

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

Perković, Ivor

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:735116>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Ivor Perković

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

DIPOMSKI RAD

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Ivor Perković

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

Diplomski rad

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

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

Zagreb, 2020.

Zahvale

Prvo se zahvaljujem svojim mentorima doc.dr.sc. Andrei Čobić i izv.prof.dr.sc. Goranu Tasevu te prof.dr.sc. Sabini Strmić-Palinkaš, na omogućenoj temi i ostvarivanju ovog diplomskog rada.

Doc. Čobić se od srca zahvaljujem na svim omogućenim prilikama i svemu što sam naučio pod njenim vodstvom, na korisnim raspravama, sugestijama i kritikama, a ponajprije strpljenju i svojoj pomoći prilikom pisanja ovog diplomskog rada.

Prof. Tasevu se zahvaljujem na svojoj pomoći i savjetima prilikom boravka u Makedoniji, te na svim korisnim savjetima i pomoći prilikom istraživanja i terenskog sakupljanja uzoraka.

Prof. Strmić-Palinkaš se zahvaljujem na svim korisnim sugestijama, raspravama i kritikama prilikom pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se i prof.dr.sc. Todoru Serafimovskom na savjetima prilikom uzorkovanja u rudniku, te omogućavanja rada u rudniku Bučim.

Htio bih se zahvaliti cijelom osoblju rudnika Bučim, na pomoći i omogućavanju uzorkovanja na području rudnika, a ponajprije Kirilu Filevu i Mite Mitevu na korisnim sugestijama i usmjeravanju prilikom terenskog rada u rudniku.

Zahvaljujem i tehničarima Dejanu Vončini, Štefici Kampić i Zoranu Manaskovu na svojoj pomoći i savjetima pri izrađivanju uzoraka i preparata

Veliko hvala svim mojim prijateljima, što su mi sve studentske dane obogatili te ih učinili zabavnijima i zanimljivijima.

Velika zahvala svojoj mojoj obitelji, ponajprije roditeljima i braći, što ste mi bili podrška kroz sve ove godine studija, bez vas i vaše vjere u mene ništa od ovoga ne bi bilo ostvareno.

Posebno hvala Domeniki, na svim lijepim trenutcima, a na razumijevanju i trpljenju u onim težim. Hvala ti na svemu, jer bez tvoje vjere i ljubavi ne bih bio to što jesam i tu gdje jesam.

Veliko hvala svima, Ivor

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

HIDROTERMALNE ALTERACIJE RUDNOGA TIJELA VRŠNIK U BAKARNOM PORFIRNOM LEŽIŠTU BUČIM, REPUBLIKA SJEVERNA MAKEDONIJA

IVOR PERKOVIĆ

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

Sažetak: Bakarno porfirno ležište Bučim je smješteno u kontaktnoj zoni Srpsko-Makedonske mase i Vardarske zone, oko 80 km JI od Skoplja, glavnog grada Republike Sjeverne Makedonije. U regionalnim razmjerima, nalazi se unutar centralnog dijela Leće-Halkidiki metalogenetske zone. Geneza ležišta je vezana uz nastanak nekoliko latitnih i latitno-andezitnih dajkova te njihovu intruziju u gnajseve, amfibolite i serpentinite Srpsko-Makedonske mase. Bakarno orudnjenje se pojavljuje u vidu diseminacija i štokverka, gdje su kao rudni minerali prisutni halkopirit, bornit, kubanit u asocijaciji s piritom i magnetitom.

Hidrotermalna alteracija je povezana uz orudnjenje, te je istražena na području rudnog tijela Vršnik, jednog od četiri rudna tijela prisutna u ležištu Bučim. Uzorci su analizirani metodama mikroskopije u prolaznoj svjetlosti, difrakcije rendgenskih zraka na prahu (XRPD), pretražnom (skenirajućom) mikroskopijom (SEM) i IR spektroskopijom.

Određene su četiri alteracijske zone: kalijska, filična, argilitna i kloritna. Izostanak propilitne, te prisutnost kloritne alteracijske zone ukazuje na plitak položaj rudnog tijela Vršnik u porfirnom sustavu.

Ključne riječi: bakarno porfirno ležište Bučim, porfirna ležišta, hidrotermalne alteracije

Rad sadrži: 99+XI stranicu, 73 slike, 7 tablica, 51 literaturnih navod i V priloga

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Mentori: doc.dr.sc. Andrea Čobić,

izv. prof.dr.sc. Goran Tasev

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Andrea Čobić

prof. dr. sc. Darko Tibljaš

prof. dr. sc. Damir Bucković

Rad prihvaćen: 13.07.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master thesis

HYDROTHERMAL ALTERATIONS OF VRSHNIK ORE BODY IN CU PORPHYRY DEPOSIT OF BUCHIM, REPUBLIC OF NORTH MACEDONIA

IVOR PERKOVIĆ

Thesis completed at the Division of Mineralogy and Petrology, Department of Geology,
Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia.

Abstract: Buchim Cu-porphyry deposit is an active copper mine, situated in the contact zone of Serbo-Macedonian Masiff and Vardar zone, approximately 80km SE from Skopje, capital of the Republic of North Macedonia. On the regional scale, it is located in the central part of Lece-Chalkidiki metallogenic zone. The genesis of the deposit is related to the formation of several dykes of latitic and latitic-andesitic composition and their subsequent intrusion in basement rocks of the Serbo-Macedonian masiff. Copper mineralization is deposited as disseminations and stockwerk veins, with ore minerals being chalcopyrite, bornite, cubanite in association with pyrite and magnetite.

Hydrothermal alteration is associated with ore mineralization, and was analysed in the area of Vršnik ore body, one of four ore bodies found in Bučim Cu-porphyry deposit. Samples were analysed by petrographic microscopy, X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy (SEM) and IR spectroscopy.

Four alteration zones were determined: potassic, phyllic, argillic and chloritic. The absence of propylitic alteration zone, and presence of chloritic alteration zone instead, indicates to shallower placement of the Vrshnik ore body in the porphyry system.

Keywords: Buchim Cu porphyry deposit, Porphyry deposits, Hydrothermal alterations

Thesis contains: 99+XI pages, 73 figures, 7 tables, 51 references, and V plates

Original in: Croatian

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

Supervisors: Andrea Čobić, PhD, assistant professor

Goran Tasev, PhD, associate professor

Reviewers: Andrea Čobić, PhD, assistant professor

Darko Tibljaš, PhD, professor

Damir Bucković, PhD, professor

Thesis accepted: July 13th, 2020

Sadržaj

1.	Uvod.....	1
2.	Sustavi porfirnih ležišta	3
2.1	Hidrotermalne alteracije.....	6
3.	Geološki smještaj.....	11
3.1	Srpsko makedonska masa.....	12
3.2	Vardarska zona.....	12
3.3	Razvoj i postanak geotektonskih jedinica na području Republike Sjeverne Makedonije	13
3.4	Geologija rudnog polja Bučim-Damjan-Borov dol.....	14
3.4.1	Rudno polje Borov Dol.....	18
3.4.2	Rudno polje Damjan	18
3.4.3	Rudno polje Bučim	19
4.	Dosadašnja geološka istraživanja	24
4.1	Pregled istraživanja hidrotermalnih alteracija na području porfirnog ležišta Bučim	27
5.	Materijali i metode istraživanja	28
5.1	Terenska istraživanja.....	28
5.2	Metode istraživanja	29
5.2.1	Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti.....	30
5.2.2	Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD).....	30
5.2.3	Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM).....	34
5.2.4	Infracrvena (IR) spektroskopija	36
6.	Rezultati	38
6.1	Opis točaka uzorkovanja i makroskopski opis uzoraka	38
6.2	Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti	48

6.3	Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD)	58
6.3.1	Analiza minerala glina	67
6.3.2	Küblerov indeks	71
6.4	Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)	72
6.5	IR spektroskopija.....	76
7.	Diskusija	77
8.	Zaključak	87
9.	Literatura.....	88
10.	Popis slika	94
11.	Popis tablica.....	99
12.	Prilozi.....	VII

1. Uvod

Bakreno porfirno ležište Bučim ($41^{\circ} 30' 38''$ N, $22^{\circ} 36' 6''$ E) nalazi se u Sjevernoj Makedoniji, oko 80 km jugoistočno od glavnog grada Skoplja i 20 km jugoistočno od Štipa (Sl. 1), te je operativno od 2004. pod rukovodstvom švicarske tvrtke Solway. Rudne zalihe ležišta su procijenjene na 170 Mt rude sljedećih udjela: 0,240% Cu, 0,25 g/t Au i 1 g/t Ag. Od ukupnih rudnih zaliha je eksploatirano 127 Mt, sa godišnjom stopom eksploatacije od 4 Mt (Serafimovski *i sur.*, 2016a).



Slika 1. Geografski smještaj ležišta Bučim unutar Sjeverne Makedonije; izvor: google maps

Bučim je geotektonski smješten unutar Srpsko-makedonske mase, na granici sa Vardarskom zonom u sklopu metalogenetske zone Leće-Halkidiki (Volkov *i sur.*, 2010; Serafimovski, *i sur.* 2016a). Porfirna mineralizacija je nastala kao rezultat rudonosnih procesa prilikom intruzije trahitne i trahiandezitne magme u amfibolite i gnajseve Srpsko-makedonske mase. Unutar ležišta prisutna su četiri rudna tijela; Vršnik, Bunardžik, Čukar i Centralno rudno tijelo. Mineralizacija u većini rudnih tijela se nalazi unutar gnajseva, no u

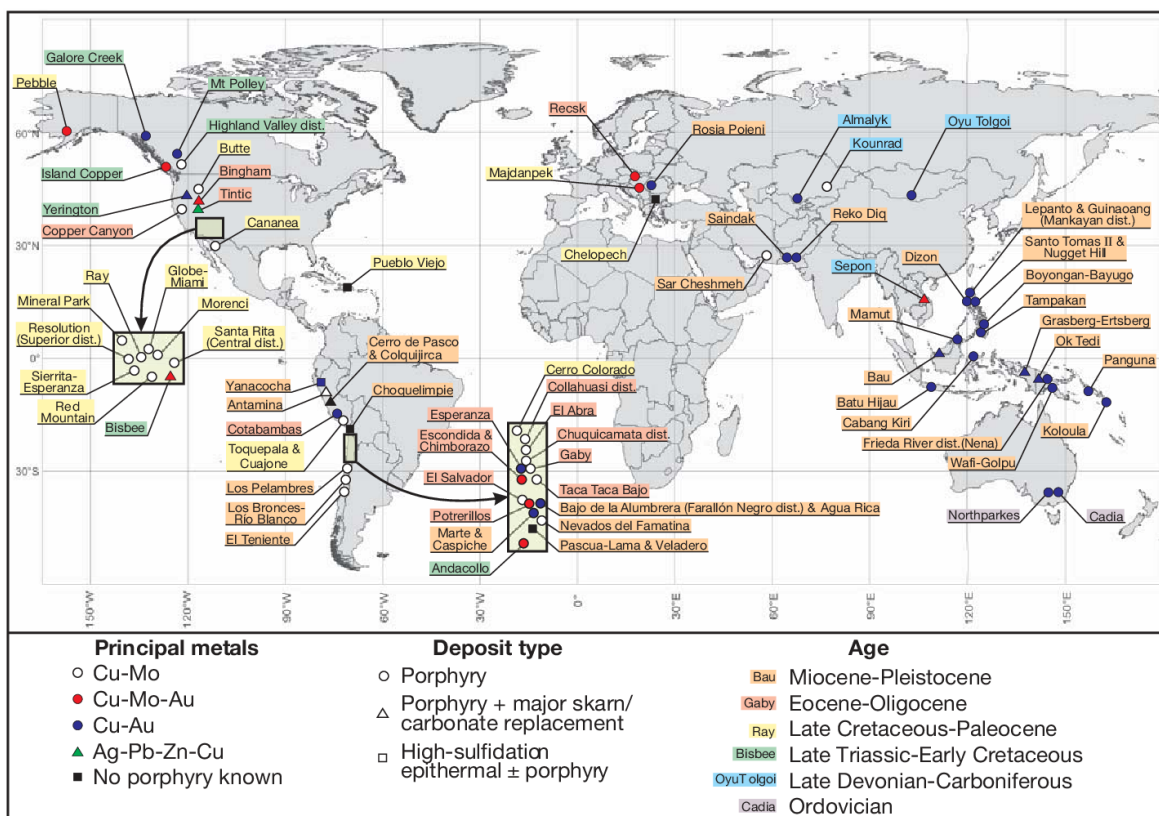
slučaju Vršnika nalazi se primarno unutar andezitne intruzije u vidu hipogene štokverk mineralizacije (Volkov *i sur.*, 2010; Serafimovski *i sur.*, 2016a). U gornjim dijelovima rudnog tijela razvijeno je i supergeno rudno obogaćenje kao cementacijska i oksidacijska zona. Glavni bakreni minerali u rudnome tijelu Vršnik su halkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4), kubanit (CuFe_2S_3) i vallerit ($(\text{Fe,Cu})_4(\text{Mg,Al})_3\text{S}_4(\text{OH,O})_6$), a neki od jalovinskih minerala su kvarc (SiO_2), kalcit (CaCO_3) i feldspati. Hidrotermalni rudonosni fluidi otpušteni prilikom dekompresije magmatske intruzije, u interakciji s okolnim stijenama i stijenama intruzije dovode do njihove hidrotermalne alteracije. Ovi procesi su neizostavan dio evolucije, geneze i mineralizacije u ležištu Bučim, te je moguće rekonstruirati intenzitet i faze njihova djelovanja kroz detaljnu analizu mineralnih zajednica nastalih interakcijom hidrotermalnih fluida i stijena kroz koje prolaze, što je temelj istraživanja ovog rada.

Istraživanje se temelji na:

- određivanju mineralnih asocijacija i parageneza rudnih i petrogenih minerala u sklopu različitih zona hidrotermalnih alteracija metodama optičke mikroskopije u prolaznoj svjetlosti i rendgenske difrakcije na prahu (XRPD)
- određivanje minerala u 2 μm frakciji, kako bi se detaljnije opisali filosilikati, te odredile pojedine alteracijske zone
- analizi IR spektroskopijom kako bi se detaljnije opisali filosilikati, te odredile pojedine alteracijske zone
- mjerenjem Küblerovog indeksa kako bi se ustanovile temperature formacije nisko i srednje temperaturnih alteracijskih zona
- analizi pretražnom (skenirajućom) elektronskom mikroskopijom (SEM) opremljenom EDS detektorom

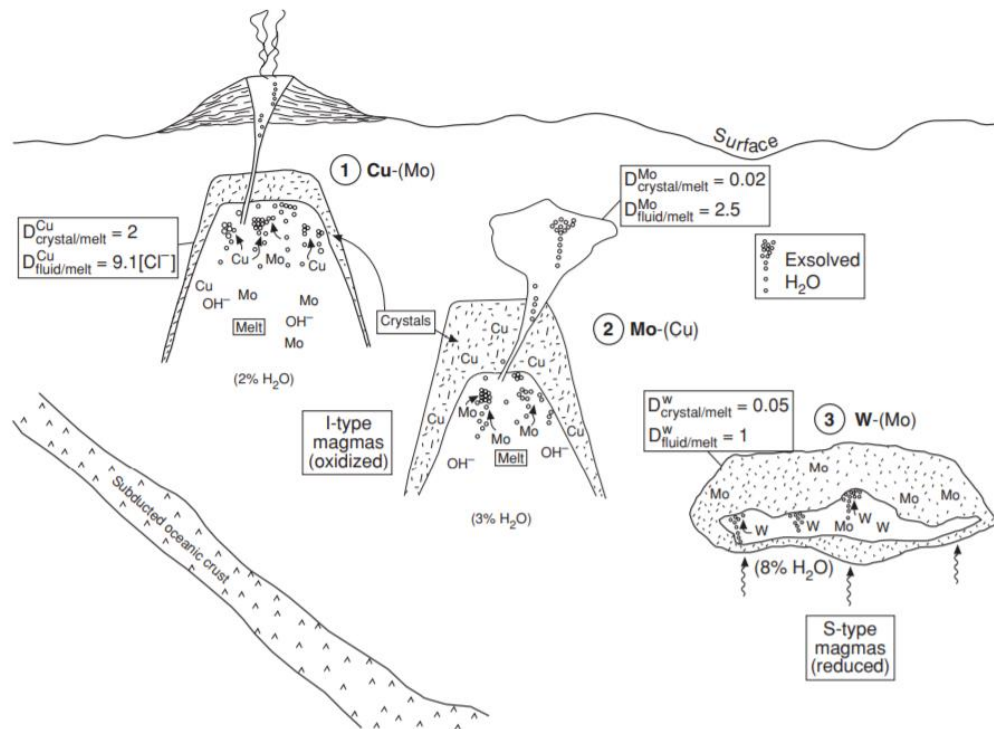
2. Sustavi porfirnih ležišta

Porfirna ležišta predstavljaju jedan od volumno najvećih tipova rudnih ležišta, te su jedan od glavnih izvora bakra (75%), molibdena (50%), zlata (20%) i većine renija (Re) u svijetu. Sva porfirna ležišta su okarakterizirana malim udjelima rude unutar rudnog tijela (0,4-2% volumena), ali je njihova eksploatacija isplativa radi velikog volumena kojeg obuhvaćaju, najčešće između 10 i 100 km³ (Sillitoe, 2010). Porfirna ležišta su genetski vezana uz plitke porfirne intruzije, smještene na dubini od 4 km i pliće. Uz njih su često vezani i drugi tipovi ležišta poput skarnova prilikom intruzije magme u teren s karbonatnim litologijama, epitermalnih ležišta srednje do visoko sulfidnog tipa u površinskim dijelovima porfirnog sustava ili stratiformnih ležišta. Glavni bakronosni mineral u gotovo svim ležištima je halkopirit, a ostali bakronosni minerali koji se često pojavljuju su bornit (Cu₅FeS₄), covellit (CuS) i drugi (John *i sur.*, 2010).



Slika 2. Prikaz prostorne rasprostranjenosti porfirnih, visokosulfidnih epitermalnih i skarnskih ležišta

Većina poznatih porfirnih ležišta je kenozojske starosti (Sl. 2), što ne dokazuje nastanak većine porfirnih ležišta u kenozoiku, već je odraz erozije terena, to jest, što su porfirna ležišta starija veća je vjerojatnost da će biti erodirana u potpunosti, a što su mlađa to je veća mogućnost da je erozija uznapredovala do dubine porfirnog sustava, te omogućila njegovo opažanje. Prostorna pojava porfirnih ležišta je najčešće u obliku pojaseva, vremenski i genetski vezanih uz vulkanske lukove subdukcijskih zona (Sl. 2), gdje je moguća prisutnost i nastanak više pojaseva u različitim vremenskim epohama, koje su najčešće prostorno razmaknute, odražavajući pomake i promjene u geometriji subdukcijske zone (John *i sur.*, 2010). U vidu tektonskog režima, nastaju za vrijeme kompresije, ali su vezana uz lokalne transpresijske uvjete smičnih zona, nastalih u sklopu pull-apart bazena rasjednih dupleksa strike-slip rasjeda. Magma se kreće uz rubove i kuteve ovih struktura, gdje je ekstenzija lokalizirana uz najveći protok fluida u čvorištima rasjednog dupleksa (Drew, 2005). Dio ležišta može nastati i u sklopu postsubdukcijskog magmatizma, gdje su takva ležišta najčešće izolirana i manjih volumena od porfirnih ležišta nastalih uz aktivne subdukcijske zone. Neki od glavnih mehanizama nastanka uključuju parcijalno taljenje baze orogena prilikom kolizije, parcijalno taljenje plašnog klina prilikom delaminacije orogena ili subducirane ploče, te parcijalnog taljenja plašta prilikom post-kolizijske relaksacije terena (John *i suradnici*, 2010).



Slika 3. Prikaz smještaja tri tipa porfirnih ležišta, smještenih u sklopu subdukcijske zone (Robb, 2005)

Razlikujemo nekoliko tipova porfirnih ležišta prema njihovome sastavu: bakreno-molibdenska, molibdensko-bakrena i volframsko-molibdenska. Prva dva nastaju iz oksidiranih magmi I-tipa, čime je spriječena kristalizacija magmatskih sulfida putem čega bi se magma brzo osiromašila na bakar i molibden, dok volframsko molibdensko nastaje iz reducirajućih magmi S-tipa (Sl. 3).

Najčešći tip su bakreno-molibdenska porfirna ležišta, koja nastaju intruzijom magme, relativno malog masenog udjela vode (2% H₂O), plitko u koru (Sl. 3), što za posljedicu ima smanjenje topljivosti vode u magmi te dekompresiju i otplinjavanje volatila iz taljevine rano u fazi frakcijske kristalizacije taljevine, tijekom „prvog ključanja“. Bakar je kompatibilan element s koeficijentom distribucije $D_{Cu}^{kristal/taljevina} = 2$, što ukazuje da bi kristalizacija bakrom bogatih faza (npr. sulfidi) dovela do smanjenja njegovog udjela u taljevini, te je stoga za nastanak bakrenih porfirnih ležišta izuzetno bitno otplinjavanje volatila u ranoj fazi frakcijske kristalizacije taljevine. U volatilnu fazu se izdvaja i kloridni ion, koja kompleksira bakar iz taljevine ($D_{Cu}^{fluid/taljevina} = 9,1 [Cl^-]$), a iz koje kasnije nastaje bakreno porfirno orudnjenje. Molibden također odlazi u nastali fluid, ali radi malog incijalnog udjela, ostaje kao podređeni element u orudnjenju ovako nastalog porfirnog ležišta (Robb, 2005).

Molibdensko-bakrena ležišta nastaju iz magmi nešto većeg udjela vode (3% H₂O) nego prethodni tip, koje intrudiraju dublje u koru (Sl. 3). To dovodi do frakcijske kristalizacije, prilikom koje raste udio vode u preostaloj taljevini, koja naposljetku postaje prezasićena vodom, te dolazi do otplinjavanja vode i volatila tijekom. „drugog ključanja“. Radi rane kristalizacije, koncentracija bakra u preostaloj taljevini drastično opada ($D^{Cu}_{kristal/taljevina} > 1$), dok se udio molibdena povećava radi njegove inkompatibilnosti ($D^{Mo}_{kristal/taljevina} = 0,02$). Prilikom otplinjavanja molibden odlazi u nastalu fluidnu komponentu ($D^{Mo}_{fluid/taljevina} = 2,5$), iz koje kasnije nastaje molibdensko porfirno orudnjenje, uz bakar kao podređeni element u orudnjenju (Robb, 2005).

2.1 Hidrotermalne alteracije

Među karakteristikama porfirnih ležišta je i veliki volumen hidrotermalno izmjenjenih stijena, gdje zbog promjena u temperaturi i tlaku prilikom evolucije ležišta te različitim pH vrijednostima i sastavom hidrotermalnih fluida, dolazi do alteracije primarnih minerala i kristalizacije sekundarnih minerala, u sklopu različitih zona hidrotermalne alteracije. Određeni tipovi hidrotermalnih alteracijskih zona su usko vezani uz nastanak određenih žičnih parageneza, među kojima su prepoznate (John *i sur.*, 2010; Sillitoe, 2010):

-EB tip žila – biotit

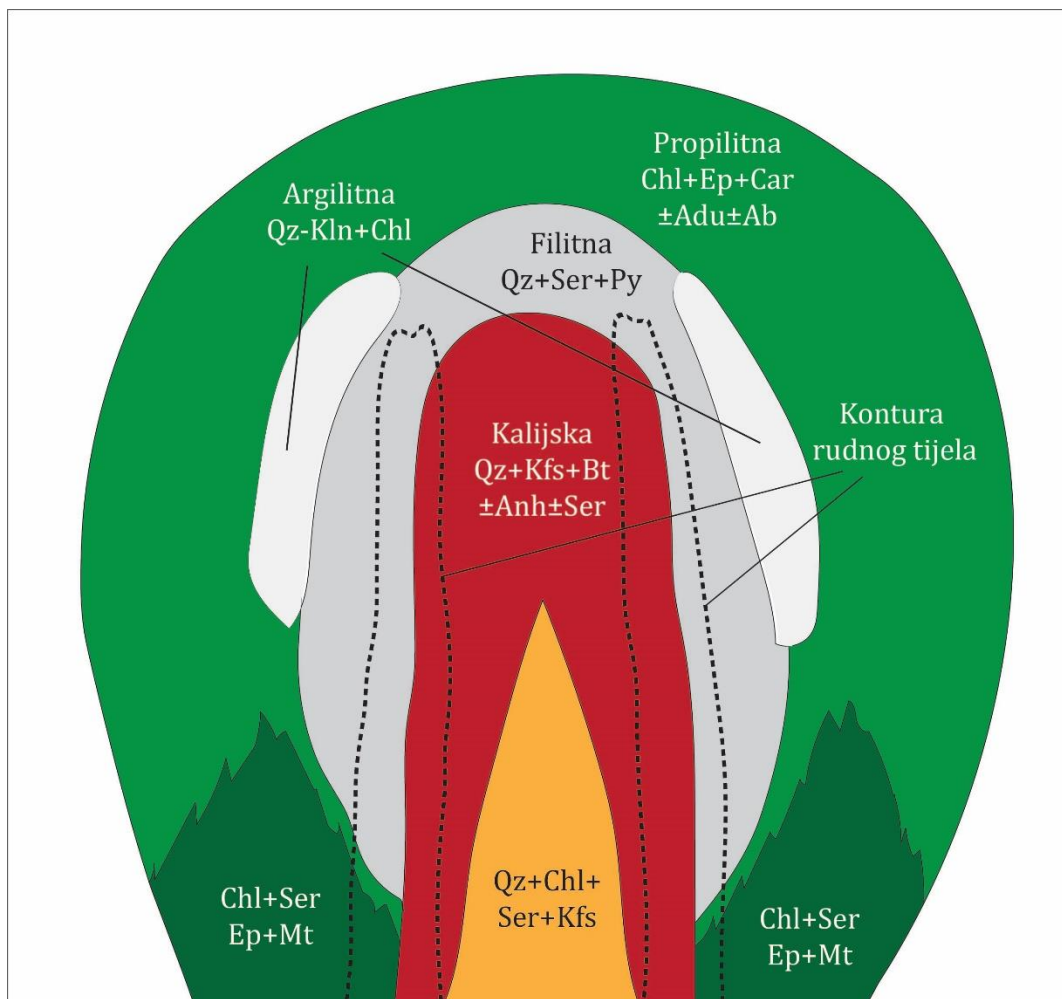
-A tip žila – kvarc+halkopirit±magnetit±bornit

-B tip žila – kvarc±molibdenit±halkopirit±pirit

-D tip žila – kvarc+pirit±halkopirit, karakterističan alteracijski obrub

-M tip žila - magnetit±aktinolit

Najčešća i najuvriježenija podjela (Lowell i Guilebert, 1970; Corbett i Leach, 1997; Robb, 2005; John *i sur.*, 2010) hidrotermalnih alteracijskih zona je na *kalijsku, fillitnu (sericitnu), propilitnu, natrijsko-kalcijsku, naprednu argilitnu, i argilitnu (umjerenu argilitnu)*.



Slika 4. Raspored alteracijskih zona u porfirnim ležištima; alteracijske zone predstavljene žutom i tamnozelenom bojom nemaju specifično ime; modificirano prema Lowell i Guilebert (1970)

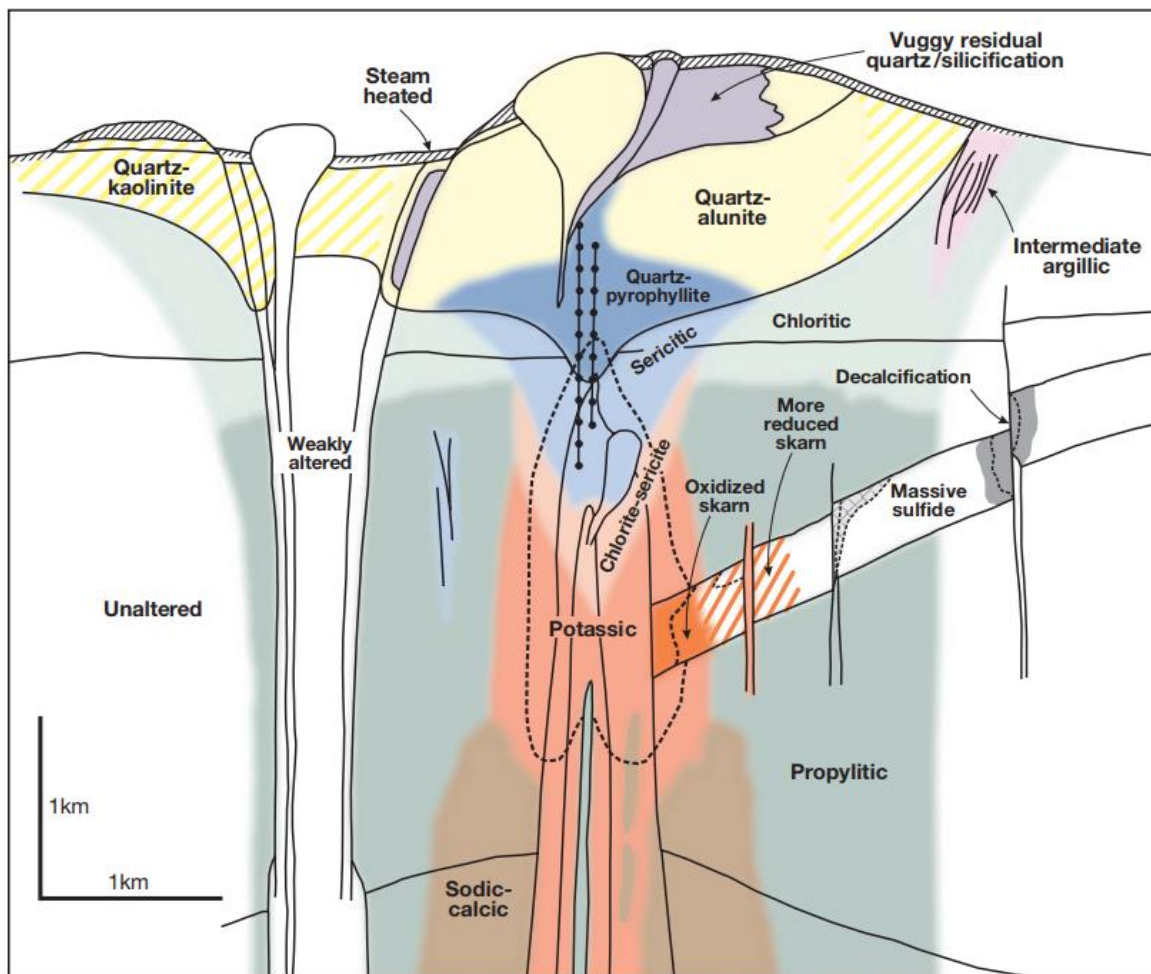
U nekim ležištima i modelima, visokotemperaturna varijanta *argilitne alteracijske zone* se naziva još i *sericitno-glinovito-kloritna ili sericitno-kloritna alteracijska zona (SCC)* (Sillitoe, 2010). Lowell i Guilebert (1970) u svom modelu (Sl. 4) prikazuju i postojanje dubljih tipova alteracija unutrašnje (kvarc, klorit, sericit i K-feldspat) i vanjske (klorit, sericit, epidot i magnetit) koji se više nisu toliko u uporabi.

Kalijska alteracijska zona – rezultat je visokotemperaturnog K^+ metasomatizma koji dovodi do kristalizacije K-feldspata i biotita, te alteracije amfibola u agregat hidrotermalnog biotita (tzv. zupčasti biotit). Osim alteracije amfibola, može doći i do sericitizacije plagioklasa, dok kalijski feldspat ostaje neizmjenjen (Seedorff *i sur.*, 2005; Sillitoe, 2010). Česta je i prisutnost karbonata, koji su u sklopu ove zone najčešće manganskog i željeznog sastava. Jedna od glavnih značajki ove alteracijske zone je nastanak kvarcnih A i B žila, te česta

pojava EB i M žila (John *i sur.*, 2010; Seedorff *i sur.*, 2005; Sillitoe, 2010). Kalijska alteracijska zona nastaje rano u evoluciji sustava porfirnog ležišta, hlađenjem sustava te magmatskih fluida sa 700° na temperature od 550° do 350°, što rezultira separacijom superkritičnog fluida na volatilnu fazu i hipersalini fluid te pad topljivosti volatila prenošenih metala što dovodi do hipogene mineralizacije Cu-Fe sulfida i zlata. Kao takva, kalijska alteracijska zona sadrži najveću količinu hipogene Cu-Fe mineralizacije. Ako se sustav dovoljno ne ohladi u ovoj fazi, prijenos metala volatila neće biti značajno destabiliziran, te neće doći do značajne kristalizacije Cu-Fe sulfida unutar kalijske zone već oko nje, što rezultira zvonolikim oblikom rudnog tijela (Sillitoe, 2010). U ovoj fazi dolazi do zacjeljivanja dekompresijom nastalih pukotina kristalizacijom kvarcno-sulfidnog štokverka, gdje za vrijeme nastanka ove alteracijske zone, sustav oscilira između polja litostatskog i hidrostatskog tlaka.

Filična (sericitna) alteracijska zona – nastaje također rano u evoluciji sustava porfirnog ležišta, no nešto kasnije nego kalijska alteracijska zona, te je rezultat interakcije stijena i kiselih hidrotermalnih fluida (pH=4-6), te H⁺ metasomatizma i hidratacije minerala prisutnih u stijeni. Ovdje su tipične žile D tipa, za koje je karakterističan alteracijski obrub u kojem se nalaze izmiješani sitnozrnati sericit i kvarc uz pojave sulfida. Moguća je i pojava žila klorita, pirita te žila speklarita i klorita/biotita. Ovaj ovoj može biti širine od 1 mm do 1 m, te predstavlja područje intezivne prožimajuće filične alteracije. U ostatku stijene plagioklasi se izmjenjuju u agregat sericita, a česta je i izmjena mafičnih minerala u klorit (John *i sur.* 2010; Sillitoe, 2010). Prilikom sericitizacije plagioklasa i K-feldspata nastaje silika u suvišku (John *i sur.*, 2010), koja se može uklopiti u nastajuće D žile, ili kristalizirati unutar stijene zahvaćene filičnom alteracijom.

Argilitna alteracijska zona – nastaje interakcijom stijena i kiselih hidrotermalnih fluida (pH=4-6), hidrolizom i H⁺ metasomatizmom minerala prisutnih u stijeni. Tipična paraganeza nastala ovim procesima sastoji se od glinovitih faza, prvenstveno smektita i kaolinita koji zamjenjuju plagioklase, dok su mafični minerali kloritizirani (Corbett i Leach, 1997; John *i sur.*, 2010). Među čestim i glavnim fazama je i illit, no na nešto višoj temperaturi. Ova alteracijska zona predstavlja niskotemperaturnu varijantu filične alteracije, te se smatra da nastaje na temperaturama nižim od 200°C, iz monofaznih slanog fluida (John *i sur.*, 2010; Sillitoe, 2010). Sericitno-glinovito-kloritna ili sericitno-kloritna alteracijska zona (SCC) alteracijska zona predstavlja visokotemperaturni podtip argilitne alteracije (Sillitoe, 2010).



Slika 5. Prikaz modela porfirnog sustava sa istaknutim alteracijskim zonama, područje obrubljeno iscrtkanom linijom označava rudno tijelo (Sillitoe, 2010)

Napredna argilitna alteracija – nastaje interakcijom izrazito kiselih ($\text{pH} < 4$) hidrotermalnih fluida i stijene domaćina. Ovi izrazito kiseli fluidi nastaju separacijom hipersalinog fluida i volatilne faze padom temperature sustava, te radi izrazito male gustoće, brzo migriraju u pod-površinske stijene, gdje se otapaju u površinskim vodama ili ponovo u magmatskim fluidima gdje sulfatni, kloridni i fluoridni ioni dovode do izrazitog pada pH ovih fluida. Ovakvi fluidi izlužuju okolne stijene, uz nastanak kvarca i minerala poput alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), pirofilita ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), dijaspora ($\text{AlO}(\text{OH})$) i minerala grupe kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH}_4$), ovisno o temperaturi i kiselosti fluida. Pri ekstremno kiselim uvjetima ($\text{pH} = 2$) dolazi do izluživanja svih minerala, te zaostatka isključivo kvarca i eventualno rutila (TiO_2), u vidu silikatnog čepa (*eng. lithocap*) (Corbett i Leach, 1997; John i suradnici, 2010; Sillitoe, 2010). U okruženju napredne argilitne alteracije često nastaju

visokosulfidna epitermalna ležišta, a nešto distalnije srednjesulfidna epitermalna ležišta (Sillitoe, 2010).

Propilitna alteracijska zona – nastaje procesima hidrolize, karbonatizacije i oksidacije, uz moguć Na^+ metasomatizam i sulfidaciju prisutnih minerala. Tipična parageneza sastoji se od epidota, kalcita, klorita i sulfida, uz moguću rekristalizaciju plagioklasa u albit (Corbett i Leach, 1997; John *i sur.*, 2010; Sillitoe, 2010). Temperaturni raspon na kojima je ovaj tip alteracijske zone dokumentiran je između 200° i 300°C gdje se između 200° i 250°C umjesto epidota pojavljuju zeoliti, dok je epidot stabilan na temperaturama od 280° i 300°C (Corbett i Leach, 1997). Niskotemperaturni oblici propilitne alteracijske zone sadrže paragenezu klorita, sericit-illita i smektita, kao izmjena mafičnih minerala i plagioklasa (John *i sur.*, 2010), te kao takva odgovara kloritnoj zoni u modelu ležišta prema Sillitoe (2010).

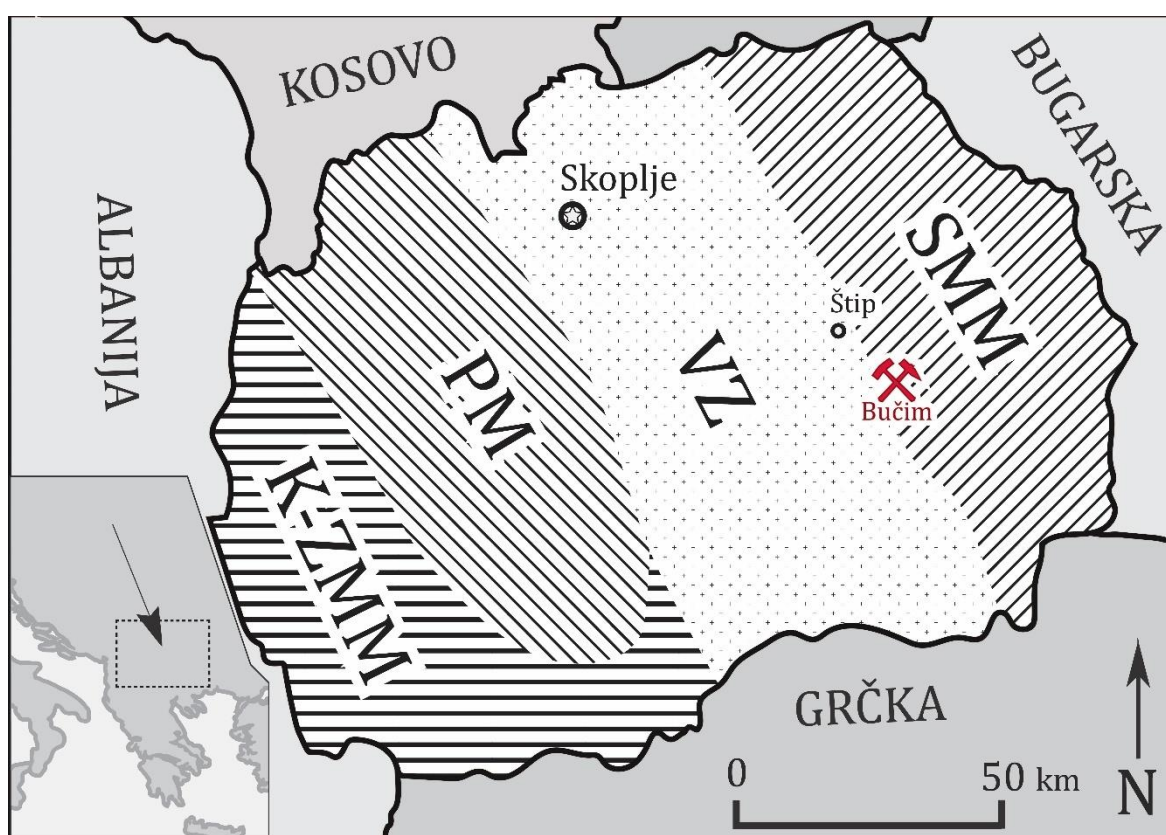
Natrijsko-kalcijska alteracijska zona - nastaje Ca^{2+} i Na^+ metasomatozom stijene, a nastaje duboko uz rubove sustava, gdje u tipičnoj paragenezi nastaju magnetit, albit i aktinolit, a u izrazito dubljim i visokotemperaturnim uvjetima je moguć nastanak kalcijskih piroksena i granata (John *i sur.*, 2010; Sillitoe, 2010).

Prema njihovom položaju i geometriji alteracijskih zona, moguće je razlikovati nekoliko tipova alteracijskih zona (Seedorff *i sur.*, 2005):

- Hidrolitne alteracijske zone (filična, argilitna i napredna argilitna) položene iznad kalijske alteracijske zone, što odgovara najčešćem i najpoznatijem tipu u porfirnim ležištima (Lowell i Guilebert, 1970)
- Hidrolitne alteracijske zone položene iznad kalijske alteracijske zone uz zadiranje u područje kalijske alteracije, što dovodi do raspodjele alteracijskih zona na način da u središtu sustava nalazimo hidrolitne alteracije, geometrije obrnutog konusa, obrubljene kalijskom alteracijom, koja odgovara modelu opisanom u Sillitoe (2010) (Sl. 5)
- Zajednička prisutnost natrijsko-kalcijske i kalijske alteracijske zone u centralnom dijelu porfirnog sustava, prekrivene hidrolitnim alteracijama, uz položaj natrijsko-kalcijske ispod kalijske alteracijske zone, u vidu zvonolikog tijela.

3. Geološki smještaj

Prostor Sjeverne Makedonije se sastoji od nekoliko zasebnih geotektonskih jedinica: Korab-zapadnomakedonske mase, Pelagonske mase, koje predstavljaju unutrašnji dio Helenidskog orogena na području Sjeverne Makedonije, Vardarske zone i Srpsko makedonske mase koja prema istoku prelazi u Rodope (Karamata, 2006; Schmid *i sur.*, 2020; Sl. 3). Istraživano područje Bučima nalazi se na području Srpsko-makedonske mase, u blizini granice i kontakta sa Vardarskom zonom (Sl. 6).



Slika 6. Geotektonske jedinice na području Sjeverne Makedonije; SMM – Srpsko-Makedonska masa, VZ – Vardarska zona, PM – Pelagonska masa, K-ZMM – Korab – zapadno Makedonska masa. prilagođeno prema Karamata, (2006), Volkov i suradnici (2010)

3.1 Srpsko makedonska masa

Srpsko-makedonska masa (SMM) predstavlja dominantno kristalinsku jedinicu koja se proteže od sjeveroistočnih Karata, sve do Egejskoga mora (Antić *i sur.*, 2016). Izgrađuju je gornji kompleks koji se sastoji od Vlasinske jedinice, a nastavlja se kao Moravska jedinica u Bugarskoj, te donjeg kompleksa koji se nastavlja kao Ograždenski blok u Bugarskoj i Vertikos jedinica u Grčkoj. Ova dva kompleksa se međusobno mogu razlikovati po stupnju metamorfizma: Vlasinska jedinica predstavljena je stijenama facijesa zelenih škriljavaca, dok su stijene donjega kompleksa donjeg i gornjeg amfibolitnog facijesa. Najzastupljenije litologije unutar Srpsko-makedonske mase su razne vrste gnajseva i škriljavaca, amfiboliti i graniti (Antić *i sur.*, 2016) za koje je geokronološki pokazano da su ili one ili njihovi protoliti nastali prilikom kadozijske i variscijske orogeneze (Lehmann *i sur.*, 2013; Antić *i sur.*, 2016). Gnajsevi su najrasprostranjenija vrsta stijena u Srpsko-makedonskoj masi, a pogodna su stijena domaćin orudnjenja. Dijelovi Srpsko-makedonske mase na području Sjeverne Makedonije su djelomično prekriveni paleogenskim klastitima (fliš, konglomerati) i vapnenačkim naslagama (Serafimovski *i sur.*, 2016), nastalim u sklopu taložnog bazena Ovčjeg Polja, nastalog u sklopu post-subdukcijskog ekstenzijskog režima (Burchfiel *i sur.*, 2008). Smatra se da je Srpsko-makedonski masiv ugrađen akrecijom u rubno područje euroazijske ploče, u sklopu variscijske orogeneze (Karamata, 2006; Antić *i sur.*, 2016).

3.2 Vardarska zona

Obuhvaća jedinice prethodno postojećeg mezozojskog oceanskog područja, istočnu i zapadnu Vardarsku zonu (Karamata, 2006; Boev *i sur.*, 2018; Schmid *i sur.*, 2020), te suturno područje Sava zone koje odvaja istočnu i zapadnu Vardarsku zonu (Schmid *i sur.*, 2020). Radi površinske rasprostranjenosti, geotektonskog položaja, te ispreplitanja područja paleogeografskih oceana i područja kontinentalne kore, postoje različite paleogeografske rekonstrukcije i interpretacije evolucije ovoga područja. a mogu se generalno svesti na pogled postojanja više oceana međusobno odvojenih područjima kontinentalne kore (Karamata, 2006; Pamić *i sur.*, 2002; Stampfli i Hochard, 2009) ili povezanošću svih tadašnjih oceanskih prostora s današnjeg balkanskog područja u jedan ocean povezan sa Neotetisom, čiji su izdanci međusobno razdvojeni akrecijom pripojenim terenima (Schmid *i sur.*, 2020; van Hinsbergen *i sur.*, 2020). 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 prilikom subdukcije zapadne Vardarske zone na aktivnoj granici euroazijske i afričke ploče (Karamata, 2006; Boev *i sur.*, 2018; Schmid *i sur.*, 2020). Na području Srbije i Sjeverne Makedonije, ove dvije ofiolitne domene međusobno su odvojene pojasom santonskog fliša Sava zone (Schmid *i sur.*, 2020). Neke od prisutnih stijena na području Vardarske zone su karbonati, graniti, bazične stijene te ultrabazične stijene i serpentiniti, za koje se može smatrati da su poslužili kao izvor za mobilizaciju bakra prilikom metalogeneze Leće-Halkidiki metalogenetske zone (Serafimovski *i sur.*, 1996; Volkov *i sur.*, 2010).

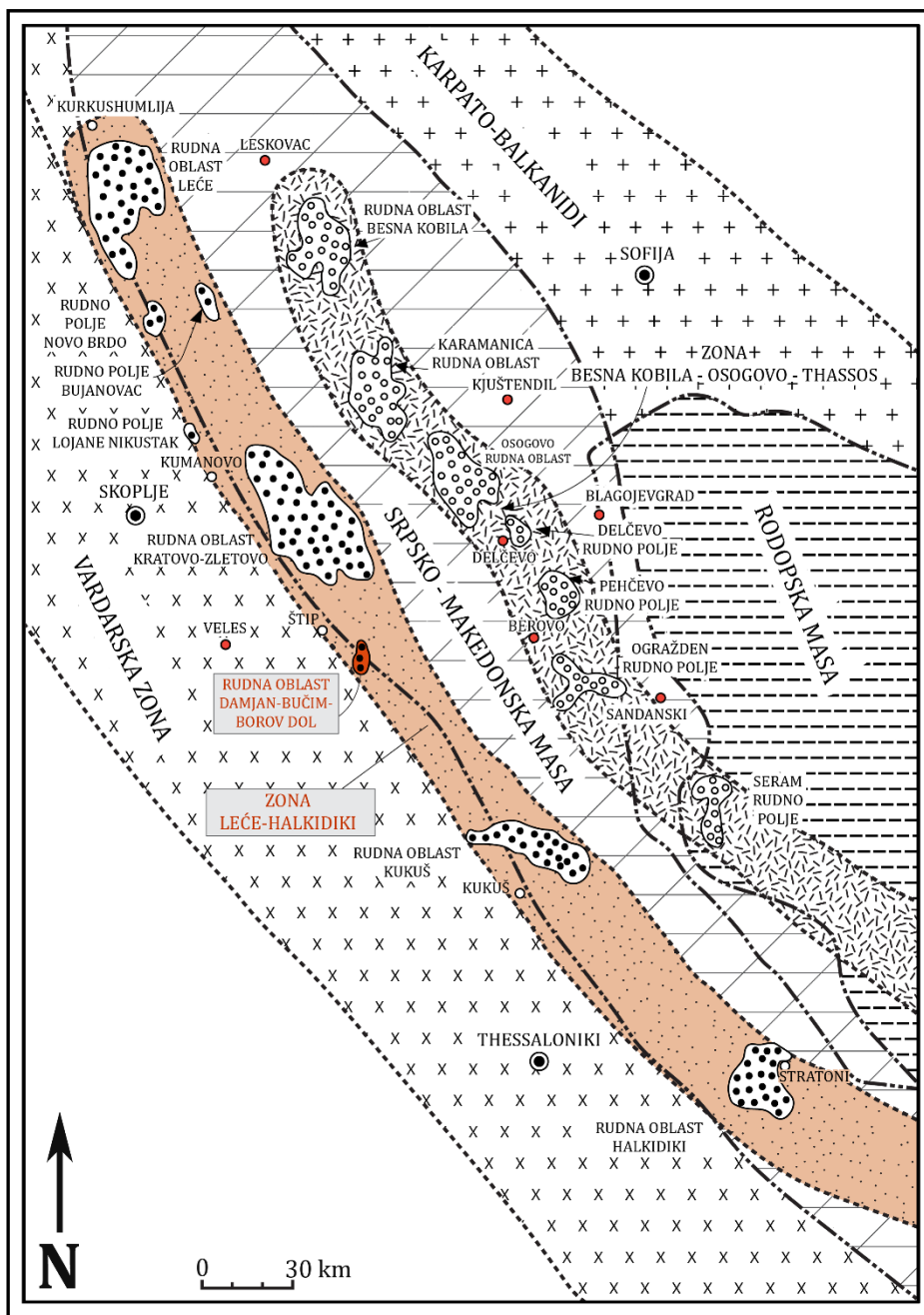
3.3 Razvoj i postanak geotektonskih jedinica na području Republike Sjeverne Makedonije

Dijelove jedinica pelagonske i Srpsko-makedonske mase izgrađuju stijene prekambrijske i paleozojske starosti. Njihova se geneza veže uz sedimentaciju i magmatske impulse vezane uz subdukcijske procese prije njihova odvajanja od Južne Amerike (Amazonije, Zlatkin *i sur.*, 2017) te subdukcijske i kolizijske procese u sklopu kadomijske orogeneze te naposljetku, variscijske orogeneze (Karamata, 2006; Antić *i sur.*, 2016; Zlatkin *i sur.*, 2017). Intrakontinentalni rifting započinje u permu-donjem trijasu te je obilježen nastankom vulkanogenih, vulkanogeno-sedimentnih i skarnskih ležišta (Janković, 1997), dok prva oceanska kora nastaje u srednjem trijasu, što za posljedicu ima početak odvajanja pelagonske i Srpsko makedonske mase (Robertson *i sur.*, 2013; Schmid *i sur.*, 2020). Tijekom srednje jure sa početkom obdukcije i intraoceanske subdukcije nastupa zatvaranje Vardarskog oceana (Schmid *i sur.*, 2020). Uz intraoceansku subdukciju, u zaleđu obducirajuće ploče dolazi do ekstenzije te nastanka kratkoživućeg zalučnog bazena istočne Vardarske zone, koji se sa nastavkom sažimanja oceanskog prostora obducirao na zapadni rub Srpsko-makedonske mase (Saccani *i sur.*, 2008; Boev *i sur.*, 2018), te potom i zatvorio između gornje jure i donje krede (Schmid *i sur.*, 2020). Nastavkom subdukcijских procesa, u gornjoj kredi dolazi do otvaranja još jednog zalučnog bazena, takozvane „Sava zone“, koja je u ovome dijelu balkanskog orogena predstavljena uskim gornjokrednim pojasem fliša, umetnuta između jedinica zapadnih i istočnih vardarskih ofiolita. Kao takva predstavlja suturnu zonu između jedinica jadranskog i europskog podrijetla (Schmid *i sur.*, 2020), te se smatra da je njenom subdukcijom nastao Banatit-Timok-Srednogorje vulkanski i

metalogenetski pojas (von Quadt *i sur.*, 2005). Napredovanjem subukcijskih procesa krajem krede – početkom paleogena dolazi do kolizije jadranske mikroploče i europske ploče, zatvaranja područja Vardarskog oceana, zadebljanja kore u području Srpsko makedonske mase i Rodopa te kao posljedicu privremeni izostanak magmatske aktivnosti (Cvetković *i sur.*, 2004). Prilikom kolizije dolazi do nastanka strmih i dubokih rasjeda paralelno sa oceanskom suturom, koji su izrazito važni za buduće metalogenetske procese te položaj metalogenetskih zona, rudnih oblasti i polja (Burchfiel *i sur.*, 2008; Volkov *i sur.*, 2010). Usporedno uz kompresijske procese, za vrijeme kolizije javljaju se i ekstenzijski procesi, koji sa završetkom kompresijskog režima u gornjem eocenu – donjem oligocenu, te početkom postkolizijskih procesa i raspadom orogena postaju dominantni tektonski režim. U ovim uvjetima nastaju brojni taložni bazeni (Burchfiel *i sur.*, 2008), a kao rezultat destabilizacije i delaminacije orogena, nastupa magmatska aktivnost u vidu visoko kalcijско-alkalijskog, visoko kalijskog i šošonitnog magmatizma (Cvetković *i sur.*, 2004) te nastaje makedonsko-rodopski-sjeverno egejski magmatski pojas, kojem pripadaju i intruzije magme na području rudne oblasti Bučim-Damjan-Borov dol (Marchev *i sur.*, 2004). Magmatizam na području Sjeverne Makedonije nakon toga evoluirao u kalijски i visoko kalijски magmatizam u miocenu (Yanev, *i sur.*, 2008a) te naposljetku u visoko kalijски i šošonitni magmatizam u pliocenu-pleistocenu (Yanev *i sur.*, 2008b). Krajem oligocena – početkom miocena javlja se kratka kompresijska epizoda, za koju se smatra da je povezana sa kolizijom Kruja fragmenta i Pelagonida, po čijem se završetku kontinuirano do danas nastavlja ekstenzija u područjima južno balkanskog ekstenzijskog sektora i egejskog bazena do danas (Burchfiel *i sur.*, 2008).

3.4 Geologija rudnog polja Bučim-Damjan-Borov dol

Rudno ležište Bučim je dio takozvane Rudne oblasti Bučim-Damjan-Borov dol (BDBD), koja u regionalnim razmjerima pripada metalogenetskoj zoni Leće-Halkidiki (Sl.7).



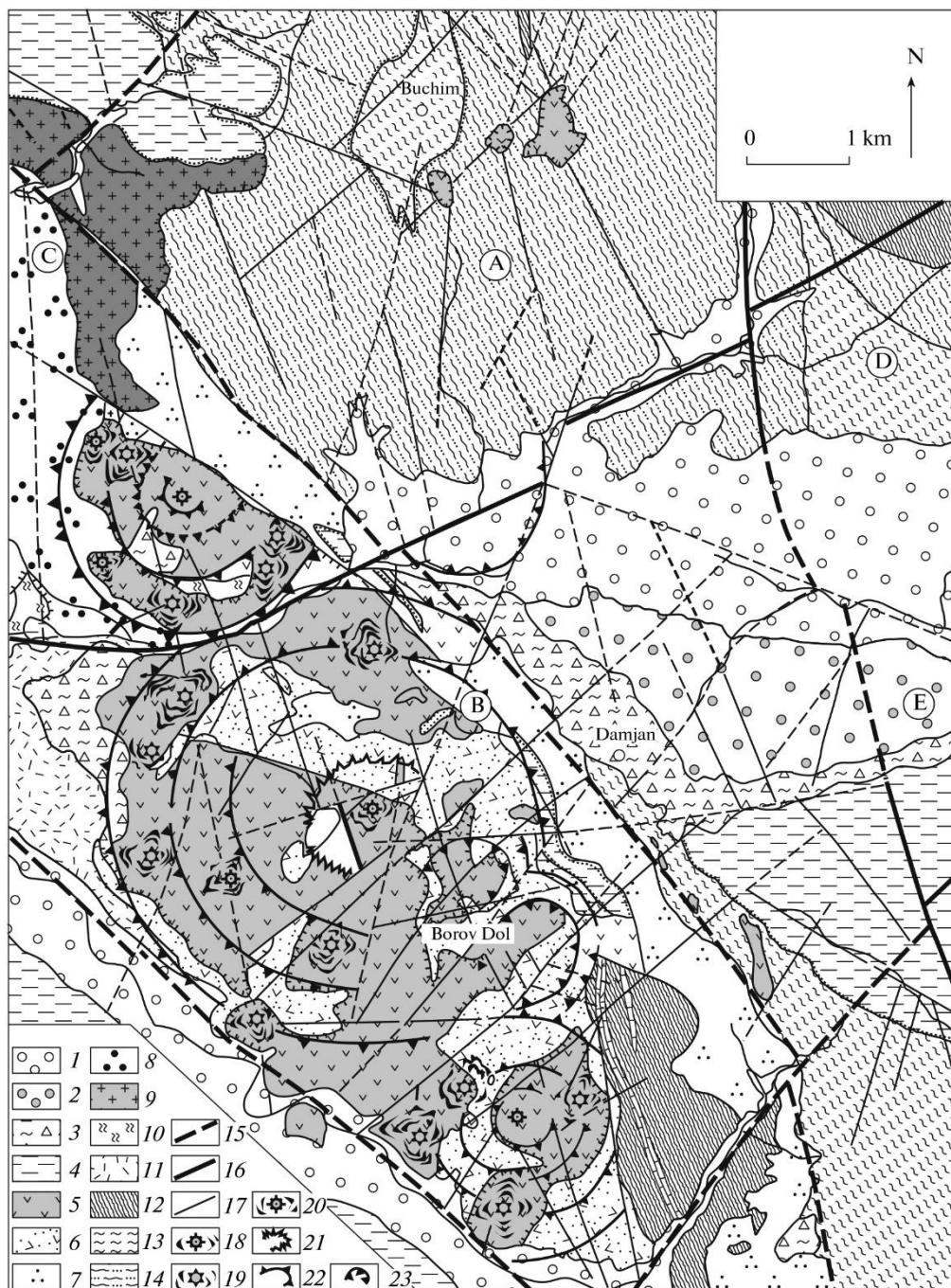
Slika 7. Metalogenetska zona Leče-Halkidiki; prilagođeno i modificirano prema: Serafimovski i suradnici (2016)

Metalogenetska zona Leče-Halkidiki je smještena na granicama geotektonskih jedinica Srpsko-makedonske mase i Vardarske zone (Volkov *i sur.*, 2010; Serafimovski *i sur.*, 2016b), gdje se kao posljedica kolizijsko-ekstenzijskih procesa razvio oligocensko-miocenski kalk-alkalni do šošonitni magmatizam. Unutar metalogenetske zone, pojava orudnjenja je prostorno i genetski povezana sa kalk-alkalnim intruzijama malih dimenzija, neke od kojih su Bučim, Tular i Borov Dol u Sjevernoj Makedoniji, Vakhi, Gerakaria i

Potokerasia u Grčkoj i druge (Volkov *i sur.*, 2010). Sama zona Leće-Halkidiki nalazi se u sklopu centralnog dijela Tetijskog-eurazijskog metalogenetskog pojasa (TEMB), koji se proteže od Zapadne Europe, kroz Alpe i Dinaride, Pontide, Kavkaz, Hindukuš, Tibetski plato, Burmu i naposljetku Indokinu, u kojoj se spaja sa pacifičkim metalongenetskim pojasom (Janković, 1997). TEMB je vezan uz ofiolitnu suturu tetiskog oceana te njegovih pratećih i povezanih oceanskih domena, superponiranih između jedinica europskog i gondvanskog afiniteta (Janković, 1997). Na ovome području sutura tetiskog oceana predstavljena je ofiolitima Vardarske zone.

Područje BDBD rudne oblasti (Sl. 8) je površine oko 65 km² te se sastoji od rudnog polja Bučim, rudnog polja Damjan i rudnog polja Borov Dol u kojima je koncentrirana mineralizacija (Serafimovski *i sur.*, 1996, 2008, 2016b; Volkov *i sur.*, 2010). Osim ekonomskih orudnjenja Damjana, Bučima i Borovog Dola, prisutan je velik broj porfirnih mineralizacija bakra sjeverno od Bučima, a neke od njih su Vranjak, Orljak, Crni Vrh, Kalapetrivci, Kosevo, Kosevska Rijeka i drugi. Vulkanske stijene vezane uz orudnjenje predstavljaju širok spektar neutralno-kisele magme visokih udjela alkalnih elemenata, koje su izrazito diferencirane od bazičnih do jako kiselih i kalk-alkalnih varijeteta. Pripadaju visoko kalijskoj seriji, te su predstavljene andezitima, latitima, trahitima i riolitima (Volkov *i sur.*, 2010). Magmatske intruzije BDBD rudne oblasti su nedovoljno velike za stvaranje hidrotermalnih ćelija dimenzija potrebnih za mobilizaciju količina bakra vidljivih u mineralizaciji unutar same rudne oblasti, te je pretpostavljena prisutnost veće magmatske komore kao izvora andezitnih intruzija i kao magmatski izvor bakra (Volkov *i sur.*, 2010).

Radi niskih koncentracija bakra u magmatskim intruzijama, kao izvor bakra su mogli poslužiti serpentiniti Vardarske zone i amfiboliti Srpsko-makedonske mase, koji su prisutni na području BDBD rudne oblasti (Serafimovski *i sur.*, 1996; Volkov *i sur.*, 2010). Lehmann *i suradnici* (2013) datiraju intruzije na području BDBD metodom ²⁰⁶Pb/²³⁸U na kristalima cirkona, te je dobiveni raspon starosti intruzija u rasponu od 24.04 ± 0.77 do 24.51 ± 0.89 milijuna godina. Geologiju rudne oblasti BDBD (Sl. 8) sačinjavaju razne jedinice Vardarske zone i Srpsko-makedonske mase: prekambrijski amfiboliti, amfibolitni škriljavci, biotitni gnajsevi, paleozojski graniti i škriljavci, jurske ultrabazične stijene i graniti, kredni i paleogenski sedimenti, miocenski andeziti i andezitni tufovi i pliocenski i kvartarni sedimenti (Serafimovski *i sur.*, 2008). Rudna oblast je razdvojena u nekoliko tektonskih jedinica rasjedima pružanja SZ-JI, stvorenih prilikom uzdizanja ovog prostora, podizanjem područja Bučima za 800 m, u odnosu na područje Borovog Dola, te podizanjem područja



Slika 8. Morfostrukturna karta BDBD rudne oblasti; 1 fluvijalni sedimenti, 2 riječne terase, 3 proluvij, 4 pliokvartarni sedimenti, 5 latiti, andeziti i kvarc-latiti, 6 nizovi piroklastita, 7 paleogenski fliš, 8 kredni fliš, 9 graniti, 10 serpentiniti, 11 skarn, 12 lapori, 13 muskovitni škriljavci, 14 gnajsevi, 15 glavni rasjedi, 16 sporedni rasjedi, 17 lokalni rasjedi, 18 vulkanska središta, 19 sporedna vulkanska središta, 20 vulkanska grla, 21 ostatci kaldera, 22 pozitivne prstenaste strukture, 23 negativne prstenaste strukture,; tektonski blokovi: A Bučim, B Damjan, C Borov Dol, D Štip, E Radoviški graben; (Volkov i sur., 2010)

Borovog Dola za 800 m u odnosu na područje na zapadu (Serafimovski, *i sur.*, 2016b). Kao rezultat, na području intruzija Borovog dola se izmjenjuju tufovi i plitki dijelovi magmatske komore, dok u Bučimu izdanjuje subvulkanska razina intruzija.

3.4.1 Rudno polje Borov Dol

Borov Dol se nalazi u južnom dijelu rudne oblasti, unutar Vardarske zone. Otkriveno je 1930. kada su analizom bušotinskih podataka dobiveni udjeli Cu 0.7% (Volkov *i suradnici*, 2010). Rudne zalihe su procijenjene 1973. – 1977. na 40 Mt rude prosječnih udjela Cu 0.3% a Au 0.28 g/t (Volkov *i sur.*, 2010)

Površine je 50 km², položaja južno od rudnog polja Bučim, (Sl. 8). Ležište Borov dol je smješteno unutar vulkanske kaldere promjera 5 km, koja je ispunjena manjim vulkanskim domama i depresijama dimenzija 1-1.5 km u promjeru (Sl. 8), u jednoj od kojih se nalazi orudnjenje. Rasjedi pružanja SZ – JI kontroliraju razmještaj oligocensko-miocenskih dajkova, vulkanskih dimnjaka i efuzija magme (Volkov *i sur.*, 2010; Serafimovski, *i sur.*, 2016b). Vulkanske stijene, trahiti i trahianeziti, pripadaju visoko kalijskoj do šošonitnoj seriji (Lehmann *i sur.*, 2013). Slojevi tufova u kojima se nalazi mineralizacija zahvaćeni su hidrotermalnom alteracijom.

3.4.2 Rudno polje Damjan

Smješteno je u jugoistočnome dijelu BDBD rudne oblasti, u Vardarskoj zoni, sa zalihama rude 10 Mt, te je eksploatirano od 1968. - 1992 (Volkov *i sur.*, 2010). Obilježeno je setovima SZ-JI, SSZ-JJI, SI-JZ pružajućih rasjeda, jurskim ultrabazičnim stijenama, paleogenskim fliškim sedimentima, neogenskim vulkanitima i skarnskom mineralizacijom. Nalazi se 5 km južno od Bučima, te je nastalo na kontaktu andezitnih intruzija i paleogenskog fliša. Hematit (Fe₂O₃) i magnetit (Fe₃O₄) su glavni rudni minerali skarnskog orudnjenja, koje sadrži udio Fe veći od 40% (Serafimovski *i sur.*, 2016b). U današnjem reljefu prepoznaju se lučne i prstenaste pukotine, nastale kao rezultat intruzija

dajkova i silova. Skarnsko orudnjenje je nastalo metasomatozom vapnenačkih proslojaka paleogenskog fliša magmatskim rudonosnim fluidima. Metalogenetska značajka ovog ležišta je nedostatak većih udjela Cu i Au. (Volkov *i sur.*, 2010).

3.4.3 Rudno polje Bučim

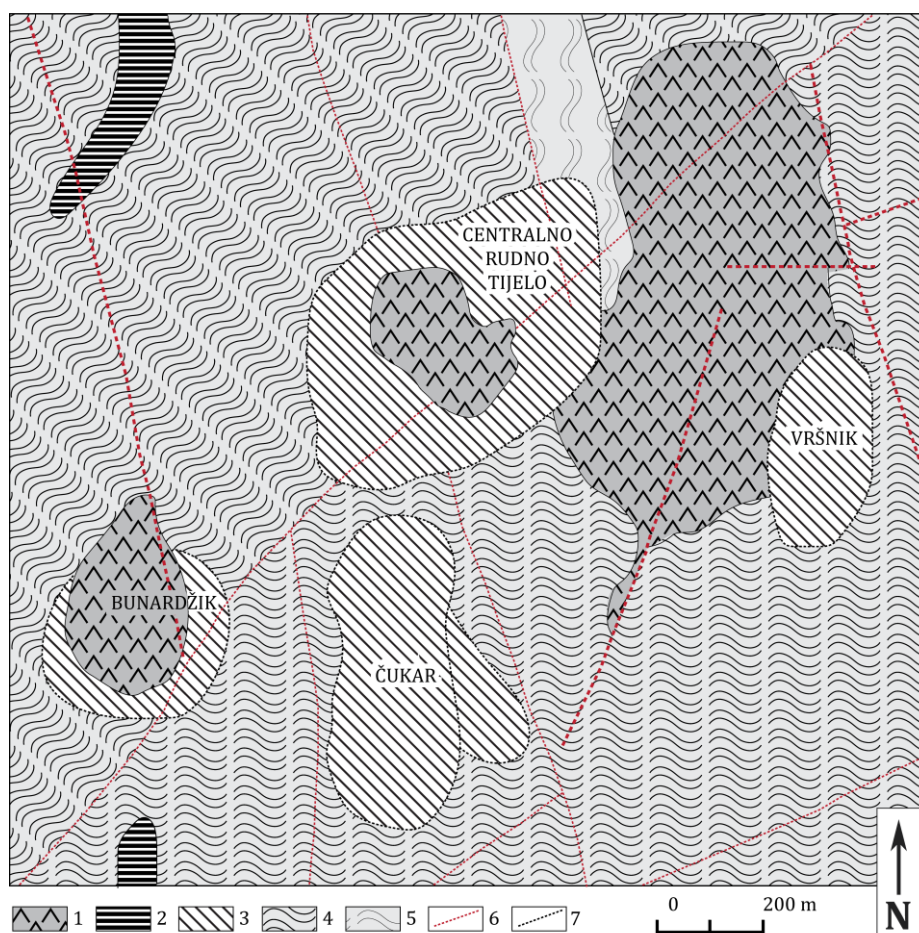
Rudno polje Bučim površine 10 km² te se nalazi u sjevernom dijelu BDBD rudne oblasti unutar geotektonske jedinice Srpsko-makedonske mase, te je obilježeno SZ-JI i SI-JZ pružajućim rasjedima niskih kuteva nagiba, latitnim i trahilatitnim dajkovima kao produktima oligocensko-miocenskog magmatizma i porfirnom Cu mineralizacijom. Mineralizacija je površine 1,5-2 km² i vertikalnog raspona 300 m (Serafimovski i sur., 1996). U ležištu se nalazi 170 Mt rudnih zaliha, od kojih se godišnje eksploatira 4,3 Mt, te je, prema podacima iz 2016., do sada eksploatirano 124 Mt sulfidne i 5 Mt oksidne rude (Serafimovski i sur., 2016a).

Slika 9. Paragenetski slijed u mineralnom ležištu Bučim (Serafimovski i sur., 2016)

Br.	Minerali	FAZA MINERALIZACIJE			
		Metamorfna	Magmatska	Hidrotermalna	Supergena
1	Biotit				
2	Amfibol				
3	Cirkon				
4	Apatit				
5	Sfen				
6	Ilmenit				
7	Feldspat				
8	Kvarc				
9	Sericit				
10	Klorit				
11	Epidot				
12	Anatas				
13	Rutil				
14	Kalcedon				
15	Kalcit				
16	Gips				
17	Kaolinit				
18	Magnetit				
19	Halkopirit				
20	Bornit				
21	Pirhotit				
22	Kubanit				
23	Martit				
24	Spekularit				
25	Mushketovit				
26	Pirit				
27	Molibdenit				
28	Krenerit				
29	Samorodno zlato				
30	Bravoit				
31	Bizmutinit				
32	Luzonit				
33	Tetraedrit				
34	Galenit				
35	Halkozit				
36	Covellit				
37	Malahit				
38	Azurit				
39	Tenorit				
40	Limonit				
41	Valerit				

Prema generacijama određenih petrogenih i rudnih parageneza može se raspoznati nekoliko faza mineralizacije (Sl. 9) prilikom evolucije ležišta (Serafimovski, *i sur.*, 2016b). Mineralizacija se nalazi u sklopu četiri rudna tijela (Sl. 10): Vršnik, Bunardžik, Čukar i

Centralnog rudnog tijela (Serafimovski *i sur.*, 1996, 2008, 2013b, 2016a, 2016b) koja se primarno razlikuju međusobno po tipovima mineralizacije, obliku rudnih tijela i rudnim zalihama. Rudna tijela su vezana uz andezitne intruzije, osim rudnog tijela Čukar kod kojeg nije pronađena intruzija, ali je pretpostavljena na većoj dubini.



Slika 10. Intruzije i rudna tijela u ležištu Bučim, 1 - andezit, 2 - amfibolit, 3 - rudno tijelo, 4 - muskovitni škriljavac, 5 - gnajs, 6 - rasjed, 7 - kontura rudnog tijela; modificirano prema Serafimovski *i suradnici* (2013b)

Vulkanske dome ili kaldere izostaju kao reljefni oblici, te su od morfostrukturnih oblika uočavaju male prstenaste strukture, raspona nekoliko stotina metara do 1,5 km, praćene intruzijama subvulkanskih štokova. Vanjski dijelovi prstenastih formi sastoje se od gnajseva, a unutrašnji od latitnih vulkanita (Serafimovski *i sur.*, 1996; Volkov *i sur.*, 2010). Kružno – eliptična struktura raspona 1,3 km je opažena na području Centralnog rudnog tijela, kao posljedica intruzije magme. Litologije koje zauzimaju neposrednu blizinu intruzija su

prekambrijski gnajsevi, amfiboliti i serpentiniti. Gnajsevi su najčešći litološki članovi na području Bučima, te su pogodan mineralizacijski okoliš. Razni tipovi prisutnih gnajseva su biotitni, amfibolitno-biotitni, okasti gnajs, tinjčasti, metasomatski i trakasto-okasti. Leće amfibolita, amfibolitni škriljavci i serpentiniti se pojavljuju unutar gnajseva (Serafimovski *i sur.*, 1996).

U rudnome polju Bučim prisutne su kompresijske strukture niskog stupnja te folijacijske plohe u metamorfizacijama. Osim kompresijskih, prisutne su i ekstenzijske strukture, koje se sastoje od pukotinskih zona i sustava. Pukotinske zone imaju pružanje SZ-JI i ponegdje I-Z, te su milonitizirane sa razvijenom okolonom škriljavošću. Ove strukture prisutne su u otvorenom kopu Centralnog rudnog tijela. Sustavi pukotina i šavova su izrazito razvijeni u blizini intruzija i u većini slučajeva su subparalelni s njima. Uglavnom se radi o smičnim, tenzijskim i relaksacijskim šavovima gdje relaksacijski i smični pokazuju najviši stupanj mineralizacije. Ove strukture su važne za razvoj mineralizacije, te određuju njen položaj i štokverk tip mineralizacije. Rasjedne strukture uglavnom imaju pružanja SSZ-JJI i SSI-JJZ, te su u sjecištima ovih sustava rasjeda formirana čvorišta koja su poslužila kao opskrbeni putevi magmatizma i rudonosnih fluida. Ovi procesi najbolje su vidljivi na potezu Kalapetrovci-Crn Vrh-Kosevo, gdje su magmatske intruzije povezane s ovakvim tektonskim čvorištima (Serafimovski *i sur.*, 1996).

Centralno rudno tijelo predstavlja 70% sveukupnih rudnih rezervi ležišta sa udjelom Cu 0.3%, Au 0.35 g/t i Ag 1g/t. Mineralizacija je hipogenetska, u vidu štokverk-diseminacija te je smještena u gnajsu i okružuje andezitnu intruziju u obliku naopakog krnjeg stošca. Promjera je 500 m, a vertikalnog raspona 250 m. Glavni rudni mineral je halkopirit (CuFeS_2), uz kubanit (CuFe_2S_3), bornit (Cu_5FeS_4), vallerit ($(\text{Fe,Cu})_4(\text{Mg,Al})_3\text{S}_4(\text{OH,O})_6$) i samородno zlato, koji se pojavljuju u asocijaciji s piritom (FeS_2), magnetitom (Fe_3O_4) i hematitom (Fe_2O_3) (Serafimovski *i sur.*, 1996, 2013).

Čukar rudno tijelo je nastalo supergenim rudnim obogaćenjem kao cementacijska i oksidna zona plašnog oblika, dužine 400 m, širine 200 m te vertikalnog raspona 60 m (Čifliganec, 1993; Serafimovski *i sur.*, 1996). Utvrđeni minerali unutar rudnih i hidrotermalnih parageneza su magnetit, rutil (TiO_2), titanit (CaTiSiO_5), hematit, Fe-hidroksidi, pirhotit (Fe_{1-x}S), kubanit, vallerit, sfalerit, molibdenit (MoS_2), kasiterit (SnO_2), samородno zlato, bornit i malahit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$). Rudno tijelo više ne postoji jer je eksploatirano u ranim fazama rada rudnika (Serafimovski *i sur.*, 2013).

Rudno tijelo Bunardžik ima isti tip mineralizacije kao i Centralno rudno tijelo, no sa slabijim intenzitetom orudnjenja. Rudno tijelo je oblika potkove, širine 300 m, dužine 100 m i vertikalnog raspona 300 m, te se nalazi unutar gnajsa (Čifliganec, 1993; Serafimovski *i sur.*, 2016b). Rudni minerali su halkopirit, bornit, covellit (CuS), halkozit (Cu₂S) i samorodno zlato, a u asocijaciji se s njima pojavljuju magnetit, pirit, hematit, , molibdenit, galenit (PbS), sfalerit (ZnS) i pirhotit. Zanimljiva je pojava minerala cementacijske zone u dubljim dijelovima rudnog tijela (Serafimovski *i sur.*, 2013).

Rudno tijelo Vršnik širine je 200 m, a dužine 300 m te sadrži rudne rezerve od 14 Mt sa udjelom Cu 0,305%. Za razliku od ostalih rudnih tijela, orudnjenje se nalazi primarno unutar andezitne intruzije, koja je ujedno i najveća na području Bučima, s površinom 0,5 km². Mineralizacija ovog rudnog tijela je zamjetno neravnomjerna, te se to pripisuje probojima triju generacija jalovih andezitnih apofiza (Čifliganec, 1993; Serafimovski *i sur.*, 2013). U Vršniku su prisutna sva tri tipa mineralizacija opažena u ostatku Bučima, a to su supergene mineralizacije oksidacijske i cementacijske zone i zona hipogene mineralizacije. Oksidacijska zona se nalazi u rasponu etaža 675 m i 660 m te se može podijeliti na podzone oksidne rude, izluživanja i rude visokog udjela Cu. Cementacijska zona dostiže u dubinu do razine etaže na 600 m, te joj udio bakra opada sa dubinom, sve do 0.1 % Cu. Najviša razina hipogene mineralizacije je etaža na 630 m, gdje graniči sa cementacijskom zonom. Moguće je redom odvojiti različite generacije rudnih parageneza (Serafimovski, *i sur.*, 2016a):

- Visoko-temperaturna rudna oksidna parageneza (magnetit, Ti-magnetit, rutil, hematit, martit (pseudomorfoza hematita po magnetitu) i titanit (CaTiSiO₅))
- Visoko temperaturna rudna sulfidna parageneza (pirhotit, pirit-I, halkopirit-I)
- Srednje temperaturna rudna sulfidna parageneza (pirit-II, halkopirit-II, molibdenit, kubanit, bizmutinit (Bi₂S₃), friedrichit (Cu₅Pb₅Bi₇S₁₈), galenobizmutit (PbBi₂S₄), emplektit (CuBiS₂), laitakirit (Bi₄(Se,S)₃))
- Srednje do nisko temperaturna rudna sulfidna parageneza (luzonit (Cu₃AsS₄), tetradrit ((Cu,Fe)₁₂Sb₄S₁₃), galenit (PbS), sfalerit (ZnS), pirit-III, halkopirit-III, enargit (Cu₃AsS₄), bornit, halkozit (Cu₂S), cosalit (Pb₂Bi₂S₅))
- Srednje do nisko temperaturna rudna oksidna parageneza (hematit i martit)
- Nisko temperaturna petrogena parageneza (kvarc, kalcit, kalcedon (SiO₂))

- Supergena parageneza: oksidacijska zona (limonit, tenorit, samородni bakar, malahit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)), cementacijska zona (halkozit (Cu_2S), covellit, bornit)

4. Dosadašnja geološka istraživanja

Ležište Bučim je poznato od antičkih vremena, sa zabilježenom rudarskom aktivnosti prije drugog svjetskog rata u vidu horizontalnih kopova, unutar centralnog rudnog tijela (Volkov *i sur.*, 2010). Prva detaljnija istraživanja su rađena 1955., od strane osoblja rudnika Zletovo kada je napravljeno nekoliko istražnih bušotina, te dobivene prve vrijednosti bakra u rudi od 0,35%. Od 1960. do 1962 (Serafimovski *i sur.*, 1996). geološki institut u Skoplju nastavlja istraživanja na području Bučima novim istražnim bušenjima, te dobivaju vrijednosti udjela bakra od 0,3% do 0,4%. (Serafimovski *i sur.*, 1996). Detaljnija istraživanja se nastavljaju od 1966. do 1971., te bazirano na ekonomsko-rudnim parametrima, preko investicijskog programa američke tvrtke McKee te kasnije i rudarskog instituta u Beogradu, rudnik se otvara 1979. godine (Serafimovski *i sur.*, 1996). Rudnik je bio operativan sve do 2003. godine, kada zbog raznih ekonomskih i političkih prilika prestaje sa radom, no otvara se 2005. kada ga preuzima švicarska tvrtka Solway te je pod njihovim rukovodstvom i dalje operativan.

Rudno polje Bučim i rudna oblast Bučim-Damjan-Borov dol (BDBD) unutar koje se Bučim nalazi, bili su predmet raznih geoloških istraživanja, radi svog ekonomskog i geološkog značaja, pretežito u sklopu rudarskih aktivnosti rudnika Bučima te znanstvenih istraživanja. Mnogi autori su radili istraživanja u 70', 80' i 90' Serafimovski *i suradnici* (1996) no njihovi radovi nisu bili dostupni prilikom ovog istraživanja.

Serafimovski *i suradnici* (1996) na temelju vlastitih i istraživanja prijašnjih autora sastavljaju model nastanka ležišta Bučim. Pokazano je da je izvor sumpora primarno endogenetski, s određenom količinom sumpora podrijetlom iz stijene domačina, što se vidi iz raspona izotopnih vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ od +0,16 ‰ do +2,13 ‰. Kao glavni izvor fluida, na temelju izotopnih vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ od -4,00‰ do -10,83‰ i $\delta^{18}\text{O}$ od +13,98‰ do +22,70‰, određena je površinska voda, koja intruzijom vruće magme dospijeva kroz nastale pukotine dublje u koru, što za posljedicu ima nastanak hidrotermalne ćelije. U fluidnim inkluzijama kvarca analiziranih iz raznih žičnih parageneza, utvrđeno je da su hidrotermalni rudonosni fluidi dominantno Na-Cl tipa, težinskog udjela otopljenih soli između 10 i 25 % te gustoće između 0,6 i 0,8 g/cm³. Temperature hidrotermalnih fluida variraju od 600°C, do 200-300°C te 100°C kod mlađih osiromašenih fluida. Metali su transportirani prvenstveno kloridnim kompleksima, te u manjoj mjeri karbonatnim i sulfatnim kompleksima. Prema rasponima

elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja, uočena je geokemijska sličnost između magmatskih stijena u ovome području i magmatskih stijena nastalih u sklopu aktivnih subdukcijskih zona.. Analizom geokemijskog sastava intruzija na području ležišta Bučim Serafimovski *i suradnici* (2006) ponovo dobivaju geokemijski potpis karakterističan za subdukciju. Lehmann *i suradnici* (2013) na temelju dobivenih podataka o geokemijskim karakteristikama andezitnih intruzija, također povezuju nastanak ovog ležišta s aktivnom subdukcijskom zonom. U području vulkanskog luka dolazi do povlačenja subducirajuće ploče (*eng. slab-rollback*), što rezultira dekompresijskim taljenjem u plaštnome klinu, te nastankom kompresijskih i ekstenzijskih struktura koji usmjeravaju kretanje magme iz astenosfere u koru. Serafimovski *i suradnici* (2013) dolaze do istog zaključka, na bazi dobivenih vrijednosti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,705040-0,707410) i $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,512487-0,512489) koje upućuju na interakciju plaštnih taljevina sa materijalom kore. Prema ovim podacima, uparenim sa visokim vrijednostima LILE i niskim vrijednostima HFSE, upućuju na smještaj magmatizma u sklopu kontinentalnog vulkanskog luka, u geotektonskom području aktivnog kontinentalnog ruba.

Serafimovski *i suradnici* (2006) opisuju petrologiju i evoluciju magmatskih intruzija sa kojima je povezana mineralizacija u ležištu Bučim. Rađene su analize glavnih mineralnih faza u intruzijama, te je određeno da se radi o stijenama visoko kalijske serije, a kasnije istraživanje koje su proveli Lehmann *i suradnici* (2013) pokazuje slične rezultate, uz utvrđivanje šošonitnog karaktera nekih intruzija na području BDBD rudne oblasti..

Serafimovski *i suradnici* (2008) detaljnije opisuju sastav nekih od glavnih mineralnih faza prisutnih u rudnome ležištu Bučim, poput amfibola, biotita i plagioklasa za koje je pokazano da su pretežito uniformnog sastava, te neke od rudnih minerala kao što su halkopirit, utvrđenog uniformnog sastava i pirita sa određenim nečistoćama kobalta, nikla i arsena.

Serafimovski, *i suradnici* (2013b) su ispitivali rijetke faze Cu-Bi-Se-Te u ležištu Bučim, te su utvrdili prisutnost selenidnih i bizmutinidnih minerala u koje spadaju bizmutinit, galenobizmutinit, krupkait ($\text{PbCuBi}_3\text{S}_6$), friedrichit, emplektit, laitakarit i samorodni bizmut. Relativno niske koncentracije bakra te njihova prisutnost u sklopu žične parageneze pirit, halkopirit i kvarc u ovim fazama upućuju na njihov nastanak nakon glavnine bakronosnih minerala u ležištu. Također su analizirani i zlatonosni piriti i halkopiriti u centralnome rudnom tijelu, u kojima je utvrđena prisutnost paladija. Ove faze prisutne su zajedno sa žičnim paragenezama magnetita, halkopirita i pirita te pirita i

halkopirita. Povišeni maseni udjeli paladija i zlata su u slučaju halkopirita, vezani uz masivnu, srednje-visokotemperaturni varijetet halkopirita. U odnosu na paragenezu Cu-Bi-Se-Te minerala, Au-Pd noseći piriti i halkopiriti su precipitirani na nešto višim temperaturama.

Lehmann *i suradnici* (2013) primarno su istraživali izvor i mehanizam nastanka magme te datirali intruzije magme na području Bučim-Damjan-Borov dol rudne oblasti. Diskriminacijom prema K_2O+Na_2O i SiO_2 magmatske intruzije su određene kao trahiti-trahiandeziti što ne odstupa previše od determinacije prema vrijednostima Zr/Ti i SiO_2 prema kojima su intruzije određene kao andezitne-trahiandezitne. Prema omjerima La/Yb i Sr/Y , većina intruzija pokazuje značajke normalnog lučnog vulkanizma, dok samo neke intruzije na području BDBD rudne oblasti pokazuju značajke nalik adakitima. Udio K_2O naspram SiO_2 pokazuje šošonitni i visoko kalijski karakter intruzija. Andeziti su obogaćeni velikim ionima litofilnih elemenata (LILE) te osiromašeni elementima visoke snage polja (HFSE). Datiranjem $^{206}Pb/^{238}U$ u kristalima cirkona, dobiven je raspon starosti intruzija na području Bučim-Damjan-Borov dol rudne oblasti od $24,04 \pm 0,77$ do $24,51 \pm 0,89$ milijuna godina.

Serafimovski *i suradnici* (2016b) ispituju fluidne inkluzije, frakcionaciju izotopa u vidu $\delta^{34}S$ mjenjenog u galenitu, halkopiritu i piritu te $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ mjenjenih u kalcitu, mineralne zajednice te vrijednosti glavnih i elemenata u tragovima u rudnome ležištu Bučim. Vrijednosti $\delta^{34}S$ variraju između $+0,2$ do $+2,5\%$ što je jako uniforman interval vrijednosti, te upućuje na endogeni izvor magmatskog sumpora. Vrijednosti $\delta^{18}O$ su u rasponu $+13,98\%$ do $+22,70\%$, gdje najniža vrijednost ukazuje na visoku temperaturu nastanka nekih kalcita, a najviša vrijednost na kalcite nastale u bliskom kontaktu s površinskom vodom. Vrijednosti $\delta^{13}C$ od $-3,84\%$ do $-10,83\%$ potvrđuju visoke temperature nastanka kalcita, a određeni raspon vrijednosti $\delta^{13}C$ interpretira se kao promjene fugaciteta kisika u magmi i hidrotermalnih fluida, što za posljedicu ima različit stupanj oksidacije CH_4 koji ima veći udio lakšeg izotopa ugljika, rezultirajući različitim koncentracijama lakšeg izotopa ugljika. Karakteristike ispitivanih fluidnih inkluzija pokazale su širok raspon temperatura homogenizacija i saliniteta, te je određeno nekoliko genetskih faza u procesima mineralizacije. Visokotemperaturni hidrotermalni fluidi ($500^\circ-600^\circ C$) vezani su uz mineralizaciju Fe-Ti oksida te se pojavljuju unutar trofaznih fluidnih inkluzija visokih saliniteta (30-40% tež.). U sljedećoj fazi, na nešto nižim temperaturama ($400^\circ-460^\circ C$), precipitiraju halkopirit i pirit, uz izostanak trofaznih inkluzija, što ukazuje na pad saliniteta.

Zadnja faza mineralizacije predstavljena je precipitacijom enargita, petzita (Ag_3AuTe_2), bizmutinita na temperaturama ($320^\circ\text{-}360^\circ\text{C}$ na niže).

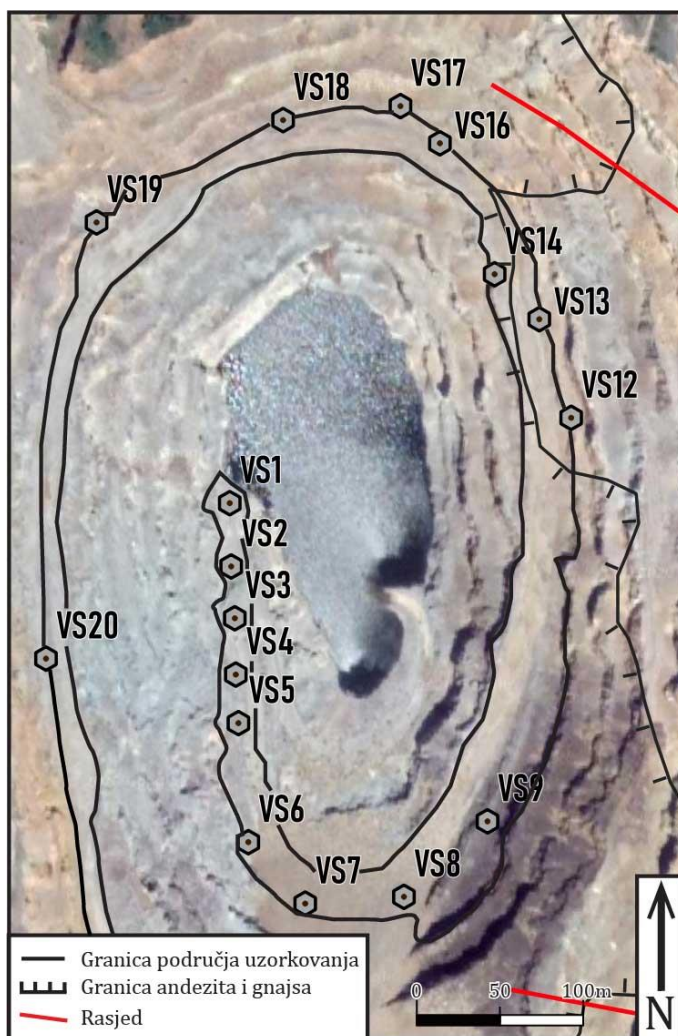
4.1 Pregled istraživanja hidrotermalnih alteracija na području porfirnog ležišta Bučim

Za porfirno ležište Bučim nije rađena detaljna analiza i opis odnosa hidrotermalnih alteracijskih zona, osim u radu Serafimovski *i suradnici* (1996) gdje su zabilježene predrudne alteracije kao što su silicifikacija, djelomična kloritizacija, mjestimična epidotizacija i piritizacija; sinrudne alteracije kao što su sericitizacija, silicifikacija, hidrolizacija i biotitizacija te naposljetku i postrudne alteracije u vidu silicifikacije, kalcitizacije, kaolinitizacije te limonitizacije. Lehman *i suradnici* (2013) bilježe kako je većina stijena na području Vršničkog rudnog tijela zahvaćena propilitnom i kalijском alteracijskom zonom .

5. Materijali i metode istraživanja

5.1 Terenska istraživanja

Uzorci su sakupljeni u rujnu i listopadu 2018. na području otvorenog kopa rudnoga tijela Vršnik, unutar bakarnog porfirnog ležišta Bučim. U ovom rudnome tijelu završena je faza eksploatacije, a trenutno se nalazi u fazi sanacije, stoga je bilo nemoguće provesti sustavno sakupljanje uzoraka na području cijelog rudnog tijela. Zbog toga je područje uzorkovanja bilo ograničeno na rampu i njenu neposrednu blizinu (Sl. 11), što je predstavljalo jedino područje gdje moglo kretati uz određene mjere sigurnosti.



Slika 11. Položaj točaka uzorkovanja i dozvoljeno područje kretanja; podloga: google maps

Uzorci su birani prema makroskopskim karakteristikama, međusobnim sličnostima i različitostima, te na dijelovima vidljivih promjena izgleda izdanaka. Sakupljanje uzoraka se odvijalo nekontinuirano kroz period od dva tjedna, što je između sakupljanja uzoraka omogućilo analizu uzoraka rendgenskom difrakcijom praha i u polarizacijskoj mikroskopiji, te je sljedeće sakupljanje uzoraka moglo biti usmjereno.

Prema makroskopskim svojstvima prepoznato je nekoliko tipova uzoraka, primarno gnajsevi i andeziti koji se mogu međusobno makroskopski razlikovati prema stupnju alteriranosti na slabo alterirane, umjereno alterirane i izrazito alterirane.

5.2 Metode istraživanja

Uzorci te provedene analize na njima dokumentirani su u vidu tablice (Tab. 1)

Tablica 1. Pregled uzoraka i analiza provedenih na pojedinom uzorku

UZORAK	POLARIZACIJSKA MIKROSKOPIJA	SEM	XRPD	ANALIZA GLINA	KÜBLEROV INDEKS	IR SPEKTROSKOPIJA	TIP UZORKA
VS2		x	x				ALTERIRANI ANDEZIT
VS3	x		x	x	x	x	ALTERIRANI ANDEZIT
VS4			x				ALTERIRANI ANDEZIT
VS5	x	x	x				ALTERIRANI ANDEZIT
VS6	x	x	x	x	x	x	ALTERIRANI ANDEZIT
VS7	x						ALTERIRANI ANDEZIT
VS8	x		x				ALTERIRANI ANDEZIT
VS9			x				ALTERIRANI ANDEZIT
VS12	x						METASOMATIZIRANI GNAJS
VS13	x		x				METASOMATIZIRANI GNAJS
VS14	x		x				ALTERIRANI ANDEZIT
VS16	x						ALTERIRANI ANDEZIT
VS17			x				ALTERIRANI ANDEZIT
VS18	x	x	x	x	x	x	ALTERIRANI ANDEZIT
VS19	x		x	x	x	x	ALTERIRANI ANDEZIT
VS20	x		x				ALTERIRANI ANDEZIT

5.2.1 Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti

Optička analiza u prolaznoj svjetlosti uzoraka je provedena na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a na petrografskom mikroskopu Zeiss AxioLab opremljenom za promatranje u polariziranom prolaznom svjetlu. Raspon korištenih povećanja je od 25–100×. Promatranja su vršena u ortoskopskim uvjetima bez i s uključenim analizatorom. U ortoskopskim uvjetima bez uključenog analizatora su određivani reljef, boja, kalavost, i habitus prisutnih faza, dok su u ortoskopskim uvjetima sa uključenim analizatorom određivane interferencijske boje i kutevi potamnjenja prisutnih faza. Izvor bijele svjetlosti bila je mikroskopska žarulja. Fotodokumentiranje je provedeno prilikom mikroskopskih istraživanja uz pomoć digitalne refleksne kamere (Canon EOS 500D). 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.

Priprema uzoraka

Uzorci su ispiljeni na tanke pločice, koje su zatim reducirane na veličine pogodne za lijepljenje smolom na predmetna stakalca. Uzorci su zatim stanjeni brušenjem na korundnome prahu finoće 60, nakon čega su brušeni na prahovima finoće 240 i 500, do tražene debljine od 0,03 mm.

5.2.2 Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD)

Difrakcija rendgenskih zraka (XRD) omogućava kvalitativnu analizu uzorka. Postoje dvije metode XRD-a, na prahu ili monokristalu. Instrument pomoću kojeg se odrađuje ova metoda je rendgenski difraktometar, čije su osnovne komponente izvor zračenja, goniometar i brojač. Između izvora zračenja, uzorka i brojača se nalaze divergentne pukotine koje reduciraju šum i raspršenje rendgenskih zraka te ih usmjeravaju. Uzorak se stavlja na nosač unutar rendgenskog difraktometra gdje se kontinuirano snima u određenom rasponu kutova, prilikom čega instrument detektira kutove pod kojima je došlo do rendgenske difrakcije kada je Braggov zakon zadovoljen. Braggov zakon je zadovoljen, te dolazi do difrakcije rendgenskog zračenja na određenoj skupu međumrežnih ravnina (hkl) samo za kut θ_{hkl} za koji će razlika u hodu između reflektiranih zraka sa dviju susjednih mrežnih ravnina biti jednaka cijelom broju valnih duljina:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d - međumrežni razmak, *n* – red difrakcije, *λ* – valna duljina rendgenske cijevi, *θ* – kut pod kojim je došlo do difrakcije

Kako nam je poznata valna duljina zračenja i kut pod kojim je došlo do difrakcije, moguće je izračunati međumrežni razmak ravnine za koju je zadovoljen Braggov zakon. Setovi podataka difrakcijskih maksimuma dobivenih snimanjem rendgenskim difraktometrom nazivaju se difraktogrami, te je njihovom analizom moguće kvalitativno određivanje faza u uzorku. Svaki mineral ima jedinstveni difraktogram, „otisak prsta“ čijom je usporedbom sa difraktogramom uzorka nepoznatog sastava moguće utvrditi njegovu prisutnost u uzorku.

Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Uzorci pripremljeni za standardnu XRPD analizu su mljeveni u ahatnome tarioniku i time prevedeni u prah, te snimani na staklenim i aluminijskim nosačima.

Difrakcijski podatci za sve uzorke su prikupljeni na difraktometru za prah Philips PW3040/60 X'Pert PRO na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a u Zagrebu. Kao izvor zračenja korištena je bakrena cijev s karakterističnim zračenjem Cu valne duljine 1,5418 Å. Pri snimanju jakost struje iznosila je 40 mA, napon 40 kV, a snimanje je bilo kontinuirano, brzine 0,02°2θ/s.

Dobiveni difraktogrami obrađivani su u programu X'Pert Highscore Plus (Panalytical, 2004) u koji je učitana PDF2 baza podataka (ICDD, 2004).

5.2.2.1 Küblerov indeks

„Kristalinitet“ illita ili Küblerov indeks (KI), se odnosi na širinu na polovici visine prvog bazalnog difrakcijskog maksimuma illita, pri $\Delta^{\circ}2\theta$ CuK α . Originalno je ovu metodu prvi upotrijebio i prepoznao Kübler (1967), u svrhu prepoznavanja i razlikovanja dijagenetske zone, anhimetamorfne zone i epimetamorfne zone. Metoda je prvotno upotrebljavana u naftnoj industriji, u svrhu određivanja zrelosti organske tvari naftnomatičnih stijena. Metoda se kasnije započela upotrebljavati i u ostalim poljima geologije prilikom istraživanja stijena dijagenetskih do niskometamornih uvjeta, radi svoje jednostavnosti i reproduktivnosti (Jaboyedoff *i sur.*, 2001). Nakon toga razvile su se razne metode bazirane na „kristalinitetu“

raznih minerala, među kojima je jedna od poznatijih i primjenjivijih Arkaijev indeks ili „kristalinitet“ klorita koji se često koristi uparen sa KI.

Prilikom rendgenske difrakcije, prema Scherrerovoj jednadžbi, što su manje dimenzije domena koje koherentno raspršuju zračenje (CSD), to je difrakcijski maksimum širi.

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta}$$

L – srednja veličina čestica (u Å) okomito na mrežnu ravninu, *λ* – valna duljina rendgenskog zračenja, *K* – Scherrerova konstanta ~ 1, *β* – širina maksimuma na polovici visine (u rad 2θ), *θ* – kut pod kojim dolazi do difrakcije

Dakle, širina bazalnog difrakcijskog maksimuma illita (10 Å) ovisi o veličini CSD, čija je veličina u slučaju illita određena udjelima i raspodjelom smektitnih slojeva i načinu njihova slaganja unutar interstratificiranog illit-smektita (Jaboyedoff *i sur.*, 2001). Dakle, veličina čestica na koju upućuju određene vrijednosti KI, može se povezati sa temperaturom, zato što s njenim porastom udio slojeva smektita u illit-smektitu opada što dovodi do smanjenja broja CSD-ova te povećanja njihove veličine.

Prilikom pripreme uzoraka važno je paziti na vrijeme drobljenja, kako se ne bi reducirala originalna veličina CSD-ova u illitu te previše usitnila zrna ostalih faza u uzorku, koje bi mogle završiti u 2µm frakciji i doprinijeti širini bazalnog difrakcijskog maksimuma illita te dovesti do očitavanja krivih vrijednosti. Širina difrakcijskih maksimuma ne ovisi samo o svojstvima uzorka, već i o uvjetima snimanja, te je bitno da oni budu standardizirani. Osim toga, ovise i o samome instrumentu, te je za to potrebna kalibracija pomoću interlaboratorijskih standarda (Kisch, 1991; Warr i Rice., 2015). Pomoću vrijednosti dobivenih prilikom snimanja standarda moguće je konstruirati graf iz kojeg se izmjerene vrijednosti KI mogu prevesti u vrijednosti koje bi bile dobivene na instrumentu na kojem su snimani uzorci na kojima je razvijena ova metoda, tzv. Küblerove vrijednosti. Iz ovako kalibriranih vrijednosti može se odrediti stupanj termalnih promjena, za dijagenetske i niskometamorfne uvjete, uz razlikovanje nekoliko zona.

Granične vrijednosti KI za pojedine zone su prema Kübleru (1967): dijagenetska zona $KI > 0,42 \Delta^{\circ}2\theta \text{ CuK}\alpha$, anhezona: $0,42 > KI > 0,25 \Delta^{\circ}2\theta \text{ CuK}\alpha$ i epizona: $KI < 0,25 \Delta^{\circ}2\theta$

CuK α . Granica između dijagenetske zone i anhizone ugrubo odgovara 200°C, a granica između anhizone i epizone ugrubo odgovara 300°C.

5.2.2.2 Određivanje minerala glina i priprema uzoraka za analizu glina i određivanje Küblerovog indeksa

Odabrani uzorci stijena su temeljito oprani u toploj vodi, kako bi se uklonilo što više površinskih nečistoća nakon čega su osušeni na sobnoj temperaturi. Kako bi se preveli u manje dimenzije, uzorci su usitnjeni čekićem, te su zatim dodatno usitnjeni u čeljusnoj drobilici (Retsch/BB 51) podešenu na razmak čeljusti 2 mm. Nakon toga su uzorci samljeveni u strujom pogonjenom ahatnom mlinu (Fritsch pulverisette) kroz period od 3 minute. Stotinjak grama svakog uzorka je premješteno u laboratorijske čaše, uz dodavanje otopine 3,75% HCl, kako bi se otopili karbonati u uzorcima. Neke uzorke je bilo potrebno zagrijati, radi slabe topljivosti određenih karbonata prisutnih u tim uzorcima, kao na primjer magnezita i siderita. Temperatura na koju su zagrijani uzorci je bila kontrolirana, nije prelazila 40°C te su vremenski intervali zagrijavanja bili što kraći, kako bi se utjecaj temperature i kiseline na minerale glina, ponajviše klorita, što više suzbio (Simon i Anderson, 1991). Nakon otapanja karbonata, uzorci su tripot ispirani destiliranom vodom. Višak vode je odvojen dekantacijom, te su nakon homogenizacije miješanjem razmuljeni uzorci dodani u plastične kivete zapremine 50 ml. Na kivetama su označene visine od 6 i 10 cm od dna, između kojih će se nalaziti vodeni stupac od 4 cm u kojem će se nakon centrifugiranja koncentrirati 2 μm i manja frakcija. Razmuljeni uzorak je dodan do oznake od 6 cm te je nadodana destilirana voda do oznake od 10 cm kako bi se razrijedila suspenzija uzorka i spriječilo povlačenje manjih čestica većim česticama na dno kivete prilikom centrifugiranja. Uzorci su potom stavljeni u centrifugu Technica/Centric 322A i okretani na 1000 rpm (okretaja u minuti) kroz period od 2 minute i 45. Ovaj vremenski interval označava vrijeme potrebno da čestice veličine 2 μm potonu kroz vodeni stupac visine 4 cm, a može se izračunati preko Stokesovog zakona, na kojem je i razdvajanje čestica različitih dimenzija bazirano. Stokesov zakon omogućava izračun brzine tonjenja čestice određene gustoće i dimenzija unutar stupca nekog fluida:

$$v = \frac{g(\rho - \delta)d^2}{18\eta}$$

g - gravitacijska konstanta, η - viskoznost fluida, h - visina stupca fluida, ρ gustoća čestice, δ - gustoća fluida, d - veličina čestice i v brzina tonjenja čestice u stupcu fluida

Po završetku centrifugiranja, suspenzija u vodenom stupcu između oznaka 6 i 10 cm je odvojena špricom, te je cijeli proces centrifugiranja i odvajanja suspenzije ponavljan dok se nije dobila dovoljna količina suspendiranog materijala 2 μ m i manje frakcije. Uzorci su potom nakapavani na predmetna stakalca koja su prethodno matirana na prahu finoće 500, kako bi se dobila gruba površina na koju će se minerali glina prilikom taloženja hvatati te kako prilikom samog nakapavanja uzorak ne bi skliznuo sa stakalca. Nakapana stakalca su sušena na zraku, a kod nekih uzoraka je nakapavanje rađeno u više navrata kako bi se dobila dovoljna količina materijala na predmetnim stakalcima, čija je preporučena vrijednost veća od 3 mg/cm² (za određivanje Küblerovog indeksa; Kisch, 1991; Lezzerini *i sur.*, 1995)

Prilikom snimanja uzoraka za određivanje Küblerovog indeksa, jakost struje je iznosila 40 mA, napon 40 kV, a rezolucija mjerenja je bila 0,02°2 θ s vremenom mjerenja po koraku u trajanju od pet sekundi. Na difraktometru su prilikom snimanja u upotrebi bili divergentni prorez i antiraspršujući prorez od 1° i ulazna pukotina širine 0.1mm. Uzorci VS3 i VS6 su snimani u rasponu od 5°-14°2 θ , a uzorci VS18 i VS19 u rasponu od 7°-14°2 θ .

Nakon sušenja na zraku, orijentirani preparati za analizu glina su snimani u rasponu od 4 do 65° 2 θ . Po završetku snimanja, uzorci su stavljeni 24 sata u eksikatoru s etilen glikolom, kako bi se mogle odrediti bubreće gline u uzorku. Uzorci su nakon toga snimani u rasponu kuteva od 4° do 20° 2 θ . Uzorci su u sljedećem koraku žareni na sat vremena, prvo na temperaturi od 400° C, a potom na 550° C također u trajanju od sat vremena, u peći (Inko/LP 08). Po završetku svakog žarenja uzorci su snimani u rasponu 2 θ od 4° do 20°. Interpretacija minerala glina napravljena je u skladu s dijagramom toka kojeg su dali Starkey *i suradnici* (1984).

Prilikom snimanja orijentiranih preparata jakost struje je iznosila 40 mA, napon 40 kV, te je snimanje bilo kontinuirano, brzine 0,02°2 θ /s.

5.2.3 Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM) je metoda koja omogućuje promatranje i snimanje uzorka u jako velikim povećanjima (10 \times -100000 \times) gdje uređaj stvara virtualnu sliku površine uzorka registriranjem povratno-raspršenih elektrona (BSE) i

sekundarnih elektrona (SE), nastalih interakcijom uzorka i fokusiranog snopa elektrona kojima SEM pretražuje površinu uzorka. Uređaj se sastoji od elektronskog topa koji proizvodi elektronski snop, elektromagnetskih leća koje fokusiraju elektronski snop, skenirajućih zavojnica koje omogućuju kontrolirano kretanje snopa po površini uzorka, nekoliko vrsta detektora pomoću kojih se stvara slika površine uzorka i komore za snimanje (Leonard *i sur.*, 2012). Površina uzorka se mora prije snimanja učiniti vodljivom kako bi se spriječilo nakupljanje naboja te poboljšala vodljivost. To se postiže napanjanjem uzorka ugljikom ili zlatom (Leonard *i sur.*, 2012), a može se i postići korištenjem vodljive ljepljive trake. Snimanje uzorka se mora odvijati u vakuumu (danas postoje i tzv. ESEM uređaji kod kojih se samo elektronski top nalazi u vakumu, što omogućava snimanje uzoraka koji sadrže vodu), kako bi se izbjegla interakcija elektronskog snopa s česticama zraka, koje bi dovelo do lošije kvalitete snimanja i odstupanja u rezultatima snimanja.

SEM, ukoliko je opremljen odgovarajućim detektorima, osim slika površine uzorka visoke rezolucije i velikog povećanja, omogućuje kvalitativnu i semikvantitativnu analizu uzorka pomoću energetske-disperzivne spektroskopije (EDS). Način rada ove metode zasniva se na obasjavanju točke uzorka snopom elektrona te detekcijom karakterističnog rendgenskog zračenja koje nastaje apsorpcijom dijela rendgenskog zračenja i ekscitacijom elektrona određene elektronske ljske u više energetske stanje, koji prilikom vraćanja u prvobitno energetske stanje emitira apsorbirano rendgensko zračenje karakteristične energije odnosno valne duljine za elektron te ljske unutar atoma određenog elementa. Ovisno koje valne duljine rendgenskog zračenja su detektirane u oslobođenome zračenju, uređaj može odrediti koji su elementi prisutni u uzorku, s time da se pomoću EDS-a u uzorku ne mogu detektirati elementi lakši od berilija.

Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Uzorci za snimanje su izrađeni uranjanjem odabranih stijenskih uzoraka u smolu unutar cilindričnih kalupa, te brušenjem i poliranjem kako bi se otkrila i pripremila površina uzorka za snimanje SEM-om. Prije snimanja, površina uzorka je povezana s metalnim nosačem vodljivom ugljičnom ljepljivom trakom. Uzorci su snimljeni na Odsjeku za mineralne sirovine, Fakulteta prirodnih znanosti Sveučilišta Goce Delčev u Štipu u Sjevernoj Makedoniji, na Quanta 650F SEM-u, opremljenom detektorom povratno-raspršenih elektrona (BSED) i Bruker 5030 X-ray detektorom. Esprit Quantax 1.9 EDS analitički sustav

je korišten kako bi se odredio kvalitativni i semikvantitativni sastav pojedinih minerala u uzorcima, prilikom čega je korištena točkasta analiza uz ubrzavajući napon snopa od 20 kV.

5.2.4 Infracrvena (IR) spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je metoda bazirana na oscilacijskim gibanjima atoma oko svog ravnotežnog položaja prilikom obasjavanja infracrvenim (IR) dijelom spektra. Moguća je kvalitativna analiza uzorka, gdje se osim identifikacije sastava uzorka mogu i dobiti i informacije o njihovoj strukturi i interakciji s drugim supstancama.

IR spektroskopija funkcionira na principu apsorpcije dijela IR spektra koji odgovara vibracijskim energijama njihovih atoma, koji odgovaraju periodičkim promjenama kutova (vibracije svijanja - δ) i međuatomskih udaljenosti (vibracije istezanja - ν) između atoma u kristalnoj rešetci ili molekuli (Skoog i Leary, 1992.). Na rezultatnome spektru su vidljive apsorpcijske vrpce, iz čijih je rasporeda i intenziteta moguća determinacija spoja ili supstance u uzorku. Svaki spoj, slično kao i kod XRPD-a, ima svoj „otisak prsta“ u vidu apsorpcijskih vrpca u rezultatnome IR spektru.

Ova metoda se u najvećoj mjeri koristi za određivanje organskih spojeva, ali se upotrebljava i kod analize anorganskih spojeva.

IR spektroskopija se može podijeliti prema rasponu frekvencija korištenog IR zračenja na:

Visoko-energetsko bliski IR (NIR) - $1200-4000\text{ cm}^{-1}$

Srednje IR (MIR) - $4000-400\text{ cm}^{-1}$

Daleko IR (FIR) - $400-40\text{ cm}^{-1}$

Transmisijaska IR spektroskopija

Ova tehnika omogućava snimanje uzoraka u plinovitom, tekućem ili krutom agregatnom stanju. Uzorci se pripremaju u vidu pastila, gdje se kao matriks uzorka koriste alkalijevi halogenidi, gdje se najčešće upotrebljuje KBr, radi svoje propusnosti MIR spektra.

Refleksijska IR spektroskopija

Jedna od najraširenijih metoda refleksijske IR spektroskopije je metoda prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance* - ATR), koja se zasniva na principu totalne

unutarnje refleksije zračenja na granici uzorka i reflektirajućeg kristala, do koje će doći ako zračenje putuje iz medija veće gustoće (kristal) u medij manje gustoće (uzorak) te ako je upadni kut veći od kritičnog kuta. Dio zračenja će prodrijeti u uzorak, te će određene valne duljine koje uzorak apsorbira biti manjeg intenziteta nego kod upadnog zračenja, te se naziva prigušenim zračenjem. Najčešće upotrebljavani kristali su cinkov selenid, silicij ili dijamant.

Prilikom snimanja ATR tehnikom moguće je snimati uzorke u tekućem i krutom agregatnom stanju, gdje je potrebno veoma mala količina uzorka. Uzorak se čvrsto priljubi uz refleksijski kristal sponom za prešanje te se nakon snimanja može sačuvati.

Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Uzorci u prahu su snimani u MIR spektru, s rezolucijom 4 cm^{-1} , na uređaju Bruker Tensor 27 opremljenim dijamantnim kristalom. Rezultantni spektri su obrađivani u programu OPUS ver. 6.5 (Bruker, 2009).

6. Rezultati

6.1 Opis točaka uzorkovanja i makroskopski opis uzoraka

Uzorkovano je ukupno 16 točaka (Sl.x), a sakupljeno 20 uzoraka, te je uzorkovanje započeto od najdubljeg dostupnog dijela otvorenog kopa (Uzorak VS1 na karti; Sl. x) i nastavljeno sve do ulaznog dijela u otvoreni kop (Uzorak VS20 na karti; Sl. x).

Uzorak VS1 (točka 1)



Slika 12. Izgled uzorka VS1 na svježem presjeku

Uzorak VS1 je određen kao andezit, te je obilježen izrazito bijelom bojom i praškastim trošenjem (sl. 12). Na ovom uzorku su makroskopski vidljive žilice kvarca i magnetita, zamjena fenokristala feldspata bijelom praškastom fazom, najvjerojatnije sericitom, koja u dijelu zrna prelazi u zelenu glinovitu fazu. Fenokristali amfibola su obrubljeni crnom fazom (moguće magnetitom) i zamijenjeni zelenkasto-smeđim agregatom, koji je u usporedbi s izmjenama opaženim na drugim uzorcima u ležištu, najvjerojatnije smjesa biotita i klorita. U uzorku su raspršena i tamna sitna zrna, najvjerojatnije magnetita, te narančasto-smečkasti dijelovi za koja je ustanovljeno u dijelu ostalih uzoraka da predstavljaju hidrotermalni biotit.

Uzorak je dosta izmijenjen, čemu svjedoči trošenost fenokristala te bjelkasta boja i praškasta trošenost matriksa.

Uzorak VS2 (Točka 2)



Slika 13. Lijevo: uzorak VS2 na svježem presjeku, desno: vanjšina uzorka VS2

Uzorak VS2 određen je kao Andezit, čij izdanak je na ovome dijelu ležišta svjetloružičaste boje, a daljnjim južnim kretanjem po rampi postaje bijele boje. Makroskopskim pregledom uzorka sa ovog izdanka (Sl. 13) može se opaziti potpuna zamjena fenokristala amfibola biotitom, a fenokristala feldspata sericitom koji je u dijelu zrna feldspata, zamijenjen iz njihove jezgre u glinoviti agregat zelene boje. Na vanjskim dijelovima uzorka, zrna feldspata su u potpunosti zamijenjena zelenkastim agregatom (Sl. 13). Kroz uzorak su raspršena i tamna sitna zrna magnetita. Neke od makroskopskih značajki ovog uzorka su ružičasta boja uzorka i kompaktnost stijene.

Uzorak VS3 (Točka 3)

Uzorak VS3 je određen kao andezit, te je izrazito trošan i mrvljiv, a manji komadi se mogu otkidati i rukama. Makroskopskim pregledom uzorka (Sl. 14) može se opaziti zamjena fenokristala amfibola tamnim sivo-smeđim agregatom, zamjena dijela fenokristala feldspata sericitom, dok je ostatak crvenkaste boje i relativno neizmijenjen. Uzorak presijecaju tanke

žile biotita. Uzorak je značajno izmijenjen, što se može zaključiti iz trošenja fenokristala te bjelkasto-smečkaste boje, praškastog trošenja i slabe koherencije matriksa.



Slika 14. Izgled uzorka VS3

Uzorak VS4 (Točka 4)

Uzorak VS4 određen je kao kataklazit, te se sastoji od praškastog zelenkastog matriksa, sa manjim fragmentima bjelkastih zrna i zelenih zrna klorita (Sl. 15). Na izdanaku s kojeg je sakupljen uvrđena je rasjedna zona.



Slika 15. Uzorak VS4 kataklazita sa četvrte točke uzorkovanja

Uzorak VS5 (Točka 5)

Slika 16. Uzorak VS5 na svježem presjeku

Uzorak VS5 određen je kao andezit, obilježenim bijelom bojom i praškastim trošenjem. Makroskopskim pregledom uzorka (Sl. 16) može se opaziti zamjena fenokristala amfibola kloritom, a fenokristala feldspata sericitom koji je u dijelu zrna zamijenjen glinovitim agregatom zelenkaste boje. Na par mjesta u uzorku su primijećene nakupine bijele kristalinične faze koja je izmjenjena u staklastu zelenu fazu. Uzorak je kompaktniji nego primjerice uzorak VS3, no mrvi se već uz slabije udarce čekića. Matriks uzorka je izrazito izbijeljen i praškasto trošen na rubovima uzorka a u jezgri uzorka u nešto manjoj mjeri u usporedbi sa rubom uzorka.

Uzorak VS6 (Točka 6)

Makroskopskim pregledom uzorka VS6 (Sl. 17) može se opaziti zamjena fenokristala amfibola kloritom i manjim zrnima karbonata, zamjena feldspata sericitom koji je u dijelu zrna izmijenjen u zelenkastu glinovitu fazu, te slabije izmijenjeni ostatak fenokristala feldspata. Na andezitu na ovome izdanku može se primjetiti nekoliko tankih žila spekularita i klorita, a jedna od njih se nalazi i na ovome uzorku.



Slika 17. Lijevo: žila klorita i speksularita na uzorku VS6, desno: izgled presjeka uzorka VS6 sa šeste točke uzorkovanja

Uzorak VS7 (Točka 7)



Slika 18. Lijevo: uzorak VS7 sa žilom karbonata, klorita i pirita, sredina: uzorak VS7 sa žilom pirita i speksularita, desno: uzorak VS7 i njegov izgled na svježem presjeku

Uzorak VS7 je određen kao andezit, te ima zamjetno više žila i diseminacija pirita i drugih neprovidnih minerala anego andeziti s drugih izdanaka. Na svježem presjeku uzorka VS7 (Sl. 18) se može uočiti izmjena fenokristala feldspata u sericit, koji je u dijelu zrna izmijenjen u zelenkasti glinoviti agregat, te zamjena fenokristala amfibola kloritom. Matriks je slabije izmijenjen nego kod većine uzoraka andezita sa prethodnih točaka, no svejedno se može zaključiti da je došlo do određenog stupnja alteracije, čemu svjedoči djelomično izbijeljen matriks i izmijenjeni fenokristali.

Uzorak VS8 (Točka 8)

Slika 19. Izgled uzorka VS8 na svježem presjeku

Uzorak VS8 je određen kao andezit, te je izrazito svjež, fenokristali su slabije izmijenjeni nego na prethodnim točkama a sam matriks uopće nije izmijenjen. Makroskopskim pregledom uzorka (Sl. 19) može se uočiti zamjena fenokristala amfibola kloritom, te izmjena dijela fenokristala feldspata u sericit i mjestimična pojava biotita u jezgri feldspata. Dio fenokristala feldspata je izrazito svjež, staklastog sjaja i ružičaste boje, sa vidljivim sraslacima dvojcima (Pretpostavljen je karlovarski sraslački zakon), za koje se već makroskopski sa sigurnošću može reći da predstavljaju sanidin.

Uzorak VS9 (Točka 9)

Uzorak VS9 je određen kao andezit te je izdanak s kojeg je sakupljen obilježen obilnošću magnetita u sklopu žila pirita i magnetita; pirita, magnetita i kvarca ili magnetita i siderita, što daje crnu boju cijelome zapadnom krilu otvorenog kopa. Uzorak VS9 (Sl. 20) na svježem presjeku pokazuje slabi stupanj trošenja, fenokristali amfibola su izmijenjeni u klorit, dok je dio fenokristala feldspata slabo izmijenjen u sericit. Ostatak zrna feldspata pokazuje ružičastu boju, staklast sjaj i sraslace dvojce te se može zaključiti da se radi o sanidinu. Matriks uzorka je pretežito svjež, tamnosive boje, te je izmijenjen samo uz rubove žila.



Slika 20. Uzorak VS9: lijevo: izgled uzorka na svježem presjeku, desno: set paralelnih žila pirita i kvarca

Uzorci VS12 i V13 (Točka 10)



Slika 21. Lijevo: izgled uzorka VS12 na svježem presjeku, desno: izgled uzorka VS13

Ovi uzorci su sakupljeni unutar gnajsa, uz granicu andezitne intruzije i gnajsa. Na svježem presjeku, u lijevom dijelu uzorka VS12 (Sl. 21), mogu se vidjeti razne tanke žilice mineralizacije i u sredini uzorka manji proboj andezitne taljevine sa uklopljenim fragmentima gnajsa. Uz žile kojima je uzorak VS12 ispresijecan jasno se vidi alteracijski rub koji se makroskopski manifestira kao svijetli obrub žila. Unutar jedinice gnajsa na izdanku su primijećene žile klorita, magnetita i pirita. Uzorak VS13 je sakupljen malo dalje

od granice intruzije andezita i gnajsa, pa je obilježen manjom količinom žila i pukotina te izostankom andezitnih žila.

Uzorak VS14 (Točka 11)

Uzorak VS14 nije uzet sa izdanka, već je alohton, no svejedno je odabran za provođenje detaljnijih analiza radi svojih značajki: obilnosti žila kvarca s euhedralnim kristalima, različitog stupnja alteriranosti jezgre i površine uzorka te iznimno raznolikim mineralnim sastavom koji se može opaziti već i makroskopski. Makroskopskim pregledom uzorka (Sl. 22) može se opaziti razlika između jezgre i vanjskog dijela uzorka, gdje je jezgra uzorka izrazito silicificirana i ispresijecana žilama kvarca, a vanjski rub izmijenjen u zelenkasto-sivi praškasti agregat uz pojavu milimetarskih zrna bijele faze. U jezgri uzorka se također može opaziti raspršeni biotit, te izmjena fenokristala feldspata u sericit koji je u dijelu zrna u njihovoj jezgri izmijenjen u glinoviti agregat zelene boje.



Slika 22. Lijevo: izgled uzorka VS14, desno: izgled uzorka VS14 na svježem presjeku

Uzorak VS17 (Točka 12)

Slika 23. Lijevo: izgled uzorka VS17

Uzorak VS17 je određen kao andezitna breča, koja je ispresijecana žilama klorita i pirita, te je sakupljen unutar manje rasjedne zone. Na svježem presjeku uzorka (Sl. 23) može se vidjeti zamjena fenokristala amfibola kloritom, te zamjena feldspata sericitom. Velik dio matriksa uzorka je izmijenjen hidrotermalnim fluidima koji su prolazili kroz pukotine ove rasjedne zone.

Uzorak VS18 (Točka 13)

Slika 24. Izgled uzorka VS18 na svježem presjeku

Uzorak VS18 je određen kao andezit, te je impregniran kvarcem i ispresijecan žilama kvarca, zbog čega je izrazito kompaktan. U uzorku (Sl. 24.) se makroskopski može opaziti zamjena fenokristala amfibola biotitom, a fenokristala feldspata sericitom koji je u dijelu zrna izmijenjen u glinoviti agregat zelene boje.

Uzorak VS19 (Točka 14)

Slika 25. Lijevo: izgled uzorka VS19 i žila siderita, pirita i kvarca, desno: žile siderita, pirita i kvarca na svježem presjeku

Uzorak VS19 je određen kao andezite, te je izrazito izmijenjen ali su dosta kompaktan jer je, kao i na prethodnoj točki, impregniran kvarcom i ispresijecan žilama kvarca, no u nešto manjoj mjeri. Osim žila kvarca, na uzorku i izdanku s kojeg je sakupljen su izrazito brojne žile pirita, kvarca i siderita pločastog habitusa (Sl. 25), a dio pukotina na izdanku je ispunjen bijelom praškastom fazom. Makroskopskim pregledom uzorka (Sl. 25) može se uočiti zamjena fenokristala feldspata i amfibola istima fazama i na isti način kao i na uzorku VS18.

Uzorak VS20 (Točka 15)

Uzorak VS20 je određen kao andezit, te je ružičaste boje. Izdanak sa kojeg je sakupljen ružičaste je boje, te lateralno prelazi u bjelje, trošnije izdanke, slično kao na izdanku sa kojeg je sakupljen uzorak VS2. Makroskopskim pregledom uzorka (Sl. 26) može se primjetiti karakteristična ružičasta boja matriksa, te zamjena fenokristala amfibola biotitom, a fenokristala feldspata sericitom, koji je mjestimično izmijenjen u glinoviti agregat zelenkaste boje, istočkan žućkastom praškastom fazom.



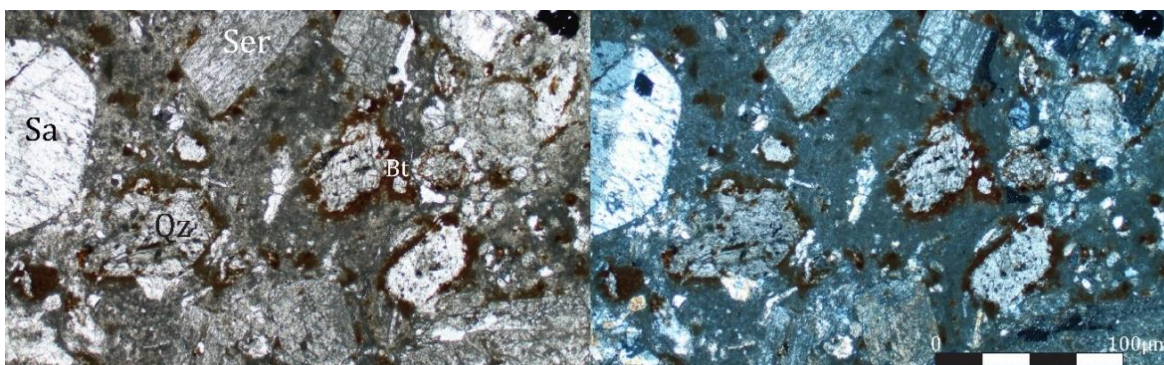
Slika 26. Izgled uzorka VS20 na svježem presjeku

6.2 Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti

Za polarizacijsku mikroskopiju je pripremljeno ukupno 12 uzoraka, a to su uzorci VS3, VS5, VS6, VS7, VS8, VS12, VS13, VS14, VS16, VS18 i VS20 (Tab. 1)

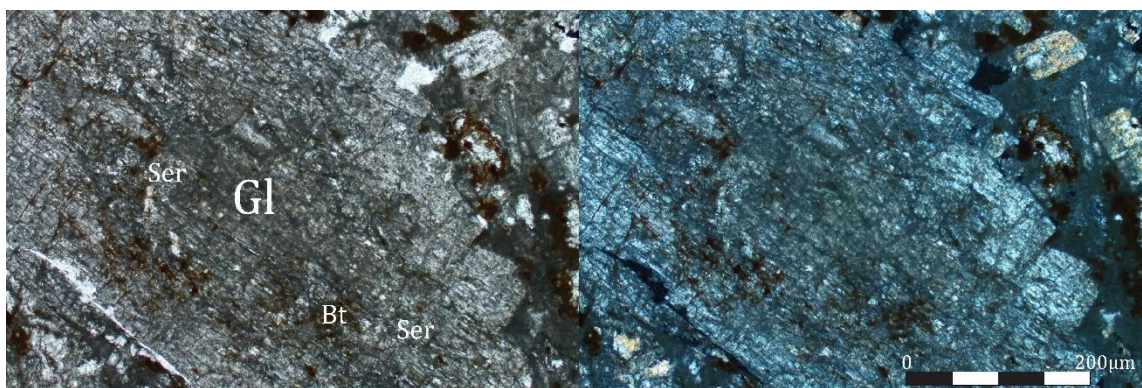
Uzorak VS3

Uzorak je porfirne strukture (Sl. 27) te se sastoji od izmijenjenih fenokristala amfibola, plagioklasa i sanidina, te faza koje su naknadno kristalizirale iz hidrotermalnih fluida. Fenokristali amfibola su u potpunosti silicificirani, te imaju biotitni obrub nastao izmjenom amfibola u biotit i kristalizacijom hidrotermalnog biotita, što se može zaključiti iz difuznih rubova biotitnog obruba (Sl. 27)



Slika 27. Silicificirani fenokristali amfibola sa obrubom hidrotermalnog biotita i različiti stupanj sericitizacije sanidina i plagioklasa, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Sa – sanidin, Ser – sericit, Qz – kvarc

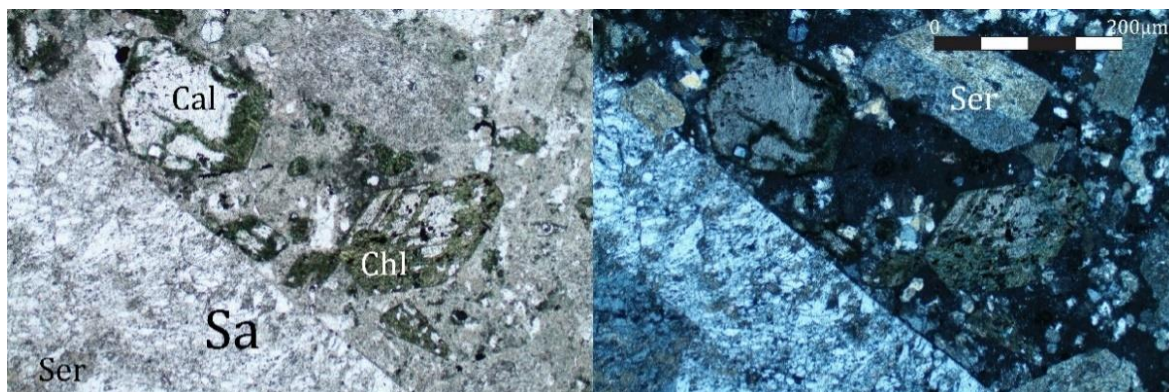
Hidrotermalni biotit je prisutan i u andezitnom matriksu, kao difuzni agregati smečkaste boje. Fenokristali sanidina su gotovo neizmijenjeni hidrotermalnim procesima, iako su manjim dijelom izmijenjeni u kalcit i ispresijecani žilicama biotita, koji je kristalizirao unutar pukotina u fenokristalima (Sl. 27). Fenokristali plagioklasa su u potpunosti sericitizirani, a u nekim zrnima sericit iz jezgre je zamijenjen glinovitim agregatom (Sl. 28). Kroz uzorak su diseminirana hipidiomorfna i alotriomorfna opâka zrna. Unutar nekih izmijenjenih fenokristala amfibola uočena su brojna hipidiomorfna zrna titanita. Od akcesornih faza su determinirani cirkon i apatit.



Slika 28. Progresivna izmjena fenokristala plagioklasa u sericit, te zamjene sericita u glinoviti agregat u jezgri fenokristala, uz kristalizaciju biotita unutar izmijenjenih zrna, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Gl – glinoviti agregat, Ser- sericit

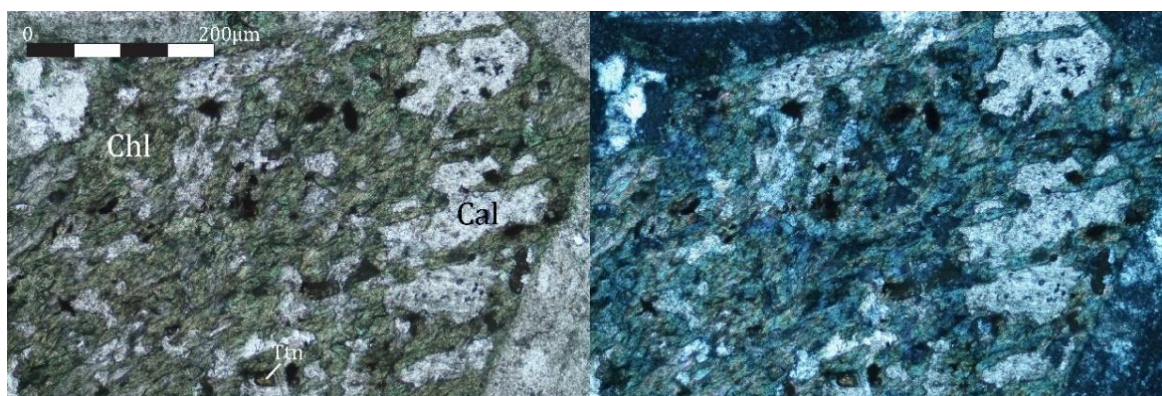
Uzorak VS5

Uzorak je porfirne strukture te se sastoji od izmijenjenih fenokristala amfibola, plagioklasa i sanidina, te faza koje su naknadno kristalizirale iz hidrotermalnih fluida. Fenokristali amfibola su u potpunosti izmijenjeni u klorit i kalcit (Sl. 29 i 30), koji mjestimično pokazuje polisintetske sraslace. Unutar agregata klorita može se primijetiti varijetet zelenkastog klorita anomalne ljubičaste interferencijske boje koja upućuje na njegov pozitivni optički karakter, zelenkasti klorit interferencijskih boja početka prvog reda i smečkasto-zelen filosilikat interferencijskih boja drugog reda (Sl. 29).



Slika 29. Kloritizirani fenokristali amfibola uz kristalizaciju kalcita i različit stupanj sericitizacije sanidina i plagioklasa, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Chl - klorit, Sa - sanidin, Ser - sericit

Unutar izmjenjenih fenokristala amfibola mogu se opaziti i manja zrna titanita (Sl. 30). Fenokristali plagioklasa i dio fenokristala sanidina su u potpunosti sericitizirani, gdje je ostatak fenokristala sanidina, uglavnom većih dimenzija, samo djelomično sericitiziran. Kroz uzorak su raspršena opâka zrna, ali nisu česta. Od akcesornih minerala determinirani su cirkon i apatit.

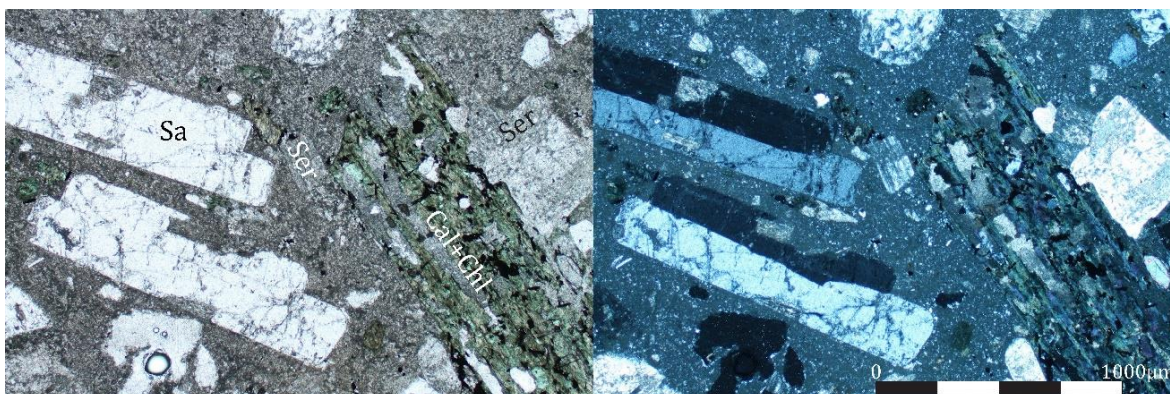


Slika 30. Fenokristal amfibola izmijenjen u klorit uz kristalizaciju kalcita, te raspršenim manjim zrnima titanita i opakih minerala, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Cal – kalcit, Chl – klorit, Ttn – titanit

Uzorak VS6

Uzorak je gotovo identičan uzorku VS5, s razlikom u stupnju alteriranosti feldspata. Fenokristali plagioklasa u ovome uzorku nisu u potpunosti izmijenjeni u sericit, već je određeni dio zrna ostao svjež, dok su zrna sanidina gotovo netaknuta do blago sericitizirana

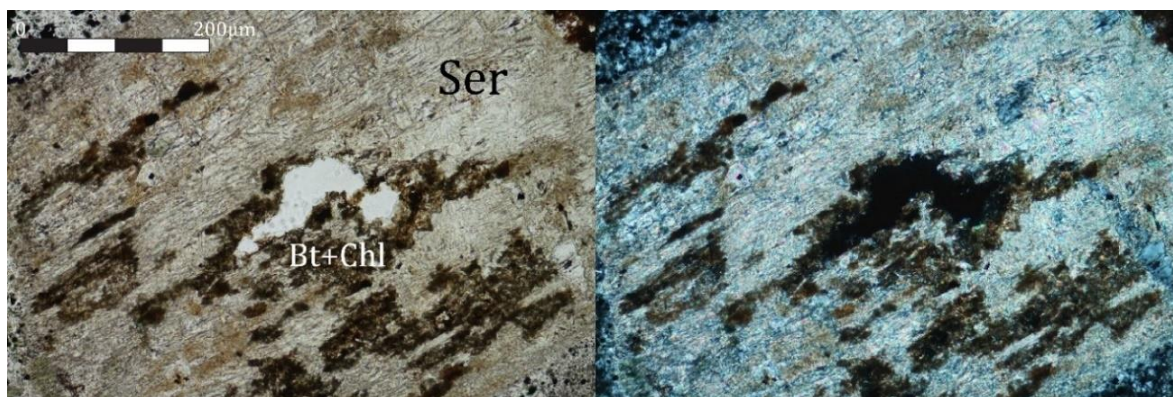
uz pukotine u zrnima (Sl. 31). Veća zrna sanidina gotovo uvijek u sebi sadrže uklopke manjih sericitiziranih fenokristala plagioklasa.



Slika 31. Kloritiziran fenokristal amfibola i različiti stupanj sericitizacije sanidina i plagioklasa, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Sa – sanidin, Ser – sericit; cal – kalцит; Chl - klorit

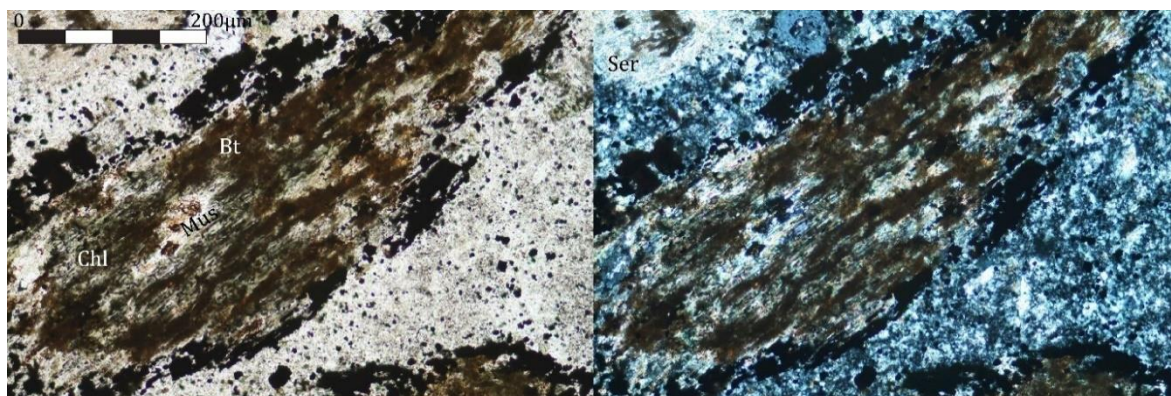
Uzorak VS7

Uzorak je porfirne strukture te je građen od fenokristala amfibola zamijenjenih agregatom biotita naknadno izmijenjenog u muskovit i klorit, sericitiziranih fenokristala plagioklasa, te djelomično sericitiziranih fenokristala sanidina (Sl. 32). Unutar fenokristala plagioklasa kristalizira biotit, koji je naknadno kloritiziran (Sl. 32).



Slika 32. Sericitizirani fenokristal plagioklasa uz kloritizaciju biotita kristaliziranog u njegovoj jezgri uzorka, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Chl – klorit, Ser – sericit

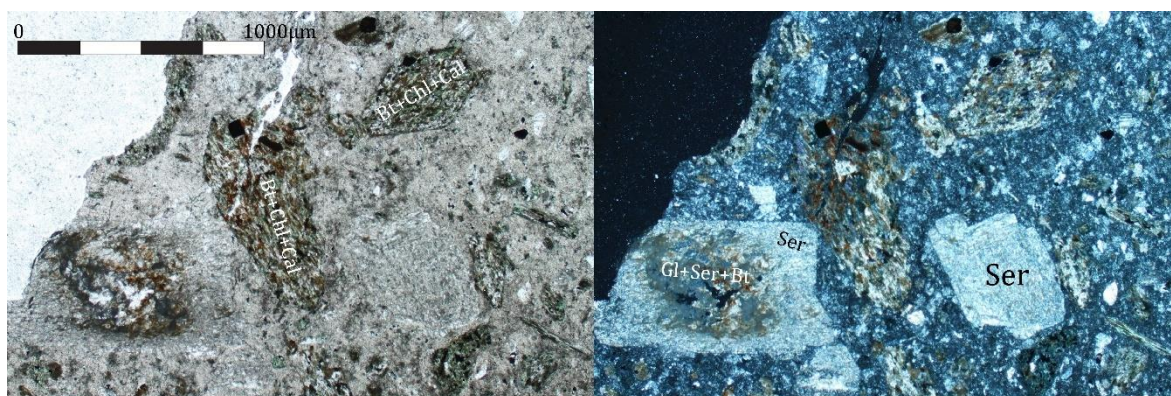
Sličan se proces odvijao i u matriksu uzorka, gdje su vidljiva područja hidrotermalnog biotita koji je gotovo u potpunosti kloritiziran. Kroz uzorak je diseminirana velika količina sitnih opâkih zrna (3%), a od akcesornih faza je opažen i determiniran apatit. Fenokristali amfibola su obrubljeni ovojnicom opâkih zrna (Sl. 33).



Slika 33. Fenokristal amfibola izmijenjenog u biotit zamijenjen kloritom i muskovitom, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Chl – klorit, Mus – muskovit, Ser – sericit

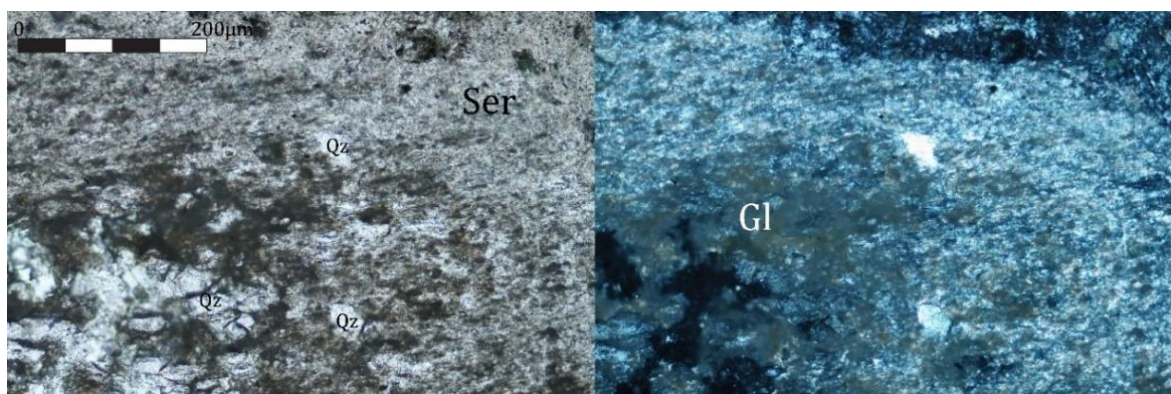
Uzorak VS8

Uzorak je porfirne strukture te se sastoji od izmijenjenih fenokristala amfibola, sericitiziranih fenokristala plagioklasa i fenokristala biotita (Sl. 34) te svježih fenokristala sanidina.



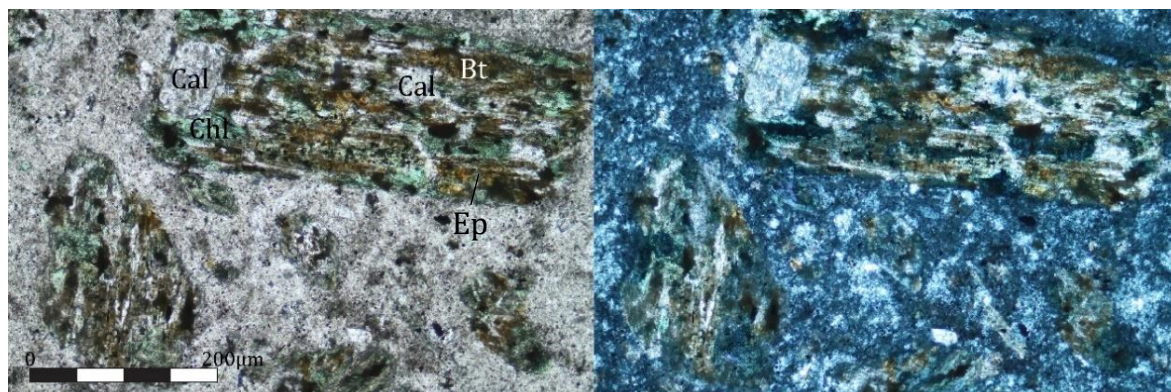
Slika 34. Dio uzorka sa reprezentativnim razmještajem fenokristala i sekundarnih faza, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Cal – kalcit, Chl – klorit, Gl – glinovita faza, Ser – sericit

Sericit unutar izmijenjenih fenokristala plagioklasa je u dijelu zrna izmijenjen u glinoviti agregat dok je dio jezgre ispunjen kristaliziranim biotitom i kvarcem (Sl. 34 i 35).



Slika 35. Izmijenjeni fenokristal plagioklasa, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Gl – glinoviti agregat, Ser – sericit, Qz – kvarc

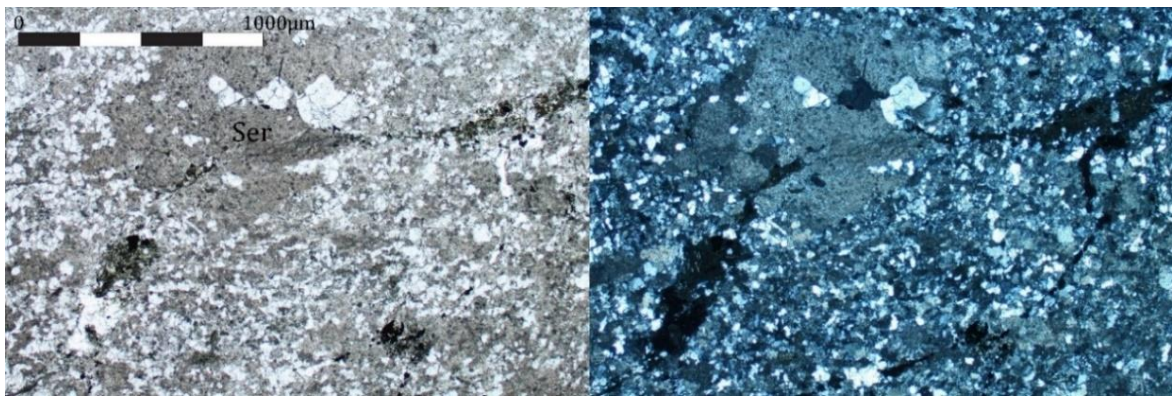
Amfiboli su izmijenjeni u biotit koji je naknadno propilitiziran u smjesu kalcita, klorita i epidota (Sl. 36). Epidot je izrazito rijedak te se pojavljuje u mikrometarskim zrnima u sklopu propilitizacije. Od akcesornih faza determiniran je apatit



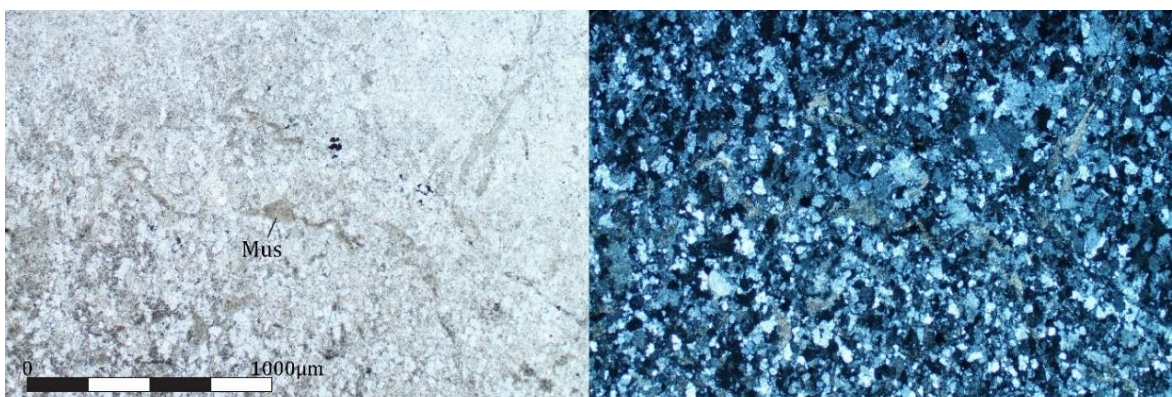
Slika 36. Izmijenjeni fenokristali amfibola, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Cal – kalcit, Chl – klorit, Ep - epidot

Uzorak VS12

Uzorak je škriljave teksture i granoblastične strukture, a glavne faze u uzorku su kvarc i muskovit. Dva tipa žila su prisutna u uzorku, žile kloritiziranog biotita i opâkih zrna (Sl. 387) i žile muskovita (sl. 38). U dijelu uzorka prisutna su područja muskovita, vjerojatno hidrotermalnog porijekla (Sl. 38).

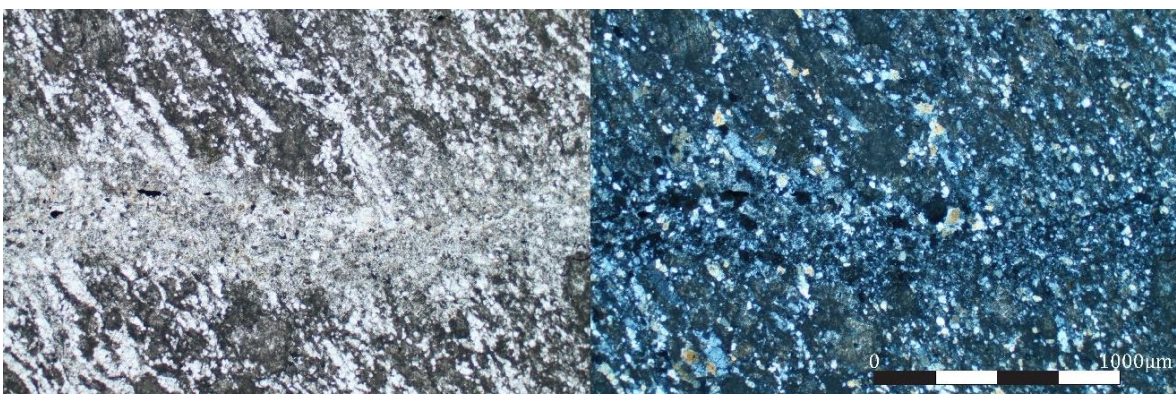


Slika 37. Agregat muskovita i žila kloritiziranog biotita i opâkih zrna, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Ser – sericit



Slika 38. Žile muskovita i malobrojna zrna opâkih zrna, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Mus - muskovit

Uzorak VS13

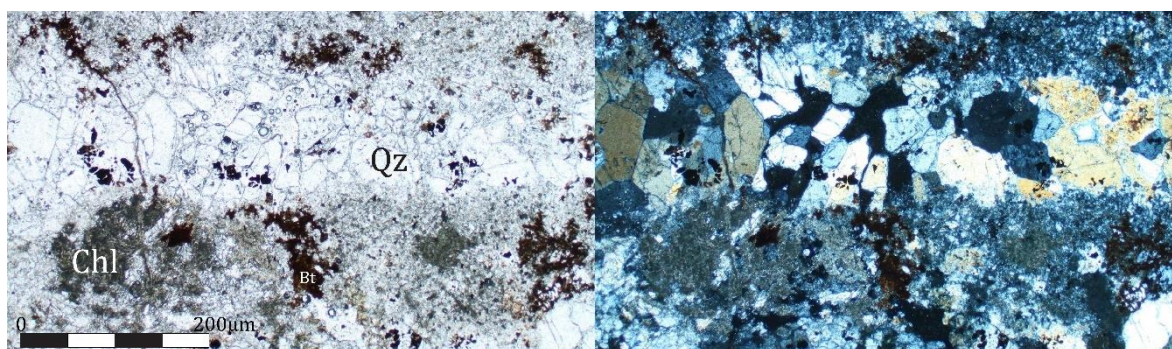


Slika 39. D žila kvarca i opâkih zrna sa silicificiranim i hidrotermalno izmjenjenim obrubom, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom

Uzorak je istih karakteristika kao VS12, no sa nešto naglašenijom škriljavošću uz pojavu žila kvarca i opâkih zrna sa silicificiranim i hidrotermalno izmijenjenim obrubom (Sl. 39)

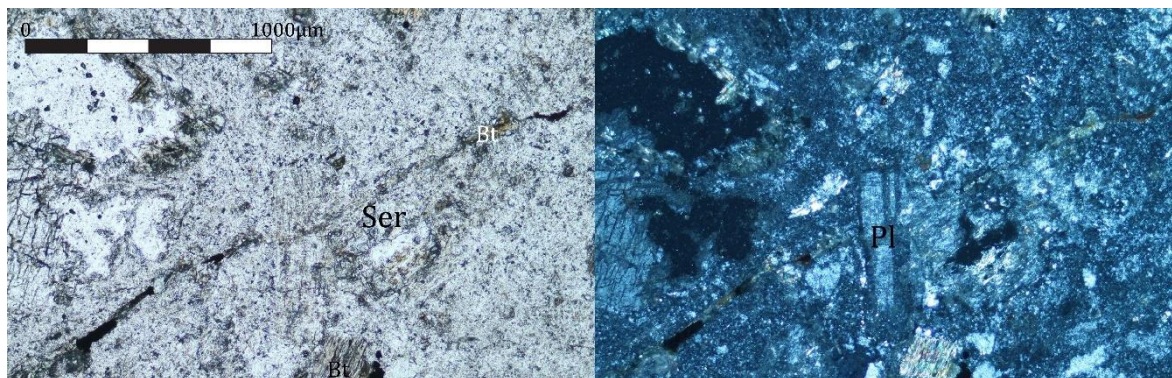
Uzorak VS14

Uzorak je porfirne strukture, koja je gotovo u potpunosti izgubljena prilikom nastanka mnogobrojnih kvarcnih žila (Sl. 40). Uzorak se sastoji od sericitiziranih fenokristala plagioklasa i hidrotermalnog biotita te mnogobrojnih kvarcnih žila i silicificiranih dijelova. U dijelu uzorka hidrotermalni biotit je kloritiziran, a mjestimično se pojavljuje u žilama s opâkim zrnima, presijecajući kvarcne žile (Sl. 40).



Slika 40. B žila kvarca i žila biotita i opâkih zrna koja ju presijeca te hidrotermalni biotit koji je u lijevom kutu vidnog polja kloritiziran, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Chl – klorit, Qz - kvarc

Uzorak VS16

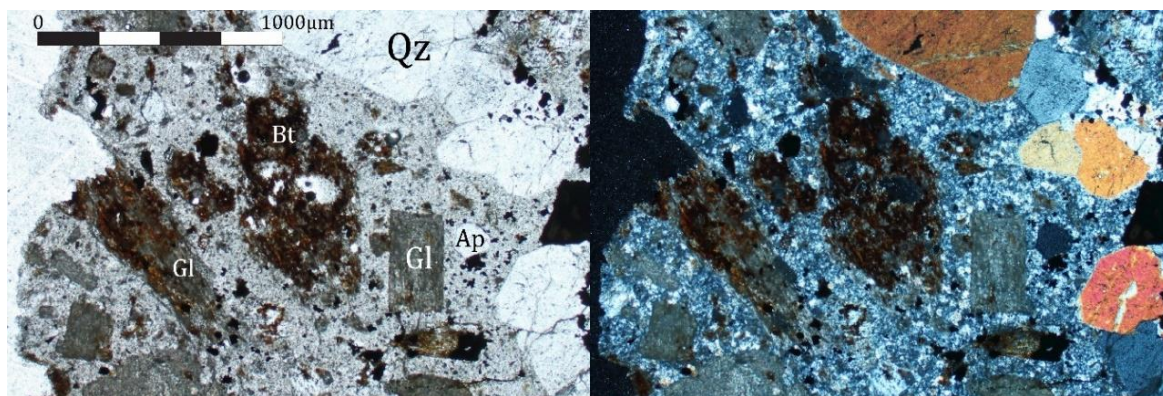


Slika 41. Žila biotita i opâkih zrna, sericitiziran fenokristal plagioklasa i fenokristal amfibola izmijenjen u biotit, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Ser – sericit

Uzorak porfirne strukture, koji se sastoji od djelomično sericitiziranih fenokristala plagioklasa i fenokristala amfibola izmijenjenih u biotit, te je ispresijecan s nekoliko žila biotita i minerala (Sl. 41). Od akcesornih faza utvrđen je apatit.

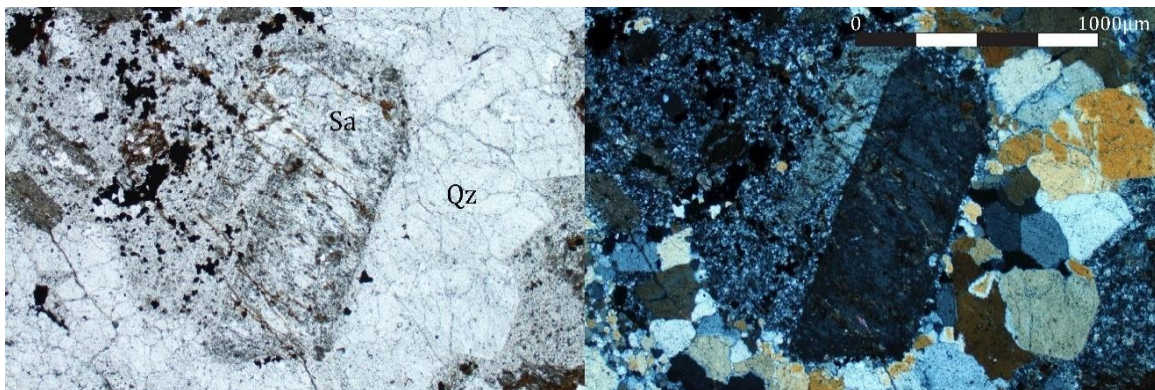
Uzorak VS18

Uzorak je porfirne strukture koja je u većem dijelu izgubljena radi brojnih žila kvarca koje presijecaju uzorak. Uzorak se sastoji od izmijenjenih fenokristala amfibola, plagioklasa i sanidina (Sl. 42). Fenokristali amfibola su u potpunosti izmijenjeni u biotit, koji je naknadno izmijenjen u glinoviti agregat (Sl. 42). Hidrotermalni biotit je prisutan u andezitnom matriksu, kao difuzni agregat smečkaste boje. Fenokristali plagioklasa su u potpunosti zamijenjeni sericitom ili glinovitim agregatom (Sl. 42).



Slika 42. Izmjena fenokristala amfibola u biotit djelomice izmijenjenog u glinoviti agregat, izmjena plagioklasa u smjesu sericita i glinovitog agregata i pojava žila euhedralnog kvarca, lijevo: bez uključenog analizatora, desno s uključenim analizatorom; Ap – apatit, Bt – biotit, Gl – glinoviti agregat, Qz – kvarc

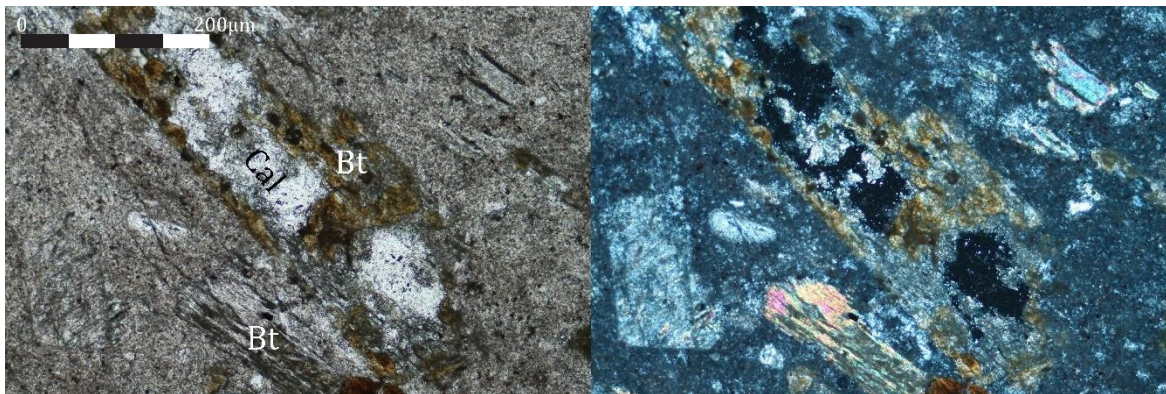
Fenokristali sanidina su u većoj mjeri neizmijenjeni hidrotermalnim procesima, ali su manjim dijelom izmijenjeni u sericit i kalcit te su ispresijecani žilicama biotita, koji je kristalizirao unutar pukotina (Sl. 43). Kroz uzorak je diseminirana velika količina opâkih zrna. Od akcesornih faza su opaženi i determinirani cirkon i apatit.



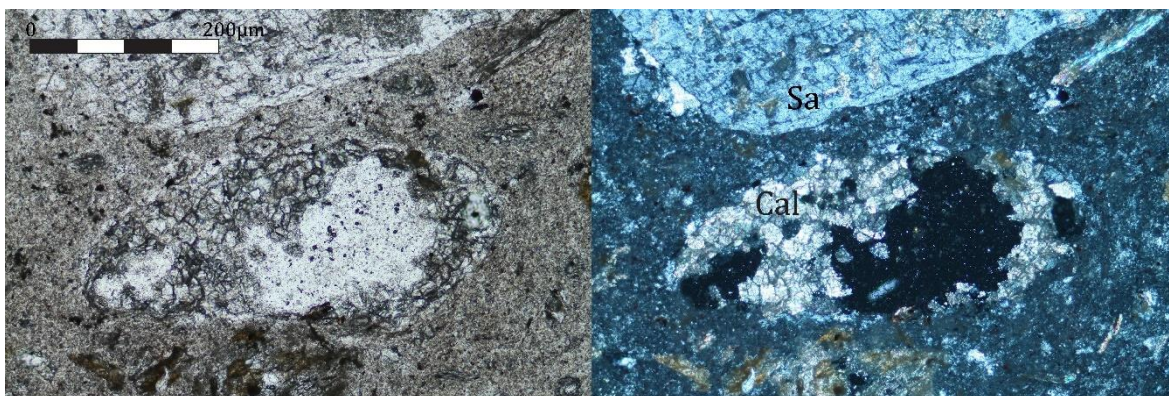
Slika 43. Slabo izmijenjen fenokristal sanidina ispresijecan biotitnim žilicama, s dijelovima izmijenim u sericit ili kalcit, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Sa – sanidin. Qz – kvarc

Uzorak VS20

Uzorak pokazuje porfirnu strukturu, te je građen od fenokristala amfibola izmijenjenih u biotit uz naknadnu kristalizaciju kalcita, sericitizirane fenokristale plagioklasa i biotita (Sl. 44), te fenokristale sanidina (Sl. 45). Sanidin je izmijenjen u manjoj mjeri nego plagioklas, u sericit i kalcit (Sl. 45).

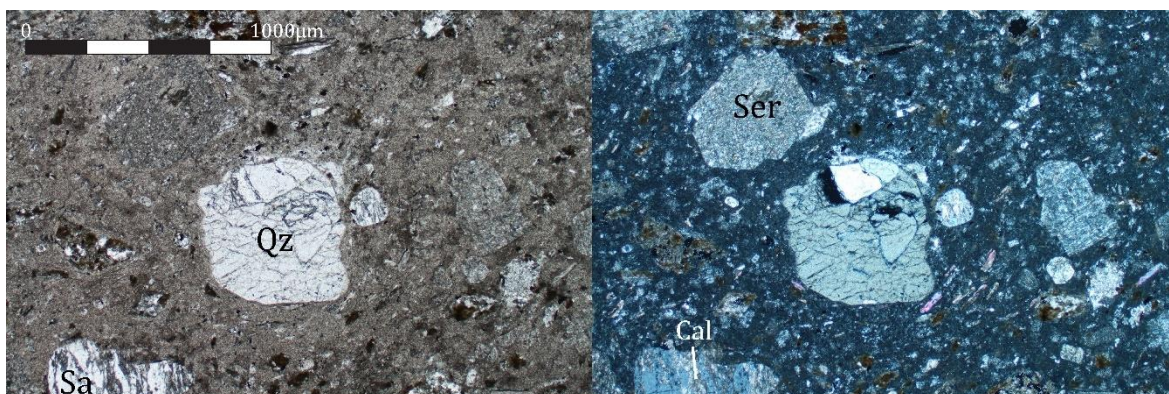


Slika 44. Fenokristali biotita, sericitiziranog plagioklasa i amfibola izmijenjenog u biotit uz naknadnu kristalizaciju kalcita, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – bitoti, Cal – kalcit



Slika 45. Fenokristal sanidina blago izmijenjen u sericit i kalcit te veće zasebno zrno agregata kalcita, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Cal – kalcit, Sa – sanidin

Dijelovi uzorka su silificirani, što se može vidjeti iz alotriomornih globula kvarca (Sl. 46). Kalcit se osim uz fenokristale amfibola pojavljuje i kao agregat unutar odvojenih zrna (Sl. 46).



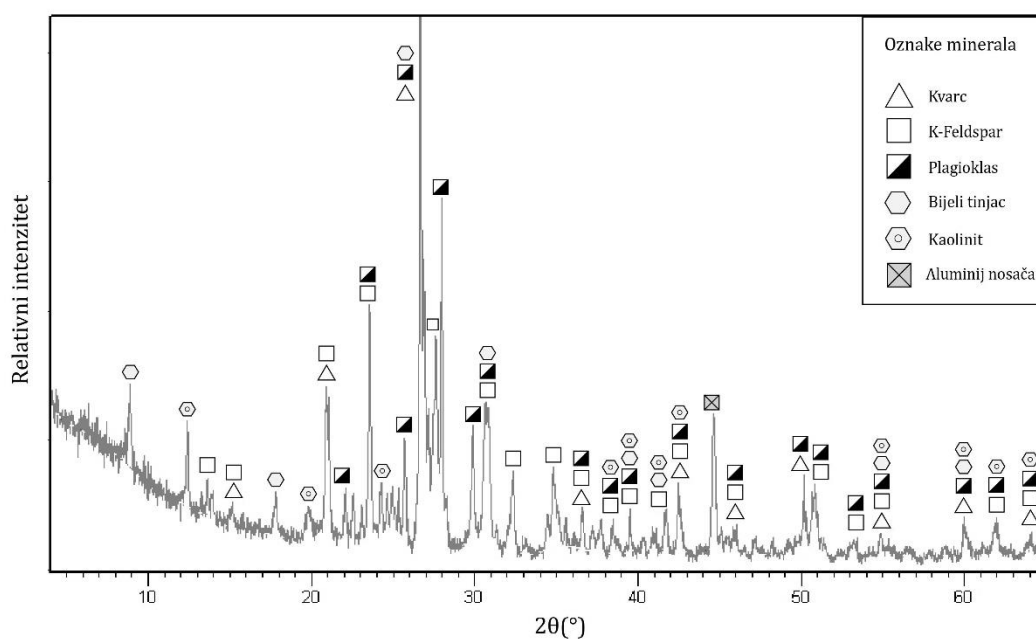
Slika 46. Sericitizirani fenokristali plagioklasa, fenokristali sanidina zamijenjeni kalcitom i globula kvarca, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Cal – kalcit, Sa- sanidin, Ser – sericit, Qz – kvarc

6.3 Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD)

Rendgenskom difrakcijom na prahu analizirano je ukupno 13 uzoraka: VS2, VS3, VS4, VS5, VS6, VS8, VS9, VS 13, VS14, VS17, VS18, VS19 i VS20 (Tab 2.)

Uzorak VS2

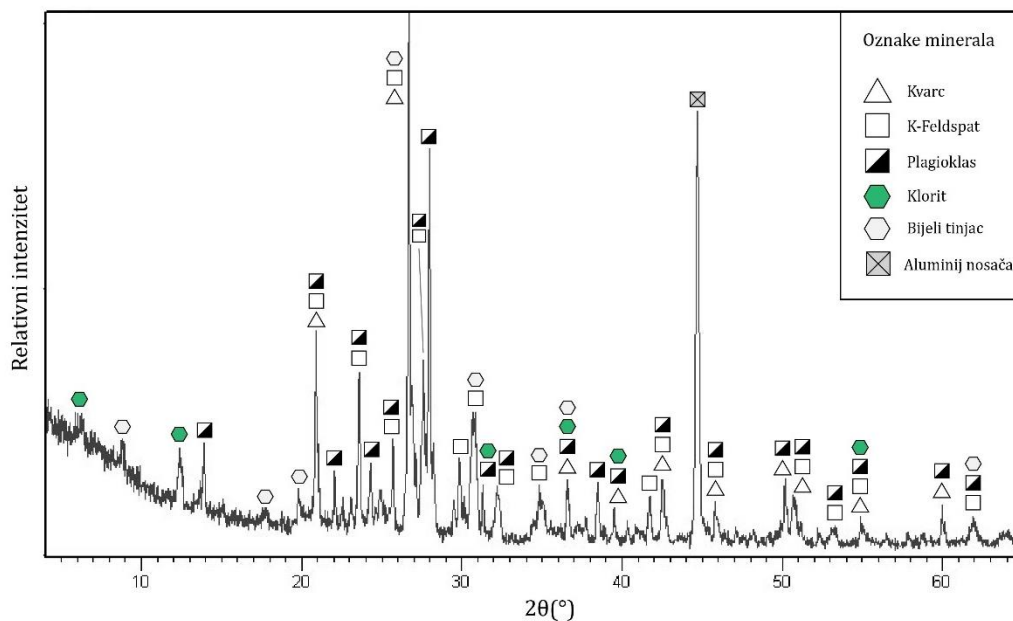
Interpretacijom dobivenog difraktograma uzorka alteriranog andezita (VS2) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, bijelog tinjca, K-feldspata, plagioklasa i kaolinita (Sl. 47) u uzorku. Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač, što se vidi iz difrakcijskog maksimuma na $44,5^{\circ}2\theta$ (Sl. 47).



Slika 47. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS2

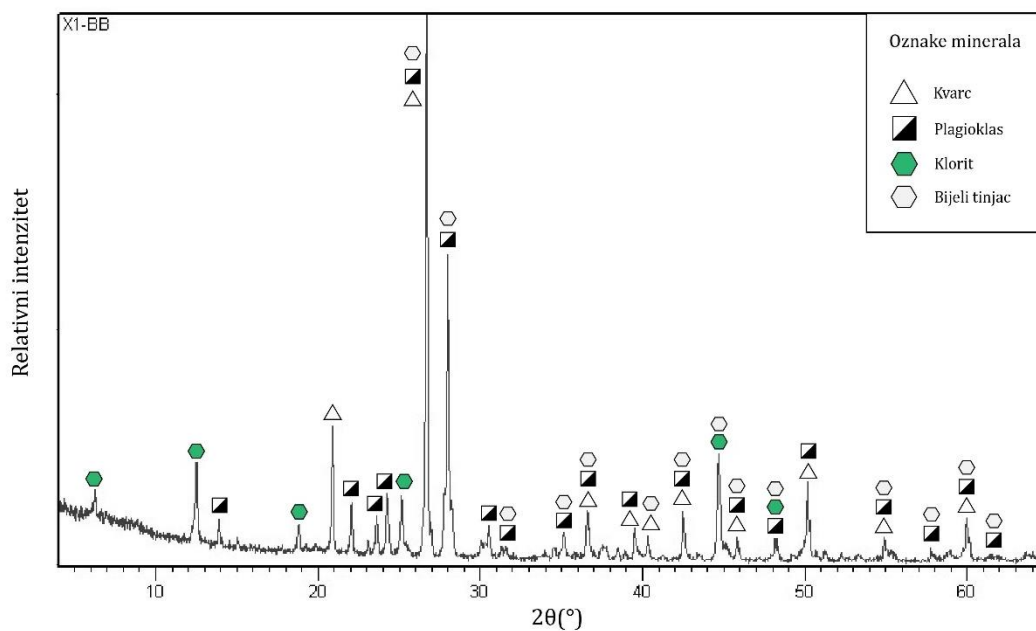
Uzorak VS3

Interpretacijom dobivenog difraktograma uzorka alteriranog andezita (VS3) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, K-feldspata, plagioklasa, klorita i bijelog tinjca (Sl. 48) u uzorku. Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač, što se vidi po izraženoj difrakcijskom maksimumu na $44,5^{\circ}2\theta$ (Sl. 48).



Slika 48. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS3

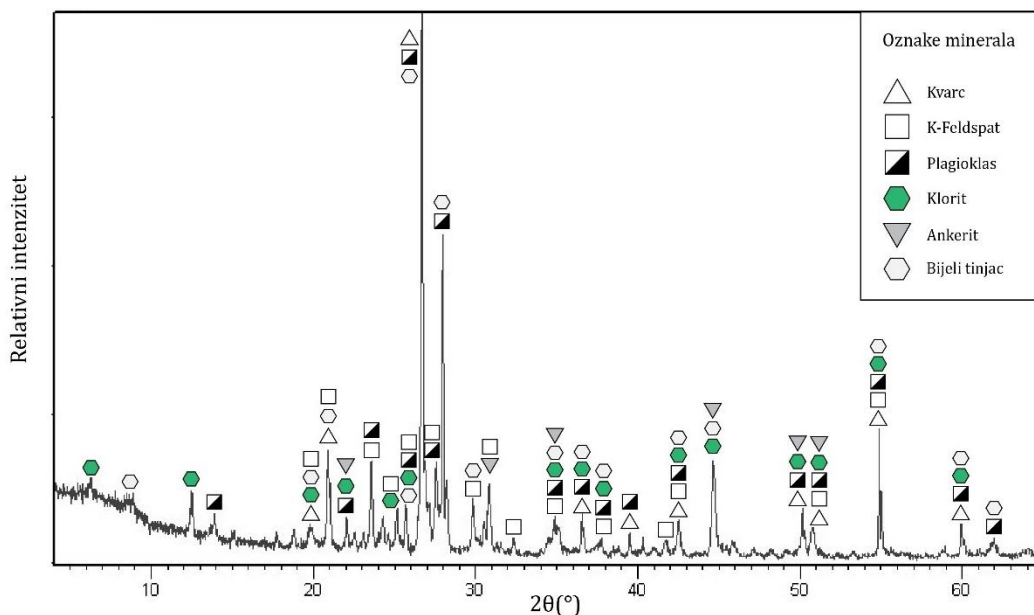
Uzorak VS4



Slika 49. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS4

Interpretacijom dobivenog difraktograma uzorka alteriranog andezita (VS4) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, plagioklasa, klorita i bijelog tinjca (Sl. 49) u uzorku.

Uzorak VS5

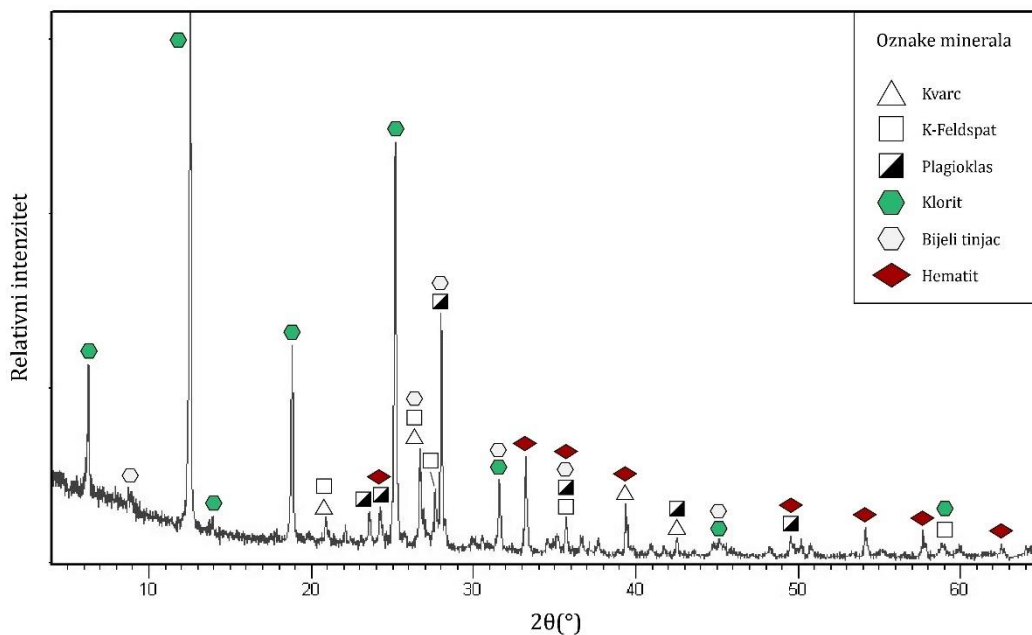


Slika 50. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS5

Interpretacijom dobivenog difraktograma uzorka andezitne breče (VS5) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, K-feldspata, plagioklasa, klorita, bijelog tinjca i ankerita (Sl. 50) u uzorku. Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač što se vidi po izraženoj difrakcijskom maksimumu na $44,5^{\circ}2\theta$ (Sl. 50).

Uzorak VS6

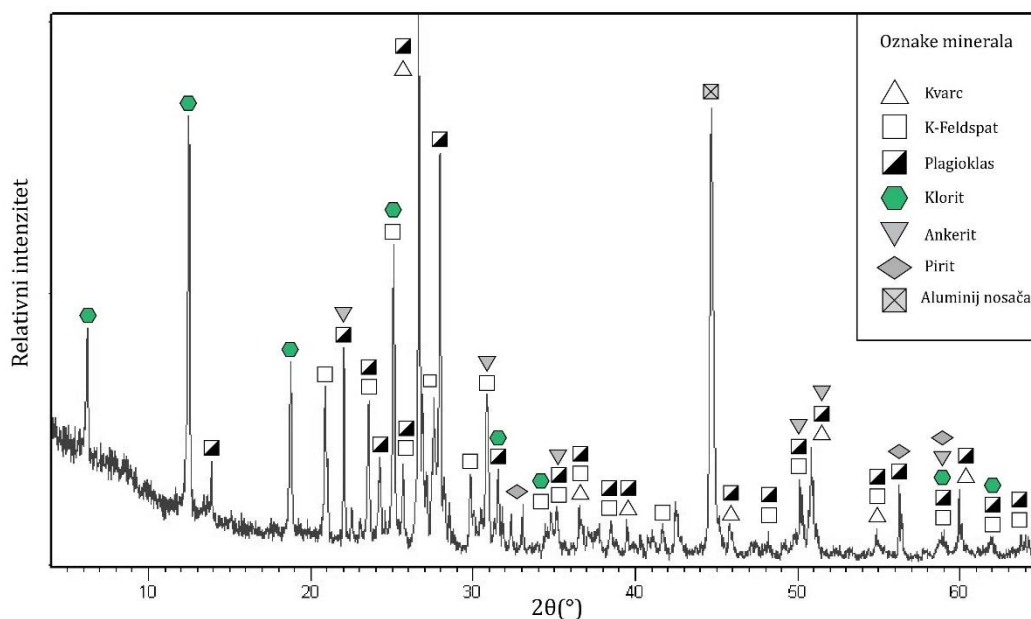
Interpretacijom dobivenog difraktograma uzorka alteriranog andezita (VS6) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, plagioklasa, klorita i bijelog tinjca (Sl. 51) u uzorku.



Slika 51. Difraktogram dobiven snimanjem žile hematita uzorka VS6

Uzorak VS8

Interpretacijom dobivenog difraktograma alteriranog andezita (VS8) utvrđeno je prisustvo faza ankerita, klorita, pirit, kvarca, K-feldspata i plagioklasa (Sl. 52) u uzorku.

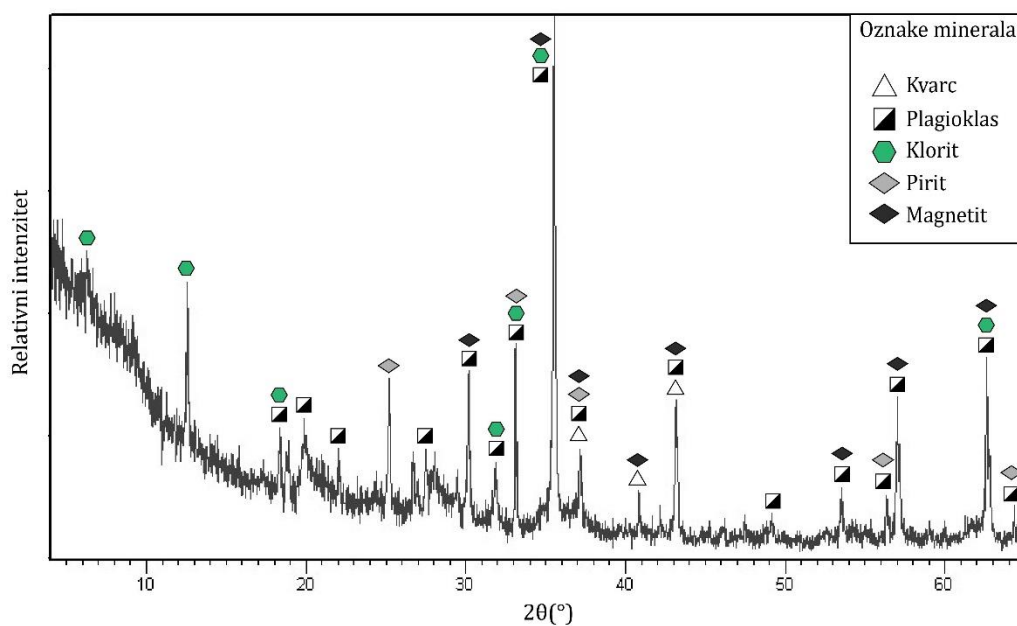


Slika 52. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS8

Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač što se vidi po izraženoj difrakcijskom maksimumu na $44,5^\circ 2\theta$ (Sl. 52).

Uzorak VS9

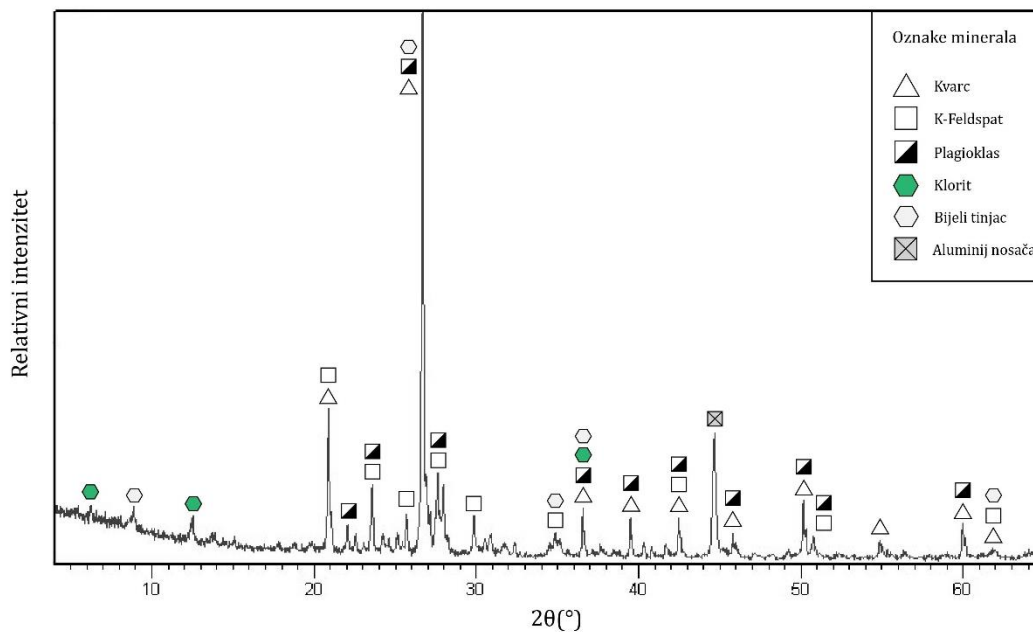
Interpretacijom dobivenih difraktograma alteriranog andezita i žila u njemu (VS9) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, pirita, magnetita, klorita, plagioklasa u uzorku (Sl. 53) i determinaciju žila magnetita i pirita te žila siderita.



Slika 53. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS9

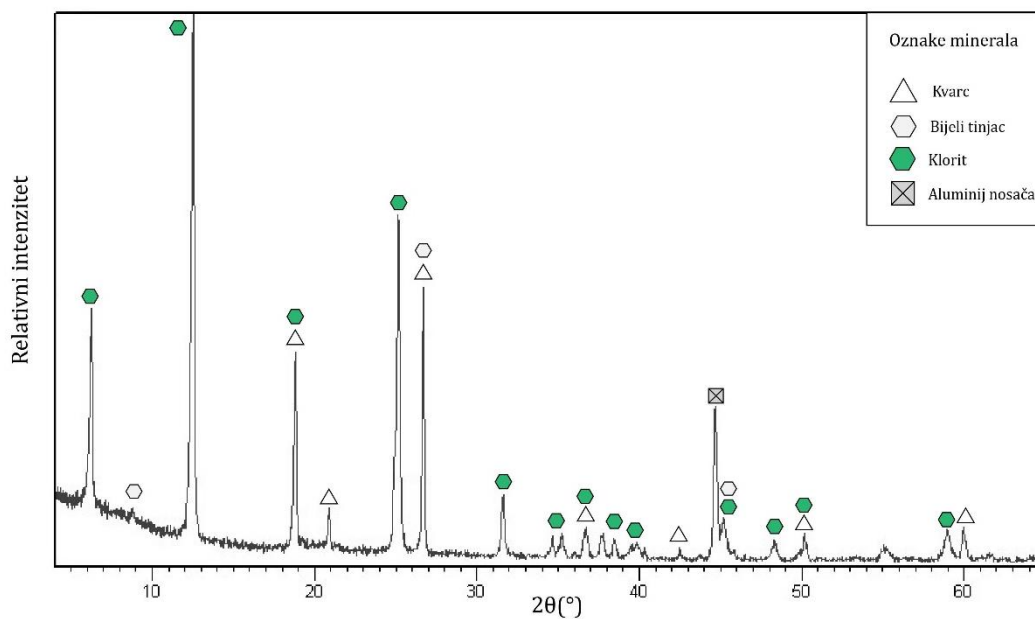
Uzorak VS12

Interpretacijom dobivenog difraktograma metasomatiziranog gnajsa (VS12) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, K-feldspata, plagioklasa, klorita i bijelog tinjca (Sl. 54) u uzorku. Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač što se vidi po izraženoj difrakcijskom maksimumu na $44,5^\circ 2\theta$ (Sl. 54).



Slika 54. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS12

Uzorak VS14



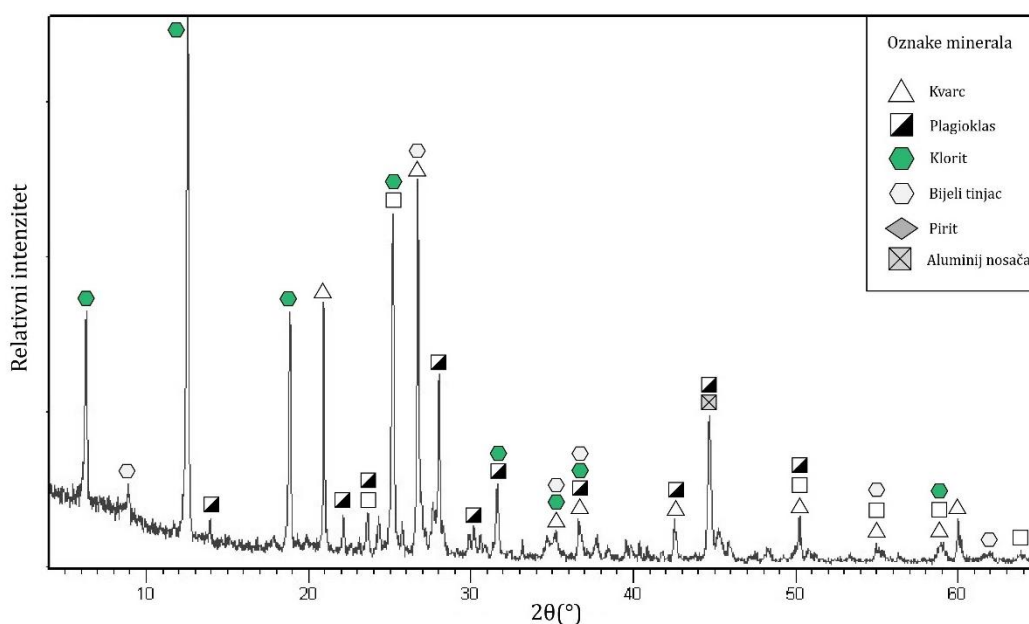
Slika 55. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS14

Interpretacijom dobivenih difraktograma alteriranog andezita i žila siderita (VS14) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, klorita, bijelog tinjca (Sl. 55), covellita, magnetita, siderita

i magnezita u žilama koje presijecaju uzorak. Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač što se vidi po izraženome difrakcijskom maksimumu na $44,5^\circ 2\theta$ (Sl. 55).

Uzorak VS17

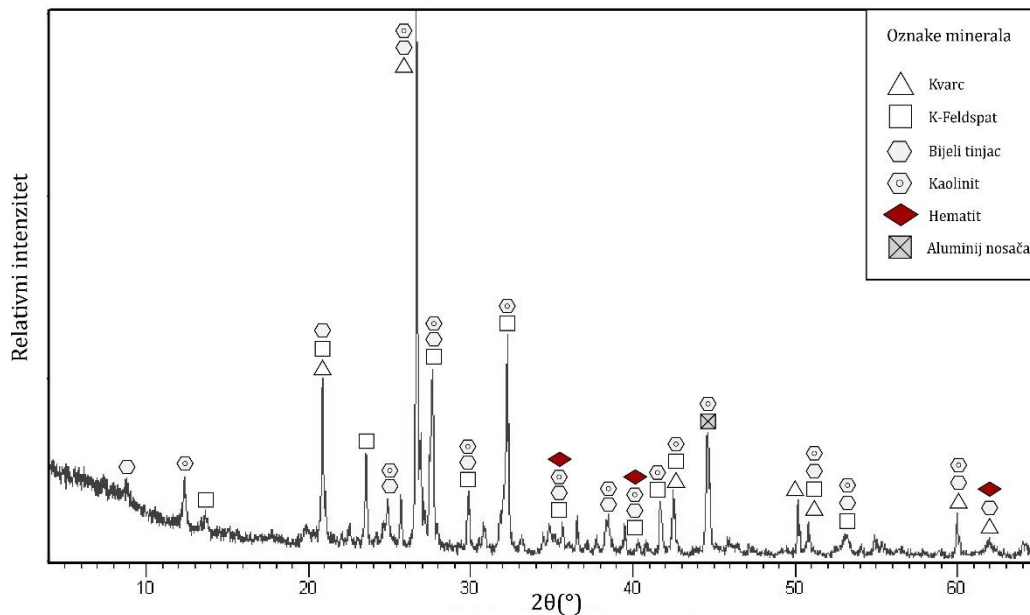
Interpretacijom dobivenih difraktograma andezitne breče i žila klorita (VS17) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, klorita, bijelog tinjca, plagioklasa, pirit i (Sl. 56) jarosita ($KFe^{3+}_3(OH)_6(SO_4)_2$) u uzorku. Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač što se vidi po izraženome difrakcijskom maksimumu na $44,5^\circ 2\theta$ (Sl. 56).



Slika 56. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS17

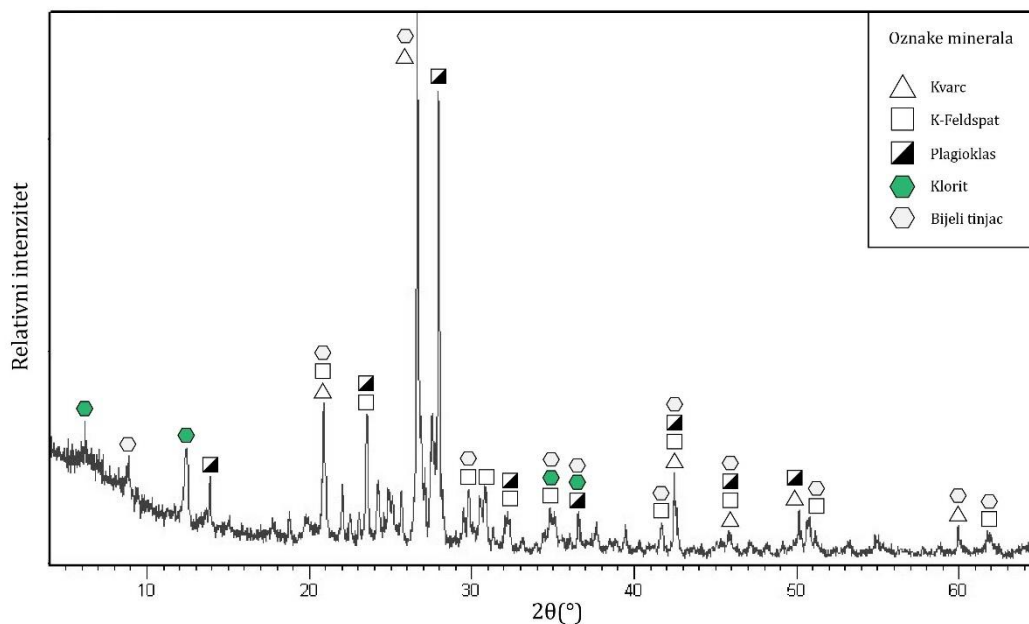
Uzorak VS18

Interpretacijom dobivenih difraktograma andezitne breče i cementa breče (VS18) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, bijelog tinjca, kaolinita, hematita i K-feldspata u fragmentima breče (Sl. 57), a klorita, muskovita i magnetita u cementu breče. Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač što se vidi po izraženome difrakcijskom maksimumu na $44,5^\circ 2\theta$ (Sl. 57).



Slika 57. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS18

Uzorak VS19

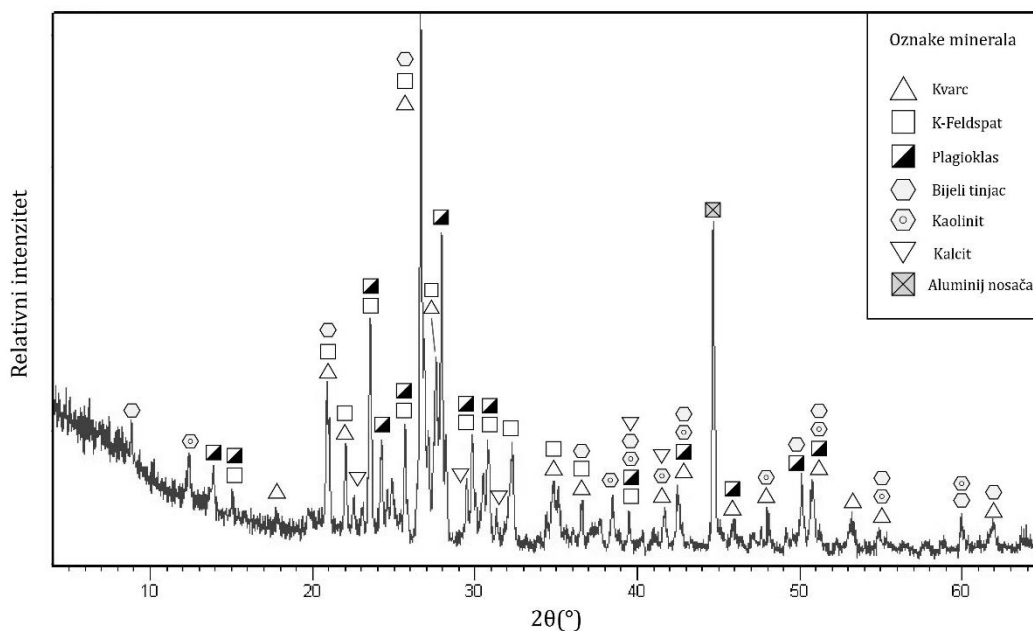


Slika 58. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS19

Interpretacijom dobivenog difraktograma izmijenjenog andezita (VS19) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, kaolinita, K-feldspata, plagioklasa, klorita i bijelog tinjca (Sl. 58).

Uzorak VS20

Interpretacijom dobivenog difraktograma izmijenjenog andezita (VS20) utvrđeno je prisustvo faza kvarca, K-feldspata, plagioklasa, kaolinita, bijelog tinjca i kalcita (Sl. 59). Prilikom snimanja je detektiran i aluminijski nosač što se vidi po izraženoj difrakcijskom maksimumu na $44,5^{\circ}2\theta$ (Sl. 59).



Slika 59. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS20

Prilikom interpretacije dobivenih difraktograma korištene su kartice minerala ICDD-ove PDF-2 baze podataka (ICDD, 2004), prikazane u Prilogu I.

6.3.1 Analiza minerala glina

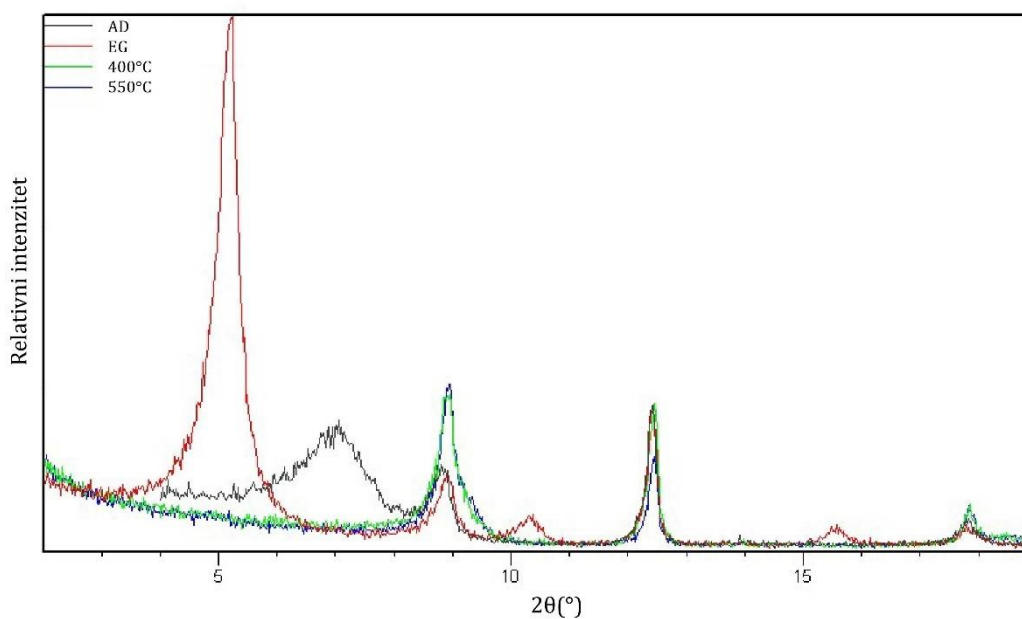
U uzorcima VS3, VS6, VS18 i VS19 (Tab. 1) su detaljno analizirani minerali glina, gdje je svaki uzorak prvo sniman nakon što je sušen na zraku (na slikama označen s AD), zatim buben etilen glikolom (na slikama označen s EG), pa žaren na 400°C (na slikama označen s 400°C) te naposljetku žaren na 550°C (na slikama označen s 550°C).

Uzorak VS3

Nakon završetka svih snimanja uzorka VS3 i nakon analize dobivenih difraktograma (Sl. 60) zaključeno je kako su u uzorku u <math><2\mu\text{m}</math> frakciji sa sigurnošću prisutni smektit, illit te su vjerojatno prisutni i klorit i kaolinit (Tab. 2).

Tablica 2. Položaj i promjene difrakcijskih maksimuma od interesa kroz različite tretmane u uzorku VS3

Tretman \ Faza	Smektit	Illit	Kaolinit ili klorit	Serpentin ili klorit
AD	$d=14\text{\AA}$	$d=10\text{\AA}$	$d=7\text{\AA}$	$d=7\text{\AA}$
EG	Pomak na $d=17,5\text{\AA}$	Blagi pomak (za $0,1^\circ 2\theta$) položaja na više $^\circ 2\theta$	Nema promjene	Nema promjene
400°C	Kolaps na $d=10\text{\AA}$	Nema promjene	Nema promjene	Nema promjene
550°C	Nema promjene	Nema promjene	Uništen	Nema promjene



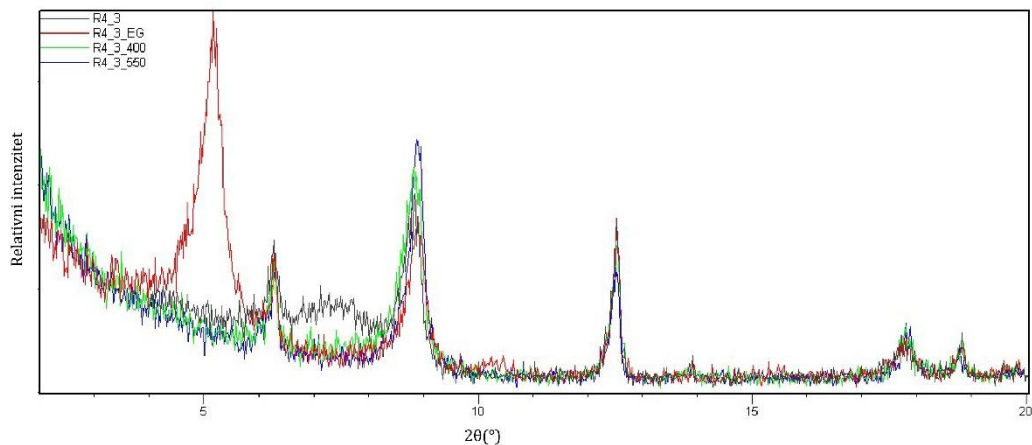
Slika 60. Difraktogrami frakcije <math><2\mu</math> uzorka VS3 nakon svih tretmana

Uzorak VS6

Nakon završetka svih snimanja uzorka VS6 i nakon analize dobivenih difraktograma (Sl. 61) zaključeno je kako su u uzorku u $<2\mu$ frakciji sa sigurnošću prisutni smektit, illit i klorit te je vjerojatno prisutan i kaolinit (Tab. 3.).

Tablica 4. Položaj i promjene difrakcijskih maksimuma od interesa kroz različite tretmane u uzorku VS6

Tretman \ Faza	Klorit	Smektit	Illit	Kaolinit ili klorit	Serpentin ili klorit
AD	d=14Å	d=12Å	d=10Å	d=7Å	d=7Å
EG	Nema promjene	Pomak na d=17,5Å	Blago povećanje položaja na 2θ za $0,1^\circ 2\theta$	Nema promjene	Nema promjene
400°C	Nema promjene	Kolaps na d=10Å	Nema promjene	Nema promjene	Nema promjene
550°C	Nema promjene	Nema promjene	Nema promjene	Uništen	Nema promjene



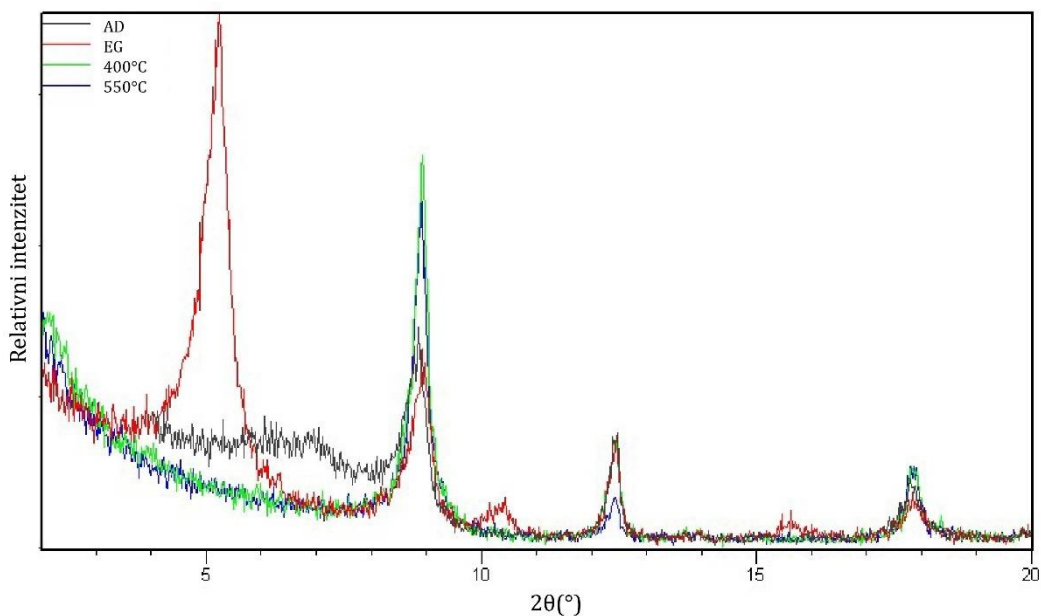
Slika 61. Difraktogrami frakcije $<2\mu$ uzorka VS6 nakon svih tretmana

Uzorak VS18

Nakon završetka svih snimanja uzorka VS18 i nakon analize dobivenih difraktograma (Sl. 62) zaključeno je kako su u uzorku u $<2\mu$ frakciji sa sigurnošću prisutni smektit, illit te su vjerojatno prisutni i klorit i kaolinit (Tab. 4).

Tablica 4. Položaj i promjene difrakcijskih maksimuma od interesa kroz različite tretmane u uzorku VS18

Tretman \ Faza	Smektit	Illit	Kaolinit ili klorit	Serpentin ili klorit
AD	$d=12,6\text{Å}$	$d=10\text{Å}$	$d=7\text{Å}$	$d=7\text{Å}$
EG	Pomak na $d=17,5\text{Å}$;	Blago povećanje položaja $^{\circ}2\theta$ za $0,1^{\circ}2\theta$	Nema promjene	Nema promjene
400°C	Kolaps na $d=10\text{Å}$; $8,84^{\circ}2\theta$	Nema promjene	Nema promjene	Nema promjene
550°C	Nema promjene	Nema promjene	Uništen	Nema promjene



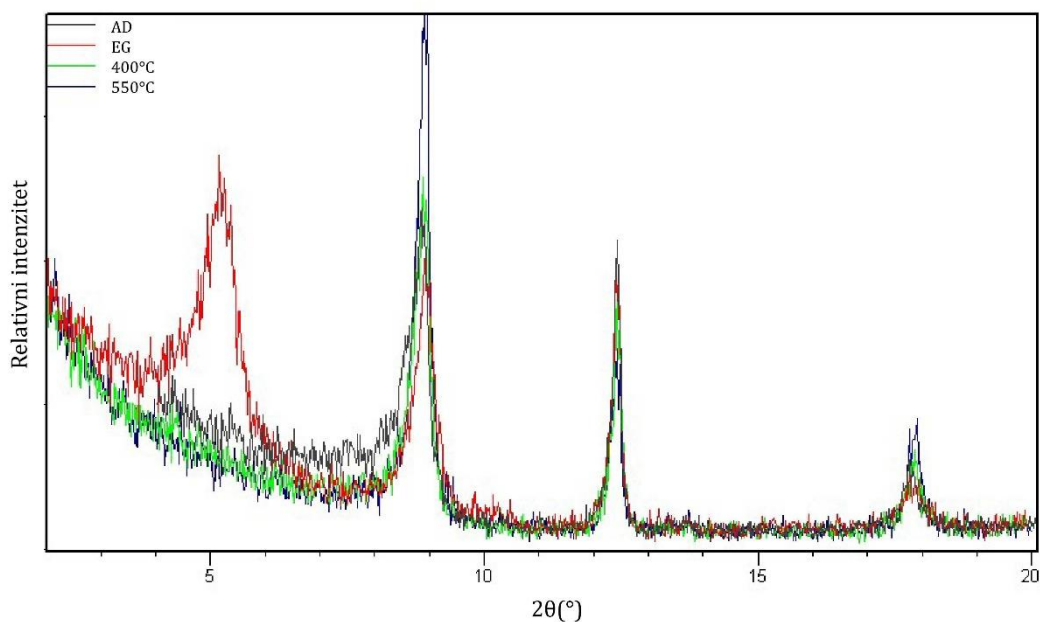
Slika 62. Difraktogrami frakcije $<2\mu$ uzorka VS18 nakon svih tretmana

Uzorak VS19

Nakon završetka svih snimanja uzorka VS18 i nakon analize dobivenih difraktograma (Sl. 63) zaključeno je kako su u uzorku u $<2\mu$ frakciji sa sigurnošću prisutni smektit, illit te su vjerojatno prisutni i klorit i kaolinit (Tab. 5).

Tablica 5. Položaj i promjene difrakcijskih maksimuma od interesa kroz različite tretmane u uzorku VS19

Tretman \ Faza	Smektit	Illit	Kaolinit ili klorit	Serpentin ili klorit
AD	Ne može se detektirati	d=10Å	d=7Å	d=7Å
EG	Pomak na d=17,5Å;	Blago povećanje položaja na $^{\circ}2\theta$ za 0,1 $^{\circ}2\theta$	Nema promjene	Nema promjene
400°C	Kolaps na d=10Å	Nema promjene	Nema promjene	Nema promjene
550°C	Nema promjene	Nema promjene	Uništen	Nema promjene



Slika 63. Difraktogrami frakcije $<2\mu$ uzorka VS19 nakon svih tretmana

6.3.2 Küblerov indeks

Prikaz izmjerenih vrijednosti $KI_{Zagreb} \Delta^{\circ}2\theta$ preračunatih u Küblerove vrijednosti $KI_{Neuchatel} \Delta^{\circ}2\theta$ za uzorke VS3, VS6, VS18 i VS19 (Tab. 6)

Formula korištena za prevođenje vrijednosti KI izmjerenih u Zagrebu na Küblerovu skalu, dobivena snimanjem standarda, glasi:

$$KI_{Neuchatel} = 0.8189 \times KI_{Zagreb} + 0.1171$$

Tablica 6. Izmjerene i korigirane vrijednosti KI

	KI _{Zagreb} $\Delta^{\circ}20$	KI _{Neuchatel} $\Delta^{\circ}20$
VS3	0,352°	0,405
VS6	0,352°	0,405
VS18	0,379°	0,427
VS19	0,428	0,468

6.4 Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

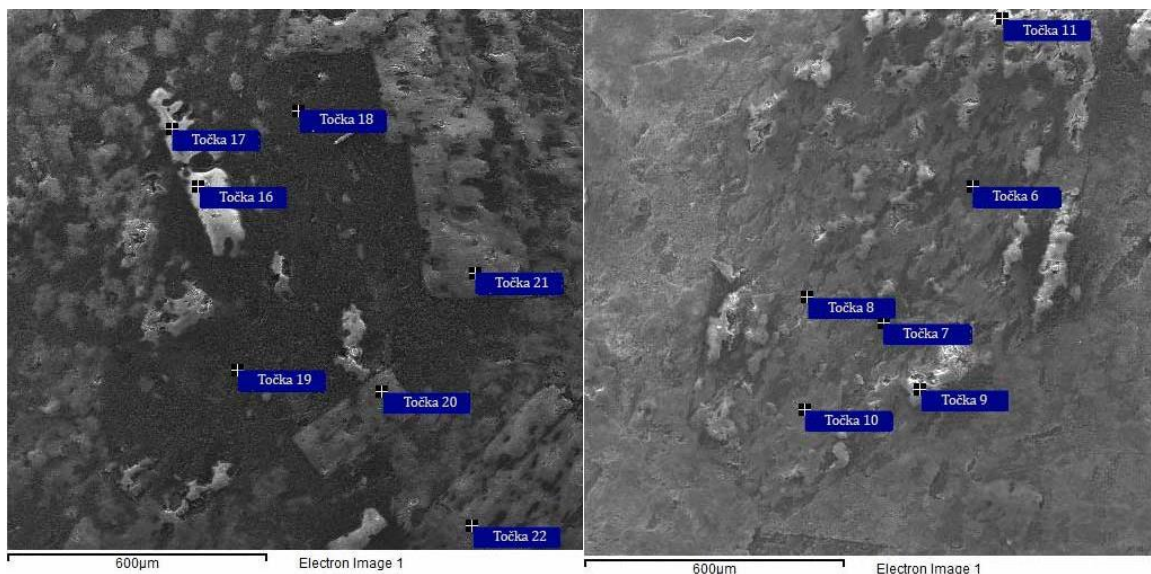
Uzorci VS2, VS5, VS6 i VS18 su pripremljeni i snimljeni na SEM-u, gdje su korištenjem ugrađenog EDS detektora točkasto analizirani sastavi pojedinih faza.

Tablica 7. Kvalitativni i semikvantitativni podatci dobiveni točkastom analizom pomoću EDS detektora na SEM-u za uzorke VS2, VS5, VS6, VS18

VS2	Si	Ti	Al	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	K	S	O	C
Mt – T ₁₋₄		0.05			1.14						2.12	
Cal – T ₅					0.06		0.93				3.68	
Kln – T ₆	0.80		0.74								3.59	
Rtl – T ₇	0.02	0.82									2.67	
Car – T ₈₋₁₁				0.03	0.37	0.36	0.29				3.54	
Car – T ₁₂					0.09	0.09	0.62				3.31	
Car – T _{13,15}				0.03	0.34	0.33	0.21				3.74	
Afs – T ₁₄	1.06		0.35					0.17	0.15		3.18	
Kfs – T ₁₆₋₁₉	1.00		0.32		0.01			0.09	0.20		3.32	
Ab – T ₂₀₋₂₂	0.95		0.31					0.33			3.33	
Mt – T _{23,24}		0.05			1.14						2.08	
Mt – T ₁₋₄		0.05			1.14						2.12	
Cal – T ₅							0.86				3.68	
VS5	Si	Ti	Al	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	K	S	O	C
Mus – T ₁	0.96		0.50						0.15		3.01	
Ab – T _{2,3}	0.97		0.41					0.25	0.05		3.36	
Mus – T ₄	0.24		0.10					0.06			1.86	
Q – T ₅	0.74										4.95	
Ab – T ₆	0.91		0.28				0.05	0.69	0.04		2.09	
Kfs – T _{7,8}	1.00		0.32						0.31		3.19	
Ab – T ₉	1.09		0.34					0.35			3.27	
Chl – T ₁₀	0.46		0.34		0.32	0.42	0.05				2.99	

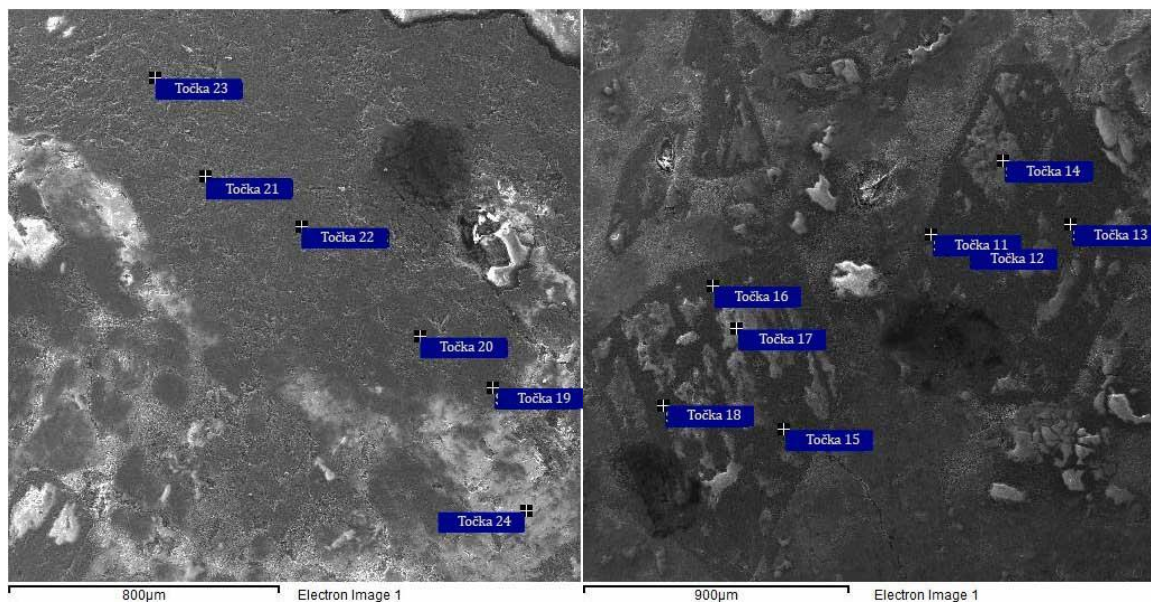
Chl – T ₁₁₋₁₃	0.58	0.42	0.30	0.22		0.07					2.70	
Cal – T ₁₄							0.72				3.51	1.23
Chl – T ₁₅₋₁₇	0.47	0.33	0.40	0.37		0.02					2.85	
Cal – T ₁₈	0.01						0.61				3.63	1.42
Ab – T ₁₉₋₂₂	1.11	0.36						0.34			3.21	
Mus – T _{23,24}	0.79	0.54	0.02	0.03	0.01	0.03	0.18				3.28	
Ab – T _{25,26}	1.09	0.35				0.01	0.34	0.01			3.15	
Chl – T _{27,28,30}	0.45	0.34	0.37	0.36	0.05						2.93	
Cal – T ₂₉						0.72			3.51		1.27	
VS6	Si	Ti	Al	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	K	S	O	C
Ab – T ₁₋₃	0.92		0.35		0.01			0.30	0.02		3.54	
Qz – T ₂	1.24										4.08	
Py – T ₄					0.79					1.74		
Chl – T ₅	0.41		0.24		0.22	0.39	0.10				3.25	
Qz – T _{6,8}	1.24										4.08	
Kfs – T ₇	1.02		0.29					0.05	0.22		3.35	
Chl – T _{9,11}	0.39		0.28		0.23	0.40	0.02				3.03	
Mt – T ₁₀					0.77					3.55		
Qz – T ₁₂	1.14										2.62	
Kfs – T ₁₃	1.01		0.33					0.05	0.25		3.23	
Chl – T ₁₄	0.41		0.29		0.19	0.49					3.21	0.59
VS18	Si	Ti	Al	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	K	S	O	C
Mt – T _{1,2}		0.02	0.01		1.05	0.10	0.01				2.34	
Mt – T ₃		0.01	0.02		0.96	0.05	0.05				2.65	
Mt – T ₄		0.01	0.02		1.16						2.04	
Mt – T ₅		0.04	0.02		0.87	0.09	0.05				2.68	
Dol – T ₇				0.08	0.13	0.39	0.52				3.64	
Mus – T _{6,8}	0.85		0.56		0.04	0.04		0.04	0.21		2.97	
Mus – T ₉₋₁₃	0.92		0.58		0.05	0.05	0.01		0.23		2.80	

VS2 – dobiveni podatci (Tab. 7) pokazuju sastav karbonata (Sl. 64) između kalcita do željezno-magnezijsko-kalcijskog člana, s manjim udjelima mangana. Manji udio titana u magnetitu te prisutnost alkalnog feldspata, albita (Sl.64) i kaolinita.



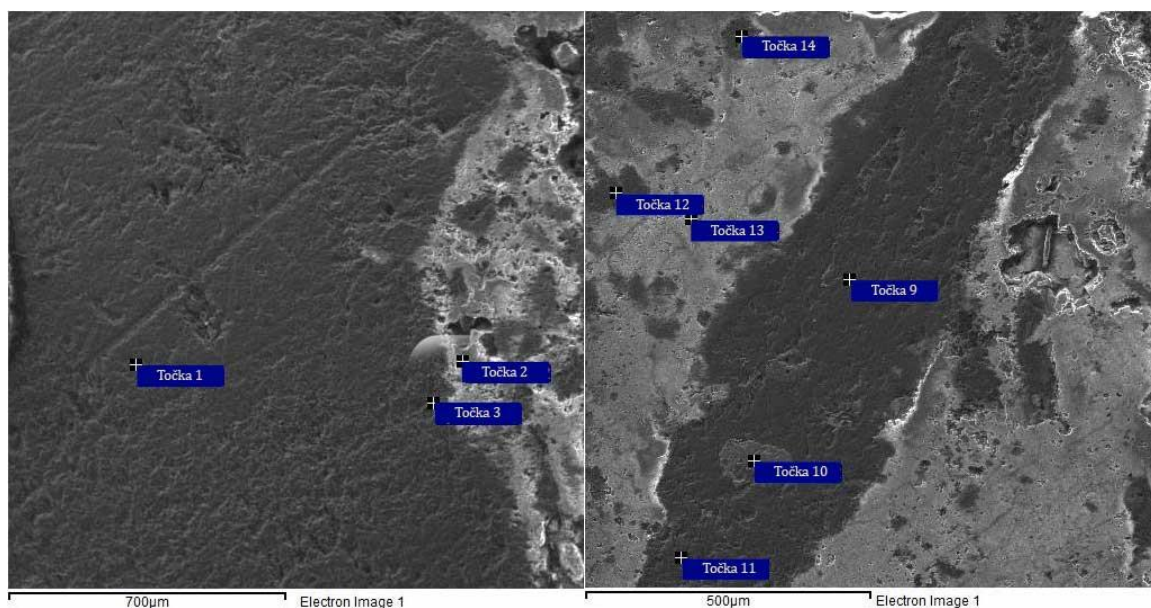
Slika 64. BSE slike uzorka VS2; lijevo: sericit (tamno područje), kalcit (bijela područja unutar K-feldspata) i albita (sivo područje desno od K-feldspata); desno:biotitizirani amfibol (Tamna područja unutar zrna) i karbonati (svijetla područja unutar biotitiziranog amfibola)

VS5 – dobiveni podatci (Tab. 7) pokazuju da klorit imaju podjednake udjele magnezija i željeza u strukturi, uz veoma male udjele natrija i kalcija; čisti muskovit i fengitični (magnezijski) muskovit, te prisutnost kvarca, K-feldspata, albita i kalcita (Sl. 65).



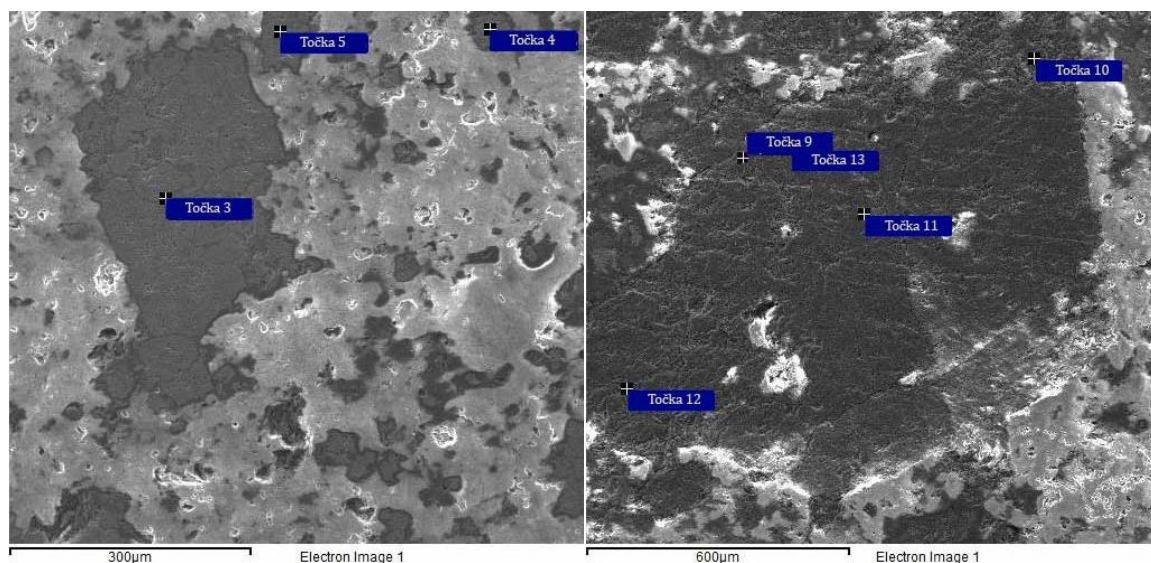
Slika 65. BSE slike uzorka VS5; lijevo: sericitizirani albit (tamno područje) i kvarc (svijetla područja); desno: kloritizirani amfiboli (tamna zrna) i kalcit (svijetla polja unutar kloritiziranih amfibola)

VS6 – dobiveni podatci (Tab. 7) pokazuju da kloriti imaju veći udio magnezija naspram željeza u strukturi, uz manje udjele kalcija, te prisutnost magnetita, pirita, K-feldspata, albita (Sl. 66) i kvarca



Slika 66. BSE slike uzorka VS6; lijevo: albit (tamno područje) i kvarc (svijetlo područje); desno: kloritizirani amfibol (tamno zrno), magnetit (tamno ali svijetlije zrno unutar kloritiziranog amfibola i kvarc u matriksu (svijetlo područje)

VS18 - dobiveni podatci (Tab. 7) pokazuju prisutnost željezovitog dolomita, kvarca i fengitičnog (magnezijskog) muskovita (Sl. 67).

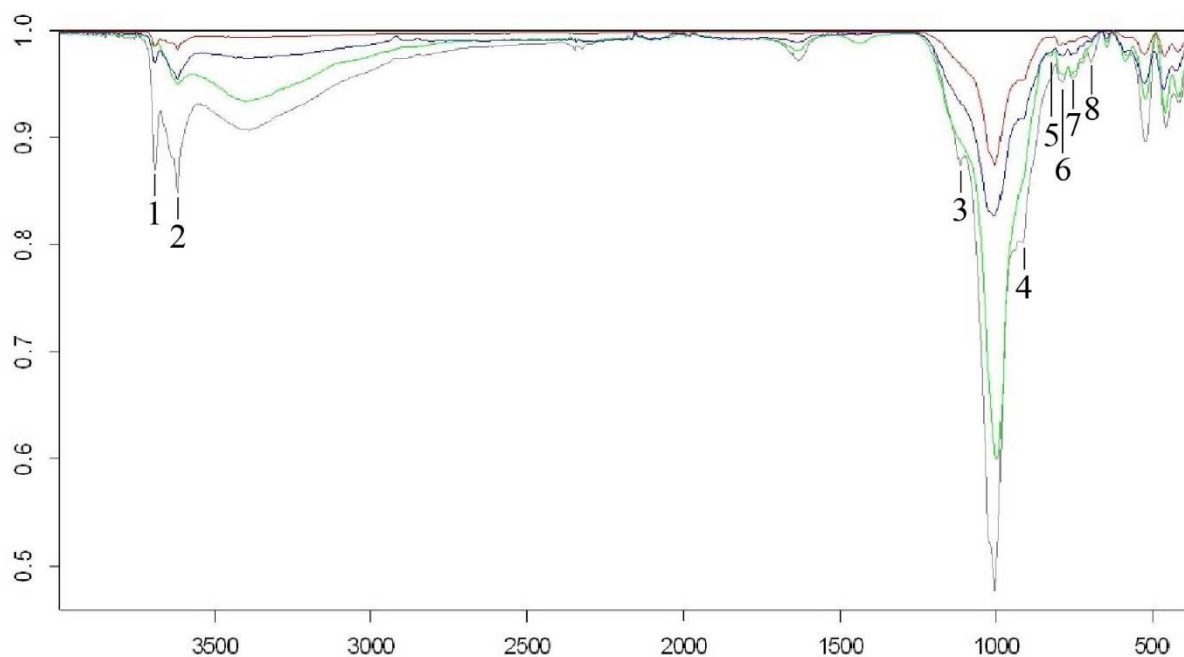


Slika 67. BSE slike uzorka VS18; lijevo: magnetit (tamna zrna) i kvarc u matriksu (svijetla područja); desno: sericitizirani plagioklas (tamno zrno) i kvarc (svijetla područja)

Također pokazuju prisutnost magnetita s manjim udjelima kalcija, silicija, aluminija i magnezija (Sl. 67), što može upućivati na prisutnost neke druge faze unutar magnetita.

6.5 IR spektroskopija

U svim uzorcima je određena prisutnost kaolinita prema karakterističnim apsorpcijskim vrpčama vezanih uz rastezanje OH strukturnih skupina na 3660cm^{-1} i 3620cm^{-1} (Sl. 68; Prilog. II; Russell i Fraser, 1994). Uzorak sa najviše kaolinita je VS3, dok ga uzorci VS18 i VS6 imaju nešto manje, a uzorak VS19 ima iznimno malu do nezamjetnu količinu kaolinita. Osim kaolinita, u dijelu uzoraka se sa sigurnošću mogu odrediti i druge faze poput kvarca i illita (Prilog II. i Sl. 68.), prema njihovim karakterističnim apsorpcijskim vrpčama (Russell i Fraser, 1994). Očigledno je da su u uzorku prisutni i drugi minerali, no oni se ne mogu sa sigurnošću odrediti radi preklapanja apsorpcijskih vrpca, što je posljedica višefaznog uzorka. U uzorku su faze dominantno dioktaedrijskog tipa, što se može vidjeti iz izraženih apsorpcijskih vrpca oko 460 cm^{-1} i 527 cm^{-1} (Prilog. II; Russel i Fraser, 1994).

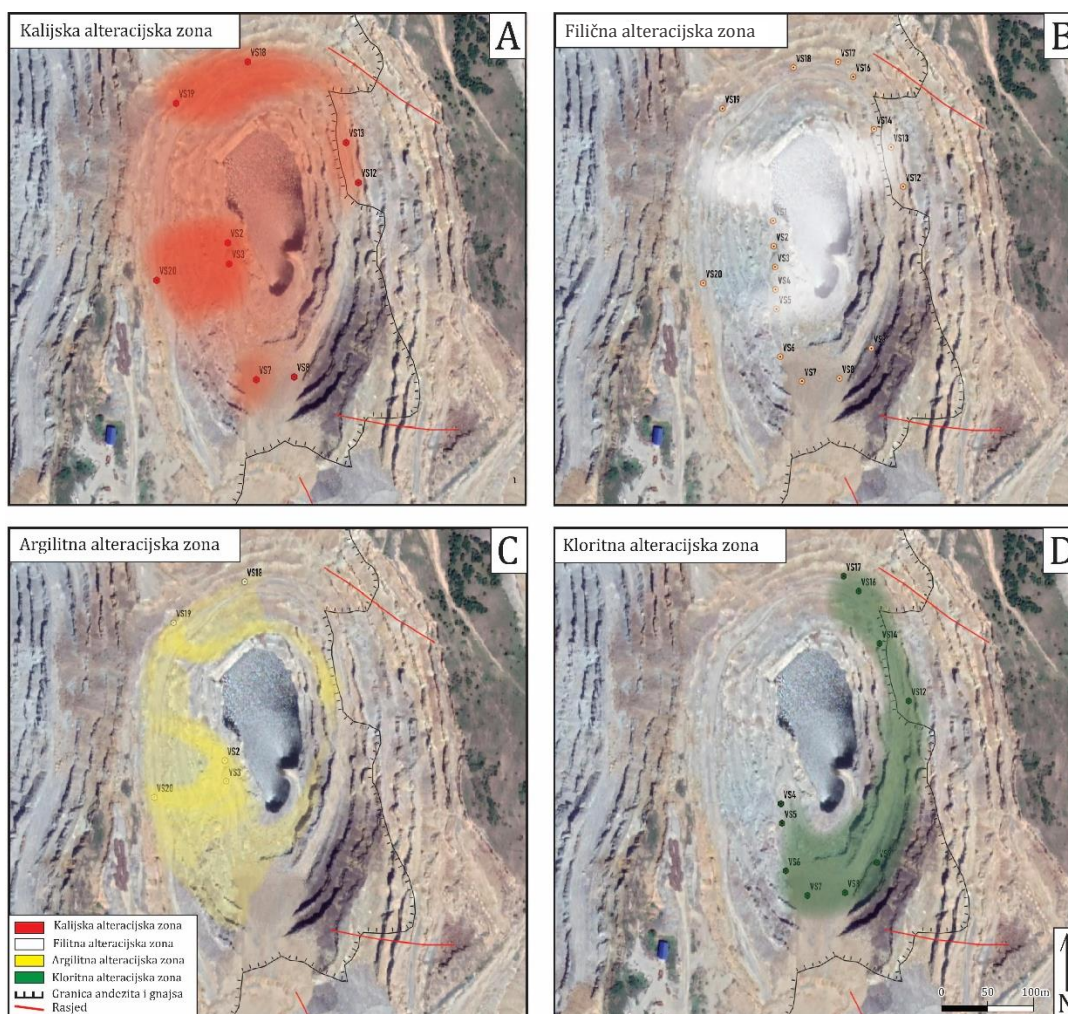


Slika 68. Apsorpcijski spektri uzoraka VS3 (Crno), VS6 (Zeleno), VS18 (Plavo) i VS19 (Crveno); apsorpcijske vrpce 1, 2, 3, 4, 6 i 7 pripadaju kaolinitu, 5 i 7 pripadaju illitu, a 8 pripada kvarcu

7. Diskusija

Analizom i sakupljanjem uzoraka iz otvorenog kopa rudnog tijela Vršničke intruzije, nastojalo se u što većoj mjeri determinirati i opaziti tipične parageneze i asocijacije minerala nastalih prilikom određenih hidrotermalnih faza u evoluciji porfirnog sustava rudnog tijela i intruzije Vršnik, te naposljetku i cijelog porfirnog ležišta Bučim.

Na temelju opaženih alteracija (Prilog III), žila (Prilog IV) i određenih faza (Prilog V) unutar uzoraka, određena su četiri tipa alteracijskih zona: kalijska, flišna i argilitna te kloritna (Sl. 69).

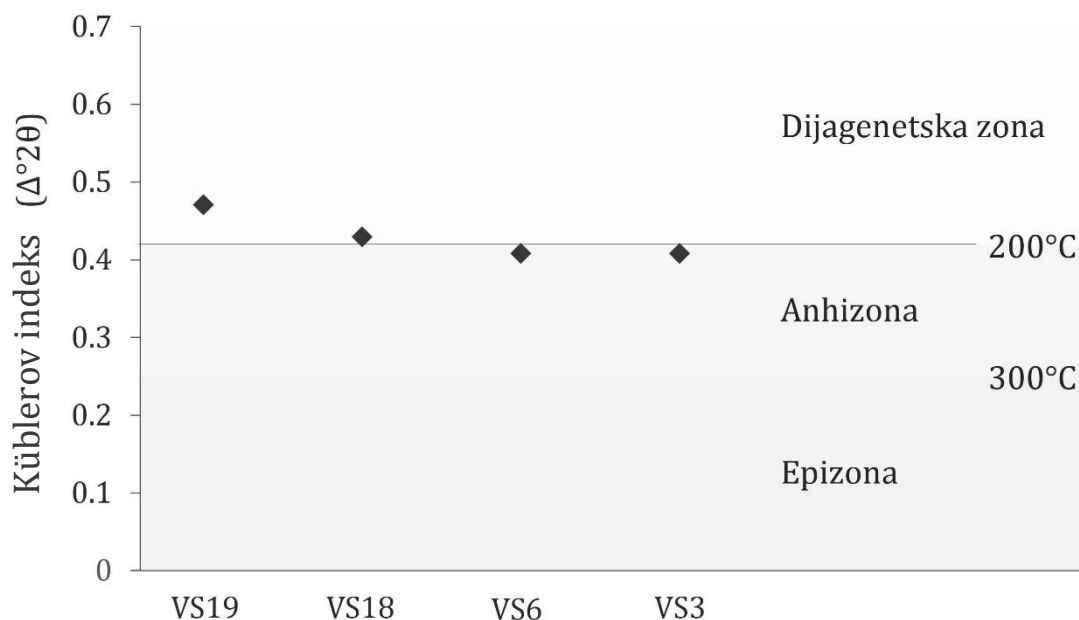


Slika 69 Prikaz rasprostriranja sva četiri tipa utvrđenih alteracijskih zona; A – točke predstavljaju uzorke s hidrotermalnim biotitom ili biotitnim žilama, B – točke predstavljaju uzorke sa sericitiziranim plagioklasima, C -točke predstavljaju uzorke s kaolinitom, D – točke predstavljaju uzorke s kloritiziranim mafičnim mineralima

Kalijska alteracijska zona je na području ovog rudnog tijela (slika 69a) određena analizom uzoraka VS2, VS3, VS7, VS8, VS12, VS13, VS14, VS16, VS19 (Sl. 11, 12, 16, 17, 19 i 23), a predstavljena je s nekoliko različitih procesa izmjene. Izmjenom amfibola u biotit (mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27, VS7 – Sl. 33, VS8 – Sl. 34 i 36, VS16 – Sl. 41, VS19 – Sl. 42 i VS20 – Sl. 44; snimka SEM-om uzorka VS2 – Sl.64), kristalizacijom hidrotermalnog biotita u matriksu andezita (mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27 i 28, VS14 – Sl. 40, VS19 – Sl. 42 i VS20 – Sl. 43) i djelomičnom sericitizacijom plagioklasa (mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27, VS7 – Sl. 32, VS8 – Sl. 34, VS16 – Sl. 41 i 46). Od žila su prisutni tipovi EB (mikroskopski preparati uzoraka VS12 – Sl. 39, VS14 – Sl. 42 i VS16 – Sl. 43) i B, žile siderita, pirita i kvarca (uzorak VS19 – Sl. 25), a u nekim uzorcima su i diseminirana zrna magnetita (VS2 i VS18 – Sl. 67; Tab. 7). Žična parageneza B žila u ovom slučaju se sastoji od kvarca i pirita (uočeno na terenu). Za karbonate iz kalijske alteracijske zone (Sl. 64) je EDS analizom pokazato da se sastoje primarno od željeza, kalcija i magnezija te podređeno mangana (Tab. 7), što se podudara s visokotemperaturnim karakterom ove alteracijske zone (Corbett i Leach, 1997). Kalijska alteracijska zona predstavlja najraniju fazu hidrotermalne alteracije u ovom dijelu vršničke intruzije. Prema rasprostiranju hidrotermalnog biotita i EB žila te vidljive jasne zamjene biotita kloritom u dijelu uzoraka (mikroskopski preparati uzoraka VS7 – Sl. 32 i VS8 – Sl. 34 i 36), gotovo sigurno je većina otvorenog kopa bila zahvaćena kalijskom alteracijskom zonom (Sl. 69a) u inicijalnim fazama porfirnog sustava.

Filična alteracijska zona (Sl. 69b) je određena analizom uzoraka VS1, VS3, VS4, VS5, VS12 i VS13 (Sl. 10, 12, 13, 14 i 19) te je predstavljena potpunom sericitizacijom plagioklasa (uzorak VS1 – Sl. 12, uzorak VS5 – Sl. 16; mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27 i VS5 – Sl. 30), potpunom do djelomičnom sericitizacijom K-feldspata (uzorak VS1 – Sl. 12; mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27, VS5 – Sl. 30) i mjestimično prisutnim D tipom žila (mikroskopski preparat uzorka VS13 – Sl. 39; Prilog IV) koje nedvojbeno svrstavaju uzorak u ovu alteracijsku zonu. Popratne procesi su zamjena amfibola kvarcem (mikroskopski preparat uzorka VS3 – Sl. 27) i silicifikacija (mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27 i VS20 – Sl. 46). XRPD analizom uzoraka iz filične alteracijske zone potvrđena je prisutnost muskovita koji je glavni produkt sericitizacije plagioklasa i K-feldspata u uzorcima VS3, VS4, VS5 i VS12 (Sl. 48, 49, 50 i 54). Prema dobivenim vrijednostima Küblerovog indeks (uzorak VS3, Tab. 6), ova alteracijska zona je nastala u uvjetima anhimetamorfne zone, između temperatura od 200° do 300°C (Sl. 70). Illit je najvjerojatnije

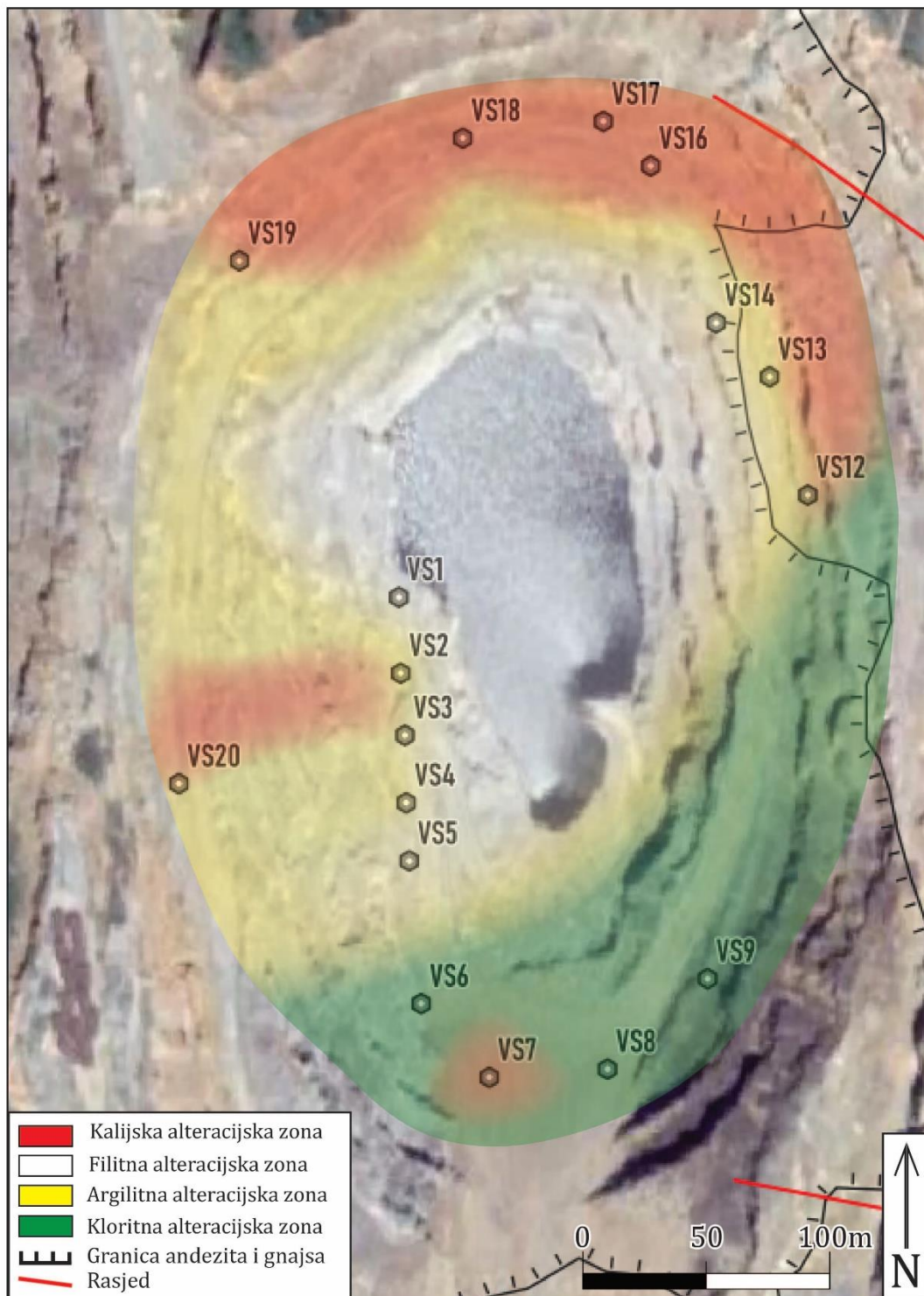
porijeklom iz sericita. Tipične D žile te žilice muskovita, su opažene jedino u jedinici gnajsa (uzorak VS12 – Sl. 36 i VS13 – Sl. 37). Stijene iz zahvaćene filičnom alteracijom su izrazito izmijenjenog i izbijejenog matriksa (uzorci VS1 - Sl. 12, VS3 Sl. 14 i VS5 Sl. 16).



Slika 70. položaj uzoraka VS3, VS6, VS18 i VS19 unutar metamorfnih zona, prema dobivenim vrijednostima Küblerovog indeksa

Argilitna alteracijska zona (Sl. 69c) nastaje nakon filične alteracije, na što upućuje „overprint“ sericitiziranih plagioklasa zelenkastim glinovitim agregatom, karakterističan za argilitnu alteraciju, a primjećen je i utvrđeno u različitim razmjerima kod uzoraka VS1, VS2, VS3, VS5, VS6, VS7, VS8, VS18, VS19 i VS20 (Sl. 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 24, 25, 26). Iz vrijednosti Küblerovog indeksa (uzorci VS18 i VS19, Tab. 6) određena je pripadnost ove alteracijske zone dijagenetskoj zoni, to jest, temperaturi nastanka ispod 200°C (Sl. 70), što se poklapa s dobivenim temperaturnim rasponom ove alteracije u ostalim porfirnim ležištima (Corbett i Leach, 1997). Tipična značajka koja nedvojbeno svrstava uzorak u ovu alteracijsku zonu je prisutnost kaolinita, koji je potvrđen IR spektroskopijom u uzorcima VS3, VS18 i VS19 (Sl. 68; Prilog II), a prateće značajke su alteracija sericita u glinoviti agregat ustanovljen i na mikroskopskim preparatima u uzorcima VS8 i VS19 (Sl. 34, 35 i 42). Glinoviti agregat koji nastaje u ovoj izmjeni se sastoji najvjerojatnije od smektita i illita, što se da zaključiti iz njihove prisutnosti u uzorcima VS3, VS6, VS18 i VS19, što je utvrđeno analizom orijentiranih preparata glina na rendgenu (Sl. 60, 61, 62 i 63; Tab. 2, 3, 4 i 5).

Kloritna alteracijska zona (Sl. 69d) je utvrđena u uzorcima VS5, VS6, VS7, VS8, VS9, VS12, VS14 i VS17. Na istraživanome dijelu Vršničke intruzije predstavljena je izmjenom svih mafičnih minerala u klorit (Uzorci VS5 – Sl. 16, VS6 – Sl. 17, VS7 – Sl. 18; mikroskopski preparati uzoraka VS5 – Sl. 29 i 30, VS7 – Sl. 33, VS8 – Sl. 34 i 36, VS12 – Sl. 37 i VS14 – Sl. 40; snimka SEM-om uzoraka VS5 – Sl. 65 i VS6 – Sl. 66) te je praćena kristalizacijom kalcita u matriksu uzorka i na mjestu mafičnih minerala (mikroskopski preparati uzoraka VS5 – Sl. 29 i 30, VS6 – Sl. 31 i VS8 – Sl. 34 i 36) uz slabiji intenzitet sericitizacije plagioklasa nego u ostalim alteracijskim zonama (mikroskopski preparat uzorka VS6 – Sl. 31). XRPD analizom potvrđena je prisutnost klorita, koji je jedan od glavnih produkata izmjene u sklopu kloritne alteracijske zone, u uzorcima VS4, VS5, VS6, VS7, VS8, VS9, VS12, VS14 i VS17 (Sl. 50, 51, 52, 53, 54, 55 i 56). Vrijednosti Küblerovog indeksa (Tab. 6) u ovom uzorku smještaju ga u anhimetamorfnu zonu, na temperaturu nastanka između 200° i 300°C (Sl. 70). Na području ove alteracijske zone mogu se pronaći žile hematita, magnetita, pirita i klorita (uzorci VS6 – Sl. 17, VS7 – Sl. 18 i VS9 – Sl. 20; Prilog V). Prostorno gledano ova alteracijska zona se nalazi na mjestu klasične propilitne alteracijske zone (Lowell i Guillebert, 1970; Sillitoe, 2010), no radi potpunog izostanka epidota a prisutnosti klorita i kalcita, određena je kao kloritna alteracijska zona. Za epidot u hidrotermalnim sustavima se pokazalo da mu se termalno polje stabilnosti nalazi između 280-250° i 300°C, a može nastati i na nešto nižim temperaturama ali u tragovima (Elders *i sur.*, 1981; Corbett i Leach, 1997). U jednom uzorku je pronađen epidot u tragovima (mikroskopski preparat uzorka VS8 – Sl. 36), što može ukazivati na prisutnost prijelazne zone iz propilitne u kloritinu alteracijsku zonu u bazi kloritne alteracijske zone, prema modelu opisanome u Sillitoe (2010).



Slika 71. Prikaz razmještaja alteracijskih zona, podloga: google maps

Konstruirana je paragenetska tablica (Sl. 72), prvenstveno prema odnosima i prisutstvu pojedinih faza u uzorcima (Prilog V), te djelomično prema opažanjima iz drugih porfirnih i hidrotermalnih sustava (Elders *i sur.*, 1981; Corbett i Leach, 1997; Sillitoe, 2010), jer je

pojava i nestanak pojedinih minerala, karakterističan za prijelaz iz jednog tipa alteracijske zone u drugi.

	Magmatska	Hidrotermalna				Supergena
		kalijska	filična	argilitna	kloritna	
Hornblenda						
Plagioklas						
K-feldspat						
Biotit						
Kvarc						
Halkopirit						
Magnetit						
Pirit						
Karbonati						
Muskovit						
Klorit						
Illit						
Smektit						
Kaolinit						
Covellit						
Epidot						
Hematit						
Limonit						

Slika 72. Prikaz magmatskih, hidrotermalnih i supergenih parageneza na području rudnog tijela Vršnik

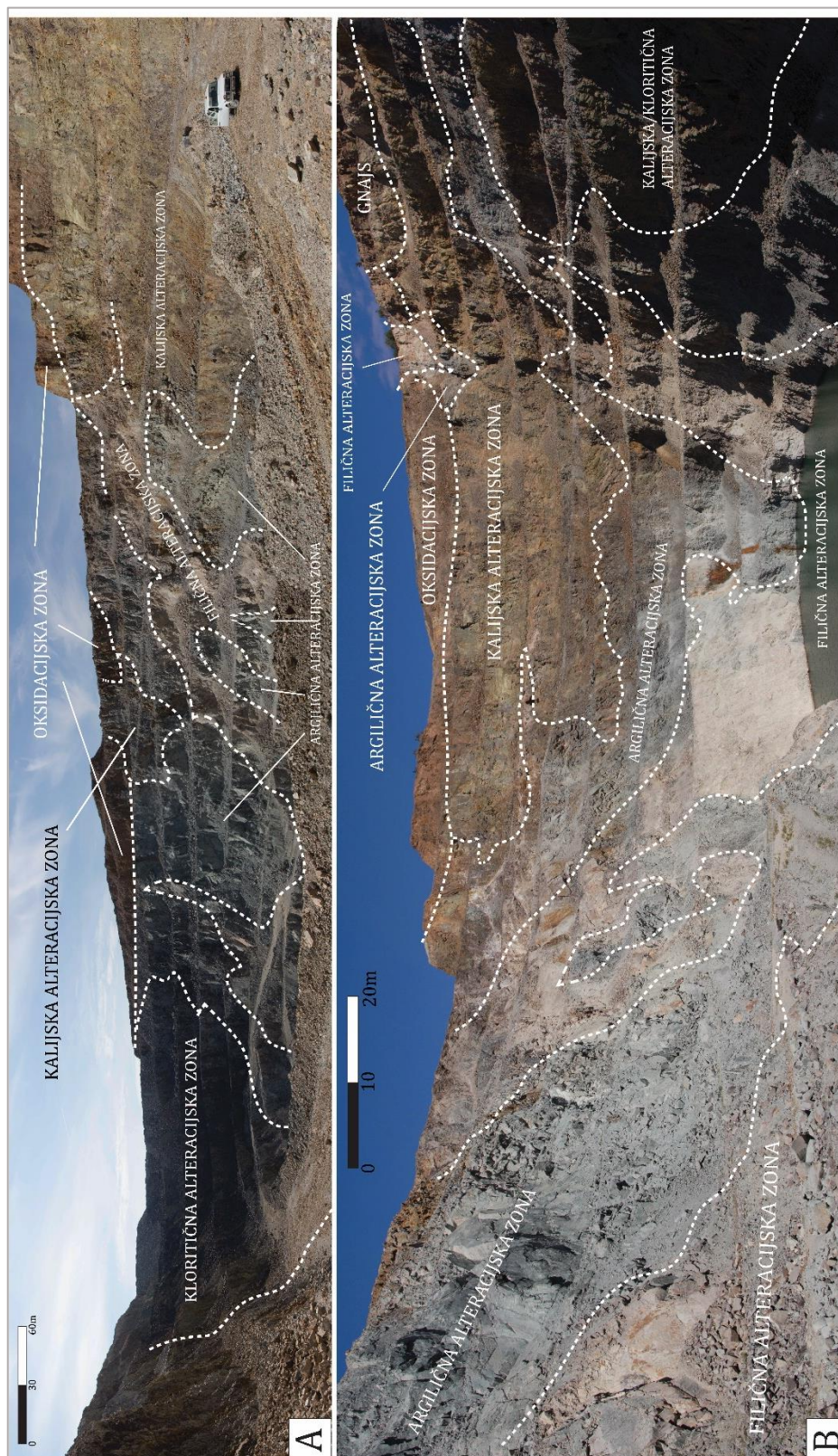
Na području rudnog tijela Vršnik, pojava biotita označava početak nastanka kalijske alteracijske zone (mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27 i 28, VS7 – Sl. 32 i 33, VS8 – Sl. 34 i 36, Sl. VS12 – Sl. 37 i 38, VS14 – Sl. 40, VS16 – Sl. 41, VS19 – Sl. 42 i 43 i VS20

– Sl. 44; XRPD analiza uzorka VS2 – Sl. 47, Prilog V); nestanak biotita, potpuna sericitizacija plagioklasa (uzorak VS1 – Sl. 12, uzorak VS5 – Sl. 16; mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27 i VS5 – Sl. 30) te potpuna do djelomična sericitizacija K-feldspata (uzorak VS1 – Sl. 12; mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27, VS5 – Sl. 30) i silicifikacija (mikroskopski preparati uzoraka VS3 – Sl. 27 i VS20 – Sl. 46) definiraju nastanak filične alteracijske zone, praćenu povećanom kristalizacijom kvarca. Za argilitnu i kloritnu alteracijsku zonu je nemoguće na temelju sakupljenih podataka točno utvrditi međusobni vremenski slijed nastanka, ali je prilikom izrade tablice argilitna odabrana kao ranija alteracijska zona, radi mogućeg nastanka isključivo iz magmatskih hidrotermalnih fluida te nastankom nakon ili za vrijeme nastanka filične alteracijske zone, dok je nastanak kloritne i propilitne alteracijske zone vezan uz razrjeđenje i hlađenje hipersalinih magmatskih fluida ulaskom površinske vode u rubni dio hidrotermalnog sustava, sugerirajući kasniji nastanak u slijedu alteracijskih zona (Sillitoe, 2010). Na području rudnog tijela Vršnik, početak argilitne alteracijske zone je definiran pojavom i obilnošću kaolinita (Sl. 68; Prilog II) praćenom izmjenom sericita u glinoviti agregat illita i smektita (VS1 – Sl. 12, VS2 – Sl. 13, VS3 – Sl. 14, VS5 – Sl. 16, VS6 – Sl. 17, VS7 – Sl. 18, VS8 – Sl. 19, VS18 – Sl. 24, VS19 – Sl. 25 i VS20 – Sl. 26; mikroskopski preparati uzoraka VS18 – Sl. 34 i 35 i VS19 – Sl. 42), dok je nastanak kloritne alteracijske zone definiran izostankom kaolinita, i potpunom izmjenom mafičnih minerala u klorit (Uzorci VS5 – Sl. 16, VS6 – Sl. 17, VS7 – Sl. 18; mikroskopski preparati uzoraka VS5 – Sl. 29 i 30, VS7 – Sl. 32, VS8 – Sl. 34 i 36, VS12 – Sl. 37 i VS14 – Sl. 40; snimka SEM-om uzoraka VS5 – Sl. 65 i VS6 – Sl. 66) praćenom kristalizacijom kalcita (mikroskopski preparati uzoraka VS5 – Sl. 29 i 30, VS6 – Sl. 31 i VS8 – Sl. 34 i 36), a u obje alteracijske zone možemo pronaći illit i smektit (Sl. 60, 61, 62 i 63; Tab. 2, 3, 4, 5; Prilog II i V), no u većoj mjeri unutar argilitne alteracijske zone. Radi uzorkovanja rudnika nakon završetka eksploatacije te nedostupnosti određenih dijelova otvorenog kopa (točnije centralnog dijela, gdje se nalazila hipogena ruda unutar rudnog tijela) nije bilo moguće pronaći i sakupiti uzorke sa bakrenom rudom, već su pronađeni uzorci samo sa žilama i diseminacijama magnetita i pirita, no halkopirit je dodan u paragenetsku tablicu kao glavna hipogena ruda bakra za vrijeme eksploatacije, te je to učinjeno na temelju podataka iz Serafimovski *i suradnici* (2016a), kako bi se pokazala povezanost tipa alteracijske zone i hipogene mineralizacije.

Filična i argilitna alteracijska zona se nalaze u središtu hidrotermalnog sustava, okruženih kalijskom i kloritnom alteracijskom zonom (Sl. 69, 71 i 73), što odgovara modelu sa

središnjim položajem hidrolitnih alteracijskih zona, koje prodiru u kalijску alteracijsku zonu, te su okruženi njome (Seedorf *i sur.*, 2005) i modelu opisanom u Sillitoe (2010, Sl. 5).

Nedostatak propilitne i prisutnost kloritne alteracijske zone pokazuje da se rudno tijelo Vršnik nalazi u plitkom dijelu porfirnog sustava, zajedno uz činjenicu da u fluidnim inkluzijama nije prisutan CO₂ kao zasebna faza (Jurković *i suradnici*, 2019), što ukazuje na mineralizaciju relativno plitko unutar kore.



Slika 73. Prikaz izgleda otvorenog kopa Vršničkog rudnog tijela, uz makroskopsku klasifikaciju alteracijskih zona; A - izgled i položaj alteracijskih zona na južnom i zapadnom krilu otvorenog kopa, B – izgled i položaj alteracijskih zona na sjevernome krilu otvorenog kopa

Magmatizam na području BDBD rudne oblasti je povezan sa kalcijsko-alkalijskim do šošonitnim magmatizmom oligocensko-miocenske starosti. Serafimovski *i suradnici* (1996, 2008, 2016) i Lehmann *i suradnici* (2013) na temelju dobivenih geokemijskih podataka interpretiraju povezanost magmatizma na području BDBD rudne oblasti sa subdukcijskom zonom, no vjerojatnija je povezanost s postkolizijskim, a ne subdukcijskim procesima. Na to upućuje jasna povezanost oligocensko-miocenskog kalcijsko-alkalijskog do šošonitnog magmatizma na području Kosova i Srbije s delaminacijom orogena i post-kolizijskim procesima (Cvetković *i sur*, 2004). Magme nastale u subdukcijskim procesima i delaminacijom orogena te parcijalnim taljenjem plašta imaju slične geokemijske zapise, te ih je teško međusobno razlikovati, što je uzrok inicijalnoj interpretaciji magmatizma na području BDBD oblasti, kao rezultata subdukcijskih procesa.

Kao takvo, porfirno ležište Bučim je nastalo u sklopu postkolizijske faze Wilsonovog ciklusa.

8. Zaključak

- Na području Vršničkog rudnog tijela određena je prisutnost četiri tipa hidrotermalnih alteracijskih zona
 - Kalijska alteracijska zona – prisutnost A, B i EB žila te zamjena mafičnih minerala biotitom, koji predstavlja mineral indikativan za ovu zonu
 - Filična alteracijska zona – izbijeljene stijene sericitiziranih plagioklasa i K-feldspata, mjestimičnom prisutnošću D žila i silicifikacijom mafičnih minerala
 - Argilitna alteracijska zona – asocijacija minerala illita, smektita, klorita i sericita, uz kaolinit kao mineral indikativan za ovu zonu
 - Kloritna alteracijska zona – kloritizirani mafični minerali uz kristalizaciju kalcita i moguću prisutnost žila spekularita i magnetita
- Položaj filične i argilitne alteracijske zone je u središtu sustava, okružene kalijskom i kloritnom alteracijskom zonom
- Nastanak filične i kloritne alteracijske zone na temperaturama između 200°i 300°C te pripadnost epizoni
- Nastanak argilitne alteracijske zone na temperaturama nižim od 200°C te pripadnost dijagenetskoj zoni
- Izostanak propilitne alteracijske zone, što upućuje na plitki položaj istraživanog rudnog tijela unutar porfirnog sustava
- Nastanak porfirnog ležišta Bučim u postkolizijskoj fazi Wilsonovog ciklusa

9. Literatura

Antić, M., Peytcheva, I., von Quadt, A., Kounov, A., Trivić, B., Serafimovski, T., Tasev, G., Gerdjikov, I., Wetzel, A., (2016): Pre-Alpine evolution of a segment of the North-Gondwanan margin: Geochronological and geochemical evidence from the central Serbo-Macedonian Massif. *Gondwana Research*, 36, 523–544.

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.

Bruker (2009): OPUS ver. 6.5, Billerica, Massachusetts, United States

Burchfiel, B.C., Nakov, R., Dumurdzanov, N., Papanikolaou, D., Tzankov, T., Serafimovski, T., King, R.W., Kotzev, V., Todosov, A., Nurce, B., (2008): Evolution and dynamics of the Cenozoic tectonics of the South Balkan extensional system. *Geosphere*, 4, 919–938.

Corbett, G.J., Leach, T.M., (1997): Southwest Pacific rim gold–copper systems: structure, alteration and mineralization. *Short Course Manual*, 5/97 Izd., 69-82.

Cvetković, V., Prelević, D., Downes, H., Jovanović, M., Vaselli, O., Pécskay, Z., (2004): Origin and geodynamic significance of Tertiary postcollisional basaltic magmatism in Serbia (central Balkan Peninsula). *Lithos*, 73, 161–186.

Čifliganec, V., 1993. Rudišta i pojavi na bakar vo Republika Makedonija: tipovi i reonizacija. Specijalno. izd. Univerzitet “sv. Kiril i Metodij Skopje, Rudarko-Geološki fakultet, Štip, 1, 303.

Drew, L., (2005): A Tectonic Model for the Spatial Occurrence of Porphyry Copper and Polymetallic Vein Deposits—Applications to Central Europe, USGS Scientific

Elders, W.A., Hoagland, J.R., McDowell, S.D., Cobo, J.M., (1981): Hydrothermal mineral zones in the geothermal reservoir of Cerro Prieto. *Geothermics*, 10, 3–4, 245–253

ICDD (2004): Powder Diffraction file, PDF-2 Database Sets 1-46, Pennsylvania.

Jaboyedoff, M., Bussy, F., Kübler, B., Thelin, P., (2001): Illite „crystallinity“ revisited. *Clays and Clay Minerals*, 49, 156–167.

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, 15-23, 57-63.

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.

Kisch, H. J., (1991): Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 665–670.

Kübler, B. (1967): La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. U: Etages tectoniques, Colloque de Neuchâtel 1966, Edition de la Baconnière, 105–121.

Lehmann, S., Barcikowski, J., Von Quadt, A., Gallhofer, D., Peytcheva, I., Heinrich, C.A., Serafimovski, T., (2013): Geochronology, geochemistry and isotope tracing of the Oligocene magmatism of the Buchim-Damjan-Borov Dol ore district: Implications for timing, duration and source of the magmatism. *Lithos*, 180–181, 216–233.

Lezzerini, M., Sartori, F., Tamponi, M., (1995): Effect of amount of material used on sedimentation slides in the control of illite „crystallinity“ measurements. *European Journal of Mineralogy*, 7, 819–824.

Leonard, D.N., Chandler, G.W., Seraphin, S. (2012): Scanning Electron Microscopy, 231-243. U E.N. Kaufmann (2012): *Characterization of Materials*, Wiley-Interscience, 1, 1424.

Lowell, J.D. and Guilbert, J.M. (1970): Lateral and Vertical Alteration-Mineralization Zoning in Porphyry Ore Deposits. *Economic Geology*, 65, 373-408.

Marchev, P., Raicheva, R., Downes, H., Vaselli, O., Chiaradia, M., Moritz, R., (2004): Compositional diversity of Eocene-Oligocene basaltic magmatism in the Eastern Rhodopes, SE Bulgaria: Implications for genesis and tectonic setting. *Tectonophysics*, 393, 301–328.

Panalytical (2004): X'Pert HighScore Plus, version 2.1, Almelo, Nizozemska

Pamić, J., Tomljenović, B., Balen, D., (2002): Geodynamic and petrogenetic evolution of Alpine ophiolites from the central and NW Dinarides: An overview. *Lithos*, 65, 113–142.

Robb, L., 2005. *Introduction to ore-forming processes*, 1 izd., Blackwell publishing, 106-108, 373.

Robertson, A.H.F., Trivić, B., Derić, N., Bucur, I.I., (2013): Tectonic development of the Vardar ocean and its margins: Evidence from the Republic of Macedonia and Greek Macedonia. *Tectonophysics*, 595–596, 25–54.

Russell, J.D., Fraser, A.R., (1994): Infrared methods, u: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Method*, 1 izd., Springer Netherlands, 11-67.

Saccani, E., Bortolotti, V., Marroni, M., Pandolfi, L., Photiades, A., Principi, G., (2008): The Jurassic association of backarc basin ophiolites and calc-alkaline volcanics in the

Guevgueli complex (northern Greece): Implication for the evolution of the Vardar zone. *Ofioliti*, 33, 209-227

Schmid, S.M., Fügenschuh, B., Kounov, A., Mañenco, L., Nievergelt, P., Oberhänsli, R., Pleuger, J., Schefer, S., Schuster, R., Tomljenović, B., Ustaszewski, K., van Hinsbergen, D.J.J., (2020): Tectonic units of the Alpine collision zone between Eastern Alps and western Turkey. *Gondwana Research*, 78, 308–374.

Seedorff, E., Dilles, J.H., Proffett, J.M.J., Einaudi, M.T., Zurcher, L., Stavast, W.J.A., Johnson, D.A., Barton, M.D., (2005): Porphyry Deposits: Characteristics and Origin of Hypogene Features. *Society of Economic Geologists*, 251-298.

Serafimovski, T., Čifliganec, V., Janković, S., Boev, B., (1996): Plate tectonic aspects of the Alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan region, u: UNESCO IGCP Project No. 356. University of Mining and Geology „St. Ivan Rislki“, Sofija, 63–74.

Serafimovski, T., Stefanova V., Nedelkov R., Kovačev V. (2006): Petrologic and geochemical characteristics of the volcanic rock sin the Buchim district. *Geologica Macedonica*, 20, 1-11.

Serafimovski, T., Dolenc, T., Tasev, G., Rogan, N., Dolenc, M., (2008): The composition of major minerals from the Buchim porphyry deposit, Republic of Macedonia, 22, 17–26.

Serafimovski, T., Bartuskij, V., Filev, K., Tasev, G., (2013a): Cu-Au valorization from poorly mineralized ore bodies in the Buchim copper mine, Eastern Macedonia, u: 13th SGEM GeoConference on Science and Technologies In Geology, Exploration and Mining, Conference Proceedings. 381-388.

Serafimovski, T., Tasev, G., Stefanova, V., (2013b): Rare Mineral Phases Related With Major Sulphide Minerals in the Buchim Porphyry Copper Deposit, R. Macedonia. *Geologica Macedonica*, 54, 43–54.

Serafimovski, T., Filev, K., Tasev, G., Gjorgjiev, L., (2016a): Three types of ore mineralization at the Vrshnik ore body, Buchim copper mine, Republic of Macedonia,

u: 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2016, Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining, 951–958.

Serafimovski, T., Tasev, G., Palinkaš, S.S., Palinkaš, L.A., Gjorgjiev, L., (2016b): Porphyry Cu mineralization related to the small tertiary volcanic intrusions in the Bučim ore deposit, eastern macedonia. *Geologia Croatica*, 69, 101–119.

Sillitoe, R.H., (2010): Porphyry copper systems. *Economic Geology*, 105, 3–41.

Simon, D.E., Anderson, M.S., (1991): Stability of clay minerals in acid. Proceedings of the Western Regional Meeting, SPE – formation damage symposium, održan u: Lafayette, Louisiana, SAD, 7–18.

Skoog, D. A., Leary, J. J. (1992): Principles of Instrumental Analysis (4th edition), Fort Worth, Saunders College Publishing, 700.

Starkey, H.C., Blackmon, P.,D., Hauff, P.L. (1984): The Routine Mineralogical Analysis of Clay-Bearing Samples. U.S. Geological Survey Bulletin 1563, 1-32, Washington.

Stampfli, G.M., Hochard, C., (2009): Plate tectonics of the Alpine realm. *Geological Society Special Publication*, 327, 89–111.

van Hinsbergen, D.J.J., Torsvik, T.H., Schmid, S.M., Mañenco, L.C., Maffione, M., Vissers, R.L.M., Gürer, D., Spakman, W., (2020): Orogenic architecture of the Mediterranean region and kinematic reconstruction of its tectonic evolution since the Triassic. *Gondwana Research*, 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, 429–434.

von Quadt, A., Moritz, R., Peytcheva, I., Heinrich, C.A., (2005): Geochronology and geodynamics of Late Cretaceous magmatism and Cu-Au mineralization in the

Panagyurishte region of the Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie belt, Bulgaria. *Ore Geology Reviews*, 27, 95–126.

Warr, L.N., Ferreiro Mählmann, R., (2015): Recommendations for Kübler Index standardization. *Clay Minerals*, 50, 283–286.

Yanev, Y., Boev, B., Doglioni, C., Innocenti, F., Manetti, P., Pecskey, Z., Tonarini, S., D’Orazio, M., (2008a): Late Miocene to Pleistocene potassic volcanism in the Republic of Macedonia. *Mineralogy and Petrology*, 94, 45-60

Yanev, Y., Boev, B., Manetti, P., Ivanova, R., D’Orazio, M., Innocenti, F., (2008b): Mineralogy of the Plio-Pleistocene potassic and ultrapotassic volcanic rocks from the Republic of Macedonia. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 35–67.

Zlatkin, O., Avigad, D., Gerdes, A., (2017): The Pelagonian terrane of Greece in the peri-Gondwanan mosaic of the Eastern Mediterranean: Implications for the geological evolution of Avalonia. *Precambrian Research*, 290, 163–183.

10. Popis slika

Slika 10. Geografski smještaj ležišta Bučim unutar Sjeverne Makedonije; izvor: google maps.....	1
Slika 1. Prikaz prostorne rasprostranjenosti porfirnih, visokosulfidnih epitermalnih i skarnskih ležišta	3
Slika 2. Prikaz smještaja tri tipa porfirnih ležišta, smještenih u sklopu subdukcijske zone	4
Slika 3. Raspored alteracijskih zona u porfirnim ležištima, modificiran prema Lowell i Guilebert (1970).....	6
Slika 5. Prikaz modela porfirnog sustava sa istaknutim alteracijskim zonama, područje obrubljeno iscrtkanom linijom označava rudno tijelo (Sillitoe, 2010).....	8
Slika 6. Geotektonske jedinice na području Sjeverne Makedonije; SMM – Srpsko-Makedonska masa, VZ – Vardarska zona, PM – Pelagonska masa, K-ZMM – Korab – zapadno makedonska masa. prilagođeno prema Karamata, (2006), Volkov i suradnici (2010).....	11
Slika 7. Metalogenetska zona Leće-Halkidiki; prilagođeno i modificirano prema: Serafimovski i suradnici (2016).....	15
Slika 8. Morfostrukturalna karta BDBD rudne oblasti; 1 fluvijalni sedimenti, 2 riječne terase, 3 proluvij, 4 pliokvartarni sedimenti, 5 latiti, andeziti i kvarc-latiti, 6 nizovi piroklastita, 7 paleogenski fliš, 8 kredni fliš, 9 graniti, 10 serpentiniti, 11 skarn, 12 lapori, 13 muskovitni škriljavci, 14 gnajsevi, 15 glavni rasjedi, 16 sporedni rasjedi, 17 lokalni rasjedi, 18-vulkanska središta, 19 sporedna vulkanska središta, 20 vulkanska grla, 21 ostatci kaldera, 22 pozitivne prstenaste strukture, 23 negativne prstenaste strukture,; tektonski blokovi: A Bučim, B Damjan, C Borov Dol, D Štip, E Radoviški graben; (Volkov i sur., 2010).....	17
Slika 9. Paragenetski slijed u mineralnom ležištu Bučim (Serafimovski i sur., 2016)	19
Slika 10. Intruzije i rudna tijela u ležištu Bučim, 1 - andezit, 2 - amfibolit, 3 - rudno tijelo, 4 - muskovitni škriljavac, 5 - gnajs, 6 - rasjed, 7 - kontura rudnog tijela; modificirano prema Serafimovski i suradnici (2013b).....	20
Slika 11. Položaj točaka uzorkovanja i dozvoljeno područje kretanja; podloga: google maps.....	25
Slika 12. Izgled uzorka VS1 na svježem presjeku	38
Slika 13. Lijevo: uzorak VS2 na svježem presjeku, desno: vanjšina uzorka VS2	39
Slika 14. Izgled uzorka VS3	40
Slika 15. uzorak VS4 kataklazita sa četvrte točke uzorkovanja.....	40

Slika 16. Uzorak VS5 na svježem presjeku	41
Slika 17. Lijevo: žila klorita i spekularita na uzorku VS6, desno: izgled presjeka uzorka VS6 sa šeste točke uzorkovanja	42
Slika 18. Lijevo: uzorak VS7 sa žilom karbonata, klorita i pirita, sredina: uzorak VS7 sa žilom pirita i spekularita, desno: uzorak VS7 i njegov izgled na svježem presjeku	42
Slika 19. Izgled uzorka VS8 na svježem presjeku	43
Slika 20. Uzorak VS9: lijevo: izgled uzoraka na svježem presjeku, desno: set paralelnih žila pirita i kvarca.....	44
Slika 21. Lijevo: izgled uzorka VS12 na svježem presjeku, desno: izgled uzorka VS13.....	44
Slika 22. Lijevo: izgled uzorka VS14, desno: izgled uzorka VS14 na svježem presjeku.....	45
Slika 23. Lijevo: izgled uzorka VS17	46
Slika 24. Izgled uzorka VS18 na svježem presjeku	46
Slika 25. Lijevo: izgled uzorka VS19 i žila siderita, pirita i kvarca, desno: žile siderita, pirita i kvarca na svježem presjeku.....	47
Slika 26. Izgled uzorka VS20 na svježem presjeku	48
Slika 27. Silicificirani fenokristali amfibola sa obrubom hidrotermalnog biotita i različit stupanj sericitizacije sanidina i plagioklasa, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Sa – sanidin, Ser – sericit, Qz – kvarc.....	48
Slika 28. Progresivna izmjena fenokristala plagioklasa u sericit, te zamjene sericita u glinoviti agregat u jezgri fenokristala, uz kristalizaciju biotita unutar izmijenjenih zrna, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Gl – glinoviti agregat, Ser- sericit	49
Slika 29. Kloritizirani fenokristali amfibola uz kristalizaciju kalcita i različit stupanj sericitizacije sanidina i plagioklasa, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Chl - klorit, Sa - sanidin, Ser – sericit.....	50
Slika 30. Fenokristal amfibola izmijenjen u klorit uz kristalizaciju kalcita, te raspršenim manjim zrnima titanita i opakih minerala, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Cal – kalcit, Chl – klorit, Ttn – titanit.....	50
Slika 31. Kloritiziran fenokristal amfibola i različit stupanj sericitizacije sanidina i plagioklasa, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Sa – sanidin, Ser – sericit; cal – kalcit; Chl – klorit.....	51
Slika 32. Sericitizirani fenokristal plagioklasa uz kloritizaciju biotita kristaliziranog u jezgri uzorka, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Chl – klorit, Ser – sericit.....	51

- Slika 33. Fenokristal amfibola izmijenjenog u biotit zamijenjen kloritom i muskovitom, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Chl – klorit, Mus – muskovit, Ser – sericit52
- Slika 34. Dio uzorka sa reprezentativnim razmještajem fenokristala i sekundarnih faza, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Cal – kalcit, Chl – klorit, Gl – glinovita faza, Ser – sericit.....52
- Slika 35. Izmijenjeni fenokristal plagioklasa, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Gl – glinoviti agregat, Ser – sericit, Qz – kvarc53
- Slika 36. Izmijenjeni fenokristali amfibola, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Cal – kalcit, Chl – klorit, Ep – epidot53
- Slika 37. Veći agregat sericita i žila kloritiziranog biotita i opâki minerala, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Ser – sericit54
- Slika 38. Žile muskovita i malobrojna zrna opâki minerala, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Mus – muskovit54
- Slika 39. D žila kvarca i opâkih zrna sa silicificiranim i hidrotermalno izmijenjenim obrubom, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom54
- Slika 40. B žila kvarca i žila biotita i opakih minerala koja ju presijeca te hidrotermalni biotit koji je u lijevom kutu vidnog polja kloritiziran, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Chl – klorit, Qz – kvarc.....55
- Slika 41. Žila biotita i opâkih zrna, sericitiziran fenokristal plagioklasa i fenokristal amfibola izmijenjen u biotit, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – biotit, Ser – sericit55
- Slika 42. Izmjena fenokristala amfibola u biotit djelomice izmijenjenog u glinoviti agregat, izmjena plagioklasa u smjesu sericita i glinovitog agregata i pojava žila euhedralnog kvarca, lijevo: bez uključenog analizatora, desno s uključenim analizatorom; Ap – apatit, Bt – biotit, Gl – glinoviti agregat, Qz – kvarc.....56
- Slika 43. Slabo izmijenjen fenokristal sanidina ispresijecan biotitnim žilicama, s dijelovima izmijenim u sericit ili kalcit, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Sa – sanidin. Qz – kvarc57
- Slika 44. Fenokristali biotita, sericitiziranog plagioklasa i amfibola izmijenjenog u biotit uz naknadnu kristalizaciju kalcita, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Bt – bitoti, Cal – kalcit57
- Slika 45. Fenokristal sanidina blago izmijenjen u sericit i kalcit te veće zasebno zrno agregata kalcita, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Cal – kalcit, Sa – sanidin.....58

Slika 46. Sericitizirani fenokristali plagioklasa, fenokristali sanidina zamijenjeni kalcitom i globula kvarca, lijevo: bez uključenog analizatora, desno: s uključenim analizatorom; Cal – kalcit, Sa- sanidin, Ser – sericit, Qz – kvarc.....	58
Slika 47. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS2	59
Slika 48. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS3	60
Slika 49. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS4.....	60
Slika 50. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS5	61
Slika 51. Difraktogram dobiven snimanjem žile hematita uzorka VS6.....	62
Slika 52. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS8	62
Slika 53. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS9	63
Slika 54. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS11	64
Slika 55. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS14	64
Slika 56. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS17	65
Slika 57. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS18	66
Slika 58. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS19	66
Slika 59. Difraktogram dobiven snimanjem cijelostjenskog uzorka VS20	67
Slika 60. Difraktogrami 2 μ m frakcije uzorka VS3 nakon svih tretmana.....	68
Slika 61. Difraktogrami 2 μ m frakcije uzorka VS6 nakon svih tretmana.....	69
Slika 62. Difraktogrami 2 μ m frakcije uzorka VS18 nakon svih tretmana.....	70
Slika 63. Difraktogrami 2 μ m frakcije uzorka VS19 nakon svih tretmana.....	71
Slika 64. BSE slike uzorka VS2; lijevo: sericit (tamno područje), kalcit (bijela područja unutar K-feldspata) i albita (sivo područje desno od K-feldspata); desno:biotitizirani amfibol (Tamna područja unutar zrna) i karbonati (svijetla područja unutar biotitiziranog amfibola).....	74
Slika 65. BSE slike uzorka VS5; lijevo: sericitizirani albit (tamno područje) i kvarc (svijetla područja); desno: kloritizirani amfiboli (tamna zrna) i kalcit (svijetla polja unutar kloritiziranih amfibola).....	74
Slika 66. BSE slike uzorka VS6; lijevo: albit (tamno područje) i kvarc (svijetlo područje); desno: kloritizirani amfibol (tamno zrno), magnetit (tamno ali svijetlije zrno unutar kloritiziranog amfibola) i kvarc u matriksu (svijetlo područje).....	75

- Slika 47. BSE slike uzorka VS18; lijevo: albit (tamno područje) i kvarc (svijetlo područje); desno: kloritizirani amfibol (tamno zrno), magnetit (tamno ali svijetlije zrno unutar kloritiziranog amfibola i kvarc u matriksu (svijetlo područje).....75
- Slika 68. Apsorpcijski spektri uzoraka VS3 (Crno), VS6 (Zeleno), VS18 (Plavo) i VS19 (Crveno); apsorpcijske vrpce 1, 2, 3, 4 i 7 pripadaju kaolinitu, 5 i 7 pripadaju illitu, a 8 pripada kvarcu.....76
- Slika 69 Prikaz rasprostiranja sva četiri tipa utvrđenih alteracijskih zona; A – točke predstavljaju uzorke s hidrotermalnim biotitom ili biotitnim žilama, B – točke predstavljaju područja sa sericitiziranim plagioklasima, C -točke predstavljaju uzorke s kaolinitom, D – točke predstavljaju uzorke s kloritiziranim mafičnim mineralima77
- Slika 70. položaj uzoraka VS3, VS6, VS18 i VS19 unutar metamorfnih zona, prema dobivenim vrijednostima Küblerovog indeksa79
- Slika 71. Prikaz raspodjele alteracijskih zona.....81
- Slika 72. Prikaz magmatskih, hidrotermalnih i supergenih parageneza na području rudnog tijela Vršnik.....82
- Slika 73. Prikaz izgleda otvorenog kopa Vršničkog rudnog tijela, uz makroskopsku klasifikaciju alteracijskih zona; A - izgled i položaj alteracijskih zona na južnom i zapadnom krilu otvorenog kopa, B – izgled i položaj alteracijskih zona na sjevernome krilu otvorenog kopa84

11. Popis tablica

<i>Tablica 1. Pregled uzoraka i analiza provedenih na pojedinom uzorku.....</i>	<i>29</i>
<i>Tablica 2. Položaj i promjene difrakcijskih maksimuma od interesa kroz različite tretmane u uzorku VS3</i>	<i>68</i>
<i>Tablica 3. Položaj i promjene difrakcijskih maksimuma od interesa kroz različite tretmane u uzorku VS6</i>	<i>69</i>
<i>Tablica 3. Položaj i promjene difrakcijskih maksimuma od interesa kroz različite tretmane u uzorku VS18</i>	<i>70</i>
<i>Tablica 5. Položaj i promjene difrakcijskih maksimuma od interesa kroz različite tretmane u uzorku VS19</i>	<i>71</i>
<i>Tablica 6. Izmjerene i Küblerove vrijednosti Küblerovog indeksa</i>	<i>72</i>
<i>Tablica 7. Kvalitativni i semikvantitativni podatci dobiveni točkastom analizom pomoću EDS detektora na SEM-u za uzorke VS2, VS5, VS6, VS18</i>	<i>72</i>

12. Prilozi

Prilog I. Kartice minerala ICDD-ove PDF-2 baze podataka (ICDD, 2004) korištenih pri interpretaciji difraktograma

Broj kartice	Ime minerala	Formula minerala
01-070-3755, 01-085-0930, 01-083-0539, 00-046-1045, 01-089-8935, 01-078-2135, 03-065-466	Kvarc	SiO ₂
01-075-119, 01-076-0824, 00-022-1212, 00- 001-0705, 00-008-0048, 01-077-0981	K-feldspat	KAlSi ₃ O ₈
01-070-3752, 01-089-1459, 01-072-1245, 01-089-1477, 01-083-1466, 00-009-0466	Plagioklas	(Ca,Na)AlSi ₃ O ₈
01-075-1593, 01-078-2109	Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ OH ₄
03-065-3929, 03-065-3928	Covellit	CuS
00-005-0586	Kalcit	CaCO ₃
00-041-0586	Ankerit	Ca(FeCO ₃) ₂
00-001-1053, 00-024-0072	Hematit	Fe ₂ O ₃
01-073-2409	Dolomit	Ca(MgCO ₃) ₂
00-026-0801, 00-006-0710, 01-089-3057	Pirit	FeS ₂
01-076-1849	Magnetit	Fe ₃ O ₄
00-007-0042, 01-085-2147, 01-086-1385, 00-026-0801	Bijeli tinjac (muskovit, illit)	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂
00-045-1821, 01-079-1270, 00-029-0701, 00-022-0712, 00-003-0063, 00-007-0076	Klorit	(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (Mg,Fe) ₃ (OH) ₆

Prilog II. Apsorpcijske vrpce, pripojene karakteristične veze i gibanja u strukturi minerala, te determinirani minerali, ν – istežanje veze između atoma, δ -svijanje kuta veze između atoma

VS19	VS18	VS6	VS3	Opis	Faza	Oznaka Apsorpcijske vrpce
Valni broj						
			3771			
3693	3694	3696	3693	$\nu(\text{OH})$	Kaolinit	1
3620	3620	3619	3620	$\nu(\text{OH})$	Kaolinit	2
	3382	3404	3392			
	2880					
			2349			
	2289					
		2164				
2109	2113	2105				
		2050				
	1982	1982				
1631	1640	1633	1635			
1444		1441				
			1115	ν Si-O	Kaolinit	3
1004	1007	1000	1004	Si-O		
			942	δ Mg-Al-OH		
			917	δ Al-Al-OH	Kaolinit	4
		826		δ Al-Mg-OH	Illit	5
797				ν Si-O		
	788	787	789	ν Si-O	Kaolinit	6
780				Al-O, van sloja		
754	760	760	758	Al-O-Si	Kaolinit, Illit	7
	725	725				
697	700		696	Al-O, Si-O van sloja	Kvarc	8
642	649	647	647	Al-O, Si-O van sloja		
583	588	587	582			
529	527	523	523	δ Al-O-Si		
463	465	460	458	δ Al-O-Si		
	426					
417		416	416			

Prilog III. Opaženi i determinirani tipovi alteracija u uzorcima

UZORAK	SERICITIZACIJA	PROPILITIZACIJA	BIOTITIZACIJA	KLORITIZACIJA	SMEKTITIZACIJA, KAOLINITIZACIJA
VS2	x		x		x
VS3	x		x		x
VS4	x			x	
VS5	x			x	x
VS6	x			x	x
VS7	x		x	x	
VS8	x	x	x	x	x
VS9	x			x	
VS12				x	
VS13				x	
VS14	x		x	x	
VS16	x			x	
VS17	x			x	
VS18	x		x		x
VS19	x		x		x
VS20	x				x

Prilog IV. Prikaz određenih tipova žila u uzorcima

UZORAK	EB TIP	A TIP	B TIP	D TIP	KLORIT	HEMATIT	KARBONATI
VS2	x						
VS3	x						
VS4		x					
VS5						x	
VS6						x	
VS7			x	x	x	x	x
VS8						x	
VS9							x
VS12	x		x	x	x		
VS13	x		x	x			
VS14	x		x				
VS16	x						
VS17			x				
VS18	x		x	x			x
VS19	x	x	x	x			x
VS20							

Prilog V. prikaz uzoraka s prisutnim fazama, određenim faznom analizom, polarizacijskom mikroskopijom u prolaznom svjetlu, SEM-om i IR spektroskopijom

UZORAK	KVARC	K-FELDSPAT	PLAGIOKLAS	BIOTIT	KLORIT	MUSKOVIT	MAGNETIT	HEMATIT	COVELLIT
VS2	x	x	x	x			x		
VS3		x	x	x	x	x			x
VS4	x	x	x		x	x			
VS5	x	x	x		x	x		x	
VS6	x	x	x		x	x	x	x	
VS7	x	x		x	x	x		x	
VS8	x	x	x	x	x	x		x	
VS9	x	x	x		x		x		x
VS12	x	x		x	x	x			
VS13	x	x		x	x	x			
VS14	x	x		x	x	x			
VS16	x	x	x	x		x			
VS17	X	x	x		x	x			
VS18	X	x	x	x		x	x	x	x
VS19	X	x	x	x	x	x			x
VS20	X	x	x	x		x			
UZORAK	PIRIT	KARBONATI	EPIDOT	SMEKTIT	ILLIT	KAOLINIT	TITANIT	RUTIL	JAROSIT
VS2				x	x	x			
VS3				x	x	x	x		
VS4									
VS5		x		x	x		x		
VS6	X	x		x	x		x	x	
VS7	X		x	x	x				
VS8		x		x	x	x		x	
VS9	x	x			x				
VS12		x							
VS13									
VS14		x			x				
VS16	x								
VS17	x								x
VS18	x	x		x	x	x			
VS19	x			x	x	x			
VS20		x		x	x	x			