

Evolucija rudonosnih fluida rudnog tijela Vršnik u bakrenom porfirnom ležištu Bučim, Republika Sjeverna Makedonija

Jurković, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:784693>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

IVA JURKOVIĆ

**EVOLUCIJA RUDONOSNIH FLUIDA RUDNOG TIJELA VRŠNIK U
BAKRENOM PORFIRNOM LEŽIŠTU BUČIM, REPUBLIKA
SJEVERNA MAKEDONIJA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

IVA JURKOVIĆ

**EVOLUCIJA RUDONOSNIH FLUIDA RUDNOG TIJELA VRŠNIK U
BAKRENOM PORFIRNOM LEŽIŠTU BUČIM, REPUBLIKA
SJEVERNA MAKEDONIJA**

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

Mentori: doc. dr. sc. Andrea Čobić
prof. dr. sc. Sabina Strmić Palinkaš

Zagreb, 2021.

Zahvale

Prije svega zahvaljujem se svojim mentoricama doc. dr. sc. Andrei Čobić i izv. prof. dr. sc. Sabini Strmić Palinkaš na pruženoj temi i pomoći pri izradi ovog diplomskog, samim time i sudjelovanju pri izradi znanstvenog rada. Veliko hvala na vremenu, trudu, kritikama, savjetima i pomoći oko odlaska i boravka na stručnu praksu u Tromso.

Hvala prof.dr.sc. Todoru Serafimovskom i izv.prof.dr.sc. Goranu Tasevu sa Sveučilišta Goce Delčev u Štipu i ing. Kirilu Filevu iz rudnika Bučim što su omogućili rad u rudniku, hvala na pomoći i savjetima prilikom posjete Makedoniji.

Zahvaljujem i komisiji, docentici dr. sc. Zorici Petrinec i profesoru dr.sc. Damiru Buckoviću, na savjetima i kritikama.

Zahvaljujem se Erasmus+ stručnoj praksi održanoj na UiT The Arctic University of Norway u Tromsu te svim zaposlenicima koji su nam tamo pomogli.

Zahvaljujem se djelatnicima Mineraloško-petrografskog zavoda pri pomoći oko pripreme uzorka za rad.

Neizmjerne hvala mojoj obitelji na razumijevanju i strpljenju te koja je bila tu uz mene tijekom cijelog školovanja i bila beskrajna podrška i pomoć.

Hvala mojim prijateljicama i prijateljima.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Diplomski rad

Geološki odsjek

EVOLUCIJA RUDONOSNIH FLUIDA RUDNOG TIJELA VRŠNIK U BAKRENOM PORFIRNOM LEŽIŠTU BUČIM, REPUBLIKA SJEVERNA MAKEDONIJA

IVA JURKOVIĆ

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

Sažetak: Bakreno porfirno ležište Bučim smješteno je na kontaktnoj zoni Srpsko-makedonskog masiva i Vardarske zone, otprilike 90 km jugoistočno od Skopja u Republici Sjeverna Makedonija. Ukupna količina rude procijenjena je na 170 milijuna tona s 0.3 % Cu i 0.3-0.5 g/t Au. Mineralizacija je prostorno i vremenski vezana uz subvulkanske intruzije latitnog i latitno-andezitnog sastava koje intrudiraju u prekambrijski gnajseve i amfibolite Srpsko-makedonskog masiva. Mineralizacija se javlja diseminirano i u formama štokverka. Bučim se sastoji od četiri rudna tijela: Vršnik, Bunardžik, Centralno rudno tijelo i Čukar. Glavni rudni mineral je halkopirit u asocijaciji s piritom, magnetitom, hematitom, kvarcom i karbonatima. Istraživanje fluida i fluidnih inkluzija ključno je za razumijevanje nastanka magmatsko-hidrotermalnih i hidrotermalnih rudnih ležišta. Fluidne inkluzije iz rudnog tijela Vršnik promatrane su u kristalima kvarca. Zapaženo je sedam tipova fluidnih inkluzija te četiri tipa fluida. Visoko-slane (30 – 60 tež. % NaCl) i visokotemperaturne (400°C - >660°C) inkluzije koje nose rudne minerale predstavljaju glavni rudonosni fluid. Njihovo koegzistiranje s parom bogatim inkluzijama ukazuje na ključanje tijekom odlaganja mineralizacije u rudnom tijelu Vršnik. Post-rudni fluidi karakterizirani su sniženim salinitetima i temperaturama te ukazuju na povećani utjecaj meteorske vode.

Ključne riječi: fluidne inkluzije, kvarc, Bučim, porfirno ležište bakra

Rad sadrži: 98+III stranica, 61 slika, 13 tablica, 61 literaturnih navoda i III priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Mentori: doc. dr. sc. Andrea Čobić
izv. prof. dr. sc. Sabina Strmić Palinkaš

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Andrea Čobić
doc. dr. sc. Zorica Petrincec
prof. dr. sc. Damir Bucković

Rad prihvaćen: 12. veljače 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of science

Master thesis

Department of geology

EVOLUTION OF ORE-BEARING FLUIDS IN THE VRŠNIK ORE BODY, THE BUČIM PORPHYRY COPPER DEPOSIT, REPUBLIC OF NORTH MACEDONIA

IVA JURKOVIĆ

Thesis completed at: Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Abstract: The Bučim porphyry Cu deposit is located in the contact zone between the Serbo-Macedonian Massif and the Vardar Zone approximately 90 km south-east from Skopje, Republic of North Macedonia. The total ore reserves have been estimated at 170 million metric tons with 0.3 % Cu and 0.3-0.5 g/t Au. The mineralization is spatially and temporary associated with subvolcanic intrusions of the latitic and latitic-andesitic composition that intruded Precambrian gneisses and amphibolites of the Serbo-Macedonian Massif. Vršnik is one of four ore bodies in Bučim Cu deposit. The mineralization occurs in forms of disseminations and stockworks. The main ore mineral is chalcopyrite accompanied with variable amounts of pyrite, magnetite, hematite, quartz and carbonates. Research on fluids and fluid inclusions is crucial for understanding the formation of magmatic-hydrothermal and hydrothermal ore deposits. Fluid inclusions from the Vršnik ore body were studied in quartz crystals. Seven types of fluid inclusions and four types of fluids have been identified. High-salinity (30 – 60 wt% NaCl) and high-temperature (400°C - >660°C) fluid inclusions with ore daughter minerals represent the main ore-bearing fluid. Their coexistence with vapour-rich inclusions reflects as the main depositional mechanism in the Vršnik ore body. Post-ore fluids are characterized by lower salinity and decreased temperatures and reflect an increased contribution of meteoric waters.

Keywords: fluid inclusion, quartz, Buchim, porphyry Cu deposit

Thesis contains: 98+III pages, 61 figures, 13 tables, 61 references i III plates

Origin in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisors: Andrea Čobić, PhD, assistant professor
Sabina Strmić Palinkaš, PhD, associate professor

Reviewers: Andrea Čobić, PhD, assistant professor
Zorica Petrincec, PhD, assistant professor
Damir Bucković, PhD, professor

Thesis accepted: 12th of February 2021

SADRŽAJ

1. UVOD	2
2. OPĆI DIO	4
2.1. PORFIRNA LEŽIŠTA	4
2.1.1. Općenito	4
2.1.2. Geografska rasprostranjenost i geološke značajke	4
2.1.3. Alteracijske zone.....	6
2.2. FLUIDI U MAGMATSKO-HIDROTERMALNIM SUSTAVIMA	7
2.2.1. Burnhamov model	7
2.2.2. Fluidne inkluzije	8
2.3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	12
2.4. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	15
2.4.1. Srpsko-makedonski masiv	16
2.4.2. Vardarska zona.....	16
2.4.3. Alpinski Wilsonov ciklus na području Republike Sjeverne Makedonije	17
2.4.4. Rudno ležište Bučim	17
3. METODE ISTRAŽIVANJA	21
3.1. Rudna mikroskopija.....	22
3.2. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)	23
3.3. Kloritni geotermometar	25
3.4. Istraživanja fluidnih inkluzija.....	26
3.4.1. Petrografska promatranja.....	26
3.4.2. Mikrotermometrija	26
4. REZULTATI	28
4.1. Rudna mikroskopija.....	28
4.2. Rezultati analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).....	33
4.3. Kloritni geotermometar	60
4.4. Istraživanja fluidnih inkluzija.....	64
4.4.1. Petrografska promatranja.....	64
4.4.2. Mikrotermometrija	71
5. RASPRAVA	76
6. ZAKLJUČAK	85
7. LITERATURA	86
8. POPIS SLIKA	92
9. POPIS TABLICA	97
PRILOZI	98

1. UVOD

Porfirino ležište bakra Bučim (41.7° N, 22.3° E) nalazi se u Republici Sjeverna Makedonija 90-ak km jugoistočno od glavnog grada Skopja, u općini Radoviš nedaleko od Štipa (Slika 1). Ležište Bučim nalazi se u Srpsko-makedonskom masivu i to na njegovom neposrednom kontaktu s Vardarskom zonom. Ležište je dio rudonosnog područja Bučim-Damjan-Borov Dol koji pripada Lece-Halkidiki metalogenetskoj zoni (Serafimovski i sur., 1996, 2008, 2016b).



Slika 1. Geografski položaj rudnog ležišta Bučim (<https://geology.com/world/macedonia-satellite-image.shtml>, 6.5.2020.)

Ukupna količina rezervi procijenjena je na 170 Mt s 0.3 tež. % bakra te 0.3-0.5 ppm zlata (Serafimovski i sur., 1996, 2016a, b). Ležište Bučim geološki se sastoji od prekambrijskih metamorfita kao što su gnajs i amfiboliti, te od tercijarnih stijena (Serafimovski i sur., 1996). Mineralizacija je vezana uz subvulkanske intruzije latitnog i latitno-andezitnog sastava (Serafimovski i sur., 1996), a njezina starost je određena U-Pb metodom iz cirkona kojima se utvrdila starost između 24.19 ± 0.62 Ma i 24.51 ± 0.89 Ma (Lehmann i sur., 2013). Bakreno

porfirino ležište Bučim sastoji se od četiri rudna tijela: 1. Bunardžik, 2. Vršnik, 3. Centralno rudno tijelo i 4. Čukar. Mineralizacija Centralnog rudnog tijela presječena je andezitnom intruzijom rudnog tijela Vršnik, što ukazuje da je Vršnik mlađi u odnosu na Centralno rudno tijelo i Bunardžik koji su smješteni unutar prekambrijskog gnajsa (Lehmann i sur., 2013; Serafimovski i sur., 2016b). Mineralizacija se javlja diseminirano i u obliku štokverka. Glavni rudni minerali su halkopirit (CuFeS_2), pirit (FeS_2), magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), kubanit (CuFe_2S_3), bornit (Cu_5FeS_4) i samородno zlato (Au) dok su glavni jalovinski minerali kvarc (SiO_2), kalcit (CaCO_3) i feldspati. Fluidi koji su cirkulirali stijenama nakon otvaranja pukotina rezultirali su nastankom hidrotermalnih alteracija okolnih stijena. U ovom diplomskom radu interpretirana je evolucija hidrotermalnih fluida u bakrenom porfirnom ležištu Bučim pomoću mikrotermoterijskih istraživanja fluidnih inkluzija u kristalima kvarca te popratnih metoda, kao što su rudna mikroskopija i istraživanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) opremljenim EDS (energetsko-disperzivnim sustavom) spektrometrom.

2. OPĆI DIO

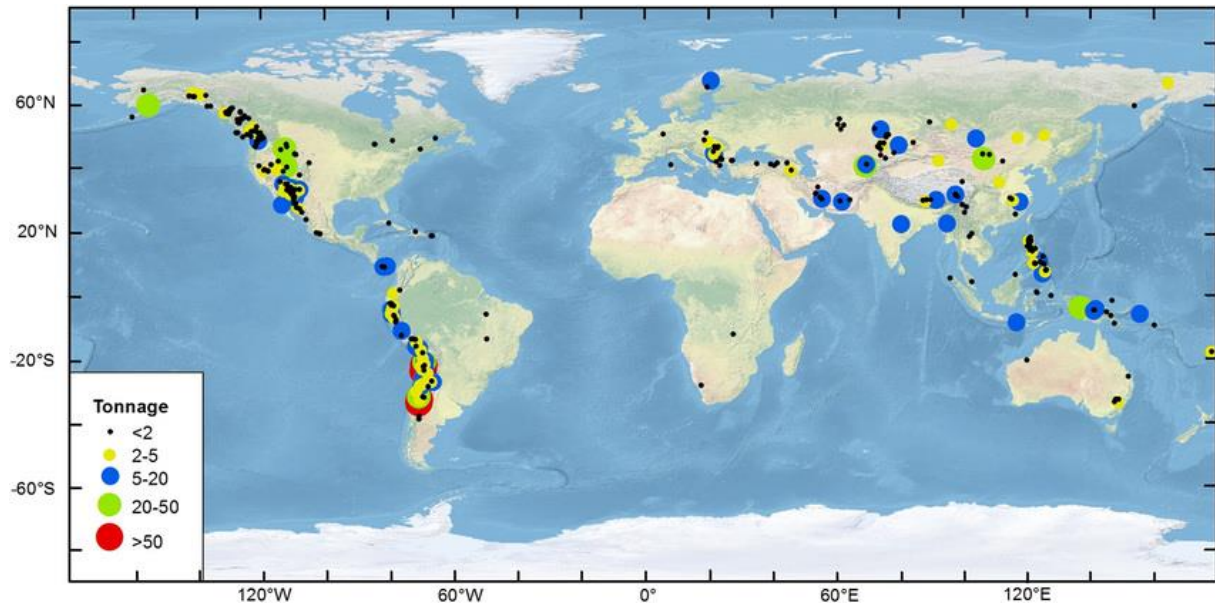
2.1. PORFIRNA LEŽIŠTA

2.1.1. Općenito

Porfirna ležišta su velika visoko tonažna ležišta (veća od 100 Mt), niskog do srednjeg udjela rude (0,3-2,0 tež. % Cu). Mineralizacija se javlja diseminirano, u žilama ili u vidu breča. Porfirna bakrena ležišta vezana su uz plitko smještene (manje od 10km) intruzije vezane za vršne dijelove magmatskih komora (John i sur., 2010, Sillitoe, 2010). Intruzije su magmatskog porijekla, tipično srednje do visoko kalcijsko-alkalijskog karaktera, no on može biti i šošonitni i alkalni (Sillitoe, 2010). Bakar je dominantni metal u većini porfirnih bakrenih ležišta. U nekim ležištima molibden i zlato mogu biti važni ko-produkti. (John i sur., 2010). Prema Sillitoe (2010), porfirna ležišta danas su odgovorna za skoro $\frac{3}{4}$ svjetske proizvodnje bakra, pola Mo, vjerojatno $\frac{1}{5}$ Au, većine Re te manje količine ostalih metala (Ag, Pd, Te, Se, Bi, Zn i Pb). Porfirna bakrena ležišta imaju značajni utjecaj, ne samo na ekonomiju nego i na društveni život, zbog dugog vijeka rudarenja i velike proizvodne stope (John i sur., 2010). Pojavljuju se širom svijeta u nizu opsežnih, relativno uskih, linearnih metalogenetskih provincija (Sinclair, 2007).

2.1.2. Geografska rasprostranjenost i geološke značajke

Većina porfirnih bakrenih ležišta vezana je uz mezozojske i kenozojske orogene pojaseve te uz recentne aktivne granice litosfernih ploča (Misra, 2000). Ležišta pokazuju tendenciju pojave u linearne, tipično orogene paralelne pojaseve koji se prostiru na dužinama od nekoliko stotina do nekoliko tisuća kilometara (Sillitoe, 2010). U orogenetskim pojasevima, ležišta se javljaju u dva tektonska oblika: otočnim lukovima i kontinentalnim rubovima, odnosno genetski i vremenski su vezana uz vulkanske lukove najčešće subdukcijskih zona (Slika 2 2) (Misra, 2000; John i sur., 2010). Četiri post-paleozojska orogena pojasa sadrže većinu bakrenih ležišta: (a) zapadni američki pojas koji ima najveće koncentracije porfirnih bakrenih ležišta uključujući Ande, JZ SAD i kanadske Kordiljere; (b) JZ pacifički pojas; (c) karipski pojas; i (d) Alpski pojas (Misra, 2000).



Slika 2. Svjetska distribucija porfirnih bakrenih ležišta (preuzeto iz Sun i sur., 2015)

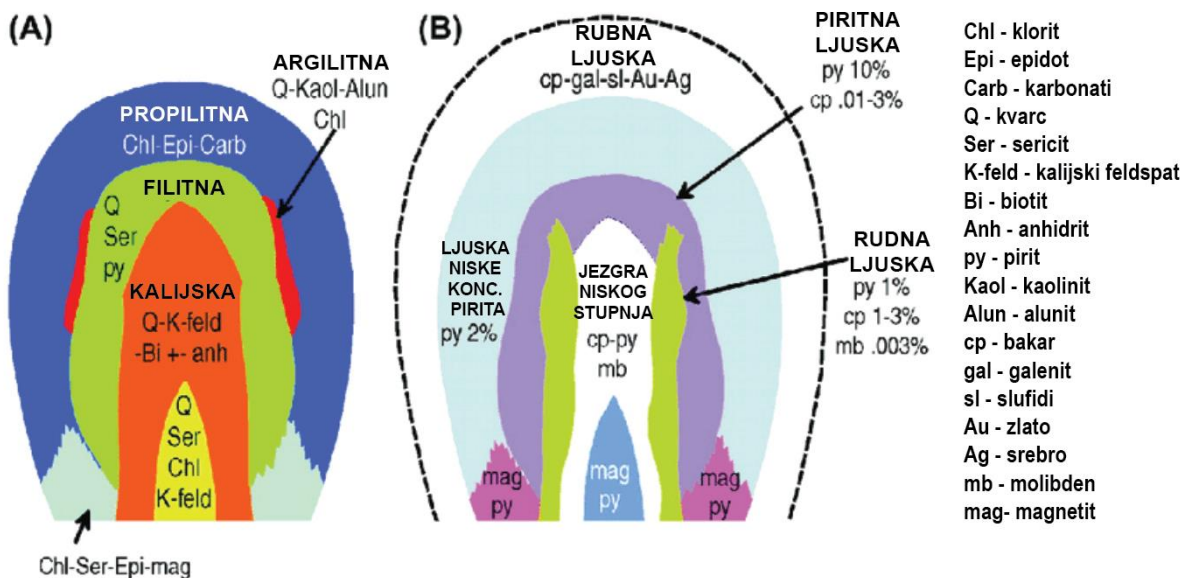
Dimenzije ležišta znatno variraju ovisno o post-rudnim intruzijama, stijeni domaćinu, količini supergenih i hipogenih ruda te ponajviše o eroziji i post-rudnim deformacijama što uključuje rasjede i nagibe. Tlocrtno gledano, uglavnom su kružnog i eliptičnog oblika s promjerom koji varira od 0,1 do 1 km te ima vertikalnu vrijednost sličnu onoj horizontalnoj. Površina rudnih intruzija ima raspon od 0,2 do 0,5 km². Ležišta volumenom mogu dosegnuti 10 km dubine, no ono se odnosi i na alterirane stijene (John i sur., 2010).

Uz porfirna ležišta mogu biti vezani još neki tipovi ležišta kao što su skarnska, visoko sulfidno epitermalna i epitermalna žična ležišta zlata i srebra. Također, samo porfirno ležište može se podijeliti na tri tipa ovisno o dominantnoj rudi pa tako razlikujemo Cu-Au porfirna ležišta, Cu-Mo porfirna ležišta te Mo porfirna ležišta.

Starost porfirnih ležišta ima raspon sve od arhaika pa do danas, no većina ih je iz razdoblja jure i mlađe (Sinclair, 2007). Preko 90% porfirnih ležišta nađeno je na konvergentnim granicama, posebice iznad subdukcijskih zona dok znatno manje u postkolizijskim i drugim fazama (Sun i sur., 2015). Porfirna ležišta spadaju u magmatsko-hidrotermalne sustave te su vezana za oksidiranu magmu zasićenu sumporom i metalima (Sillitoe, 2010.).

2.1.3. Alteracijske zone

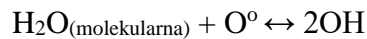
Većina porfirnih ležišta pokazuje dobro izraženu zonalnost (Sillitoe, 2010). Hidrotermalne alteracijske zone odnose se na metasomatske procese koji su izmijenili sastav, mineralogiju i strukturu stijena unutar sustava porfirnog ležišta (John i sur., 2010). Podijeljene su u nekoliko zona: kalijska, filitna (sericitna), propilitna i argilitna (Slika 3) (Sinclair, 2007; John i sur., 2010; Sillitoe, 2010). Kalijska zona (unutarnja) okarakterizirana je K-feldspatom i biotitom. Prisutni sulfidni minerali su bornit, halkopirit i pirit. Propilitna zona (vanjska) sadržava kvarc, klorit, epidot, kalcit i lokalno albit u asocijaciji s piritom. Filitnu zonu obilježava pojava kvarca, sericita i pirita. Oko filitne zone nalazi se argilitna koja se sastoji od kvarca + ilita + pirita ± kaolinita ± smektita ± montmorilonita ± kalcita (Sinclair, 2007). Kalijska alteracija ima tendenciju biti smještena dublje unutar sustava na višim temperaturama te kao ranija pojava od filitne. Argilitna zona najčešće naliže na kalijsku i filitnu zonu. Propilitna zona se generalno nalazi u plicim dijelovima porfirnog sustava (John i sur., 2010). Dimenzije hidrotermalnih alteracija variraju ovisno o sastavu stijene, dubini i orijentaciji permeabilnih zona kao što su pukotine i rasjedi (John i sur., 2010).



Slika 3. Shematski prikaz alteracijskih zona i mineralizacije unutar svake karakteristične za većinu porfirnih ležišta (preuzeto iz Lowell i Guilebert, 1970)

2.2. FLUIDI U MAGMATSKO-HIDROTERMALNIM SUSTAVIMA

Kod sustava ovog tipa važnu ulogu ima količina vode u taljevini zbog toga što definira temperaturu kristalizacije. Što je više vode u silikatnoj taljevini, temperatura kristalizacije taljevine je niža. Različiti tektonski sustavi imaju različite udjele vode, no postoji maksimalna moguća vrijednost udjela vode koju određena magma može otopiti. Topljivost vode određena je pritiskom, temperaturom te sadržajem SiO₂. Magma pod pritiskom od 10-tak kbar imaju mogućnost otopiti 10 do 15% H₂O te kiselijske magme mogu otopiti više mafične. Voda otopljena u silikatnoj taljevini postoji u vidu hidroksidnih iona, iako je moguće da će pri višim tlakovima i većem sadržaju vode postojati kao molekula vode H₂O (Robb, 2005). Topljivost vode u silikatnoj taljevini može se prikazati ravnotežnom reakcijom



gdje je je O[°] kisik koji polimerizira silikatnu strukturu magme. Tipična posljedica cirkulacije hidrotermalnih otopina su kvarcne žile koje su produkt precipitacije silike iz vruće vodene otopine. Osim silike voda može otopiti i alkalne elemente te metale i anione kao što su Cl⁻, HS⁻, HCO₃⁻ i SO₄²⁻. Te komponente su ključan faktor u nastanku rudnih ležišta (Robb, 2005).

2.2.1. Burnhamov model

Burnhamov model govori o važnosti procesa koji su vezani uz magmu zasićenu vodom i njezinom povezanošću s intruzijama rudnih ležišta. U ranoj fazi kristalizacije granitne magme kristaliziraju bezvodni minerali, dok koncentracija vode i ostalih volatila (niskotopljive hlapljive tvari, nekompatibilne sastavnice taljevine) raste u preostaloj taljevini. U trenutku kada granitna taljevina postane zasićena vodom i/ili volatilima, dolazi do eksolucije magmatskog fluida. Trenutak kad taljevina postane zasićena vodom naziva se ključanje. Jedan od načina da dođe do ključanja je sniženje pritiska u vršnim dijelovima magmatske komore gdje će se voda u tom trenutku odvojiti kao zasebna faza (prvo ključanje). Voda vrši veliki pritisak na okolne stijene jer je volumno postala veća no kad je bila dio taljevine. Ono će izazvati pucanje okolnih stijena što dovodi do pada pritiska unutar komore i još većeg otpuštanja vode i volatila. Shodno tome količina vode u taljevini izrazito pada i to dovodi do nagle kristalizacije jer je omogućena bolja polimerizacija silike. Uslijed kristalizacije bezvodnih minerala također se povećava količina vode u preostaloj taljevini što može dovesti do tzv. drugo ključanja. Drugo ključanje se uglavnom javlja u dubljim magmatskim sustavima te nakon relativno napredne faze

kristalizacije. Zaključno, taljevine koje su bogatije vodom i volatilnim fazama brže će postići zasićenost nego one osiromašene tim komponentama (Robb, 2005).

2.2.2. Fluidne inkluzije

Magmatsko-hidrotermalna i hidrotermalna mineralna ležišta nastaju pod djelovanjem vodenih otopina koje cirkuliraju kroz pukotine, rasjede i/ili porozne stijene. Tokom kristalizacije minerala iz takvih vodenih otopina, u samom mineralu mogu nastati trodimenzionalni defekti koji će potom zarobiti otopinu, tj. rezultirati nastankom fluidne inkluzije (Roedder, 1984; Bodnar, 2003). Dakle, fluidne inkluzije predstavljaju alikvot fluida iz kojeg je pojedini mineral kristalizirao te nam mogu dati uvid u procese i uvjete nastanka minerala (Roedder, 1984).

Prva istraživanja fluidnih inkluzija datiraju iz prve polovice 19. st. kada je Henry Clifton Sorby počeo sistematski bilježiti pojave ovih fenomena u različitim mineralima te koristiti njihov oblik i odnose faza zarobljene u fluidnim inkluzijama (tekućina, plin, krutina) u interpretaciji uvjeta kristalizacije minerala (Shepherd i sur., 1985).

Paragenetski, fluidne inkluzije mogu se podijeliti na primarne, sekundarne i pseudosekundarne. Primarne inkluzije nastale su tokom rasta kristala te se kao takve mogu pojavljivati izolirano ili u zonama rasta kristala. Sekundarne inkluzije nastaju u kasnijim procesima kada je kristal već formiran, odnosno nalaze se u zacijeljenim pukotinama. Slično kao i sekundarne nastaju i pseudosekundarne inkluzije, no nakon njih mineral nastavlja rasti (Roedder, 1984).

Fizička svojstva i sastav fluidnih inkluzija mogu biti promatrani na način da se gleda petrografija fluidnih inkluzija, mikrotermometrijskom metodom (detaljnije opisana u metodama rada) te mnogim drugim metodama, kao što su npr. Ramanova spektroskopija ili LA-ICP-MS (laserska ablacija s masenom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom). Tipične karakteristike fluidnih inkluzija koje se pronalaze u hidrotermalnim i magmatsko-hidrotermalnim rudnim ležištima navedene su u Tablici 1.

Bitna stavka kod petrografskog promatranja inkluzija je njihovo svrstavanje u grupacije fluidnih inkluzija (eng. *fluid inclusion assemblage* - FIA). FIA predstavlja fluidne inkluzije zarobljene u isto vrijeme iz istog fluida. FIA se definiraju isključivo na osnovu petrografskih opažanja (Goldstein, 2003).

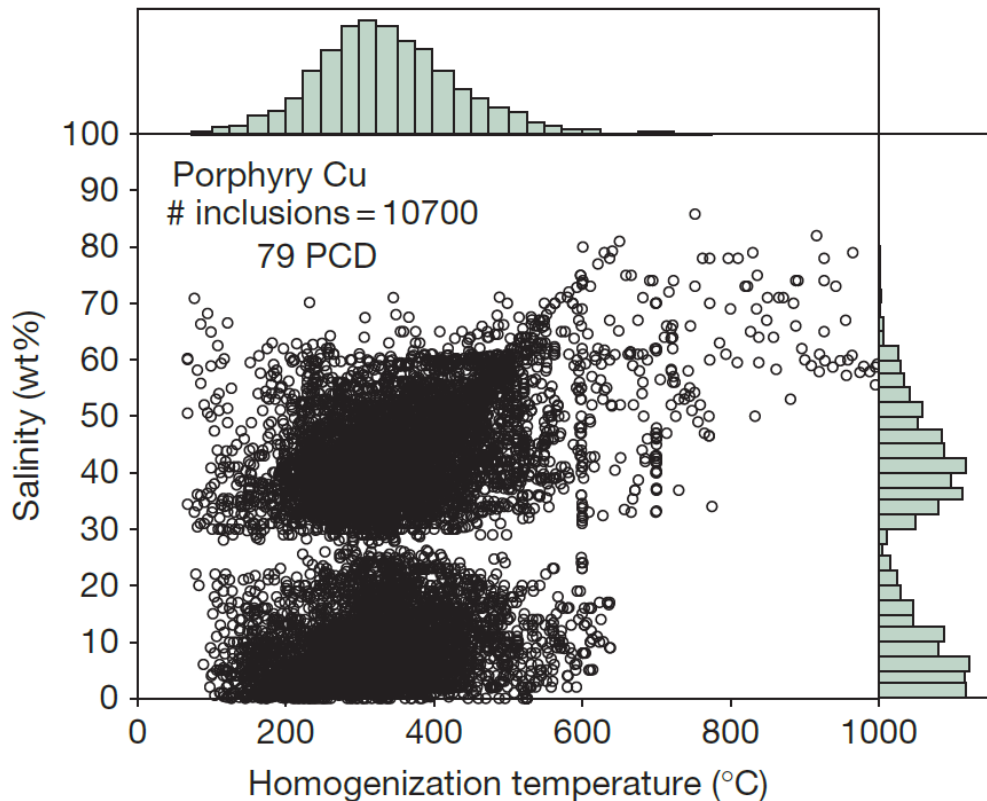
Tablica 1. Tipične karakteristike fluidnih inkluzija u hidrotermalnim i magmatsko-hidrotermalnim rudnim ležištima (Wilkinson, 2001)

Tip ležišta	Mineral domaćin	Raspon Th (°C)	Raspon saliniteta (tež. % NaCl equiv.)	Mineral "kći"	Zarobljena faza	Komentar
MVT - tip	cc, dol, fluor, ba, qz, sph	50-180	15-30	-	nafta	moгуća prisutnost CH ₄
Irski tip	cc, dol, sph, qz, ba	150-240, 80-150	10-18, 20-25	-	kalcit, K-mica	Miješanje 2 fluida, visoko-T fluid ima niski udio CO ₂
VMS	qz, ba	80-340	1-8	-	-	Visoka Th I salinitet u štokverk zonama
Granitoidne žile	qz, wolf, fluor, cc	150-500	0-45	hal, syl, chlor, bor, anh, cc, hm, mt, sulph	turmalin, K-feldspat	CO ₂ često prisutan, često ključanje
Porfirno bakreno	qz	200-700	0-70	hal, syl, chlor, cpy, hm	-	Često ključanje, CO ₂ u dubokim sistemima
Epitermalno	qz, cc, sph	100-300	0-12	daw	-	Nekad niski udio CO ₂ , često ključanje
Orogena ležišta zlata	qz, cc	200-400	2-10	daw	-	Visoki CO ₂ + CH ₄ ili N ₂

Th – temperatura homogenizacije; Anh – anhidrit, ba – barit, bor – borati, cc – kalcit, chlor – metalni kloridi, cpy – halkopirit, daw – dawsonit, dol – dolomit, fluor – fluorit, hal – halit, hm – hematit, mt – magnetit, qz – kvarc, sph – sfalerit, sulph – razni sulfidi, syl – silvit, wolf – wolframit

2.2.2.1. Fluidne inkluzije u porfirnom ležištu

Temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija u porfirnim bakrenim ležištima ima raspon od 150°C pa do 1000°C, no u nekim slučajevima i više, što nije bilo moguće ranije dokazati radi nedovoljno razvijene tehnologije, odnosno uređaja koji su mogli zagrijati inkluziju (John, 2010). Takve inkluzije su česte u fenokristalima kvarca i žilama iz rane faze nastanka ležišta (Bodnar, 1995). U porfirnim ležištima karakteristične su visoko slane inkluzije koje sadrže više minerala kćeri (eng. *daughter minerals*), najčešće halit i silvit što potvrđuje činjenicu da magmatski fluidi sadrže značajnu količinu K, Na, Cl i Fe (Roedder, 1984; Robb, 2005; Wilkinson, 2001; Bodnar i sur., 2014). Saliniteti u profirnim ležištima variraju od nekoliko težinskih postotaka pa do 70 tež. % NaCl equiv. te predstavljaju niz različitih saliniteta magmatskih fluida, nemješljivih vodenih fluidnih faza i mješavinu s nisko slanim oborinskim vodama u kasnijim fazama kada se sustav hladi (Slika 4; John i sur., 2010; Bodnar i sur., 2014). Pojava halkopirita i hematita kao kristalita (eng. *daughter minerals*) unutar inkluzije dokazuje veliku količinu otopljenih metala u fluidima (Wilkinson, 2001).



Slika 4. Temperature homogenizacije i saliniteti fluidnih inkluzija i grupacija fluidnih inkluzija ($n = 10700$) sakupljenih iz 79 bakrenih porfirnih ležišta (preuzeto iz Bodnar i sur., 2014)

Na temelju istraživanja fluidnih inkluzija iz 37 porfirnih ležišta (uglavnom u SAD-u), Nash (1976) zaključuje kako je većina ležišta prošla hidrotermalnu fazu nastanka, karakteriziranu visoko slanim i visoko temperaturnim inkluzijama. Dubina nastanka je u rasponu od 1.8-3 km, dok je pritisak tokom mineralizacije bio manji od 500 bara. Također, u svim ležištima nađene su inkluzije srednjeg saliniteta i srednjih temperatura te su ti fluidi bili odgovorni za odlaganje Cu i Mo. Nash (1976) je fluidne inkluzije petrografski svrstao u četiri osnovna tipa:

- Tip I - najčešće inkluzije bogate tekućom fazom umjerenog saliniteta, sveprisutne su, što znači da se mogu pronaći u intruzijima, stijeni domaćinu i žilama; također, najčešće se pronalaze u propilitnoj i sericitnoj zoni, no i u relativno kasnim rudnim žilama
- Tip II - inkluzije bogate parnom fazom koje mogu sadržavati halit
- Tip III - sadrže halit na sobnoj temperaturi, zbog čega su visoko slane; mogu sadržavati zrno silvita ili halkopirita koji se precipitirao unutar inkluzije za vrijeme hlađenja fluida

- Tip IV - bogate CO₂ inkluzije, najrjeđe, te kao takve nisu karakteristične za porfirna ležišta (<3 mol % CO₂)

Od nabrojanih, Tip II i Tip III smatraju se karakterističnima za porfirna ležišta.

Iako se ekonomski bitna mineralizacija u porfirnim ležištima uglavnom ne nalazi u ranim alteracijama, fluidne inkluzije u primarnim žilama sadrže značajnu količinu rudnih minerala (Bodnar, 1995). Fluidne inkluzije dokazuju da su Cu i drugi elementi, uključujući Au i As transportirani magmatskim fluidom (Bodnar, 1995). Glavne karakteristike magmatskih fluida u porfirnom bakrenom ležištu pokazuju iznimnu raznolikost u sastavu (salinitetu) i temperaturi homogenizacije, što sve ovisi o dubini nastanka (Bodnar, 1995; Becker i sur., 2019).

2.3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Ležište Bučim bilo je poznato još od antičkih vremena (Serafimovski i sur., 2010), no prva istraživanja su krenula tek nešto prije i tokom drugog svjetskog rata (Serafimovski i sur., 1996). Prema Serafimovski i sur. (1996), Bogoevski i Srđanović (1955) su ustanovili srednju vrijednost Cu 0,35% te su smatrali ležište neisplativim. 70-ih godina kreću detaljnija istraživanja područja te se dobivaju novi podaci o količini i kvaliteti sirovog materijala povodom čega se 1979. godine otvara rudnik Bučim (Serafimovski i sur., 1996). Serafimovski (1990) svojom doktorskom disertacijom o metalogenetskoj Lece-Halkidiki zoni posvećuje više pažnje rudnom okrugu Bučim-Damjan-Borov Dol, te iste godine Stojanov i Serafimovski (1990) iznose osnovne karakteristike tercijarnog magmatizma Bučim-Damjan-Borov Dol okruga kada se i utvrdila njihova starost 27,5-24,5 milijuna godina. Samo ležište Bučim pa tako i cijeli okrug Bučim-Damjan-Borov Dol postao je glavni interes mnogih znanstvenika koji su radili detaljna istraživanja unazad nekoliko desetljeća, no ti radovi nisu bili dostupni tokom izrade ovog diplomskog rada (npr. Čulev, 1976; Čifliganec, 1987)

Serafimovski i sur. (1996) iznijeli su detaljnije podatke o geologiji i geokemiji te strukturnoj genezi Bučima. Uz pomoć starijih radova stvaraju model nastanka samog ležišta iznoseći porijeklo magme, rudnih minerala, rudonosnih fluida te njihove fizičko-kemijske uvjete, taloženje rude i pojave koje se javljaju uz formacije rudnog ležišta. Izotopnim analizama sumpora iz pirita dobiveni su rasponi $\delta^{34}\text{S}$ od +0,16‰ do +2,53‰ što upućuje na endogeno porijeklo sumpora te porijeklo bakra povezuju s primarnim magmatskim intruzijama. Smatralo se da je voda magmatskog porijekla, no dobivenim podacima izotopne analize kisika i ugljika zaključuju da je ona metorska te da je kao takva morala prodrijeti s površine dublje u koru kroz brojne pukotine pomoću hidrotermalnih otopina. Rasponi $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ su od +13,98‰ do +22,70‰, a $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ su od -3,84‰ do 10,83‰. Istraživanjem fluidnih inkluzija zarobljenih u kvarcu zaključili su da je riječ o Na-Cl tipu inkluzija saliniteta 10-25 tež. % NaCl equiv. te gustoćom od 0,6 do 0,8 cm³. Novija istraživanja o fluidnim inkluzijama unutar Bučima iznesena su u radu Serafimovski i sur. (2016). Zbog malog udjela kalcita zaključuju da je hidrotermalni fluid bio blago lužnat. Temperature hidrotermalnih fluida kreću se od 600°C do 200-300°C pa sve do 100°C s tim da su na temperaturama između 490°C i 200°C formirani rudni minerali.

Serafimovski i sur. (2008) pažnju su posvetili sastavu glavnih minerala u Bučimu. Rudonosni minerali pokazali su homogeni sastav te je plagioklas određen kao sanidin, amfibol kao hornblenda, kalijski feldspat kao oligoklas, a biotit s blagom povećanom vrijednosti Fe i

Ti. Halkopirit je izuzetne čistoće, dok su u piritu primijetili nečistoće arsena, nikla, kobalta i antimona.

Serafimovski i sur. (2010) i Volkov i sur. (2010) definiraju uvjete formacija Cu-Au porfirnih ležišta te na temelju toga izvode razliku između malih (ležišta iz okruga Bučim-Damjan-Borov Dol) i velikih porfirnih ležišta. S tim da su Serafimovski i sur. (2010) dodatnu pažnju usmjerili proučavanju zrnca zlata koja su pokazala iznimnu čistoću i uniformnost te manji sadržaj srebra, bakra i željeza u njima.

Lehman i sur. (2013) U-Pb metodom datiranja iz cirkona utvrdili su starost $24,19 \pm 0,62$ i $24,51 \pm 0,89$ Ma odnosno da porfirne intruzije okruga Bučim-Damja-Borov Dol pripadaju razdobljima kasni eocen – oligocen. Sakupljenim podacima Sr-Nd (cijelostjenski) i ϵ Hf (iz cirkona) utvrdili su da je došlo do miješanja dviju komponenti što je s dodatkom volatila odgovorno za Cu-Au mineralizaciju. Sr/Y i La/Yb omjerom pokazano je da manji dio stijena ima adakitni potpis. Također analizom mikroprobe na amfibolima odnosno njihovoj zonalnosti donesen je zaključak o 3 faze evolucije magme na različitim dubinama gornjeg i srednjeg dijela kore (20 km, 12 km i 5,8 km). Autori tvrde da je ležište nastalo u subdukcijskoj zoni te predlažu model o području gdje je došlo do povlačenja subducirajuće ploče (eng. *slab rollback*), što uzrokuje kompresijske i ekstenzijske karakteristike u višim dijelovima kontinentalne kore. Tome u prilog ide i rad od Serafimovski i sur. (2016b) gdje su prema podacima izotopa stroncija i neodimija ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \rightarrow 0,705040-0,707410$; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \rightarrow 0,512487-0,512489$) ustanovili da je tokom evolucije tercijskog magmatizma došlo do miješanja magmi ili kontaminacije kore što su pak povezali s magmatizmom vezanim uz subdukciju, odnosno uz nastale magmatske lukove.

Serafimovski i sur. (2013) proučavali su rijetke mineralne faze iz grupe Au-Pd i grupe Cu-Bi-Se-Te-As koji su vezani uz sulfidne minerale u ležištu Bučim. Utvrdili su da postoje dvije mineralne paraganeze. Prva, kvarc, pirit i halkopirit bili su glavni nosioci elemenata Bi-Se-Te koji su prisutni u bizmutinitu (Bi_2S_3), galenobizmutinitu (PbBi_2S_4), krupkaitu ($\text{PbCuBi}_3\text{S}_6$), friedrichitu ($\text{Pb}_5\text{Cu}_5\text{Bi}_7\text{S}_{18}$), emplektitu (CuBiS_2), laitakaritu ($\text{Bi}_4\text{Se}_2\text{S}$) te samorodnom bizmutu. Druga, magnetit, pirit i halkopirit kao nosioci mineralnih faza zlata i paladija pri čemu su veće koncentracije zamijećene u halkopiritu nego što su u piritu.

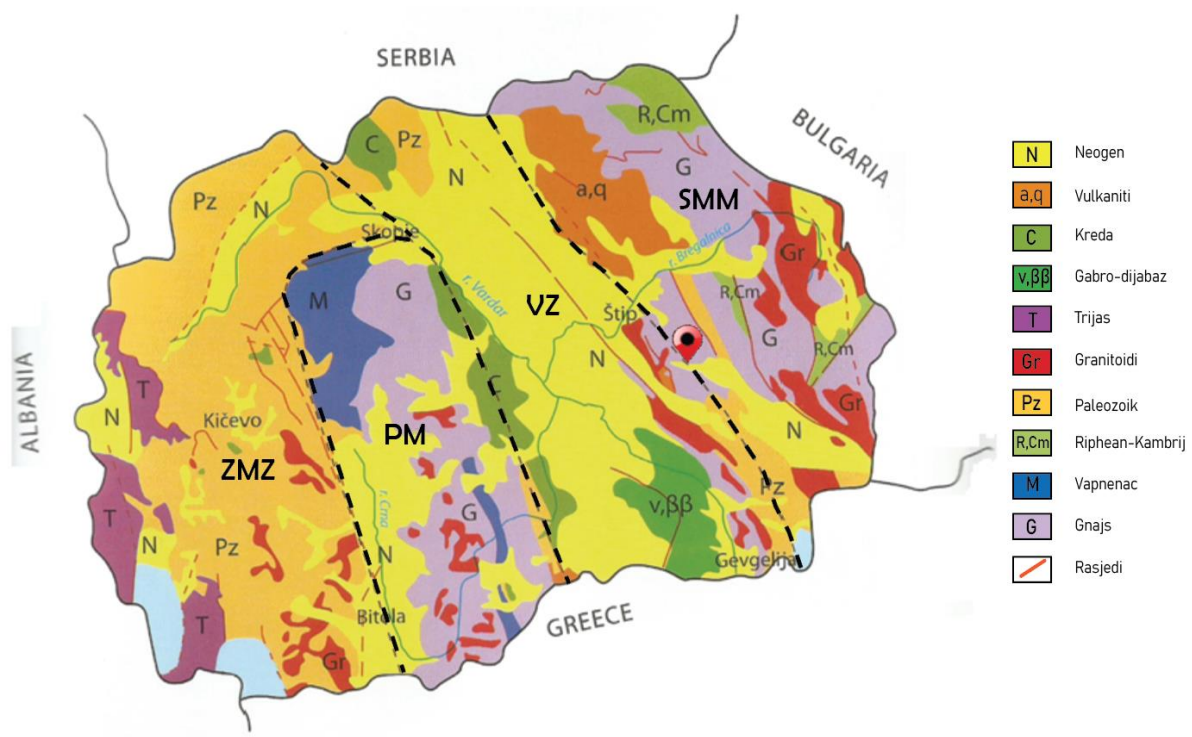
Serafimovski i sur. (2016b) iznose podatke o geologiji, geokemiji, strukturi, genezi i specifičnim značajkama o porfirnom ležištu Bučim iste onima iz Serafomovski i sur. (1996). Novina su mikrotermometrijska istraživanja kojima su utvrdili temperature homogenizacije

visokotemperaturnih hidrotermalnih fluida (500°-600°C) koji su vezani uz Fe-Ti okside, temperature vezane uz precipitaciju pirita i halkopirita (400°-490°C) te one još niže vezane za kasnije mineralne skupine, kao što su bizmutit, enargit itd. (360°-300°C te niže). Prema podacima iz fluidnih inkluzija sugeriraju da se transport metala vršio kloridnim kompleksima, rjeđe sulfatnim i karbonatnim.

2.4. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Alpsko-Balkanski-Karpatiski-Dinarski (ABKD) metalogeni i geodinamični pojas je dio alpsko himalajskog orogenetskog sustava koji se prostire od Europe do jugoistočne Azije. ABKD pojas je rezultat konvergencije, konkretno subdukcije, afričko-arapske i indijske ploče pod euroazijsku što se odvija od razdoblja krede do danas (Burchfiel i sur., 1980; Heinrich i Neubauer, 2002). Geologija ovog područja usko je vezana s tim događajem pa tako i samim zatvaranjem Tethyskog oceana uslijed konvergencije, no na samom području Balkana bilo je prisutno više mikrotektonskih jedinica i manjih oceana što dodatno povećava kompleksnost samog područja (Burchfiel i sur., 1980).

Područje Republike Sjeverne Makedonije smješteno je na četiri geotektonske jedinice, a one su: Zapadno-makedonska zona, Pelagonijski masiv, Vardarska zona i Srpsko-makedonski masiv (Slika 5). Istraživano rudno ležište Bučim nalazi se u Srpsko-makedonskom masivu, na granici s Vardarskom zonom (Slika 5).



Slika 5. Geotektonske jedinice Makedonije; ZMZ – Zapadno-makedonska zona, PM – Pelagonijski masiv, VZ – Vardarska zona, SMM – Srpsko-makedonski masiv (modificirano i preuzeto iz Jovanovski i sur., 2012)

2.4.1. Srpsko-makedonski masiv

Srpsko-makedonski masiv je izduženi kristalinski pojas SZ-JI pružanja, a smješten je duž istočnog dijela Balkanskog poluotoka. Pruža se od južnih dijelova Srbije preko Kosova i Makedonije do sjeverne Grčke (Schmid i sur., 2008, 2020; Antić i sur., 2016, 2017). Masiv je omeđen Vardarskom zonom na zapadu, o kojoj će više riječi biti kasnije te Rodopima na istoku. Srpsko-makedonski masiv sastavljen je od dvije kompleksne jedinice (Gornja i Donja) koje se razlikuju po stupnju metamorfizma (Antić i sur., 2016, 2017). Facijes zelenih škriljavaca dominira Gornjom jedinicom dok je amfibolitni facijes karakterističan za Donju jedinicu (Karamata, 2006; Antić i sur., 2017). Smatra se da je Donja jedinica formirana duž granice Gondwane te je bila podvrgnuta metamorfizmu tokom varijscijsko/kadomijske orogeneze tokom kasnog neoproterozoika i početka paleozoika (Antić i sur., 2016, 2017). Gornja jedinica, poznata i kao Vlasina jedinica, također je građena od neoproterozojskog materijala koji je dodatno prekriven ordovicijskom i karbonskom sedimentom sekvencom (Antić i sur., 2017). Donja jedinica uglavnom je sastavljena od gnajseva, škriljavaca i amfibolita, a gornja jedinica od škriljavaca, filita, kvarcita i mramora (Antić i sur., 2016, 2017). Na području Sjeverne Makedonije dijelovi Srpsko-makedonskog masiva prekriveni su vapnenačkim naslagama i klastitima kao što su fliš i konglomerati (Serafimovski i sur., 2016), odloženih tijekom post-subdukcijjskih ekstenzijskih režima (Burchfiel i sur., 2008).

2.4.2. Vardarska zona

Vardarska zona sastoji se od dva ofiolitna pojasa SI-JZ pružanja: Zapadni Vardarski ofiolitni pojas i Istočni Vardarski ofiolitni pojas (Schmid i sur., 2008). Ti ofioliti predstavljaju ostatke Vardarskog oceana, zapadni dio Tethysa, odnosno granične dijelove Jadranske/Adria ploče, koje je postojao tokom trijasa i jure, a koji kasnije subducira prema JI (Karamata, 2006; Burchfiel i sur., 2008; Schmid i sur., 2008). Istočni Vardarski ofiolitni pojas nastao je otvaranjem zalučnog bazena, nakon čega se vrlo brzo i zatvorio tokom srednje jure kada se sam pojas obducirao na Dacia mega jedinicu (Schmid i sur., 2020). Zatvaranje samog oceana krenulo je u kasnoj juri i završilo je u kasnoj kredi/ranom eocenu (Burchfiel i sur., 2008; Karamata, 2006; Burchfiel i sur., 2008; Robertson i sur., 2013). Vardarska zona je litološki vrlo raznoliko građena. Starije stijene su one niskog do srednjeg stupnja metamorfizma. Na njih naliježu mezozojski ofiolitni melanži i ultramafične stijene koje su prekrivene jurskim plitkovodnim vapnencima i kredno-paleogenskim flišem (Robertson i sur., 2013; Borojević Šošćarić i sur., 2014).

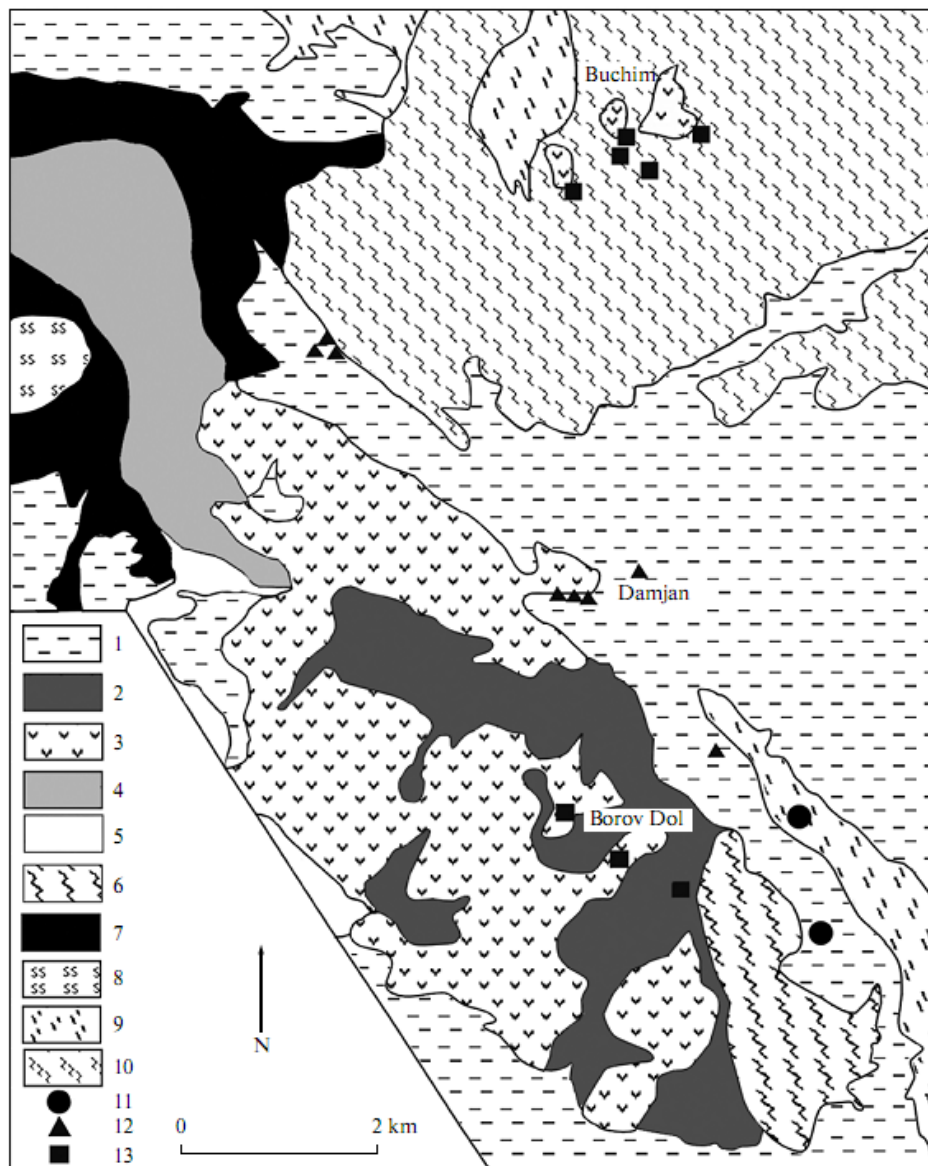
2.4.3. Alpinski Wilsonov ciklus na području Republike Sjeverne Makedonije

Ekstenzijom u kasnom permu/ranom trijasu počinje intrakontinentalni rifting duž sjevernih granica tadašnje Gondwane (Janković, 1997). U kasnom trijasu/ranoj juri počinje faza oceanizacije i javljanje prve oceanske kore čime nastaju ofolitni kompleksi (Janković, 1997; Schmid i sur., 2008, 2020; Robertson i sur., 2013). U srednjoj juri započinje zatvaranje Vardarskog oceana uslijed subdukcije Jadranske ploče pod Euroazijski kontinent pri čemu nastaju zalučni bazeni i lukovi koji daljnjim subduciranjem nestaju ili se sačuvaju kao relikti u suturnoj zoni (Burchfiel i sur., 2008; Saccani i sur., 2008; Schmid i sur., 2020). Daljnjom subdukcijom dolazi do kolizije, krajem krede/početak paleogena, pri čemu dolazi do pojave rasjeda duž ruba, to jest unutar kompresijskih tektonskih režima vjerojatno povezane uz neznatne promjene u relativnom kretanju ploča, te će taj rasjed će potom imati značajnu ulogu kao rudonosno metalogenetsko područje (Cvetković i sur., 2004; Burchfiel i sur., 2008; Serafimovski i sur., 2016b). U prijelaznom razdoblju od sredine eocena do oligocena regionalni konvergentni tektonski režim mijenja se u dominantni ekstenzijski režim uslijed čega se javlja magmatska aktivnost, prodiranje malih intruzivnih tijela unutar makedonsko-rodopsko-sjeverno egejske regije u vidu visoko-kalijskog, visoko kalijsko-alkalijskog i šošonitnog magmatizma (Cvetković i sur., 2004; Marchev i sur., 2004; Burchfiel i sur., 2008). U posljednjoj fazi u periodu od oligocena do ranog miocena odvija se postkolizija ili relaksacije tektonskog režima na optimalne geodinamičke uvjete (Cvetković i sur., 2004).

2.4.4. Rudno ležište Bučim

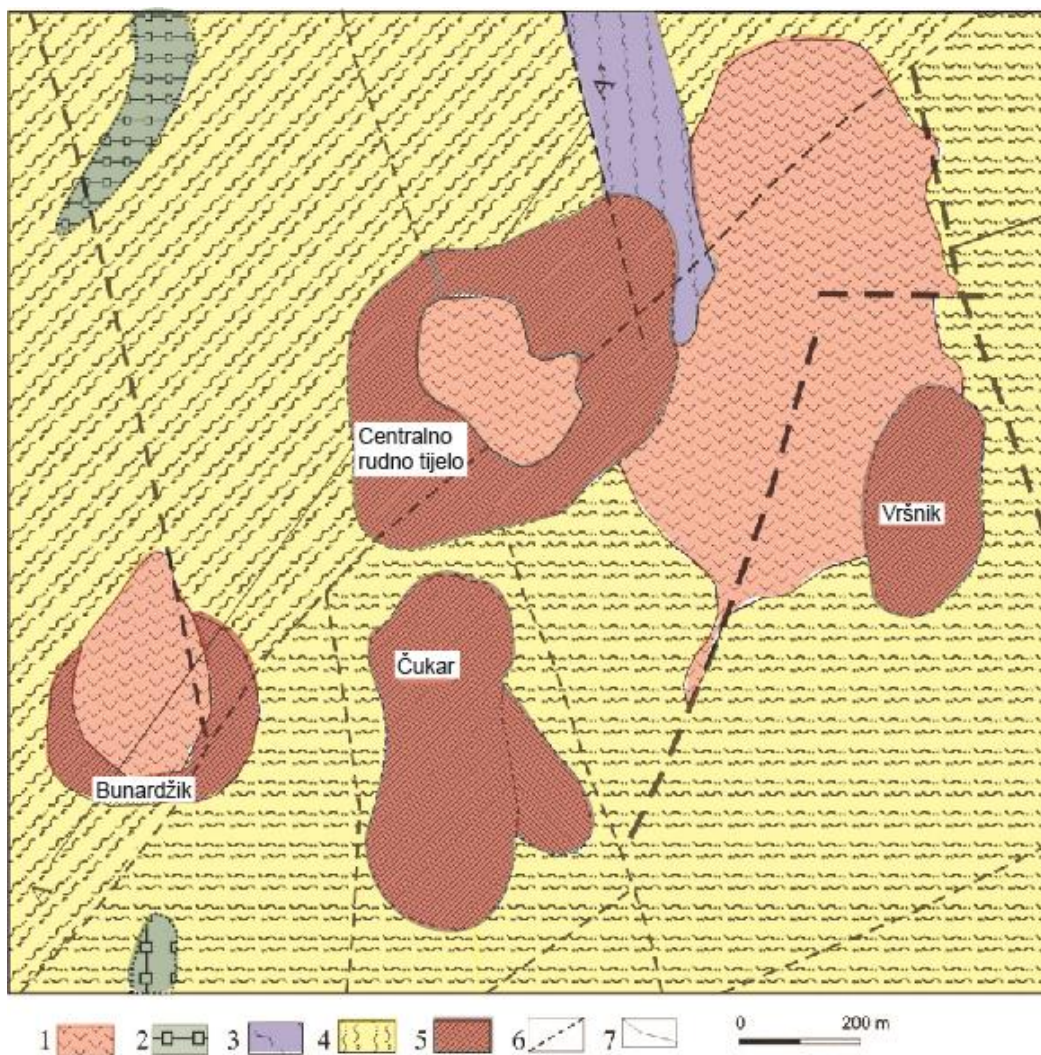
Rudno ležište Bučim dio je većeg rudnog okruga Bučim-Damjan-Borov Dol (BDBD) koji sadrži rudna tijela porfirne i skarnske mineralizacije te se prostire na 50-tak km² (Slika 6). Pripada Lece-Chalkidiki metalogenetskoj zoni koja se nalazi između Srpsko-makedonskog masiva i Vardarske zone (Serafimovski i sur., 2010, 2016b; Volkov i sur., 2010). Pojava je vezana uz tercijski magmatizam, odnosno uz visoko kalcijsko-alkalijske i šošonitne intruzije. Vulkanska aktivnost odvija se od kasnog oligocena, dok se mineralizacija javlja u miocenu (Serafimovski i sur., 2010, 2016b; Volkov i sur., 2010). Područje ima mnoštvo rasjeda pružanja SZ-JI koje potom sam okrug dijeli na različite tektonske jedinice. Borov Dol i Damjan nalaze se u Vardarskoj zoni južno od Bučima koji se pak nalazi u Srpsko-makedonskom masivu. Sve intruzije su različitih veličina te su intrudirali u različite stijene. Damjan je skarnsko ležište koje je nastalo u paleogenskim fliškim sedimentima i konglomeratima, dok su mu u podlozi prekambrijske i paleozosjke metamorfne stijene. Glavni rudni minerali u Damjanu su hematit

i magnetit, a koncentracije bakra i zlata nisu ekonomski isplative kao u ležištima Bučim i Borov Dol. Ležište Borov Dol locirano je na rubovima vulkanske kaldere te je mineralizacija vezana uz proslojke tufa koji su metasomatski alterirani. Ležište Bučim vezano je uz andezitne/trahiandezitne dajkove i manje intruzije te je rudno polje vezano uz bakrenu porfirnu mineralizaciju (Serafimovski i sur., 2010; Volkov i sur., 2010). Starost intruzija iz okruga BDBD određena je metodom $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ i ima raspon od 24.04 ± 0.77 do 24.51 ± 0.89 milijuna godina (Lehman i sur., 2013).



Slika 6. Geološka karta rudnog okruga Bučim – Damjan – Borov Dol; (1) paleogene, neogene i kvartarne sedimentne stijene; (2) piroklastične stijene; (3) andeziti i latiti; (4) kvartarni fliš; (5) karbonatne stijene; (6) karbonatni slejt; (7) granit; (8) serpentinit; (9) muskovitni škriljavac, (10) gnajs; (11) Pb– Zn žilna mineralizacija; (12) Fe- skarnska mineralizacija; (13) Cu–Au porfirna mineralizacija (preuzeto iz Volkov i sur., 2010)

Porfirno ležište Bučim rasprostranjuje se na površini od oko 10 km² te se sastoji od prekambrijskih metamorfita kao što su gnajsevi, škriljavci i amfiboliti, paleozojskih stijena koje podrazumijevaju amfibolite, serpentinite i gabro te tercijjskih vulkanskih stijena čiji kemijski sastav odgovara latitnom do andezitnom sastavu (Serafimovski i sur., 1996, 2008, 2010, 2016b; Volkov i sur., 2010). Strukturno-morfološki sastav Bučima okarakteriziran je nedostatkom strukturnih formi kao što su vulkanske dome i kaldere, no prisutne su prstenaste strukture (promjera od nekoliko stotina metara do 1,5 km) čiji su vanjski dijelovi građeni od gnajsa, a unutarnji od latita (Serafimovski i sur., 1996, 2010). Ležište ima mnoštvo rasjeda pružanja SSZ-JJI i SSI-JJZ čija isprepletenost je omogućila mrežu kojom su se miješali i kolali fluidi, odnosno u kojima se vršila mineralizacija. Rudna mineralizacija unutar Bučima javlja se na području 1,5 – 2 km² te 300 m dubine (Slika 7; Serafimovski i sur., 1996, 2010).

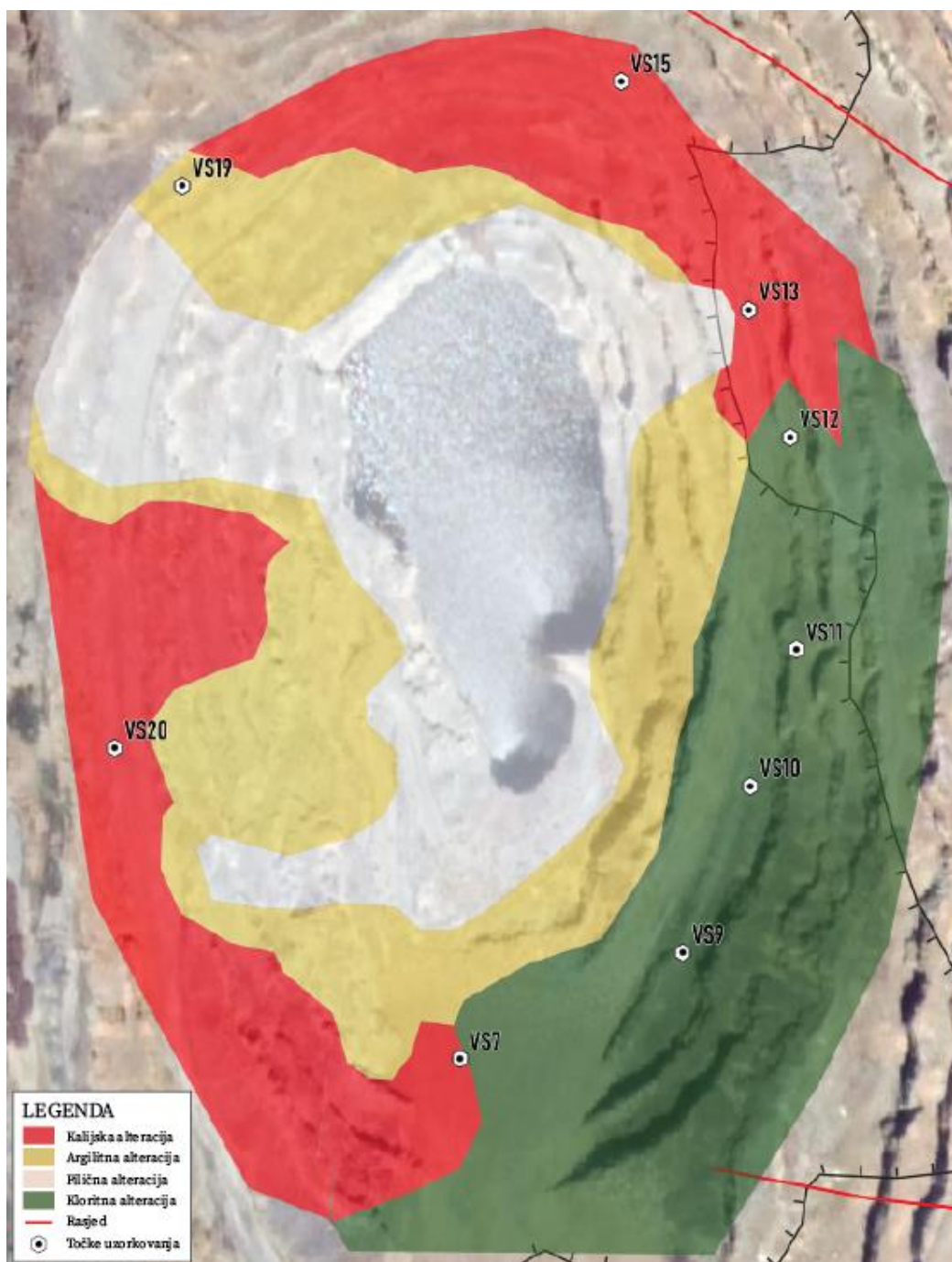


Slika 7. Intruzije i rudna tijela u ležištu Bučim, 1 – andezit i latit, 2 - amfibolit, 3 – muskovitni škriljavac, 4 - gnajsa, 5 – rudno tijelo, 6 - rasjed, 7 - kontura rudnog tijela; modificirano prema Serafimovski i sur., 2010

Centralno rudno tijelo je primjer primarne bakrene mineralizacije te je najveće rudno tijelo u Bučimu. Oblika je obrnutog stošca s promjerom 500 m i dubinom do 500 m. Formirano je oko latitnog dajka dok je rudna mineralizacija uglavnom smještena unutar prekambrijskog gnajsa. Glavni rudni mineral je halkopirit uz koji se pojavljuju pirit, magnetit, hematit, kubanit, valerit, samorodno zlato i bornit (Serafimovski i sur., 1996). Bunardžik koji je manji (potkovastog oblika dimenzija 300 m x 100 m i dubine do 300 m) ima i manji udio orudnjena spram Centralnog rudnog tijela. Sastavom i pojavom u gnajsu je ekvivalentan Centralnom rudnom tijelu (Čifliganec, 1993). Rudno tijelo Čukar, za razliku od ostalih rudnih tijela, nastalo je supergenim procesima. Dužina mu je 400 m, širina 200 m, a dubine je svega 60 m (Čifliganec, 1993; Serafimovski i sur., 1996). Glavni rudni minerali su halkozin i kovelin uz prisutnost pirita, tenorita, rjeđe samorodnog bakra, malahita i azurita (Serafimovski i sur., 1996, 2010). Rudno tijelo Vršnik ovalnog je oblika, dužine 300 m, širine 200 m i dubine do 80 m (Čifliganec, 1993). Rudna mineralizacija smještena je unutar andezitne intruzije te se ukupna rudna rezerva u Vršniku procjenjuje na 14 milijuna tona s prosječnim udjelom bakra 0,305% (Čifliganec, 1993; Filev i sur., 2016). U II dijelovima Vršnika nalazi se pojava serpentinita koji su malih dimenzija te se uglavnom javljaju duž rasjednih zona (Čifliganec, 1993). Može se podijeliti na tri zone: (1) oksidacijska zona koja se nalazi u rasponu etaža od 675 m i 660 m; (2) cementacijska zona ili zona sekundarnog sulfidnog obogaćenja koja se nalazi na etažama koje su na 600 m; te (3) područje primarne rude ili hipogene sulfidne mineralizacije koja se nalazi na etažama od 630 m (Filev i sur., 2016; Serafimovski i sur., 2016a). Glavni tipovi rudne parageneze u rudnom tijelu Vršnik podijeljene su u sedam kategorija (Serafimovski i sur., 2016a) : (a) Visoko-temperaturna rudna oksidna parageneza (magnetit, Ti-magnetit, rutil, spekularit, sfen); (b) Visoko temperaturna rudna sulfidna parageneza (pirhotit, pirit-I, halkopirit-I); (c) Srednje temperaturna rudna sulfidna parageneza (pirit-II, halkopirit-II, molibdenit, kubanit, bizmutinit, friedrichit, galenobizmutit, emplektit, laitakirit); (d) Srednje do nisko temperaturna rudna sulfidna parageneza (luzonit, tetraedrit, galenit, sfalerit, pirit-III, halkopirit-III, enargit, bornit, halkozit, cosalit); (e) Srednje do nisko temperaturna rudna oksidna parageneza (hematit i martit); (f) Nisko temperaturna petrogena parageneza (kvarc, kalцит, kalcedon); te (g) Supergena parageneza: oksidacijska zona (limonit, tenorit, samorodni bakar, malahit, azurit), cementacijska zona (halkozit, covellit, bornit).

3. METODE ISTRAŽIVANJA

Uzorci za izradu ovog rada prikupljeni su u rudnom tijelu Vršnik (Slika 8), dok su koordinate svake točke dane u Prilogu I. Analizirano je devet uzoraka: VS7, VS9, VS10, VS11, VS12, VS13, VS15, VS19 i VS20. Sažeti opis uzoraka te primijenjene analitičke metode dane su u Tablici 2.



Slika 8. Geološka karta s prikazom alteracijskih zona te točkama uzoraka u rudnom tijelu Vršnik modificirano prema Perković (2020)

Tablica 2. Popis uzoraka te izvršene metode na svakom od uzoraka

OZNAKA UZORKA	OPIS UZORKA	Rudna mikroskopija	SEM-EDS	Istraživanja fluidnih inkluzija
VS12	gnajs s probojima andezitne taljevine i žilicama mineralizacije			+
VS13	gnajs bez andezitnih žila s manjom količina žila s mineralizacijom	+	+	+
VS15	andezit, iznimno raznolik mineralni sastav, žile kvarca			+
VS7	andezit, desiminirani opâki minerali, fenokristali feldspata, alteriran	+	+	+
VS9	andezit, žile pirita, magnetita, kvarca			+
VS10	andezit, žile pirita, magnetita, kvarca	+	+	+
VS11	andezit, žile pirita, magnetita, kvarca			+
VS19	andezit, izrazito izmijenjen, impregniran i ispresijecan kvarcom, žile pirita i siderita	+	+	+
VS20	andezit, ružičaste boje, izmjene fenokristala, izrazito kompaktna			+

3.1. Rudna mikroskopija

Optička istraživanja provedena su na rudnom mikroskopu u reflektiranom polariziranom svjetlu. Takav način istraživanja omogućuje proučavanje opâkih minerala te njihovih teksturnih karakteristika.

Iz dobivenih komada stijena izrezale su se pločice koje su brušene i polirane korundovim prahom redom veličinama 90, 240, 500, 2000. Potom su pločice dodatno polirane na platnima s dodatkom smjese vode i kroma te s dijamantnim pastama (6 i 1 μm) nakon čega su uzorci mikroskopirani. Naknadno su ti isti uzorci lijepljeni na staklo te su napravljeni tanki izbrusci kako bi se iskoristili za SEM metodu istraživanja.

Istraživanja su provedena na Odsjeku za geoznanost Arktičkog sveučilišta Norveške u Tromsu pomoću mikroskopa Leica DMLP te su tamo i fotografirani pomoću kamere Leica DFC 450 (Slika 9).



Slika 9. Polarizacijski mikroskop (Leica DMLP) s kamerom (Leica DFC 450) korišteni za rudnu mikroskopiju i slikanje fluidnih inkluzija

3.2. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

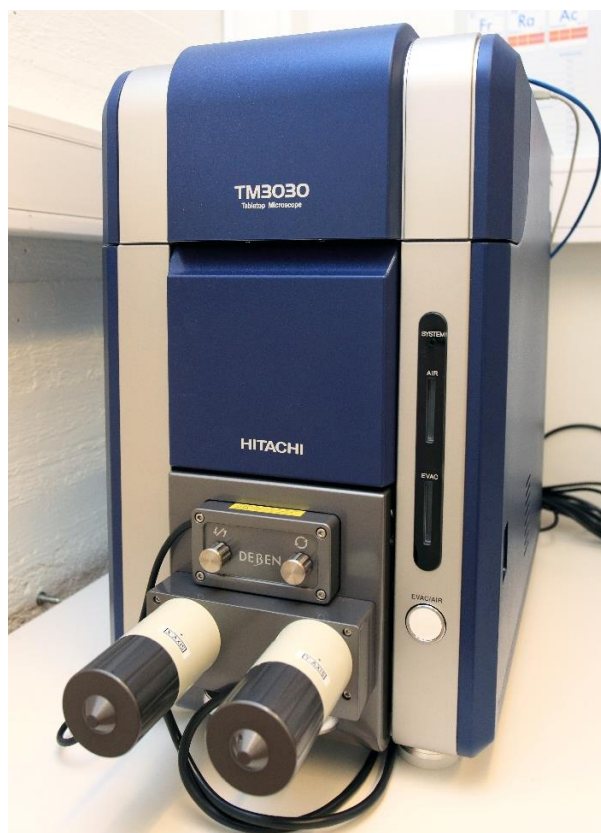
Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je elektronski mikroskop koji omogućuje dobivanje slike površine uzorka u iznimno visokoj rezoluciji tako da snop elektrona pogađa uzorak koji zatim emitira energiju. Ta energija može se emitirati kao sekundarni elektroni (SE), povratno-raspršeni elektroni (BSE), katodoluminiscentno svjetlo (CL), rendgenske zrake (X-ray) te na druge načine. Za potrebe očitavanja emitirane energije potrebni su detektori EDS (energetsko disperzivna spektroskopija) ili WDS (valno disperzivna spektroskopija) koji će pomoću mikroprocesora stvarati sliku na spojenom računaru. SEM se sastoji od elektronske kolone, komore za uzorke, jednog ili više detektora i sustava za promatranje. Ako se ne koristi ljepljiva bakrena traka, uzorak je potrebno naporiti zlatom ili ugljikom prije stavljanja u komoru. Tim postupcima izbjegava se nakupljanje elektrona na površini te se povećava vodljivost.

Energetsko disperzivni spektrometar (EDS) je detektor koji se u kombinaciji sa SEM uređajem koristi za kvalitativnu i semi-kvantitativnu analizu te s BSE snimkom omogućuje određivanje homogenosti/heterogenosti uzorka odnosno snimljene površine te kemijski sastav

tog 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 $K\alpha I$ i $K\alpha II$ rendgensko zračenje na temelju kojeg se razlučuje prisustvo elemenata.

Glavne prednosti elektronske mikroskopije su jednostavna priprema uzoraka, dubinska oštrina i visoka rezolucija, metoda nije destruktivna, te analiza kemijskog sastava pomoću EDS detektora. Mane SEM-a su nemogućnost detekcije laganih elemenata kao što su vodik, helij i litij. Sam uređaj i vršenje analiza je iznimno skupo.

Za potrebe izrade ovog diplomskog rada proučavana su 4 uzorka koja su korištena i za rudnu mikroskopiju te je izrada samih ista s tim da je dodan postupak napanjanja ugljikom. Korišten je skenirajući elektronski mikroskop HITACHI TM3030 Tabletop Microscope (Slika 10) i napanjač QUORUM Q150R Plus (Slika 11) koji se nalaze na Odsjeku za geoznanost Arktičkog Sveučilišta Norveške u Tromsu.



Slika 10. Skenirajući elektronski mikroskop (HITACHI TM3030 Tabletop Microscope) korišten tijekom izrade rada



Slika 11. Naporivač (QUORUM Q150R Plus) korišten tijekom pripreme uzoraka za SEM

3.3. Kloritni geotermometar

Metodom odredbe geotermobarometra određuju se temperature i tlakovi koji definiraju uvjete nastanka metamorfnih ili magmatskih stijena u trenutku postignute kemijske ravnoteže. U slučaju ovog rada, usredotočenost je na odredbi temperatura nastanka klorita. Odredba klorita i temperatura vršila se pomoću WinCcac programa (Yavuz i sur., 2015) gdje bi se unosom preračunatih oksida dobivenih na SEM-u dobile vrijednosti udjela atoma po jedinici formule preračunati na 28 atoma kisika (apfu – atoms per formula units). Za determinaciju klorita korišten je Hey, 1954 za koji su potrebni udjeli silicija i ukupnog željeza (prema 28 atoma kisika). Temperatura je određena na dva načina:

1. prema Cathelineau (1988):

$$321,98 * Al^{IV} - 61,92$$

2. prema Jowett (1991):

$$319 * Al^{IV''} - 69$$

Gdje je $Al^{IV''}$ prema Jowett (1991):

$$Al^{IV} + 0,1 * \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg^{2+}}$$

U obje formule korišteni su udjeli atoma po jedinici formule preračunati na 14 atoma kisika.

3.4. Istraživanja fluidnih inkluzija

3.4.1. Petrografska promatranja

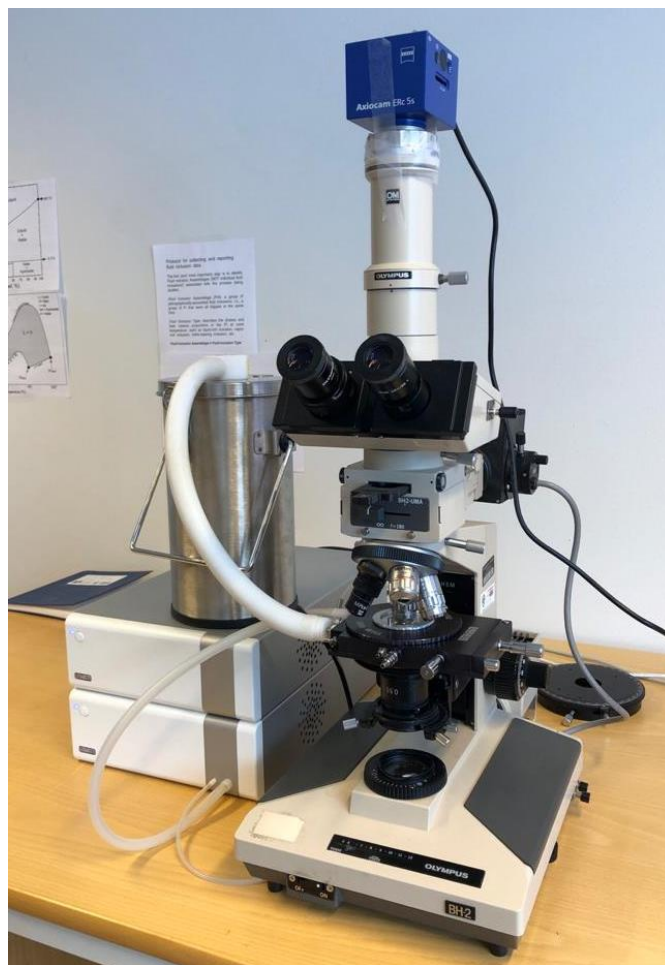
Petrografska promatranja fluidnih inkluzija izvodila su se na optičkom polarizacijskom mikroskopu Leica DMLP te je korištena kamera Leica DFC 450 (Slika 9) na Odsjeku za geoznanost Arktičkog sveučilišta Norveške u Tromsu.

3.4.2. Mikrotermometrija

Mikrotermometrija je jedna od najznačajnijih metoda za analizu fluidnih inkluzija. Pomoću klasičnog optičkog mikroskopa s prolaznim svjetlom te dodatnom opremom, koja uključuje komoricu za zagrijavanje i hlađenje te kontrolore temperature, moguće je pratiti promjene faza unutar fluidnih inkluzija tijekom kontrolirane promijene temperature.

Ova metoda ima nekoliko koraka rada. Prvo se uzorci moraju pripremiti tako da se kristalići ili dijelovi žila izbruse, a zatim i fino ispoliraju s obje strane do debljine $\sim 300\mu\text{m}$. Nakon toga slijedi opisivanje odnosa inkluzija odnosno njihovih petrografskih karakteristika pomoću optičkog mikroskopa. Samo mjerenje se vrši na način da se uzorak stavi u komoricu i krene zamrzavati. Kada se sve zamrznuo, kreće lagano zagrijavanje te se prate promjene. U jednom trenutku doći će do prvog otapanja, odnosno eutektičkog otapanja što je kemijski indikator. Kada se zadnji dio krutine otopi, bilježi se zadnje otapanje koje ukazuje koliki je salinitet inkluzije. Ukoliko je inkluzija sadržavala sol prije početka mjerenja, uzorak se dalje zagrijava te se nestanak te soli bilježi kao zadnje otapanje potrebno za dobivanje saliniteta. Daljnjim zagrijavanjem nestat će i mjehurić, što označava temperaturu homogenizacije i govori o gustoći fluida.

Za analizu fluidnih inkluzija korišten je Linkam THMS 600 (Slika 12) sustav spojen na mikroskop Olympus BH-2, a za visoko temperaturne inkluzije (iznad 600°C) korišten je Linkam TS1400XY spojen na mikroskop Zeiss Photomicroscope III na Odsjeku za geoznanost Arktičkog Sveučilišta Norveške u Tromsu. Linkam THMS 600 sustav ima mogućnost hlađenja do -180°C pomoću tekućeg dušika te zagrijavanje do $+600^\circ\text{C}$ dok Linkam TS1400XY ima isključivo mogućnost zagrijavanja do $+1400^\circ\text{C}$. Kod oba instrumenta moguća je samoregulacija brzine zagrijavanja odnosno hlađenja s preciznošću $\pm 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$.



Slika 12. Mikroskop s komoricom (Linkam THMS 600) za mikrotermometrijska mjerenja korišten tijekom izrade rada

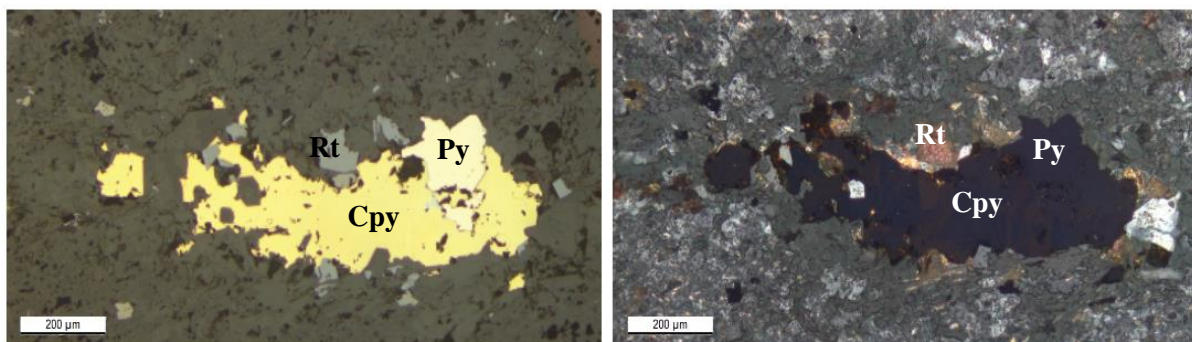
4. REZULTATI

4.1. Rudna mikroskopija

Istraživanje je provedeno na četiri uzorka: VS7, VS10, VS13 i VS19 (Tablica 2). Ruda se javlja diseminirano i u vidu žilica koje presijecaju stijenu (stockwork tekstura). Rudni minerali koji su prisutni u svim preparatima su pirit, halkopirit te magnetit u asocijaciji s hematitom i rutilom čije se glavne karakteristike mogu vidjeti u Prilogu II.

Uzorak VS7 – Kalijska alteracijaska zona

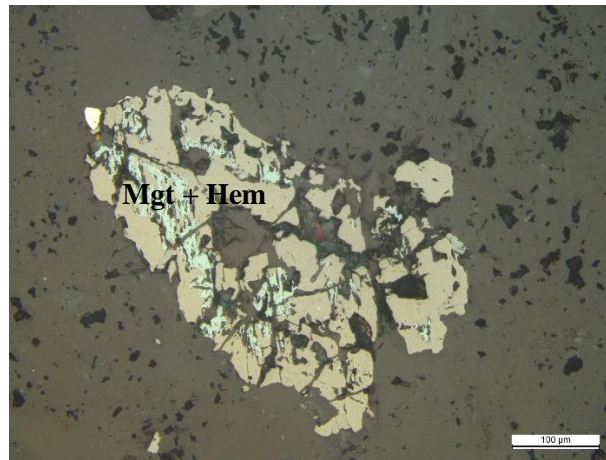
Opâke faze čine oko 10% uzorka. Uočeni rudni minerali su pirit (Slika 13), halkopirit (Slika 13), magnetit (Slika 14), hematit (Slika 14) i rutil (Slika 13). Pirit je najzastupljeniji rudni mineral. Pretežno je diseminiran, no pronalazi se i u vidu žilica. Boja mu je blijedožuta do kremžuta i izotropan je. Visoke je refleksije, no ne pokazuje birefleksiju ni unutarnje refleksije. Veličina mu varira od par mikrometara (μm) do 1 mm. Manja zrna su pravilnijeg oblika, dok su veća alotriomorfna. Javlja se u rudnoj asocijaciji s halkopiritom, magnetitom, hematitom i nešto rjeđe s rutilom. Halkopirit je puno manje zastupljen, no zrna su većih dimenzija te su uglavnom alotriomorfnog oblika. Žute je boje te može pokazivati slabu anizotropiju. Ima visoki reljef, no kao i pirit ne pokazuje ni birefleksiju ni unutarnje refleksije.



Slika 13. Uzorak VS7 promatran u reflektiranom svjetlu; zrna halkopirita (Cpy) u paragenezi s piritom (Py) i rutilom (Rt) bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno)

Magnetit je sive do tamno sive boje (Slika 14) te je izotropan. Refleksija mu je relativno niska, ne pokazuje birefleksiju te nema unutarnje refleksije. Diseminiran je po cijelom uzorku. Zrna su alotriomorfnog oblika. Uslijed oksidativno-reduktivnih izmjena Fe iona dolazi do izmjena magnetita u hematit i obrnuto. Hematit je prepoznatljiv po plavkasto sivoj boji (Slika 14), srednjoj refleksiji. Zrna rutila ima vrlo malo te se on najčešće pronalazi u asocijaciji s

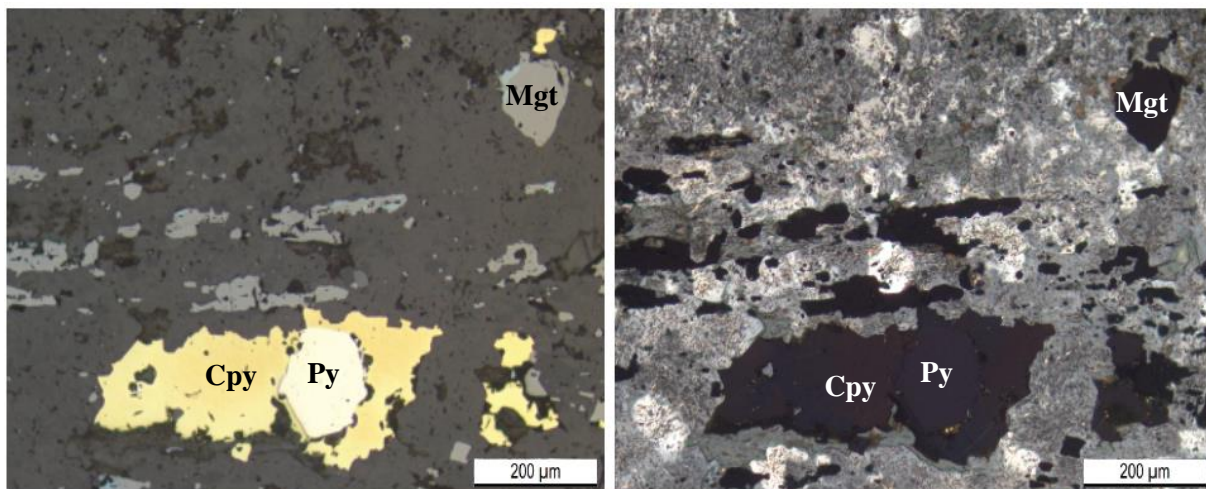
piritom. Sive je boje, srednje refleksije, a unutarnji refleksi su mu žuto-crvenkaste boje (Slika 13).



Slika 14. Uzorak VS7 promatran u reflektiranom svjetlu; raspuknuto alotriomorfno zrno s izmjenom magnetita i hematita (Mgt + Hem)

Uzorak VS10 – Kloritna alteracijaska zona

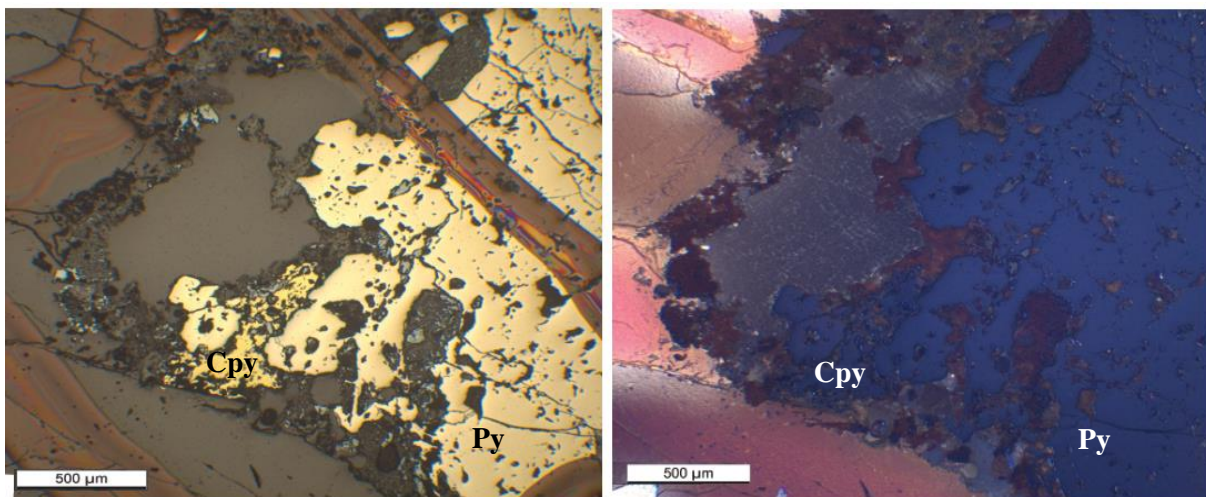
5% preparata čine opâki minerali, a to su pirit, halkopirit i magnetit (Slika 15). Pirit i magnetit su dominantni rudni minerali u uzorku, dok je halkopirit nešto rjeđi te ih sve pronalazimo diseminirano i u vidu malih žilica. Pirit je prepoznatljiv po svojoj krem svjetložutoj boji, a halkopirit po intenzivnoj žutoj sa slabom anizotropijom. Magnetit se javlja u sivoj boji te je izotropan. Gotovo sva zrna rudnih minerala su alotriomorfnog oblika osim kod pirita gdje se mogu javiti hipidomorfni oblici. Pirit i magnetit su mikrometarskih veličina, no mogu se naći i zrnca od 0,2 mm. Zrna halkopirita su uglavnom većih dimenzija do 0,5 mm.



Slika 15. Uzorak VS10 promatran u reflektiranom svjetlu zrno halkopirita (Cpy) u paragenezi s hipidomorfnim zrnom pirita (Py) te okružen manjim zrnima magnetita (Mgt) bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno)

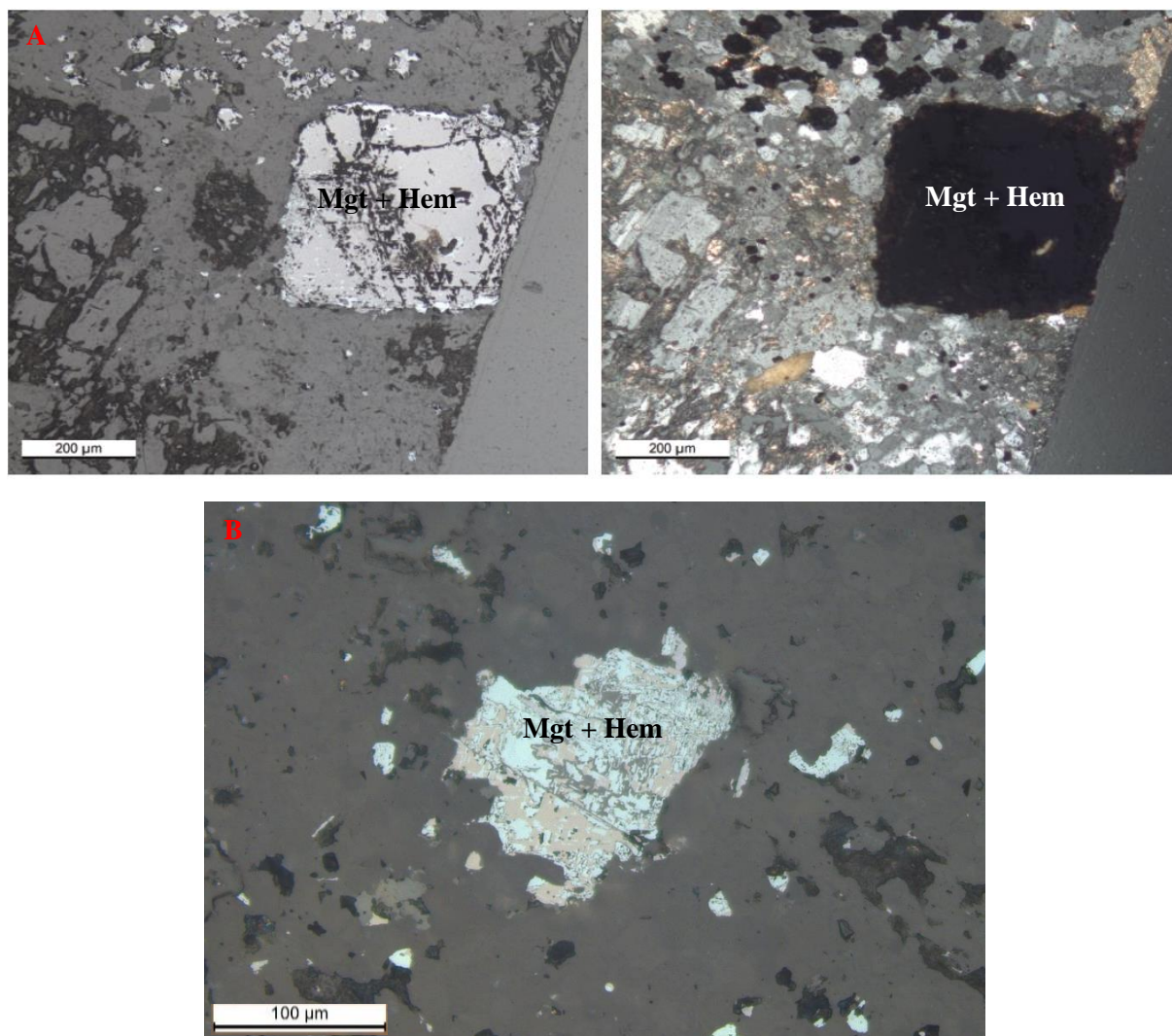
Uzorak VS13 – Kalijska alteracijaska zona

Udio opâki minerala u uzorku je 10%. Uočeni rudni minerali su pirit i halkopirit (Slika 16) te magnetit u izmjeni s hematitom (Slika 17). Pirit je dominantni rudni mineral u ovom preparatu. Boja mu je blijedožuta do kremžuta i izotropan je. Visoke je refleksije, ne pokazuje birefleksiju ni unutarnje refleksije. Zrna mikrometarskih veličina diseminirana su po preparatu, dok se ona veća (do 3mm) nalaze u kvarcnim žilama. Zrna su alotriomorfnog oblika. Javlja se u rudnoj asocijaciji s halkopiritom, magnetitom i hematitom. Udio halkopirita je značajno manji (oko 2% ukupnog udjela opâki minerala). Zrna su alotromorfnog oblika, do 0,5 mm veličine. Žute je boje te može pokazivati slabu anizotropiju. Ima visoki reljef, no, kao i pirit, ne pokazuje ni birefleksiju ni unutarnje refleksije.



Slika 16. Uzorak VS13 promatran u reflektiranom svjetlu; veće alotriomorfno zrno pirit (Py) s pojavom halkopirita (Cpy) bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno)

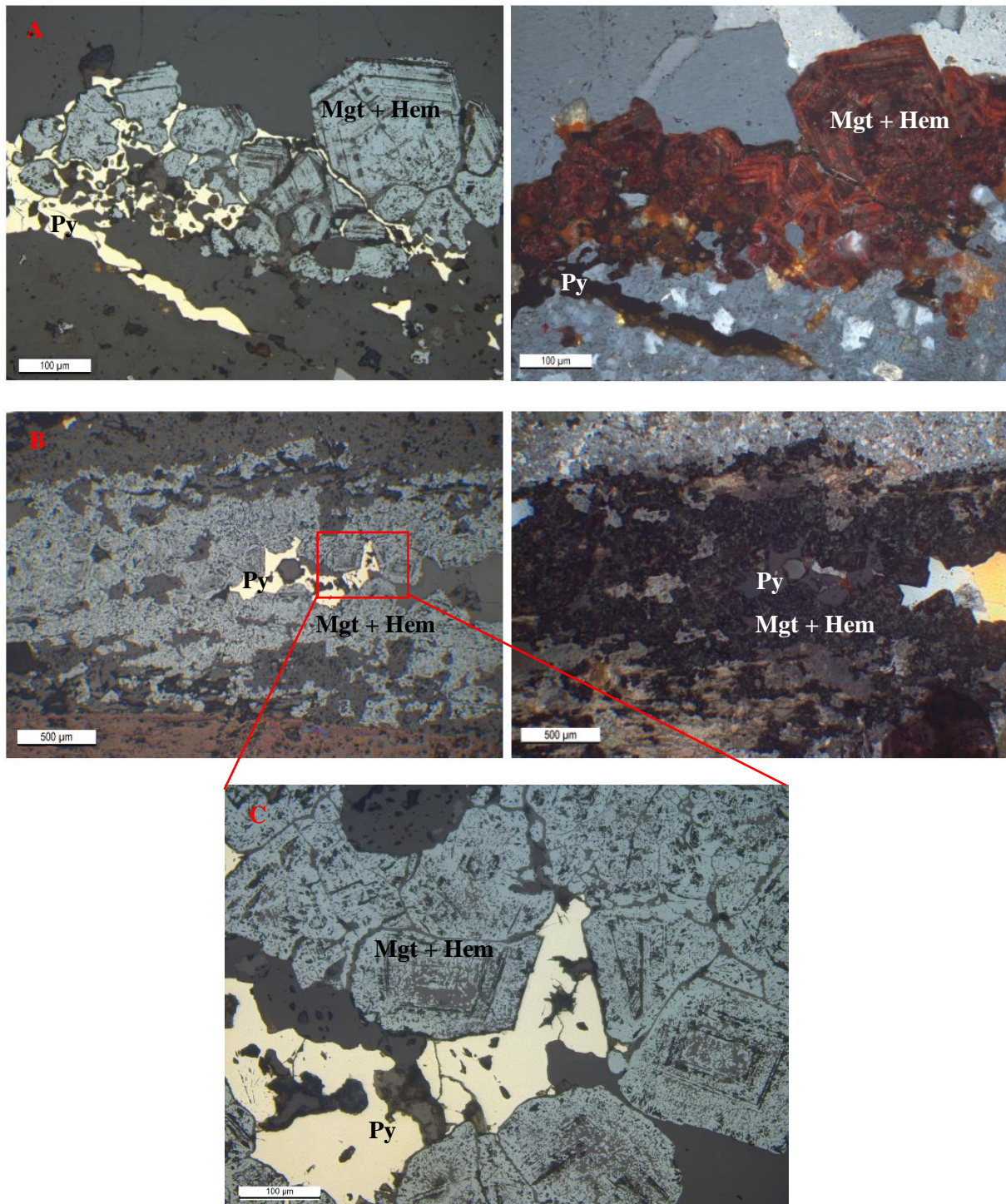
Magnetit je sive do tamno sive boje te je izotropan (Slika 17). Refleksija mu je relativno niska, ne pokazuje birefleksiju te nema unutarnje refleksije. Diseminiran je po cijelom uzorku. Zrna se javljaju u idomorfnom do hipidiomorfnom (oktaedarski [111] i rombodearski habitus [110]) te alotriomorfnom obliku. Hematit je prepoznatljiv po plavkasto sivoj boji, srednjoj refleksiji (Slika 17).



Slika 17. Uzorak VS13 promatran u reflektiranom svjetlu; (A) raspuknuto hipidiomorfno zrno magnetita s rubnom izmjenom u hematit (Mgt + Hem) bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno); (B) alotriomorfno izmijenjeno zrno magnetita s hematitom (Mgt + Hem) bez analizatora

Uzorak VS19 – Argilitna alteracijaska zona

Opâke faze čine oko 5% uzorka. Zapaženi rudni minerali su pirit i magnetit u izmjeni s hematitom (Slika 18). Sva tri rudna minerala možemo naći desimirano po preparatu, no ta zrna su iznimno mala dok ona veća pronalazimo u žilama kao nakupine rude. Pirit je karakterističan sa svojom blijedožutom bojom. Zrna su alotriomorfnog oblika. Magnetit je sive do tamno sive boje te je izotropan. Refleksija mu je relativno niska, ne pokazuje birefleksiju te nema unutarnje refleksije. Zrna se javljaju u idomorfnom do hipidiomorfnom (oktaedarski [111] i rombodearski habitus [110]) te alotriomorfnom obliku. Hematit je prepoznatljiv po plavkasto sivoj boji, srednjoj refleksiji.



Slika 18. Uzorak VS19 promatran u reflektiranom svjetlu (A) veća idiomorfna do hipidiomorfna zrna u asocijacije magnetita i hematita (Mgt + Hem) s vidljivim zonalnim rastom te izmjenom u pirit (Py) koji ispunjava međuprostor, bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno); (B) žila ispunjena rudnom mineralizacijom magnetita i hematita u asocijaciji s piritom; (C) uvećan prikaz idiomorfnih do hipidiomorfnih zrna magnetita u izmjeni s hematitom te alotriomorfnog pirita

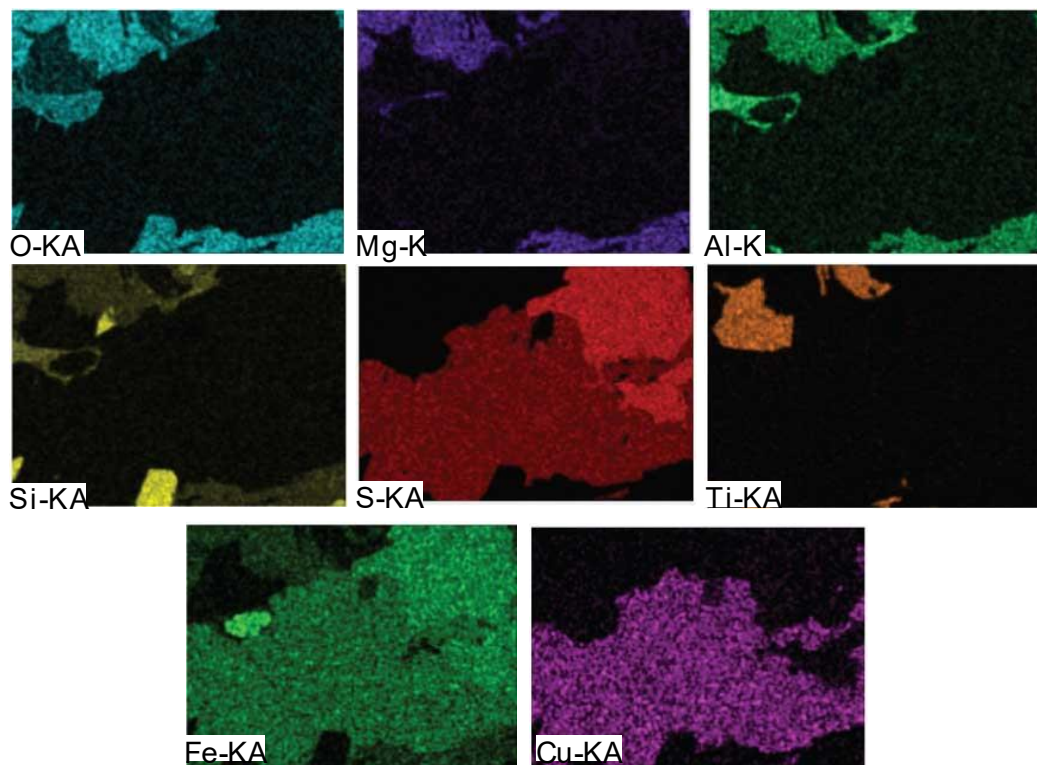
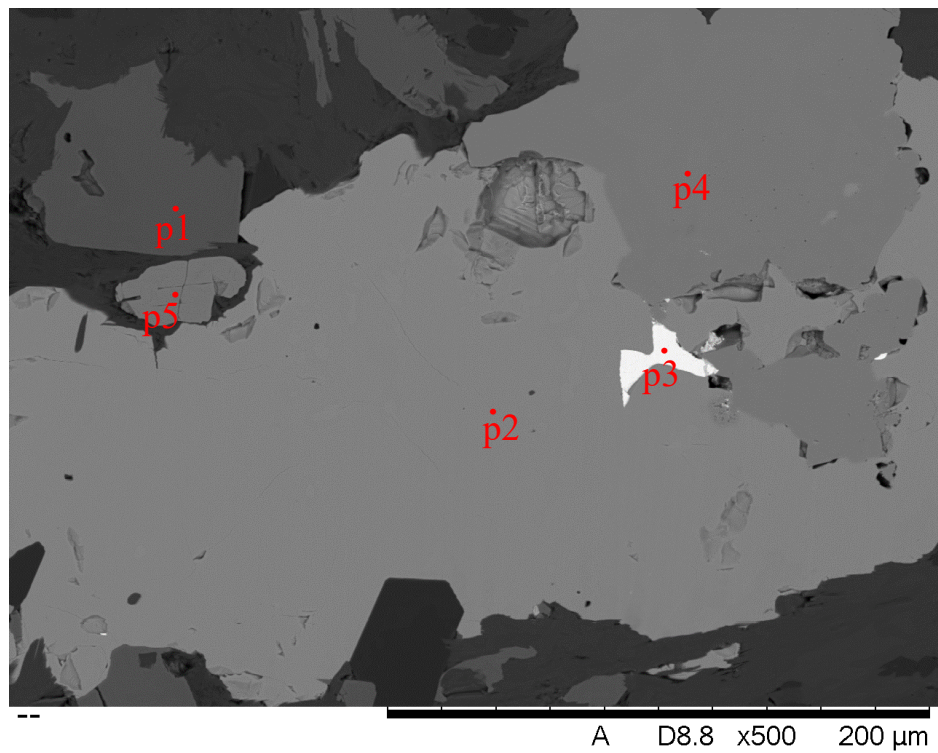
4.2. Rezultati analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM)

Na skenirajućem elektronskom mikroskopu opremljenom EDS detektorom provedeno je mapiranje i točkaste analize četiri uzorka: VS7, VS10, VS13 i VS19 (Tablica 2).

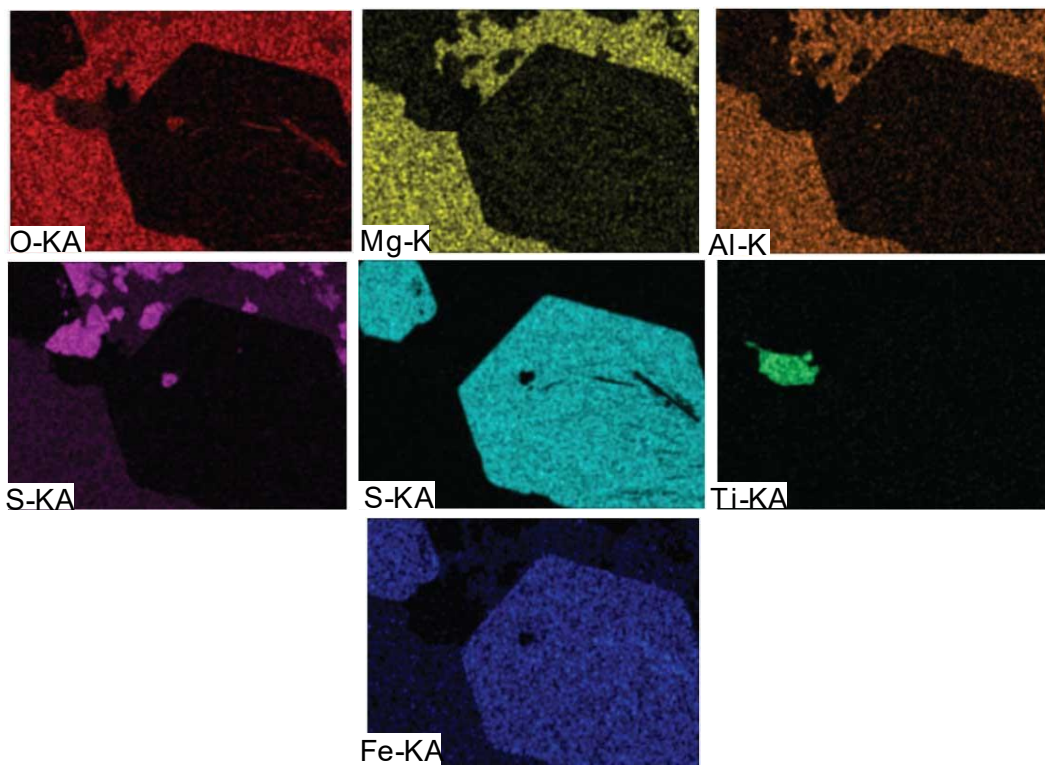
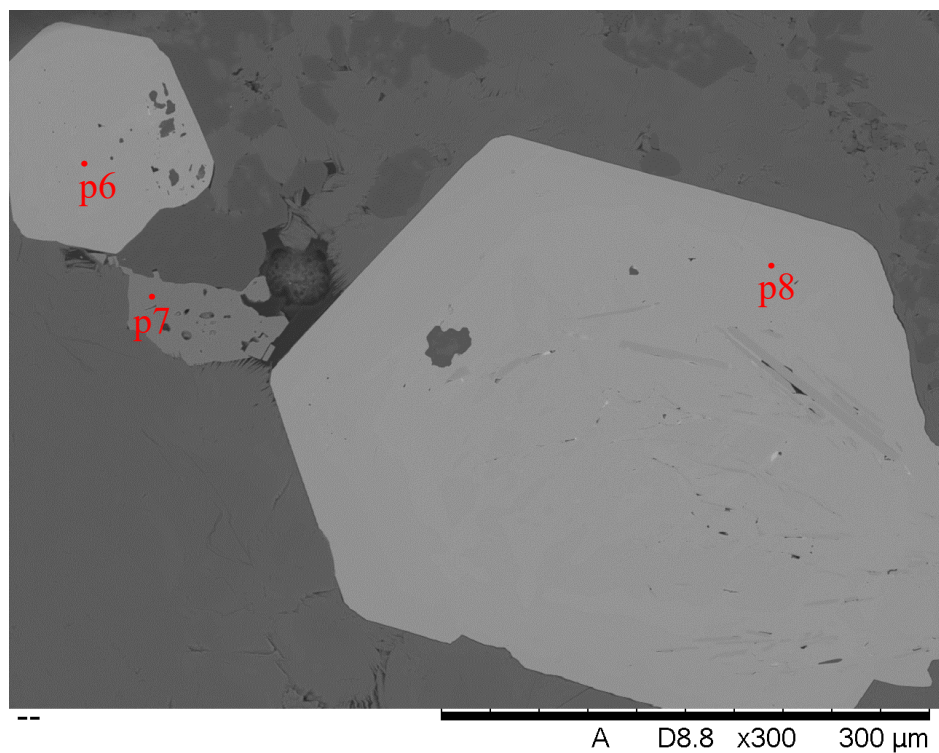
Na uzorku VS7 analizirano je 50 točaka (Tablica 3). Analizirani su pirit (● p4, p6, p8, p10, p14, p32, p39 i p44), halkopirit (● p2), magnetit/hematit (● p5 i p38), klorit (● p21, p22, p27, p28, p30, p31, p35, p36, p37, p40, p42, p45, p46 i p47), kvarc (● p20, p29, p34, p41 i p48), cirkon (● p12 i p26), titan (IV) oksid - rutil (● p1, p7, p25 i p49), Cd₂O₅ (● p9 i p13), veći udio olova (● p3, p15, p16 i p17), srebra (● p11a i p11b), bakra i cinka (● p16, p17, p18 i p19). Prazni kružić (○) predstavlja nedeterminirani mineral.

Tablica 3. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka VS7 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %); determinacija točaka u tekstu gore

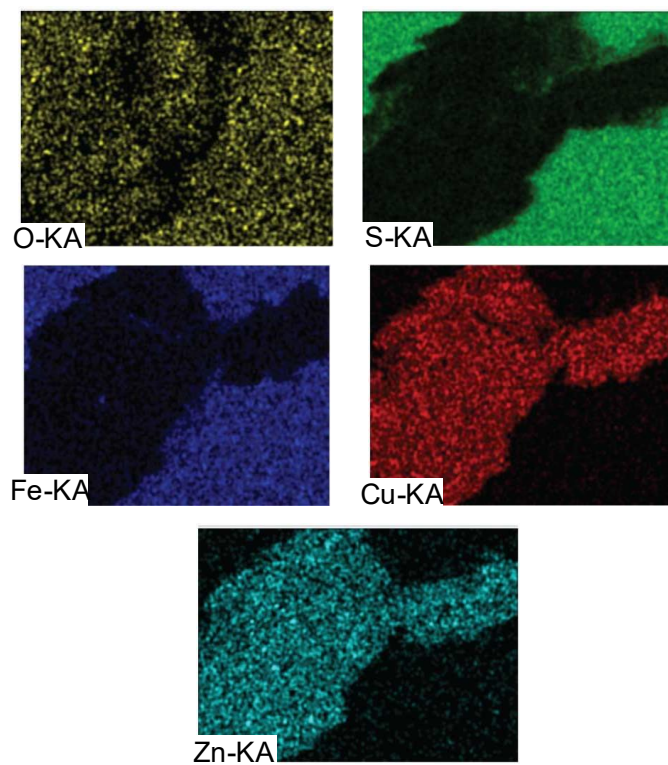
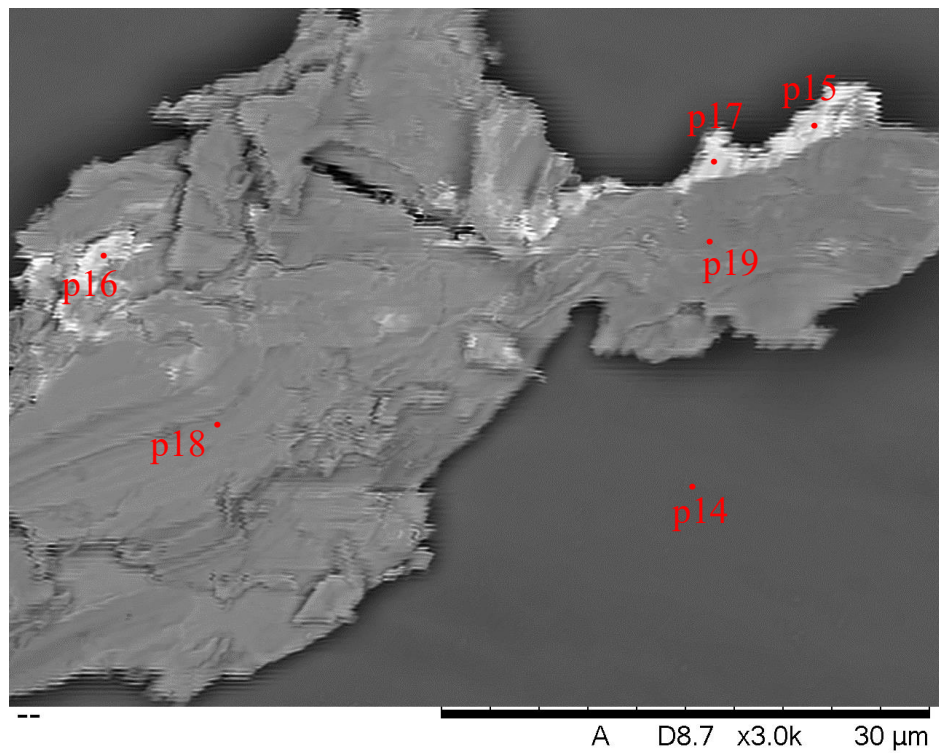
	O	P	S	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Zr	Ag	Cd	Au	Pb	Σ	
● p1	40,51				0,94					57,15			1,4									100
● p2			32,21		0,73								33,61	33,45								100
● p3			10,01										2,8							87,19		100
● p4			50,5		0,96								47,77						0,77			100
● p5	25,75		0,64	0,72	1,18					1,15			70,56									100
● p6			49,39		0,83								49,03						0,74			99,99
● p7	40,48			0,61	1,43		0,63			56,84												99,99
● p8			49,3		0,73		1,12						48,13						0,72			100
● p9	25,34			0,69	3,32													70,66				100,01
● p10	4,5		47,72		1,78								45,39						0,62			100,01
○ p11a	37,03	2,05			14,27												46,65					100
○ p11b	32,96				12,84												36,12	18,09				100,01
● p12	34,68				18,65											44,75	1,93					100,01
● p13	23,86			1,03	2,13								2						70,98			100
● p14			51,91										47						1,09			100
● p15	1,35												6,61	2,02						90,01		99,99
● p16														24,42	12,69					62,89		100
● p17													10,16	8,76	5,81					75,27		100
● p18	0,98		3,46											51,81	43,75							100
● p19	2,24		2,9	0,79	0,76								5,36	49,94	33,25					4,76		100
○ p20	49,35				49,25								1,4									100
● p21	45,22		0,7	10,19	13,32		11,2						19,36									99,99
● p22	45,23			11,3	13,98		11,78						17,7									99,99
○ p23	43,25			10,89	31,1	3,52	0,95	8,1					2,19									100
○ p24	45,52			11,78	33,89	8,81																100
● p25	39,86				1,27					58,87												100
● p26	29,96				17,12											52,92						100
● p27	44,35			11,26	14,48		10,57						19,33									99,99
● p28	44,95			11,02	14,44		10,01			0,79			18,78									99,99
○ p29	49,09				50,91																	100
● p30	45,48			10,6	13,8		10,15						19,97									100
● p31	45,65			11,22	14,15		10,44						18,54									100
● p32			47,85										51,03						1,12			100
○ p33	46,46			11,16	33,11	9,26																99,99
○ p34	49,33				50,67																	100
● p35	46,8			10,72	14,55		12,01						15,91									99,99
● p36	45,91			10,13	14,36		11,34						18,26									100
● p37	46,08			9,69	12,75		10,78						20,71									100,01
● p38	20,65		3,87	3,05	5,74		1						65,68									99,99
● p39			46,75										53,25									100
● p40	43,98			9,06	14,36		10,59						22,01									100
○ p41	50,21				49,79																	100
● p42	46,47			9,24	13,87		10,3						20,13									100,01
○ p43	24,2		4,4	6,03	10,57		3,12						51,68									100
● p44			49,95		0,8								48,47						0,78			100
● p45	44,74			11,98	14,28		11,57						17,43									100
● p46	45,69			10,08	14,66		11,88						17,7									100,01
● p47	45,64			11,98	15,8		9,98						16,6									100
○ p48	49,81				50,19																	100
● p49	41,8	2,44		0,55	1,64				5,38	48,18												99,99



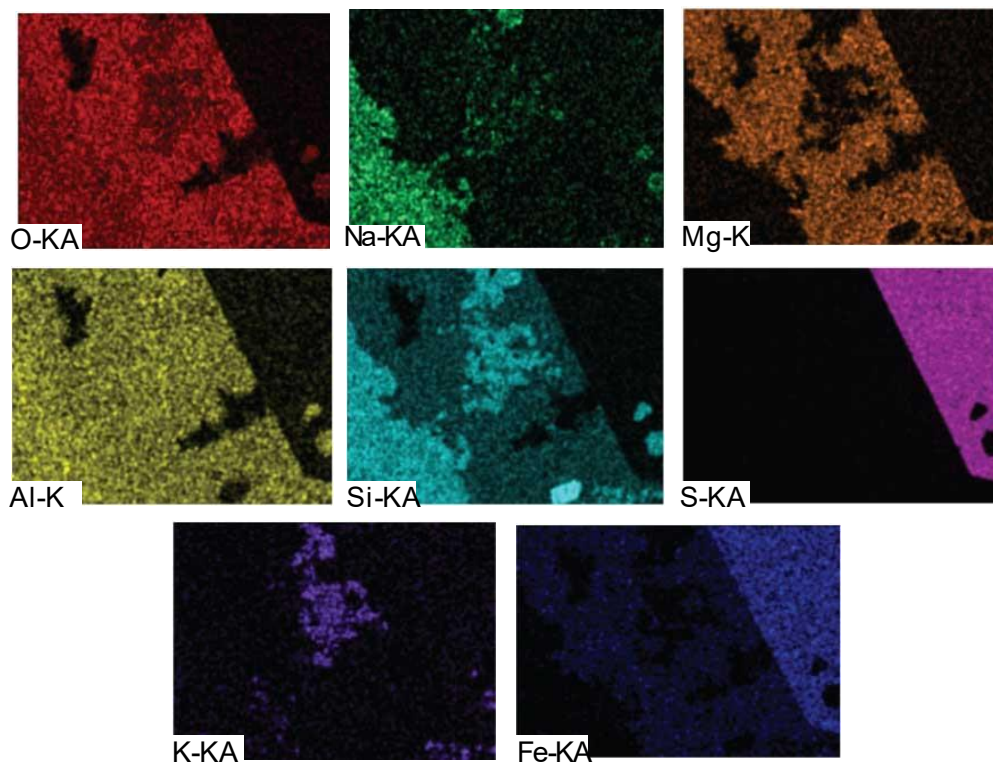
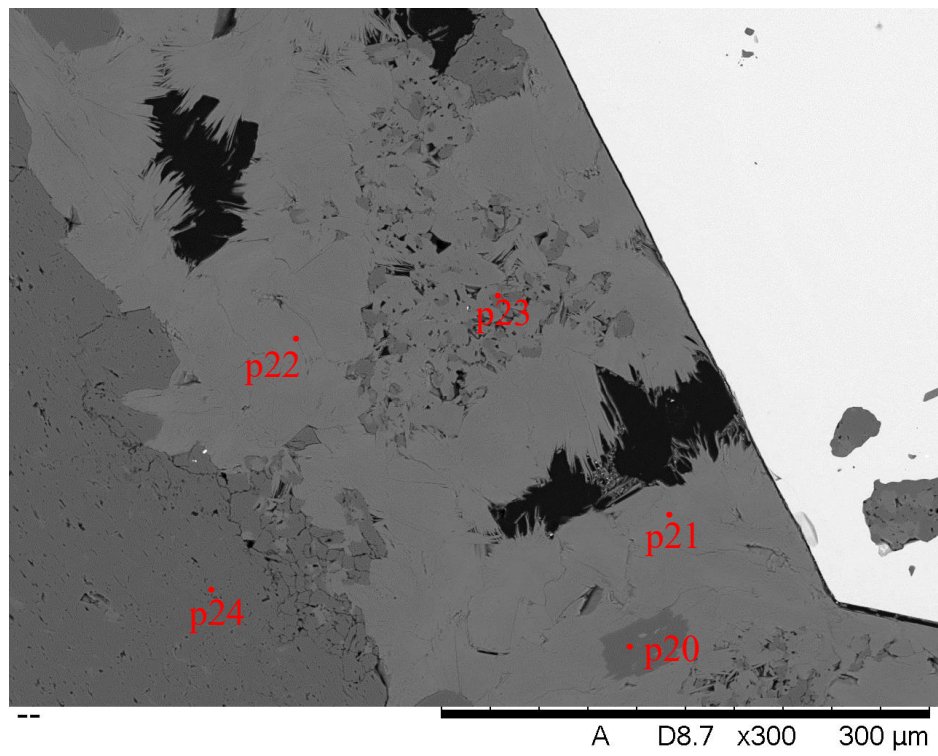
Slika 19. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, Ti, Fe i Cu (dolje)



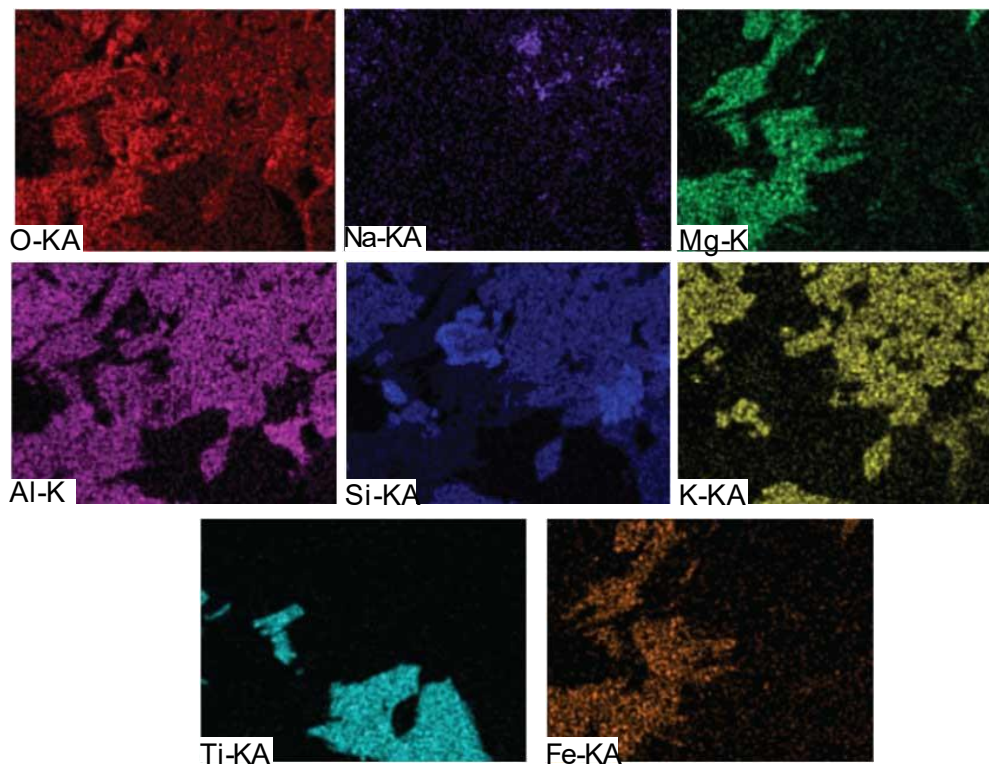
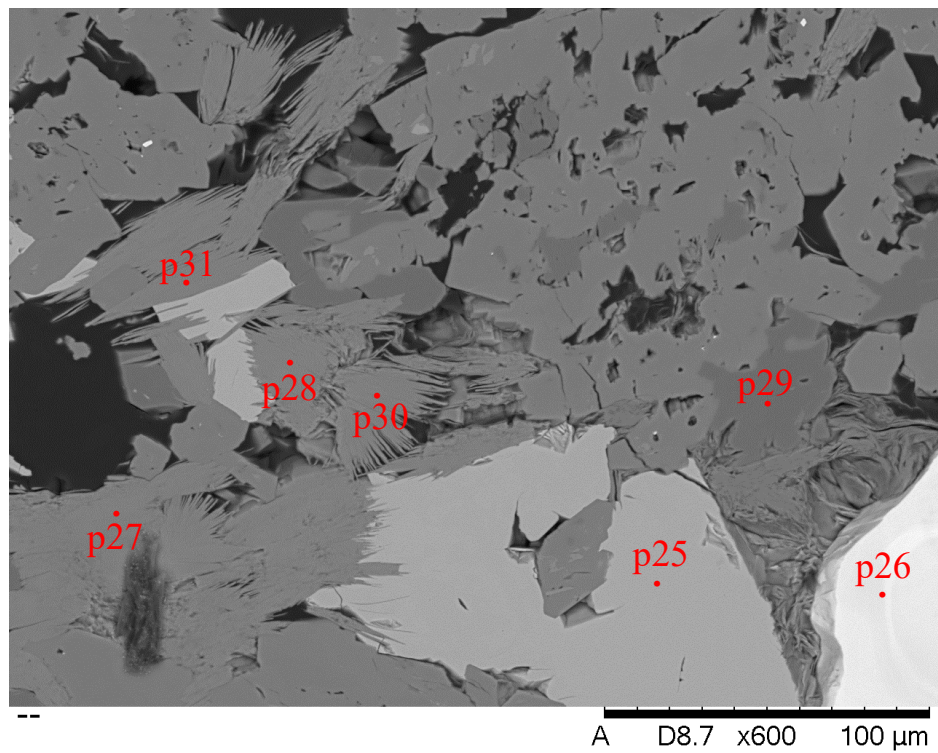
Slika 20. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, Ti i Fe (dolje)



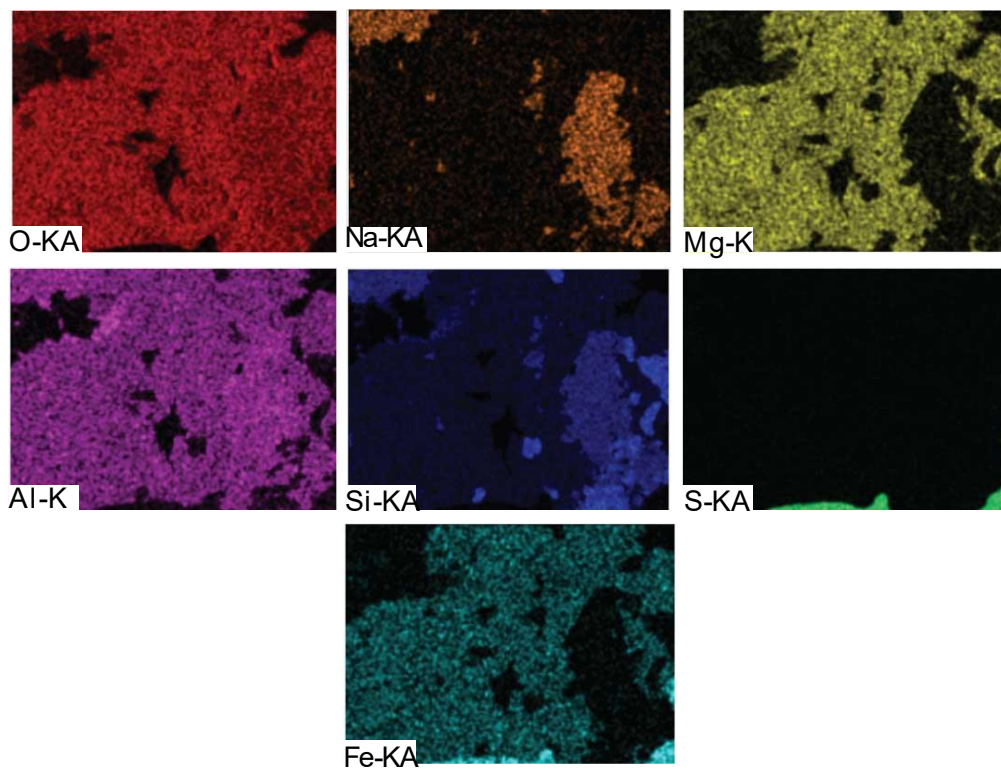
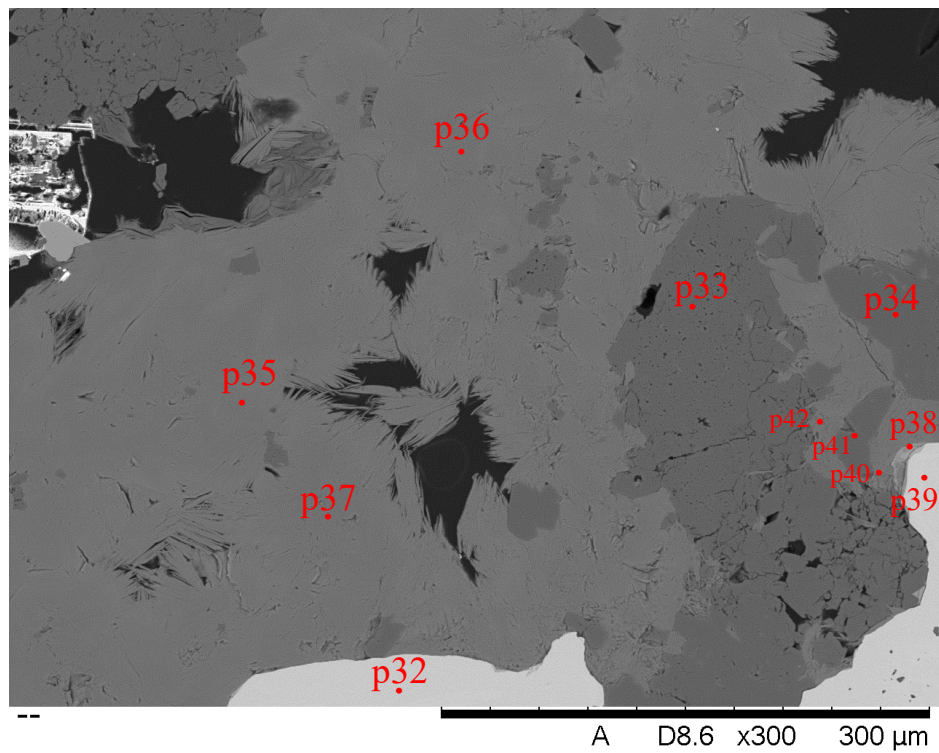
Slika 21. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, S, Fe, Cu i Zn (dolje)



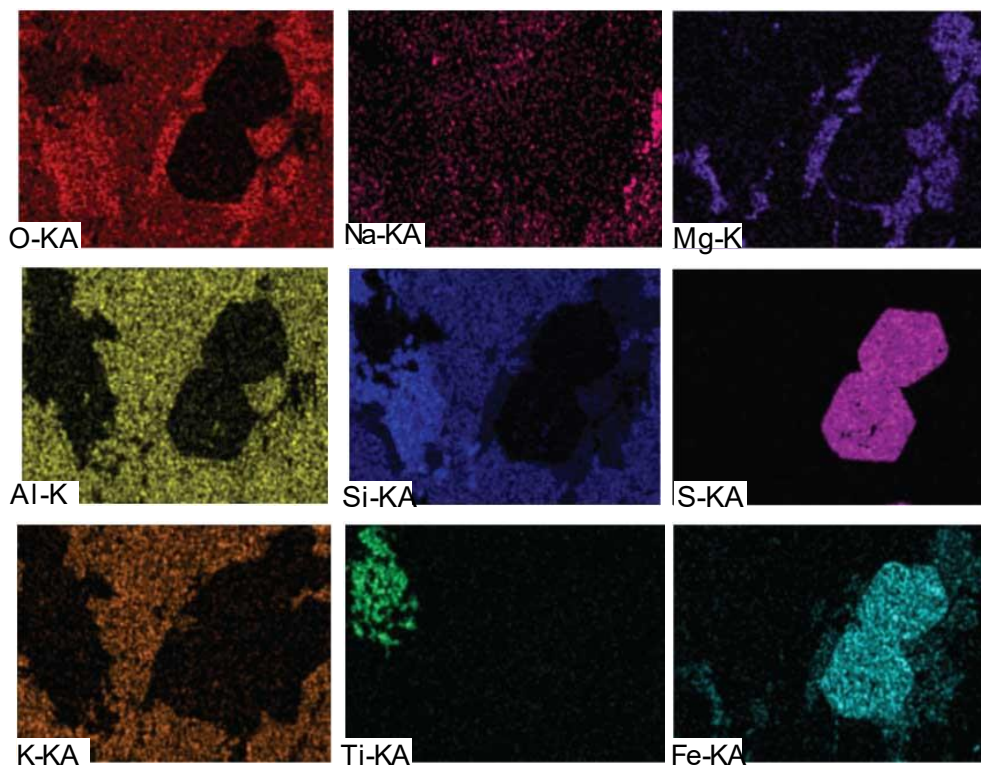
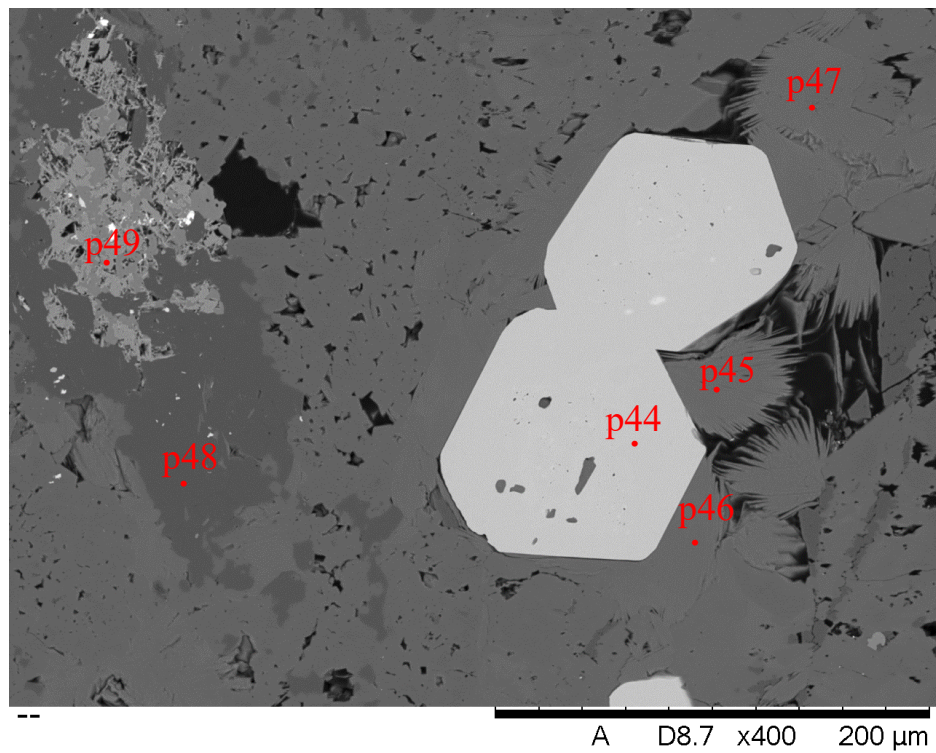
Slika 22. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, K i Fe (dolje)



Slika 23. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, K, Ti i Fe (dolje)



Slika 24. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)

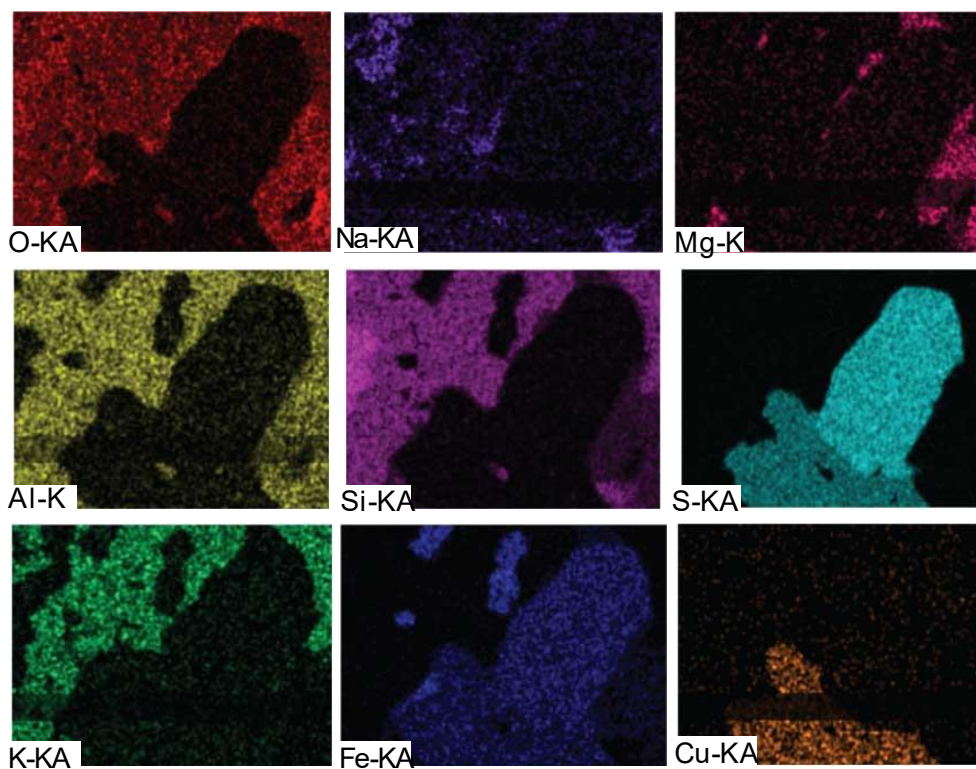
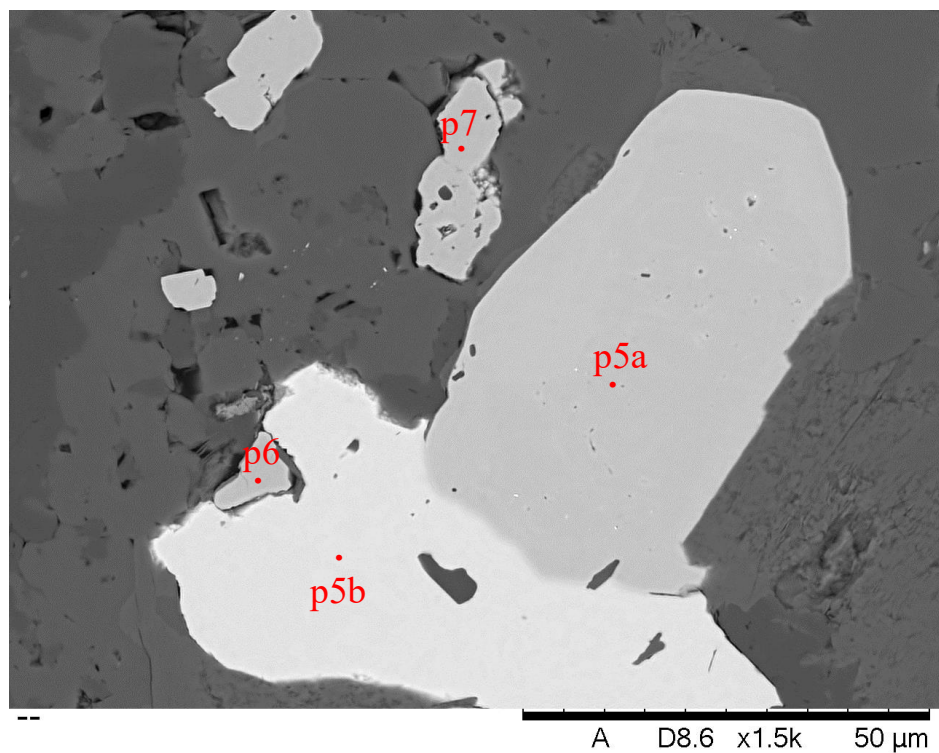


Slika 25. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ti i Fe (dolje)

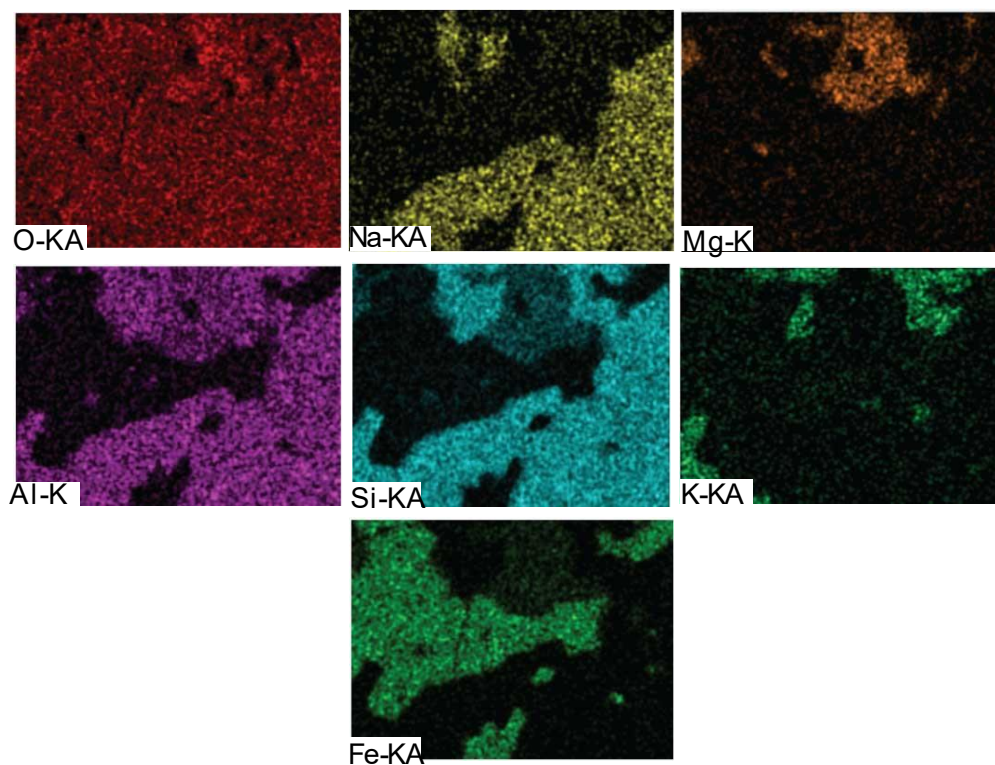
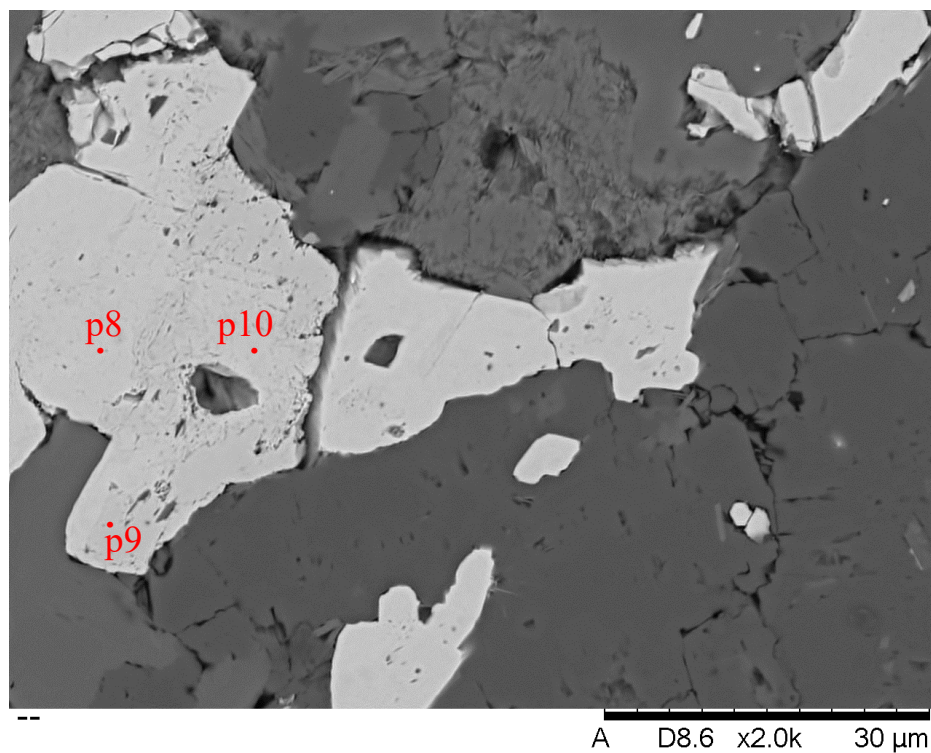
Na uzorku VS10 analizirana je 61 točka (Tablica 4). Analizirani su pirit (● p4a, p5a, p14, p27, p34, p44 i p50), halkopirit (● p5b, p15, p32, p45, p49 i p51), magnetit/hematit (● p3, p6, p7, p8, p9, p10, p12, p13 i p35), klorit (● p17, p20, p24, p26, p28, p29, p30, p33, p36, p37, p38, p39, p46, p53, p54, p55, p57 i p58), kvarc (● p41, p43 i p52), cirkon (● p18), feldspati (● p16, p31, p42 i p47), rutil (● p40 i p56), titanit (● p11), veći udio olova (● p1, p4b, p21, p48a i p48b) i srebra (● p2). Prazni kružić (○) predstavlja nedeterminirani mineral.

Tablica 4. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka VS10 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %); determinacija točaka u tekstu gore

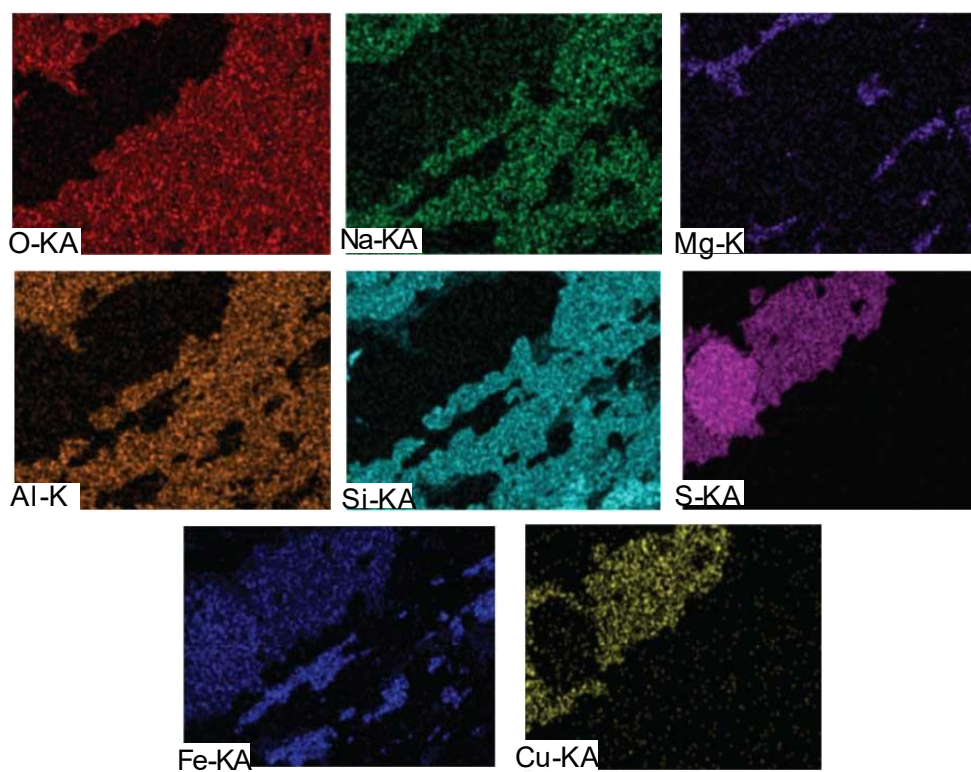
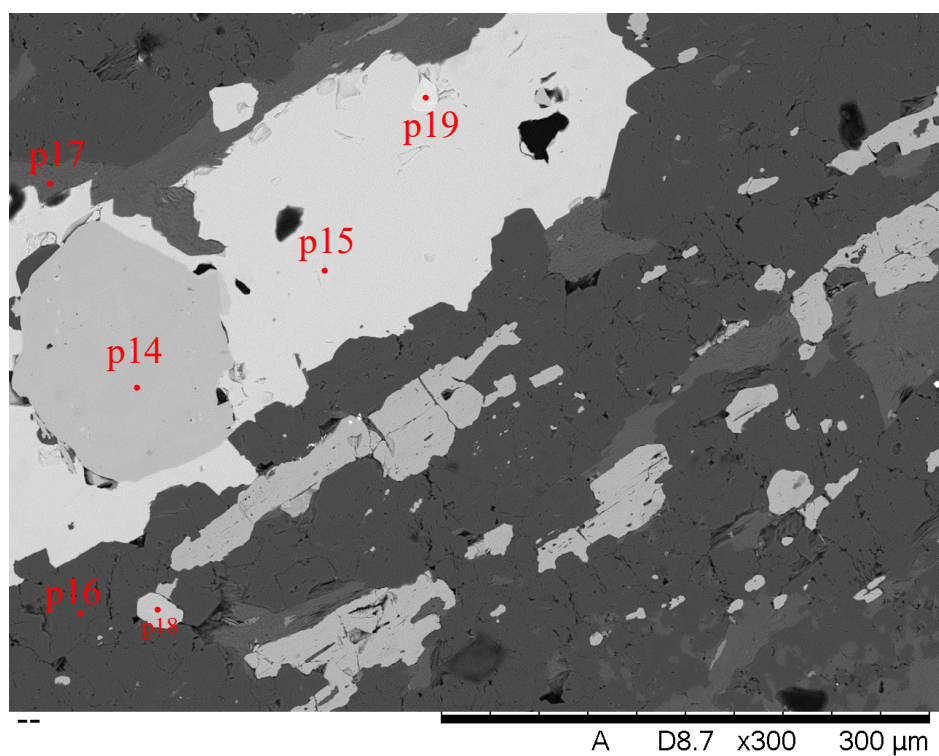
	O	P	S	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Zr	Ag	Au	Pb	Σ
● p1	2,26		16,96										10,04						70,75	100,01
● p2	31,62	0,94		1,34	15,05												48,78		2,28	100,01
● p3	25,87			0,78	1,91								71,44							100
● p4a			50,58		1,22								48,2							100
● p4b	10,77		5,97	1	1,9														80,36	100
● p5a			45,13		1,11								48,36					0,71	4,7	100,01
● p5b			30,76		1,25								31,58	33,27					3,13	99,99
● p6	24,45				1,97								73,58							100
● p7	25,02				1,77								73,21							100
● p8	24,81				1,53								73,66							100
● p9	26,24				1,37								72,39							100
● p10	25,7			0,96	2,06								71,29							100,01
● p11	39,53				14,99				18,63	20,89			5,96							100
● p12	25,56				1,05								73,39							100
● p13	28,66				1,66					0,9			68,79							100,01
● p14			47,7		1,07								45,23					1,17	4,83	100
● p15			30,21		1,09								29,89	34,34				0,71	3,77	100,01
● p16	44,71			11,22	35,5	8,57														100
● p17	40,23			9,35	13,89		9,25						27,28							100
● p18	29,48			0,81	17,9											51,82				100,01
○ p19	44,1	46,8	2,72		6,38															100
● p20	45,48		0,89	10,42	13,02		12,38						17,82							100,01
● p21	0,9		10,91										3,11						85,08	100
○ p22	40,66		1,93	5,47	18,09		10,95	8,85					14,06							100,01
● p24	44,97			10,64	16,21		11,26						16,91							99,99
○ p25	37,31	14,49							42,43				1,05			4,73				100,01
● p26	46,41			10,41	13,56		12,13						17,48							99,99
● p27			43,97										50,14					0,67	5,22	100
● p28	44,35		1,28	11,22	14,15		10,76						18,24							100
● p29	46,44		0,61	9,27	12,93		9,63						21,21							100,09
● p30	44,45			10,71	15,06		10,46						19,31							99,99
● p31	46,01			11,59	32,28	8,99		1,12												99,99
● p32			32,04		0,94								43,28	19,71				0,72	3,32	100,01
● p33	45,69			11,23	14,31		10,69						18,07							99,99
● p34			45,45		0,76								47,2					0,97	5,62	100
● p35	26,74			0,7	2,42								69,49						0,65	100
● p36	45,45			10,66	13,81		11,06						19,03							100,01
● p37	44,87			10,99	14,55		12,17						17,41							99,99
● p38	46,69			8,97	14,5		9,55						20,29							100
● p39	46,31			10,7	13,05		11,27						18,66							99,99
● p40	45,97			0,76	1,76					51,51										100
● p41	50,05				49,95															100
● p42	45,99			11,07	33,94	8,99														99,99
● p43	51,04				48,96															100
● p44			50,72		0,74								48,54							100
● p45			35,16		1,02								31,11	32,7						99,99
● p46	46,14			10,52	13,88		13,16						16,3							100
● p47	44,54			9,95	33,17			12,35												100,01
● p48a	1,74		10,27										2,72						85,27	100
● p48b			10,79										3,64						85,57	100
● p49			35,11		1,79								31,5	31,6						100
● p50			46,35		0,75								52,9							100
● p51	2,69		28,79		1,34								26,1	41,08						100
● p52	49,53				50,47															100
● p53	46,01			10,01	16,55		7,97	1,05					18,42							100,01
● p54	45,67			10,26	14,29		8,37	1,11					20,29							99,99
● p55	45,92			9,85	14,1		10,92						19,22							100,01
● p56	42,15			1,03	2,77		0,66			51,19			2,2							100
● p57	45,82			11,01	14,57		11,78						16,81							99,99
● p58	40,91		1,86	10,88	15,65		9,65	0,79					20,26							100



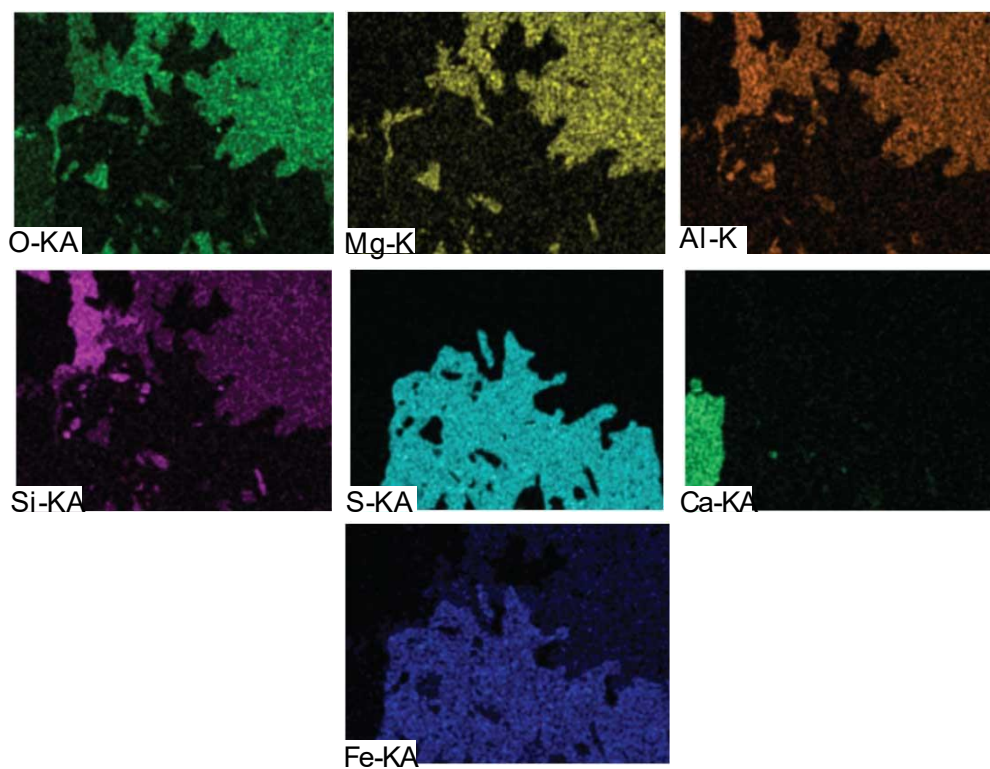
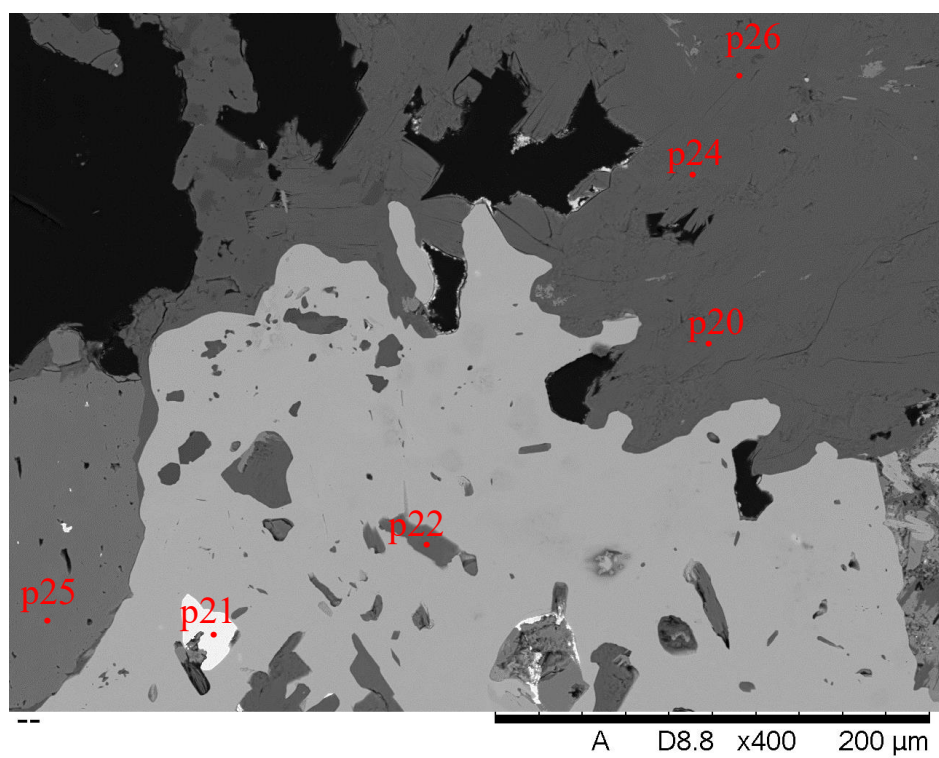
Slika 26. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Fe i Cu (dolje)



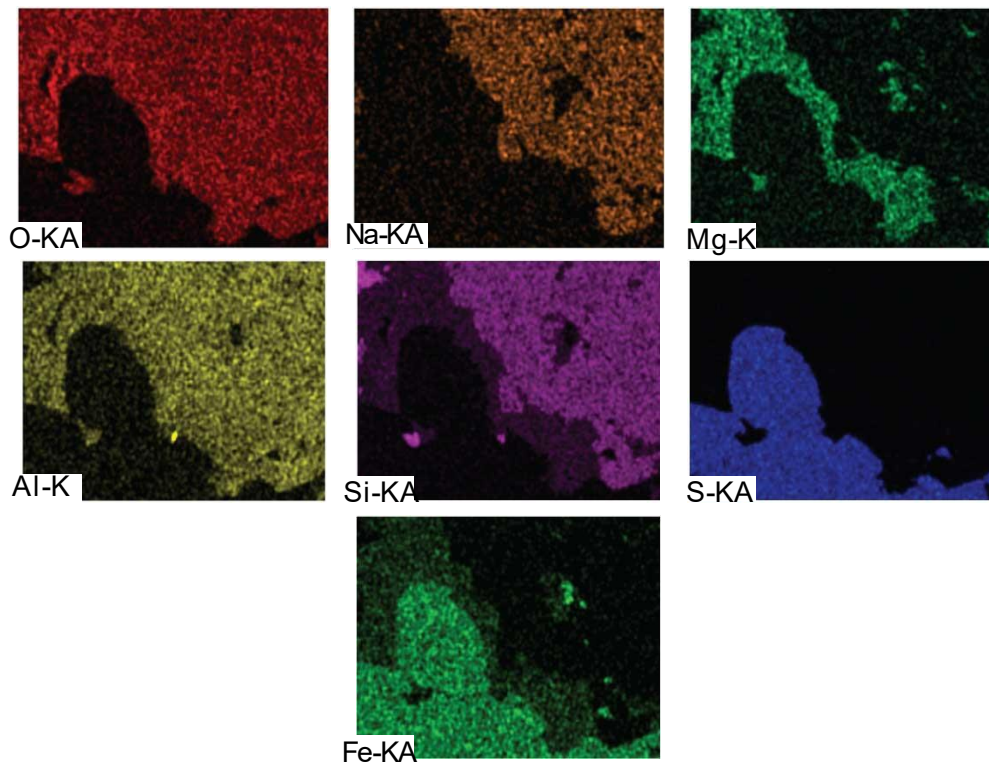
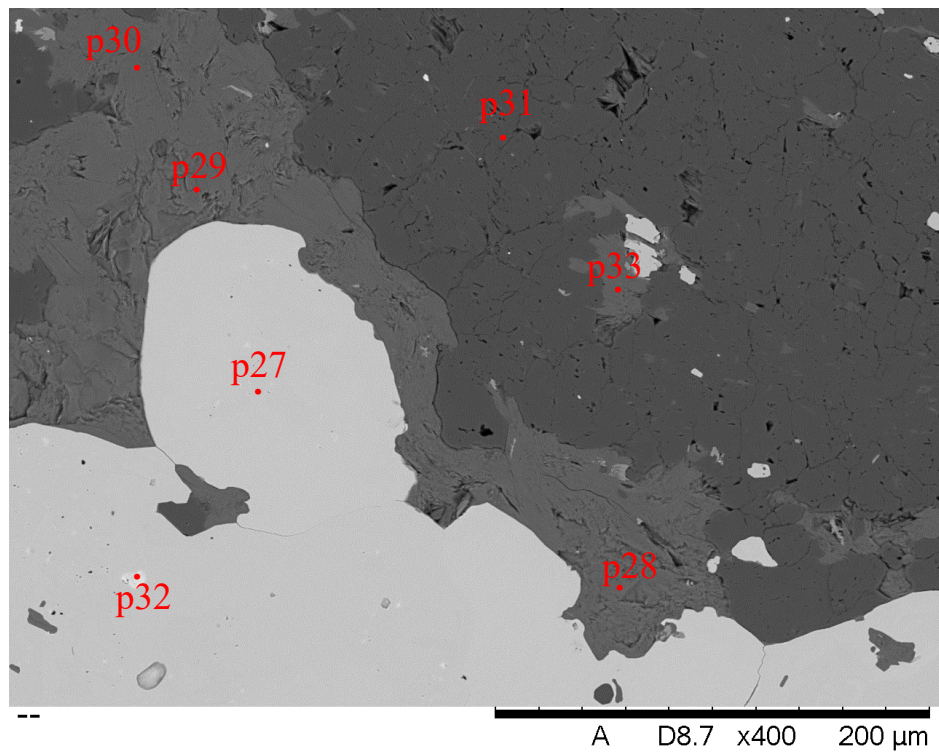
Slika 27. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, K i Fe (dolje)



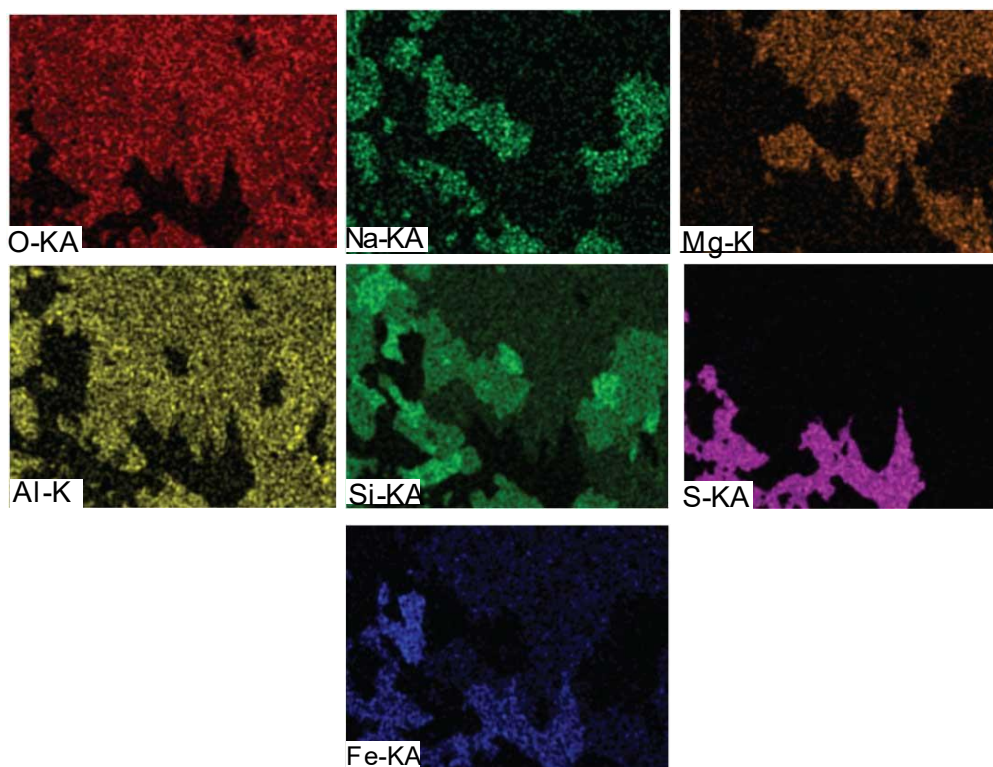
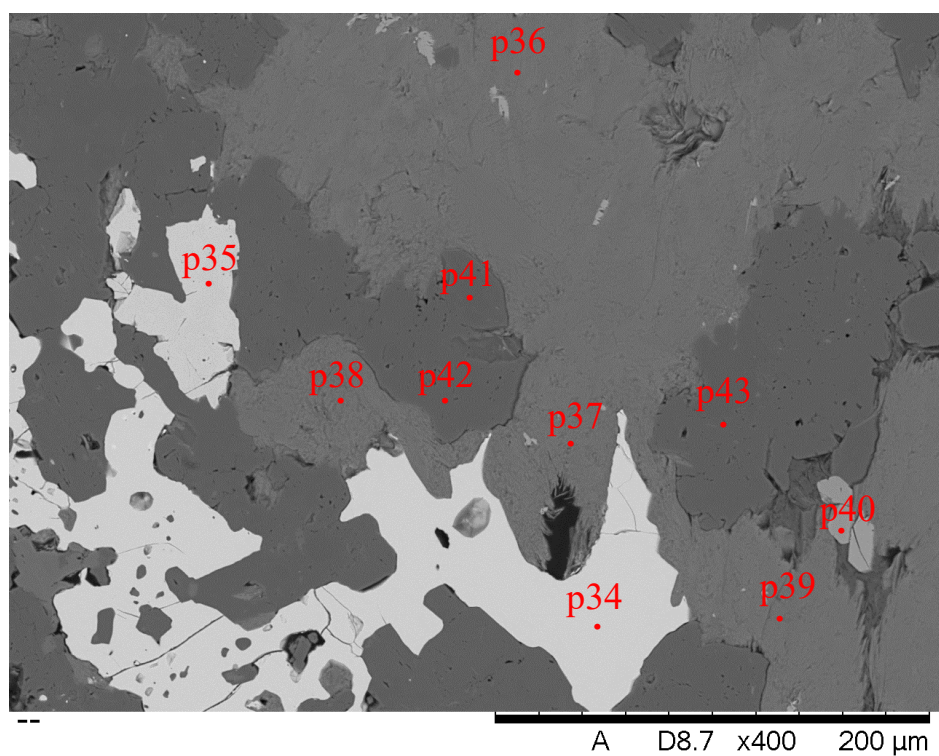
Slika 28. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, Fe i Cu (dolje)



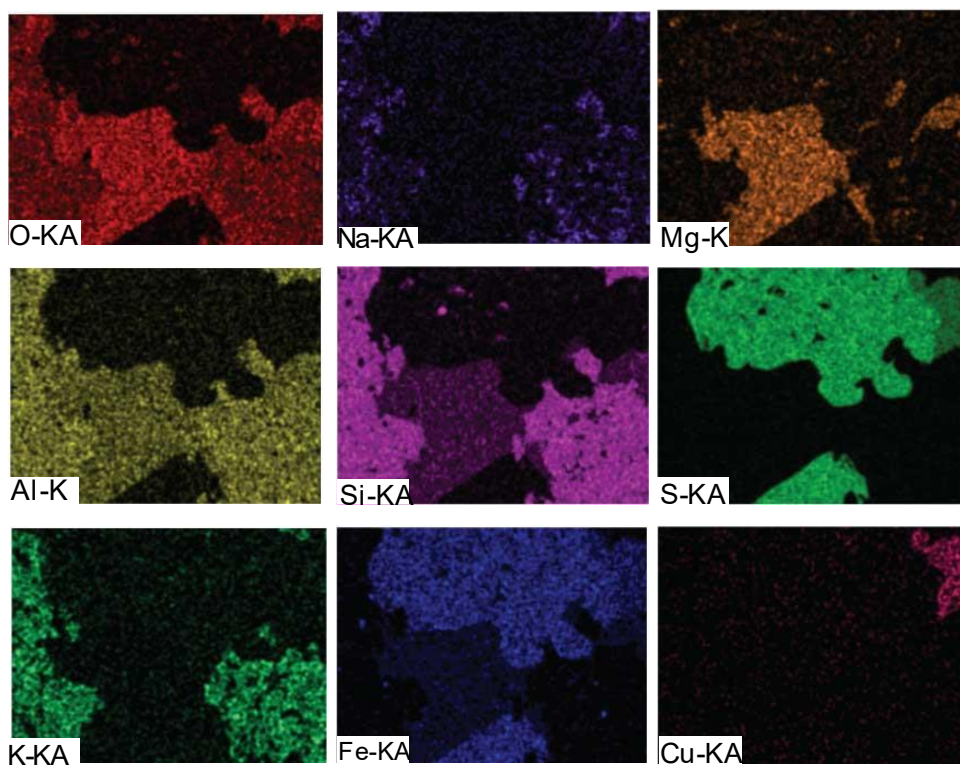
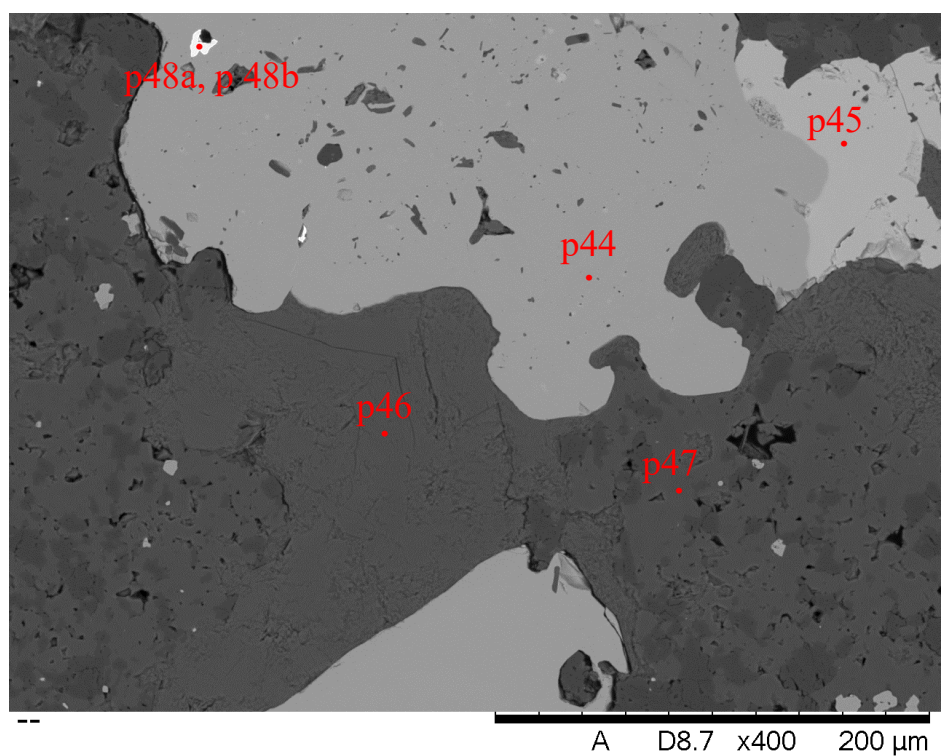
Slika 29. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, Ca i Fe (dolje)



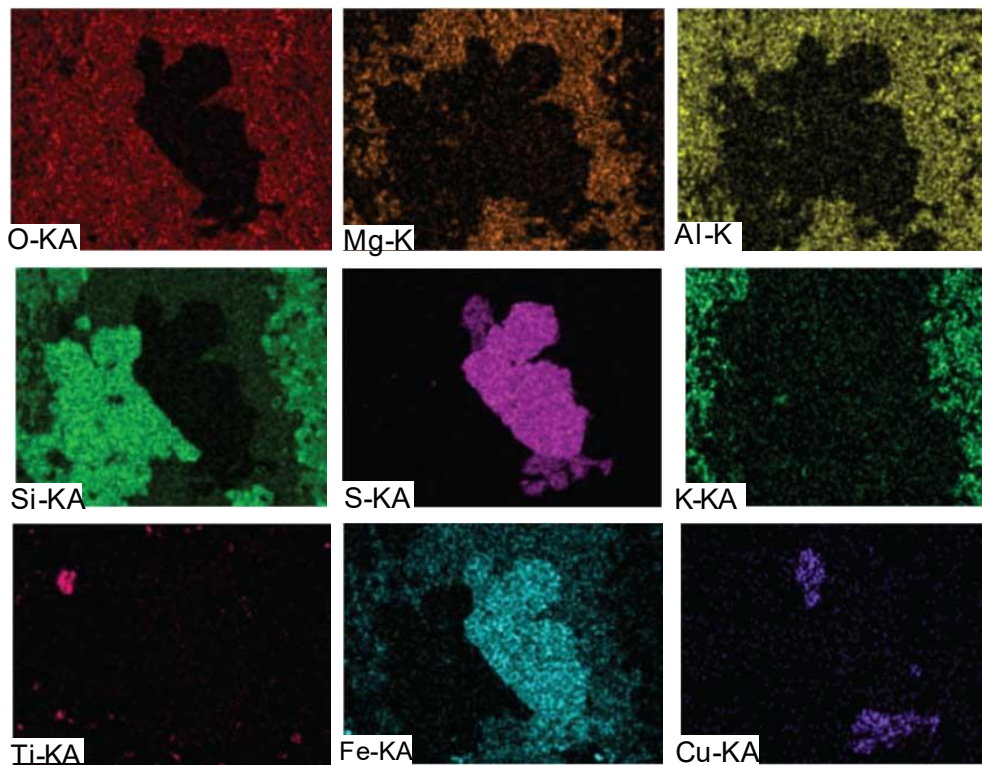
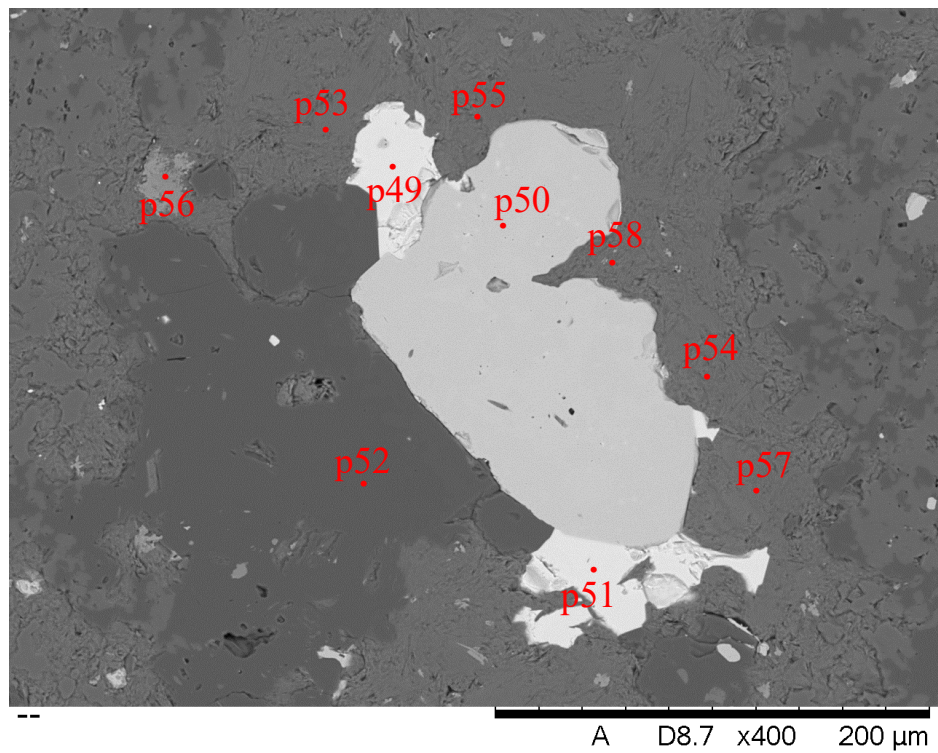
Slika 30. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)



Slika 31. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)



Slika 32. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Fe i Cu (dolje)

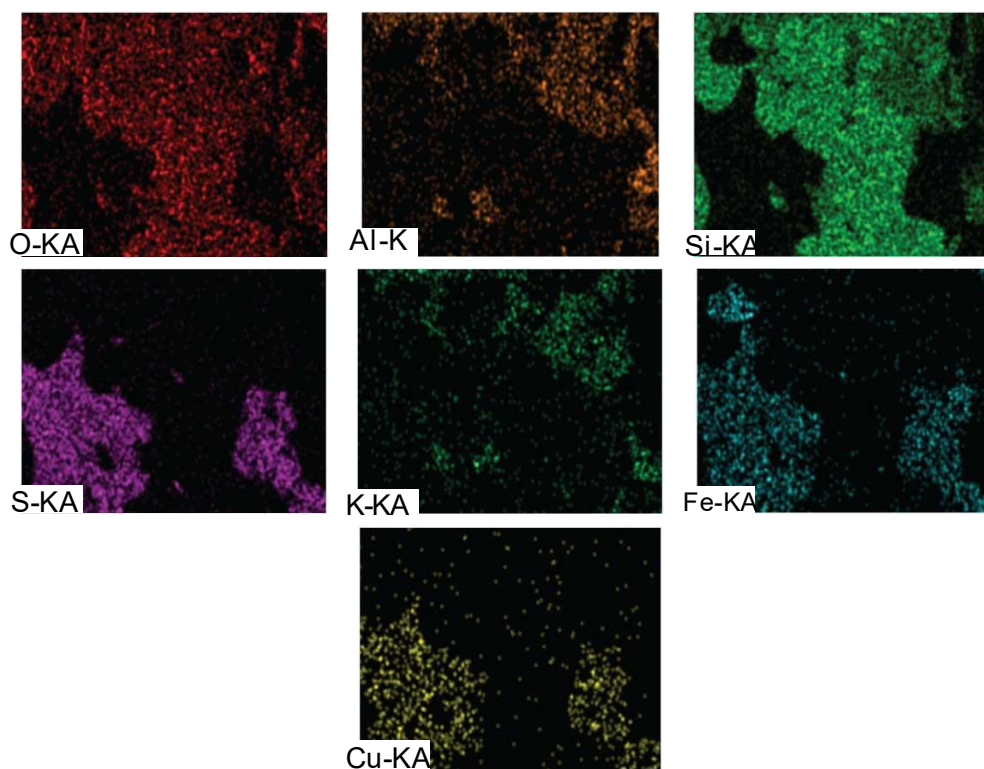
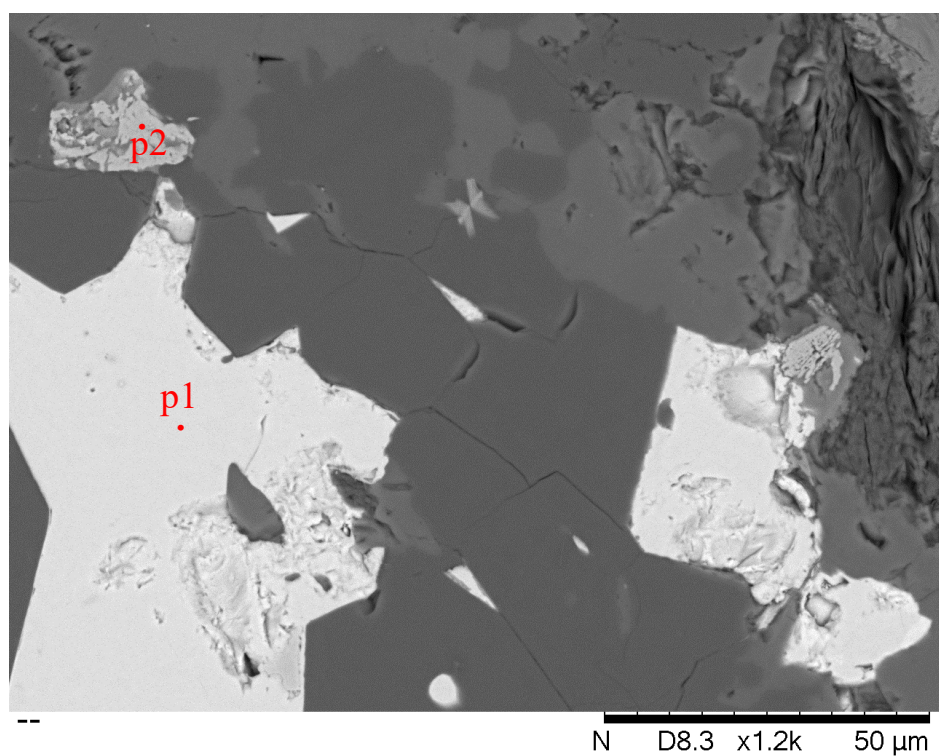


Slika 33. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, K, Ti, Fe i Cu (dolje)

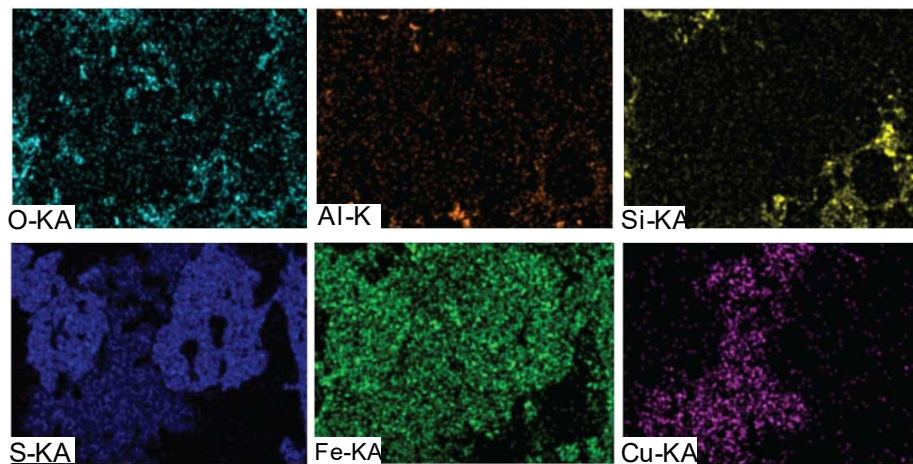
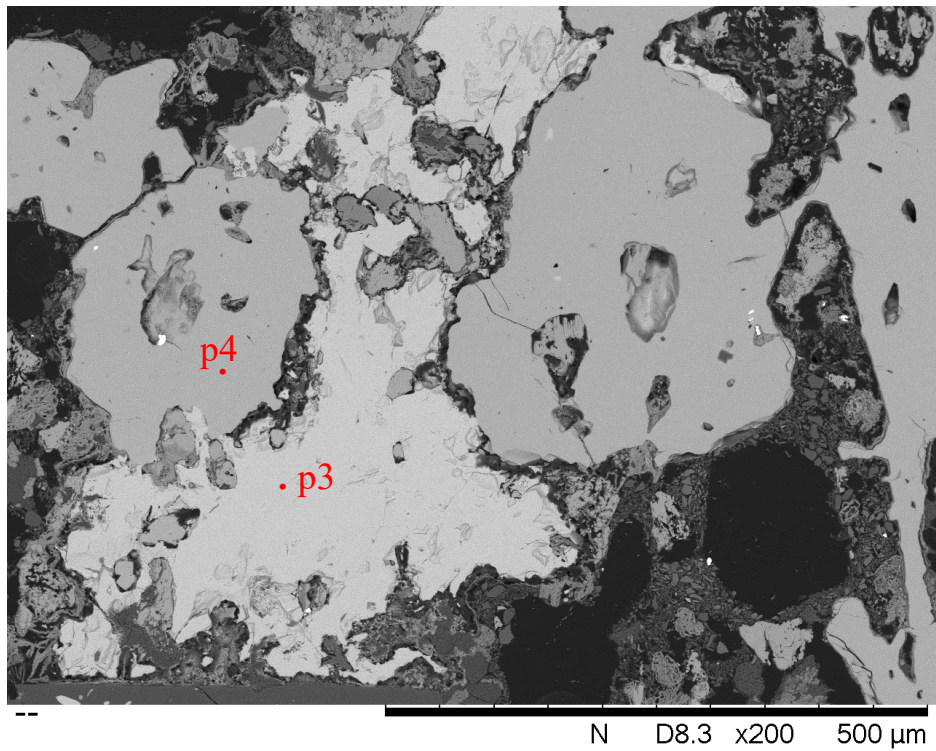
Na uzorku VS13 analizirano je 30 točaka (Tablica 5). Analizirani su pirit (● p4, p6, p13, p24, p25 i p28), halkopirit (● p1 i p3), magnetit/hematit (● p2, p5, p14, p15, p21, p26 i p29), klorit (● p9, p10, p11, p17, p18, p22, p27 i p30), kvarc (● p7), rutil (● p8) i Ba (● p19, p20 i p23). Prazni kružić (○) predstavlja nedeterminirani mineral.

Tablica 5. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka VS13 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %); determinacija točaka u tekstu gore

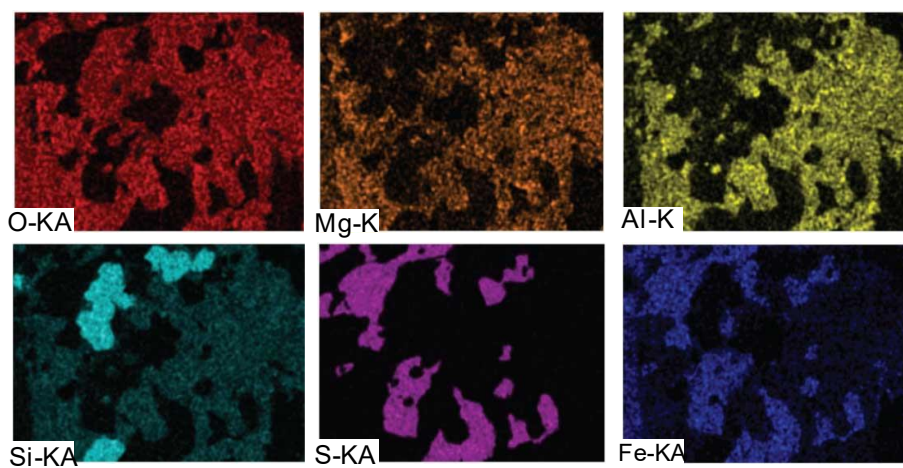
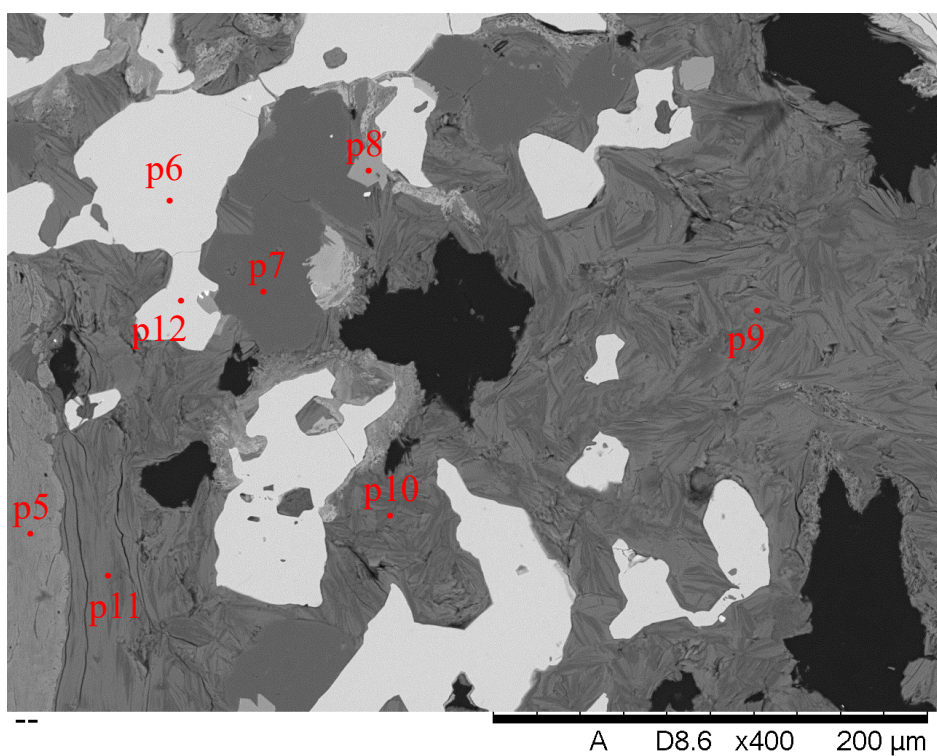
	O	P	S	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Zr	Ag	Ba	Au	Pb	Σ	
● p1			32,51		1,44								28,92	37,14								100,01
● p2	26,64				2,62								70,75									100,01
● p3			31,12		0,75								31,97	35,54					0,62			100
● p4			52,12										46,91						0,97			100
● p5	41,53			1,27	2,67		6,08		1,11			1,15	46,19									100
● p6			51,4										48,6									100
● p7	49,73				50,27																	100
● p8	40,62		0,64		1,54					57,2												100
● p9	43,82			14,11	16,83		10,7						14,55									100,01
● p10	46,66		1,07	15	18,52		7,31						11,44									100
● p11	47,47			12,75	16,84		8,41						14,54									100,01
○ p12	18,04		7,59		0,88		0,51						34,94								38,05	100,01
● p13			48,42		1								49,92						0,66			100
● p14	44,7				3,25		6,46		1,59				44,01									100,01
● p15	40,42			1,49	3,13		8,11		1,13				45,71									99,99
○ p16	50,89			19,73	22,07		2,39						4,92									100
● p17	46,61			10,42	14,05		7,96						20,95									99,99
● p18	44,26			10,84	15,41		11,03						18,46									100
● p19	46,52	24,6		1,4	3,48				3,3									20,72				100,02
● p20	48,52	22,02		1,08	2,46				3,34									22,58				100
● p21	43,66			1,35	2,21		9,45						43,33									100
● p22	46,77			11,57	15,48		9,58						16,61									100,01
● p23	46,58	18,05			1,92				4,19		6,67					5,82		16,76				99,99
● p24			48,91										50,06								1,03	100
● p25	10,84		60,21		3,05								23,91								1,99	100
● p26	39,71		1,76	1,95	2,71		1,4						52,47									100
● p27	44,58		1,86	9,81	13,36		12,91						17,49									100,01
● p28			50,48		0,89								48,64									100,01
● p29	36,7		1,11	1,68	3,55		1,52						55,43									99,99
● p30	36,09		1,35	14,13	20,19		8,56						19,67									99,99



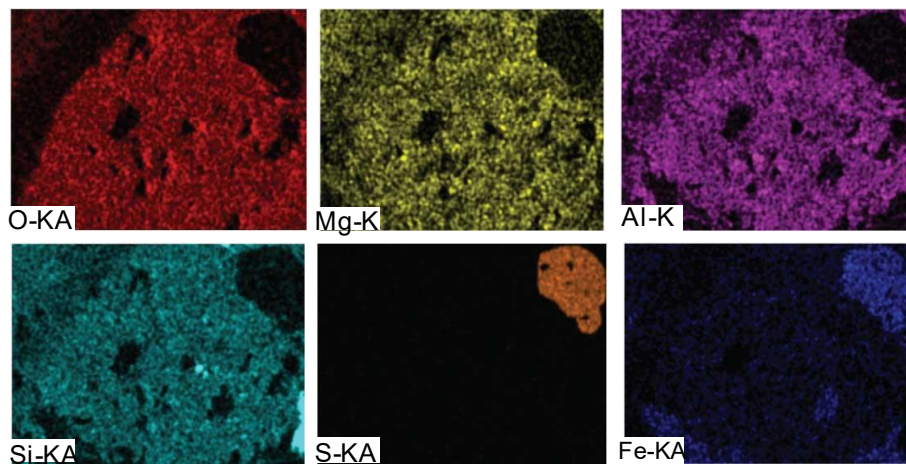
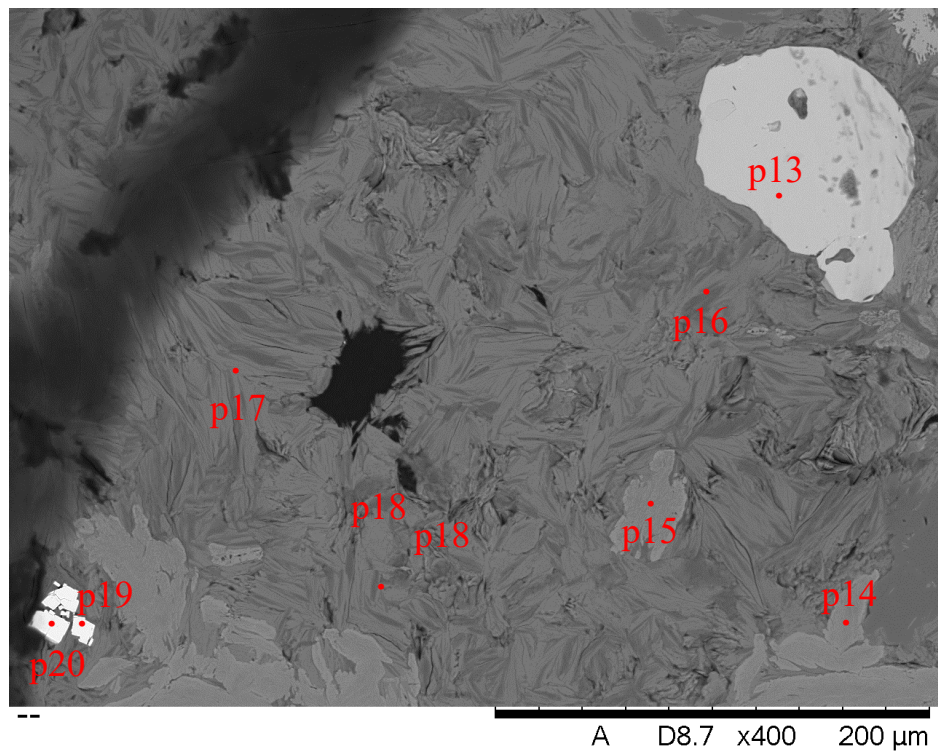
Slika 34. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Al, Si, S, K, Ti, Fe i Cu (dolje)



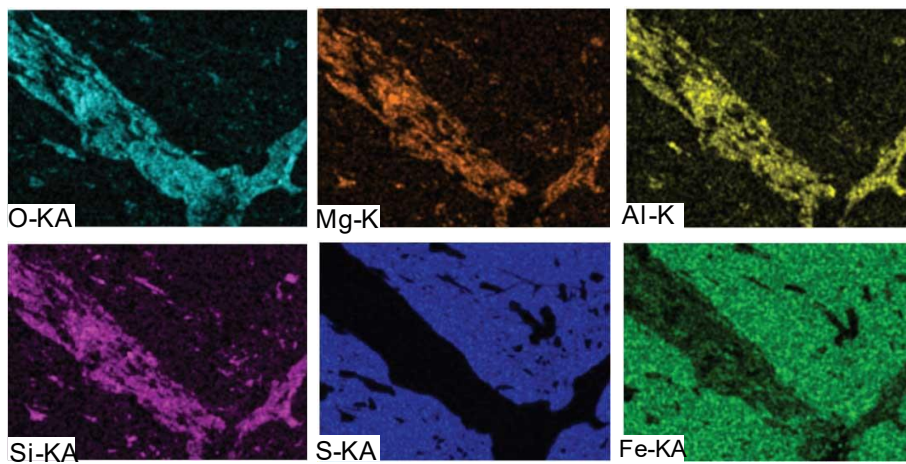
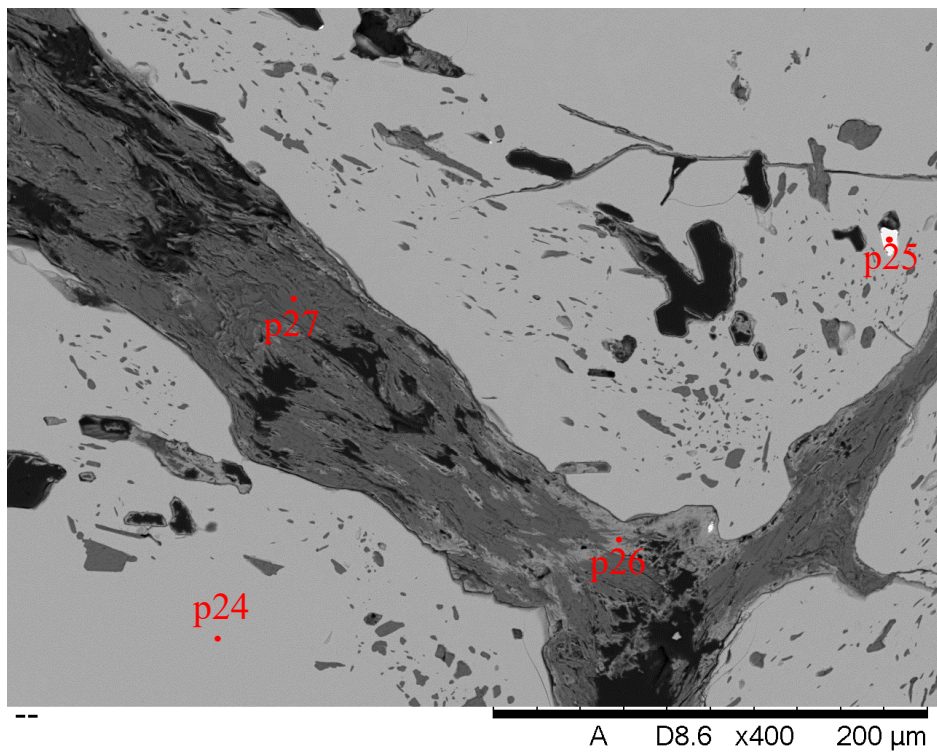
Slika 35. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Al, Si, S, Fe i Cu (dolje)



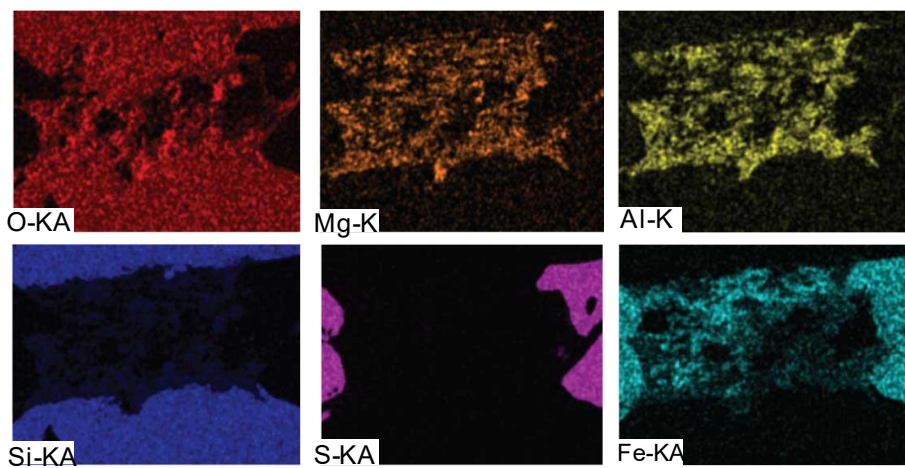
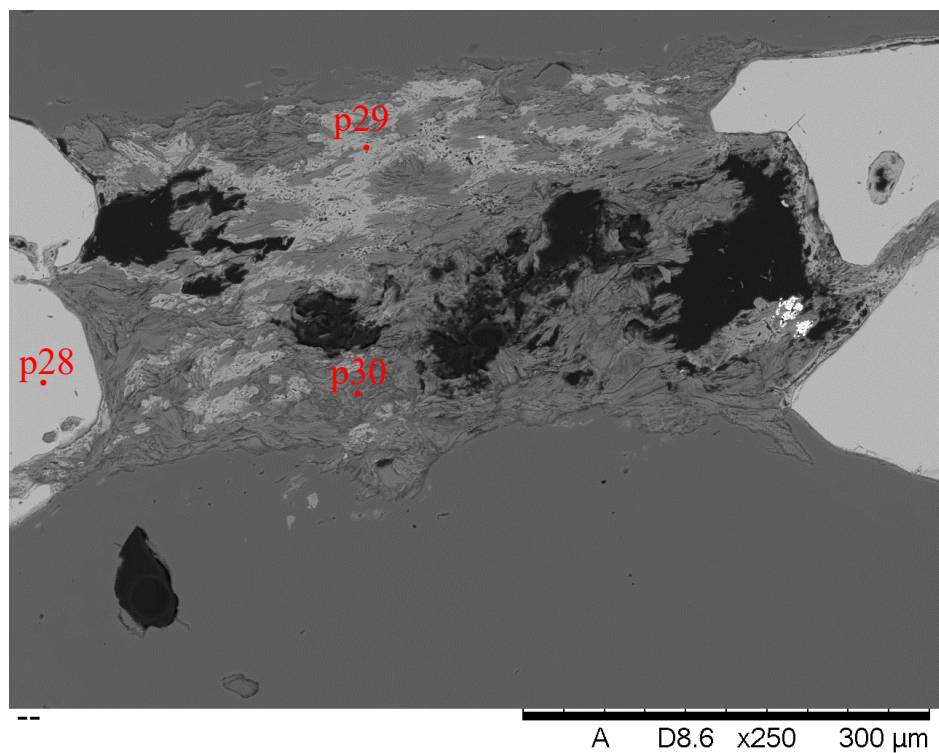
Slika 36. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)



Slika 37. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)



Slika 38. BSE slika uzorka VSI3 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)

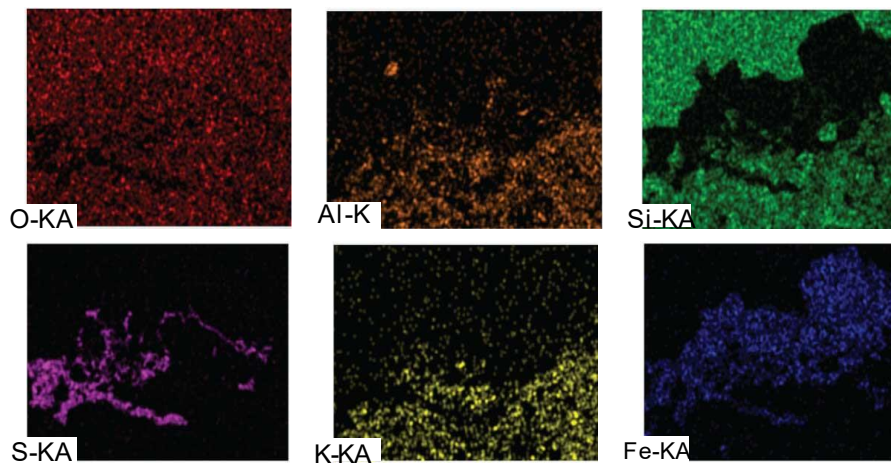
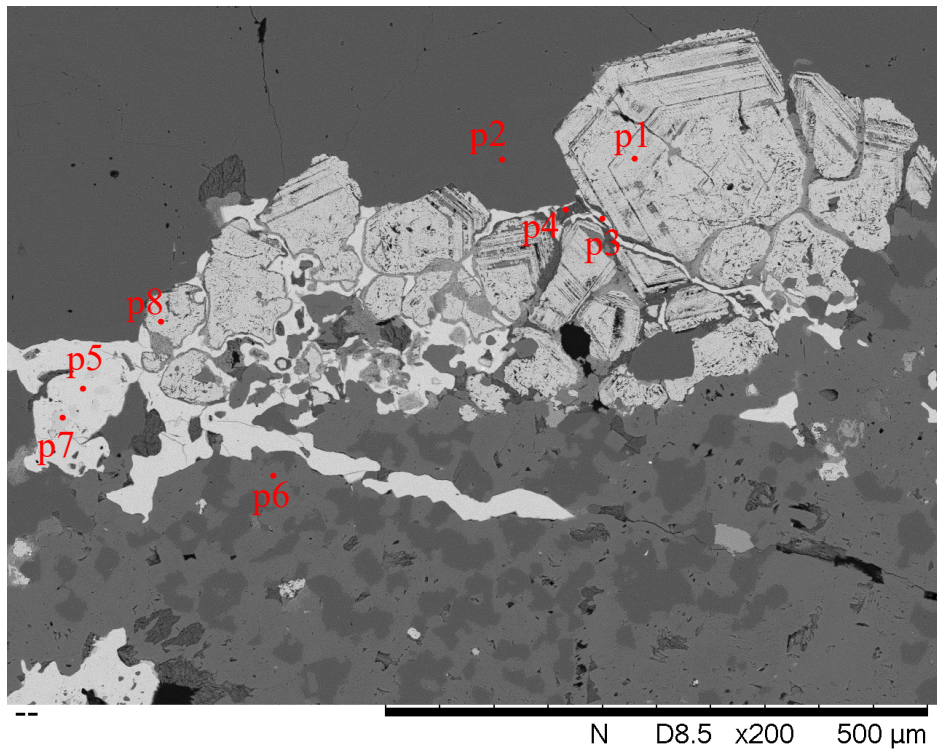


Slika 39. BSE slika uzorka VSI3 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)

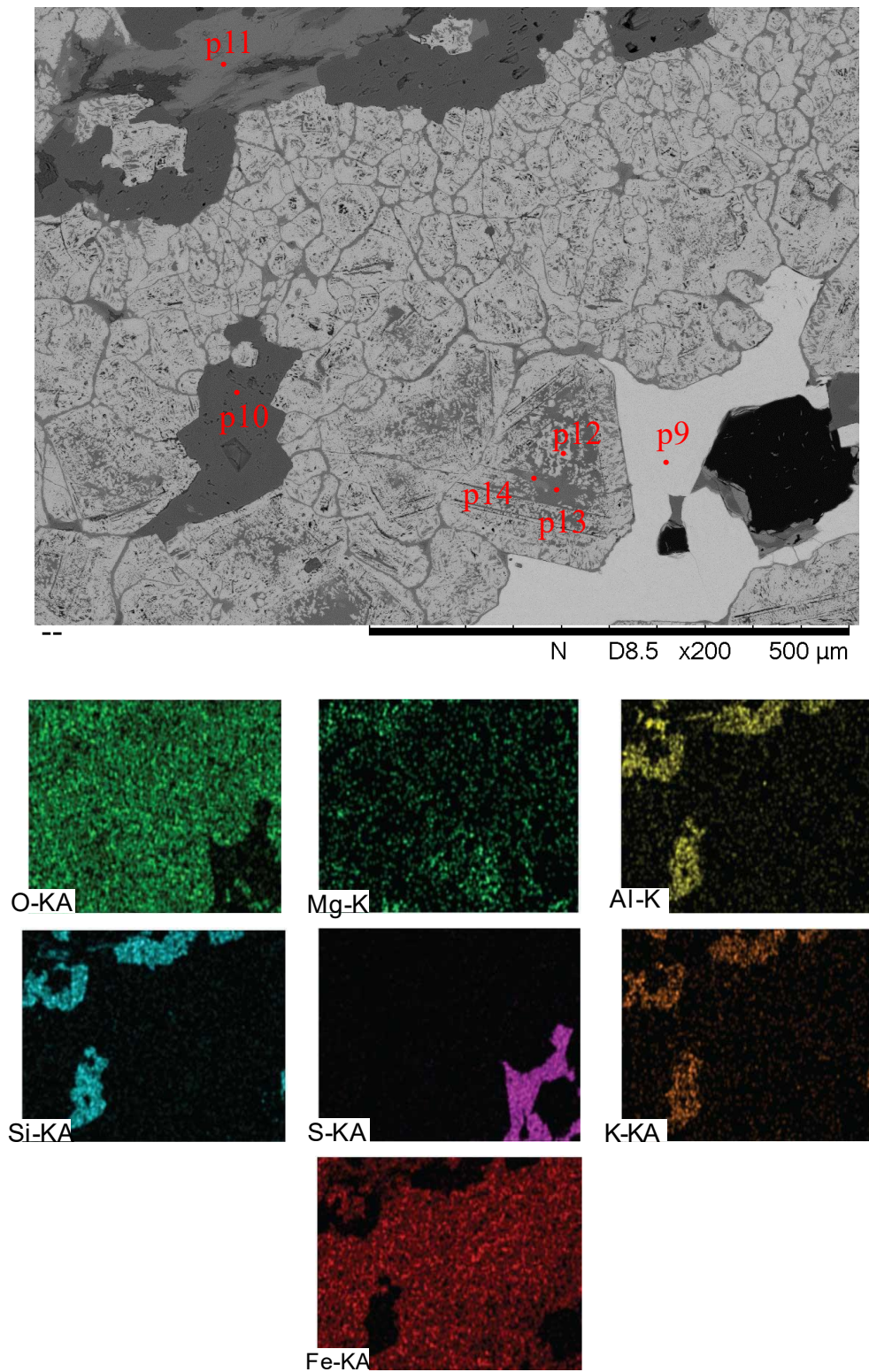
Na uzorku VS19 analizirano je 17 točaka (Tablica 6). Analizirani su pirit (● p3, p5, p9 i p15), magnetit/hematit (● p1, p7, p8, p11, p12, p13 i p14), kvarc (● p2), feldspati (● p6 i p10), rutil (● p16) te povećani udio Ag (● p17). Prazni kružić (○) predstavlja nedeterminirani mineral.

Tablica 6. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka VS19 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %); determinacija točaka u tekstu gore

	O	S	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ag	Au	Σ
● p1	29,09			2,22					0,82		67,87			100
● p2	49,57			50,43										100
● p3		50,31									49,00		0,69	100
○ p4	48,79		19,99	25,73							5,49			100
● p5	9,45	41,77		1,30							46,67		0,81	100
● p6	43,84		10,16	32,65	0,97		12,39							100,01
● p7	29,14	1,04		1,78							68,04			100
● p8	28,18										71,82			100
● p9		54,95									45,05			100
● p10	43,84		10,09	31,90			11,17				3,01			100,01
● p11	41,84			1,61		2,39		3,80			50,36			100
● p12	29,30										70,70			100
● p13	45,48			1,01		9,01		3,95	1,19		39,30			99,94
● p14	40,86							3,03		6,31	49,80			100
● p15		50,63									48,62		0,74	99,99
● p16	42,11		1,58	3,09					48,08		5,15			100,01
● p17	34,75			13,41							2,22	49,62		100



Slika 40. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Al, Si, S, K i Fe (dolje)



Slika 41. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, K i Fe (dolje)

4.3. Kloritni geotermometar

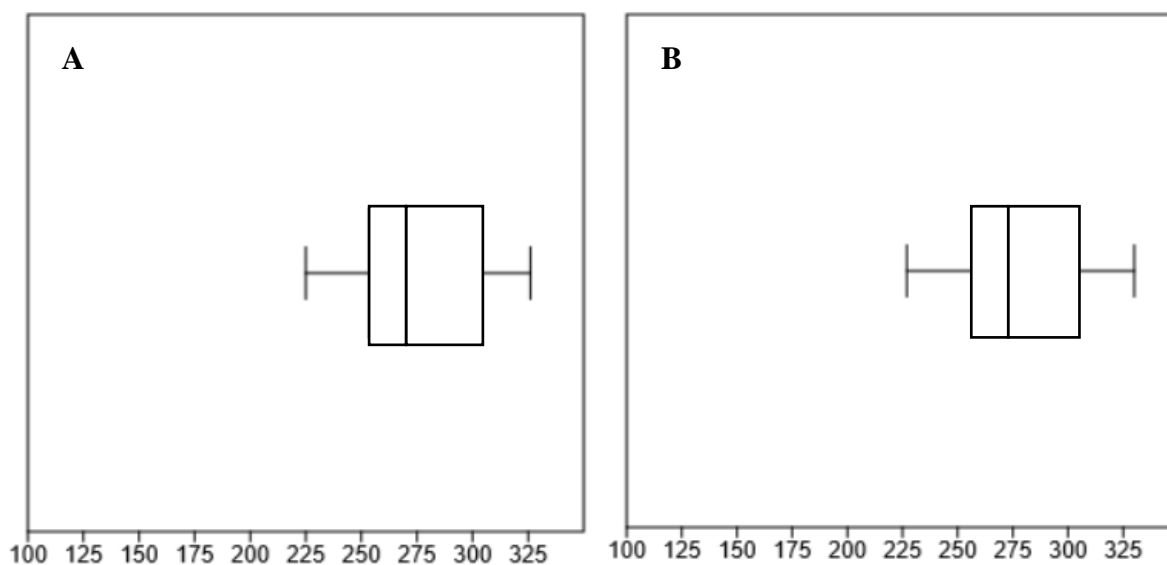
Semi-kvantitativni podaci za klorit dobiveni SEM-EDS analizom preračunati su u okside te su pomoću WinCcac programa (Yavuz i sur., 2015) dali vrijednosti udjela atoma po jedinici formule (apfu) preračunati na 28 atoma kisika. Na taj način je određena vrsta klorita unutar svakog od uzoraka (Tablica 7). Temperature kojima je kasnije definiran geotermometar izračunate su pomoću Cathelineau (1988) i Jowett (1991) te su raspon temperatura, aritmetička sredina, standardna devijacija i medijan prikazani u tablici 8 za uzorak VS7, tablici 9 za uzorak VS10 i tablici 10 za uzorak VS13. Box plot dijagrami su prikazani na slici 42 za uzorak VS 7, slici 43 za uzorak VS10 i na slici 44 za uzorak VS13. Detaljni podaci odnosno podaci potrebni za preračune pri odredbi klorita nalaze se u Prilogu III., a podaci za odredbu temperatura nastanka klorita nalaze se u Prilogu IV.

Tablica 7. Popis determiniranih klorita po točkastoj analizi iz uzoraka VS7, VS10 i VS13 (prema Hey, 1954)

	VS7	VS10	VS13
Brunsvigit	/	p17	/
Diabantit	p47	p24, p38, p53, p58	p10, p11, p22, p30
Pycnoklorit	p21, p22, p27, p28, p30, p31, p35, p36, p40, p42, p45, p46	p26, p28, p29, p30, p33, p36, p37, p39, p46, p54, p55, p57	p9, p17, p18, p27
Ripidolit	p37	p20	/

Tablica 8. Statističke vrijednosti temperatura nastanka klorita za uzorak VS7 (prema Cathelineau, 1988 i Jowett, 1991)

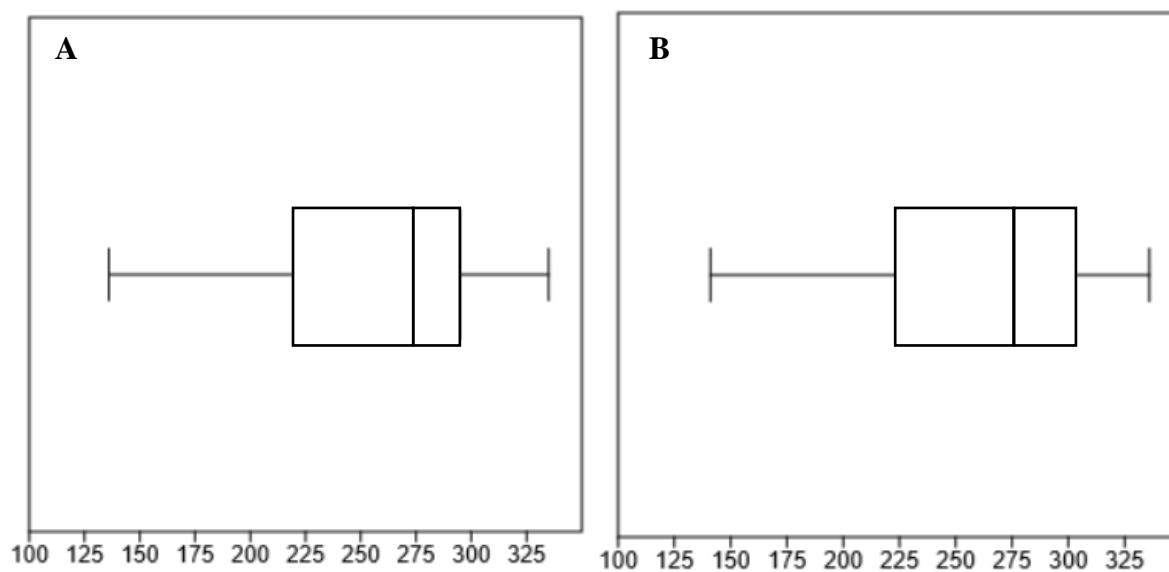
Uzorak	VS7	
Alteracija	kalijska	
Broj mjerenja	14	
	Cathelineau, 1988 (°C)	Jowett, 1991 (°C)
Raspon	225 – 326	227 – 330
Aritmetička sredina	275	278
Medijan	270,5	273,5
Standardna devijacija	27,54	27,45



Slika 42. Box plot dijagram raspona temperatura kloritnog geotermometra za uzorak VS7; A - prema Cathelineau, 1988 i B - prema Jowett, 1991

Tablica 9. Statističke vrijednosti temperatura nastanka klorita za uzorak VS10 (prema Cathelineau, 1988 i Jowett, 1991)

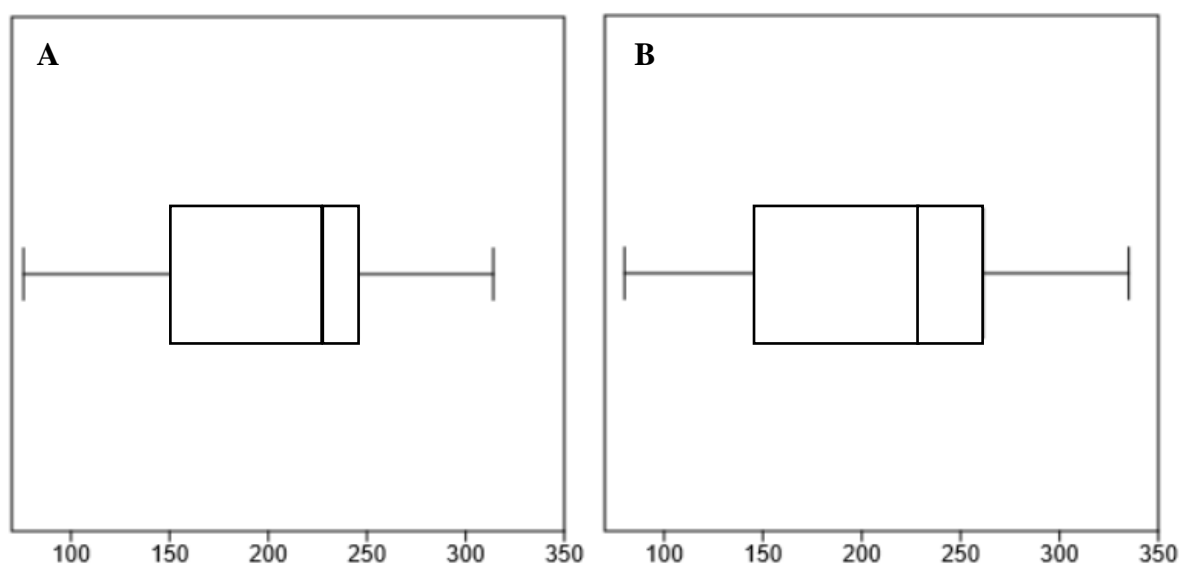
Uzorak	VS10	
Alteracija	kloritna	
Broj mjerenja	18	
	Cathelineau, 1988 (°C)	Jowett, 1991 (°C)
Raspon	136 – 335	141 – 336
Aritmetička sredina	260,2	264,2
Medijan	274	276
Standardna devijacija	50,60	50,78



Slika 43. Box plot dijagram raspona temperatura kloritnog geotermometra za uzorak VS10; A - prema Cathelineau, 1988 i B - prema Jowett, 1991

Tablica 10. Statističke vrijednosti temperatura nastanka klorita za uzorak VS713 (prema Cathelineau, 1988 i Jowett, 1991)

Uzorak	VS13	
Alteracija	kalijska	
Broj mjerenja	8	
	Cathelineau, 1988 (°C)	Jowett, 1991 (°C)
Raspon	76 – 314	80 – 335
Aritmetička sredina	206,4	211,8
Medijan	228,5	229
Standardna devijacija	72,90	79,44



Slika 44. Box plot dijagram raspona temperatura kloritnog geotermometra za uzorak VS13; A - prema Cathelineau, 1988 i B - prema Jowett, 1991

4.4. Istraživanja fluidnih inkluzija

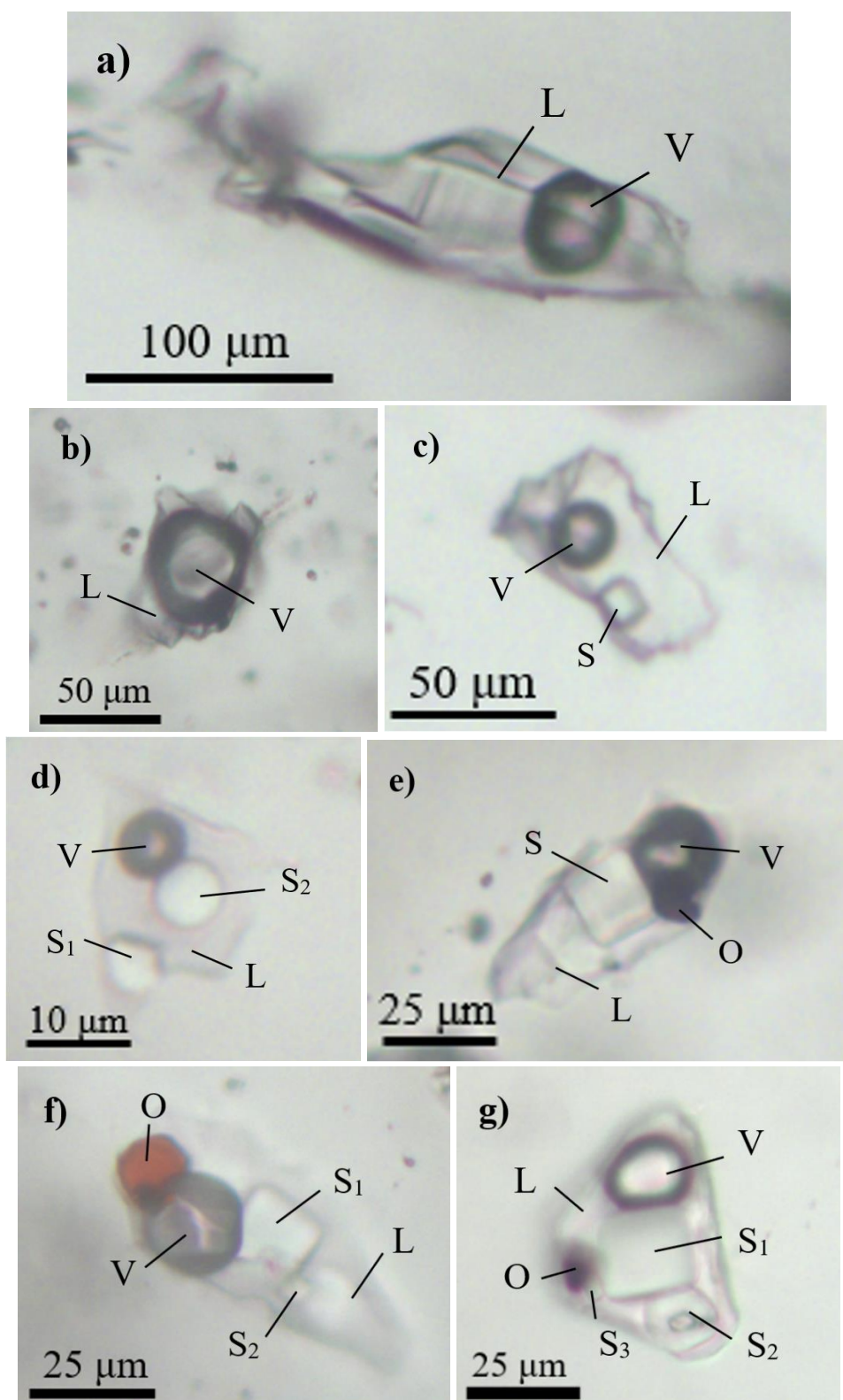
4.4.1. Petrografska promatranja

Petrografska promatranja fluidnih inkluzija daju bolju sliku o njihovom izgledu, ispuni i međusobnom odnosu koji je bitan za daljnju interpretaciju evolucije fluida. Inkluzije oblikom variraju od nepravilnih do euhedralnih elipsoidalnih s oblim granicama. Inkluzije variraju u veličinama od svega nekoliko mikrometara pa do 200 μm . Primarne, sekundarne i pseudosekundarne inkluzije unutar porfirnog ležišta nije bilo moguće odrediti radi velikog broja pretisaka (eng. *overprint*) uslijed kolanja hidrotermalnih fluida kroz pukotine. Nemogućnost odredbe je karakteristična za inkluzije unutar porfirnih ležišta (Wilkinson, 2001; John i sur., 2010).

Fluidne inkluzije mogu se podijeliti na sedam tipova (Slika 45) ovisno o broju faza koje sadrže (L - tekuća faza, V - parna faza, S - sol, O - rudni mineral), a one su redom:

- (a) dvofazne $L_{\text{rich}}+V$ inkluzije s 80 vol. % tekuće faze
- (b) dvofazne $L+V_{\text{rich}}$ inkluzije s 20 vol. % tekuće faze
- (c) trofazne inkluzije koje se sastoje od tekuće i parne fazi te soli ($L+V+S$)
- (d) polifazne inkluzije sastavljene od tekuće i parne faze te dvije soli ($L+V+S_1+S_2$)
- (e) polifazne inkluzije koje se sastoje od tekuće faze, parne faze, soli te od krute faze opâki minerala ($L+V+S+O$)
- (f) polifazne inkluzije sastavljene od tekuće faze, parne faze, dvije soli te krute faze opâki minerala ($L+V+S_1+S_2+O$)
- (g) polifazne inkluzije s tekućom fazom, parnom fazom, tri soli te krutom fazom opâki minerala ($L+V+S_1+S_2+S_3+O$)

Najbrojnije su one $L_{\text{rich}}+V$ tipa, a zatim polifazne inkluzije s krutom fazom opâki minerala, no zbog iznimno visokih temperatura homogenizacije, mjerenja na njima su bila izvršena u manjoj količini.



Slika 45. Tipovi fluidnih inkluzija u kvarcu iz ležišta Bučim; (a) $L_{rich}+V$; (b) $L+V_{rich}$; (c) $L+V+S$; (d) $L+V+S_1+S_2$; (e) $L+V+S+O$; (f) $L+V+S_1+S_2+O$; (g) $L+V+S_1+S_2+S_3+O$; L – tekuća faza, V – parna faza, S – sol, O – rudni mineral

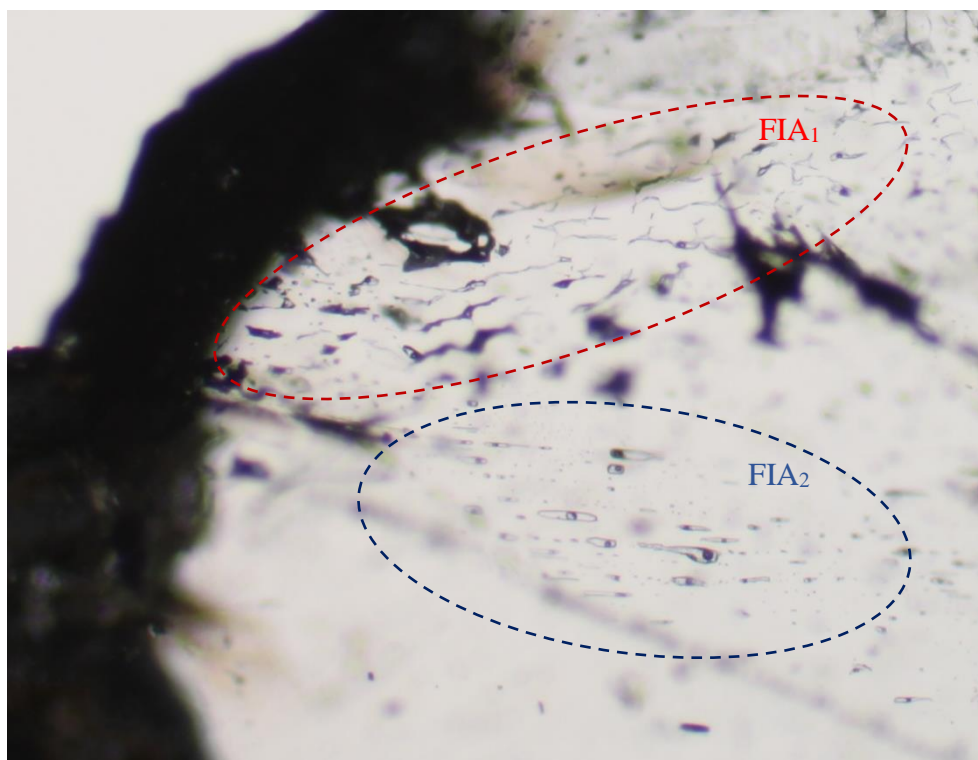
Na osnovu petrografskih karakteristika fluidne inkluzije svrstane su u grupacije fluidnih inkluzija (FIA) koje predstavljaju fluidne inkluzije zahvaćene iz istog fluida u isto vrijeme. Grupacije fluidnih inkluzija u rudnom tijelu Vršnik ukazuju na evoluciju rudonosnog fluida kroz četiri osnovne faze (Tablica 11).

Tablica 11. Petrografska podjela na četiri osnovna tipa fluida

Fluid	Tipovi inkluzija po tipičnim FIA	Napomena
1	$L_{rich}+V$	$L>60\%$, $V<40\%$
2	$L+V_{rich}$	$L<5\%$, $V>95\%$
3	$L+V+S$; $L+V+S_1+S_2$	/
4	$L+V+S+O$; $L+V+S_1+S_2+O$; $L+V+S_1+S_2+ S_3+O$; $L+V_{rich}$	crveni i/ili crni komadić rudnog minerala; za parne inkluzije vrijedi ($L<20\%$, $V>80\%$)

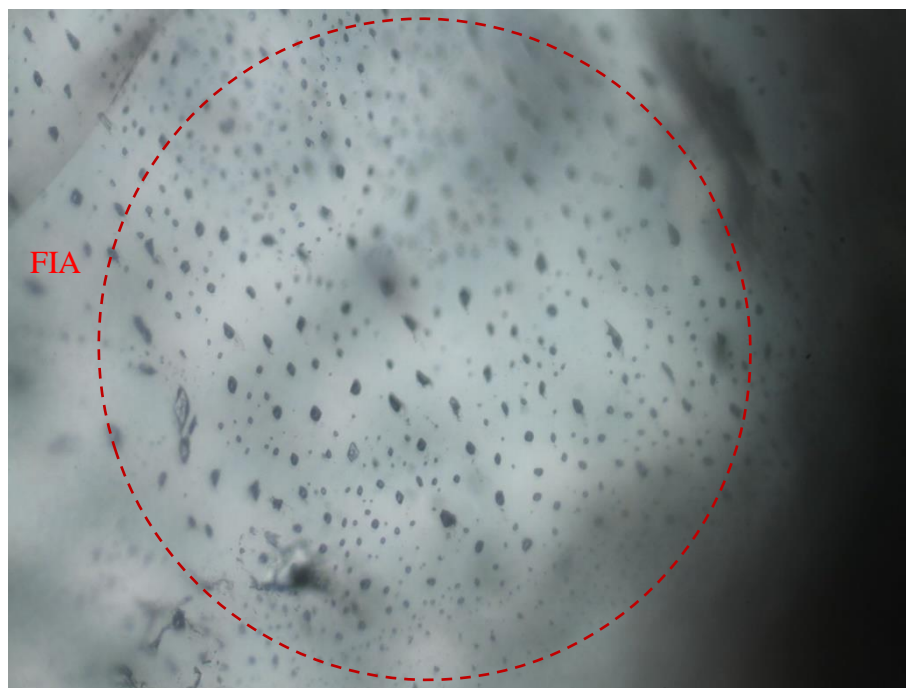
U nekim FIA sve prisutne inkluzije istog su tipa. Primjer su dvofazni tipovi inkluzija $L_{rich}+V$ ($L>60\%$, $V<40\%$; Slika 46) i $L+V_{rich}$ ($L<5\%$, $V>95\%$; Slike 47 i 48). Postoje i FIA s više različitih tipova inkluzija. Riječ je o kombinaciji polifaznih inkluzija kao što su $L+V+S$ s $L+V+S_1+S_2$ (Slika 49) ili polifazne inkluzije s rudnim mineralom ($L+V+S+O$, $L+V+S_1+S_2+O$, $L+V+S_1+S_2+ S_3+O$; Slika 50) u čijoj grupaciji nekad mogu biti i $L+V_{rich}$ ($L<20\%$, $V>80\%$) tipovi inkluzija (Slika 51). S obzirom na gore navedene primjere FIA i na temelju petrografskih opažanja, mogu se izvesti četiri tipa fluida, odnosno fluidi koji predstavljaju/okupljaju istovrsne FIA:

- (1) Fluid-1 s inkluzijama bogatim tekućom fazom ($L_{rich}+V$ s $L>60\%$, $V<40\%$) umjerenog saliniteta, vrlo česte i prisutne u svim dijelovima ležišta, FIA iz ovog fluida se razlikuju po obliku (od nepravilnih do izduženih eliptičnih) te po načinu pojave (grupirane, izolirane ili diseminirane u manjem broju unutar kristala)(Slika 46).

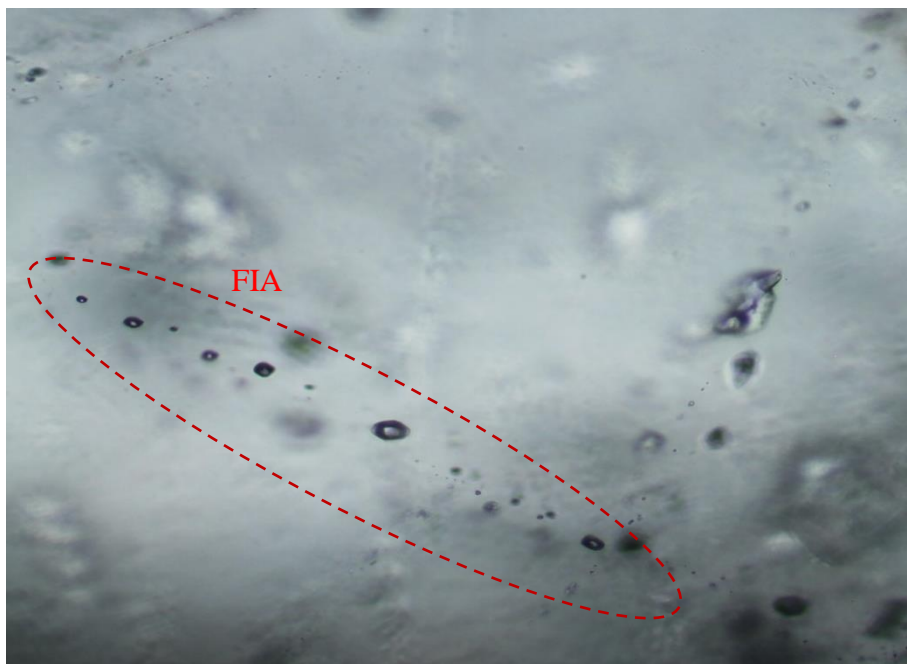


Slika 46. Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) istog tipa, primjer fluida-1; uzorak VS10, povećanje 4x

(2) Fluid-2 s inkluzijama bogatima parnom fazom, gotovo monofazne ($L+V_{\text{rich}}$, $L<5\%$, $V>95\%$), izrazito tamne, najčešće manjih dimenzija, gotovo uvijek u grupicama (Slika 47). Mogu se naći i kako linearno zadiru prema sredini kristala (Slika 48).

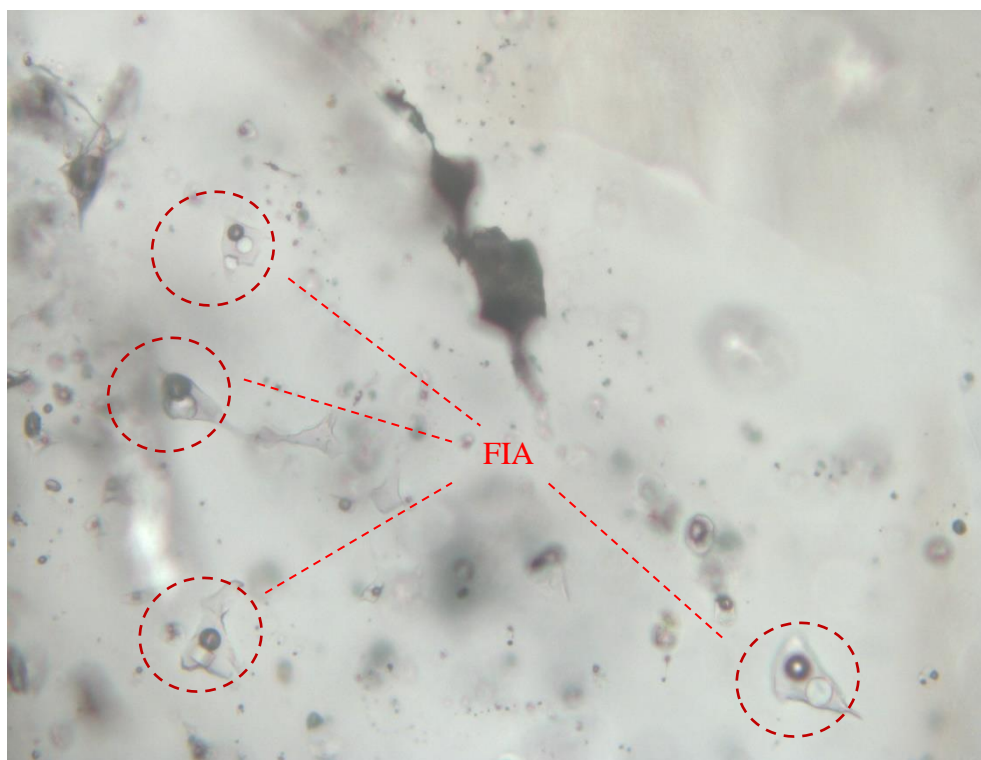


Slika 47. Grupacija fluidnih inkluzija (FIA) istog tipa, primjer fluida-2; grupna pojava; uzorak VS9, povećanje 40x



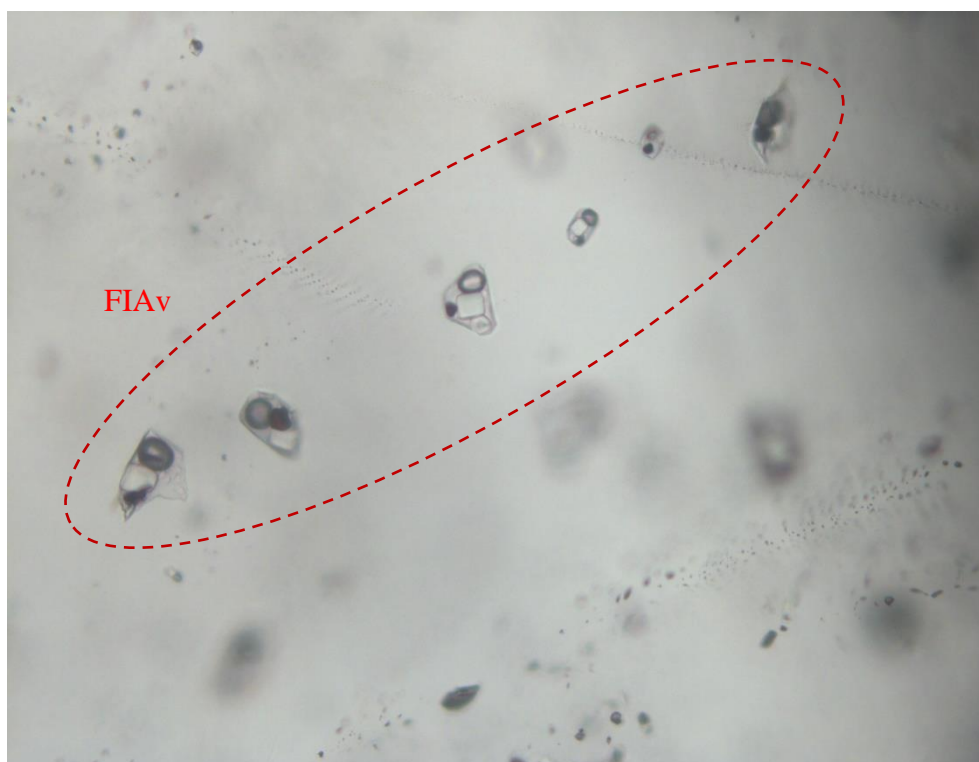
Slika 48. Grupacija fluidnih inkluzija (FIA) istog tipa, primjer fluida-2; linearna pojava; uzorak VS10, povećanje 20x

- (3) Fluid-3 s inkluzijama koje osim tekuće i parne faze mogu sadržavati jedan ili više kristala soli (L+V+S i L+V+S₁+S₂)(Slika 49).

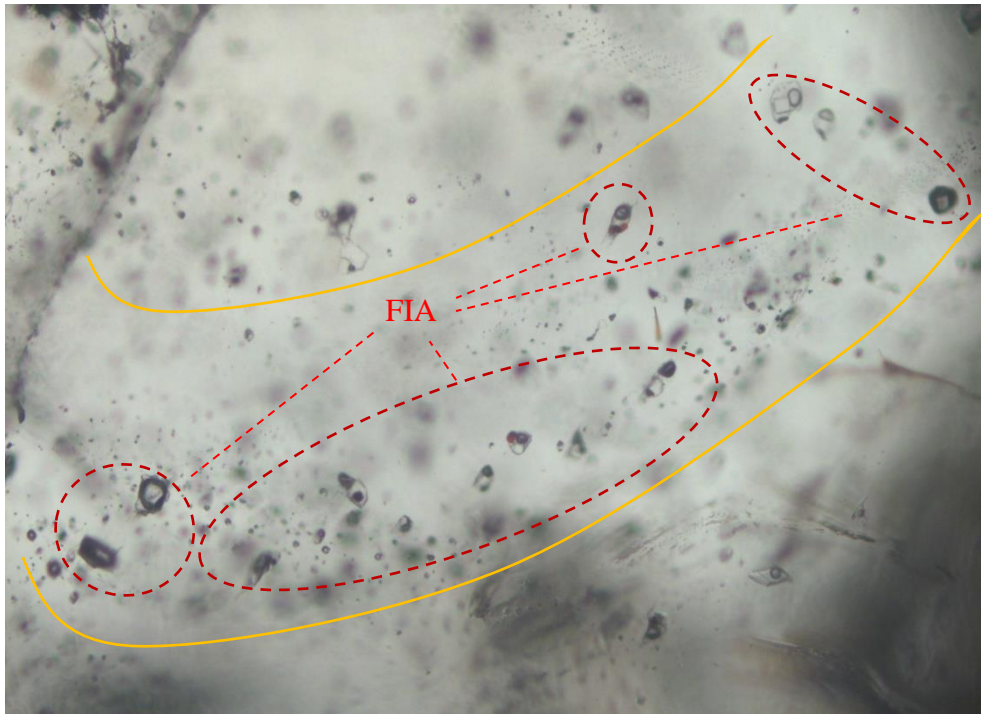


Slika 49. Grupacija fluidnih inkluzija (FIA) više tipova, primjer fluida-3 ; zasebno zaokružene diseminirane inkluzije iz iste grupacije; uzorak VS13, povećanje 40x

(4) Fluid-4 s inkluzijama koje osim tekuće i parne faze te n-komadića soli ($n = 1, 2, 3$) sadrže rudni mineral, odnosno opâki fazu koja je često crveni komadić hematita ili crni kristalit, vjerojatno halkopirit. Unutar FIA, inkluzije se razlikuju po dimenzijama i obliku. One veće su nepravilnog oblika i raštrkane gotovo preko cijelog kristala, a one manje pravilnijeg su oblika (elipsoidnog) te se češće pronalaze uz rubove, no nije izuzetak da se mogu pojaviti i u sredini kristala (Slika 50). U FIA s inkluzijma koje sadrže soli i rudni mineral mogu biti prisutne i $L+V_{rich}$ inkluzije, no one se razlikuju od onih iz fluida-2. Njihovo punjenje, odnosno omjer parne i tekuće faze varira (L 5-15%, a V 80-95%). Često se pronalaze individualno ili u manjim grupacijama, no u sklopu grupacije fluidnih inkluzija (FIA) gdje su inkluzije s rudnim kristalitom dominantne (Slika 51).

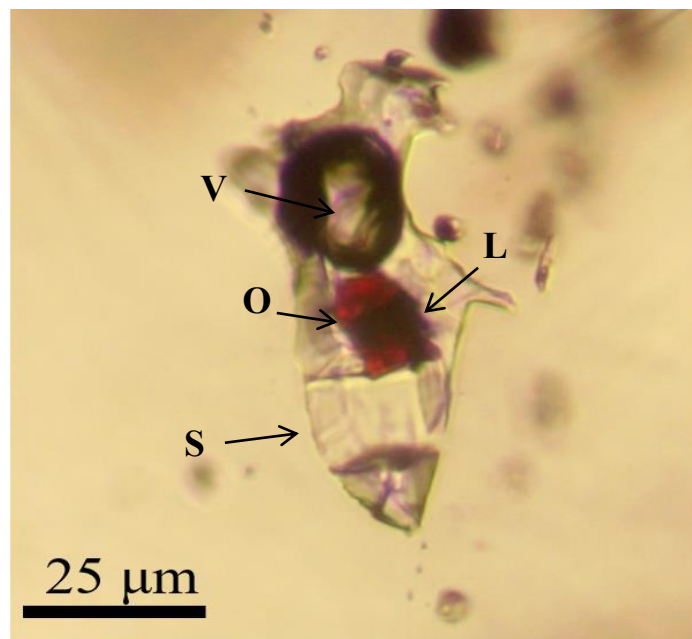


Slika 50. Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) više tipova, primjer fluida-4; uzorak VS7, povećanje 20x



Slika 51. Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) više tipova, primjer fluida-4; žutom omeđen pravac prostiranja grupacije; uzorak VS7, povećanje 10x

Krutine soli unutar fluidnih inkluzija uglavnom su kubičnog habitusa što ukazuje da bi njihov sastav mogao biti NaCl ili KCl (Slika 52). Također, te soli su najčešće unutar slanog fluida u porfirnom tipu ležišta (Nash, 1976; Roedder, 1984; Wilkinson, 2001; Robb, 2005). Krutine rudnih minerala najčešće predstavlja hematit sa svojom intenzivnom i prepoznatljivom crvenom bojom u prolaznoj svjetlosti (Slike 45f i 52).



Slika 52. Kubični habitus soli (NaCl ili KCl) unutar inkluzije (V – parna faza, L – tekuća faza, S – sol, O – rudni mineral); uzorak VS10

4.4.2. Mikrotermometrija

Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija prikazana su u Tablici 12. U Tablici 13 se mogu vidjeti rasponi navedenih vrijednosti po tipu inkluzije. Kod inkluzija koje homogeniziraju na visokim temperaturama (oko i iznad 600°C) došlo bi do dekrpitacije, tj. pucanja kristala domaćina i curenja sadržaja iz inkluzija. Iz tog razloga, kod nekih su uzoraka mjerenja prekinuta prije dostizanja vrijednosti temperature homogenizacije. Pri hlađenju, kod nekih se inkluzija mjehurić nije vratio u početnu veličinu, što nam govori kako je došlo do curenja inkluzije te su takva mjerenja zanemarena. Znak upitnik (?) u stupcu za salinitet (Tablica 12) predstavlja neodređene salinitete zbog razvoja metastabilnih faza.

Tablica 12. Popis rezultata mikrotermometrijskog mjerenja na uzorcima te izračunati saliniteti; T_m – temperatura zadnjeg otapanja*; T_h – temperatura homogenizacija; FIA – grupacija fluidnih inkluzija

Uzorak	T_m^* (°C)	Salinitet (tež. % NaCl equiv.)	T_h (°C)	Tip inkluzije	FIA
VS7	-27,8	?	360	L+V	1
VS7	-27,9	?	295	L+V	1
VS7	-27,4	?	340	L+V	1
VS7	-27,6	?	344	L+V	1
VS7	-27,6	?	356	L+V	2
VS7	-27,6	?	354	L+V	2
VS7	-28	?	330	L+V	2
VS7	-25,1	?	361	L+V	3
VS7	-	-	380	L+V	4
VS7	-	-	380	L+V	4
VS7	-	-	400	L+V	4
VS7	-	-	417	L+V	4
VS7	-	-	417	L+V	4
VS7	-	-	380	L+V	4
VS7	-	-	380	L+V	4
VS7	-23,4	24,3	334	L+V	5
VS7	-23,5	24,3	319	L+V	5
VS7	-23,5	24,3	374	L+V	5
VS7	-23,8	-	>400	L+V	5
VS7	-23,2	24,3	349	L+V	5
VS7	-23,4	24,3	325	L+V	5
VS7	428	50,6	>600	L+V+S+O	6
VS7	487	57,8	>600	L+V+S+O	7
VS7	420	49,7	>600	L+V+S+O	8
VS7	392	46,5	>600	L+V+S+O	8
VS7	439	51,9	>600	L+V+S+O	8

Uzorak	Tm (°C)	Salinitet (tež. % NaCl equiv.)	Th (°C)	Tip inkluzije	FIA
VS7	452	53,5	>600	L+V+S+O	8
VS7	473	56,1	>600	L+V+S+O	8
VS7	440	52,0	>600	L+V+S+O	8
VS7	550	66,8	>550	L+V+S1+S2+O	6
VS7	550	66,8	>550	L+V+S1+S2+O	6
VS7	517	62,3	685	L+V+S1+S2+O	6
VS7	496	58,6	>600	L+V+S1+S2+O	7
VS7	548	66,5	>600	L+V+S1+S2+O	7
VS7	521	62,5	662	L+V+S1+S2+S3+O	6
VS9	-21,7	23,1	331	L+V	9
VS9	-22	23,7	349	L+V	9
VS9	147	29,5	300	L+V	9
VS9	147	29,5	355	L+V	9
VS9	-	-	323	L+V	10
VS9	-	-	315	L+V	10
VS9	-	-	348	L+V	10
VS9	7,4	11	310	L+V	11
VS9	188	31,4	333	L+V+S	12
VS9	178	30,8	355	L+V+S	12
VS9	183	31,0	342	L+V+S	12
VS9	-	-	>450	L+V+S	13
VS9	295	37,8	>450	L+V+S	13
VS9	57	26,9	-	L+V+S+O	14
VS9	310	38,9	>400	L+V+S+O	14
VS9	320	39,8	>400	L+V+S+O	14
VS9	385	45,8	>400	L+V+S+O	14
VS9	484	57,5	605	L+V+S+O	15
VS9	489	58,4	645	L+V+S+O	15
VS9	334	40,0	380	L+V+S+O	15
VS9	400	47,4	380	L+V+S+O	16
VS9	480	57,1	486	L+V+S+O	16
VS9	541	65,3	515	L+V+S+O	16
VS9	600	74,0	631	L+V+S+O	16
VS9	-	-	356	L+V+S1+S2	12
VS9	-	-	>450	L+Vrich	14
VS9	-	-	>450	L+Vrich	14
VS10	21	26,4	353	L+V	15
VS10	-25,2	?	329	L+V	16
VS10	22	26,4	373	L+V	17
VS10	13	26,3	-	L+V	17
VS10	5	26,3	-	L+V	17
VS10	-25,6	?	346	L+V	18

Uzorak	Tm (°C)	Salinitet (tež. % NaCl equiv.)	Th (°C)	Tip inkluzije	FIA
VS10	-26,6	?	346	L+V	18
VS10	-27,2	?	346	L+V	18
VS10	20,2	26,4	376	L+V	19
VS10	296	38,0	258	L+V+S	20
VS10	289	37,4	533	L+V+S	21
VS10	420	49,7	>600	L+V+S	21
VS10	550	66,8	555	L+V+S+O	22
VS12	400	47,4	342	L+V+S	23
VS12	560	68,2	529	L+V+S+O	24
VS13	-25,8	?	388	L+V	25
VS13	-29	?	331	L+V	25
VS13	-7,7	11,3	331	L+V	25
VS13	-29	?	396	L+V	25
VS13	-6,1	9,3	333	L+V	26
VS13	-22,1	23,7	338	L+V	27
VS13	465	44,0	488	L+V+S+O	28
VS13	513	61,5	555	L+V+S+O	29
VS13	-	-	520	L+V+S+O	29
VS13	480	57,1	580	L+V+S+O	29
VS13	387	46,0	>600	L+V+S1+S2+O	28
VS13	475	56,0	>550	L+V+S1+S2+O	30
VS13	520	62,5	555	L+V+S1+S2+O	29
VS15	-	-	228	L+V	31
VS15	-	-	175	L+V	32
VS15	-	-	256	L+V	31
VS15	-9,2	13,1	260	L+V	31
VS15	-7,5	11,1	266	L+V	33
VS19	-5,4	8,4	-	L+V	34
VS19	-10	13,9	218	L+V	35
VS19	-9,8	13,7	-	L+V	35
VS19	-4	6,5	-	L+V	34
VS19	-9,8	13,7	265	L+V	36
VS19	-25,3	?	344	L+V	37
VS19	-10,2	14,2	221	L+V	37
VS19	-	-	369	L+V	37
VS19	-	-	355	L+V	37
VS19	-17	20,2	383	L+V	38
VS19	-6,8	10,2	365	L+V	39
VS19	-6,7	10,1	345	L+V	39
VS19	-	-	365	L+V	39
VS19	-	-	369	L+V	39
VS19	-	-	383	L+V	39

Uzorak	Tm (°C)	Salinitet (tež. % NaCl equiv.)	Th (°C)	Tip inkluzije	FIA
VS19	-8,3	12,0	301	L+V	40
VS19-žila	450	53,3	527	L+V+S+O	41
VS19-žila	-	-	571	L+V+S+O	41
VS20	424	50,3	>580	L+V+S	42
VS20	427	50,2	>580	L+V+S	42
VS20	405	48,0	>580	L+V+S	42
VS20	430	50,8	>580	L+V+S	42
VS20	431	50,8	593	L+V+S	43
VS20	449	53,3	563	L+V+S	43
VS20	460	54,5	>500	L+V+S	44
VS20	400	47,4	460	L+V+S	44
VS20	495	59,1	535	L+V+S+O	45
VS20	460	53,3	535	L+V+S+O	45
VS20	400	47,4	516	L+V+S+O	46
VS20	435	51,4	547	L+V+S+O	46
VS20	529	63,9	535	L+V+S1+S2	47
VS20	424	50,3	>580	L+V+S1+S2	43
VS20	424	50,3	>600	L+V+S1+S2	43
VS20	424	50,3	>600	L+V+S1+S2	43
VS20	438	51,7	>530	L+V+S1+S2+O	48
VS20	386	45,9	516	L+V+S1+S2+O	45
VS20	496	59,2	542	L+V+S1+S2+O	46
VS20	490	58,4	460	L+V+S1+S2+O	48
VS20	240	34,1	468	L+V+S1+S2+O	48

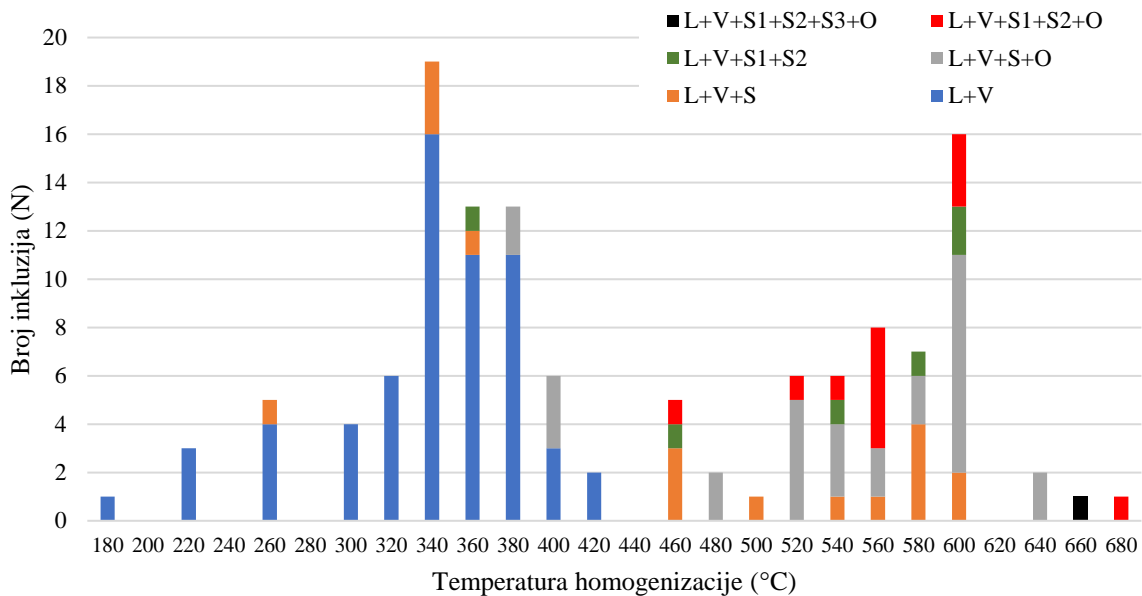
* Tm < 0 zadnje otapanje leda; Tm > 0 zadnje otapanje soli

Tablica 13. Rasponi vrijednosti dobivenih mikrotermometrijskim istraživanjem

Tip inkluzije	Raspon temperatura homogenizacije (°C)	Raspon temperature zadnjeg otapanja* (°C)	Raspon saliniteta (tež. % NaCl equiv.)
L _{rich} +V	175 - 417	-29 – 147	6,5 - 29,5
L+V _{rich}	>450	/	/
L+V+S	258 - 593	178 – 460	30,8 - 54,5
L+V+S ₁ +S ₂	356 - >600	424 – 529	50,3 - 63,9
L+V+S+O	380 - 645	310 – 600	26,9 - 74
L+V+S ₁ +S ₂ +O	468 - 685	240 – 550	34,1 - 66,8
L+V+S ₁ +S ₂ + S ₃ +O	662	521	62,5

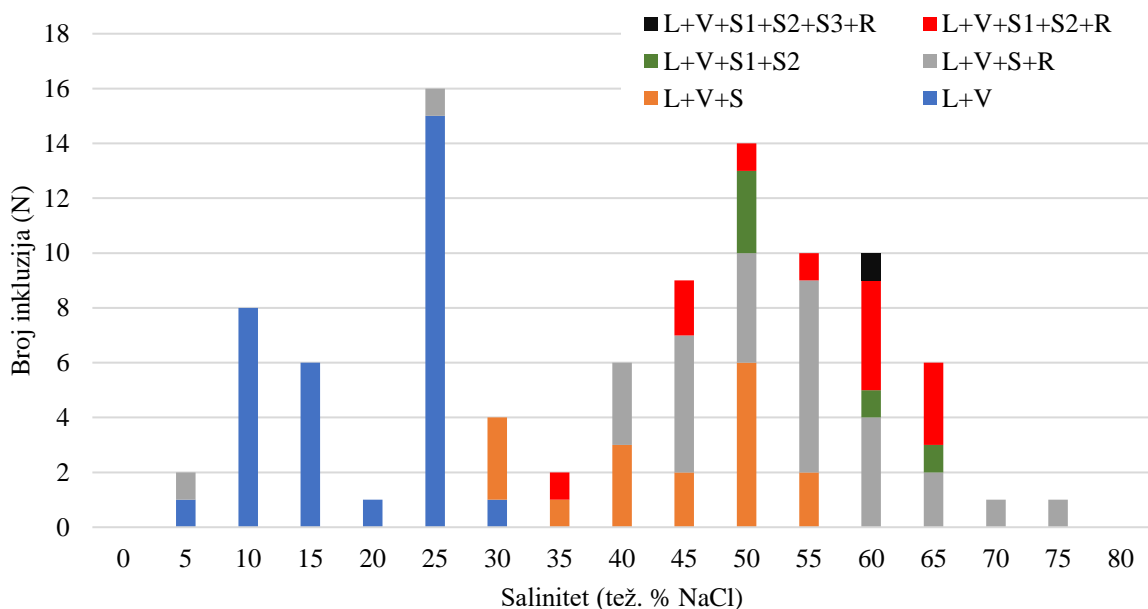
* Tm < 0 zadnje otapanje leda; Tm > 0 zadnje otapanje soli

Raspodjela temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija prikazana je na Slici 53. Homogenizacija kod svih inkluzija bilježila se kada je nestala parna faza odnosno mjehurić.



Slika 53. Histogram raspodjele temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija

Na temelju izmjerenih temperatura zadnjeg otapanja (leda/soli ovisno o tipu) određeni su saliniteti u težinskim postocima ekvivalenta NaCl (tež. % NaCl equiv.). Raspodjela saliniteta fluidnih inkluzija u kvarcu prikazana je na Slici 54.



Slika 54. Histogram raspodjele saliniteta fluidnih inkluzija

5. RASPRAVA

Velika većina svjetske proizvodnje bakra i zlata vezana je uz eksploataciju magmatsko-hidrotermalnih mineralnih ležišta, uključujući i porfirna ležišta bakra, koja nastaju kao posljedica niza magmatskih i hidrotermalnih procesa (Sillitoe, 2010). Fertilitet silikatne taljevine osnovni je magmatski čimbenik u nastanku ovog tipa ležišta. Novija istraživanja (Cocker i sur., 2015; Hao i sur., 2017) ukazuju na negativnu korelaciju između stupnja zasićenja silikatne taljevine sumporom i njezinog kapaciteta za generiranje magmatskih fluida bogatih bakrom i zlatom. Zasićenje taljevine sumporom rezultira segregacijom sulfidne faze, prvenstveno monosulfidne čvrste otopine (eng. *monosulphide solid solution*, MSS) koja je u pravilu obogaćena na halkofilne elemente, uključujući bakar i zlato (Audétat i Pettke, 2006; Rottier i sur., 2020). MSS služi kao privremeni rezervoar halkofilnih elemenata koji se mobiliziraju nakon što taljevina zasićena na volatile počne otpuštati magmatske fluide i/ili nakon što sustav bude infiltriran hidrotermalnim fluidima (Koděra i sur., 2014; Mungall i sur., 2015; Rottier i sur., 2020). Rudonosni kapacitet magmatsko-hidrotermalnih fluida kontroliran je nizom fizikalno-kemijskih parametara, uključujući pritisak, temperaturu, fugacitet sumpora i kisika te salinitet i pH vrijednost fluida (Seward i sur., 2014).

Istraživanja fluidnih inkluzija mogu dati uvid u neke od navedenih fizikalno-kemijskih parametara, prvenstveno salinitet fluida, dok se pritisak i temperatura mogu odrediti kombinacijom podataka prikupljenih iz fluidnih inkluzija te neovisnih geotermobarometara. Rudonosne minerale parageneze reflektiraju fugacitet sumpora i kisika, a alteracioni produkti ukazuju na pH vrijednost fluida. Inkluzije iz rudnog tijela Vršnik podijeljene su na sedam tipova ovisno o količini faza na sobnoj temperaturi (Slika 45). Sve sadrže tekuću i parnu fazu čiji volumni postotak varira od tipa do tipa. Inkluzije tipa $L_{rich}+V$ i $L+V_{rich}$ sadrže samo tekuću i parnu fazu. Inkluzije tipa $L_{rich}+V$ imaju više od 50% tekuće faze, a $L+V_{rich}$ više od 50% parne faze. Inkluzije tipa $L+V+S$, $L+V+S_1+S_2$, $L+V+S+O$, $L+V+S_1+S_2+O$, $L+V+S_1+S_2+S_3+O$ sadržavaju jedan ili više komadića soli za koje se s obzirom na kubični habitus, pretpostavlja da su NaCl ili KCl (Slika 52). Ove soli najčešća su kruta faza u slanim inkluzijama u porfirnim ležištima (Nash, 1976; Roedder, 1984; Wilkinson, 2001; Robb, 2005). Četvrta faza koja se može uočiti u fluidnim inkluzijama tipa $L+V+S+O$, $L+V+S_1+S_2+O$, $L+V+S_1+S_2+S_3+O$ je rudni mineral. Najčešće je to hematit koji je lako prepoznatljiv po svojoj crvenoj boji u prolaznoj svjetlosti (Slika 45f). Nije isključeno da se može javiti i kao opâki mineral. Osim njega, kao mala crna opâka faza, javlja se još rudnih minerala za koje se pretpostavlja da je riječ

o halkopiritu s obzirom da su žile kvarca često u asocijaciji s rudnim mineralima pirita i halkopirita. Naime, rudnom mikroskopijom je potvrđeno prisustvo pirita (VS7 – Slika 13; VS10 – Slika 15; VS13 – Slika 16; VS19 – Slika 18 a, b, c) i halkopirita (VS7 – Slika 13; VS10 – Slika 15; VS13 – Slika 16) u mineralnoj asocijaciji Vršnika. Pirit je također potvrđen i SEM-om (uzorak VS7 – Tablica 3; uzorak VS10 – Tablica 4; uzorak VS13 – Tablica 5; uzorak VS19 – Tablica 6), a u njemu se uočava i mala koncentracija zlata ($\approx 0,95$ tež. %; uzorak VS7 – Tablica 3; uzorak VS10 – Tablica 4; uzorak VS13 – Tablica 5; uzorak VS19 – Tablica 6). Serafimovski i sur. (2008) su mikroanalizom elektronskom sondom na uzorcima pirita iz Bučima odredili sastav 52-53% S i 47% Fe uz prisustvo arsena, kobalta i nikla u malim koncentracijama. U halkopiritu (uzorak VS7 – Tablica 3; uzorak VS10 – Tablica 4; uzorak VS13 – Tablica 5) je također zabilježena mala količina zlata ($\approx 0,68$ tež. % - nešto manja nego u piritu; uzorak VS10 – Tablica 4; uzorak VS13 – Tablica 5). Kemijsku čistoću halkopirita bez prisustva arsena, nikla i kobalta potvrđuju i Serafimovski i sur. (2008) u svom radu pomoću mikroanalize elektronskom sondom.

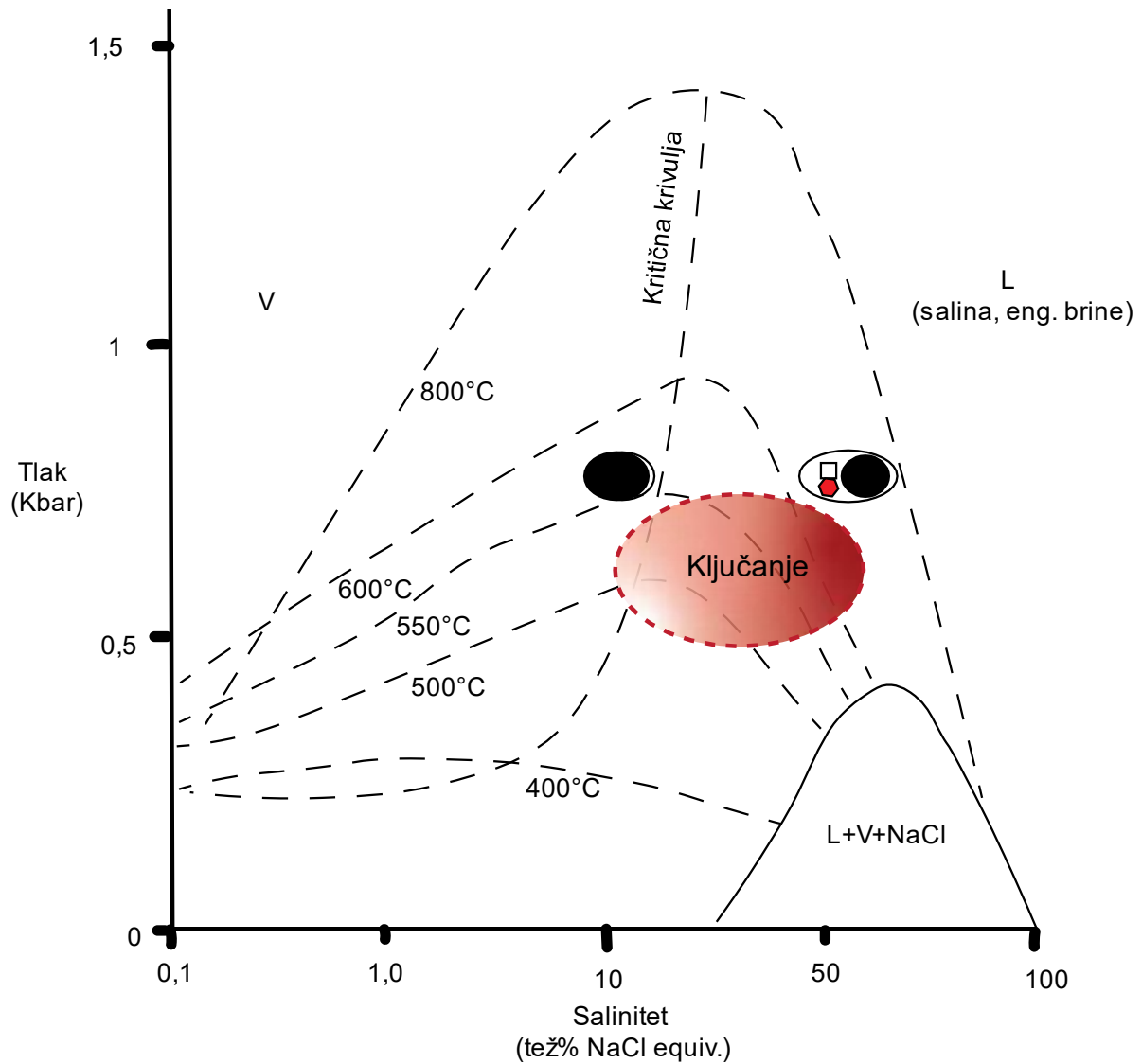
Česta pojava halkopirita i hematita kao minerala kćeri (eng. *daughter minerals*) u inkluzijama vezanim za magmatizam svjedoči visokoj koncentraciji otopljenog željeza u takvim fluidima (Wilkinson, 2001). U Vršniku se hematit javlja u izmjenama s magnetitom što je utvrđeno rudnom mikroskopijom gdje se jasno vidi razlika u boji (Slika 14; Slika 17 a, b; Slika 18 a, b, c) dok SEM-EDS analizom to nije bilo moguće utvrditi (uzorak VS7 – Tablica 3; uzorak VS10 – Tablica 4; uzorak VS13 – Tablica 5; uzorak VS19 – Tablica 6). Izmjena magnetita odvija se uglavnom oko ruba zrna, no progresijom se sve više izmjenjuje u hematit što izgleda kao tekstura izdvajanja. Takav tip izmjene zove se proces martitizacije (pseudomorfoza hematita po magnetitu), a samo zrno se onda determinira kao martit.

Točniji podaci o tome koji se elementi nalaze unutar inkluzija mogli bi se odrediti pomoću metode LA-ICP-MS (laserska ablacija s masenom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom). Navedena metoda bila bi korisna jer ima vrlo niski detekcijski limit, kod pojedinih elemenata i do nekoliko ppb-a. Kombinacijom LA-ICP-MS podataka i mikotermometrije mogla bi se jasnije razraditi tema porijekla slanice i odlaganja rude, kao i samih procesa miješanja i interakcije fluida s okolnom stijenom.

S obzirom da je izuzetno teško odrediti primarne, sekundarne i pseudosekundarne inkluzije unutar porfirnog ležišta zbog brojnih hidrotermalnih *overprints*, nemoguće je odrediti koje inkluzije su se pojavile prije, a koje kasnije (Wilkinson, 2001; John i sur., 2010). Pri tome nam mogu pomoći metode svrstavanja inkluzija u zajedničke grupacije fluidnih inkluzija (FIA) te

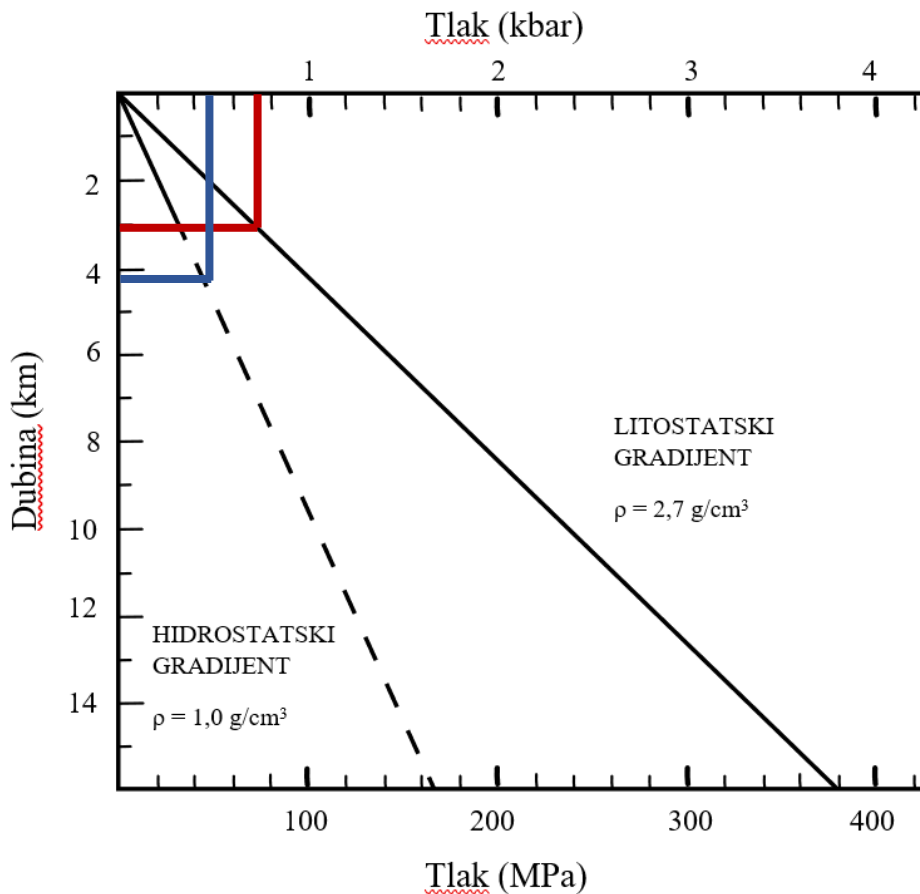
mikrotermometrijski podaci. Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) grupirane su na temelju petrografskih promatranja, a s obzirom da su se mjerenja vršila na nekoliko desetaka kristala, broj grupacija fluidnih inkluzija (FIA) je nešto veći. Kako bi se lakše shvatila njihova povezanost oni su postavljeni u zajedničke asocijacije (asocijacije istovrsnih FIA; Tablica 11) koje ovise o mikrotermometrijskim podacima i definirane su kao fluid-1, fluid-2, fluid-3 i fluid-4.

Evolucija fluida u porfirnim ležištima može se rekonstruirati na osnovu karakteristika grupacija fluidnih inkluzija. Fluidne inkluzije u Vršniku, koje pripadaju najranijim fazama nastanka ležišta, inkluzije su fluida-4. To su rudonosne inkluzije (L+V+S+O, L+V+S₁+S₂+O, L+V+S₁+S₂+S₃+O) koje se sastoje od tekuće, parne, jedne do tri krute faze soli te rudnog minerala koji može biti halkopirit ili hematit (Slika 45 e, f, g). Rudonosne inkluzije su visokotemperaturne (400°C - >660°C; Slika 53, Tablice 12 i 13), visoko slane (30 – 60 tež. % NaCl equiv.; Slika 54, Tablice 12 i 13) inkluzije koje mogu samostalno činiti FIA, no nekad mogu koegzistirati s parnim inkluzijama čiji udio parne i tekuće faze varira (V 80-95%, a L 5-15%). Njihovo koegzistiranje dokaz je ključanja koje se javilo unutar sustava (Roedder, 1984; Heinrich i sur., 2005). Vodeni fluidi (eng. *aqueous fluids*) podvrgnuti su faznom dijeljenju čime nastaju visoko slani fluidi, tj. slanice u ravnoteži s nisko slanim parnim inkluzijama kao rezultat nemješljivosti (fluid-4, Slike 50, 51 i 55; Bodnar, 1995; Bodnar i sur., 1985, 2014).



Slika 55. Dijagram o ovisnosti tlakova, saliniteta i temperatura u visokoslanom sustavu $H_2O-NaCl$ prema Bodnar i sur., 1985; uslijed ključanja (crvena elipsa) u fluidu koegzistiraju multifazne visokoslane inkluzije (desno) i dvofazne niskoslane parne inkluzije (lijevo)

Precipitacija metala javlja se uslijed smanjenja temperatura i saliniteta, te pod utjecajem čimbenika kao što su pH i fugacitet kisika, čija kasnija preraspodjela može biti izmijenjena uslijed ulaska meteorskih voda u sustav (Henley i McNabb, 1978; Robb, 2005). Smanjenje temperatura i saliniteta događa se i uslijed udaljavanja sustava od izvora topline, miješanjem s drugim (hladnijim) fluidima koji nemaju ili imaju manju količinu soli i/ili zbog interakcije s okolnim stijenama. Vrijednosti pritiska pod kojima su se odlagali rudonosni fluidi – fluid-4 - aproksimirani su prema Bodnar i sur. (1985) te njihove vrijednosti sežu do 70 MPa (0,7 kbara) što odgovara litostatskom pritisku od tri kilometra (Slika 56).

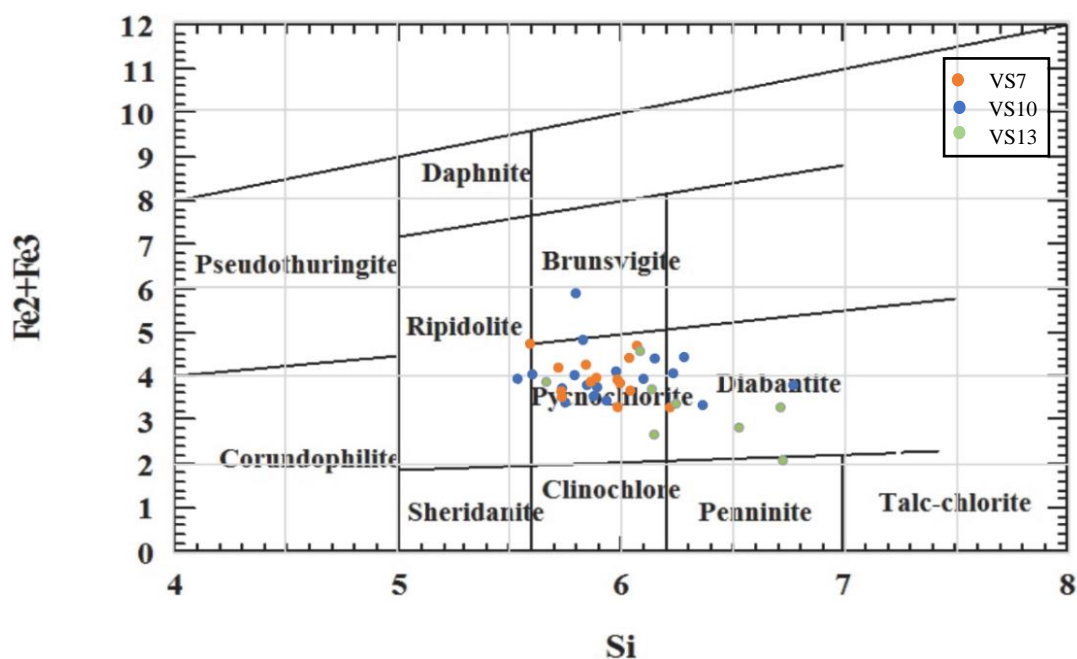


Slika 56. Dubine nastanka fluida; (plavo - fluid-1, pomoću kloritnog geotermometra i izračunatih izohora za $L_{rich}+V$ tip inkluzija; crveno - fluid-4, prema Bodnar i sur. 1985 graf PT uvjeta u $H_2O-NaCl$ sustavu)

Padom temperature (odnosno hlađenjem sustava; T_h niže od 250°C do 600°C ; Tablica 13) kapacitet fluida za transport metala se smanjuje, što se očituje u pojavi visoko slanih inkluzija (30 – 60 tež. % NaCl equiv.; Tablica 13). Takvi fluidi se sastoje od inkluzija tipa $L+V+S$ i $L+V+S_1+S_2$ (Slika 45 c, d) te bez obzira što nemaju rudni mineral, još uvijek mogu biti rudonosni (fluid-3; Slika 49). Fluid-2 (Slike 47 i 48) sastoji se od FIA koji se nalaze na rubnim dijelovima kristala, no duboko zalaze u sredinu (planarna pojava). Riječ je o malim tamnim inkluzijama tipa $L+V_{rich}$ (Slika 45b), čija ispunjenost parnom fazom iznosi gotovo 100%. Radi izostanka preciznog mjerenja temperatura teško je detaljnije opisati ovaj tip bez dodatnih destruktivnih analiza. Ipak pojava ovakvih inkluzija može ukazivati na prijelaz sustava iz litostatski kontroliranog režima pritiska u hidrostatski režim koji je uočen u brojnim magmatsko-hidrotermalnim ležištima, a za posljedicu ima nagli prijelaz fluida iz tekuće u parnu fazu (Strmić Palinkaš i sur., 2013; Strmić Palinkaš i sur., 2014; Strmić Palinkaš i sur., 2018). Fluid-1 (Slika 46) definiran je s FIA koji sadrže samo tip $L_{rich}+V$ (Slika 45a), nisko do srednje temperature (prosjeck oko 330°C ; Tablica 13) srednje slane inkluzije (prosjeck oko 25 tež. %

NaCl equiv.; Tablica 13). Ovaj tip inkluzije (Slika 45a) uglavnom predstavlja zadnju generaciju fluida u razvoju porfirnih ležišta bakra (Bodnar, 1995; John i sur., 2010) te najčešće ukazuje na infiltraciju meteorske vode. Inkluzije ovog tipa pronalaze se u cijelom rudnom tijelu Vršnik, a njihova distribucija na dijagramu ovisnosti saliniteta i temperature homogenizacije (Slika 61) ukazuje na zahvaćanje uslijed miješanja niskoslanog i niskotemperaturnog fluida (meteorska voda) s visokoslanim i visoko temperaturnim fluidom (magmatsko-hidrotermalni fluid).

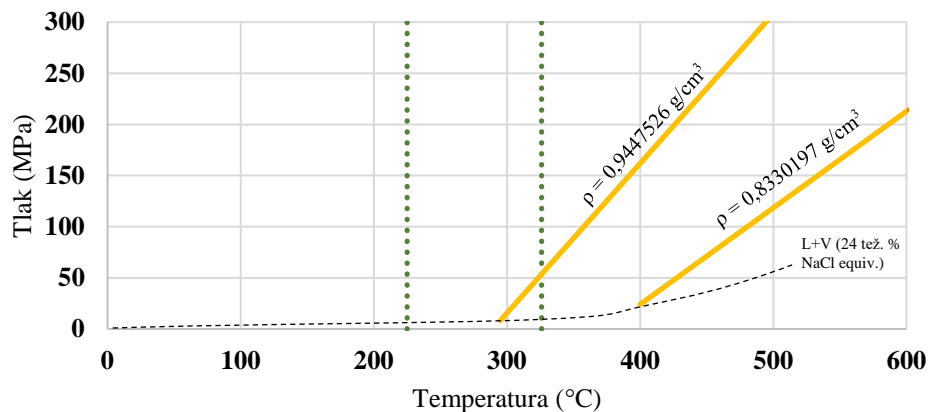
Mineralna kemija klorita, kao pouzdanog minerala za određivanje temperatura nastanka hidrotermalnih alteracionih parageneza utvrđena je u uzorcima VS7 (Tablica 3), VS10 (Tablica 4) i VS13 (Tablica 5). Većina analiziranih klorita pripada pycnokloritu, a znatno manje diabantitu, ripidolitu i brunsvigitu (Slika 57 i Tablica 7).



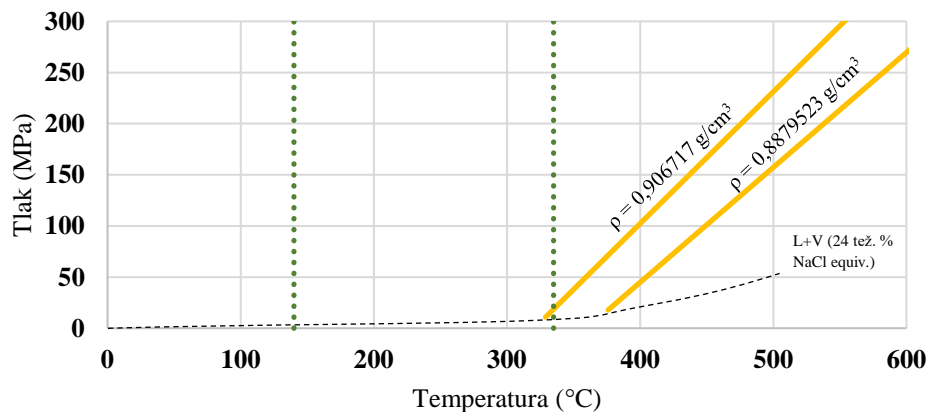
Slika 57. Klasifikacija klorita (prema Hey, 1954) s projekcijom točaka mjerениih klorita iz rudnog tijela Vršnik

Dobiveni rezultati raspona temperatura kloritnog geotermometra (između 150°C i 330°C srednje vrijednosti od oko 250°C) poklapaju se s Perković (2020) gdje je raspon temperature za filitnu (VS13) i kloritnu (VS7, VS10) alteracijsku zonu definiran između 200°C i 300°C. Dobivene temperature su relativno niske te kao takve odgovaraju temperaturama koje karakteriziraju inkluzije tipa $L_{rich}+V$, odnosno inkluzije koje pripadaju zadnjim fazama evolucije fluida (VS7 - Tablica 8, Slika 42; VS10 – Tablica 9, Slika 43; VS13 Tablica 10, Slika 44). Pomoću programa AqSo-NaCl (Bakker, 2018) konstruirane su izohore za minimalne i maksimalne izmjerene temperature homogenizacije inkluzija iz fluida-1 (FIA s $L_{rich} + V$ inkluzijama) te su uspoređene s vrijednostima kloritnog geotermometra za uzorke VS7 (Slika

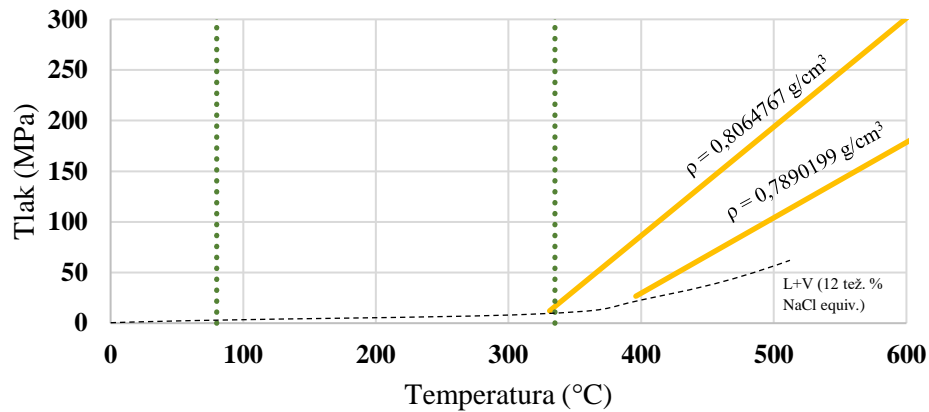
58), VS10 (Slika 59) i VS13 (Slika 60). Prema Perković (2020), VS7 je opisan s tri pripadajuće alteracijske zone (kalijska, argilitna i kloritna) što upućuje da ima zapise više faza *overprintova*. Maksimalni pritisci nastanka za uzorak VS7 su oko 50MPa, dok za uzorak VS10 su oni duplo niži (oko 25MPa) što je Perković (2020) objasnio tako da taj uzorak pripada samo kloritnoj alteracijskoj zoni. Činjenica da su temperature klorita uglavnom manje od minimalnih temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija iz fluida-1 (uz manja preklapanja) govori da je klorit nastao u kasnijoj fazi nastanka ležišta djelovanjem hidrotermalnih fluida izmjenom feromagnezijskih minerala kao što su amfibol i biotit.



Slika 58. Izohore konstruirane na temelju rezultata analiza $L_{rich}+V$ inkluzija iz uzorka VS7 (žuto) s rasponom vrijednosti kloritnog geotermometra iz uzorka VS7 (zeleno)



Slika 59. Izohore konstruirane na temelju rezultata analiza $L_{rich}+V$ inkluzija iz uzorka VS10 (žuto) s rasponom vrijednosti kloritnog geotermometra iz uzorka VS10 (zeleno)

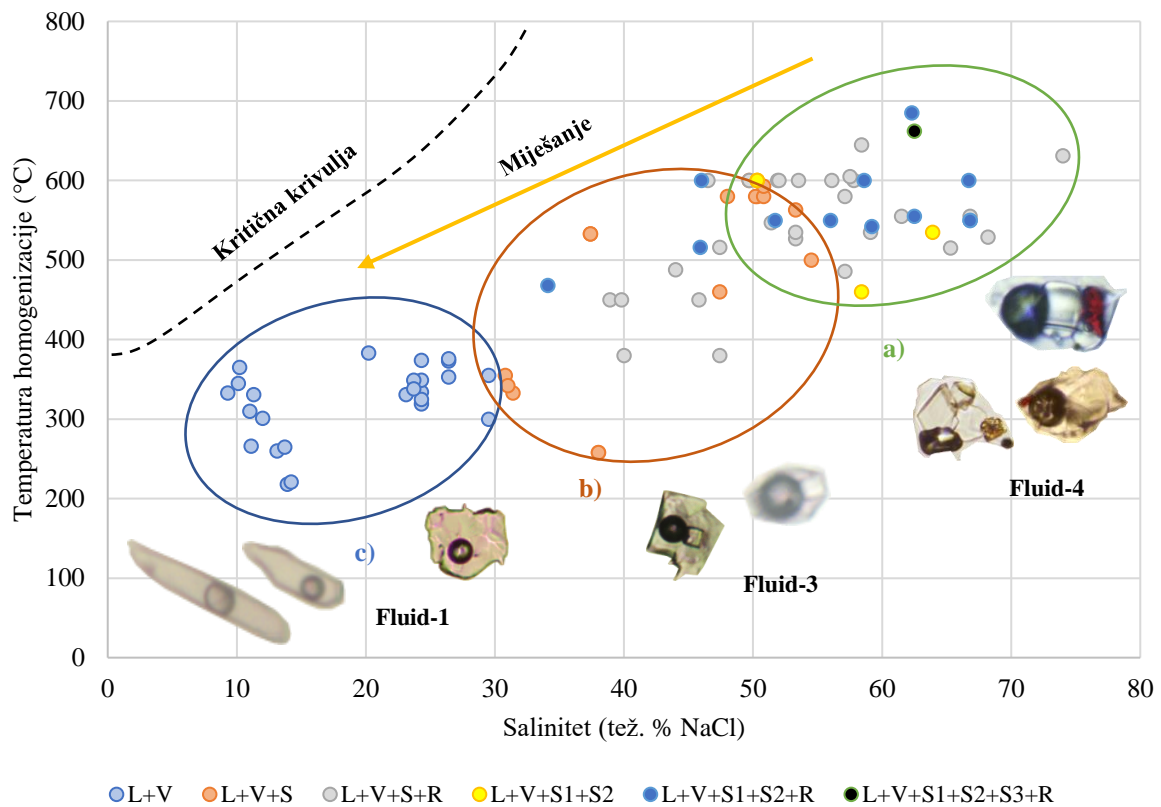


Slika 60. Izohore konstruirane na temelju rezultata analiza $L_{\text{rich}}+V$ inkluzija iz uzorka VS13 (žuto) s rasponom vrijednosti kloritnog geotermometra iz uzorka VS13 (zeleno)

Apromksimacijom vrijednosti pritiska s grafova koji prikazuju izohore i raspone kloritnog geotermometra (Slike, 58, 59 i 60), a s pretpostavkom da je hidrostatski pritisak, dobivena je dubina zahvaćanja fluida-1 od četiri kilometra (Slika 56). Kao takav, kloritni geotermometar nije najadekvatniji za određivanje temperatura rudonosnih fluida jer izračunate temperature obuhvaćaju samo zadnju fazu koljanja fluida u kojem su bile prisutne inkluzije tipa $L_{\text{rich}}+V$. Trebala bi se koristiti neka druga vrsta geotermobarometra, npr. amfibolitni geotermobarometar, Zr u rutilu (Kohn, 2020) itd., koja će biti u području rudonosnih fluida te tako prikazati užu, odnosno precizniju sliku o samom nastanku rude, a tako i evoluciji samog ležišta. Rutil je zapažen u asocijaciji s halkopiritom i piritom u uzorku iz kalijske alteracije određene prema Perković, 2020 (VS7 – Slika 13). Detektiran je i na SEM-u (uzorak VS7 – Tablica 3; uzorak VS10 – Tablica 4; uzorak VS13 – Tablica 5; uzorak VS19 – Tablica 6). Pojava rutila mogla bi biti reliktna uslijed hidrotermalne alteracije koja podrazumijeva piritizaciju gdje pirit zamjenjuje Fe-(Ti) okside (Pačevski, 2018). Kao takav možda bi detaljnije analize s rutilom mogle poslužiti kao adekvatniji geotermometar koji bi obuhvaćao područje nastanka i pojave rudonosnih inkluzija.

Usporedba temperatura homogenizacije i saliniteta s naznačenim inkluzijama definiranim po tipovima (Slika 61) jasno ukazuje na linearni pad temperatura i saliniteta što je posljedica miješanja fluida unutar sustava. Graf ne uključuje inkluzije iz fluida-2 s obzirom da se iz njih nije mogao dobiti salinitet koji je bitan faktor na grafu. Narančastom i plavom elipsom pretpostavljene su faze *overprinta* koje su se javljale nakon glavnog rudonosnog fluida (zeleno elipsa) koji je okarakteriziran hiper-slanim visoko temperaturnim inkluzijama. Unutar zadnje faze *overprinta* koji obuhvaća samo $L_{\text{rich}}+V$ inkluzije može se vidjeti razdvojenost između

inkluzija čije temperature homogenizacije variraju u rasponu 300°C - 400°C, saliniteta oko 25 tež% NaCl equiv. te inkluzija s temperaturama između 220°C - 380°C s manjim salinitetom od oko 10 – 14 tež. % NaCl equiv. Prema Serafimovski i sur. (2016) prva spomenuta grupacija tih inkluzija unutar Bučima bi mogla predstavljati temperaturni raspon masivnog taloženja rude iz otopina ili samo magmatski fluid koji se postepeno osiromašivao rudotvornim elementima i solima. Tome u prilog ide i činjenica da inkluzije iz ranih faza nastanka ležišta sadrže halkopirit, kao kristalit, koji predstavljaju magmatski fluid koji je prenosio bakar, sumpor i druge rudotvorne komponente u pliće dijelove porfirnog sustava (Bodnar, 1995; Becker i sur., 2019).



Slika 61. Dijagram ovisnosti saliniteta i temperature homogenizacije s obzirom na tip inkluzije; a) glavni rudonosni fluid; b) 1. hidrotermalna faza overprinta; c) 2. hidrotermalna faza overprinta

6. ZAKLJUČAK

- Glavni rudni mineral je halkopirit u asocijaciji s piritom, magnetitom, hematitom i rutilom dok je glavni jalovinski mineral kvarc.
- Utvrđeno je sedam tipova fluidnih inkluzija na temelju njihovog petrološkog izgleda odnosno u ovisnosti o broju prisutnih faza (tekuća, parna, soli te rudni mineral).
- Analiza fluidnih inkluzija ukazuje na postojanje četiri tipa fluida u rudnom tijelu Vršnik, evolucijskim redoslijedom:

Fluid-4 visoko temperaturne i visoko slane grupacije koje se sastoje od inkluzija s tekućom i parnom fazom, jednim do tri komadića soli te rudnim mineralom ili opâkom fazom; U FIA mogu biti prisutne parne inkluzije različitog omjera punjenja ($V > 80\%$, $L < 20\%$) čije je koegzistiranje dokaz ključanja; Predstavljaju glavni rudonosni fluid

Fluid-3 srednje do visoko temperaturne te srednje do visoko slane asocijacije fluidnih inkluzija s inkluzijama koje imaju tekuću, parnu i krutu fazu koja može biti jedan ili više komadića soli (NaCl, KCl), osiromašene rudnom komponentom, iz prve faze *overprinta*; Ovaj fluid zahvaćen je u uvjetima litostatskog režima pritiska

Fluid-2 čine male, crne, parne inkluzije s gotovo 100% punjenja s parnom fazom s mogućim prisustvom tekuće faze uz rubove inkluzija; ovaj tip inkluzija može ukazivati na prijelaz sustava iz litostatskog režima u hidrostatski uslijed hlađenja na temperature ispod 400°C

Fluid-1 nisko temperaturne i nisko slane grupacije s inkluzijama $L_{rich}+V$ tipa, prisutne svugdje u ležištu, iz zadnjih faza nastanka ležišta te druge faze *overprinta* na one prethodne; ovaj fluid zahvaćen je u uvjetima hidrostatskog režima pritiska na dubinama od oko četiri kilometra

- Fluidne inkluzije iz rudnog tijela Vršnik karakteristične su za porfirna bakrena ležišta.
- Aproximirana dubina zahvaćanja rudonosnih fluida je tri kilometra (litostatski režim).
- Kloritni geotermometar nije najadekvatniji za bolju odredbu temperatura rudonosnih fluida jer je nastao u kasnijim fazama nastanka ležišta, no poslužio je pri odredbi maksimalnih dubina nastanka fluida-1 od četiri kilometra (hidrostatski režim).

7. LITERATURA

1. Antić, M., Peytcheva, I., von Quadt, A., Kounov, A., Trivić, B., Serafimovski, T., Tasev, G., Gerdjikov, I., Wetzel, A. (2016): Pre-Alpine evolution of a segment of the North-Gondwanan margin: Geochronological and geochemical evidence from the central Serbo-Macedonian Massif. *Gondwana Research*, 36, 523–544
2. Antić, M., Kounov, A., Trivić, B., Spikings, R., Wetzel, A. (2017): Evidence of Variscan and Alpine tectonics in the structural and thermochronological record of the central Serbo-Macedonian Massif (south-eastern Serbia). *Internacional Journal of Earth Sciences*, 106, 1665-1692
3. Audétat, A. i Pettke, T. (2006): Evolution of a porphyry-Cu deposit mineralized magma system at Santa Rita, New Mexico (USA). *Journal of Petrology*, 47, 2021-2046
4. Bakker R.J. (2018): AqSo_NaCl: Computer program to calculate p-T-X-v properties in the H₂O-NaCl fluid system applied to fluid inclusion research and pore fluid circulation.–*Comput. Geoscience*, 115, 122–133
5. Becker, S.P., Bodnar, R.J., Reynolds, T.J. (2019): Temporal and spatial variations in characteristics of fluid inclusions in epizonal magmatic-hydrothermal systems: Applications in exploration for porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 204, 240-255
6. Bodnar, R. J., Burnham, C. W., and Sterner, S. M. (1985): Synthetic fluid inclusions in natural quartz: III. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1000 °C and 1500 bars: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, p. 1861–1873
7. Bodnar, R. J. (1995): Fluid-inclusion evidence for a magmatic source for metal sin porphyry copper deposit, u Thompson, J. F. H., *Magmas, fluids and ore deposits*, Mineralogical association of Canada, Short course series, 23, 139-152
8. Bodnar, R.J. (2003): Introduction to fluid inclusions. U Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (2003): *Fluid inclusions: Analysis and interpretation*, 32, 1-8.
9. Bodnar R.J., Lecumberri-Sanchez P., Moncada D. and Steele-MacInnis M. (2014) Fluid Inclusions in Hydrothermal Ore Deposits. In: Holland H.D. and Turekian K.K. (eds.) *Treatise on Geochemistry*, Second Edition, vol. 13, pp. 119-142
10. Borojević Šoštarić, S., Palinkaš, A.L., Neubauer, F., Cvetković, V., Bernroider, M., Genser, J. (2014): The origin and age of the metamorphic sole from the Rogozna Mts.,

- Western Vardar Belt: New evidence for the one-ocean model for the Balkan ophiolites., *Lithos*, 192-195, 39-55
11. Burchfiel, B.C., Nakov, R., Dumurdzanov, N., Papanikolaou, D., Tzankov, T., Serafimovski, T., King, R.W., Kotzev, V., Todosov, A., Nurce, B. (2008): Evolution and dynamics of the Cenozoic tectonics of the South Balkan extensional system. *Geosphere*, 4, 919–938
 12. Cathelineau, M. (1988): Cation site occupancy in chlorite and illites as a function of temperature. *Clay Minerals* 23(4), 471-485
 13. Cvetković, V., Prelević, D., Downes, H., Jovanović, M., Vaselli, O., Pécskay, Z. (2004): Origin and geodynamic significance of Tertiary postcollisional basaltic magmatism in Serbia (central Balkan Peninsula). *Lithos*, 73, 161–186
 14. Cocker, H.A., Valente, D.L., Park, J.-W., Campbell, I.H. (2015): Using platinum group elements to identify sulfide saturation in a porphyry Cu system: the El Abra porphyry Cu deposit, northern Chile. *Journal of Petrology*, 56, 2491-2514
 15. Čifliganec, V. (1993): Rudišta i pojavi na bakar vo Republika Makedonija: tipovi i reonizacija. Specijalno. izd. Univerzitet “sv. Kiril i Metodij Skopje, Rudarko-Geološki fakultet, Štip, 1, 303
 16. Filev, K., Serafomovski, T., Gjorgjiev, L., Tasev, G., Mitev, M., Stojanov, M. (2016): The Vrshnik ore body a positive example for exploration, exploitation and filling in the Buchim copper mine, Eastern Macedonia. Third Congress of Geologist of Republic of Macedonia, *Geologia Macedonica*, No. 4, 613-618
 17. Goldstein, R.H. (2003): Petrographic analysis of fluid inclusions. U Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (2003): *Fluid inclusions: Analysis and interpretation*, 32, 9–53
 18. Hao, H., Campbell, I.H., Park, J.-W., Cooke, D.R. (2017): Platinum-group element geochemistry used to determine Cu and Au fertility in the Northparkers igneous suites, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 216, 372-392
 19. Heinrich, C. A. i Neubauer, F. (2002): Cu-Au-Pb-Zn-Ag metallogeny of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride geodynamic province. *Mineralium Deposita*, 37, 533-540
 20. Henley, R. W. i McNabb A. (1978): Magmatic vapour plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement. *Economic Geology*, 73, 1-20
 21. Hey, M. H. (1954): A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 30(224), 277–292

22. John, D.A., Ayuso, R.A., Barton, M.D., Blakely, R.J., Bodnar, R.J., Dilles, J.H., Gray, F., Graybeal, F.T., Mars, J.C., McPhee, D.K., Seal, R.R., Taylor, R.D., Vikre, P.G. (2010): Porphyry Copper Deposit Model, USGS Scientific Investigations report 2010-5070-B, 169.
23. Jovanovski, G., Boev, B. i Makreski, P. (2012): Minerals from the Republic of Macedonia with an Introduction to Mineralogy. Macedonian Academy of Sciences and Arts, Skopje, 664
24. Jowett, E. C. (1991): Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. Geological Association of Canada/Mineralogical Association of Canada/Society of Economic Geologists Joint Annual Meeting, Toronto, May 27–29, 1991, Program with Abstracts, v. 16
25. Karamata, S. (2006): The geological development of the Balkan Peninsula related to the approach, collision and compression of Gondwanan and Eurasian units. Geological Society Special Publication, 260, 155–178
26. Koděra, P., Heinrich, C.A., Wälle, M., Lexa, J. (2014): Magmatic salt melt and vapour: extreme fluids forming porphyry gold deposit in shallow subvolcanic settings. *Geology*, 42, 495-498
27. Kohn, M.J. (2020): A refined zirconium-in-rutile thermometer. *American Mineralogist*, 105(6), 963–971
28. Lehman, St., Barcikowski, J., Von Quadt, A., Gallhofer, D., Peytcheva, I., Heinrich, C. A., Serafimovski, T. (2013): Geochronology, geochemistry and isotope tracing of the Oligocene magmatism of the Buchim-Damjan-Borov Dol ore district: Implications for timing, duration and source of the magmatism. *Lithos*, 180-181, 216-233
29. Lowell, J.D. i Guilbert, J.M. (1970): Lateral and Vertical Alteration-Mineralization Zoning in Porphyry Ore Deposits. *Economic Geology*, 65, 373-408
30. Marchev, P., Raicheva, R., Downes, H., Vaselli, O., Chiaradia, M., Moritz, R., (2004): Compositional diversity of Eocene-Oligocene basaltic magmatism in the Eastern Rhodopes, SE Bulgaria: Implications for genesis and tectonic setting. *Tectonophysics*, 393, 301–328
31. Misra, K. C. (2000): Porphyry Deposits. U: Understanding Mineral Deposits. Springer, Dordrecht. 353-413
32. Moncada, D., Baker, D., Bodnar, R.J. (2017): Mineralogical, petrographic and fluid inclusion evidence for the link between boiling and epithermal Ag-Au mineralization in the La Luz area, Guanajuato Mining District, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 89, 143-170

33. Mungall, J.E., Brenan, J.M., Godel, B., Barnes, S.J., Gaillard, F. (2015): Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles. *Nature Geoscience*, 8, 216
34. Nash, T. J. (1976): Fluid-inclusions petrology – data from porphyry copper deposits and applications to exploration. Geological survey professional paper, 907-D
35. Pačevski, A. (2018): Rudna mikroskopija. Univerzitet u Beogradu – Radarsko-geološki fakultet, Beograd, 162
36. Perković, I. (2020): Hidrotermalne alteracije rudnog tijela Vršnik u bakarnom porfirnom ležištu Bučim, Republika Sjeverna Makedonija. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 111
37. Roedder, E. (1984): Fluid Inclusions. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, Vol. 12, 646
38. Robb, L. (2005): Introduction to ore-forming processes, 1 izd., Blackwell publishing,, 373
39. Robertson, A.H.F., Trivić, B., Derić, N., Bucur, I.I. (2013): Tectonic development of the Vardar ocean and its margins: Evidence from the Republic of Macedonia and Greek Macedonia. *Tectonophysics*, 595–596, 25–54
40. Rottier, B., Audétat, A., Koděra, P., Lexa, J. (2020): Magmatic evolution of the mineralized Štiavnica volcano (Central Slovakia): evidence from the thermobarometry, melt inclusions and sulfide inclusions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 401, 106967
41. Saccani, E., Bortolotti, V., Marroni, M., Pandolfi, L., Photiades, A., Principi, G., (2008): The Jurassic association of backarc basin ophiolites and calc-alkaline volcanics in the Guevgueli complex (northern Greece): Implication for the evolution of the Vardar zone. *Ofioliti*, 33, 209-227
42. Schmid, S.M., 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 Geoscience*, 101, 139-183
43. Schmid, S.M., Fügenschuh, B., Kounov, A., Matenco, L., Nievergelt, P., Oberhänsli, R., Pleuger, J., Schefer, S., Schuster, R., Tomljenović, B., Ustaszewski, K., van Hinsbergen, D.J.J. (2020): Tectonic units of the Alpine collision zone between Eastern Alps and western Turkey. *Gondwana Research*, 78, 308–374

44. Serafimovski, T., Čifliganec, V., Janković, S., Boev, B., (1996): Plate tectonic aspects of the Alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan region, u: UNESCO IGCP Project No. 356. University of Mining and Geology „St. Ivan Rislki“, Sofija, 63–74
45. Serafimovski, T., Dolenc, T., Tasev, G., Rogan, N., Dolenc, M., (2008): The composition of major minerals from the Buchim porphyry deposit, Republic of Macedonia. *Geologica Macedonia* 22, 17–26
46. Serafimovski, T., Stefanova, V., Volkov, A.V. (2010): Dwarf Copper – Gold Deposit of the Buchim–Damjan–Borov Dol Ore District, Republic of Macedonia (FYROM). *Geology of Ore Deposits*, 52, 179-195
47. Serafimovski, T., Bartuskij, V., Filev, K., Tasev, G., (2013a): Cu-Au valorization from poorly mineralized ore bodies in the Buchim copper mine, Eastern Macedonia, u: 13th SGEM GeoConference on Science and Technologies In Geology, Exploration and Mining, Conference Proceedings. 381-388
48. Serafimovski, T., Tasev, G., Stefanova, V., (2013b): Rare Mineral Phases Related With Major Sulphide Minerals in the Buchim Porphyry Copper Deposit, R. Macedonia. *Geologica Macedonica*, 27, 43–54
49. Serafimovski, T., Filev, K., Tasev, G., Gjorgjiev, L., (2016a): Three types of ore mineralization at the Vrshnik ore body, Buchim copper mine, Republic of Macedonia, u: 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2016, Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining, 951–958.
50. Serafimovski, T., Tasev, G., Strmić Palinkaš, S., Palinkaš, L. A., Gjorgjiev, L. (2016b): Porphyry Cu mineralization related to the small Tertiary volcanic intrusions in the Bučim ore deposit, Eastern Macedonia. *Geologia Croatica*, 69/1, 101-119
51. Seward, T.M., Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A. (2014): 13.2 The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids. *Treatise on geochemistry*, 29-57
52. Shepherd, T.J., Rankin, A.H., Alderton, D.H.M. (1985): A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, Glasgow i London, 239
53. Sillitoe, R.H. (2010): Porphyry copper systems. *Economic Geology*, 105, 3–41.
54. Sinclair, W.D. (2007): Porphyry deposits. U Goodfellow, W.D., ed., *Mineral deposits of Canada: Geological Association of Canada Special Publication* 5, 223–243.
55. Strmić Palinkaš, S., Palinkaš, L.A., Renac, C., Spangenberg, J.E., Lüders, V., Molnar, F., Maliqi, G. (2013): Metallogenic model of the Trepča Pb-Zn-Ag skarn deposit,

- Kosovo: evidence from the fluid inclusions, rare earth elements, and stable isotope data. *Economic Geology*, 108(1), 135-162
56. Strmić Palinkaš, S., Wegner, R., Čobić, A., Palinkaš, L.A., Barreto, S.D.B., Váczi, T., Bermanec, V. (2014): The role of magmatic and hydrothermal processes in the evolution of Be-bearing pegmatites: Evidence from beryl and its breakdown products. *American Mineralogist*, 99(2-3), 424-432
57. Strmić Palinkaš, S., Peltekovski, Z., Tasev, G., Serafimovski, T., Šmajgl, D., Rajič, K., Spangenberg, J. E., Neufeld, K., Palinkaš, L.A (2018): The role of the magmatic and hydrothermal fluid in the formation of the Sasa Pb-Zn-Ag skarn deposit, Republic of Macedonia. *Geoscience*, 8(12), 444
58. Sun, W., Huang, R., Li, H., Hu, Y., Zhang, C., Sun, S., Zhang, L., Ding, X., Li, C., Zartman, R. E., Ling, M. (2015): Porphyry deposits and oxidized magmas. *Ore Geology Reviews*, 65, 97-131.
59. Volkov, A. V., Serafimovski, T., Stefanova, V., Sidorov, A.A., (2010): Formation mechanism of dwarfish Cu-Au porphyry deposits of Macedonia. *Doklady Earth Sciences*, 431, 429–434.
60. Wilkinson, J. J. (2001): Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55, 229-272
61. Yavuz, F., Kumral, M., Karakaya, N., Çelik Karakaya, M., Yildirim, D. (2015): A Windows program for chlorite calculation and classification. *Computer and Geosciences*, 81

8. POPIS SLIKA

Slika 1. Geografski položaj rudnog ležišta Bučim (https://geology.com/world/macedonia-satellite-image.shtml , 6.5.2020.)	2
Slika 2. Svjetska distribucija porfirnih bakrenih ležišta (preuzeto iz Sun i sur., 2015).....	5
Slika 3. Shematski prikaz alteracijskih zona i mineralizacije unutar svake karakteristične za većinu porfirnih ležišta (preuzeto iz Lowell i Guilebert, 1970).....	6
Slika 4. Temperature homogenizacije i saliniteti fluidnih inkluzija i grupacija fluidnih inkluzija (n = 10700) sakupljenih iz 79 bakrenih porfirnih ležišta (preuzeto iz Bodnar i sur., 2014)	10
Slika 5. Geotektonske jedinice Makedonije; ZMZ – Zapadno-makedonska zona, PM – Pelagonijski masiv, VZ - Vardarska zona, SMM – Srpsko-makedonski masiv (modificirano i preuzeto iz Jovanovski i sur., 2012).....	15
Slika 6. Geološka karta rudnog okruga Bučim – Damjan – Borov Dol; (1) paleogenske, neogenske i kvartarne sedimentne stijene; (2) piroklastične stijene; (3) andeziti i latiti; (4) kvartarni fliš; (5) karbonatne stijene; (6) karbonatni slejt; (7) granit; (8) serpentinit; (9) muskovitni škriljavac, (10) gnajs; (11) Pb– Zn žilna mineralizacija; (12) Fe- skarsna mineralizacija; (13) Cu–Au porfirna mineralizacija (preuzeto iz Volkov i sur., 2010).....	18
Slika 7. Intruzije i rudna tijela u ležištu Bučim, 1 – andezit i latit, 2 - amfibolit, 3 – muskovitni škriljavac, 4 - gnajs, 5 – rudno tijelo, 6 - rasjed, 7 - kontura rudnog tijela; modificirano prema Serafimovski i sur., 2010.....	19
Slika 8. Geološka karta s prikazom alteracijskih zona te točkama uzoraka u rudnom tijelu Vršnik modificirano prema Perković (2020).....	21
Slika 9. Polarizacijski mikroskop (Leica DMLP) s kamerom (Leica DFC 450) korišteni za rudnu mikroskopiju i slikanje fluidnih inkluzija	23
Slika 10. Skenirajući elektronski mikroskop (HITACHI TM3030 Tabletop Microscope) korišten tijekom izrade rada	24
Slika 11. Naparivač (QUORUM Q150R Plus) korišten tijekom pripreme uzoraka za SEM ..	25
Slika 12. Mikroskop s komoricom (Linkam THMS 600)za mikrotermometrijska mjerenja korišten tijekom izrade rada	27
Slika 13. Uzorak VS7 promatran u reflektiranom svjetlu;zrno halkopirita (Cpy) u paragenezi s piritom (Py) i rutilom (Rt) bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno).....	28
Slika 14. Uzorak VS7 promatran u reflektiranom svjetlu; raspuknuto alotriomorfno zrno s izmjenom magnetita i hematita (Mgt + Hem).....	29

Slika 15. Uzorak VS10 promatran u reflektiranom svjetlu zrno halkopirita (Cpy) u paragenezi s hipidiomorfim zrnima pirita (Py) te okružen manjim zrnima magnetita (Mgt) bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno).....	29
Slika 16. Uzorak VS13 promatran u reflektiranom svjetlu; veće alotriomorfno zrno pirita (Py) s pojavom halkopirita (Cpy) bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno).....	30
Slika 17. Uzorak VS13 promatran u reflektiranom svjetlu; (A) raspuknuto hipidiomorfno zrno magnetita s rubnom izmjenom u hematit (Mgt + Hem) bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno); (B) alotriomorfno izmijenjeno zrno magnetita s hematitom (Mgt + Hem) bez analizatora	31
Slika 18. Uzorak VS19 promatran u reflektiranom svjetlu (A) veća idiomorfna do hipidiomorfna zrna u asocijacije magnetita i hematita (Mgt + Hem) s vidljivim zonalnim rastom te izmjenom u pirit (Py) koji ispunjava međuprostor, bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno); (B) žila ispunjena rudnom mineralizacijom magnetita i hematita u asocijaciji s piritom; (C) uvećan prikaz idiomorfni do hipidiomorfni zrna magnetita u izmjeni s hematitom te alotriomorfni pirita	32
Slika 19. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, Ti, Fe i Cu (dolje).....	34
Slika 20. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, Ti i Fe (dolje).....	35
Slika 21. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, S, Fe, Cu i Zn (dolje).....	36
Slika 22. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, K i Fe (dolje).....	37
Slika 23. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, K, Ti i Fe (dolje)	38
Slika 24. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)	39
Slika 25. BSE slika uzorka VS7 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ti i Fe (dolje).....	40
Slika 26. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Fe i Cu (dolje).....	42
Slika 27. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, K i Fe (dolje).....	43

Slika 28. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, Fe i Cu (dolje).....	44
Slika 29. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, Ca i Fe (dolje).....	45
Slika 30. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)	46
Slika 31. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)	47
Slika 32. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Fe i Cu (dolje).....	48
Slika 33. BSE slika uzorka VS10 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, K, Ti, Fe i Cu (dolje).....	49
Slika 34. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Al, Si, S, K, Ti, Fe i Cu (dolje).....	51
Slika 35. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Al, Si, S, Fe i Cu (dolje)	52
Slika 36. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)	53
Slika 37. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)	54
Slika 38. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)	55
Slika 39. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S i Fe (dolje)	56
Slika 40. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Al, Si, S, K i Fe (dolje).....	58
Slika 41. BSE slika uzorka VS13 s naznačenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Al, Si, S, K i Fe (dolje)	59
Slika 42. Box plot dijagram raspona temperatura kloritnog geotermometra za uzorak VS7; A - prema Cathelineau, 1988 i B - prema Jowett, 1991	61
Slika 43. Box plot dijagram raspona temperatura kloritnog geotermometra za uzorak VS10; A - prema Cathelineau, 1988 i B - prema Jowett, 1991	62
Slika 44. Box plot dijagram raspona temperatura kloritnog geotermometra za uzorak VS13; A - prema Cathelineau, 1988 i B - prema Jowett, 1991	63

- Slika 45.** Tipovi fluidnih inkluzija u kvarcu iz ležišta Bučim; (a) $L_{rich}+V$; (b) $L+V_{rich}$; (c) $L+V+S$; (d) $L+V+S_1+S_2$; (e) $L+V+S+O$; (f) $L+V+S_1+S_2+O$; (g) $L+V+S_1+S_2+S_3+O$; L – tekuća faza, V – parna faza, S – sol, O – rudni mineral 65
- Slika 46.** Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) istog tipa, primjer fluida-1; uzorak VS10, povećanje 4x..... 67
- Slika 47.** Grupacija fluidnih inkluzija (FIA) istog tipa, primjer fluida-2; grupna pojava; uzorak VS9, povećanje 40x..... 67
- Slika 48.** Grupacija fluidnih inkluzija (FIA) istog tipa, primjer fluida-2; linearna pojava; uzorak VS10, povećanje 20x..... 68
- Slika 49.** Grupacija fluidnih inkluzija (FIA) više tipova, primjer fluida-3 ; zasebno zaokružene diseminirane inkluzije iz iste grupacije; uzorak VS13, povećanje 40x..... 68
- Slika 50.** Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) više tipova, primjer fluida-4; uzorak VS7, povećanje 20x..... 69
- Slika 51.** Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) više tipova, primjer fluida-4; žutom omeđen pravac prostiranja grupacije; uzorak VS7, povećanje 10x..... 70
- Slika 52.** Kubični habitus soli (NaCl ili KCl) unutar inkluzije (V – parna faza, L – tekuća faza, S – sol, O – rudni mineral); uzorak VS10 70
- Slika 53.** Histogram raspodjele temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija..... 75
- Slika 54.** Histogram raspodjele saliniteta fluidnih inkluzija..... 75
- Slika 55.** Dijagram o ovisnosti tlakova, saliniteta i temperatura u visokoslanom sustavu $H_2O-NaCl$ prema Bodnar i sur., 1985; uslijed ključanja (crvena elipsa) u fluidu koegzistiraju multifazne visokoslane inkluzije (desno) i dvofazne niskoslane parne inkluzije (lijevo)..... 79
- Slika 56.** Dubine nastanka fluida; (plavo - fluid-1, pomoću kloritnog geotermometra i izračunatih izohora za $L_{rich}+V$ tip inkluzija; crveno - fluid-4, prema Bodnar i sur. 1985 graf PT uvjeta u $H_2O-NaCl$ sustavu) 80
- Slika 57.** Klasifikacija klorita (prema Hey, 1954) s projekcijom točaka mjerenih klorita iz rudnog tijela Vršnik..... 81
- Slika 58.** Izohore konstruirane na temelju rezultata analiza $L_{rich}+V$ inkluzija iz uzorka VS7 (žuto) s rasponom vrijednosti kloritnog geotermometra iz uzorka VS7 (zeleno) 82
- Slika 59.** Izohore konstruirane na temelju rezultata analiza $L_{rich}+V$ inkluzija iz uzorka VS10 (žuto) s rasponom vrijednosti kloritnog geotermometra iz uzorka VS10 (zeleno) 82
- Slika 60.** Izohore konstruirane na temelju rezultata analiza $L_{rich}+V$ inkluzija iz uzorka VS13 (žuto) s rasponom vrijednosti kloritnog geotermometra iz uzorka VS13 (zeleno) 83

Slika 61. Dijagram ovisnosti saliniteta i temperature homogenizacije s obzirom na tip inkluzije;
a) glavni rudonosni fluid; b) 1. hidrotermalna faza overprinta; c) 2. hidrotermalna faza
overprinta 84

9. POPIS TABLICA

Tablica 1. Tipične karakteristike fluidnih inkluzija u hidrotermalnim i magmatsko-hidrotermalnim rudnim ležištima (Wilkinson, 2001).....	9
Tablica 2. Popis uzoraka te izvršene metode na svakom od uzoraka.....	22
Tablica 3. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka VS7 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %); determinacija točaka u tekstu gore	33
Tablica 4. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka VS10 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %); determinacija točaka u tekstu gore	41
Tablica 5. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka VS13 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %); determinacija točaka u tekstu gore	50
Tablica 6. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka VS19 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %); determinacija točaka u tekstu gore	57
Tablica 7. Popis determiniranih klorita po točkastoj analizi iz uzoraka VS7, VS10 i VS13 (prema Hey, 1954).....	60
Tablica 8. Statističke vrijednosti temperatura nastanka klorita za uzorak VS7 (prema Cathelineau, 1988 i Jowett, 1991).....	61
Tablica 9. Statističke vrijednosti temperatura nastanka klorita za uzorak VS10 (prema Cathelineau, 1988 i Jowett, 1991).....	62
Tablica 10. Statističke vrijednosti temperatura nastanka klorita za uzorak VS713 (prema Cathelineau, 1988 i Jowett, 1991).....	63
Tablica 11. Petrografska podjela na četiri osnovna tipa fluida	66
Tablica 12. Popis rezultata mikrotermometrijskog mjerenja na uzorcima te izračunati saliniteti; T _m – temperatura zadnjeg otapanja*; T _h – temperatura homogenizacija; FIA – grupacija fluidnih inkluzija	71
Tablica 13. Rasponi vrijednosti dobivenih mikrotermometrijskim istraživanjem	74

PRILOZI

Prilog I. Geokoordinate točka uzoraka u rudnom tijelu Vršnik modificirano prema Perković (2020)

UZORAK	KOORDINATE	
VS7	22°21'22,170"E	41°40'0,930"N
VS9	22°21'25,130"E	41°40'1,970"N
VS10	22°21'26,080"E	41°40'3,590"N
VS11	22°21'26,720"E	41°40'4,950"N
VS12	22°21'26,680"E	41°40'7,060"N
VS13	22°21'26,150"E	41°40'8,330"N
VS15	22°21'24,520"E	41°40'10,630"N
VS19	22°21'18,670"E	41°40'9,660"N
VS20	22°21'17,670"E	41°40'4,080"N

Prilog II. Mikroskopska svojstva opaženih minerala u reflektiranom svjetlu modificirano prema Pačevski (2018)

Mineral	Boja	Refleksija	Anizotropija	Unutarnji refleksi	Tvrdoća i reljef
Pirit (FeS ₂)	kremžuta	visoka (R 54%)	izotropan	-	6-6.5, visok reljef
Halkopirit (CuFeS ₂)	žuta	visoka (R 45%)	slaba anizotropija	-	3.5-4, srednji reljef
Magnetit (Fe ₃ O ₄)	siv-tamno siv	niska (R 21%)	izotropan	-	5.5-6.5, visok reljef
Hematit (Fe ₂ O ₃)	svjetlo siva s nijansom plave	srednja (R 25-30%)	anizotropan plavkastosiva	tamnocrveni do bordo	5.5-6, visok reljef
Rutil (TiO ₂)	Siva sa slabom nijansom plave	srednja (R 20-24%)	jasna anizotropija	Žuto-crveni	6.-6.5 visok reljef

Prilog III. Tablice podataka pri izračunu kloritnog geotermometra; udio glavnih elemenata preračunat u okside (%) i udio atoma po jedinici formule preračunati na 28 atoma kisika

VS7 - Točke	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	FeO (%)	MgO (%)	Si (apfu)	Fe²⁺ + Fe³⁺ (apfu)
p21	28,52	19,26	24,92	18,57	5,719	4,183
p22	29,94	21,36	22,78	19,54	5,732	3,647
p27	31,01	21,29	24,88	17,53	5,889	3,951
p28	30,92	20,83	24,17	16,6	5,983	3,911
p30	29,55	20,04	25,7	16,83	5,842	4,249
p31	30,3	21,21	23,86	17,31	5,863	3,861
p35	31,16	20,26	20,48	19,92	5,984	3,289
p36	30,75	19,15	23,5	18,81	5,994	3,831
p37	27,3	18,32	26,65	17,88	5,593	4,718
p40	30,75	17,13	28,33	17,56	6,07	4,677
p42	29,7	17,47	25,91	17,08	6,035	4,403
p45	30,58	22,65	22,43	19,19	5,735	3,517
p46	31,39	19,05	22,78	19,7	6,041	3,666
p47	33,83	22,65	21,36	16,55	6,217	3,283
VS10 - Točke	SiO₂ (tež%)	Al₂O₃ (tež%)	FeO (tež%)	MgO (tež%)	Si (apfu)	Fe²⁺ + Fe³⁺ (apfu)
p17	29,74	17,67	35,11	15,34	5,797	5,858
p20	27,88	19,7	22,93	20,53	5,537	3,931
p24	34,71	20,11	21,76	18,67	6,364	3,337
p26	29,04	19,68	22,5	20,12	5,736	3,717
p28	30,3	21,21	23,47	17,84	5,847	3,788
p29	27,69	17,52	27,3	15,97	5,829	4,807
p30	32,25	20,25	24,85	17,35	6,099	3,931
p33	30,64	21,23	23,26	17,73	5,892	3,741
p36	29,57	20,15	24,49	18,34	5,792	4,012
p37	31,16	20,78	22,41	20,18	5,877	3,535
p38	31,05	16,96	26,11	15,84	6,281	4,418
p39	27,94	20,23	24,02	18,69	5,603	4,033
p40	29,72	19,89	20,98	21,82	5,75	3,394
p53	35,44	18,92	23,71	13,22	6,768	3,787
p54	30,6	19,4	26,11	13,88	6,15	4,389
p55	30,19	18,62	24,74	18,11	5,977	4,096
p57	31,2	20,81	21,63	19,54	5,934	3,44
p58	33,51	20,57	26,07	16	6,232	4,055
VS13 - Točke	SiO₂ (tež%)	Al₂O₃ (tež%)	FeO (tež%)	MgO (tež%)	Si (apfu)	Fe²⁺ + Fe³⁺ (apfu)
p9	36,04	26,67	18,73	17,74	6,147	2,671
p10	39,66	28,36	14,72	12,12	6,722	2,087
p11	36,06	24,1	18,71	13,95	6,526	2,832
p17	30,09	19,7	26,96	13,2	6,084	4,558
p18	33	20,49	23,76	18,29	6,137	3,695
p22	33,15	21,87	21,38	15,89	6,245	3,369
p27	28,61	18,54	22,51	21,41	5,665	3,861
p30	43,23	20,71	25,32	14,2	6,711	3,287

Prilog IV. Tablice podataka pri izračunu kloritnog geotermometra; udio atoma po jedinici formule preračunati na 14 atoma kisika

VS7 - Točke	Al^{IV} (apfu)	Fe²⁺ (apfu)	Mg²⁺ (apfu)	Cathelineau, 1988 (°C)	Jowett, 1991 (°C)
p21	1,14	2,09	2,78	305	308
p22	1,13	1,74	2,79	303	305
p27	1,06	1,81	2,48	278	281
p28	1,01	1,75	2,39	263	266
p30	1,08	2,02	2,48	286	290
p31	1,07	1,77	2,49	282	285
p35	1,01	1,48	2,85	262	263
p36	1,00	1,80	2,73	261	264
p37	1,20	2,36	2,73	326	330
p40	0,96	2,30	2,58	249	254
p42	0,98	2,13	2,59	254	259
p45	1,13	1,62	2,68	303	304
p46	0,98	1,72	2,83	253	256
p47	0,89	1,25	2,27	225	227
VS10 - Točke	Al^{IV} (apfu)	Fe²⁺ (apfu)	Mg²⁺ (apfu)	Cathelineau, 1988 (°C)	Jowett, 1991 (°C)
p17	1,10	2,93	2,23	293	314
p20	1,23	1,97	3,04	335	336
p24	0,82	1,36	2,56	201	203
p26	0,82	1,36	2,55	201	203
p28	1,13	1,84	2,96	303	304
p29	1,09	2,40	2,51	288	293
p30	0,95	1,76	2,45	244	247
p33	1,05	1,69	2,54	277	280
p36	1,10	1,94	2,68	293	297
p37	1,06	1,66	2,84	280	281
p38	0,86	2,03	2,39	215	220
p39	1,20	2,02	2,79	324	327
p40	1,13	1,69	3,15	300	301
p53	0,62	1,37	1,88	136	141
p54	0,93	1,93	2,08	236	242
p55	1,01	1,96	2,67	264	267
p57	1,03	1,57	2,77	271	272
p58	0,88	1,74	2,22	223	227
VS13 - Točke	Al^{IV} (apfu)	Fe²⁺ (apfu)	Mg²⁺ (apfu)	Cathelineau, 1988 (°C)	Jowett, 1991 (°C)
p9	0,93	0,85	2,26	236	235
p10	0,64	0,14	1,53	144	137
p11	0,74	0,78	1,88	175	175
p17	0,96	2,03	1,99	247	268
p18	0,93	1,6	2,54	238	241
p22	0,88	1,3	2,23	221	223
p27	1,17	1,93	3,16	314	335
p30	0,43	1,07	1,75	76	80