

Geokemijske karakteristike Pb-Zn skarnskog ležišta Sasa, Republika Makedonija

Šmajgl, Danijela

Master's thesis / Diplomski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:802293>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

DANIJELA ŠMAJGL

**GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE Pb-Zn SKARNSKOG LEŽIŠTA
SASA, MAKEDONIJA**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Zagreb, 2014.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-petrografskom zavodu pod vodstvom doc. dr. sc. Sabine Strmić Palinkaš i prof. dr. sc. Ladislava A. Palinkaša, u sklopu Diplomskog studija geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Najprije bih se zahvalila svojim mentorima doc. dr. sc. Sabini Strmić Palinkaš i prof. dr. sc. Ladislavu A. Palinkašu na stručnim savjetima te pomoći pri izradi ovog diplomskog rada, ali i na pruženoj prilici za sudjelovanje u znanstvenom radu i samostalno istraživanje.

Hvala redovnim profesorima prof. dr. sc. Draženu Balenu i prof. dr. sc. Mladenu Juračiću, ocjenjivačima ovog rada, na korekcijama i savjetima.

Na pomoći oko analize uzoraka i interpretaciji rezultata zahvaljujem asistentici Andrei Čobić.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Mineraloško-petrografskog zavoda na podršci i pomoći tijekom puno sati provedenih na zavodu, te svim ostalim profesorima i asistentima Geološkog odsjeka na ugodnom studiranju.

Hvala mojim prijateljima geolozima, Ivi, Gogi, Gorani, Ani, Sabini, Antoneli, Jozi i Peri na najboljem društvu tijekom studiranja.

Hvala Igoru na savjetima, pomoći te velikoj podršci.

Za kraj bih se zahvalila i svojoj obitelji na potpori, strpljenju te razumijevanju tijekom studija.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

**GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE Pb-Zn SKARNSKOG LEŽIŠTA SASA,
MAKEDONIJA**

DANIJELA ŠMAJGL

Rad je izrađen u Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Sažetak: Pb-Zn skarnsko ležište Sasa smješteno je približno 90 km istočno od Skopja u Republici Makedoniji. Postanak ležišta vezan je uz tercijarni prodor magme u kristaliničnu podlogu Srpsko-Makedonske mase. Stijena domaćin mineralizacije je cipolinski mramor. Mineralizaciju čine dvije parageneze, skarnska i hidrotermalna. Skarnovi se pojavljuju u obliku izmjena mramora s karakterističnim zonalnim strukturama. Sadrže bezvodne silikatne minerale kao što su johansenit i hedenbergit (progradna skarnska parageneza), te silikate retrogradne skarnske parageneze koji sadrže vodu u svojoj kristalnoj strukturi, primjer su epidot i klorit. Tipični minerali hidrotermalne mineralizacije su galenit, sfalerit, pirit i halkopirit. Od jalovinskih minerala najčešći su kvarc i karbonati. Na temelju mineralnih parageneza, analize fluidnih inkluzija i stabilnih izotopa razlikuju se tri glavne faze mineralizacije: 1) progradna metasomatska faza skarnizacije; 2) hidrotermalna alteracija skarnskih minerala koju slijedi precipitacija rudnih i jalovinskih minerala (retrogradna faza); 3) post-rudna faza s nastankom jalovinskih minerala, uglavnom karbonata iz hladnijeg fluida niskog saliniteta.

Ključne riječi: fluidne inkluzije, hidrotermalna mineralizacija, Sasa, skarn, Srpsko-Makedonska masa, stabilni izotopi

Rad sadrži: 69 stranica, 62 slike, 2 tablice, 27 literaturna navoda i 2 priloga s 8 tablica

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u Središnjoj geološkoj knjižnici, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10 000 Zagreb, RH

Mentori: doc. dr. sc. Sabina Strmić Palinkaš, docentica
prof. dr. sc. Ladislav A. Palinkaš, redovni profesor

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Ladislav A. Palinkaš, redovni profesor
prof. dr. sc. Dražen Balen, redovni profesor
prof. dr. sc. Mladen Juračić, redovni profesor

Rad prihvaćen: 12. rujna 2014.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

**GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SASA Pb-Zn SKARN DEPOSIT,
REPUBLIC OF MACEDONIA**

DANIJELA ŠMAJGL

Thesis completed in Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 95, 10 000
Zagreb, Croatia

Abstract: The Sasa Pb-Zn skarn deposit is situated in the Serbo-Macedonian massif, approximately 90 km east from Skopje, Macedonia. Mineralization is represented by skarn and hydrothermal mineral parageneses that are hosted in medium to coarse grained cipollino marble. The skarn parageneses comprise anhydrous Ca-Fe-Mn silicate minerals, such as pyroxenes (a prograde skarn assemblage), and hydrous silicates, such as epidote and chlorites, accompanied with magnetite, carbonates and quartz (a retrograde skarn assemblage). The hydrothermal parageneses are characterized by the presence of galena, sphalerite, pyrite and chalcopyrite. Carbonates and quartz are the most abundant hydrothermal gangue minerals.

The mineral paragenetic sequence as well as fluid inclusion and stable isotope data distinguished three major mineralization stages: 1) the prograde stage characterized by metasomatic replacement of the host marble; 2) hydrothermal alterations of skarn minerals followed by precipitation of ore and gangue minerals during the retrograde stage and 3) the post-ore stage with deposition of gangue minerals, mostly carbonates, from cooler and slightly diluted fluids.

Keywords: fluid inclusions, hydrothermal mineralization, Sasa, skarn, Serbo-Macedonian mass, stable isotopes

Thesis contains: 69 pages, 62 figures, 2 tables, 27 references and 2 appendices with 8 tables

Original in: Croatian

Thesis deposited in Library of the Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 120A, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisors: Doc. Dr. Sabina Strmić Palinkaš, assistant professor
Prof. Dr. Ladislav A. Palinkaš, full professor

Reviewers: Prof. Dr. Ladislav A. Palinkaš, full professor
Prof. Dr. Dražen Balen, full professor
Prof. Dr. Mladen Juračić, full professor

Thesis accepted: 12th of September 2014.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED ISTRAŽIVANJA	5
3. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	8
4. MATERIJALI I METODE	13
4.1. MATERIJALI.....	13
4.2. METODE ISTRAŽIVANJA	17
5. REZULTATI	22
5.1. OKOLNE STIJENE.....	22
5.1.1. <i>Optička istraživanja</i>	22
5.1.2. <i>Mikrotermometrija</i>	25
5.2. MINERALIZIRANI UZORCI.....	27
5.2.1. <i>Optička istraživanja</i>	27
5.2.2. <i>Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)</i>	37
5.2.3. <i>Mikrotermometrija</i>	41
5.2.4. <i>Izotopne analize stabilnih izotopa ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$)</i>	52
6. RASPRAVA	54
6.1. MODEL NASTANKA LEŽIŠTA	61
7. ZAKLJUČAK	65
8. LITERATURA	66

1. UVOD

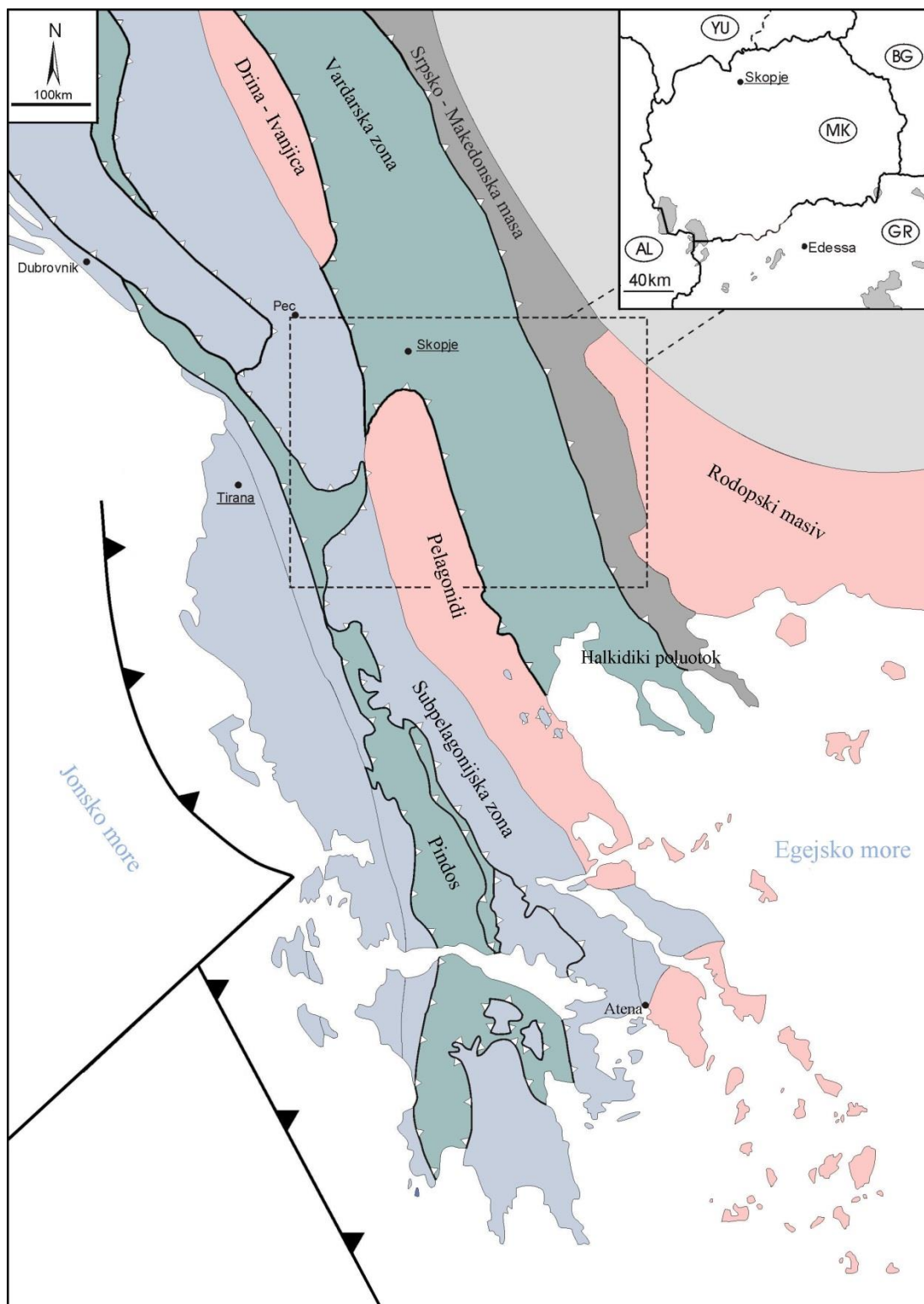
Pb-Zn skarnsko ležište Sasa ($42,1^{\circ}$ S, $22,5^{\circ}$ I) smješteno je približno 90 km istočno od Skopja u Republici Makedoniji (Sl. 1). Utvrđene rudne rezerve od 10 milijuna tona s prosječnim udjelom olova i cinka od 7,5%, karakteriziraju ovo ležište kao jedan od najvažnijih izvora tih metala u jugoistočnoj Europi (Peltekovski et al., 2012).



Slika 1. Geografski položaj rudnika Sasa.

Postanak ležišta vezan je uz terciarni (27-24 Ma) prodor kalcijsko-alkalijske magme u kristaliničnu podlogu Srpsko-Makedonske mase (SMM) (Serafimovski & Aleksandrov, 1995a), koja se proteže istočnim dijelom Balkanskog poluotoka, kroz Srbiju, Kosovo, Makedoniju, Bugarsku do Halkidiki poluotoka u sjevernoj Grčkoj (Sl. 2). SMM sadrži brojna ekonomski važna rudna ležišta bakra, zlata, olova i cinka, uključujući ležišta Bor i Majdanpek u Srbiji, Torenica, Sasa i Bučim u Makedoniji, Osogovo u Bugarskoj te Skouries u Grčkoj (Janković, 1997; Neubauer, 2002).

U Pb-Zn ležištu Sasa stijena domaćin je cipolinski mramor koji tvori proslojke unutar kvarc-grafitičnog škriljavca. Mineralizaciju čine dvije parageneze, skarnska i hidrotermalna. Skarnovi se javljaju u obliku izmjena mramora s karakterističnim zonalnim strukturama. Sadrže silikatne minerale johansenit, hedenbergit, bustamit, rodonit, aktinolit, ilvait, granate i epidot, te rudne minerale magnetit, pirit i pirhotin (Šijakova-Ivanova et al., 2012). Hidrotermalna mineralizacija se javlja u obliku zamjena i ispuna otvorenih prostora. Tipični minerali hidrotermalne mineralizacije su galenit, sfalerit, pirit i halkopirit. Od jalovinskih minerala najčešći su kvarc i karbonati. Prema osnovnim karakteristikama stijena domaćina, rudne i jalovinske mineralizacije, prostornog i vremenskog odnos s magmatskim stijenama, Sasa pripada grupi distalnih skarnsko-hidrotermalnih ležišta (Strmić Palinkaš et al., 2013a).



Slika 2. Geološki prikaz glavnih tektonskih jedinica Dinarida i Helenida (preuzeto i prilagođeno; Most, 2003).

Ovaj diplomski rad donosi prikaz osnovnih geoloških i geokemijskih podataka o građi i postanku Pb-Zn mineralizacije Sasa. Istraživanje se temelji na:

- određivanju rudnih i petrogenih minerala (mikroskopska istraživanja u prolaznom i reflektiranom svjetlu),
- utvrđivanju mineralnog sastava skarnskih i hidrotermalnih parageneza (rendgenska difrakcija na prahu, XRD),
- istraživanju fluidnih inkluzija u skarnskim i hidrotermalnim mineralima (mikrotermometrija),
- izotopnim analizama stabilnih izotopa ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$).

2. PREGLED ISTRAŽIVANJA

Rudarenje u rudniku Sasa započelo je još u vrijeme Osmanskog Carstva. U 19. stoljeću spominju se i prvi geološki podaci koji ukazuju na prisutnost srebronosnog galenita u okolnim stijenama. 1952. godine Geološki institut Skopje radio je detaljna geološka kartiranja i izrađene su geološke karte u mjerilu 1:10000, 1:2500 i 1:1000. Industrijska proizvodnja pokrenuta je 1966. godine. Rudno ležište Sasa predmet je mnogih istraživanja zbog svog geološkog i ekonomskog značaja.

Serafimovski i Aleksandrov (1995) opisali su olovno cinčana ležišta na području Makedonije. Prema morfološkim karakteristikama, ležišta olova i cinka dijele na: magmatska ležišta, pegmatitska, skarnska, hidrotermalna - žična, metasomatska, stratiformna i štokverk ležišta, stratiformna ležišta, metamorfna i metamorfogena ležišta te hidrotermalne komplekse polimetalčnih Pb-Zn ležišta. Rudna mineralizacija u rudnicima Sasa, prema toj podjeli, ima skarnske karakteristike. Vezana je uz skarnove nastale na kontaktu neogenskih magmatita i cipolina (rudno polje Sasa-Toranica). Mineralne asocijacije se uglavnom sastoje od pirita, pirhotina, halkopirita, sfalerita, galenita, molibdenita, bornita, kasiterita, stibnita, minerala bizmunta i skarnskih minerala kao što su johansenit, bustamit, ilvait, granati, klorit i epidot. Ležište Golema Reka, rudnici Sasa, opisano je kao ležište s rudnom mineralizacijom u rasjednim zonama, kao izduženi štokverk. Mineralizacija se nalazi u pukotinama i rasjednim zonama u kvarc-grafitičnom škriljavcu, na kontaktu s gnajsem i u samom gnajsu. Ležište Svinja Reka, koje također pripada rudnicima Sasa, okarakterizirano je kao hidrotermalno metasomatsko ležište. Mineralizacija je vezana uz neogenske intruzije u prekambrijski metamorfni kompleks Srpsko-Makedonske mase.

Serafimovski i suradnici (1995) opisali su Pb-Zn ležište Sasa kao dio metalogenetske zone Besna Kobila-Osogovo-Tasos, koja je formirana duž istočnog ruba Srpsko-Makedonske mase. Mineralizacija je vezana uz kalcijsko-alkalijski magmatizam oligocensko-miocenske do rano pliocenske starosti (od 25 do 14 Ma). Besna Kobila-Osogovo-Tasos metalogenetska zona izrazito je bogata Pb-Zn sulfidnim pojavama.

Šijakova-Ivanova i Boev (1997) radili su detaljne mineraloške, kristalografske i kristalokemijske analize na mineralima johansenita iz rudnog polja Sasa. Utvrdili su da je johansenit kontaktno metasomatskog porijekla. Javlja se uz ilvait, rodonit, bustamit, aktinolit, andradit, grosular i epidot.

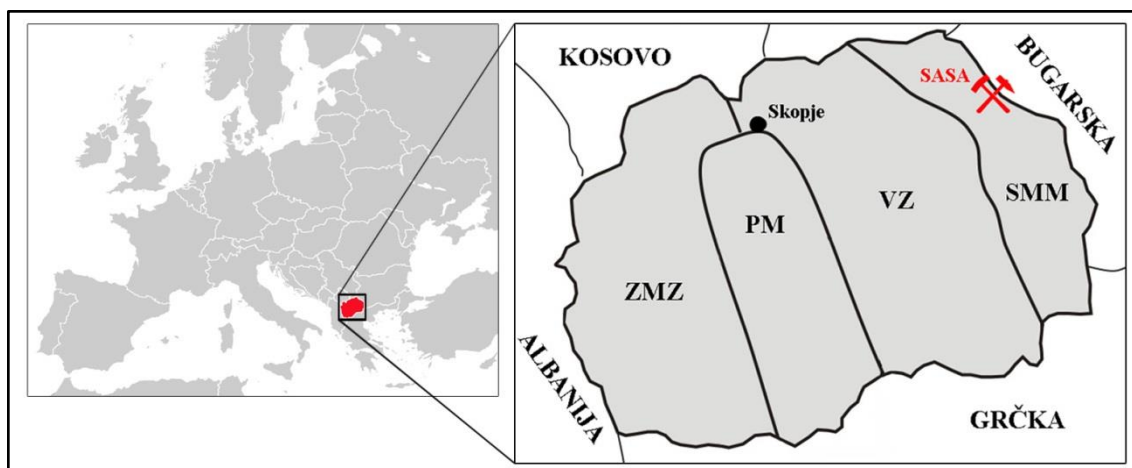
Aleksandrov i suradnici (1998) istraživali su načinu pojavljivanja srebra u Pb-Zn ležištu Sasa. Mineraloškim analizama utvrdili su prisutnost srebra u sva tri dijela rudnika Sasa: Kozja Reka, Svinja Reka i Golema Reka. Pojava je najjače razvijena na lokalitetu Kozja Reka, uz masivnu hidrotermalnu mineralizaciju galenita i sfalerita. Zbog činjenice da je u periodu od 31 godine iskopano 13 345 590 tona rude, koja je dala 539,73 tona srebra, autori su predložili klasifikaciju ležišta Sasa kao ležište srebra-olova-cinka. Te je po ukupnim rezervama (Pb+Zn+Ag) među najvećim Ag-Pb-Zn ležištima u Europi.

Šijakova-Ivanova i suradnici (2012) opisali su metamorfizam skarnova iz rudnog polja Sasa. Određeni su minerali ilvait, rodonit, bustamit, johansenit, ferojohansenit, andradit, aktinolit, feroaktinolit i epidot. Na temelju mineralnih asocijacija, utvrđena su tri metamorfna facijesa: albit-epidot-hornfels, hornblenda-hornfels i facijes K-feldspat-kordijerit-hornfels. Istraživane stijene su nastale u uvjetima temperature od 400 - 800°C i pritiska 1,5 - 2 kbar.

Peltekovski i suradnici (2012) objasnili su nastanak ležišta kroz tri odvojene faze, od kojih je najvažnija skarnska, jer je stvorila uvjete za kasniji nastanak Pb-Zn mineralizacije. Tvrde da je rudna, Pb-Zn mineralizacija nastala u vrijeme hidrotermalne faze, koja je započela s visoko-temperaturnom pred-rudnom alteracijom okolnih stijena (skarnova), koju predstavlja intenzivna epidotizacija, kloritizacija, kalcifikacija i piritizacija, te zatim prelazi u prvu visoko-temperaturnu rudnu sulfidnu fazu. U sklopu te faze nastaju pentlandit, pirhotit, pirit, halkopirit, bizmutinit, bizmut, sfalerit i rijede galenit, hematit i bornit. Zatim slijedi nastanak rudnih minerala glavne sulfidne faze, to su sfalerit, galenit, halkopirit, pirit, kubanit, bornit i drugi.

3. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Na temelju strukturno geoloških i sedimentoloških karakteristikama, na području Makedonije razlikujemo nekoliko geotektonskih jedinica. Glavne tektonske jedinice su Srpsko-Makedonska masa, Vardarska zona, Pelagonidi i Zapadno Makedonska zona (Sl. 3). Te jedinice su dio unutrašnjih Helenida koji su nastali orogenezom u mezozoiku i kenozoiku, koja je uzrokovana konvergencijom Apulijske i Europske ploče. Alpska evolucija helenidskog orogena odvijala se u četiri orogenetska ciklusa u nizu i svaki od njih praćen je boranjem, navlačenjem i regionalnim metamorfizmom (Most, 2003).

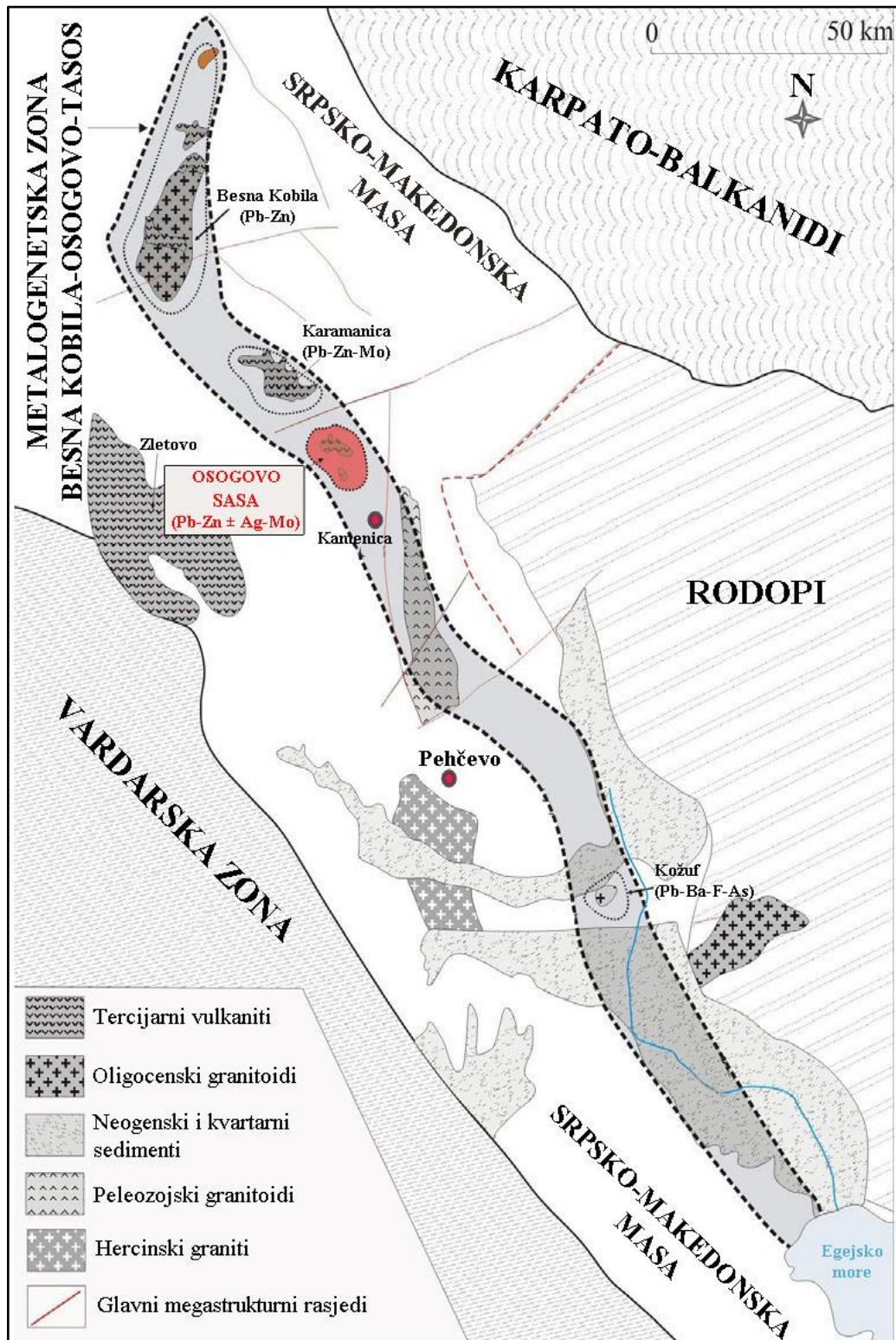


Slika 3. Glavne tektonske jedinice Makedonije; ZMZ = Zapadno Makedonska zona, PM = Pelagonidi, VZ = Vardarska zona, SMM = Srpsko-Makedonska masa.

Srpsko-Makedonska masa je u vrijeme paleozoika bila otočni luk okružen Euroazijskom pločom. Smještena je između Karpat-Dinarida na istoku i Vardarske zone na zapadu. Građena je uglavnom od prekambrijskih i paleozojskih stijena (gnajs, amfiboliti, mramori) u donjem dijelu kompleksa, dok je gornji dio građen od vulkanogeno-sedimentne serije koja je metamorfozirana do facijesa zelenih škriljavaca. Kontakt između te dvije jedinice je tektonski. Proces zatvaranja Tetisa i subdukcije oceanske kore pod SMM u kredi bio je praćen kolizijom Afričke ploče s Euroazijskom. Manje podvlačenje jedne kontinentske kore pod drugu uzrokovalo je zadebljanje kontinentske kore u zoni kolizije. Ti su procesi pokrenuli izdizanje i nastanak struktura nalik grebenu. Zone dubokih pukotina (fraktura) nastale duž zapadnog ruba SMM od velike su važnosti za metalogeniju tog područja (aktivni kontinentski rub). Regionalni pomaci, osobito oni subparalelni zonama pucanja, bili su vodeći putevi za kasnije kretanje kalcijsko-alkalijske magme i hidrotermalnih rudonosnih otopina (Serafimovski et al., 1995b).

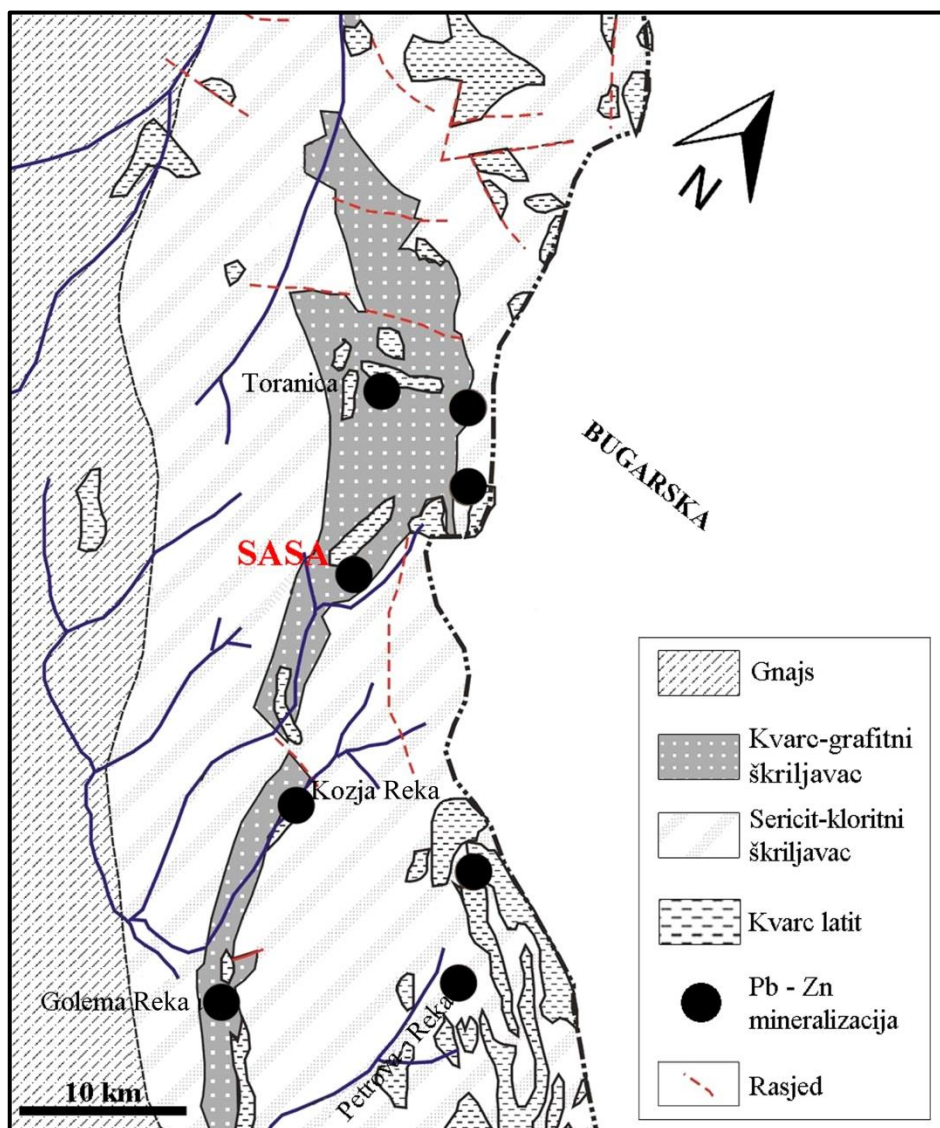
Na istočnom dijelu Srpsko-Makedonske mase nalazi se Besna Kobila – Osogovo – Tasos metalogenetska zona. Zadržava smjer pružanja kao i Srpsko-Makedonska masa, SSZ – JJI te zauzima područje od 250 km². Tektonski gledano, to je vrlo nestabilna zona, kontrolirana velikim rasjednim zonama. Glavni tipovi mineralizacije, vezanu uz ovu zonu, su skarnska i hidrotermalna mineralizacija. Rudarska područja se nalaze u paleozojskoj kristaliničnoj podlozi SMM u koju su intrudirali oligocenski-miocenski magmatiti, granitnog, andezitnog, dacitnog i kvarclatitnog sastava. Rudno područje Sasa-Toranica zauzima središnji dio zone Besna Kobila – Osogovo – Tasos (Sl. 4) i predstavlja najveći i najistraživaniji dio te zone (Peltekovski, 2012).

Rudno polje Sasa zauzima površinu od oko 80 km², a orudnjenje se nalazi na strmom visinskom profilu od 500 do 1800 metara nadmorske visine. Sasa je prvenstveno olovno cinčano ležište no zbog prisutnosti drugih metala, kao što su srebro, molibden, bakar i bizmut, dobiva polimetalični karakter. Mineralizacija je genetski vezana uz subvulkanske intruzije kalcijsko-alkalijske tercijarne magme u kristaliničnu podlogu Srpsko-Makedonske mase. Većina orudnjenja smještena je uz kontakt gnajsa i kvarc-grafitičnih škriljavaca u proslojcima cipolinskog mramora i ima hidrotermalni, metasomatski karakter (Peltekovski, 2012). Područje rudnika Sasa obuhvaća nekoliko rudnih polja od kojih su važnija polja Svinja Reka, Kozja Reka, Golema Reka i Petrova Reka (Sl. 5).



Slika 4. Prikaz Besna Kobila – Osogovo – Tasos metalogenetske zone (preuzeto i prilagodeno; Peltekovski, 2012).

Mineralizaciju čine skarnski i hidrotermalni minerali. Skarnovi se javljaju kao izmjene mramora, a hidrotermalni minerali kao izmjena skarnova ili ispuna pukotina i praznih prostora. Tijekom skarnizacije nastali su minerali johansenit, augit, diopsid, hedenbergit, aktinolit, bustamit, rodonit, granati i epidot, te su gotovo svi minerali obogaćeni na Mn^{2+} . Hidrotermalna mineralizacija sadrži galenit, sfalerit, pirit i halkopirit.



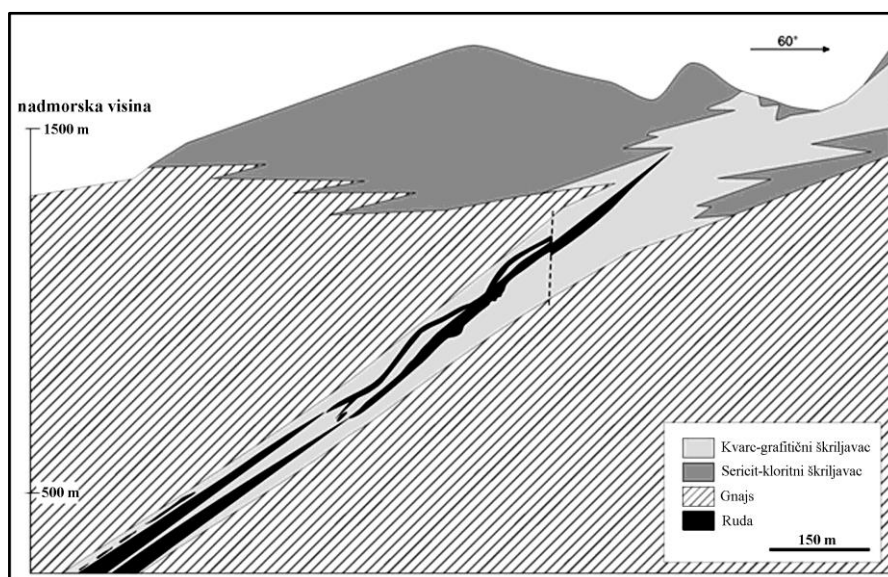
Slika 5. Geološka karta rudnog područja Sasa-Toranica (preuzeto i prilagođeno; Peltekovski, 2012).

4. MATERIJALI I METODE

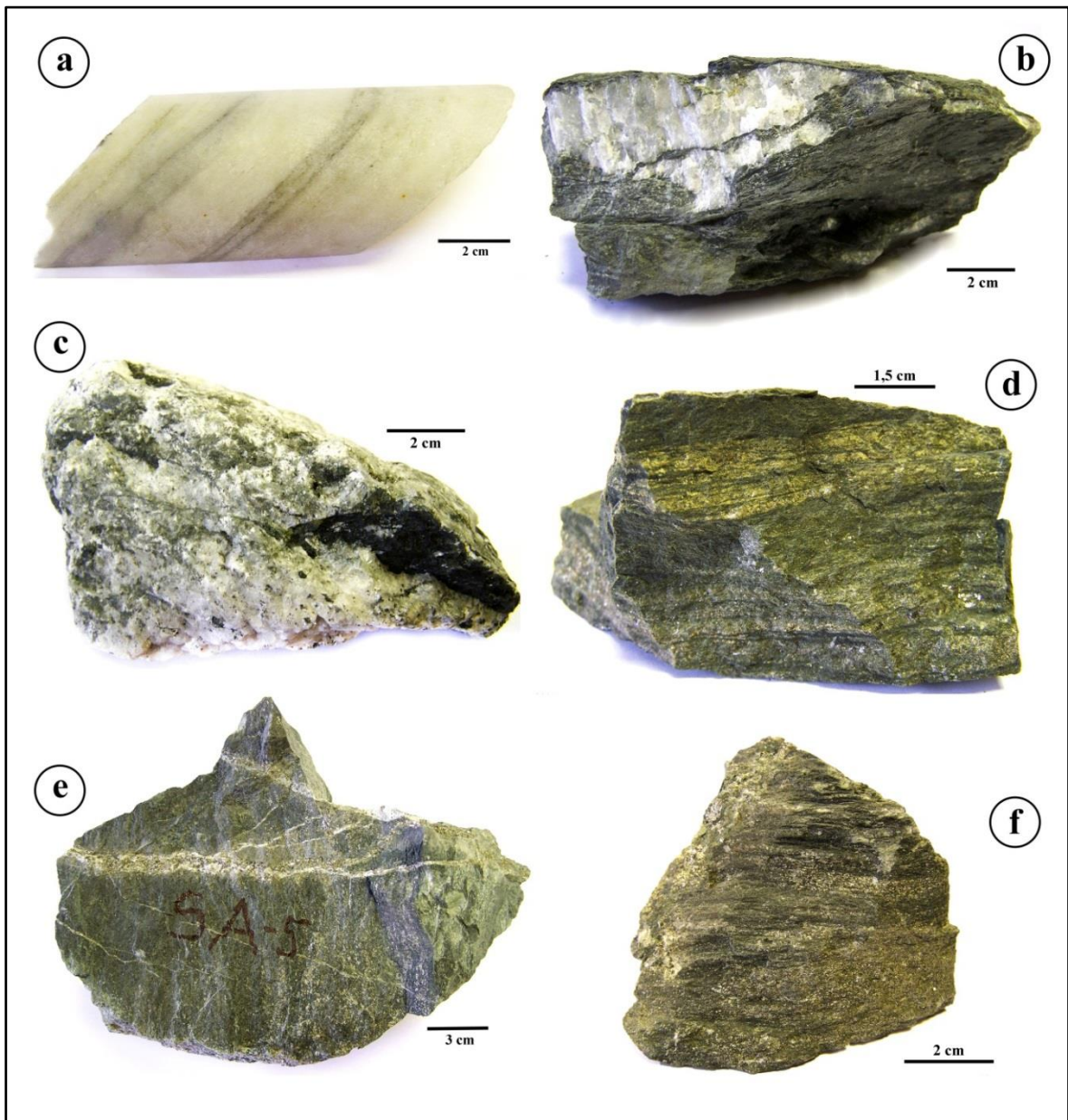
4.1. MATERIJALI

Zbog aktivnog rudarenja u rudniku Sasa, klasično terensko prikupljanje uzoraka nije bilo moguće, uzorci su prikupljeni s platforme na koju se iznosi iskopana ruda. Ukupno je prikupljeno 26 uzorka stijena. Uzorci se mogu podijeliti u skupine: 1) okolne stijene, te 2) mineralizirani uzorci. Struktura ležišta je vidljiva na slici 6.

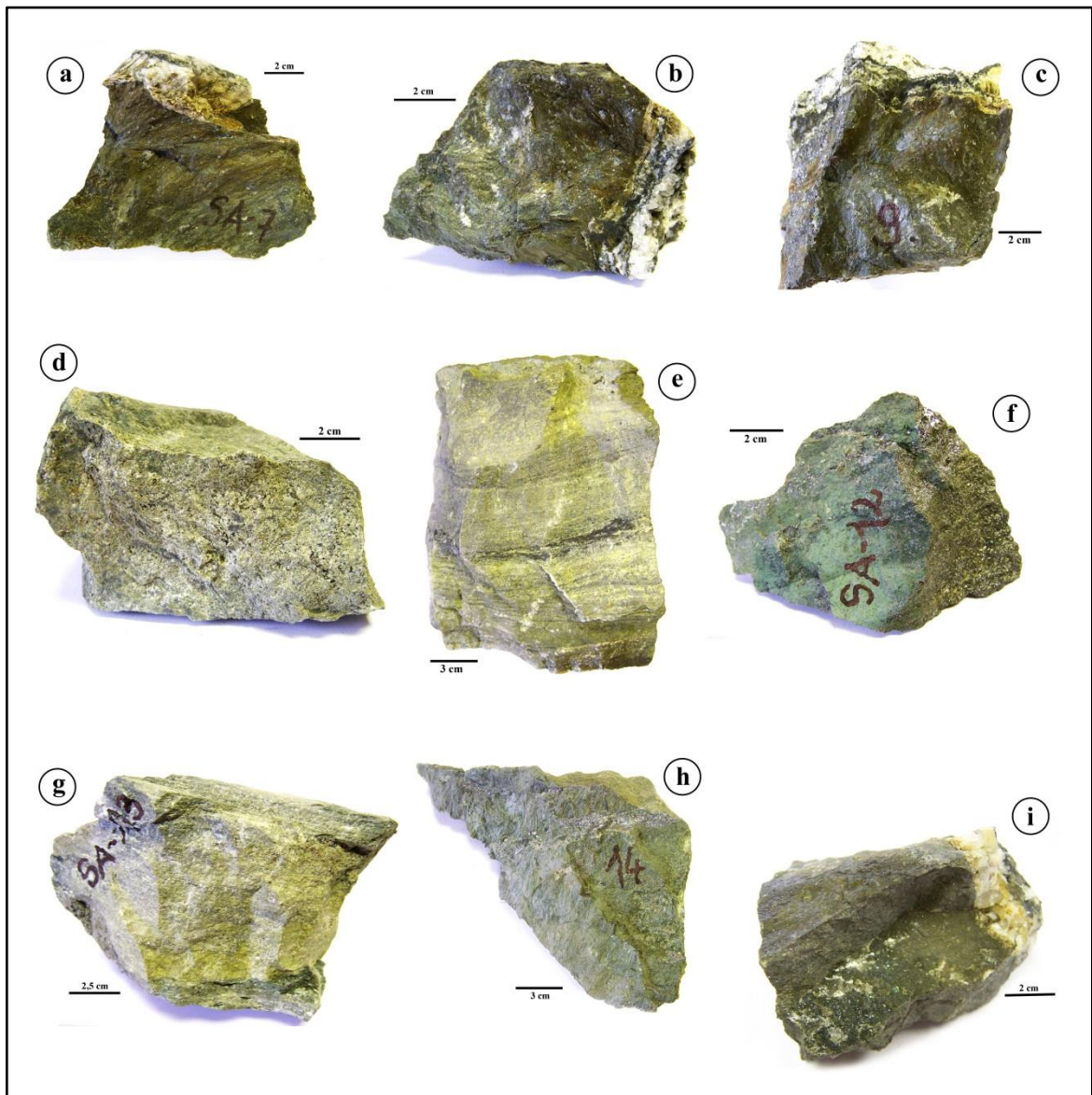
Okolne stijene čine gnajsevi, a stijene domaćin su šećerasti cipolinski mramori u izmjeni s kvarc-grafitičnim škriljavcima (Sl. 7). Mineralizirani uzorci predstavljaju hidrotermalno izmjenjene skarnove (retrogradna skarnizacija) i hidrotermalne rudne uzorke (Sl. 8 i 9). Orudnjenje se u uzorcima javlja kao žična ispuna ili kao masivne nakupine krupnozrnatih rudnih minerala.



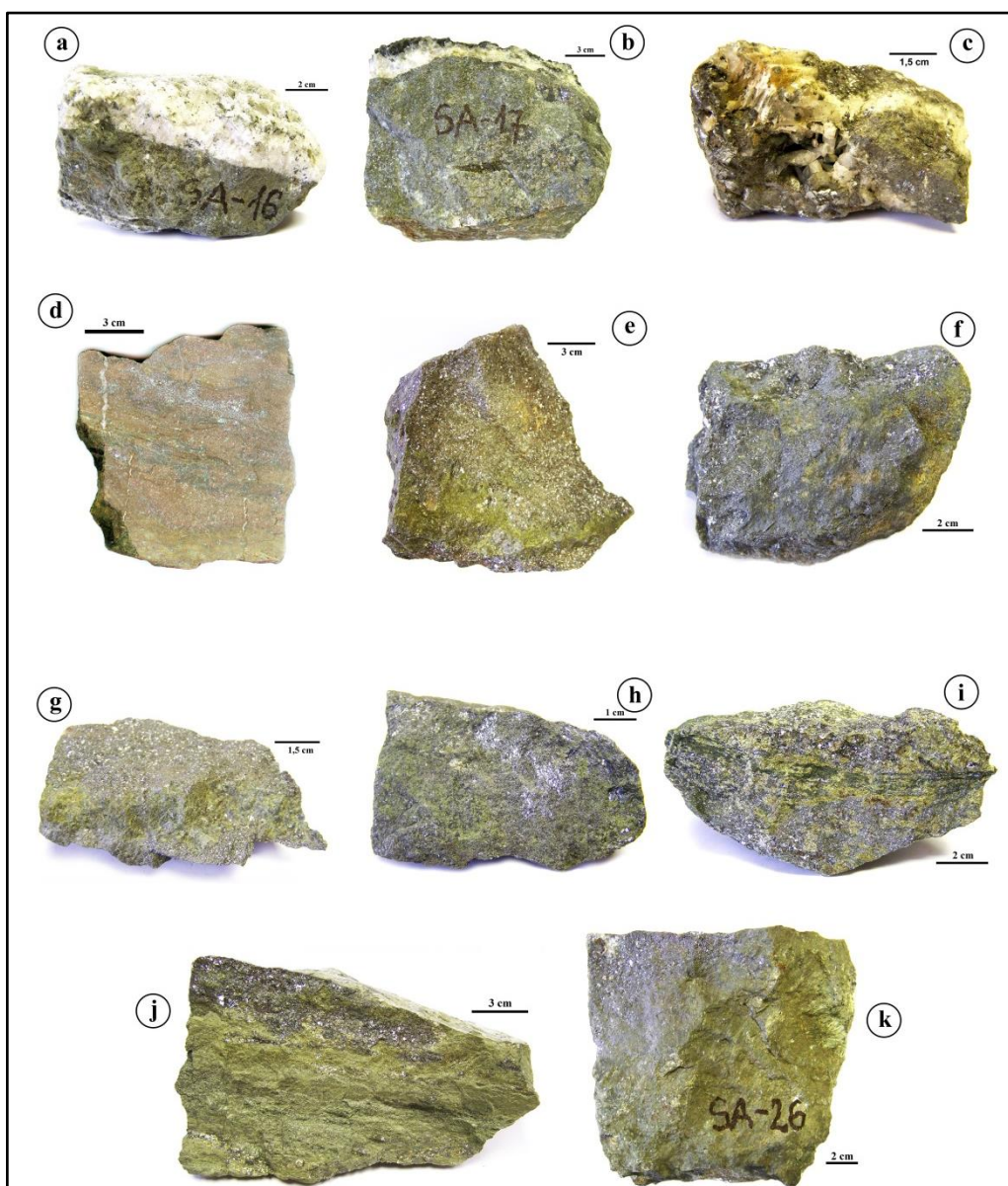
Slika 6. Profil Pb-Zn ležišta Sasa (smjer SZ – JI) prikazuje odnos okolnih stijena i orudnjenja (preuzeto i prilagođeno; Peltekovski, 2012).



Slika 7. Uzorci okolnih stijena; a) uzorak SA-1 stijena domaćin, cipolinski mramor; b) SA-2 kvarc-grafitični škriljavac; c) SA-3 grafitični škriljavac i masivni karbonat; d) SA-4 grafitični škriljavac trakaste teksture; e) SA-5 podinski gnajs sa žilnim teksturama, žile su ispunjene piritom; f) SA-6 mineralizirani uzorak okolne stijene trakaste teksture.



Slika 8. Fotografije hidrotermalno izmijenjenih skarnova; a) uzorak SA-7 s amfibolima radijalno-zrakaste teksture; b) SA-8 uzorak s post-rudnim kalcitom; c) SA-9 hidrotermalno izmijenjeni skarn s galenitom, piritom i post-rudnim kalcitom, d) SA-10 hidrotermalno izmijenjeni skarn s epidotom; e) SA-11 uzorak trakaste teksture; f) SA-12 hidrotermalno izmijenjeni skarn s galenitom i kloritom; g) SA-13 uzorak trakaste teksture; h) SA-14 izmijenjeni skarn s rudnom mineralizacijom; i) SA-15 hidrotermalno izmijenjeni skarn s magnetitom i post-rudnim kalcitom.



Slika 9. Uzorci s hidrotermalnom mineralizacijom; a) uzorak SA-16 hidrotermalna rudna mineralizacija s magnetitom i post-rudnim kalcitom; b) SA-17 hidrotermalna rudna mineralizacija (galenit, sfalerit i magnetit); c) SA-18 rudni minerali: galenit, sfalerit s kvarcom i kalcitom; d) SA-19 rudna mineralizacija (galenit i sfalerit) trakaste teksture; e) SA-20 hidrotermalna mineralizacija s masivnim sfaleritom; f) SA-21 masivna galenitna ruda; g) SA-22 hidrotermalna rudna mineralizacija (sfalerit i galenit); h) SA-23 hidrotermalna masivna ruda s galenitom i epidotima; i) SA-24 rudni minerali galenit, pirit, halkopirit, magnetit; j) SA-25 hidrotermalna mineralizacija (galenit, halkopirit); k) SA-26 skarnska mineralizacija s hidrotermalnim potiskivanjem (metasomatozom).

4.2. METODE ISTRAŽIVANJA

Za analizu uzoraka korištene su različite metode. Mineralni sastav je određivan optičkim metodama i rendgenskom difrakcijom na prahu, svojstva fluida, odnosno fluidnih inkluzija određivana su mikrotermometrijski, a također su rađene i analize stabilnih izotopa. Popis metoda koje su rađene na pojedinom uzorku prikazan je u Tablici 1.

Optička istraživanja

Optičkim istraživanjima određena je struktura, tekstura i mineralni sastav stijena. Makroskopski su opisane teksturne karakteristike uzoraka, strukturna obilježja, te procijenjen volumen udjela pojedinih mineralnih vrsta i druge specifične značajke.

Uzorci stijena prvo su detaljno opisani makroskopski. Zatim su od prikupljenih uzoraka napravljeni petrološki preparati. Preparati se promatraju s polarizacijskim mikroskopom u prolaznom svjetlu. Uzorci za analizu su promatrani u ortoskopskim uvjetima. Bez uključenog analizatora, određivan je oblik zrna, kalavost, reljef, boja minerala, pleokroizam i pseudoapsorpcija, a s uključenim analizatorom interferencijske boje, potamnjenje i optički karakter izduženja. Uzorci su ispiljeni na pločice, polirani s jedne strane, zalijepljeni na predmetno stakalce kanada balzomom te su dalje brušeni i polirani do odgovarajuće debljine od oko 0,02 - 0,03 mm. Izbrusci su prekriveni pokrovnim stakalcem i mikroskopirani.

Rudni minerali su promatrani s rudnim mikroskopom u reflektiranom svjetlu. Određivan je stupanj refleksije, unutrašnji refleksi, boja, tvrdoća i sekundarne deformacije. Uzorci su prvo ispiljeni na deblje pločice, zatim su brušeni i polirani korundovim prahom različitih granulacija od 90, 240, 500 i 2000. Nakon brušenja na korundovom prahu

preparati su polirani na platnu s Cr-oksidom i dijamantnim prahom (10, 6, 1 i ¼ µm), nakon čega su mikroskopirani.

Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Rendgenska difrakcija na prahu je kristalografska metoda primjenjena za kvalitativnu faznu analizu mineraliziranih uzoraka stijena. XRD analiza je provedena na orijentiranim uzorcima koristeći Philips diffractometer PW 3040/60 X'Pert PRO (45 kV, 40 µA) sa CuK_α monokromatskim zračenjem ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) i θ - θ geometrijom.

Mikrotermometrija

Mikrotermometrija je nedestruktivna analitička metoda, koja se temelji na promatranju i prepoznavanju faznih promjena u inkluzijama za vrijeme hlađenja i grijanja. Jedna od glavnih pretpostavki mikrotermometrijskih mjerenja se odnosi na to da je fluid u trenutku zahvaćanja homogen, odnosno sastoji se od samo jedne faze. Također, inkluzija od trenutka zahvaćanja mora biti zatvoren sustav i mora imati konstantan volumen. Hlađenjem inkluzije s temperature formiranja, početni homogeni fluid se razdvaja na više faza. Prilikom zagrijavanja inkluzija, pokušavamo postići uvjete slične onima u kojima je mineral formiran. Prijelaz iz višefaznog u monofazni sustav odvija se pri temperaturi homogenizacije (T_h). Kemijski sastav i salinitet inkluzija određuju se kriometrijski. Prema kemijskom sastavu inkluzije su najčešće vodene otopine različitih soli. Sniženje ledišta ovisi o koncentraciji otopljenih soli, a eutektička temperatura o vrsti otopljenih soli. Budući da je zamrzavanje metastabilan proces kod kriometrije inkluzija prvo se pothladi na temperaturu ispod eutektičke. Nakon toga, inkluzija se zagrijava te se bilježi pojava prve tekućine (eutektička temperatura, T_e) i temperatura konačnog otapanja leda (T_{mIce}). Bez

obzira koja je sol otopljena salinitet se uvijek izražava u ekvivalentima NaCl (tež. % NaCl) (Shepherd et al., 1985).

Mikrotermometrijska mjerenja rađena su na kvarcu iz kvarc-grafitnih škriljavaca, piroksenima, rudnim karbonatima i rudnom kvarcu, te u post-rudnim karbonatima. Kvarc te rijetke mineralne asocijacije koje sadržavaju svježe piroksene ispiljeni su u pločice i ručnim poliranjem na korundovom prahu istanjeni na debljinu od 0,2 – 0,5 mm za kvarc te <0,1 mm za mineralne asocijacije s piroksenom. Zatim je uzorak poliran na Cr-oksidu. Zbog dobre kalavosti karbonata, uzorci su mehanički usitnjeni i izdvojene su kalotine debljine 0,2 – 0,5 mm. Na tako pripremljenim uzorcima rađena su mikrotermometrijska mjerenja. Mjerena je temperatura smrzavanja, eutektička temperatura, temperatura konačnog otapanja leda i temperatura homogenizacije. Mjerenja su provedena pomoću Linkam THMS 600 stolića pričvršćenog na mikroskop Olympus BX 51, korišteni su objektivni s povećanjem od 10x i 50x.

Izotopne analize stabilnih izotopa ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)

Pripremljeni uzorci za analizu stabilnih izotopa analizirani su u Laboratoriju za stabilne izotope Sveučilišta u Lausanni, Švicarska. Karbonatni prah je izdvojen iz uzoraka pomoću zubarske bušilice, dok je kvarcni materijal usitnjen do praha u ahatnom tarioniku. Izotopni sastav karbonata ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) izmjeren je koristeći automatizirani Thermo/Finnigan Gas Bench II sustav povezan s masenim spektrometrom prema metodi koju su opisali Révész i Landwehr (2002). Izotopni sastav kvarca ($\delta^{18}\text{O}$) izmjeren je koristeći metodu ekstrakcije kisika u BrF_5 atmosferi primjenom tehnike laserske ablacije. Metodu su detaljno opisali Clayton i Mayeda (1963) te Vennemann i Smith (1990).

Tablica 1. Popis uzoraka i metode koje su korištene za analizu (p-r. = post-rudni; r. = rudni).

OZNAKA UZORKA	OPIS UZORKA	METODE ISTRAŽIVANJA					Izotopne analize stabilnih izotopa ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)		
		Optička mikroskopija u prolaznom svjetlu	Rudna mikroskopija	Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)	Mikrotermometrija fluidnih inkluzija				
SA-1	cipolinski mramor	+					cipolin	+	OKOLNE ST.
SA-2	kvarc-grafitični škriljavac				kvarc	+			
SA-3	grafitični škriljavac								
SA-4	grafitični škriljavac								
SA-5	gnajs s rudnom mineralizacijom	+	+						
SA-6	grafitični škriljavac								
SA-7	izmijenjeni skarn			+					MINERALIZIRANI UZORCI
SA-8	izmijenjeni skarn s post-rudnim kalcitom	+		+	kvarc	+			
SA-9	izmijenjeni skarn s post-rudnim kalcitom								
SA-10	izmijenjeni skarn	+							
SA-11	izmijenjeni skarn	+	+						
SA-12	izmijenjeni skarn s rudnom mineralizacijom		+	+					

Tablica 1. Nastavak.

OZNAKA UZORKA	OPIS UZORKA	Optička mikroskopija u prolaznom svjetlu	Rudna mikroskopija	Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)	Mikrotermometrija fluidnih inkluzija		Izotopne analize stabilnih izotopa ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)	
SA-13	izmijenjeni skarn	+	+	+				
SA-14	izmijenjeni skarn s rudnom mineralizacijom							
SA-15	izmijenjeni skarn s magnetitom i post- rudnim kalcitom	+	+					
SA-16	hidrotermalna rudna mineralizacija s magnetitom i post-rudnim kalcitom						p-r. kalcit	+
SA-17	hidrotermalna rudna mineralizacija		+		kvarc	+	p-r. kalcit	+
SA-18	rudni minerali galenit, sfalerit s kvarcom i kalcitom		+		kvarc, kalcit	+	r. kalcit i Q	+
SA-19	hidrotermalna rudna mineralizacija		+	+			p-r. kalcit	+
SA-20	hidrotermalna rudna mineralizacija s masivnim sfaleritom		+	+				
SA-21	masivna galenitna ruda		+					
SA-22	hidrotermalna rudna mineralizacija							
SA-23	hidrotermalna masivna ruda s galenitom i epidotima							
SA-24	rudni minerali galenit, pirit i halkopirit		+	+				
SA-25	hidrotermalna mineralizacija							
SA-26	izmijenjeni skarn s rudnom mineralizacijom				kvarc	+		

MINERALIZIRANI UZORCI

5. REZULTATI

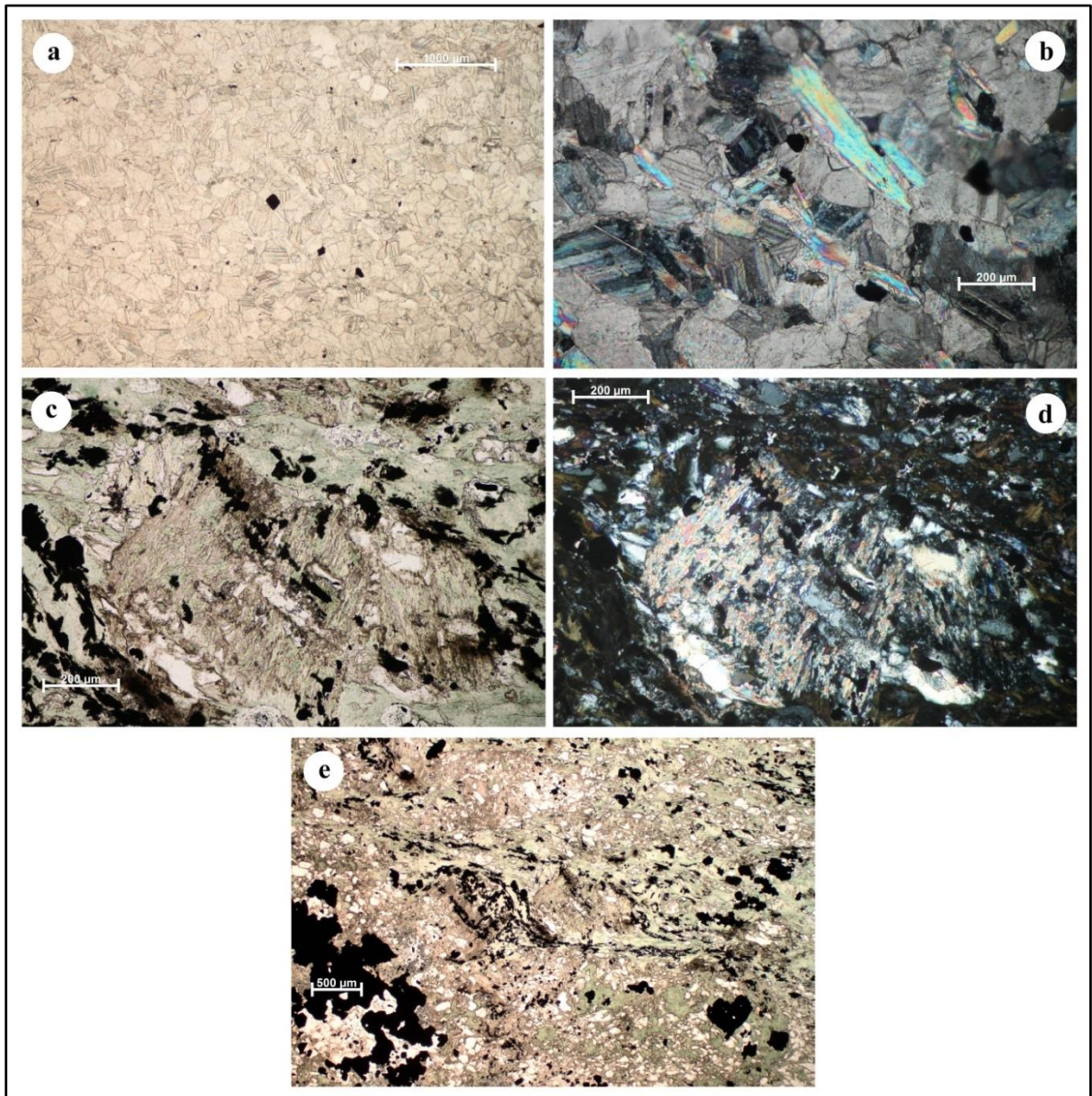
5.1. OKOLNE STIJENE

5.1.1. Optička istraživanja

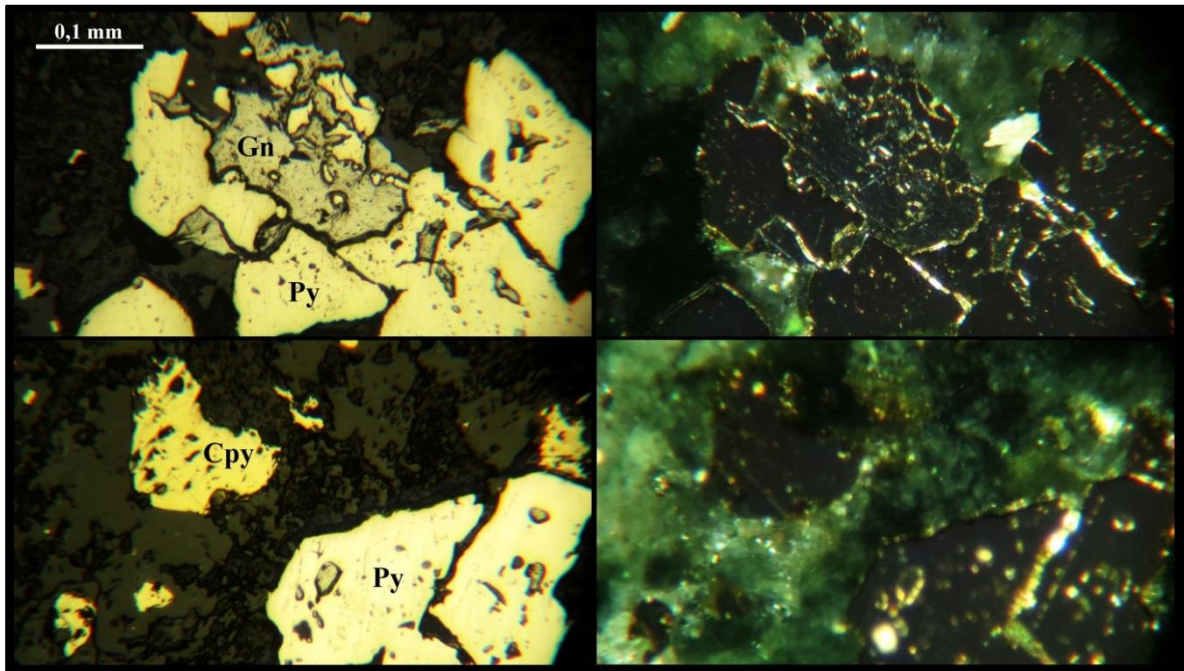
Stijena domaćin je srednjezrnati do krupnozrnati mramor s vidljivim proslojcima tinjaca što ga svrstava u skupinu cipolinskog mramora. Mikroskopijom u prolaznom svjetlu, uz kalcitna zrna (~90 vol.%) vidljiva su i zrna muskovita (~7 vol.%) preferirane orijentacije, alotriomorfna zrna kvarca te opaki minerali (Sl. 10 a,b).

Okolne stijene su gnajsevi. U izbrusku, uzorka stijene, jasno je vidljiva folijacija, mineralna zrna klorita i kvarca su plastično deformirana dok je kod zrna amfibola vidljiva krta deformacija (Sl. 10 c,d). Također se može prepoznati rastavni klivaž (anastomozirajući) sa zrnima kvarca u mikrolitonima. Krto deformirani amfiboli čine porfiroklaste σ -tipa (Sl. 10 e).

U izbrusku su vidljivi i rudni minerali koji su dodatno analizirani promatranjem pod rudnim mikroskopom. Ruda se javlja u obliku žila i žilica koje presijecaju stijenu (štokverk). Od rudnih minerala prisutni su pirit, halkopirit i galenit (Sl. 11). Pirit je dominantni mineral, najčešća su idiomorfna do hipidiomorfna zrna pirita.



Slika 10. Mikrofotografije uzoraka okolnih stijena promatranih u prolaznom svjetlu; a) uzorak SA-1 krupnozrnati „šećerasti“ mramor; b) preferirana orijentacija tinjaca u uzorku SA-1; c) SA-5 krta deformacija amfibola, promatrano bez uključenog analizatora (\parallel polarizatori); d) SA-5 krta deformacija amfibola, promatrano sa uključenim analizatorom (\perp polarizatori); e) SA-5 σ -tip amfibolskog porfiroklasta.

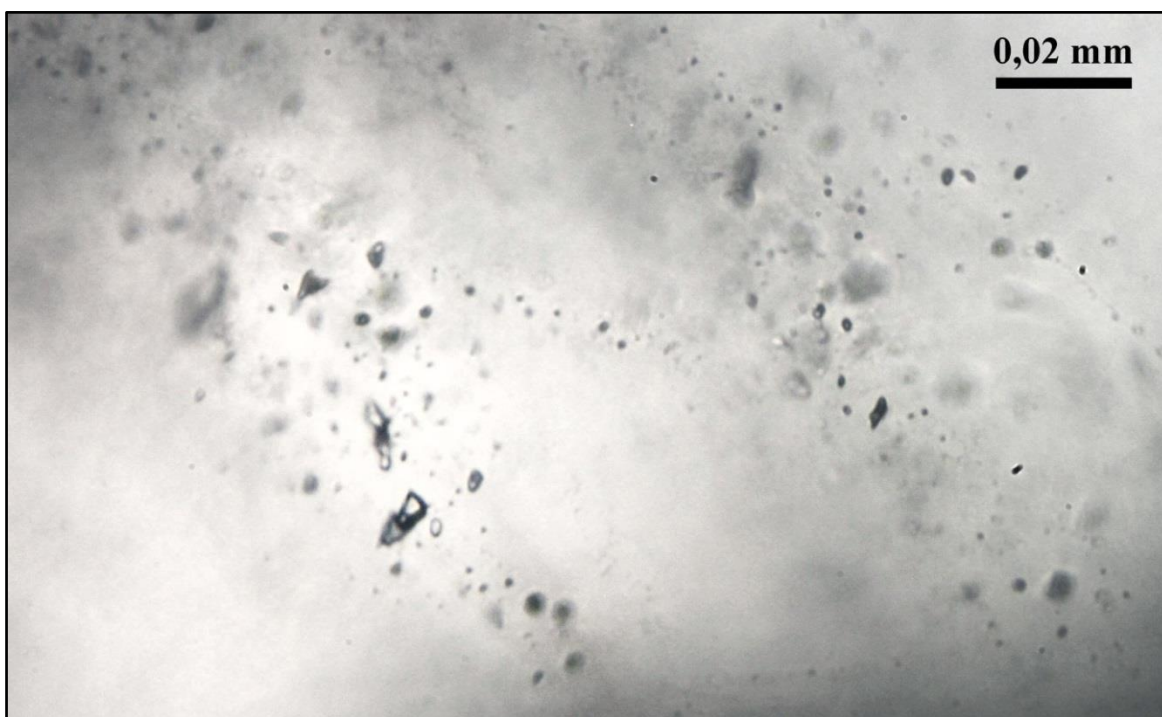


Slika 11. Rudna mikroskopija uzorka SA-5; od rudnih minerala prisutni su pirit (Py), halkopirit (Cpy) i galenit (Gn); lijeva strana slike \parallel polarizatori, desna strana \perp polarizatori.

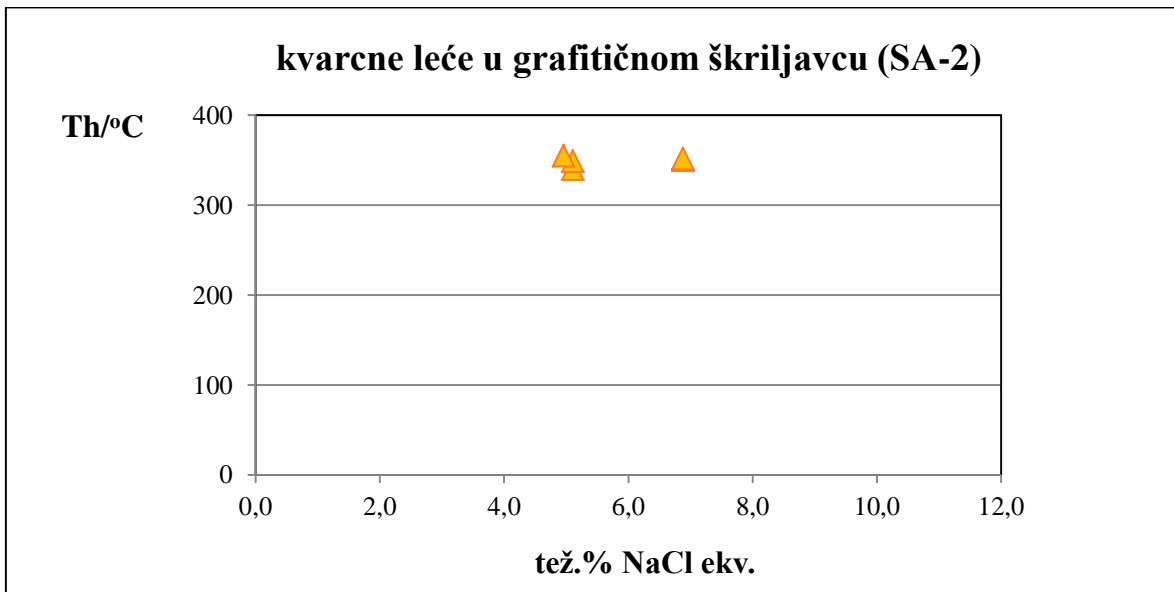
5.1.2. Mikrotermometrija

Mikrotermometrijska mjerenja su provedena na uzorcima kvarca iz kvarcnih leća grafitičnog škriljavca. Sve mjerene inkluzije su dvofazne (L+V) i sekundarne. Inkluzije su veličine od 5 do 10 μm . Javljaju se u nakupinama i nepravilnog su oblika (Sl. 12).

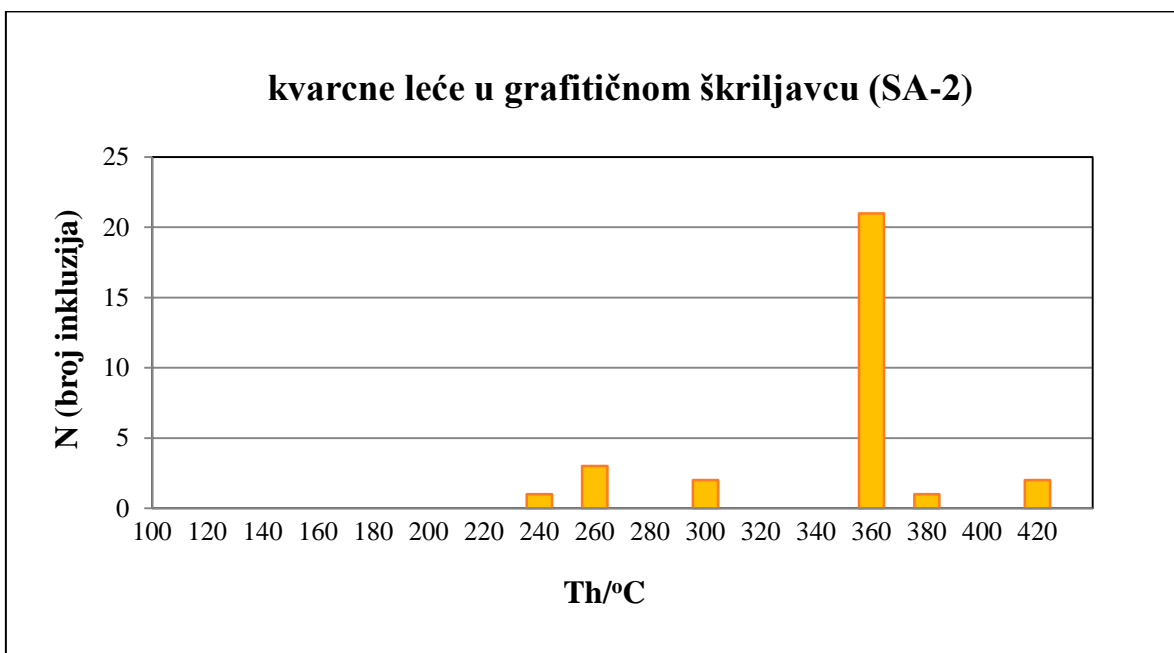
Srednje vrijednosti saliniteta (4,9 do 6,9 tež.% NaCl ekv.) (Sl. 13) su određene prema temperaturama topljenja leda (T_{mice}) (-3,0°C do -4,6°C) pomoću BULK software-a (Bakker, 2003) koristeći jednadžbu koju je na osnovu eksperimentalnih podataka za sustav H₂O-NaCl utvrdio Bodnar (1993). Do potpune homogenizacije (T_h) u tekuću fazu dolazi u širokom rasponu temperatura od 229°C do > 400°C, sa srednjom vrijednosti od 336°C (Sl. 14). Rezultati mikrotermometrijskih mjerenja prikazani su i tablično u prilogu 1.



Slika 12. Mikroskopska fotografija fluidnih inkluzija u kvarcu, uzorak SA-2.



Slika 13. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije (Th) i saliniteta (tež.% NaCl ekv.).



Slika 14. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije (Th).

5.2. MINERALIZIRANI UZORCI

5.2.1. Optička istraživanja

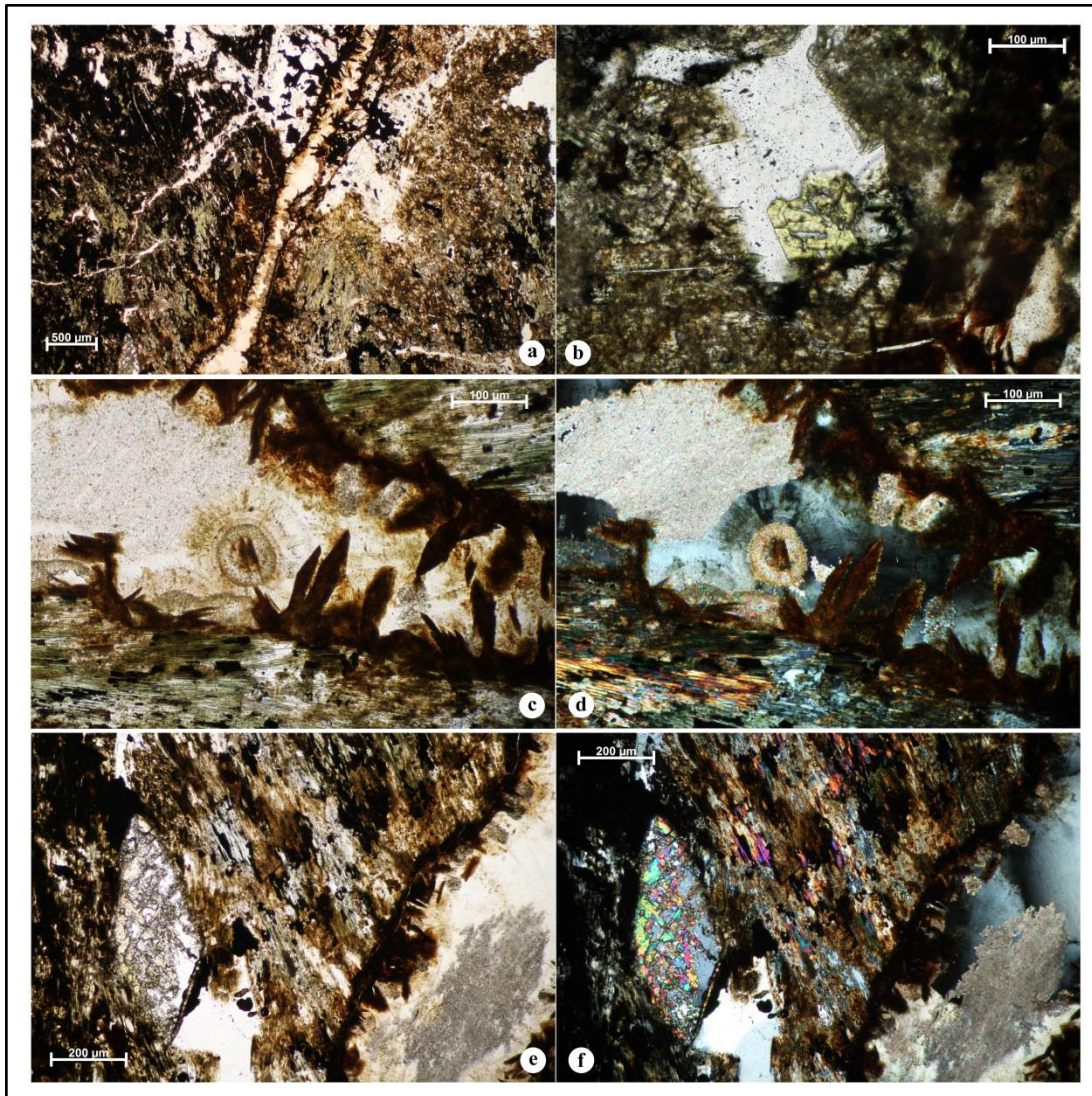
Uzorak SA-8 predstavlja retrogradno izmijenjeni skarn. Od minerala su prisutni amfiboli, klorit, pirokseni, kvarc, kalcit i opaki minerali (Sl. 15 a). Mineralna zrna amfibola su najzastupljenija, prema kutu kosog potamnjenja (od 10° do 20°), amfiboli su aktinolit i tremolit. Stijenu ispresijecaju mineralizirane žile kod kojih se jasno vidi sukcesija minerala. Pukotinu prvo ispunjavaju idiomorfni, limonitizirani kristali koji rastu od rubova prema sredini, najvjerojatnije amfiboli, zatim kristalizira kalcit, a zadnji kristalizira kvarc koji ispunjava prazni prostor (Sl. 15 b-f). Stijena sadrži piroksene. Idiomorfna zrna klinopiroksena su izrazito ispucana i trošena, a pukotine ispunjava kvarc.

U preparatu uzorka SA-10 dominiraju mineralna zrna klorita i epidota (Sl. 16 a,b). Zrna su idiomorfna do hipidiomorfna. Također su prisutni i amfiboli koji su sitniji i ispunjavaju prostor između zrna epidota te opaki, rudni minerali (Sl. 16 c,d).

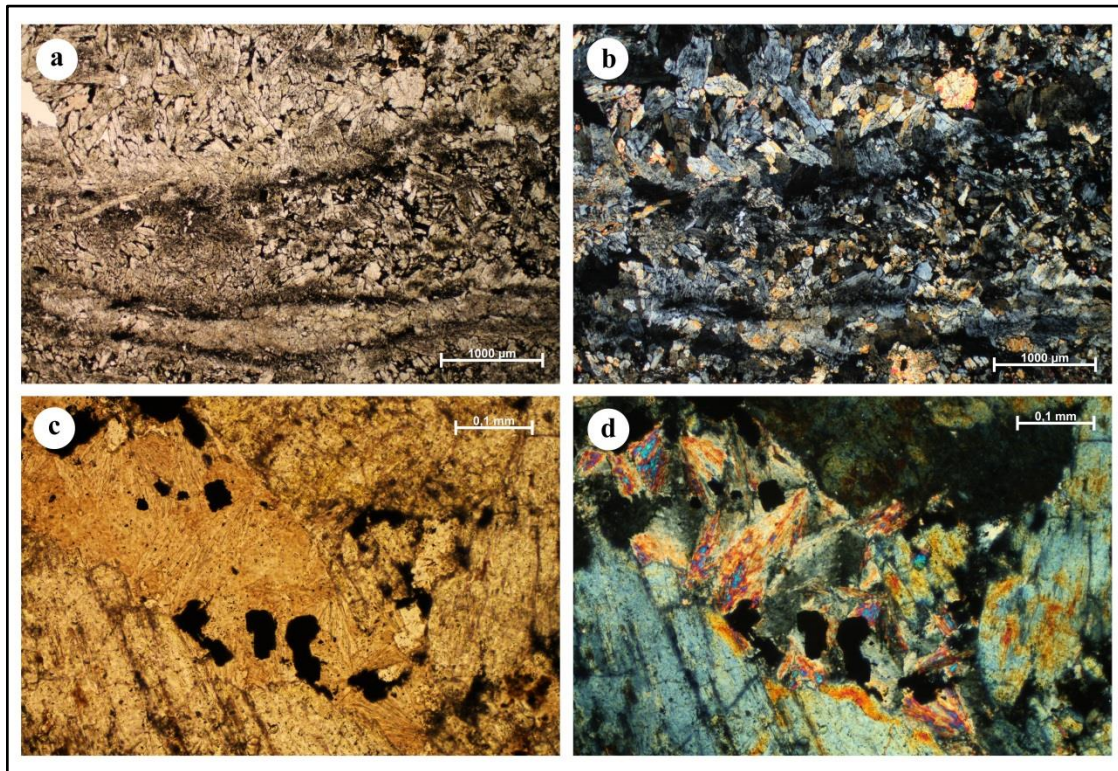
U uzorku SA-11 također prevladavaju mineralna zrna epidota. Mikroskopijom u prolaznom svjetlu vidljiva je sukcesija (Sl. 17 a,b). Prvi mineral koji kristalizira je epidot, zatim prostor između zrna epidota ispunjava klorit, te zadnji kristalizira kvarc i rudni minerali, najvjerojatnije magnetit i pirit. Mineralna zrna epidota su krupnokristalasta i idiomorfna, do hipidiomorfna. Opaki odnosno rudni minerali se javljaju u nakupinama.

Kod analize uzorka SA-12 korištena je rudna mikroskopija. Od rudnih minerala, prisutni su magnetit, halkopirit, galenit, sfalerit i kubanit kemijske formule CuFe_2S_3 (Sl. 18). Prema obliku mineralnih zrna i međusobnom kontaktu, vidljivo je da su galenit, sfalerit, halkopirit i kubanit kogenetski minerali. Kod mineralnih zrna sfalerita slabo su

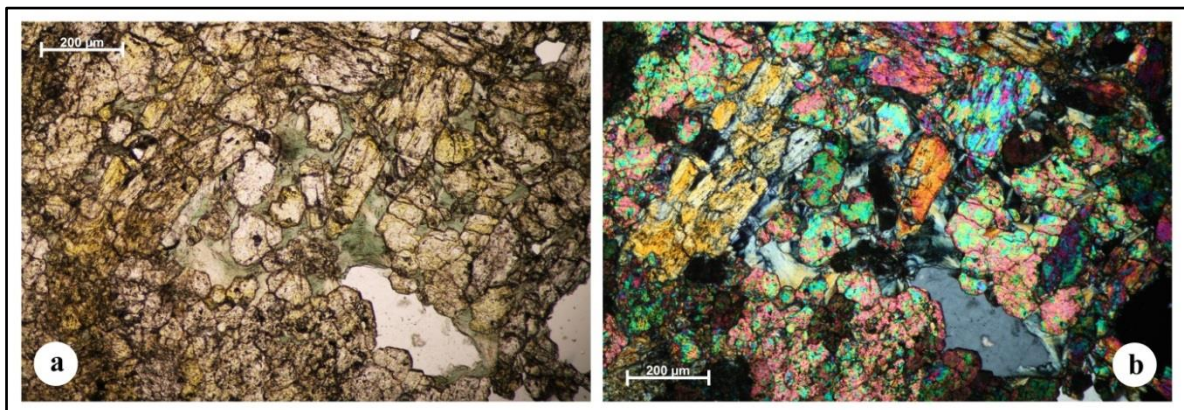
vidljivi unutrašnji refleksi, koji su inače jedna od karakteristika za prepoznavanje tog minerala.



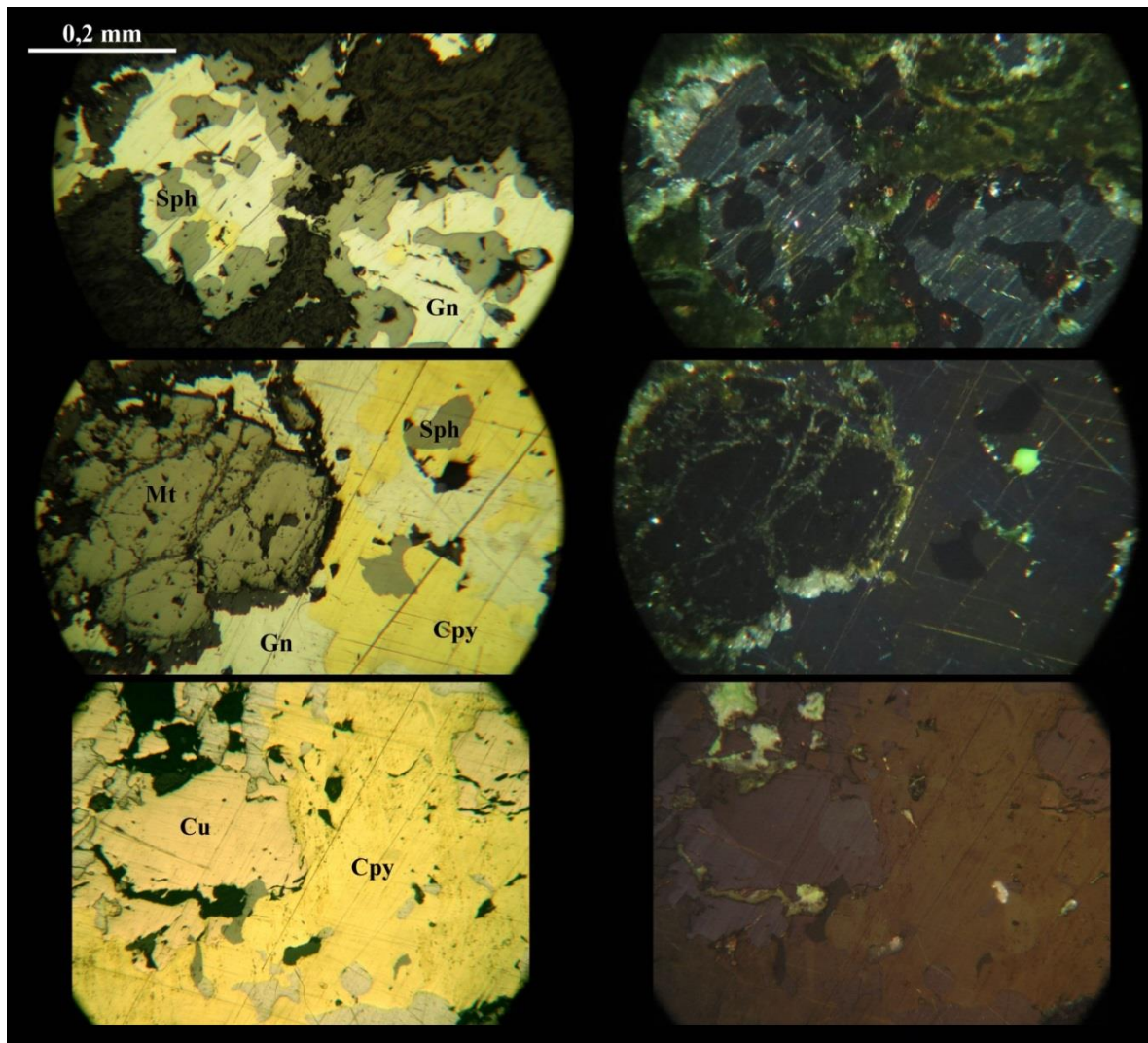
Slika 15. Mikrofotografije uzorka SA-8; a) mineralizacija retrogradno izmijenjenog skarna; b) kvarc zadnji kristalizira, ispunjava prostor između ostalih mineralnih zrna; c) vidljiva sukcesija unutar mineralizirane žile, || polarizatori; d) vidljiva sukcesija unutar mineralizirane žile amfiboli→kalcit→kvarc, ⊥ polarizatori; e) idiomofno zrno amfibola, pukotine ispunjava kvarc, || polarizatori; f) idiomofno zrno amfibola, pukotine ispunjava kvarc, ⊥ polarizatori.



Slika 16. Mikrofotografije uzorka SA-10 promatranog u prolaznom svjetlu; a) u uzorku dominiraju zrna klorita i epidota, || polarizatori; b) nakupine klorita i epidota, ⊥ polarizatori; c) u uzorku su prisutni i amfiboli te rudni minerali, || polarizatori; d) amfiboli i rudni minerali, ⊥ polarizatori.

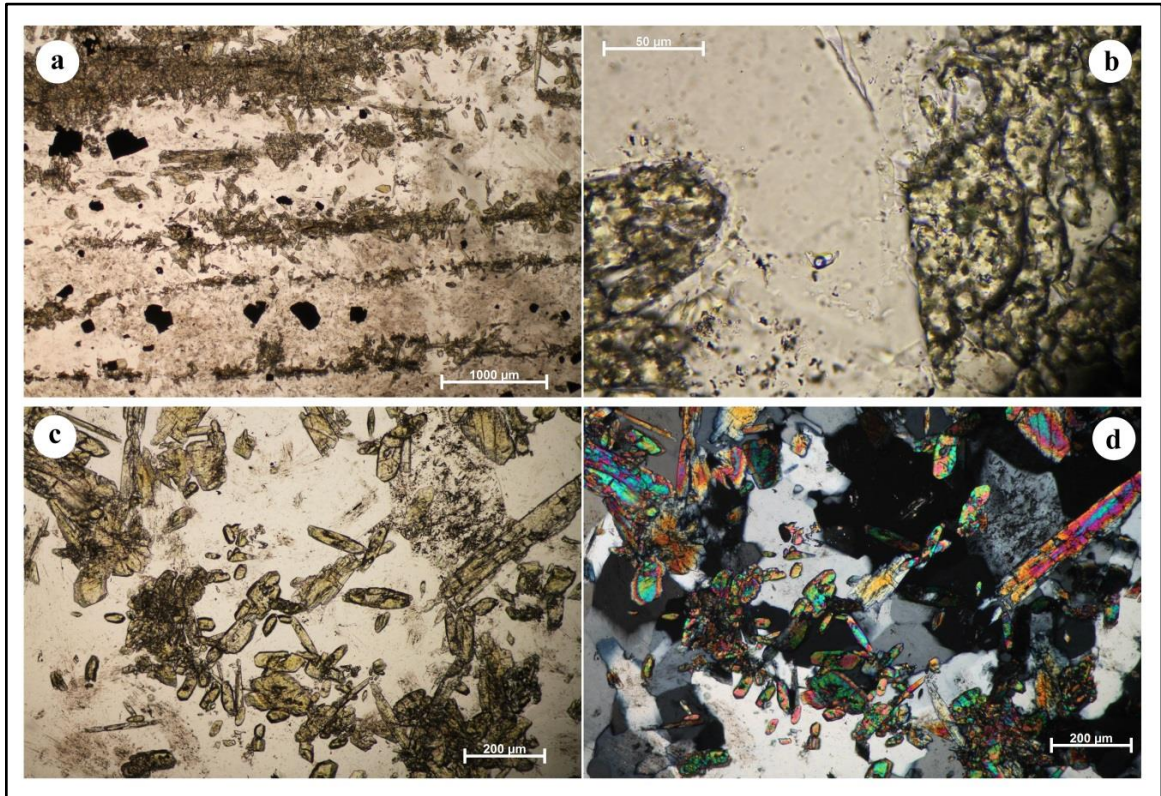


Slika 17. Uzorak SA-11 promatran pod prolaznim svjetlom; a) vidljiv je slijed kristalizacije epidot → klorit → kvarc i rudni minerali, || polarizatori; b) sukcesija minerala, ⊥ polarizatori.

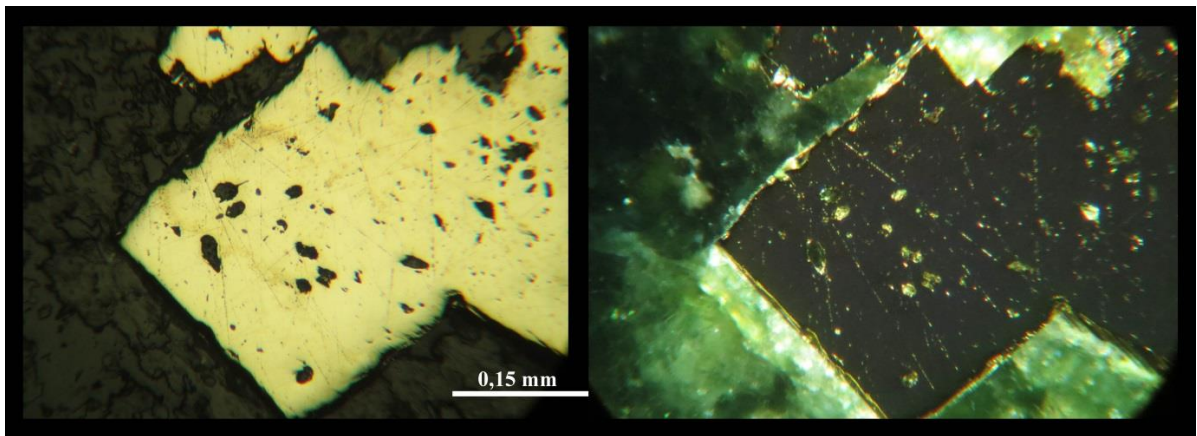


Slika 18. Rudni minerali galenit (Gn), sfalerit (Sph), halkopirit (Cpy) i kubanit (Cu) u uzorku SA-12; lijeva strana || polarizatori, desna strana ⊥ polarizatori.

Uzorak SA-13 ima trakastu teksturu i razlikuju se svjetlije i tamnije lamine. Tamnije lamine čine nakupine idiomorfnih do hipidiomorfnih zrna epidota, dok kvarc čini svjetlije lamine (Sl. 19). Uz kvarc i epidot u stijeni su prisutni i rudni minerali pirit i magnetit (Sl. 20).

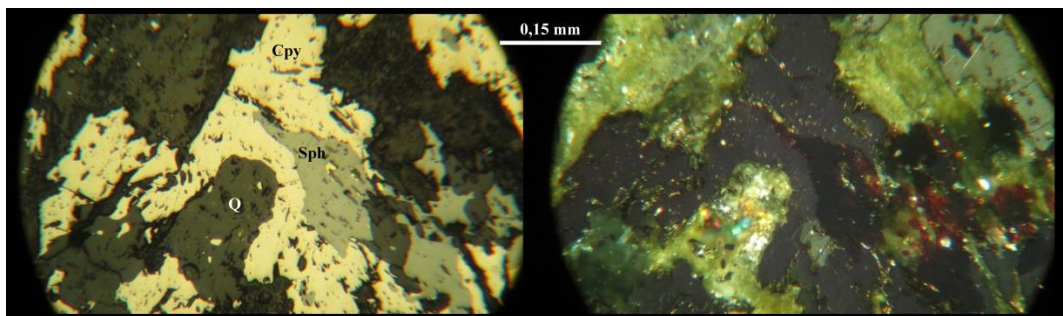


Slika 19. Uzorak SA-13 promatran u prolaznom svjetlu; a) trakasta tekstura; b) fluidna inkluzija u kvarcu; c) idiomorfna zrna epidota na masivnom kvarcu, || polarizatori; d) epidot na kvarcu, ⊥ polarizatori.

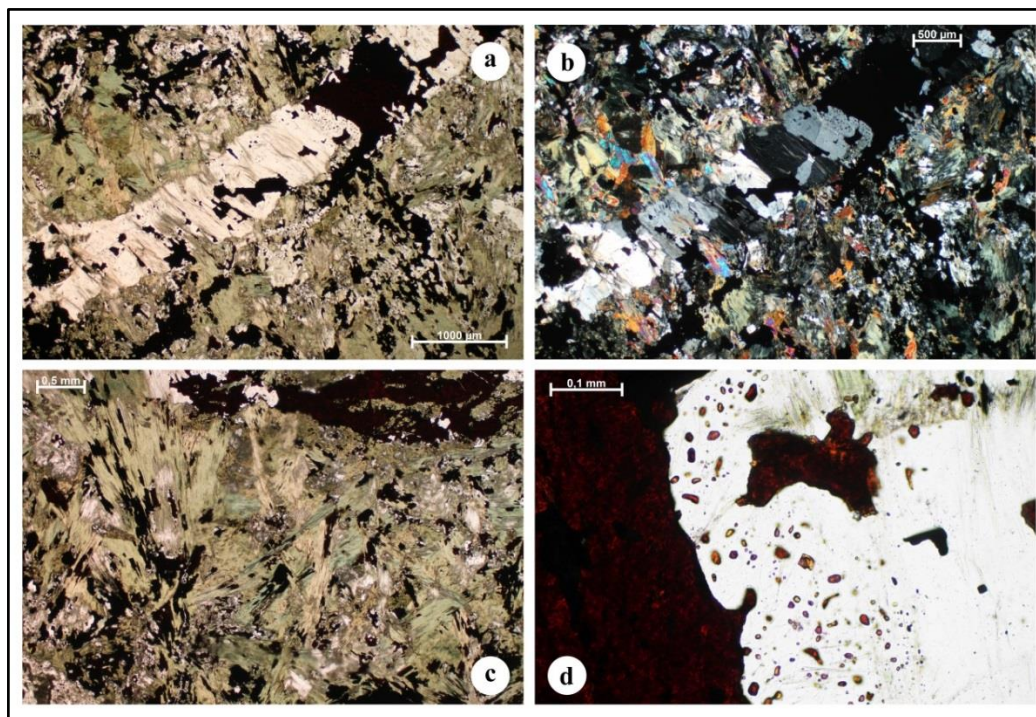


Slika 20. Rudna mikroskopija uzorka SA-13; idiomorfno zrno pirita u kvarcu; lijeva slika || polarizatori, desna slika ⊥ polarizatori.

U uzorku SA-15 rudni minerali se javljaju u obliku žila ili su uprskani između silikatnih minerala. Prisutni su halkopirit, galenit i sfalerit (Sl. 21). Od silikatnih minerala dominiraju radijalno zrakasta zrna amfibola (Sl. 22 a,b,c). Uz amfibole javlja se i klorit, te kvarc koji ispunjava žile i prostor između ostalih zrna (Sl. 22 d).

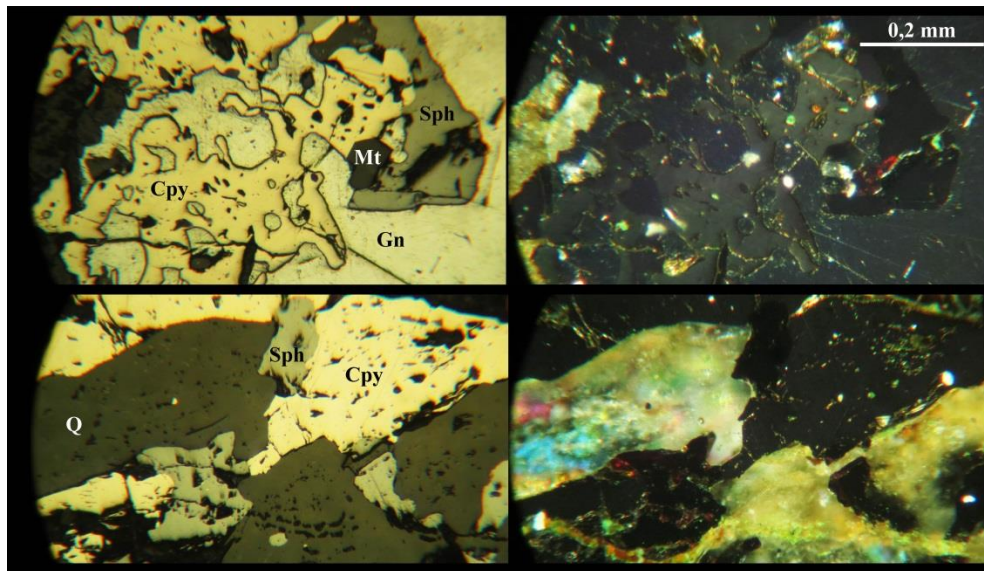


Slika 21. Uzorak SA-15 promatran u reflektiranom svjetlu; lijeva slika || polarizatori, desna slika ⊥ polarizatori.

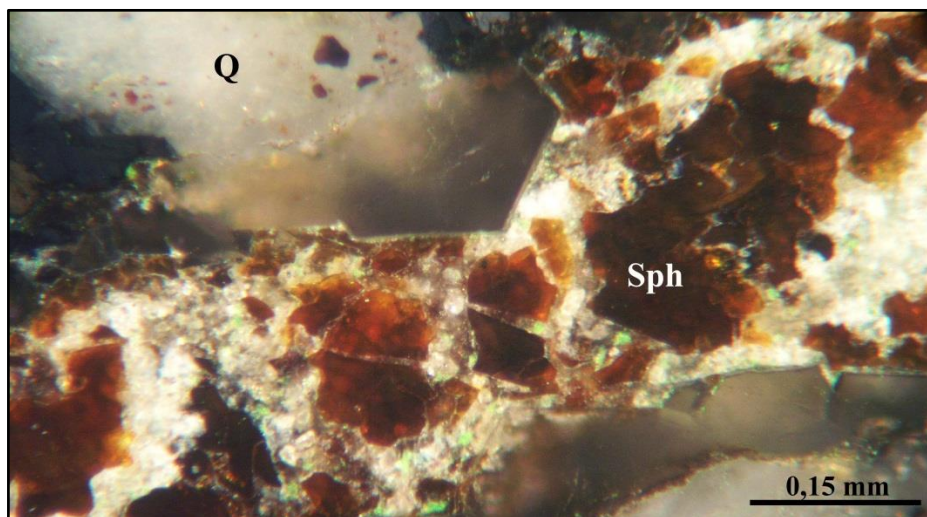


Slika 22. Uzorak SA-15 promatran u prolaznom svjetlu; a) dominiraju mineralna zrna amfibola, || polarizatori; b) ⊥ polarizatori; c) radijalno zrakasti izgled amfibola; d) rudni mineral uklopljen u kvarc.

U uzorku SA-17 ruda se javlja u nepravilnim nakupinama (Sl. 23). Od rudnih minerala prisutni su halkopirit, galenit, sfalerit i magnetit. Razlikuju se dvije generacije sfalerita, masivne nakupine sa slabo izraženim unutrašnjim refleksima i idiomorfni do hipidiomorfni sfalerit u kvarcnim žilama s izraženim unutrašnjim refleksima (Sl. 24).

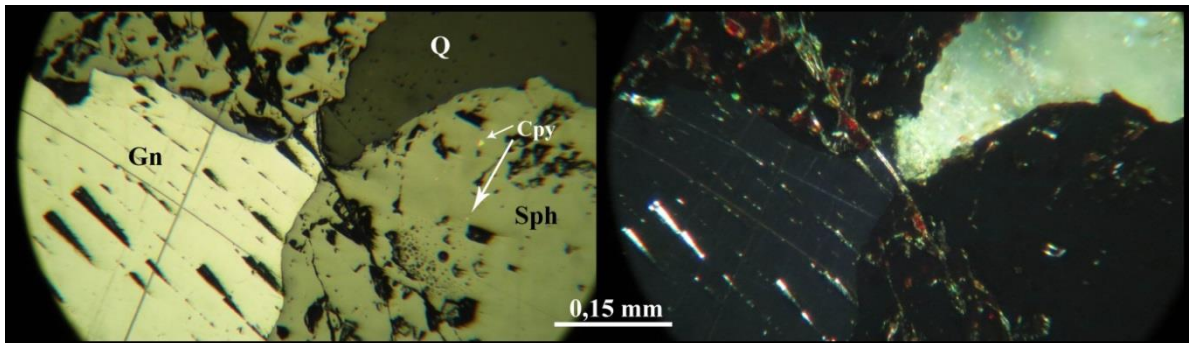


Slika 23. Fotografije rudnih minerala u uzorku SA-17; lijeva strana \parallel polarizatori, desna strana \perp polarizatori; (Mt = magnetit; Gn = galenit; Sph = sfalerit; Cpy = halkopirit).



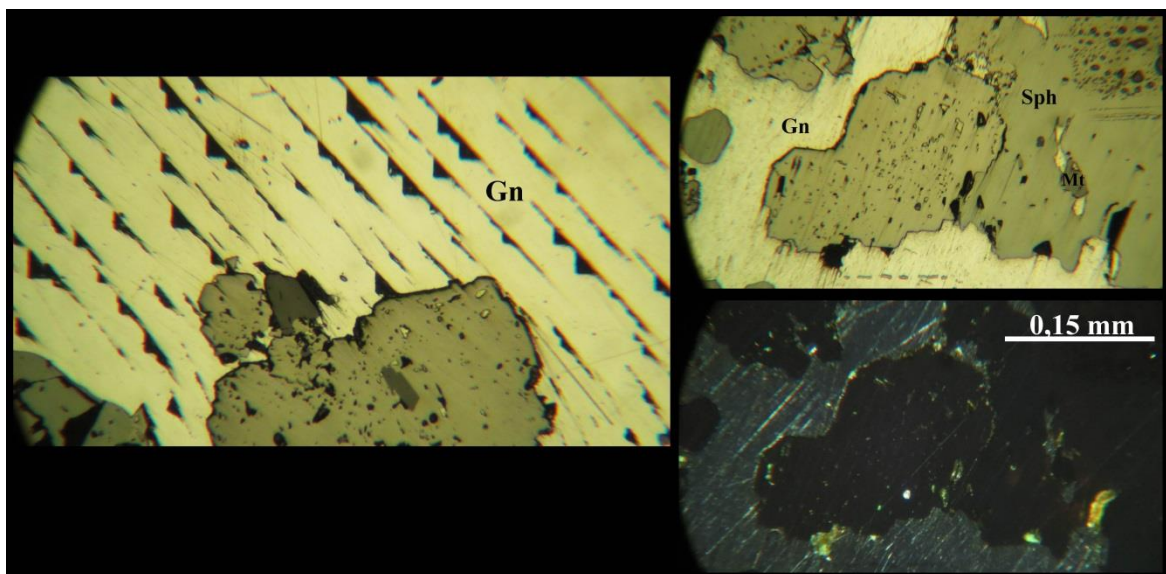
Slika 24. Mineralna zrna sfalerita (Sph) promatrana u reflektiranom svjetlu s uključenim analizatorom (\perp polarizatori).

Uzorak SA-18 sadrži krupna zrna galenita i sfalerita (Sl. 25). Također je vidljivo i izdvajanje (eksolucija) halkopirita u sfaleritu.



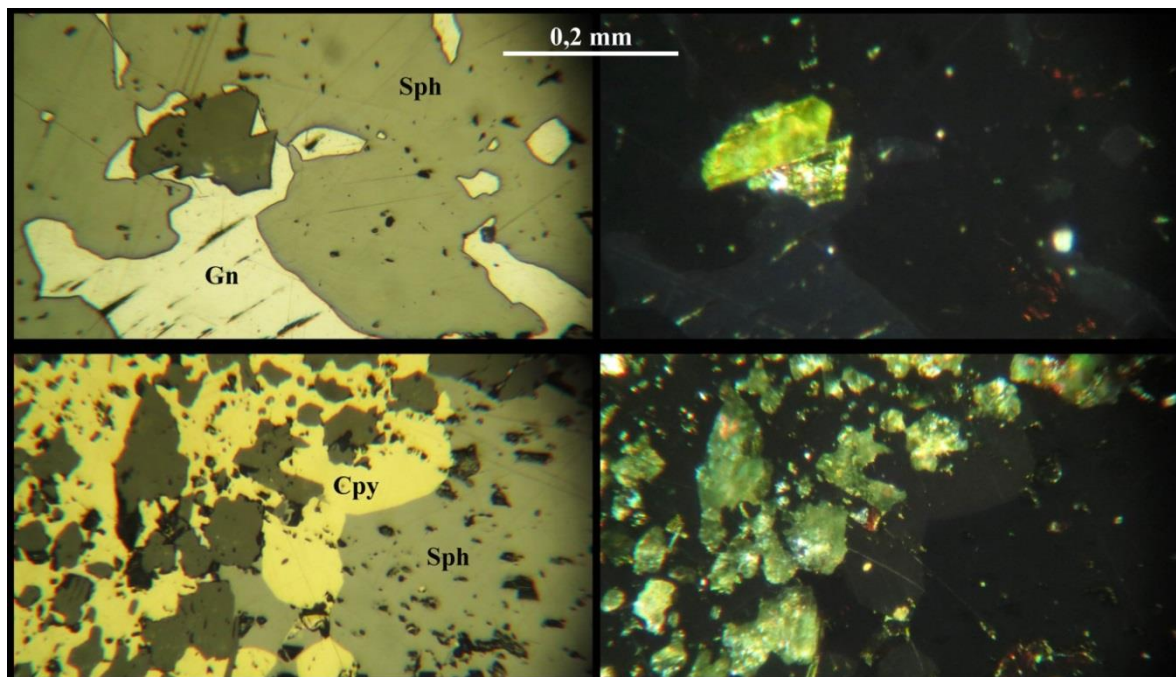
Slika 25. Rudni minerali, galenit (Gn) i sfalerit (Sph) promatrani u reflektiranom svjetlu, uzorak SA-18; lijeva slika \parallel polarizatori, desna slika \perp polarizatori; (Q = kvarc; Cpy = halkopirit).

U uzorku SA-19 najzastupljeniji rudni mineral je galenit sa karakterističnim trokutastim jamicama koje nastaju kod poliranja uzorka (Sl. 26). Prisutni su još i sfalerit i magnetit.



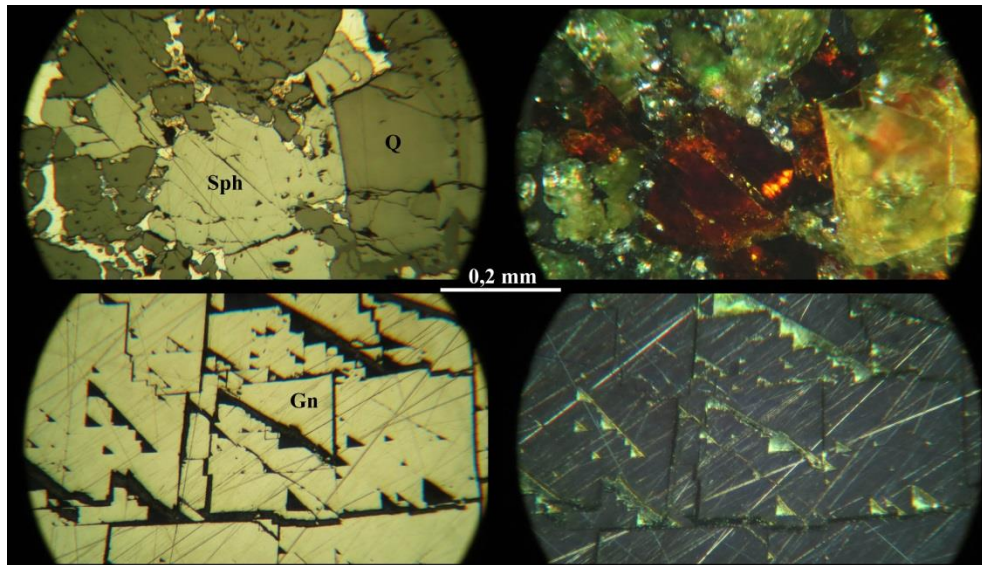
Slika 26. Rudni minerali galenit (Gn) i sfalerit (Sph), te karakteristične trokutaste strukture u galenitu, uzorak SA-19; lijeva i gornja desna slika \parallel polarizatori, donja desna slika \perp polarizatori.

U uzorku SA-20 od rudnih minerala prisutni su galenit, sfalerit i halkopirit (Sl. 27).



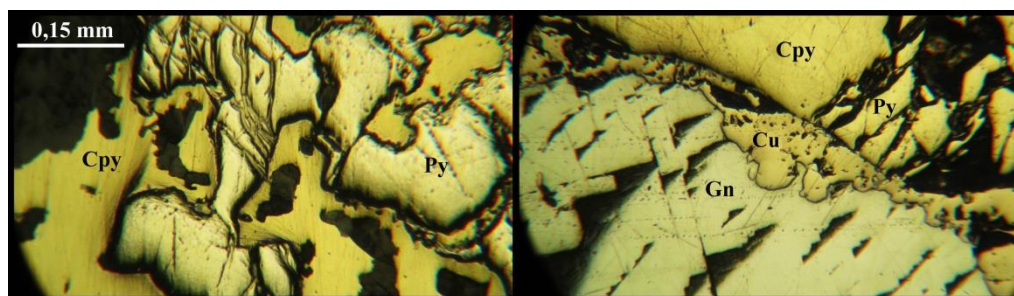
Slika 27. Rudni minerali galenit (Gn), sfalerit (Sph) i halkopirit (Cpy) promatrani u reflektiranom svjetlu, uzorak SA-20; lijeve slike || polarizatori, desne slike ⊥ polarizatori.

Uzorak SA-21 sadrži krupna idiomorfna do hipidiomorfna mineralna zrna sfalerita i galenita. U pojedinim zrnima sfalerita, vidljivi su izraziti unutrašnji refleksi crvenkasto smeđe boje koji su karakteristični za željezom bogati sfalerit. Kod galenita je vidljiva izrazito dobra kubična kalavost (Sl. 28).



Slika 28. Mikrofotografije uzorka SA-21 u reflektiranom svjetlu prikazuju unutrašnje refleksije sfalerita (Sph) i trokutaste strukture galenita (Gn); lijeve slike || polarizatori, desne slike ⊥ polarizatori.

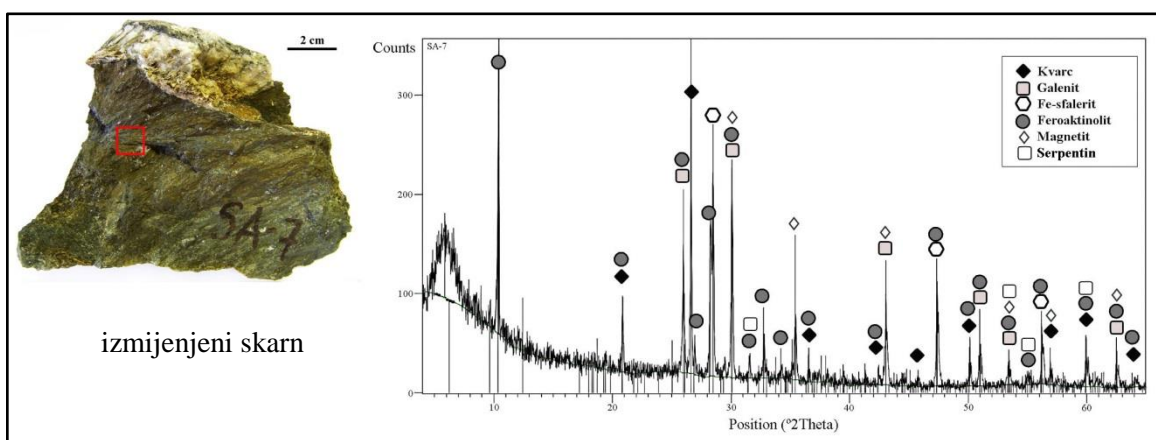
Uzorak SA-24 sadrži rudne minerale pirit, halkopirit, kubanit, galenit i sfalerit. Zamjena pirita s halkopiritom je vidljiva na slici 29. Zamjena započinje duž pukotina i rubova zrna. Prema obliku zrna i međusobnom kontaktu, mogu se razlikovati dvije faze kristalizacije rudnih minerala. U prvoj fazi je nastao pirit, a kasnije ga zamjenjuje halkopirit koji nastaje zajedno s galenitom i masivnim sfaleritom.



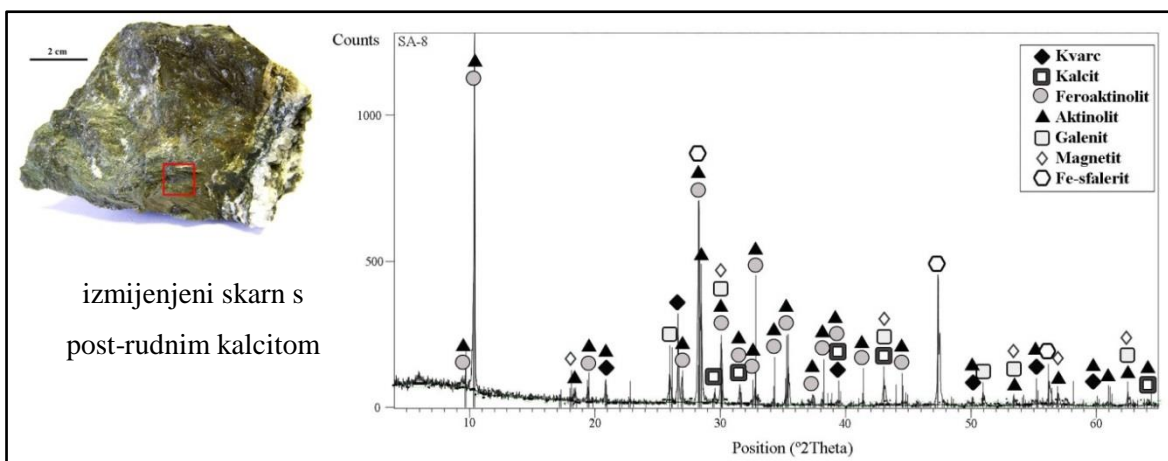
Slika 29. Mikrofotografija rudnih minerala u reflektiranom svjetlu, uzorak SA-24, vidljiva je zamjena pirita s halkopiritom; || polarizatori; (Cpy = halkopirit; Py = pirit; Gn = galenit; Cu = kuprit).

5.2.2. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Rendgenska difrakcija na prahu izvedena je na sedam uzorka. U uzorcima SA-7 i SA-8 su uz rudne minerale galenit, sfalerit i magnetit prisutni i amfiboli, feroaktinolit $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ i aktinolit $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Rendgenogrami uzoraka SA-7 i SA-8 su prikazani na slikama 30 i 31. Rezultati rendgenske difrakcije na prahu prikazani su i tablično u prilogu 2.

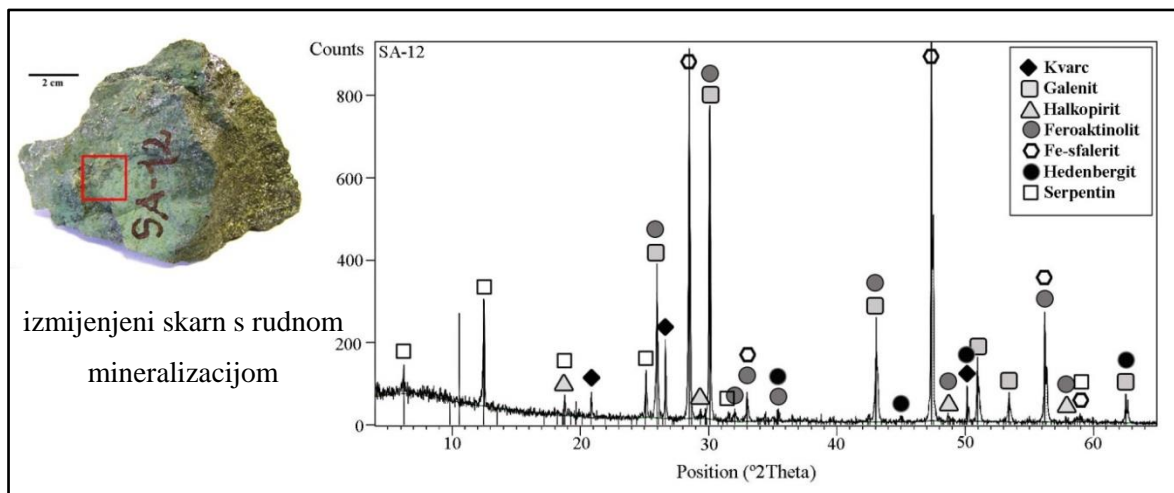


Slika 30. Rendgenogram uzorka SA-7.



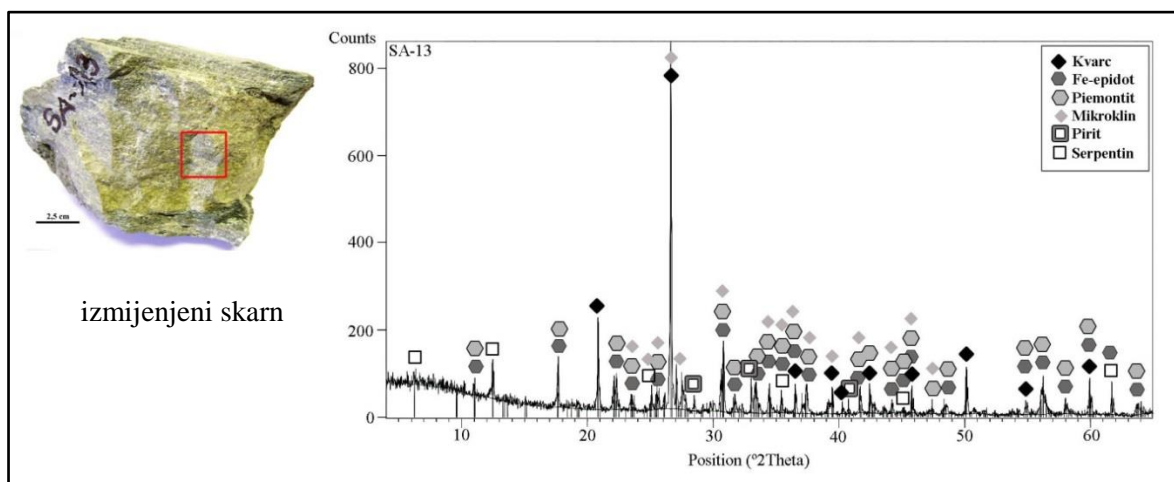
Slika 31. Rendgenogram uzorka SA-8.

Rendgenska analiza uzorak SA-12 pokazala je da od rudnih minerala uzorak sadrži galenit, sfalerit i halkopirit, a od silikata su prisutni feroaktinolit, hedenbergit $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$ i minerali iz grupe serpentina (Sl. 32).



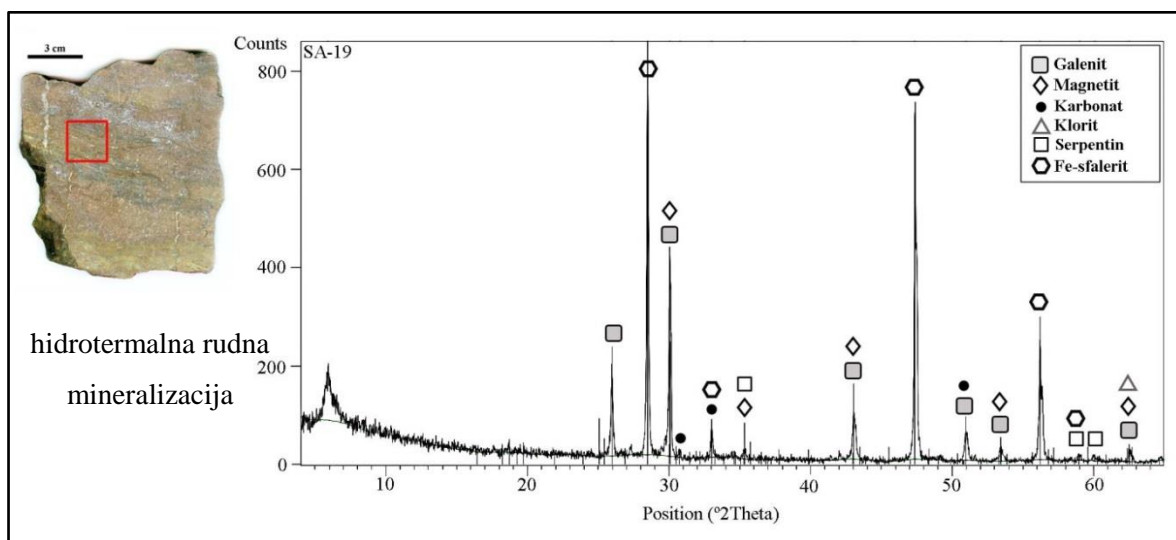
Slika 32. Rendgenogram uzorka SA-12.

Od rudnih minerala, u uzorku SA-13 prisutan je samo pirit. Uz pirit su određeni i minerali iz grupe epidota, serpentina i mikroklin KAlSi_3O_8 (Sl. 33).



Slika 33. Rendgenogram uzorka SA-13.

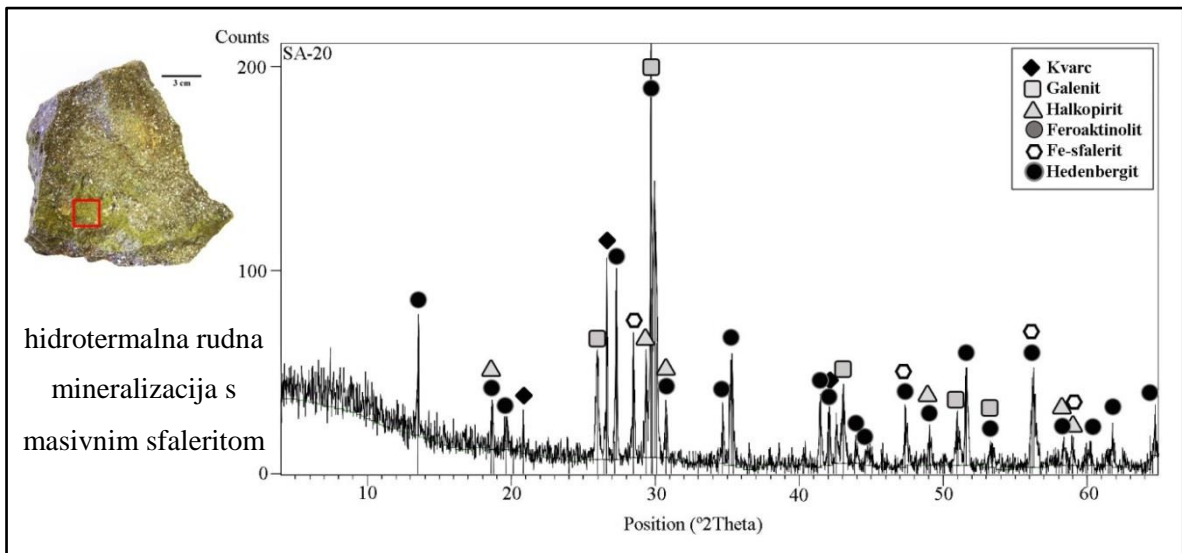
Od rudnih minerala, u uzorku SA-19, određeni su galenit, magnetit i sfalerit. Uz rudne minerale prisutni su minerali iz grupe serpentina, klorita i karbonati (Sl. 34).



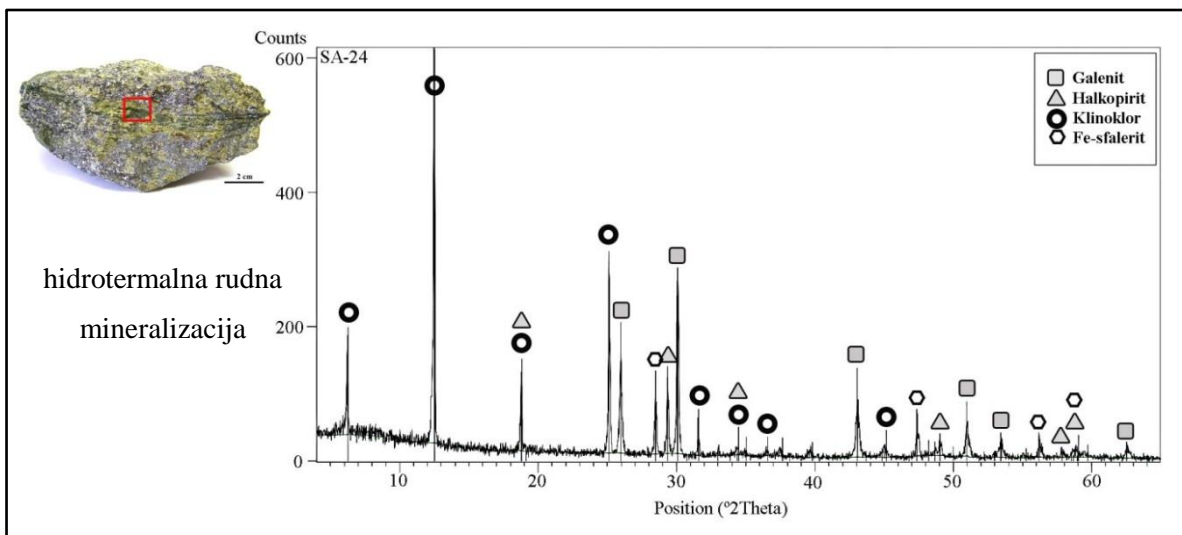
Slika 34. Rendgenogram uzorka SA-19.

Uzorak SA-20 nije homogen, predstavlja masivnu rudu sfalerita koju presijeca žila sa rudnim i silikatnim mineralima zelene boje. Materijal iz žile je analiziran rendgenskom difrakcijom na prahu. Uz rudne minerale galenit, halkopirit i sfalerit, prisutni su i silikati fero-aktinolit i hedenbergit (Sl. 35).

Analiza uzorka SA-24 pokazala je da uzorak sadrži rudne minerale galenit, sfalerit i halkopirit, a tamniji silikatni materijal je mineral iz grupe klorita, klinoklor, kemijske formule $(Mg,Fe^{2+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ (Sl. 36).



Slika 35. Rendgenogram analiziranog materijala uzorka SA-20.

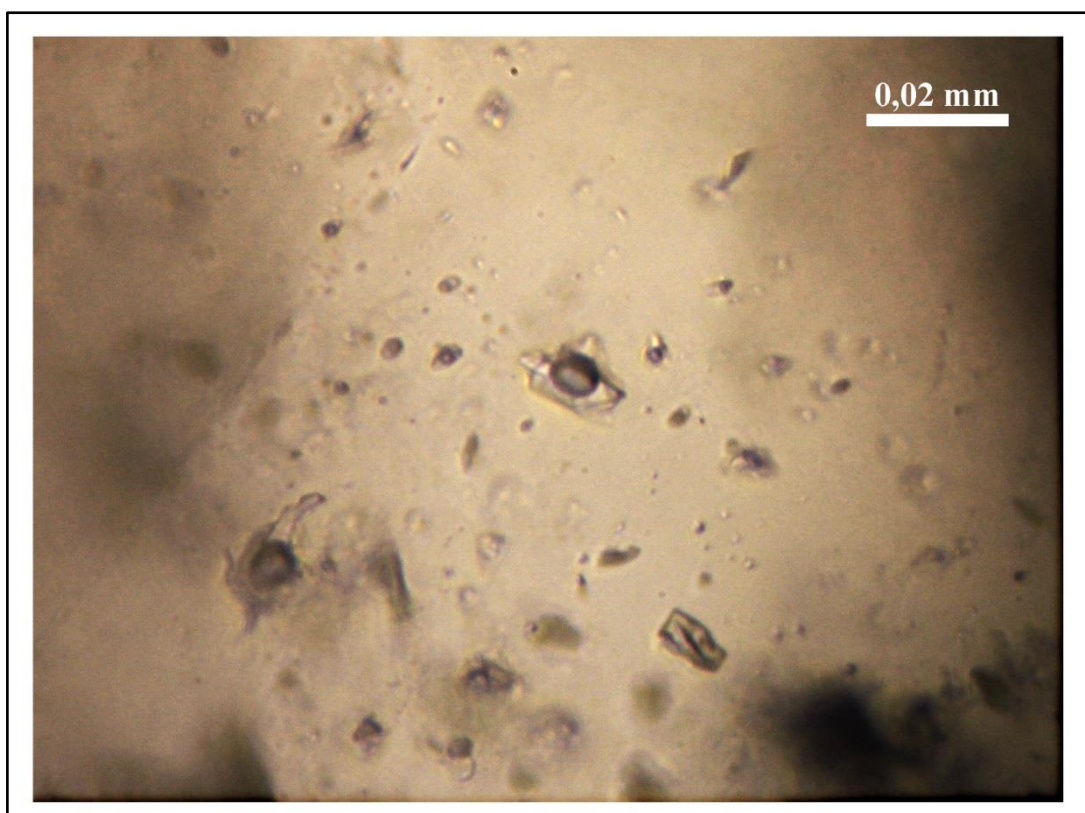


Slika 36. Rendgenogram uzorka SA-24.

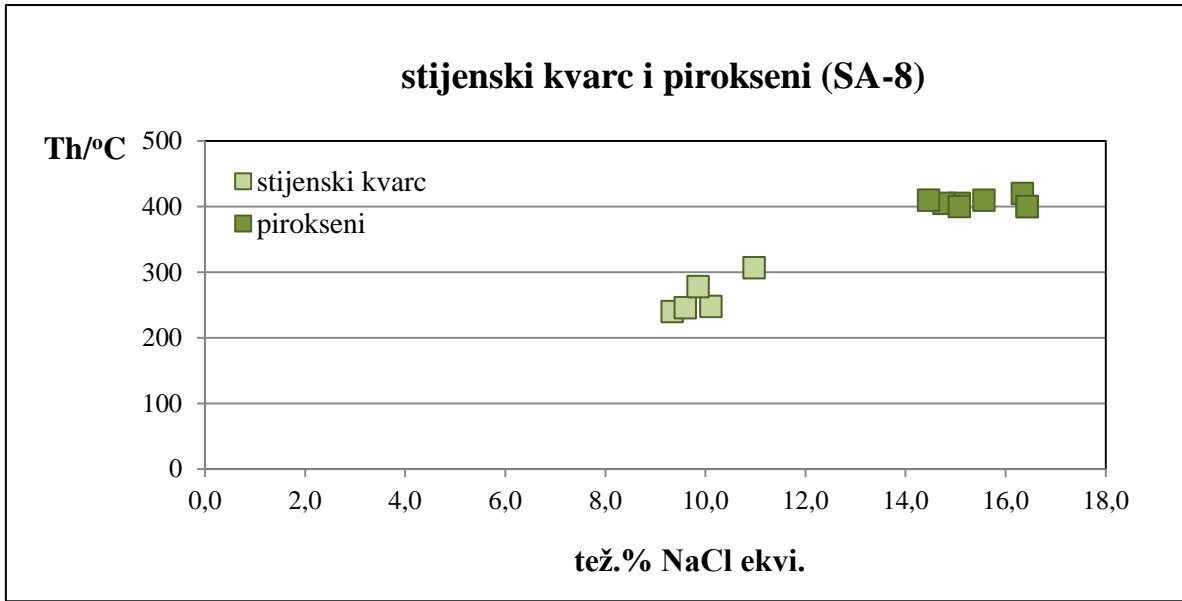
5.2.3. Mikrotermometrija

Mikrotermometrijska mjerenja su provedena na uzorcima kvarca iz uzorka hidrotermalno izmjenjenog skarna, SA-8. U uzorku se razlikuju primarne i sekundarne, dvofazne (L+V) i jednofazne (L) inkluzije, veličine 5 do 20 μm . Primarne inkluzije su okruglaste ili imaju nepravilni oblik, a javljaju se u nakupinama ili su izolirane (Sl. 37).

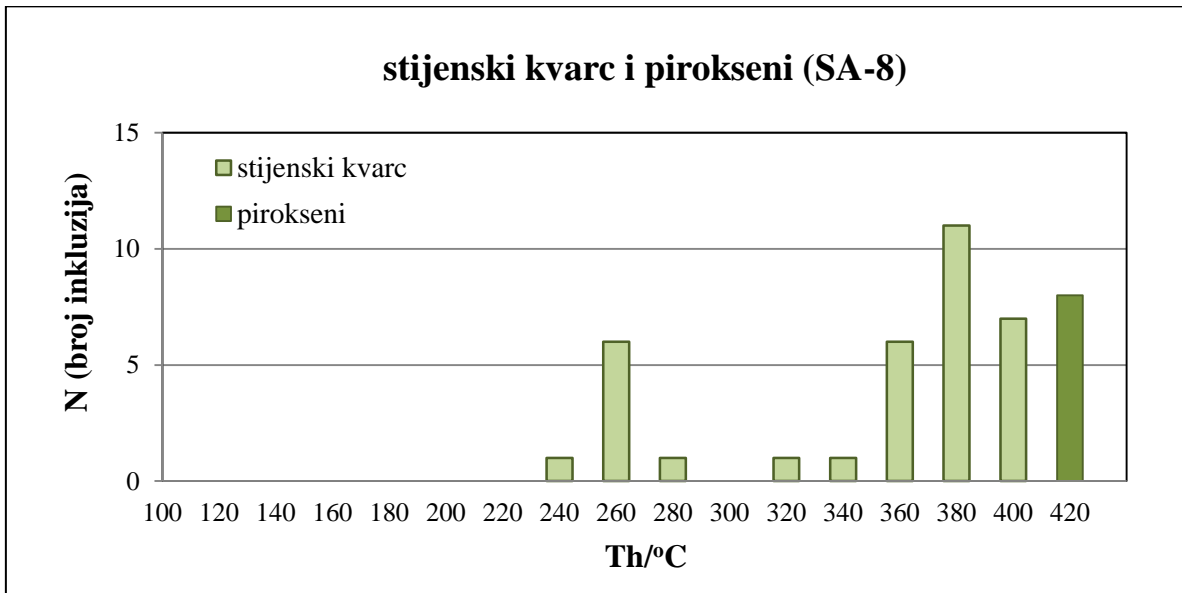
Povišene vrijednosti saliniteta (9,3 do 10,9 tež.% NaCl ekv.) (Sl. 38) određene su prema temperaturama topljenja leda (T_{mice}) (-6,1°C do -7,4°C). Do potpune homogenizacije (T_{h}) u tekuću fazu dolazi u širokom rasponu temperatura od 237°C do 398°C, sa srednjom vrijednosti od 340°C (Sl. 39).



Slika 37. Dvofazne inkluzije u kvarcu; uzorak SA-8.

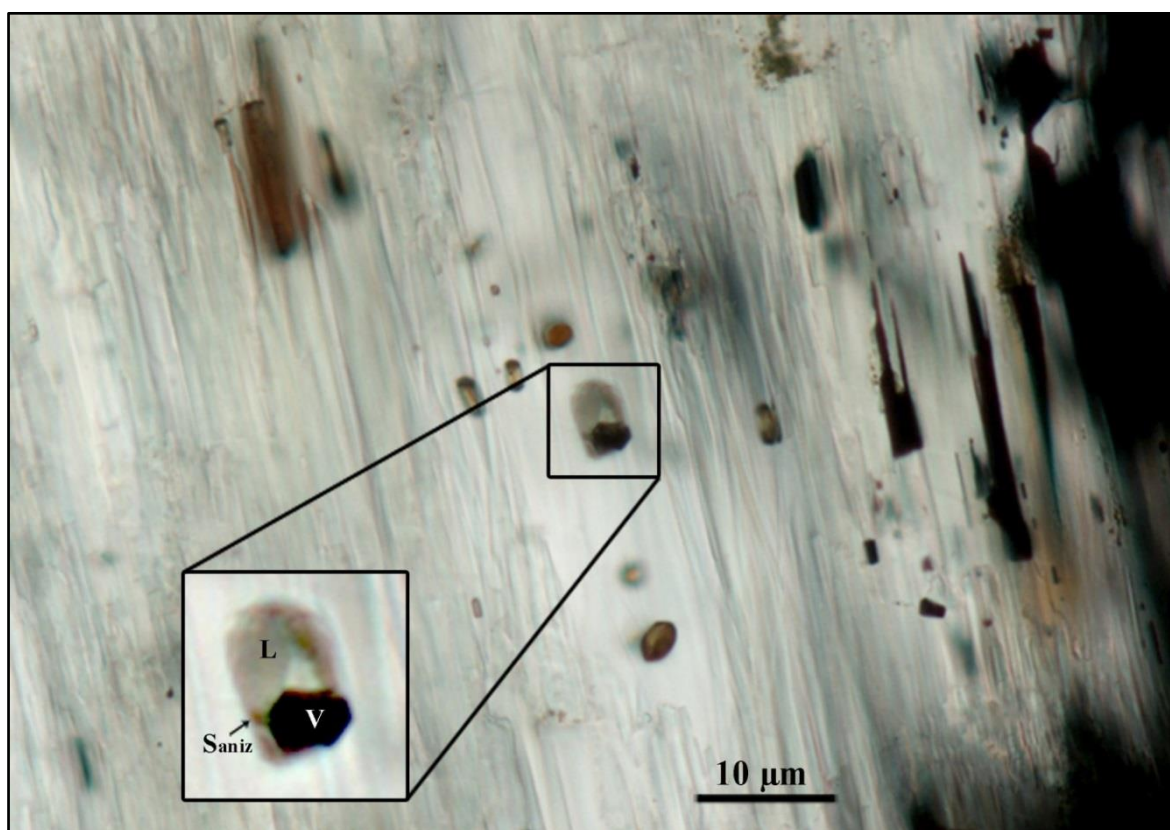


Slika 38. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije (Th) i saliniteta (tež.% NaCl ekv.).



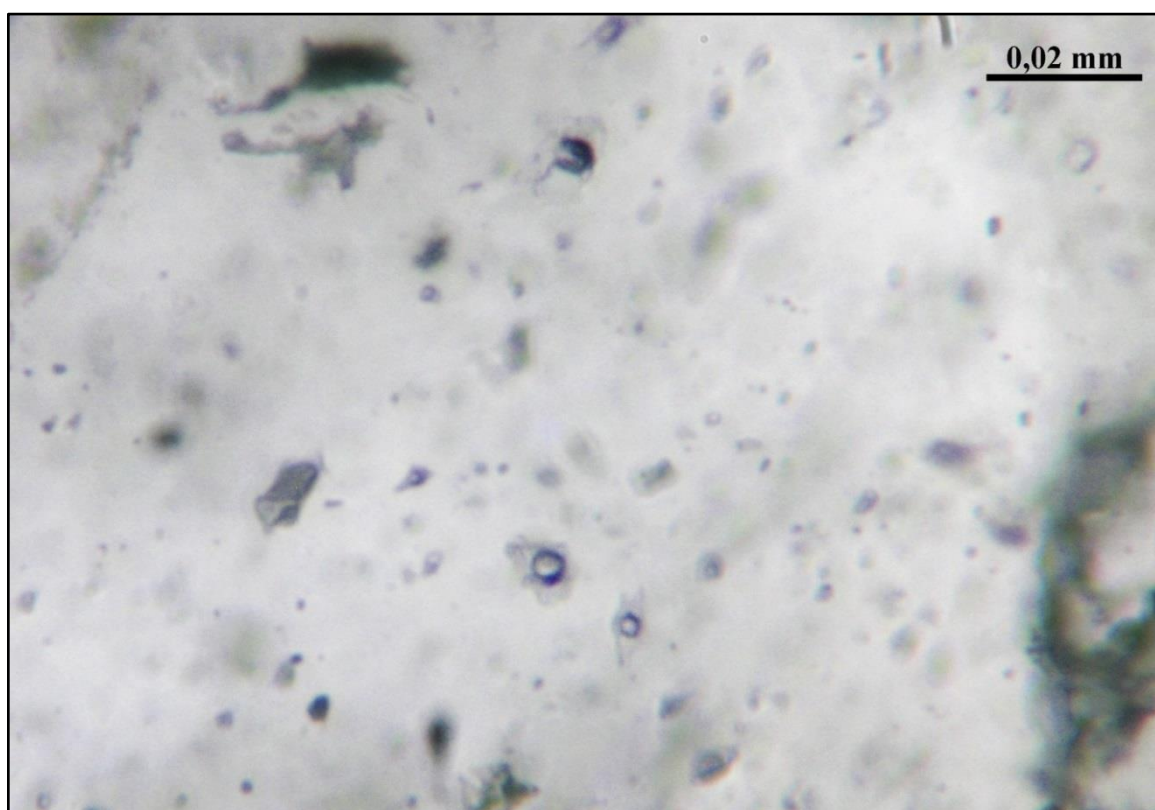
Slika 39. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije (Th).

Radena je i analiza fluidnih inkluzija u piroksenima iz uzorka SA-8 (Sl. 40). Razlikuju se primarne i sekundarne inkluzije. Primarne inkluzije se javljaju izolirano, izduženog su oblika i veličine do 10 μm , često su tamne tako da nije moguće raspoznavanje faza. Mjerenja sekundarnih inkluzije zbog veličine manje od 2 μm , nisu bila moguća. Na sobnoj temperaturi primarne fluidne inkluzije su uglavnom dvofazne (L+V), ali ponekad uklapaju, najvjerojatnije slučajno zahvaćenu, anizomorfnu fazu (S_{aniz}). Eutektička temperatura između -50°C i -54°C sugerira da su CaCl_2 i NaCl glavne otopljene soli. Temperatura topljenja leda (T_{mice}) između $-10,5^{\circ}\text{C}$ i $-12,5^{\circ}\text{C}$ odgovara salinitetu od 14,5 do 16,4 tež. % NaCl ekv. (Sl. 38). Do potpune homogenizacije u tekuću fazu dolazi pri temperaturnom rasponu od 400°C do 420°C (Sl. 39).

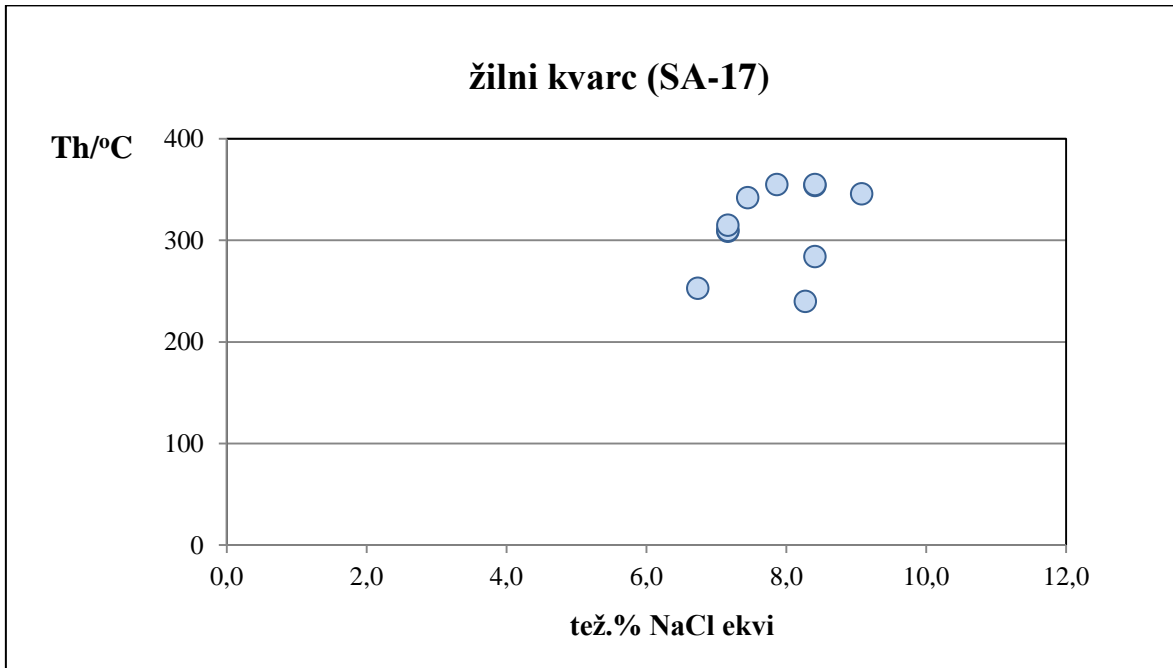


Slika 40. Inkluzije u klinopiroksenu iz uzorka SA-8.

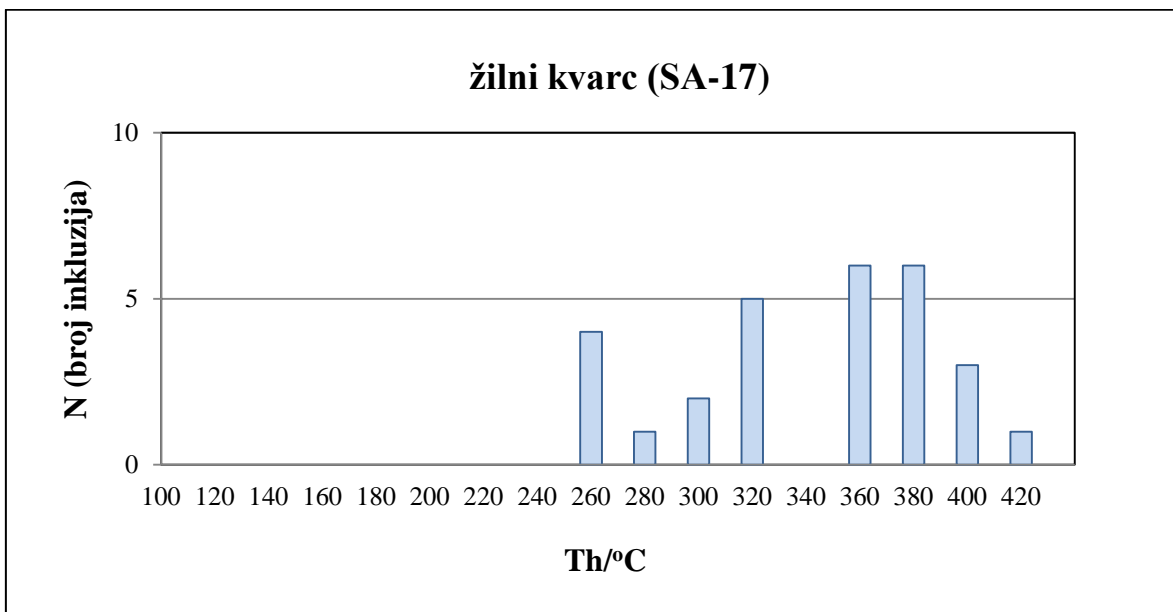
Kvarc iz uzorka SA-17 sadrži jednofazne (L) i dvofazne (L+V), primarne i sekundarne inkluzije. Primarne inkluzije se javljaju kao nakupine i najčešće su okruglaste ili nepravilnog oblika. Veličina inkluzija je od 5 do 10 μm (Sl. 41). Srednje do malo povišene vrijednosti saliniteta (6,7 do 9,1 tež.% NaCl ekv.) (Sl. 42) određene su prema temperaturama topljenja leda (T_{mIce}) ($-4,2^{\circ}\text{C}$ do $-5,9^{\circ}\text{C}$). Do potpune homogenizacije (T_{h}) u tekuću fazu dolazi u širokom rasponu temperatura od 240°C do $> 400^{\circ}\text{C}$, sa srednjom vrijednosti od 330°C (Sl. 43). Srednja vrijednost eutektičke temperature (T_{e}) je -35°C što sugerira na sustav $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$.



Slika 41. Fotografija prikazuje inkluzije u kvarcu, uzorak SA-17.



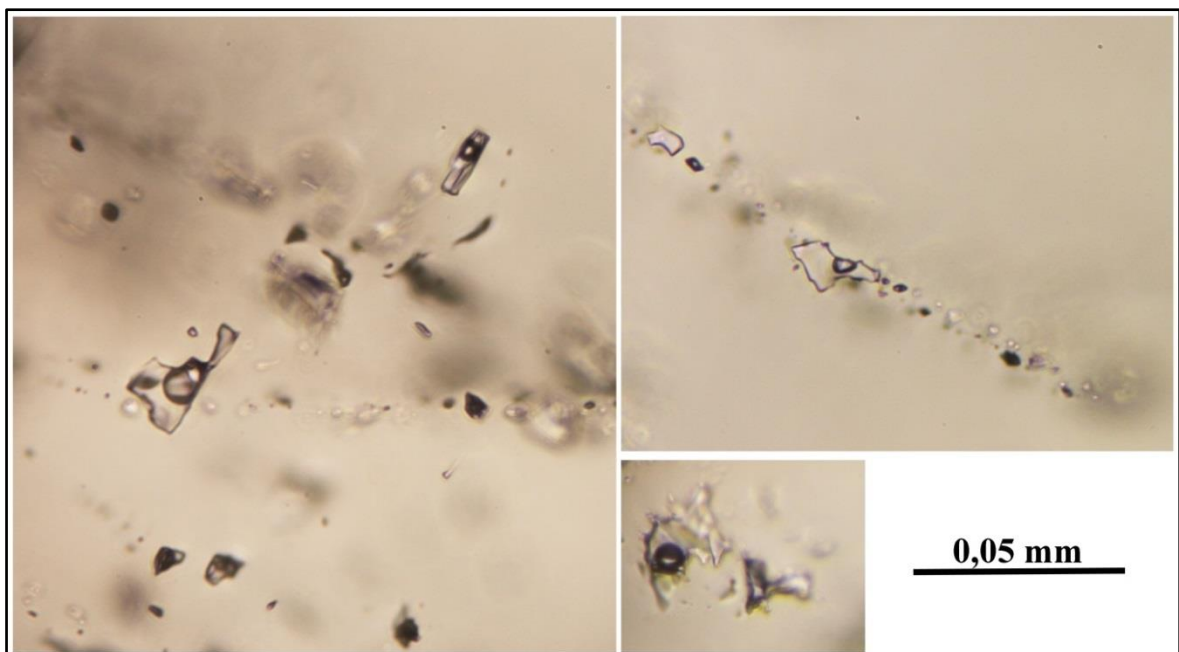
Slika 42. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije (Th) i saliniteta (tež.% NaCl ekv.).



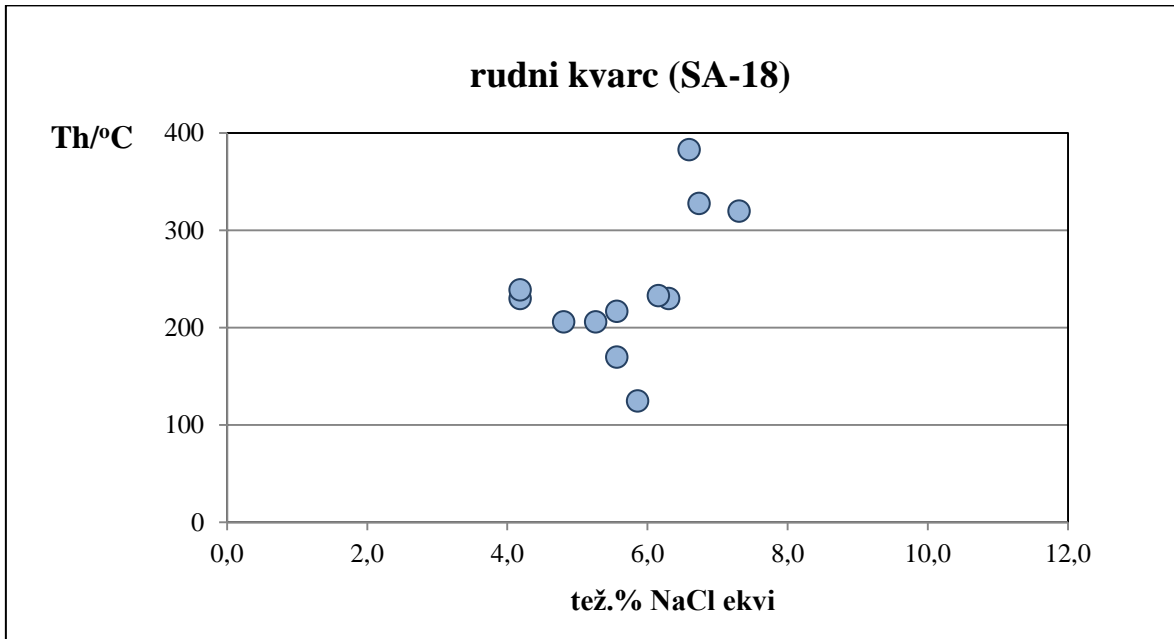
Slika 43. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije (Th).

Mikrotermometrijska mjerenja, za uzorak SA-18, su rađena na kvarcu i kalcitnim zrnima. Kvarc iz uzorka SA-18 sadrži jednofazne (L) i dvofazne (L+V), primarne i sekundarne inkluzije. Primarne inkluzije se javljaju kao nakupine ili izolirane i najčešće su nepravilnog oblika. Veličina inkluzija je od 5 do 50 μm (Sl. 44).

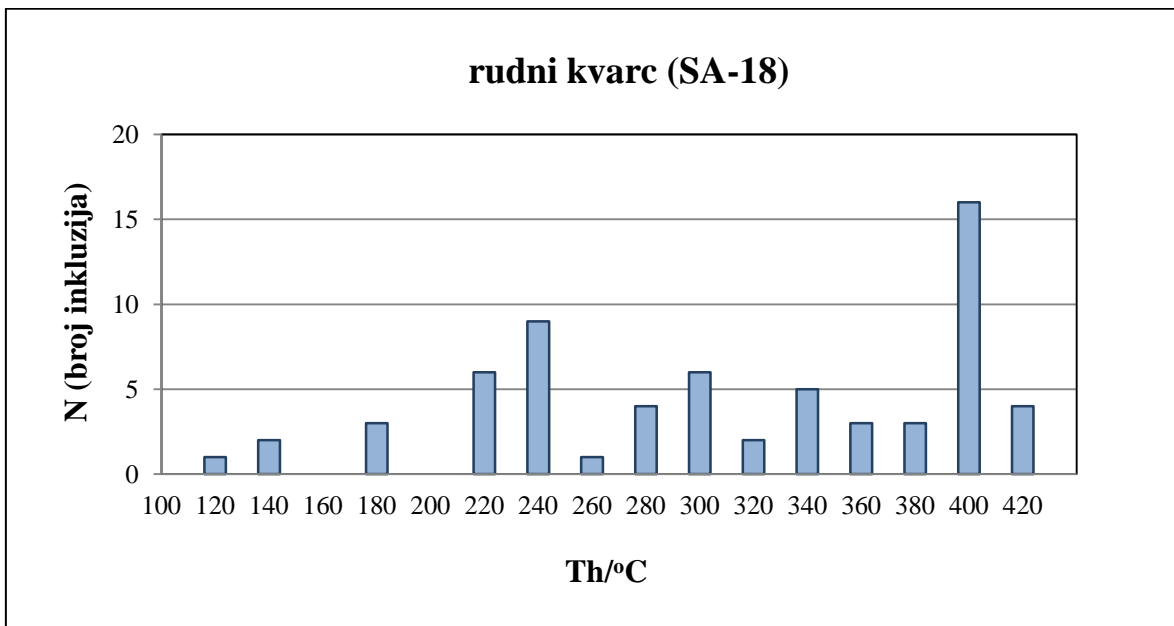
Srednje vrijednosti saliniteta od 4,2 do 7,3 tež.% NaCl ekv. (Sl. 45) određene su prema temperaturama topljenja leda (T_{mice}) (-2,5°C do -4,6°C). Do potpune homogenizacije (T_{h}) u tekuću fazu dolazi u izrazito širokom rasponu temperatura od 125°C do > 400°C, sa srednjom vrijednosti od 301°C (Sl. 46). Sekundarne inkluzije homogeniziraju na nižim temperaturama, od primarnih, granica se može postaviti na približno 260°C.



Slika 44. Fotografije fluidnih inkluzija u kvarcu, uzorak SA-18.



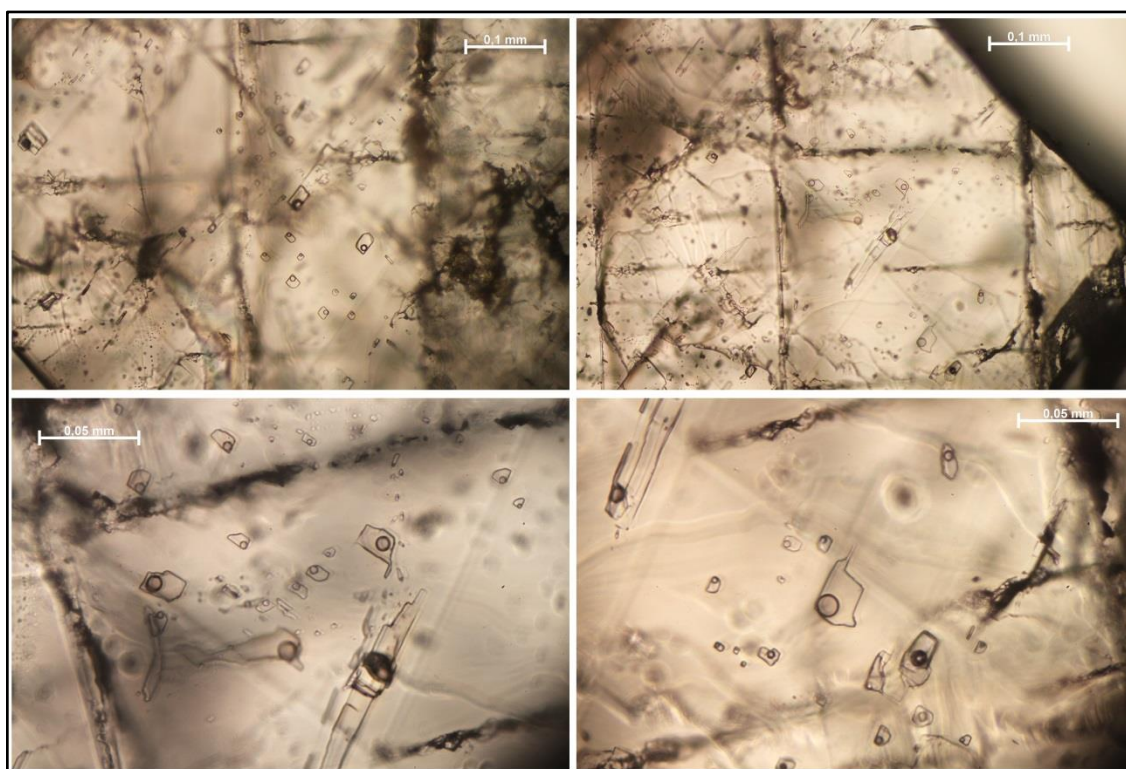
Slika 45. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije (Th) i saliniteta (tež.% NaCl ekv.).



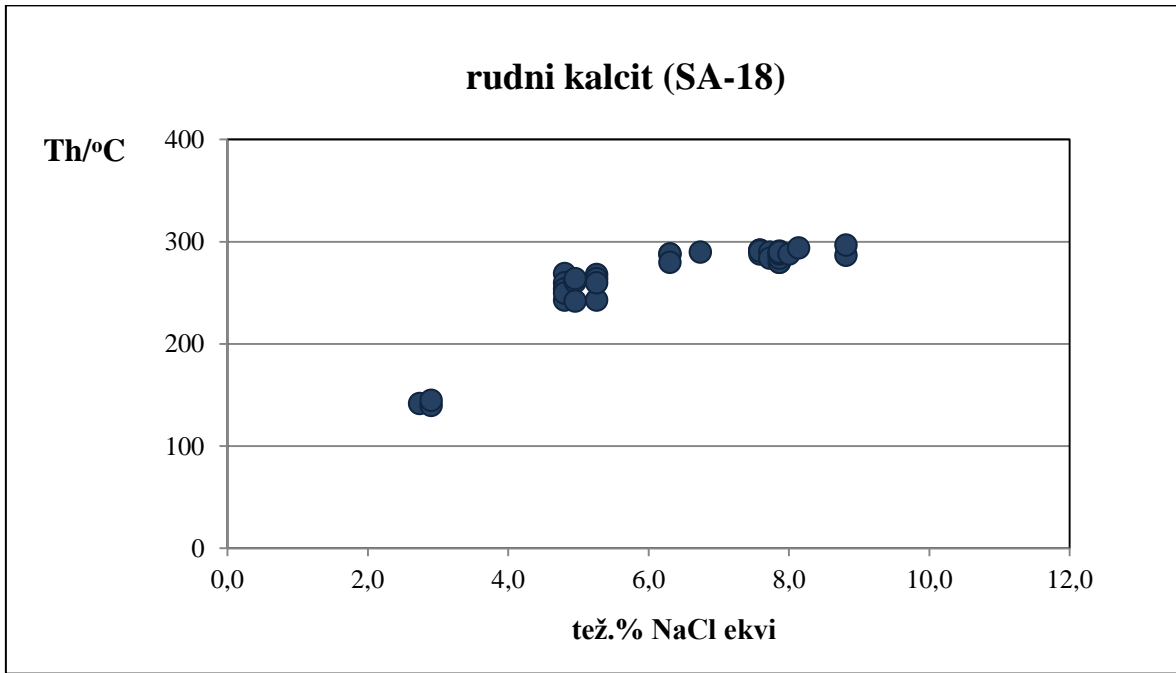
Slika 46. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije (Th).

Kalcit uglavnom sadrži primarne dvofazne inkluzije veličine od 5 do 50 μm . Javlja se individualno i imaju oblik negativa kristala (Sl. 47). Sekundarne inkluzije su rijetke i manje su od primarnih.

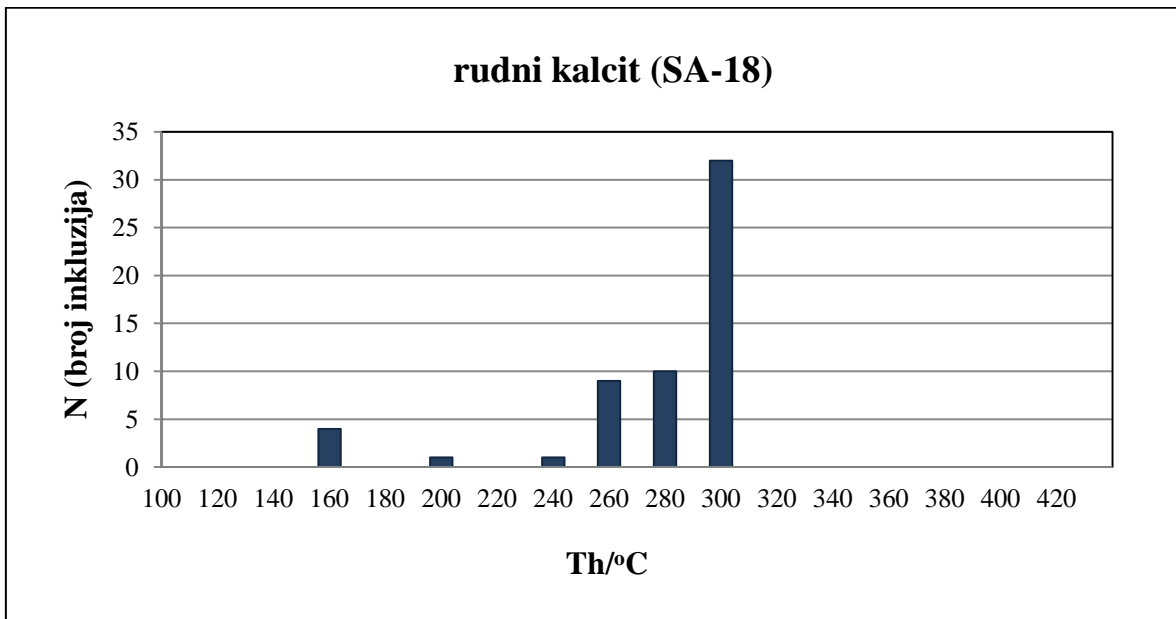
Vrijednost saliniteta je u širokom rasponu od 2,7 do 8,8 tež.% NaCl ekv. Uočava se trend rasta vrijednosti saliniteta s porastom temperature homogenizacije, odnosno sekundarne inkluzije i inkluzije s nižim T_h imaju snižene vrijednosti saliniteta (Sl. 48). Salinitet je određen prema temperaturama topljenja leda ($T_{\text{mice}} = -1,6^\circ\text{C}$ do $-5,7^\circ\text{C}$). Do potpune homogenizacije, primarnih inkluzija, u tekuću fazu dolazi u rasponu od 260°C do 300°C , sa srednjom vrijednosti od 281°C (Sl. 49). Sekundarne inkluzije homogeniziraju na nižim temperaturama. Srednja vrijednost eutektičke temperature (T_e) iznosi $-33,4^\circ\text{C}$ što sugerira sustav $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$.



Slika 47. Primarne inkluzije u kalcitu, uzorak SA-18.



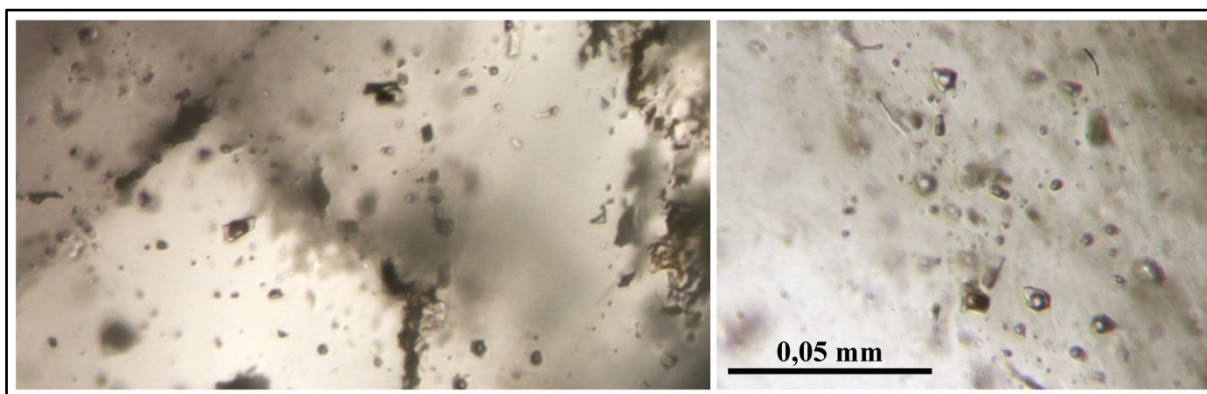
Slika 48. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije (Th) i saliniteta (tež.% NaCl ekv.).



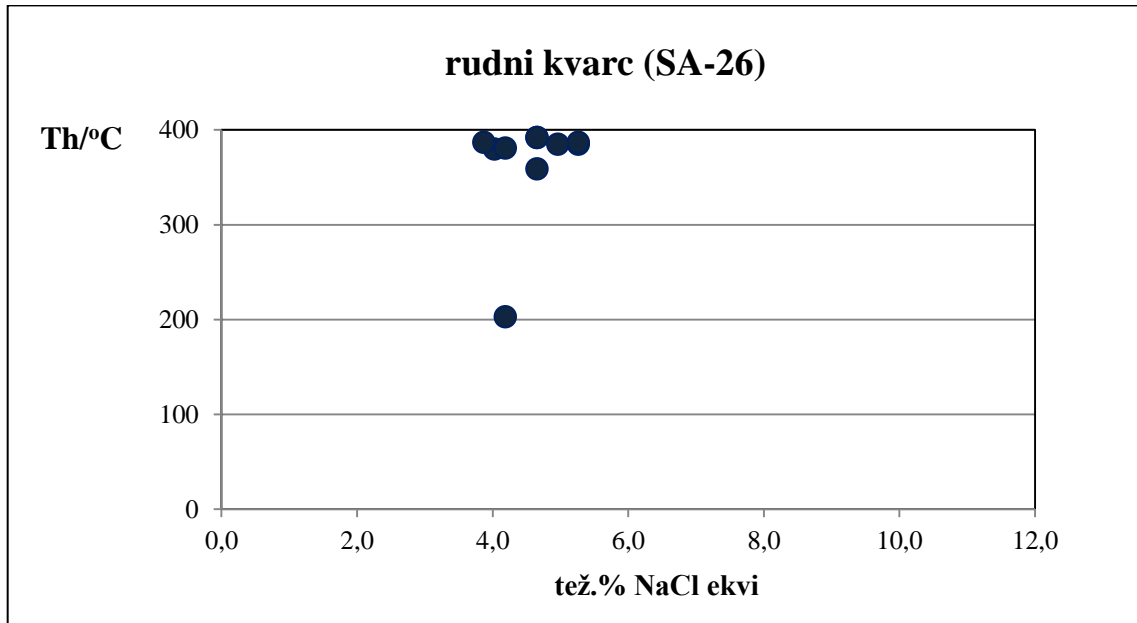
Slika 49. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije.

Kvarc iz uzorka SA-26 sadrži jednofazne (L) i dvofazne (L+V), primarne i sekundarne inkluzije. Primarne inkluzije se javljaju kao nakupine ili izolirane i najčešće su okruglaste nepravilnog oblika. Veličina inkluzija je od 5 do 20 μm (Sl. 50).

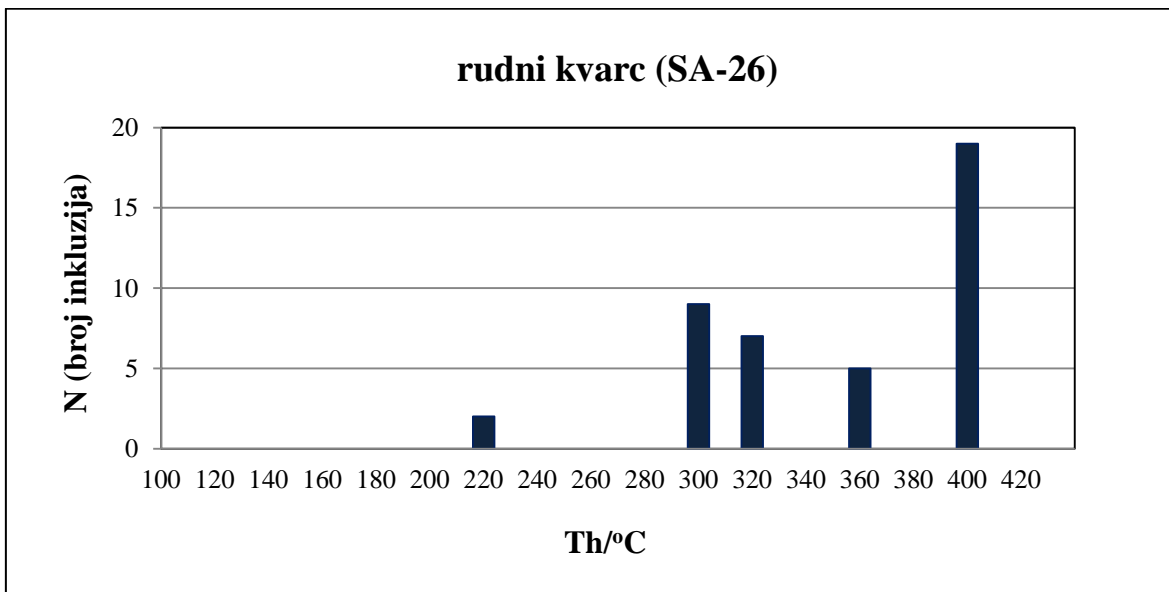
Snižene vrijednosti saliniteta 3,9 do 5,3 tež.% NaCl ekv. sa srednjom vrijednosti od 4,6 (Sl. 51) su određene prema temperaturama topljenja leda (T_{mIce}) (-2,3°C do -3,2°C). Do potpune homogenizacije (T_{h}) u tekuću fazu dolazi u rasponu temperatura od 200°C do 398°C, sa srednjom vrijednosti od 340°C (Sl. 52). Sekundarne inkluzije homogeniziraju na nižim temperaturama, od primarnih.



Slika 50. Mikrofotografije fluidnih inkluzija u kvarcu uzorka 26.



Slika 51. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije (Th) i saliniteta (tež.% NaCl ekv.).



Slika 52. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije.

5.2.4. Izotopne analize stabilnih izotopa ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)

Izotopi ugljika i kisika u karbonatima

Analizirano je pet uzorka karbonata (Tablica 2). U paragenetskoj sekvenci razlikujemo: 1) Rekristalizirani kalcit (mramor) koji je predstavlja stijenu domaćina, te ima vrijednost $\delta^{13}\text{C} = 1,4 \text{ ‰ V-PDB}$ i $\delta^{18}\text{O} = 26,3 \text{ ‰ V-SMOW}$; 2) Sin-rudni kalcit ($\delta^{13}\text{C} = -6,4 \text{ ‰ V-PDB}$, $\delta^{18}\text{O} = 8,4 \text{ ‰ V-SMOW}$) te 3) Post-rudni kalcit ($\delta^{13}\text{C} = -5,0$ do $-5,6 \text{ ‰ V-PDB}$, $\delta^{18}\text{O} = 14,7$ do $14,8 \text{ ‰ V-SMOW}$).

Tablica 2. Izotopni sastav ugljika i kisika u uzorcima kalcita.

UZORAK	OPIS	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, V-SMOW)
SA-1	Mramor – stijena domaćin mineralizacije Masivni kalcit	1,4	26,3
SA-16	Post-rudni kalcit Izduženi bezbojni do bijeli kristali	-5,1	14,7
SA-17	Post-rudni kalcit Izduženi bezbojni do bijeli kristali	-5,6	14,8
SA-18	Sin-rudni kalcit Bijele do slabo ružičaste boje U kontaktu s kvarcom	-6,4	8,4
SA-19	Post-rudni kalcit Romboedralni bijeli kristali	-5,0	14,8

Izotopi kisika u kvarcu i kalcitu

Kisikovi izotopi su određivani na mineralnom paru kvarc-kalcit, iz hidrotermalne parageneze uzorka SA-18 (Sl. 53). Izmjerene vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ za kvarc iznose 9,7 ‰, a za kogenetski kalcit 8,4 ‰ V-SMOW. Predpostavljajući izotopnu ravnotežu te koristeći jednadžbe frakcionacije za parove kalcit-voda, te kvarc-voda (Jednadžba 1; Zheng 1993; Zheng 1999), možemo izračunati da je temperaturu nastanka ove parageneze bila oko 290°C (Jednadžba 2):

$$1000 \ln \alpha_{\text{mineral-voda}} = A \times 10^6/T^2 + B \times 10^3/T + C \quad (1)$$

$$\text{kvarc-voda: } A = 4,48$$

$$\text{kalcit-voda: } A = 4,01$$

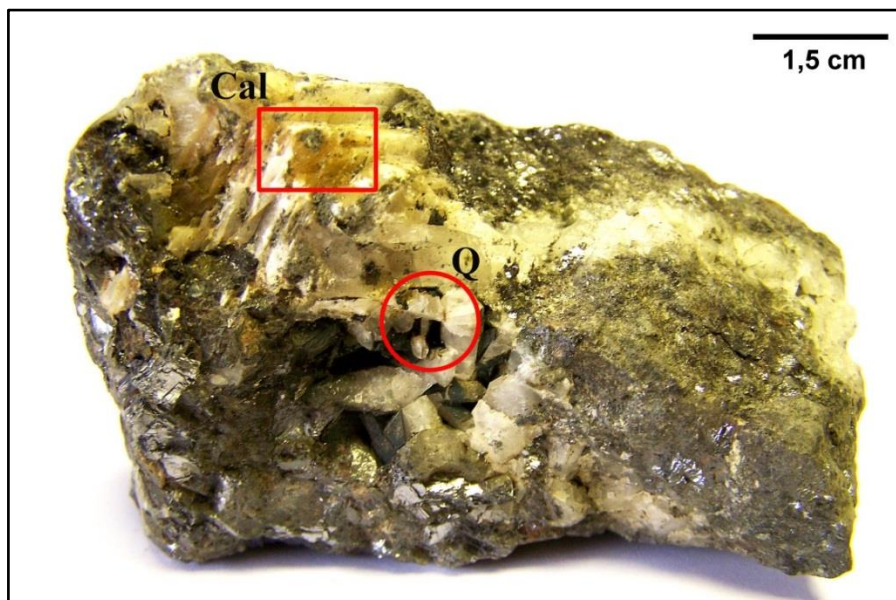
$$B = -4,77$$

$$B = -4,66$$

$$C = 1,71$$

$$C = 1,71$$

$$1000 \ln \alpha = \Delta^{18}\text{O}_{\text{Q-Cal}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Q}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}} \quad (2)$$



Slika 53. Uzorak SA-18, hidrotermalna parageneza rudnih minerala, kvarca i kalcita.

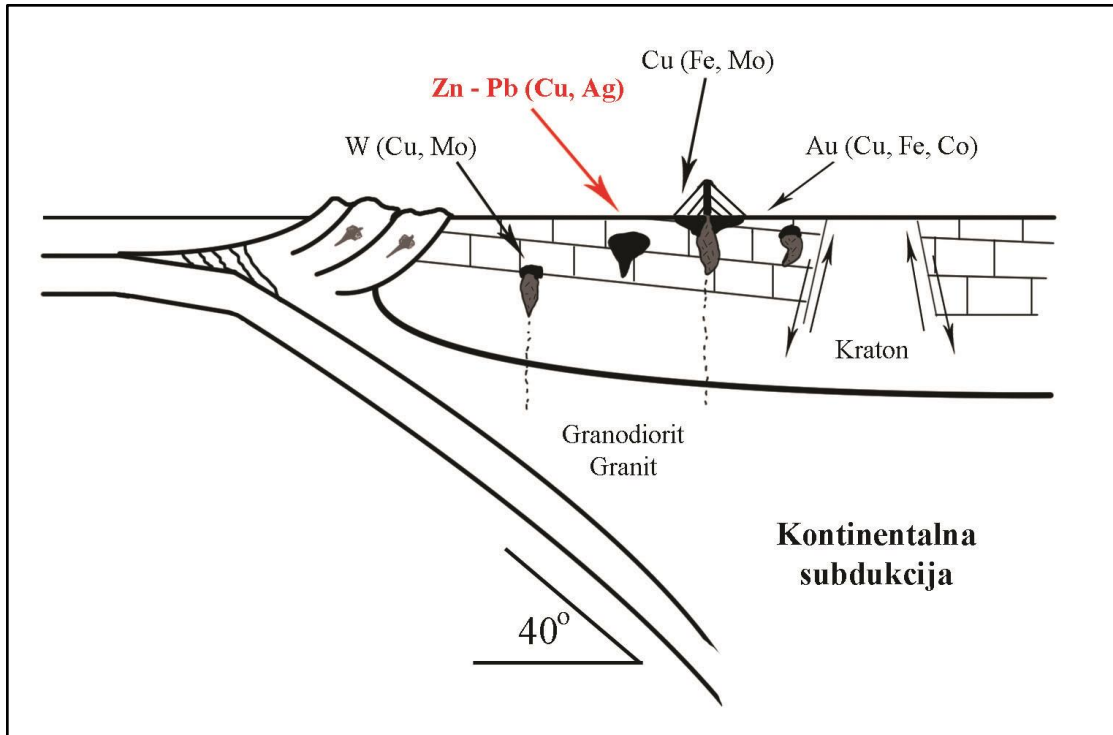
6. RASPRAVA

Istraživanje geneze rudnog ležišta zahtijeva rješavanje sljedećih parametara: geološki smještaj u metalogenetskoj provinciji, lokalna geološka građa, vrijeme nastanka rudne i jalovinske mineralne parageneze i njihove geokemijske karakteristike uključujući i izotopni sastav te fizikalno-kemijska svojstva rudotvornih fluida. Ovi podaci vode do opisa genetskog modela, prema shvaćanju moderne klasifikacije rudnih ležišta.

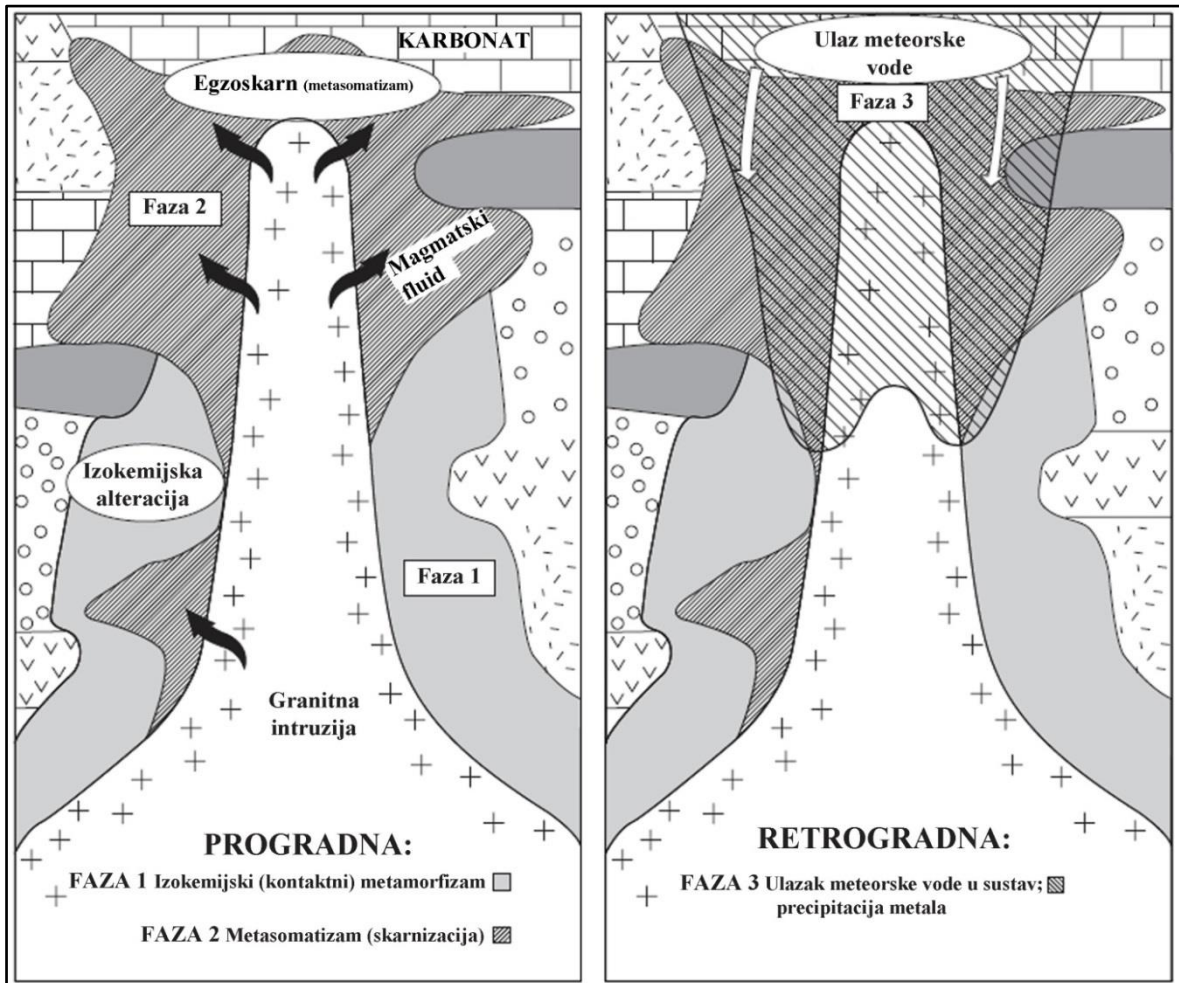
Skarska mineralna ležišta nastaju pri povišenim temperaturama i vezana su uz aktivnosti u različitim magmatskim okolišima. Razlikujemo proksimalna skarska ležišta koja nastaju na kontaktu magmatskih intruzija i okolnih karbonatnih stijena, te distalno smještena ležišta kod kojih nema direktnog kontakta između magmatske intruzije i karbonatnih stijena. Rudno ležište Sasa primjer je distalnog skarskog ležišta. Kod distalnih skarnova karbonati služe kao neutralizator kiselih magmatskih fluida, što ima za posljedicu odlaganje metala. Kalcijski silikati kao što su diopsid, andradit i volastonit, glavni su minerali skarnova, te ukazuju na povišene temperature nastanka. Iznimka su olovno cinčani skarnovi koji nastaju na nižim temperaturama. Većina Pb-Zn skarskih ležišta vezana je uz subdukciju ili procese riftovanja, (Sl. 54). Skarska ležišta Vardarske zone i Srpsko-Makedonske mase vezana su za postkolizijsku fazu.

Proces nastanka skarnova uključuje: 1) izokemijski metamorfizam koji uključuje rekristalizaciju stijena, karbonata, u koje je intrudirao magmatit; 2) progradna metasomatska skarnizacija predstavlja infiltraciju magmatskih fluida u okolne stijene čime dolazi do nastanka skarnova, dolazi i do početnog taloženje rude, pluton se u to vrijeme počinje hladiti, minerali nastali u ovoj fazi su dominantno bezvodni; 3) retrogradna alteracija je destruktivna faza popraćena hlađenjem plutona i alteracijom već postojećih

mineralnih parageneza. U toj fazi dolazi do sve veće precipitacije sulfida, ali i oksida kao što je magnetit (Meinert et al., 2005) (Sl. 55).



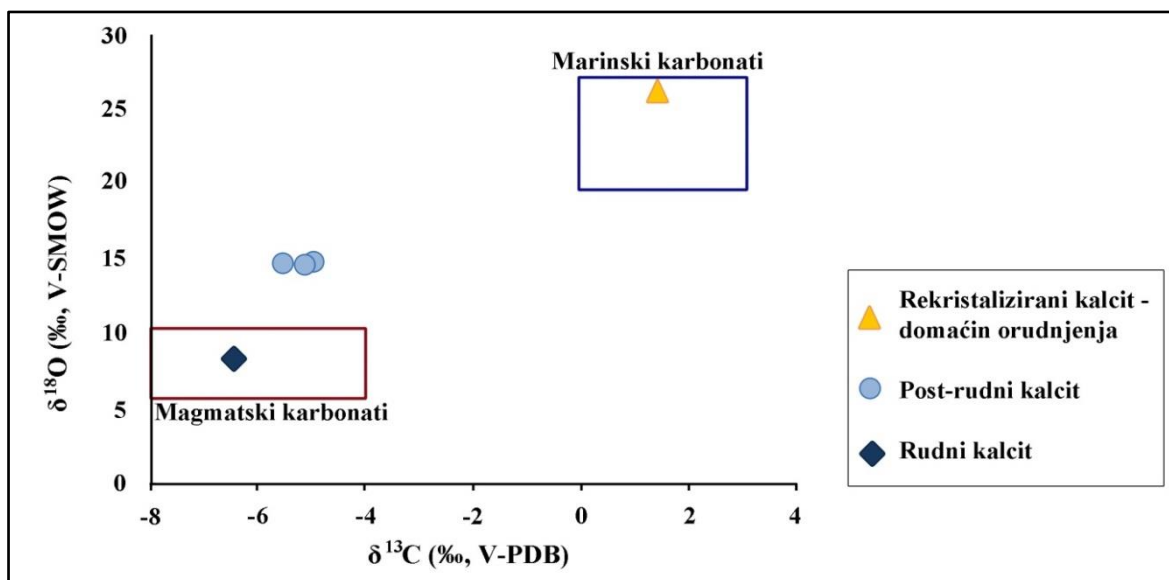
Slika 54. Tektonski model nastanka skarnova unutar okoliša kontinentske subdukcije s akrecijom oceanske kore.



Slika 55. Nastanak skarnskog ležišta kroz tri faze: 1) izokemijski metamorfizam; 2) skarnizacija; 3) retrogradna alteracija (preuzeto i prilagođeno; Robb, 2005).

Mineralno ležište Sasa nalazi se unutar metamorfnog kompleksa Srpsko-Makedonske mase. Stijena domaćin rudne mineralizacije je srednje do krupno zrnati, bijeli šećerasti cipolinski mramor, koji se izmjenjuju sa serijom kvarc-grafitičnog škriljavca. Na metamorfizam tog područja su, barem djelomično, utjecale i magmatske aktivnosti u vrijeme oligocena (24-27 Ma) koje su glavni pokretač nastanka orudnjenja. Analiza fluidnih inkluzija iz kvarcnih leća, koje se nalaze u kvarc-grafitičnom škriljavcu, ukazuju da je metamorfizam vršio fluid umjerenog saliniteta (4,9 do 6,9 tež.% NaCl ekv.) i povišenih temperatura. Metamorfizam je utjecao i na mramor, koji predstavlja

rekristalizirani marinski karbonat. Prema analizi stabilnih izotopa jasno je vidljivo da metamorfizam nije promijenio izotopni sastav karbonata, što je karakteristično za prvu fazu formiranja skarnova, izokemijski metamorfizam (Sl. 56).



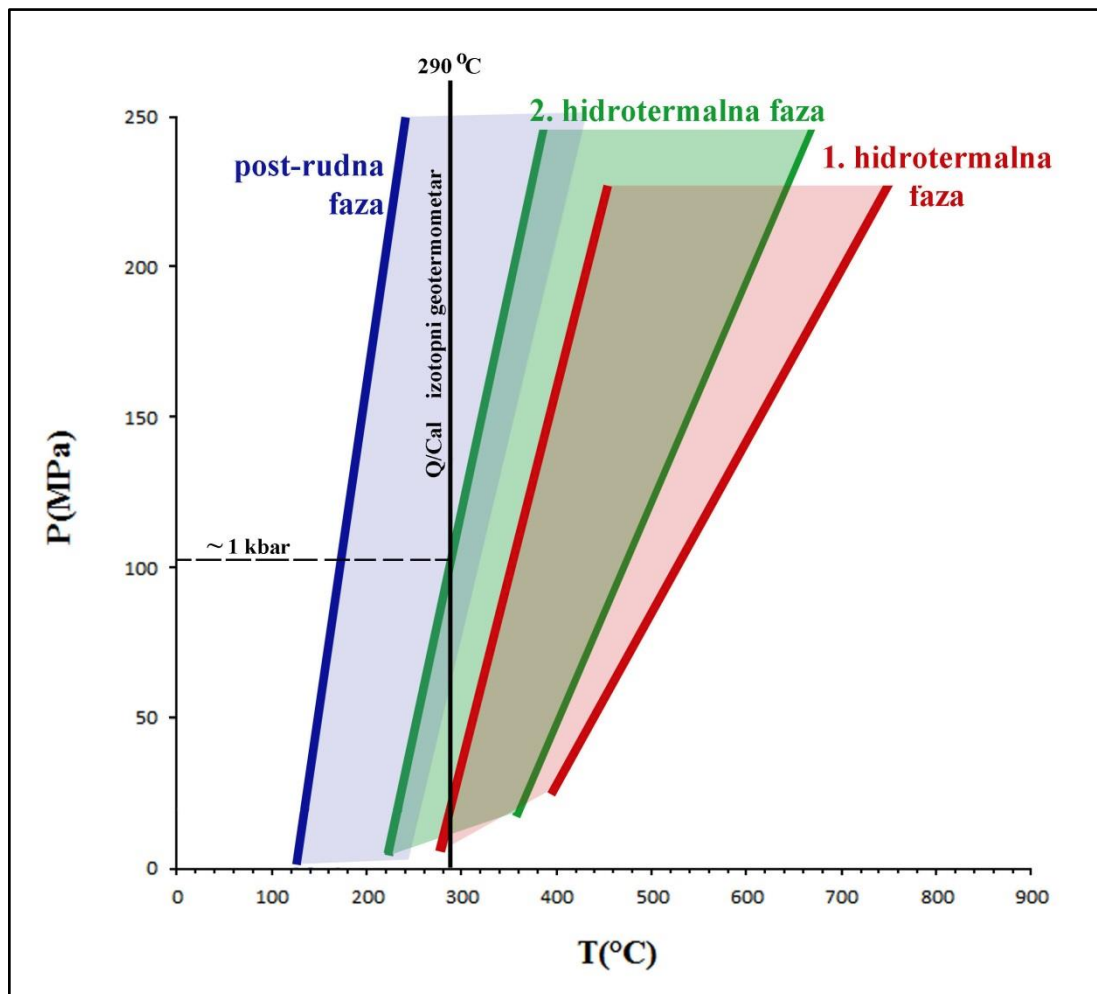
Slika 56. Grafički prikaz odnosa $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ mjenjenih na karbonatima.

Djelovanjem metasomatskih procesa na mramor nastaju skarnski minerali, pirokseni, piroksenoidi i granati (progradna faza skarnizacije). Tipična progradna parageneza nije prisutna u uzorcima analiziranim u svrhu ovog istraživanja. Uzorci predstavljaju hidrotermalno izmjenjene skarnove (retrogradna faza), no analiza fluidnih inkluzija iz piroksena, koji su očuvani, daje uvid u karakteristike fluida uključenog u proces nastanka skarnova. Na temelju rezultata fluidnih inkluzija u klinopiroksenima, skarnska mineralizacija je nastala iz fluida povišenog saliniteta i pri temperaturama iznad 400°C. Pri takvim uvjetima, okolne stijene imaju duktilni karakter te zatvaraju sustav ne dozvoljavajući infiltraciju konatne i meteorske vode (Strmić Palinkaš et al., 2013a).

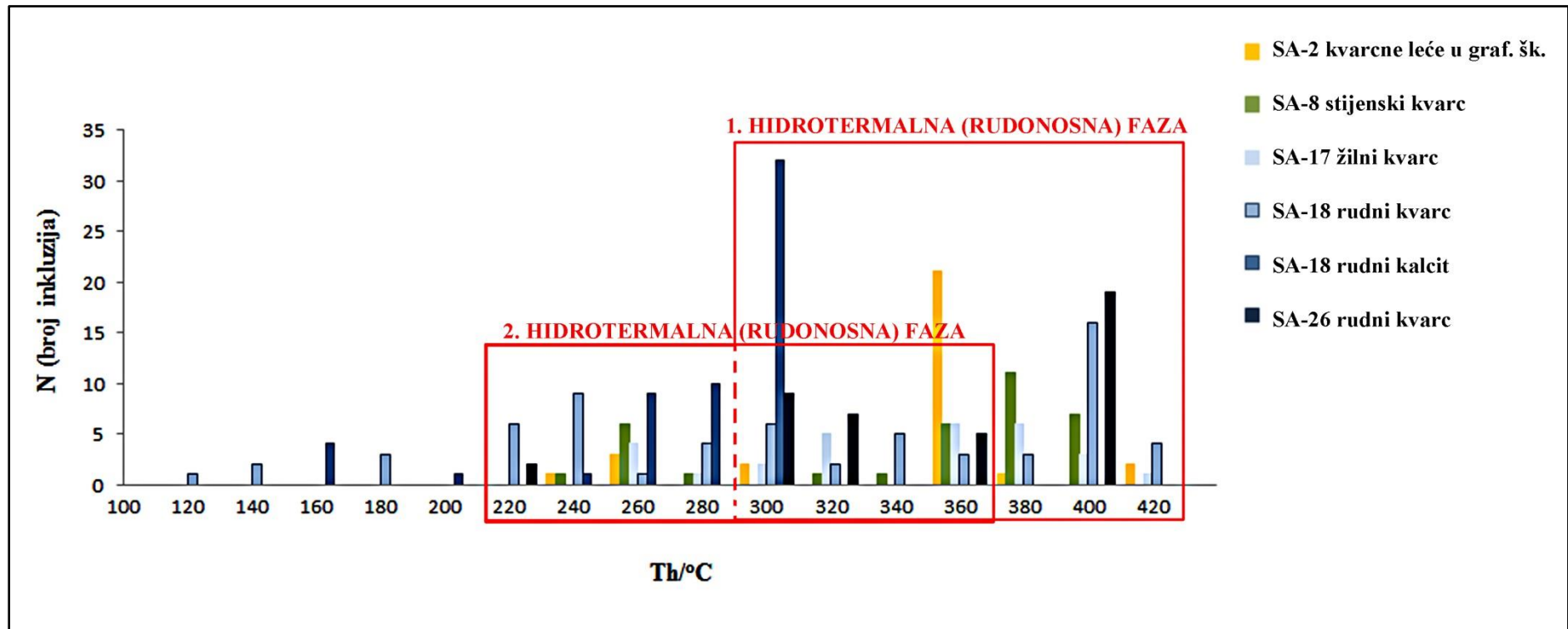
Gotovo sve minerale nastale skarnizacijom karakterizira obogaćenje na mangan (Šijakova-Ivanova et al. 2012). Mineralogija bogata na mangan je karakteristična za Pb-Zn skarnska ležišta smještena distalno od magmatske intruzije (Strmić Palinkaš et al., 2013b).

Slično drugim Pb-Zn skarnskim ležištima (npr. Yun i Einaudi 1982; Bertelli et al., 2009; Robb, 2005; Strmić Palinkaš, 2009; Canet et al., 2011) i mineralno ležište Sasa je nastalo kroz tri faze. Progradna mineralna parageneza je izmijenjena retrogradnim silikatima (amfiboli, epidot, klorit) i hidrotermalnom, rudnom, mineralizacijom. Hlađenjem okolnih stijena na temperature ispod 400°C, dolazi do krkih deformacija, pucanja pa tako i infiltracije hladne, površinske vode u sustav. Otvaranjem sustava raste fugacitet kisika. Na temelju rezultata fluidnih inkluzija razlikuju se dvije rudonosne, hidrotermalne faze (Sl. 57). Karakteristike prvog rudonosnog fluida su snižena temperatura i umjereni salinitet. Rudni minerali nastaju pri temperaturnom rasponu između 400°C i 280°C. Padom temperature i promjenom fugaciteta sumpora nastaju rudni minerali druge hidrotermalne faze, intenzivno se talože sfalerit, galenit, halkopirit, pirit i kubanit. Druga rudonosna hidrotermalna faza se odvija pri temperaturnom rasponu od 360°C do 220°C (Sl. 58). Razlika prve i druge hidrotermalne faze vidljiva je i u mineralogiji. Sfalerit iz prve faze je manje zastupljen, javlja se unutar kvarcnih žila i ispuna te promatran u reflektiranom svjetlu pokazuje jake unutrašnje refleksije. Sfalerit nastao u drugoj hidrotermalnoj fazi, promatran u reflektiranom svjetlu pokazuje slabe unutrašnje refleksije, ili oni nisu prisutni te se javlja u masivnim nakupinama u kontaktu s galenitom. Rezultati analize stabilnih izotopa pokazuju pojačan utjecaj magmatskog CO₂ u nastanku hidrotermalnog rudnog i post-rudnog kalcita.

Miješanjem magmatskog fluida s površinskom vodom dolazi do padam temperature i saliniteta, fluid gubi mogućnost transporta metala, te slijedi post-rudna faza. Nastaju velike količine kalcita pravilnih kristalnih formi. Post-rudni kalcit ne sadrži fluidne inkluzije.



Slika 57. Dijagram prikazuje izohore konstruirane na temelju rezultata analize fluidnih inkluzija u uzorcima kvarca i kalcita pomoću računalnog programa ISOC (Bakker, 2003) upotrebom jednadžbe prema Zhangu i Frantzu (1987).



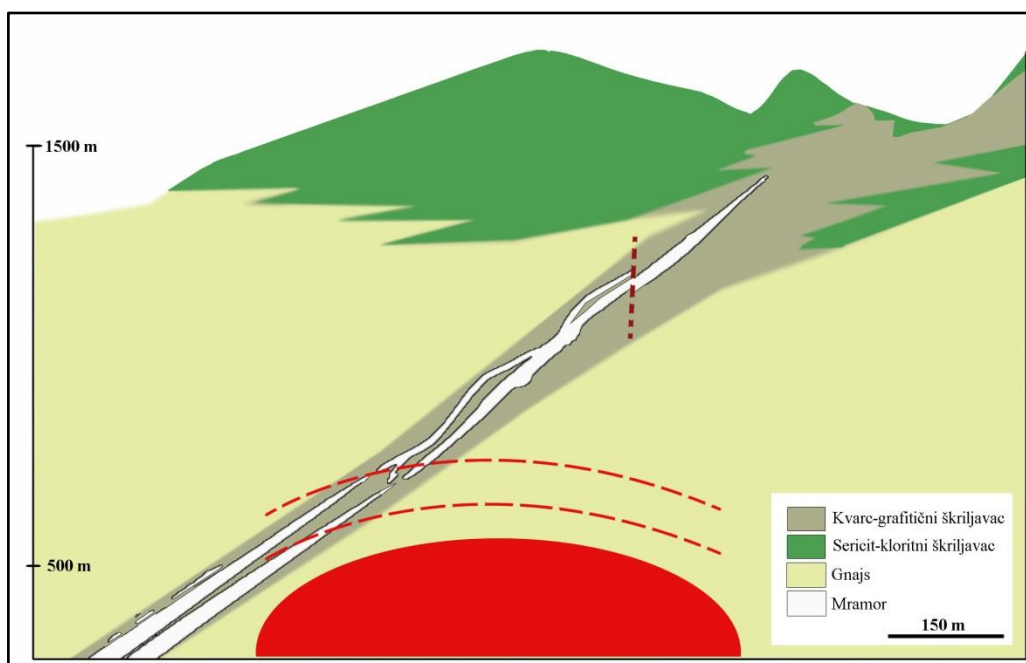
Slika 58. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije.

6.1. Model nastanka ležišta

Pb-Zn ležište Sasa ima sve karakteristike Pb-Zn skarnskog ležišta. Sačuvana je progradna i retrogradna faza nastanka mineralizacije. Mineralizacija je prostorno i vremenski vezana uz tercijarni kalcijско-alkalijski magmatizam. Slike 59. do 62. prikazuju genetski model nastanka ležišta.

1. Izokemijski metamorfizam

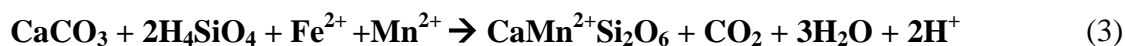
Ležište Sasa smješteno je unutar metamorfnog kompleksa. Tercijarne magmatske intruzije su djelomično utjecale na metamorfizam okolnih stijena. Rezultati analize stabilnih izotopa ($\delta^{13}\text{C} = 1,4 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O} = 26,3 \text{ ‰}$) i odsutnost fluidnih inkluzija u rekristaliziranom kalcitu, ukazuju na geokemijske karakteristike morskog karbonata, kojem unatoč metamorfizmu, nije promijenjen izotopni sastav (Sl. 59).



Slika 59. Izokemijski metamorfizam.

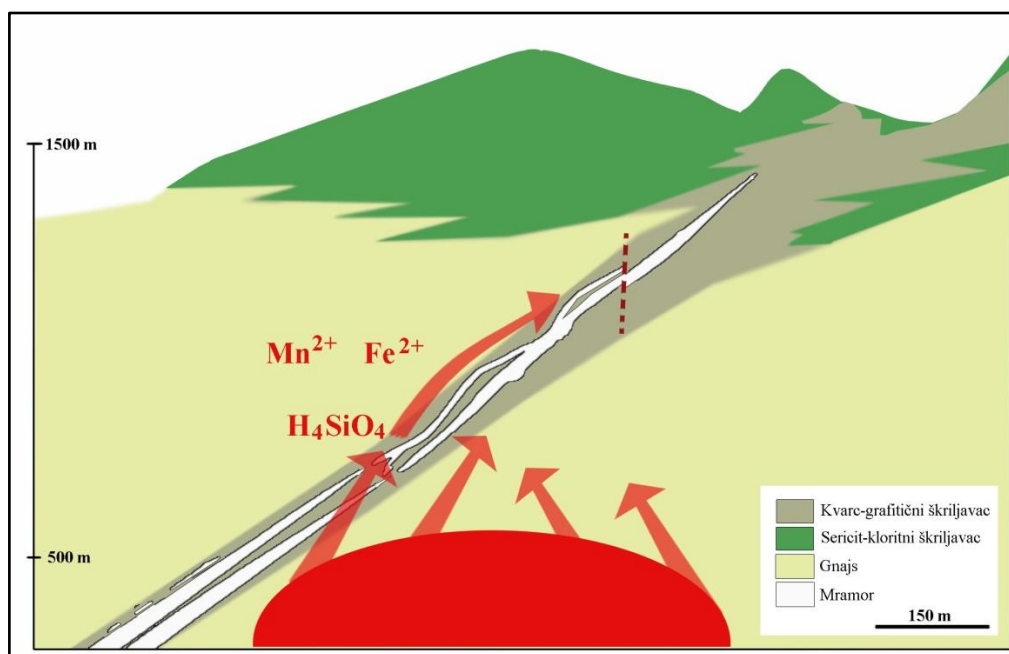
2. Progradna faza (skarnizacija)

Progradnu fazu karakterizira nastanak bezvodnih Ca-Fe-Mg-Mn silikata. Skarnovi nastaju u karbonatnim stijenama pod utjecajem fluida koji, svojim hlađenjem oslobađa magmatska intruzija. Pirokseni, hedenbergit, nastaju metasomatskom izmjenom stijene domaćina pod utjecajem otopina obogaćenih na željezo i mangan (Jednadžba 3), pri temperaturi iznad 400°C (Sl. 60). Otopine obogaćene na Pb, Zn, Fe i Mn mogu ukazivati na duboko smješten intruziv. U ovoj fazi, isto kao i u ranoj retrogradnoj fazi, fugacitet sumpora je nizak te ne nastaju sulfidi. Tek padom temperature ispod 400°C i prelaskom sustava iz plastičnog u krti, dolazi do pada pritiska te boljeg otplinjavanja magmatskih volatila, uključujući H₂S ili SO₂.



kalцит

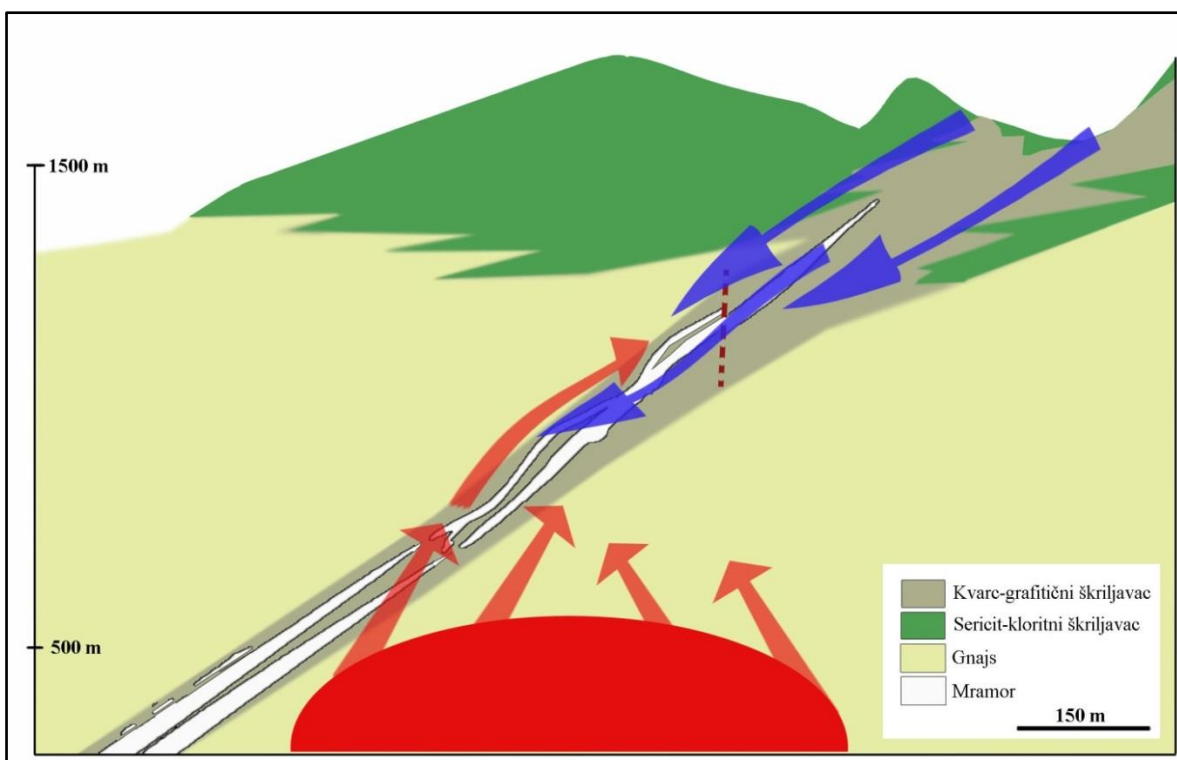
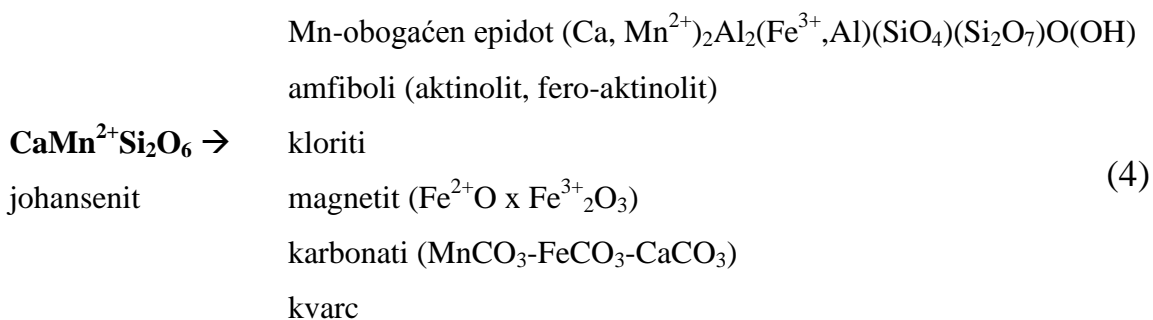
johansenit



Slika 60. Progradna faza skarnizacije

3. Retrogradna alteracija skarnske parageneze

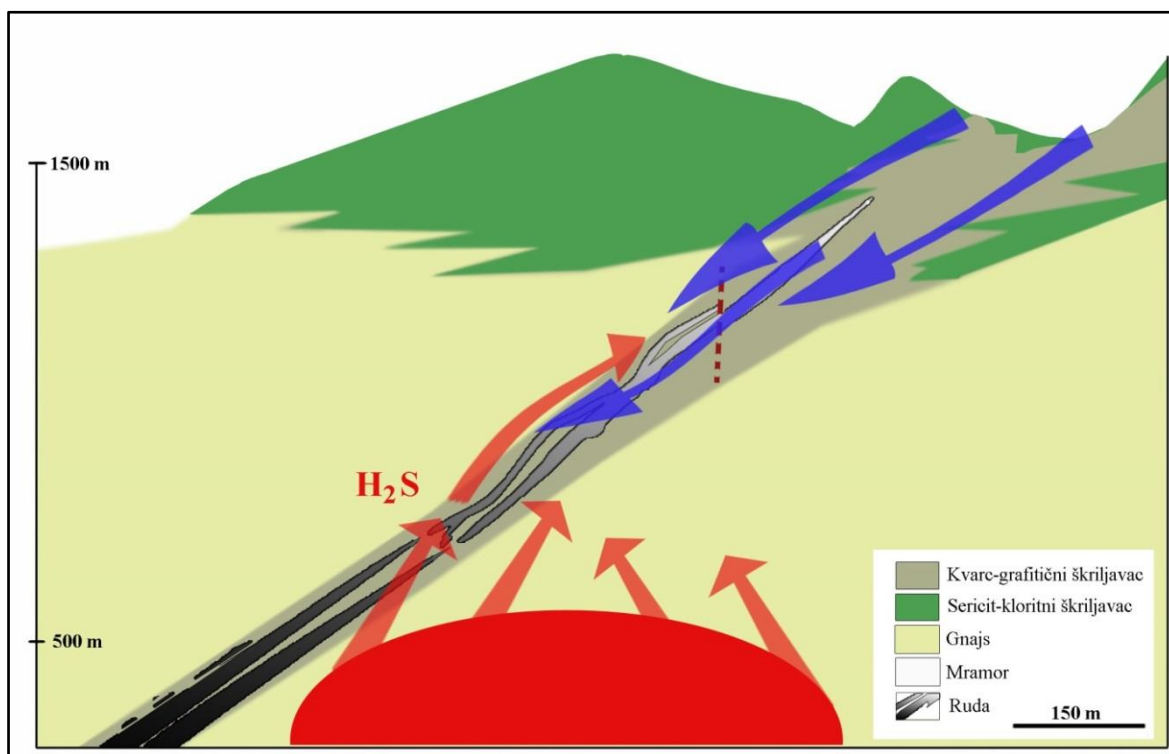
Skarnsku paragenezu nastalu u vrijeme progradne faze skarnizacije, karakterizira jednostavna mineralogija, od piroksena najzastupljeniji je hedenbergit. Ulazak površinskih voda u sustav rezultira alteracijom skarnskih minerala (Jednadžba 4) te dolazi do intenzivne epidotizacije, kloritizacije, silicifikacije i kalcitizacije (Sl. 61).



Slika 61. Retrogradna alteracija skarnske parageneze.

4. Nastanak hidrotermalne rudne parageneze

Glavni razlog orudnjenja je miješanje magmatskog fluida s površinskom vodom. Mineralizacija popunjava otvorene prostore, šupljine ili se javlja kao metasomatoza stijene domaćina (Sl. 62). Analize fluidnih inkluzija i stabilnih izotopa ukazuju da je do glavne faze precipitacije rudnih minerala došlo pri temperaturi od oko 290°C.



Slika 62. Nastanak orudnjenja.

7. ZAKLJUČAK

- Pb-Zn ležište Sasa ima sve karakteristike Pb-Zn skarnskog ležišta.
- Mineralizacija je prostorno i vremenski vezana uz tercijarni (27-24 Ma) magmatizam.
- Mineralno ležište Sasa nastalo je kroz faze tipične za distalna Pb-Zn skarnska ležišta, to su: izokemijski metamorfizam, progradna faza skarnizacije, retrogradna alteracija skarnske parageneze i hidrotermalna rudonosna faza
- Stijena domaćin rudne mineralizacije je rekristalizirani cipolinski mramor koji prema izmjerenim vrijednostima stabilnih izotopa ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) predstavlja metamorfozom izmijenjeni marinski karbonat.
- Progradnu fazu skarnizacije karakterizira nastanak bezvodnih Ca-Fe-Mg-Mn silikata (johansenit, hedenbergit).
- Pad temperature, porast fugaciteta kisika i prodiranje površinskih voda u sustav rezultira alteracijom skarnskih minerala te dolazi do intenzivne epidotizacije, kloritizacije, silicifikacije i kalcitizacije (retrogradna alteracija).
- Rudna mineralizacije nastala je alteracijom skarnova, metasomatozom mramora i hidrotermalnom precipitacijom u pukotinama i rasjednim zonama u uvjetima povišenog fugaciteta sumpora.
- Do orudnjenja dolazi miješanjem magmatskog fluida s površinskom vodom.
- Glavni rudni minerali su galenit, sfalerit, halkopirit i pirit, a jalovinski minerali su karbonati i kvarc.

8. LITERATURA

Aleksandrov, M., Serafimovski T. & M'nkov S. (1998): Silverbearing contents and mode of occurrence of silver in the Sasa Pb-Zn deposit, Eastern Macedonia. *Geologica Macedonica*, 12, 23–36.

Bodnar, R. J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 683–684.

Bakker, R. J. (2003): Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology* 194, 3-23.

Bertelli, M., Baker, T., Cleverley, J. S. & Ulrich, T. (2009): Geochemical modelling of a Zn-Pb skarn: Constraints from LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 102, 13-26.

Canet, C., González-Partida, E., Camprubí, A., Castro-Mora, J., Romero, F. M., Prol-Ledesma, R. M., Linares, C., Romero-Guadarrama, J. A. & Sánchez-Vargas, L.I. (2011): The Zn-Pb-Ag skarns of Zacatepec, northeastern Oaxaca, Mexico: A study of mineral assemblages and ore-forming fluids. *Ore Geology Reviews*, Vol. 39, 277-290.

Clayton, R. N. & Mayeda T. K. (1963): The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica Cosmochimica Acta* 27, 43-52.

Janković, S. (1997): The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita*, 32: 426-433.

Meinert, L. D., Dipple, G. M. & Nicolescu, S. (2005): World skarn deposits. *Economic Geology* 100th Anniversary Volume, 299–336.

Most, T. (2003): Geodynamic evolution of the Eastern Pelagonian zone in Northwestern Greece and the Republic of Macedonia. Neobjavljena disertacija, Sveučilište Tuebingen.

Neubauer, F. (2002): Contrasting Late Cretaceous with Neogene ore provinces in the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride collision belt. *Geological Society, London, Special Publications* 204(1),81-102.

Peltekovski, Z. (2012): Modeling of mining reserves in the Svinja Reka deposit, Sasa (na makedonskom). Neobjavljena disertacija, Štip, Makedonija.

Peltekovski, Z., Serafimovski, T. & Tasev, G. (2012): Principle metallogenic features of the Sasa Pb-Zn deposit, Republic of Macedonia. Diversity of copper and gold deposits in the Eastern Europe Balkan, Carpathian and Rhodopean belts: tectonic, magmatic and geochronological investigations. Štip, Republika Makedonija, 22-23.

Révész, K., Landwehr, J. M. (2002): $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO_3 measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry: Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16, 2102-2114.

Robb, L. J. (2005): *Introduction to Ore-Forming Processes*. Blackwell Publishing company. 113-117.

Serafimovski, T. & Aleksandrov, M. (1995a): Lead-Zinc Deposits and Occurrences in the Republic of Macedonia. *Fakultet rudarstva i geologije, Štip*, 343-374.

Serafimovski, T., Janković, S. & Čifliganec, V. (1995b): Alpine metallogeny and plate tectonics in the SW flank of the Carpatho-Balkanides. *Geologica Macedonica*, Vol. 9, 3-14.

Shepherd, T. J., Rankin, A. H. & Alderton, D.H.M. (1985): A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, Glasgow, 239 str.

Strmić Palinkaš, S. (2009): Genesis of hydrothermal and skarn parageneses in Pb-Zn-Ag mineral deposit Trepča (Stari Trg), Kosovo. Doktorska disertacija, Zagreb, 143 str.

Strmić Palinkaš, S., Tasev, G., Serafimovski, T., Palinkaš, L., Šmajgl, D. & Peltekovski, Z. (2013a): Ore-fluid evolution at the Sasa Pb-Zn skarn deposit, Republic of Macedonia. In *AusIMM New Zealand Branch Annual Conference 2013*, 487-494.

Strmić Palinkaš, S., Palinkaš, L. A., Renac, C., Spangenberg, J. E., Lüders, V., Molnar, F. & Maliqi, G. (2013b): Metallogenic model of the Trepca Pb-Zn-Ag skarn deposit, Kosovo: Evidence from fluid inclusions, rare earth elements, and stable isotope data. *Economic Geology* 108: 135–162.

Šijakova-Ivanova, T. & Boev, B. (1997): Mineralogical Characteristics of Johannsenite in the Sasa ore field. *Geologica Macedonica*, Vol. 11, 45-49.

Šijakova-Ivanova, T., Boev, B. & Mirčovski, V. (2012): Metamorphism of the skarn rocks from the Sasa ore field. *Geologica Macedonica*, Vol. 26, 65-70.

Vennemann, T. W. & Smith, H. S. (1990): The rate and temperature of reaction of ClF_3 with silicate minerals and their relevance to oxygen isotope analysis. *Chem Geol* 86, 83–88.

Yun, S. & Einaudi, M.T. (1982): Zinc-lead skarns of the Yeonhwa-Ulchin district, South Korea. *Economic Geology*, Vol. 77, 1013-1032.

Zhang, Y. G. & Frantz, J. D. (1987): Determination of homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology*, 64, 335-350.

Zheng, Y.-F. (1993): Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, Vol. 57, 1079-1091.

Zheng, Y.-F. (1999): Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, Vol. 33, 109-126, 1999.

PRILOG 1. Rezultati mikrotermometrijskih mjerenja

(P = primarne inkluzije; S = sekundarne inkluzije; PS = pseudosekundarne inkluzije)

UZORAK	MINERAL	P/S/PS	Te (°C)	Tmice (°C)	Th (°C)	SALINITET tež. % NaCl ekv.
SA-2	kvarc	S	-	-	138	-
SA-2	kvarc	S	-	-	229	-
SA-2	kvarc	S	-	-	249	-
SA-2	kvarc	S	-	-	252	-
SA-2	kvarc	S	-	-	255	-
SA-2	kvarc	S	-	-	285	-
SA-2	kvarc	S	-	-	293	-
SA-2	kvarc	P	-	-3,1	340	5,1
SA-2	kvarc	P	-	-	342	-
SA-2	kvarc	P	-	-	342	-
SA-2	kvarc	P	-	-	343	-
SA-2	kvarc	P	-	-	345	-
SA-2	kvarc	P	-	-	347	-
SA-2	kvarc	P	-	-	348	-
SA-2	kvarc	P	-	-	348	-
SA-2	kvarc	P	-	-3,1	349	5,1
SA-2	kvarc	P	-	-	350	-
SA-2	kvarc	P	-	-4,3	350	6,9
SA-2	kvarc	P	-	-	352	-
SA-2	kvarc	P	-	-4,3	352	6,9
SA-2	kvarc	P	-	-	352	-
SA-2	kvarc	P	-	-	354	-
SA-2	kvarc	P	-	-	355	-
SA-2	kvarc	P	-	-3,0	355	5,0
SA-2	kvarc	P	-	-	356	-
SA-2	kvarc	P	-	-	356	-
SA-2	kvarc	P	-	-	356	-
SA-2	kvarc	P	-	-	357	-
SA-2	kvarc	P	-	-	362	-
SA-2	kvarc	P	-	-	400	-
SA-2	kvarc	P	-	-	400	-
SA-8	kvarc	S	-	-	237	-
SA-8	kvarc	S	-	-6,1	240	9,3
SA-8	kvarc	S	-	-	242	-
SA-8	kvarc	S	-	-	245	-
SA-8	kvarc	S	-	-6,3	246	9,6
SA-8	kvarc	S	-31,2	-6,7	248	10,1
SA-8	kvarc	S	-	-	250	-
SA-8	kvarc	S	-31,5	-6,5	278	9,9

SA-8	kvarc	S	-	-7,4	307	11,0
SA-8	kvarc	P	-	-	337	-
SA-8	kvarc	P	-	-	344	-
SA-8	kvarc	P	-	-	350	-
SA-8	kvarc	P	-	-	350	-
SA-8	kvarc	P	-	-	354	-
SA-8	kvarc	P	-	-	356	-
SA-8	kvarc	P	-	-	356	-
SA-8	kvarc	P	-	-	358	-
SA-8	kvarc	P	-	-	360	-
SA-8	kvarc	P	-	-	363	-
SA-8	kvarc	P	-	-	367	-
SA-8	kvarc	P	-	-	367	-
SA-8	kvarc	P	-	-	367	-
SA-8	kvarc	P	-	-	370	-
SA-8	kvarc	P	-	-	375	-
SA-8	kvarc	P	-	-	377	-
SA-8	kvarc	P	-	-	378	-
SA-8	kvarc	P	-	-	378	-
SA-8	kvarc	P	-	-	379	-
SA-8	kvarc	P	-	-	380	-
SA-8	kvarc	P	-	-	385	-
SA-8	kvarc	P	-	-	387	-
SA-8	kvarc	P	-	-	389	-
SA-8	kvarc	P	-	-	390	-
SA-8	kvarc	P	-	-	391	-
SA-8	kvarc	P	-	-	398	-
SA-8	piroksen	P	-	-11,1	405	15,1
SA-8	piroksen	P	-52	-12,4	420	16,3
SA-8	piroksen	P	-	-10,8	405	14,8
SA-8	piroksen	P	-54	-10,5	410	14,5
SA-8	piroksen	P	-50	-11,6	410	15,6
SA-8	piroksen	P	-	-12,5	400	16,4
SA-8	piroksen	P	-50	-12,5	400	16,4
SA-8	piroksen	P	-	-11,1	400	15,1
SA-17	kvarc	S	-32,8	-5,3	240	8,3
SA-17	kvarc	S	-	-	248	-
SA-17	kvarc	S	-34,0	-4,2	253	6,7
SA-17	kvarc	S	-	-	257	-
SA-17	kvarc	S	-	-	270	-
SA-17	kvarc	S	-	-	281	-
SA-17	kvarc	S	-	-5,4	284	8,4
SA-17	kvarc	S	-	-	300	-
SA-17	kvarc	S	-	-	307	-
SA-17	kvarc	S	-	-4,5	309	7,2
SA-17	kvarc	S	-	-4,5	310	7,2

SA-17	kvarc	S	-	-4,5	315	7,2
SA-17	kvarc	P	-	-	341	-
SA-17	kvarc	P	-	-4,7	342	7,4
SA-17	kvarc	P	-	-5,9	346	9,1
SA-17	kvarc	P	-32,0	-5,4	354	8,4
SA-17	kvarc	P	-39,6	-5,4	355	8,4
SA-17	kvarc	P	-	-5,0	355	7,9
SA-17	kvarc	P	-	-	363	-
SA-17	kvarc	P	-	-	365	-
SA-17	kvarc	P	-	-	365	-
SA-17	kvarc	P	-	-	368	-
SA-17	kvarc	P	-	-	371	-
SA-17	kvarc	P	-	-	377	-
SA-17	kvarc	P	-	-	383	-
SA-17	kvarc	P	-	-	391	-
SA-17	kvarc	P	-	-	394	-
SA-17	kvarc	P	-	-	400	-
SA-18	kvarc	S	-	-3,6	125	5,9
SA-18	kvarc	S	-	-	129	-
SA-18	kvarc	S	-	-	135	-
SA-18	kvarc	S	-	-	161	-
SA-18	kvarc	S	-	-3,4	170	5,6
SA-18	kvarc	S	-	-	173	-
SA-18	kvarc	S	-	-2,9	206	4,8
SA-18	kvarc	S	-	-3,2	206	5,3
SA-18	kvarc	S	-	-	210	-
SA-18	kvarc	S	-	-	211	-
SA-18	kvarc	S	-	-3,4	217	5,6
SA-18	kvarc	S	-	-	218	-
SA-18	kvarc	S	-	-	227	-
SA-18	kvarc	S	-	-3,9	230	6,3
SA-18	kvarc	S	-	-	230	-
SA-18	kvarc	S	-	-	230	-
SA-18	kvarc	S	-	-	230	-
SA-18	kvarc	S	-	-2,5	230	4,2
SA-18	kvarc	S	-	-3,8	233	6,2
SA-18	kvarc	S	-	-	235	-
SA-18	kvarc	S	-	-2,5	239	4,2
SA-18	kvarc	S	-	-	257	-
SA-18	kvarc	S	-	-	260	-
SA-18	kvarc	S	-	-	262	-
SA-18	kvarc	S	-	-	264	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	279	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	280	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	288	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	289	-

SA-18	kvarc	PS	-	-	295	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	295	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	296	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	310	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	315	-
SA-18	kvarc	PS	-	-4,6	320	7,3
SA-18	kvarc	PS	-	-4,2	328	6,7
SA-18	kvarc	PS	-	-	333	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	335	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	338	-
SA-18	kvarc	PS	-	-	340	-
SA-18	kvarc	P	-	-	353	-
SA-18	kvarc	P	-	-	354	-
SA-18	kvarc	P	-	-	364	-
SA-18	kvarc	P	-	-	364	-
SA-18	kvarc	P	-	-	372	-
SA-18	kvarc	P	-	-	380	-
SA-18	kvarc	P	-	-4,1	383	6,6
SA-18	kvarc	P	-	-	385	-
SA-18	kvarc	P	-	-	385	-
SA-18	kvarc	P	-	-	387	-
SA-18	kvarc	P	-	-	388	-
SA-18	kvarc	P	-	-	388	-
SA-18	kvarc	P	-	-	389	-
SA-18	kvarc	P	-	-	390	-
SA-18	kvarc	P	-	-	390	-
SA-18	kvarc	P	-	-	392	-
SA-18	kvarc	P	-	-	394	-
SA-18	kvarc	P	-	-	394	-
SA-18	kvarc	P	-	-	394	-
SA-18	kvarc	P	-	-	396	-
SA-18	kvarc	P	-	-	397	-
SA-18	kvarc	P	-	-	400	-
SA-18	kvarc	P	-	-	400	-
SA-18	kvarc	P	-	-	400	-
SA-18	kvarc	P	-	-	400	-
SA-18	kalcit	S	-33,0	-1,7	140	2,9
SA-18	kalcit	S	-33,1	-1,6	142	2,7
SA-18	kalcit	S	-33,0	-1,7	145	2,9
SA-18	kalcit	S	-	-	156	-
SA-18	kalcit	S	-	-	190	-
SA-18	kalcit	PS	-	-	228	-
SA-18	kalcit	PS	-	-3,0	242	5,0
SA-18	kalcit	PS	-	-2,9	243	4,8
SA-18	kalcit	PS	-	-3,2	243	5,3
SA-18	kalcit	PS	-	-	246	-

SA-18	kalcit	PS	-	-	250	-
SA-18	kalcit	PS	-33,0	-2,9	250	4,8
SA-18	kalcit	PS	-	-	253	-
SA-18	kalcit	PS	-32,9	-2,9	254	4,8
SA-18	kalcit	PS	-	-	255	-
SA-18	kalcit	P	-33,5	-2,9	260	4,8
SA-18	kalcit	P	-	-3,2	260	5,3
SA-18	kalcit	P	-33,5	-3,0	261	5,0
SA-18	kalcit	P	-	-	262	-
SA-18	kalcit	P	-	-	263	-
SA-18	kalcit	P	-33,5	-3,0	263	5,0
SA-18	kalcit	P	-	-3,2	264	5,0
SA-18	kalcit	P	-32,8	-3,0	264	5,3
SA-18	kalcit	P	-	-3,2	268	5,3
SA-18	kalcit	P	-	-2,9	269	4,8
SA-18	kalcit	P	-	-5,0	280	6,3
SA-18	kalcit	P	-	-5,0	280	7,9
SA-18	kalcit	P	-33,2	-3,9	280	7,9
SA-18	kalcit	P	-	-	280	-
SA-18	kalcit	P	-	-	284	-
SA-18	kalcit	P	-	-	284	-
SA-18	kalcit	P	-	-5,0	284	7,7
SA-18	kalcit	P	-	-4,9	284	7,9
SA-18	kalcit	P	-	-	285	-
SA-18	kalcit	P	-	-5,0	286	7,9
SA-18	kalcit	P	-	-	286	-
SA-18	kalcit	P	-	-5,0	287	7,9
SA-18	kalcit	P	-	-5,7	287	8,8
SA-18	kalcit	P	-	-	288	-
SA-18	kalcit	P	-	-3,9	288	6,3
SA-18	kalcit	P	-	-4,8	288	6,3
SA-18	kalcit	P	-	-3,9	288	7,6
SA-18	kalcit	P	-	-5,1	288	7,9
SA-18	kalcit	P	-	-5,0	288	8,0
SA-18	kalcit	P	-34,8	-5,0	289	7,9
SA-18	kalcit	P	-	-4,2	290	6,7
SA-18	kalcit	P	-	-	290	-
SA-18	kalcit	P	-	-4,9	290	7,7
SA-18	kalcit	P	-	-5,0	290	7,9
SA-18	kalcit	P	-	-5,0	290	7,9
SA-18	kalcit	P	-34,7	-5,0	291	7,6
SA-18	kalcit	P	-	-4,8	291	7,9
SA-18	kalcit	P	-	-4,8	292	7,6
SA-18	kalcit	P	-	-4,8	292	7,6
SA-18	kalcit	P	-	-5,2	294	8,1
SA-18	kalcit	P	-	-5,7	297	8,8

SA-26	kvarc	S	-	-	200	-
SA-26	kvarc	S	-	-2,5	203	4,6
SA-26	kvarc	PS	-	-	284	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	284	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	287	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	290	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	290	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	293	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	293	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	295	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	295	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	300	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	310	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	312	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	315	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	315	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	317	-
SA-26	kvarc	PS	-	-	319	-
SA-26	kvarc	P	-	-	350	-
SA-26	kvarc	P	-	-	352	-
SA-26	kvarc	P	-	-	355	-
SA-26	kvarc	P	-	-	358	-
SA-26	kvarc	P	-	-2,8	359	4,6
SA-26	kvarc	P	-	-	380	-
SA-26	kvarc	P	-	-2,4	380	4,2
SA-26	kvarc	P	-	-	380	-
SA-26	kvarc	P	-	-2,5	381	5,3
SA-26	kvarc	P	-	-	382	-
SA-26	kvarc	P	-	-	382	-
SA-26	kvarc	P	-	-3,2	385	5,3
SA-26	kvarc	P	-27,8	-3,0	385	5,0
SA-26	kvarc	P	-	-	385	-
SA-26	kvarc	P	-	-	385	-
SA-26	kvarc	P	-	-	385	-
SA-26	kvarc	P	-	-	387	-
SA-26	kvarc	P	-	-3,2	387	4,0
SA-26	kvarc	P	-	-2,3	387	4,2
SA-26	kvarc	P	-24,8	-	389	-
SA-26	kvarc	P	-	-	390	-
SA-26	kvarc	P	-	-2,8	392	3,9
SA-26	kvarc	P	-	-2,8	392	4,6
SA-26	kvarc	P	-	-	398	-

PRILOG 2. Rezultati rendgenske difrakcije na prahu

Lista pikova (difrakcijskih maksimuma) → uzorak SA-7

Pozicija [°2Th.]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
10,4062	8,50112	100,00	feroaktinolit
20,8538	4,25978	22,97	kvarc; feroaktinolit
25,9694	3,43111	42,25	galenit; feroaktinolit
26,6162	3,34917	89,21	kvarc
26,9521	3,30819	10,44	feroaktinolit
28,2682	3,15709	48,46	feroaktinolit
28,4718	3,13497	67,10	Fe sfalerit
30,0598	2,97288	67,33	galenit; feroaktinolit; magnetit
31,5853	2,83269	5,88	feroaktinolit; nimit
32,7805	2,73209	14,07	feroaktinolit
34,2500	2,61816	3,92	feroaktinolit
35,4486	2,53234	21,02	magnetit
36,5335	2,45959	7,80	kvarc; feroaktinolit
42,4500	2,12948	6,53	kvarc; feroaktinolit
43,0483	2,10126	23,43	galenit; magnetit
45,7976	1,98131	3,13	kvarc
47,3669	1,91927	28,57	Fe sfalerit; feroaktinolit
50,1132	1,81883	13,08	kvarc; feroaktinolit
50,9964	1,79087	11,83	galenit; feroaktinolit
53,4118	1,71544	5,85	galenit; feroaktinolit; magnetit; nimit
55,1056	1,66665	2,22	feroaktinolit; nimit
56,2172	1,63631	17,23	Fe sfalerit; feroaktinolit
56,9772	1,61627	4,89	kvarc; magnetit
59,9376	1,54205	16,99	kvarc; feroaktinolit; nimit
62,4945	1,48496	9,89	galenit; feroaktinolit; magnetit
64,0900	1,45299	3,26	kvarc; feroaktinolit

Lista pikova (difrakcijskih maksimuma) → uzorak SA-8

Pozicija [°2Th.]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
9,6703	9,14631	4,29	feroaktinolit; aktinolit
10,4078	8,49979	100,00	feroaktinolit; aktinolit
18,3220	4,84229	3,55	magnetit
18,4451	4,81025	3,93	aktinolit
19,4355	4,56730	4,01	feroaktinolit; aktinolit
20,8809	4,25430	5,90	kvarc; aktinolit
25,9517	3,43340	7,77	galenit
26,6328	3,34713	24,60	kvarc
26,9574	3,30755	6,83	feroaktinolit; aktinolit
28,2856	3,15519	56,02	feroaktinolit; aktinolit
28,5002	3,13192	24,62	Fe sfalerit; aktinolit
29,5760	3,02040	4,06	kalcit
30,0743	2,97148	16,63	magnetit; galenit; feroaktinolit; aktinolit
31,5773	2,83339	4,37	feroaktinolit; kalcit; aktinolit
32,4700	2,75751	1,13	feroaktinolit; aktinolit
32,7853	2,73171	3,87	feroaktinolit; aktinolit
33,0350	2,71162	2,97	Fe sfalerit
34,2792	2,61600	1,84	feroaktinolit; aktinolit
35,2232	2,54802	3,63	feroaktinolit; aktinolit
35,4145	2,53470	10,18	magnetit; aktinolit
37,1100	2,42269	0,89	magnetit; aktinolit
37,4087	2,40404	2,36	feroaktinolit; aktinolit
38,1199	2,36080	1,39	feroaktinolit; aktinolit
39,4553	2,28392	1,16	kvarc; feroaktinolit; kalcit; aktinolit
41,3633	2,18287	1,12	feroaktinolit; aktinolit
43,0566	2,10087	6,64	magnetit; galenit; kalcit
44,5300	2,03472	0,89	feroaktinolit; aktinolit
44,8522	2,02085	0,88	aktinolit
47,3889	1,91843	35,90	Fe sfalerit
50,1100	1,82045	2,18	kvarc; aktinolit
50,9387	1,79276	2,32	galenit
53,4737	1,71360	1,44	magnetit; galenit; aktinolit
55,1763	1,66469	1,00	kvarc; aktinolit
56,2372	1,63577	5,63	Fe sfalerit
56,9384	1,61728	3,07	magnetit; aktinolit
59,9888	1,54214	0,73	kvarc; aktinolit
60,8900	1,52019	1,21	aktinolit
62,5095	1,48464	3,24	magnetit; galenit; aktinolit
64,1610	1,45036	1,32	kvarc; aktinolit

Lista pikova (difrakcijskih maksimuma) → uzorak SA-12

Pozicija [2θ .]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
6,2165	14,21802	4,57	nimit
12,4991	7,08199	27,42	nimit
18,7937	4,72180	5,04	nimit; halkopirit
20,8545	4,25962	5,26	kvarc
25,1329	3,54337	12,10	nimit
25,9717	3,43080	31,31	galenit; feroaktinolit
26,6321	3,34721	19,18	kvarc
28,4828	3,13379	96,20	Fe sfalerit
29,4100	3,03707	1,72	halkopirit
30,0781	2,97112	81,15	galenit; feroaktinolit
31,5900	2,83228	1,51	nimit
32,0358	2,79388	2,31	feroaktinolit
33,0380	2,71139	5,33	Fe sfalerit; feroaktinolit
35,4312	2,53354	2,93	nimit; Mn hedenbergit; feroaktinolit
43,0230	2,10244	16,63	galenit; feroaktinolit
45,0100	2,01413	1,40	Mn hedenbergit
47,3837	1,91704	100,00	Fe sfalerit
48,6815	1,86892	1,36	halkopirit; feroaktinolit
50,1413	1,81788	9,36	kvarc; Mn hedenbergit
50,9707	1,79023	12,46	galenit
53,4058	1,71420	5,03	galenit
56,2131	1,63506	28,86	Fe sfalerit; feroaktinolit
57,9140	1,59102	0,77	halkopirit; feroaktinolit
58,9700	1,56503	1,72	Fe sfalerit; nimit
62,5347	1,48411	7,68	galenit; Mn hedenbergit

Lista pikova (difrakcijskih maksimuma) → uzorak SA-13

Pozicija [°2Th.]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
6,3457	13,92885	4,17	nimit
11,0400	8,01446	4,58	piemontit; Fe epidot
12,4761	7,09499	10,19	nimit
17,6751	5,01803	13,65	piemontit; Fe epidot
20,8512	4,26030	25,09	kvarc
22,1167	4,01931	9,22	piemontit; Fe epidot
22,2914	3,98819	9,78	piemontit; Fe epidot
23,5071	3,78462	3,81	piemontit; mikroklin; Fe epidot
25,1094	3,54664	5,37	nimit; mikroklin
25,5208	3,49038	6,42	piemontit; mikroklin; Fe epidot
25,6957	3,46702	5,64	mikroklin
26,1247	3,41105	3,28	piemontit; Fe epidot
26,6246	3,34814	100,00	kvarc; mikroklin
27,0599	3,29526	9,38	mikroklin
27,5581	3,23681	6,84	mikroklin
28,4983	3,13213	3,28	pirit
30,6283	2,91899	11,75	piemontit; Fe epidot
30,8079	2,90238	19,34	piemontit; mikroklin; Fe epidot
31,7246	2,82057	3,78	piemontit; Fe epidot
33,0429	2,71099	7,23	pirit
33,3006	2,69061	7,91	piemontit; Fe epidot
33,4440	2,67940	6,30	piemontit; Fe epidot
34,4511	2,60334	6,19	piemontit; mikroklin; Fe epidot
35,4433	2,53271	4,23	nimit; piemontit; mikroklin; Fe epidot
36,5145	2,46083	6,11	kvarc; piemontit; mikroklin; Fe epidot
37,4129	2,40377	7,25	piemontit; mikroklin; Fe epidot
39,4951	2,28171	4,21	kvarc; mikroklin
40,2952	2,23823	2,84	kvarc
40,7470	2,21445	1,95	pirit; mikroklin
41,6634	2,16784	6,18	piemontit; mikroklin; Fe epidot
42,4549	2,12924	5,65	kvarc; piemontit; Fe epidot
42,8500	2,11052	2,50	mikroklin; Fe epidot
44,2134	2,04855	2,66	piemontit; mikroklin; Fe epidot
45,1354	2,00883	1,15	nimit; piemontit; mikroklin; Fe epidot
45,7802	1,98202	6,93	kvarc; piemontit; mikroklin; Fe epidot
47,3300	1,92068	1,15	piemontit; pirit; mikroklin
48,5096	1,87669	1,90	piemontit; Fe epidot
50,1311	1,81822	12,80	kvarc
51,5500	1,77293	0,95	piemontit; Fe epidot
52,3773	1,74686	0,80	piemontit; Fe epidot
54,8245	1,67453	2,95	kvarc; piemontit; Fe epidot
56,2372	1,63577	8,69	piemontit; pirit; Fe epidot
57,9746	1,59082	3,72	piemontit; Fe epidot
59,9470	1,54183	9,95	kvarc; piemontit; Fe epidot
61,6758	1,50270	5,81	nimit; pirit; Fe epidot
63,6876	1,45999	2,28	piemontit; Fe epidot

Lista pikova (difrakcijskih maksimuma) → uzorak SA-19

Pozicija [°2Th.]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
25,9632	3,43191	21,01	galenit
28,4879	3,13324	100,00	sfalerit
30,0695	2,97195	50,48	galenit; magnetit
30,7860	2,90439	1,62	ankerit
33,0271	2,71225	7,53	sfalerit; ankerit
35,3380	2,54001	2,19	magnetit; nimit
43,0413	2,10158	10,88	galenit; magnetit
47,3879	1,91688	82,75	sfalerit
50,9623	1,79050	6,92	galenit; ankerit
53,4660	1,71241	2,69	galenit; magnetit
56,2247	1,63475	28,44	sfalerit
59,0028	1,56423	1,11	sfalerit; nimit
60,0848	1,53863	0,94	nimit
62,5127	1,48458	2,94	galenit; magnetit; klorit

Lista pikova (difrakcijskih maksimuma) → uzorak SA-20

Pozicija [°2Th.]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
13,5509	6,53454	29,80	Mn hedenbergit
18,6796	4,75038	8,06	halkopirit; Mn hedenbergit
19,5600	4,53851	5,56	Mn hedenbergit
20,8567	4,25918	10,68	kvarc
25,9806	3,42964	24,68	galenit
26,6320	3,34722	46,61	kvarc
27,2901	3,26798	35,86	Mn hedenbergit
28,5039	3,13152	25,73	Fe sfalerit
29,3620	3,04192	22,24	halkopirit
29,7010	3,00797	100,00	Mn hedenbergit
29,9656	2,98202	60,82	galenit; Mn hedenbergit
30,7705	2,90582	9,92	halkopirit; Mn hedenbergit
34,7048	2,58488	12,32	Mn hedenbergit
35,3184	2,54137	24,07	Mn hedenbergit
41,4530	2,17836	16,39	Mn hedenbergit
42,0730	2,14768	11,43	Mn hedenbergit
42,5820	2,12318	12,35	kvarc; Mn hedenbergit
43,0735	2,10009	14,45	galenit
43,9300	2,06111	4,49	Mn hedenbergit
44,8640	2,02035	3,36	Mn hedenbergit
47,3441	1,92014	10,44	Fe sfalerit; Mn hedenbergit
49,0973	1,85560	6,24	halkopirit; Mn hedenbergit
51,0319	1,78970	7,06	galenit
51,5891	1,77168	23,18	Mn hedenbergit
53,3838	1,71627	3,24	galenit; Mn hedenbergit
56,1800	1,63730	22,15	Fe sfalerit; Mn hedenbergit
56,2965	1,63419	24,58	Fe sfalerit
58,3500	1,58148	4,49	halkopirit; Mn hedenbergit
59,0198	1,56512	3,84	Fe sfalerit; halkopirit
60,2586	1,53588	3,59	Mn hedenbergit
61,6604	1,50304	3,52	Mn hedenbergit
64,7320	1,44013	12,54	Mn hedenbergit

Lista pikova (difrakcijskih maksimuma) → uzorak SA-24

Pozicija [°2Th.]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
6,2281	14,19157	25,16	klinoklor
12,4960	7,08371	100,00	klinoklor
18,7894	4,72287	19,97	halkopirit; klinoklor
25,1339	3,54323	51,11	klinoklor
25,9684	3,43123	23,52	galenit
28,4916	3,13284	19,00	Fe sfalerit
29,3385	3,04431	15,21	halkopirit
30,0587	2,97299	40,15	galenit
31,5700	2,83403	9,59	klinoklor
34,4400	2,60415	3,12	halkopirit; klinoklor
36,4600	2,46438	1,19	klinoklor
43,0692	2,10029	13,30	galenit
45,0273	2,01340	2,73	klinoklor
47,3712	1,91910	9,54	Fe sfalerit
49,0360	1,85777	3,86	halkopirit
50,9780	1,79147	7,48	galenit
53,4495	1,71432	3,50	galenit
56,2044	1,63665	4,86	Fe sfalerit
57,8967	1,59278	1,29	halkopirit
58,7671	1,57124	1,59	Fe sfalerit; halkopirit
62,5330	1,48414	2,93	galenit