

Evolucija rudonosnih fluida rudnog tijela Bunardžik u bakrenom porfirnom ležištu Bučim, Republica Sjeverna Makedonija

Britvić, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:217:174296>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-18**



Repository / Repozitorij:

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



**Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek**

Barbara Britvić

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

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Barbara Britvić

**EVOLUCIJA RUDONOSNIH FLUIDA RUDNOG
TIJELA BUNARDŽIK U BAKRENOM
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
prof. dr. sc. Sabina Strmić Palinkaš

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Barbara Britvić, student/ica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi Ulica Stjepana Laduša 3, OIB 21335544525, JMBAG 01190311386, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj završni/diplomski/doktorski rad pod naslovom: Evolucija rudonosnih fluida rudnog tijela Bunardžik u bakrenom porfirnom ležištu Bučim, Republika Sjeverna Makedonija, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, 29. 08. 2022.

BBritvić

Potpis

Zahvale

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 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.

Zahvaljujem se Erasmus+ stručnoj praksi održanoj na UiT The Arctic University of Norway u Tromsu te svim zaposlenicima koji su mi pružali pomoć.

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

Hvala Toniju na podršci, strpljenju i ljubavi 🙏.

Neizmjerne hvala mojoj obitelji, mami Renati, bratu Branimiru i baki Marici na razumijevanju i strpljenju, koji su bili iznimno velika podrška prilikom izrade ovog diplomskog rada.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

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

Barbara Britvić

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

Sažetak: Porfirno bakreno ležište Bučim (41.7° N, 22.3° E) nalazi se u državi Sjevernoj Makedoniji, 120 km jugoistočno od glavnog grada Skoplja te 15 km zapadno od grada Radoviš. Samo ležište sadrži četiri rudna tijela: Vršnik, Čukar, Centralno rudno tijelo te Bunardžik. Glavni rudni mineral je halkopirit koji je u asocijaciji s piritom, magnetitom, hematitom i rutilom dok je glavni jalovinski mineral kvarc. U ovom radu utvrđeno je sedam tipova fluidnih inkluzija na temelju njihovog petrološkog izgleda te prisutnosti faza: parne, tekuće, soli i rudnog minerala. Za visoko-temperaturne (418 - 643 °C) i visoko-slane inkluzije (30.72 - 59.95 tež. % NaCl ekviv.) smatra se da su rudonosne. Fluidne inkluzije rudnog tijela Bunardžik tipične su za porfirna bakrena ležišta izuzev 10-ak mjerenja inkluzija koje homogeniziraju pri temperaturama od 1200°C - 1300°C. Analizom fluidnih inkluzija u rudnom tijelu Bunardžik otkrivena su tri tipa fluida: fluid 1 čine visoko temperaturne i visoko slane grupacije fluidnih inkluzija (FIA). FIA dvofaznih i višefaznih inkluzija ovog fluida dokaz je ključanja, a raspon Th jest 513-1292°C. Određene faze soli su halit i silvit. Fluid 2 predstavlja FIA koje osim parne i tekuće faze mogu sadržavati jedan ili više kristala soli (L+V i L+V+S). Kristal soli predstavlja halit, te ovaj fluid ne sadrži rudonosni mineral. Raspon Th jest 288 - 643°C dok je raspon saliniteta 15.70 - 59.95 tež. % NaCl ekviv. Fluid 3 čine inkluzije samo s tekućom i parnom fazom (L+V), i umjerenog su saliniteta (15.70 - 47.77 tež. % NaCl ekviv.). Raspon Th jest 288 - 525°C.

Ključne riječi: fluidne inkluzije, fluid, Bučim, porfirno bakreno ležište

Rad sadrži: 85 + IV stranica, 49 slika, 10 tablica

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

izv. prof. dr. sc. Sabina Strmić Palinkaš, UiT, Tromsø

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

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

doc. dr. sc. Maja Martinuš, GPZ, PMF, Zagreb

Datum završnog ispita: 23.09.2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

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

Barbara Britvić

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

Abstract: The Bučim porphyry copper deposit (41.7° N, 22.3° E) is located country of North Macedonia, about 120 km southeast of the capital Skopje and 15 km west of the town of Radoviš. The deposit itself contains four ore bodies: Vršnik, Čukar, Central ore body and Bunardžik. The main ore mineral is chalcopyrite, which is associated with pyrite, magnetite, hematite and rutile, while the main tailings mineral is quartz. Seven types of fluid inclusions were determined based on their petrological appearance and the presence of phases: vapour, liquid, salt phase and ore mineral. High-temperature (418 - 643 °C) and high-salinity inclusions (30.72 - 59.95 wt. % NaCl equiv.) are believed to be ore-bearing. Fluid inclusions of the Bunardžik ore body are typical for porphyry copper deposits, with the exception of about 10 measurements of inclusions that homogenize at temperatures between 1200°C - 1300°C. The analysis of fluid inclusions in the Bunardžik ore body revealed three types of fluids: Fluid 1 is characterized by high temperature and high salinity. The FIAs composed of coexisting two-phase and multiphase inclusions reflect a fluid immiscibility. Determined salt phases are halite and sylvite. Th ranges between 513 and 1292°C. Fluid 2 is represented by multiphase inclusions which, in addition to vapor and liquid phases, may also contain one or more salt crystals (L+V and L+V+S). The salt crystal represents halite, this fluid does not contain an ore-bearing mineral. Th range is 288 - 643°C while salinity range is 15.70 - 59.95 wt. % NaCl equiv.). Fluid 3 is represented by two-phase inclusions (L+V) of moderate salinity. Th ranges between 288 and 525°C while salinity ranges between 15.70 and 47.77 wt. % NaCl equiv.

Keywords: fluid inclusions, fluid, Bučim, porphyry copper deposit

Thesis contains: 85 + IV pages, 49 figures, 10 tables

Original in: croatian

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

Supervisor: Andrea Čobić, Ph.D. Assistant professor, PMF, Zagren
Sabina Strmić Palinkaš, Ph.D. Associate professor, UiT, Tromso

Reviewers: Andrea Čobić, Ph.D. Assistant professor, PMF, Zagreb
Nenad Tomašić, Ph.D. Full professor, PMF, Zagreb
Maja Martinuš, Ph.D. Assistant professor, PMF, Zagreb

Date of the final exam: 23.09.2022.

Sadržaj

1.	Uvod.....	- 1 -
2.	Općenito o porfirnim ležištima	- 3 -
2.1.1.	Geološke i geografske značajke porfirnih ležišta.....	- 3 -
2.1.2.	Nastanak porfirnih ležišta.....	- 4 -
2.1.3.	Hidrotermalne alteracije porfirnih ležišta	- 5 -
2.1.4.	Porijeklo i sastav magmatsko-hidrotermalnih fluida	- 6 -
2.2.	Fluidne inkluzije u hidrotermalnim mineralnim ležištima	- 8 -
2.3.	Fluidne inkluzije u bareknim porfirnim ležištima	- 10 -
3.	Geologija istraživanog područja	- 12 -
3.1.	Srpsko-makedonska masa.....	- 13 -
3.2.	Vardarska zona	- 13 -
3.3.	Razvoj tektonike na području Republike Sjeverne Makedonije	- 14 -
3.3.1.	Geologija Bučim-Damjan-Borov Dol oblasti	- 15 -
3.3.2.	Rudno polje Bučim.....	- 19 -
4.	Metode Istraživanja.....	- 23 -
4.1.	Optička istraživanja u reflektiranom svjetlu.....	- 24 -
4.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija energetsko disperzivnim spektroskopom (SEM+EDS)	- 25 -
4.3.	Priprema uzoraka	- 27 -
4.4.	Istraživanja fluidnih inkluzija.....	- 28 -
4.5.	Kloritni Geotermometar	- 30 -
5.	Rezultati	- 32 -
5.1.	Makroskopska opažanja uzoraka.....	- 32 -
5.2.	Optička istraživanja u reflektiranom svjetlu.....	- 34 -

5.3.	Rezultati dobiveni skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM)	- 38 -
5.4.	Istraživanja fluidnih inkluzija.....	- 56 -
5.5.	Kloritni geotermometar	- 66 -
6.	Rasprava.....	- 69 -
7.	Zaključak	- 76 -
8.	Literatura.....	- 77 -
9.	Popis slika	- 81 -
10.	Popis tablica.....	- 85 -

1. Uvod

Porfirno bakreno ležište Bučim (41.7° N, 22.3° E) nalazi se u državi Sjevernoj Makedoniji, 120 km jugoistočno od glavnog grada Skoplja te 15 km zapadno od grada Radoviš (Slika 1). Ležište Bučim počelo se eksploatirati 1980-te godine, rudnih zaliha 170 milijuna tona. Od sveukupnih rudnih zaliha, eksploatirano je 127 milijuna tona rude, dok se godišnje eksploatira oko četiri milijuna tona rude koja sadrži slijedeće postotke: 0.25 % Cu, 0.27 % Au te 1 g/t Ag (Serafimovski *i sur.*, 2016; Serafimovski *i sur.*, 2021).



Slika 1. Geografski položaj ležišta Bučim u Sjevernoj Makedoniji; mrežni izvor: [1]

Bakreno ležište Bučim nalazi se u graničnom području Srpsko-makedonske mase (SMM) i Vardarske zone (VZ). To je izuzetno bitan dio Bučim-Damjan-Borov Dol rudnog kompleksa koji je također dio Leće-Halkidiki metalogenetske zone (Serafimovski *i sur.*, 2016). Starost ležišta izračunata je U-Pb datiranjem cirkona te je dobivena starost intruzije između 24.19 ± 0.62 Ma i 24.51 ± 0.89 Ma (Lehmann *i sur.*, 2013).

Porfirna mineralizacija ležišta Bučim nastala je kao rezultat rudonosnih procesa u kasnom oligocenu intrudiranjem trahitne i trahiandezitne magme u gnajseve i amfibolite Srpsko-makedonske mase. (Volkov *i sur.*, 2010; Serafimovski *i sur.*, 2021).

Magma je kristalizirala u obliku dajkova i štokova blizu Zemljine površine (>1 km) nakon zadnjeg uzdizanja magmatske komore uz hidrotermalnu aktivnost. (Lehmann *i sur.* 2013).

Samo ležište sadrži četiri rudna tijela: Vršnik, Čukar, Centralno rudno tijelo te Bunardžik. Stijena domaćin u rudnom tijelu Bunardžik jest prekambrijski gnajs, dok se mineralizacija pojavljuje u obliku štokverka i diseminacije. Na morfologiju Bunardžika ponajviše utječe pozicija andezitne intruzije. Mineralizirana andezitna intruzija u obliku je potkove i obavlja južni dio prekambrijskog gnajsa.

Dimenzija rudnog tijela Bunardžik je 300 x 100 m na površini i 300 m je u dubinu. Minerali poput pirita (FeS_2), magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), elementarnog zlata (Au), kubanita (CuFe_2S_3) i bornita (Cu_5FeS_4) prisutni su uz glavni mineral ovog rudnog tijela a to je halkopirit (CuFeS_2). Kvarc (SiO_2) je prisutan kao najobilniji jalovinski mineral (Serafimovski *i sur.*, 2016).

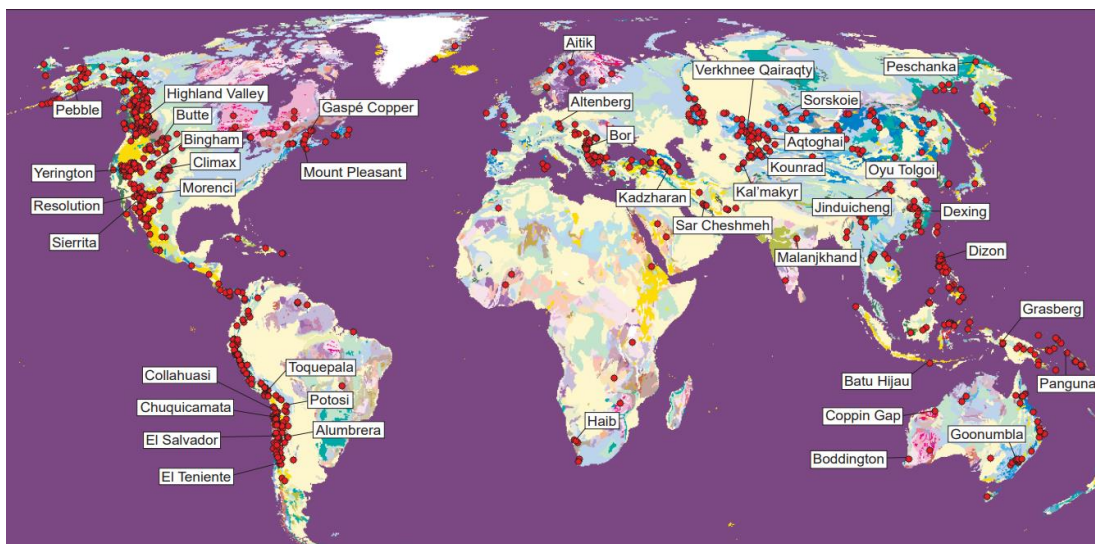
Cilj ovog diplomskog rada je objasniti evoluciju fluida u rudnom tijelu Bunardžik u magmatsko-hidrotermalnom sustavu bakrenog ležišta Bučim koristeći se mikrotermometrijskim istraživanjima fluidnih inkluzija u kristalima kvarca, uz optička opažanja u reflektiranom svjetlu i makroskopska opažanja, te istraživanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) opremljenim EDS (energetsko-disperzivnim sustavom) spektrometrom.

2. Općenito o porfirnim ležištima

Porfirna ležišta najvažniji su svjetski izvor bakra i molibdena, te su jedan od glavnih izvora zlata, srebra i kositra. Zaslužna su za 50 do 60 % svjetske proizvodnje bakra, za više od 95 % svjetske proizvodnje molibdena te oko petine svjetske proizvodnje zlata. Uobičajena hipogena porfirna bakrena ležišta sadrže 0,5 do 1,5 % Cu, <0,01 do 0,04 % Mo te do 1,5 g/t Au. Iako se porfirna bakrena ležišta eksploatiraju najviše zbog bakra, molibdena i zlata, također su važan izvor renija, telurija, arsena, cinka te elemenata grupe platine (Sinclair, 2007; Sillitoe, 2010). Postoci bakra i zlata u skarnskim ležištima su i dalje veći, dok je u epitermalnim ležištima postotak zlata 1 do 3 g/t, ali sadrže vrlo malo iskoristivog bakra (Sillitoe, 2010). Podaci prikupljeni nakon eksploatacije velikog broja porfirnih ležišta pokazuju da početna vrijednost ležišta varira oko 40-50 milijuna tona rune s prosječnim 0,4 % Cu. Najveće poznato porfirno ležište nalazi se u Chuquibambani (Čile) s ukupnim rezervama oko 10 milijuna tona s 0,56 % Cu (Misra, 2000). Iako je postotak bakra u rudi porfirnih ležišta relativno nizak, upravo zbog velikog obujma ležišta (između 10 i 100 km³) eksploatacija je ekonomski isplativa (Sinclair, 2007; Sillitoe, 2010).

2.1.1. Geološke i geografske značajke porfirnih ležišta

Porfirna bakrena ležišta nalaze se diljem cijele planete u vidu uskih i izduženih metalogenetskih serija (Slika 2) te su vezana uz mezozojske i kenozojske orogenske pojaseve. Pojavljuju se u dva moguća tektonska okoliša: otočnim lukovima ili kontinentalnim konvergentnim granicama (Misra, 2000; Sillitoe, 2010). Porfirna bakrena ležišta prisutna su na svijetu od arhajskog razdoblja, ali su ležišta mezozojske i kenozojske starosti sačuvana u najvećem broju, jer što su mlađa ležišta to su manje erodirana (Sillitoe, 2010). Jedina poznata bakrena porfirna ležišta koja su smještena van post-paleozojskih orogenskih pojaseva su paleozojska ležišta uzbekistansko-kazahstanske regije (Misra, 2000).



Slika 2. Svjetska rasprostranjenost porfirnih bakrenih ležišta (Sinclair, 2007)

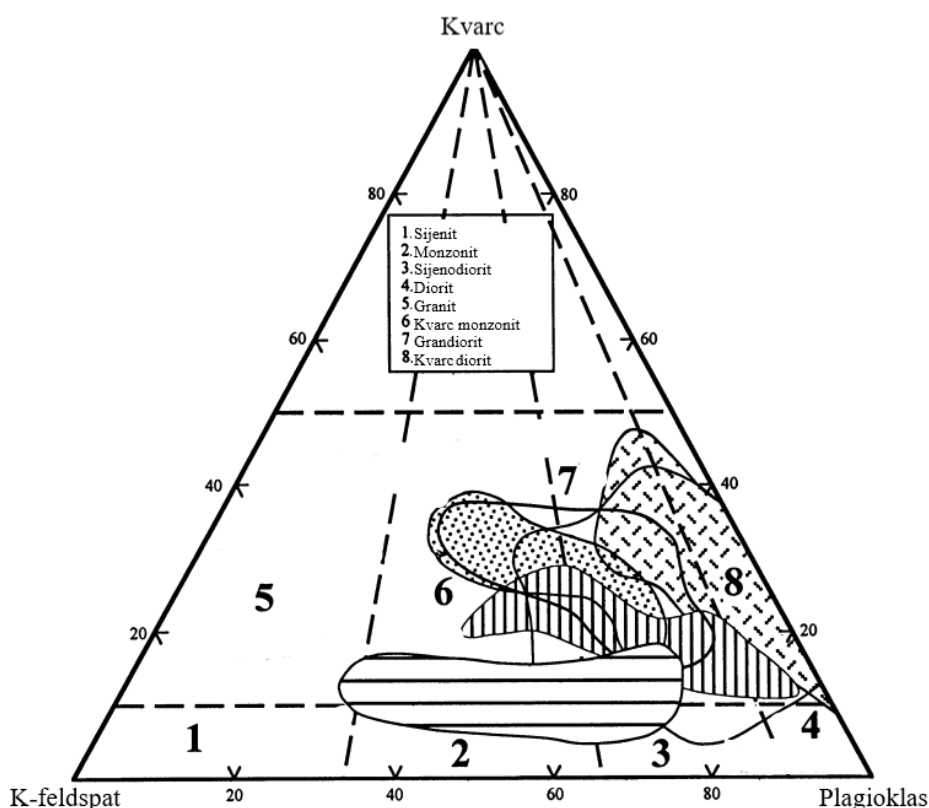
2.1.2. Nastanak porfirnih ležišta

Bakrena porforna ležišta vezana su uz intruzivne mineralizirane hidrotermalne sustave. Velika ležišta (>100 milijuna tona rude) uobičajeno su povezana s velikim (oko 5 km u promjeru) intruzijama ili intruzivnim kompleksima, dok su manja ležišta (<1 km u promjeru) vezana uz male plutone (Misra, 2000). Porforna ležišta mogu se asociirati s gotovo bilo kojom vrstom stijena, no najčešće su to plitko smješteni intruzivni kompleksi silikatnog sastava, u obliku manjih štokova, dajkova i breča koji su u nekim slučajevima veći pa formiraju kupole na velikim plutonima i batolitima (John *i sur.*, 2010).

Istraživanja su pokazala da su intruzije iznimno raznolike po sastavu, ali generalno predstavljaju kisele stijene članove kalcijsko-alkalijske serije (Slika 3); kvarc dioritni – kvarc monzonitni – grandioritni sastav (Misra, 2000). Većina bakrene rude smještena je u intruzivnim magmatskim stijenama, no ponekad su i vulkanske i sedimentne stijene domaćini bakrenih ruda (John *i sur.*, 2010).

Porforna ležišta pojavljuju se u raznim tektonskim okolišima. To su često podnožja andezitnih stratovulkana u okolišima otočnih lukova koji su pod utjecajem procesa subdukcije (Sinclair, 2007). Porforna ležišta diljem svijeta ukazuju na to da nastaju gdje je pritisak fluida u magmatskim komorama visok.

Zbog tog pritiska nastaju pulsacije i izdizanja hidrotermalnih fluida, intruzije porfirnih dajkova, štokverk teksture te brečijacija.



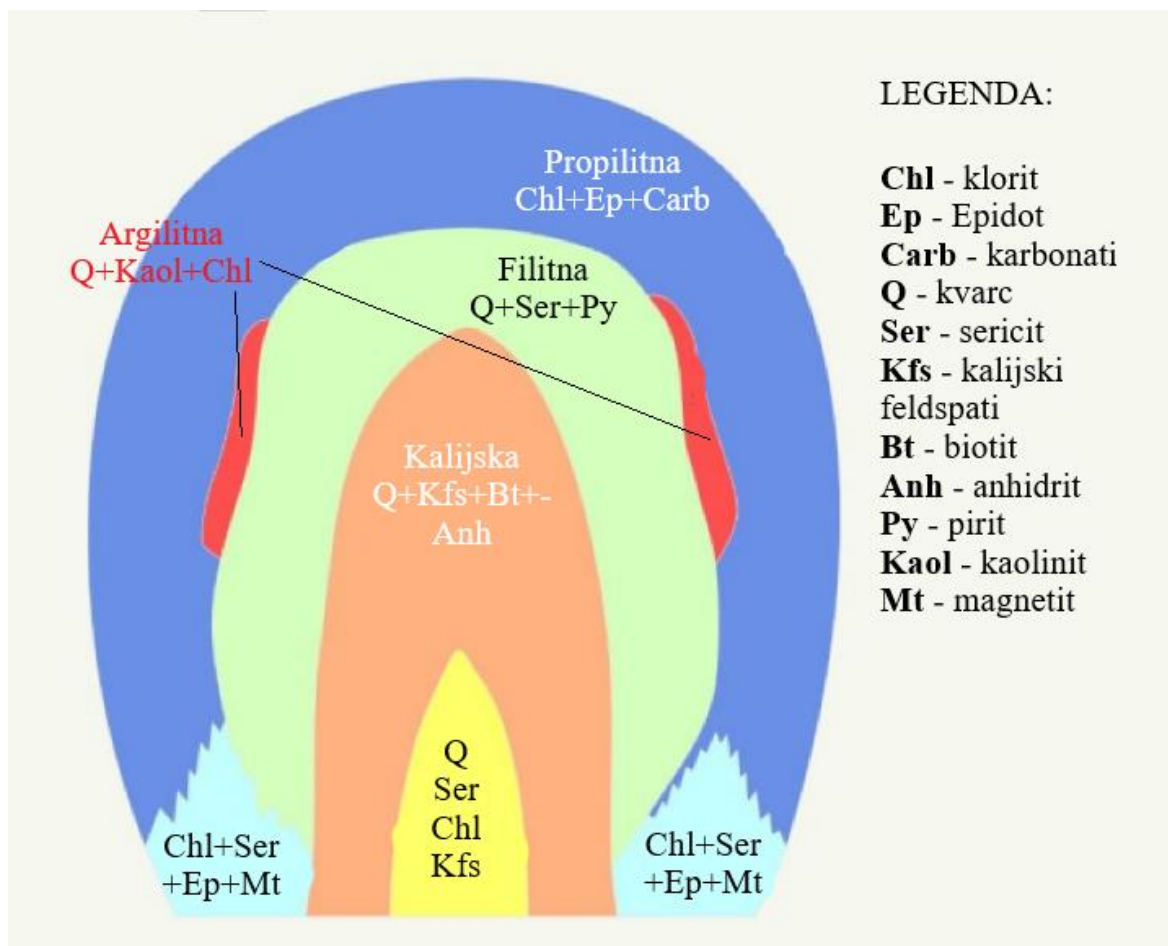
Slika 3. Sastav magmatskih intruzija vezanih uz bakrena porfirna ležišta (Misra, 2000)

2.1.3. Hidrotermalne alteracije porfirnih ležišta

Hidrotermalne alteracije u porfirnim bakrenim ležištima metasomatski su procesi koji mijenjaju sastav, mineralogiju i teksturu stijena u porfirnom sustavu. U porfirnom okolišu, alteracija stijena domaćina javlja se u vidu tankih žila, često 0,1 – 10 cm u širinu, što u suštini čini manje od 1 – 5 % rude ali isto tako predstavljaju alteracijske zone.

Postoji više tipova alteracija tipične za porfirna bakrena ležišta (Slika 4). Ove alteracije prostiru se i do nekoliko kilometara od centra ležišta te su zonalnog oblika (John *i sur.*, 2010). Veličine hidrotermalnih alteracija variraju ovisno o dubini, sastavu stijene te orijentaciji pukotina i rasjeda. Propilitna zona, koja je ujedno i vanjska zona, sadrži klorit, epidot i kalcit te mjestimično alunit i albit u asocijaciji s piritom.

Filitna zona okarakterizirana je kvarcom, sericitom i piritom. Kalijsku (unutarnju) zonu obilježavaju kalijski feldspati i biotit te kvarc uz mjestimični anhidrit. (John i sur., 2010).



Slika 4. Raspored alteracijskih zona i mineralizacija u porfirnim ležištima (preuzeto i preuređeno prema Lowell i Guilebert, 1970)

2.1.4. Porijeklo i sastav magmatsko-hidrotermalnih fluida

Porfirna bakrena ležišta tipično se nalaze u gornjem dijelu kore (<4 km), s centralnim štokovima koji su spojeni prema unutrašnjosti s magmatskim komorama na 5-15 km dubine. Magmačke komore osim što su izvor magme, izvor su i visoko-temperaturnih, visoko-tlačnih fluida koji su prisutni kroz čitavu evoluciju ležišta.

Primarne magme obogaćene su vodom (>4 tež. %), te su oksidirane. Kao takve maksimiziraju količinu metala u tekućoj fazi. Visoki udio vode u magmi dovodi to saturacije tekuće faze, što omogućuje rudnim mineralima da se odvoje iz magme. Magme su izrazito obogaćene sumporom, a jedan od dokaza za to je anhidrit kao mineral u nekim porfirnim štokovima (Sillitoe, 2010).

Bakrena mineralizacija kalijske alteracijske zone formira se duboko u kori (na oko 9 km dubine) direktno iz jednofazne tekuće faze niskog saliniteta (2–10 tež. % NaCl ekviv.). Ova faza može sadržavati nekoliko tisuća ppm-a (*parts per million*) do nekoliko postotaka primarnih metala uz nekoliko ppm-a zlata. Nadalje, u plićim dijelovima kore (<4km), dolazi do mineralizacije iz dvofaznog fluida, koji se sastoji od male frakcije superslanog fluida (eng. *brine*) i mnogo veće parne faze. Ovaj dvofazni fluid nastaje ili direktnim odvajanjem iz taljevine, ili češće kao jednofazni fluid kojemu je smanjen pritisak i koji se hladi.

Suživot nemješivog superslanog fluida i parne faze često je proučavan u mnogo istraživanja fluidnih inkluzija. Tekuća faza obogaćena je Na, K i Fe-kloridima, što podiže salinitet ove faze (35-70 tež. % NaCl ekviv.), dok parna faza sadrži kisele volatile, pretežito SO₂, H₂S, CO₂, HCl te HF.

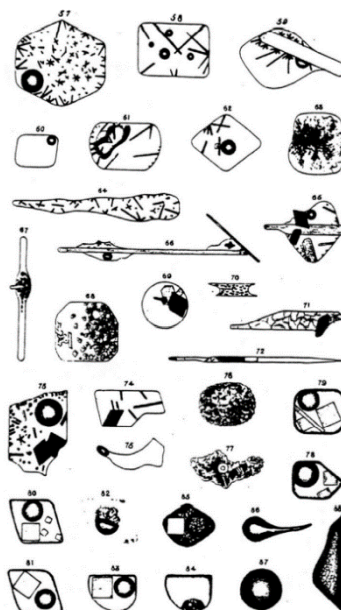
Istraživanja fluidnih inkluzija (Sillitoe, 2010) pokazuju da se tokom faze separacije određeni skupovi elemenata odvajaju između parne faze i superslanog fluida. U puno slučajeva, parni dio sadrži Cu, Au, Ag i S, uz ponešto As, Sb, Te i B. Elementi Fe, Zn, Pb, Mn te Mo odvajaju se u superslani fluid.

Prijenos bakra i zlata u ležište moguć je u formi kloridnih kompleksa u superslanoj fluidnoj fazi. Nova istraživanja također potvrđuju da H₂S ± SO₂ u parnoj fazi također mogu poslužiti kao prijenosnik bakra i zlata. Nasuprot ovome, molibden se transportira u oksikloridnim kompleksima u superslanoj tekućoj fazi.

Tlakovi fluida variraju od litostatskog do hidrostatskog tokom nastanka porfirnog bakrenog ležišta, zbog repetitivnog mijenjanja terena (pucanje okolnih stijena, ulazak vode u sustav). Ove varijacije u tlakovima mogu mijenjati tekuće faze i uzrokovati remobilizaciju i precipitaciju metala. Magmatsko-hidrotermalna brečijacija može biti uzrokovana naglim oslobodjenjem fluida (Sillitoe, 2010).

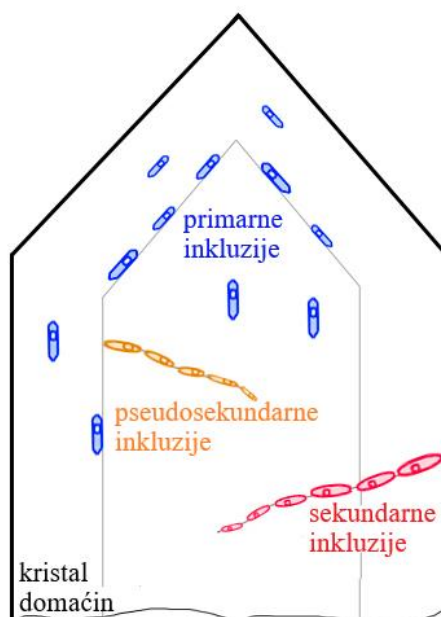
2.2. Fluidne inkluzije u hidrotermalnim mineralnim ležištima

Fluidne inkluzije (Slika 5) mali su uzorci fluida zatočenog u trodimenzionalnim defektima kristala (Roedder, 1984). Istraživanja fluidnih inkluzija mogu dati uvid u fizikalno-kemijske karakteristike rudonosnih fluida te se često koriste u interpretaciji nastanka rudnih ležišta.



Slika 5. Jedan od prvih crteža fluidnih inkluzija prisutnih u fenokristalima feldspata u trahitu u Vezuvu (Sorby, 1858)

Ako je fluid uklopljen za vrijeme inicijalnog rasta minerala, takve inkluzije nazivaju se primarne inkluzije. Sekundarne inkluzije nastaju nakon rasta kristala ako dođe do pucanja minerala, pa mineral upotpuni pukotine dok je prisutan fluid. Također postoje i pseudosekundarne inkluzije koje nastaju slično sekundarnima, no nakon njihovog stvaranja mineral nastavlja rasti (Slika 6) (Roedder, 1984).



Slika 6. Shema tri tipa fluidnih inkluzija, klasificirane po vremenu kada su zarobljene, relativno po kristalu domaćinu; mrežni izvor: [2]

Osnovne pretpostavke koje moraju biti zadovoljene kako bi istraživanja fluidnih inkluzija bila validna za interpretaciju uvjeta nastanka njihovih minerala domaćina (Roedder i Bodnar, 1980) su:

1. Fluid mora biti zahvaćen u monofaznom sustavu, s iznimkom ključajućih fluida
2. Nakon zahvaćanja fluida u fluidnu inkluziju, fluidna inkluzija nije promijenila volumen
3. Nakon zahvaćanja fluida u fluidnu inkluziju, fluidna inkluzija je imala karakteristike zatvorenog sustava, tj. kemijski sastav fluidne inkluzije nije se promijenio

Za petrografska istraživanja fluidnih inkluzija izrazito je bitan pojam FIA (eng. *fluid inclusion assemblages*). FIA predstavlja skup inkluzija zarobljenih u isto vrijeme, pri istoj temperaturi i istome tlaku. FIA se određuju samo na osnovi petrografskih opažanja (Fall i Bodnar, 2018).

2.3. Fluidne inkluzije u bareknim porfirnim ležištima

Nash je 1976. opisao i sistematizirao raznolikost različitih tipova fluidnih inkluzija prisutnih u bakrenim porfirnim ležištima:

- tip I - dvofazne inkluzije s visokim udjelom L/V
- tip II - inkluzije s niskim L/V udjelom (inkluzije s velikim udjelom parne komponente)
- tip III inkluzije su one koje sadrže halit pri sobnoj temperaturi
- tip IV uključuje inkluzije koje se sastoje od bogate CO₂ faze

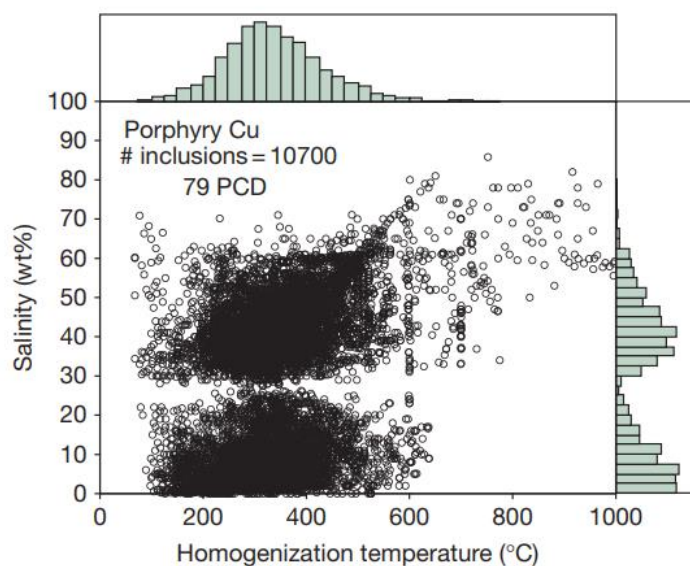
Međutim, Bodnar (1995) je predložio novu podjelu fluidnih inkluzija po tipovima:

- tip I – dvofazne inkluzije koje homogeniziraju do tekuće faze
- tip II - dvofazne inkluzije bogate na parnu fazu te homogeniziraju do parne faze
- tip III – inkluzije koje sadrže halitnu komponentu

Temperature homogenizacije (T_h) fluidnih inkluzija bakrenih porfirnih ležišta u rasponu su od otprilike 100 do >900°C (Slika 7). Vrlo je moguće da su inkluzije iznad $T_h > 600^\circ\text{C}$ puno češće nego što je prikazano na slici, jer se još nisu izumili instrumenti koji mogu zagrijati inkluzije do tako visokih temperatura kako bi se mogle proučavati. Upravo iz tog razloga je na slici 7 vidljivo naglo smanjenje broja mjerenih inkluzija nakon 600 °C, jer je većina laboratorija opremljena s instrumentima koji mogu grijati inkluzije do 600-700 °C. U budućnosti se očekuje da će se ova praznina na grafikonu ispuniti (Slika 7).

Nadalje, na slici 7 se također primjećuje praznina između saliniteta na otprilike 20 tež.% i 30 tež.% NaCl ekviv. Razlog tomu jest hidrohalit koji je zadnja kruta faza koja se otapa u inkluzijama sa salinitetom između eutektika (23.3 tež. % NaCl ekviv.) i peritektika (26.24 tež. % NaCl ekviv.) u H₂O – NaCl sustavu. Ako se hidrohalit slučajno krivo identificira kao led, vrlo niski salinitet može se predvidjeti u temperaturi otapanja leda pri 0 °C (H₂O_(s)).

U istraživanjima sintetičkih fluidnih inkluzija sa salinitetima između 26 i 30 tež.% NaCl ekviv. dokazalo se da bi inkluzija trebala stvoriti kristal halita tokom hlađenja, no umjesto toga ostaje u nestabilnom stanju sa saturiranom L+V fazom pri sobnoj temperaturi (Bodnar *i sur.*, 2014).



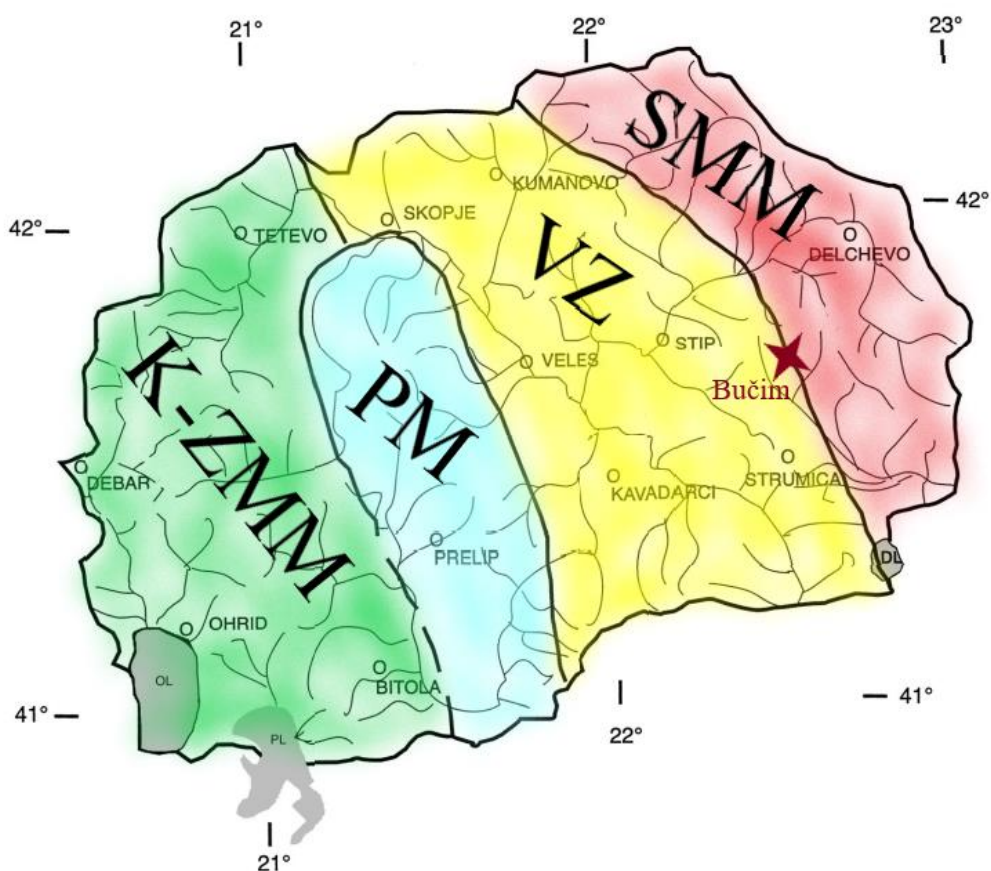
Slika 7. Temperature homogenizacije 10 700 fluidnih inkluzija iz 79 različitih porfirnih bakrenih ležišta (Bodnar *i sur.*, 2014)

Fluidne inkluzije pokazuju da su bakar, zlato i ostali elementi transportirani magmatskim fluidom (Bodnar *i sur.*, 2014). Karakteristike magmatskih fluida u porfirnom bakrenom ležištu pokazuju raznolikost u salinitetu i temperaturi homogenizacije, što ovisi o dubini nastanka fluida (Bodnar *i sur.*, 2014; Becker *i sur.*, 2019).

Jedan od ciljeva istraživanja fluidnih inkluzija jest karakterizirati komponentu metala u rudonosnom fluidu. Jedan od najlakših načina za otkrivanje je li fluid rudonosan jest pronalazak rudnog minerala koji je prisutan kao mineral kćer u fluidnoj inkluziji. (Bodnar *i sur.*, 2014).

3. Geologija istraživanog područja

Prostor Sjeverne Makedonije sastoji se od slijedećih zasebnih geotektonskih jedinica (Slika 8): Srpsko-makedonske mase (SMM), Vardarske zone (VZ), Pelagonske mase (PM) i Korab-zapadno-makedonske mase (K-ZMM). Ležište Bučim nalazi se na području Srpsko-makedonske mase, u blizini i kontaktu s Vardarskom zonom (Volkov *i sur.*, 2010).



Slika 8. Geološki položaj Sjeverne Makedonije u SI Europi: (SMM) Srpsko-makedonska masa; (VZ) Vardarska zona; (PM) Pelagonska masa; (K-ZMM) Korab-zapadno-makedonska masa, (prilagođeno prema Dumurdzanov *i sur.*, 2005)

3.1. Srpsko-makedonska masa

Srpsko-makedonska masa (SMM; Slika 8) predstavlja kompozitni kristalinski pojas unutar Istočno europsko alpskog orogena, koji se proteže od Panonskog bazena na sjeveru do Egejskog mora na jugu (Antić, 2017). SMM je tektonski blok koji čine Vlasinska jedinica, koja se nastavlja kao Moravska jedinica u Bugarskoj, te donjeg kompleksa koji se nastavlja kao Ograždenski blok u Bugarskoj i Vertiskos jedinica u Grčkoj. Međusobno se ova dva kompleksa razlikuju po stupnju metamorfizma: stijene donjeg kompleksa dio su donjeg i gornjeg amfibolitnog facijesa, dok je Vlasinska jedinica predstavljena stijenama facijesa zelenih škriljavaca. Najrasprostranjenija vrsta stijena u Srpsko-makedonskoj masi je gnajs, koji je također stijena domaćin u ležištu Bučim. Vjeruje se da je Donja jedinica formirana duž granice Gondwane te da je bila podvrgnuta metamorfizmu tokom variscijske orogeneze. Vlasinska jedinica građena je od neoproterozoiskog materijala koji je prekriven karbonskom i ordovicijskom sedimentnom sekvencom (Antić, 2017).

Dio područja Srpsko-makedonske mase u Sjevernoj Makedoniji prekriven je paleogenskim klastitima: flišom i konglomeratima te vapnenačkim naslagama (Serafimovski *i sur.*, 2016). Ti klastiti nastali su u sklopu post-subdukcijskog ekstenzijskog režima (Burchfiel *i sur.*, 2008).

3.2. Vardarska zona

Vardarska zona (Slika 8) smještena je između Pelagonske mase i Srpsko-makedonske mase. Formira izduženi SSZ-JJI pojas, kojeg obilježavaju brojna ofiolitna tijela te se Vardarsku zonu oslovljava kao *suturnu* zonu (Zachariadis, 2007). Ova zona predstavlja kompleksnu tektonsku jedinicu, koja je nastajala tokom mezozojske tektonske evolucije Neotetisa i tokom evolucije njemu susjednih kontinenata (Toljić *i sur.*, 2019). Vardarska zona kao cjelina može se podijeliti u tri podzone: Zapadnu vardarsku podzону (Almopias zona), Centralnu podzону (Paikon zona) i Istočnu podzону (Peonias zona) (Robertson *i sur.*, 2013).

Zapadna vardarska zona obuhvaća ofiolite Vardarskog oceana obduciranog u gornjoj juri na pasivnu granicu Apulijsko-jadranske mikroploče te joj se pribrajaju dinaridski i Mirdita-Pindos ofioliti (Boev *i sur.*, 2018; Schmid *i sur.*, 2020; van Hinsbergen *i sur.*, 2020).

Istočna Vardarska zona predstavlja oceansko područje nastalo kao zalučni bazen tokom subdukcije Zapadne vardarske zone na aktivnoj granici Afričke i Euroazijske ploče (Schmid *i sur.*, 2020).

Objekti zone ofiolita u Dinaridima (Ofiolitna zona u Dinaridima i Ofioliti zapadne vardarske zone) zajedno s ofiolitima Istočne vardarske zone sadrže ofiolitni melanzh slične starosti fragmenata koji se nalaze ispod obduciranih ofiolita (Toljić *i sur.*, 2019).

3.3. Razvoj tektonike na području Republike Sjeverne Makedonije

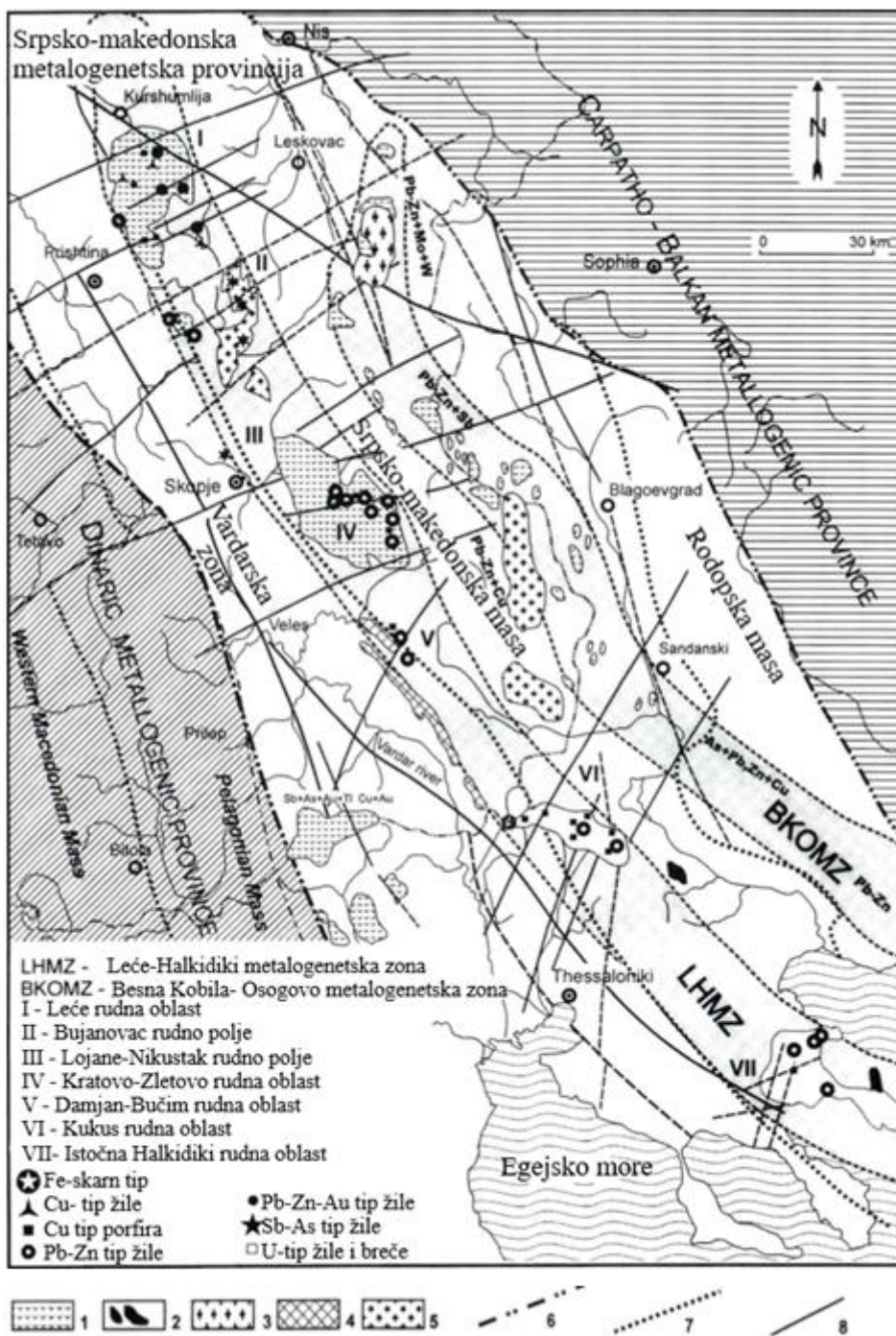
Pelagonsku masu i Srpsko-makedonsku masu izgrađuju stijene paleozojske i prekambrijske starosti. Geneza ovih dvaju jedinica vezana je uz kadamijevu orogenezu te variscijsku orogenezu (Karamata, 2006; Antić, 2017). U permu započinje intrakontinentalni rifting obilježen nastankom skarnskih, vulkanogenih i vulkanogeno-sedimentnih ležišta (Janković, 1997). Prva oceanska kora nastaje u srednjem trijasu, čime započinje odvajanje Pelagonske mase od Srpsko-makedonske mase (Robertson *i sur.*, 2013; Schmid *i sur.*, 2020).

Tijekom srednje jure počinje zatvaranje Vardarskog oceana zbog započete intraoceanske subdukcije Jadranske ploče pod Euroazijski kontinent (Burchfiel *i sur.*, 2008; Schmid *i sur.*, 2020). Krajem krede (početkom paleogena) dolazi do pojave rasjeda koji se nalazi unutar kompresijskih tektonskih režima, te će taj rasjed imati veliku važnost za metalogenetsko područje Sjeverne Makedonije (Burchfiel *i sur.*, 2008; Serafimovski *i sur.*, 2016).

Magmatska aktivnost javlja se u razdoblju od sredine eocena do oligocena, zbog prelaska konvergentnog tektonskog režima u dominantni ekstenzijski režim. Tada su mala intruzivna tijela prodrijetela unutar Makedonsko-rodopsko-sjeverno egejske regije. U ovim uvjetima također su nastali taložni bazeni (Burchfiel *i sur.*, 2008). Krajem oligocena/početkom miocena dolazi do kompresije koja je kratko trajala, te se po njenom završetku pa sve do danas nastavlja ekstenzija u područjima Egejskog bazena i Balkanskog ekstenzijskog sektora (Burchfiel *i sur.*, 2008).

3.3.1. Geologija Bučim-Damjan-Borov Dol oblasti

Bučim-Damjan-Borov Dol rudna oblast pripada metalogenetskoj zoni Leće-Halkidiki (Slika 9) (Schmid *i sur.*, 2008). Leće-Halkidiki metalogenetska zona smještena je u krajnjim dijelovima Vardarske zone na zapadu i Srpsko-makedonske mase (SMM) na istoku. Predstavlja izduženu metalogenetsku jedinicu počevši od Leće rudne oblasti na S-SZ, protežući se kroz Kratovo-Zletovo, Bučim i Kilkis prema istočnoj Halkidiki rudnoj oblasti na J-JI. Nakon te rudne oblasti, Leće-Halkidiki zona uz Vardarsku zonu „tone“ u Egejsko more i savija se prema gradu Izmiru na istoku. Leće-Halkidiki metalogenetska zona može se pratiti gotovo 700 km te je njena prosječna debljina 30 km (Serafimovski, 1999).



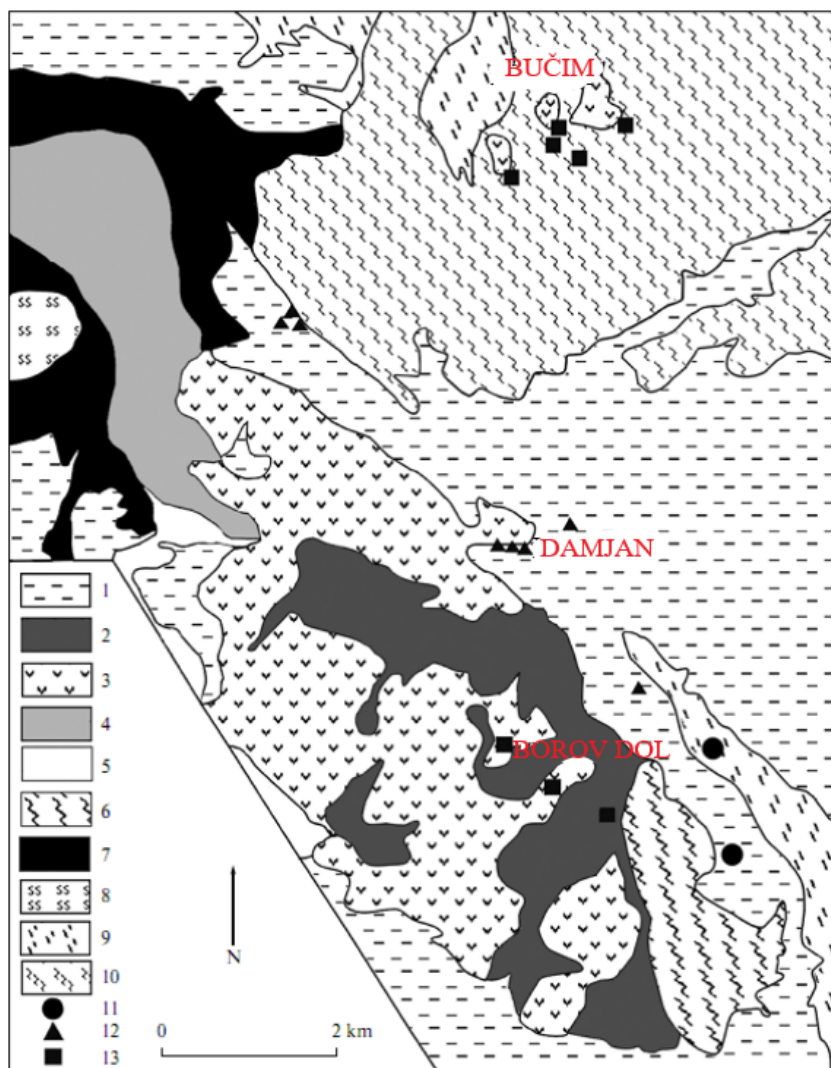
Slika 9. Geotektonski i metalogenetski smještaj Leče-Halkidiki zone: (1) neogenski vulkaniti; (2) tercijarni intruzivi; (3) neogenski granitoidi; (4) jurski granodioriti; (5) hercinski graniti; (6) granice metalogenetskih provincija; (7) granice metalogenetskih zona; (8) lineamenti (prilagođeno prema: Serafimovski, 1999)

Područje Bučim-Damjan-Borov Dol rudne oblasti (Slika 10) površine je oko 65 km² i se sastoji od rudnog polja Bučim, rudnog polja Damjan i rudnog polja Borov Dol (Volkov *i sur.*, 2010).

Nekoliko SZ-JI rasjeda dijele područje u razne tektonske jedinice koje su povezane s oligocenskim i rano miocenskim kompresijskim režimom što je dovelo izdizanja područja Bučima za otprilike 800 m u Borov Dol polju. Sačuvanost eocenskih izdanaka smanjuje se prema sjeveroistoku zbog erozije terena. Upravo iz tog razloga, dublje geološke jedinice poput paleozojskih škriljavaca i prekambrijskih gnajseva izviru prema sjeveroistoku. Mnoge intruzije nađene su na tom području, uključujući Bučim, Damjan, Borov Dol intruzije.

Intruzije variraju u veličini te prodiru u različite stijene domaćine. Andeziti Bučim ležišta datirani su K-Ar metodom te su pokazali starost od 27,5 – 24,9 Ma, dok su Damjan i Borov Dol andeziti pokazali starost od 28 – 26,5 Ma (Čifliganec 1993).

Rudno polje Damjan smješteno je u središnjem dijelu rudnog polja u Vardarskoj zoni 5 km JZ od ležišta Bučim. Damjan rudno polje sadrži vertikalne rasjede. Mineralizacija je asocirana s kalcificiranim skarnovima formiranim oko subvulkanskih dajkova zbog metasomatskih alteracija vapnenaca u paleogenskim sekvencama fliša (Volkov *i sur.* 2010).



Slika 10. Geološka karta rudne oblasti 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 škrljavac; (10) gnajs; (11) Pb–Zn žilna mineralizacija; (12) Fe- skarska mineralizacija; (13) Cu–Au porfirna mineralizacija (prilagođeno prema Volkov i sur., 2010)

Skarsno ležište Damjan smješteno je 4 km južno od Bučima te ga čine flišni sedimenti i konglomerati iz kasne krede, dok se u podlozi Damjana nalaze prekambrijske i paleozojske metamorfne stijene (Čifliganec, 1993; Serafimovski *i sur.*, 2010).

Borov Dol rudno polje smješteno je u južnom dijelu rudne oblasti Bučim-Damjan-Borov Dol, u Vardarskoj zoni. Prostor ovog rudnog polja je kompleksan zbog nekoliko depresija i uzvišenja koje se prostiru do oko 5 km.

Stijene u ovom rudnom polju alterirane su hidrotermalnim procesima (Volkov *i sur.*, 2010). Mineralizacija Borov Dol područja smještena je u vulkanskim tufovima (Čifliganec, 1993; Serafimovski *i sur.*, 2010).

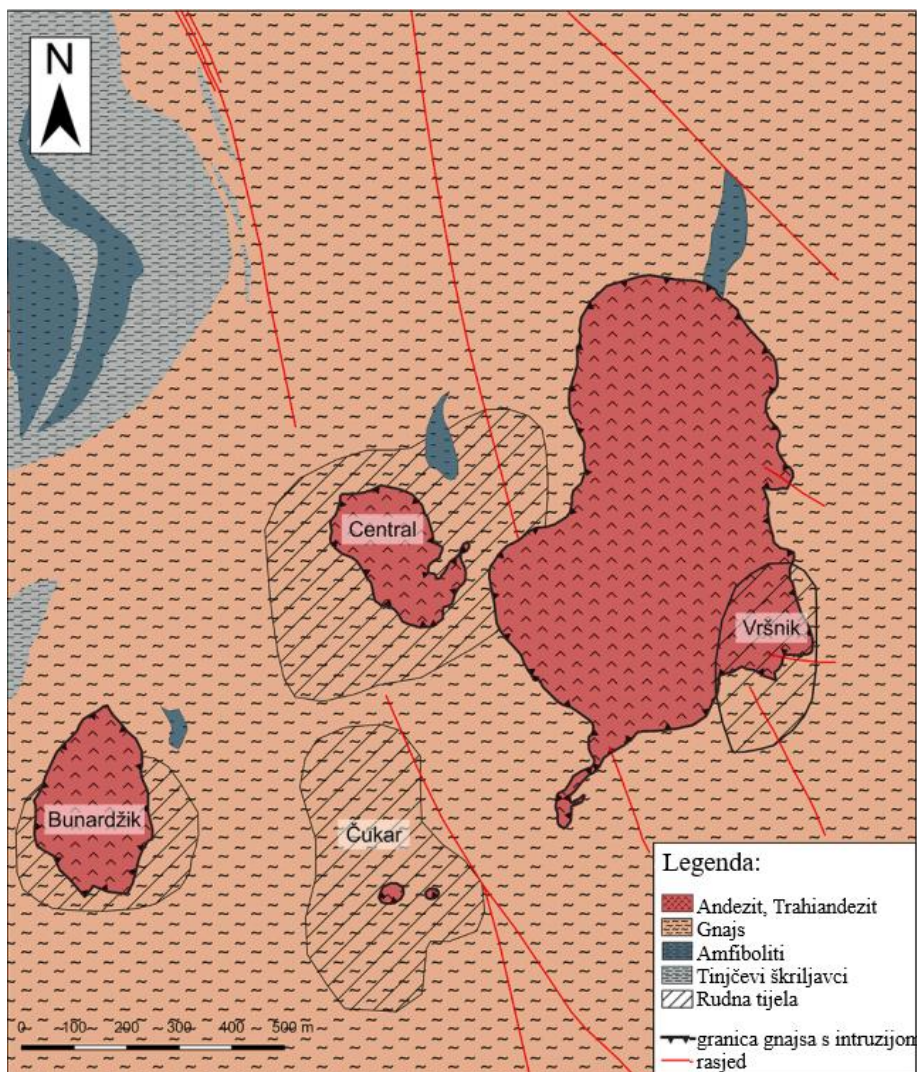
3.3.2. Rudno polje Bučim

Rudno polje Bučim tipičan je primjer rudnog polja u Leće-Halkidiki metalogenetskoj zoni te predstavlja veći dio rudne oblasti Bučim-Damjan-Borov Dol, te se prostire se na 50-ak km². (Serafimovski *i sur.*, 2010; Volkov *i sur.*, 2010). Ležište Bučim rasprostranjeno je na oko 10 km² površine i sastoji se od prekambrijskih metamorfita od kojih je najučestaliji gnajs, uz škrljavce i amfibolite. Od paleozojskih stijena prisutni su amfiboliti, serpentiniti i gabro, dok su tercijarne stijene latitnog do andezitnog sastava (Serafimovski *i sur.*, 1996, 2010, 2016; Volkov *i sur.*, 2010).

Na temelju terenskih istraživanja, bakrena mineralizacija ležišta Bučim prekriva 1,5-2,0 km² i prodire do 300 m dubine (Serafimovski *i sur.*, 2010). Geološka struktura ležišta Bučim sastoji se od prekambrijskih metamorfnih stijena, npr. gnajseva, škrljavaca i amfibolita.

Porfirna bakrena mineralizacija usko je povezana s latitima i latit-andezitima. Subvulkanske intruzije također su andezitnog/latit-andezitnog sastava i prostiru se SSZ-JJI te SI-JZ uzduž rasjeda. To su vulkanske stijene porfirne teksture i masivne strukture.

U bakrenom ležištu Bučim možemo opisati četiri rudna tijela: Centralno rudno tijelo, Bunardžik, Vršnik i Čukar (Slika 11). Centralno rudno tijelo je od svih najveće i najzasićenije bakrenim rudama.



Slika 11. Geološka mapa ležišta Bučim (preuzeto iz Strmić Palinkaš i sur., 2022)

Stijene domaćini ležišta Bučim su prekambrijski gnajsevi s uklopljenim lećama paleozojskih amfibolita. Mineralizacija je prisutna u andezitima i trahiandezitima starosti 24.04 ± 0.77 i 24.51 ± 0.89 Ma, koja je određena $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ metodom (Lehmann i sur., 2013). Najučestaliji mineral u ležištu Bučim je pirit kojeg je prisutno 3 %, dok se najviše bakra ipak nalazi u halkopiritu, kojeg je prisutno 1 %.

Mineralizacija se odvijala u slijedećem redosljedju: titanit $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$, rutil (TiO_2) i magnetit (Fe_3O_4) su kristalizirali prvi, slijede ih pirhotit (Fe_{1-x}S ($x=0$ do 0.2)), kubanit (Cu_5FeS_2), valleriit ($\text{Fe}^{2+}, \text{Cu})_4(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{S}_4(\text{OH}, \text{O})_6$) i rana generacija halkopirita (CuFeS_2).

Nakon kristalizacije ovih minerala, taljevina je postala obogaćena sumporom što je dozvolilo kristalizaciju pirita. U zadnjim fazama mineralizacije kristaliziraju pirit i galenit (PbS) (Serafimovski *i sur.*, 2010).

Centralno rudno tijelo tipičan je primjer primarne bakrene mineralizacije u gnajsevima, oko latitne intruzije. Rudno tijelo je u obliku obrnutog stošca i morfološki slijedi vulkansko tijelo. Količine bakra u Centralnom rudnom tijelu su 0,3 % Cu s 0,35 g/t Au i 1 g/t Ag. Glavna ruda ovog rudnog tijela jest halkopirit uz pirit, magnetit, hematit, kubanit (CuFe_2S_3), elementarno zlato i bornit (Cu_5FeS_4). Mineralizacija u sva četiri rudna tijela bakrenog ležišta Bučim vrlo je slična. Jedine razlike mogu se uočiti u rudnom tijelu Čukar (Serafimovski *i sur.*, 1996).

Rudno tijelo Čukar primjer je supergene mineralizacije u ležištu. Glavne karakteristike supergene mineralizacije su povećane vrijednosti bakra ali umanjene količine rude. Glavni rudni minerali su halkozin (Cu_2S) i kovelit (CuS), dok je kovelit uvijek popraćen piritom, tenoritom (CuO), rijetko elementarnim bakrom, malahitom ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azuritom ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), itd. Oblik rudnog tijela Čukar jest izdužena leća do 400 m duljine i 200 m širine. Oksidacijska zona ne prelazi dubinu od 60 m. Valja naglasiti da je rudno tijelo Čukar prvo rudno tijelo koje se do kraja eksploatiralo (Serafimovski *i sur.*, 1996).

Rudno tijelo Vršnik smješteno je istočno od Centralnog rudnog tijela, te je elipsoidnog oblika. Dok je mineralizacija u ostalim rudnim tijelima prisutna u gnajsu, mineralizacija u Vršniku smještena je u intruzijama andezita i djelomično u gnajsu (Serafimovski *i sur.*, 2016). Rudno tijelo Vršnik se proteže do oko 200 m u širinu te je dugačko oko 300 m (Čifliganec, 1993). Ovo rudno tijelo izrazito je malo po veličini.

I naposljetku, rudno tijelo Bunardžik pokazuje istu vrstu mineralizacije kao i Centralno rudno tijelo, samo što su u Bunardžiku rudni minerali manje zastupljeni (Čifliganec, 1993). Mineralizacija rudnog tijela Bunardžik jest u prekambrijskom gnajsu. Potkovastog je oblika (Slika 11), te je asimetrična u usporedbi s andezitnom intruzijom. Neminerilizirana andezitna intruzija smještena je van rudnog tijela (Serafimovski *i sur.*, 2016). Dimenzije Bunardžika su 300 x 100 m na površini i dubine 300 m (Čifliganec, 1993).

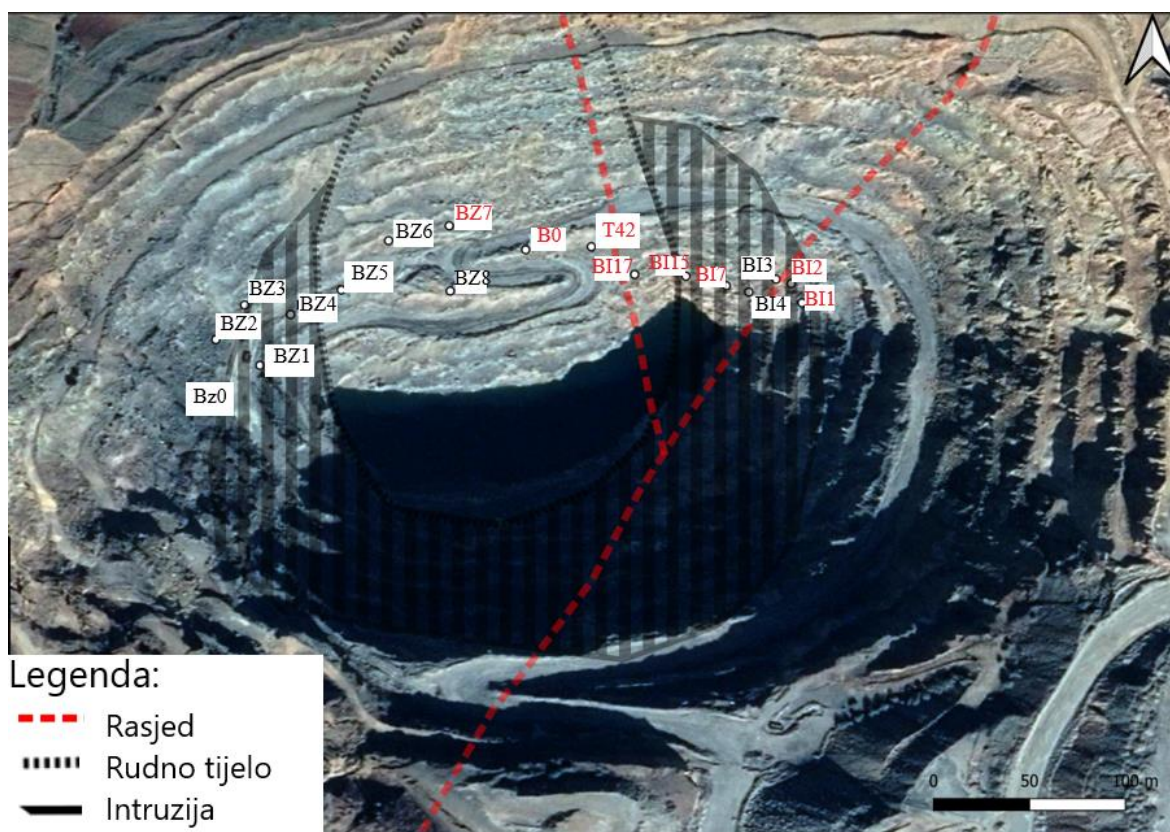
Središnji dio Bučima čine kompresijske strukture (bore i folijacije) u metamorfitima. Dio ovih strukturnih formi su produkt tercijarnog magmatizma. Uz navedene kompresijske strukture, također su prisutne i forme rastavnog klivaža koje su bile važne u distribuciji magmatizma i mineralizacije. Od formi rastavnog klivaža prisutni su rasjedi, rasjedne zone i napuknuti sustavi (Serafimovski *i sur.*, 1996).

Novija istraživanja pokazuju da su u razdoblju oligocena do pliocena (29.0 do 1.8 Ma) Srpsko-makedonska masa i Vardarska zona bile pod utjecajem postkolizijskog kolapsa Alpskog orogena, što znači da je bio prisutan postkolizijski magmatizam, većinski andezitnog do trahiandezitnog karaktera (Strmić Palinkaš *i sur.*, 2022).

4. Metode Istraživanja

U rudnom tijelu Bunardžik (Slika 12), prikupljeni su uzorci za izradu ovog diplomskog rada. Sveukupno je analizirano osam uzoraka: BI1, BI7, BI15, BI17, BI2, BZ7, T42, B0. Na slici 12 su prikazane sve uzorkovane točke, no u ovom radu su analizirane samo one u crvenom fontu. Primijenjene analitičke metode i opis uzoraka dan je u Tablici 1.

Razlog zašto je većinski analizirana samo središnja i istočna strana rudnog tijela je ta što su uzorci sa zapadne strane bili izrazito trusni i nije bilo moguće napraviti preparate za optička istraživanja u reflektiranoj svjetlosti, niti za mikrotermometriju i SEM-EDS analizu.



Slika 12. Rudno tijelo Bunardžik s prikazanim konturama intruzija, rasjeda, rudnih tijela te točkama uzorkovanja, prilagođeno prema (Poganj, 2021)

Tablica 1. Popis uzoraka za izvršene metode na svakom uzorku

Ime Uzorka	Makroskopska opažanja	Optička istraživanja u reflektiranoj svjetlosti	Petrografija inkluzija	Mikrotermometrija	SEM-EDS
BI1		+	+	+	+
BI7	+		+	+	
BI15		+			+
BI17	+		+		
BI2			+		
BZ7			+	+	
T42	+	+			+
B0			+	+	

4.1. Optička istraživanja u reflektiranom svjetlu

4.1.1. Optička istraživanja u reflektiranoj svjetlosti

Provedena su optička istraživanja u reflektiranom svjetlu. Raspon povećanja bio je od 25-100x. Promatranja su vršena u ortoskopskim uvjetima. Izvor bijele svjetlosti bila je mikroskopska žarulja. Navedena optička istraživanja idealna su za proučavanje opâkih minerala i njihovih svojstava.

Optička istraživanja provedena su u laboratoriju na Odsjeku za geoznanost Arktičkog sveučilišta Norveške u Tromsu. Korišteni mikroskop jest Leica DMLP na kojem je također i postavljena kamera Leica DFC 450 pomoću koje su se uzorci fotografirali (Slika 13). Program kamere (EOS Utility) omogućio je kontrolu kamere i uvjeta snimanja izravno putem računala. Za korekciju balansa bijele boje korišten je plavi Carl Zeiss filter kojim je prekriven izvor svjetla, dok je osjetljivost kamere prilagođena u samom programu.



Slika 13. Polarizacijski mikroskop Leica DMLP s pričvršćenom kamerom Leica DFC 450 korišteni u svrhu optičkih istraživanja u reflektiranoj svjetlosti te fotografiranju uzoraka i fluidnih inkluzija

4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija energetske disperzivne spektroskopije (SEM+EDS)

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je vrsta elektronskog mikroskopa koji omogućuje promatranje i karakterizaciju heterogenih organskih i anorganskih materijala na nanometarskoj (nm) i mikrometarskoj (μm) razini. Ovisno o namjeni, rade pod vakuumom između 10^{-2} do 10^{-8} Pa. Pomoću sistema elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja (od nekoliko nm do nekoliko μm) ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini presjeka snopa na mjestu dodira s uzorkom.

SEM omogućuje dobivanje slika površine širokog raspona materijala. Površina koju želimo ispitati ili mikro-obujam kojega želimo analizirati ozračen je dobro fokusiranim elektronskim snopom u svrhu stvaranja slike ili za elementnu analizu uzorka. Jedni od rezultata međudjelovanja elektronskog snopa s uzorkom mogu biti: sekundarni elektroni (emitirani iz uzorka), povratno raspršeni elektroni (iz elektronskog snopa) i karakteristično rendgensko zračenje emitirano s uzorka. Signali se mogu koristiti za ispitivanje različitih karakteristika uzoraka, kao što su topografija površine, kristalografija, kemijski sastav i ostali.

Najlakše se detektiraju sekundarni elektroni jer su vrlo brojni i malih energija. S obzirom da udarni presjek ovisi o meti, to će atomi različitog rednog broja uzrokovati različiti kontrast na detektoru omogućujući elementnu/kemijsku analizu materijala. Ako snop pretražuje površinu, podaci se mogu pretvoriti u vidljivu rastersku sliku i time napraviti bilo analizu reljefa površine (topografija), bilo analizu kemijskog sastava, što se modernim tehnikama jako jednostavno uočava na ekranu, ako se svakom elementu pridruži druga boja.

S obzirom da se snop elektrona u mikroskopu može dobiti promjera manjeg od 2 nm, mogu se analizirati nanometarske površine radi dobivanja kemijskog sastava, odnosno volumeni. Koriste se dvije tehnike, EDS (Energijski disperzivna rendgenska analiza) i WDS (Spektrometrija razlučivanjem valnih duljina). EDS tehnikom mjeri se energija emitiranih rendgenskih zraka, a WDS tehnikom mjeri se valna duljina.

EDS je češće korištena metoda koja je također korištena za ovaj diplomski rad, jer je analiza relativno brza i jer se kompletan energijski spektar mjeri u "jednom koraku", dok se u slučaju primjene WDS tehnike mora skenirati cijeli spektar valnih duljina. Međutim, razlučivanje je kod WDS tehnike mnogo bolje (2 do 20 eV u usporedbi s 70 do 130 eV kod EDS-a) što omogućuje detekciju nekog elementa u koncentraciji skoro za red veličine manjom nego primjenom EDS-a.

U ovom diplomskom radu proučavana su tri uzorka koristeći skenirajući elektronski mikroskop HITACHI TM3030 Tabletop Microscope uparen s EDS detektorom (Slika 14).



Slika 14. Skenirajući elektronski mikroskop HITACHI TM3030 Tabletop Microscope, korišten tijekom izrade rada

4.3. Priprema uzoraka

Nakon prikupljanja uzoraka iz rudnog tijela Bunardžik, ponajprije su se iz komada stijene izrezale pločice koje su brušene i polirane korundovim prahom veličinama koje su po redu: 90, 240, 500 i kratko polirane na prahu 2000. Zatim su pločice polirane na platnima s dodatkom smjesa vode i kroma te kasnije i s dijamantnim pastama veličine 6 μm i 1 μm . Ovako pripremljeni uzorci koristili su se za optička istraživanja u reflektiranom svjetlu. Kasnije su uzorci lijepljeni na prozirno stakalce te su napravljeni tanki izbrusci (oko 100 mikrona) pogodni za SEM + EDS metodu istraživanja, petrografiju inkluzija i mikrotermometriju.

Prije korištenja SEM-a, uzorci su prethodno presvučeni filmom ugljika u naparivaču QUORUM Q150R Plus (Slika 15). Ovakav tretman uzorka čini ga pogodnijim za analizu jer čini površinu uzorka iznimno glatkom što je jedan od preduvjeta za dobivanje pouzdanih rezultata SEM + EDS analizom. Navedeni skenirajući elektronski mikroskop i naparivač nalaze se na Odsjeku za geoznanost Arktičkog Sveučilišta Norveške u Tromsu.



Slika 15. Naparivač QUORUM Q150R Plus korišten za pripremu uzoraka za SEM analizu

4.4. Istraživanja fluidnih inkluzija

4.4.1. Petrografska istraživanja

Petrografska mikroskopija uzorka prvi je i najbitniji korak svake studije o fluidnim inkluzijama. Ovom metodom mogu se interpretirati odnosi inkluzija s okolnim mineralom domaćinom. Također, ovom metodom određuju se FIA te tipovi inkluzija (primarne, sekundarne i pseudosekundarne). Petrografska istraživanja fluidnih inkluzija provedena su na optičkom polarizacijskom mikroskopu Leica DMLP s kamerom Leica DFC (Slika 13). Istraživanja su provedena na Odsjeku za geoznanost Arktičkog sveučilišta Norveške u Tromsu. Valja naglasiti da su u ovom radu grupirane samo grupacije inkluzija u FIA, tipovi se nisu mogli odrediti zbog izrazito malih veličina inkluzija.

4.4.2. Mikrotermometrija

Mikrotermometrija je nedestruktivna analitička metoda osnovana na mjerenju temperatura mijenjajućih faza u fluidnim inkluzijama. Za mikrotermometriju potreban je optički mikroskop uz komoricu za zagrijavanje i hlađenje u koju se stavlja uzorak. Komorica je smještena na stoliću tako da se kroz objektiv mikroskopa mogu promatrati promjene u inkluzijama.

Metoda mikrotermometrije ima nekoliko koraka. S uzorkom treba biti izrazito pažljiv zbog svoje krhkosti stoga se ponekad koristila plastična cjevčica koja se koristila na način da se osloni na uzorak i s ustima uvuče zrak što stvori vakuum i uzorak se može lakše pomicati u komoricu i van nje.

Nakon promatranja inkluzija pri sobnoj temperaturi, uključi se sustav na koji je spojena komorica, te se na računaru upali program za mjerenje temperature komorice. Najprije se uzorak hladi pomoću tekućeg dušika dok se uzorak u potpunosti ne smrzne. Ovaj postupak se može odvijati brzo. Nakon toga slijedi zagrijavanje u sporim intervalima te se prate i bilježe promjene. Najprije će doći do prvog (eutektičkog) otapanja koje odaje kemijski sastav otopine. Kada se zadnji kristal krutine otopi, dobivena je temperatura zadnjeg otapanja (T_m) što ukazuje na salinitet inkluzije.

Ako je uzorak pri sobnoj temperaturi sadržavao soli, nastavlja se zagrijavati dok se svaka od tih soli ne otopi, te se svaka temperatura otapanja tih soli zabilježi. Sada je u inkluziji preostao samo mjehurić zraka, koji će se smanjivati pri daljnjem zagrijavanju uzorka. U trenutku kada nestane i mjehurić, zabilježava se temperatura homogenizacije (T_h).

Pri istraživanju fluidnih inkluzija na Odsjeku za geoznanost Arktičkog Sveučilišta Norveške u Tromsu korišten je Linkam THMS 600 sustav (Slika 16) koji je spojen na mikroskop Olympus BH-2, dok je za visoko temperaturne inkluzije ($>600^\circ\text{C}$) korišten Linkam TS1400XY spojen na mikroskop Zeiss Photomicroscope III. Linkam THMS 600 sustav ima mogućnost hlađenja komorice do -180°C pomoću tekućeg dušika te zagrijavanje do $+600^\circ\text{C}$, dok Linkam TS1400XY ima isključivo mogućnost zagrijavanja do 1400°C . Oba instrumenta imaju mogućnost samoregulacije zagrijavanja odnosno hlađenja s preciznošću od $\pm 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$.



Slika 16. Mikroskop s komoricom (Linkam THMS 600) korišten tijekom izrade rada za mikrotermometrijska mjerenja

4.5. Kloritni Geotermometar

Termobarometrija je kvantitativno određivanje temperatura i tlakova pri kojima je metamorfna ili magmatska stijena dosegla kemijsku ravnotežu. U ovom diplomskom radu koristio se samo kloritni geotermometar. Za odredbu vrsta klorita i njegovih temperatura koristio se program WinCcac (Yavuz *i sur.*, 2015).

Unosom preračunatih oksida dobivenih na SEM-u dobivene su vrijednosti udjela atoma po jedinici formule preračunatih na 28 atoma kisika (apfu – atoms per formula units).

(Wiewiora i Weiss, 1990) napravili su formule koje su korištene za ovaj izračun. Temperatura se odredila na dva načina:

- prema Cathelineau (1988):

$$TC_{88-Al}^{IV} (^{\circ}C) = -61,92 + 160,99 * (Al^{IV}_{O22})$$

- Prema Kavalieris *i sur.* (1990):

$$TK_{90-Si} (^{\circ}C) = 4833,946 - 2817,776 * (Si^{IV}_{O14})^2$$

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

5. Rezultati

5.1. Makroskopska opažanja uzoraka

Uzorak BI7

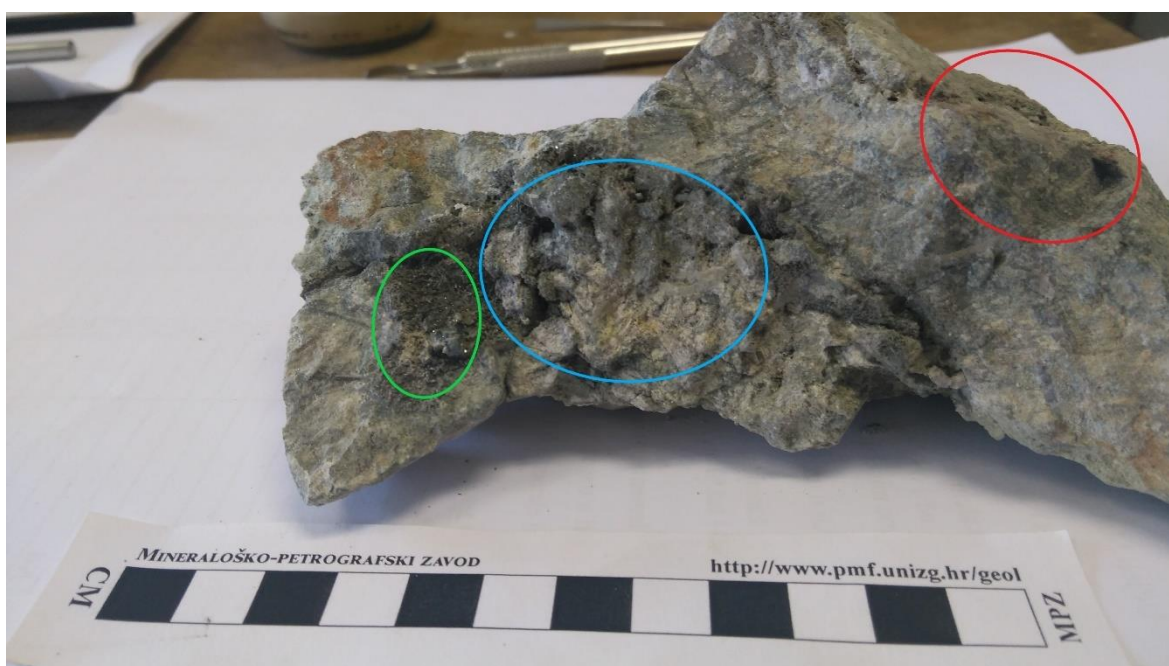
Uzorak BI7 (Slika 17) određen je kao gnajs, zbog vidljivog kvarca, feldspata i plagioklasa. Stijena je sive boje s naznakama trošenja. Vidljiva je karakteristična boja paunove rude, odnosno bornita (Cu_5FeS_4). Bornit je indikator kalijske alteracijske zone (Poganj, 2021). Također se primjećuju „korice“ halkopirita uz navedeni bornit. Tamno ružičaste žile na lijevoj strani uzorka su bazični matriks koji nije bilo moguće odrediti zbog veličine čestica. Od kiselih faza makroskopski su određeni feldspati i kvarc. Uzorak je relativno kompaktan.



Slika 17. Uzorak BI7

Uzorak BI17

Uzorak BI17 (Slika 18) određen je kao andezit. Boja uzorka je siva s vidljivim trošenjem na desnoj strani (crveno). Također na desnoj strani uzorka vidljive su žile kvarca koje ga prožimaju. Uzorak je sivo/bijele boje te je praškast na tim dijelovima. U sredini uzorka vjerojatno je postojala šupljina u kojoj je kasnije precipitiran kvarc u kristalićima. Na uzorku je vidljivo trošenje i krhkost. U lijevom dijelu uzorka vidljivi su opisani sitni kristali kvarca (plavo) te diseminirani kristali pirita (zeleno). Uzorak se vrlo lako puca uz slabije udarce čekića.



Slika 18. *Uzorak BI17*

Uzorak T42

Uzorak T42 (Slika 19) određen je kao andezit. Boja uzorka jest siva te je na dijelovima tamnija. Svjetliji minerali na uzorku predstavljaju kvarc i feldspati. Tamnija boja na uzorku jest vjerojatno feromagnezijski mineral, piroksen ili biotit. Mineralizacija je uočljiva kao diseminirani halkopirit i vjerojatno magnetit. Oba minerala diseminirana su po uzorku. Uzorak je najkompaktniji od opisanih uzorka BI7 i BI17.



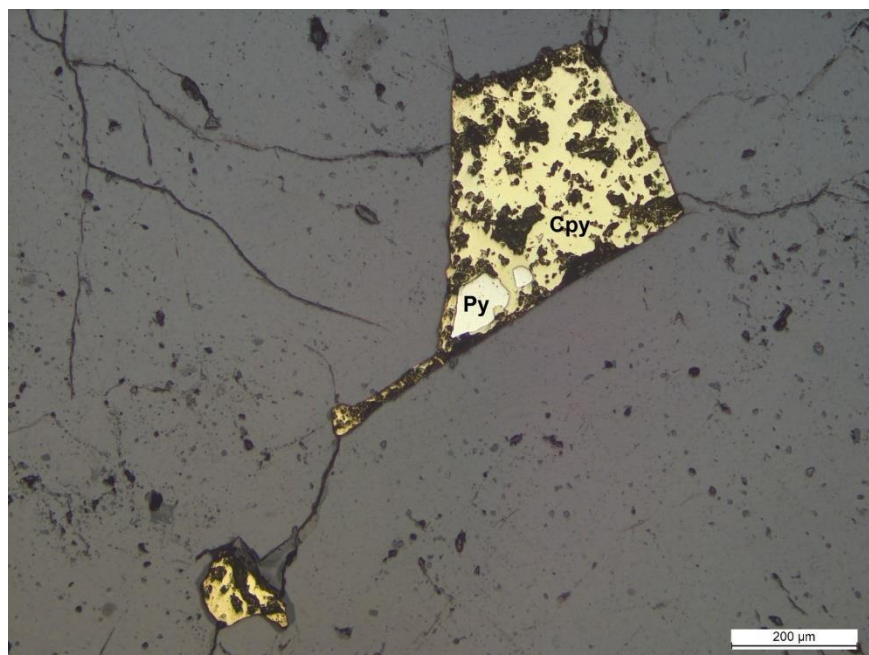
Slika 19. Uzorak T42

5.2. Optička istraživanja u reflektiranom svjetlu

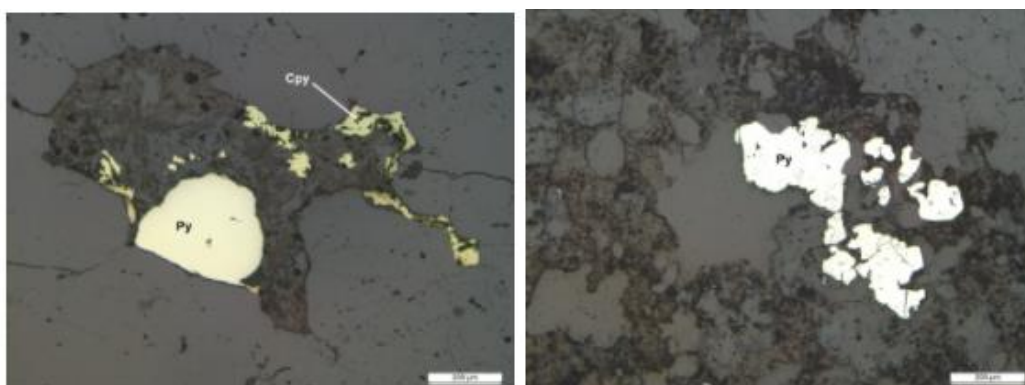
Istraživanje je provedeno na tri uzorka: BI1, BI15 i T42. Mineralizacija u uzorcima iz kojih su priređeni preparati za optička istraživanja u reflektiranoj svjetlosti je diseminirana i u vidu žilica koje prožimaju stijenu (stockwerk tekstura).

Uzorak BI1

Uzorak BI1 (Slika 20) prikazuje istrošeno alotriomorfno zrno halkopirita (Cpy) s dva uklopka zrna pirita (Py). Halkopirit je trošen. Boja halkopirita je znatno žutija jer je prisutan i pirit koji je svjetložute boje. Zrna pirita hipidiomorfna su. Samostalna zrna pirita su izrazitijeg sjaja i žutobijele do bijele boje (Slika 21). Okolni mineral je kvarc koji ima vidljive pukotine i udubine. Navedeni kvarc je žila u stijeni.



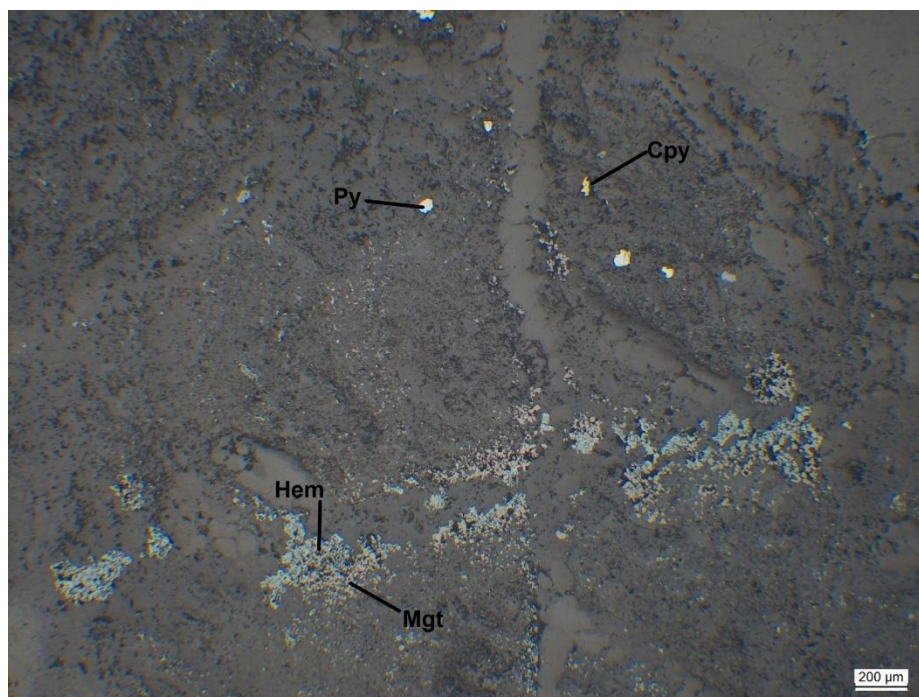
Slika 20. Uzorak B11 promatran u reflektiranom svjetlu: zrno halkopirita (Cpy), zrno pirita kao uklopak u halkopiritu (Py)



Slika 21. Usporedba boje pirita u paragenezi s halkopiritom (lijevo) i kao samostalna zrna (desno)

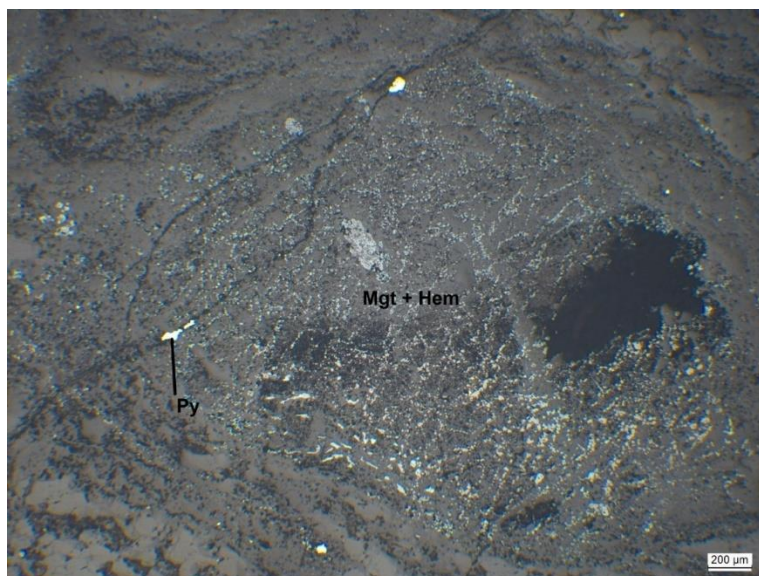
Uzorak BI15

Uzorak BI15 (Slika 22) čine tamni matriks, diseminirana mineralizacija i žile kvarca. Matriks se sastoji od dvije faze: tamnozelenog klorita i tamnosmeđeg feldspata. Mineralizacija se nalazi u kloritu. Vidljivi su hematit i magnetit, dok je pirit diseminiran po uzorku uz halkopirit, kojeg je najmanje. Pirit je i u ovom uzorku prepoznatljiv po svojoj krem svijetložutoj boji, a halkopirit je tamnožut. Zrna pirita su i hipidiomorfna.



Slika 22. Uzorak BI15 promatran u reflektiranom svjetlu. Zrno pirita (Py), halkopirita (Cpy) te alotriomorfni hematit (Hem) u paragenezi s magnetitom (Mgt)

Magnetit je sive boje te je izotropan. Zrna hematita nalaze se uz magnetit. I magnetit i hematit su alotriomorfni, no vide se ostaci tabličaste strukture te su prisutna i raspuknuta zrna hematita, za koje se pretpostavlja da su nastala iz magnetita (Slika 23).

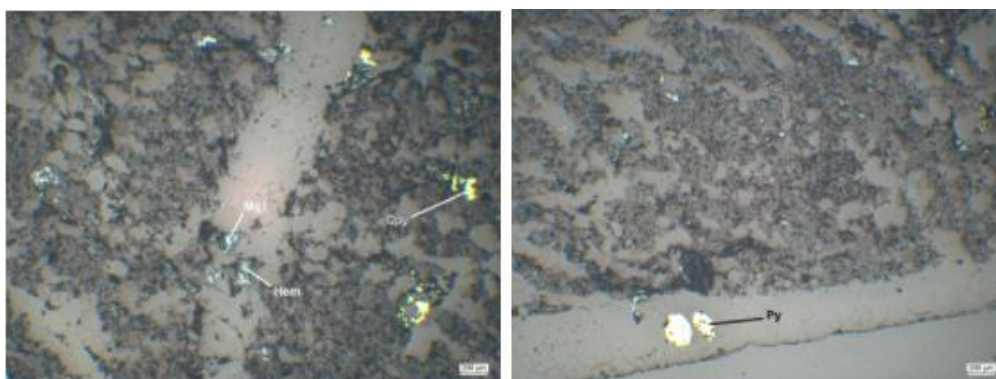


Slika 23. Uzorak BI15 promatran pod reflektiranim svjetlom. Uklopci pirita (Py) u obrisu raspuknutog zrna koje je nekoć bilo magnetit (Mgt) no sada je to parageneza (Hem + Mgt)

Uzorak T42

Ovaj uzorak sadrži najmanje opâki minerala. Također je prisutan taman matriks s diseminiranom mineralizacijom. Matriks čine klorit i feldspati.

Pirit je karakterističan svojom bijeložutom bojom. Magnetit je smečkasto-sive boje te je izotropan. Hematit je zelenkasto-sive boje. Zrna halkopirita u pravilu su veća od zrna pirita, dok pirita u uzorku ima više od halkopirita. Pirit se pojavljuje rijetko u hipidiomorfnim oblicima nalik šesterokutu (Slika 24).



Slika 24. Uzorak T42 gledan pod reflektiranim svjetlom. Diseminirana i alotriomorfna zrna halkopirita, hematita i magnetita (lijevo) te hipidiomorfna zrna pirita (desno)

5.3. Rezultati dobiveni skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM)

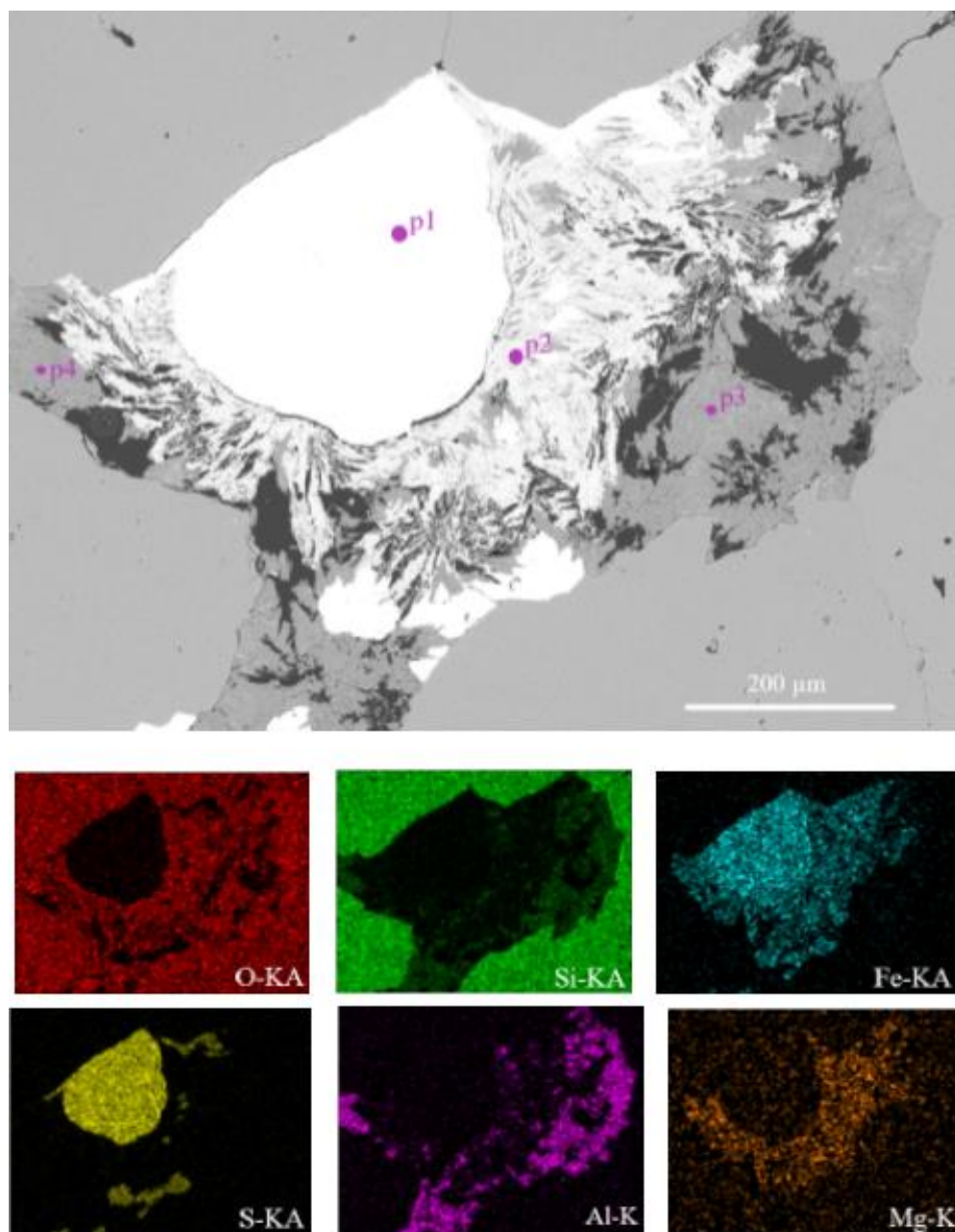
Skenirajućim elektronskim mikroskopom opremljenim EDS detektorom provedeno je mapiranje i točkaste analize na tri uzorka: BI1, BI15 i T42 (Tablica 2). Na uzorku BI1 analizirane su tri mape s 11 točaka. Na uzorku BI15 analizirano je šest mapa s 31 točkom. Uzorak T42 analiziran je u dvije mape i pet točaka.

Uzorak BI1

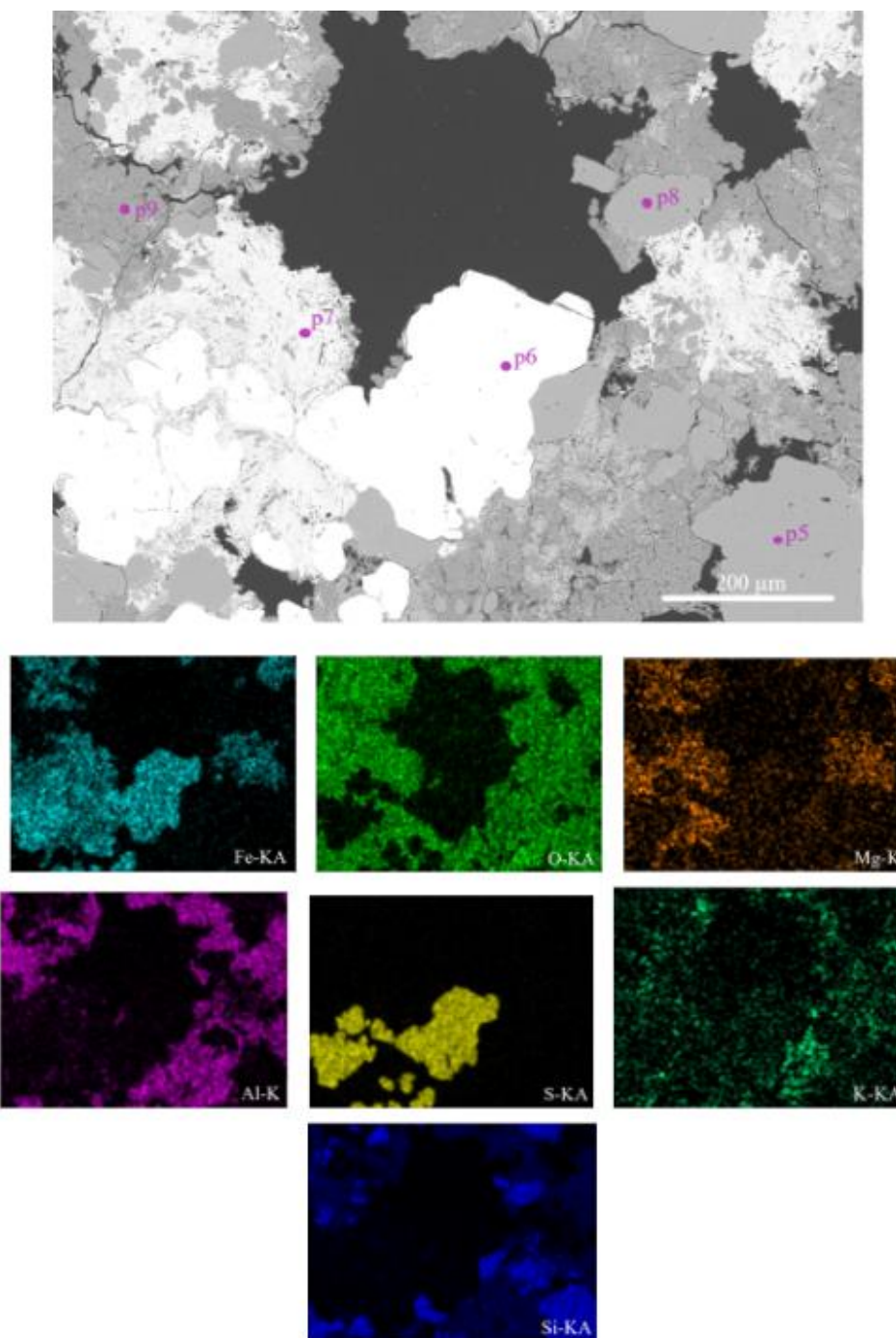
Od mineralnih faza, u uzorku BI1 analizirani su pirit, halkopirit, kvarc, hematit/magnetit te feldspati. Točke p1, p2, p3 i p4 su na mapi M1, točke p5-p9 su na mapi M2, a na mapi M3 su točke p10 i p11.

Tablica 2. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka BI1 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež.%)

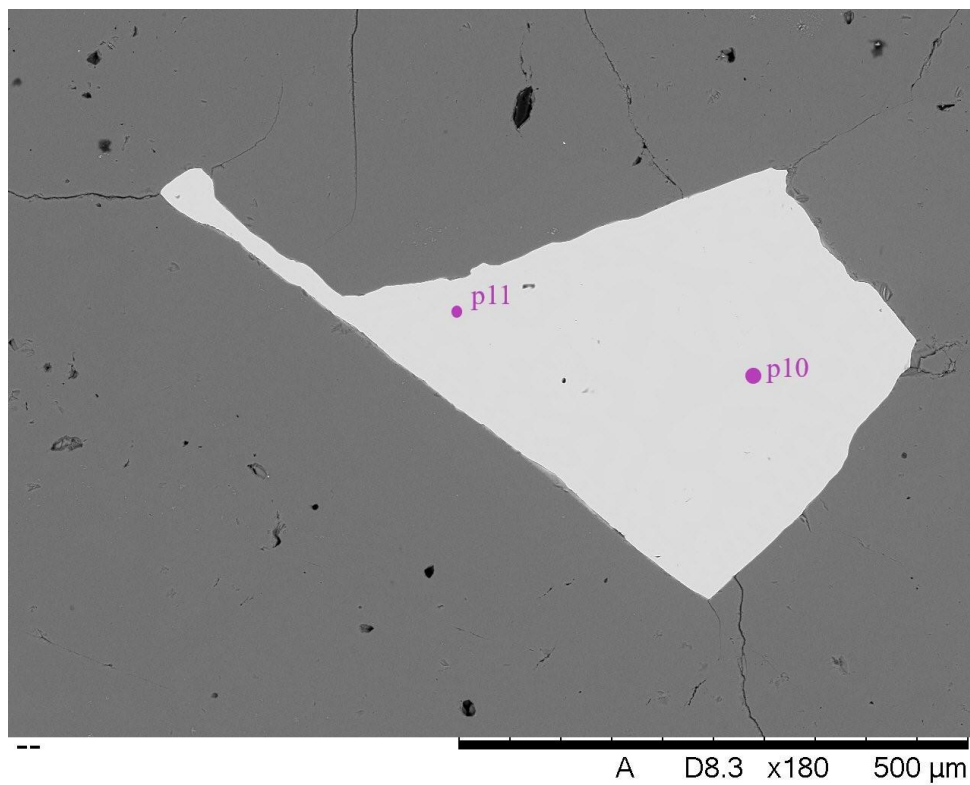
	BI1	Si	O	Fe	Al	Mg	Ca	S	K	Mn	Cu	Σ
M1	p1	1,15		31,37				67,49				100,01
	p2	17,23	66,23	0,36	15,27				0,91			100,00
	p3	15,41	84,59									100,00
	p4	3,39	63,33	17,71	2,38	5,98	0,69	4,16		0,45	1,91	100,00
M2	p5	36,29	63,71									100,00
	p6	1,51		33,97				64,52				100,00
	p7	2,75	68,38	20,17	1,83	5,08	1,07			0,73		100,01
	p8	36,29	63,71									100,00
	p9	17,45	66,48		16,06							99,99
M3	p10	2,93		26,26				47,74			23,06	99,99
	p11	2,60	8,38	29,92				56,24			2,87	100,01



Slika 25. BSE slika mape M1, uzorka B11 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Si, Fe, S, Al i Mg (dolje)



Slika 26. BSE slika mape M2, uzorka B11 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Fe, O, Mg, Al, S, K, Si (dolje)



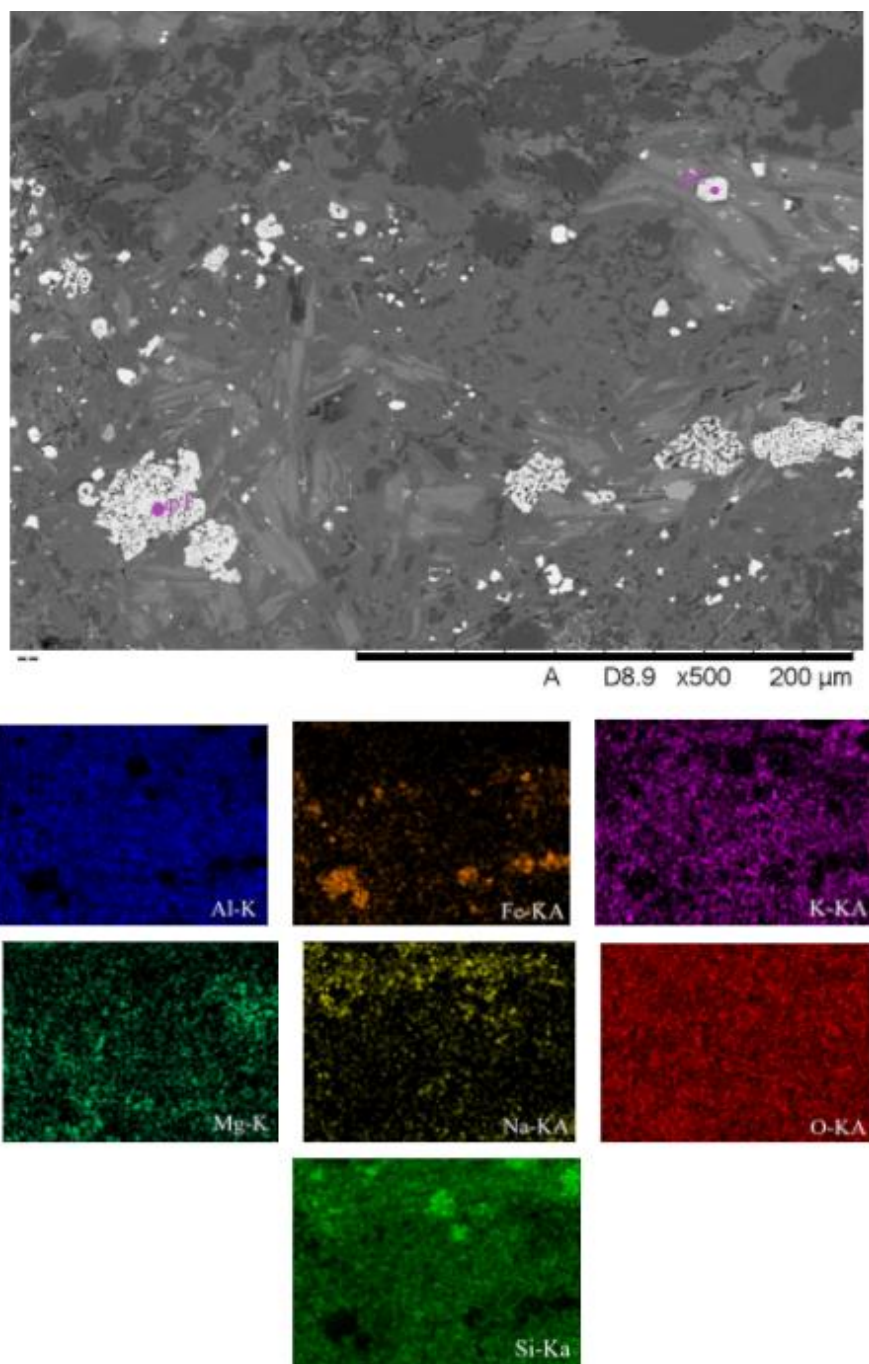
Slika 27. BSE slika mape M3, uzorka BI1. Radi se o istom zrnju kao i na slici 20

Uzorak BI15

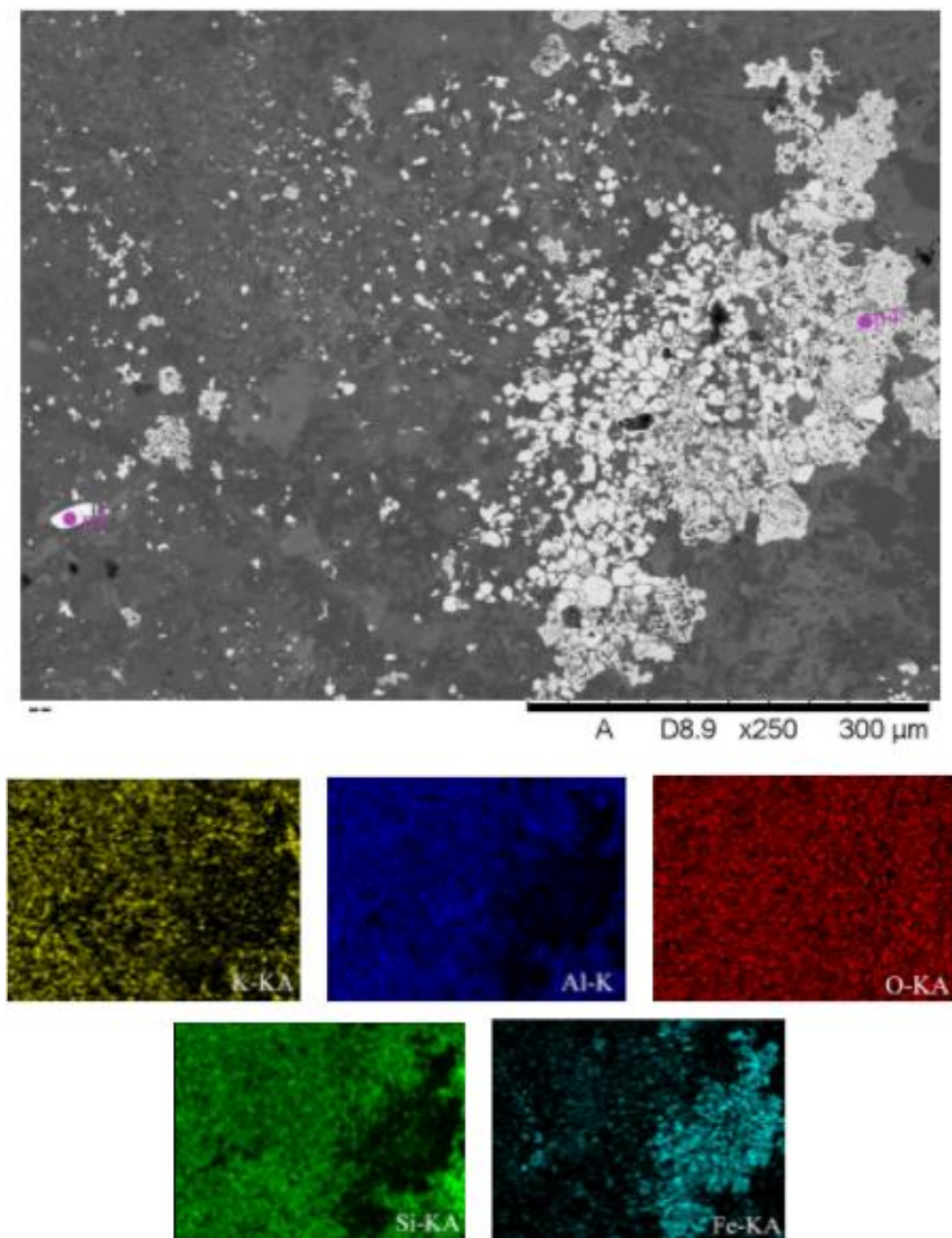
Na uzorku BI15 analizirano je 6 EDS mapa, sa sveukupno 31 točkastom analizom (Tablica 3). Neki od otkrivenih minerala su: cirkon, hematit, magnetit, pirit, rutil, korund, pirokseni, te amfiboli. U uzorku su prisutni tamni i svijetli matriks te kvarc.

Tablica 3. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka B115 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež.%)

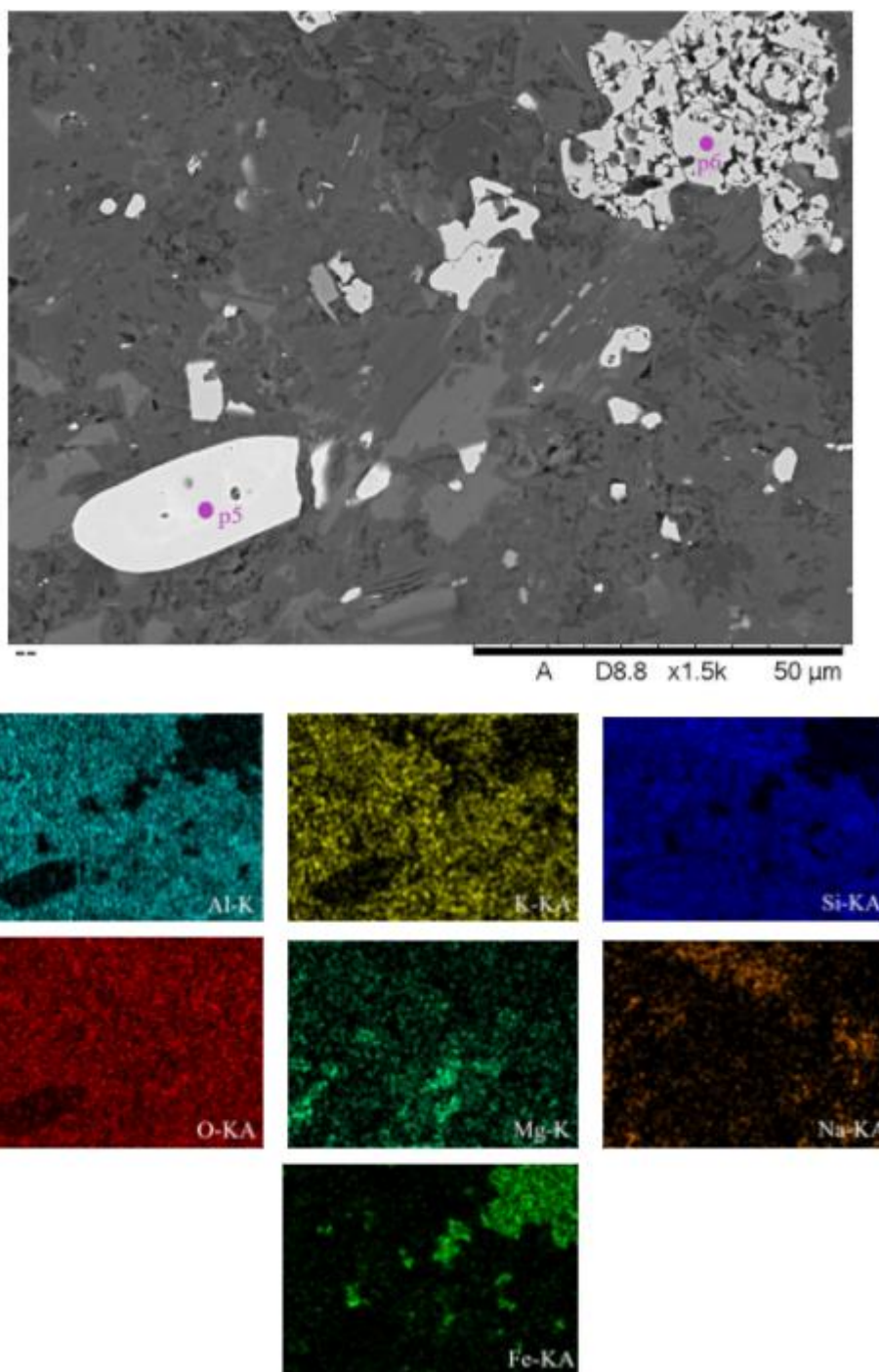
		Si	O	Fe	Al	Mg	Ca	S	K	Mn	Ti	Zr	Na	Σ
	B115													
M1	p1	3,21	61,43	32,69	1,78						0,89			100
	p2	7,46	61,96	22,45	5,36	1,54			1,23					100
M2	p3	18,25	62,63	0,63	3,75	0,42			1,09			12,83	0,40	100
	p4	3,72	94,75		1,53									100
M2a	p5	18,33	63,59		0,95							17,13		100
	p6	2,07	60,43	36,28	1,21									99
M3	p7	2,74	59,12	36,42	1,71									99
	p8	23,26	40,83	11,70	24,21									100
M4	p9	3,52	59,59	33,91	1,85	0,71					0,43			100
	p10	1,85	13,45	30,77	0,89			53,05						100
M5	p11	3,07	16,01	27,19	1,88			51,24	0,61					100
	p12	1,70		32,57				65,73						100
	p13	36,36	63,64											100
	p14	17,95	61,89	2,20	11,61	1,22			4,81		0,31			99
	p15	13,64	64,72	3,46	9,31	2,24			2,71		3,91			99
M6a	p16	1,70	54,98	40,17	3,15									100
	p17	14,33	58,59	4,69	10,30	8,19			3,90					100
	p18	22,09	59,55	0,81	9,59		1,45						6,50	99
M6b	p19	1,82	59,79	36,98	1,42									100
	p20	1,72	64,74	16,55	1,27						15,72			100
	p21	1,83	65,74	13,01	1,18						18,24			100
	p22	2,19	57,12	38,59	2,10									100
	p23		57,37	13,46	25,49	3,11				0,57				100
	p24	1,43	57,84	0,46	40,27									100
	p25	1,44	57,91	0,51	40,14									100
	p26	13,93	58,92	5,51	9,61	6,37			4,50		1,15			99
	p27		58,02	0,63	41,35									100
	p28	2,15	60,27	32,87	3,74						0,97			100
	p29	2,26	66,39	12,13	1,75						17,46			99
M6c	p30	6,37	59,62	27,72	3,82	0,95			0,73		0,79			100
	p31	1,87	66,88	1,00	1,24						29,01			100



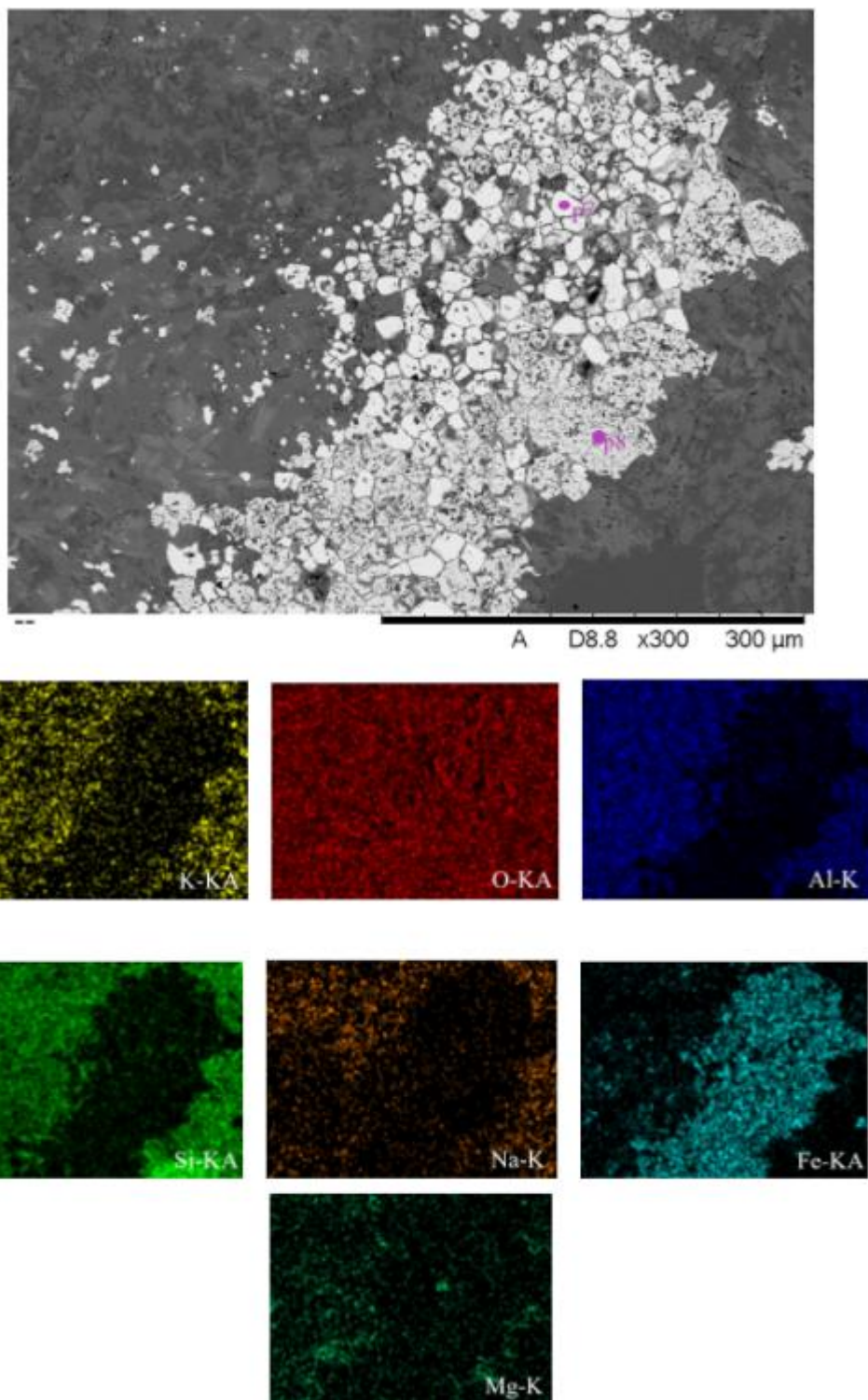
Slika 28. BSE slika mape M1, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, Fe, K, Mg, Na, O i Si (dolje)



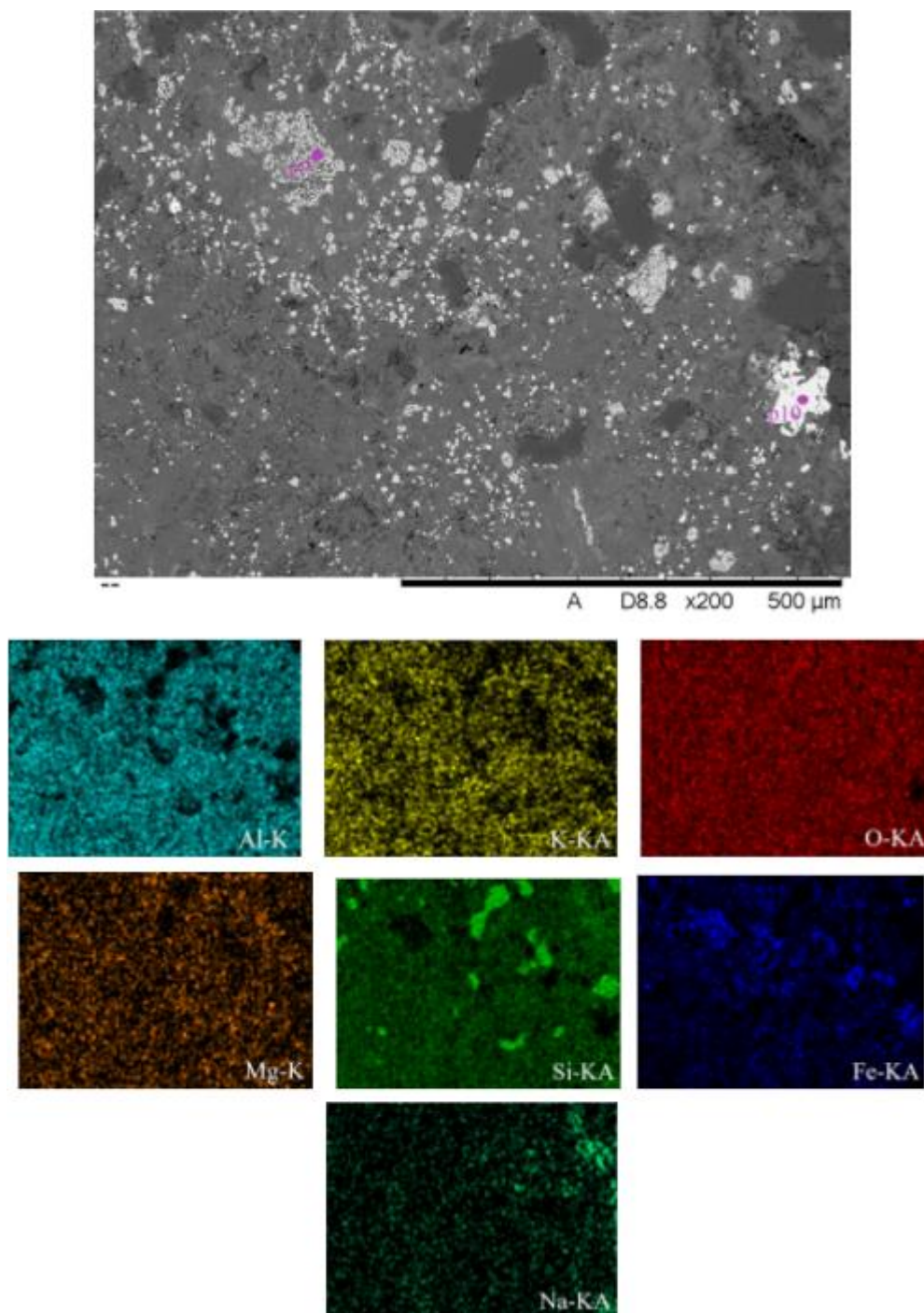
Slika 29. BSE slika mape M2, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim K, Al, O, Si i Fe (dolje)



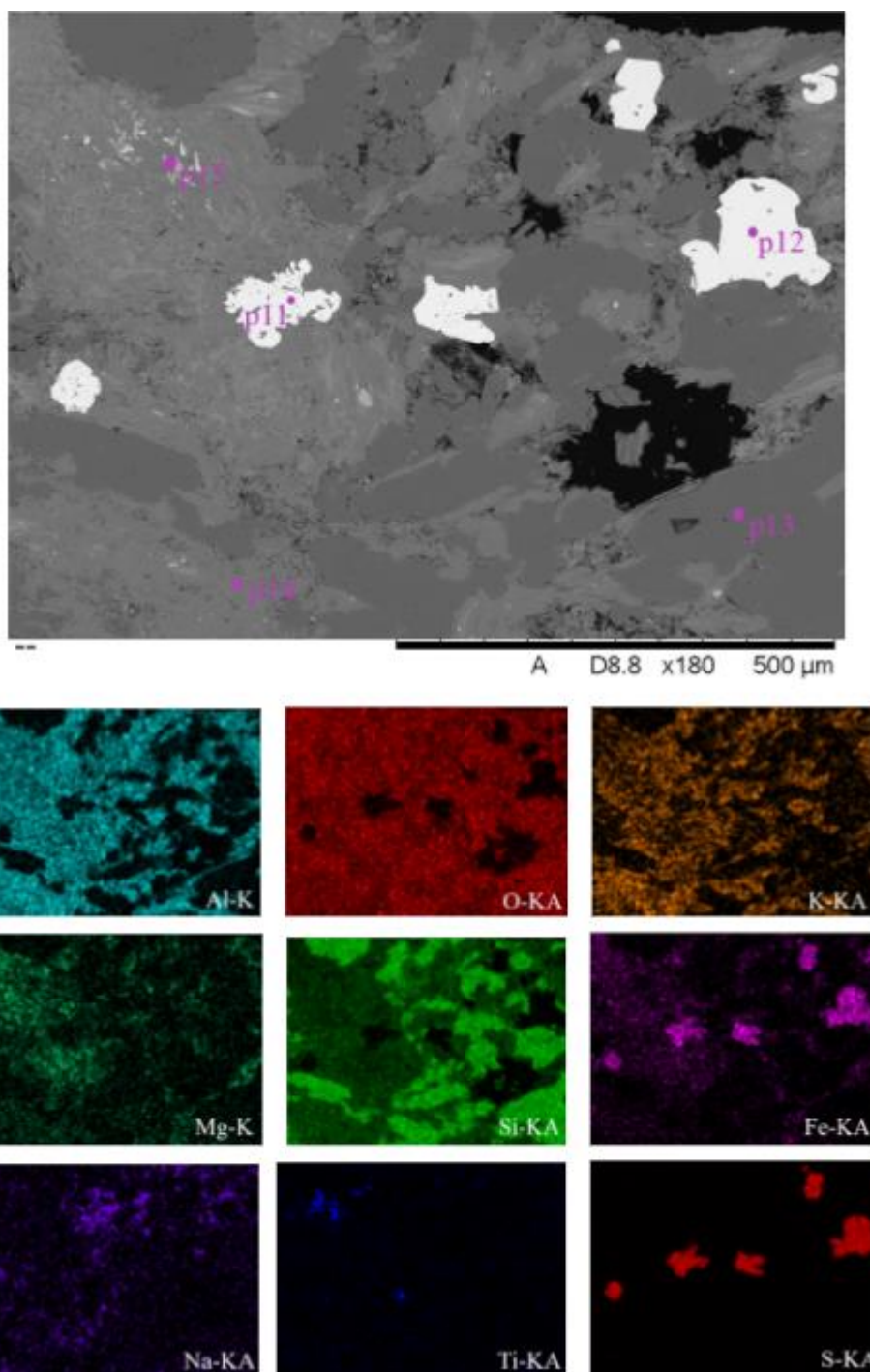
Slika 30. BSE slika mape M2a, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, K, Si, O, Mg, Na, Fe (dolje)



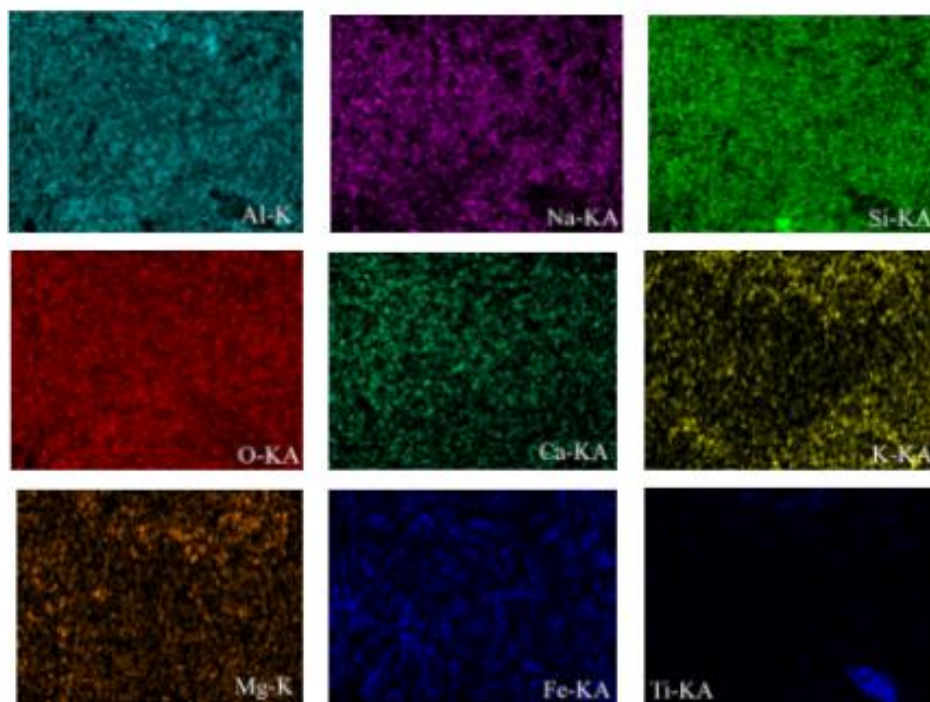
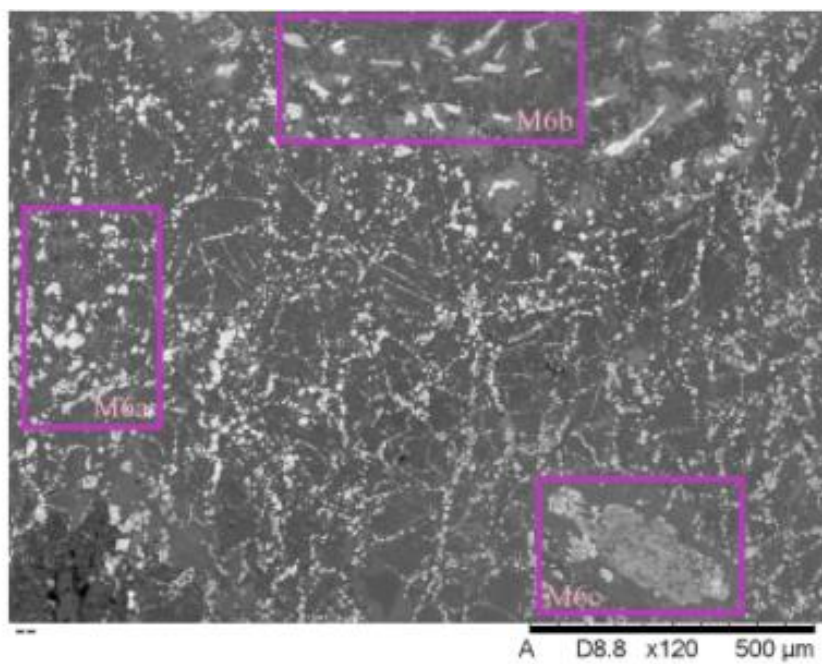
Slika 31. BSE slika mape M3, uzorka BI15 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim K, O, Al, Si, Na, Fe, Mg (dolje)



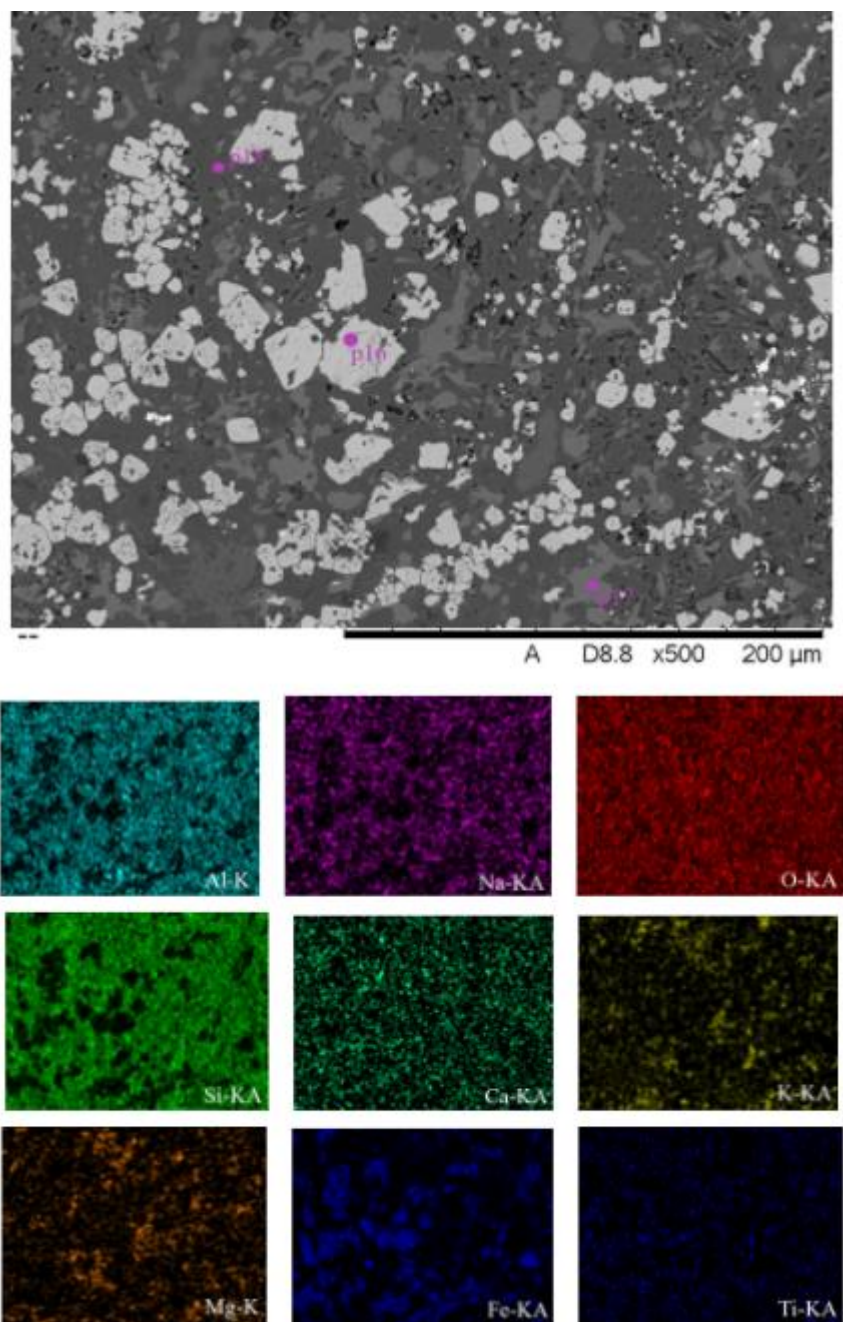
Slika 32. BSE slika mape M4, uzorka BI15 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, K, O, Mg, Si, Fe, Na (dolje)



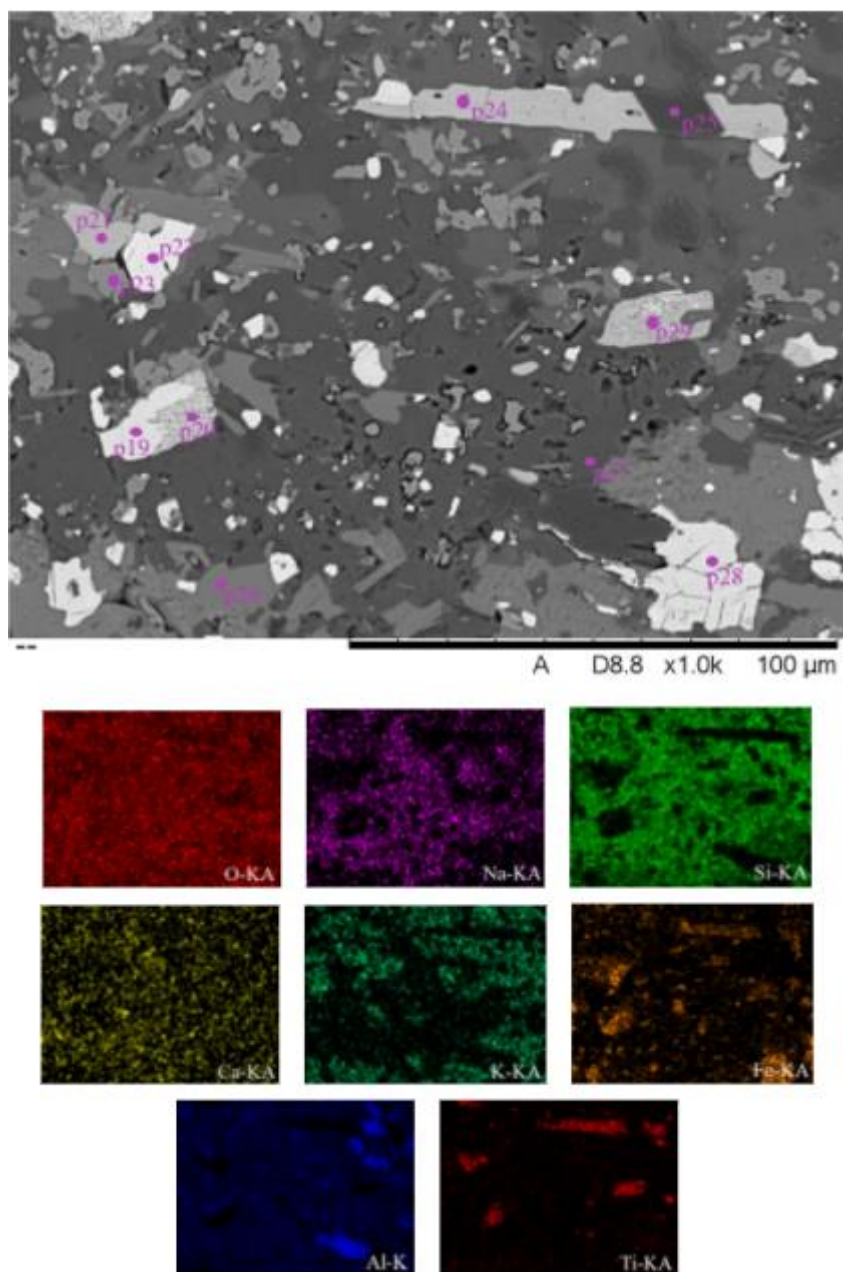
Slika 33. BSE slika mape M5, uzorka BI15 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, O, K, Mg, Si, Fe, Na, Ti, S (dolje)



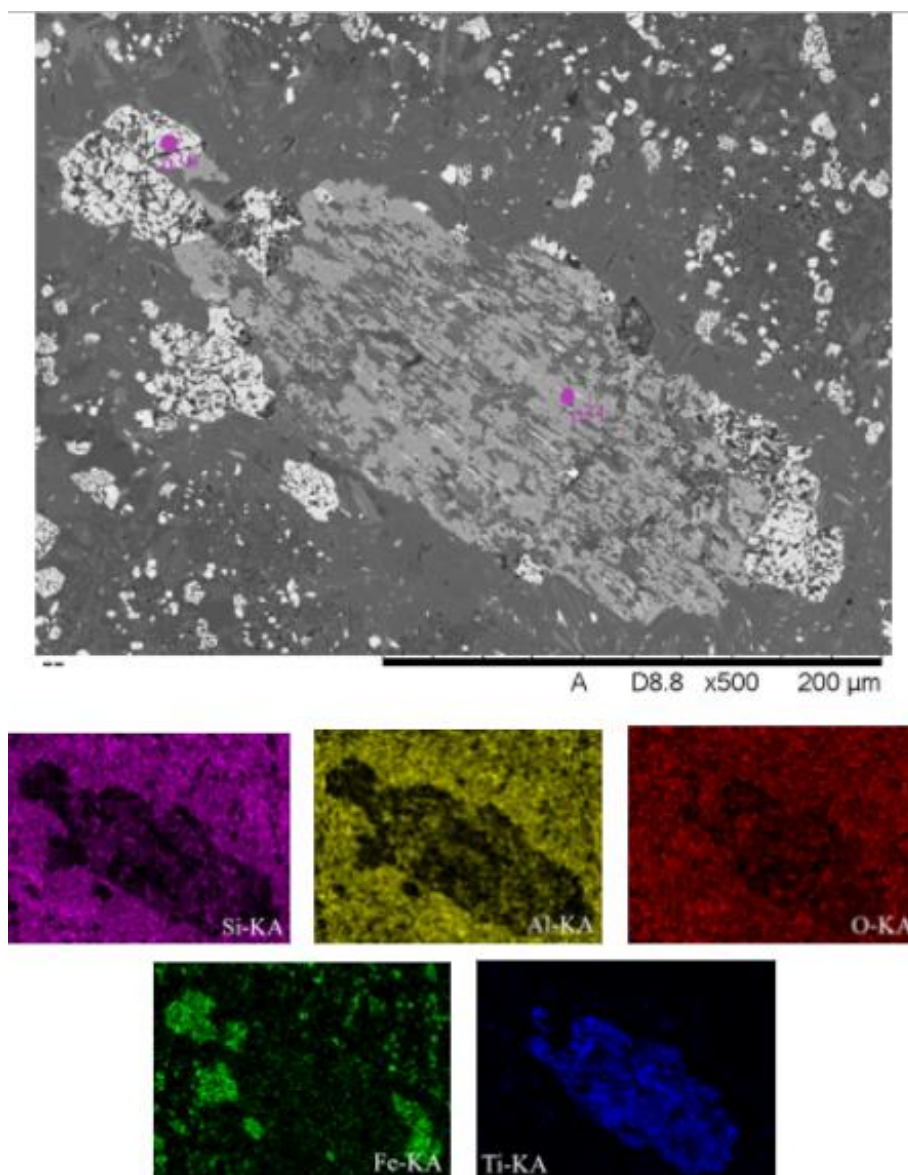
Slika 34. BSE slika mape M6, uzorka BI15 s koje su uzete još 3 mape: M6a, M6b i M6c (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, Na, Si, O, Ca, K, Mg, Fe i Ti (dolje)



Slika 35. BSE slika mape M6a, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, Na, O, Si, Ca, K, Mg, Fe i Ti (dolje)



Slika 36. BSE slika mape M6b, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Si, Ca, K, Fe, Al i Ti (dolje)



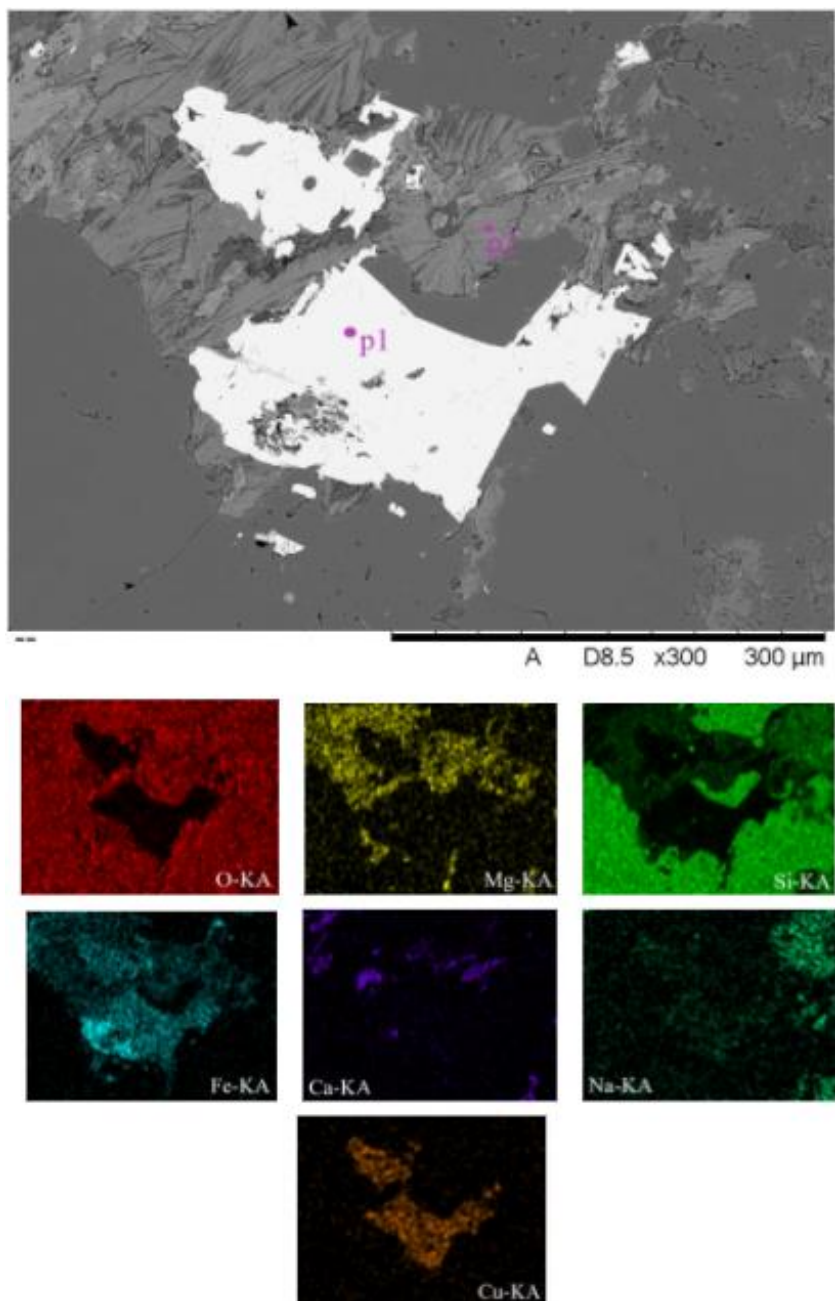
Slika 37. BSE slika mape M6c, uzorka BI15 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Si, Al, O, Fe i Ti (dolje)

Uzorak T42

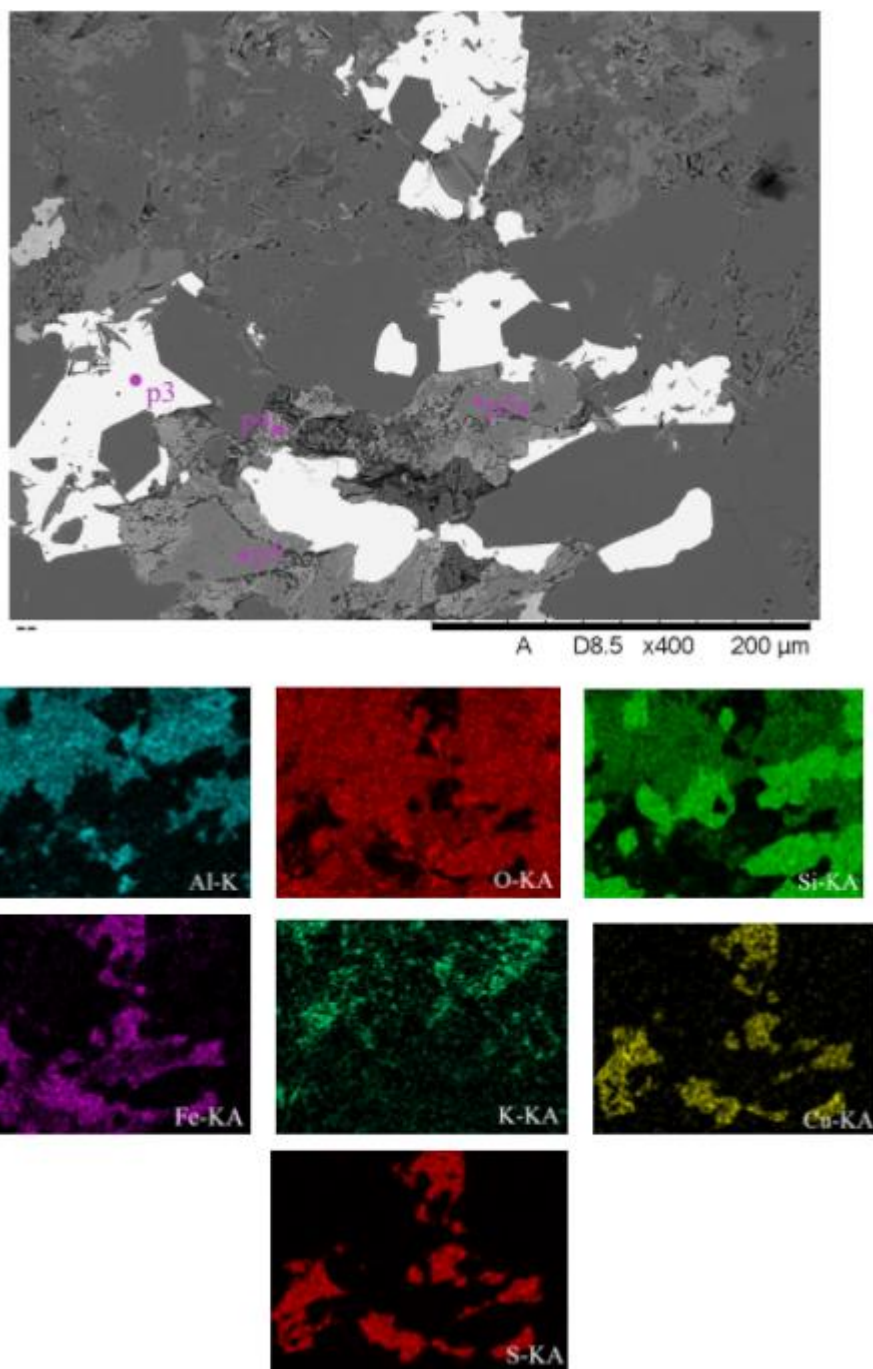
Na uzorku T42 analizirane su dvije EDS mape, sa sveukupno pet točkastih analiza (Tablica 4). Neke od otkrivenih minerala su: halkopirit, klorit, hematit, amfiboli. U uzorku su prisutni tamni i svijetli matriks i feldspati.

Tablica 4. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka T42 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež.%)

		Si	O	F	Al	Mg	Ca	S	Cu	Σ
	T42									
M1	p1	2,52		26,75				46,95	23,78	100,00
	p2	12,41	62,87	8,39	8,73	7,60				100,00
M2	p3	2,87	9,07	22,62				43,21	22,23	100,00
	p4	5,55	69,97	15,55	1,92	4,66	2,65			100,30
	p5	2,06	72,32	4,90	0,67	6,71	13,34			100,00
	p5a	1,56	74,24	4,24		5,73	14,23			100,00



Slika 38. BSE slika mape M1, uzorka T42 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Si, Fe, Ca, Na i Cu (dolje)



Slika 39. BSE slika mape M2, uzorka T42 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, O, Si, Fe, K, Cu i S (dolje)

5.4. Istraživanja fluidnih inkluzija

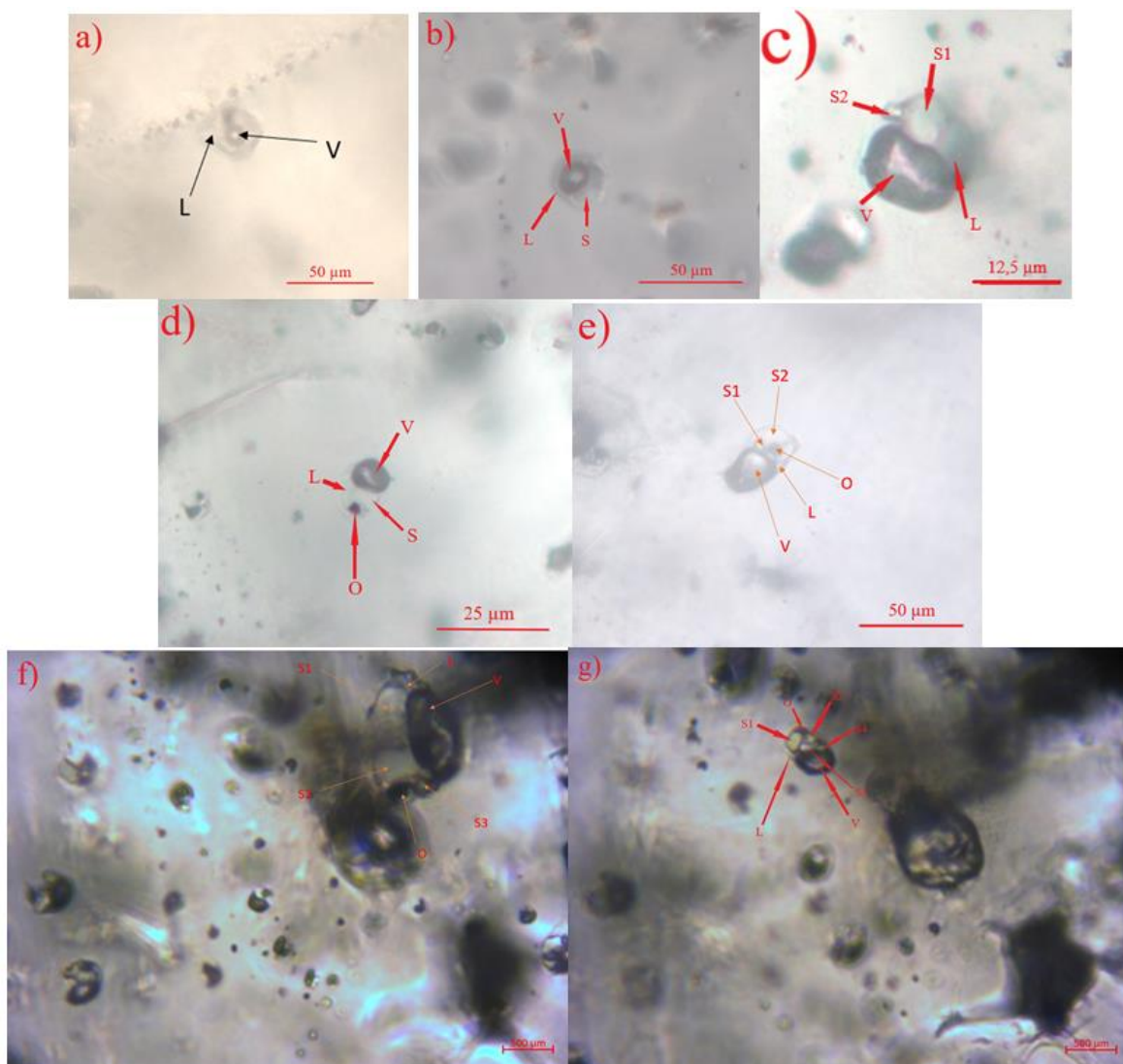
5.4.1. Petrografska promatranja

Inkluzije u uzorcima iz rudnog tijela Bunardžik bile su izrazito malih dimenzija te su promatrane pri najvećem povećanju, uz brojne hidrotermalne „overprintove“. Hidrotermalni overprint predstavlja više slojeva kvarca koji svi sadrže mnoštvo fluidnih inkluzija. Kada se na mikroskopu pomiče povećanje vidljiv je prelazak inkluzija iz jednog sloja u drugi. Iz tog razloga nije bilo moguće odrediti tip inkluzija (primarne, sekundarne i pseudosekundarne).

Fluidne inkluzije su s obzirom na broj faza koje sadrže (L-tekuća faza, V-parna faza, S-sol, O-rudni mineral) podijeljene na sljedećih 7 tipova (Slika 40):

- (a) dvofazne L+V inkluzije
- (b) trofazne inkluzije koje se sastoje od tekuće i parne fazi te soli (L+V+S)
- (c) polifazne inkluzije sastavljene od tekuće i parne faze te dvije soli (L+V+S1+S2)
- (d) polifazne inkluzije koje se sastoje od tekuće faze, parne faze, soli te od krute faze opâki minerala (L+V+S+O)
- (e) polifazne inkluzije sastavljene od tekuće faze, parne faze, dvije soli te krute faze opâki minerala (L+V+S1+S2+O)
- (f) polifazne inkluzije s tekućom fazom, parnom fazom, tri soli te krutom fazom opâki minerala (L+V+S1+S2+ S3+O)
- (g) polifazne inkluzije s tekućom fazom, parnom fazom, četiri soli te krutom fazom opâki minerala (L+V+S1+S2+S3+S4+O)

Najbrojnije su one inkluzije L+V tipa, a zatim trofazne inkluzije s tekućom, parnom i jednom fazom soli. S1 identificirana je kao halit, a S2 kao silvit. Ostale faze soli nisu određene. Oblik rudnog minerala u inkluzijama s opâki mineralom bio je hipidiomorfni šesterokut. U većini slučajeva je rudni mineral bio premalih dimenzija da bi mu se oblik mogao sa sigurnošću opisati.



Slika 40. Tipovi fluidnih inkluzija u kvarcu iz ležišta Bučim rudnog tijela Bunardžik; a) L+V; b) L+V+S; c) L+V+S1+S2; d) L+V+S+O; e) L+V+S1+S2+O; f) L+V+S1+S2+ S3+O; g) L+V+S1+S2+S3+S4+O; L-tekuća faza, V-parna faza, S-sol, O-rudni mineral

Tokom petrografskih opažanja, inkluzije su svrstane u grupacije fluidnih inkluzija (FIA) koje predstavljaju fluidne inkluzije koje su nastale u isto vrijeme iz istog fluida. Grupacije fluidnih inkluzija u rudnom tijelu Bunardžik ukazuju na evoluciju rudonosnog fluida kroz tri faze (Tablica 5).

Tablica 5. Petrografska podjela na tri osnovna tipa fluida

Fluid	Tipovi inkluzija po tipičnim FIA
3	L+V
2	L+V; L+V+S
1	L+V, L+V+S+O; L+V+S1+S2+O; L+V+S1+S2+S3+O, L+V+S1+S2+S3+S4+O

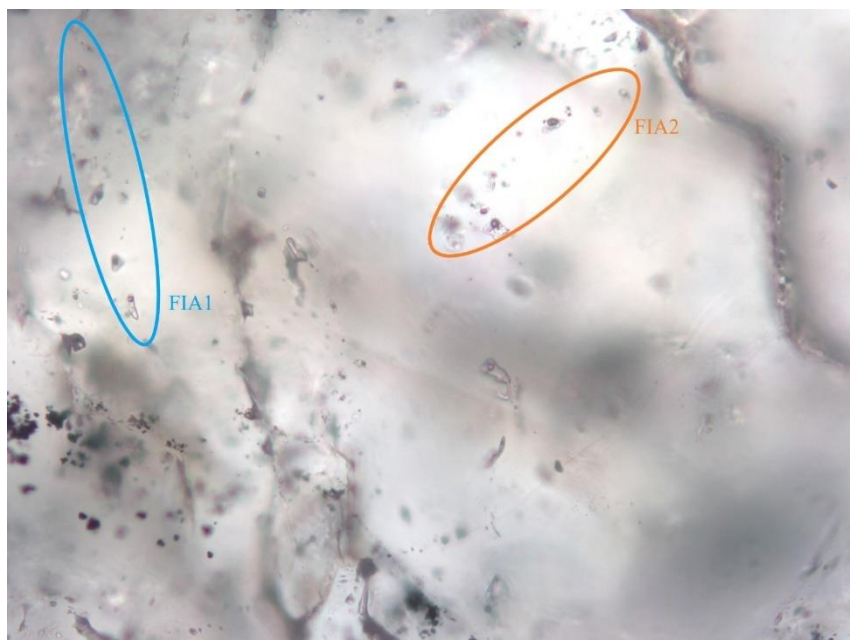
U nekim FIA sve prisutne inkluzije istog su tipa (Slika 41, Slika 43). Primjer takve FIA je u fluidima trećeg i drugog tipa. Međutim, postoje i FIA s više različitih tipova inkluzija. To su kombinacije polifaznih inkluzija najčešće u fluidu 1, gdje u istom FIA mogu biti L+V+S1+S2+S3+O i L+V+S1+S2+S3+S4+O ili L+V+S1+S2+O i L+V+S1+S2+S3+O. Na temelju petrografskih opažanja i navedenih primjera FIA fluidi se mogu podijeliti na tri tipa fluida, a to su:

1) Fluid 3: inkluzije samo s tekućom i parnom fazom (L+V), umjerenog saliniteta te su vrlo česte u rudnim tijelima ležišta Bučim. Ove inkluzije mogu biti eliptičnog oblika, okruglijeg; izolirane ili grupirane (Slika 41).



Slika 41. Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) istog tipa, primjer fluida 3; uzorak B11, povećanje 40x

2) Fluid 2: Grupacije inkluzija koje osim parne i tekuće faze mogu sadržavati jedan ili više kristala soli (L+V i L+V+S) (Slika 42).



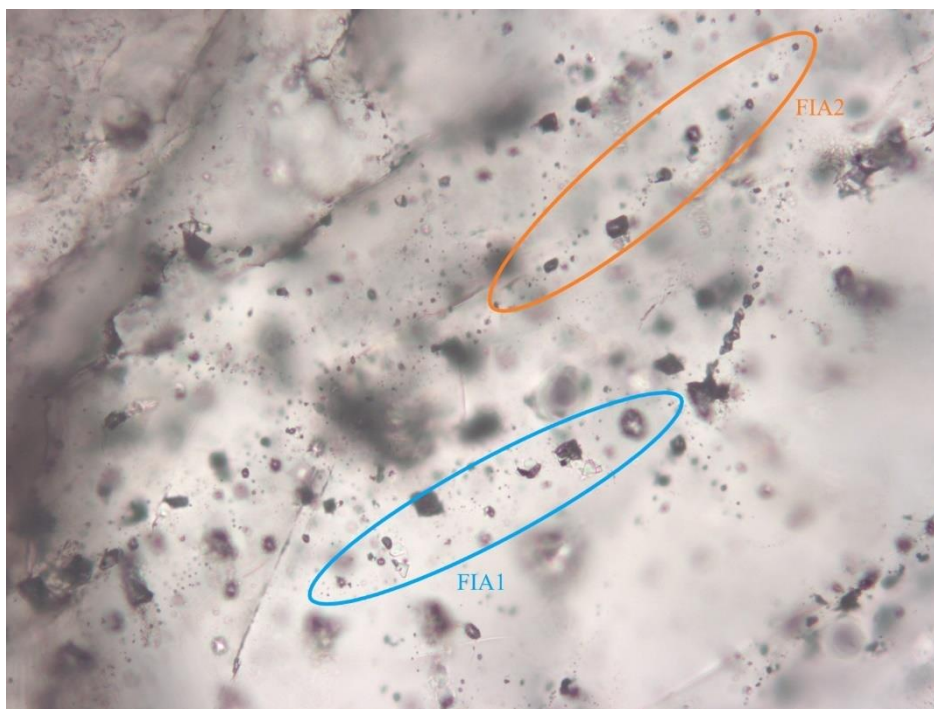
Slika 42. Grupacija fluidnih inkluzija, primjer fluida 2; FIA1 predstavlja grupaciju L+V inkluzija, FIA2 grupaciju L+V+S inkluzija. Uzorak BZ7, povećanje 40x

3) Fluid 1: Inkluzije koje osim tekuće i parne faze sadrže n-komadić soli ($n=1, 2, 3, 4$), sadrže rudni mineral, odnosno opâki fazu. Unutar FIA, L+V tip inkluzija varira. Ponegdje je više parne faze nego tekuće i obrnuto. Inkluzije koje sadrže rudonosni materijal nepravilnijeg su oblika, te je njihov parni mjehurić većeg i elipsoidnog oblika.

Svaki tip inkluzije s rudonosnom komponentom spada pod ovaj tip fluida, no mogu se podijeliti na dva podtipa: prvi podtip sadrži L+V i L+V+S+O tipove inkluzija (Slika 43), dok drugi podtip sadrži L+V+S1+S2+O, L+V+S1+S2+S3+O i L+V+S1+S2+S3+S4+O inkluzije (Slika 44). Inkluzije ova dva podtipa različite su jedne od drugih i po izgledu i po temperaturama homogenizacije.

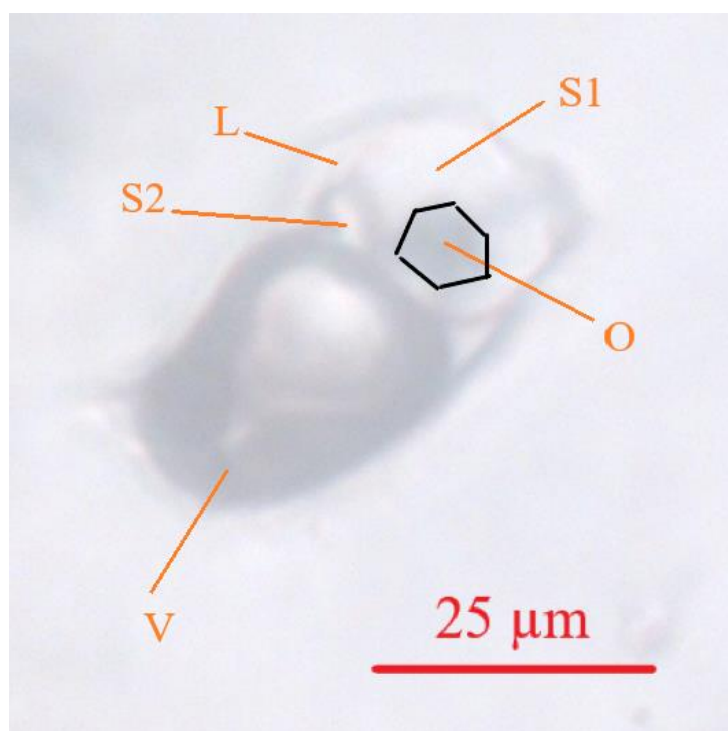


Slika 43. Prikaz FIA podtipa fluida 1; FIA1 predstavlja L+V+S+O tipove inkluzija, dok FIA2 predstavlja L+V tipove inkluzija. Uzorak B11, povećanje 40x



Slika 44. Prikaz FIA podtipa fluida 1; FIA1 predstavlja $L+V+S1+S2+S3+S4+O$ tip inkluzije, dok FIA2 predstavlja $L+V+S1+S2+S3+O$ i $L+V+S1+S2+O$ tip

Krutine soli unutar fluidnih inkluzija različitog su oblika, no najčešće su kubičnog ili pseudokubičnog habitusa što ukazuje da bi njihov sastav mogao biti NaCl/KCl ili čak CaCl_2 . Soli unutar inkluzija ukazuju na slane fluide u porfirnim ležištima (Robb, 2005). Zbog izrazito malih dimenzija inkluzija teško se mogao uočiti oblik rudnih minerala, no u nekima je nalikovalo na pseudošesterokut, te se vjerojatno radi o hematitu (Slika 45).



Slika 45. Uvećana inkluzija uzorka B11, vidljiv pseudošesterokutni habitus rudnog minerala

5.4.2. Mikrotermometrija

Mikrotermometrijski rezultati prikazani su u tablici 6. Sveukupno je napravljeno 63 mjerenja. Tokom zagrijavanja i hlađenja inkluzija ponekad bi kristal pukao te bi sadržaj inkluzije iscurio pa se dobiveni rezultati te inkluzije nisu uzimali u obzir. Isto tako, nakon zagrijavanja kada se inkluzija vraća na sobnu temperaturu, sve faze koje su postojale prije zagrijavanja moraju postojati i kada se inkluzija ohladi na sobnu temperaturu inače podaci nisu vjerodostojni.

U dosta slučajeva nije bilo moguće odrediti sve temperature jer su inkluzije jednostavno bile premalene i nije bilo moguće precizno uočiti svaku promjenu u inkluziji. Prazna polja u tablici znače da se temperature ili salinitet nisu mogli izračunati zbog manjka podataka. Temperature su izražene u celzijevim stupnjevima ($^{\circ}\text{C}$), salinitet u tež. % ekvivalenta NaCl, te gustoća u g/cm^3 .

Tablica 6. Spisak rezultata mikrotermometrijskog istraživanja, rezultati saliniteta i gustoće inkluzija; Tm: temperatura zadnjeg otapanja; Th: temperatura homogenizacije; H1-H4: temperature otapanja soli. H1 je najniža, a H4 najviša temperatura otapanja soli

Uzorak	Tm (°C)	Th (°C)	H1	H2	H3	H4	Tip	Salinitet (tež. % NaCl equiv.)	Gustoća g/cm ³
BI1	-25.1	385					L+V	25.64	0.879
B0	-28.6	342					L+V	27.78	0.947
BZ7	-29.2	288					L+V	28.16	1.007
BI1	-30.1	357					L+V	28.72	0.94
BI1	-30.7	398					L+V	29.10	0.9
BI7	-36.1	409					L+V	32.86	0.926
BI1	-49.1	416					L+V	46.77	1.064
BI1	-40.6	415					L+V	36.69	0.957
BI7	-11.7	417					L+V	15.7	0.717
BI1	-23	419					L+V	24.34	0.826
BI7	-20.3	420					L+V	22.6	0.805
BI7		434					L+V		
BZ7		434					L+V		
BI1		453					L+V		
BI7		520					L+V		
BI1	-21.1	525					L+V	23.1	0.675
BI1	-35	>600					L+V	>23.2	
BI7	-27.5	304					L+V+S	27.11	0.981
BZ7		307	264				L+V+S	35.57	1.057
BI1	-14	379	236				L+V+S	33.79	0.966
BI7		380	304				L+V+S	38.41	1.011
BI1	-34.2	381	200				L+V+S	31.85	0.945
BI1	-21.2	381	243				L+V+S	34.21	0.968
BI7	-29.8	402					L+V+S	28.53	0.89
BZ7	-34	403	270				L+V+S	35.92	0.962
BI7	-30.4	403					L+V+S	28.91	0.893
BI1		426					L+V+S		
BI1		432	46				L+V+S	26.75	0.838
BI1	-53.3	438	252				L+V+S	34.74	0.914
BI1		467	259				L+V+S	35.16	0.889
BI7	-30.8	468	237				L+V+S	33.82	0.874
BI1	-29.1	490	217				L+V+S	32.70	0.84
BZ7		516	502				L+V+S	59.95	1.149
BI7		586	396				L+V+S	46.32	0.894

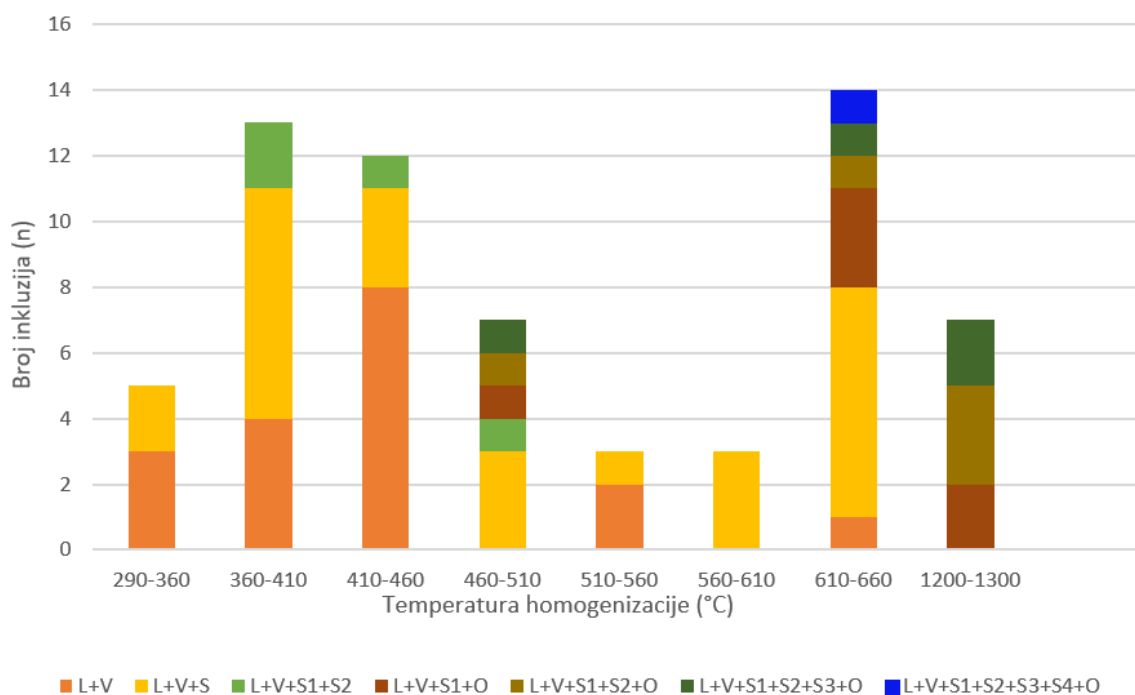
Uzorak	T _m (°C)	T _h (°C)	H1	H2	H3	H4	Tip	Salinitet (tež. % NaCl equiv.)	Gustoća g/cm ³
BI1	-34.3	590	221				L+V+S	32.86	0.735
BI1		643	271				L+V+S	35.73	0.713
BI1		>600	111				L+V+S		
BI7		>600	170				L+V+S		
BZ7		>600	454				L+V+S		
BI1	-49.1	>600	458				L+V+S	>23.2	
BI7		>600	466				L+V+S		
BI1	-25.7	>600	513				L+V+S	>23.2	
BZ7	-36.6	>600					L+V+S	>23.2	
BI7	-32.2	513	177				L+V+S1+O	30.75	0.794
BI1		1210					L+V+S1+O		
BI1		1292	521	547			L+V+S1+O		
BI7		>600	501	529			L+V+S1+O		
BZ7		>600	541				L+V+S1+O		
BI1	-23.9	>600					L+V+S1+O	>23.2	
BZ7	-31.4	409	48	389			L+V+S1+S2	46.22	1.065
BI1	-22.7	410	63	176			L+V+S1+S2	30.72	0.904
BZ7		457	258	382			L+V+S1+S2	45.35	1.006
BI7	-32.2	513	292	277			L+V+S1+S2+O	37.36	0.866
BI1		1262	295	522			L+V+S1+S2+O		
BI1		1271	151	530			L+V+S1+S2+O		
BI1		1278	158				L+V+S1+S2+O		
BI7		>600	206	290	578		L+V+S1+S2+O		
BI7	-33.2	418	197				L+V+S1+S2+S3+O	31.70	0.905
BI1		1267	170	301	519		L+V+S1+S2+S3+O		
BI7		>600	91	280	589		L+V+S1+S2+S3+O		
BI7		>600	155	239	352	594	L+V+S1+S2+S3+S4+O		

U Tablici 7 mogu se vidjeti rasponi navedenih vrijednosti po tipu inkluzije.

Tablica 7. Rasponi vrijednosti dobivenih mikrotermometrijskim istraživanjem

Tip inkluzije	Raspon Th (°C)	Raspon Tm (°C)	Raspon zadnjeg otapanja soli (°C)	Raspon saliniteta (tež. % NaCl equiv.)	Raspon gustoća (g/cm ³)
L+V	288 - 525	-49,1 do -11,7	-	15,7 - 46,77	0,675 - 1,064
L+V+S	304 - 643	-53,3 do -14	46 - 502	26,75 - 59,95	0,735 - 1,149
L+V+S1+S2	409 - 457	-22,7 do -31,4	63 - 389	30,72 - 46,22	0,904 - 1,065
L+V+S1+O	513 - 1292	-23,9 do 32,2	177 - 547	23,2 - 30,75	0,794
L+V+S1+S2+O	513 - 1278	-32,2	151 - 578	37,36	0,866
L+V+S1+S2+S3+O	418 - 1267	-33,2	91 - 589	31,70	0,905
L+V+S1+S2+S3+S4+O	>600	-	155 - 594	-	-

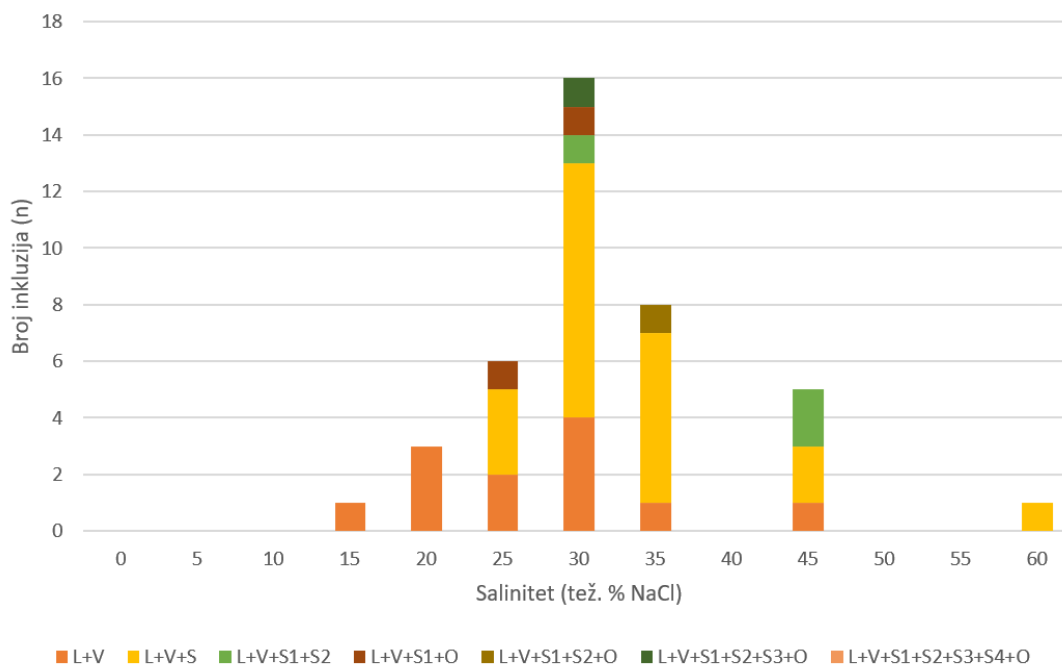
Raspodjela temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija prikazana je na Slici 46.



Slika 46. Histogram raspodjele temperatura homogenizacije izmjerenih fluidnih inkluzija

Na temelju izmjerenih temperatura zadnjeg otapanja (leda/soli ovisno o tipu) određeni su saliniteti u težinskim postocima ekvivalenta NaCl (tež. % NaCl ekviv.).

U L+V+S tipu inkluzija, salinitet se računa iz zadnje otopljene soli, a ne leda. Raspodjela saliniteta fluidnih inkluzija u kvarcu prikazana je na Slici 47.



Slika 47. Histogram raspodjele saliniteta izmjerenih fluidnih inkluzija

5.5. Kloritni geotermometar

Klorit je učestali mineral koji se formira u različitim stijinama i geološkim okolišima, uključujući sedimentne, hidrotermalno izmijenjene stijene, te stijene niskog stupnja metamorfizma. Grupa kloritnih minerala su hidratni filosilikati (Yavuz *i sur.* 2015).

Izračuni za klorit napravljeni su samo na uzorku B11. 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 9). Temperature kojima je kasnije definiran geotermometar izračunate su prema Cathelineau (1988) i Kavalieris *i sur.* (1990).

U rudnom tijelu Bunardžik klorit je sekundarni mineral, vrlo vjerojatno nastao alteracijom primarnih Fe-Mg minerala: amfibola, piroksena i tinjaca. Analizirano je jedanaest točaka. Prije određivanja vrste klorita potrebno je preračunati težinske postotke u okside. To je napravljeno u tablici 8.

Tablica 8. Podaci pri izračunu kloritnog geotermometra; udio glavnih elemenata preračunat u okside

BI1 klorit	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Σ
p2a	31,310	22,544	33,156	10,451	2,539	100,00
p3a	31,971	25,029	30,882	11,415	0,703	100,00
p4a	32,204	24,474	30,095	12,604	0,623	100,00
p5a	29,520	22,085	35,930	12,000	0,466	100,00
p6a	31,719	22,689	30,497	14,707	0,387	100,00
p7a	49,019	22,922	16,503	8,078	3,478	100,00
p8a	39,674	25,453	21,277	10,157	3,440	100,00
p9a	49,364	26,729	12,600	4,634	6,673	100,00
p10a	47,235	26,749	13,619	5,841	6,556	100,00
p11a	41,388	24,555	22,328	7,443	4,286	100,00
p12a	44,186	25,231	18,864	8,054	3,664	100,00

Točke p2a-p6a su na jednoj mapi uzorka BI1 (Slika 25), dok su točke p7a-p12a analizirane na drugoj mapi uzorka BI1 (Slika 26). U tablici 9. prikazane su odredbe klorita (Wiewiora i Weiss, 1990).

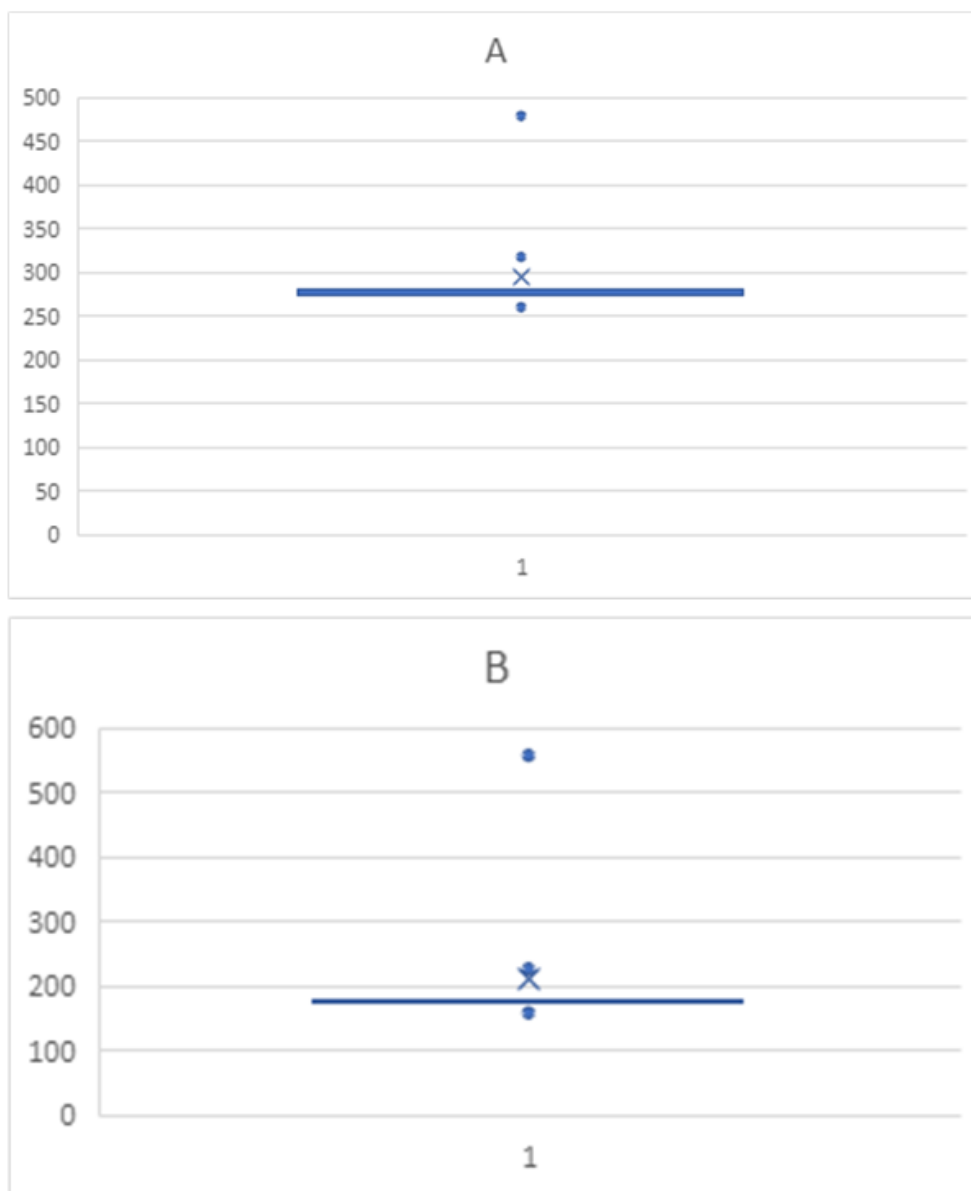
Tablica 9. Popis determiniranih klorita po točkastoj analizi iz uzoraka BI1, mapa M1 i M2, prema Wiewiora i Weiss, 1990)

VRSTA	BI1 M1	BI1 M2
Klinoklor	p2a	-
Chamosit	p3a, p4a,p5a,p6a	-
Donbasit	-	p7a, p9a, p10a
Sudoit	-	p8a, p11a, p12a

U tablici 10 prikazani su rasponi temperatura i aritmetička sredina za uzorak BI1. Box plot dijagram prikazan je na slici 48.

Tablica 10. Empirijske vrijednosti temperatura nastanka klorita za uzorak BII (prema Cathelineau, 1988, i Kavalieris i sur., 1990)

Uzorak	BII	
Broj mjerenja	11	
	Cathelineau, 1988 (°C)	Kavalieris i sur., 1990 (°C)
Raspon	261-480	160-558
Aritmetička sredina	296	212



Slika 48. Box plot dijagrami raspona temperatura kloritnog geotermometra za uzorak BII; A- prema Cathelineau, 1988 i B- prema Kavalieris i sur., 1990

6. Rasprava

Tajna evolucije fluida u rudnom tijelu Bunardžik krije se u rezultatima dobivenih petrografskim istraživanjem i mikrotermometrijom. Od osam proučavanih uzoraka, mikrotermometrija je vršena na 4 uzorka, dok su petrografska istraživanja vršena na šest uzoraka (Tablica 1). Odabir uzoraka prije pripreme za mikrotermometriju/optička istraživanja bio je takav da se izaberu uzorci sa što više kvarca pod pretpostavkom da će ti uzorci nakon što se od njih naprave preparati imati najviše fluidnih inkluzija.

Nakon petrografskog promatranja inkluzija pri sobnoj temperaturi, moglo ih se svrstati u sedam tipova: L+V tip, L+V+S tip, L+V+S1+S2 tip, L+V+S+O tip, L+V+S1+S2+O tip, L+V+S1+S2+S3+O tip, te svega par inkluzija L+V+S1+S2+S3+S4+O tipa. L+V tip inkluzije inače se dijeli na podtipove, ovisno o volumenu parne faze u inkluziji. Primjerice, „B30“ inkluzija imala bi parnu fazu koja bi zauzimala 30% inkluzije kada bi se ona proučavala na sobnoj temperaturi (John *i sur.*, 2010). Napomenuvši ovaj podatak, promatranjem fluidnih inkluzija iz rudnog tijela Bunardžik nije bilo moguće odrediti raspone volumena parne faze zbog izrazito malih dimenzija samih inkluzija, stoga se ta terminologija izostavila. Nasuprot tome, fluidne inkluzije L+V tipa iz rudnog tijela Vršnik bilo je moguće podijeliti tom terminologijom (Jurković, 2021). Bitno je naglasiti da su se inkluzije u ovom radu proučavale i mjerile gotovo uvijek na najvećem mogućem povećanju te su vrlo često inkluzije bile previše sitne za opisivanje i mjerenje.

Tipovi fluidnih inkluzija u rudnom tijelu Bunardžik svrstani su u grupacije fluidnih inkluzija (FIA). To znači da bi te inkluzije trebale biti zarobljene pri otprilike istoj temperaturi i tlaku (Goldstein, 2003). Dakle, FIA čine „*fluid event*“ u povijesti nastanka ležišta, te fluid koji je zarobljen u inkluzijama predstavlja fluid koji je postojao kada se taj događaj dogodio (Bodnar, 2003). Također su proučavani i tamni opâki minerali u inkluzijama rudnog tijela Bunardžik, no njihova identifikacija nije bila moguća putem mikroskopa. Doduše u nekim uzorcima primijećen je šesterokutni habitus minerala kćeri tako da bi taj mineral mogao biti hematit (Slika 45). Od sedam tipova fluidnih inkluzija, četiri sadrže rudonosni mineral. Jedno od najbitnijih pitanja vezana za nastanak mineralna ležišta je vezano uz rudonosne fluide. Mnogo znanstvenika je dokazalo povećane

koncentracije metala u visoko-slanim inkluzijama (Robb, 2005; John *i sur.*, 2010; Silitoe, 2010).

Nakon odredbe FIA u inkluzijama rudnog tijela Bunardžik, primjećuje se trend gdje više FIA s različitim tipovima inkluzija biva na istom „*overprintu*“ (Slika 41, Slika 42, Slika 43, Slika 44). Ovaj trend je izrazito bitan jer se može opisati evolucija fluida rudnog tijela Bunardžik. Petrografski su određena tri tipa fluida koja su bila prisutna u ležištu, po tipovima inkluzija u tipičnim FIA (Tablica 5). Izrazito je bitan fluid 1, jer potvrđuje postojanje rudonosnih visokotemperaturnih inkluzija (Slike 42 i 43) i dvofaznih inkluzija (Slika 43). Ova činjenica povezuje osiromašenje magme parnom fazom s nastankom porfirnog ležišta (Harris *i sur.*, 2003). Fluid 1 očuvao je primitivne magmatske volatili i taljevinu iz koje su ti volatili bili odvojeni.

Mikrotermometrija omogućuje proučavanje inkluzija u velikom rasponu temperatura, najčešće od -190°C do 500°C , koristeći mikroskop koji je spojen s komoricom koju se može zagrijavati i hladiti. Ova metoda omogućuje kvantitativnu odredbu najniže temperature u kojoj je inkluzija „zarobljena“, semikvantifikaciju saliniteta i identifikaciju volatila (npr. CO_2) (John *i sur.*, 2010). Temperature homogenizacije fluidnih inkluzija u porfirnim bakrenim ležištima imaju širok raspon, od 150°C do više od $1,000^{\circ}\text{C}$. (John *i sur.*, 2010). Rasponi temperatura homogenizacije dobivenih mikrotermometrijskim istraživanjem fluidnih inkluzija u ovom radu variraju od 288°C - 1292°C (Slika 46, Tablica 7). Najprije su inkluzije mjerene na Linkam THMS 600 sustavu (Slika 16), koji je imao mogućnost grijanja komorice do 600°C . Prilikom mjerenja fluidnih inkluzija bilo je uočljivo da neke od njih ne homogeniziraju pri toj temperaturi, točnije da mjehurić u inkluziji ne nestaje. Zato je zabilježeno što je više moguće ostalih inkluzija koje jesu homogenizirale pri temperaturi nižoj od 600°C . Zatim se za mjerenje visokotemperaturnih inkluzija koje imaju temperaturu homogenizacije višu od 600°C koristio Linkam TS1400XY koji ima mogućnost zagrijavanja do 1400°C . Većina uzoraka prilikom korištenja ovog sustava je popucala, zbog izrazito visoke temperature kojom se zagrijavao uzorak. Međutim dobiveno je sedam uzastopnih mjerenja gdje je temperatura homogenizacije bila u rasponu od 1210 - 1292°C (Tablica 6). Bitno je naglasiti da su ove inkluzije bile u jednoj FIA što povećava vjerodostojnost ovih podataka. Izgled ovih inkluzija bio je vrlo sličan izgledu podtipa FIA1 fluida 1 (Slika 43). Iz uzorka BI1 napravilo se šest mjerenja, dok iz uzorka BI7 samo jedno ovakvo mjerenje (Tablica 6).

Svaka od ovih inkluzija sadržavala je rudonosnu komponentu, te su pripadale slijedećim tipovima: L+V+S+O, L+V+S1+S2+O i L+V+S1+S2+S3+O. Više o ovim inkluzijama i kako su one povezane s evolucijom fluida diskutirano je dalje u raspravi.

Višefazne fluidne inkluzije, osim L i V faza, sadrže jednu ili više čvrstih faza (minerale kćeri) (Slika 40). Najčešći mineral kćer u fluidnim inkluzijama rudnog tijela Bunardžik jest halit, kojeg se identificiralo po svom kubičnom habitusu i izotropiji (S1 na Slici 40c). Uz halit, druga određena faza soli jest silvit (S2 na Slici 40c), dok se ostale faze soli nisu odredile zbog iznimno malih dimenzija inkluzija. Saliniteti fluidnih inkluzija variraju od 15,7 – 59,95 tež. % NaCl ekviv. (Tablica 6 i 7), s tim da se povelikom broju inkluzija s rudonosnom komponentom nije mogao izračunati salinitet zbog nemogućnosti vjerodostojnog praćenja promjena prilikom mjerenja inkluzija. Unatoč tome, ovaj raspon saliniteta tipičan je za bakrena porfirna ležišta (Bodnar *i sur.*, 2014).

U većini bakrenih porfirnih ležišta moguće je vidjeti dvije grupacije u salinitetima pri 15 ± 5 tež. % NaCl ekviv. i druge grupe od 35 - 55 tež. % NaCl ekviv. (Slika 7, John *i sur.*, 2010; Bodnar *i sur.*, 2014). Vrlo je velika šansa da je raspon saliniteta kontinuiran od 5-70 tež. % NaCl ekviv., no inkluzije sa salinitetom 25 - 35 tež. % NaCl ekviv. nisu registrirane jer se otapaju disolucijom hidrohalita a ne otapanjem leda, ili jednostavno ne mogu producirati kristal halita te su greškom interpretirane salinitetom nižim od 26,4 tež. % NaCl ekvivalenta (John *i sur.*, 2010). U fluidnim inkluzijama rudnog tijela Bunardžik vidljiv je kontinuirani trend saliniteta od 15 – 35 tež.% NaCl, uz dvije grupacije pri 45 tež.% NaCl ekviv. i 60 tež.% NaCl ekviv. (Slika 47). Navedeni podaci saliniteta poklapaju se s literaturom samo djelomično, jer postoje izmjereni saliniteti pri 25 – 35 tež.% NaCl ekviv. (Slika 47). Isto tako, u fluidnim inkluzijama rudnog tijela Bunardžik moguće je primijetiti trend saliniteta ovisno o tipu inkluzija (Slika 49). Tako L+V tip inkluzija u prosjeku ima niži salinitet nego grupe inkluzija s rudonosnom komponentom (L+V+S+O tip, L+V+S1+S2+O tip, L+V+S1+S2+ S3+O tip, te svega par inkluzija L+V+S1+S2+S3+S4+O tip) (Slika 47).

Fluidne inkluzije se često mogu razaznati kao primarne (fluid je uklopljen tokom inicijalnog rasta minerala), sekundarne (nastaju nakon rasta kristala) i pseudosekundarne (nakon njihovog stvaranja mineral nastavlja rasti). Nažalost, zbog malih dimenzija inkluzija i velike količine hidrotermalnog „overprinta“ određivanje ovih tipova inkluzija nije bilo moguće.

Mineralogija Bučima proučava se već desetljećima, i pokazalo se da ležište Bučim ima kompleksnu mineralogiju i mineralnu paragenezu. Prisutan je veliki raspon minerala; od rudonosnih minerala do jalovinskih (Strmić Palinkaš *i sur.*, 2022). Glavni rudni minerali su: halkozin i kovelit uvijek asociрани s piritom, tenoritom, malahitom, azuritom itd. Titanit, rutil, magnetit, hematit, halkopirit, pirit, bornit, elementarno zlato, molibdenit određeni su kao rudni minerali. Enargit, tetraedrit, galenit i sfalerit pronađeni su u manjim količinama. Mineralizacija se odvijala u slijedećem redosljedju: titanit, rutil i magnetit su kristalizirali prvi, slijede ih pirhotit, kubanit, vallerit i rana generacija halkopirita. Nakon kristalizacije ovih minerala, taljevina je postala obogaćena sumporom što je dozvolilo kristalizaciju piritu. U zadnjim fazama mineralizacije kristaliziraju pirit i galenit (Serafimovski *i sur.*, 1996; 2010).

U rudnom tijelu Bunardžik pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa opremljenim EDS detektorom uz mikroskopiju u reflektiranom svjetlu određene su mineralne faze. Pirit i halkopirit određeni su mikroskopskim opažanjima (Slika 20), te SEM-om (pirit: Tablica 2: točke p1 i p11; Tablica 3: točke p10, p11, p12; halkopirit: Tablica 4: točke p1 i p3). Hematit i magnetit su također prepoznati pod mikroskopom i putem SEM-a (Slika 22, Slika 23, Slika 24; hematit: Tablica 2: p7, Tablica 3: p1, p2, p6, p7, p9, p28, p30, magnetit: Tablica 2: p16, p22). Magnetit se u nekim uzorcima izmjenjivao u hematit (Slika 23). 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), te se samo zrno u tom slučaju zove martit. Cirkon i rutil su također određeni putem SEM-a (cirkon: Tablica 3: p3 i p5; rutil: p20, p21, p29 i p31). Možemo zaključiti da su mineralne faze u rudnom tijelu Bunardžik iste kao u prijašnjim istraživanjima ležišta Bučim (Serafimovski *i sur.*, 1996; 2010).

U rudnom tijelu Bunardžik klorit je sekundarni mineral, vrlo vjerojatno nastao alteracijom primarnih Fe-Mg minerala: amfibola, piroksena i tinjaca. Iako je klorit izvrstan mineral za upotrebu kao geotermometar, kao što je to bio slučaj u rudnom tijelu Vršnik (Jurković, 2021), u ovom radu nije dao rezultate koji bi doprinijeli istraživanju. Kao što je vidljivo iz box-plot dijagrama (Slika 48), „box“ dio dijagrama nije vidljiv. Razlog tomu jest što je raspon temperatura bio prevelik, te se nije mogao dobiti vjerodostojan rezultat.

Ovaj podatak isto može ukazivati na to da je rudno polje Bunardžik bilo dublje smješteno u kori nego rudno tijelo Vršnik, ako se pomoću klorita nije mogla odrediti temperatura niti tlak nastanka klorita. Pretpostavka da se rudno tijelo Bunardžik nalazi dublje u kori od rudnog tijela Vršnik slaže se s drugim istraživanjem na rudnom tijelu Bunardžik (Poganj, 2021). Bolji geotermometar za rudno tijelo Bunardžik bio bi piroksen, no zbog nedostupnosti programa za izračun ovog geotermometra, temperatura nastanka piroksena nije se izračunala.

Fluidne inkluzije u porfirnim sustavima predlažu da je ključanje hidrotermalnih fluida uzrok kristalizacije rude i jalovinskih minerala. Ključanje je najčešće praćeno promjenom iz litostatskog u hidrostatski tlak. Nagli pad tlaka ima veće šanse da uzrokuje ključanje nego neki dubinski proces. Ključanjem se izdvajaju CO₂, H₂S i HCl u parnu fazu, mijenjajući pH, sastav, snagu ionskih veza te naposljetku topljivost produkta skupine metala u zaostaloj tekućini, te se zbog toga jalovinski minerali izdvoje iz otopine (Cunningham, 1978). Otkriće koegzistencije visoko temperaturnih inkluzija (visoko slanah) s dvofaznim fluidnim inkluzijama (s niskim salinitetom) dokaz je ključanja koje se javilo unutar sustava (Roedder, 1984). Vodeni fluidi (eng. *aqueous fluids*) podvrgnuti su faznom dijeljenju čime će nastati visoko slane inkluzije u ravnoteži s nisko slanim inkluzijama kao rezultat nemješivosti fluida (fluid 1, Slika 43) (Bodnar, *i sur.*, 1985; Bodnar, 2014).

Istraživanja fluidnih inkluzija pokazuju da su hematit i halkopirit česti u fluidu 1 (Slika 20, 21, 22, 24; Tablica 2). Inkluzije koje pripadaju ovom fluidu homogeniziraju od 288 - 600 °C. Nadalje, temperatura kristalizacije halkopirita jest 250 - 350°C dok je temperatura kristalizacije pirita u porfirnim bakrenim ležištima 180 - 410°C (Rui *i sur.*, 2003). Dakle, hlađenje sustava u evoluciji rudonosnih fluida igra značajnu ulogu u kristalizaciji minerala bakra. Također, ključanje fluida u tim rasponima čini fluide s viskom salinitetom obogaćene bakrom. S druge strane, hlađenjem sustava magnetit oksidira do hematita redukcijom SO₄²⁻ iona (Sun *i sur.*, 2013).

Podaci SEM-a i optičkih istraživanja u reflektiranom svjetlu potvrđuju postojanje pirita, halkopirita, hematita i magnetita u rudnom tijelu Bunardžik (Tablica 2, Tablica 3, Slika 22, Slika 23, Slika 24). Fluid 1 imao je primitivnu ulogu u evoluciji magmatsko-hidrotermalnog sustava. One inkluzije koje su homogenizirale pri 1210 - 1292°C i dalje su zagonetka. Prva pretpostavka je da su one „melt“ inkluzije (inkluzije taljevine). Ovakav tip

inkluzija sastoji se od kvarca, s manjim količinama K-feldspata sa ili bez hornblende/biotita/magnetita/halkopirita i pirita (Harris *i sur.*, 2003). Fluidi ovog tipa također sadrže kristale soli, mjehurić pare, te rudonosni mineral i kristale sulfida. Zagrijavanjem ovih inkluzija, halit i silvit otapaju se pri 105 i 560°C; otapanje silikatnih faza događa se pri 650 i 765°C, te u dosada publiciranim znanstvenim istraživanjima temperatura homogenizacije ovih tipova inkluzija nije zabilježena (Harris *i sur.*, 2003).

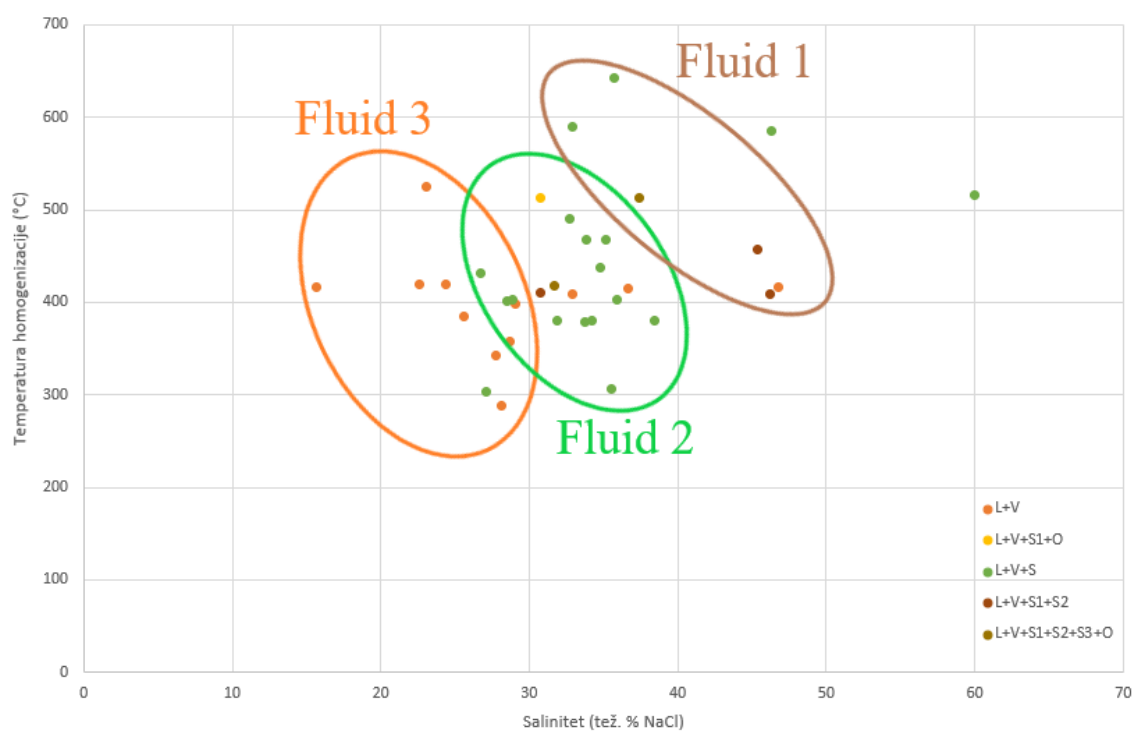
Možemo zaključiti da se ne radi o „melt“ inkluzijama jer u inkluzijama iz rudnog tijela Bunardžik koje homogeniziraju pri 1210 - 1292°C ne postoji silikatna faza koja se otapa pri 650 i 765°C, te su inkluzije sasvim sigurno homogenizirale. Također, „melt“ inkluzije ne mogu homogenizirati jer predstavljaju mješavinu super slanog fluida i silikatne taljevine, te zagrijavanjem i do 1000°C tijekom 60 h, inkluzija nije homogenizirala (Harris *i sur.*, 2003). Ovo potvrđuje da su navedene silikatne-melt inkluzije reprezentacija heterogenog zarobljavanja faza nemješivih pri magmatskim uvjetima (Harris *i sur.*, 2003).

Zaključno, pošto u fluid 1 spadaju inkluzije tipa L+V niskog do srednjeg saliniteta + višefazne inkluzije s rudonosnim mineralom, jasno je da je došlo do ključanja i odvajanja originalne visoko temperaturne faze u heterogeni sustav. Fluid 1 je vrlo vjerojatno prvi fluid koji se odvojio od magmatskog fluida, no u nekim literaturama piše da su ti fluidi drugačiji. Imaju srednji salinitet, te su dvofazne, i slijedi ih postepeno smanjenje saliniteta dok se magma kristalizira pri niskim temperaturama (Tasev *i sur.*, 2018).

Fluid 2 (Tablica 5) je dakle grupacija L+V i L+V+S inkluzija što ukazuje na daljnje hlađenje sustava. Ovaj fluid osiromašen je na rudnu komponentu i čine ga inkluzije umjerenog do visokog saliniteta i srednje-visokih temperatura homogenizacije (Slika 42, Tablica 6, Tablica 7).

Fluid 3 (Tablica 5) sadrži inkluzije samo s tekućom i parnom fazom (L+V), umjerenog su saliniteta te su vrlo česte u rudnim tijelima ležišta Bučim. Istraživanja fluidnih inkluzija pokazuju da su hematit i halkopirit česti u ovom tipu fluida (Slika 20, 21, 22, 23, 24; Tablica 2, Tablica 3, Tablica 4).

Ovaj fluid se još naziva i „late-stage“ fluid iz razloga što se već hidrotermalni sustav već ohladio. Dijagram ovisnosti saliniteta i temperature homogenizacije s obzirom na tip inkluzije ukazuje tijek evolucije fluida (Slika 49).



Slika 49. Dijagram ovisnosti saliniteta i temperature homogenizacije s obzirom na tip inkluzije

7. Zaključak

Glavni rudni mineral je halkopirit koji je 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 te o prisutnosti faza: parne, tekuće, faze soli i rudnog minerala.

Analizom fluidnih inkluzija u rudnom tijelu Bunardžik otkrivena su tri tipa fluida, slijedećim evolucijskim redoslijedom:

- Fluid 1: visoko temperaturne i visoko slane grupacije koje se sastoje od inkluzija tipova: L+V, L+V+S+O; L+V, L+V+S1+S2+O; L+V+S1+S2+S3+O; L+V+S1+S2+S3+O, L+V+S1+S2+S3+S4+O. FIA dvofaznih i višefaznih inkluzija ovog fluida dokaz je ključanja. Ovaj fluid predstavlja glavni rudonosni fluid koji je nastao direktno iz magme koja se hladi.
- Fluid 2: grupacije inkluzija koje osim parne i tekuće faze mogu sadržavati jedan ili više kristala soli (L+V i L+V+S). Kristalić soli predstavlja NaCl, ovaj fluid ne sadrži rudonosni mineral.
- Fluid 3: inkluzije samo s tekućom i parnom fazom (L+V), umjerenog saliniteta te su vrlo česte u uzorcima rudnog tijela Bunardžik.

Fluidne inkluzije rudnog tijela Bunardžik tipične su za porfirna bakrena ležišta izuzev 10ak mjerenja inkluzija koje homogeniziraju pri temperaturama od 1200 - 1300°C.

8. Literatura

- ANTIĆ, M. (2017): Evidence of Variscan and Alpine tectonics in the structural and thermochronological record of the central Serbo-Macedonian Massif (south-eastern Serbia). Springer-Verlag, Berlin, 1666–1692.
- 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.
- BODNAR, R.J. (1985): Synthetic Fluid Inclusions in Natural Quartz. III. Determination of Phase Equilibrium Properties in the System H₂O-NaCl to 1000°C and 1500 bars. Department of Geosciences, The Pennsylvania State University, 49, 1861–1873.
- 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.
- BODNAR, R.J. (2003): Reequilibration of fluid inclusions. U: *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*, Short Course 32, Chapter 8, 213–230.
- BODNAR, R.J., LECUMBERRI-SANCHEZ, P., MONCADA, D., STEELE-MacINNIS, M. (2014): Fluid Inclusions in Hydrothermal Ore Deposits. U *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, 119–42.
- BOEV, B., CVETKOVIĆ, V., PRELEVIĆ, D., ŠARIĆ, K., BOEV, I. (2018): East Vardar Ophiolites Revisited: a Brief Synthesis of Geology and Geochemical Data. U: *Contributions, Section of Natural, Mathematical and Biotechnical Sciences, MASA*, 39, 51–68.
- 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.
- CUNNINGHAM, C.G. (1978): Formation of a Paleothermal Anomaly and Disseminated Gold Deposits Associated with the Bingham Canyon Porphyry Cu-Au-Mo System, Utah. 99, 789–806.
- ČIFLIGANEC, V. (1993): Rudišta i Pojavi na bakar vo Republika Makedonija: tipovi i reonizacija. Specijalno izdanje, Univerzitet sv. Kiril i Metodij Skopje, Rudarko-Geološki fakultet, Štip, 1, 303.
- DUMURDZANOV, N., SERAFIMOVSKI, T., BURCHFIEL, B.C. (2005): Cenozoic Tectonics of Macedonia and Its Relation to the South Balkan Extensional Regime. *Geosphere* 1, 1

- FALL, A., BODNAR, R.J. (2018): How Precisely Can the Temperature of a Fluid Event be Constrained Using Fluid Inclusions? *Economic Geology*, 113, 1817–1843.
- GOLDSTEIN, R.H. (2003): *Petrographic Analysis of Fluid Inclusions*. Mineralogical Association of Canada, 2, 43.
- HARRIS, A.C., KAMENETSKY, V.S., WHITE, N.C., ACHTERBERGH, E., CHRIS, G.R. (2003): Melt Inclusions in Veins: Linking Magmas and Porphyry Cu Deposits, 302, 2109–2111.
- JANKOVIĆ, S. (1997): The Carpatho-Balkanides and adjacent area: A sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita*, 32, 426–433.
- 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.
- JURKOVIĆ, I. (2021): *Evolucija Rudonosnih Fluida Rudnog Tijela Bunardžik u Bakrenom Porfirnom Ležištu Bučim, Republika Sjeverna Makedonija*. 105 str.
- KAVALIERIS, I., WALSHE, J. L., HALLEY, S., HARROLD, B. P. (1990): Dome-related gold mineralization in the Pani Volcanic Complex, North Sulawesi, Indonesia: A study of geologic relations, fluid inclusions and chlorite composition: *Econ. Geol.* 85, 1208–1225.
- 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.
- LEHMANN, 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, 216–33.
- LOWELL, J.D., GUILBERT, J.M. (1970): Lateral and Vertical Alteration-Mineralization Zoning in Porphyry Ore Deposits. *Economic Geology*, 65, 373–408.
- MISRA, K.C. (2000): *Porphyry Deposits. U: Understanding Mineral Deposits*. Springer, Dordrecht, Chapter 8, 353–413.
- NASH, T. J. (1976): Fluid-inclusions petrology – data from porphyry copper deposits and applications to exploration. *Geological survey professional paper*, 907-D.
- POGANJ, A. (2021): *Hidrotermalne Alteracije Rudnog Tijela Bunardžik u Bakrenom Porfirnom Ležištu Bučim, Republika Sjeverna Makedonija*. 82 str.

- ROBB, L. (2005): Introduction to ore-forming processes. Blackwell publishing, 106-108, 373.
- ROBERTSON, A.H.F., TRIVIĆ, B., ĐERIĆ, 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.
- ROEDDER, E., BODNAR, R.J. (1980): Geologic Pressure Determinations From Fluid Inclusion Studies. US Geological Survey, Reston, Virginia, 8, 263–301.
- ROEDDER, E. (1984): Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, 12, 644.
- RUI, Z.Y., LI, Y.Q., WANG, L.S., WANG, Y.T. (2003): Approach to ore-forming conditions in light of ore fluid inclusions. *Miner Depos* 22, 13-23.
- 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, 139–83.
- SCHMID, S.M., FÜGENSCHUH, B., KOUNOV, A., MATENCO, L., NIEVERGELT, P., OBERHANSLI, 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.
- SERAFIMOVSKI, T. (1999): The Lece-Chalkidiki metallogenic zone: geotectonic setting and metallogenic features. *Geologija*, 42, 159–163.
- 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 Rilski“, Sofija, 63–74.
- SERAFIMOVSKI, T., STEFANOVA, V., VOLKOV, A.V. (2010): Dwarf Copper-Gold Porphyry Deposits of the Buchim-Damjan-Borov Dol Ore District, Republic of Macedonia (FYROM). *Geology of Ore Deposits*, 52, 179–95.
- SERAFIMOVSKI, T., TASEV, G., STRMIĆ PALINKAŠ, S., PALINKAŠ, L.A., GJORGIJEV, L. (2016): Porphyry Cu Mineralizations Related with the Small Tertiary Volcanic Intrusions in the Bučim Ore Deposit, Eastern Macedonia. *Geologia Croatica*, 69, 101–19.
- SERAFIMOVSKI, T., DOLENEC, T., TASEV, G., SERAFIMOVSKI, D., ROGAN ŠMUC, N., DOLENEC, M. (2021): Au-Pd and Bi-Se Bearing Pyrite and Chalcopyrite from the Buchim Copper Mine, Eastern Macedonia. *Materials and Technology*, 55, 71–76.
- SILLITOE, R. H. (2010): Porphyry Copper Systems. *Economic Geology* 105, 3–41.

- SINCLAIR, W.D. (2007): Porphyry deposits. Geological Survey of Canada, 601 Booth Street, Ottawa, Ontario, 5, 223–243.
- STRMIĆ PALINKAŠ, S., PERKOVIĆ, I., ČOBIĆ, A., JURKOVIĆ, I., TASEV, G., SERAFIMOVSKI T., SPANGENGERG, J.E. (2022): Evolution of Ore-Forming Fluids in a Post-Collisional Porphyry Cu-Au System: A Case Study from the Bučim Deposit, Republic of North Macedonia. *Ore Geology Reviews*, 146, 104913.
- SUN, W.D., LIANG, H.Y., LING, M.X., ZHAN, M.Z., DING, X., ZHANG, H., YANG, X.Y., (2013): The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 103, 263–275.
- TASEV, G., SERAFIMOVSKI, D., SERAFIMOVSKI, T. (2018): Evolution of Ore-Forming Fluids in the Bukovik-Kadiica Porphyry Cu Deposit, Republic of Macedonia. *Geologia Croatica*, 71, 1–18.
- TOLJIĆ, M., STOJADINOVIĆ, U., KRSTEKANIĆ, N. (2019): Vardar zone: New insights into the tectono-depositional subdivision. II Kongres geologa Bosne i Hercegovine sa međunarodnim učešćem, 60–73.
- van HINSBERGEN, D.J.J., TORSVIK, T.H., SCHMID, S.M., MATENCO, L.C., MAFFIONE, M. (2020): Orogenic Architecture of the Mediterranean Region and Kinematic Reconstruction of its Tectonic Evolution Since the Triassic. 81, 79 –229.
- 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, 429–34.
- YAVUZ, F., KUMRAL, M., KARAKAYA, N., KARAKAYA, Ç.M., YILDIRIM, D. (2015): A Windows program for chlorite calculation and classification. *Computer and Geosciences*, 81 str.
- ZACHARIADIS, P.T. (2007): Ophiolites of the eastern Vardar Zone, N. Greece. *Society of Greece, 200 Proceedings of the 11th International Congress, Athens*, 37.

Internetski izvori:

- [1] https://bucim.com.mk/about_us (pristupljeno 13.09.2022.).
- [2] <https://www.gems-inclusions.com/inclusions-types/by-type-of-trapping/for-fluid-inclusions/> (pristupljeno 13.09.2022.)

9. Popis slika

- Slika 1. *Geografski položaj ležišta Bučim u Sjevernoj Makedoniji; mrežni izvor: [1]* - 1 -
- Slika 2. *Svjetska rasprostranjenost porfirnih bakrenih ležišta (Sinclair i sur., 2007)* - 4 -
- Slika 3. *Sastav magmatskih intruzija vezanih uz bakrena porfirna ležišta (Misra i sur. 2000)*..... - 5 -
- Slika 4. *Raspored alteracijskih zona i mineralizacija u porfirnim ležištima (preuzeto i preuređeno iz Lowell i Guilebert, 1970)* - 6 -
- Slika 5. *Jedan od prvih crteža fluidnih inkluzija prisutnih u fenokristalnim feldspatima u trahitu u Vezuvu (Sorby, 1858)*..... - 8 -
- Slika 6. *Shema tri tipa fluidnih inkluzija, klasificirane po vremenu kada su zarobljene, relativno po kristalu domaćinu; mrežni izvor: [2]*..... - 9 -
- Slika 7. *Temperature homogenizacije 10 700 fluidnih inkluzija iz 79 različitih porfirnih bakrenih ležišta (Bodnar i sur., 2014)*..... - 11 -
- Slika 8. *Geološki položaj Sjeverne Makedonije u SI Europi: (SMM) Srpsko-makedonska masa; (VZ) Vardarska zona; (PM) Pelagonska masa; (K-ZMM) Korab-zapadno-makedonske mase, prilagođeno prema Dumurdzanov i sur., 2005*..... - 12 -
- Slika 9. *Geotektonski i metalogenetski smještaj Leće-Halkidiki zone: 1.Neogenski vulkaniti; 2.Tercijarni intruzivi; 3.Neogenski granitoidi; 4.Jurski granodioriti; 5.Hercinski graniti; 6.Granice metalogenetskih provincija; 7.Granice metalogenetskih zona; 8.Lineamenti (prilagođeno prema: Serafimovski, 1999)*..... - 16 -
- Slika 10. *Geološka karta rudne oblasti 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- skarnska mineralizacija; (13) Cu–Au porfirna mineralizacija (prilagođeno prema Volkov i sur., 2010* - 18 -
- Slika 11. *Geološka mapa ležišta Bučim (preuzeto iz Strmić Palinkaš i sur., 2022)*.. - 20 -

- Slika 12. Rudno tijelo Bunardžik s prikazanim konturama intruzija, rasjeda, rudnih tijela te točkama uzorkovanja, prilagođeno prema (Poganj, 2021) - 23 -
- Slika 13. Polarizacijski mikroskop Leica DMLP s pričvršćenom kamerom Leica DFC 450 korišteni u svrhu optičkih istraživanja u reflektiranoj svjetlosti te fotografiranju uzoraka i fluidnih inkluzija - 25 -
- Slika 14. Skenirajući elektronski mikroskop HITACHI TM3030 Tabletop Microscope, korišten tijekom izrade rada - 27 -
- Slika 15. Naparivač QUORUM Q150R Plus korišten za pripremu uzoraka za SEM analizu - 28 -
- Slika 16. Mikroskop s komoricom (Linkam THMS 600) korišten tijekom izrade rada za mikrotermometrijska mjerenja - 30 -
- Slika 17. Uzorak BI7 - 32 -
- Slika 18. Uzorak BII7 - 33 -
- Slika 19. Uzorak T42 - 34 -
- Slika 20. Uzorak BII promatran u reflektiranom svjetlu: zrno halkopirita (Cpy), zrno pirita kao uklopak u halkopiritu (Py) - 35 -
- Slika 21. Usporedba boje pirita u paragenezi s halkopiritom (lijevo) i kao samostalna zrna (desno) - 35 -
- Slika 22. Uzorak BII5 promatran u reflektiranom svjetlu. Zrno pirita (Py), halkopirita (Cpy) te alotriomorfni hematit (Hem) u paragenezi s magnetitom (Mgt) - 36 -
- Slika 23. Uzorak BII5 promatran pod reflektiranim svjetlom. Uklopci pirita (Py) u obrisu raspuknutog zrna koje je nekoć bilo magnetit (Mgt) no sada je to parageneza (Hem + Mgt) - 37 -
- Slika 24. Uzorak T42 gledan pod reflektiranim svjetlom. Diseminirana i alotriomorfna zrna halkopirita, hematita i magnetita (lijevo) te hipidiomorfna zrna pirita (desno) ... - 37 -
- Slika 25. BSE slika mape M1, uzorka BII s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Si, Fe, S, Al i Mg (dolje) - 39 -

- Slika 26. BSE slika mape M2, uzorka B11 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Fe, O, Mg, Al, S, K, Si (dolje) - 40 -
- Slika 27. BSE slika mape M3, uzorka B11. Radi se o istom zrnu kao i na slici 20.... - 41 -
- Slika 28. BSE slika mape M1, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, Fe, K, Mg, Na, O i Si (dolje) - 43 -
- Slika 29. BSE slika mape M2, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim K, Al, O, Si i Fe (dolje) - 44 -
- Slika 30. BSE slika mape M2a, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, K, Si, O, Mg, Na, Fe (dolje) - 45 -
- Slika 31. BSE slika mape M3, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim K, O, Al, Si, Na, Fe, Mg (dolje)..... - 46 -
- Slika 32. BSE slika mape M4, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, K, O, Mg, Si, Fe, Na (dolje)..... - 47 -
- Slika 33. BSE slika mape M5, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, O, K, Mg, Si, Fe, Na, Ti, S (dolje) - 48 -
- Slika 34. BSE slika mape M6, uzorka B115 s koje su uzete još 3 mape: M6a, M6b i M6c (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, Na, Si, O, Ca, K, Mg, Fe i Ti (dolje) - 49 -
- Slika 35. BSE slika mape M6a, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, Na, O, Si, Ca, K, Mg, Fe i Ti (dolje) - 50 -
- Slika 36. BSE slika mape M6b, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Na, Si, Ca, K, Fe, Al i Ti (dolje) - 51 -
- Slika 37. BSE slika mape M6c, uzorka B115 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Si, Al, O, Fe i Ti (dolje) - 52 -
- Slika 38. BSE slika mape M1, uzorka T42 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim O, Mg, Si, Fe, Ca, Na i Cu (dolje) - 54 -
- Slika 39. BSE slika mape M2, uzorka T42 s označenim točkastim analizama (gore) i EDS mapa s prikazanim Al, O, Si, Fe, K, Cu i S (dolje)..... - 55 -

Slika 40. Tipovi fluidnih inkluzija u kvarcu iz ležišta Bučim rudnog tijela Bunardžik; a) L+V; b) L+V+S; c) L+V+S1+S2; d) L+V+S+O; e) L+V+S1+S2+O; f) L+V+S1+S2+S3+O; g) L+V+S1+S2+S3+S4+O; L-tekuća faza, V-parna faza, S-sol, O-rudni mineral... - 57 -

Slika 41. Grupacije fluidnih inkluzija (FIA) istog tipa, primjer fluida 3; uzorak B11, povećanje 40x - 59 -

Slika 42. Grupacija fluidnih inkluzija, primjer fluida 2; FIA1 predstavlja grupaciju L+V inkluzija, FIA2 grupaciju L+V+S inkluzija. Uzorak BZ7, povećanje 40x - 59 -

Slika 43. Prikaz FIA podtipa fluida 1; FIA1 predstavlja L+V+S+O tipove inkluzija, dok FIA2 predstavlja L+V tipove inkluzija. Uzorak B11, povećanje 40x - 60 -

Slika 44. Prikaz FIA podtipa fluida 1; FIA1 predstavlja L+V+S1+S2+S3+S4+O tip inkluzije, dok FIA2 predstavlja L+V+S1+S2+S3+O i L+V+S1+S2+O tip..... - 61 -

Slika 45. Uvećana inkluzija uzorka B11, vidljiv pseudošesterokutni habitus rudnog minerala..... - 62 -

Slika 46. Histogram raspodjele temperatura homogenizacije izmjerenih fluidnih inkluzija - 65 -

Slika 47. Histogram raspodjele saliniteta izmjerenih fluidnih inkluzija - 66 -

Slika 48. Box plot dijagrami raspona temperatura kloritnog geotermometra za uzorak B11; A-prema Cathelineau, 1988 i B-prema Kavalieris i sur., 1990..... - 68 -

Slika 49. Dijagram ovisnosti saliniteta i temperature homogenizacije s obzirom na tip inkluzije..... - 75 -

10. Popis tablica

<i>Tablica 1. Popis uzoraka za izvršene metode na svakom uzorku</i>	<i>- 24 -</i>
<i>Tablica 2. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka B11 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %).....</i>	<i>- 38 -</i>
<i>Tablica 3. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka B115 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %).....</i>	<i>- 42 -</i>
<i>Tablica 4. Prikaz rezultata točkaste analize uzorka T42 na SEM+EDS u težinskim postocima (tež. %).....</i>	<i>- 53 -</i>
<i>Tablica 5. Petrografska podjela na tri osnovna tipa fluida</i>	<i>- 58 -</i>
<i>Tablica 6. Spisak rezultata mikrotermometrijskog istraživanja, rezultati saliniteta i gustoće inkluzija; Tm: temperatura zadnjeg otapanja; Th: temperatura homogenizacije; H1-H4: temperature otapanja soli. H1 je najniža, a H4 najviša temperatura otapanja soli-</i>	<i>63 -</i>
<i>Tablica 7. Rasponi vrijednosti dobivenih mikrotermometrijskim istraživanjem</i>	<i>- 65 -</i>
<i>Tablica 8. Podaci pri izračunu kloritnog geotermometra; udio glavnih elemenata preračunat u okside.....</i>	<i>- 67 -</i>
<i>Tablica 9. Popis determiniranih klorita po točkastoj analizi iz uzoraka B11, mapa M1 i M2, prema Wiewiora i Weiss, 1990).....</i>	<i>- 67 -</i>
<i>Tablica 10. Empirijske vrijednosti temperatura nastanka klorita za uzorak B11 (prema Cathelineau, 1988, i Kavalieris i sur., 1990).....</i>	<i>- 68 -</i>