

Hidrotermalne alteracije rudnog tijela Bunardžik u bakarnom porfirnom ležištu Bučim, Republika Sjeverna Makedonija

Poganj, Agata

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:217:498359>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-11**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Agata Poganj

**HIDROTERMALNE ALTERACIJE RUDNOG
TIJELA BUNARDŽIK U BAKARNOM
PORFIRNOM LEŽIŠTU BUČIM, REPUBLIKA
SJEVERNA MAKEDONIJA**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Agata Poganj

**HIDROTERMALNE ALTERACIJE RUDNOG
TIJELA BUNARDŽIK U BAKARNOM
PORFIRNOM LEŽIŠTU BUČIM, REPUBLIKA
SJEVERNA MAKEDONIJA**

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

Mentori:
doc. dr. sc. Andrea Čobić
red. prof. dr. sc. Goran Tasev

Zagreb, 2021.

Zahvale

Mentorima doc.dr.sc. Andrei Čobić i red.prof.dr.sc. Goranu Tasevu jer su mi pružili mogućnost sudjelovanja na projektu, strpljivosti i ažurnosti kod ispravaka i savjetima u svrhu osobnog i znanstvenog poboljšanja.

Prof. dr.sc. Sabini Strmić-Palinkaš zbog koje sam prvi put vidjela Bučim i dobila priliku raditi na Bunardžiku.

Kirilu Filevu i Mitru Mitevu koji su nas ugostili u Bučimu te osigurali našu sigurnost i kvalitetan terenski rad.

Tehničarima Dejanu Vončinu i Zoranu Manaskovu koji su izdvojili vrijeme i pomogli u pripremi uzoraka za laboratorijsku analizu.

Prijateljima iz Rijeke jer su uvijek bili poziv daleko i uvijek znali što treba reći.

Prijateljima i kolegama iz Zagreba jer su Zagreb učinili doma daleko od doma.

Mami i tati jer su vjerovali u mene čak i kada ja nisam, naučili me izboriti se za sebe jer tko će drugi ako neću ja i jer bez Vas ovaj rad ne bi bio moguć.

Svima jedno veliko hvala na potpori i podršci,

Agata

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

**HIDROTERMALNE ALTERACIJE RUDNOG TIJELA BUNARDŽIK U BAKARNOM
PORFIRNOM LEŽIŠTU BUČIM, REPUBLIKA SJEVERNA MAKEDONIJA**

Agata Poganj

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

Sažetak: Bakarno porfirno ležište Bučim situirano je na granici općina Štip i Radoviš, nalazi se u Srpsko-makedonskom masivu blisko kontaktu Vardarske zone. Dio je Alpe-Balkan-Karpati-Dinaridi metalogenetske provincije u centralnom dijelu Lece-Halkidi zoni. Bučim je dio Bučim-Damjan-Borov dol rudne oblasti i raspoređen je na četiri rudna tijela: Čukar, Centralno rudno tijelo, Vršnik, Bunardžik. Nastao je kao posljedica oligocensko-miocenske intruzije u pretkambrijske gnajseve, škriljavce i amfibolite. Bunardžik je rudno tijelo u obliku potkove gdje do orudnjenja dolazi u gnajsu. Primarno se eksploatiraju halkopirit i bornit koji se pojavljuju diseminirano ili venski. Uzorci su analizirani metodama mikroskopije u prolaznoj svjetlosti, difrakcije rendgenskih zraka na prahu (XRPD), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Određene su kalijska, sericitna, argilitna i propilitna alteracijska zona.

Ključne riječi: hidrotermalne alteracije, rudnik Bučim, bakar, porfirno ležište

Rad sadrži: 72+VI stranicu, 61 sliku, 3 tablice, 1 prilog, 25 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor(i): doc.dr.sc. Andrea Čobić,

red.prof.dr.sc. Goran Tasev (Univerzitet Goce Delčev u Štipu, Republika Sjeverna Makedonija)

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Andrea Čobić, PMF, Zagreb

red.prof.dr.sc. Nenad Tomašić, PMF, Zagreb

doc.dr.sc. Maja Martinuš, PMF, Zagreb

Datum završnog ispita: 28.09.2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

HYDROTHERMAL ALTERATIONS OF BUNARDZHIK ORE BODY IN COPPER PORPHYRY DEPOSIT OF BUCHIM, REPUBLIC OF NORTH MACEDONIA

Agata Poganj

Thesis completed in: **Division of Mineralogy and Petrology, Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia**

Abstract: Cu-porphyry deposit Buchim is situated on the border of Shtip and Radovish counties in the Serbian-macedonian massif in close contact to Vardar zone. It is a part of Alpien-Balkan-Carpat-Dinarides metallogenic province in the central part of Lece-Halkidi zone. Buchim is a part of Buchim-Damjan-Borov dol ore field and it has four ore bodies: Chukar, Central ore body, Vrshnik and Bunardzhik. Origin of Buchim's intrusions date to oligocen-miocen in preCambrian gneiss, schists and amphibolites. Bunardzhik is a horseshoe shaped ore body with ore mineralization in gneiss. Primarily exploited minerals are chalcopyrite and bornite that appear disseminatedly and in veinlets. The samples have been analyzed with polarization microscope, X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electronic microscope (SEM). The determined alteration zones are potassic, sericitic, argillitic and propylitic zones.

Keywords: hydrothermal alterations, Buchim mine, copper, porphyry deposit

Thesis contains: 72+VI pages, 61 figures, 3 tables, 1 plate, 25 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisor: Andrea Čobić, PhD, assistant professor

Goran Tasev, PhD, full professor (University of Goce Delchev in Shtip, Republic of North Macedonia)

Reviewers: Andrea Čobić, PhD, assistant professor

Nenad Tomašić, PhD, full professor

Maja Martinuš, PhD, assistant professor

Date of the final exam: 28th of September, 2021.

Sadržaj:

1.	Uvod.....	1
2.	O porfirnim ležištima	1
2.1.	Hidrotermalne alteracije bakarnih porfirnih ležišta	3
3.	Pregled dosadašnjih istraživanja	7
3.1.	Bakarno porfirno ležište Bučim	8
4.	Materijali i metode istraživanja.....	14
4.1.	Terensko istraživanje	15
4.2.	Optička istraživanja u polarizacijskoj svjetlosti	16
4.3.	Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD).....	16
4.4.	Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM).....	18
5.	Rezultati	19
5.1.	Terenska opažanja.....	19
5.2.	Makroskopske značajke	22
5.3.	Mikroskopske značajke.....	36
5.4.	Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD).....	42
5.5.	Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM).....	52
6.	Rasprava.....	63
7.	Zaključak.....	69
8.	Literatura	70
9.	Prilozi	V

1. Uvod

Bakarno porfirno ležište Bučim smješteno je u Sjevernoj Makedoniji 20 km od grada Štipa (smjer JI) i 10 km od grada Radoviša (smjer SZ) na granici tih dvaju općina. Nalazi se na granici Srpsko-makedonskog masiva i Vardarske zone te je posljedica kalcijsko-alkalijskog magmatizma na prijelazu oligocena i miocena (Volkov i sur., 2010). Dio je Alpsko-himalajskog orogenog pojasa u metalogenoj provinciji Alpe-Balkan-Karpati-Dinaridi u Lece-Halkidiki zoni (Janković, 1997). Ukupne rezerve procjenjene su na 170 Mt rude sa godišnjom proizvodnjom od 4 Mt rude sa zastupljenošću 0,25% Cu; 0,27 g/t Au i 0,1 g/t Ag (Serafimovski i sur., 2013a; 2013b). Litološke jedinice rudnika su pretkambrijski gnajsevi, paleozojski magmati i tercijarne vulkanske stijene kao proboji u gnajs. Rudnik je sačinjen od rudnih tijela Čukar (supergeni tip rudnog tijela), Centralnog rudnog tijela (CRT), Vršnik i Bunardžik.

U ovom diplomskom radu interpretirani su rezultati prikupljeni u rudnom tijelu Bunardžik sa svrhom identifikacije mineralnih asocijacija koje ukazuju na hidrotermalne alteracijske zone. Metode koje su korištene u radu su optička mikroskopija u prolaznoj svjetlosti, difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD) i pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM) s EDS detektorom.

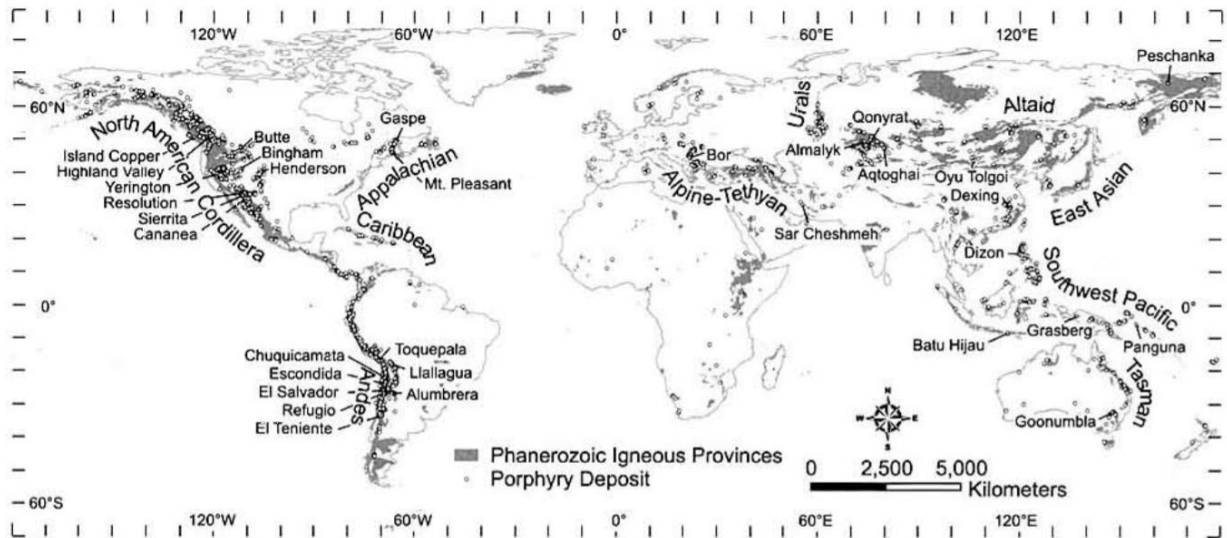
2. O porfirnim ležištima

Sustavi bakarnih porfirnih ležišta su najrašireniji tipovi mineralizacije na svijetu i zaslužni su za eksploataciju trećine godišnje proizvedenog bakra (John i sur., 2010; Sillitoe, 2010). Glavne značajke ovih sustava su hidrotermalne alteracijske zone i zoniranje minerala u samom orudnjenju (Xu i sur., 2012). Sustavi bakarnih porfirnih ležišta imaju zonalnu građu u čijem centru se najčešće nalaze porfirna Cu ± Au ± Mo ležišta, u okolnoj stijeni (domaćinu) mogu biti pohranjeni distalni skarnovi u asocijaciji: Cu-Au i Zn-Pb ± Au-skarnova, Zn-Pb-Ag ± Au ležišta i diseminiranih distalnih Au ležišta (Sillitoe, 2010).

Porfirna ležišta se definiraju kao velike stijenske mase nastale hidrotermalnim izmjenama reda veličine 10 - 100 km³; dublji dijelovi sadrže Cu ± Au ± Mo, a plići sulfidna epitermalna Au ± Ag ± Cu rudna tijela. Epitermalna ležišta ne spadaju u porfirna ležišta, ali se mogu nalaziti u istoj hidrotermalnoj ćeliji. Najčešće očuvana rudna tijela danas su kenozojske i mezozojske starosti, jer su porfirna ležišta arhajske starosti erodirana, a mlađa od njih otkrivena na površini ili plitko ispod površine.

Bakarni porfirni sustavi svijet opskrbljavaju bakrom (Cu), molibdenom (Mo), zlatom (Au), renijem (Re) i u manjem udjelu ostalim metalima (Ag, Pd, Te, Se) (John i sur, 2010).

Najčešće se pronalaze u tektonskom okruženju magmatskih zalučnih bazena i magmatskih provincija tj. subdukcijskim zonama koje su pretrpjele regionalni metamorfizam (John i sur, 2010; Sillitoe, 2010) (Slika 1). Za bakarna porfirna ležišta ključno je ekstenzijsko i koso rasjedanje koje pospješuje kretanje hidrotermalnih fluida (Sillitoe, 2010). Hidrotermalni fluidi imaju glavnu ulogu u formiranju i modificiranju rudnih ležišta te nastanku njegovih hidrotermalnih alteracija. Porfirna Cu-Au ležišta često su vezana uz kalcijsko-alkalijske ili I-tipove magmi te su specifična za kisele magme bliske subdukcijskim zonama, odnosno šošonitski magmatizam (Robb, 2005).



Slika 1. Prikaz magmatskih pojaseva i porfirnih zona prema Corbettu i Leachu (1997).

Prema Johnu i sur. (2010) rudni minerali se mogu pojavljivati supergeno i hipogeno. Supergeni fluidi se raščlanjuju na bakrene minerale nastale taloženjem iz magmatskih fluida te ih rekristaliziraju i uklapaju u okoliše nižih temperatura i stabilnije na površinskim uvjetima. Hipogeni minerali pojavljuju se venski, diseminirano ili u matriksu breča kao minerali – bornit i halkopirit jako sitnih, milimetarskih dimenzija. Supergena ležišta nastaju 'procjeđivanjem' fluida kroz rasjede i singenetske pukotine te mogu biti i do par stotina metara duboki, a najčešće nađeni minerali su malahit, azurit, samorodni bakar, halkozit, covellit i drugi. Prema Corbettu i Leachu (1997.) štokverk i vene kvarca nastaju na pukotinama stijene domaćina i prodiru dublje u strukturu stijena kroz kompleksan sustav rasjeda i pukotina pospješujući napredovanje magmatske intruzije u stijenu domaćina.

Značajke porfirnih intruzija su mafični fenokristali (hornblenda, biotit) i afanitska struktura. Česta pojava su i hidrotermalne breče u dubljim dijelovima ležišta (magmaško-hidrotermalnog tipa).

Štokovi i dajkovi bakrenih porfirnih ležišta najčešće su manji od 1 km. Uobičajeno je da se orudnjenja nalaze na dubini od 2 do 4 km. Intruzije bakra u porfirnim ležištima dolaze u fazama: rana (najveće zalihe bakra), srednja (manje zalihe), kasna i postmineralna (jalovina); mlađi dajkovi presijecaju starije.

2.1. Hidrotermalne alteracije bakarnih porfirnih ležišta

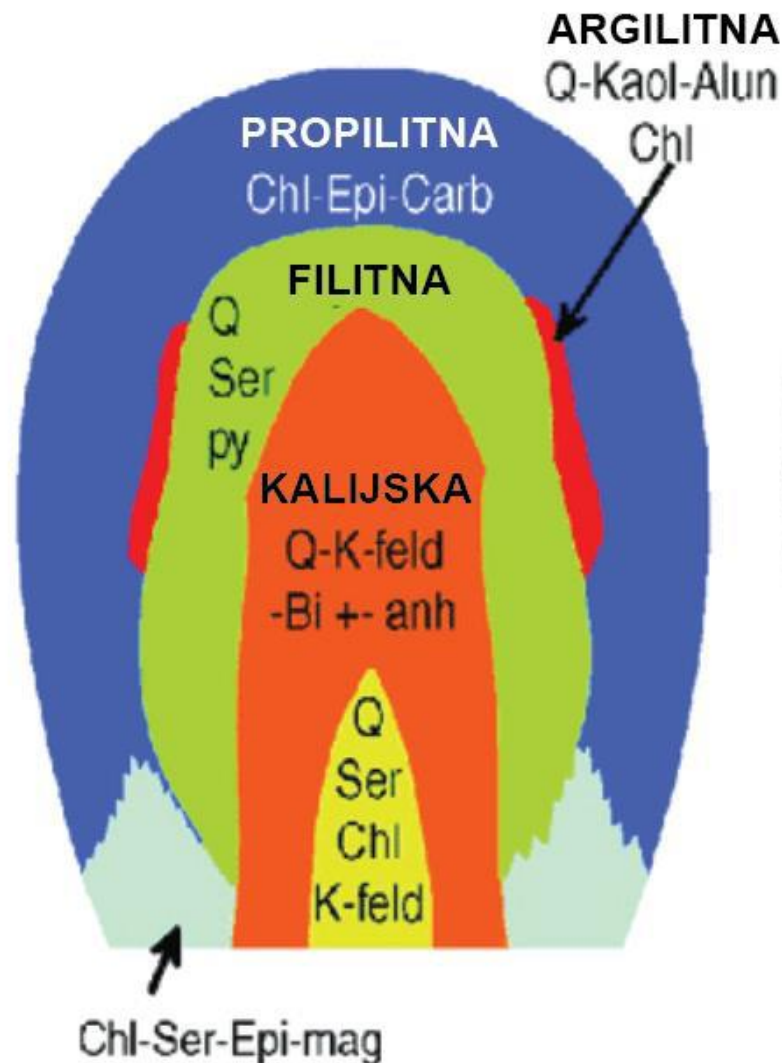
Hidrotermalne alteracije su kemijske i morfološke izmjene stijena, koje tvore bakarna porfirna ležišta, nastale djelovanjem metasomatizma (John i sur., 2010). Prema Johnu i sur. (2010) i Sillitoeu (2010) za hidrotermalne alteracije je karakteristična mineralna asocijacija vena tako da se određeni tip žila može grupirati na sljedeće načine:

- M-tip (magnetit±aktinolit)
- EB-tip (biotit)
- EDM-tip (klorit-pirit-biotit-sericit±kvarc±halkopirit)
- A-tip (kvarc-magnetit-halkopirit)
- B-tip (kvarc-halkopirit)
- D-tip (kvarc-pirit±halkopirit)

Zone hidrotermalnih alteracija koje se mogu pojavljivati u rudnom tijelu su kalijska, filitna (sericitna), propilitna, argilitna i napredna argilitna (Corbett i Leach, 1997; Robb, 2005; Sillitoe, 2010); valja spomenuti i natrijsko-alkalijsku zonu, ali nije tipična za pliće oblike ovakvih ležišta.

Kalijska alteracijska zona sadrži asocijaciju minerala kvarca, kalijskih feldspata, biotita, klorita i sericita te rijeđe anhidrita (Slika 2). Biotit je glavni kalijski mineral ove alteracijske zone nastao iz magme kao mafična mineralne faze (Corbett i Leach, 1997; John i sur., 2010). Često nastaje kao sekundarni produkt fluidom zahvaćene hornblende procesom biotitizacije. Zbog hidrotermalne konvekcije nastale kontaktnim metamorfizmom (Corbett i Leach, 1997; Sedorff i sur., 2005) takav biotit će se u daljnjem tekstu, tablicama, priložima i slikama nazivati hidrotermalnim biotitom. U sulfidnoj asocijaciji pronalaze se pirit, halkopirit i bornit, a žile koje nalazimo su EB-tip, EDM-tip, A-tip i B-tip. Kvarc se često pojavljuje u vidu štokverk vena. Bornit i halkopirit su minerali indikatori za kalijsku alteracijsku zonu, pojavljuju se češće venski nego diseminirano. Ova alteracijska zona je pozicionirana na većim dubinama te je za nju karakteristična viša temperatura i šošonitski metasomatizam sa kristalizacijom kalijskih feldspata i biotita, iako je prema Johnu i sur. (2010) često pretiskivana sa sericitnom alteracijskom zonom kalijska alteracija pojavljuje se centralnije s obzirom na intruziju, na većim dubinama i ranije u evoluciji rudnog tijela. Kalijski feldspati u

ovoj hidrotermalnoj fazi neće pretrpjeti izmjene, ali će zato plagioklasi biti podvrgnuti sericitizaciji, a amfibole će pretiskivati hidrotermalni biotit i epidot. Razvijenija kalijaska zona sugerira manje razvijenu propilitnu zonu i karakteristična je za duboke i rane faze alteracija u rudnom tijelu (Evans, 1993; Seedorff i sur., 2005).



Slika 2. Prikaz rasporeda alteracijskih zona u bakarnom porfirnom ležištu prilagođeno prema Lowelli i Guilbertu (1970.); Chl-klorit, Epi-epidot, Ser-sericit, mag-magnetit, Q-kvarc, K-feld-kalijaski feldspat, Bi-biotit, anh-anhidrit, carb-karbonat, py-pirit, kaol-kaolinit, alun-alunit

Filitna (sericitna) alteracijska zona često pretiskuje kalijasku alteraciju (Slika 2). Ova alteracijska zona je u kalcijasko-alkalijaskim intruzijama sveprisutna, karakteristična je za sulfidnu mineralizaciju na temperaturama u rasponu od 250-450°C te primarno sadrži kvarc, sericit i klorit, a žile koje nalazimo u njoj su D-tip žila. Mineral sericit je sitnozrnati filosilikat karakterističan za minerale porfirnih sustava te često dolazi sa malim udjelima kvarca, pirita i

spekularita. Sericitizacija zahvaća feldspate i biotit (mafične minerale), biotit u alteraciji ponekad može izmijeniti u rutil (Evans, 1993). D-tip žila u ovoj zoni mogu biti piritne i halkopiritne žile ili isključivo piritne žile koje se još nazivaju žilama kasnijih faza (John i sur., 2010). Mineralizacija bakra i zlata je povezana sa kloritizacijom i sericitizacijom ohlađenog intruziva kroz koji kola obogaćeni hipogeni fluid. Postepeno zoniranje klorita u sericit sugerira zakiseljavanje tokom mineralizacije (Corbett i Leach, 1997). Kalijski tinjcima u dijelovima ležišta koji su bliskiji zonama orudnjenja je sericit, dok je u distalnim dijelovima sericitne alteracijske zone smješten fengit, Fe-Mg tinjac iz reda filosilikata (John i sur., 2010).

Argilitna alteracijska zona se odlikuje pojavom minerala glina poput smektita, kaolinita i illita (Evans, 1993; Sillitoe 2010). Česta podjela prema Sillitoeu (2010) je na sericitno-glinovito-kloritnu ili sericitno-kloritnu alteracijsku zonu koja se može pojavljivati u sustavima višeg temperaturnog stanja. Pri temperaturama sustava nižim od temperatura sericitne alteracijske zone (oko 200°C) i niskim temperaturama u kiselom sustavu dolazi do izmjene amfibola u illit, a plagioklasa u kaolinit i smektit, feromagnezijski minerali alteriraju u klorit i pirit. Pirit je manje zastupljen nego u sericitnoj zoni i pojavljuje se češće venski nego diseminirano (Corbett i Leach, 1997; Seedorff i sur., 2005). Kalijski feldspati ostaju neizmijenjeni.

Napredna argilitna alteracijska zona, slijedi nastajanje propilitne alteracijske zone sa karakterističnim temperaturama nastanka do 400°C iz volatila magmatskog podrijetla koje pretiskuju kalijsku i propilitnu hidrotermalnu alteraciju ležišta (Corbett i Leach, 1997). Lučenjem alkalija i kalcija iz plagioklasa i tinjaca u slučaju da aluminijski nije mobiliziran dolazi do nastanka napredne argilitne alteracije koja bi u suprotnom bila pretežito silika koja lako sericitizira (Lowell i Guilbert, 1970; Evans, 1993). Uobičajena asocijacija sadrži kvarc i minerale glina (dikit, kaolinit, pirofilit) te u manjoj količini pirit u asocijaciji sa covellitom, digenitom, enargitom, tenantitom, alunitom, sericitom, turmalinom, topazom i dr. U okolišu niskih pH vrijednosti (niže nego u argilitnoj zoni), visokog udjela sulfida u tekućinama i viših temperatura specifično je nastajanje minerala glina. Prema Johnu i sur. (2010) u ovoj alteracijskoj zoni je karakteristična zonalnost i alteracija u neposrednoj blizini protoka fluida tj. hidrolitnoj alteracijskoj zoni. Također je moguće naći ih epitermalno i tranzicijski na oksidacijsku zonu zajedno sa argilitnom alteracijskom zonom gdje je prepoznatljiva alteracija silike (John i sur., 2010).

Propilitna alteracijska zona prepoznatljiva je po izmijeni magmatskih stijena fluidom u minerale s -OH skupinama (klorit, epidot, aktinolit; rijede: illit, sericit, smektit), karbonate (kalcit, dolomit, ankerit), sulfide i magnetit, nadalje zbog nižih temperatura i niskih pH vrijednosti pirhotit i pirit su česti minerali ove alteracijske zone. U propilitnoj alteracijskoj zoni je nije uobičajena pojava hipogenih bakarnih minerala (John i sur., 2010). Ova zona je skoro uvijek distalno od intruzije u gradacijski hladnijim uvjetima, lokalno se bliže pojavljuju aktinolit, kao sekundarni amfiboli, u asocijaciji s biotitom ili epidotom ovisno o dubini alteracije. U plićim dijelovima ova alteracija je zabilježena kao asocijacija epidota, klorita, albita i karbonata (Corbett i Leach, 1997). Biotit i hornblenda su često izmijenjeni u klorit i karbonate, a plagioklasi su često rekristalizirani u albit zbog obogaćenja fluida natrijem (Evans, 1993; Lowell i Guilbert, 1970.). Prema Sillitoeu (2010) distalni dijelovi ležišta koji se nalaze pliće i obuhvaćaju karakteristike ove zone nazivaju se kloritna alteracijska zona.

3. Pregled dosadašnjih istraživanja

Republika Sjeverna Makedonija smještena je na zapadu Balkanskog poluotoka i po Bortolottiju (2005) sačinjena je od Dinaridsko-helenidskog pojasa i Srpsko-makedonskog masiva; Dinaridsko-helenidski pojas je nadalje podijeljen na Adrijsku zonu, Ofiolitni pojas, Pelagonski masiv i Vardarsku zonu. U ovom poglavlju će se definirati Vardarsku ofiolitnu zonu i Srpsko-makedonski masiv kao dvije geološke cjeline na čijim se granicama nalazi porfirno ležište Bučim.

Vardarska zona (VZ) ili Vardarska ofiolitna zona nastala je iz Vardarskog oceana na granici Gondwane (Adrijske zone) i Laurazije. Adrijska zona je dio Gondwane sastavljen od nemetamorfoziranih tektonskih jedinica koje u podini sadrže neritske i pelagičke karbonatne sljedove, a u krovini su gornjokredni i miocenski siliciklastični turbiditi. VZ je podijeljena na Istočnu i Zapadnu jedinicu (Karamata, 2006; Burchfiel i sur., 2008; Schmid i sur., 2008) čija je sutura Sava zona; iako Schmid i sur. (2008.) potiču na potpuno napuštanje izraza Vardarska zona zbog široko prihvaćenog termina spominjati će se kroz rad kao takva. Predlaže se da se u širu primjenu uvedu izrazi Istočna Vardarska Ofiolitna jedinica i Zapadna Vardarska Ofiolitna jedinica jer su razdvojene Sava suturnom zonom. Vardarski ocean zatvoren je koncem kasne jure subdukcijom pod Gondwanu i Lauraziju (Karamata, 2006). Zapadna Vardarska ofiolitna jedinica obducira na pasivni kontinentski rub Adrijske zone, a Istočna Vardarska ofiolitna jedinica na Srpsko-makedonski masiv. Istočna Vardarska ofiolitna jedinica je prema Schmidu i sur. (2008) sadržana od ofiolita koji su posljedica suprasubdukcijskog magmatizma vulkanskog zalučnog bazena, te na njega sukcesivno dolaze magmatski intruzivi, koraljni vapnenci i kredni fliš.

Srpsko-makedonski masiv (SMM) je prema Antiću i sur. (2016) kristalinski teren izgrađen od Donjeg kompleksa i Vlasinske jedinice te se smatra da je protolit obje jedinice vulkansko-sedimentna serija. U Donjem kompleksu nađene su stijene niskog do srednjeg stupnja metamorfizma s umetcima amfibolita. U Vlasinskoj jedinici zabilježeni su facijes zelenih škriljavaca pred-ordovicijske starosti u podini i post-kambrijske sedimentne sljedove. Utvrđeni protoliti su pelitni i psamitni sedimenti te toleitni bazalti i tufovi zalučnog bazena nastali tokom kadomijske orogeneze (Antić, 2016). Donji kompleks se smatra dijelom kontinentskog magmatskog luka na rubu Gondwane, a Vlasinska jedinica je razvijena iz sedimenata akrecijskog ruba oceanskog dna. Srpsko-makedonski masiv doživio je

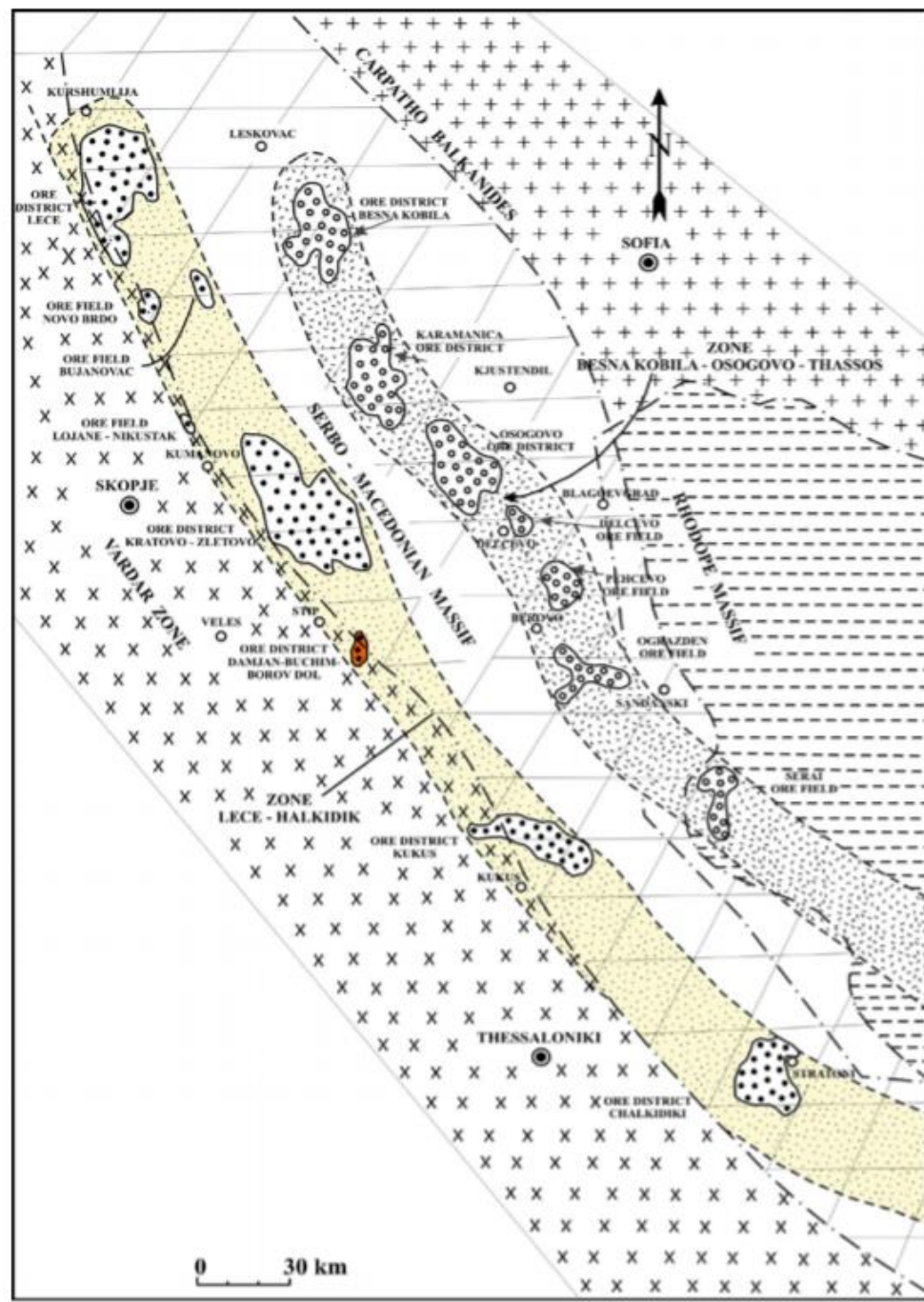
najintenzivniji metamorfizam tokom hercinske orogeneze, a najizraženija post-subdukcijska ekstenzija bilježi se tokom riftinga i otvaranja Neotetisa (Antić, 2016).

3.1. Bakarno porfirno ležište Bučim

Bučim se nalazi u Alpsko-Balkansko-Karpatško-Dinarskoj (ABCD) metalogenoj provinciji kao dio Alpsko-Himalajskog orogenskog pojasa. Vezan je uz kalcijsko-alkalijski magmatizam između dvaju kontinentskih kora u razdoblju oligocena i miocena (Janković, 1997; Heinrich i Neubauer, 2002; Volkov i sur., 2010). U tom periodu zabilježena su porfirna ležišta: Cu-Au-Mo i epitermalna Au te epitermalna Pb-Zn (Heinrich i Neubauer, 2002). Po Jankoviću (1997) srpsko-makedonska metalogena provincija razvijena je u suturnoj zoni na području nekadašnjeg Vardarskog oceana. Ova metalogena provincija sistematizirana je u 5 manjih zona od kojih Bučim pripada Lece-Halkidi metalogenoj zoni zajedno sa Pb-Zn ležištima poput Lece i Zletova (Janković, 1997; Volkov i sur., 2010) (Slika 3). Te zone su redom: Podrinje, Šumadija – Kopaonik, Lece – Halkidiki, Osogovo i Kožuf rudna provincija.

Bučim je dio BDBD rudne oblasti ABCD provincije (Slika 4). Rudna oblast zauzima površinu od 50 - 65 km² koja se dijeli na više tektonskih jedinica izloženih reversnom rasjedanju, čije je pružanje SZ-JI, nastalog kompresijom (Serafimovski i sur, 2008; Lehmann i sur., 2013). Sve intruzije BDBD rudne oblasti su bile s visokim udjelom kalija tj. šošonitski tip magmatizma, a starost im je određena na kasni oligocen (Čifiliganec, 1993; Lehmann i sur., 2013).

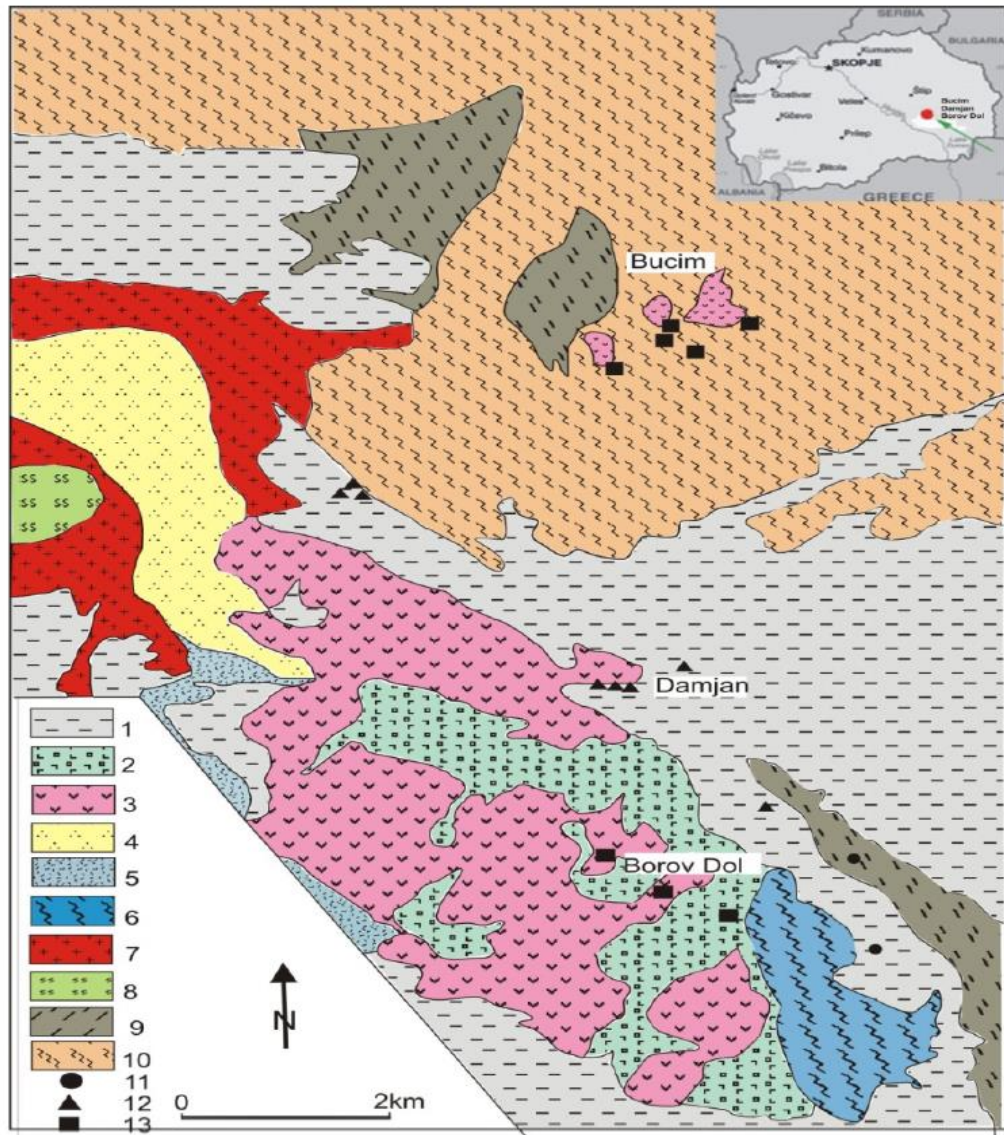
Nastajanje Bučim-Damjan-Borov dol (BDBD) rudne oblasti prethodi par stadija (Janković, 1997; Burchfiel i sur., 2008; Volkov i sur. 2010) od kojih je početni intrakontinentski rifting sjeverne Gondwane, kratkog trajanja, ishodio je stanjivanju kontinentske kore, tenzijskom rasjedanju i nastanku tektonskih graba. Nastajanje Vardarskog oceana nastupilo je nastavkom lateralnog širenja i stvaranjem oceanske kore u juri. Period subdukcije i obdukcije kasne krede i ranog tercijara obilježen je zatvaranjem Vardarskog oceana i njegovom obdukcijom gdje nastaju ofiolitni kompleksi Istočne i Zapadne Vardarske ofiolitne jedinice. Finalna faza je relaksacijsko post-kolizijsko kontinentsko okruženje gdje nastupaju vertikalni vulkanski proboji oligocenske starosti i miocenska mineralizacija u BDBD rudnoj oblasti.



Slika 3. Regionalni smještaj Bučim-Damjan-Borov dol rudne oblasti; preuzeto iz Serafimovski i sur. (2016).

Na slici označeno crvenom bojom predstavlja BDBD rudnu oblast.

Smješten 10 km SZ od grada Radoviša na granici općina Štip i Radoviš, Bučim je, iako poznato od antičkih razdoblja (Serafimovski i sur., 2016), započeo s radom 1979. godine. Nalazi se u sjevernom dijelu BDBD rudne oblasti Srpsko-makedonskog masiva.



Slika 4. Prikaz pozicije rudne oblasti BDBD (gore desno) i litološka zajednica prikazana na karti preuzeto iz Serafimovski i sur. (2016). 1-kvartarni sedimenti, 2-piroklastiti, 3-andeziti i latiti, 4-fliš, 5-karbonatiti, 6-karbonatna-škriljava serija, 7-granit, 8-serpentinit, 9-biotitni škriljavac, 10-gnajs, 11- Pb-Zn venska mineralizacija, 12- Fe-skarnska mineralizacija, 13-porfirna mineralizacija

Od svog osnutka do zatvaranja kopa i početka sanacije prošle godine rudnik je na godišnjoj bazi uspjevao proizvoditi 4 Mt rude sa zastupljenošću 0,25% Cu, 0,27 g/t Au i 0,1 g/t Ag (Serafimovski i sur., 2013a, 2013b). U rudniku je vršena eksploatacija na oksidima, sekundarnim i primarnim sulfidima. Sekundarni sulfidi kao što su halkozit i covellit eksploatirali su se u početnim stadijima rada rudnika iz supergenog rudnog tijela Čukar, dok su primarni sulfidi uglavnom halkopirit koji se vodi kao glavni i najzastupljeniji izvor bakra eksploatiran iz Centralnog rudnog tijela, Vršnika i Bunardžik. Rudnik je također koristio i

proces *leachinga*, na obližnjem jalovinskom odlagalištu, za izradu katodnog bakra za daljnju distribuciju.

Prema Serafimovskom i sur. (2016) Bučim se litološki dijeli na tri različite jedinice:

- 1) Pretkambrijske gnajseve heterogenog litološkog sastava za koji su zaslužni regionalni metamorfizam sedimentnih i magmatskih stijena, nakon kojeg slijede retrogradni procesi, pretkambrijski i jurski magmatizam, Abakuma-tip metamorfnih procesa i hidrotermalni procesi vezani uz terciarni magmatizam. Od facijesa su utvrđeni biotitni, muskovitni, amfibolitni, tinjčasti i leukokraski gnajsevi.
- 2) Paleozojske magmatske stijene pojavljuju se kao leće duž pukotina. Utvrđeni su amfiboliti s hornblendama, plagioklasima i biotit-kloritnim agregatima i serpentiniti kao metamorfozirani ostatci Vardarskog oceana.
- 3) Tercijarne vulkanske stijene, ključne za orudnjenje, pojavljuju se kao intruzije malih dimenzija u pretkambrijskim gnajsevima. Kemijski pripadaju kalcijsko-alkalijskim i alkalnim serijama. Kategorizira ih se kao latitna i latitno-andezitna tijela.

Ovaj rudnik trenutno u procesu sanacije i zatvaranja ima četiri eksploatacijski bitna rudna tijela. To su Bunardžik, Centralno rudno tijelo (CRT), Čukar i Vršnik (Slika 5). Čukar predstavlja supergenu mineralizaciju dok su ostali porfirni tip ležišta sa oskudnim mineralnim rezervama (Lehmann i sur., 2013, Serafimovski i sur., 2016):

- 1) Čukar je rudno tijelo supergenog tipa zbog čega je zastupljenost halkopirita puno manja nego u ostalima, a mineralizacija se odvija u gnajsu. Rudno tijelo je oblika leće i ne premašuje 60 metara debljine (Serafimovski i sur., 2016). Primarni minerali su halkozit i covellit, a u manjim količinama pirit, tenorit, malahit i azurit.
- 2) Centralno rudno tijelo (CRT) sadrži više od 70% mineralizacije cijelog rudnika. Dubine je od 500 metara i promjera oko 500 m čije stijene domaćini su pretkambrijski gnajsevi. Mineralizacija se pojavljuje u obliku prstena oko intruzije. Dolazi u mineralnoj asocijaciji halkopirita, pirit, magnetita, hematita, kubanita, valerita, samorodnog zlata i bornita. U rudnom tijelu je potvrđena asocijacija minerala bizmuta i selena kao što su bizmutin, galenobizmutin, krupkait, fridrihit i dr. (formule se nalaze u prilogu 1) (Serafimovski i sur., 2013b). Mineralizacija bakra je hipogena, a prekinuta je intruzijom u rudno tijelo Vršnik (Lehmann i sur., 2013, Serafimovski i sur., 2016).

- 3) Vršnik, pozicioniran istočno od Centralnog rudnog tijela i elipsoidnog oblika zanimljiv je jer je mineralizacija primarno u andezitnoj intruziji i sekundarno u gnajsu. Mineralna asocijacija u rudnom tijelu je pirit, halkozit, halkopirit, pirhotit, magnetit, covellit, ilmenit, sfalerit, enargit, malahit, bornit i ostali (formule se nalaze u prilogu 1) (Serafimovski i sur., 2013b; 2016). Prema Perkoviću (2020) definirane su kalijska, sericitna, argilitna i kloritna alteracijska zona gdje izostanak propilitne zone sugerira plitkost rudnog tijela u porfirnom sustavu.
- 4) Bunardžik, čija je stijena domaćin pretkambrijski gnajs, tvori mineralizaciju oblika konjske potkove oko andezitne intruzije. Izmjereni kutovi pod kojima se nalazi intrudirani andezita su puno oštriji nego u CRT gdje su skoro okomiti na površinu (Serafimovski i sur., 2013b). Stijena domaćin su gnajsevi iako se samo rudno tijelo nalazi na granici biotitnih škriljavaca i gnajseva (Slika 5). Mineralna asocijacija su magnetit, pirit, halkopirit, martit, ilmenit, bornit, sfalerit, zlato, pirhotit i dr., a sekundarno i supergeno se pojavljuju halkozit i covellit (formule se nalaze u prilogu 1) (Serafimovski i sur., 2013b; 2016).



Slika 5. Prikaz rudnih tijela i intruzija u Bučimu preuzeto iz Serafimovski i sur. (2013b). (1–andeziti i latiti (intruzija), 2-amfiboliti, 3-biotitni škriljavci, 4-gnajs, 5-rudno tijelo, 6-rasjedi, 7-konture rudnog tijela)

Prema Serafimovskom i sur. (2008) određeni su silikatni i rudonosni minerali :

- Amfibol – Fe-hornblenda do Mg-hornblenda
- Biotit – flogopit
- K-feldspat – sanidin
- Plagioklas – albit i oligoklas
- Pirit
- Halkopirit

4. Materijali i metode istraživanja

U ovom poglavlju će biti objašnjeno terensko istraživanje i metode korištene u laboratorijskom i analitičkom dijelu rada.

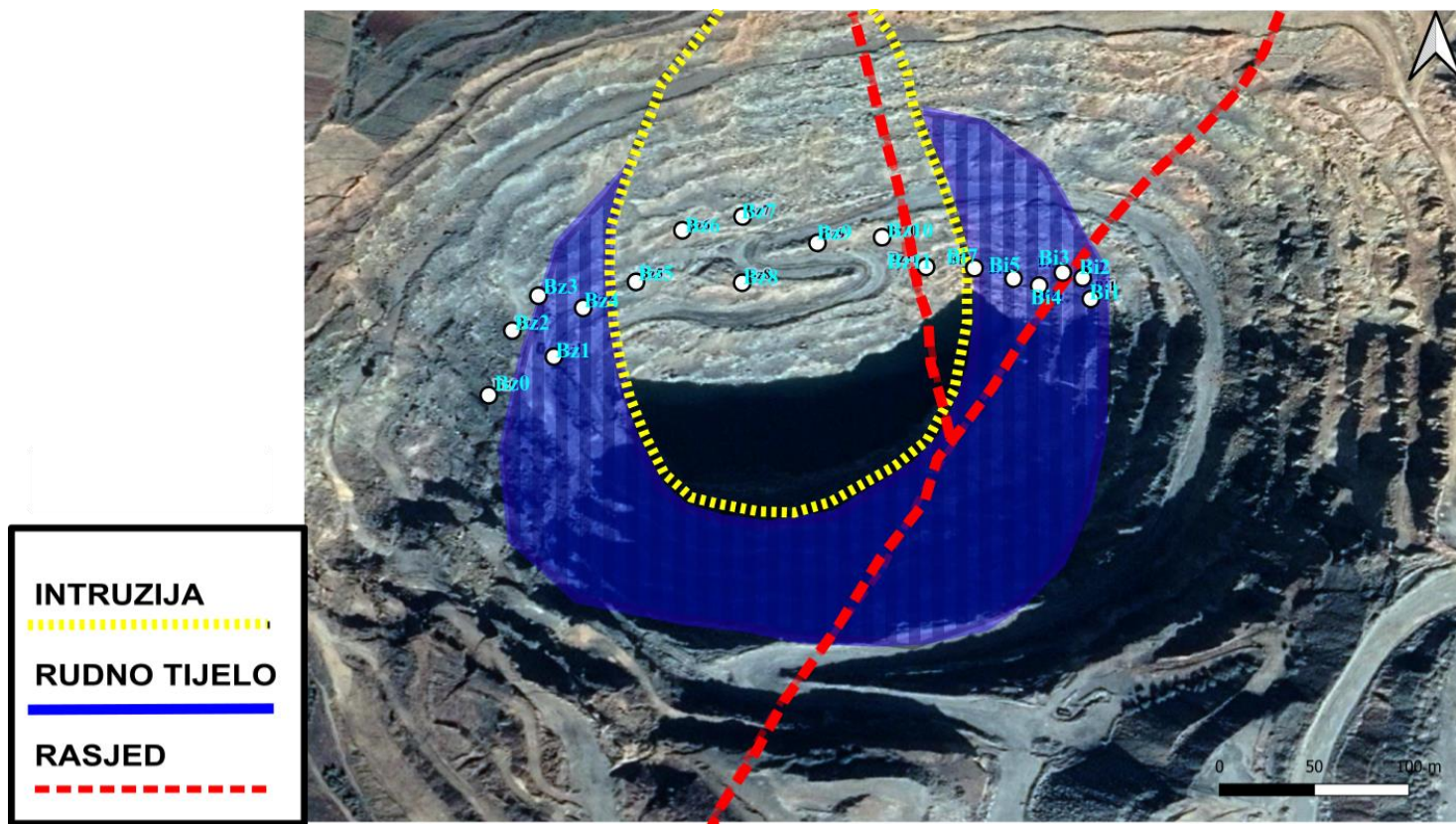
Tablica 1. Pregled uzoraka i metoda korištenih na uzorcima.

	PM	XRD	SEM	TIP UZORKA
Bi1	X		X	LEUKOKRATSKI GNAJS
Bi2		X	X	IZMIJENJENI ANDEZIT
Bi3		X		IZMIJENJENI ANDEZIT
Bi4	X		X	LEUKOKRATSKI GNAJS
Bi5		X		IZMIJENJENI ANDEZIT
Bi7	X	X		IZMIJENJENI ANDEZIT
Bz0	X		X	GNAJS
Bz1		X		IZMIJENJENI ANDEZIT
Bz2		X		IZMIJENJENI ANDEZIT
Bz3		X		IZMIJENJENI ANDEZIT
Bz4		X		IZMIJENJENI ANDEZIT
Bz5			X	IZMIJENJENI ANDEZIT
Bz6	X			ANDEZIT
Bz8	X		X	ANDEZIT
Bz9		X		IZMIJENJENI ANDEZIT

Bz10		X	X	ANDEZIT
Bz11	X	X	X	ANDEZIT

4.1. Terensko istraživanje

Terenski rad odvijao se nekontinuirano tokom rujna i listopada 2018. godine na aktivnom kopu rudnog tijela Bunardžik u rudniku Bučim. Uzorci su prikupljeni s 18 točaka i dalje tretirani u laboratoriju (Slika 6). Tijekom uzorkovanja rudno tijelo je bilo u procesu eksploatacije i miniranja te je omogućen pristup isključivo sjevernom dijelu rampe. Uzorci su birani po boji, makroskopskim značajkama i očitj izmjeni litologije. Uspješno su prikupljeni andeziti i gnajsevi sa različitim stadijima alteracije.



Slika 6. Karta rudnika s točkama uzorkovanja.

4.2. Optička istraživanja u polarizacijskoj svjetlosti

Priprema uzoraka za optičku analizu u prolaznoj svjetlosti i sama optička analiza izvršena je na Mineraloškom-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

Izradi preparata prethodilo je piljenje uzorkovanih stijena i njihovo lijepljenje na predmetna stakalca pomoću kanada balzama. Korištena je rotacijska ploča za brušenje i poliranje uzoraka marke Montasupal u kombinaciji s abrazivnim prahom finoće 90 i dodatkom vode. Prelaskom na polirno staklo koristili su se još prahovi finoće 240 i 500 do željene debljine od oko 30-tak mikrona. Rezistentniji preparati su prekrivani pokrovnim stakalcem dok su mekši i tanji ostali ogoljeni jer bi moglo doći do pucanja tokom lijepljenja i pečenja.

Za optička istraživanja korišten je polarizacijski petrografski mikroskop Zeiss AxioLab opremljen za promatranje u prolaznom svjetlu.. Koristila su se povećanja od 2,5x i 5x u ortoskopskim uvjetima bez i s uključenim analizatorom. Pri mikroskopiranju je korišten standardni mikroskopski pribor uključujući i fotodokumentaciju pomoću digitalne refleksne kamere Canon EOS 500D te njenog programa (EOS Utility) zbog kontrole kamere i snimanja putem računala. Za korekciju balansa boje služio je plavi Carl Zeiss filter preko svjetlosnog izvora, a fotosenzibilitet je prilagođen u navedenom programu.

4.3. Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD)

Priprema uzoraka za faznu analizu i sama fazna analiza odvijali su se na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

Izrada preparata se sastojala od mrvljenja stijena, na način da su uzorci izdvojeni po boji i usitnjeni u ahatnom mortaru. Zatim se uzorak pozicionirao na staklene i aluminijske nosače i mjerio na uređaju Phillips X'Pert (Slika 7).

Difraktometar je instrument namijenjen kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi na prahu ili monokristalu. Glavni dijelovi su rendgenska cijev (izvor zračenja), nosač i brojač

(detektor). Divergentne pukotine između izvora i uzorka služe za minimizaciju pozadinskog šuma (*eng.* backgrounda) i usmjeravanju rendgenskih zraka. Iz rendgenske cijevi se generiraju zrake koje pod naponom bombardiraju uzorak na nosaču. Kada je uloženo dovoljno energije, elektroni se istiskuju iz ljuske i nastaju karakteristične zrake spektra. Pomicanjem izvora zračenja i detektora, rendgenske zrake se pri udaru na uzorak reflektiraju i u slučaju rendgenske difrakcije, zabilježava se intenzitet u vidu difrakcijskog maksimuma. Rendgenska difrakcija je moguća isključivo ako je zadovoljen Braggov zakon:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl},$$

gdje je d_{hkl} -međumrežni razmak, n – pozitivan cijeli broj valne duljine λ rendgenskog zračenja, θ_{hkl} – kut difrakcije. Difrakcija nastaje na mrežnim ravninama (hkl) udaljenosti d_{hkl} isključivo za kut θ_{hkl} čija će razlika u hodu između reflektiranih zraka ravnina (hkl) biti jednaka pozitivnom cijelom broju n valne duljine λ .



Slika 7. XRD instrument korišten za kvalitativnu analizu uzoraka u prahu.

4.4. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM)

Priprema uzoraka za elektronski mikroskop i njihovo snimanje izvršeni su na Odjelu za mineralne sirovine Fakulteta prirodnih znanosti na Sveučilištu Goce Delčev u Štipu u Sjevernoj Makedoniji.

Preparati su se prije snimanja pilili na kockice stranice dužine manje od centimetra te uranjali u epoksi smolu. Naknadno poliranje i brušenje je bilo u svrhu otkrivanja željenje površine za daljnje snimanje uređajem. Preparat je također oblijepljen karbonskom trakom za poboljšanje vodljivosti.

Korišteni uređaj je Quanta 650F SEM sa BSE detektorom, Bruker 5030 X-ray detektorom i analitičkim sustavom Esprit Quantax 1.9 EDS.

Pretražni (skenirajući) elektronski mikroskop (SEM) je instrument koji koristi odbijeni snop elektrona od površine uzorka da na monitoru prikaže sliku izrazito velikog povećanja (do 100000x) u visokoj rezoluciji. Sastavljen je od elektronskog optičkog sustava (elektronskog topa, zavojnice za skeniranje, elektromagnetskih leća), komore za snimanje, sustava za vakuum i sustava za predočavanje slike i spektra. Za učitavanje slika ključni su povratno-raspršeni elektroni (BSE) i elektroni povratno raspršene difrakcije (EBSD); a za karakteristike poput reljefa, sastava i kristalografskih značajki sekundarni elektroni (SE), energetska disperzivna spektroskopija (EDS) i katodoluminiscencija (CL) (Chen i sur., 2015). BSE nastaju kada se odbijeni elektronski snop rasprši nakon udara u uzorak. Zbog razlike u atomskom broju nastaje kontrast između težih i lakših mineralnih faza. Ključno je imati dobro ispoliran uzorak da se reljef samog uzorka ne kosi sa različitim mineralnim fazama. SE su ključni za reljef minerala što je dobar indikator okoliša postanka. EDS služi za kvalitativnu i semi-kvantitativnu analizu u odnosu na djelovanje elektronskog snopa i uzorka gdje svaki element ima karakteristično zračenje čija emisija ima karakterističnu energiju. SEM opremljen EDS-om može odrediti elemente teže od bora, dok EBSD služi za analizu kristalografskih karakteristika.

Prednosti SEM-a su velika povećanja mikroskopa i visoka rezolucija kamere te jednostavna priprema uzoraka.

5. Rezultati

U ovom poglavlju izloženi su rezultati opaženi na terenu i u laboratoriju. U tablic 1. prikazane su laboratorijske metode i uzorci na kojima su korištene.

5.1. Terenska opažanja

U zapadnom dijelu rudnog tijela uočene su tri zone podijeljene po boji, opažanjima i prepoznatim mineralnim asocijacijama:

- Siva zona, u kojoj je materijal vidljivo trusan, sive boje i sitnozrnat. Zapažene su bijele žile u sivoj stijeni koje su istog sastava kao i Bijela zona. Na površini se pojavljuju pirit i halkopirit u vidu agregata i korica (Slika 8).



Slika 8. Trošne korice pirita i halkopirita koji se pojavljuju u obliku korica na stijenama.

- Bijela zona je manje trusna od prethodne Sive zone i u njoj su vidljive zlačane piritne i halkopiritne žilice milimetarskih dimenzija (Slika 9).



Slika 9. Dio bijele zone.

- Zeleno-siva zona je masnog sjaja i trusna, vidljive su alteracije i crni ksenoblasi. U šupljinama je opažen razvoj izoliranih kristala, sumnja se na amfibole, epidote i kalcit.
- U kvarcnim žilama je vidljiva mineralizacija šarene boje za koju se pretpostavlja da je bornit (paunova ruda).
- Kontakt andezita, koji u sebi sadrži alteraciju, ima razvijene kristale kvarca i razvijene heksaedre, rijede pentagonske dodekaedre, pirita koji su često nahukani. U kvarcnim žilama dolazi do mineralizacije pirita i bornita.
- Andeziti su što bliže alteracijskoj zoni to istrošeniji. Kalijski feldspat, vjerojatno sanidin istrošen je te se uočavaju sraslaci po karlovarskom zakonu, dimenzije im iznose do sedam cm (Slika 10). Od faza su vidljivi još fenokristali amfibola i biotita.



Slika 10. Oksidirani andezit sa veliki fenokristalom K-feldspata.

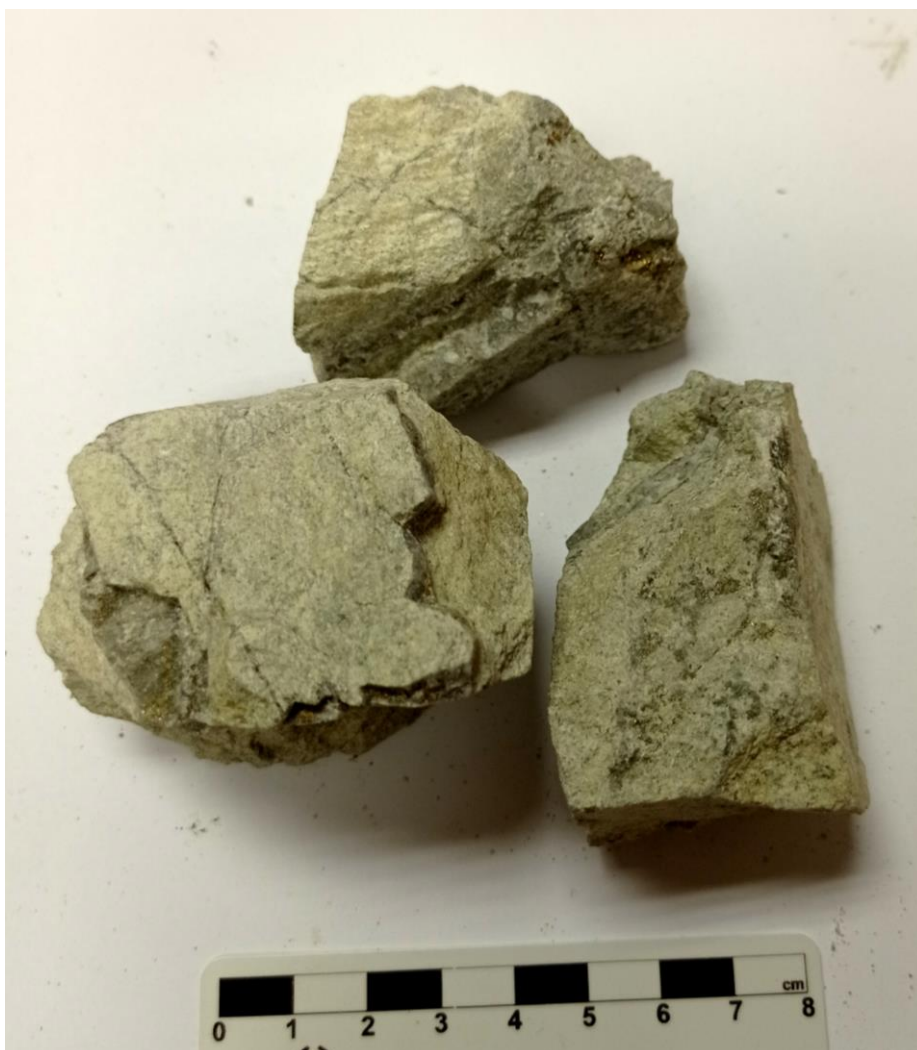
U istočnom dijelu rudnika zapaženi su:

- Andeziti, svjetliji od primjeraka iz zapadnog dijela kopa sadrže sanidin dimenzija do dva cm. Pirit se javlja u obliku korica i vidljive su uglavnom tanke kvarcne žile promjera do jednog centimetra.
- Spekularit, u kombinaciji sa razvijenim heksaedrima i koricama pirita se pojavljuje listićavo ili radijalno u andezitu. Spekularit je sitnozrnati varijetet hematita.
- Alteracijska zona je slična kao i u zapadnoj zoni, ali obuhvaća veće područje sa istočne strane i koncentriranija je na uže područje.
- U istočnom dijelu rudnika zapažena je velika žila pirita oko koje se nalazila najveća količina izmjene. Žila je bila široka 45 - 60 cm i protezala se subvertikalno. U njoj su bili razvijeni kristali pirita (heksaedri) s vidljivim prutanjima. Na dodir su bili trošni i mrvili su se u ruci.

5.2. Makroskopske značajke

Uzorak Bi1

Stijena je kompaktna i krta s vidljivim žilicama (milimetarskih dimenzija) kvarca i pirita (Slika 11). Zlačana mineralizacija očituje se u vidu korica na površini te su vidljivi sekundarni minerali bornit i pirit. Veličina zrna je sitnozrnata, ali bi se uzorak makroskopski mogao utvrditi kao leukokratski gnajs jer se nazire škriljavost.



Slika 11. Uzorak stijene Bi1 na kojoj je vidljiva mineralizacija pirita i bornita (gornji fragment) i presjecane žile (donji lijevi).

Uzorak Bi2

Uzorak Bi2 je identificiran kao izmijenjeni andezit. Bijela faza je praškasta i sadrži diseminirani i koričasti pirit te proslojke nahukanog inkrustiranog bornita (Slika 12). Siva faza u uzorku je masnija i sitnije zrnata od bijele faze. Sam uzorak je jako trusan, a mineralizacija pirita je vidljiva i u bijeloj i u sivoj fazi.



Slika 12. Na uzorku Bi2 lijeva stijena prikazuje diseminirani pirit u sivoj fazi, na srednjoj stijeni iritizaciju pirita i bornit, a na desnoj mineralizaciju pirita.

Uzorak Bi3

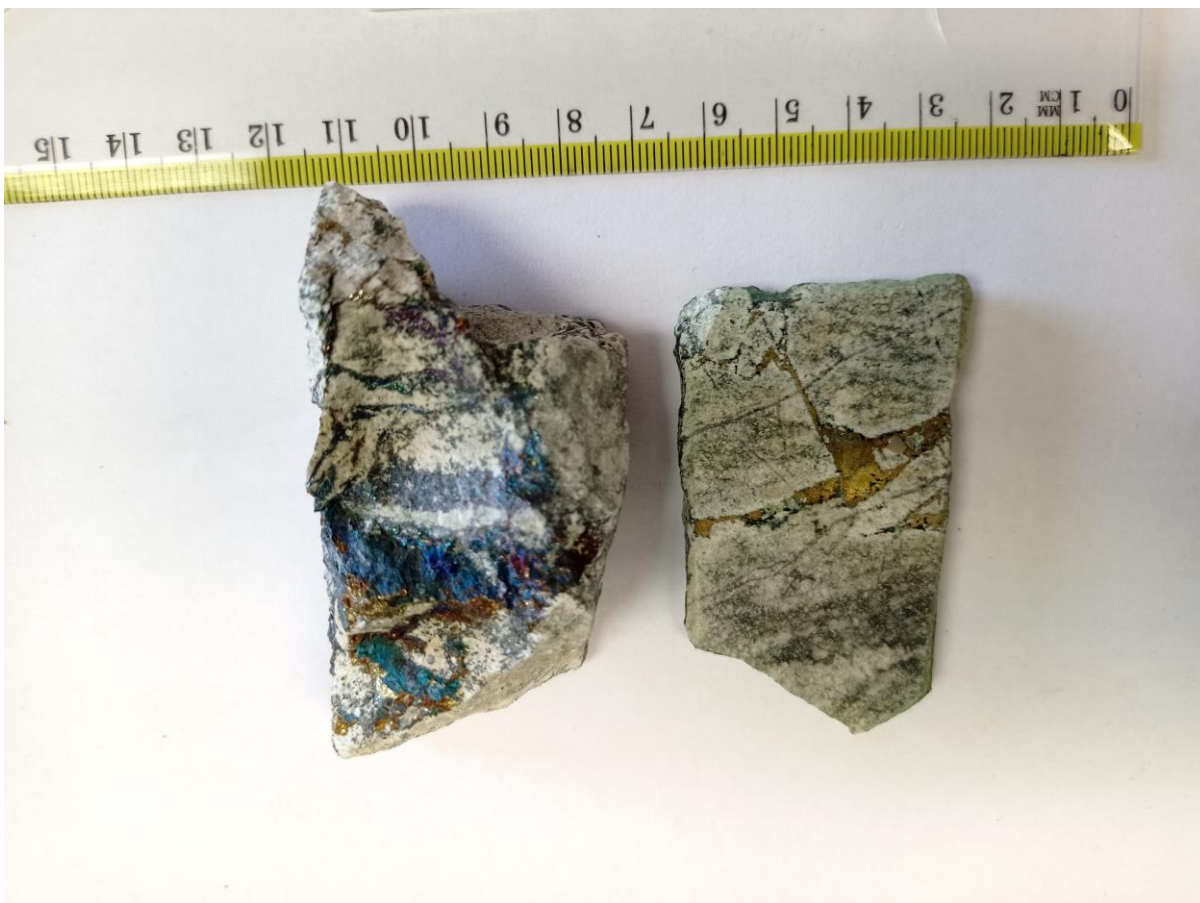
Uzorak na Slici 13 je veliki trusni agregat sa sivom, žutom i bijelom fazom. U sivoj fazi je najvidljivija mineralizacija, koričasta je i izgledom je sitnije zrnata od preostale dvije faze. Ima svilenkast sjaj na svježem lomu. Bijela faza je praškasta i na njenom prijelazu sa sivom je zamijećen plavkasto-ljubičasti agregat bornita. U žutoj fazi se vide ostatci stare razlomljene stijene. Na ovoj točki nije moguće odrediti granice faza jasno jer se često presjecaju (Slika 13). Bornit se pojavljuje diseminirano ili u obliku korica na površini stijene.



Slika 13. Uzorak Bi3 - agregat sa sivom, žutom i bijelom fazom.

Uzorak Bi4

Uzorak izgledom podsjeća na uzorak Bi1, iako je ovdje vidljiva piritna žila i izdvojeno idiomorfno halkopiritno zrno. Na lomu su vidljive karakteristične boje paunove rude tj. bornita (Slika 14 – desni uzorak). Od feldsičnih faza prepoznati su kvarc i plagioklas, a mafična faza je crno-zelenkasta, ali makroskopski neodrediva zbog veličine čestica. Stijena je izrazito kompaktna te je identificirana kao feldsični gnajs.



Slika 14. Uzorak Bi4 na kojem je vidljiva piritna žila (lijeva strana) te mineralizacija bornita i škriljavost (desna strana).

Uzorak Bi5

Uzorak Bi5 je određen kao izmijenjeni andezit, na točki uzorkovanja odlomljen je veliki trusni agregat sa bijelom, smeđom i zeleno-sivom fazom (Slika 15). Bijela faza je sitnije zrnasta od ostatka i primijećena je mineralizacija sekundarnih bakrenih minerala (bornit). Ova faza ima najkompaktnije i najmanje trusne komade. Smeđasta faza je lomljiva, ali krta. Izgledom podsjeća na uzorke Bi2 i Bi3 (Slike 12 i 13).



Slika 15. *Uzorak Bi5 alterirani andezit*

Uzorak Bi7

Uzorak Bi7 je izmijenjeni andezit zelenkasto smeđe boje (Slika 16). Masan je, trusljiv i sadrži uočljive uklopke biotita i kvarca.



Slika 16. Uzorak Bi7 na slici desno vidljiv mastan sjaj i uklopak biotita.

Uzorak Bz0

Uzorak Bz0 prikazuje sitnozrnastu škriljavost sa dominantno mafičnom fazom (Slika 17). Vidljiv je proboj kvarčnih žilica koje se pretiskuju pretežito subparalelno smjeru djelovanja pritiska.



Slika 17. Uzorak Bz0 prikazuje škriljavu teksturu i dominaciju mafične faze

Uzorak Bz1

Uzorak Bz1 je lomljiv i masnog sjaja. U pitanju je izmjena andezita jer su vidljivi ostatci ksenoblasta feldspata koji su izmijenjeni, ali je vidljivo zrno. Sporadično je vidljiv vlaknasti agregat na površini uzorka, a u šupljinama je primijećena mineralizacija zlatne i šarene faze koje su identificirane kao pirit, bornit i iritizacija piritu koja može biti zagasito crna ili šarena. Uzorak je pretežno sive boje, iako su vidljive smečkasta i zelena faza, crt mu je tamno zelen. Na uzorku je uočeno mikroboranje, ali na terenu nije bilo primijećeno u vidu većih dimenzija (Slika 18).



Slika 18. Uzorak Bz1 na kojem je vidljivo blago mikroboranje (desno).

Uzorak Bz2

Na istoj točki nađene su alterirani i krti andezit što je možda posljedica miniranja. Krti andezit je prošaran žilama kvarca i pirita dimenzija do dva centimetra u kojoj se diseminirano mogu naći zrna pirita, premala za identifikaciju habitusa. Alterirani andezit u sebi sadrži ostatke zrna feldspata, sporadično je vidljiv šareni agregat koji je vjerojatno bornit (Slika 19).



Slika 19. Uzorak Bz2 ima koričastu sivu fazu (lijevo), a lijevo je kompaktni primjer andezita sa iste točke.

Uzorak Bz3

Uzorak je bijele boje i izrazito praškast, a u njemu je vidljiva zlačana i šarena mineralizacija koja ukazuje na pirit, halkopirit i bornit (Slika 20). Uzorak stijene je dosta rezistentan i ne puca lako kao ostali alterirani primjerci. Mineralizacija se očituje kao agregat (bornit) i kao idiomorfna zrna sa svojim karakterističnim prutanjima (heksaedri pirita).



Slika 20. Uzorak Bz3 prikazuje bijelu praškastu fazu i mineralizaciju pirita (lijevo i desno).

Uzorak Bz4

Uzorak Bz4 je izmijenjeni andezit, vidljivi su ksenoblasti feldspata koji su izmijenjeni u minerale glina. Sama stijena je trusna i lomljiva te masnog sjaja. Matriks je zelenkaste boje i vidljivi su relikti amfibola i biotita (Slika 21). Biotiti su razvijeni minerali klasične kalavosti po pinakoidu.



Slika 21. Uzorak Bz4 je izmijenjeni andezit na kojem su vidljivi ksenoblasti amfibola (lijevo) i izmijenjena andezita (desno).

Uzorak Bz5

Stijena izgledom podsjeća na slejt. Homogenog je izgleda i crne boje, izrazito masnog sjaja te je vidljiva škrljavost nastala pod utjecajem pritiska (Slika 22). Kompaktna je, ali niske tvrdoće (guli se noktom).



Slika 22. *Uzorak Bz5 vidljiva je škrljavost (lijevo) i kompaktnost (desno).*

Uzorak Bz6

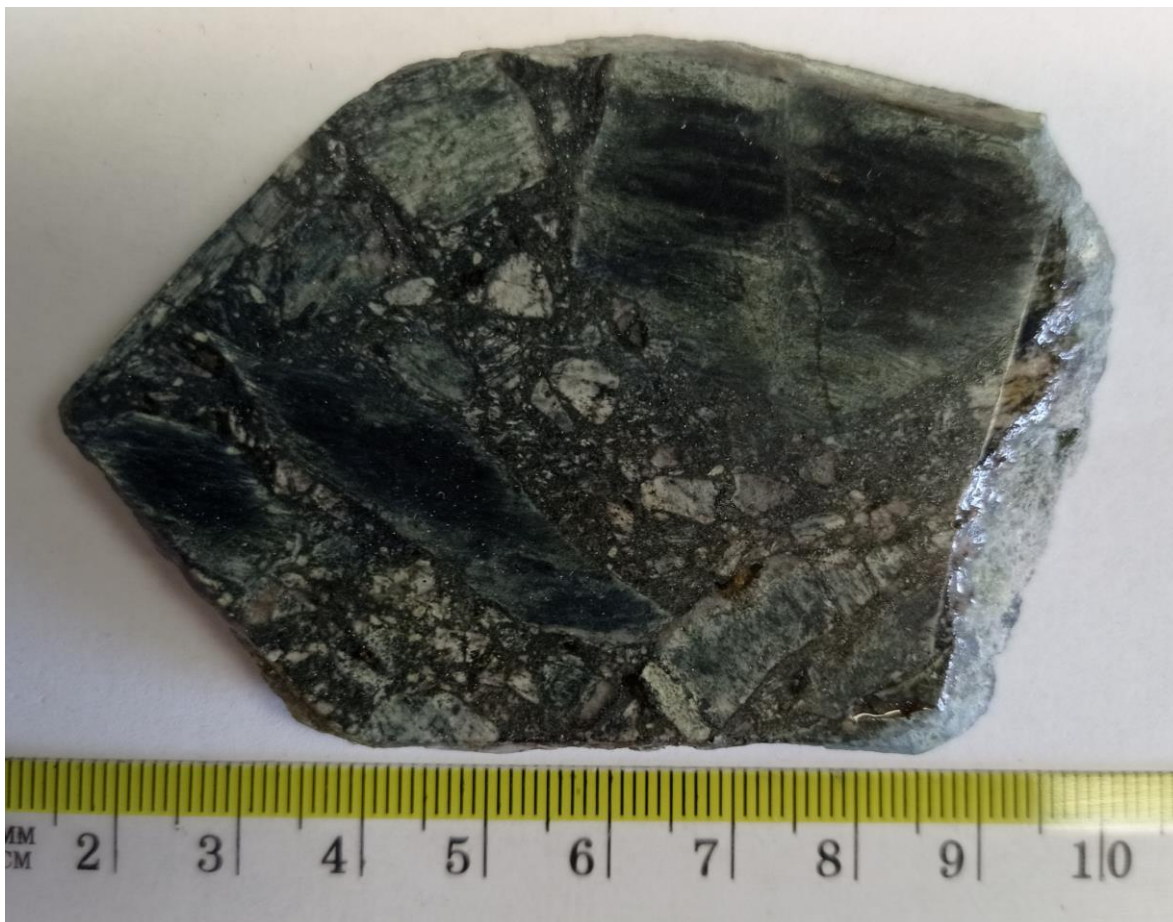
Uzorak Bz6 je slabo izmijenjeni andezit, na površini uzorka je vidljiva izmjena feldspata (Slika 23). Jasno se vide izduženi štapići amfibola. Uzorak je jako sitnozrnat, iako je moguće raspoznati faze.



Slika 23. *Uzorak je slabo izmijenjeni andezit sa vidljivom površinskom mineralizacijom u obliku korice (srednji fragment).*

Uzorak Bz8

Stijena je identificirana kao andezit, razvijenijih porfiroblasta od uzorka Bz6. Vidljiva je blaga izmjena feldspata na površini preparata (Slika 24). Fenokristali su do tri cm u promjeru. Zrna feldspata su veća od zrna amfibola koji imaju karakteristični izgled izduženih prizmi.



Slika 24. *Uzorak Bz8 andezita porfirne strukture.*

Uzorak Bz9

Izmijenjeni andezit sadrži tri faze: pistacija zelenu fazu, sivu fazu koja dolazi u obliku korica na površini i bež fazu u kojoj su uočeni fragmenti izmijenjenih feldspata (Slika 25). Sporadično su vidljivi agregati minerala glina koji su izmijenjeni iz feldspata. Uzorak je jako trusan i lomljiv. U šupljinama vidljivi su kristali biotita tipične kalavosti po pinakoidu.



Slika 25. U uzorku Bz9 vidljiva je bijela faza (lijevo) i siva faza ispod koje se nazire zelena faza (desno).

Uzorak Bz10

Andezit na slici 26 ima fenokristale vidljive golim okom, dimenzija par milimetara. Vidljive faze su kvarc, feldspat, amfibol i biotiti. Feldspati su blago kloritizirani.



Slika 26. Uzorak Bz10 vidljive afanitske strukture.

Uzorak Bz11

Andezit na slici 27 nije pretjerano izmijenjen. Fenkristali su razvijeniji nego u uzorku Bz8, uočljivi su sraslaci po karlovarskom zakonu (K-feldspati). Površinski se uočavaju male izmjene pod utjecajem atmosferilija, makroskopski određene faze su amfibol, biotit, kvarc, K-feldspat i plagioklas.



Slika 27. *Uzorak Bz11 pokazuje tipičnu porfirnu strukturu.*

5.3. Mikroskopske značajke

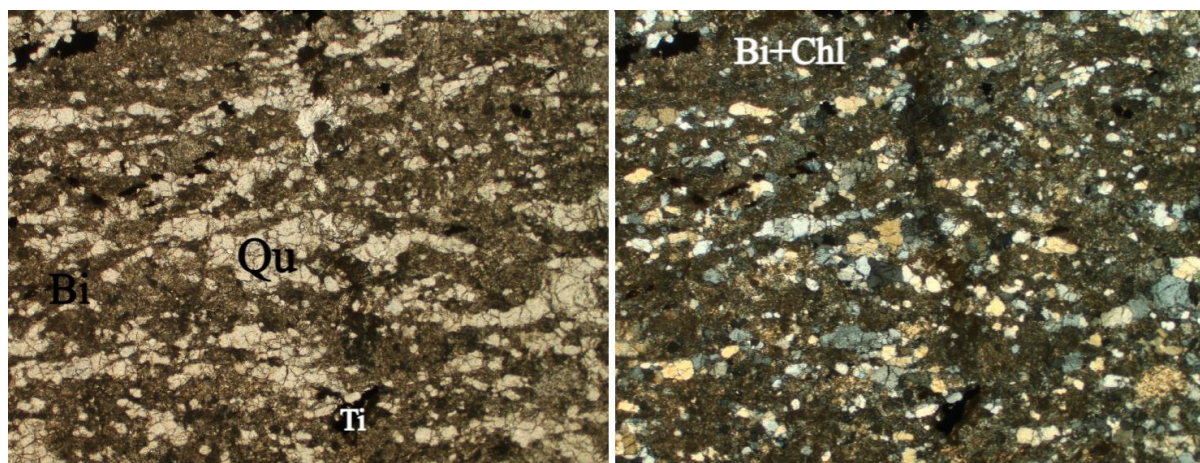
Mikroskopski su ispitani preparati uzoraka Bi1, Bi4, Bi7, Bz0, Bz6 i Bz8 (Prilog 2).

Uzorak Bi1

Uzorku Bi1 uzeta su dva presjeka imenovana Bi1-1 i Bi1-2. Određen je kao tinjčasti gnajs prošarane škrljave teksture u kojoj je dominantnija mafična faza. Izdvojene faze u preparatu su kvarc i biotit, a prepoznati su i plagioklasi i klorit te opàki mineral. Teško je odrediti granice između mafične i felsične faze zbog veličine čestica.

Kvarc se pojavljuje u preparatu u obliku žila, matriksa i izoliranih zrna. Kvarcne žile su ispresijecane opàkim žilama pirita. Zrna kvarca su alotriomorfna i pokazuju *subgraining* i *bulging*.

Biotit je glavni predstavnik mafične faze te se pojavljuje kao hidrotermalni agregat i mineralno zrno karakterističnog pleokroizma (svijetlo smeđe-tamno smeđe) (Slika 28). Uz biotit je vidljiv i klorit (prepoznatljiva interferencija u sivoj boji 2. reda).



Slika 28. Uzorak Bi1-1 bez analizatora (lijevo) i sa analizatorom (desno). Qu-kvarc, Bi-biotit, Ti-titanit, Chl-klorit (Širina vidnog polja: 2,5x=5,3mm)

Uzorak Bi4

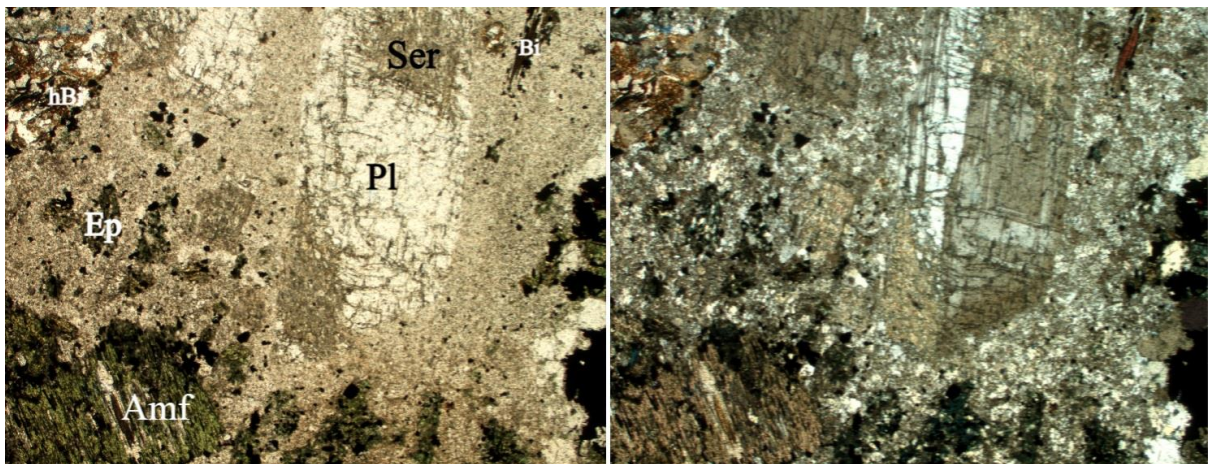
Uzorak Bi4 je izmijenjeni andezit afanitske porfirne strukture sa fazama kvarca, plagioklasa, kalijevih feldspata, amfibola, biotita i matriksa sericita, biotita i klorita (Slika 29).

Kvarc je rekristaliziran i vidljivi su *bulging* i *subgraining*. Zrna su alotriomorfna i izrazito sitnozrnata.

Amfibol, utvrđen kao hornblenda, ima pleokroizam iz žute u zelenu boju, gdje očuvano mineralno zrno pokazuje stupasti kratkoprizmatski habitus, ali većinom su vidljive izmjene u klorit i epidot.

Kalijevski feldspat, utvrđen kao sanidin, makroskopski je vidljivih dimenzija i blago sericitizirao u pukotinama i na rubovima razlomljenog zrna.

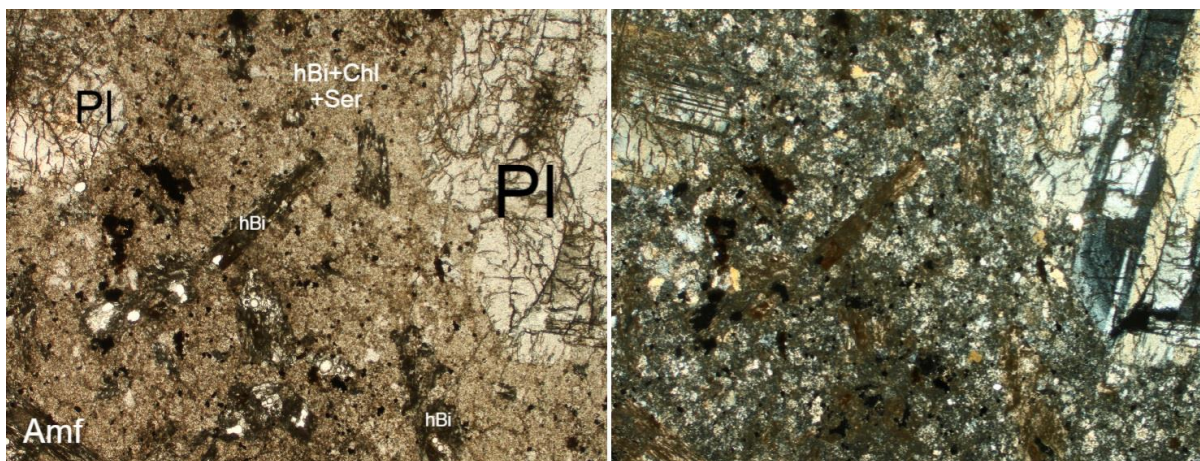
Plagioklasi su jako sericitizirali. Biotit se pojavljuje u obliku štapića karakterističnog pleokroizma iz svijetle u tamnu smeđu, ali i u obliku hidrotermalnog agregata.



Slika 29. Prikaz teksture uzorka Bi4 bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno). Amf-amfibol, Ep-epidot, Pl-plagioklas, Ser-sericit, Bi-biotit, hBi-hidrotermalni biotit (Širina vidnog polja: 2,5x=5,3mm)

Uzorak Bi7

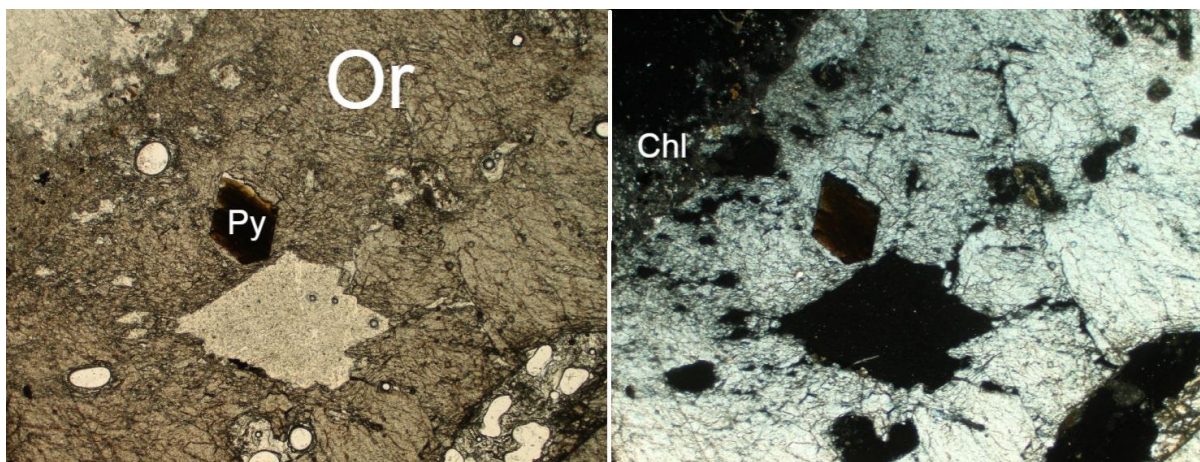
Uzorak Bi7 je izmijenjeni andezit očuvane porfirne strukture (Slika 30). U preparatu su prepoznate faze K-feldspata, plagioklasa, biotita, kalcita, klorita i matriksa u kojem je prepoznat hidrotermalni biotit i sericit.



Slika 30. Preparat uzorka Bi7 vidljive je porfirne strukture i sastava matriksa bez (lijevo) i s (desno) analizatorom. Amf-amfibol, Pl-plagioklas, hBi-hidrotermalni biotit, Chl-klorit, Ser-sericit (Širina vidnog polja: 2,5x=5,3mm)

Zrna plagioklasa su hipidiomorfna, dimenzija oko tri mm, sericitizirana i kloritizirana u pukotinama te na rubovima. Vidljiva je laminirana građa gdje su izabrana tri zrna kojima je izmjeren kut kosog potamnjenja koji u prosjeku iznosi $11,5^\circ$ što ukazuje na oligoklas.

Veliko zrno kalijevog feldspata je veličine oko sedam mm i ima opake uklopke pirit, zrno je neizmijenjeno ili minimalno izmijenjeno (Slika 31). Biotit dolazi hidrotermalno i kao neizmijenjeni prizmatski štapići. Klorit je zapažen kao vlaknasti agregat sporadično u preparatu. Matriks je načinjen od hidrotermalnog biotita i sericita. Sericit se vidi kao žive interferencijske boje 2. reda.

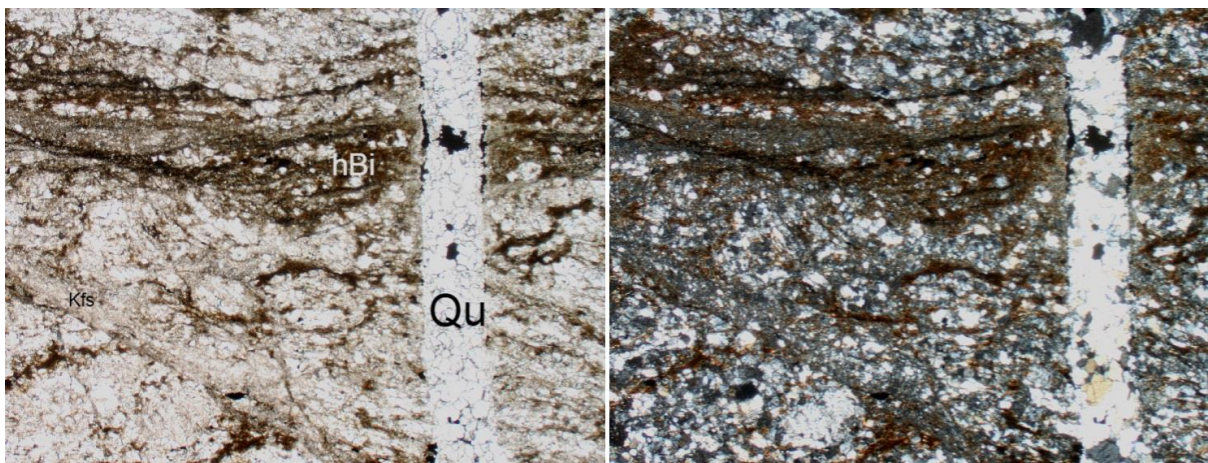


Slika 31. Zrno ortoklasa i uklopci u njemu. Or-ortoklas, Py-pirit, Chl-klorit (Širina vidnog polja: 2,5x=5,3mm)

Uzorak Bz0

Preparat uzorka Bz0 je biotitni škriljavac u kojem su prepoznate faze kvarca, biotita i feldspata. Stijena je izrazito škriljava i u njoj je vidljivo više smjerova kompresije zbog mikroboranja. Mafična faza prevladava nad felsičnom fazom te su uočene kvarcne žile koje presijecaju škriljavost i međusobno se pretiskuju. Preparat je vrlo sitnozrnat, pa su kontakti između mafične i felsične faze teški za uočiti (Slika 32).

Zrna kvarca se nalaze u felsičnoj fazi preparata i u A-tipu žila. Alotriomorfna su, a na kontaktima su uočena ispupčenja i rotacija podzrna kao znak niskotemperaturne rekristalizacije. Biotit je prepoznat zbog tipičnog pleokroizma iz svijetle u tamno smeđu, te se pojavljuje u obliku EB-tipa žila.



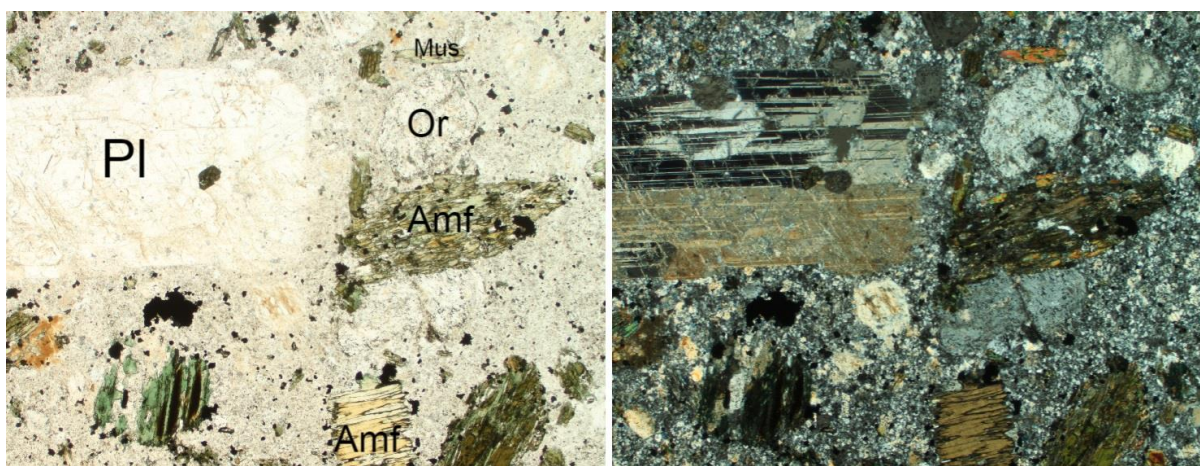
Slika 32. Preparat uzorka Bz0 vidljive škriljavosti i A-tip žile koja pretiskuje u smjeru djelovanja pritiska bez (lijevo) i sa (desno) analizatorom. Qu-kvarc, hBi-hidrotermalni biotit, Kfs-kalijski feldspat (Širina vidnog polja: $2,5 \times 5,3 \text{ mm}$)

Uzorak Bz6

Preparat uzorka Bz6 je afanitske porfirne strukture. Prepoznate izdvojene faze su plagioklas, K-feldspat, hornblenda te sporadično zrna biotita, apatita i kalcita. Matriks je rekristalizirani kvarc (Slika 33).

Plagioklasi su izdužene tankopločaste prizme makroskopski vidljivih dimenzija, pojavljuju se i lamelarno i undulozno. Mjerenjem kuta kosog potamnjenja po albitnom zakonu na pet različitim zrna utvrđen je udio anortitne komponente do 10% što sugerira da se radi o albitu ili oligoklasu. Zrna K-feldspata su stupasto prizmatska hipidiomorfna zrna, niskog reljefa i puno manjih dimenzija od plagioklasa u preparatu.

Zrna hornblende su prizmatična hipidiomorfna do alotriomorfna, karakterističnog pleokroizma iz svijetlo žute u travnato zelenu.

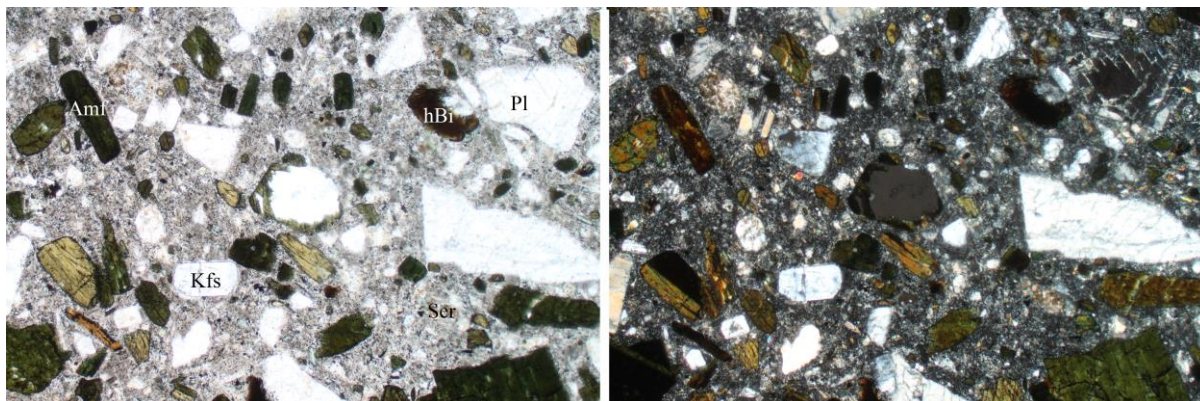


Slika 33. Uzorak Bz6 pokazuje fenokristale i matriks (porfirnu strukturu). Pl-plagioklas, Or-ortoklas, Mus-muskovit, Amf-amfibol (Širina vidnog polja: 2,5x=5,3mm)

Uzorak Bz8

Uzorak Bz8 je neizmijenjeni andezit porfirne strukture sa prepoznatim fazama hornblende, kalijevih feldspata i biotita, sporadično je prepoznat i muskovit (Slika 34). Svi fenokristali su puno manji nego u ostalim uzorcima ovog tipa, ali i manje izmijenjeni.

Zrna hornblende su idiomorfna do hipidiomorfna te je zapažen pleokroizam iz svijetlo žute u zelenu boju. Plagioklasi su blago sericitizirani u obliku strija, hipidiomorfnog do alotriomorfnog oblika. Biotit se pojavljuje u obliku zrna biotita i hidrotermalno te su zrna izduženih prizmatskih formi bez vidljive kalavosti.



Slika 34. Uzorak Bz8 na kojem je jasno vidljiva porfirna struktura. Amf-amfibol, hBi-hidrotermalni biotit, Kfs-kalijski feldspat, Pl-plagioklas, Ser-sericit (Širina vidnog polja:2,5x=5,3mm)

5.4. Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD)

Difrakcijom rendgenskih zraka na prahu snimljeni su uzorci Bi2, Bi3, Bi5, Bi7, Bz1, Bz2, Bz3, Bz4, Bz9 (Prilog 2), Bz10, a glavne zabilježene faze su navede u tablici 2.

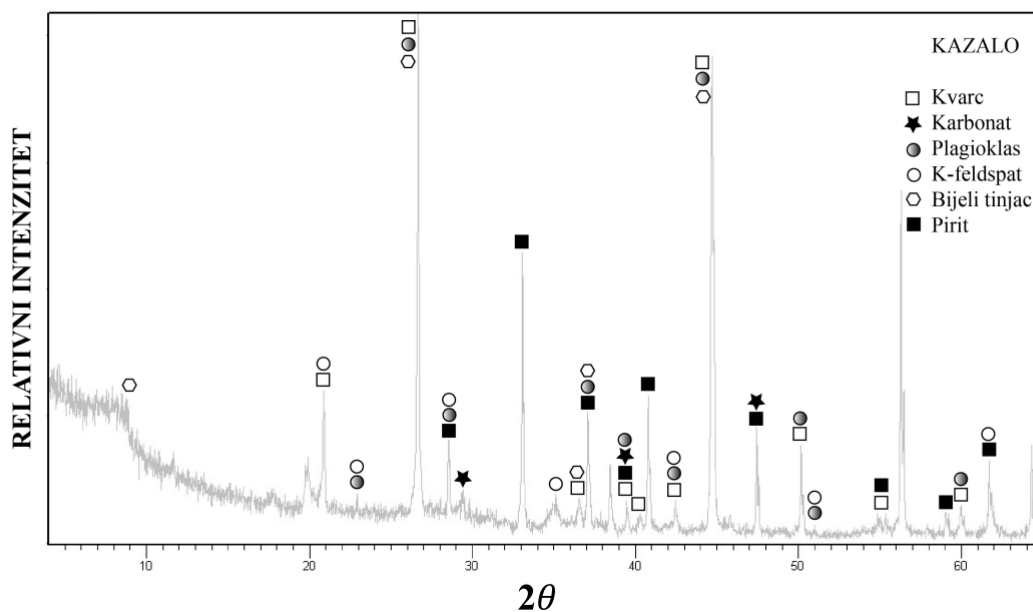
Tablica 2. Prikaz faza koje se pojavljuju u svakom uzorku snimljenom na XRD-u. Qu-kvarc, Car-karbonat, Pl-plagioklas, Kfs-kalijski feldspat, BT-bijeli tinjac, Py-pirit, Chpy-halkopirit, Il-illit, Il-Smec-illit-smektit, Chl-klorit, Bi-biotit

	Qu	Car	Pl	Kfs	BT	Py	Chpy	Mag	Il	Il-Smec	Chl	Bi
Bi2-sivo	X	X	X	X	X	X						
Bi2-bijelo	X	X		X	X	X						
Bi2-ljubi	X					X	X					
Bi3-siva	X				X	X		X				
Bi3-bež	X	X	X	X	X							
Bi3-bijela	X		X			X			X			
Bi5	X				X	X						
Bi7	X	X	X	X						X		
Bz1-siva	X		X	X	X			X			X	
Bz1-žuta	X	X	X	X					X		X	
Bz2	X		X	X					X		X	
Bz3	X	X		X	X	X						
Bz4	X		X	X					X		X	X
Bz9-siva	X	X		X		X					X	
Bz9-zele	X	X		X							X	
Bz10	X	X	X	X							X	

Uzorak Bi2

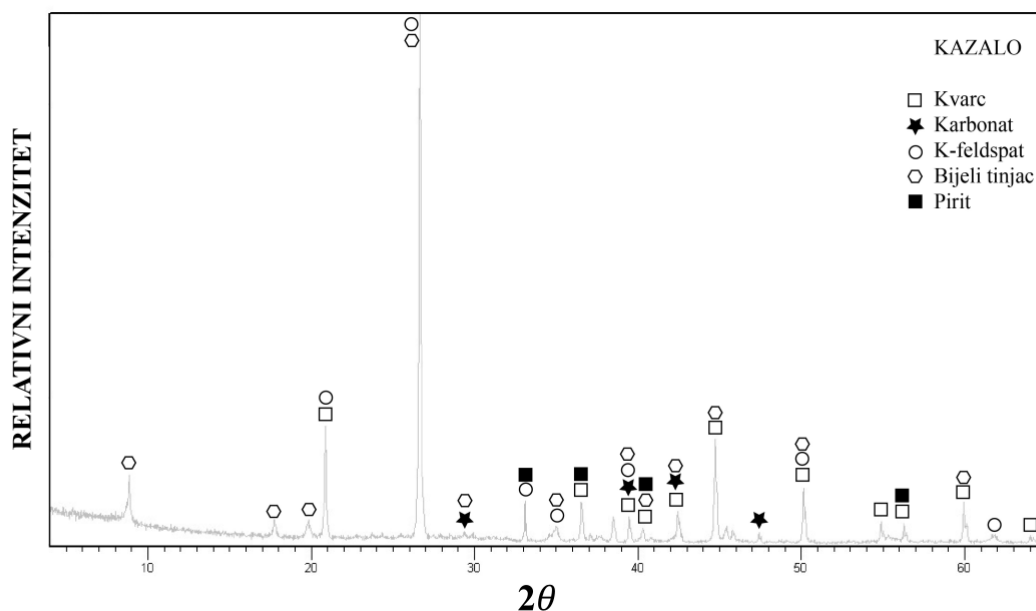
U slučaju točke Bi2 uzeto je više uzoraka sa primjerka na Slici 12. Faze su podijeljene u sivu, bijelu (najzastupljenija) i ljubičastu (mineralna faza) (Tablica 2).

U uzorku Bi2-sivo (siva faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, karbonata, plagioklasa, K-feldspata, bijelog tinjca i pirita (Slika 35).



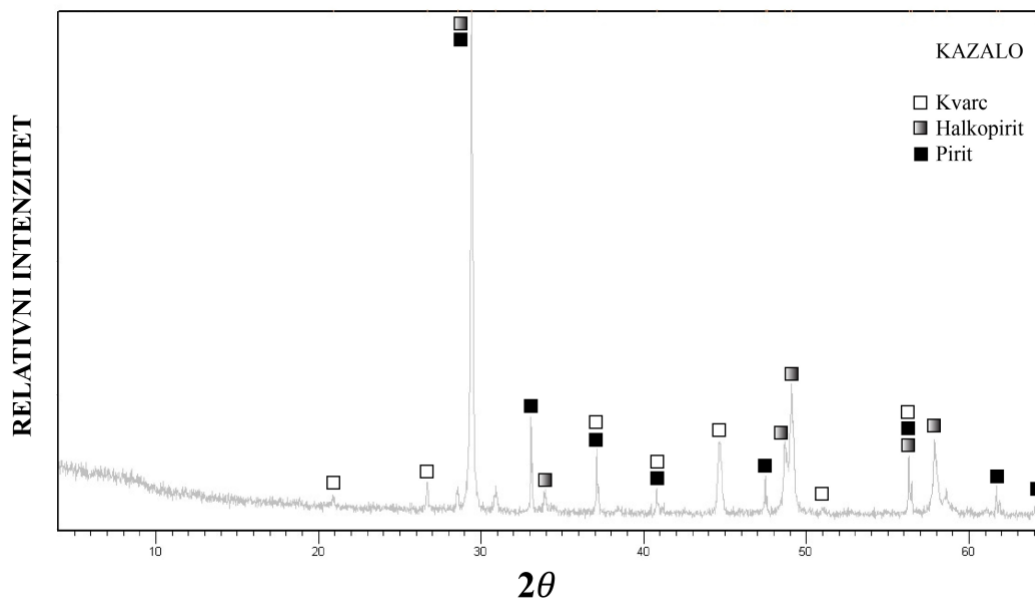
Slika 35. Difraktogram snimljen iz uzorka Bi2-sivo (siva faza).

U uzorku Bi2-bijelo (bijela faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, karbonata, K-feldspata, bijelog tinjca i pirita (Slika 36).



Slika 36.. Difraktogram snimljen iz uzorka Bi2-bijelo (bijela faza).

U uzorku Bi2-ljubi (ljubičasta faza) žile u izmijenjenom andezitu je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, halkopirita i pirita (Slika 37).

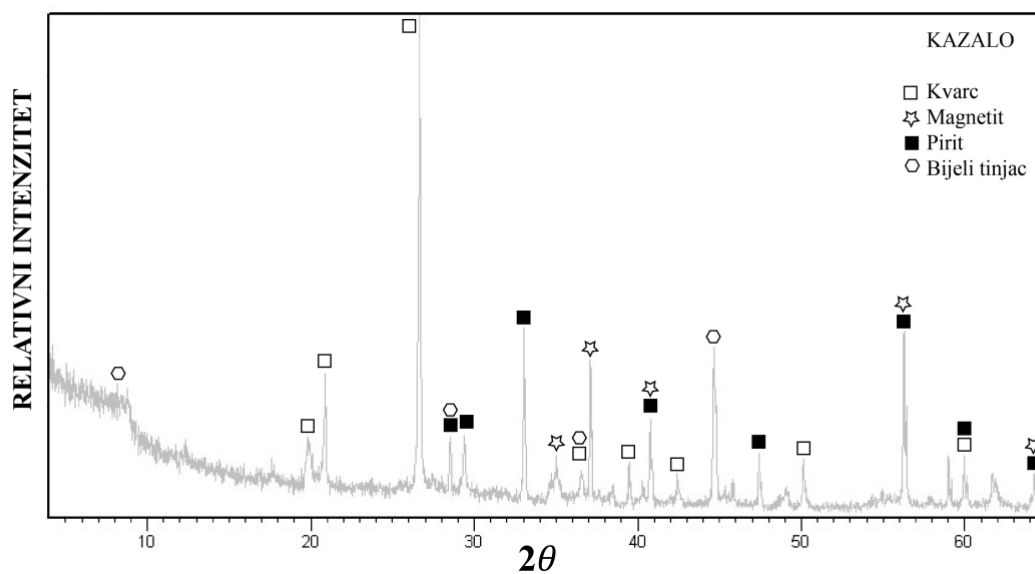


Slika 37. Difraktogram snimljen iz uzorka Bi2-ljubi (ljubičasta faza).

Uzorak Bi3

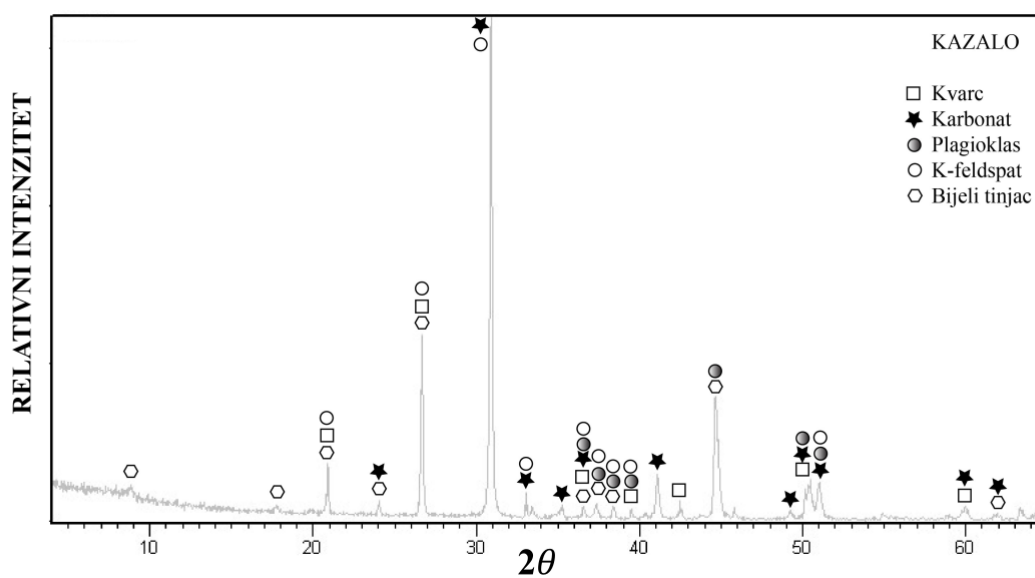
Uzorak Bi3 s točke Bi3 je, kao i Bi2, sniman u više različitih faza podijeljenih po bojama (siva, bijela i bež faza) (Tablica 2).

U uzorku Bi3-siva (siva faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, magnetita, bijelog tinjca i pirita (Slika 38).



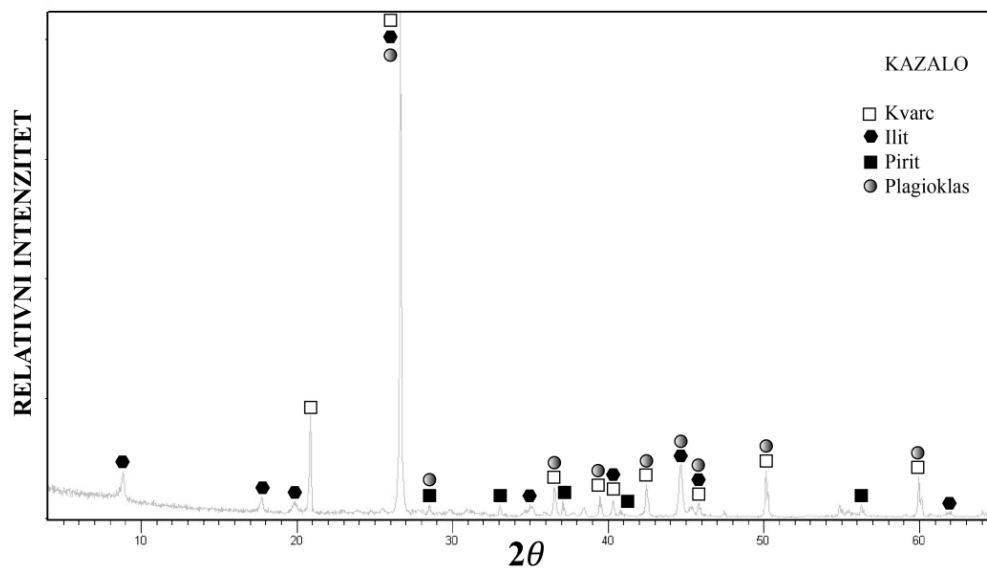
Slika 38. Difraktogram snimljen iz uzorka Bi3-siva (siva faza).

U uzorku Bi3-bež (bež faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, karbonata, plagioklasa K-feldspata i bijelog tinjca (Slika 39). U uzorku je prepoznato i zlato.



Slika 39. Difraktogram snimljen iz uzorka Bi3-bež (bež faza).

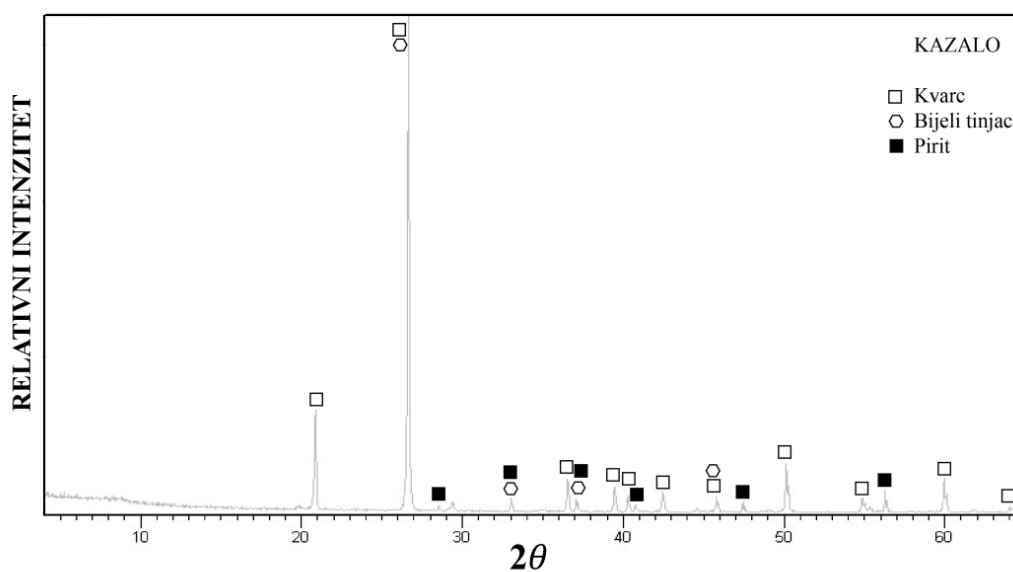
U uzorku Bi3-bijela (bijela faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, illita, plagioklasa i pirit (Slika 40).



Slika 40. Difraktogram snimljen iz uzorka Bi3-bijela (bijela faza).

Uzorak Bi5

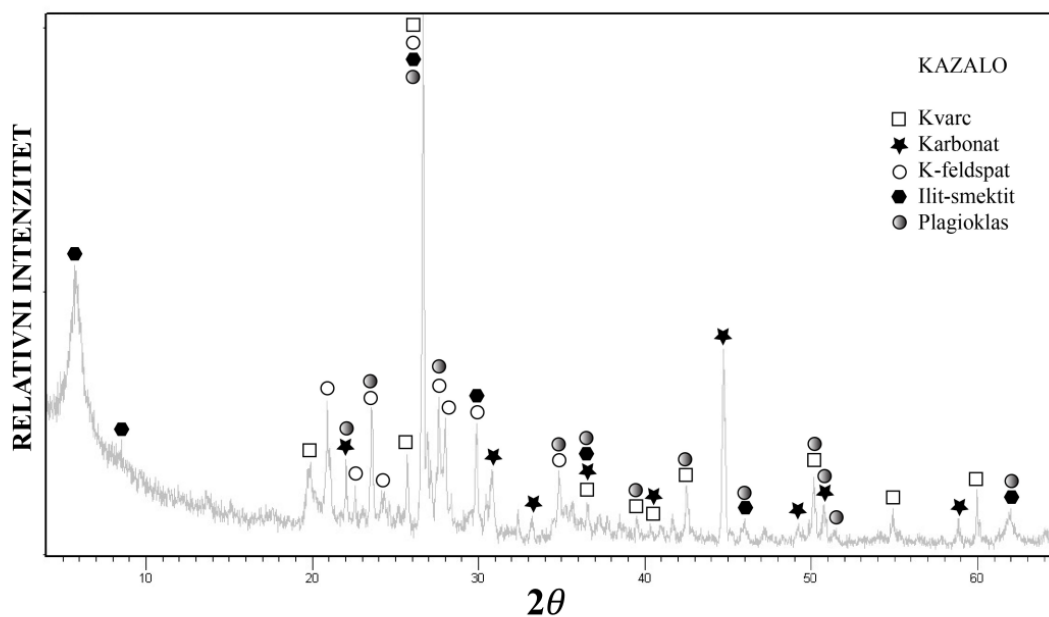
U uzorku Bi5 izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, bijelog tinjaca i pirit (Slika 41).



Slika 41. Difraktogram snimljen iz uzorka Bi5.

Uzorak Bi7

U uzorku Bi7 izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, karbonata, K-feldspata, illita-smektita i plagioklasa (Slika 42).

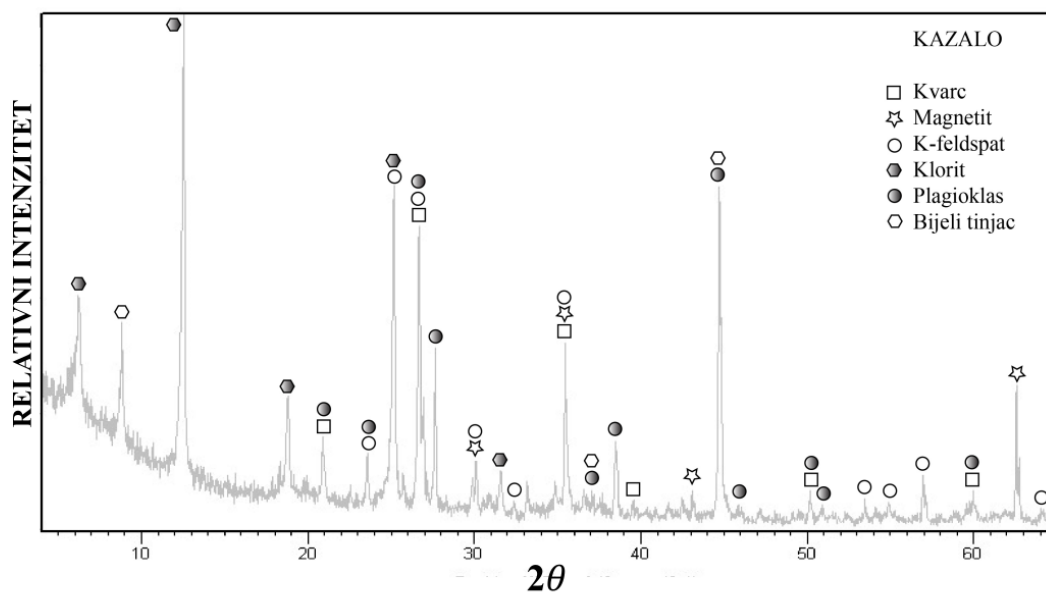


Slika 42. Difraktogram snimljen iz uzorka Bi7.

Uzorak Bz1

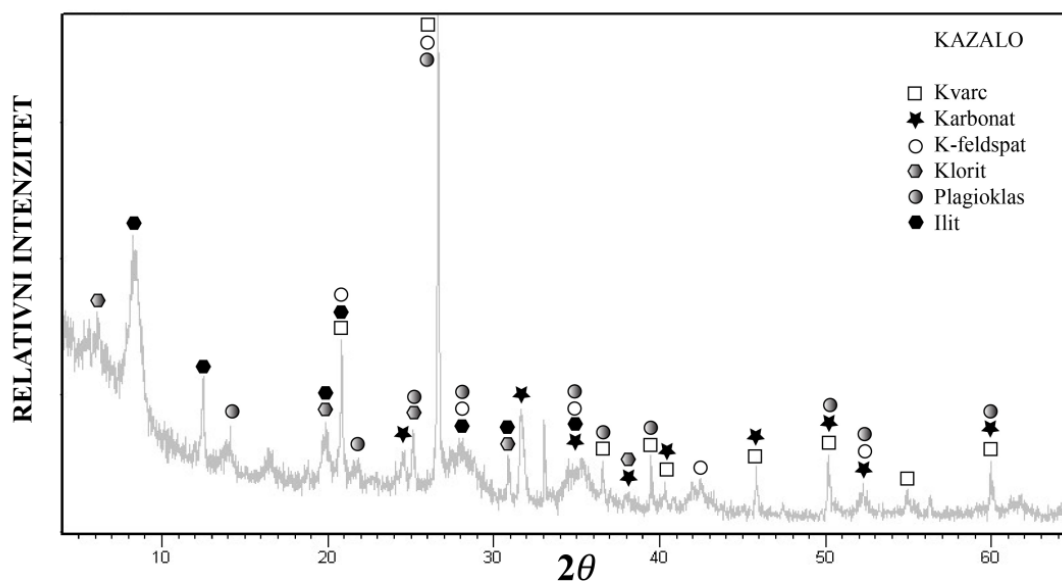
U slučaju uzoraka s točke Bz1 uzeto je više uzoraka sa primjerka na slici 18. Faze su podijeljene u sivu i žutu fazu.

U uzorku Bz1-siva (siva faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, magnetita, K-feldspata, klorita, plagioklasa i bijelog tinjca (Slika 43).



Slika 43. Difraktogram snimljen iz uzorka Bz1-siva (siva faza)

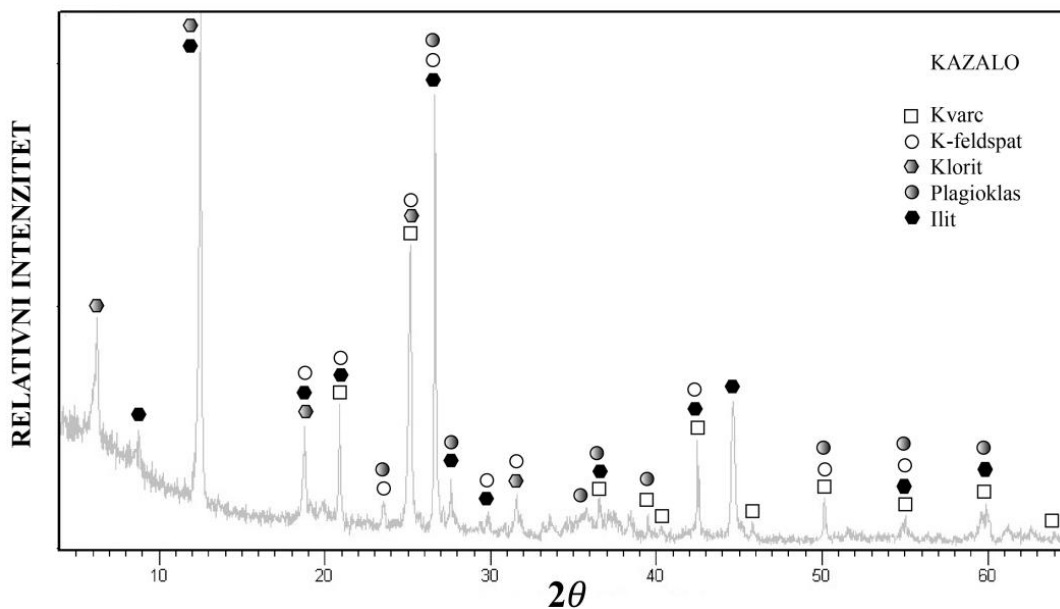
U uzorku Bz1-žuta (žuta faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, karbonata, plagioklasa, K-feldspata, bijelog tinjca i piritita (Slika 44).



Slika 44. Difraktogram snimljen iz uzorka Bz1-žuta (žuta faza).

Uzorak Bz2

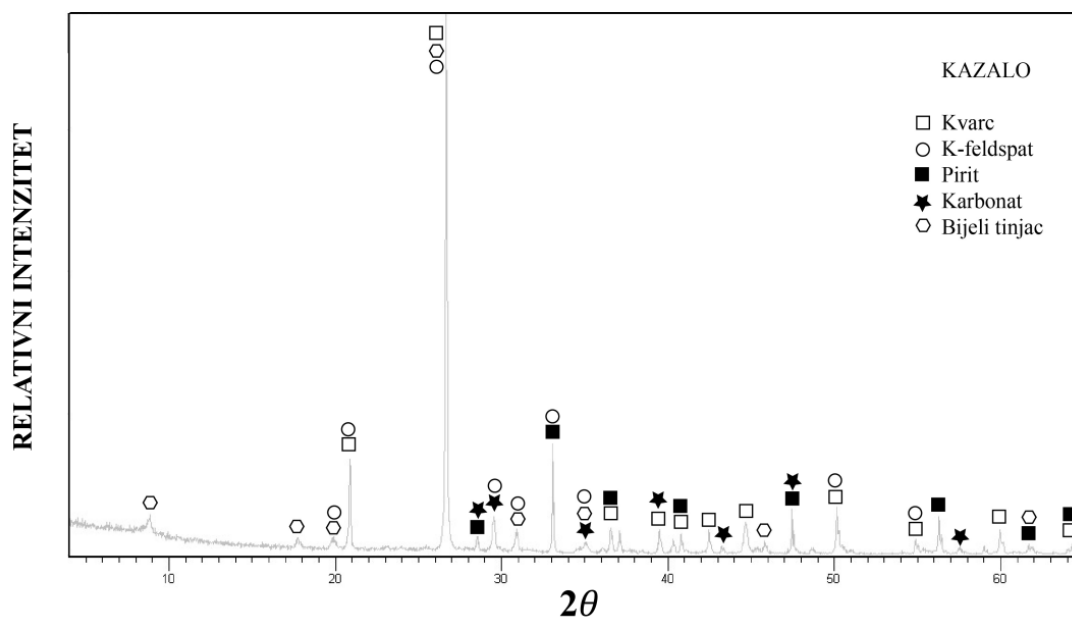
U uzorku Bz2 izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, plagioklasa, K-feldspata, klorita i illita (Slika 45).



Slika 45. Difraktogram snimljen iz uzorka Bz2.

Uzorak Bz3

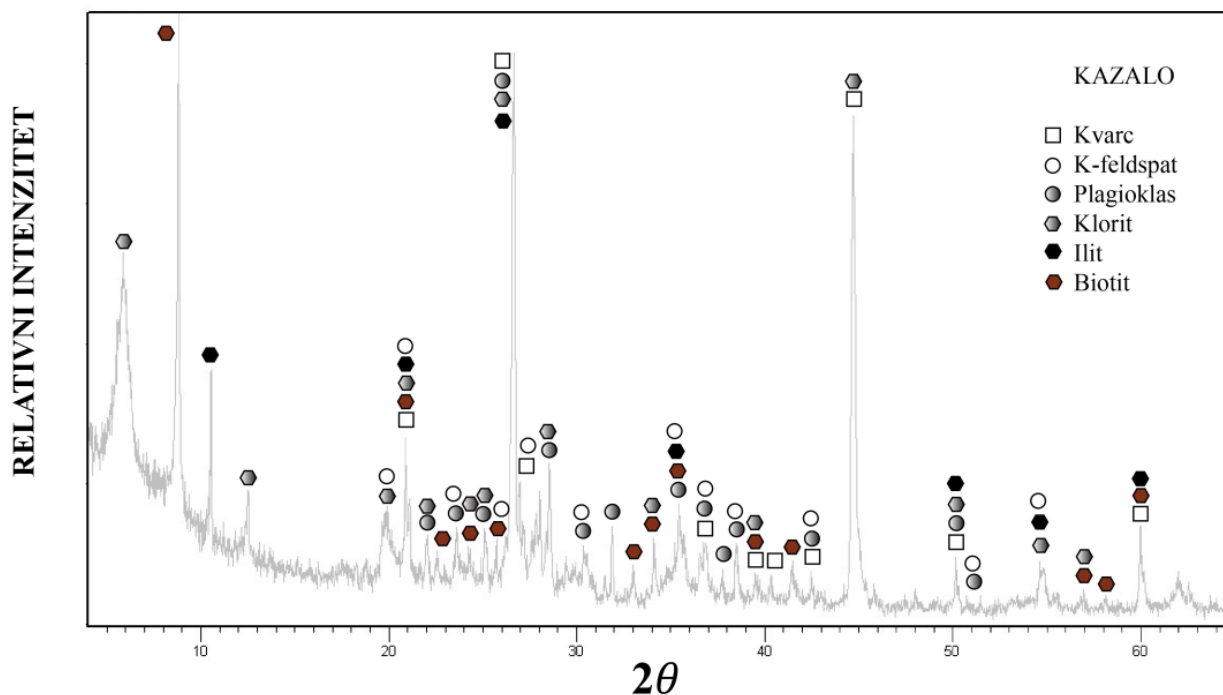
U uzorku Bz3 izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, K-feldspata, pirit, karbonata i bijelog tinjca (Slika 46).



Slika 46. Difraktogram snimljen iz uzorka Bz3.

Uzorak Bz4

U uzorku Bz4 izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, K-feldspata, plagioklasa, klorita, illita i biotita (Slika 47).

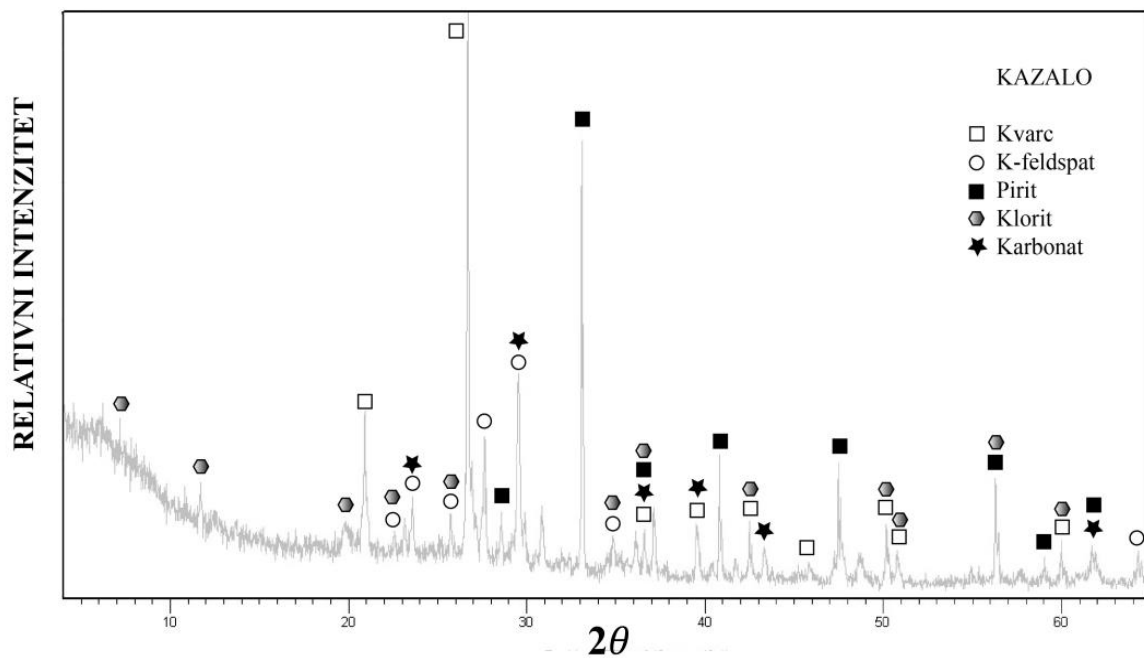


Slika 47. Difraktogram snimljen iz uzorka Bz4.

Uzorak Bz9

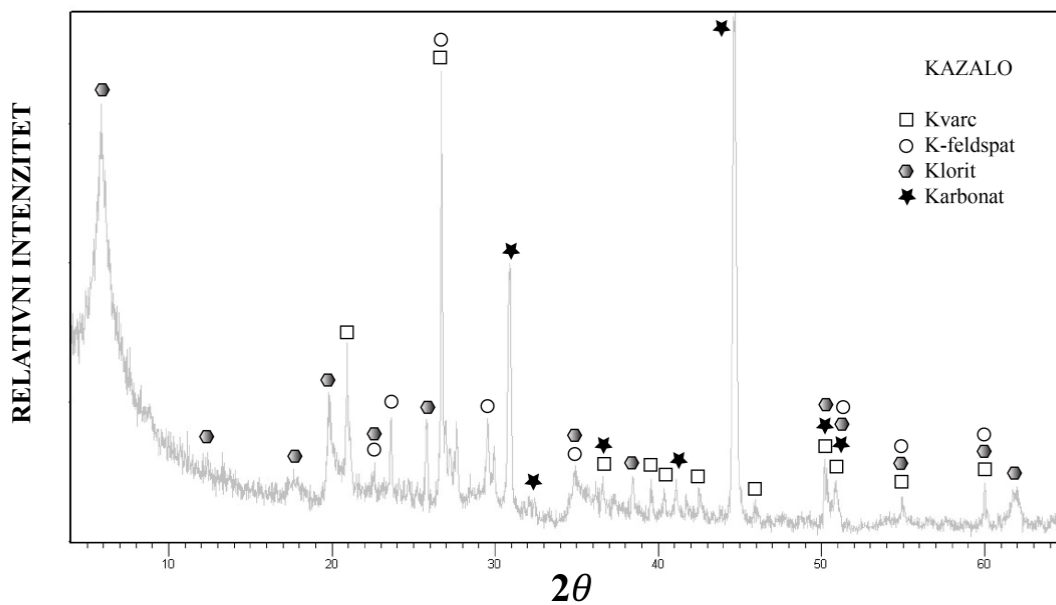
U slučaju uzoraka s točke Bz9 uzeto je više uzoraka sa primjerka na Slici 25. Faze su podijeljene u sivu i zelenu fazu.

U uzorku Bz9 (siva faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, K-feldspata, pirita, klorita i karbonata (Slika 48).



Slika 48. Difraktogram snimljen iz uzorka Bz9-sivo (siva faza)

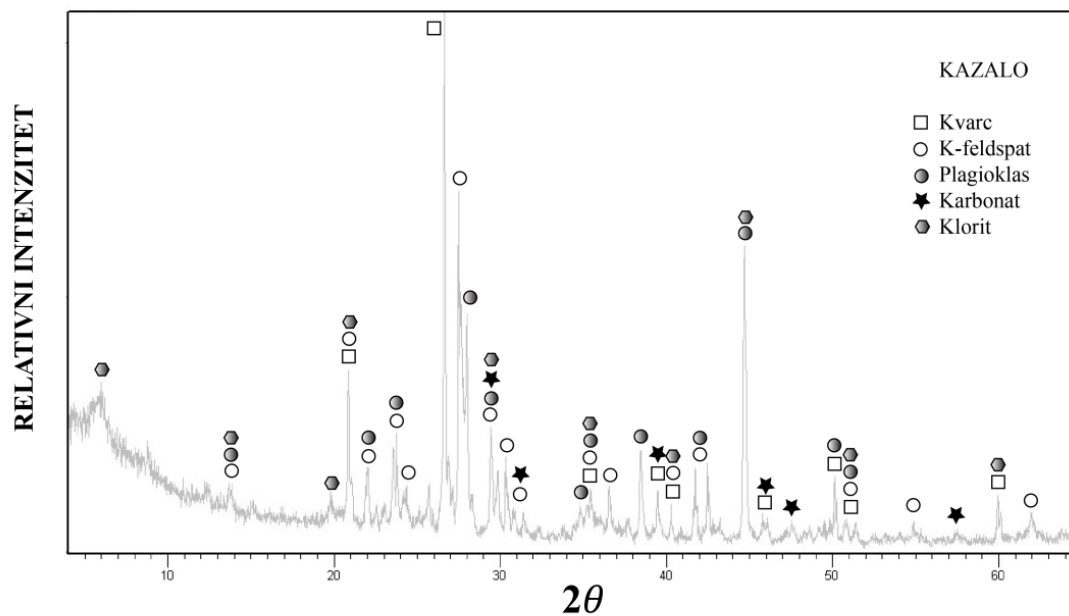
Uzorku Bz9-zele (zelena faza) izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, K-feldspata, klorita i karbonata (Slika 49).



Slika 49. Difraktogram snimljen iz uzorka Bz9-zele (zelena faza).

Uzorak Bz10

U uzorku Bz10 izmijenjenog andezita je analizom cijelostjenskog uzorka utvrđeno prisustvo kvarca, K-feldspata, plagioklas, klorita i karbonata (Slika 50).



Slika 50. Difraktogram snimljen iz uzorka Bz10.

5.5. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM)

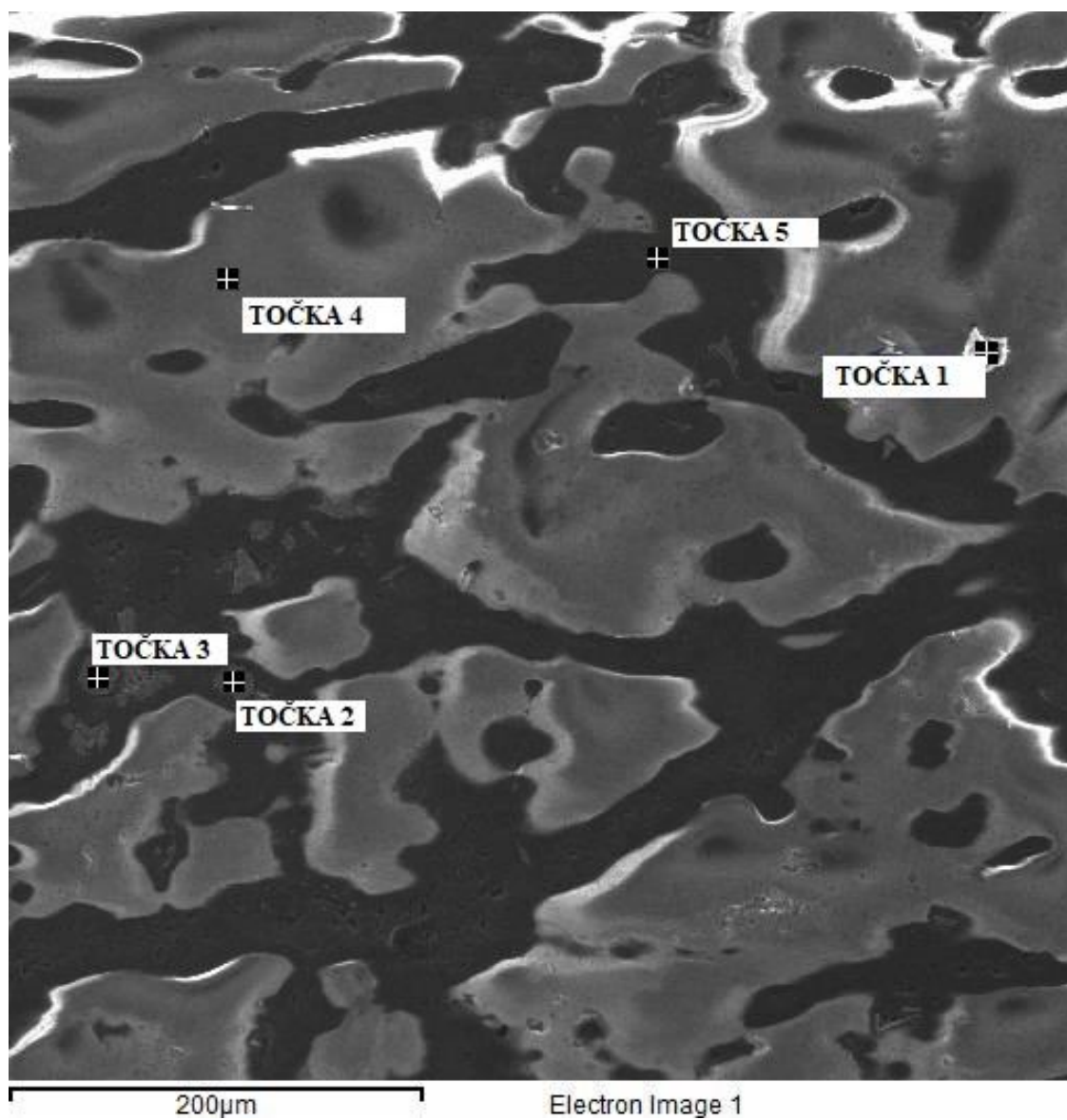
Skenirajućim elektronskim mikroskopom analizirani su uzorci Bi1, Bi2, Bi4, Bz0, Bz5, Bz8, Bz10 i Bz11.

Tablica 3. Prikaz kvalitativne i semi-kvantitativne analize na skenirajućem elektronskom mikroskopu.

	O	Si	Fe	Ti	K	Cu	S	Al	Na	Ca	Mg	Zr	Σ
Bi1-1													
TOČKA 1	12.26	32.08	48.64	1.70	5.32								100.00
TOČKA 2	32.05		67.95										100.00
TOČKA 3	23.61		76.39										100.00
TOČKA 4	68.47	31.53											100.00
TOČKA 5	57.06	42.94											100.00
Bi1-2													
TOČKA 1			45.03				54.97						100.00
TOČKA 2	60.04	39.96											100.00
TOČKA 3			31.04			32.16	36.79						99.99
TOČKA 4	60.14	39.86											100.00
TOČKA 5	57.36	37.79			2.94			1.92					100.01
Bi2													
TOČKA 1	33.91		66.09										100.00
TOČKA 2	56.93	17.59	22.90					2.58					100.00
TOČKA 3	66.74									33.26			100.00
TOČKA 4	68.18	31.82											100.00
Bi4													
TOČKA 1	48.07	12.26	22.67					9.96			6.68		99.64
TOČKA 2			29.21			33.72	37.07						100.00
TOČKA 3	42.64	14.64	22.00					9.77			10.94		99.99
TOČKA 4			29.83			32.98	37.18						99.99
TOČKA 5	49.97	18.10	9.91		0.85		13.70	2.16		4.57	0.76		100.02
TOČKA 6			28.97			33.54	37.49						100.00
TOČKA 7		0.75	28.70			34.85	35.70						100.00
Bz0													
TOČKA 1	41.44	8.96	29.89	1.45	0.47			6.60	3.63	0.51	7.05		100.00
TOČKA 2	32.51		67.49										100.00
TOČKA 3	32.83	15.00	30.22					10.06	1.56		10.32		99.99
TOČKA 4	30.80		69.20										100.00
TOČKA 5	49.50	12.80	18.51					9.39			9.80		100.00
Bz5													
TOČKA 1	49.47	13.10	17.17		0.85			10.48			8.94		100.01
TOČKA 2	51.30	10.96	18.06	2.22				8.39			9.08		100.01
TOČKA 3	34.05		65.95										100.00
TOČKA 4	39.78	13.40										46.82	100.00
TOČKA 5	52.38	26.39	3.25		2.40			9.37	2.45	0.57	3.19		100.00
Bz8													
TOČKA 1	47.46	18.24	12.87	1.07	1.12			5.34	1.21	7.54	5.16		100.01
TOČKA 2	47.18	18.03	13.03	1.11	1.04			5.56	1.29	7.61	5.16		100.01
TOČKA 3	49.01	19.30	8.23	1.76	5.69			7.42	1.57		7.04		100.02
TOČKA 4	63.66	18.74						10.32	4.95	2.33			100.00
TOČKA 5	57.48	23.20			0.38			10.95	5.61	2.38			100.00
TOČKA 6	52.42	26.04			0.46			11.90	4.93	4.24			99.99
Bz10													
TOČKA 1	21.99		78.01										100.00
TOČKA 2	46.11	19.71	12.62	0.96	1.44			5.07	1.45	7.24	5.40		100.00
TOČKA 3	49.57	21.70	8.75	0.79				2.80	1.06	7.14	8.20		100.01
TOČKA 4	61.02	20.35	4.91					6.59		4.85	2.29		100.01
TOČKA 5	58.02	39.65			0.55			1.77					99.99
Bz11													
TOČKA 1	53.38	28.40	4.56					9.57		1.59	2.50		100.00
TOČKA 2	54.42	28.19	3.69					9.91		1.28	2.52		100.01
TOČKA 3	53.42	28.01	4.26					10.37		1.87	2.07		100.00
TOČKA 4	56.59	23.64	3.48	3.78				7.55		1.87	3.08		99.99
TOČKA 5	51.62	20.89	8.68					2.57		7.54	8.71		100.01
TOČKA 6	46.73	43.45			5.86			3.96					100.00
TOČKA 7	40.23		14.71	45.07									100.01

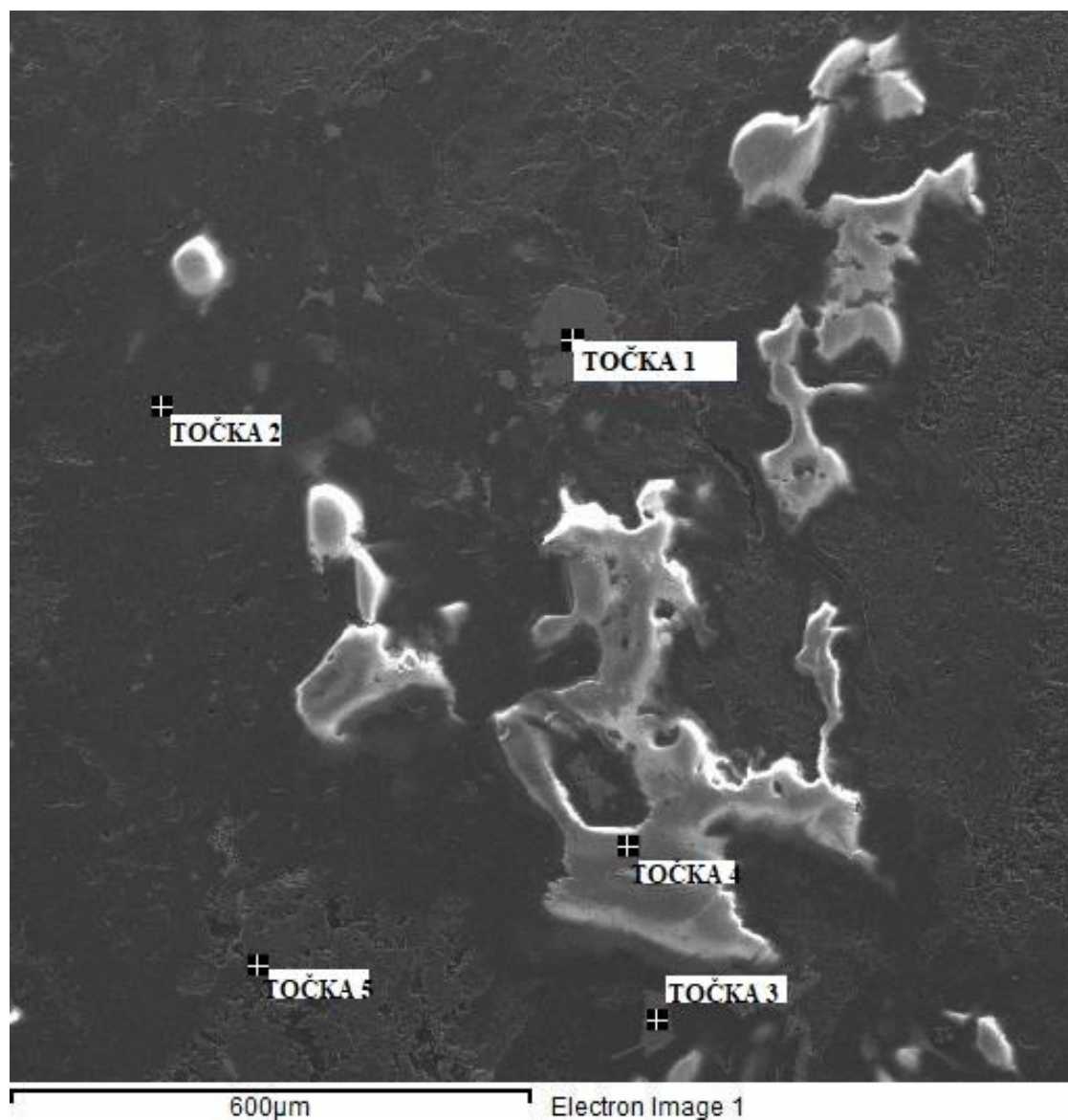
Bi1

Iz Tablice 3. vidljivo je da se u kvarcu (TOČKE 4, 5; Slika 51) nalaze uklopci ilmenita (TOČKA 1, Slika 51) i željezovitih oksida (TOČKE 2, 3; Slika 51).



Slika 51. BSE slika uzorka Bi1-1 na kojoj svjetlije siva faza predstavlja kvarc.

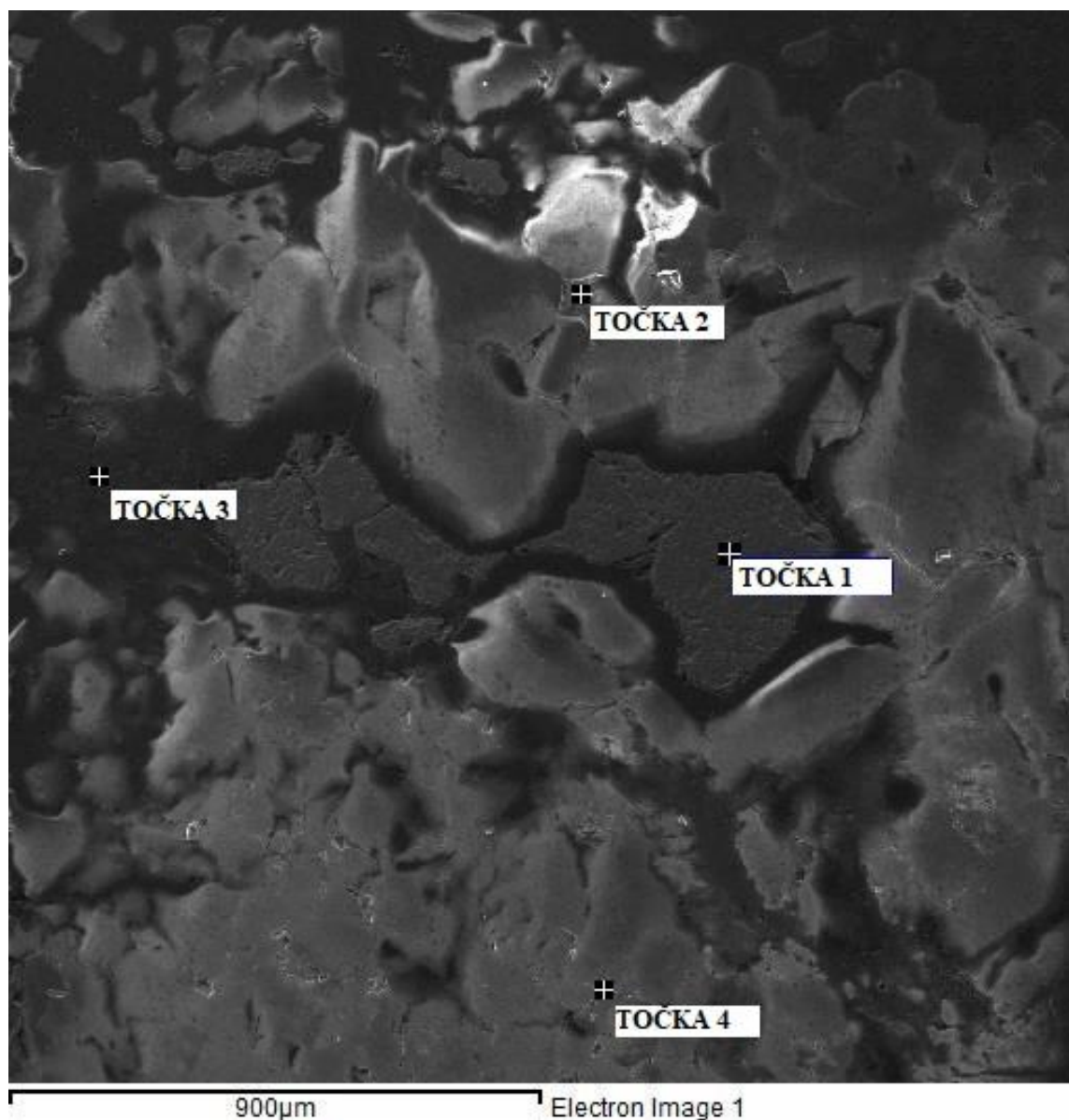
Na uzorku Bi1-2 identificirani su pirit, halkopirit, kvarc i K-feldspat. K-feldspat izgleda izrazito izmijenjen i praktički stopljen sa matriksom (TOČKA 5, Slika 52), bijela faza predstavlja kvarc (TOČKA 4, Slika 52), ali kvalitativnom analizom kvarc se nalazi i izvan bijele faze (TOČKA 2, Slika 52) dok pirit (TOČKA 1, Slika 52) i halkopirit (TOČKA 3, Slika 52) ne prikazuju veliko odudaranje u izgledu, osim što je semi-kvantitativno određena velika količina bakra halkopiritu (Tablica 3).



Slika 52. BSE slika uzorka Bi1-2.

Bi2

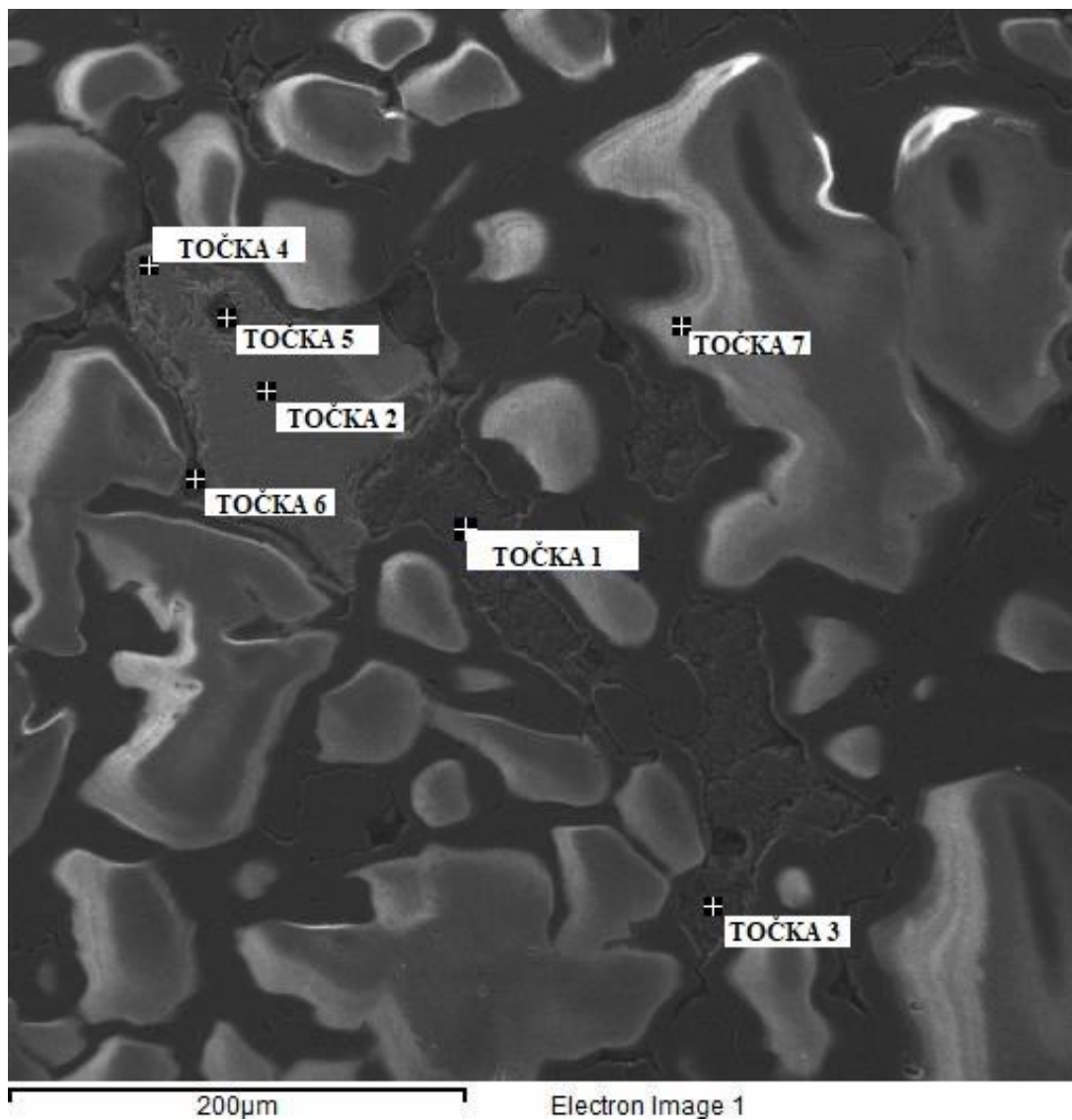
U uzorku Bi2 su identificirani različiti oksidi željeza (TOČKA 1; Slika 53), željeza-aluminija-silicija (TOČKA 2, Slika 53), kalcija (TOČKA 3, Slika 53) i rekristalizirani kvarc (TOČKA 4, Slika 53).



Slika 53. BSE slika uzorka Bi2.

Bi4

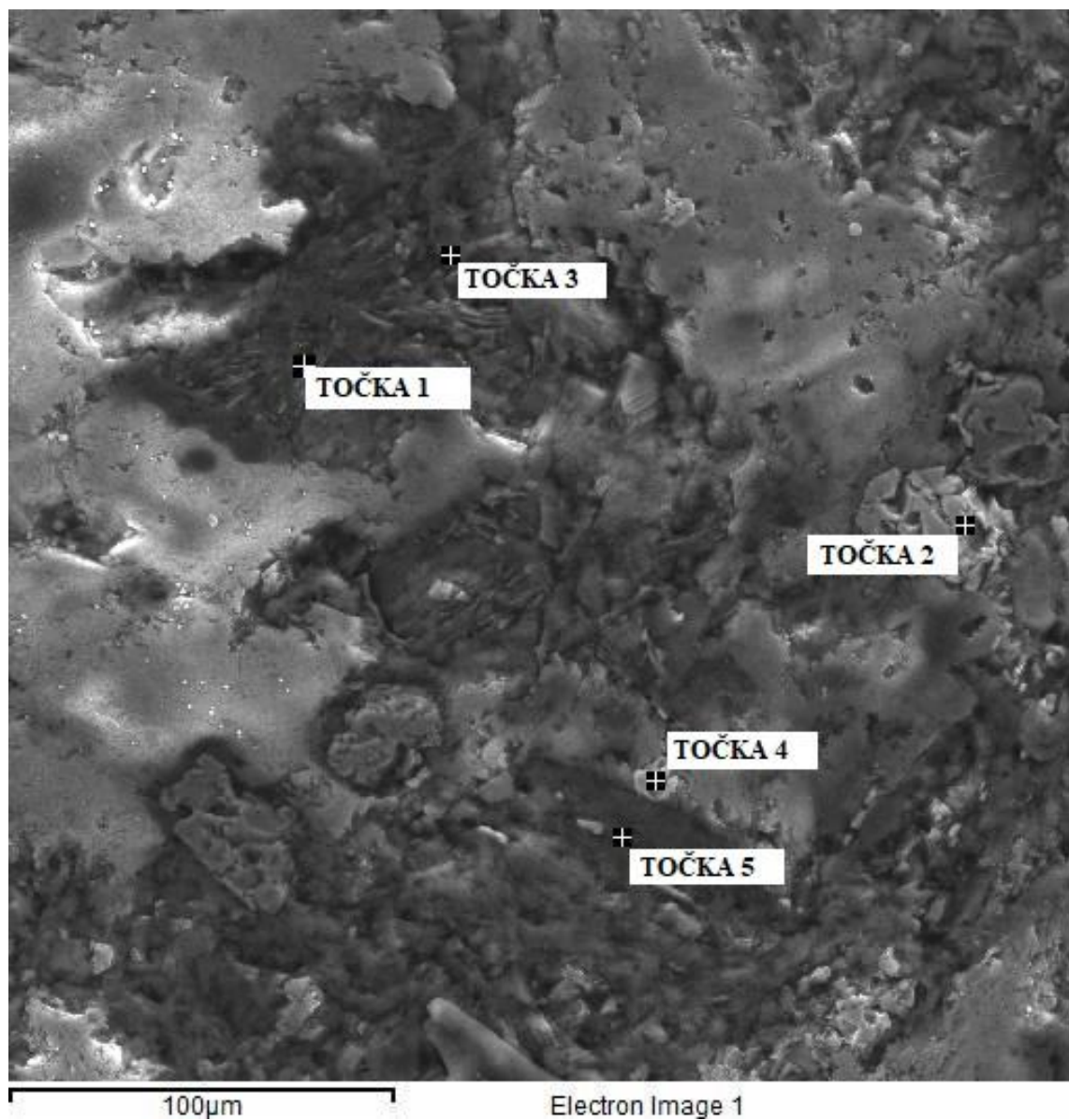
U uzorku Bi4 je identificirano zrno halkopirita (TOČKE 2, 4, 6; Slika 54) u kojem je nađen uklopak biotita (TOČKA 5; Slika 54) u piritno-halkopiritno-kvarenoj žili (Slika 54). Pretpostavlja se da je klorit potpuno zamijenio amfibol (TOČKE 1, 3; Slika 54).



Slika 54. BSE slika uzorka Bi4.

Bz0

U uzorku Bz0 identificirani su željezovi oksidi (TOČKE 2, 4; Slika 55) i tinjci iz biotitne čvrste otopine (TOČKE 1, 3, 5; Slika 55) s povećanim udjelom natrija.



Slika 55. BSE slika uzorka Bz0

Bz5

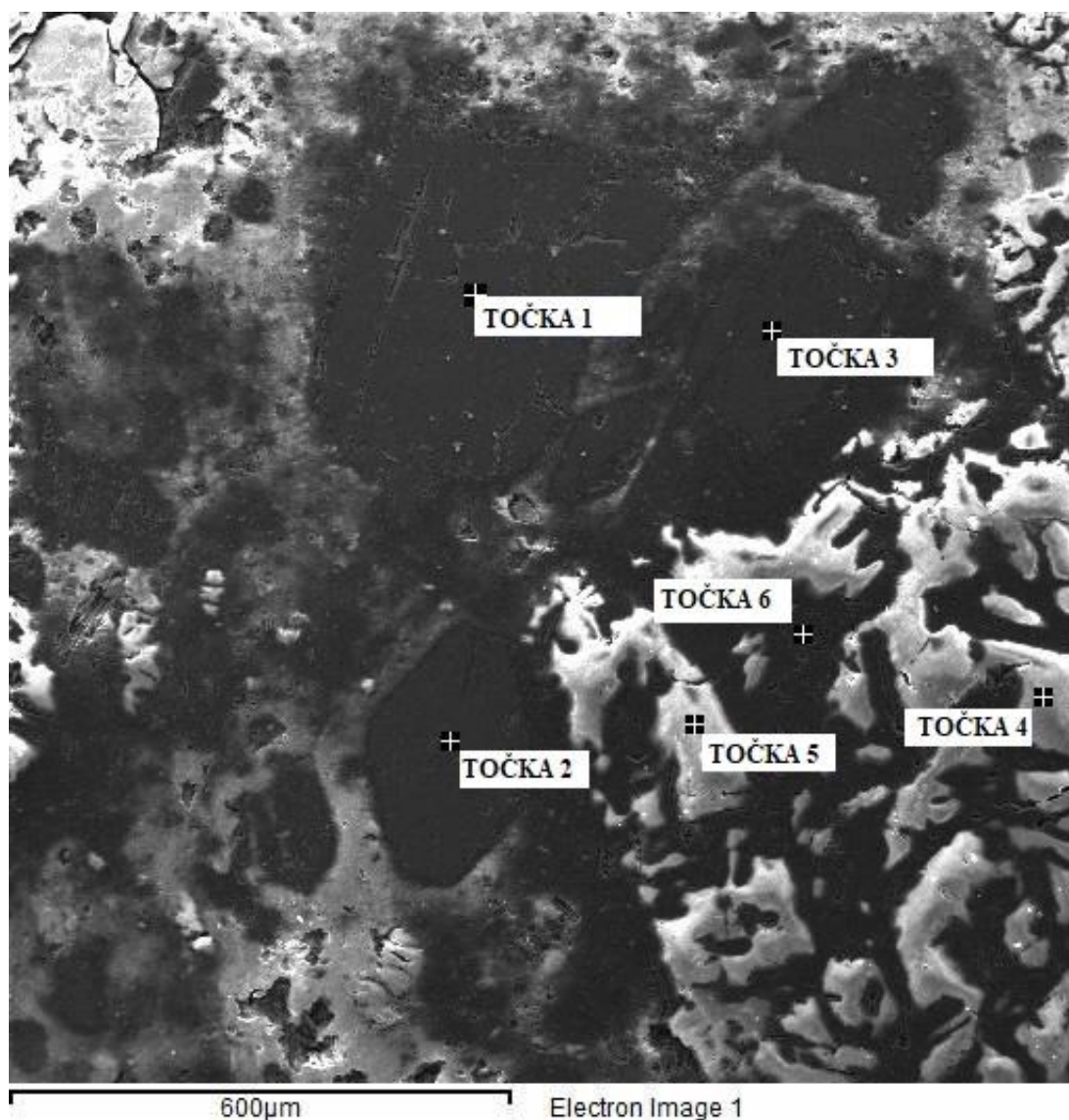
U uzorku je identificirano hipidiomorfno zrno cirkona (TOČKA 4, Slika 56), tinjci (TOČKE 1, 2, 5; Slika 56) i željezoviti oksidi (TOČKA 3, Slika 56).



Slika 56. BSE slika uzorka Bz5

Bz8

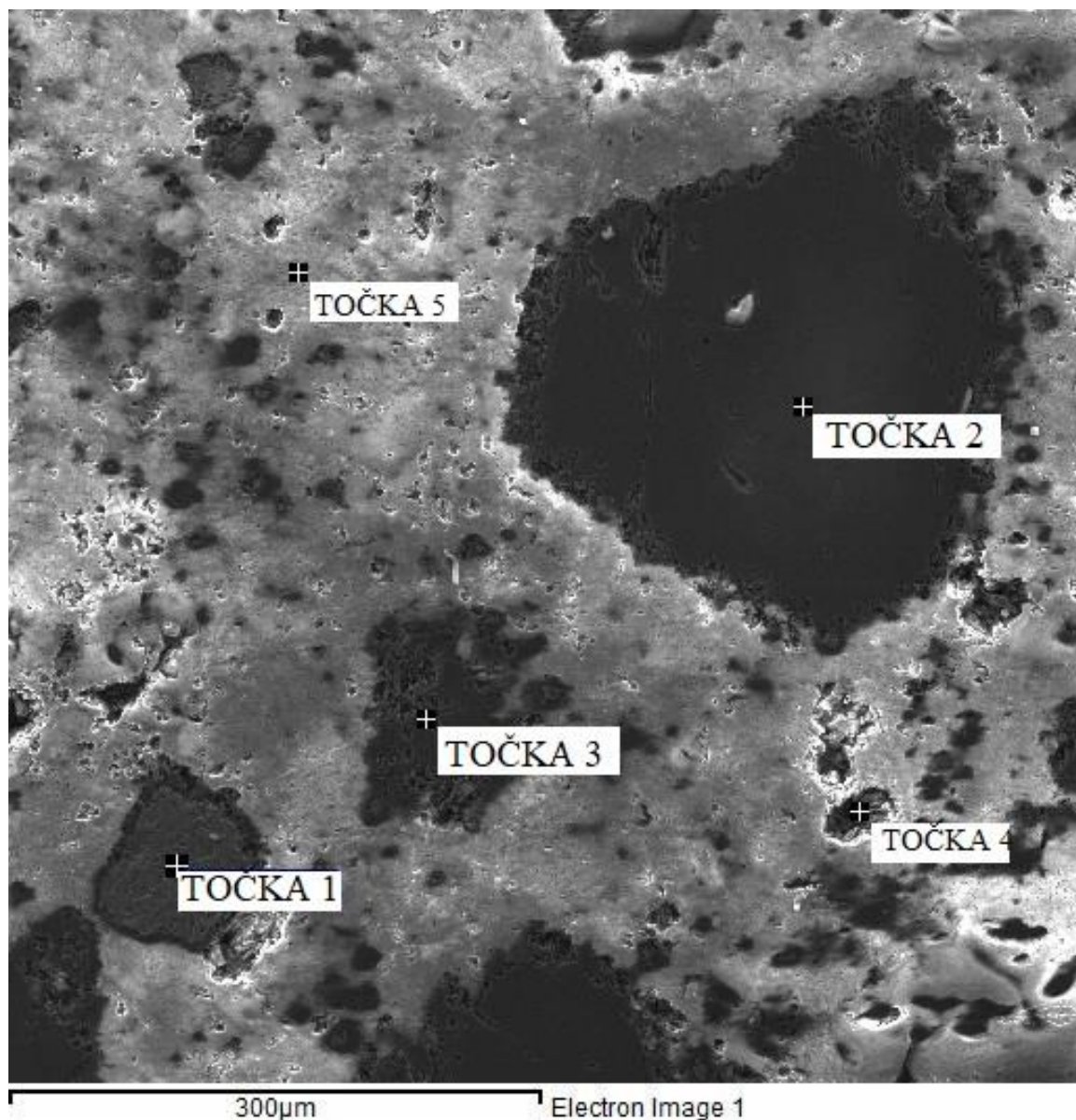
Pomoću rezultata u Tablici 3. izdvojeni su amfiboli i feldspati sa većim udjelom natrija. Na slici 56. vidljiva su zrna amfibola (TOČKE 1, 2, 3; Slika 57) prikazuju dobro očuvano idiomorfno zrno i veće razlomljeno zrno sa sericitiziranim do kloritiziranim obrubom. Bijela faza (TOČKE 4, 5, 6; Slika 57) predstavljaju feldspate sa neznatno većim udjelom natrija.



Slika 57. BSE slika uzorka Bz8

Bz10

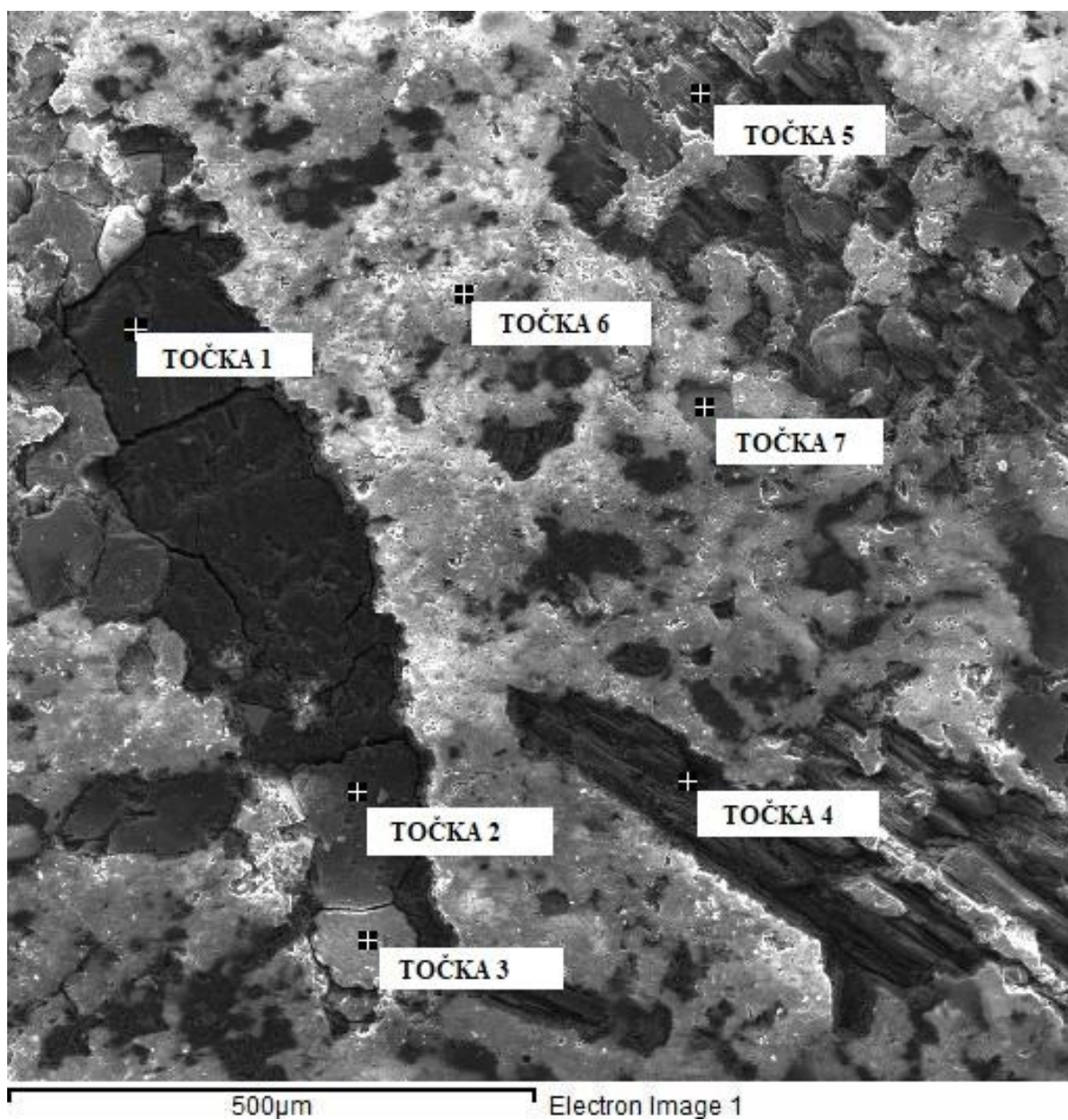
U uzorku Bz10 su identificirane faze amfibola i matriks od feldspata (TOČKA 5; Slika 58). Na Slici 55 dobro je vidljiva afanitska porfirna struktura sa velikim idiomorfnim zrnom amfibola izmijenjenog ruba (TOČKA 2; Slika 58). Na točkama 3 i 4 su također zrna amfibola koja su više izmijenjena od velikog zrna.



Slika 58. BSE slika uzorka Bz10.

Bz11

Iz tablice 3 su identificirani amfiboli, K-feldspati u vidu matriksa (TOČKA 6; Slika 59) i ilmenit (TOČKA 7, Slika 59). Zrna amfibola (TOČKE 4, 5; Slika 59) su izrazito kloritizirani od ruba prema unutrašnjosti zrna. Zrno amfibola (TOČKE 1, 2, 3; Slika 59.) je dobro očuvano sa blago kloritiziranim rubom.



Slika 59. BSE slika uzorka Bz11

6. Rasprava

Zadatak rada bio je odrediti mineralne asocijacije i alteracijske zone rudnog tijela Bunardžik koje su nastale tokom evolucije hidrotermalnog fluida i naknadno. Prikupljanje uzoraka u rudnom tijelu odrađeno je u skladu sa aktivnostima u rudniku u to vrijeme te su korišteni rezultati koji su mogli biti prikupljeni (Slika 6).

Presjekom rezultata dobivenih analizom i izvještajima mikroskopiranja (vidi poglavlje 5.3.), analizom snimljenih uzoraka XRPD-om (vidi poglavlje 5.4.) i analizom uzoraka obrađenih SEM-om (vidi poglavlje 5.5.) utvrđena je pojava kalijske (Slika 60), sericitne (Slika 61), argilitne (Slika 62) i propilitne alteracijske zone (Slika 63).

Kalijska alteracijska zona u rudnom tijelu Bunardžik određena je na točkama Bi1, Bi3, Bi7, Bz0, Bz1 Bz3, Bz4, Bz6. Izmjene uočene u kalijskoj alteracijskoj zoni su parcijalno sericitizirani plagioklasi, očuvani K-feldspati, biotitizirani amfiboli, pojava hidrotermalnog biotita u matriksu, definiran A-tip žila i EB-tip žila te pojava kvarca u vidu štokverk struktura. Parcijalno sericitizirani plagioklasi uočeni su mikroskopski, pojavljuju se u vidu strija (Slika 33) ili kao sericitni obrub zrna (Slika 30), za razliku od plagioklasa, zrna K-feldspata su potpuno očuvana ili minimalno izmijenjena (Slika 31). Izmjena amfibola tj. biotitizacija zapažena je na amfibolima (Slike 30, 33), dok se hidrotermalni biotit zapaža u matriksu (Slike 28, 30, 32). Identificirani tipovi žila u kalijskoj alteracijskoj zoni su A-tip gdje se venski pojavljuju bornit i pirit (Slike 11, 13, 20) te kvalitativnom SEM analizom žile u preparatu Bi1-2 dodatno se potvrđuje postojanje A-tipa žila (Tablica 3), EB-tip žila kao rana pojava biotita u porfirnom sustavu (Slike 28, 32, 47) i štokverk kvarc kao jedna od najprepoznatljivijih struktura ovog tipa ležišta i kalijske alterijacije (Sillitoe, 2010) (Slika 32). Kalijska alteracija je najranija faza u hidrotermalnoj evoluciji ovog rudnika i pretpostavlja se da je prisutna na cijelom uzorkovanom terenu (Slika 60), iako je vidljivo na Slici 64 da je pretiskivana sa sericitnom (Slika 61) i propilitnom alteracijskom zonom (Slika 63) kao što je slučaj u Cu-Au porfirnom ležištu Vathi na sjeveru Grčke u SMM (Stergiou i sur., 2021).



Slika 60. Na slici je prikazana kalijaska alteracijska zona označena žutom bojom.

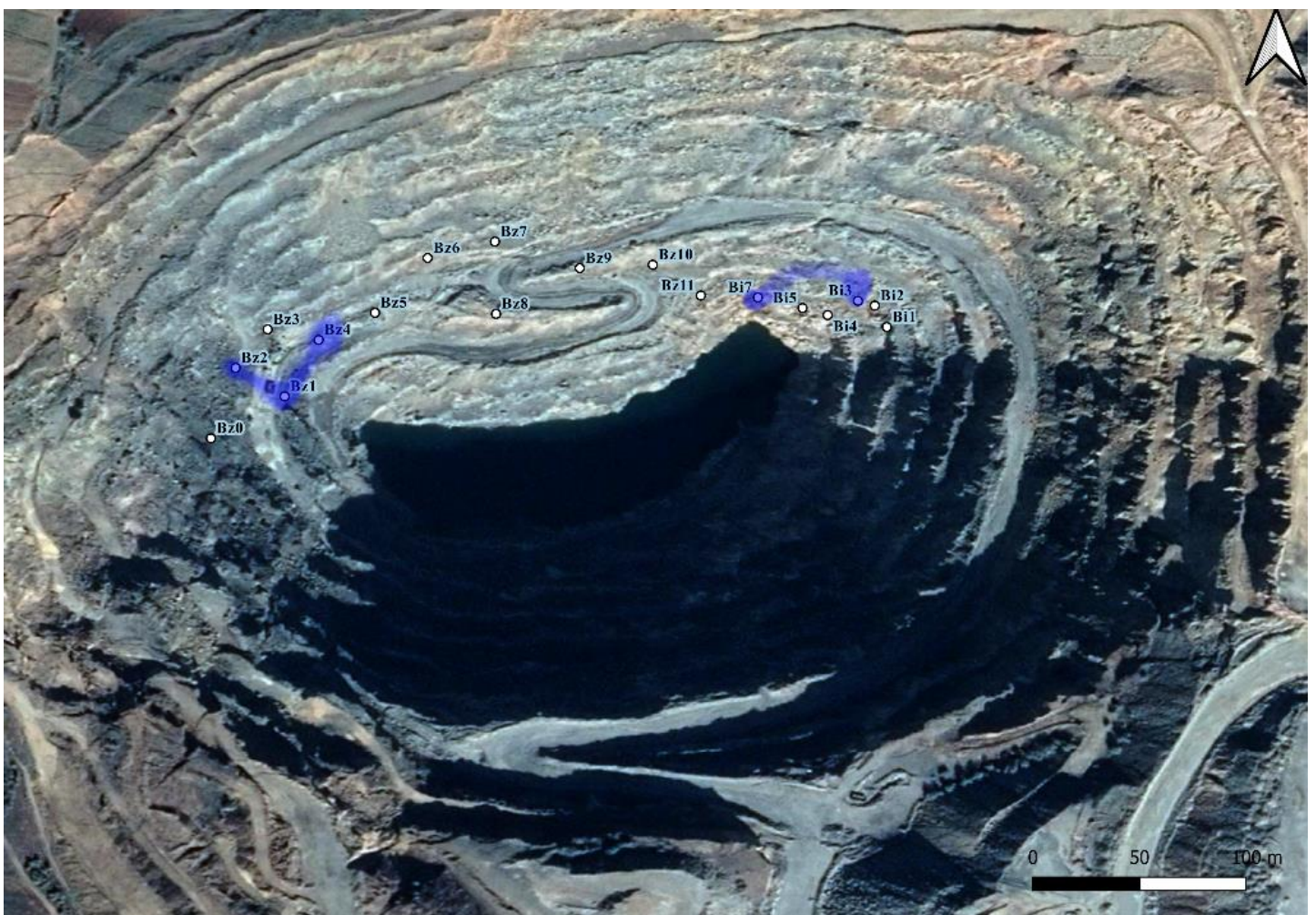
Sericitna alteracijska zona u rudnom tijelu Bunardžik predstavljena je točkama Bi2, Bi3, Bi4, Bi5, Bi7, Bz1, Bz2, Bz4 i Bz9. U ovoj alteracijskoj zoni uočena je napredna sericitizacija plagioklasa, djelomična sericitizacija K-feldspata, pojava D-tipa žila te pojava klorita i sericita u matriksu. Sericitizacija plagioklasa je jedna od osnovnih karakteristika ove alteracijske zone, XRPD-om je zabilježeno postojanje bijelih tinjaca i plagioklasa u snimljenim uzorcima (Slike 35, 39, 43) iz čega bi mogli zaključiti da je došlo do izmjene u sericit. Slike 37, 39 i 41 na difraktogramu pokazuju zabilježeni kvarc, sericit i pirit što se slaže sa paragenezom postanka ove alteracijske zone (Corbett i Leach, 1997), dok Slike 29 i 30 pokazuju sericitni i kloritni matriks u mikroskopskom presjeku što sugerira sericitnu alteracijsku zonu (Corbett i Leach, 1997; John i sur., 2010). U ovoj alteracijskoj zoni uočen je D-tip žila u kojoj su identificirani kvarc, pirit i halkopirit makroskopski, XRPD-om i SEM-om (Slike 12, 14, 37, 41, 54; Tablica 3). U sericitnoj alteracijskoj zoni je tipično imati

makroskopski zelene uzorke (Sillitoe, 2010) što je česta pojava u ovom slučaju (Slike 17, 19, 21).



Slika 61. Na slici je prikazana sericitna alteracijska zona označena crvenom bojom.

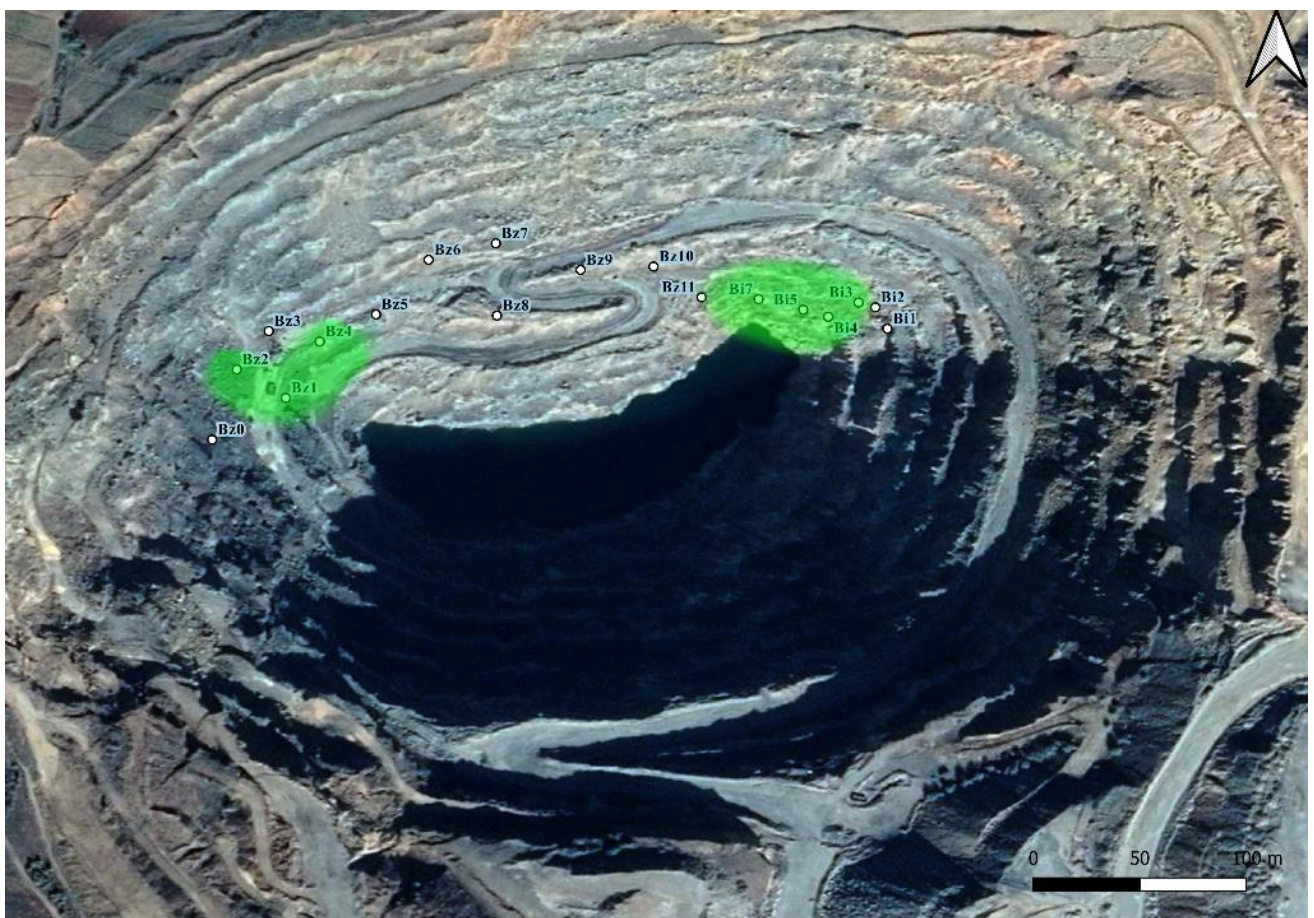
Argilitna alteracijska zona u rudnom tijelu Bunardžik određena je točkama Bi3, Bi7, Bz1, Bz2, Bz4. Ova alteracijska zona je pretpostavljena prisustvom minerala glina, kloritizacijom mafičnih minerala i sericitnim obrubima plagioklasnih zrna. Minerali glina su identificirani kao illit i illit-smektit (Slike 40, 42, 44, 45, 47). U uzorku Bi3 je također detektiran i magnetit (Slika 38) koji se u argilitnoj zoni pojavljuje u obliku martita ili spekularita (Sillitoe, 2010). Mikroskopski se u uzorku Bi7 uočava zamjena mafičnih minerala za klorit i sericitizacija plagioklasa na rubovima (Slika 30) što je prema Johnu i sur. (2010) karakteristično za glinovito-sericitno-kloritnu podvrstu ove alteracijske zone.



Slika 62. Na slici je prikazana argilitna alteracijska zona označena plavom bojom.

Propilitna alteracijska zona je u rudnom tijelu Bunardžik predložena s točkama Bi3, Bi4, Bi5, Bi7, Bz1, Bz2, Bz4. Iako je epidot jedan od glavnih predstavnika ove alteracijske

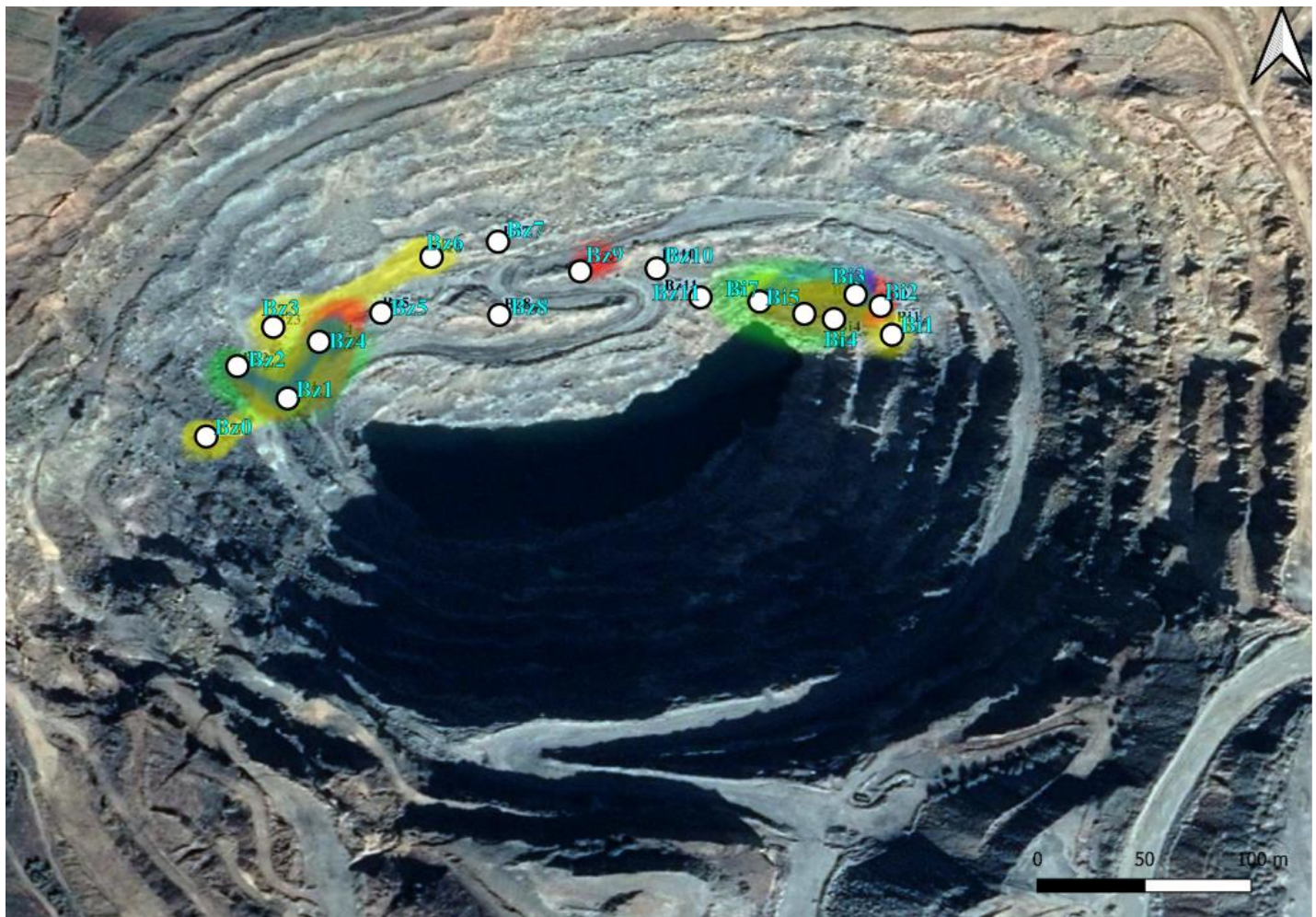
faze (Sillitoe, 2010) on je u uzorcima nađen na terenu iskristaliziran u šupljinama (vidi poglavlje 5.1). Uočen je terenski na točkama Bz1, Bz2 i Bz4 i mikroskopski kao izmjena hornblende i biotita u preparatima (Slike 29, 30), ali ne u mjeri u kojoj bi ga se moglo svrstati u glavni mineral ove alteracijske zone. Karbonitizacija sugerira interakciju sa hipogenim fluidom i uočena je u difraktogramima (Slike 39, 42, 44), te akcesorno u mikroskopskom preparatu (Slika 30). U propilitnoj alteracijskoj zoni nije pronađen mineral aktinolit koji može sugerirati na pretiskivanja između propilitne i sericitne zone (John i sur., 2010, Gilmer i sur., 2021), ali prema slici 64. došlo je do podudarnosti između dvaju zona.



Slika 63. Na slici je prikazana propilitna alteracijska zona označena zelenom bojom.

Uzorci Bz8, Bz10, Bz11 nisu svrstani u dio diskusije o alteracijskim zonama jer u njima nisu uočene izmjene koje odgovaraju definiranim alteracijskim zonama. Na ovim točkama pronađeni su isključivo ne izmijenjeni andeziti (Slike 24, 26, 27, 31) u kojima su definirani amfibol, biotit, K-feldspat i plagioklas. K-feldspati prema svojim mikroskopskim i

makroskopskim značajkama ukazuje na sanidin (Slika 27, 34), a amfibol ima povišene udjele željeza i magnezija (Tablica 3) što odgovara identifikaciji prema Serafimovskom i sur. (2008). Na Slici 6. označen je prostor u kojem je došlo do proboja magme tj. kojem pripada intruzija te se ove točke nalaze u naznačenom prostoru i nisu pretrpjele veće izmjene doli blage kloritizacije rubova zrna feldspata što je vidljivo na slikama sa SEM-a (Slike 57, 58, 59).



Slika 64. Prikaz preklapljenih alteracija u rudniku (žuto-kalijska, crveno-sericitna, plavo-argilitna, zeleno-propilitna)

7. Zaključak

U rudnom tijelu Bunardžik pronađene su četiri alteracijske zone koristeći polarizacijski mikroskop, difrakciju rendgenskih zraka na prahu i pretražni (skenirajući) elektronski mikroskop.

U magmatsko-hidrotermalnoj evoluciji rudnog tijela Bunardžik prvo nastupa kalijaska alteracija u vidu procesa biotitizacije, izmjene feromagnezijskih silikatnih minerala amfibola u hidrotermalni biotit, početak sericitizacije plagioklasa i očuvanost K-feldspata, također je najraširenija na uzorkovanom području. U kalijaskoj alteraciji nađene su žile EB-žile (biotit) i A-tipa (bornit, halkopirit, pirit i kvarc).

Slijedi ju sericitna tj. filitna alteracija koja je predstavljena potpunom sericitizacijom plagioklasa te djelomičnom sericitizacijom K-feldspata. Pronađen je i potvrđen D-tip žila (pirit, halkopirit i kvarc).

Argilitna alteracija je potvrđena izmjenom plagioklasa u smektite i kloritizacijom amfibola i biotita. Može se dalje klasificirati u glinovito-sericitno-kloritnu alteracijsku zonu jer je na uzorcima XRPD-a utvrđeno prisustvo illita i sericita.

Propilitna alteracija je utvrđena rekristalizacijom Na-plagioklasa i daljnjom kloritizacijom amfibola i biotita te je sporadično pronađen epidot u mikroskopskim preparatima.

Andeziti iz uzoraka Bz8, Bz10, Bz11 su pozicionirani u intruziji i nisu pretrpjeli dovoljne izmjene da ih se svrsta u ijednu alteraciju.

8. Literatura

- 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.
- Bortolotti, V., Marroni, M., Pandolfi, L., Principi, G. (2005):** Mesozoic to Tertiary tectonic history of the Mirdita ophiolites, northern Albania. *The Island Arc*, 14(4), 471–493.
- 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(6), 919.
- Chen, L., Xu, J., Chen, J. (2015):** Applications of scanning electron microscopy in earth sciences, *Science China Earth Sciences*, 58(10), 1768–1778.
- Corbett, G.J., Leach, T.M., (1997):** Southwest Pacific rim gold–copper systems: structure, alteration and mineralization. Short Course Manual, 5/97 Izd., 69–82.
- 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.
- Evans, A. (1993):** Ore Geology and Industrial Minerals. Oxford: Blackwell Science Ltd.
- Gilmer, A.K.; Sparks, R.S.J., Barfod, D.N.; Brugge, E.R.; Parkinson, I.J. (2021.):** Duration of Hydrothermal Alteration and Mineralization of the Don Manuel Porphyry Copper System, Central Chile. *Minerals*, 11, 174.
- Heinrich, C. A., Neubauer, F. (2002):** Cu – Au – Pb – Zn – Ag metallogeny of the Alpine – Balkan – Carpathian – Dinaride geodynamic province. *Mineralium Deposita*, 37(6-7), 533–540.
- Janković, S. (1997):** The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita*, 32(5), 426–433.
- John, D.A., Ayuso, R.A., Barton, M.D., Blakely, R.J., Bodnar, R.J., Dilles, J.H., Gray, Floyd, Graybeal, F.T., Mars, J.C., McPhee, D.K., Seal, R.R., Taylor, R.D., Vikre, P.G. (2010):** Porphyry copper deposit model, chap. B of Mineral deposit models for resource assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–B, 169 p.

- Karamata, S. (2006):** The geological development of the Balkan Peninsula related to the approach, collision and compression of Gondwanan and Eurasian units. Geological Society, London, Special Publications, 260(1), 155–178.
- Lehmann, S., 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.
- Lowell, J. D., Guilbert, J. M. (1970):** Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Economic Geology*, 65(4), 373–408.
- Perković, I. (2020):** Hidrotermalne alteracije rudnog tijela Vršnik u bakarnom porfirnom ležištu Bučim, Republika Sjeverna Makedonija. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 111
- 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 Geosciences*, 101(1), 139–183.
- Serafimovski, T., Dolenc, T., Tasev, G., Rogan Šmuc, N., Dolenc, M. (2008):** The composition of major minerals from the Buchim porphyry copper deposit, Republic of Macedonia. *Geologia Macedonica*, 22, 17-26.
- Serafimovski, T., Blažev, K., Tasev, G. (2013a):** Au-Pd bearing pyrites and chalcopyrites from the Buchim porphyry copper deposit, Eastern Macedonia. *Proceedings of the 12th Bienial SGA Meeting*, 12-15th August 2013, Uppsala, Sweden, vol.2.
- Serafimovski, T., Barutskij, V., Filev, K., Tasev, G. (2013b):** Cu-Au valorization from poorly mineralized ore bodies in the Buchim copper mine, Eastern Macedonia. *Proceedings of the 13th International Multidisciplinary Scientific Conference*, vol.1.
- Serafimovski, T., Tasev, G., Strmić Palinkaš, S., Palinkaš, L., Gjorgijev, L. (2016):** Porphyry Cu mineralization related to the small Tertiary volcanic intrusions in the Bučim ore deposit, Eastern Macedonia. *Geologia Croatica*, 69/1, 101-119.
- Seedorff, E., Dilles, J.H., Proffett, J.M.J., Einaudi, M.T., Zurcher, L., Stavast, W.J.A., Johnson, D.A., Barton, M.D., (2005):** Porphyry Deposits: Characteristics and Origin of Hypogene Features. *Society of Economic Geologists*, 251-298.

- Sillitoe, R. H. (2010):** Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105(1), 3–41.
- Stergiou, C.L., Melfos, V., Voudouris, P., Spry, P.G., Papadopoulou, L., Chatzipetros, A.; Giouri, K., Mavrogonatos, C.; Filippidis, A. (2021):** The Geology, Geochemistry, and Origin of the Porphyry Cu-Au-(Mo) System at Vathi, Serbo-Macedonian Massif, Greece. *Applied Sciences*, 11, 479.
- 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(2), 429–434.
- Xu, L., Bi, X., Hu, R., Zhang, X., Su, W., Qu, W., Hu, Z., Tang, Y. (2012):** Relationships between porphyry Cu–Mo mineralization in the Jinshajiang–Red River metallogenic belt and tectonic activity: Constraints from zircon U–Pb and molybdenite Re–Os geochronology. *Ore Geology Reviews*, 48, 460–473.

9. Prilozi

Prilog 1. Minerali iz teksta i njihove formule.

MINERAL	FORMULA
rutil	TiO_2
kuprit	Cu_2O
bornit	Cu_5FeS_4
halkopirit	CuFeS_2
malahit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
aktinolit	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
muskovit	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
biotit	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
klorit	$(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
kvarc	SiO_2
pirit	FeS_2
plagioklas	$(\text{Na,Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
K-feldspat	KAlSi_3O_8
anhidrit	CaSO_4
epidot	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{+3}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
kaolinit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
illit	$\text{K}_{0.65}\text{Al}_{2.0}[\text{Al}_{0.65}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
dikit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
pirofililit	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
alunit	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
turmalin	$\text{Na}(\text{Al,Fe,Li,Mg,Mn})\text{M}_3\text{Al}(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH,F})_4$

topaz	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$
kalcit	CaCO_3
magnetit	Fe_3O_4
hematit	Fe_2O_3
spekularit	Fe_2O_3
martit	Fe_2O_3
ilmenit	FeTiO_3
dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
ankerit	$\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
hornblenda	$(\text{Na}, \text{K})_{0-1}\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5\text{Si}_{6-7}\text{Al}_{2-1}\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$
sfalerit	ZnS
galenit	PbS
covellit	CuS
apatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$
tenorit	CuO
kubanit	CuFe_2S_3
bizmutin	Bi_2S_3
galenobizmutin	PbBi_2S_4
pirhotit	Fe_{1-x}S
enargit	Cu_3AsS_4

