол.*, 42, 91–102, Београд.
- Miljković J., 1892: *Izveštaj o rudarskim ispitivanjima po okruzima kragujevačkom, jagodinskom, kruševačkom i knjaževačkom*.– *Godišnjak Rudarskog odeljenja Ministarstva narodne privrede, I*, str. 192, Београд.
- Moenke H., 1962, *Mineralspektren*: Akademie Verlag, Berlin, 41 str. + 355 tab.
- Николић Д и Похарц В. (=Nikolić and Poharc), 1975: Епсомит из рудника гипса Липница у Србији – *Записници Српског геолошког друштва за 1975. и 1976.*, 51–56, Београд.
- Nikolić D., Poharc V. i Logar M., 1978: *Mineralogija ležišta gipsa i anhidrita – Lipnica*.– *Zbornik radova IX Kongresa geologa Jugoslavije*, 443–452, Sarajevo.
- Petković K. i Marković S., 1956: *Ležišta gipsa i anhidrita na teritoriji sreza Kragujevac sa naročitim obzirom na pojave u Lipnici i Goločelu*.– *Izveštaj u biblioteci Rudarsko-geološkog fakulteta*, Београд.
- Жујовић Ј. (=Žujović), 1893: Геологија Србије. део I. Српска краљевска државна штампарија, стр. 80 и 83, Београд.