Evolucija rudonosnih fluida u olovno-cinčanom ležištu Mežica, Slovenija

Marenković, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:817361

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

MATEA MARENKOVIĆ

EVOLUCIJA RUDONOSNIH FLUIDA U OLOVNO-CINČANOM LEŽIŠTU MEŽICA, SLOVENIJA

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

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu - Geološkom odsjeku, pod vodstvom doc. dr. sc. Andreje Čobić i prof. dr. sc. Sabine Strmić Palinkaš, u sklopu Diplomskog studija Geologije.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

EVOLUCIJA RUDONOSNIH FLUIDA U OLOVNO-CINČANOM LEŽIŠTU MEŽICA, SLOVENIJA

MATEA MARENKOVIĆ

Rad je izrađen: Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 95, 10000 Zageb
Sažetak: Brojne Pb-Zn pojave poznate su u trijaskim sedimentima Istočnih i Južnih Alpa, kao i duž Periadrijastkog lineamenta (npr. Topla, Bleiberg, Mežica), ali porijeklo tih ležišta je i dalje sporno. Olovno-cinčano ležište Mežica predstavlja klasičan primjer za ovaj tip mineralizacije. Ležište je smješteno u Sjevernim Karavankama Istočnih Alpi u Sloveniji. Mineralizacija se nalazi u trijaskim platformnim karbonatnim naslagama. Ležište je formirano tijekom kasnog trijasa do rane jure pod utjecajem termalnih fluida u ekstenzijskom režimu. Glavni rudni minerali su galenit i sfalerit, dok su kalcit i dolomit glavni jalovinski minerali. Provedene analize fluidnih inkluzija ukazuju da je glavni mehanizam nastanka Pb-Zn ležišta Mežica miješanje rudonosnog fluida koji je prenosio metale s razrijeđenim fluidima vjerojatno meteorskog porijekla. Smanjeni salinitet destabilizira metal-kloridne komplekse i smanjuje sposobnost fluida u prenošenju metala, te omogućava precipitaciju rudnih minerala. Postrudni karbonati formirani su pod utjecajem CO_2 koji potječe iz oksidacije organske tvari ukazujući da je organska tvar iz dolomita mogla doprinijeti reduktivnim uvjetima u sustavu. Podaci fluidnih inkluzija dobiveni iz wulfenita i supergenih karbonata ukazuju da je fluid bio razrijeđena vruća voda.
Ključne riječi: fluidne inkluzije, karbonati, Mežica, Pb-Zn rudno ležište, sfalerit
Rad sadrži: 85+VI stranice, 49 slika, 5 tablica, 71 literaturnih navoda
Jezik izvornika: hrvatski
Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb
Mentori: doc. dr. sc. Andrea Čobić, izv. prof. dr. sc. Sabina Strmić Palinkaš
Ocjenjivači: doc. dr. sc. Andrea Čobić, prof. dr. sc. Nenad Tomašić, doc. dr. sc. Karmen Fio Firi
Rad prihvaćen: 16. prosinca, 2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master of Science Thesis

EVOLUTION OF ORE-FORMING FLUIDS AT THE MEŽICA Pb-Zn DEPOSIT, SLOVENIA

MATEA MARENKOVIĆ

Thesis completed in: Faculty of Science, Horvatovac 95, 10000 Zageb

Abstract: Numerous Pb-Zn occurrences are known in Triassic sediments of the Eastern and Southern Alps as well as along the Periadriatic Lineament (e.g. Topla, Bleiberg, Mežica) but the origin of these deposits is still somewhat controversial. The Mežica Pb-Zn ore deposit represents a classic example for this type of mineralization. The deposit is located in the Northern Karavanke geotectonic unit of the Eastern Alps in Slovenia. The mineralization is hosted by Triassic platform carbonates. The deposit was formed in Late Triassic to Early Jurassic by thermally driven fluid flow during the crustal extension. Galena and sphalerite are the main ore minerals while calcite and dolomite are the most common gangue minerals. Obtained fluid inclusion data suggest that the main mechanism for formation of the Pb-Zn Mežica deposit is mixing of metal-bearing brines with deluted fluids of presuamably meteoric origin. The decreased salinity destabilized metal-chloride complexes and reduced the fluid capacity to transport base metals, enabling precipitation of ore minerals. Post-ore carbonates formed under the influence of CO_2 originating from oxidation of organic matter, indicating that organic matter from host dolomite might have contributed to reductive conditions in the system. Fluid inclusions data obtained from wulfenite and supergene carbonates revealed that the descending fluids were deluted hot water.

Keywords: carbonate, fluid inclusions, Mežica, Pb-Zn ore deposit, sphalerite
Thesis contains: 85+VI pages, 49 figures, 5 tables, 71 references
Original in: Croatian
Thesis deposited in: Central Library of Geology, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb
Supervisor: Andrea Čobić, PhD, Assistant Professor; Sabina Strmić Palinkaš, PhD, Associate Professor
Reviewers: Andrea Čobić, PhD, Assistant Professor ; Nenad Tomašić, PhD, Full Professor; Karmen Fio Firi, PhD, Assistant Professor
Thesis accepted: December 16, 2019

Zahvaljujem se prije svega svojim mentoricama doc.dr.sc Andrei Čobić i prof.dr.sc Sabini Strmić Palinkaš na svestranoj pomoći, kritikama i stručnim savjetima te mnogo truda i vremena uloženog prilikom izrade ovog rada. Još jednom veliko hvala na potpori, povjerenju i motivaciji koju ste mi pružile.

Hvala gospođi Suzani Štrucl i svim djelatnicima rudnika Mežica koji su nas proveli kroz rudnik i omogućili nam uzorke za istraživanja.

Hvala mr.sc. Snježani Mikulčić-Pavlaković na usutpljenim uzorcima iz Hrvatskog prirodoslovnog muzeja.

Hvala Erasmus + programu na omogućenoj stručnoj praksi na UiT The Artic University of Norway u Tromsu, Norveška.

Zahvaljujem se i tehničaru Dejanu Vončini na svim savjetima i pomoći prilikom pripreme preparata, ali i na dobrom društvu za vrijeme izrade u laboratoriju.

Veliko hvala i mojim curama, Manueli, Kristini i Maji. Hvala što ste studiranje učinile zabavnim. Ali nismo samo stvorile puno lijepih uspomena zajedno već ste me obogatile za tri nova prijatelja koja ću imati cijeli život.

Još jedno veliko hvala mojim curama iz Topolovca, Meliti, Tamari i Mireli, zbog kojih sam često išla doma kako bih se odmorila i zaboravila na sve. Nikada mi nije bilo važno gdje smo, već da smo zajedno. Hvala što ste bile tu za mene i ohrabrivale me kada je bilo najpotrebnije.

Veliko hvala i Matei S., na svim lijepim riječima, svakom savjetu, stvorenim uspomenama i zabavnom prijateljstvu. Kakvo dobro Bog čini ljudima kada im pošalje dobro društvo, a meni je poslao tebe.

Hvala mojoj sestri Dorotei, mom jedinom pravom i zauvijek prijatelju. Uvijek si bila tu za mene. Uvijek si imala pravu riječ. Uvijek si bila podrška. Da sam birala, bolju ne bih odabrala.

Hvala i Barbari, Luki, Niki, Mirni, Miji, Toniju i Marku što ste super obitelj i što je s vama uvijek zabavno.

Najviše od svega, želim se zahvaliti svojim roditeljima, Damiru i Lidiji. Bez vas ovo ne bi bilo moguće. Bez vas bih puno puta odustala. Bez vaše podrške i ljubavi ovo ne bilo ostvareno. Hvala vam što ste vjerovali u mene. Hvala vam na svakoj žrtvi radi mene. Hvala vam na svemu što ste mi omogućili. Vi ste bili dio moje formule za uspjeh. Hvala što ste bili moj uzor, a ne kritika. Bili ste kompas koji me vodio, nadahnuće za dosizanje velikih visina, ali i moja utjeha kada sam povremeno posrnula. Stoga, ovaj diplomski rad nije samo moj, već je i vaš uspjeh.

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. MISSISSIPPI VALLEY TIP LEŽIŠTA 2
2.1. KARAKTERISTIKE MVT LEŽIŠTA 3
2.2. RAZLIKA IZMEĐU AMERIČKOG I EUROPSKOG TIPA MVT LEŽIŠTA 9
3. MEŽICA 11
3.1. GEOLOGIJA I NASTANAK LEŽIŠTA 11
3.2. RUDNI MINERALI 15
3.3. JALOVINSKI MINERALI 16
3.4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 18
4. UZORCI I METODE ISTRAŽIVANJA 22
4.1. OPTIČKA ISTRAŽIVANJA U REFLEKTIRANOM SVJETLU 25
4.2. PRETRAŽNA (SKENIRAJUĆA) ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA - SEM 27
4.3. DIFRAKCIJA RENDGENSKIH ZRAKA NA PRAHU (XRPD) 29
4.4. MIKROTERMOMETRIJSKE ANALIZE 30
5. REZULTATI 32
5.1. TEKSTURE MAKROSKOPSKIH UZORAKA 32
5.2. OPTIČKA ISTRAŽIVANJA U REFLEKTIRANOM SVJETLU 35
5.3. PRETRAŽNA (SKENIRAJUĆA) ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA - SEM 40
5.4. DIFRAKCIJA RENDGENSKIH ZRAKA NA PRAHU (XRPD) 50
5.5. MIKROTERMOMETRIJSKE ANALIZE 60
6. RASPRAVA 68
7. ZAKLJUČAK 75
8. REFERENCE 77
9. POPIS SLIKA 82
10. POPIS TABLICA 85

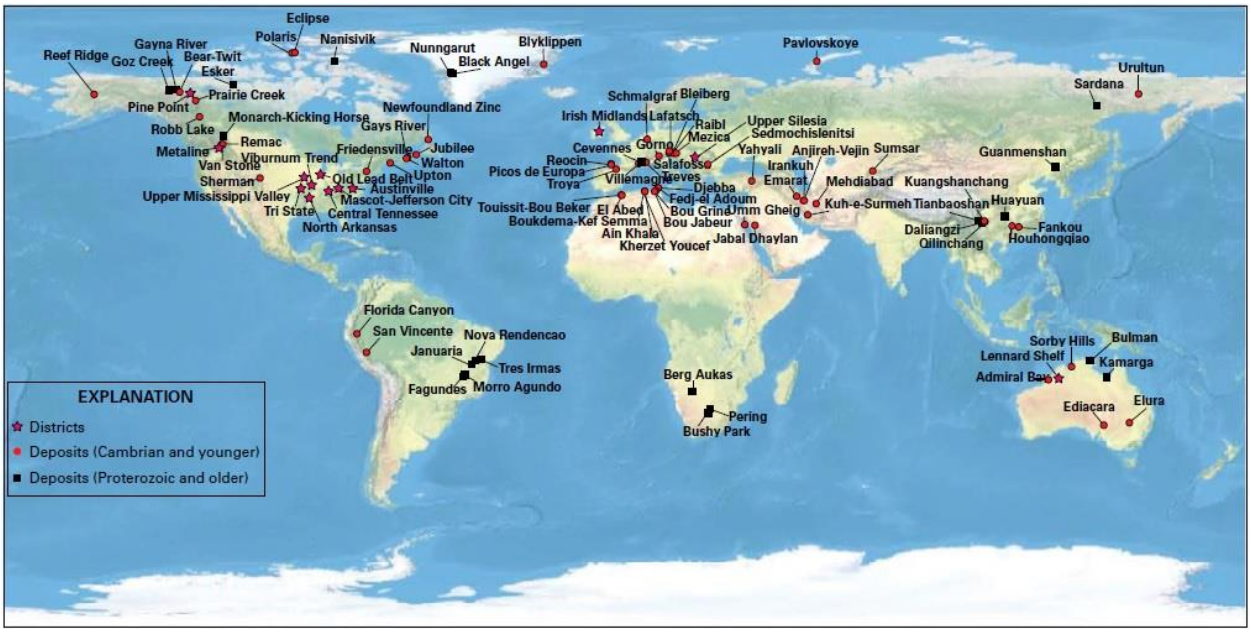
1. UVOD

Olovno-cinčana mineralizacija poznata je u trijaskim sedimentima Istočnih i Južnih Alpa, kao i duž periadrijatskog lineamenta. Porijeklo tih naslaga je i dalje sporno. U publiciranoj literaturi interpretirani su kao produkti i singenetskih (Zorc, 1955; Štrucl, 1984) i dijagenetskih/epigenetskih procesa (Grafenauer, 1958) . Olovno-cinčano ležište Mežica (19 Mt rude s 5,3 wt% Pb i 2,7 wt% Pb) predstavlja klasični primjer mineralizacije tog tipa. Ležište je smješteno u Sjevernim Karavankama (geotektonska jedinica Istočnih Alpi). Mineralizacija je smještena unutar trijaskih platformnih karbonatnih naslaga (ladinik – karnik). Glavni rudni minerali su galenit (PbS) i sfalerit (ZnS). Drugi sulfidi javljaju se u neznatnim količinama. Najučestaliji jalovinski minerali su kvarc (SiO_2) i kalcit ($CaCO_3$). Supergeni procesi su modificirali primarnu mineralizaciju što je rezultiralo precipitacijom wulfenita ($PbMoO_4$), koji se eksploatirao kao ruda molibdena. Uz wulfenit, česti minerali oksidacijske zone su i anglezit ($PbSO_4$), cerusit ($PbCO_3$), hemimorfit ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$), smithsonit ($ZnCO_3$) i descloizit ($PbZn(VO_4)(OH)$) (Rečnik, 2010).

Cilj diplomskog rada je provesti sistematsko istraživanje fluidnih inkluzija i dati bolji uvid u porijeklo Pb-Zn mineralizacije kao i u evoluciju fluida koji su uključeni u supergene procese u olovno-cinčanom ležištu Mežica u Sloveniji. Osnovna metoda analize jest mikrotermometrija fluidnih inkluzija. Mjerene su fluidne inkluzije u sfaleritu, te tri vrste karbonata (sinrudni, postrudni i supergeni karbonati). Sinrudni karbonati nastali su istovremeno s mineralizacijom, postrudni karbonati javljaju se u vidu zapunjenja pukotina i manjih žila u uzorcima, te supergeni karbonati koji su kristalizirali u oksidacijskoj fazi u mineralnim paragenezama koje, osim karbonata, nose molibdate (wulfenit), vanadate (descloizit) te sulfate (anglezit). Osim mikrotermometrije, korištene su i metode rudne mikroskopije za određivanje teksturnih karakteristika i vrsta rudnih minerala, rendgenska difrakcija na prahu (XRD) za utvrđivanje pojedinih faza, te skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) opremljena s EDS detektorom za određivanje kemijskog sastava rudnih i jalovinskih minerala.

2. MISSISSIPPI VALLEY TIP LEŽIŠTA

Mississippi Valley tip (MVT) olovno-cinčana ležišta nađena su diljem svijeta (slika 1), ali najveća i najistraženija ležišta nalaze se u Sjevernoj Americi gdje je ovaj tip ležišta i prvotno prepoznat prije 80 godina (Bastin, 1939). MVT ležišta dobila su ime prema činjenici da je nekoliko klasičnih lokaliteta upravo smješteno u drenažnom bazenu rijeke Mississippi u centralnom dijelu Sjedinjenih Američkih Država (Leach et al., 2010). Procjenjuje se da MVT ležišta čine 38% ukupne tonaže olova i cinka u odnosu na sva ležišta čija stijena domaćin je sedimentna (MVT + sedimentno ekshalativna ležišta (SEDEX) + ležišta Pb u pješčenjacima (ss-Pb, eng. *sandstone-hosted Pb deposits*) (Leach et al., 2010).



Slika 1. Rasprostranjenost Mississippi Valley tipa ležišta diljem svijeta (Leach et al., 2010)

2.1. KARAKTERISTIKE MVT LEŽIŠTA

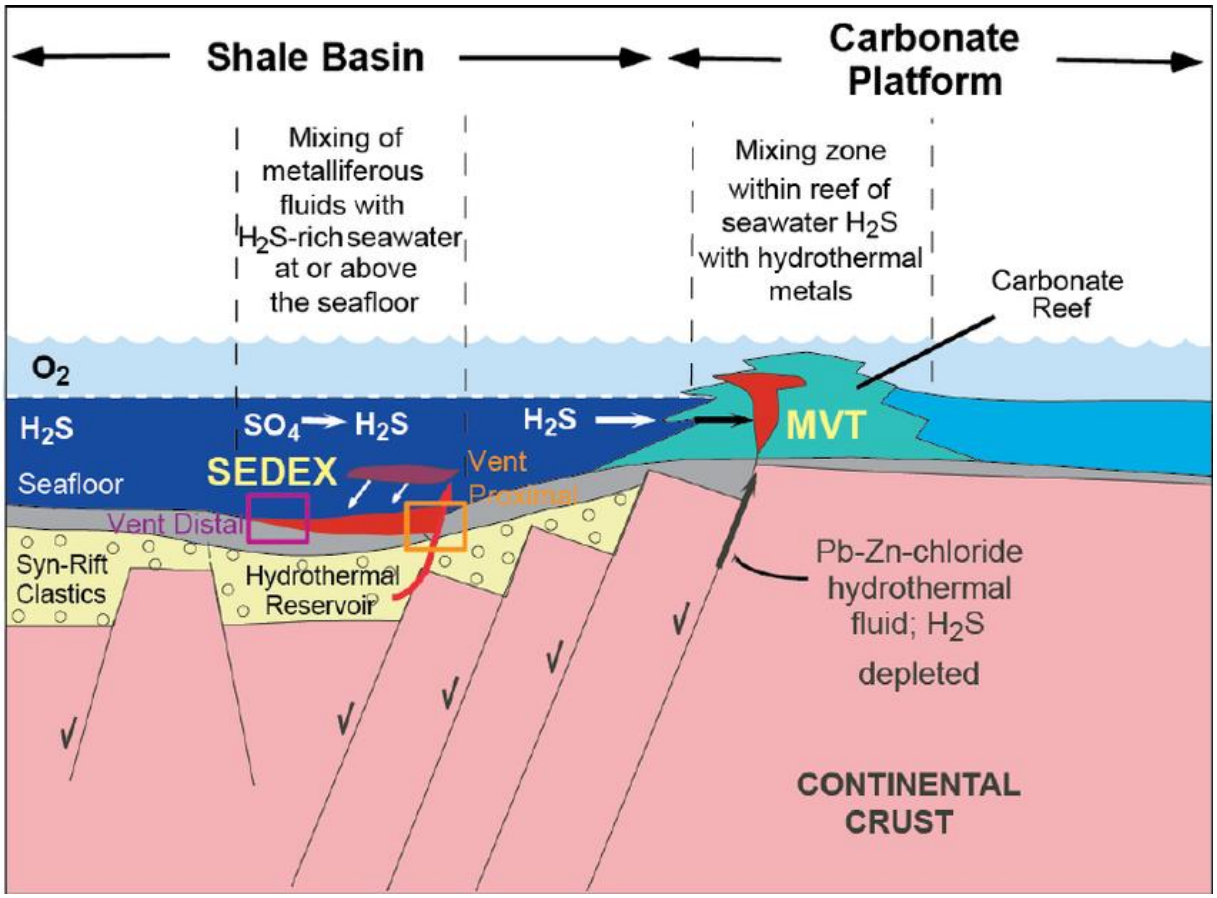
Mississippi Valley tip ležišta su epigenetska, stratabound ležišta nastala bez utjecaja magmateske aktivnosti, a javljaju se u platformnim karbonatnim sekvencama na rubovima bazena (Leach et al., 2005). Ležišta se javljaju uglavnom u dolomitu kao zapuna otvorenog prostora, urušne breče i/ili zamjena karbonatne stijene domaćina (Paradis et al., 2007). Najčešći minerali su sfalerit (ZnS), galenit (PbS), pirit (FeS_2), kalcit ($CaCO_3$), dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) i barit ($BaSO_4$) (Leach et al., 2010). Nastaju iz slanih fluida bogatih metalima u temperaturnom rasponu 75°-200° C (Leach & Sangster, 1993). Organska tvar, kao što su ugljikovodici (pirobitumen), je česta u nekim ležištima (npr. Cornwallis, Pine Point, Walton) ali nije prisutna u značajnim količinama u ostalim MVT ležištima (Paradis et al., 2007).

MVT ležišta pripadaju grupi ležišta baznih metala (prvenstveno Pb i Zn) u sedimentnim stijenama koja, osim MVT ležišta, uključuju SEDEX ležišta, F-Ba ležišta u karbonatima, Pb ležišta u pješčenjacima, „Irski tip“ Pb-Zn ležišta, Kipushi tip Cu-Pb-Zn ležišta te Broken Hill Pb-Zn ležišta (Paradis et al., 2007).

Raniji modeli za nastanak MVT ležišta povezivali su formaciju rude s razrijeđenom meteorskom podzemnom vodom, magmatskim i konatnim fluidima te su uključivali procese od sinsedimentno-ekshalativnog do supergene aktivnosti koja uključuje meteorsku vodu. Postojala je podjela mišljenja među geolozima koji su smatrali da je ruda singenetskog, rano dijagenetskog ili epigenetskog porijekla (pregled u Brown, 1970). Singenetskoj interpretaciji doprinijela je stratiformna priroda rude i teksture za koje danas znamo da su rezultat zamjene stijene domaćina (Snyder, 1967; Brown, 1970; Leach et al., 2005).

Moderna razmišljanja o porijeklu MVT ležišta započela su proučavanjem fluidnih inkluzija (Newhouse, 1933; Hall & Friedman, 1963; White, 1968). Bitan korak u razumijevanju geneze bio je prijedlog da ovakav tip ležišta nastaje miješanjem više fluida s reduciranim sumporom i metalima (slika 2) (Dunham, 1966). Raniji modeli pretpostavljali su da ne postoji povezanost s tektonskim procesima, međutim novija istraživanja su pokazala povezanost MVT ležišta s tektonskim događajima u kontinentalnoj kori. Leach et al. (2001) uočili su da većina MVT ležišta ima vremensku i prostornu povezanost s orogenima. Mnogo takvih ležišta formirano je

tijekom devona i perma, poklapajući se sa serijama intenzivnih tektonskih događaja tijekom asimilacije Pangee, što je pak rezultiralo 61%-tnim udjelom olova i cinka u MVT ležištima. Drugi period nastanka ležišta bilo je za vrijeme krede do kraja tercijara što je rezultiralo 36%-tnim udjelom olova i cinka u MVT ležištima. Dakle, 97% Pb i Zn u MVT ležištima nastalo je za vrijeme ova dva vremenska perioda. Također, uočeno je da je nekoliko MVT ležišta nastalo tijekom perioda odvajanja ploča u neoproterozoiku i ranom paleozoiku, te tijekom raspada Pangee od trijasa do kraja jure. Istraživanja koja su imala fokus na trajanju same mineralizacije, ukazuju da je nastanak ležišta relativno brz uspoređujući ga s trajanjem povezanog orogenog događaja (Leach et al., 2010).



Slika 2. Genetski model nastanka MVT tipa ležišta i SEDEX tipa ležišta (Jan et al., 2015)

Krupnozrnati karbonati, najvažnije stijene domaćin za Mississippi Valley tip ležišta, ujedno su i važni rezervoari ugljikovodika. Prema Leach et al. (2010) upravo na tim mjestima gdje se akumuliraju ugljikovodici može doći do redukcije rudonosnih fluida ili miješanja s reduciranim plinom obogaćenim sumporom te taloženja rude. Karbonatne platforme s krupnozrnatim, okršenim i raspucanim karbonatima čija je sekundarna poroznost i permeabilnost povećana, povoljna su mjesta za ovakav tip mineralizacije. Većina MVT ležišta radije se taloži u dolomitima nego li vapnencima, a ležišta u dolomitima sadrže veće udjele Pb, Zn i Ag (Leach et al., 2005).

Budući da se metali transportiraju vrućnim i slanim vodenim otopinama (slanicama) koje migriraju iz sedimentacijskih bazena kroz vodonosnike ka rubovima bazena i unutar karbonatne platforme, predložena su tri modela cirkulacije fluida:

1) Topografski ili gravitacijski tok fluida – ovaj model uključuje ispiranje podpovršinskih slanica iz sedimentnog bazena podzemnim vodama (Bethke & Marshak, 1990; Garven & Raffensperger, 1997)

2) Sedimentacijski i tektonski kompakcijski model – ovaj model razmatra da kompakcija sedimenta u ulegnutim bazenima potiče kontinuirani vanjski tok pornih fluida lateralno duž vodonosnika (Jackson and Beales, 1967; Basuki & Spooner, 2002). Varijacija ovog modela uključuje povišen pritisak podpovršinskog vodonosnika uslijed brze sedimentacije što dovodi do periodičnih i brzih otpuštanja bazalnih fluida (Sharp, 1978). Još jedna varijacija ovog modela uključuje tektoniku i kompresiju sedimenata tijekom razvoja orogenog sustava navlaka, što može uzrokovati brzo istjerivanje formacijskih fluida u predlučne bazene (Oliver, 1986).

3) Hidrotermalni konvekcijski model – ovaj model uključuje duboku konvekcijsku cirkulaciju hidrotermalnih fluida uslijed uzgona povezanih s varijacijama temperature i saliniteta (Morrow, 1998).

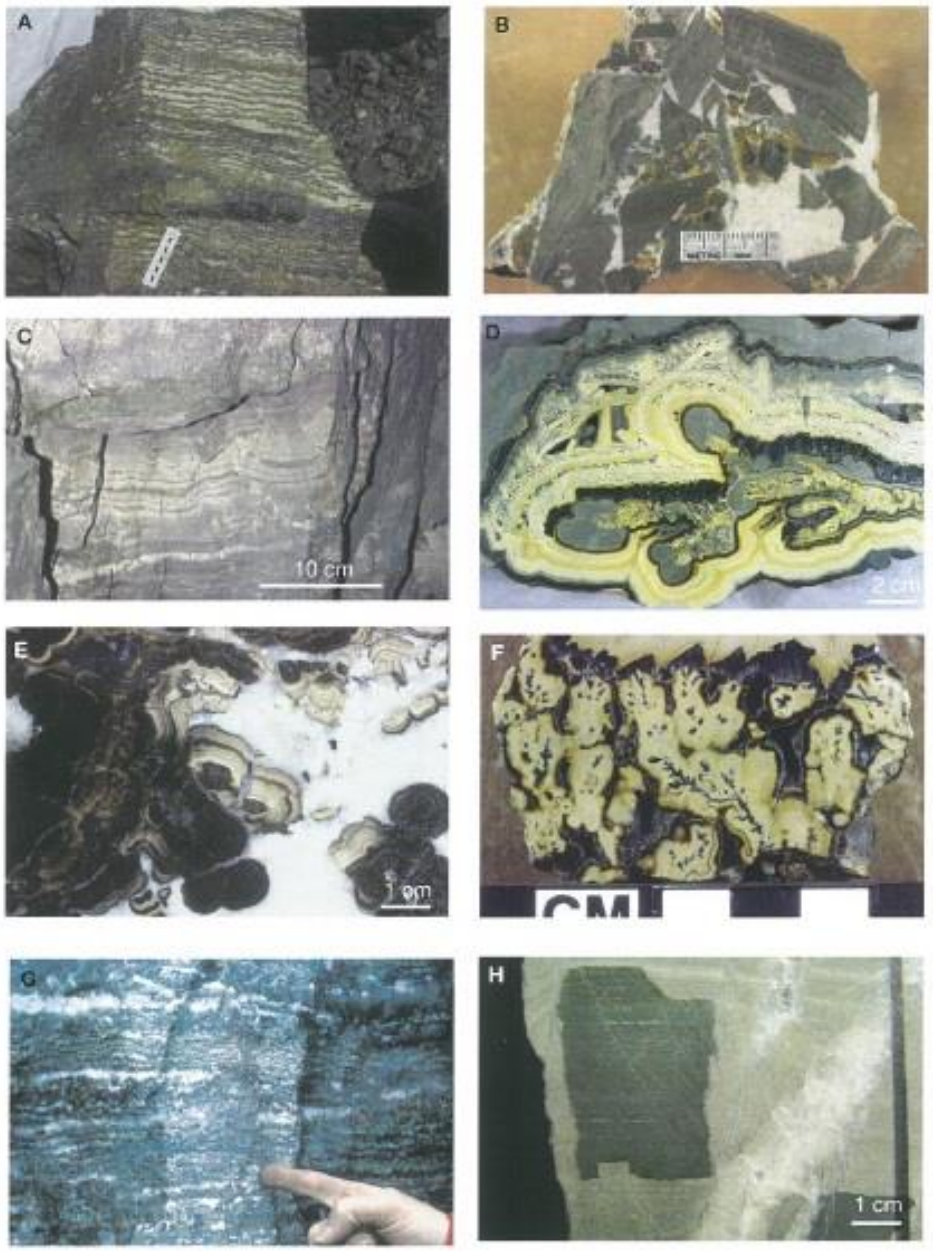
Kemijski transport metala i taloženje sulfida može se objasniti kroz tri modela koja uključuju:

1) Miješanje – Model miješanja predlaže transport metala u fluidu s niskim udjelom sumpora. Miješanje metalom bogatih otopina s fluidima obogaćenim na sumporovodik dovodi do taloženja na mjestu miješanja (Beales, 1966; Anderson, 1975; Sverjensky, 1986).;

2) Redukciju sulfata – Model redukcije sulfata uključuje transport metala i sulfata u istoj otopini. Precipitacija se odvija na mjestu kada je sulfat reduciran reakcijom s organskom tvari ili metanom (Andreson, 1975; Beales, 1975).;

3) Reducirani sumpor – Model reduciranog sumpora zahtjeva prijenos metala i reduciranog sumpora u istoj otopini. Precipitacija se odvija uslijed hlađenja, miješanja s razrijeđenim fluidima, promjenama pH ili gubitka volatila (Anderson, 1975; Sverjensky, 1986).

Rudne teksture mogu biti prilično kompleksne. Ruda može biti izrazito kriptokristalina do finozrnata, ali na nekim lokalitetima kristali su veliki i do jednog metra (npr. Tri-State i Tennessee područje). Najčešće teksture su: finozrnata uslojena ruda, koloformna i dendritična ruda, zamjena rude, urušne breče, rasjedne i sedimentne breče te mnoge druge teksture (slika 3; Leach et al., 2005, 2010).



Slika 3. Rudne teksture u MVT ležištima. A) Zebra tekstura (Newfoundland Zinc district); B) Breča čiji su klasti dolomit, a cement se sastoji od sfalerita i hidrotermalnog dolomita (rudnik Lucky Dog, Arkansas); C) Stratiformni sfalerit i pirit (rudnik Reocin, Španjolska); D) Sferoidalni sfalerit s dendritičnim sfaleritom, galenitom i Fe sulfidima (Pomorzany rudnik, Poljska); E)Brečirani fragmenti koloformnog sfalerita cementirani hidrotermalnim dolomitom (Pine Point district, Kanada); F) Dendritični galenit i koloformni sfalerit (Pomorzany rudnik, Poljska); G) Masivna sulfidna ruda (Nanisivik ležište, Kanada); H) Djelomična zamjena finozrnatog dolomita s piritom. (Leach et al., 2010)

Prema Leach et al. (2005) najčešći jalovinski minerali su dolomit ($CaMg(CO_3)_2$), ankerit ($Ca(Fe^{2+},Mg)(CO_3)_2$), siderit ($FeCO_3$) i kalcit ($CaCO_3$). Hidrotermalni dolomit javlja se kao krupno do fino kristalini *sparry* dolomit i *saddle* dolomit u većini ležišta. Također je prisutan kao cement u međuzrnskoj poroznosti i zapunama otvorenog prostora te zamjeni stijene domaćina. *Sparry* dolomit formira različite teksture, uključujući zebra teksture, zapune pukotina u brečiranim stijenama i u matriksu kolapsnih breča zajedno sa zamjenama i ispunjavanjem otvorenog prostora (Leach et al., 2005). Kalcit je čest u samo nekoliko lokaliteta i radije je prisutan u dominantno vapnenačkim litologijama (Leach et al., 2005). Kvarc (SiO_2) se javlja kao sporedan mineral ili mineral u tragovima, ovisno o hlađenju i razrjeđivanju rudonosnog fluida (Leach et al., 2005). Barit se javlja kao i kvarc u nekim rudnim ležištima. Organska tvar javlja se kao degradirani tekući ugljikovodici i bitumen u različitim udjelima i tipovima (Leventhal, 1990).

Temperatura zahvaćanja fluidnih inkluzija varira od 50° do 250°C, dok je većina u rasponu 75° – 200°C (Basuki & Spooner 2002; Leach et al., 2005). Salinitet fluida varira između 10 i 30 wt% Nacl, eq (Leach et al., 2005). Visoki salinitet otopina objašnjen je otapanjem evaporita, inkorporacijom konatne vode ili infiltracijom evaporirane površinske vode. Sastav slanica sličan je sastavu današnjih slanica koje nastaju subaerskom evaporacijom morske vode (Hanor, 1979).

Izvori metala su različite stijene kontinentalne kore. Leach et al. (2005) zaključili su da ne postoji posebna vrsta stijene kao preferirani izvor na što upućuju olovni izotopi: izvori u kori koji pak uključuju stijene podloge različitog sastava, trošeni regolit, bazalne pješčenjake, te karbonatne vodonosnike. Kako smanjeni udio sumpora ima dominantnu kontrolu nad koncentracijom metala u rudonosnom fluidu, slanice sa manjim udjelom sumpora imaju veći potencijal izlučivanja metala iz raznih litologija (Leach et al., 2010). Izvor sumpora je sulfat iz morske vode koji je sadržan u sedimentu u različitim mineralima i/ili konatna voda koja je naknadno reducirana jednim ili više procesa (Sangster, 1990). Prema Leach et al. (2005) neposredan izvor sumpora uključuje sulfatom bogate evaporite, konatnu morsku vodu, dijagenetske sulfide, sumporom bogat organski materijal, rezervoare H_2S te reducirani sumpor u anoksičnim vodama. Sulfati u fluidima obogaćenim metalima mogu biti transportirani do mjesta taloženja rude te zatim lokalno reducirani organskom tvari. Metali u MVT ležištima se transportiraju kloridnim kompleksima (Yardley, 2005).

2.2. RAZLIKA IZMEĐU AMERIČKOG I EUROPSKOG TIPA MVT LEŽIŠTA

MVT ležišta nađena su u plitkovodnim karbonatima platformnih karakteristika. Većina njih nalazi se u orogenim predlučnim bazenima gdje platformni karbonati imaju hidrološku poveznicu s orogenim pojasevima. Međutim, nekoliko njih nađeno je unutar ili pored ekstenzijskog okoliša, a još manje ih se nalazi unutar intrakratonskih bazena (Paradis et al., 2007). MVT ležišta Pine Point i Ozark dobri su primjeri ležišta u nedeformiranim karbonatnim sekvencama orogenih predlučnih bazena; Appalachian, Rocky Mountain MVT pojas i Cornwallis su dobri primjeri ležišta u predlučnom sustavu navlaka; dok se druga ležišta, poput Nanisivika, alpskih ležišta, te ležišta u Australiji javljaju vezano za riftne zone (Paradis et al., 2007). Dakle, većina MVT ležišta vezana je uz kompresijski režim, dok su alpska ležišta nastala u fazi riftinga odnosno vezana su uz ekstenzijski režim.

Olovno-cinčane pojave u Istočnim Alpama podijeljene su na: (1) ležišta alpskog tipa MVT-a (APT) i (2) neekonomske pojave koje se mogu podijeliti na: rano-dijagenetski ekstenzijski tip mineralizacije (Laznicka, 1985) i genetski različite pojave formirane tijekom alpske orogeneze. Drugu grupu karakterizira ili orogeno ili radiogeno olovo (produkt radioaktivnog raspada U ili Th). Mineralizacija nastala tijelom alpske orogeneze ukazuje na termalnu redukciju sulfata i radiogeno olovo te neke pojave u karničkim evaporitima (Schroll, 2005). Alpski tip Mississippi Valley tipa ležišta (APT) karakteriziraju homogeni izotopi olova (Köppel & Schroll, 1988). APT ležišta karakterizirana su stratigrafskom kontrolom, sedimentnim rudnim teksturama (Schulz, 1964), geokemijom sporednih elemenata i elemenata u tragovima (Schroll & Sangster, 1996), izotopnim osiromašenjem sumpornog izotopa u sulfidu (Schroll & Rantitsch, 2005), aktivnošću bakterija koje reduciraju sulfide u ranogenetskoj rudi (Kucha et al., 2005), slanim rudnim fluidima (Schroll & Prochaska, 2004), te interakcijom fluid-stijena pri relativno niskim temperaturama (Möller, 1987).

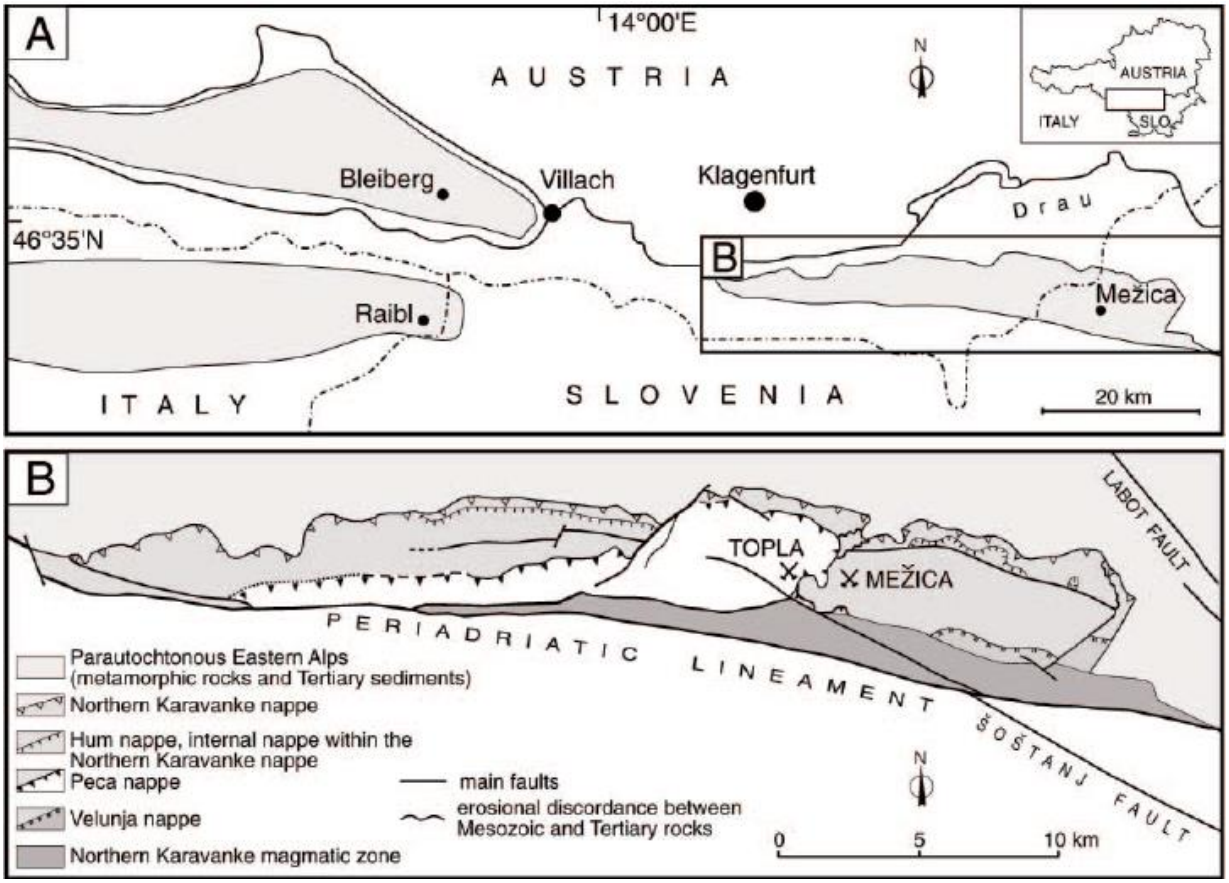
Klasična MVT ležišta pokazuju značajne razlike uspoređujući ih s APT kao na primjer: veliku vremensku prazninu između starosti mineralizacije i starosti stijene domaćin, slanice nastale unutar polja nafte i ugljena (eng. *oilfield* ili *coalfield* slanice), dominantnost termalne redukcije sulfata, uglavnom krupnozrnata ruda, sfalerit obogaćen na Ga, Ge i Cu, radiogeni izotopi olova te heterogenost olovnih izotopa u zonama rasta (Schroll, 2005). Međutim, APT su

slična Irskom tipu MVT ležišta s obzirom na stratiformnu rudu, sedimentne teksture i bakterijsku redukciju sulfata u ranodijagenetskoj rudi, uz glavnu razliku što irski tip MVT ležišta nastaje pod utjecajem fluida čije temperature mogu doseći 280°C (Anderson et al., 1998).

3. MEŽICA

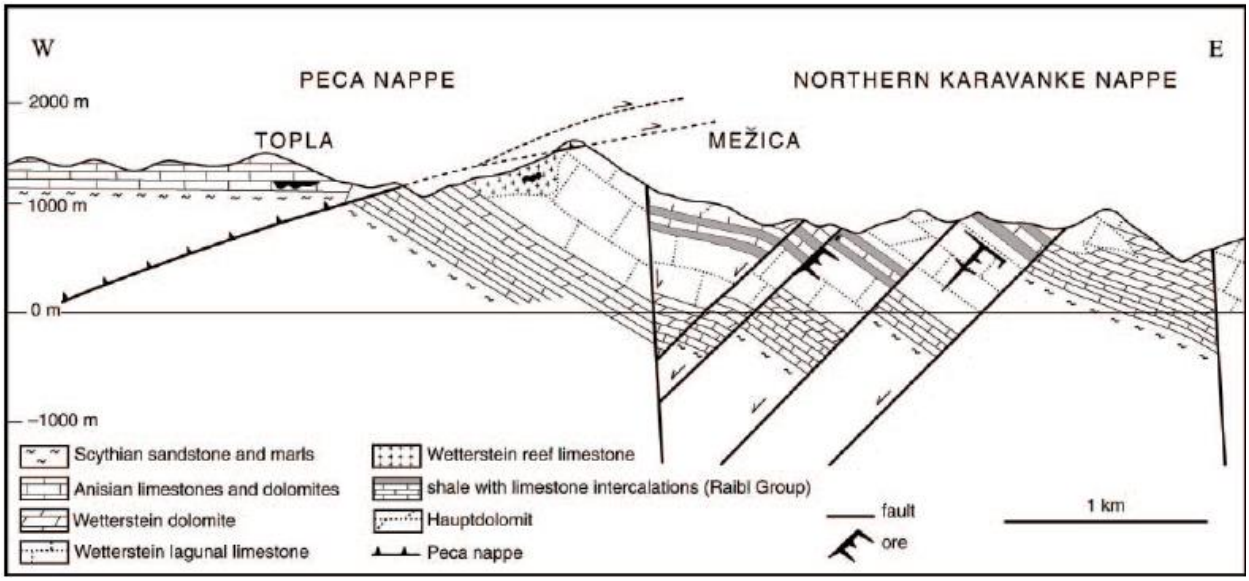
3.1. GEOLOGIJA I NASTANAK LEŽIŠTA

Rudno ležište Mežica smješteno je u geotektonskoj jedinici Sjeverne Karavanke koja pripada istočnim Alpama (Spangenberg & Herlec, 2006) (slika 4). Ležišta olova i cinka Raibl i Bleiberg na zapadu te Mežica na istoku smješteni su u istom litološkom slijedu (slika 5, slika 6). Ova rudna polja proizvela su više od 50 milijuna tona rude, što čini ovo područje jednim od najvećih ležišta olova i cinka u Europi (Rečnik, 2010). Mineralizirana tijela u dolini gornje Meže su raštrkana na području od 64 km^2, dok je najveća koncentracija rude smještena u takozvanoj Centralnoj zoni, pokrivajući rudarske oblasti Union, Moring i Igrčevo.



Slika 4. A) Položaj glavnih MVT Pb-Zn ležišta u Sjevernim Karavankama, Istočne i Južne Alpe (Europa); B) Pojednostavljena geološka karta Mežice i Tople (Spangenberg & Herlec, 2006).

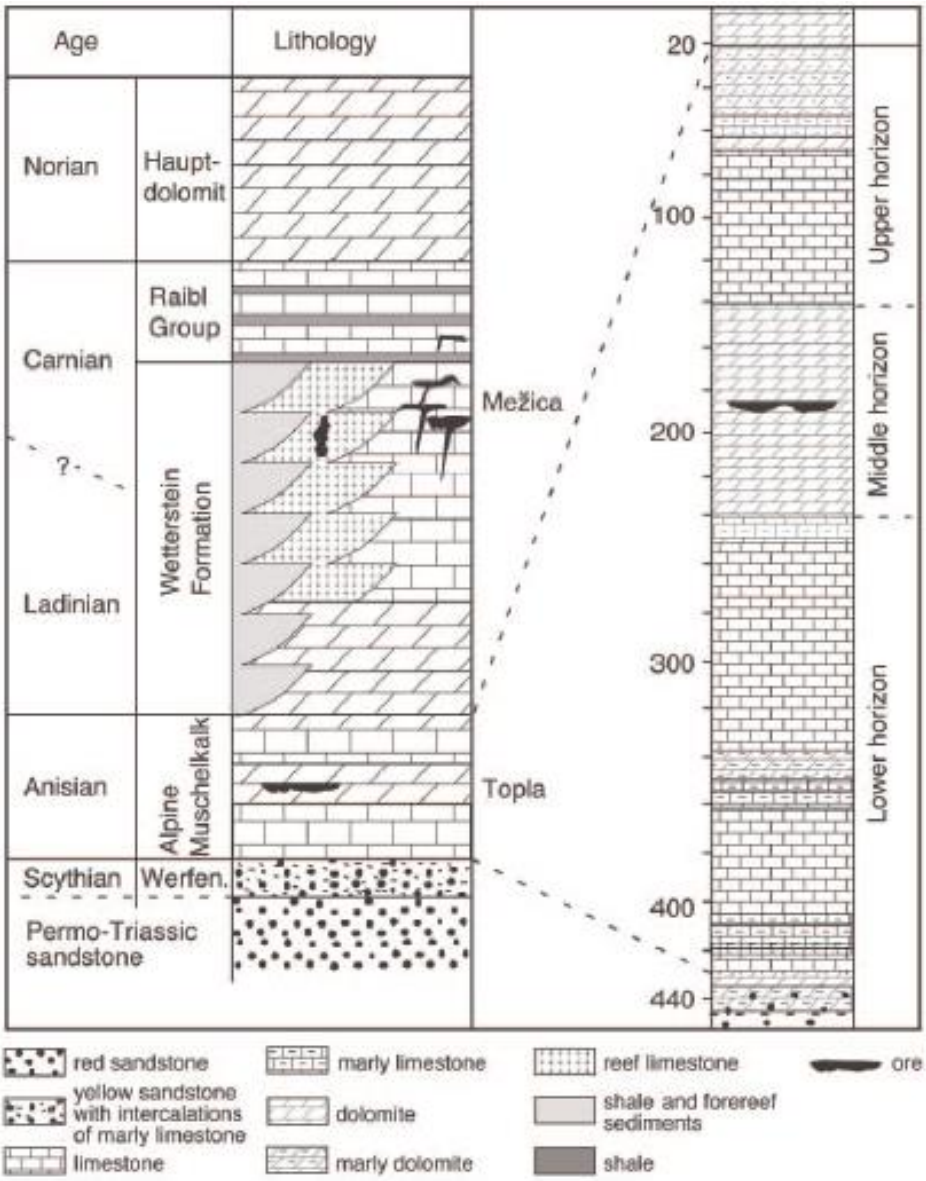
Glavnina rudnih tijela smještena je u trijaskim karbonatnim stijenama, od kojih je većina u ladiničkom sloju. U donjem dijelu ladiničkog sloja prevladavaju dolomiti i lapori na koje se nastavljaju Wetterstein dolomiti i vapnenci. Manja količina rudne mineralizacije može se pratiti do slojeva mlađeg karnika, norika pa čak i reta (Štrucl, 1984). Dolomitizacija stijene domaćina dominantno je zauzela mjesto u kasnodijagenetskom stadiju, dok se dolomitizacija blizu rudnih tijela javlja u asocijaciji s infiltracijom reducirane mineralne otopine olova i cinka (Štrucl, 1984).



Slika 5. Geološki profil kroz područje Mežice i Tople (Spangenberg & Herlec, 2006).

Prvi istraživači klasificirali su Mežicu kao klasično epigenetsko hidrotermalno ležište (Grafenauer, 1958). Subvertikalni križni (diskordantni) alpski rasjedi duž kojih su umetnuta rudna tijela idu u korist ove hipoteze (Grafenauer, 1958). Neki istraživači predložili su da je rudno područje Mežica dijagenetski stvoreno rudno područje, gdje se sulfidna ruda taložila zajedno sa sedimentom (singenetski) u lagunskom okolišu, nepoznatog porijekla (vjerojatno iz nekog primarnog hidrotermalnog rudnog ležišta) (Zorc, 1955; Štrucl, 1965; Štrucl, 1984). Hipoteza sinsedimentnog postanka podržana je i promatranjima da se mineralizirani Wetterstein slojevi bočno nastavljaju u grebenske vapnence s ostacima koralja (Štrucl, 1984). Sličan model je kasnije primijenjen na druga dva olovno-cinčana ležišta, Raibl i Bleiberg (Schroll, 2008). U odnosu na uslojavanje sedimentnih stijena rudna tijela nađena su ili u konkordantnim ili diskordantnim položajima, gdje diskordantna rudna tijela predstavljaju

glavninu mineralizacije. Zbog mineraloškog sastava oba tipa rudnih tijela su slična te se smatra da su nastala u istim procesima (Drovenik, 1980). Diskordantna rudna tijela formiraju subvertikalna i također nepravilna metasomatska zapunjenja bez očitih stratigrafskih ili tektonskih elemenata (Štrucl, 1984).



Slika 6.Geološki stup Mežice i Tople (Spangenberg & Herlec, 2006).

Prema Štrucl (1984) formiranje brečiranih rudnih tijela vjerojatno je povezano s eksplozivnom reakcijom vrućih kiselih slanih otopina u kontaktu s karbonatnom stijenom domaćinom. Brzo oslobađanje tlaka u kombinaciji s ulaskom rudom bogate otopine u otvoreni sustav rasjeda uzrokuje lomljenje okolne stijene domaćina i ugrađuje velike fragmente karbonatne stijene u kristalizirajuću rudu. U takvim brečiranim zonama, rudni minerali kristaliziraju u dostupnim šupljinama i povezuju (cementiraju) fragmente stijene domaćina. Granica između rude i stijene domaćina naglo se širi. U kontaktu s hladnom freatskom vodom i stijenom domaćinom, otopina bogata rudom naglo se hladi i kristalizira u formi finozrnatih, dok u središnjim dijelovima gdje je brzina hlađenja sporija, veličina zrna proporcionalno je veća. Diskordantna i otopljena slomljena brečirana rudna tijela su najvažnija za rudarenje. Zeeh et al. (1998) razlikuju dva tipa rudnih breča: 1) Klasti su rudonosni (uglavnom sfalerit), matriks se sastoji od krupnozrnatog karbonatnog mulja ili gline. Pukotine ispunjava „clear saddle“ dolomit (CSD) koji siječe klaste, ali ne i matriks. Matriks se također može sastojati od CSD-a i/ili mlađih karbonatnih cemenata.; 2) Matriks je ruda, a klasti su uglavnom nemineralizirani. Pukotine ispunjene s CSD-om sijeku klaste, ali ne i rudonosni matriks.

Novija istraživanja pokazuju da Pb-Zn ruda nije vezana isključivo s Wetterstein formacijom, već se proteže u formi sparry dolomitnog cementa u gornjotrijaskim i donjojurskim slojevima (Kuhlemann et al., 2001), nagovještavajući epigenetsko porijeklo (Spangenberg & Herlec, 2006).

Kako je opisano u Rečnik (2010), od preko 350 rudnih tijela, većina je smještena na lijevoj strani rijeke Meže, između Mežice na sjeveru i Črna na Koroškem na jugu. Najbogatija područja su Navršnik, Moring, Union, Igrčevo, Helena, Doroteja, Riška gora, Srce, Fridrih, Barbara i Luskačevo. Na desnoj obali Meže nalaze se dva manja lokaliteta Graben i Mučevo. Prostorna raspodjela rudnih tijela pokazuje interakciju alpskih i dinaridskih mreža rasjeda.

3.2. RUDNI MINERALI

Glavni rudni minerali u Mežici su galenit (PbS) i sfalerit (ZnS). Kemijski sastav galenita iz Mežice je uglavnom blizak idealnom sastavu za razliku od galenita iz klasičnih hidrotermalnih ležišta (Rečnik, 2010). Male količine As, Cu, Sb i tragovi Ag, Bi i Tl određeni su u galenitu, a Fe, Cu, As, Cd, Ag, Ga, Ge, Hg, Bi, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb i Tl u sfaleritu. Diskordantna ruda sadrži manje količine elemenata u tragovima u usporedbi s uslojenom rudom (Drovenik et al., 1980). Galenit se javlja u formi nakupina sastavljenih od kristalnih zrna koje su u promjeru velike i do nekoliko centimetara (slika 7). Površina galenita je jako oksidirana i prilično je teško naći lijepo razvijene kristale s nekorodiranim plohama. Najbolje očuvani kristali galenita nađeni su u šupljinama rude u Starom Igrčevu (725 m). Kristali s ovog lokaliteta veliki su do 3 cm u promjeru, čija površina je korodirana, oksidirana te prekrivena sitnim krisalima cerusita ($PbCO_3$) (Rečnik, 2010). Sfalerit se javlja kao sitnozrnata masa, žute, sive do svijetlo smeđe boje u neoksidiranim dijelovima rudnog tijela (Rečnik, 2010). Od primarnih sulfida, markazit (FeS_2) i pirit prisutni su u malim količinama, dok su različiti autori izvijestili da su pronašli mikroskopska zrna arsenopirita (FeAsS) (Jicha, 1951), molibdenita (MoS_2) (Duhovnik, 1954) i wurtzita ((Zn,Fe)S) (Zorc, 1955) kao inkluzije u rudnim mineralima. Markazit i pirit mogu se povremeno naći u formi lijepo razvijenih kristala koji su često oksidirani u limonit ($FeO(OH)\cdot nH_2O$). U slojevima škriljavog glinenca kristali pirita su dobro očuvani i svježi. Pirit zamjenjuje fosile ili može biti nađen u formi do 10 mm velikih kristala (Rečnik, 2010).

Slika 7. Galenit iz Mežice (Rečnik, 2010).

3.3. JALOVINSKI MINERALI

Primarni jalovinski minerali su dolomit i kalcit. Dolomit se javlja u formi jednostavnih, do pet milimetara velikih romboedarskih kristala koji su često sedlasto zaobljeni. Bezbojni su ili bijeli te gusto pokrivaju otvorene površine dolomitiziranih vapnenaca ili dolomita (Rečnik, 2010). Kristale dolomita može obrasti kalcit i rijetko barit ili fluorit (CaF_2) (Rečnik, 2010). Fluorit je bezbojan i bogatih formi te se često nalazi u asocijaciji s kalcitom i smithsonitom ($ZnCO_3$) u oksidiranoj cinčanoj rudi u području Srce (gdje su kristali fluorita veliki i do pet mm) (Rečnik, 2010). Mnogo su obilniji i raznovrsniji kristali kalcita koji se formiraju prije, tijekom kao i nakon mineralizacije. Pretpostavljajući da su rasjedi postojali prije infiltracije rudom bogate otopine, vrlo je vjerojatno da je kalcit bio prisutan u tektonski oštećenim zonama vapnenca. Kristali formirani u odsutnosti rudne otopine su često bijeli do bezbojni te se nalaze u šupljinama u stijeni, ali i šupljinama u tektonski oštećenim zonama vapnenca. U ovakvom okolišu, kalcit nasumično prerasta površinu vapnenca i služi kao vezivo između oštećenih fragmenata stijene domaćina formirajući neku vrstu kalcitno – vapnenačke breče. U malim pukotinama ove breče mogu se naći prozirni, dobro razvijeni, morfološki bogati kristali kalcita ponekad obojen limonitom. Ovakav tip kalcita može se naći u svim dijelovima rudnika, ali najbolji primjerci su iz Božićnog rova u Heleni i u Doroteji. Tektonski oštećena zona u Božićnom rovu poznata je po prekrasnim, dijelomično prozirnim kristalima kalcita koji su zbog atipičnog paralelnog srastanja u bazalnom dijelu posebni. Kalcit se javlja u prijelazu između romboedarskog do skalenoedarskog habitusa (Jeršek et al., 2004). Kalcitno – vapnenačka breča javlja se u formi subhorizontalnih cijevi ili većih urušenih šupljina u gornjim dijelovima rudnika. Duž većih rasjeda, gdje su kiselije vode tekle kroz šupljine, može se promatrati jaka korozija kalcita te formiranje gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Kalcit koji kristalizira u prisutnosti rudnih minerala obično sadrži mikroskopske inkluzije galenita i molibdenita (Zorc, 1955). Najljepši primjerci sivog kalcita nalaze se na II.razini u Heleni, Doroteji, Navršniku, Starom Igrčevu i Srcu. Kalcit ove generacije prerašten je wulfenitom i descloizitom (Rečnik, 2010). Asocijacija wulfenita i kalcita je rijetka, te vrlo cijenjena u samom ležištu. Zbog inkluzija u kristalima kalcita u takvim mineralnim asocijacijama, obojeni su od sive do maslinasto zelene boje. Kako je kalcit često prekriven tankim slojem limonita, predviđa se da je kristalizirao prije oksidacije rudnih minerala. Wulfenit se javlja kao akcesorni mineral u Mežici (slika 8) (Rečnik, 2010). Pločasti kristali wulfenita jako su slabo vezani za površinu kalcita te se mogu lako ukloniti s

površine kristala. Tanki film limonita ($FeO(OH)\cdot_nH_2O$) i jordisita (MoS_2) može se naći na kontaktu između wulfenita i kalcita što dodatno oslabljuje njihovo prianjanje.

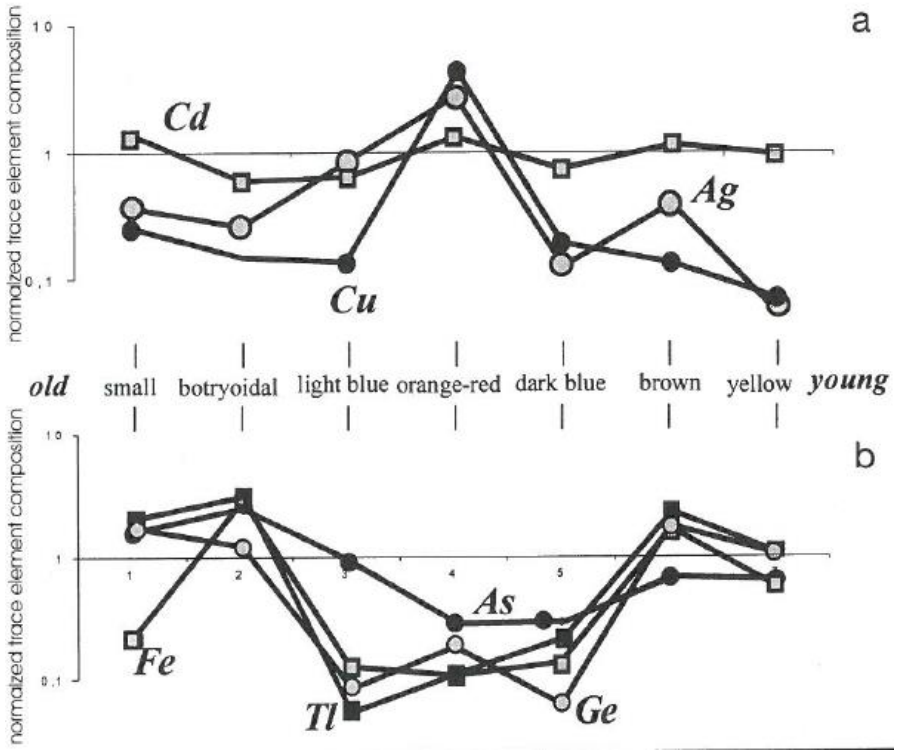
Slika 8. Dipiramidalni, zonalni kristal wulfenita veličine 4 mm na limonitu (Staro Igrčevo) (Rečnik, 2010).

3.4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Sfalerit se može javiti različito obojen i u makroskopskim uzorcima, ali i u mikroskopskim preparatima, od žute, zelene, crvene, ljubičaste do smeđe (Kuhlemann & Zeeh, 1995). Kuhlemann & Zeeh (1995) definirali su 7 tipova sfalerita u Mežici. Prvi tip kristala naziva se „small“ sfalerit i može se odrediti prema veličini kristala (20–40 µm). Ovaj tip luminiscira slično kao i stijena domaćin ili jalovinski karbonat: mutno, žuto ili crveno. Sljedeća četiri tipa, koja su nazvana: „light blue”, “dark blue”, “orange-red” i “brown” mogu se odrediti samo prema luminiscenciji (mjerena fluorescencija u UV i plavom svijetlu te katodoluminiscencija). Posljednja dva tipa sfalerita su koloformni sfalerit („schalenblende“) i „yellow“. Samo „yellow“ sfalerit nastaje u zadnjoj fazi mineralizacije i ne pokazuje luminiscenciju. Svaki od ovih tipova sfalerita pokazuje različite količine elemenata u tragovima (Ag, As, Cd, Ge, Fe, Tl i Cu). „Small“ sfalerit pokazuje najviše vrijednosti Cd, Cu, As, Tl i Ge te nizak sadržaj Ag. Koloformni sfalerit pokazuje najveće koncentracije Fe, As, Tl i Ge, dok su oba „plava“ tipa sfalerita siromašna na elemente u tragovima. „Orange-red“ tip ima najviše udjele Cu, Ag i Cd. „Brown“ tip je relativno obogaćen na Fe, Cd, Tl i Ge, dok „yellow“ tip sfalerita pokazuje srednje vrijednosti za As, Cd, Fe, Ge i Tl te osiromašenje na Ag i Cu. Raspodjela elemenata u tragovima u slijedu svih tipova sfalerita (slika 9) pokazuje porast udjela Ag od „small“ do „orange-red“, a zatim opada udio Ag. Vrijednosti Cu su relativno niske u početku i na kraju slijeda, s maksimumom kod „orange-red“ tipa, dok As, Ge i Tl pokazuju suprotan trend. Udio Fe i Cd ne pokazuje nikakav poseban trend.

Prijašnja mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija u karbonatima, fluoritu i rijetko sfaleritu rezultirala su sljedećim podacima za temperature homogenizacije i salinitete (Zeeh et al., 1998): dobivene su temperature homogenizacije (Th) od 122°–159°C (za rani „small “ sfalerit i sedlasti dolomit) pa sve do >200°C (fluorit iz prve rudne faze); mjerenja fluidnih inkluzija u fluoritu iz druge rudne faze pokazuju nešto niže temperature formiranja, 150°–175°C. Temperature zadnjeg otapanja (Tm) pokazuju relativno nizak salinitet za fluide iz kojih se taložio sfalerit (8–12 wt% NaCl eq.), srednji salinitet za sedlasti dolomit (15–19 wt% NaCl eq.) te lagano povećanje saliniteta tijekom taloženja fluorita (18–21 wt% NaCl eq.) (Zeeh et al., 1998). Izračunata temperatura nastanka varira između 120° i 180°C za fluorit (Zeeh et al., 1998) te 170° do 250°C za karbonatne cemente (Zeeh, 1990). Salinitet otopine povećava se s

dubinom. Prema Jurina (2005) podaci fluidnih inkluzija u kalcitu i wulfenitu dale su eutektike pri temperaturama koje upućuju na to da je otopljeno više od jedne soli (osim hidrohalita prisutan je i $CaCl_2$). Taj sastav je tipičan za hidrotermalne otopine. Vrijednosti saliniteta su neobično niske za ovaj tip ležišta, ispod 1 wt% NaCl, eq. Temperature homogenizacije kod kalcita variraju u rasponu 77° do 280°C, a kod wulfenita u rasponu 127° do 170°C. Osim povišene temperature homogenizacije kod kalcita, dokaz visokim temperaturama fluida je i prisutnost ugljikovodika u nekim inkluzijama (Jurina, 2005).



Slika 9. Raspodjela elemenata u tragovima u svim tipovima sfalerita iz Mežice (Kuhlemann et al., 2001).

Izotopni sastav sumpora, $\delta^{34}S$ javlja se u rasponu od 12,18 do 17,26 ‰ (u baritu iz Mežice; Kuhlemann et al. (2001)), sličan je kasnotrijaskom do ranojurskom sulfatu morske vode ($\delta^{34}S$ između 11-23‰, Cortecci et al. (1981)). Frakcionacija izotopa sumpora tijekom precipitacije sulfatnih minerala iz otopljenog morskog sulfata je najčešće mala (manje od 0,5‰) te često zanemariva. Široki raspon i velike lokalne varijacije izotopnog sastava sumpora u sulfidnim

rudnim mineralima te osiromašenje $\delta^{34}S$ u sulfidima u odnosu na sulfate, kompatibilno je sa izvorom sumpora varijabilnog izotopnog sastava i/ili umiješanosti bakterijske redukcije sulfata (Schroll et al., 1983; Drovenik, 1980). Tipično osiromašenje $\delta^{34}S$ u FeS_2 > PbS > ZnS je suprotno očekivanom trendu (PbS > ZnS > FeS_2) i upućuje na to da termodinamička ravnoteža nije postignuta tijekom formiranja sulfidnih minerala (Kajiwara et al., 1969). Najvjerojatnije je da je izotopni sastav sumpora varirao tijekom različitih faza mineralizacije. Istraživanja izotopa sumpora pokazala su uglavnom negativne vrijednosti $\delta^{34}S$ za sulfide i pozitivne vrijednosti za sulfate (Schroll et al., 1983). Teksturno, vrijednosti $\delta^{34}S$ mijenjaju se kako se povećava intezitet boje i promjenom iz finozrnatog do botriodalnog sfalerita (Kuhlemann et al., 2001). Povećanjem starosti sfalerita, vrijednosti $\delta^{34}S$ opadaju u različitim tipovima sfalerita (Zeeh et al., 1998). Izvor sumpora se mijenjao tijekom različitih faza mineralizacije. Kuhlemann et al. (2001) predložili su da u prvoj fazi mineralizacije sulfidi nastaju redukcijom sulfata iz morske vode, no prisutnost organskih komponenti ne dopušta direktnu termalnu redukciju otopljenog sulfata čak ni ispod 100°C. Da bi marinski sulfat bio izvor sumpora, potrebne su veće temperature i/ili zatvoren sustav frakcionacije gdje bi pri precipitaciji sfalerita koji je obogaćen na ^{34}S bila i povećana redukcija sulfata u sustavu. No veće koncentracije ^{34}S u sulfatu morske vode su tipičnije za kredu i mlađe morske vode, ali i za gornjopermsku do donjotrijasku morsku vodu (Strauss, 1997). Na prijelazu perm-trijas taložili su se evaporiti na području Alpa (Spötl, 1988). Sulfati tih evaporita obogaćeniji su na ^{34}S u odnosu na donjotrijaske marinske sulfate (Cortecci et al., 1981).

Ležište Mežica formirano je tijekom gornjeg trijasa i donje jure za vrijeme cirkulacije hidrotermi u ekstenzijskom režimu kontinentalne kore (Kuhlemann et al., 2001). Fluidi su ispirali Pb i Zn iz podloge permskih i donjotrijaskih klastičnih sedimenata tijekom visoko temperaturnog toka u inicijalnoj fazi ekstenzijske tektonike (srednji/gornji anizik) prepoznate u ostalim područjima južnih Alpi i dravskog područja (Herlec, 2001).

Vrijednosti $\delta^{13}C$ kreću se od 0,5 do 3,4 ‰, a vrijednosti $\delta^{18}O$ variraju između 17,7 i 27,4‰ (Spangenberg & Herlec, 2006). Relativno visoke vrijednosti $\delta^{13}C$ tipične su za marinske karbonate, no kako nisu izmjerene negativne vrijednosti $\delta^{13}C$ u karbonatnim cementima Mežice, Spangenberg & Herlec (2006) zaključili su da su dijagenetske promjene stijene ublažene. Kasni dolomit koji zapunjava šupljine je osiromašen na ^{18}O do 10‰ u usporedbi s jalovinskim i

mineraliziranim dolomitom. Ova izotopna promjena uobičajeno se objašnjava brzom precipitacijom karbonata i/ili rekristalizacijom (i resetiranjem $\delta^{18}O$ vrijednosti) na visokim temperaturama, vjerojatno u kombinaciji s promjenom kemizma porne vode, uključujući promjene pH, f_{o2}, otopljenim CO_2 i ugradnjom izotopno lakše (meteorske) vode i/ili izmjena s organskom tvari ili silikatima, ali i izotopna frakcionacija tijekom metabolizma kisika kod većine bakterija koje reduciraju sulfate također može doprinjeti osiromašenju karbonata na ^{18}O (Spangenberg & Herlec, 2006).

4. UZORCI I METODE ISTRAŽIVANJA

Prilikom izrade ovog rada korištene su sljedeće metode:

1. Optička istraživanja u reflektiranom svijetlu
2. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM)
3. Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD)
4. Mikrotermometrijske analize

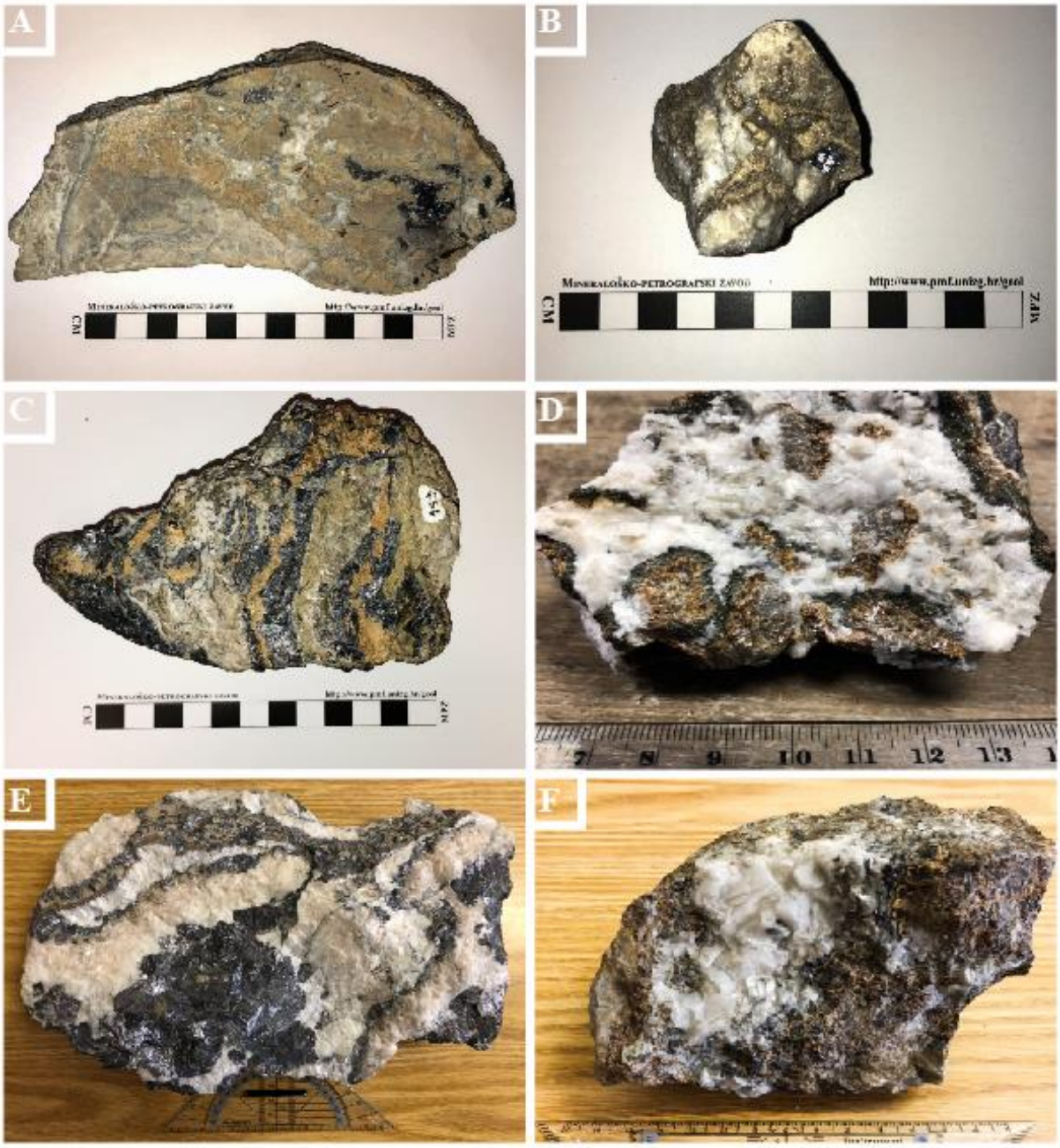
Uzorci Me 156 RZ (slika 10a) i Me 160 RZ (slika 10b) su uzeti iz rudnog tijela Union. Iz njih su ispiljene pločice koje su dalje korištene za mikrotermometrijska mjerenja, rudnu mikroskopiju te SEM analizu. Teksture koje su uočavaju na oba uzorka su teksture zamjene te brečijacija. Glavninu uzorka čini sfalerit koji je sitnozrnati, obojen u različitim nijansama žute do svijetlo smeđe boje. Prisutan je i galenit koji, kao i sfalerit, ima masivan izgled (ne razaznaju se kristali golim okom). Stijena domaćin je dolomit. Mineralizacija i stijena domaćin su ispresjecani mnoštvom sitnih žilica kalcita. No kalcit je osim u žilama, prisutan u vidu zapunjavanja otvorenog prostora. Takav kalcit ima kristale velike dovoljno da se mogu raspoznati golim okom. Na kontaktu sfalerita i karbonata nalazi se crni rub za koji je pretpostavljeno da je riječ o piritnom rubu.

Uzorak Me 153 RZ (slika 10c) pokazuje djelomično stratiformnu teksturu gdje su vidljiva 3 različita sloja – sfalerit, galenit, te kalcit. Tamnije obojeni sfalerit je okružen masivnim galenitom koji je u kontaktu sa svijetlije obojenim sfaleritom ili kalcitom. Kristali kalcita su veći u odnosu na sitnozrnati sfalerit i galenit.

Uzorak Me 34 RZ (slika 10d) sastavljen je većinom od kristalića kalcita milimetarskih dimenzija. Sfalerit je u ovom uzorku imao najkrupnije kristale (gledano usporedno s ostalim uzorcima koji su korišteni pri izradi ovog diplomskog rada). Boja sfalerita mijenja se od središta prema van. U središtu je žućkasto obojen, zatim prelazi u narančastu, pa u narančasto-smeđu boju, a na samom rubu je tamno sive, gotovo crne boje.

Uzorak Me 7374 (slika 10e) prikazuje teksturu zapunjavanja otvorenog prostora. Glavninu uzorka čine galenit i kalcit, dok se sfalerit javlja u manjoj mjeri.

Uzorak Me 7368 (slika 10f) sastoji se od krupnijih kristala “blocky” kalcita i koloformnog sfalerita. U većini slučajeva kod koloformnog sfalerita može se uočiti kako je središte tamnije obojeno (gotovo crno), a prema van kristali postaju žuto obojeni, te na samom rubu su smeđe obojeni. Sfalerit je mikro do kriptokristalast. Na manjim djelovima uzorka prepoznata je stijena domaćin, dolomit.



Slika 10. Prikaz uzoraka koji su korišteni za daljnje analize. A) Uzorak Me156 RZ; B) Uzorak Me160 RZ; C) Uzorak Me153 RZ; D) Uzorak Me 34RZ; E) Uzorak Me 7374; F) Uzorak Me 7368.

Tablica 1 prikazuje popis uzoraka te analize koje su vršene na svakom od njih.

Tablica 1. Popis uzoraka i analize koje su korištene.

Makrouzorak	***Naziv uzorka***	***Rudna mikroskopija***	***SEM***	***RTG***	***Mikrotermometrija***
Nepoznato rudno tijelo	Me-R1a	+			
	Me-R1b	+	+		
	Me-R2	+			
	Me-R3	+			
	Me 153RZ-ss			+	
	Me 153RZ-ts			+	
Rudno tijelo Union	Me-U1	+	+		+
	Me-U2	+	+		+
	Me-U3	+			+
	Me-sph			+	
	Me-gal			+	
	Me-karb			+	
	Me 156RZ-rub			+	
	Me 156RZ-rub			+	
	Me 156RZ-py			+	
	Me 160RZ-ss			+	
	Me 160RZ-ts			+	
Kalcit	K21/4				+
	K31/10				+
	K31/6				+
Uzorci iz Hrvatskog prirodoslovnog muzeja (HPM)	Me7374			+	
	Me7368			+	
Mineraloška zbirka PMF	Me 1483 MZ-ts			+	
	Me 1483 MZ-ss			+	
Rudna zbrika PMF	Me 34 RZ-gal			+	
	Me 116 RZ-gal			+	
	Me 116 RZ-karb			+	
	M2 sph			+	
	M2 rub			+	
	M2 karb			+	

4.1. OPTIČKA ISTRAŽIVANJA U REFLEKTIRANOM SVJETLU

Rudnim mikroskopom proučavaju se opâki minerali. Optička svojstva koja su specifična u uvjetima rudne mikroskopije, a promatraju se bez uključenog analizatora su refleksija, bifleksija i reflektivni pleokroizam. Refleksija se izražava stupnjem refleksije što je odnos reflektiranog i ukupnog svjetla koji padne na mineral, a izražava se u postocima. Kvantitativno se određuje uspoređujući refleksije standarda sa refleksijom promatranog minerala. Birefleksija se zapaža prilikom rotacije minerala u uvjetima reflektirane svjetlosti kao promjena u refleksiji minerala. Reflektivni pleokroizam je opažanje u promjeni boje minerala sa zakretanjem mikroskopskog stolića za 90°. U uvjetima ortoskopije također se promatraju boje minerala, sjaj i tvrdoća. S uključenim analizatorom promatraju se efekt anizotropije i unutrašnji refleksi. Izotropni minerali pod ukrštenim nikolima zakretanjem mikroskopskog stolića za 360° ostaju tamni, kod anizotropnih minerala u istim uvjetima uočava se promjena inteziteta boje za 90°. Ta pojava naziva se efekt anizotropije. Na poliranim površinama postoje pukotine oštećenja, kroz njih prolazi svjetlost koja se reflektira i uočava se prava boja minerala u obliku malenih iskri.

Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Iz stijena su ispiljene pločice koje su ručno brušene emulzijom vode i brusnog praha raznih granulacija. Nakon toga su se uzorci polirali na kromu, a zatim dijamantnim pastama. S donje strane pločice, uzorak se pričvrsti na predmetno stakalce što ravnije te je tada spreman za mikroskopiranje. Mikroskopiranje i fotografiranje preparata odrađeno je na Odsjeku za geoznanosti Arktičkog sveučilišta Norveške u Tromsu (Department of Geosciences, UiT The Arctic University of Norway in Tromsø) koristeći mikroskop Leica DMLP (slika 11).

Slika 11. Mikroskop korišten za rudnu mikroskopiju.

4.2. PRETRAŽNA (SKENIRAJUĆA) ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA - SEM

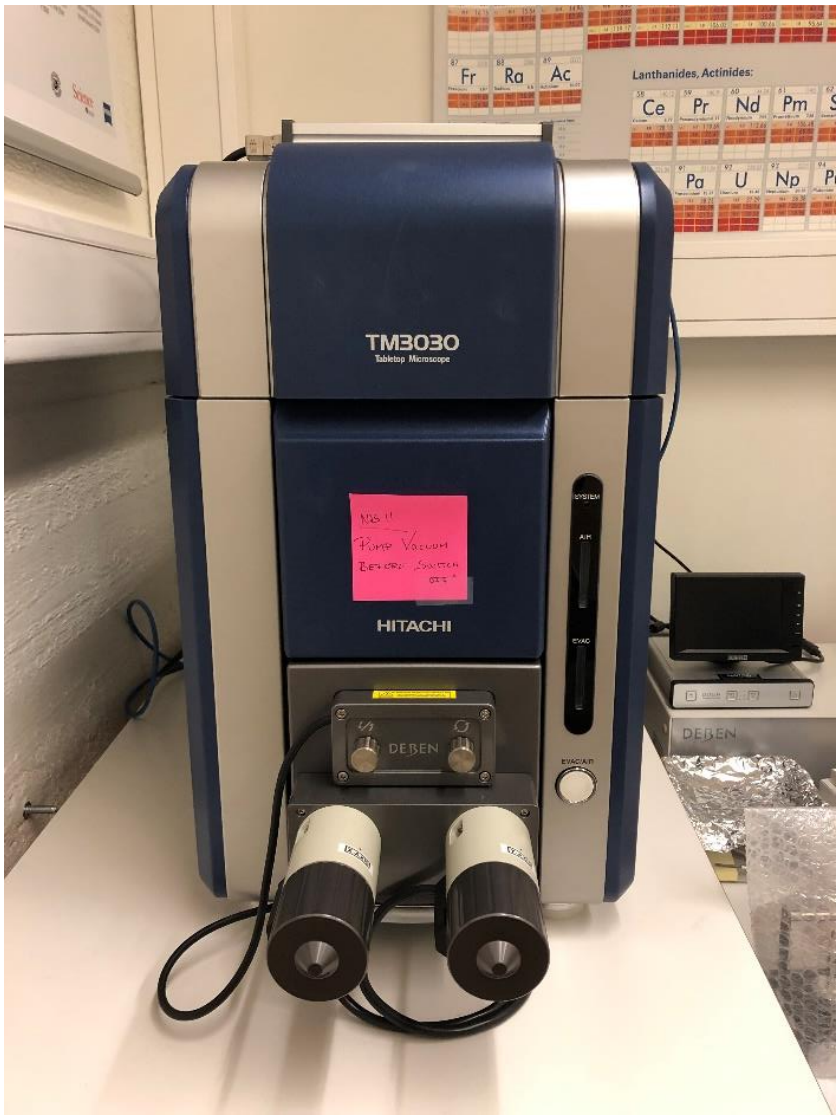
Rad pretražnog (skenirajućeg) elektronskog mikroskopa (SEM) zasniva se na vrlo preciznom pretraživanju površine uzorka fokusiranim snopom elektrona. Snop pobuđuje elektrone atoma iz uzorka i predaje im energiju koja se nakon interakcije emitira iz uzorka na nekoliko načina, među ostalima: povratno-raspršeni elektroni, sekundarni elektroni, katodoluminiscentno svijetlo i rendgenske zrake. Tako nastali signali iz uzorka mjere se određenim detektorima te se uz pomoć mikroprocesora stvara virtualna slika. Uređaj se sastoji od elektronske kolone, komore za uzorke, jednog ili više detektora i sustava za promatranje. Prije umetanja uzorka u komoru, uzorak je potrebno napariti zlatom ili ugljikom zbog izbjegavanja nakupljanja elektrona na površini uzorka te zbog povećanja vodljivosti.

Osim relativno jednostavne pripreme uzoraka (isti uzorci koji su korišteni i za rudnu mikroskopiju), glavne prednosti eletronske mikroskopije su dubinska oštrina i visoka rezolucija, te analiza kemijskog sastava pomoću EDS detektora. Mane SEM-a su nemogućnost detekcije laganih elemenata (H, He i Li), te vrlo visoka cijena samog instrumenta.

Energetsko disperzivni spektrometar (EDS) je detektor pomoću kojeg se, u kombinaciji sa SEM-om, kvalitativno i kvantitativno određuje kemijski sastav analiziranog uzorka. Za određivanje kemijskog sastava EDS koristi rendgenske zrake nastale pri međudjelovanju elektronskog snopa i uzorka. Moguće je kvalitativno utvrditi kemijske elemente iznad berilija ($Z>4$) ako su prisutni u dovoljnoj količini, u pravilu >0,2 tež.%. Ovisno o potrebama moguće je analizirati pojedinu točku, liniju ili napraviti mapu elemenata određene površine uzorka. Svaki kemijski element ima karakteristično KαI i KαII rendgensko zračenje na temelju kojeg se razlučuje prisustvo elemenata.

Eksperimentalni uvjeti

Za potrebe ovog rada korišten je pretražni elektronski mikroskop HITACHI TM3030 Tabletop Microscope koji se nalazi na Odsjeku za geoznanosti Arktičkog sveučilišta Norveške u Tromsu (slika 12).



Slika 12. Pretražni elektronski mikroskop (HITACHI TM3030 Tabletop Microscope) koji je korišten u istraživanju.

4.3. DIFRAKCIJA RENDGENSKIH ZRAKA NA PRAHU (XRPD)

Rendgenska difrakcijska analiza je metoda određivanja vrste i strukture krute tvari. Pomoću nje se kristalne tvari mogu i kvalitativno i kvantitativno analizirati, ali njena najveća primjena je u određivanju kristalne strukture. Kada snop rendgenskih zraka padne na kristal dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Rezultat takve analize je rendgenogram iz kojeg se prema visini i položaju difrakcijskih maksimuma mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.

Dvije različite kristalne tvari, zbog različitog rasporeda ili vrste atoma, nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu rendgensku sliku. Na tome se temelji kvalitativna identifikacija spojeva. Sustav identifikacije nepoznate kristalne supstance na temelju snimljenog rendgenograma, u današnje je vrijeme u potpunosti razrađen zbog velikog broja kristalnih spojeva. Za identifikaciju se koristi Hanawalt sustav u kojem su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku *d* najjačeg intenziteta. Iz rendgenograma se najprije odrede kutevi θ, a zatim se preko Bragg-ove jednadžbe izračunaju međuplošne udaljenosti *d*. Vrijednosti međuplošnih udaljenosti se uspoređuju za 3 difrakcijska maksimuma najjačeg intenziteta, te se na taj način dolazi do naziva i kemijske formule spoja, te broja PDF (eng. *powder diffraction file*) kartice (PDF2, ICDD, 2004). Kartica sadrži sve *d* vrijednosti faze, Millerove indekse h, k i l, te parametre jedinične ćelije. Na taj način identificirana je nepoznata faza.

Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Izdvojene faze bilo je potrebno usitniti u ahatnom tarioniku. Difrakcijski podaci za sve uzorke su prikupljeni pomoću difraktometra za prah Philips PW 3040/60 X'Pert PRO. Korišteno je bakreno zračenje (λCuKα1 = 1,54055 Å) pri 40 kV i 40 mA. Uzorci su snimani pomoću „spinnera“, uređaja za rotaciju uzorka koji omogućava postizanje bolje statistike prilikom prikupljanja difrakcijskih podataka, što je izuzetno korisno kod uzoraka u malim količinama. U “spinner” je umetnuta silicijeva pločica izbrušena mimo mrežnih ravnina što onemogućava difrakciju s takve pločice, a istodobno postiže jako dobar odnos signal/šum. Uzorci su snimani u rasponu 4 do 65° 2θ. Korišten je korak od 0.02° 2θ, dok je vrijeme rotacije “spinnera” bilo 1 s. Analiza difraktograma je provedena uz pomoć računalnog programa X'Pert HighScore Plus (PANALYTICAL, 2004).

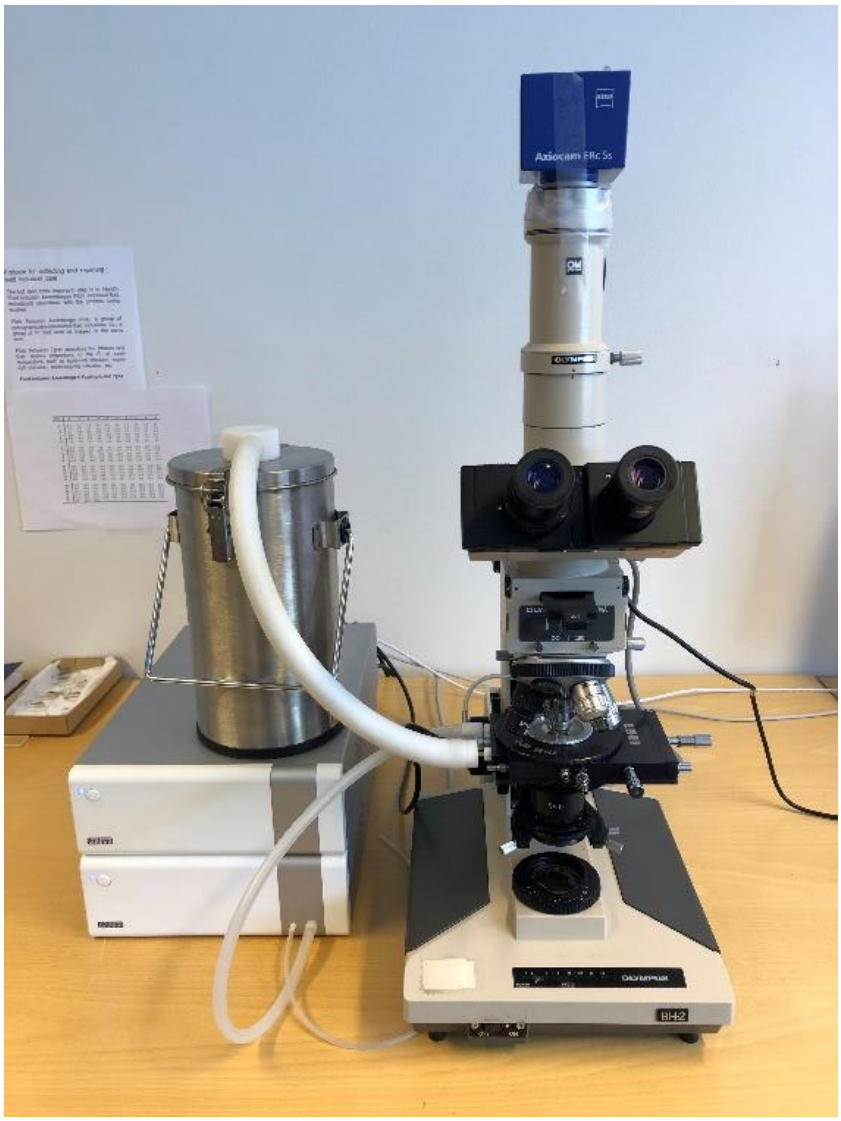
4.4. MIKROTERMOMETRIJSKE ANALIZE

Mikrotermometrija je osnovna metoda u istraživanjima fluidnih inkluzija, a temelji se na proučavaju faznih promjena uslijed kontrolirane promjene temperature. Mikrotermometrijski podaci mogu se koristiti za određivanje uvjeta nastanka minerala samo u slučaju kada su zadovoljene slijedeće pretpostavke: 1. Fluid je u trenutku zahvaćanja bio homogen (osim u slučaju zahvaćanja iz ključajućeg sustava); 2. Kemijski sastav inkluzije nije se mijenjao od trenutka zahvaćanja; i 3. Volumen inkluzije nije se mijenjao od trenutka zahvaćanja.

Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Mikrotermometrijska mjerenja vršena su na Linkam THMS 600 stoliću spojenom na Olympus BH-2 mikroskop na Odsjeku za geoznanosti Arktičkog sveučilišta Norveške u Tromsu (slika 13). U komori stolića nalazi se ploča za grijanje koja omogućava kontrolirano zagrijavanje uzorka do temperature od +600ºC. Osim grijanja uzork se može i hladiti do temperature od -180°C pomoću tekućeg dušika. Instrument omogućuje preciznu kontrolu brzine hlađenja i grijanja, s preciznošću od ±0,2ºC.

Analiza fluidnih inkluzija (FI) provedena je u nekoliko koraka. Prvi korak sastoji se od pripreme uzoraka. Iz stijena su ispiljene pločice ili otkalani komadići kristala koji su ručno brušeni emulzijom vode i brusnog praha raznih granulacija. Nakon toga su se uzorci polirali na kromu, a zatim dijamantnim pastama. Postupak je ponovljen i s druge strane preparata sve do debljine od 300 μm. Sljedeći korak bila je optička mikroskopija temeljem koje je određena veličina, količina i oblik inkluzija u pojedinim mineralima u stijeni. Zatim se pristupilo mjerenjima. Uzorci su se prvo hladili do temperature od -100°C, nakon čega su se zagrijavanjem vraćali do sobne temperature (na oko 23°C). U tom periodu grijanja, bilježila se temperatura zadnjeg otapanja leda (T_m). Zatim se dalje temperatura povećavala sve dok se inkluzija nije homogenizirala, odnosno do temperature homogenizacije (T_h).

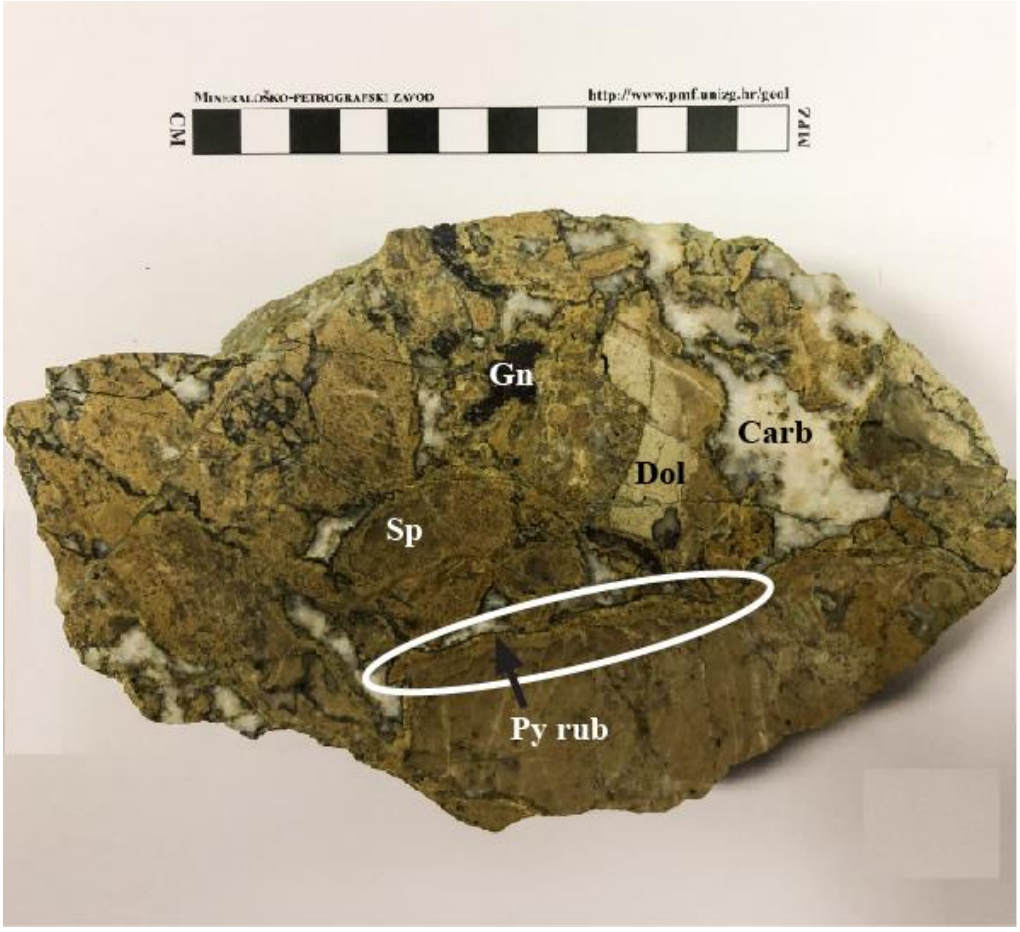


Slika 13. Mikroskop sa stolićem za mikrotermometrijsko istraživanje fluidnih inkluzija na kojem su rađena mjerenja.

5. REZULTATI

5.1. TEKSTURE MAKROSKOPSKIH UZORAKA

Uzorci iz rudnog tijela Union interpretirani su kao breča (slika 14) čiji su fragmenti različitih veličina (2,5 do 11 cm), te poluuglatog do nepravilnog oblika. Fragmenti breče su hidrotermalno izmijenjeni karbonati domaćini s orudnjenjem ("replacement" ruda) u kojima su mjerene fluidne inkluzije. Breča je klastpotporna. Matriks čine postrudni karbonati (kalcit) koji su krupnozrnatiji u odnosu na sfalerit. Matriks također zapunjava i otvoreni prostor. Na samom rubu klasta uočen je reakcijski rub (zaokruženo na slici 14). Taj reakcijski rub čine pirit i rekristalizirani sfalerit čija zrna su veća u odnosu na sfalerit iz sredine klasta te je drugačije obojen (svijetlije smeđa do žuta boja).

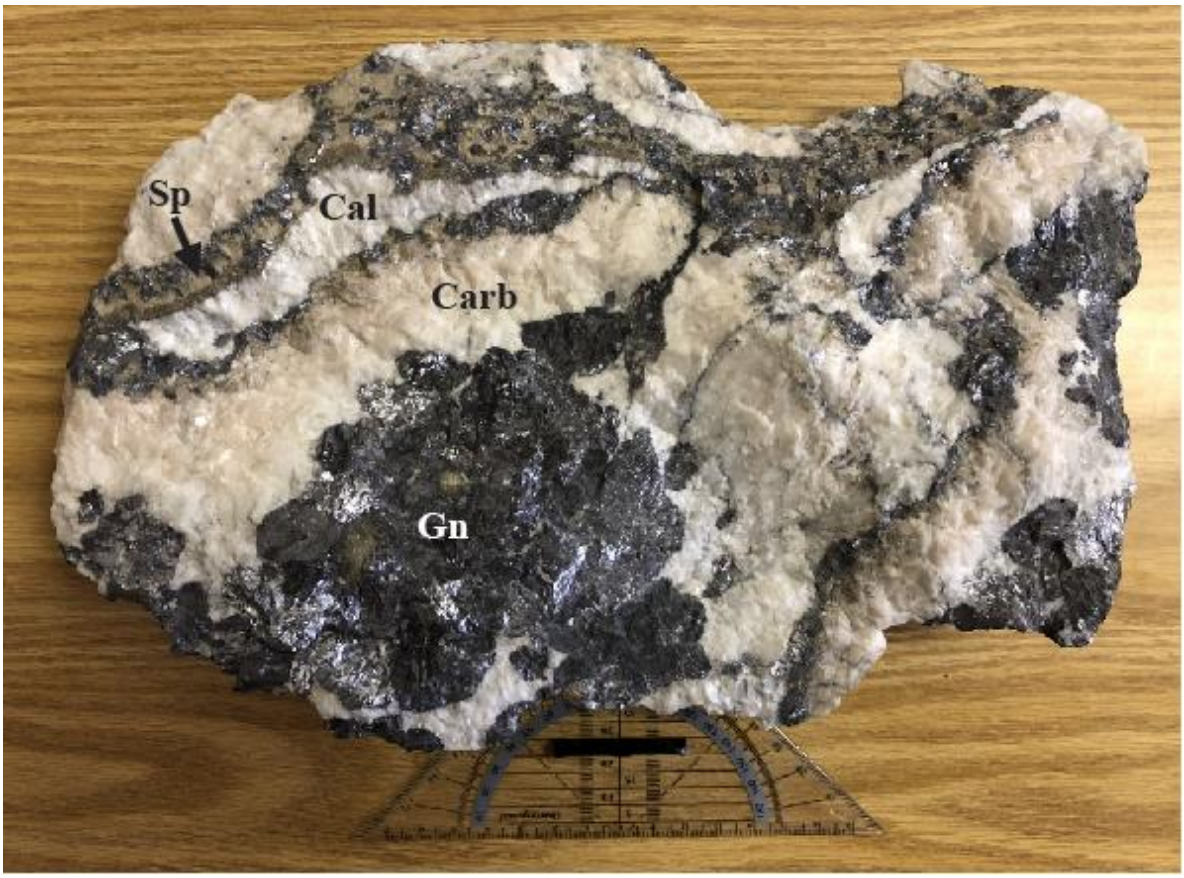


Slika 14. Uzorak breče iz rudnog tijela Union sa zaokuženim rekacijskim (piritnim) rubom. (Sp-sfalerit, Gn-galenit, Dol-dolomit, Carb-karbonat, Py-pirit)

Koloformna tekstura je česta u Mississippi Valley tipu ležišta, a ukazuje na brzu precipitaciju iz podhlađenog i/ili kemijski prezasićenog fluida. U olovno-cinčanom ležištu Mežica različito obojeni sfalerit tvori koloformnu teksturu bubrežastog izgleda (slika 15, zaokruženo) gdje možemo uočiti ritmičnu izmjenu kriptokristalastog sfalerita. Takva tekstura ukazuje na rast minerala iz fluida u otvorenom prostoru. Različito obojen sfalerit znak je sekvencijskog rasta minerala kao posljedice promjena uvjeta tokom precipitacije (te promjena udjela željeza u fluidu).

Slika 15. Koloformna teksutra (zaokruženo) na uzorku iz HPM-a.
(Cal-kalcit)

Na slici 16 vidljive su teksture zapunjavanja otvorenog prostora. Pukotine, kaverne i žile ispunjene su postrudnim karbonatima – kalcitom. Kalcit je krupnozrnatiji u odnosu na ostale minerale koji čine uzorak.



Slika 16. Tekstura zapunjavanja otvorenog prostora (uzorak iz HPM-a).
Sp-sfalerit, Cal-kalcit, Carb-karbonat, Gn-galenit

5.2. OPTIČKA ISTRAŽIVANJA U REFLEKTIRANOM SVJETLU

Rudnom mikroskopijom proučavano je sedam uzoraka: Me-R1a, Me-R1b, Me-R2, Me-R3, Me-U1, Me-U2 te Me-U3. Na slikama 17 i 18 su prikazane reprezentativne fotografije utvrđenih minerala, te tekstura (uzorci Me-R1b i Me-U1). Određeni su rudni minerali sfalerit, galenit te pirit, a uz njih je prisutan karbonat. U tablici 2 prikazana su mikroskopska svojstva opaženih rudnih minerala u reflektiranom svjetlu.

Tablica 2. Mikroskopska svojstva opaženih minerala u reflektiranom svjetlu modificirano prema Craig & Vaughan (1994)

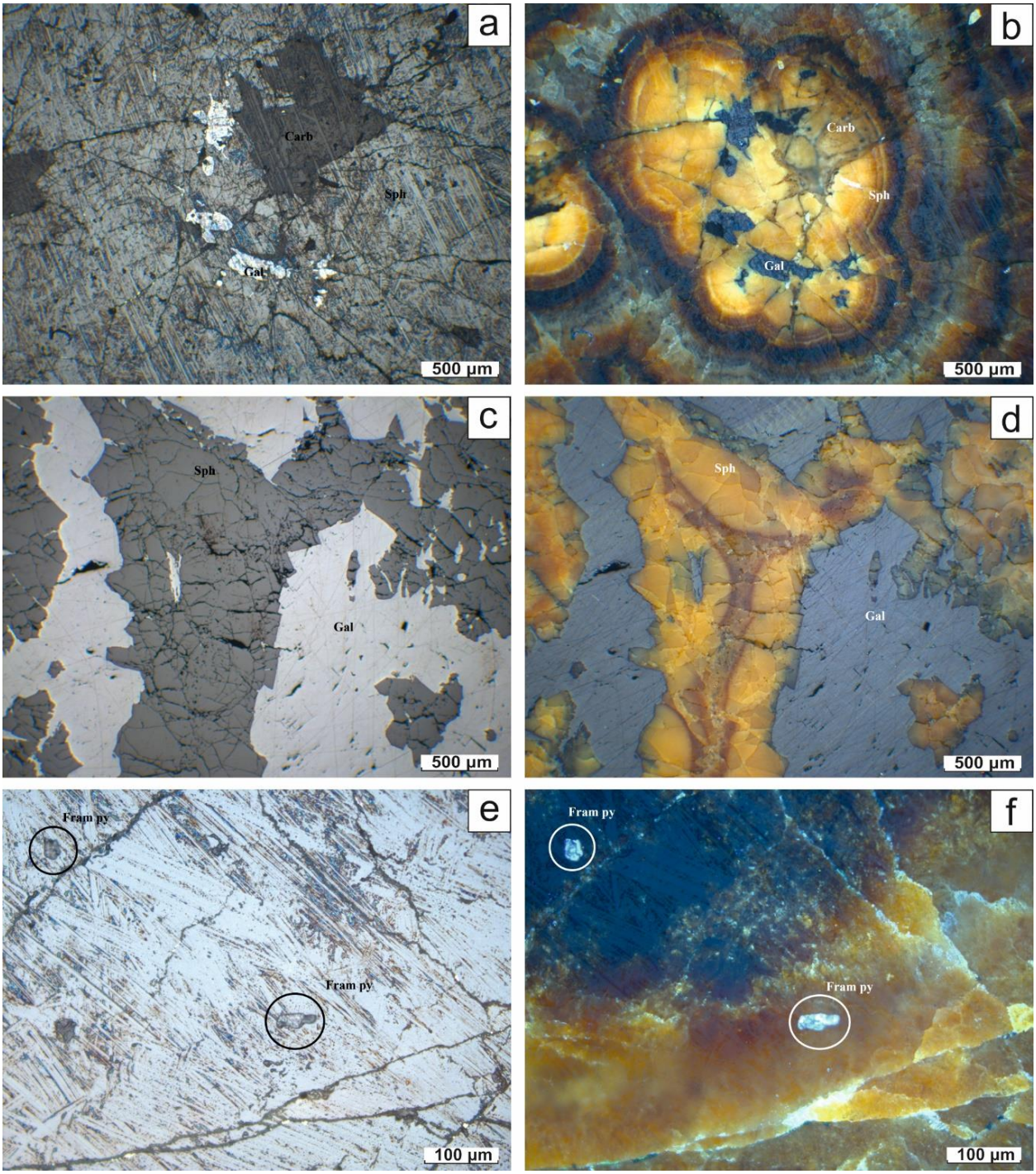
IME MINERALA (FORMULA)	**BOJA**	**BIREFLEKSIJA/ PLEOKROIZAM**	**EFEKT ANIZOTROPIJE**	**UNUTARNJI REFLEKSI**	**REFLEKSIJA**
galenit (PbS)	bijela	nije prisutno	izotropan, ali slaba anomalna anizotropija može biti prisutna	nisu prisutni	42.9 42.1
pirit (FeS_2)	žućkasto bijela	nije prisutno	često slabo anizotropan; plavo-zelen do narančasto-crven	nisu prisutni	51.7 53.5
sfalerit (ZnS)	sivi, često sa smeđom nijansom	nije prisutno	izotropan	česti; žuto-smeđi do crveno-smeđi	16.6 16.3

Većinu uzorka **Me-R1a** čine galenit i sfalerit. Kristali sfalerita su alotriomorfnog oblika, različite veličine, te raspucani, tj. izlomljeni na sitne nepravilne komadiće. S uključenim analizatorom, unutranji refleksi su u različitim tonovima žute boje. Na kontaktu s galenitom javlja se u vidu koloformne teksture. Galenit je bijele boje, a s uključenim analizatorom je crn. Ne mogu se razaznati kristali već izgleda kao homogena masa. Vidljiva su trokutasta udubljenja koja su znak kalavosti po (100). Pirit se javlja u obliku framboidalnog pirita. Dolazi u kružnim do ovalnim formama, pojedinačnih euhedralnih zrna. Uz ove rudne minerale, prisutan je karbonat koji je tamnije sive boje s isključenim analizatorom.

Uzorak **Me-R1b** sastoji se od sfalerita, galenita, karbonata i pokojeg zrna framboidalnog pirita (slika 17). Sfalerit se javlja u vidu koloformne teksture, s različitim nijansama boje (od žute, smeđe do gotovo crne; slika 17b, 17d). Kristalići su različite veličine, hipidiomorfni do alotriomorfni. Uočeno je da je sfalerit na kontaktu s karbonatima svijetlije žute boje. Kod galenita su vidljiva trokutasta udubljenja zbog posljedice poliranja i prisutnosti kalavosti (slika 17c). Framboidalni pirit javlja se i u galenitu i sfaleritu te dolazi u vidu pojedinačnih zrna ili kao nakupine (slika 17e, 17f). Karbonati su tamnije sive boje, sitnokristalasti sa alotriomorfnim zrnima. Mogu se opaziti teksture zapunjavanja te dolazi kao ispuna manjih žila u sfaleritu i galenitu.

Uzorak **Me-R2** sličan je kao i prethodno opisana dva uzorka. Jedina razlika bila bi što se framboidalni pirit javlja u nizu kroz galenit i na samom rubu uz njega.

U uzorku **Me-R3** prevladavaju sfalerit i karbonati s nešto malo galenita. Sfalerit dolazi kao tekstura zamjene karbonata, što je i karakteristično za ovaj tip ležišta. Također je uočeno da je svijetliji sfalerit sitnozrnatiji u odnosu na tamniji sfalerit.

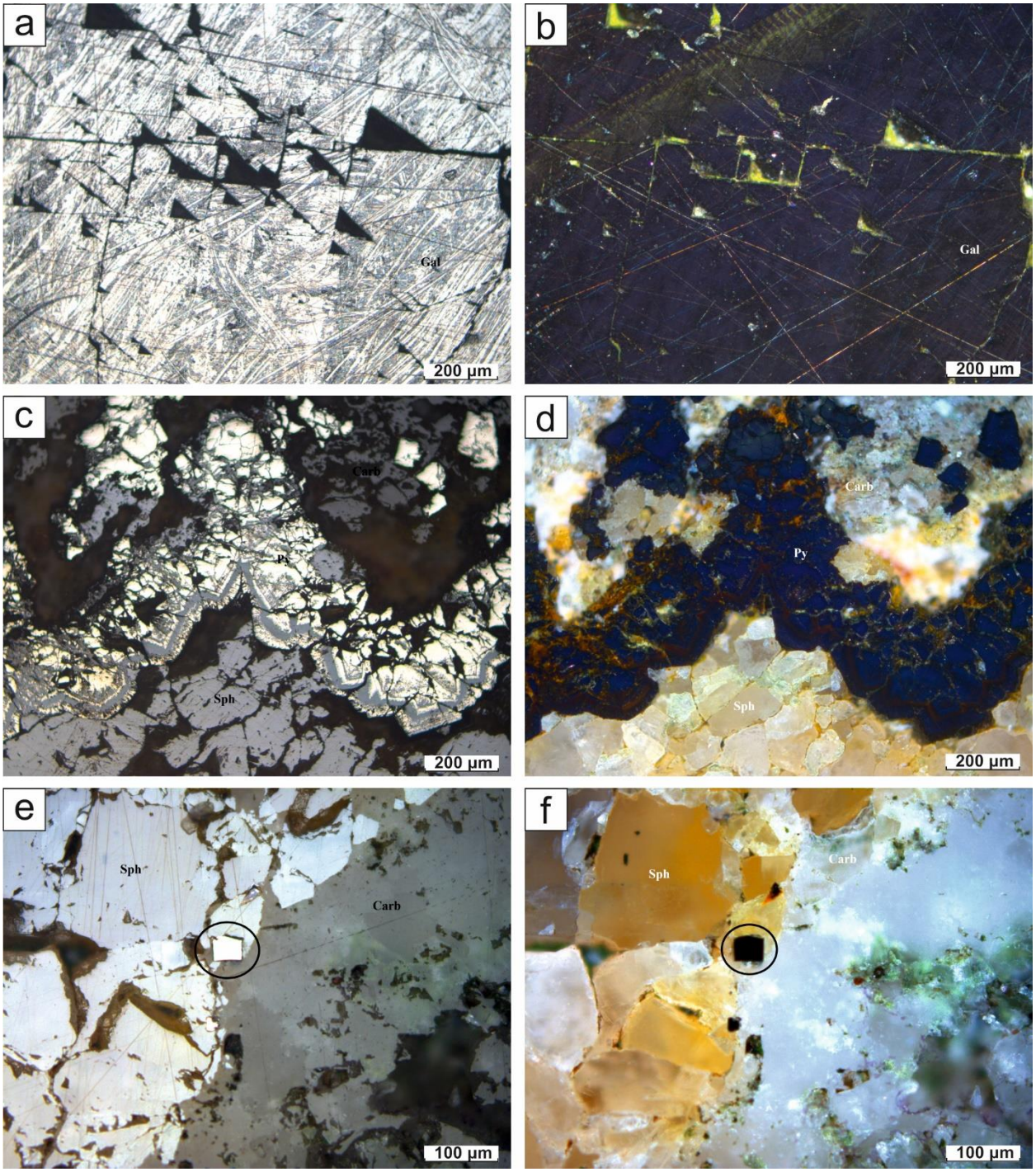


Slika 17. Uzorak Me-R1b promatran u reflektiranom svijetlu. a) Koloformni sfalerit (sph), galenit (gal) i karbonat (karb) promatrani bez analizatora; b) Koloformni sflaerit, galenit i karbonat promatrani s analizatorom; c) Sfalerit i galenit promatrani bez analizatora; d) Sfalerit i galenit promatrani s analizatorom; e,f) Zrna framboidalnog pirita (zaokruženo) promatrani bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno).

Uzorak **Me-U1** čine glavninom sfalerit i karbonati (slika 18). Zrna sfalerita su alotriomorfna i okružena su karbonatima koji se još javljaju i kao zapuna žila. U ovom uzorku uočen je neobičan rub oko sfalerita. Riječ je o piritnom rubu koji je "isprepleten" sa sfaleritom (slika 18c, 18d). Galenit dolazi u obliku alotriomorfnih zrna te su vidljiva trokutasta udubljenja (slika 18a). Framboidalni pirit javlja se u sfaleritu, bliže piritnom rubu kao pojedinačna zrna oblika suze.

Uzorak **Me-U2** sličan je uzorku Me-U1 jedino je razlika ta što su veća zrna karbonata oko manjih alotriomorfnih zrna sfalerita, te odsutnost galenita u uzorku.

I posljednji uzorak **Me-U3** sastoji se od sfalerita i karbonata. Zrna sfalerita su hipidiomorfna do alotriomorfna te se nalaze unutar karbonata (tekstura zamjene). Na samom kontaktu s karbonatima, zrna su tamnija (razlika se ne vidi bez analizatora). Karbonati imaju mozaičnu građu te su zrna veća u odnosu na zrna sfalerita.



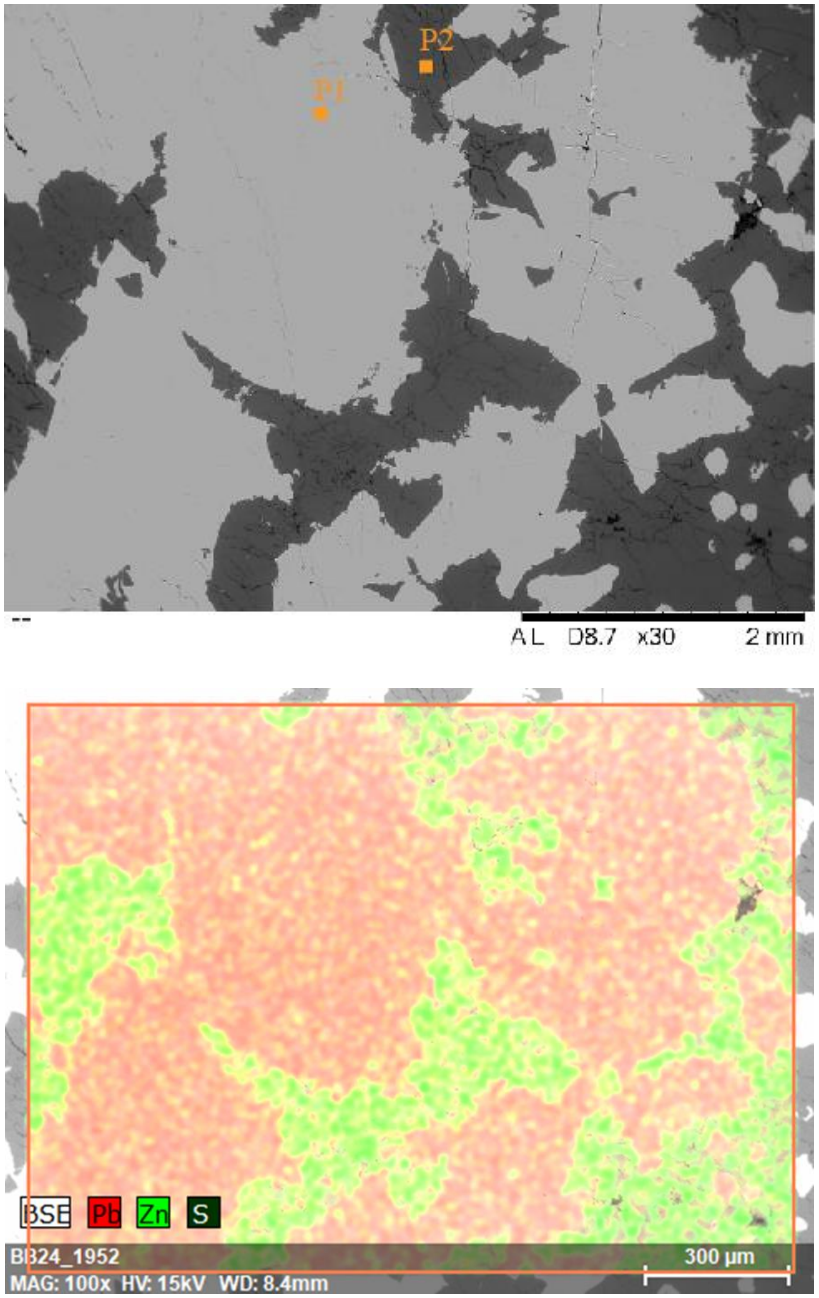
Slika 18. Uzorak Me-U1 promatran u reflektiranom svijetlu. a, b) Galenit (gal) s vidljivim trokutastim udubljenjima promatran bez analizatora (desno) i s analizatorom (lijevo); c, d) Piritni rub promatran bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno); e, f) Kristal pirita (zaokruženo) promatran bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno)

5.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA - SEM

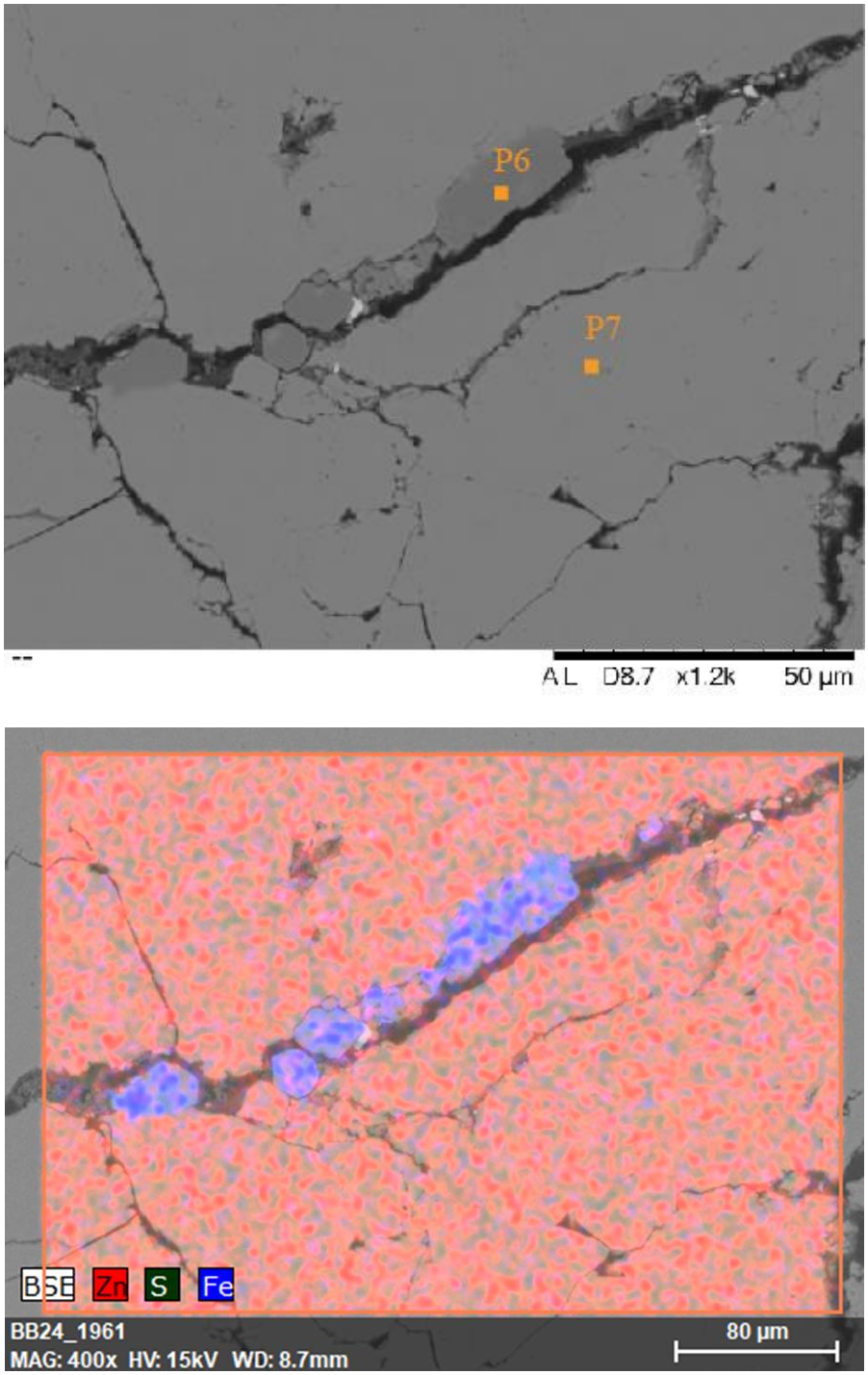
EDS detektorom analizirana su tri uzorka: Me-R1b, Me-U1 i Me-U2. Rađene su mape i točkaste analize. Prikaz rezultata točkastih analiza dan je u tablici 3, a prikaz točaka s odgovarajućim EDS mapama nalazi se na slikama 19 – 28.

Tablica 3. Prikaz rezultata točkaste analize na SEM+EDS u atomskim težinskim postotcima (at. tež.%).

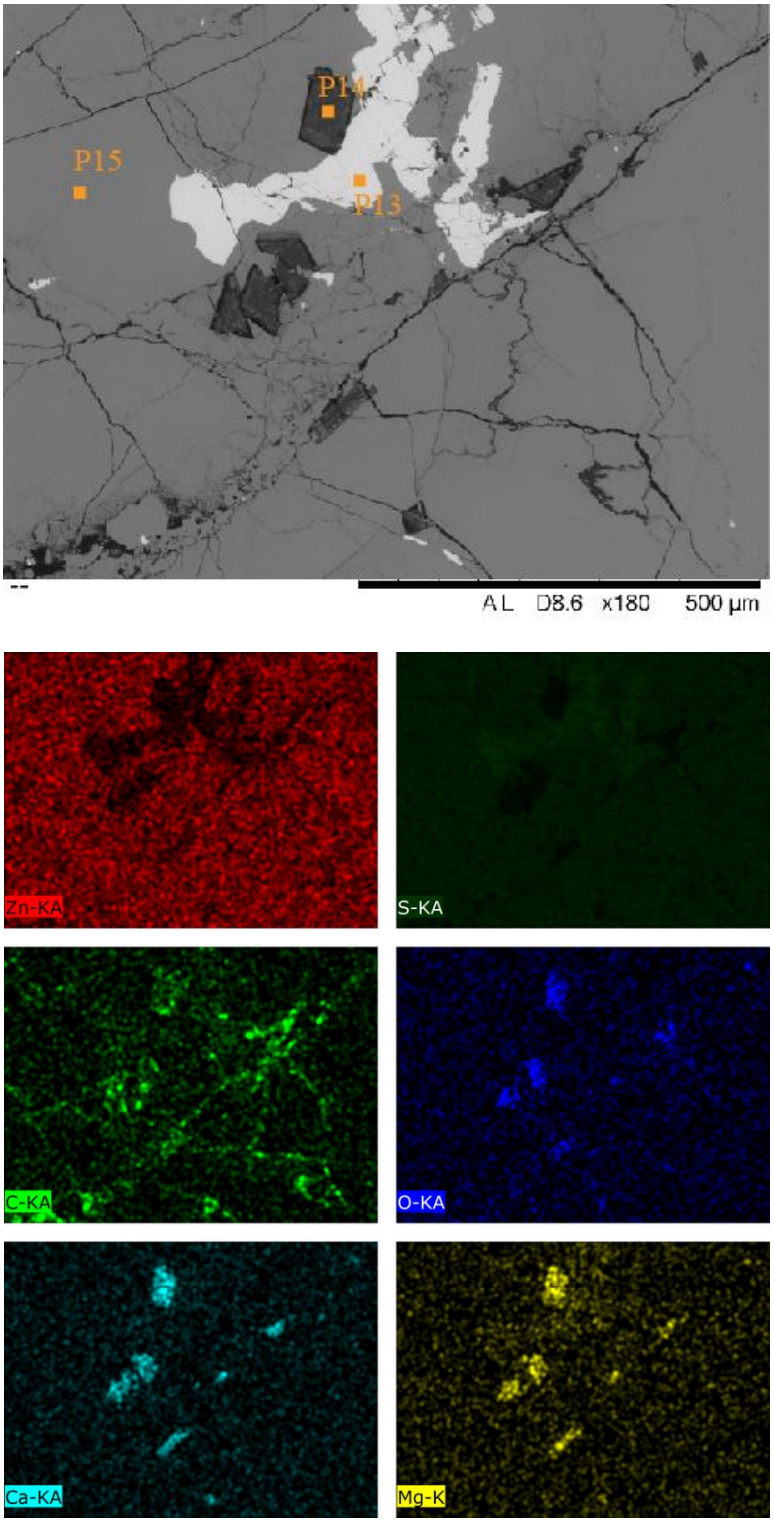
UZORAK	C	O	Mg	Zn	Pb	S	Fe	Ca	Cd	Slika
Me-U1-1-P1	21.95	31.35		2.88		26.46	17.36			23
Me-U1-P2	59.75	35.41	2.28					2.57		23
Me-U1-1-P3				51.06		47.48	1.19		0.27	23
Me-U1-1-P4						63.68	36.17			23
Me-U1-2-P5					60.03	39.97				24
Me-U1-2-P6				52.11		47.89				24
Me-U1-2-P7	10.7	57.85		3.3		7.52	20.63			24
Me-U1-2-P8	21.44	14.3		1.41		41.68	21.17			24
Me-U2-2-P1	18.61	59.75	9.48					12.16		25
Me-U2-2-P2	19.61	58.5	0.71					21.18		25
Me-U2-3-P3					58.11	41.89				26a
Me-U2-5-P5	64.5	30.07				0.32		5.11		27
Me-U2-9-P5	80.26	13.29		3.45		3				28
Me-U2-10-P6					46.35	53.65				
Me-R1b-1-P1					56.06	43.94				19
Me-R1b-1-P2				46.05		53.95				19
Me-R1b-2-P3				51.7		48.3				26b
Me-R1b-2-P4					58.57	41.43				26b
Me-R1b-3-P6				16.94		58.4	24.66			20
Me-R1b-3-P7				53.4		46.6				20
Me-R1b-4-P8				19.29	39.94	43.77				26c
Me-R1b-4-P9				52.11		47.89				26c
Me-R1b-5-P11				53.23		46.77				22
Me-R1b-5-P12	19.97	60.67	9.66					9.71		22
Me-R1b-6-P13				18.67	38.41	42.91				21
Me-R1b-6-P14	19.84	60.9	8.87					10.39		21
Me-R1b-6-P15				51.32		48.68				21
Me-R1b-7-P16				19.15	37.49	43.35				26d
Me-R1b-7-P17				50.46		49.54				26d
Me-R1b-7-P18				22.99	35.36	41.65				26d



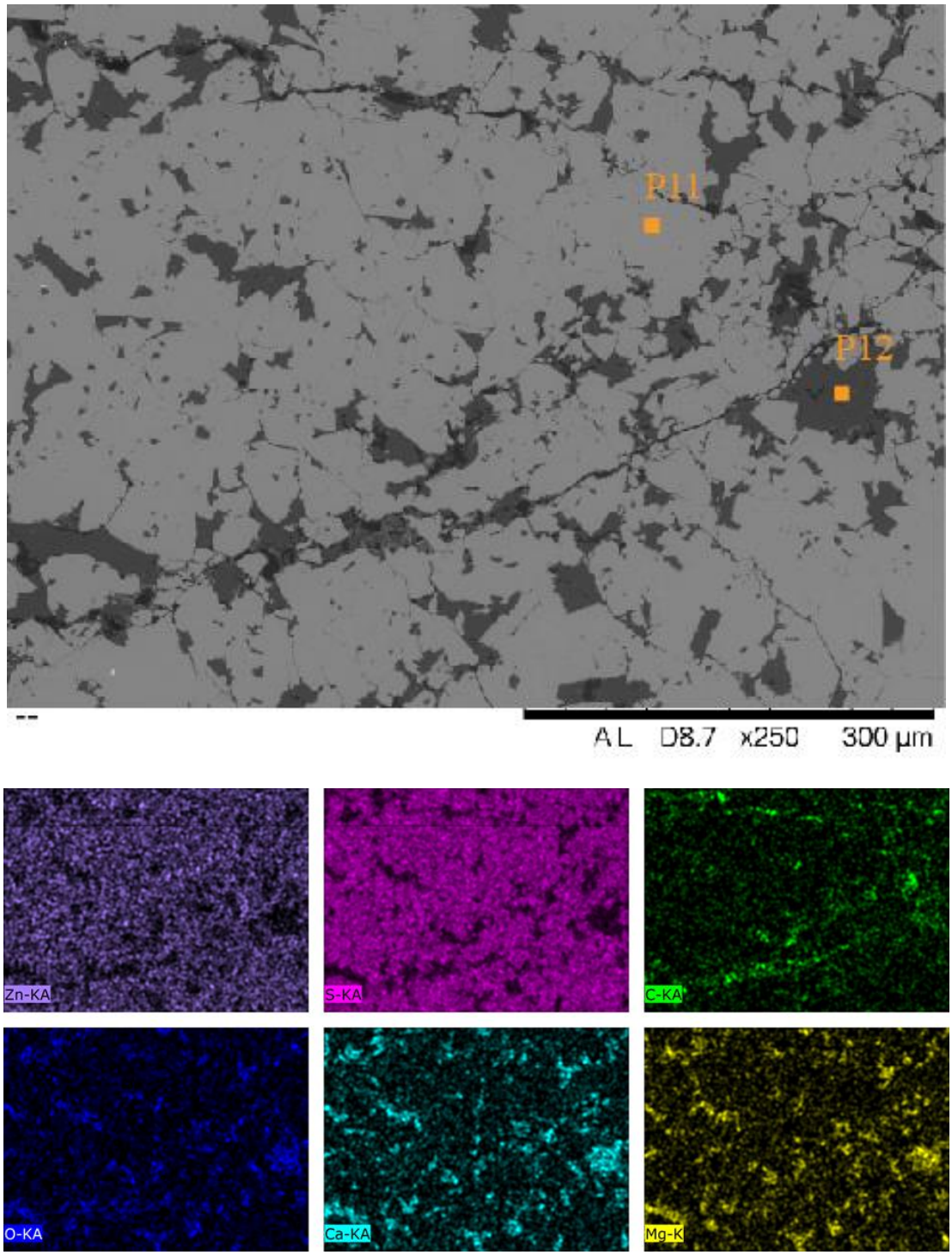
Slika 19. BSE slika uzorka Me-R1b s naznačenim točkastim analizama (gore) i pripadajuća EDS mapa s prikazanim Pb, Zn i S (dolje).



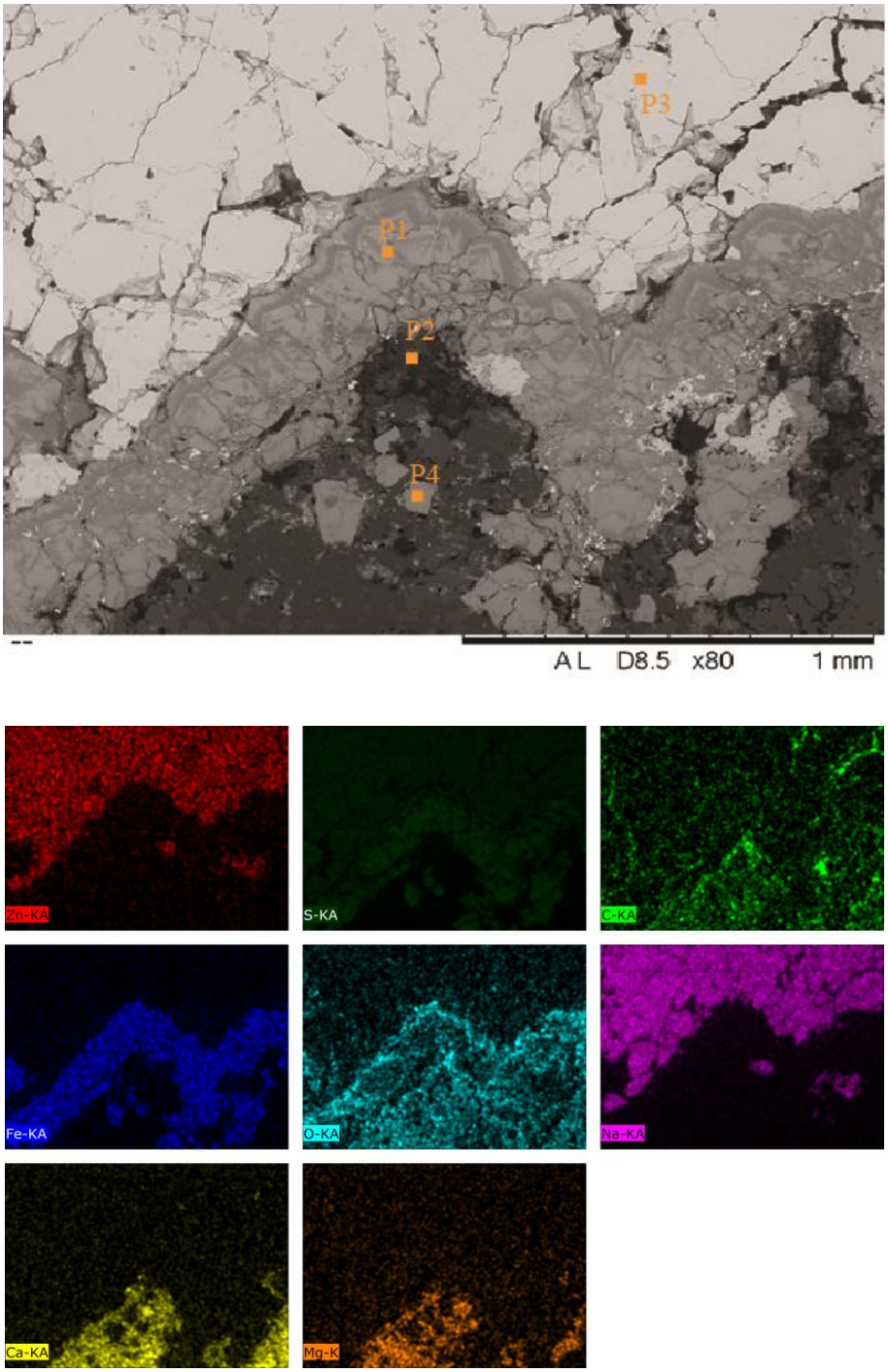
Slika 20. BSE slika uzorka Me-R1b s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Zn, Fe i S (dolje).



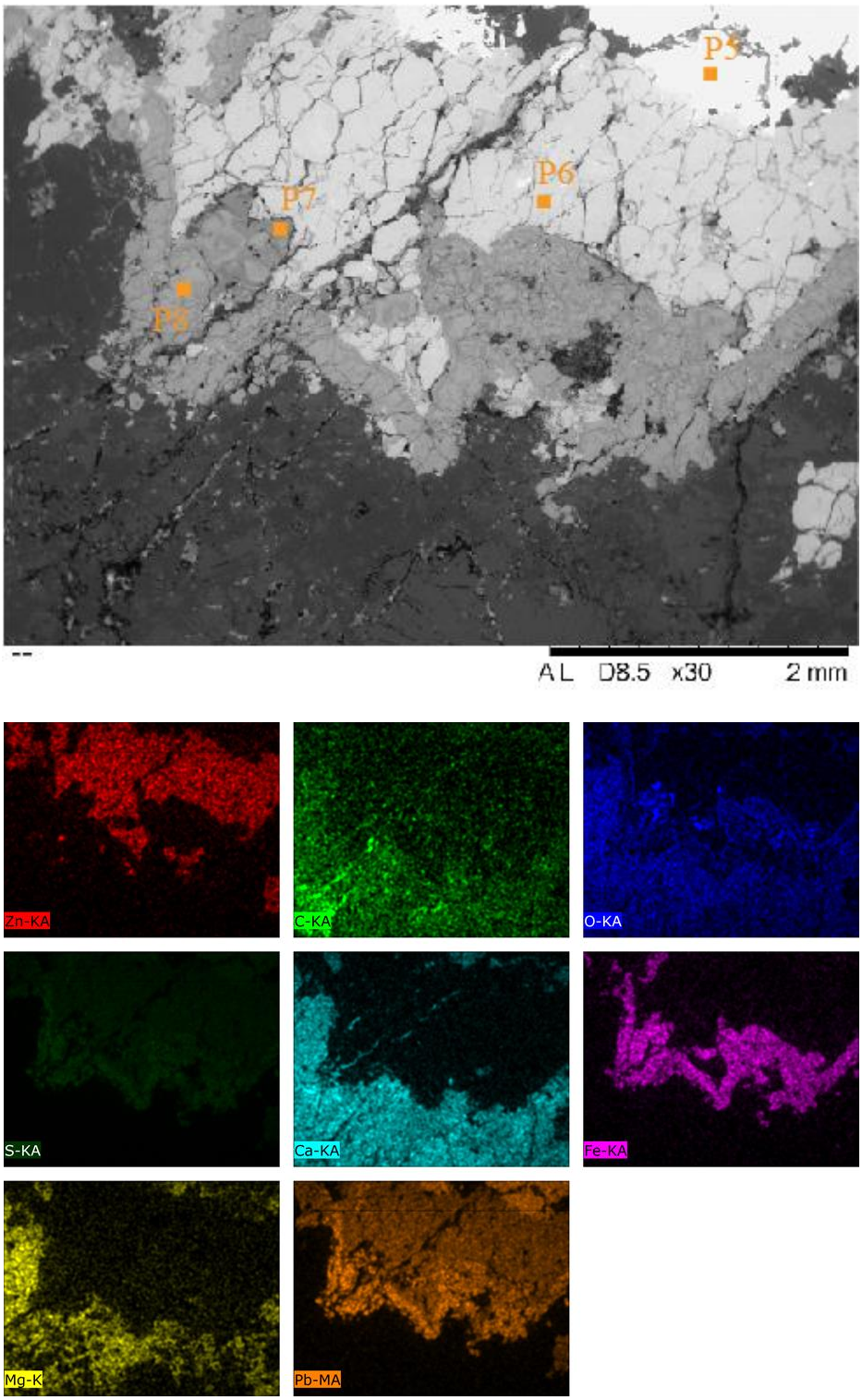
Slika 21. BSE slika uzorka Me-R1b s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa za pojedinačne elemente (dolje).



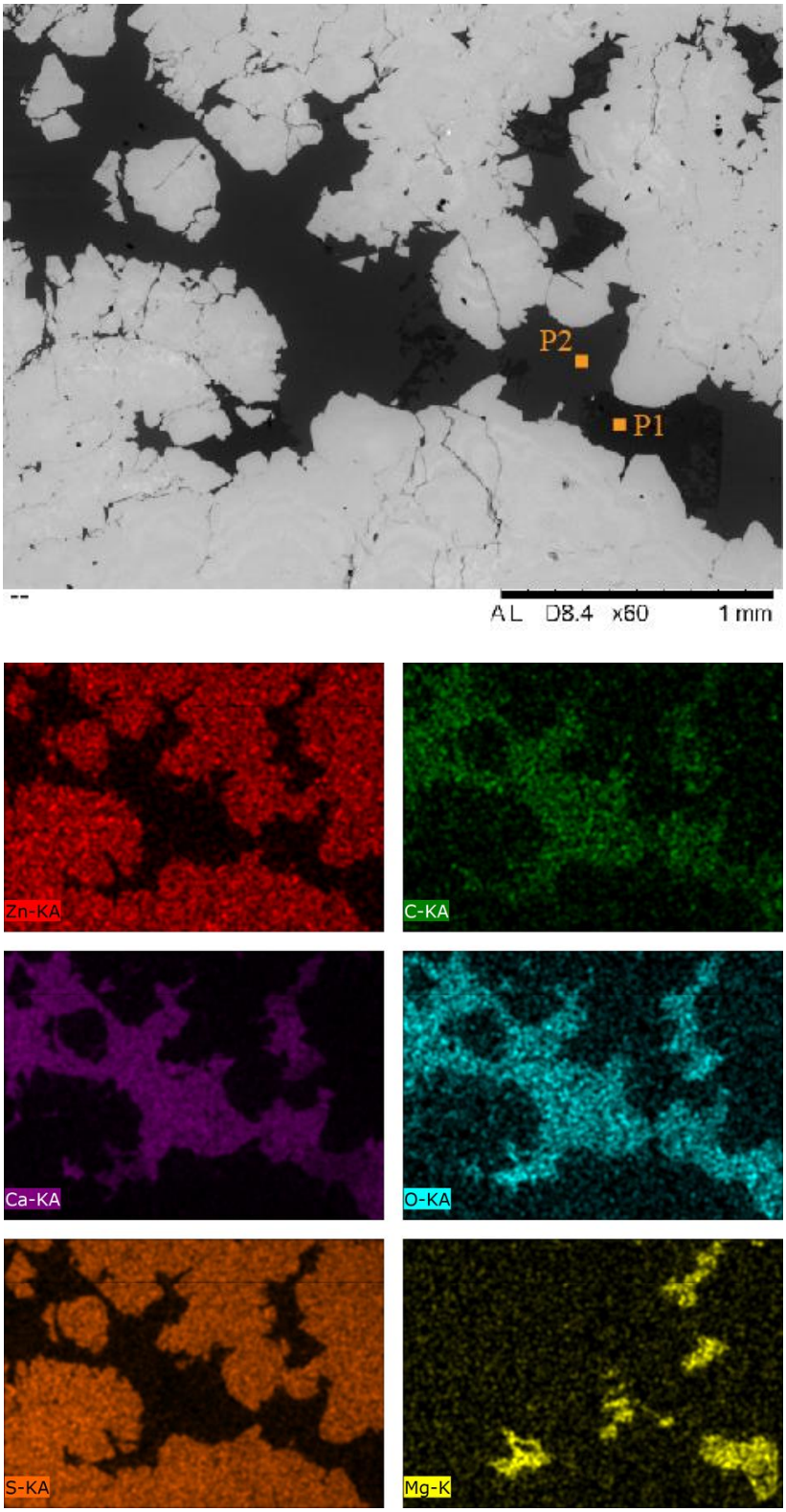
Slika 22. BSE slika uzorka Me-R1b s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mape pojedinačnih elemenata (dolje).



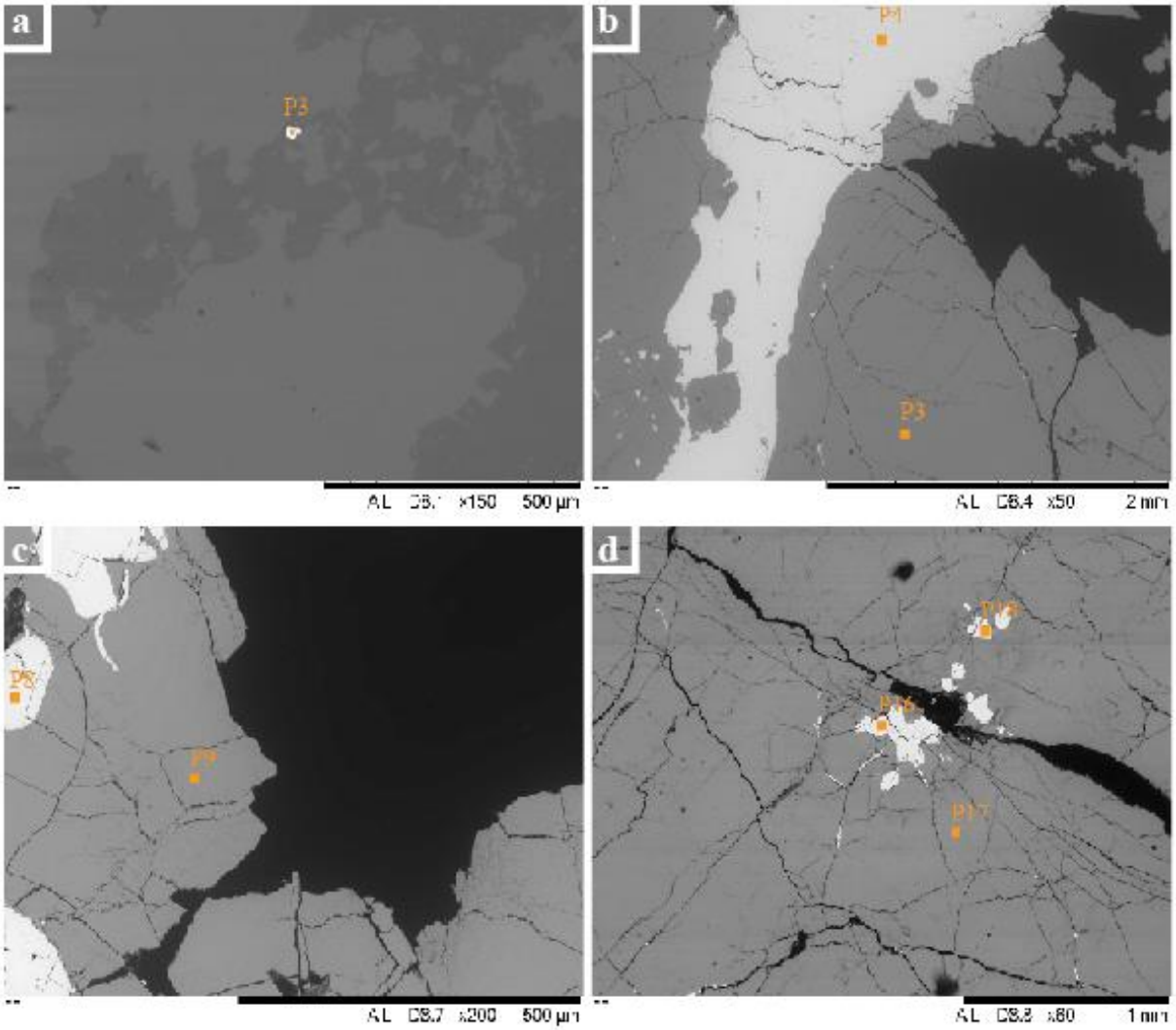
Slika 23. BSE slika uzorka Me-U1 s naznačenim točkastim analizama (gore) i pripadajuća EDS mape za elemente Zn, S, C, Fe, O, Na, Ca i Mg (dolje).



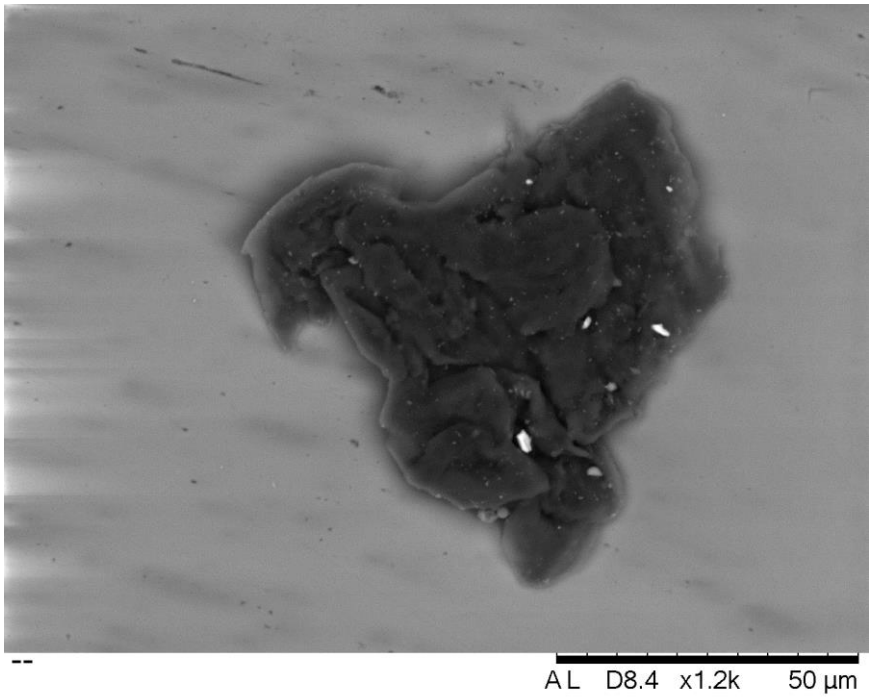
Slika 24. BSE slika uzorka Me-U1 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mape za elemente Zn, C, O, S, Ca, Fe, Mg i Pb (dolje).



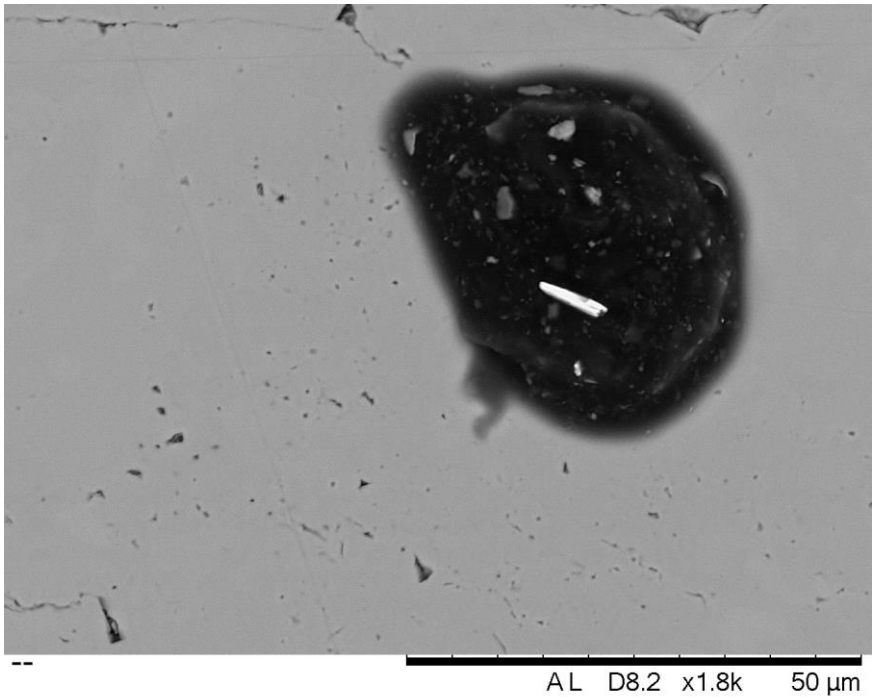
Slika 25. BSE slika uzorka Me-U2 s naznačenim točkastim analizama (gore) te pripadajuće EDS mape za Zn, C, Ca, O, S i Mg (dolje).



Slika 26. Prikaz ostalih točkastih analiza na uzorcima Me-U2 (a) i Me-R1b (b, c, d).



Slika 27. BSE slika pirobitumena iz uzorka Me-U2 (točkasta analiza: Me-U2-9-P5).



Slika 28. BSE slika pirobitumena iz uzorka Me-U2 (točkasta analiza: Me-U2-10-P6) .

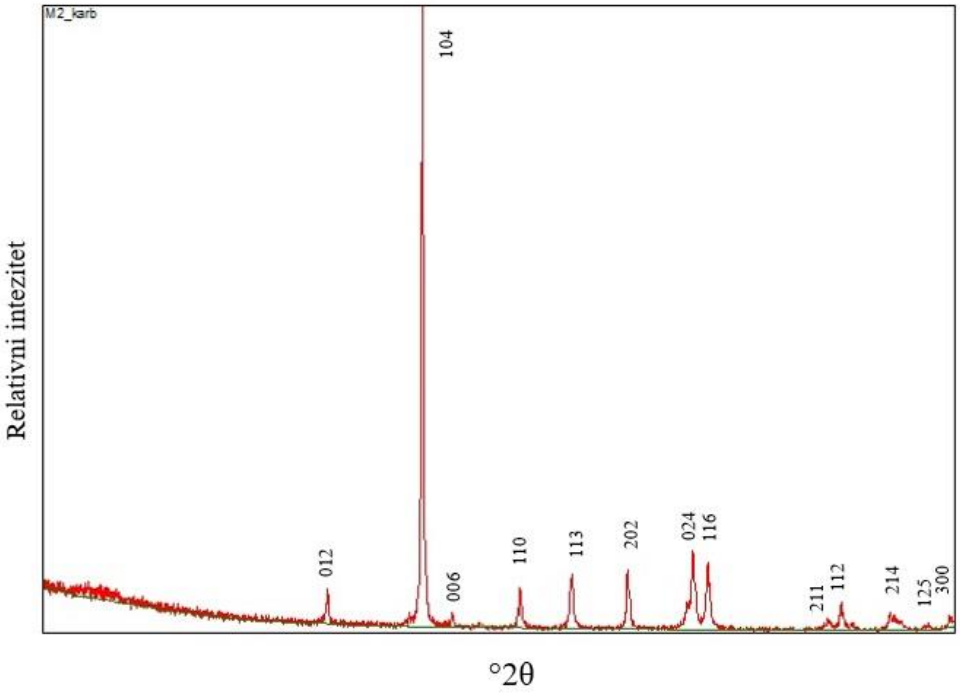
5.4. DIFRAKCIJA RENDGENSKIH ZRAKA NA PRAHU (XRPD)

Rendgenskom difrakcijskom analizom praha analizirano je ukupno 19 uzoraka (tablica 4). U nastavku su prikazani reprezentativni difraktogrami (slike 29 – 43). Korištene su sljedeće kratice minerala: Py-pirit, Sp-sfalerit, Gn-galenit, Cal-kalcit, Dol-dolomit, Wul-wulfenit, Gth-goethit, Ang-anglezit, Ank-ankerit, Rds-rodokrozit (Whitney & Evans, 2010).

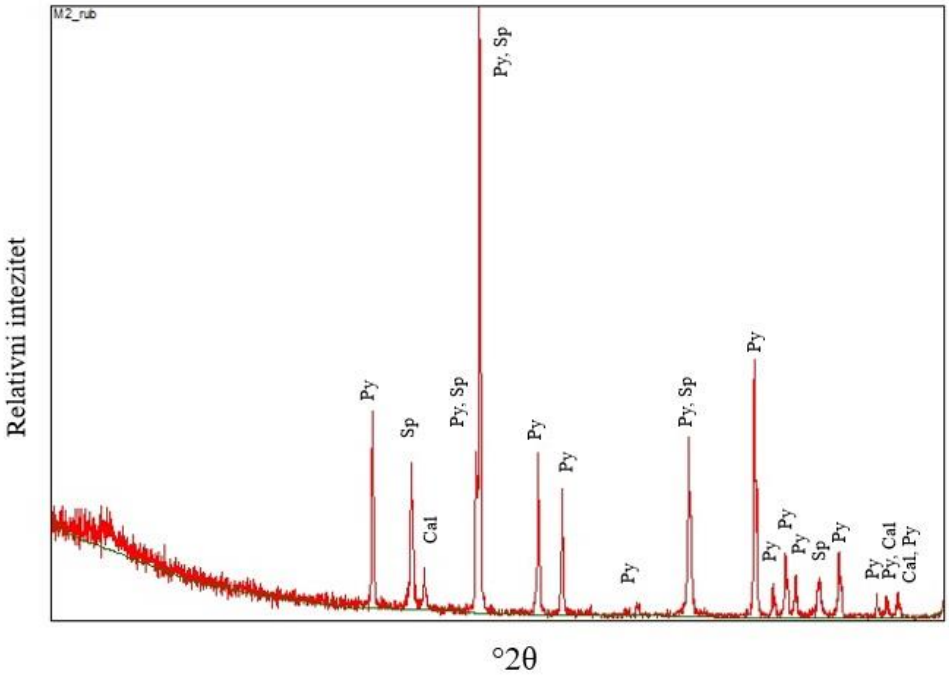
Tablica 4. Popis zabilježenih faza, broj PDF kartice (redoslijed odgovara redoslijedu faza) te odgovarajuća slika difraktograma u uzorcima koji su analizirani rendgenskom difrakcijom na prahu.

NAZIV UZORKA	FAZE ZABILJEŽENE XRPD-om	BROJ PDF KARTICE*	BROJ SLIKE
M2-karb	kalcit	01-089-1304	29
M2-rub	pirit, sfalerit, magnezijski kalcit	01-088-2302, 03-065-0309, 01-089-1304	30
M2-sph	sfalerit	03-065-039	31
Me 7368	sfalerit, magnezijski kalcit, galenit	01-077-2100, 01-089-1304, 01-077-0244	
Me 7374	sfalerit, magnezijski kalcit, galenit	01-077-2100, 01-089-1304, 01-077-0244	
Me-gal	galenit, sfalerit	01-077-0244, 01-077-2100	32
Me-karb	magnezijski kalcit	01-089-1304	33
Me-sph	sfalerit, magnezijski kalcit	01-077-2100, 01-089-1304	34
Me 1483 MZ-ts	wulfenit, goethit	00-044-1486, 01-081-0462	35
Me 1483 MZ-ss	wulfenit	00-044-1486	36
Me 153 RZ-ts	sfalerit, ankerit	01-077-2100, 00-041-0586	
Me 153 RZ-ss	sfalerit, dolomit	01-077-2100, 00-005-0622	
Me 34 RZ-gal	galenit, sfalerit, magnezijski kalcit	00-005-0592, 01-077-2100, 01-089-1304	37
Me 116 RZ-gal	galenit, sfalerit, anglezit	01-077-0244, 01-077-2100, 00-005-0577	38
Me 116 RZ-karb	rodokrozit, magnezijski kalcit, ankerit	01-085-1109, 01-089-1304, 00-012-0088	39
Me 156 RZ-rub	pirit, magnezijski kalcit, dolomit	00-042-1340, 01-089-1304, 00-034-0517	40
Me 156 RZ-py	pirit	00-042-1340	41
Me 160 RZ-ts	sfalerit, magnezijski kalcit	01-077-2100, 01-086-2335	42
Me 160 RZ-ss	sfalerit, magnezijski kalcit	01-077-2100, 01-086-2335	43

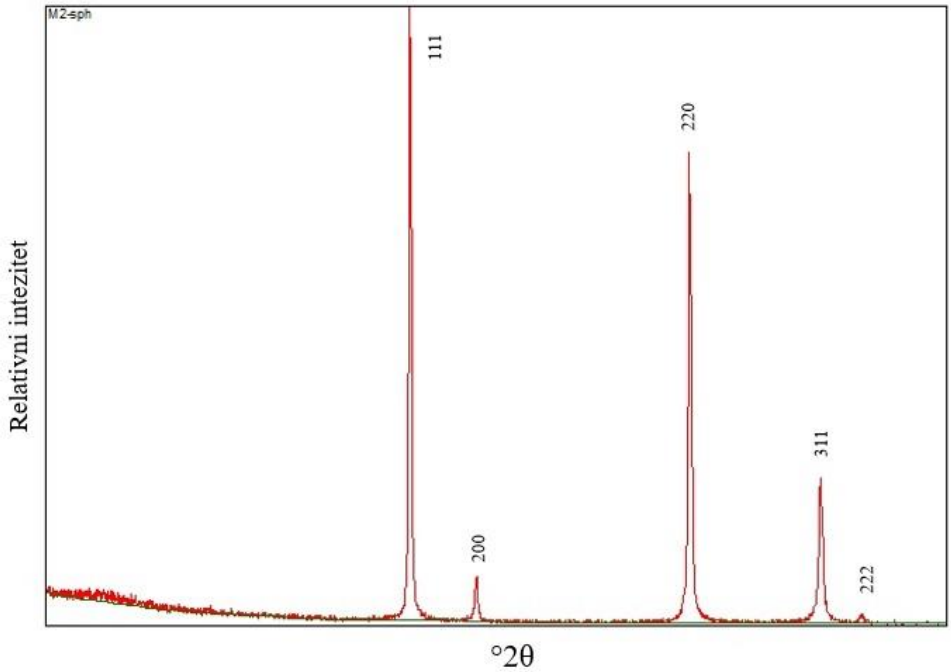
* PDF2, ICDD (2004)



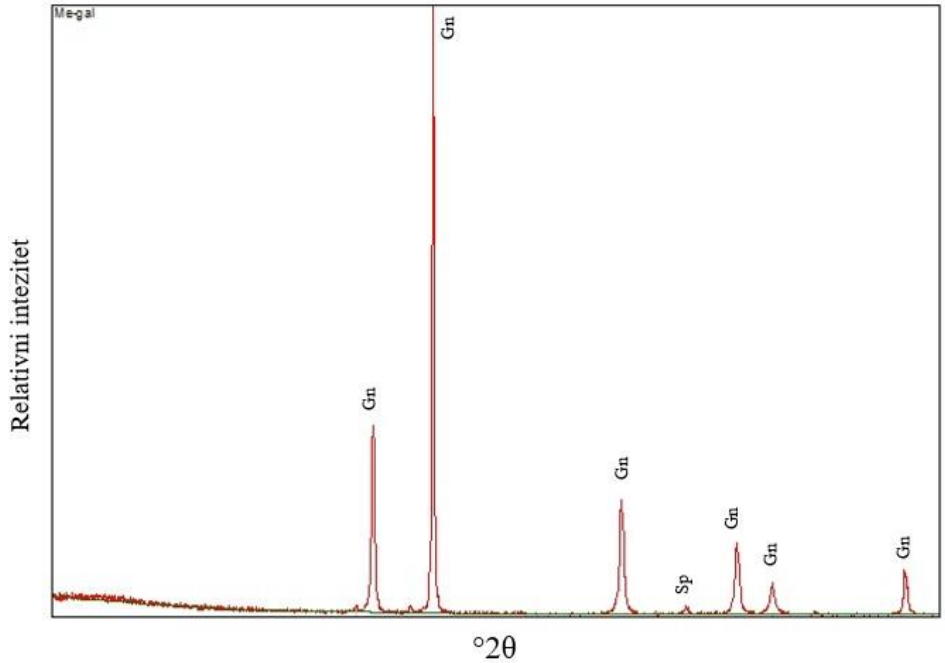
Slika 29. Difraktogram uzorka M2-karb s naznačenim mrežnim ravninama kalcita.



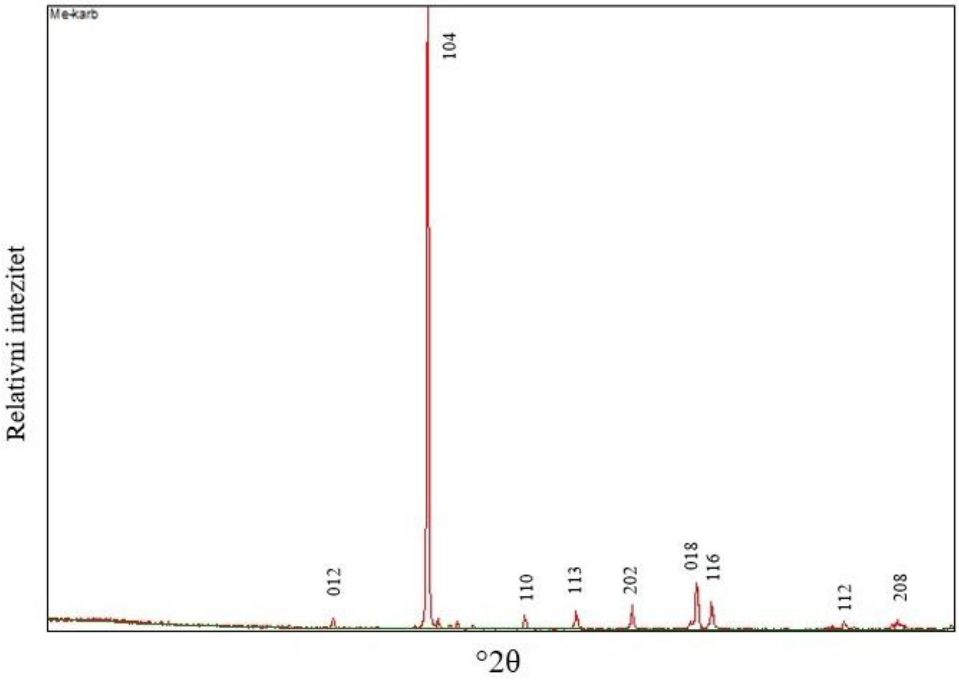
Slika 30. Difraktogram uzorka M2-rub s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



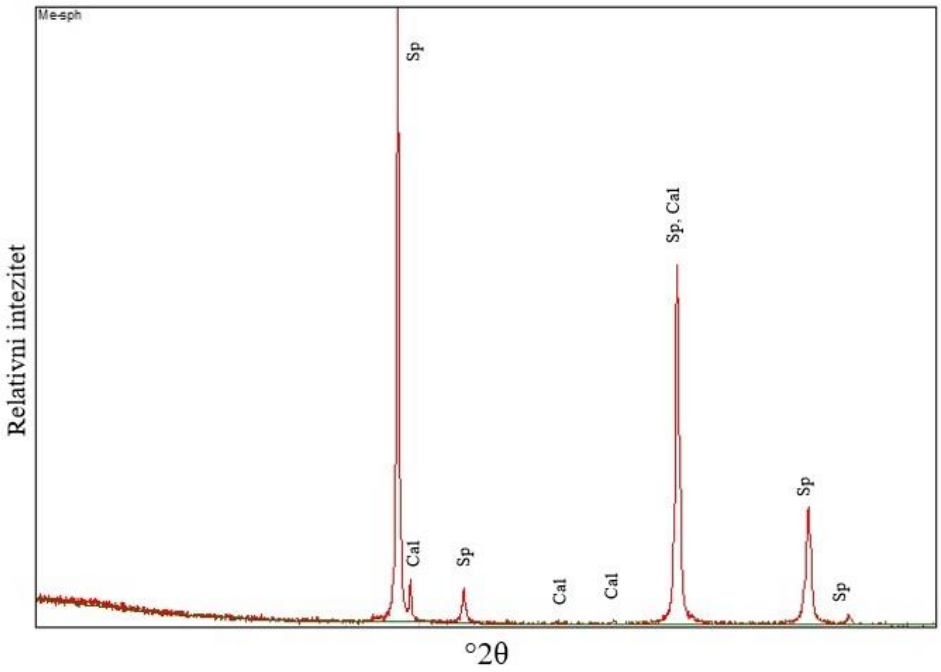
Slika 31. Difraktogram uzorka M2-sph s naznačenim mrežnim ravninama sfalerita.



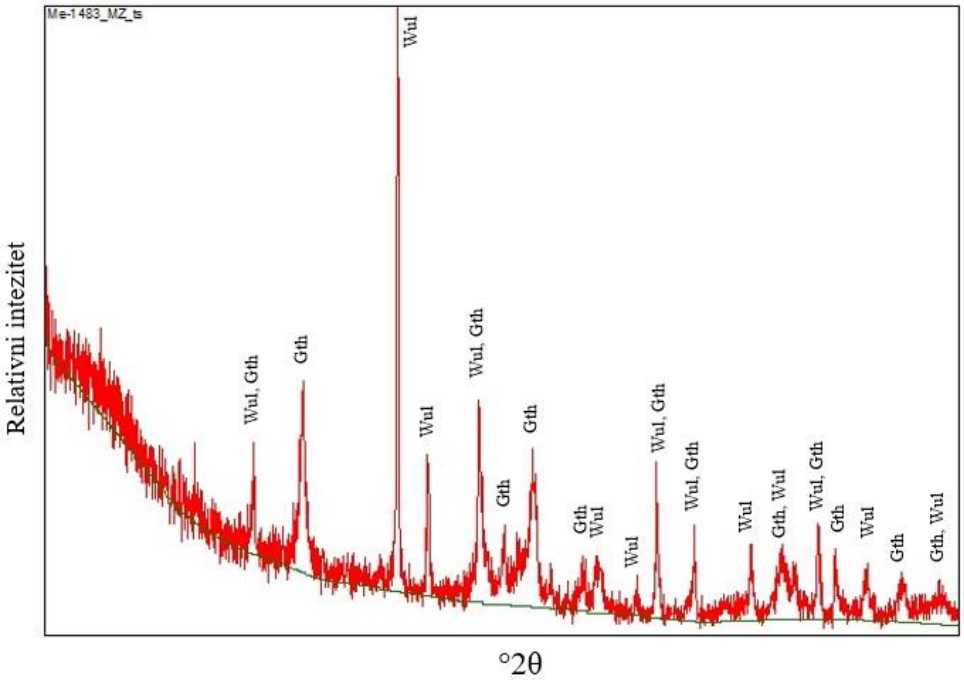
Slika 32. Difraktogram uzorka Me-gal s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



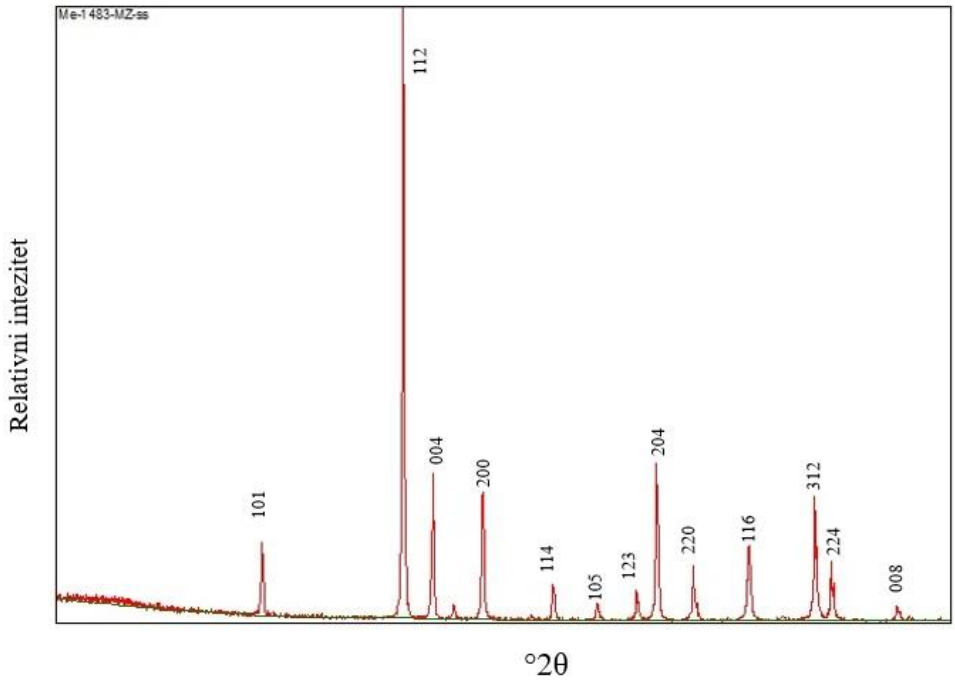
Slika 33. Difraktogram uzorka Me-karb s naznačenim mrežnim ravninama magnezijskog kalcita.



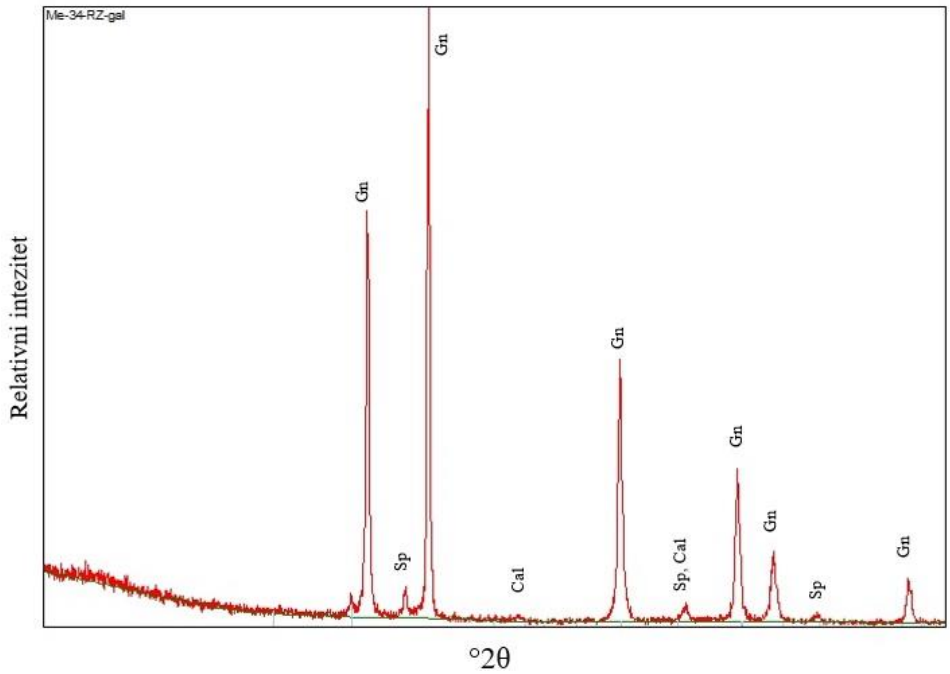
Slika 34. Difraktogram uzorka Me-sph s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



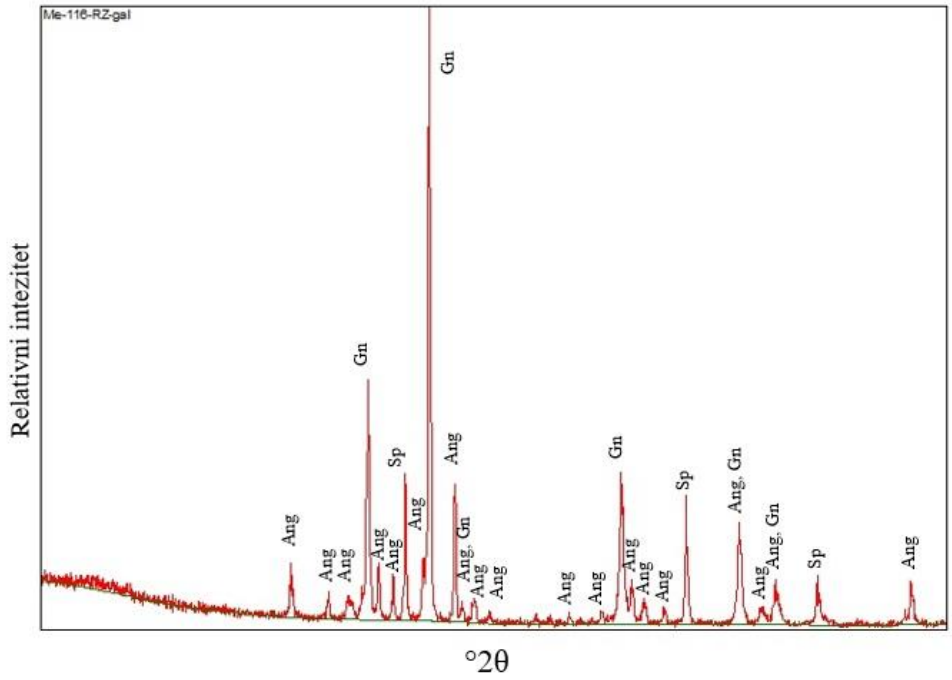
Slika 35. Difraktogram uzroka Me1483 MZ-ts s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



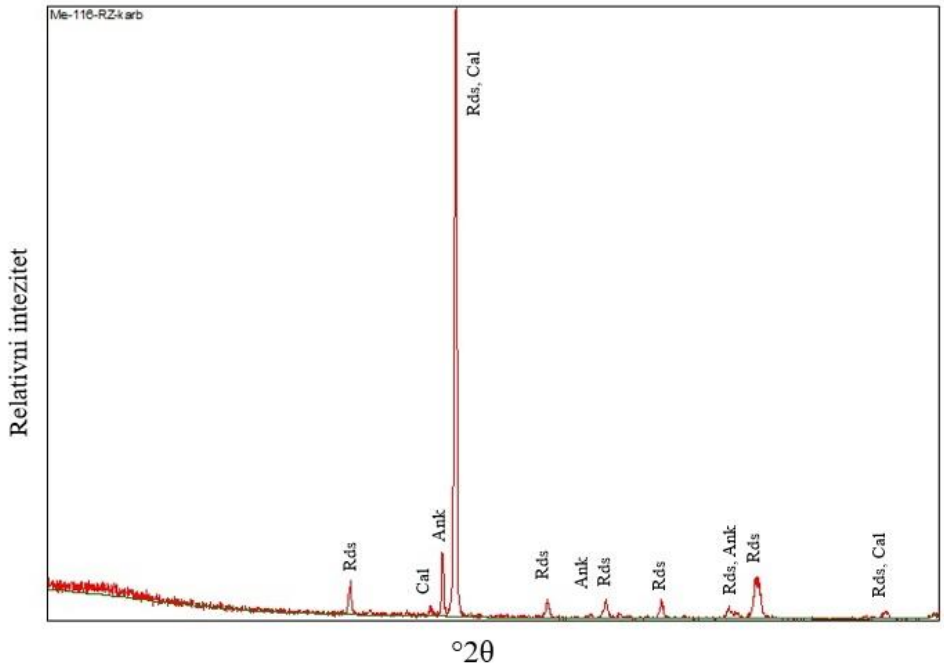
Slika 36. Difraktogram uzorka Me 1483 MZ-ss s naznačenim mrežnim ravninama wulfenita.



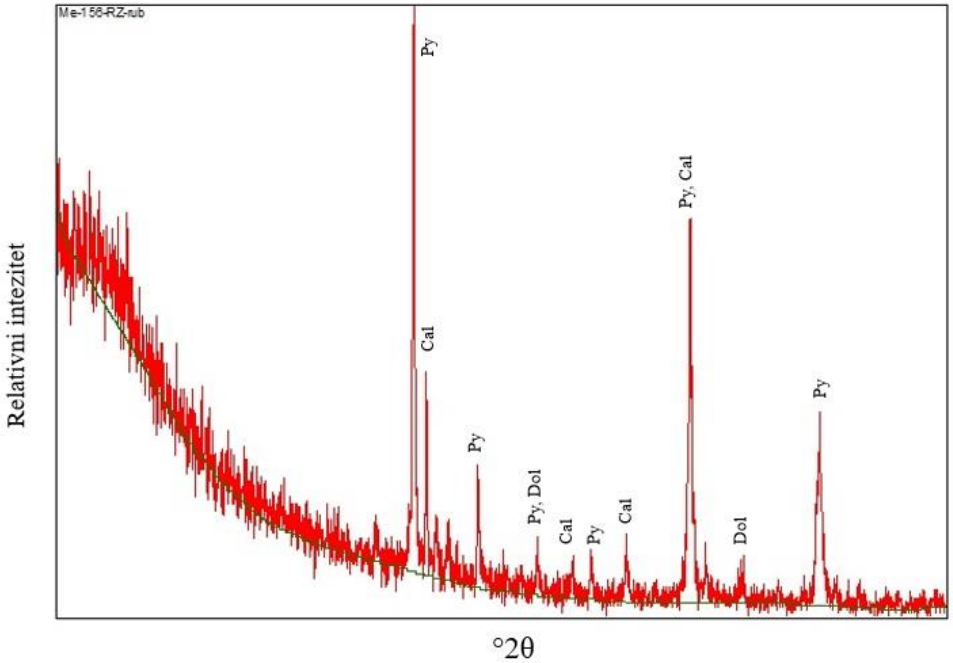
Slika 37. Difraktogram uzorka Me 34 RZ-gal s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



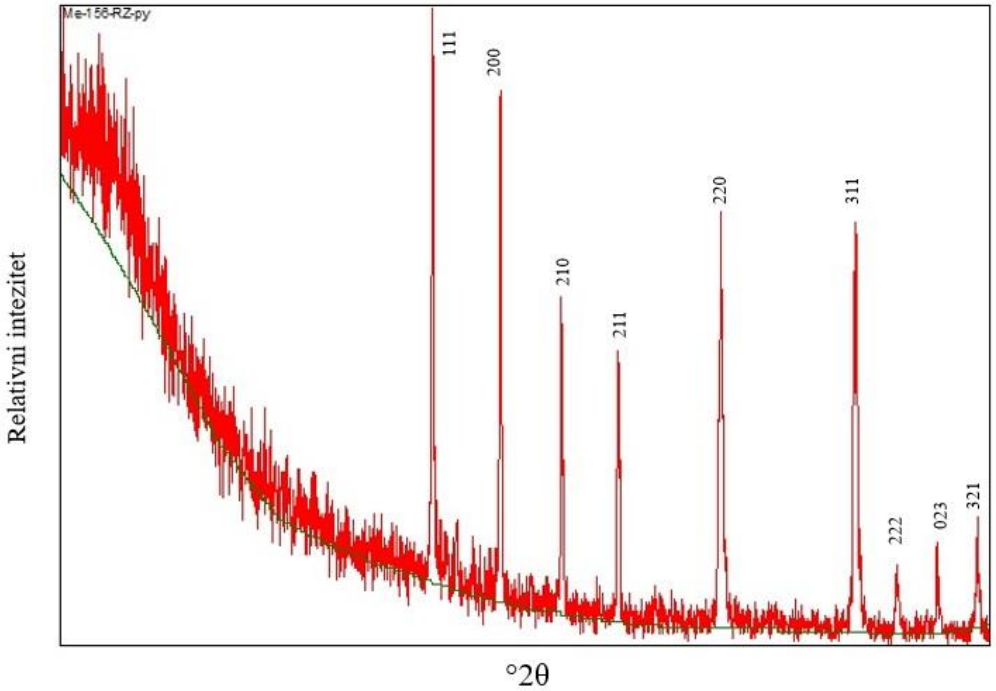
Slika 38. Difraktogram uzorka Me 116 RZ-gal s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



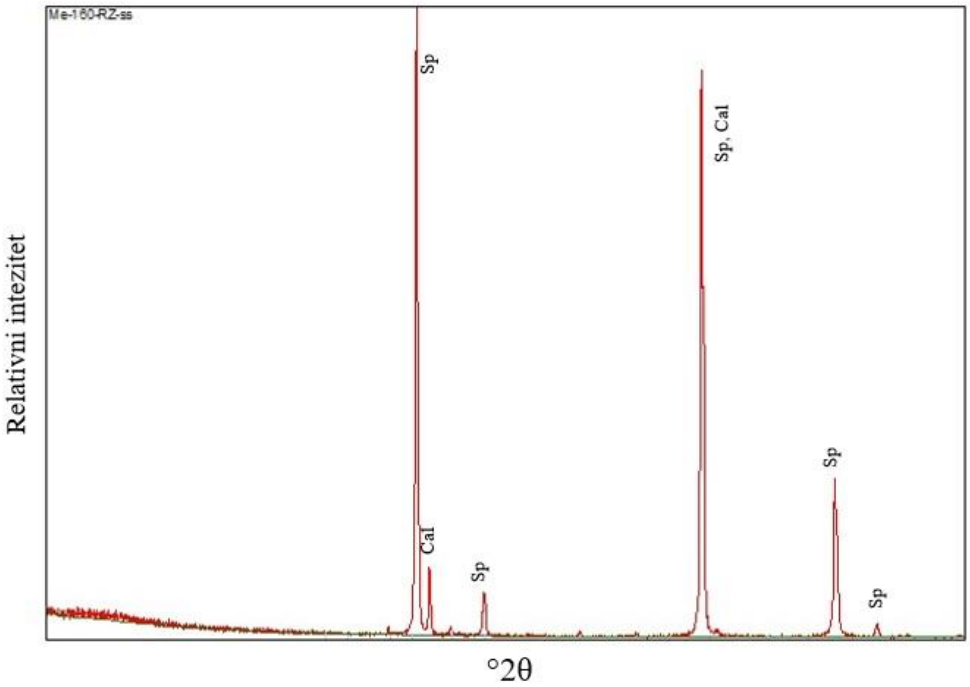
Slika 39.Difraktogram uzorka Me 116 RZ-karb s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



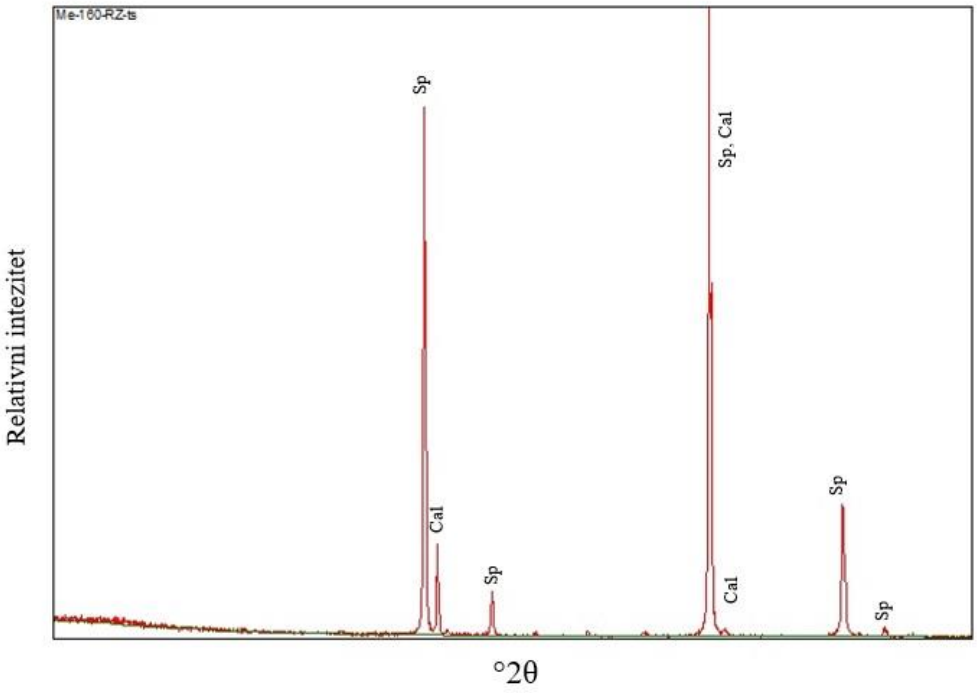
Slika 40. Difraktogram uzorka Me 156 RZ-rub s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



Slika 41. Difraktogram uzorka Me 156 RZ-py s naznačenim mrežnim ravninama pirita..



Slika 42. Difraktogram uzorka Me 160 RZ-ss s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.



Slika 43. Difraktogram uzorka Me 160 RZ-ts s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku.

5.5. MIKROTERMOMETRIJSKE ANALIZE

Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija provedena su u sfaleritu te tri vrste karbonata: sinrudnim karbonatima (karbonati koji su nastali istovremeno s mineralizacijom), postrudnim karbonatima (karbonati koji ispunjavanju manje žile u stijeni) i supergenim karbonatima (kalcit iz oksidacijske zone – oznake započinju s "*K*"). U tablici 5 prikazani su rezultati svih mjerenja.

Tablica 5. Prikaz rezultata mikrotermometrijskih mjerenja na uzorcima te izračunati saliniteti.

NAZIV UZORKA	*Tm (°C)*	*Th (°C)*	*SALINITET (wt % NaCl eq.)*
sfalerit	-12,5	130	16,43
sfalerit	-13,5	120	17,34
sfalerit	-18,6	125	21,4
sfalerit	-13,5	120	17,34
sfalerit	-19,6	109,2	22,1
sfalerit	-21	119,5	23,05
sfalerit	-18	101,6	20,97
sfalerit	-20	124	22,38
sfalerit	-17,8	više od 130	20,82
sfalerit	-19,2	114	21,82
sfalerit	-18,2	više od 150	21,11
sinrudni karbonati	-16,9	107,9	20,15
sinrudni karbonati	-20	101	22,38
sinrudni karbonati	-18	181	20,97
sinrudni karbonati	-15	169	18,63
sinrudni karbonati	-13	/	16,89
postrudni karbonati	-7,5	114	11,1
postrudni karbonati	-11,3	135	15,27
postrudni karbonati	-11,3	231	15,27
postrudni karbonati	-12	149	15,96
postrudni karbonati	-12	222	15,96
postrudni karbonati	-14,4	108	18,13
postrudni karbonati	-16	više od 250	19,45
postrudni karbonati	-19,4	182	21,96
postrudni karbonati	-20	151	22,38

NAZIV UZORKA	Tm (°C)	Th (°C)	SALINITET (wt % NaCl eq.)
postrudni karbonati	-21,6	215	23,44
postrudni karbonati	-25,3	179,5	22,54
postrudni karbonati	-25,3	200	22,54
postrudni karbonati	/	119	/
postrudni karbonati	/	131	/
postrudni karbonati	-26,8	230	22.32
K31/6*	0	61	0
K31/10	0	84	0
K31/10	0	91	0
K29/4	0	98	0
K31/10	0	103	0
K31/6	0	107	0
K31/10	0	115	0
K31/10	0	124	0
K31/6	0	134	0
K29/4	0	135	0
K31/10	0	142	0
K29/4	0	145	0
K31/10	0	146	0
K31/10	0	148	0
K29/4	0	149	0
K31/10	0	151	0
K31/10	0	152	0
K31/10	0	158	0
K31/10	0	160	0
K31/6	0	160	0
K31/6	0	160	0
K31/6	0	160	0
K31/10	0	162	0
K31/10	0	166	0
K31/10	0	167	0
K31/10	0	168	0
K31/10	0	168	0
K31/10	0	168	0
K31/10	0	170	0
K31/10	0	171	0
K31/10	0	178	0
K31/10	0	180	0
K31/10	0	180	0

NAZIV UZORKA	Tm (°C)	Th (°C)	SALINITET (wt % NaCl eq.)
K31/10	0	180	0
K31/10	0	180	0
K29/4	0	185	0
K31/10	0	185	0
K31/10	0	185	0
K31/10	0	189	0
K31/10	0	190	0
K31/6	0	190	0
K31/10	0	192	0
K31/10	0	194	0
K31/10	0	196	0
K31/10	0	198	0
K31/10	0	199	0
K31/10	0	203	0
K31/10	0	205	0
K31/10	0	206	0
K31/10	0	213	0
K31/10	0	218	0
K31/10	0	227	0
K31/10	0	246	0
K31/10	0	>230	0
K31/10	0	>230	0
K31/10	0	>230	0
K29/4	0	>250	0
K31/6	0	>250	0

* oznake koje počinju s "*K*" odnose se na supergene karbonate, odnosno kristale kalcita

Sve mjerene inkluzije u sfaleritu i karbonatima su dvofazne inkluzije (L+V). Omjer tekuće (L) i parne (V) faze određen je pomoću standardiziranih tablica u kojima su prikazani različiti odnosi faza. Kod svih mjerenih fluidnih inkluzija prevladava tekuća faza (L+V, L>50%). Stupanj punjenja (F) u sfaleritu i sinrudnom karbonatu iznosi F=0,8, u postrudnom karbonatu iznosi F=0,9–0,85, a u supergenom karbonatu F=0,95–0,85. Eutektička temperatura zbog male veličine inkluzija nije uspješno određena, te je sastav soli ostao nepoznat.

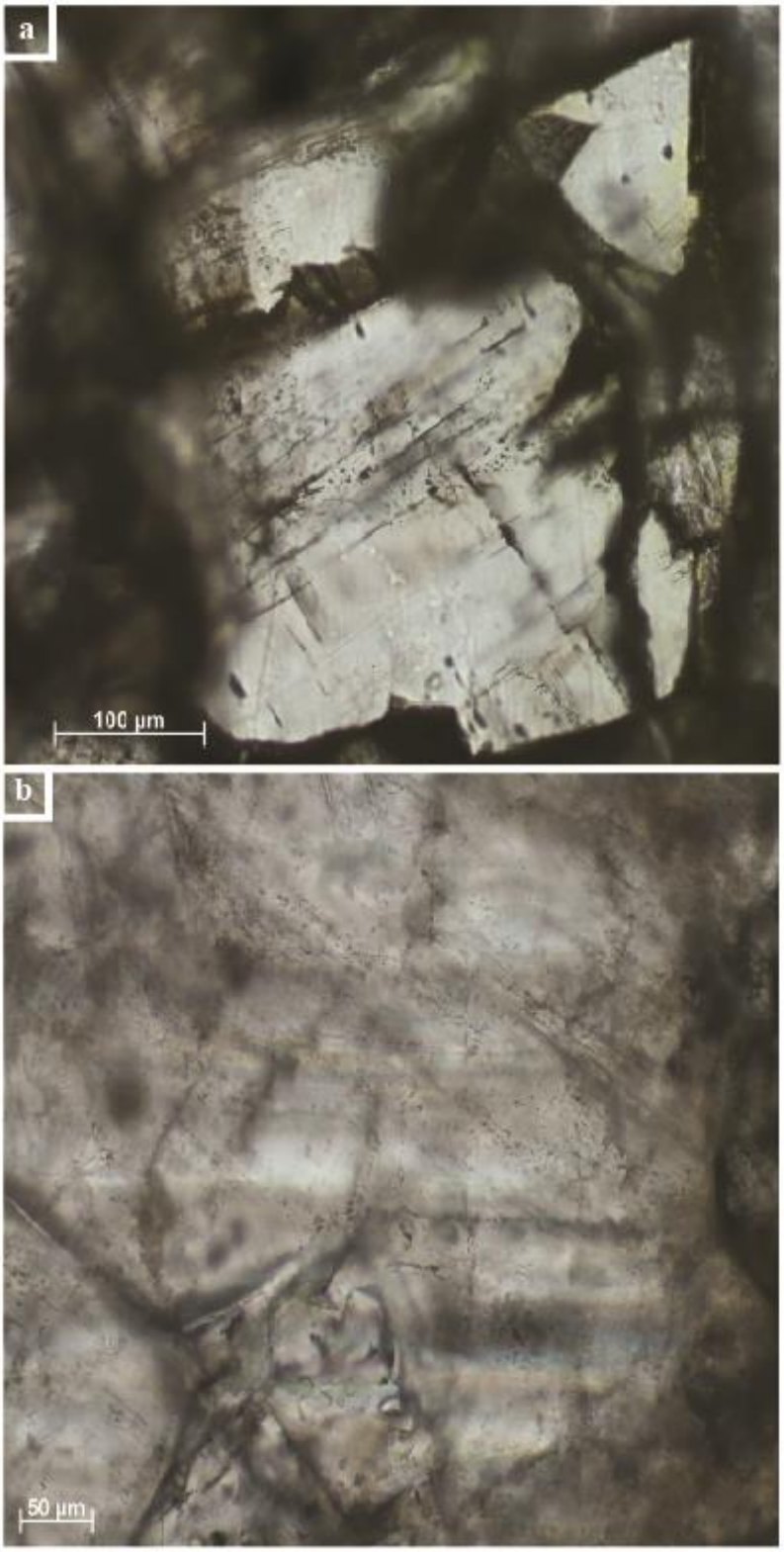
Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija u sfaleritu vršena su na dvofaznim inkluzijama u kojima prevladava tekuća faza (L+V, L>50%; slika 44a). Riječ je o sfaleritu koji se javlja kao tekstura zamjene karbonata unutar pojedinih fragmenata breče. Pri zamrzavanju, promjena se uočavala u vidu promjene veličine mjehurića, odnosno mjehurić se stisne. Boja inkluzija nije se mijenjala, a s obzirom na to da su inkluzije vrlo sitne nije se primjećivala ni zrnata građa unutar inkluzija. Laganim zagrijavanjem prema sobnoj temperaturi odredila se temperatura zadnjeg otapanja (T_m) koja u sfaleritu varira u rasponu od –12.5° do –21°C. Na temelju toga, izračunati su saliniteti koji iznose 16,43 do 23,05 wt% NaCl eq. (slika 47). Daljnjim zagrijavanjem dobivene su temperature homogenizacije (T_h) u rasponu od 102° do 150°C (slika 46).

Mjerenja fluidnih inkluzija u sinrudnim karbonatima vršena su također na dvofaznim inkluzijama u kojima prevladava tekuća faza (L+V, L>50%; slika 44b). Prilikom zamrzavanja, mjehurić se smanjivao, a u nekima je u potpunosti nestao. Zbog istog problema kao i kod sfalerita, veličine fluidnih inkluzija, nije bilo moguće odrediti eutektik. Temperatura zadnjeg otapanja iznosi od –13° do –21°C, a prema tome izračunati salinitet varira u rasponu 16,89 do 22,38 wt% NaCl eq. (slika 46). Temperatura homogenizacije nalazi se rasponu između 101° do 169°C (slika 47).

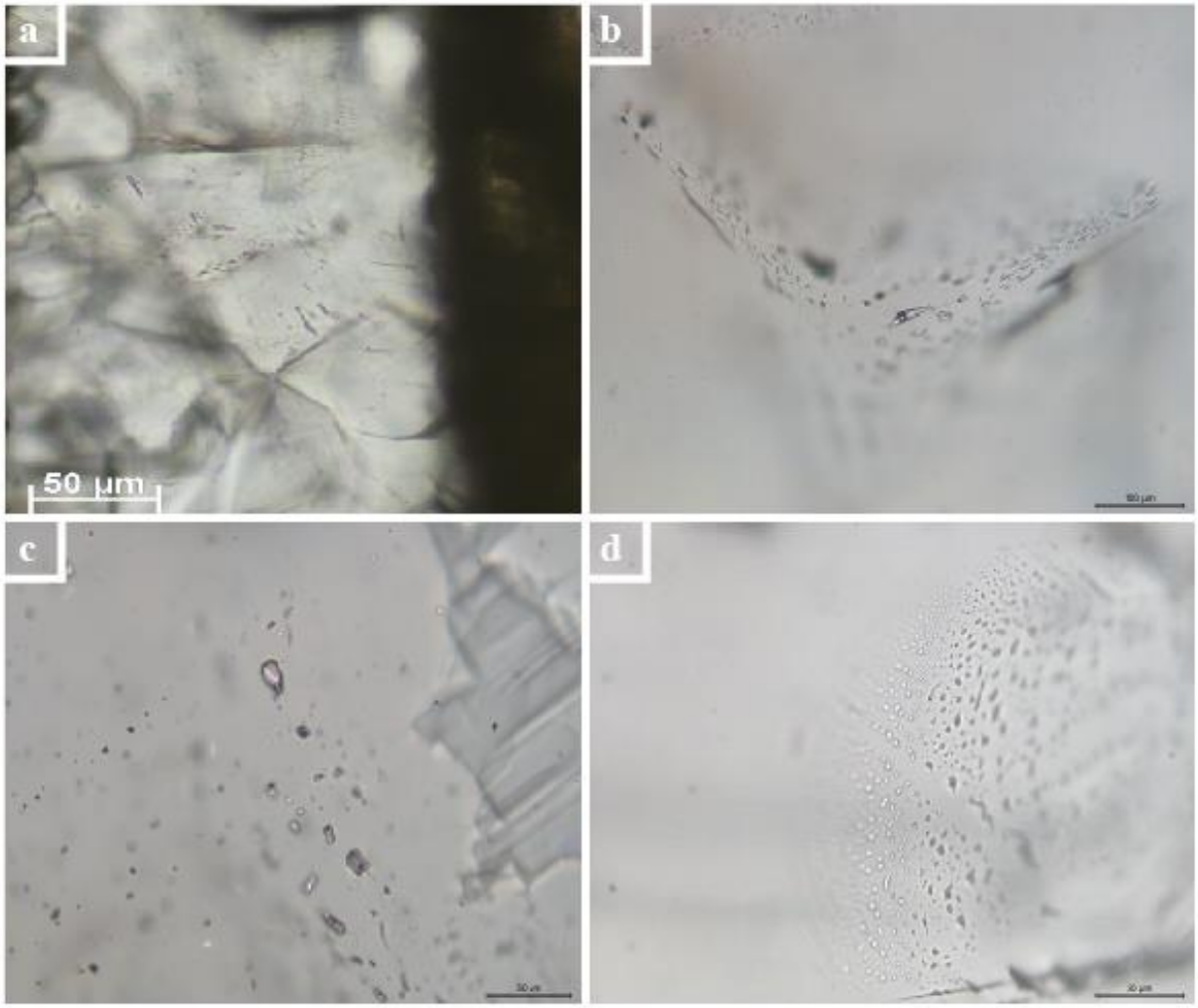
Postrudni karbonati koji se sastoje od kalcita i prisutni su u vidu zapuna žila i šupljina, sadrže fluidne inkluzije u kojima prevladava tekuća faza (L+V, L>50%; slika 45a) te su na njima vršena mjerenja. Temperatura zadnjeg otapanja varira od –7,5° do –26,8°C. Izračunati salinitet iznosi 11,1 do 23,41 wt% NaCl eq. (slika 47). Temperatura homogenizacije varira u rasponu od 108° do 250°C (slika 46).

Supergeni karbonati sadrže dvofazne inkluzije (slika 45b, 45c, 45d) u kojima prevladava tekuća faza (L+V, L>50%). Temperatura zadnjeg otapanja leda (T_m) određena je preko zadnjeg pomaka mjehurića parne faze. T_m kod supergenih karbonata (kalcit) je oko 0°C, što je dokaz niskog saliniteta (slika 47), te nam govori kako su ti karbonati formirani pod utjecajem meteorskih voda. Oksidativni karakter tih voda mogao je uzrokovati nastanak oksidacijskih zona u gornjem dijelu ležišta gdje se javlja ovakav tip karbonata, ali i nastanak wulfenita. Temperature homogenizacije (T_h) su neobično visoke za ovaj tip ležišta. Karakteristične temperature homogenizacije su u rasponu od 75° do 200°C, a inkluzije u supergenim

karbonatima dale su temperature u rasponu od 61° do 250°C (slika 46). Mogući uzrok visokih T_h može biti curenje inkluzija. No, ako zanemarimo mjerenja pri kojima je zabilježena T_h koja značajno odudara od većine mjerenih T_h , te uzmemo u obzir da većina T_h pada u raspon od 100° do 200°C, i dalje je riječ o povišenoj temperaturi fluida. Jedno objašnjenje moglo bi biti zagrijavanje meteorskih voda u procesu oksidacije sulfida ili djelovanje postgenetskih krških voda. Također, u supergenim karbonatima prisutne su inkluzije čiji mjehurić parne faze na sobnoj temperaturi ″titra″ (pomiče se). Razlog titranja može biti da je temperatura na kojoj se fluidna inkluzija nalazi bliska njenoj T_h ili je riječ o inkluziji koja sadrži manju količinu CO_2 koji se na sobnoj temperaturi (25°C) nalazi blizu svoje kritične temperature od 31,1°C.

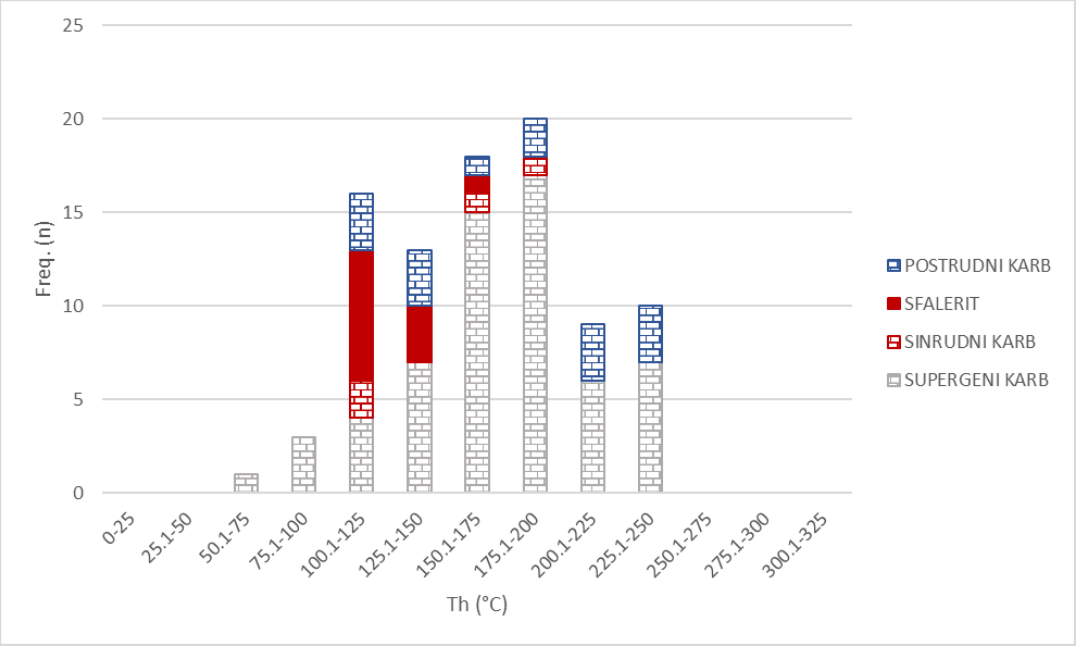


Slika 44. Dvofazne fluidne inkluzije u sfaleritu (a) i sinrudnom karbonatu (b).

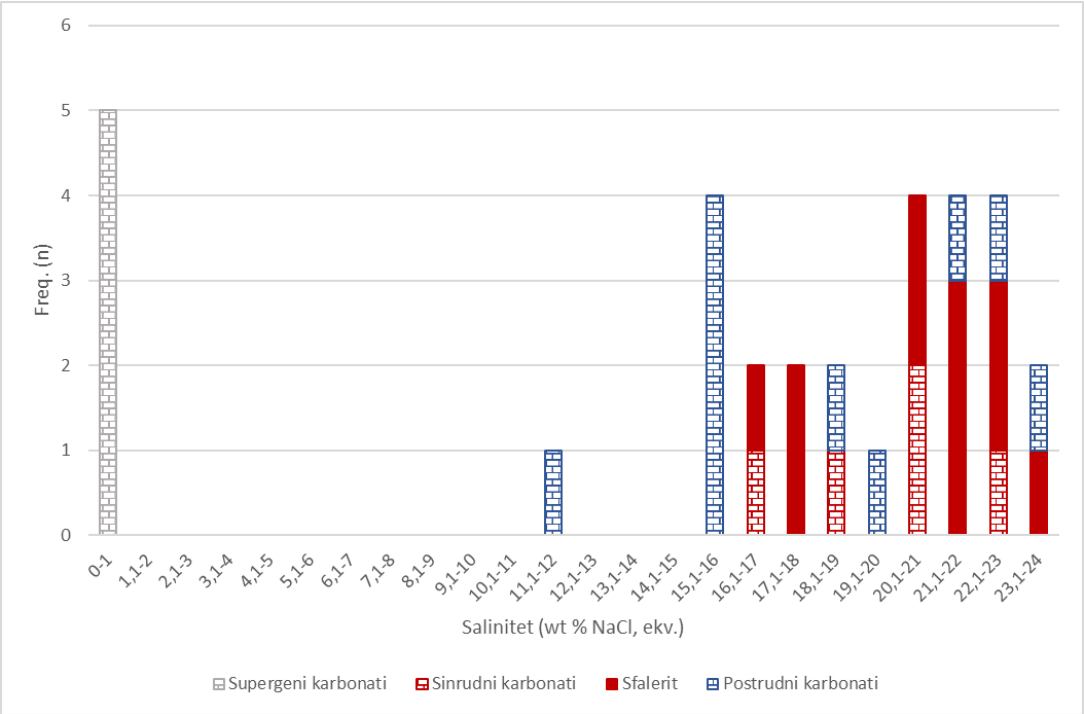


Slika 45. Dvofazne fluidne inkluzije u postrudnom karbonatu (a) te supergenim karbonatima (b, c, d).

Na slici 46 prikazan je histogram s temperaturama homogenizacije za sve uzorke, a na slici 47 prikazan je histogram saliniteta za sve uzorke.



Slika 46. Histogram temperature homogenizacije za analizirane uzorke.



Slika 47. Histogram saliniteta za analizirane uzorke

6. RASPRAVA

S obzirom na podatke dobivene mikrotermometrijskim mjerenjima, ali i drugim provedenim analizama možemo zaključiti sljedeće:

- Na profilu Mežice (slika 4; Spangenberg & Herlec, 2006) vidi se kako su rasjedi koji se nalaze u samom ležištu normalni rasjedi koji nastaju kao posljedica ekstenzijskog režima naprezanja u krtom dijelu kore. Mineralizacija koja se pojavljuje uz sam rasjed, a istim nije zahvaćena, potvrđuje kako je rasjed prethodio mineralizaciji. Na slici 5 izgled mineralizacije odnosno oblik rudnih tijela upućuje na postojanje ekstenzijskog režima naprezanja čija je vertikalna os zapravo os najvećeg naprezanja. Prema Kuhlemann et al. (2001) sumporni izotopi u baritu ($\delta^{34}S$=12,18 – 17,26‰) pokazuju starost gornji trijas-donja jura te su još jedan od dokaza ekstenzijskog režima naprezanja jer se u to vrijeme odvijao napredni rifting/početak oceanizacije na tom području (Palinkaš et al., 2016). Izotopi sumpora u baritu nisu vezani za nastanak mineralizacije jer se barit u Mežici nalazi prerašten preko dolomita (Rečnik, 2010). Poznato je da na granici jura/kreda, zbog uznapredovalog kretanja Afrike ka sjeveroistoku, a istovremenog kretanja laurazijske ploče u smjeru kazaljke na satu, započinju subdukcijski procesi na sjevernom rubu Tethysa odnosno dolazi do zatvaranja oceanskog prostora (Bucković, 2006; Schmid et al., 2008). To nam također potvrđuje da je za vrijeme donje jure vladao ekstenzijski režim naprezanja na području Mežice. Dakle, generalno prihvaćen model za nastanak Mississippi Valley tipa ležišta je vezan za kompresijski režim naprezanja koji u ranim fazama orogena potiče gravitacijski tok fluida (Wilkinson, 2013), no za MVT ležišta na području Alpa prihvaćen je model vezan za ekstenzijsku fazu u trijasu (Bleiberg - Zeeh & Bechstädt, 1994; Raibl i Salafossa - Brigo et al., 1977; Topla - Spangenberg & Herlec, 2006).
- Za vrijeme ekstenzije geotermalni gradijent je povišen te dolazi do formiranja hidrotermalne ćelije (Herlec, 2001; Kuhlemann et al., 2001). Fluidi se zbog toga zagrijavaju i počinju cirkulirati uslijed razlike u gustoći kroz otvoreni sustav pukotina i rasjeda (Wilkinson, 2013). Prema prethodno objavljenim istraživanjima (Spangenberg & Herlec, 2006; Herlec et al., 2010) izvor sumpora u Mežici je bakterijski reducirani

sulfat srednjetrijaske do gornjotrijaske morske vode. Upravo taj sumpor sudjeluje u nastanku sulfidne mineralizacije. Na samoj karbonatnoj platformi nalazi se cijanobakterijska livada (Spangenberg & Herlec, 2006) preko koje morska voda teče te su cijanobakterije odgovorne za redukciju sulfata u sulfide. Prema Spangenberg & Herlec (2006) u Mežici je prisutna vrlo mala količina organske tvari (TOC=0.04 – 0.11 wt%), no i mala količina organske tvari dovoljna je za redukciju sulfata (Anderson, 2008). Prema tome, uz cijanobakterije, redukciji sulfata mogla je doprinijeti i organska tvar iz dolomita (slike 27 i 28). Dakle, fluid koji ulazi u sustav nosi reducirani sumpor, odnosno sulfidne anione. Taj fluid, odnosno izmijenjena morska voda, zbog geotermalnog gradijenta cirkulira kroz okolne stijene, među ostalima i kroz stijene metamorfne podloge. Upravo te stijene metamorfne podloge bi mogle biti jedan od izvora metala (Pb, Zn), a na što upućuju podaci olovnih izotopa i relativno visoki udio As u rudi (Köppel & Schroll, 1988). Metamorfna podloga, točnije metapeliti, imaju sastav sličan Partnach šejlovima. Ali usporedno s njima, metapeliti su litificiraniji nego li trijaski šejlovi i lapori i samim time potrebno je više vremena da se metali izluče iz takvih stijena. Takav proces izlučivanja mogao bi biti jedan od razloga nastanka sfalerita koji je osiromašen elementima u tragovima. Prema Köppel & Schroll (1988) glavni izvor olova su feldspati. Ne samo olovo, već i cink, talij, germanij, arsen i barij mogli su se izlučiti iz stijena podloge koje se nalaze 2 km ispod Westterstein formacije. Faza riftinga je najvjerojatnije praćena magmatizmom koji je povisio toplinski tok i poboljšao izlučivanje metala iz stijena (Köppel & Schroll, 1988). Također jedan od izvora metala mogli bi biti i permo-trijaski klastiti koji leže na metamorfnoj podlozi, a obogaćeni su Pb, Zn i Cu (obogaćenje povezano s ostacima biljaka) (Köppel & Schroll, 1988). Prema Kuhlemann & Zeeh (1995) sastav elemenata u tragovima kod sfalerita nastalog u početnom stadiju mineralizacije ("small" sfalerit i "schalenblende") mogao bi biti odraz srednjetrijaskih naslaga (srednjetrijaski lapori i šejlovi (Partnach naslage), srednjetrijaski platformni karbonati) koji su smješteni blizu stijene domaćina. Partnach naslage imaju relativno visok udio cinka te su ti sedimenti znani po obogaćenju na Fe i elemente kao što su As, Tl i Ge. Osim stijena metamorfne podloge, srednjetrijaski platformni karbonati isto tako mogu biti izvor Zn, ali imaju nizak udio elemenata u tragovima (Ge, Ga, Cu i As).

- Dolomit je stijena domaćin što je potvrđeno SEM analizom (slika 22 (točkasta analiza Me-R1b-5-P12), slika 25). Dolomit je krta stijena koja puca i usmjerava fluide. Morska voda cirkulira kroz sustav rasjeda i pukotina u platformim karbonatima te dolazi do procesa dolomitizacije prilikom koje se oslobađa kloridni ion koji ima važnu ulogu prilikom mobilizacije olova i cinka s obzirom da se navedeni metali prenose u vidu kloridnih kompleksa ($PbCl_{2(aq)}$ i $ZnCl_{2(aq)}$):

$$2\ CaCO_3 + MgCl_2 \leftrightarrow CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+} + 2Cl^-.$$

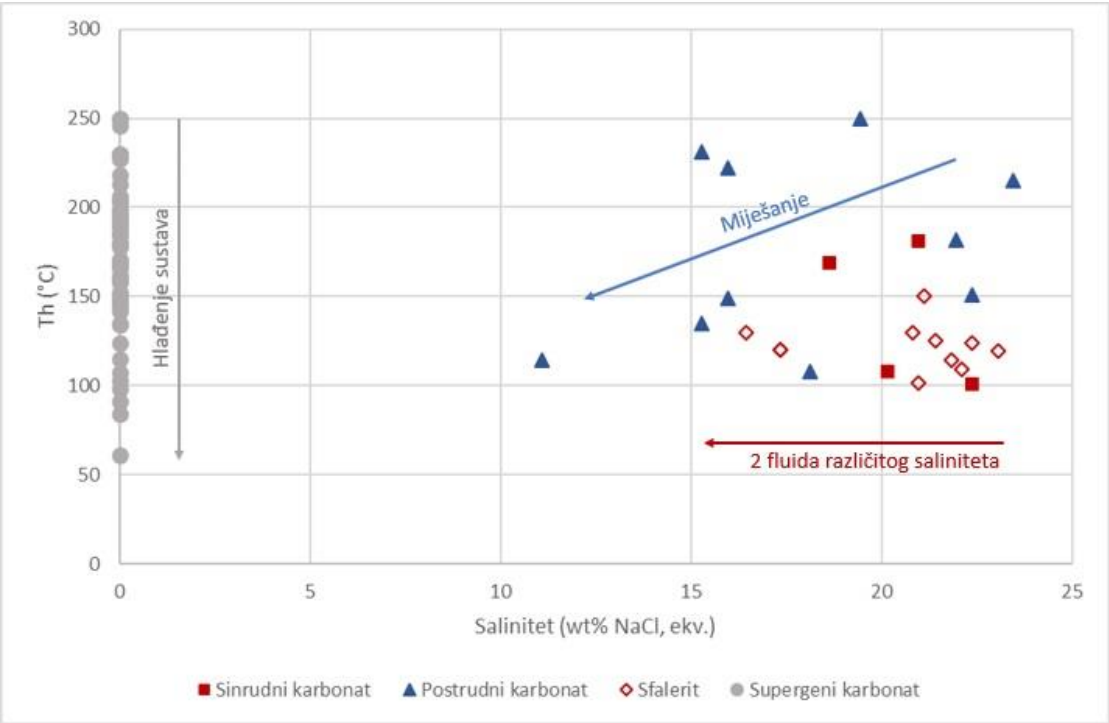
Morski fluid, koji nosi reducirani sumpor, ulazi u sustav i obogaćuje se kloridnim ionima oslobođenim tijekom dolomitizacije. Na taj način mu se salinitet značajno povisuje te takav vrući i slani fluid (Th=101°–169°C, salinitet=16,43 do 23,05 wt% NaCl eq.) ima veliku mogućnost mobilizacije metala. No, smanjenje saliniteta uzrokovano miješanjem rudonosnog fluida koji prenosi metale s fluidom meteorskog porijekla destabilizira metal-kloridne komplekse i smanjuje sposobnost fluida za transport baznih metala:

$$PbCl_2\,(aq) + H_2S\,(aq) \leftrightarrow PbS + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$ZnCl_2\,(aq) + H_2S\,(aq) \leftrightarrow ZnS + 2H^+ + 2Cl^-.$$

Neutralizacija i hlađenje rudonosnog fluida (slike 48, 49) razlog su zašto dolazi do mineralizacije. Prilikom miješanja rudonosnog fluida koji dolazi kroz sistem otvorenih pukotina i hladnije meteorske vode koja se nalazi u zasićenom vodonosniku dolazi do hlađenja, te na mjestu miješanja ta dva fluida dolazi do mineralizacije koja se očitava u vidu koloformnih tekstura samog sfalerita (slike 15, 17b). Do neutralizacije rudonosnog fluida dolazi tijekom otapanja stijene domaćina i na mjestu otapanja dolazi do taloženja metala što se očituje u vidu zamjene karbonata sfaleritom (slika 22). Glavni rudni minerali su sfalerit (tablica 4; slike 26, 31, 34, 42, 43) i galenit (tablica 4; slike 26, 32, 37, 38) uz neznatnu pojavu pirita (tablica 4; slika 41). Sfalerit je uglavnom kemijski blizak idealnom sastavu (tablica 3; točkaste analize: Me-U1-1-P3, Me-U1-2-P6, Me-R1b-1-P2, Me-R1b-2-P3, Me-R1b-3-P6, Me-R1b-3-P7, Me-R1b-4-P9, Me-R1b-5-P11, Me-R1b-6-P15, Me-R1b-7-P17; odgovaraćuje slike navedene u tablici) dok se u galenitu uz olovo javlja i cink (tablica 3; točkaste analize: Me-U2-3-P3, Me-R1b-1-P1, Me-R1b-2-P4, Me-R1b-4-P8, Me-R1b-6-P13, Me-R1b-7-P16, Me-R1b-7-P18; odgovarajuće slike navedene u tablici). Sfalerit je sitnozrnati, u nekim uzorcima pokazuje koloformnu teksturu (slike 15 i 17b)

te dolazi obojan od svijetložutog do gotovo crnog. Koloformni sfalerit je u središtu žute boje, s postupnim tamnjenjem prema van (tamnožut, svijetlosmeđ, smeđ, gotovo crn). Različito obojenje sfalerita može biti odraz različitog udjela željeza u mineralu. Također je uočeno da je svijetli sfalerit sitnozrnatiji. Granice mineralnih zrna galenita nisu vidljive, no to ne znači da je riječ o jednom velikom zrnu galenita. U galenitu su vidljiva trokutasta udubljena što je posljedica poliranja uzorka i prisutnosti kalavosti po (100) (slika 18a). Od jalovinskih minerala javljaju se dolomit, kalcit, ankerit, anglezit i rodokrozit što je i potvrđeno XRPD analizom (tablica 4, slike 29, 33, 39). Rudnom mikroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom utvđeno je da je glavni mehanizam nastanka mineralizacije bila zamjena karbonata sfaleritom (slike 17, 22). Moguća su dva mehanizma nastanka zamjene karbonata sfaleritom. Prvi mehanizam uključuje zagrijavanje organske tvari što proizvodi organsku kiselinu koja otapa stijenu domaćin (Fontboté & Boni, 1994), a drugi upućuje da taloženjem sulfida nastaje kiselina koja otapa karbonate te radi mjesto za sulfide (Anderson, 2008).



Slika 48. Prikaz odnosa temperature homogenizacije i saliniteta za mikrotermometrijska mjerenja.

- Osim tekstura zamjene, uočene su žile koje presjecaju stijenu domaćin i mineralizaciju (slike 10, 14). Te žile ispunjene su kalcitom što je dokazano SEM analizom(slika 25, točkasta analiza: Me-U2-2-P2) i rendgenskom difrakcijom na prahu, a riječ je o postrudnim karbonatima (slika 29). Nadovezujući se na prvi mehanizam nastanka zamjene, na većim temperaturama neke se organske kiseline polako razgrađuju da bi proizvele CO_2 dok druge djeluju kao pH puferi. Dodatkom CO_2 u otopinu s organskim kiselinama koje su puferi, dolazi do taloženja karbonata (Fontboté & Boni, 1994). Ovaj mehanizam mogao bi objasniti nastanak kalcitnih žila u uzorku. Prema Spangenberg & Herlec (2006) u kalcitnom cementu dolazi do izotopnog olakšavanja ugljikom i kisikom što pokazuje utjecaj organske tvari. Dakle, postrudni karbonati nastali su pod utjecajem CO_2 koji je nastao oksidacijom organske tvari (Spangenberg & Herlec, 2006) ukazujući da je organska tvar iz dolomita (slike 27, 28) mogla pridonijeti reduktivnim uvjetima u sustavu.
- Uzorci iz rudnog tijela Union interpretirani su kao breča (slika 14) čiji su fragmenti hidrotermalno izmijenjeni karbonati domaćini s orudnjenjem ("replacement" ruda). Matriks također zapunjava i otvoreni prostor. Na samom rubu klasta uočen je reakcijski rub (slike 18c, 18d). Taj reakcijski rub čine pirit i rekristalizirani sfalerit čija zrna su veća u odnosu na sfalerit iz sredine klasta te je drugačije obojen (svijetlije smeđa do žuta boja), što je potvrdila SEM (tablica 3, slike 23, 24) i XRPD analiza (tablica 4, slike 30, 40). Kako su fluidi cirkulirali istovremeno kada je došlo do brečiranja, rubovi nastalih fragmenata bili su izloženi izmjeni prilikom koje su nastali pirit i sfalerit. Točkastom SEM-EDS analizom potvrđeno je kako sfalerit uz sam rub fragmenata sadrži mali udio željeza (tablica 3, slika 23; točkasta analiza: Me-U1-1-P3). Željezo je najvjerojatnije došlo s fluidom izlučeno iz okolnih stijena. Ostatak tog fluida se isprecipitirao u obliku kalcita. Nastanak breče može se objasniti u nekoliko koraka:

  1. Nakon nastanka mineralizacije uslijed nakupljanja plinova tijekom oksidacije organske tvari došlo je do brečijacije.

  2. Nastali su fragmenti između kojih je kolao fluid koji je prenosio željezo. Na rubovima pojedinih fragmenata došlo je do rekristalizacije sfalerita i nastanka reakcijskog (piritnog) ruba.

3. Zatim se iz tog fluida istaložio karbonat (kalcit) koji je cementirao fragmente i nastala je breča. Taj fluid je također u otvorenom prostoru istaložio kalcit što vidimo u obliku tekstura zapunjavanja otvorenog prostora.

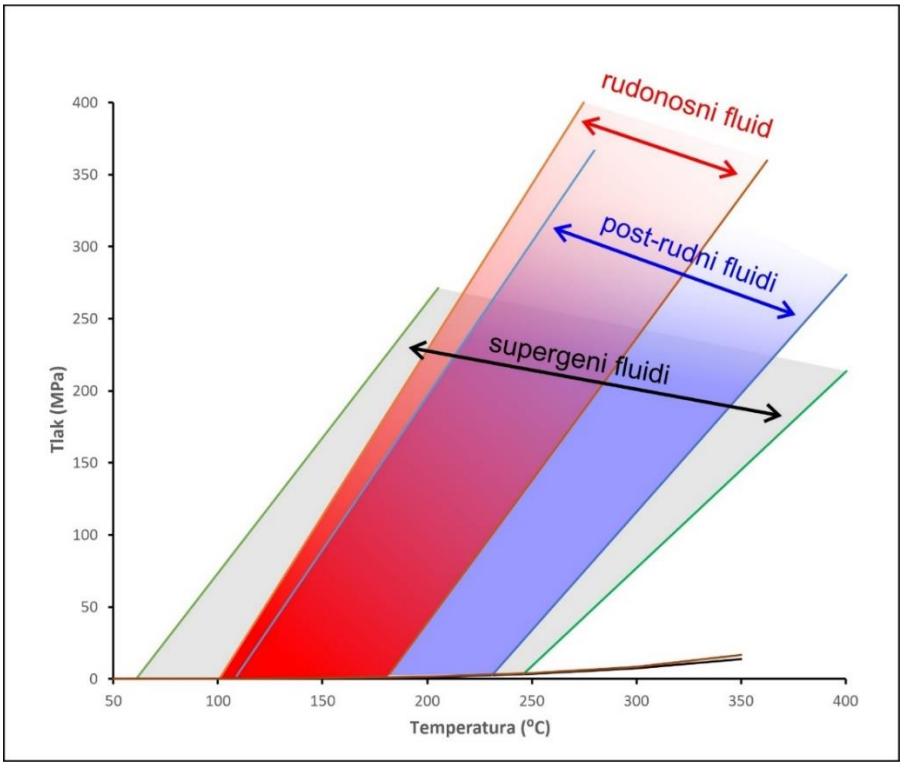
- Osim pirita koji se javlja u piritnom rubu, prisutna su zrna framboidalnog pirita (slika 17e,17f). Međutim, organska tvar može utjecati na produkciju sulfida pomoću bakterija koje reduciraju sulfate i taloženje željeznog monosulfida (Wilkin & Barnes, 1997).
- Nakon same mineralizacije, ležište biva izloženo kisikom bogatim fluidima. Dokaz tome je precipitacija kalcita (tablica 4; slika 29), wulfenita (tablica 4; slike 35, 36) i ostalih oksidacijskih minerala (anglezit, cerusit, hemimorfit, smithsonit i descloizit). Ova faza nema direktnu vezu s rudonosnom fazom, odnosno s odlaganjem same mineralizacije, već je tijekom nje mineralizacija izložena površinskim vodama obogaćenim na kisik tijekom procesa izdizanja terena. Procesi supergene alteracije kontrolirani infiltracijom meteorske vode obogaćene kisikom mobilizirali su molibden iz okolnih stijena koje su bogate organskom tvari. Ti oksidirani fluidi bogati MoO_4^{2-} djelomično su zamijenili galenit wulfenitom:

$$PbS + MoO_4^{2-} + 4H_2O \leftrightarrow PbMoO_4 + SO_4^{2-} + 8H^+.$$

  Podaci dobiveni iz fluidnih inkluzija u wulfenitu i supergenim karbonatima ukazuju na to da je taj fluid bila razrijeđena vruća voda (~0 wt.% NaCl eq.; Th = 61–250°C; slike 46 i 47).
- Izvor molibdena mogli su biti karnički škriljavci i retski glinjci i lapori (Zorc, 1955). No, pretpostavlja se da su ti slojevi bogati molibdenom nepropusni i pretanki te nisu mogli otpustiti dovoljnu količinu Mo koja je potrebna za nastanak wulfenita (Štrucl, 1984). Stoga je predloženo da molibden potječe iz sfalerita gdje se javlja u formi čvrstih otopina u koncentracijama do 3 ppm (Štrucl, 1984). Mo je također je prisutan u galenitu u formi molibdenita (Duhovnik, 1954). Povećana količina Mo u karničkim vapnencima i slejtovima je vjerojatno sekundarna i rezultat difuzije kroz otopinu nastalu iz primarnih sulfida. Nakon oksidacije Fe i Zn sulfida, sustav postaje jako kiseli što pospješuje formiranje topljivog molibden oksisulfata (Štrucl, 1984) i oksihidrat ilsemanita (Zorc, 1955) koji u prisutnosti olovnih iona odmah stvaraju wulfenit te se kiselost otopine smanjuje. Zbog velike koncentracije Ca iz okolnog vapnenca očekivano je da kristalizira kalcijev molibdat, no u olovom bogatom sustavu wulfenit je stabilniji nego powellit.

Brzina rasta wulfenita kontrolirana je koncentracijom otpuštenih olovnih iona. Tijekom progresivne oksidacije, sav dostupan galenit je ispran uzrokujući osiromašenje olovnim ionima što na kraju prekida rast wulfenita.

- Na temelju rezultata dobivenih mikrotermometrijom fluidnih inkluzija konstruirane su izohore iz kojih je vidljivo postojanje tri različita fluida (slika 49). Rudonosni fluid karakterizira umjereni salinitet (16,89 do 22,38 wt% NaCl eq.) i temperature u rasponu od 101° do 169°C prilikom koje dolazi do taloženja sulfidnih minerala – galenita i sfalerita (slike 10, 17, 18). Postrudni fluid okarateriziran je blagim porastom temperature u odnosu na rudonosni fluid (108° – 250°C), te se taloži kalcit (slike 10d, 10e, 10f) koji je krupnozrnatiji u odnosu na rudne minerale i stijenu domaćin. Nakon mineralizacije ležište biva izloženo utjecaju meteorskog fluida obogaćenom na kisik koji je zagrijan vjerojatno uslijed oksidacije sulfida. Široki temperaturni raspon ukazuje na supergeni fluid (~0 wt.% NaCl eq.; Th = 61–250°C) koji je odgovoran za oksidacijsku fazu u Mežici, a uzrokovao je taloženje oksidacijskih minerala kao što su kalcit i wulfenit.



Slika 49. Dijagram izohora konstruiran na temelju analiza fluidnih inkluzija u sfaleritu, sinrudnim karbonatima, postrudnim karbonatima i supergenim karbonatima pomoću kompjuterskog programa ISOC (Bakker, 2003).

7. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih analiza i diskusije istih, moguće je doći do sljedećih zaključaka:

- Olovno-cinčano ležište Mežica nalazi se unutar trijaskih karbonata platforme na području Istočnih Alpa.
- Stijena domaćin sfaleritno-galenitne mineralizacije jest dolomit. Glavni rudni minerali su sfalerit i galenit, no javlja se i pirit. Uz dolomit, jalovinski minerali koji se javljaju su kalcit, anglezit, ankerit i rodokrozit.
- Rudne teksture koje ukazuju na mogući nastanak same mineralizacije, a iste su prepoznate na uzorcima su: teksture zamjene, koloformne teksture, zapunjavanje otvorenog prostora, te breče.
- Mineralizirajući fluid je visokoslani (16,43 – 23,05 wt% NaCl, eq), kiseli, vrući fluid. Temperatura pri kojoj je došlo do mineralizacije odgovara temperaturi nastanka Mississippi Valley tipu ležišta, a nalazi se u temperaturnom rasponu od 101° do 169°C.
- Za vrijeme ekstenzijske faze, dolazi do formiranja hidrotermalne ćelije i uslijed razlike u gustoći fluidi počinju cirkulirati kroz sustav rasjeda i pukotina. Glavni mehanizam nastanka MVT ležišta Mežica bio je miješanje rudonosnog fluida (izmijenjena trijaska morska voda) koji prenosi metale i fluida meteorskog porijekla. Trijaska morska voda teče kroz karbonatnu platformu gdje organska tvar (koja se nalazi kao cijanobakterijska livada na karbonatnoj platformi) reducira sulfate u sulfide, dok se meteorski fluid nalazi u vodonosniku. Smanjenje saliniteta uzrokovano miješanjem navedena dva fluida destabilizira metal-kloridne komplekse te smanjuje sposobnost fluida da prenosi metale. Taloženje rude javlja se hlađenjem kada se rudonosni fluid miješa s meteorskim fluidom koji se nalazi u vodonosniku (pojava koloformne teksture) i neutralizacijom stijene domaćina (pojava teksture zamjene).
- Nakon nastanka mineralizacije uslijed nakupljanja plinova tijekom oksidacije organske tvari došlo je do brečijacije. Nastali su fragmenti ("replacement" ruda) između kojih je kolao fluid koji je prenosio željezo te je na rubovima pojedinih fragmenata došlo do rekristalizacije sfalerita i nastanka reakcijskog (piritnog) ruba. Zatim se iz tog fluida istaložio karbonat (kalcit) koji je cementirao fragmente i nastala je breča. Taj fluid je

također u otvorenom prostoru istaložio kalcit što vidimo u obliku tekstura zapunjavanja otvorenog prostora.

- Postrudni karbonati (11,1 do 23,41 wt% NaCl eq.; Th=108°–250°C) nastaju pod utjecajem CO_2 koji nastaje oksidacijom organske tvari ukazujući da je organska tvar iz dolomita mogla doprinijeti reduktivnim uvjetima u sustavu.
- Nakon mineralizacije ležište biva izloženo utjecaju meteorskog fluida obogaćenom na kisik koji je zagrijan uslijed oksidacije sulfida. Podaci fluidnih inkluzija (salinitet oko 0 wt% NaCl, eq.; Th=61° – 250°C) iz wulfenita i supergenih karbonata ukazuju da je fluid bio razrijeđena, vruća voda.

8. REFERENCE

ANDERSON, G. M. 1975. Precipitation of Mississippi Valley-type ores. *Economic Geology,* 70**,** 937–942.

ANDERSON, G. M. 2008. The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-type ore deposits. *Economic Geology,* 103**,** 1683–1690.

ANDERSON, I. K., ASHTON, J. H., BOYCE, A. J., FALLICK, A. E. & RUSSELL, M. J. 1998. Ore depositional process in the Navan Zn-Pb deposit, Ireland. *Economic Geology,* 93**,** 535–563.

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.

BASTIN, E. S. 1939. Theories of Formation of Ore Deposits. *The Scientific Monthly,* 49**,** 538–547.

BASUKI, N. I., SPOONER, E.T.C. 2002. A Review of Fluid Inclusion Temperatures and Salinities in Mississippi Valley-type Zn-Pb Deposits: Identifying Thresholds for Metal Transport. *Exploration and Mining Geology,* 11**,** 1–17

BEALES, F. W. 1975. Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits. *Economic Geology,* 70 (5): 943–948

BEALES, F. W., JACKSON, S. A. 1966. *Precipitation of lead-zinc ores in carbonate reservoirs as illustrated by Pine Point ore field, Canada*. Institution of Mining and Metallurgy Transactions

BETHKE, C. M. & MARSHAK, S. 1990. Brine migrations across North America—The plate tectonics of groundwater. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences,* 18**,** 287–315.

BRIGO L., KOSTELKA, L., OMENETTO, P., SCHNEIDER, HJ., SCHROLL, E., SCHULZ, O., ŠTRUCL, I. 1977. Comparative Reflections on Four Alpine Pb-Zn Deposits. In: *Klemm D.D., Schneider HJ. (eds) Time- and Strata-Bound Ore Deposits*, Springer, Berlin, Heidelberg

BROWN, J. S. 1970. Mississippi valley type lead-zinc ores. *Mineralium Deposita,* 5**,** 103–119.

BUCKOVIĆ, D. 2006. *Historijska geologija 2: Mezozoik i kenozoik*. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

CORTECCI, G., REYES, E., BERTI, G., CASATI, P. 1981. Sulfur and oxygen isotopes in Italian marine sulfates of Permian and Triassic ages. *Chemical Geology,* 34**,** 65–79.

DROVENIK, M., ŠTRUCL, I., PEZDIČ, J. 1980. Sulfur isotope composition in the lead-zinc ore deposits of the northern Karavanke. *Mining and Metallurgy Quarterly,* 27/4**,** 413–426.

DUHOVNIK, J. 1954. O izvoru molibdena v svinčevem in cinkovem rudišča Mežica. 1954.

DUNHAM, K. C. 1966. Role of juvenile solutions, connate waters and evaporitic brines in the genesis of lead-zinc-fluorine-barium deposits. *Transactions, Institution of Mining and Metallurgy, sec. B,* 75**,** 226–229.

FONTBOTÉ, L. & BONI., M. 1994. Sediment-hosted Zn-Pb ores. *Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits*, 10, Springer, Berlin, Heidelberg.

GARVEN, G. & RAFFENSPERGER, J. 1997. Hydrogeology and geochemistry of ore genesis in sedimentary basins. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits,* 3**,** 125–189.

GRAFENAUER, S. 1958. Diskusija k članku Rudarsko-geološka karakteristika rudnika Mežica. *Geologija,* 4**,** 229–236.

HANOR, J. S. 1979. The sedimentary genesis of hydrothermal fluids. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits***,** 137–142.

HERLEC, U., KUHLEMANN, J., SPANGENBERG, J.E. The brine source and genetic history of the SEDEX zinc-lead deposit, Topla, Slovenia. *In: PIESTRZYNSKI, A., ET AL. (EDS.), ed. Mineral deposits at the beginning of the 21st century,* 2001 Krakow, Poland. Balkema Publishers, 277–280.

HERLEC, U., SPANGENBERG, J., LAVRIČ, J. 2010. Sulfur isotope variations from orebody to hand-specimen scale at the Mežica lead-zinc deposit, Slovenia: A predominantly biogenic pattern. *Mineralium Deposita,* 45**,** 531–547.

ICDD 2004. Powder Diffraction file, PDF-2 Database Sets 1–46. Pennsylvania.

JACKSON, S., BEALES, F. 1967. An aspect of sedimentary basin evolution: the concentration of Mississippi Valley-type ores during late stages of diagenesis. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology,* 15**,** 383–433.

JERŠEK, M., ZEBEC, V., MIRTIČ, B., BERMANEC, V., DOLENEC, T., KRIVOGRAD, F. 2004. The morphology of calcite crystals in the Mežica mines. *Scopolia,* 53**,** 1–29.

JICHA, H. L. 1951. Alpine lead-zinc ores of Europe. *Economic Geology,* 46**,** 707–730.

JURINA, I. 2005. *Genetski tipovi fluidnih inkluzija u magmatskim i nemagmatskim žilnim tvorevinama.* Sveučilište u Zagrebu.

KAJIWARA, Y., KROUSE, H., SASAKI, A. 1969. Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. *Earth and Planetary Science Letters,* 7**,** 271–277.

KÖPPEL, V., SCHROLL, E. 1988. Pb-isotope evidence for the origin of lead in strata-bound Pb-Zn deposits in triassic carbonates of the Eastern and Southern Alps. *Mineralium Deposita,* 23**,** 96–103.

KUCHA, H., SCHROLL, E., STUMPFL, E. 2005. Fossil sulphate-reducing bacteria in the Bleiberg lead-zinc deposit, Austria. *Mineralium Deposita,* 40**,** 123–126.

KUHLEMANN, J., VENNEMANN, T., HERLEC, U., ZEEH, S. & BECHSTÄDT, T. 2001. Variations of sulfur isotopes, trace element compositions, and cathodoluminescence of Mississippi Valley-type Pb-Zn ores from the Drau Range, Eastern Alps (Slovenia-Austria): Implications for ore deposition on a regional versus microscale. *Economic Geology,* 96**,** 1931–1941.

KUHLEMANN, J., ZEEH, S. 1995. Sphalerite stratigraphy and trace element composition of East Alpine Pb-Zn deposits (Drau Range, Austria-Slovenia). *Economic Geology,* 90 (7), 2073–2080.

LAZNICKA, P. 1985. *Empirical Metallogeny: Depositional Environments, Lithologic Associations and Metallic Ores*, Elsevier.

LEACH, D., MACQUAR, J. C., LAGNEAU, V., LEVENTHAL, J., EMSBO, P., PREMO, W. 2006. Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Treves, Cevennes region of southern France. *Geofluids,* 6**,** 24–44.

LEACH, D. L. & SANGSTER, D. 1993. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. *Geological Association of Canada Special Paper,* 40**,** 289–314.

LEACH, D. L., SANGSTER, D. F., KELLEY, K. D., LARGE, R. R., GARVEN, G., ALLEN, C. R., GUTZMER, J., WALTERS, S., HEDENQUIST, J. W., THOMPSON, J. F. H., GOLDFARB, R. J., RICHARDS, J. P. 2005. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits: A Global Perspective. *One Hundredth Anniversary Volume.* Society of Economic Geologists.

LEACH, D. L., TAYLOR, R. D., FEY, D. L., DIEHL, S. F. & SALTUS, R. W. 2010. A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores: Chapter A in Mineral deposit models for resource assessment. *Scientific Investigations Report.* Reston, VA.

LEVENTHAL, J. S. 1990. Organic matter and thermochemical sulfate reduction in the Viburnum Trend, Southeast Missouri. *Economic Geology,* 85**,** 622–632.

MÖLLER, P. 1987. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures. *Chemical Geology,* 61**,** 153–159.

MORROW, D. 1998. Regional subsurface dolomitization: models and constraints. *Geoscience Canada,* 25.

OLIVER, J. 1986. Fluids expelled tectonically from orogenic belts: Their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena. *Geology,* 14**,** 99–102.

PALINKAŠ, L.; BERMANEC, V., GALOVIĆ, L. 2016. The Alpine Wilson cycle and NW Tethyan Metallogeny, *Geologia Croatica,* 69, 1–2.

PANALYTICAL 2004. X'Pert HighScore Plus. version 2.1 ed. Almelo, Nizozemska: Panalytical.

PARADIS, S., HANNIGAN, P. & DEWING, K. 2007. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits (MVT). *Mineral Deposits of Canada,* 5.

REČNIK, A. 2010. *Minerals of the lead and zinc ore deposit Mežica,* Ljubljana, Bode Verlag GmbH, Nemčija.

SANGSTER, D. 1990. Mississippi Valley-type and sedex lead-zinc deposits: a comparative examination. *Trans. Inst. Mining and Metall.,* 99**,** 21–42.

SCHMID, S., BERNOULLI, D., FÜGENSCHUH, B., MATENCO, L., SCHEFER, S., SCHUSTER, R., TISCHLER, M., USTASZEWSKI, K. 2008. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: Correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences,* 101, 139–183.

SCHROLL, E. 2005. Alpine type Pb-Zn-deposits (APT) hosted by Triassic carbonates. *In: Mao J., Bierlein F.P. (eds) Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. Springer, Berlin, Heidelberg

SCHROLL, E. 2008. Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg: die Geschichte ihrer Erforschung, Naturwiss. *Verein für Kärnten*.

SCHROLL, E., PROCHASKA, W. 2004. Contribution to the ore fluid chemistry of the lead-zinc Deposit Bleiberg (Austria) and affiliated deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 68**,** A306.

SCHROLL, E. & RANTITSCH, G. 2005. Sulphur isotope patterns in the Bleiberg deposit (Eastern Alps) and their implications for genetically affiliated lead-zinc deposits. *Mineralogy and Petrology,* 84**,** 1–18.

SCHROLL, E. & SANGSTER, D. F. 1996. The Triassic Carbonate-Hosted Pb-Zn Mineralization in the Alps (Europe): The Genetic Position of Bleiberg Type Deposits. *Carbonate-Hosted Lead-Zinc Deposits: 75th Anniversary Volume.* Society of Economic Geologists.

SCHROLL, E., SCHULZ, O., PAK, E. 1983. Sulphur isotope distribution in the Pb-Zn-deposit Bleiberg (Carinthia, Austria). *Mineralium Deposita,* 18**,** 17–25.

SCHULZ, O. 1964. Lead-zinc deposits in the Calcareous Alps as an example of submarine-hydrothermal formation of mineral deposits. *Developments in sedimentology.* Elsevier.

SHARP, J. M. 1978. Energy and momentum transport model of the Ouachita Basin and its possible impact on formation of economic mineral deposits. *Economic Geology,* 73**,** 1057–1068.

SNYDER, F. G. 1967. Genesis of strata-bound lead-zinc-barite fluorite deposits in carbonate rock. *Economic Geology,* Monograph 3**,** 1–13.

SPANGENBERG, J., HERLEC, U. 2006. Hydrocarbon Biomarkers in the Topla-Mezica Zinc-Lead Deposits, Northern Karavanke/Drau Range, Slovenia: Paleoenvironment at the Site of Ore Formation. *Economic Geology,* 101**,** 997–1021.

SPÖTL, C. 1988. Evaporitische Fazies der Reichenhaller Formation (Skythl Anis) im Haller Salzberg (Nördliche Kalkalpen, Tirol). *Geologisches Jahrbuch,* 131**,** 153–168.

STRAUSS, H. 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,* 132**,** 97–118.

SVERJENSKY, D. A. 1986. Genesis of Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Desposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences,* 14**,** 177–199.

ŠTRUCL, I. 1965. Geološke značilnosti mežiških rudišč in njih okolice. 300 let mežiški rudniki. *Društvo rudarjev, metalurgov in geologov Mežica***,** 115.

ŠTRUCL, I. 1984. Geološke, geokemične in mineraloške značilnosti rude in prikamnine svinčevo-cinkovih orudenenj mežiškega rudišča. *Geologija,* 27**,** 215–327.

VAUGHAN, D., CRAIG, J. 1994. *Ore Microscopy and Ore Petrography,* New York, John Wiley & Sons Ltd.

WHITNEY, D. L., EVANS, B. W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist,* 95**,** 185–187.

WILKIN, R. T., BARNES, H. L. 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 61**,** 323–339.

WILKINSON, J. 2013. Sediment-Hosted Zinc-Lead Mineralization: Processes and Perspectives. *Treatise on Geochemistry: Second Edition,* Chapter 13**,** 219–249.

YARDLEY, B. W. D. 2005. Metal Concentrations in Crustal Fluids and Their Relationship to Ore Formation. *Economic Geology,* 100**,** 613–632.

ZEEH, S. 1990. *Fazies und Diagenese des obersten Wettersteinkalkes (Karn) der Gailtaler Alpen (Drauzug, Österreich).* Selbstverlag des Geologischen Institutes der Universität Freiburg.

ZEEH, S., KUHLEMANN, J., BECHSTÄDT, T. 1998. The Classical Pb-Zn deposits of the Eastern Alps (Austria/Slovenia) revisited: MTV deposits resulting from gravity driven fluid in the Alpine realm. *Geologija,* 41**,** 257–273.

ZEEH S. & BECHSTÄDT T. 1994. Carbonate-Hosted Pb-Zn Mineralization at Bleiberg-Kreuth (Austria): Compilation of Data and New Aspects. In: Fontboté L., Boni M. (eds) Sediment-Hosted Zn-Pb Ores. *Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposit*s, vol 10. Springer, Berlin, Heidelberg

ZORC, A. 1955. Rudarsko geološka karakteristika rudnika Mežica. *Geologija,* 3**,** 24–80.

9. POPIS SLIKA

Slika 1. Rasprostranjenost Mississippi Valley tipa ležišta diljem svijeta (Leach et al., 2010) 2
Slika 2. Genetski model nastanka MVT tipa ležišta i SEDEX tipa ležišta (Jan et al., 2015)..... 4
Slika 3. Rudne teksture u MVT ležištima. A) Zebra tekstura (Newfoundland Zinc district); B) Breča čiji su klasti dolomit, a cement se sastoji od sfalerita i hidrotermalnog dolomita (rudnik Lucky Dog, Arkansas); C) Stratiformni sfalerit i pirit (rudnik Reocin, Španjolska); D) Sferoidalni sfalerit s dendritičnim sfaleritom, galenitom i Fe sulfidima (Pomorzany rudnik, Poljska); E)Brečirani fragmenti koloformnog sfalerita cementirani hidrotermalnim dolomitom (Pine Point district, Kanada); F) Dendritični galenit i koloformni sfalerit (Pomorzany rudnik, Poljska); G) Masivna sulfidna ruda (Nanisivik ležište, Kanada); H) Djelomična zamjena finozrnatog dolomita s piritom. (Leach et al., 2010) 7
Slika 4. A) Položaj glavnih MVT Pb-Zn ležišta u Sjevernim Karavankama, Istočne i Južne Alpe (Europa); B) Pojednostavljena geološka karta Mežice i Tople (Spangenberg & Herlec, 2006). 11
Slika 5. Geološki profil kroz područje Mežice i Tople (Spangenberg & Herlec, 2006). 12
Slika 6. Geološki stup Mežice i Tople (Spangenberg & Herlec, 2006). 13
Slika 7. Galenit iz Mežice (Rečnik, 2010). 15
Slika 8. Dipiramidalni, zonalni kristal wulfenita veličine 4 mm na limonitu (Staro Igrčevo) (Rečnik, 2010). 17
Slika 9. Raspodjela elemenata u tragovima u svim tipovima sfalerita iz Mežice (Kuhlemann et al., 2001). 19
Slika 10. Prikaz uzoraka koji su korišteni za daljnje analize. A) Uzorak Me156 RZ; B) Uzorak Me160 RZ; C) Uzorak Me153 RZ; D) Uzorak Me 34RZ; E) Uzorak Me 7374; F) Uzorak Me 7368. 23
Slika 11. Mikroskop korišten za rudnu mikroskopiju. 26
Slika 12. Pretražni elektronski mikroskop (HITACHI TM3030 Tabletop Microscope) koji je korišten u istraživanju. 28
Slika 13. Mikroskop sa stolićem za mikrotermometrijsko istraživanje fluidnih inkluzija na kojem su rađena mjerenja. 31
Slika 14. Uzorak breče iz rudnog tijela Union sa zaokuženim rekacijskim (piritnim) rubom. 32
Slika 15. Koloformna teksutra (zaokruženo) na uzorku iz HPM-a. 33
Slika 16. Tekstura zapunjavanja otvorenog prostora (uzorak iz HPM-a). 34

Slika 17. Uzorak Me-R1b promatran u reflektiranom svijetlu. a) Koloformni sfalerit (sph), galenit (gal) i karbonat (karb) promatrani bez analizatora; b) Koloformni sflaerit, galenit i karbonat promatrani s analizatorom; c) Sfalerit i galenit promatrani bez analizatora; d) Sfalerit i galenit promatrani s analizatorom; e,f) Zrna framboidalnog pirita (zaokruženo) promatrani bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno). 37
Slika 18. Uzorak Me-U1 promatran u reflektiranom svijetlu. a, b) Galenit (gal) s vidljivim trokutastim udubljenjima promatran bez analizatora (desno) i s analizatorom (lijevo); c, d) Piritni rub promatran bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno); e, f) Kristal pirita (zaokruženo) promatran bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno). 39
Slika 19. BSE slika uzorka Me-R1b s naznačenim točkastim analizama (gore) i pripadajuća EDS mapa s prikazanim Pb, Zn i S (dolje). 41
Slika 20. BSE slika uzorka Me-R1b s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Zn, Fe i S (dolje). 42
Slika 21. BSE slika uzorka Me-R1b s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa za pojedinačne elemente (dolje). 43
Slika 22. BSE slika uzorka Me-R1b s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mape pojedinačnih elemenata (dolje). 44
Slika 23. BSE slika uzorka Me-U1 s naznačenim točkastim analizama (gore) i pripadajuća EDS mape za elemente Zn, S, C, Fe, O, Na, Ca i Mg (dolje). 45
Slika 24. BSE slika uzorka Me-U1 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mape za elemente Zn, C, O, S, Ca, Fe, Mg i Pb (dolje). 46
Slika 25. BSE slika uzorka Me-U2 s naznačenim točkastim analizama (gore) te pripadajuće EDS mape za Zn, C, Ca, O, S i Mg (dolje). 47
Slika 26. Prikaz ostalih točkastih analiza na uzorcima Me-U2 (a) i Me-R1b (b, c, d). 48
Slika 27. BSE slika pirobitumena iz uzorka Me-U2 (točkasta analiza: Me-U2-9-P5). 49
Slika 28. BSE slika pirobitumena iz uzorka Me-U2 (točkasta analiza: Me-U2-10-P6) . 49
Slika 29. Difraktogram uzorka M2-karb s naznačenim mrežnim ravninama kalcita. 52
Slika 30. Difraktogram uzorka M2-rub s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 52
Slika 31. Difraktogram uzorka M2-sph s naznačenim mrežnim ravninama sfalerita. 53
Slika 32. Difraktogram uzorka Me-gal s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 53
Slika 33. Difraktogram uzorka Me-karb s naznačenim mrežnim ravninama magnezijskog kalcita. 54
Slika 34. Difraktogram uzorka Me-sph s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 54
Slika 35. Difraktogram uzroka Me1483 MZ-ts s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 55
Slika 36. Difraktogram uzorka Me 1483 MZ-ss s naznačenim mrežnim ravninama wulfenita. 55

Slika 37. Difraktogram uzorka Me 34 RZ-gal s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 56
Slika 38. Difraktogram uzorka Me 116 RZ-gal s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 56
Slika 39. Difraktogram uzorka Me 116 RZ-karb s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 57
Slika 40. Difraktogram uzorka Me 156 RZ-rub s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku..... 57
Slika 41. Difraktogram uzorka Me 156 RZ-py s naznačenim mrežnim ravninama pirita.. 58
Slika 42. Difraktogram uzorka Me 160 RZ-ss s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 58
Slika 43. Difraktogram uzorka Me 160 RZ-ts s naznačenim fazama koje su prisutne u uzorku. 59
Slika 44. Dvofazne fluidne inkluzije u sfaleritu (a) i sinrudnom karbonatu (b)..... 65
Slika 45. Dvofazne fluidne inkluzije u postrudnom karbonatu (a) te supergenim karbonatima (b, c, d). 66
Slika 46. Histogram temperature homogenizacije za analizirane uzorke..... 67
Slika 47. Histogram saliniteta za analizirane uzorke 67
Slika 48. Prikaz odnosa temperature homogenizacije i saliniteta za mikrotermometrijska mjerenja. ... 71
Slika 49. Dijagram izohora konstruiran na temelju analiza fluidnih inkluzija u sfaleritu, sinrudnim karbonatima, postrudnim karbonatima i supergenim karbonatima pomoću kompjuterskog programa ISOC (Bakker, 2003)..... 74

10. POPIS TABLICA

Tablica 1. Popis uzoraka i analize koje su korištene. 24
Tablica 2. Mikroskopska svojstva opaženih minerala u reflektiranom svjetlu modificirano prema Craig & Vaughan (1994)..... 35
Tablica 3. Prikaz rezultata točkaste analize na SEM+EDS u atomskim težinskim postotcima (at. tež.%). 40
Tablica 4. Popis zabilježenih faza, broj PDF kartice (redoslijed odgovara redoslijedu faza) te odgovarajuća slika difraktograma u uzorcima koji su analizirani rendgenskom difrakcijom na prahu..... 51
Tablica 5. Prikaz rezultata mikrotermometrijskih mjerenja na uzorcima te izračunati saliniteti. 60