Geokemijske karakteristike Fe-skarnskog ležišta Damjan, Republika Makedonija

Kiš, Marta

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:054063

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

MARTA KIŠ

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE Fe-SKARNSKOG LEŽIŠTA DAMJAN, REPUBLIKA MAKEDONIJA

Diplomski rad

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

MARTA KIŠ

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE Fe-SKARNSKOG LEŽIŠTA DAMJAN, REPUBLIKA MAKEDONIJA

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije,
znanstveno polje geologija, grana geologija

Zagreb, 2015.

Zahvaljujem svojim mentorima dr. sc. Sabini Strmić Palinkaš i prof. dr. sc. Ladislavu A. Palinkašu na pruženim mogućnostima, savjetima i konzultacijama, strpljenju i razumijevanju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Todoru Serafimovskom i dr. sc. Goranu Tasevu na gostoprimstvu tijekom boravka u Makedoniji, vođenju po terenu i literaturi.

Zahvaljujem dr. sc. Gabrielli Kiss na pomoći tijekom mog boravka u Budimpešti.

Zahvaljujem djelatnicima Mineraloško-petrografskog zavoda koji su pomogli u pripremi uzoraka i provedenim analizama.

Zahvaljujem svojim roditeljima što su mi omogućili studiranje, imali strpljenja i razumijevanja tijekom istog.

Zahvaljujem prijateljicama i prijateljima. ☺

Sadržaj

1. UVOD 1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 3
3. OSNOVNI GEOLOŠKI PODACI 5
   3.1. Geotektonske jedinice 5
   3.2. Metalogenija 6
      3.2.1. Tethys-euroazijski metalogenetski pojas 6
      3.2.2. Lece-Halkidiki metalogenetska zona 8
      3.2.3. Bučim-Damjan-Borov Dol rudno područje 10
   3.3.Geološka građa rudnog ležišta Damjan 13
4. MATERIJALI I METODE 16
   4.1. Materijali 16
   4.2. Metode 16
      4.2.1. Mikroskopska istraživanja 16
      4.2.2. Rentgenska difrakcija na prahu 16
      4.2.3. Analiza stabilnih izotopa 17
      4.2.4. Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija 17
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 18
   5.1. Mikroskopska istraživanja 18
   5.2. Rentgenska difrakcija na prahu 25
   5.3. Analiza stabilnih izotopa 26
   5.4. Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija 27
6. RASPRAVA 31
   6.1. Paleogenski fliš 32
   6.2. Vulkanske stijene 33
   6.3. Mineralizacija 36
7. ZAKLJUČAK 44
8. LITERATURA 45

Prilozi

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE Fe-SKARNSKOG LEŽIŠTA DAMJAN, REPUBLIKA MAKEDONIJA

MARTA KIŠ

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

Sažetak: Rudno ležište Damjan smješteno je 20 km južno od grada Štipa, Republika Makedonija. Pripada rudnom području Bučim-Damjan-Borov Dol smještenom u Lece-Halkidika metalogenetskoj zoni, na granici Srpsko-makedonske mase i Vardarske zone. Geneza rudnog ležišta vezana je uz prodore oligocenskih andezita u paleogensku flišnu sekvencu. Na kontaktima andezitnih tijela s vapnenačkim članovima sekvence formirani su kalcijski egzoskarnovi, a u hidrotermalnoj fazi odlagana je Fe-ruda. Formiranje skarnskih minerala i odlaganje Fe-rude vršeno je u fazama karakterističnim za postanak skarnskih ležišta. Tijekom izokemijskog metamorfizma rekristalizirane su vapnenačke sedimentne stijene. U prograd noj fazi formirani su tipični skarnski minerali: hedenbergit, andradit i grossular. Retrogradnom alteracijom progradni su minerali hidrotermalno izmijenjeni u smjesu klorita, epidota, karbonata i kvarca. Tijekom ove faze odlagana i Fe-ruda u vidu magnetita i hematita. Iako se magnetit i hematit u ukupnom sastavu ležištu javljaju u omjeru 1:1, magnetit dominira u dubljim dijelovima ležišta te bliže kontaktima s andezitnim tijelima sugerirajući njegov nastanak na višim temperaturama te nižem fugacitetu kisika. Hematit dominira u plićim dijelovima ležišta, ukazujući na pad temperature i/ili porast fugaciteta kisika. U postrudnoj fazi formirane su manje količine karbonata i kvarca.

Ključne riječi: andezit, Bučim-Damjan-Borov Dol rudno područje, fliš, hematit, magnetit, skarn

Rad sadrži: 47 stranica, 41 sliku, 30 tablica, 33 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentori: dr. sc. Sabina Strmić Palinkaš, docentica
prof. dr.sc. Ladislav A. Palinkaš, redoviti profesor

Ocjenjivači: dr. sc. Sabina Strmić Palinkaš, docentica
prof. dr. sc Ladislav A. Palinkaš, redoviti profesor
prof. dr. sc. Mladen Juračić, redoviti profesor

Rad prihvaćen: 13. veljače 2015.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master of Science Thesis

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE DAMJAN IRON SKARN DEPOSIT, REPUBLIC OF MACEDONIA

MARTA KIŠ

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

Abstract: The Damjan ore deposit is situated approximately 20 km south from the town of Štip, Republic of Macedonia. It belongs to the Bučim-Damjan-Borov Dol ore district within the Lece-Chalkidiki metallogenic zone. The mineralization occurs within the Vardar zone, near its contact with the Serbo-Macedonian Massif. The genesis of the deposit, related to the penetration of the Oligocene andesite in the Paleogene flysch sequence, comprises distinctive stages typical for skarn deposits. The stage of the isochemical metamorphism resulted with the limestone recrystallization. The Ca-exoskarn occurs at the contact of andesitic bodies and limestone members of the flysch sequence. The principal prograde minerals include hedenbergite, andradite and grossular. During the retrograde stage prograde skarn minerals were hydrothermally altered into a mixture of chlorites, epidote, carbonates and quartz. The ore mineralization represented by magnetite and hematite was deposited during the retrograde stage as well. Although the bulk magnetite/hematite ratio is about 1:1, magnetite predominates in the deeper part of the deposit and near contacts with andesite bodies, suggesting its formation at a higher temperature and under a lower oxygen fugacity. In contrast, hematite prevails in the shallow portion of the deposit, indicating its deposition at the lower temperature and/or under the higher oxygen fugacity. The postore stage is characterized by the deposition of minor amounts of carbonates and quartz.

Keywords: andesite, Bučim-Damjan-Borov Dol ore district, flysch, hematite, magnetite, skarn

Thesis contains: 47 pages, 41 figures, 30 tables, 33 references

Original in: Croatian

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

Supervisors: Dr. Sc. Sabina Strmić Palinkaš, assistent professor
Prof. Dr. Sc. Ladislav A. Palinkaš, full professor

Reviewers: Dr. Sc. Sabina Strmić Palinkaš, assistant professor
Prof. Dr. Sc. Ladislav A. Palinkaš, full professor
Prof. Dr. Sc. Mladen Juračić, full professor

Thesis accepted: 13th February 2015

1. UVOD

Rudno ležište Damjan je smješteno 20 km južno od grada Štipa (Slika 1.1). Pripada rudnom području Bučim-Damjan-Borov Dol smještenom u južnom djelu Republike Makedonije. Ležište se nalazi oko 5 km jugozapadno od Cu-porfirnog ležišta Bučim. Rudno ležište Damjan, izdvojeno unutar spomenutog rudnog područja smješteno je u Vardarskoj zoni, suturnoj zoni formiranoj zatvaranjem Tethysa krajem jure i početkom krede.



Slika 1.1. Geografski položaj rudnog ležišta Damjan (http://www.freemapviewer.com/hr/map/Karta-Makedonija_1029.html).

Rudno područje Bučim-Damjan-Borov Dol, zajedno s pripradajućim ležištima smješteno je unutar Lece-Halkidika metalogenetske zone, koja se nalazi na granici Srpsko-makedonske mase, a koja je rigidni tektonski blok smješten zapadno od Karpato-Balkanida, koji je tijekom krede bio otočni luk, i Vardarske zone u centralnom djelu Balkanskog poluotoka, te je dio veće Srpsko-makedonske metalogenetske provincije. Metalogenetske karakteristike Balkanskog poluotoka određene su geodinamskom evolucijom Tethys-euroazijskog metalogenetskog pojasa. Tethys-euroazijski metalogenetski pojas formiran je tijekom i nakon mezozoika na prostoru bivšeg Tethyskog oceana duž južnog ruba Euroazije, na njenom kontaktu sa Afro-arabijskom i Indijskom pločom (Janković, 1997).

Ležišta Srpsko-makedonske metalogenetske provincije, samim time i rudnog područja Bučim-Damjan-Borov Dol vezana su uz oligocensko-miocenske, rjeđe pliocenske

vulkansko-intruzivne komplekse kalcijsko-alkalijskog tipa. Tako je i geneza rudnog ležišta Damjan vezana uz prodore oligocenskih andezita u paleogensku flišnu sekvencu. Na kontaktima andezitnih tijela, dajkova i silova s paleogenskom flišnom sekvencom, prvenstveno facijesom vapnenaca, formirani su skarnovi, a u hidrotermalnoj fazi odlagana je željezna ruda. Skarnovi su klasificirani kao kalcijski egzoskarnovi, iako se u manjoj mjeri javljaju i endoskarnovi (Serafimovski, 1982). Orudnjena zona rudnog ležišta Damjan duga je oko 1 km, a široka oko 50 m. Glavni rudni minerali su magnetit i hematit koji se javljaju u jednakim omjerima. Rezerve rudnog ležišta procijenjene su na 10 Mt, s prosječnim udjelom željeza od 35%. Eksploatacija je vršena u periodu od 1968.-1992. godine.

U ovom diplomskom radu prikazane su mineraloške i geokemijske karakteristike skarnova, rudne mineralizacije i stijena odgovornih za mineralizaciju, te vremenske i prostorne faze postanka Fe-skarnskog ležišta Damjan.

Istraživanja su temeljena na:

- određivanju mineralnog sastava i strukturno-teksturnih karakteristika stijena korištenjem mikroskopije u prolaznom svjetlu,
- determinaciji rudnih minerala i određivanju njihovog međusobnog odnosa, te odnosa rudnih i jalovinskih minerala korištenjem mikroskopije u reflektiranom svjetlu, ali i kombinacije mikroskopije u reflektiranom i prolaznom svjetlu,
- određivanjem mineralnog sastava skarnova i produkata njihovih alteracija metodom rentgenske difrakcije na prahu,
- mikrotermometrijskim mjerenjima fluidnih inkluzija, te
- određivanju sastava stabilnih izotopa ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) rudnih i jalovinskih minerala.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Serafimovski (1982) u magistarskom radu opisuje metalogenetske karakteristike Fe-skarnskog ležišta Damjan. Klasificira ga kao kalcijski egzoskarn formiran na kontaktu paleogenskog fliša i oligocenskih andezita. Smatra da je Fe-mineralizacija odlagana nakon skarnizacije i to u miocenu. Definira skarnske, pijelazne skarnsko-hidrotermalne, hidrotermalne i supergene mineralne parageneze. Skarnske čine silikati predstavljenim tipičnim granatima i piroksenima, prijelazne magnetit i spekularit, hidrotermalne također magnetit i spekularit, ali i sulfidi tipa pirita, halkopirita, pirhotina, te limonit i goehtit supergene. Također opisuje tipove alteracija: propilitizaciju, slilicifikaciju, sericitizaciju, kaolinitizaciju, kloritizaciju i dr. kojima su skarnovi bili zahvaćeni u hidrotemalnoj fazi.

Boev et al. (1992) na temelju izotopnog sastava stroncija, koji za vulkanske stijene Damjana iznos 0,706633 smatra da je porijeklo kalcijsko-alkalijskih magmi vezano uz donje djelove kontinentalne kore iznad gornjeg plašta, te da je uslijed kolizije Afričke i Euroazijske ploče došlo da zadebljanja kontinetalne kore i njenog parcijalnog taljenja, odnosno da je magma kontaminirana materijalom iz kontinentalne kore.

Serafimovski et al. (1997), Serafimovski (2000) i Serafimovski & Janković (2000) opisuju rudno ležište Damjan kao jedno od najznačajnijih skarnskih rudnih ležišta, formirano na kontaktu andezitnih dajkova i paleogenskog fliša, u okviru Lece-Halkidiki metalogenetske zone, točnije u okviru Bučim-Damjan-Borov Dol rudnog distrikta.

Stefanova et al. (2004) daje detaljni mikroskopski opis i interpretaciju geokemijskih podataka za vulkanske stijene s područja Damjana. Određuje temperature i pritiske, te dubine tri faze kristalizacije magme.

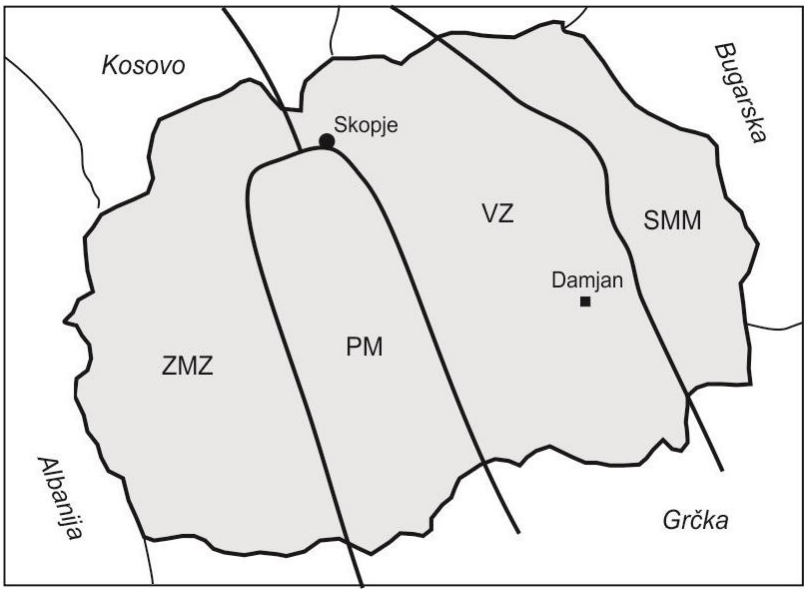
Serafimovski et al. (2010) i Volkov et al. (2010) u okviru definiranja mehanizma formiranja Cu-Au porfirnih ležišta Republike Makedonije daju prikaz rezultata analize elemenata u tragovima vulkanskih stijena, uključujući trahit i latit s područja Damjana, a u cilju određivanja porijekla magme i rudnih metala. Smatraju da je gornji dio rudnog tijela sa Cu-mineralizacijom ležišta Damjan erodiran, zbog čega nema ekonomski značajnih količina Cu u magnetitno-hematitnoj rudi.

3. OSNOVNI GEOLOŠKI PODACI

3.1. Geotektonske jedinice

Geotektonske jedinice Republike Makedonije su: Zapadno-makedonska zona, Pelagonijska masa, Vardarska zona i Srpsko-makedonska masa (Slika 3.1). U okviru ovog poglavlja ukratko će biti opisane dvije geotektonske jedinice unutar kojih su smještene metalogenetske jedinice kojima pripada istraživano rudno ležište Damjan: Vardarska zona i Srpsko-makedonska masa.

Vardarska zona je suturna zona formirana zatvarenjem Tethysa krajem jure i početkom krede. Srpsko-makedonska masa je rigidni tektonski blok smješten zapadno od Karpato-Balkanida, koji je tijekom krede bio otočni luk i koji je pripojen Karpato-Balkanidima (Dimitrijević, 1997).

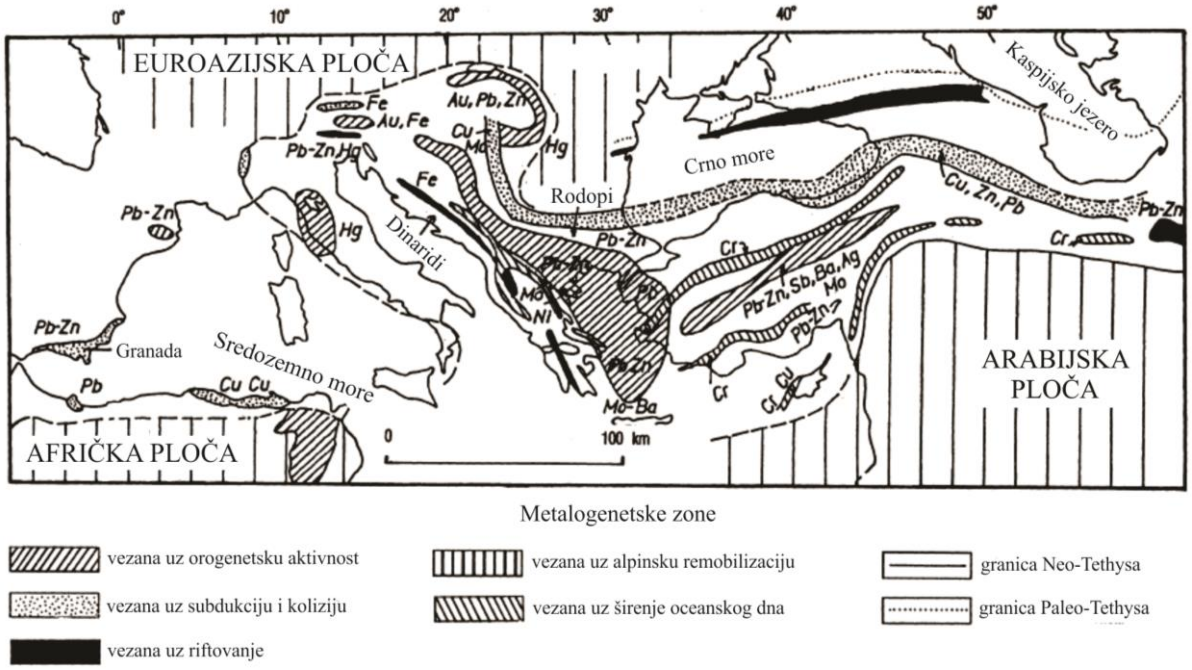


Slika 3.1. Tektonske jedinice Republike Makedonije: ZMZ-Zapadno-makedonska zona, PM-Pelagonijska masa, VZ-Vardarska zona, SMM-Srpsko-makedonska masa (modificirano prema Most, 2003).

3.2. Metalogenija

3.2.1. Tethys-euroazijski metalogenetski pojas

Tethys-euroazijski metalogenetski pojas formiran je tijekom i nakon mezozoika na prostoru bivšeg Tethyskog oceana duž, južnog ruba Euroazije i to na njenom kontaktu s Afro-arabijskom i Indijskom pločom (Janković, 1997). Proteže se u dužini od 10.000 km, od zapadnog Mediterana, kroz Alpe i jugoistočnu Europu, Mali Kavkaz, Hindukuš i Tibet, sve do Burme i jugozapadne Indonezije, gdje se susreće sa Zapadno-pacifičkim metalogenetskim pojasom. Južni dio Balkanskog poluotoka, uključujući Republiku Makedoniju, kao i cijeli Karpato-Balkanidi dio su ovog metalogenetskog pojasa (Slika 3.2).



Slika 3.2. Centralni i istočni djelovi Tethys-euroazijskog metalogenetskog pojasa s prikazanim metalogenetskim zonama (Janković, 1997).

Geotektonska evolucija Tethys-euroazijskog metalogenetskog pojasa vezana je uz formiranje Tethysa, njegovo otvaranje, formiranje otočnih lukova i mikroploča, zatvaranje, sudaranje i spajanje mikroploča, subdukciju oceanske kore, koliziju kontinenata, kontinenata i otočnih lukova, te podvlačenje kontinentalne kore.

Postanak rudnih ležišta i razvoj regionalnih metalogenetskih jedinica na tom području vezan je uz određeno geološko razdoblje i geotektonski položaj.

Od gornjeg perma do sredine trijasa odvijalo se intrakontinentalno riftovanje na sjevernom rubu Gondwane. Lateralnim širenjem kontinentalne kore došlo je do njenog

stanjivanja i formiranja grabena. Tijekom tog razdoblja u tim geotektonskim okolišima formirana su vulkanogena i vulkanogeno-sedimentna ležišta, skarnska ležišta asocirana s vulkansko-plutonskim kompleksima bimodalnog magmatizma, te niskotemperaturna ležišta olova i cinka u karbonatima.

U juri je formirana oceanska kora. Iz tog razdoblja prisutna su mnoga magmatska i vulkanogeno-sedimentna ležišta vezana uz ofiolitne komplekse, prvenstveno u Dinaridima. Jurski ofiolitni kompleks se proteže i kroz Republiku Makedoniju, gdje se javlja u Vardarskoj zoni. Formirani tipovi ležišta u ovakvom tektonskom okolišu su podiformna ležišta kromita, ležišta Ni-Cu-Co sulfida, žile i leće titanom bogatog magnetita, te ležišta bakrenih sulfida i mangana (Janković, 1997).

Zatvaranjem Tethysa krajem jure i početkom krede došlo je do subdukcije oceanske kore pod Europsku ploču, te su tada formirani brojni vulkansko-intruzivni kompleksi najčešće kalcijsko-alkalijskog tipa duž zapadnog luka Karpato-Balkanida. Najvažniji tipovi ležišta iz tih razdoblja, vezani uz vulkansku aktivnost su skarnska, Cu-porfirna, vulkanogeno-hidrotermalna, ležišta Pb-Zn sulfida i epitermalna ležišta zlata i srebra.

Krajem paleogena i početkom neogena u kolizijskim i postkolizijskim geotektonskim okolišima formirana su ležišta Pb-Zn, Sb, As, Au-Cu vezana uz vulkansko-plutonske komplekse kalcijsko-alkalijskog tipa. Kenozojska vulkanska aktivnost obuhvatila je i veliki dio područja Republike Makedonije, te se spomenuti tipovi ležišta na tom i širem području javljaju u 4 tektonske i metalogenetske zone (Serafimovski et al., 2010): magmatska zona sjevernih, sjeveroistočnih i istočnih rubova Dinarida, magmatska zona tektoniziranog centralnog djela Vardarske zone, Lece-Halkidika metalogenetska zona, kojoj priprada i rudno ležište Damajn, te Besna Kobila-Osogovo metalogenetska zona.

Janković (1997) je na prostoru Karpato-Balkanida izdvojio nekoliko većih metalogenetskih jedinica na temelju tipa mineralizacije, asociranih elemenata i minerala, te samog tipa ležišta. Metalogenetske jedinice su: Karpato-balkanska metalogenetska provincija, Zapadno-karpatska, Istočno-karpatska, Apuseni-Krepoljin, Bor-Sredogorje subprovincija, Srpsko-makedonska metalogenetska provincija, te Dinaridsko-helenidske metalogenetske provincije.

Srpsko-makedonska metalogenetska provincija obuhvaća spomenutu Lece-Halkidika metalogentsku zonu u kojoj je smješteno i istraživano rudno ležište Damjan.

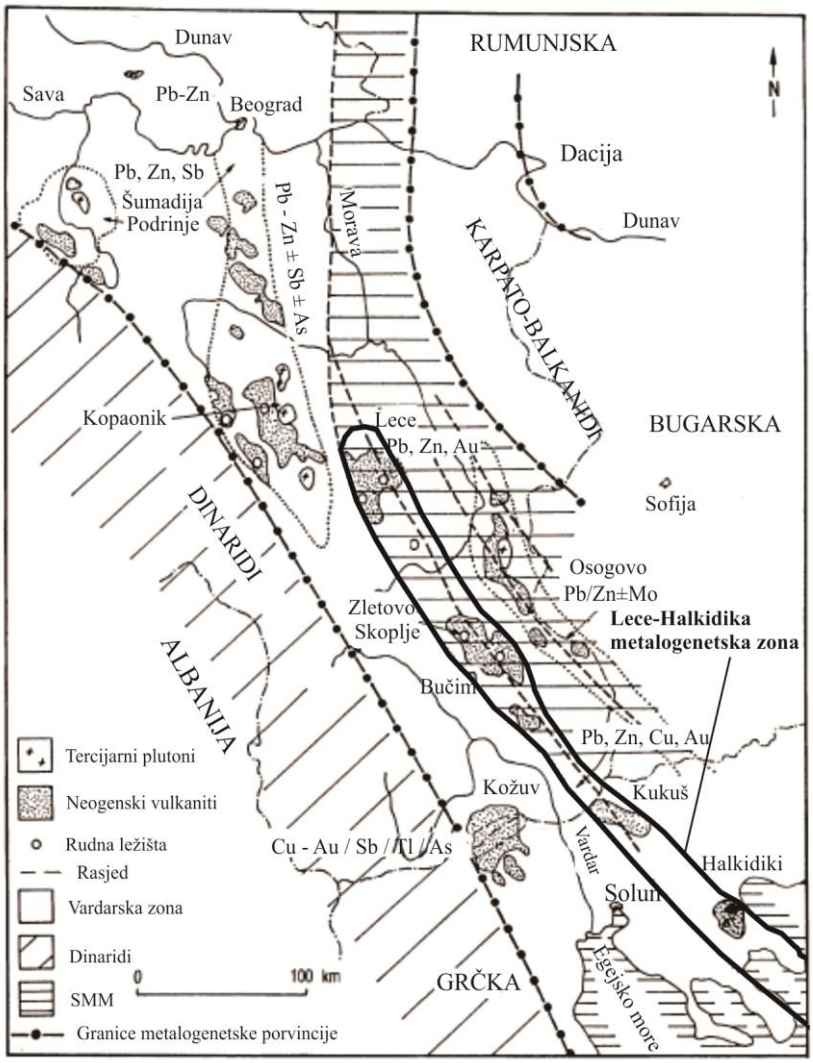
3.2.2. Lece-Halkidika metalogenetska zona

Lece-Halkidika metalogenetska zona smještena je na južnom dijelu Balkanskog poluotoka. Proteže se kroz Srbiju, Makedoniju, Grčku i Tursku u dužini od oko 700 km, idući od Crnog Vrha na sjeveru preko Lece do Halkidike na jugu, te se nastavlja južno iza Halkidike poprijeko Egejskog mora i ponovno dolazi na površinu kod Izmira. Prosječne je širine 30 km. Geotektonski je smještena na kontaktu Vardarske zone na zapadu i Srpsko-makedonske mase na istoku.

Tijekom tercijara spomenute su geotektonske jedinice rasjedane. Duž dubokih rasjeda, pružanja SSZ-JJI došlo je do prodiranja kalcijsko-alkalijskih magmi u više intervala, te su lokalno formirani veliki vulkansko-plutonski kompleksi (Serafimovski et al., 1997; Serafimovski, 1999; Serafimovksi & Janković, 2000). Kalcijsko-alkalijske magme su formirane u postkolizijskim zonama, kao posljedica stanjivanja kontinentalne kore i njenog parcijalnog taljenja, uslijed kolizije Afričke i Euroazijske ploče. Na kontaminaciju magme materijalom iz kontinentalne kore ukazuje izotopni sastav stroncija u rasponu od 0,7063 do 0,7069 (Boev et al., 1992). Vulkansko-plutonski kompleksi ove metalogenetske zone predstavljeni su andezitima, dacitima, trahi-andezitima, kvarc-latitima i latitima, čija apsolutna starost je određena na 37,5 do 16 milijuna godina (Serafimovski et al., 1997).

Regionalne dislokacije kontroliraju poziciju vulkansko-plutonskih kompleksa, ali i granice metalogenetske zone. Rudna ležišta unutar pojedinih metalogenetskih jedinica ove zone protežu se duž zapadnog ruba Srpsko-makedonske mase. Sam raspored rudnih polja i pojedinačnih ležišta je kontroliran pozicijom vulkanskih centara i lokalnim dislokacijama.

Lece-Halkidika metalogenetska zona dio je veće Srpsko-makedonske metalogenetske provincije, te obuhvaća više manjih metalogenetskih jedinica, rudnih distrikta i rudnih polja (Serafimovski et al., 1997): Crni Vrh rudno polje, Lece rudni distrikt, Novo Brdo Bujanovac, Lojane-Nikuštak, Nikuštak rudno polje, Kratovo-Zletovo, Damjan-Bučim-Borov Dol, Kukuš i Istočna Halkidika rudni distrikt (Slika 3.3).



Slika 3.3. Položaj Lece-Halkidika metalogenetske zone unutar Srpsko-makedonske metalogenetske provincije (Janković, 1997).

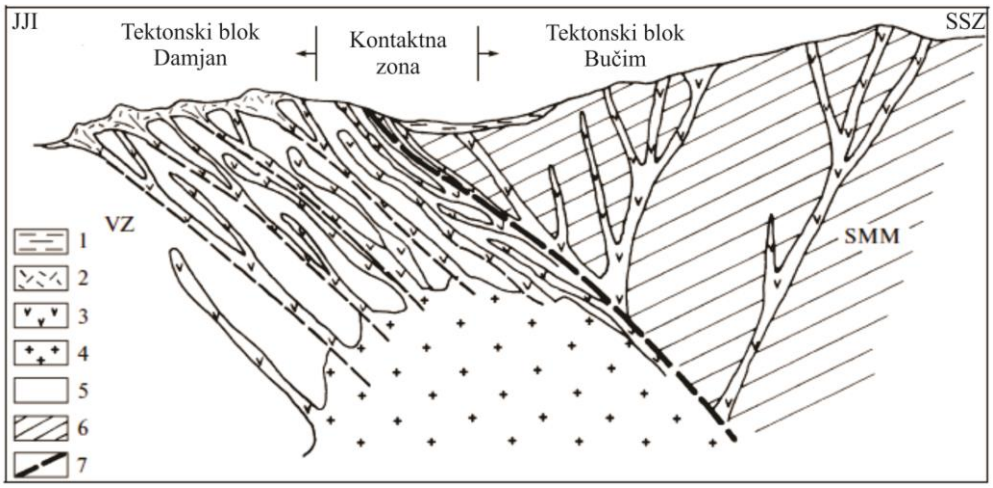
Osnovna metalogenetska karakteristika zone su polimetalna rudna ležišta. Olovo i cink su dominantni metali, a javljaju se bakar, zlato, srebro, željezo, antimon, arsen i lokalno molibden, rjeđe uran, PGE (platinska grupa elemenata), bizmut i živa. Najčešći tipovi ležišta ove zone, s obzirom na mineralni sastav i uvjete postanka su skarnska, porfirna bakrena i hidrotermalno-vulkanogena ležišta (Serafimovski et al., 1997). Skarnska ležišta nisu česta i manje su ekonomske važnosti u odnosu na druge tipove ležišta. Najznačajnije skarnsko ležište je Damjan, formirano na kontaktu oligocenskih andezita i paleogenskog fliša. Porfirna bakrena ležišta karakterizirana su rudnim tijelima malih dimenzija koja sadrže u prosjeku 0,30% Cu. Mineralizacija je vezana uz subvulkanske i hipoabisalne intruzije koje su prodrle u kristalinski masiv Srpsko-makedonske mase. Ležišta često sadrže i ekonomski eksploatabilne količine zlata, što je slučaj sa rudnim ležištem Bučim. Hidrotermalno

vulkanogena ležišta uključuju rudne žile u vulkanitima (rudna ležišta Lece i Zletovo), ležišta olova i cinka u karbonatima (rudna ležišta Novo Brdo i Olympias), epitermalna ležišta antimona i arsena, antimona i žive, antimona i volframa, ali i zlata (rudna ležišta Borov Dol i Zletovo). Mineralizacija u navedenim tipovima ležišta je nepravilna i niskog stupnja (Serafimovski, 1999).

Lece-Halkidika metalogenetska zona, obuhvaća Bučim-Damjan-Borov Dol rudno područje u kojem je smješteno rudno polje Damjan, te je opis rudnog područja prikazan u sljedećem poglavlju.

3.2.3. Rudno područje Bučim-Damjan-Borov Dol

Bučim-Damjan-Borov Dol rudno područje smješteno je u istočnom djelu Republike Makedonije, te u jugozapadnom djelu Lece-Halkidika metalogenetske zone. Površine je oko 150 km^2. Rasjedom pravca pružanja oko 150° podijeljeno je na dva tektonska bloka, tektonski blok Bučim na sjevernom djelu distrikta, koji je dio Srpsko-makedonske mase i južno tektonski blok Damjan koji je dio Vardarske zone (Slika 3.4). Podlogu Damjanskog tektonskog bloka čine prekambrijske i paloezojske metamorfne stijene koje su prekrivene krednim sedimentima, tercijarnim vulkanitima, karbonatnim flišom i konglomeratima. Vulkanske strukture građene su od piroklastičnih i epiklastičnih andezita, rjeđe latita, kvarc-latita i trahita. Određena starost vulkanskih stijena na području Damjana i Borovog Dola je 28,0-26,5 milijuna godina, a andezitni štokovi na području Bučima formirani su prije 27,0-24,5 milijuna godina (Lehmann et al., 2013).



Slika 3.4. Model magmatskog sistema na rudnom području Bučim-Damjan-Borov Dol (Serafimovski et al., 2010). 1-pliocensko-kvartarne stijene, 2-vulkanske stijene, 3-subvulkanska

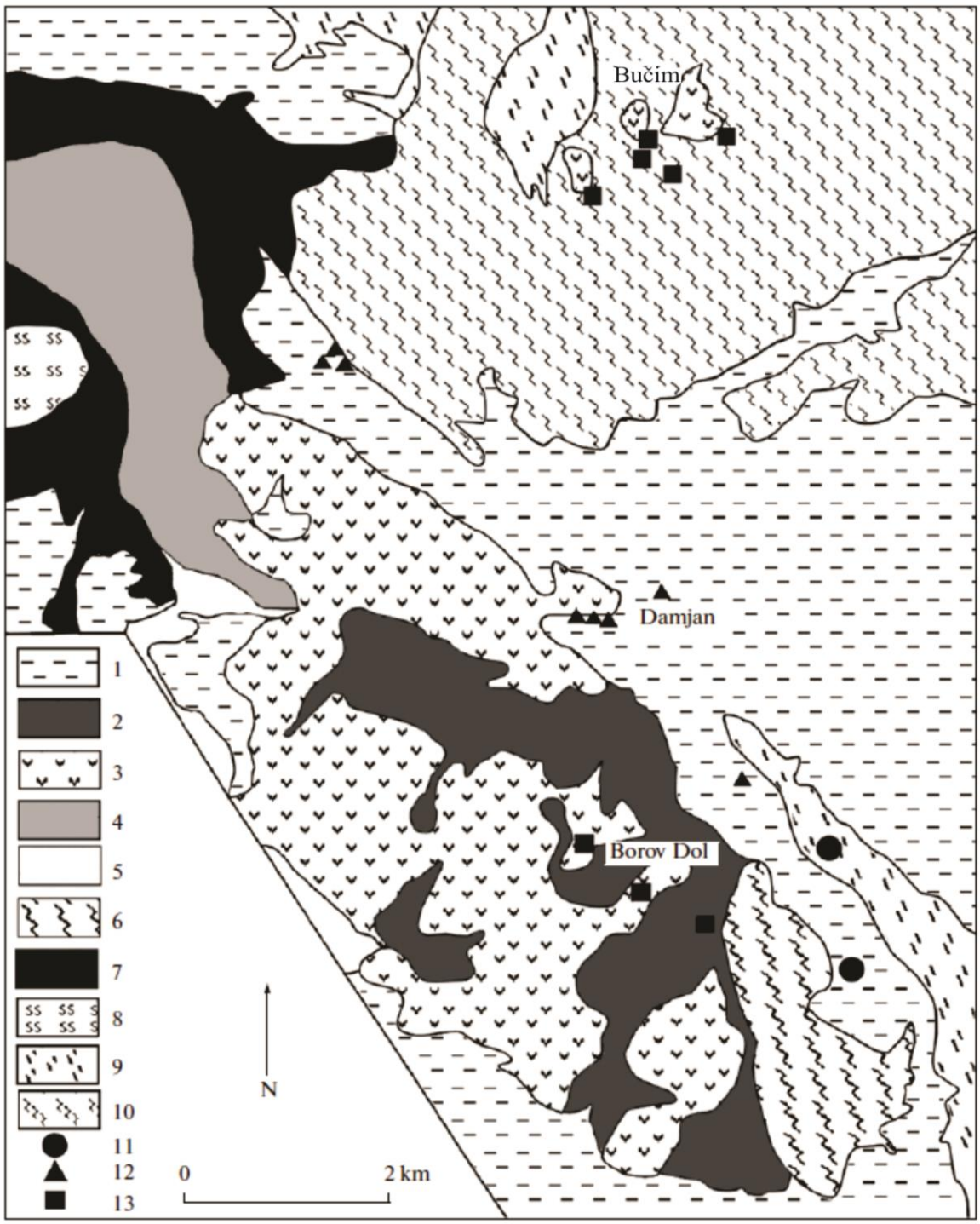
tijela, 4-granitoidi, 5-ultramafiti, granitoidi, kredne i paleogenske stijene Vardarske zone (VZ), 6-gnajs, muskovitni škriljavac i amfiboliti Srpsko-makedonske mase (SMM), 7-rasjed.

Generalno, vulkanska aktivnost je na rudnom području započela krajem oligocena, dok je mineralizacija miocenske starosti. Područje je karakterizirano Fe-skarnskom i Cu-Au porfirnom mineralizacijom u svom centralnom djelu, a u perifernim dijelovima područja javljaju se plitke Pb-Zn žile (Slika 3.5). Mineralizacija na Bučim-Damjan-Borov Dol rudnom području koncentrirana je u tri rudna polja: Bučim, Damjan i Borov Dol (Serafimovski et al., 2010).

Rudno polje Bučim smješteno je u sjevernom djelu rudnog područja u sklopu Srpsko-makedonske mase. Produkti tercijarnog vulkanizma su latiti i trahi-latiti koji se javljaju u obliku dajkova i manjih intruzija, a vulkanske dome i kaldere nisu uočene na površini (Serafimovski et al., 2010; Volkov et al., 2010). Javljaju se manje prstenaste strukture promjera od nekoliko stotina metara do 1,5 km, koje su formirane intruzijom subvulkanskih štokova. Vanjski dijelovi tih struktura su građeni od gnajseva, a u centralnim dijelovima nalaze se latitni štokovi. Slične strukture su raširene i u drugim djelovima rudnog područja. Rudno polje karakterizirano je porfirnom bakrenom mineralizacijom, a najpoznatije takvo ležište je Bučim, po kojem su rudno područje i polje dobili naziv.

Rudno polje Damjan smješteno je u centralnom djelu rudnog područja u Vardarskoj zoni, te je 5 km udaljeno od rudnog ležišta Bučim. Produkti tercijarnog vulkanizma ovdje su predstavljeni andezitnim dajkovima i silovima na čijim kontaktima s paleogenskom flišnom sekvencom, točnije karbonatnim stijenama te sekvence su nastale metasomatske alteracije i mineralizacija. Glavni rudni minerali su magnetit i hematiti koji se javljaju u jednakim omjerima. Ekonomski značajne koncentracije Cu i Au u skarnovima rudnog ležišta Damjan nisu prisutne, za razliku od spomenutog rudnog ležišta Bučim i Borov Dol (Serafimovski et al., 1997).

Rudno polje Borov Dol smješteno je u južnom djelu rudnog distrikta u Vardarskoj zoni (Slika 3.5). Nalazi se na rubnom djelu vulkanske kaldere promjera 5 km, koja je jasno izražena u topografiji terena, te je građena od više doma i depresija. Upravo u jednoj od tih depresija, promjera od 1 do 1,5 km je smješteno i rudno ležište Borov Dol. Rasjedi sjeverozapadnog smjera nagiba kontroliraju raspored neogenskih latitnih i kvarc-latitnih dajkova, nekova i ekstruzija. Rudonosne vulkanske stijene su metasomatski alterirane.



Slika 3.5. Geološka karta rudnog područja Bučim-Damjan-Borov Dol (Serafimovski et al., 2010). 1-paleogenski, neogenski i kvartarni sedimneti i sedimentne stijene, 2-piroklastične stijene, 3-andezit i latit, 4-fliš, 5-karbonatne stijene, 6-karbonatni slejt, 7-granit, 8-serpentinit, 9-muskovitni škriljavac, 10-gnajs, 11-Pb-Zn žilna mineralizacija, 12-Fe-skarnska mineralizacija, 13-Cu-Au porfirna mineralizacija.

3.3. Geološka građa rudnog ležišta Damjan

Litostratigrafske jedinice užeg područja rudnog ležišta Damjan su paleogenska flišna sekvenca, oligocenske vulkanske stijene, mezozojski ultrabaziti, te skarnovi. Opis pojedinih litostratigrafskih jedinica preuzet je od Serafimovskog (1982). Geološka karta rudnog ležišta Damjan nalazi se u Prilogu I.

Paleogenska flišna sekvenca najrasprostranjenija je litostratigrafska jedinica užeg područja rudnog ležišta Damjan. Započinje facijesom bazalnih konglomerata koji postupno prelazi u facijes flišno-tufoznih sedimenata te završava facijesom vapnenaca. Sekvenca je probijena oligocenskim vulkanskim stijenama, a većim djelom i prekrivena izljevima andezita mlađih faza. Na kontaktima tih proboja formiran je skarn s Fe-mineralizacijom. Konglomerati su crvene boje, polimiktni, građeni od valutica škriljavaca, granitoida, kvarca, krednih pješčenjaka, fosilifernih vapnenaca te rjeđe amfibolita i serpentinita, različitih dimenzija. Njihovo taloženje odvijalo se u slatkovodnim bazenima, koji su kasnije povezani s morskim, te se sedimentacija ostalih facijesa sekvence odvijala u marinskim sredinama. Nisu u kontaktu sa mineralizacijom. Osim što se javlja kao baza flišne sekvence, ovaj facijes nalazi se i u višim horizontima, u flišno-tufoznoj seriji, a što je vjerojatno posljedica tektonskih pokreta. Najučestaliji facijes flišno-tufoznih sedimenata paleogenske flišne sekvence čine lapori, gline, pješčenjaci, sitnozrnati konglomerati, tufiti, laporovite gline, laporovit vapnenci i vapnenci. Stijene su sive ili zelenkaste boje, a na prijelazu od bazalnih konglomerata crvene. Prisutnost tufita ukazuje na vulkansku aktivnost koja je započela u paleogenu, a veže se uz Kratovsko-Zletovsko vulkansko područje. Vulkanska aktivnost na području Damjana je mlađa, odvijala se nakon taloženja paleogenskih sedimenata. Glinovito-laporoviti sedimenti ovog facijesa nepogodni su za formiranje skarnova, za razliku od vapnenaca. Facijes vapnenaca čine vapnenci, pjeskovitim vapnenci i kalkarenta, čiji prijelaz prema drugim facijesima je postupan. Kao i drugi facijesi ove sekvence i facijes vapnenaca je probijen oligocenskim vulkanskim stijenama te je na njihovom kontaktu došlo do formiranja skarna, a u hidrotemalnoj fazi do odlaganja Fe-rude. Za formiranje skarnova također su bitne rasjedne zone duž kojih je omogućena cirkulacija hidrotermalnih fluida.

Ultrabaziti na području rudnog ležišta Damjan javljaju se samo na sjevernom dijelu ležišta i to u obliku serpentinske trake. Stijene su nastale serpentinizacijom harzburgita, te su hidrotermalno izmijenjene.

Neogenski vulkaniti na području rudnog ležišta Damjan predstavljeni su andezitima, trahi-andezitima, dacito-andezitima i latitima. Sama vulkanska aktivnost na području rudnog

ležišta je višefazna. Jasno se mogu izdvojiti dva tipa andezita: stariji, krupno-porfirni, alterirani andeziti, koji su odgovorni za rudnu mineralizaciju, te mlađi, postrudni, sitnije porfirni, relativno svježi andeziti koji probijaju orudnjenu zonu i stariju fazu vulkanita. Veći proboji rudonosnog andezita javljaju se u centralnom djelu rudnog ležišta u obliku dajkova pružanja SSZ-JJI, te kao silovi utisnuti između ravnina slojevitosti u palogenskom flišu (Slika 3.6 a). Na kontaktima proboja starijih vulkanita, dajkova i silova s paleogenskom flišnom sekvencom formiran je skarn (Slika 3.6 b).

Skarnovi su klasificirani kao kalcijski egzoskarnovi, iako se u manjoj mjeri javljaju i endoskarnovi. Javljaju se kao izdužena tijela, konkordantna sa članovima paleogenske flišne sekvence i andezitnim tijelima (Slika 3.6 c). Trakaste su teksture, kao i Fe-mineralizacija (Slika 3.6 d), a uočava se i slojevitost. Ta teksturna obilježja su posljedica teksturnih obilježja primarnih stijena paleogenske flišne sekvence, prvenstveno proslojavanja vapnenačkih i laporovito-pjeskovitih članova sekvence. Skarnska zona na području ležišta proteže se u dužini od 1 km, te je širine oko 50 m. Važna je zbog Fe-mineralizacije. Sama rudna tijela prate oblike skarnskih tijela.



Slika 3.6. Fotografije opisanih litostratifrafskih jedinica s područja rudnog ležišta Damjan: a) vulkanske stijene; b) kontakt vulkanskih stijena sa skarniziranim i orudnjenim paleogenskim flišom; c) slojevitost skarnova i Fe-mineralizacije formiranih na račun paleogenske flišne sekvence; d) trakasta struktura Fe-mineralizacije.

4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Materijali

Ukupno su analizirana 32 uzoraka, uključujući uzorke rudonosnog skarna, slabo mineraliziranog skarna, te vulkanskih stijena, prikupljenih na otvorenim profilima rudnog ležišta Damjan. Makroskopski opis uzoraka s popisom provedenih analiza nalazi se u Prilogu II.

4.2. Metode

4.2.1. Mikroskopska istraživanja

Mikroskopija u prolaznom svjetlu korištena je prvenstveno za klasifikaciju i određivanje strukturno-teksturnih karakteristika stijena. Analizirano je 5 uzoraka, a analiza je izvršena na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Pri tome je korišten Prolux polarizacijski mikroskop opremljen s Olympus C-8080 kamerom.

Za identifikaciju i karakterizaciju rudnih minerala te određivanje strukturnih odnosa među njima korištena je mikroskopija u reflektiranom svjetlu. Istraživanja su izvršena na Mineraloškom odsjeku Sveučilišta Eötvös Loránd u Budimpešti. Korišten je Zeiss Axioplan mikroskop opremljen sa Olympus C-5060 kamerom. Ukupno je analizirano 18 uzoraka, od čega je 11 jednostrano poliranih tankih izbrusaka, a 7 rudnih preparata. Rudna mikroskopija je korištena u kombinaciji s mikroskopijom u prolaznom svjetlu u primjeni tankih izbrusaka, a u svrhu određivanja međusobnog odnosa rudnih i jalovinskih minerala.

4.2.2. Rentgenska difrakcija na prahu

Rentgenska difrakcija na prahu (XRD) kristalografska je metoda primjenjena za kvalitativnu faznu analizu uzoraka. Izvršena je na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Za analizu je korišten Phillips PW 3040/60 X'Pert PRO difraktometar za prah (40 kV, 40 mA) sa CuKα monokromatiziranim zračenjem (λ=1,54060 Å) i θ-θ geometrijom. Snimano je područje između 4 i 63° 2θ u koracima od 0,02° 2θ, te uz divergenciju primarne zrake od 0,5°. Ukupno je analizirano 12 uzoraka rudonosnog skarna i slabo orudnjenog skarna.

Računalnom obradom dobivenih rentgenograma u programu X'Pert High Score 1.0B, usporedbom s podacima u bazi podataka, dobiveni su konkretni rezultati analize.

4.2.3. Analiza stabilnih izotopa

Pripremljeni uzorci za analizu stabilnih izotopa analizirani su u Laboratoriju za stabilne izotope Sveučilišta u Lausanni, Švicarska. Prah iz karbonata izdvojen je iz uzoraka pomoću zubarske bušilice, dok su kvarc i magnetit usitnjen do praha u ahatnom tarioniku. Izotopni sastav karbonata ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) izmjeren je koristeći automatizirani Thermo/Finnigan Gas Bench II sustav povezan s masenim spektrometrom prema metodi koju su opisali Révész & Landwehr (2002). Izotopni sastav kvarca i magnetita ($\delta^{18}O$) izmjeren je koristeći metodu ekstrakcije kisika u BrF_5 atmosferi primjenom teknike laserske ablacije. Metodu su detaljno opisali Clayton & Mayeda (1963) te Vennemann & Smith (1990).

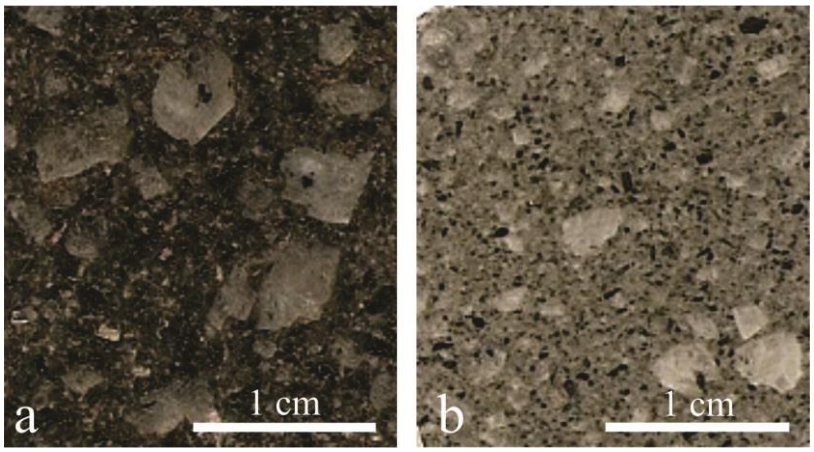
4.2.4. Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija

Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija izvršena su na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odjseka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenja su provedena pomoću Linkam THMS 600 stolića pričvršćenog na mikroskop Olympus BX 51, a korištena su povećanja od 10x i 50x. Analizirani su uzorci providnih minerala kalcita u obliku kalotina prosječene debljine 0,5 mm. Preciznost sistema je ±2,0 za temperature homogenizacije, te ±0,2 za temperaturne raspone od -60 do +10 °C.

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

5.1. Mikroskopska istraživanja

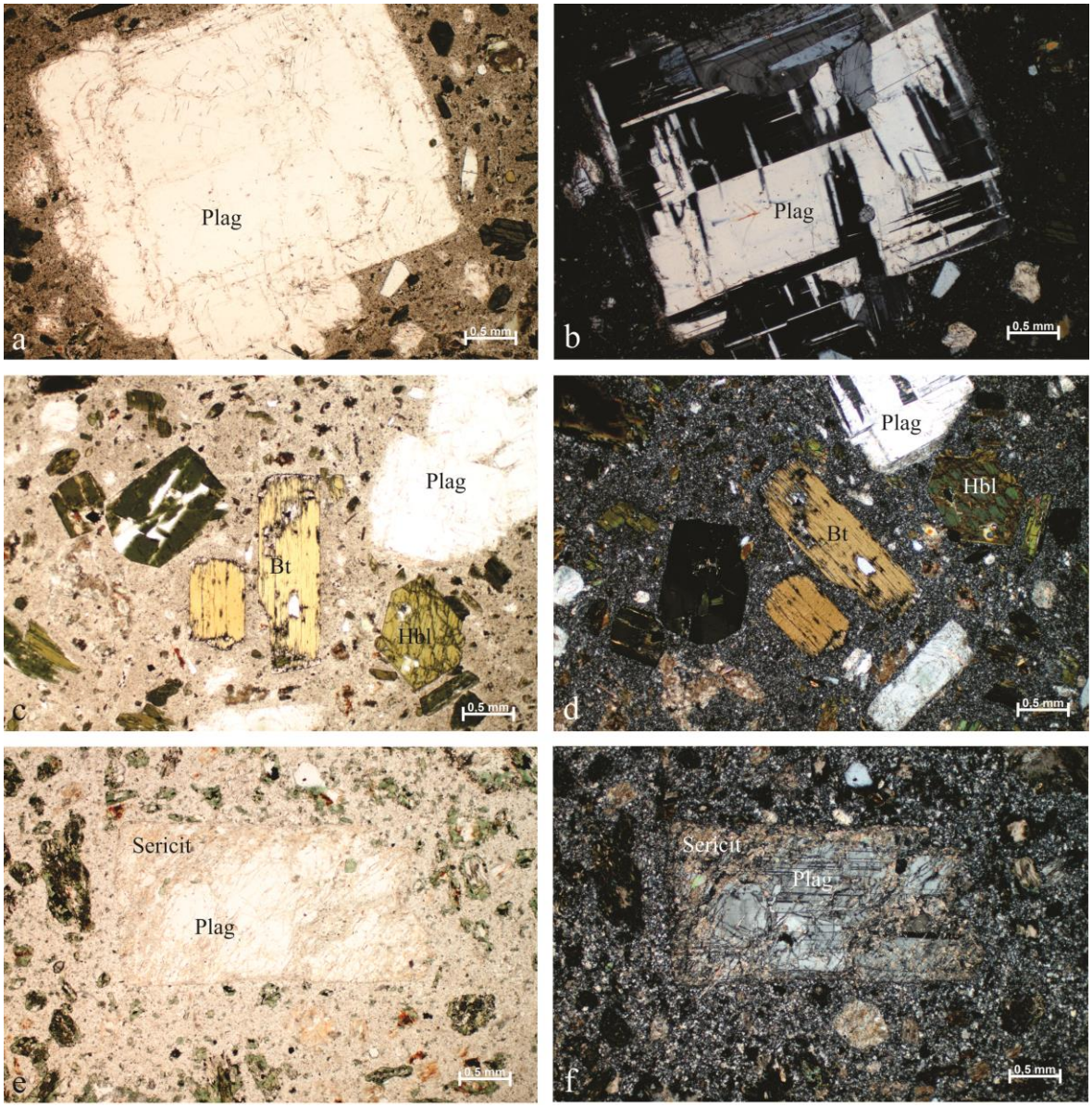
Mikroskopijom u prolaznom svjetlu analizirano je 5 stijenskih uzoraka, od toga su 4 andezita i uzorak mramora. Andeziti su stijene odgovorne za mineralizaciju, te se razlikuju dva tipa andezita na području samog ležišta. Stariji, krupnoporfirni andeziti različitog stupnja alteracije ovisno o smještaju u okviru samog ležišta (alteracija nije zahvatila sve stijene ležišta), odgovorni za mineralizaciju; te mlađi, sitnoporfirni, relativno svježi andeziti koji probijaju cijelu seriju (Slika 5.1). Mramori su tipične kontaktno metamorfne stijene česte u skarnskim ležištima.



Slika 5.1. Fotografije analiziranih andezita; a) stariji krupnoporfirni andezit (D-44), b) mlađi, sitnoporfirni andezit (DG-6).

Andezit (D-44) odgovoran za mineralizaciju ima karakterističnu porfirnu strukturu s hipidiomorfnim do idiomorfnim fenokristalima plagioklasa, hornblende, akcesornim biotitom, K-feldspatima i apatitom u mikrokristalinom matriksu. Od akcesornih se minerala kao uklopci u fenokristalima i matriksu javljaju opaki minerali tipa magnetita, te rjeđe pirit. Plagioklasi su koncentrično zonalni ili s polisintetskim sraslačkim lamelama (Slike 5.2 a i b). Moguće je izdvojiti dvije generacije. Prva generacija plagioklasa predstavljena je manjim hipidiomorfnim fenokristalima koji su djelomično resorbirani, ali i sericitizirani. Češće pokazuju srastanja u odnosu na drugu generaciju plagioklasa koji su obično zonalni što ukazuje na uniformni rast kristala hlađenjem taljevine, te su svježi. Poikilomozaične su strukture što je tipično za zadnju fazu kristalizacije, hipidiomorfnog do idiomorfnog habitusa te su vidljivi golim okom. Osim uklopaka opakih minerala druga

generacija plagioklasa sadrži i uklopke hornblende i biotita. Idiomorfni kristali horblende nisu izmijenjeni, dok je biotit slabo opacitiziran (Slike 5.2 c i d).

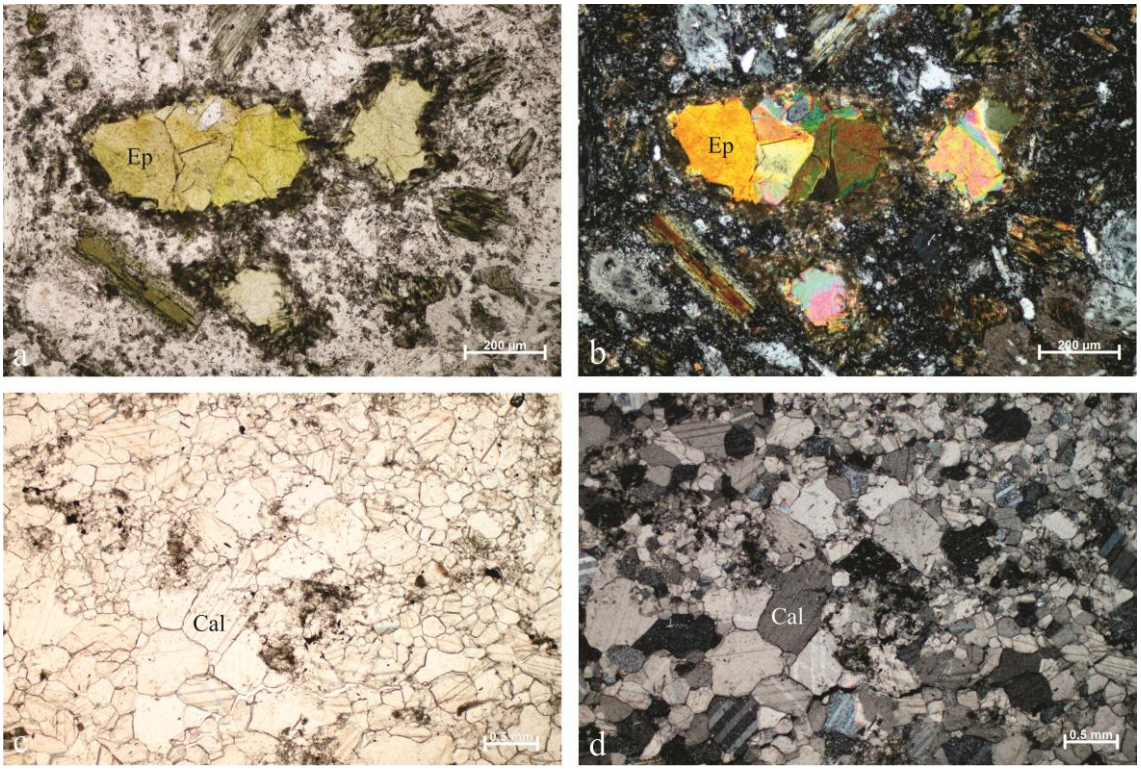


Slika 5.2. Mikrofotografije analiziranih andezita: a) zonalnost i polisintetske sraslačke lamele plagioklasa (Plag) krupnoporfirnih andezita (D-44), bez uključenog analizatora; b) s uključenim analizatorom; c) početak opacitizacije biotita (D-44), bez uključenog analizatora; d) s uključenim analizatorom; e) sericitizacija plagioklasa od rubova zrna i duž pukotina (DG-1), bez uključenog analizatora; f) s uključenim analizatorom.

Osim opisanog krupnoporfirnog, relativno svježeg andezita, analizirana su još dva uzorka istog andezita (DG-1, D-33), ali alterirana. Zapaženi procesi alteracija su propilitizacija, kloritizacija, sericitizacija, te u manjoj mjeri epidotizacija.

Sitnoporfirni andezit (DG-6) porfirne je hipidiomorfne strukture s mikrokristalastim matriksom i fenokristalima plagioklasa, hornblende i K-feldspata. Hipidiomorfni do idiomorfni fenokristali plagioklasa su sericitizirani (Slike 5.2 e i f), karakterizirani polisintetskim sraslačkim lamelama i zonalnošću. Uklapaju hornblendu, što ukazuje da su produkt zadnje faze kristalizacije. Kao sporedni minerali javljaju se K-feldspati, sanidin, i to u formi tipičnih sraslaca dvojaca. Hornblenda je uglavnom idiomorfna, pokazuje pleokroizam, te sadrži uklopke alotriomorfnih zrna hornblende. U matriksu se javljaju izolirane nakupine epidota (Slike 5.3 a i b). Ispune su mozaične strukture i obavijene mikrokristalastim tinjcima i opakim mineralima. Produkt su epidotizacije matriksa.

Mramor (D-17) je tipične homogene, mozaične teksture i granoblastične do granolepidoblastične strukture (Slike 5.3 c i d). Pojedina zrna kalcita su karakterizirana polisintetskim sraslačkim lamelama. Osim kalcita prisutni su mikrokristalasti tinjci, rijeđe veća hipidiomorfna zrna muskovita, kvarc i opaki minerali.



Slika 5.3. Mikrofotografije analiziranog andezita i mramora: a) mozaične nakupine epidota (Ep) u sitnoporfirnom andezitu, bez uključenog analizatora; b) s uklučenim analizatorom; c) granoblastična struktura mramora, bez uključenog analizatora; d) s uključenim analizatorom.

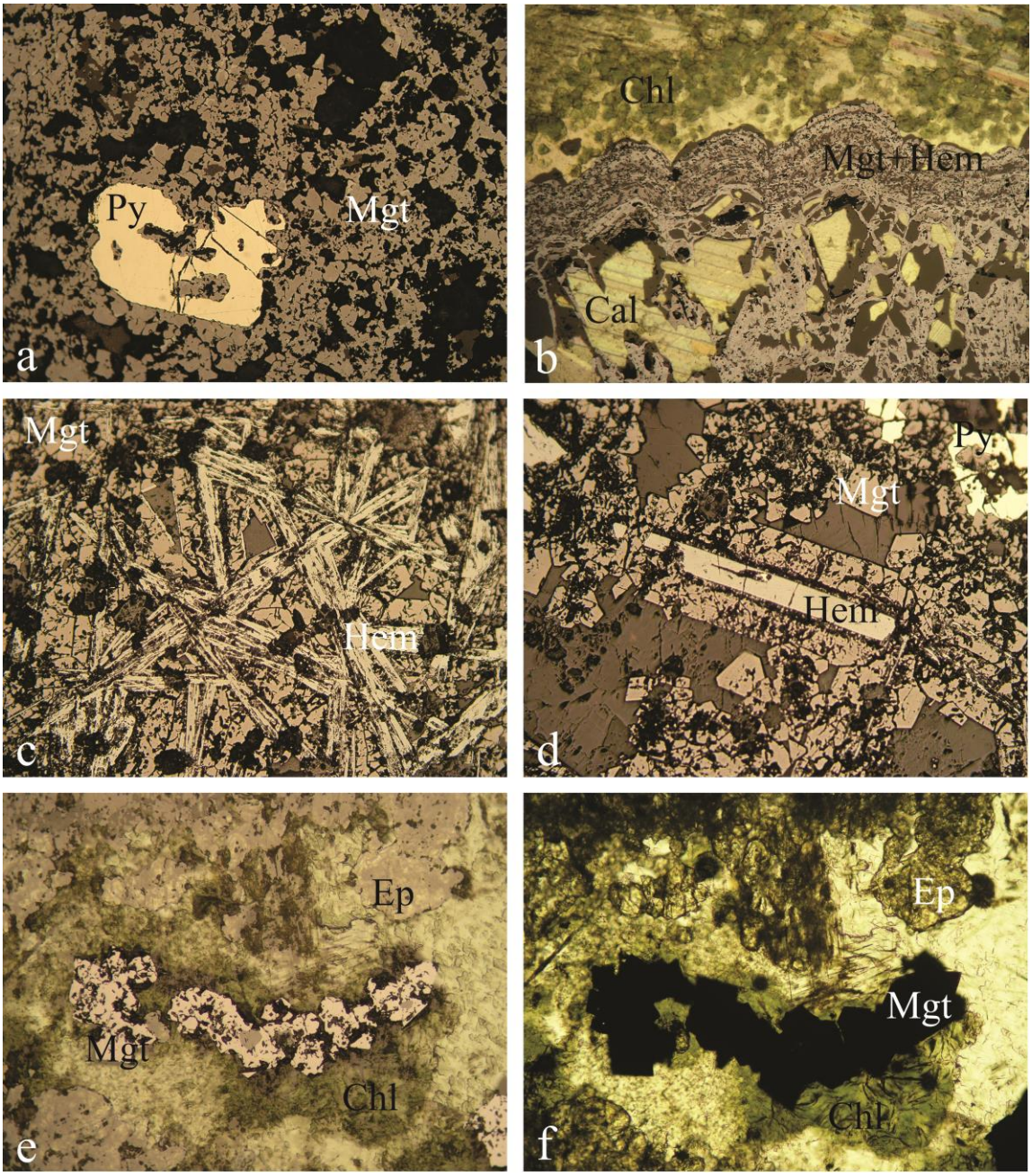
Mikroskopijom u reflektiranom svjetlu analizirano je ukupno 16 uzoraka, te kao što je već spomenuto 7 uzoraka obrađeni su kao rudni preparati, a 9 njih su obostrano polirani tanki izbrusci. Rudne mineralne parageneze su određivane prvenstveno na rudnim preparatima, dok su na izbruscima određene hidrotermalne mineralne parageneze, te retrogradne alteracije.

Kao glavni rudni minerali određeni su magnetit, hematit i maghemit, kao sporedni mineral javlja se pirit, a akcesorni halkopirit. Uz spomenute rudne minerale dolaze jalovinski kalcit i kvarc.

U analiziranim uzorcima magnetit je najzastupljeniji rudni mineral. Tamnosive je boje, uglavnom je izotropan, rjeđe anomalno anizotropan, ne pokazuje birefleksiju, te nema unutarnjih refleksa. U rudnim uzorcima kristali su hipidiomorfnog do idiomorfnog habitusa te često tvore polikristaline monomineralne agregate. Hipidiomorfne je zrnate (*bonding*) strukture što ukazuje na spori rast kristala bez preferirane orijentacije (Slika 5.4 a). Javlja se i oko hematitnih iglica, ne samo kao zasebni idiomorfni kristali, već i kao kristali koji su orijentirano rasli oko njih (Slika 5.4 d). U hidrotermalnim žilama u andezitu dolazi u paragenezi s hematitom, halkopiritom, kalcitom i kvarcom. U takvim žilama magnetit i hematit tvore koloformnu strukturu bubrežastog izgleda (Slika 5.4 b) kod koje se ritmično, gotovo koncentrično izmjenjuju trake kriptokristala navedenih minerala. Minerali su rasli s obje strane pukotine dok kalcit dolazi u središtu žile. Takva struktura ukazuje na rast minerala iz fluida u slobodnom prostoru stijene, dakle pukotini. Sama izmjena slojeva magnetita i hematita znak je sekvencijskog rasta minerala kao posljedice promjena uvjeta precipitacije. Također magnetit se javlja kao produkt hidrotermalnih alteracija gdje dolazi s epidotom i kloritima i to kao nakupine idiomorfnih kristala (Slike 5.4 e i f). Dolazi sa piritom u samom skarnu, ali i u žilama utiskivanja oko karbonata zajedno s idiomorfnim kristalima pirita.

Hematit je uz magnetit dominantni rudni mineral. Svijetlosive je boje, anizotropan i pokazuje slabu birefleksiju. Unutarnji refleksi koji su česti za ovaj mineral, pogotovo u slučajevima kada poliranje nije dobro izvedeno, nisu uočeni u analiziranim rudnim preparatima. U rudnim preparatima zrna hematita su hipidiomorfnog do idiomorfnog habitusa, najčešće štapićasta i radijalno zrakasto orijentirana (Slika 5.4 c) ili subparalelna te tvore mrežastu (*boxwork*) strukturu. Makroskopski je lako uočiti da se zapravo radi o sivim listićima hematita visokog sjaja, a koji se kao varijetet naziva spekularit. Hematit u obliku reliktnih kristala hipidiomorfnog do alotrimorfnog habitusa dolazi u asocijaciji s

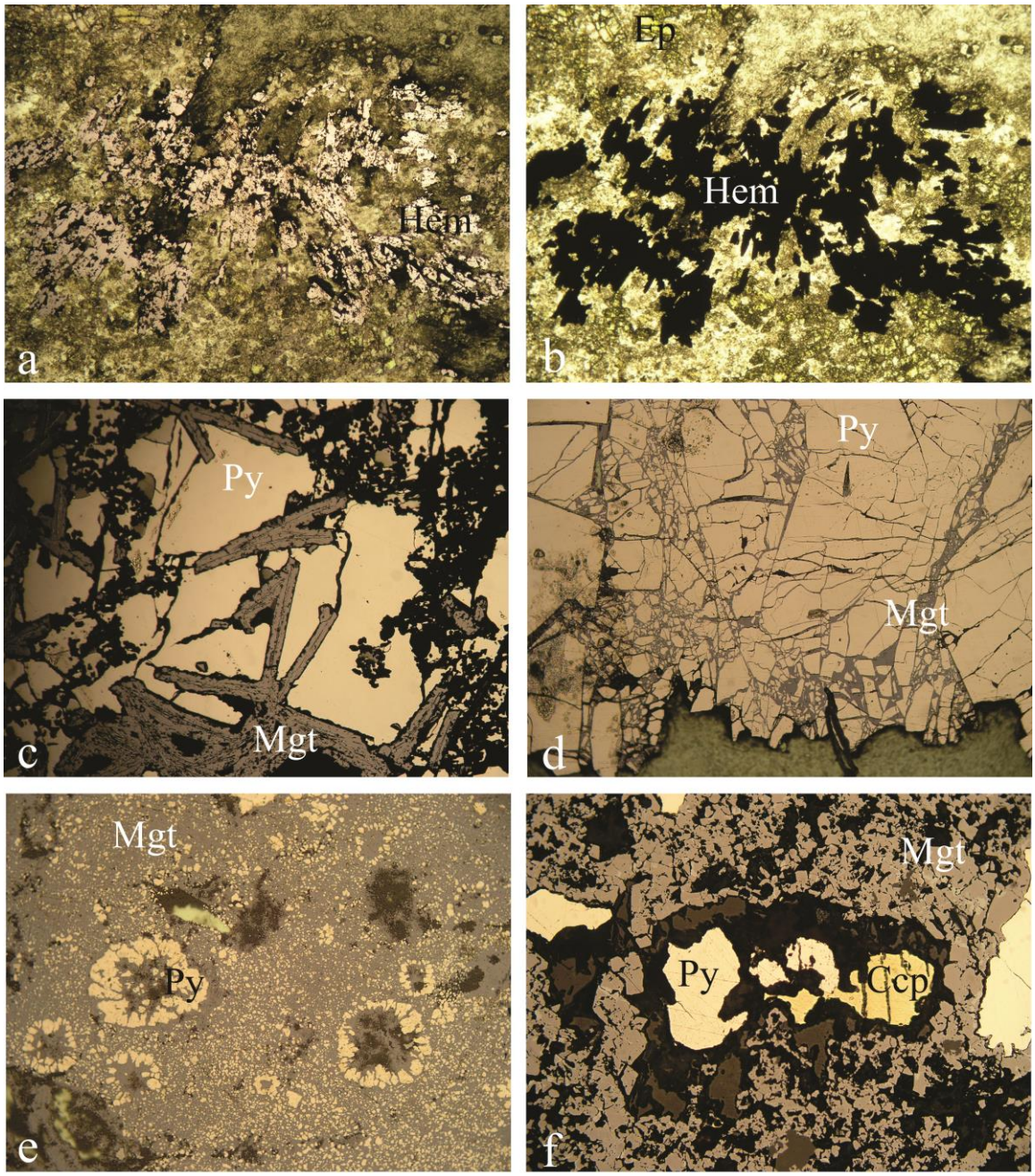
produktima alteracija, kloritma i epidotom (Slike 5.5 a i b), u uzorcima vezanim uz retrogradnu alteraciju skarnova.



Slika 5.4. Mikrofotografije rudnih uzoraka: a) pirit (Py) okružen magnetitom (Mgt) zrnate strukture; b) koloformna struktura magnetita i hematita (Hem) u žili rudonosnog andezita; c) radijalno zrakasti varijetet hematita-spekularit okružen magnetitiom; d) orijentirani rast magnetita oko iglica spekularita; e) nakupine idiomorfnih kristala magnetita u paragenezi s epidotom (Ep) i kloritima (Chl), nastalim kao produkti alteracije progradnih skarnskih minerala, u reflektiranom svjetlu; f) u prolaznom svjetlu.

Kao sporedni mineral u osnovnoj rudnoj paragenezi javlja se pirit. Pirit je svijetložute boje izotropan, ne pokazuje birefleksiju ni unutarnje reflekse. Zrna su različitog oblika, od nepravilnih, zaobljenih do pravilnih šesterokutnog presjeka. Pojedina zrna su poikilitske strukture (Slika 5.5 c), sadrže brojne idiomorfne uklopke magnetita i jalovinskih minerala. Budući da sadrži uklopke magnetita, vjerojatno je nastao prvi tijekom precipitacije ili čak, u nekim slučajevima istovremeno s magnetitom, jer inače ima veću energiju formiranja. Pirit se javlja unutar polimineralnih agregata magnetita zrnate strukture (Slika 5.4 a). Rjeđe se javlja kao uklopak u spekularitu (Slika 5.4. d). U pojedinim zrnima pirita idiomorfnog habitusa uočena je kataklastična struktura, kada je pirit zamjenjen magnetitom (Slika 5.5 d), što ukazuje na paragenetsku sekvencu pirit→magnetit. U istom uzorku javlja se i framboidalni pirit (Slika 5.5 e). Javlja se i duž zona slabosti, tipa pukotina između strukturno i/ili mineraloški različitih materijala.

Halkopirit se javlja kao akcesorni mineral koji dolazi uz pirit kao alotriomorfan u rudnim uzorcima (Slika 5.5 f). Osim u rudnim paragenezama dolazi i u hidrotermalnim, obično u žilama, te tada ima razvijene forme. Žute je boje, ne pokazuje birefleksiju ni unutarnje reflekse.



Slika 5.5. Mikrofotografije rudnih uzoraka: a) reliktni kristali hematita (Hem) u asocijacji s alteracionim kloritima i epidotom, u reflektiranom svjetlu; b) u prolaznom svjetlu; c) poikilitska struktura pirita (Py); d) kataklastična struktura pirita; e) framboidalni pirit; f) alotriomorfan halkopirit (Ccp) u rudnoj paragenezi.

5.2. Rentgenska difrakcija na prahu

Rentgenskom difrakcijomna prahu analizirano je ukupno 12 uzoraka. Budući da tipični skarnski Ca-silikatni minerali tipa granata i piroksena nisu određeni makroskopski, osnovni cilj XRD analize bila je upravo njihova determinacija.

Analizirani su sitnozrnati uzorci, uglavnom zelenkastog i smeđkastog materijala tzv. slabomineraliziranog skarna, u kojima se pretpostavljalo prisutstvo spomenutih minerala. Osim uzoraka slabomineraliziranog skarna, analizirani su uzorci s kontakta skarna i slabomineraliziranog skarna u kojima su određivani prvenstveno produkti alteracija, iako su oni određeni i u slabomineraliziranom skarnu, ali i produkti trošenja. Također analiziran je uzorak rudonosnog skarna u kojem su određeni rudni, te jalovinski minerali.

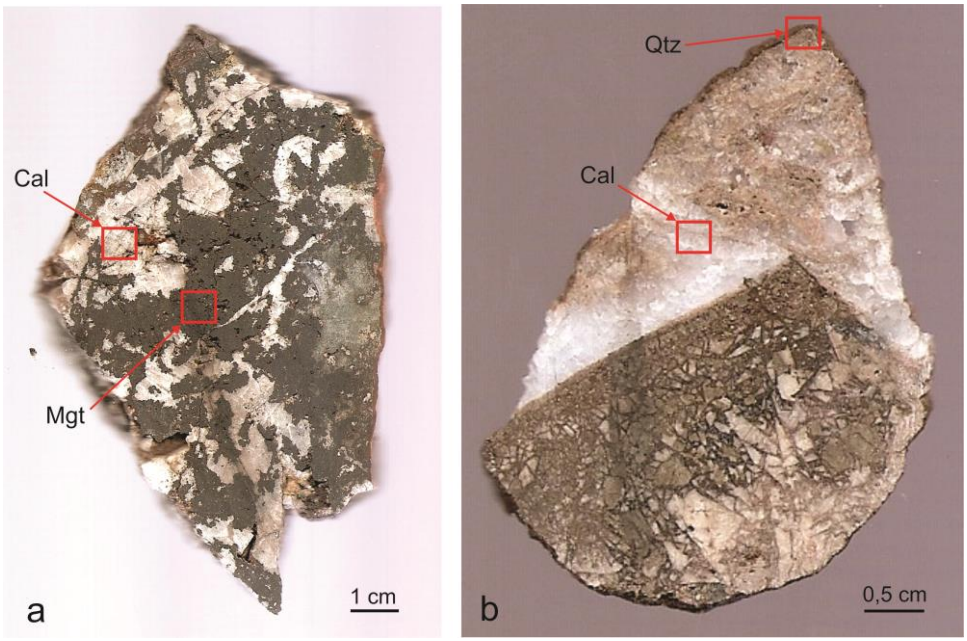
U rudonosnom skarnu od oksida determinirani su magnetit, hematit i maghemit, te oni uglavnom predstavljaju rudne minerale. Uz navedene okside javljaju se pirit kao sporedni mineral, te kvarc i kalcit koji su jalovinski.

U slabomineraliziranom skarnu određeni su osnovni skarnski Ca-silikatni minerali prograde faze: grossular, andradit i piroksen. Kao produkti njihovih alteracija javljaju se kloriti, flogopit, te ankerit, kalcit i kvarc. Uz navedene produkte alteracija određeni su i gore spomenuti oksidi, prvenstveno magnetit. Produkt trošenja je malahit.

Rezultati rentgenske analize nalaze se u Prilogu III. Rentgenogrami analiziranih uzoraka prikazani su na slikama (Slika II-Slika XIII). U pripadajućim tablicama (Tablica III-Tablica XXVI) prikazan je kemijski sastav određenih mineralnih vrsta, te rentgenogramski podaci koji uključuju poziciju, međumrežni razmak i relativni intenzitet difrakcijskih pikova pojedinih rentgenograma.

5.3. Analiza stabilnih izotopa

Izotopni sastav kisika i ugljika određen je na dvije rudne mineralne parageneze (Slika 5.6), na mineralnom paru magnetit-kalcit, te kvarc-kalcit. Rezultati su prikazani u Tablici 5.1.



Slika 5.6. Uzorci analizirani na stabilne izotope: a) D-7; b) D-30.

Tablica 5.1. Izotopni sastav kisika ($\delta^{18}O$) i ugljika ($\delta^{13}C$) analiziranih uzoraka.

Uzorak	Mineralogija	$\delta^{13}C$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}O$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}O$ (‰ V-SMOW)
D-7	magnetit	-	-	1,6
	kalcit	-3,2	-20,3	10,0
D-30 b	kvarc	-	-	12,0
	kalcit	-3,4	20,3	10,0

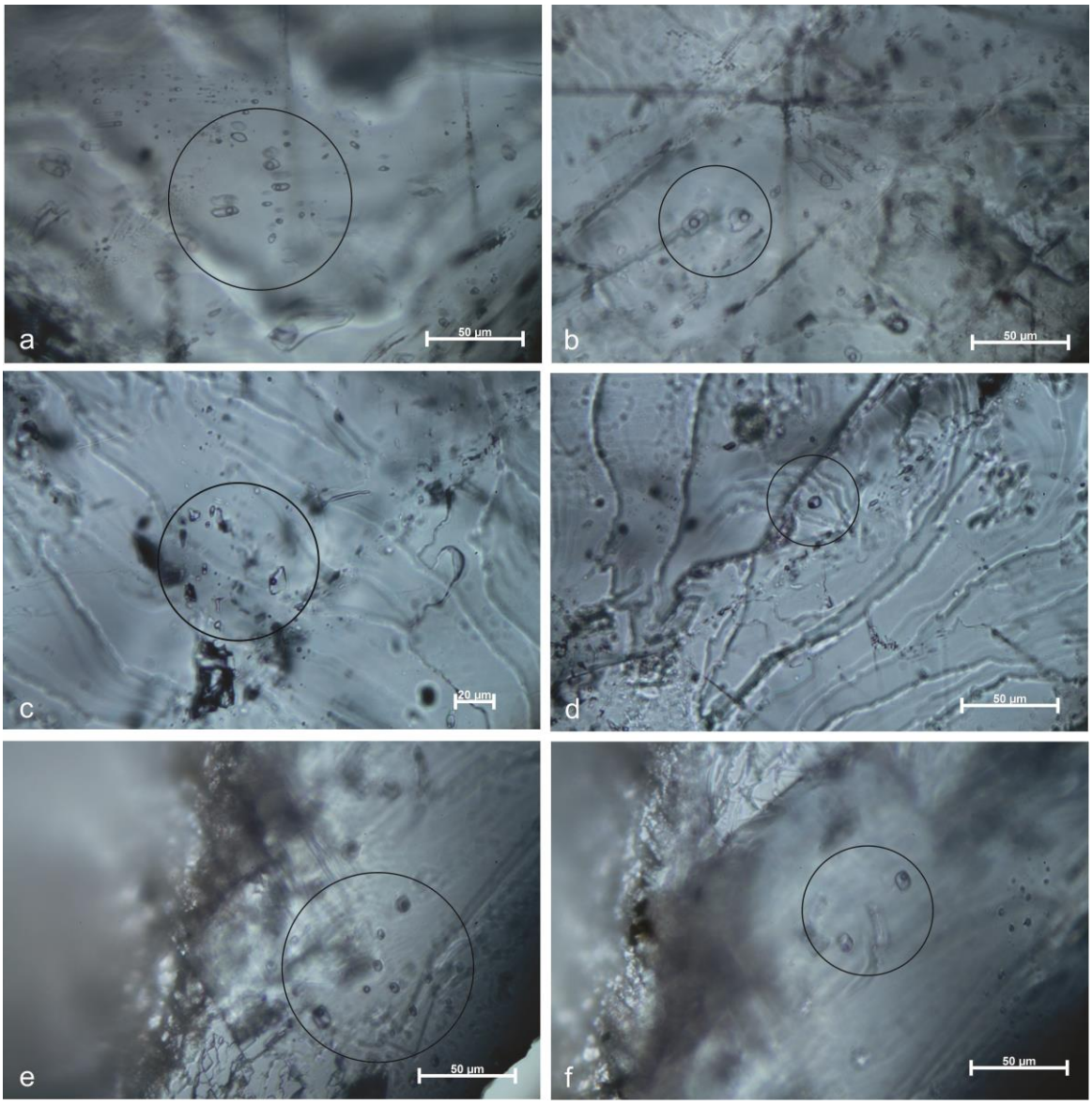
Temperatura pretpostavljene mineralne parageneze uzorka D-7, iz kalcit-magnetit mineralnog para je izračunata na osnovu geotermometra Cole et al. (2004) i Hu & Claytone (2003), te iznosi 560°C, dok je temperatura mineralne parageneze uzorka D-30, iz kvarc-kalcit mineralnog para izračunata na osnovu geotermometra Zheng (1999), te iznosi 195°C.

5.3. Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija

Mikrotermometrijska mjerenja fluidnih inkluzija su vršena u kalcitu. Sve mjerene inkluzije su dvofazne, s tekućom i plinovitom fazom, te homogenizacija kod svih inkluzija ide u tekuću fazu. Mjerene su primarne i pseudosekundarne inkluzije. Primarne inkluzije (P) su formirane tijekom rasta kristala iz mineralizirajućeg fluida, obično su veće od sekundarnih te se javljaju u zonama rasta kristala, izolirane ili u manjim grupacijama nepravilnog rasporeda. Pseudosekundarne inkluzije (PS) nastaju u zacijeljenim pukotinama, ali prije nego je rast kristala završen. Javljaju se u planarnim grupama koje završavaju unutar samog kristala.

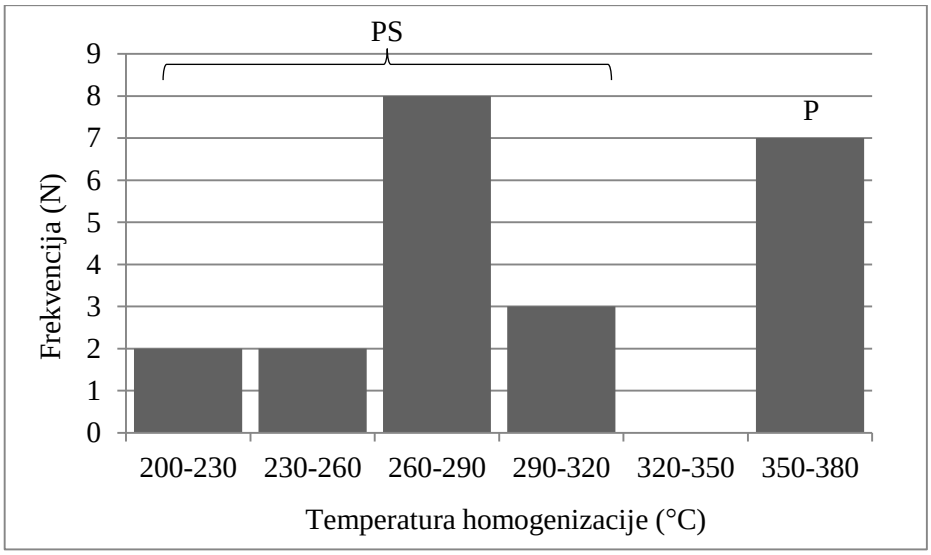
Prosječne dimenzije mjerenih fluidnih inkluzija su oko 10 μm, a mogu biti i veličina do 40 μm. Oblik fluidnih inkluzija se razlikuje ovisno o uzorku, ali i unutar pojedinog uzorka. Oblik fluidnih inkluzija uzorku D-5 varira od nepravilnih do zaobljenih. S time da su nepravilne inkluzije obično trodimenzionalne, a zaobljene plošne (Slike 5.7 a i b). Sve inkluzije imaju mjehurić izraženog meniskusa. Primarne fluidne inkluzije uzorka D-7 su nepravilne i javljaju se izolirane, a pseudosekundarne ovalne, te se javljaju i lineranim grupacijama (Slike 5.7 c i d). Fluidne inkluzije uzorka D-30 su ovalne, također mjehurića s izraženim meniskusom (Slike 5.7 e i f).

Rezultati mikrotermometrijskih mjerenja fluidnih inkluzija nalaze se u Prilogu IV.



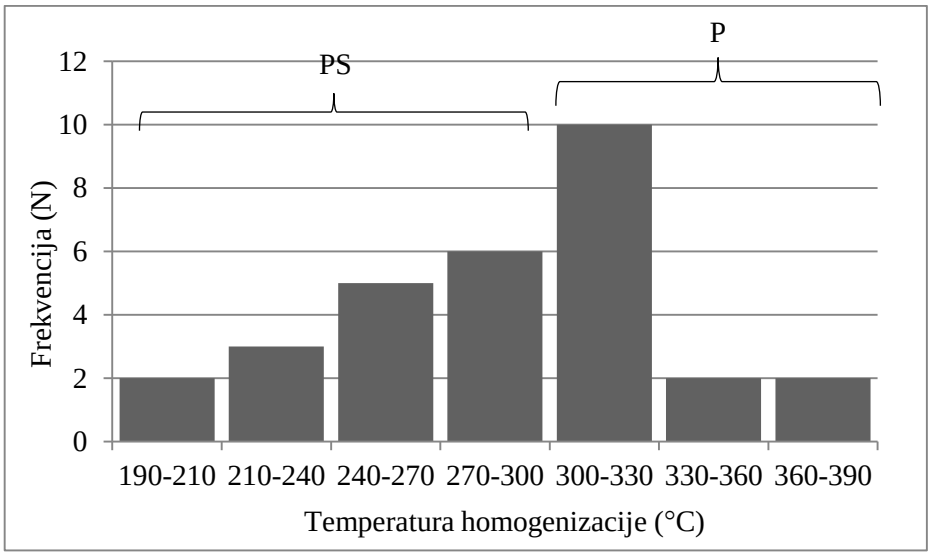
Slika 5.7. Mikrofotografije fluidnih inkluzija u kalcitu: a), b) uzorka D-5; c), d) uzorka D-7; e), f) uzorka D-30.

Najniža izmjerena temperatura homogenizacije u kalcitu iz uzorka D-5 je 203°C, a najviša 380°C. Raspodjela temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija u kalcitu iz uzorka D-5 prikazana je na Slici 5.8. Određena eutektička temperatura od -35,0°C ukazuje na sastav fluida H_2O-$FeCl_2$.

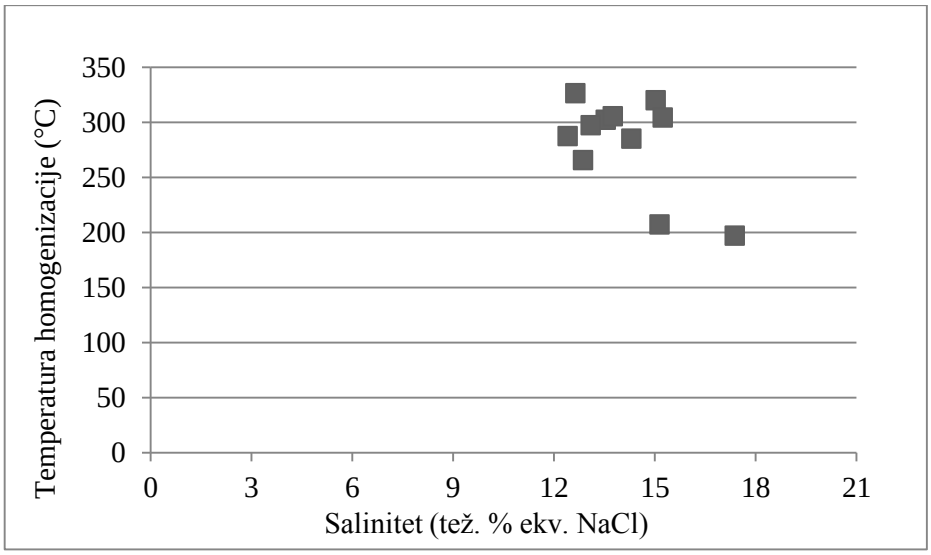


Slika 5.8. Histogram raspodjele temeratura homogenizacije fluidnih inkluzija u kalcitu iz uzorka D-5.

Najniža izmjerena temperatura homogenizacije u kalcitu iz uzorka D-7 je 197°C, a najviša 382°C. Raspodjela temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija u kalcitu iz uzorka D-7 prikazana je na Slici 5.9. Najniža izmjerena temperatura zadnjeg otapanja leda iznosi -14,2°C, a najviša -8,6°C. Na temelju izmjerenih temperatura zadnjeg otapanja leda određeni su saliniteti u težinskim postocima ekvivalenata NaCl od 18,1 za najnižu izmjerenu temperaturu otapanja leda odnosno 15,0 za najvišu. Odnos temperatura homogenizacije i težinskih postotaka ekvivalenata NaCl prikazan je na Slici 5.10.

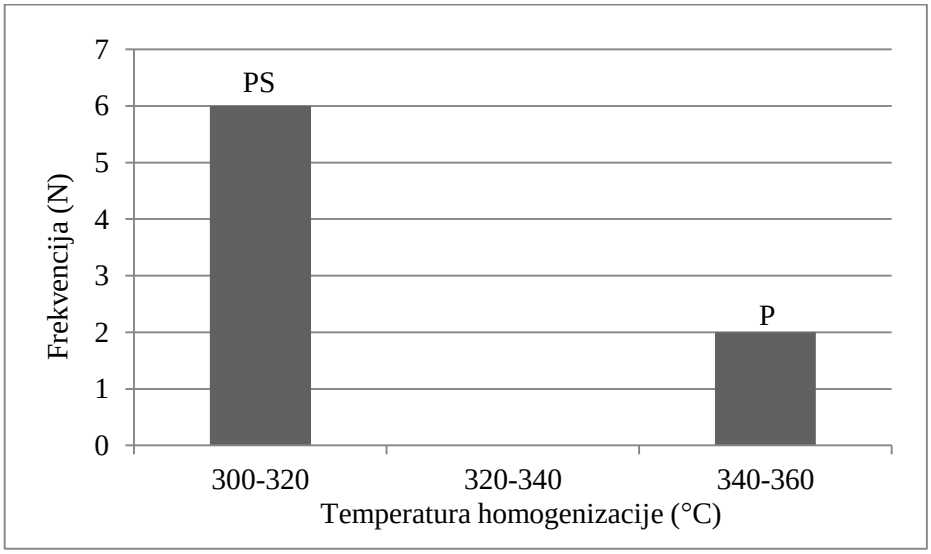


Slika 5.9. Histogram raspodjele temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija u kalcitu iz uzorka D-7.



Slika 5.10. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije (°C) i težinskih postotaka ekv. NaCl fluidnih inkluzija u kalcitu iz uzoraka D-7.

Najniža izmjerena temperatura homogenizacije u kalcitu iz uzorka D-30 je 301°C, a najviša 358°C. Raspodjela temperatura homogenizacije fluidnih inkluzija u kalcitu iz uzorka D-30 prikazana je na Slici 5.11.



Slika 5.11. Histogram raspodjele temeratura homogenizacije fluidnih inkluzija u kalcitu iz uzorka D-30.

6. RASPRAVA

Skarnska ležišta su vrlo zastupljeni tip mineralizacije u Zemljinoj kori, te se javljaju na svim kontinentima i u različitim tipovima stijena gotovo svih starosti. Skarnovi se najčešće formiraju prodorom plutona u karbonatne stijene. Postanak skarnova je izuzetno dinamičan proces koji se sastoji od različitih faza, a koje uključuju kontaktni metamorfizam, metasomatizam i procese retrogradne alteracije (Meinert et al., 2005). Prodor intruziva u sedimentne stijene uzrokuje njihov metamorfozu odnosno rekristalizaciju i fazne zamjene koje reflektiraju sastav protolita. U većini velikih skarnskih ležišta postoji prijelaz od ranog odnosno distalnog metamorfizma, koji rezultira nastankom hornfelsa, reakcijskog skarna i skarnoida, do kasnijeg odnosno proksimalnog metasomatizma koji pak rezultira nastankom krupnozrnatog rudonosnog skarna. Uslijed izraženih temperaturnih gradijenata i snažne cirkulacije fluida prouzročene intruzijom magme, kontaktni metamorfizam može biti kompleksniji od jednostavnog modela izokemijske kristalizacije.Nakon ranog metamorfizma i metasomatizma koji se odvijaju pri relativno visokim temperaturama od 600 do 800°C, zbog pada temperature i evolucije fluida dolazi do retrogradne alteracije. U većini skarnskih ležišta retrogradna alteracija je odgovorna za sulfidnu mineralizaciju. Stoga se može zaključiti da je većina granata i piroksena nastala prije retrogradne alteracije, u progradnoj fazi.Oblik, veličina i tipovi alteracija pojedinog skarnskog ležišta će ovisiti o lokalnom geološkom okolišu, odnosno dubini formiranja, sastavu stijena domaćina i plutona, te strukturnim karakteristikama stijena. Navedeni faktori također utječu i na mineralogiju skarnskih ležišta. SiO_2

Mineralni sastav je osnovna karakteristika skarnova koja ih razlikuje od ostalih tipova ležišta. Skarnovi su karakterizirani prisutstvom krupnozrnatih Ca-Mg-Fe-Al silikata, granata i piroksena, formiranih procesima kontaktnog metamorfizma i metasomatizma, najčešće upravo uslijed prodora plutona u karbonatne sedimentne stijene (Meinert et al., 2005). Većina skarnskih ležišta zonirana je s karakterističnim proksimalnim granatima, distalnim piroksenima i mineralima tipa wollastonita, vezuvijana ili masivnim sulfidima i/ili oksidima u blizini mramora. Osim granata i piroksena kao indeks minerala skarnova, javljaju se amfiboli, epidot, plagioklasi, piroksenoidi, olivini, skapolit itd. Njihov sastav varira ovisno o tipu skarnskog ležišta, ali ovisno i o smještaju u okviru pojedinog ležišta, jer je za skarnove karakteristična prostorna i vremenska zoniranost.

Skarnska ležišta se mogu klasificirati na temelju sastava protolita, tipa stijene, genetskih svojstava kao što su npr. temperatura formiranja ili mehanizam cirkulacije fluida, ali se

najčešće klasificiraju na temelju dominatnog ekonomskog metala, na Fe-, Au-, W-, Cu-, Zn-, Mo- i Sn-skarnska ležišta.

Na području rudnog ležišta Damjan vađena je Fe-ruda, te je ležište klasificirano kao Ca-egzoskarn, iako se u manjoj mjeri javljaju i endoskarnovi (Serafimovski, 1982). Najveći broj ekonomski eksploatabilnih skarnskih ležišta u svijetu su vezana upravo za Ca-egzoskarnove (Einaudi & Burt, 1982).

Fe-ležišta su najveća skarnska ležišta sa čak do 1000 milijuna tona rude i s više od 500 milijuna tona Fe (meinert et al., 2005). Glavni rudni mineral željeza je magnetit, ali ruda može sadržavati i značajne količine Cu, Co, Ni i Au. Silikatne jalovine je obično malo u odnosu na rudu.

6.1. Paleogenski fliš

Stijene domaćini Fe-mineralizacije rudnog ležišta Damjan su paleogenski flišni sedimenti koje čine facijes konglomerata, facijes flišno-tufoznih sedimenata i facijes vapnenaca (Serafimovski, 1982). Budući da je paleogenska flišna sekvenca Damjana izrazito heterogena, nisu svi njezini članovi u jednakoj mjeri zahvaćeni promjenama. Od spomenutih facijesa flišne sekvence treba napomenuti da bazalni konglomerati nisu u direktnom kontaktu s mineralizacijom. Također pojedini članovi najzastupljenijeg flišno-tufoznog facijesa nisu pogodni za odlaganje rudne mineralizacije, a to se posebno odnosi na glinovito-laporovite sedimente. Međutim, u milonitiziranim djelovima gdje je omogućena cirkulacija rudnih fluida i oko proboja andezitnih silova nastaju značajne metasomatske promjene, posebno u vapnenačkim članovima ovog facijesa, što dovodi do formiranja skarnova i odlaganja korisnih komponenata. Facijes vapnenaca je kao i ostali facijesi paleogenske flišne sekvence probijen oligocenskim vulkanskim stijenama. Oko takvih proboja formirani su skarnovi, te odlagana Fe-ruda.

Dakle, promjenama su najintenzivnije zahvaćene vapnenačke sedimentne stijene, prvenstveno facijesa vapnenaca, dok je većina ostalih članova pojedinih facijesa slabo promijenjena ili čak nepromijenjena (Serafimovski, 1982). Promjene su najizraženije oko andezitnih proboja, posebno u smjeru njihova prodiranja.

Postanak skranova i Fe-mineralizacije je prema dosadašnjim podacima vezan uz paleogensku flišnu sekvencu (Serafimovski, 1982; Serafimovski et al., 2010; Volkov et al., 2010), dok u novijem radu Lehmann et al. (2013) spominje da je postanak skarnova Damjana vjerojatno vezan uz gornjokredni fliš.

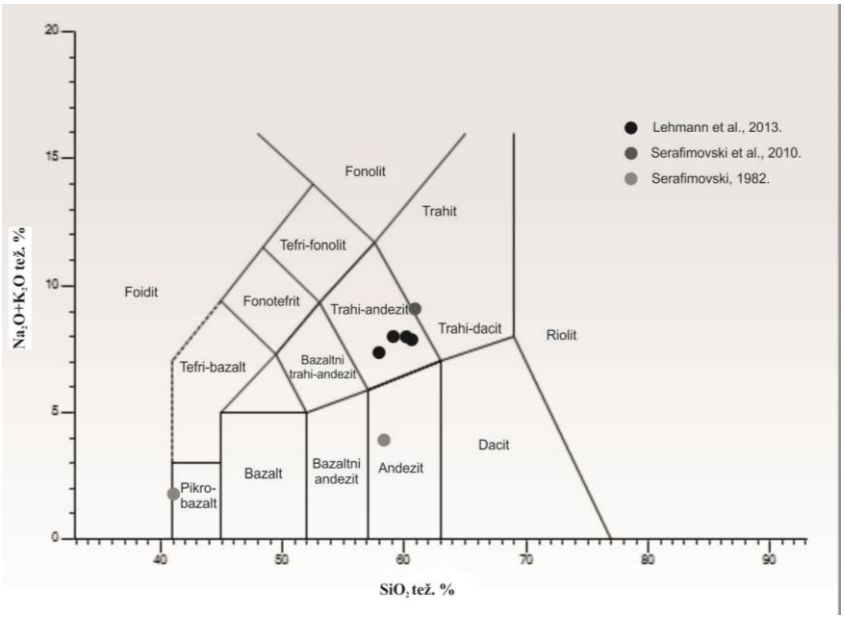
6.2. Vulkanske stijene

Stijene odgovorne za mineralizaciju na području rudnog ležišta Damjan su oligocenski andeziti. Na području samog ležišta razlikuju se dva osnovna tipa andezita: krupnoporfirni andeziti, različitog stupnja alteracije, koji se smatraju odgovornim za mineralizaciju, te sitnoporfirni, relativno svježi, postrudni andeziti koji probijaju krupnoporfirne, rudonosne andezite i rudonosnu zonu (Serafimovski, 1982). Prisutstvo različitih tipova andezita, prvenstveno makroskopski razlikovanih krupnoporfirnih i sitnoporfirnih, ukazuje na višefazni vulkanizam.

U krupnoporfirnom andezitu su uočene hidrotermalne alteracije, prvenstveno propilitizacija, sericitizacija, opacitizacija, kloritizacija i epidotizacija. Iako sitnoporfirni, mlađi andezit izgleda relativno svježe, mikroskopski je uočena sericitizacija plagioklasa idući od rubova zrna i duž pukotina. Također, dio matriksa je epidotiziran. Intenzitet alteracija je znatno manji kod mlađih sitnoporfirnih andezita, dok kod krupnoporfirnih varira ovisno o smještaju u okviru samog ležišta.

Proces propilitizacije krupnoporfirnih andezita započeo je na relativno visokim temperaturama, poslije kristalizacije pojedinih fenokristala, ali prije konačne kristalizacije plagioklasa. Prisutstvo dvije generacije plagioklasa ukazuje na takav tijek alteracije. Prva generacija plagioklasa je jače sericitizirana za razliku od druge, koji su gotovo svježi. Propilitizacijom su hornblenda i biotit potisnuti kalcitom i kloritom. Takav scenarij ukazuje na prisutstvo CO_2 u magmi, te je oslobođeno Fe korišteno za stvaranje magnetita i pirita (Serafimovski, 1982). Opacitni rub kod biotita je slabije razvijen, ali samo u krupnoporfirnim andezitima. Kloritizacija i epidotizacija su izražene u krupnoporfirnim andezitima jačeg intenziteta alteracije, te su kloriti stvarani na račun hornblende i matriksa, a epidot na račun matriksa.

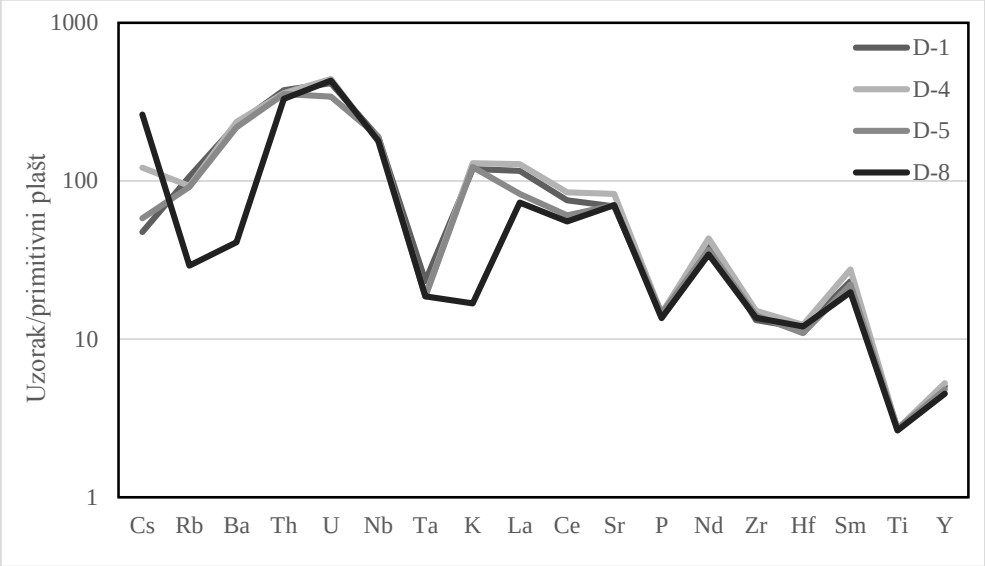
Prema Serafimovskom (1982) tercijarne vulkanske stijene na području Damjana čine andeziti, trahi-andeziti, dacito-andeziti i latiti. Na temelju novijih istraživanja (Serafimovski et al., 2010; Lehmann et al., 2013) i datih geokemijskih podataka za vulkanske stijene Damjana (Prilog V), koristeći TAS dijagram one su klasificirane kao andeziti, trahi-andeziti i trahiti (Slika 6.1). Razlog odstupanja jednog od analiziranih andezita je intenzivni stupanj njegove alteracije. Na i K su izrazito mobilni elementi, te se njihov udio u stijeni smanjuje tijekom alteracije, stoga su kod alteriranih andezita njihove vrijednosti znatno niže u odnosu na svježi andezit. Relativni udio Ca i CO_2 raste u alteriranim andezitima kao posljedica metasomatizma i karbonitizacije.



Slika 6.1. TAS dijagram za klasifikaciju vulkanskih stijena (Le Bas, 1986) s prikazanim podacima za vulkanite Damjana prema geokemijskim podacima različitih autora naznačenim u legendi.

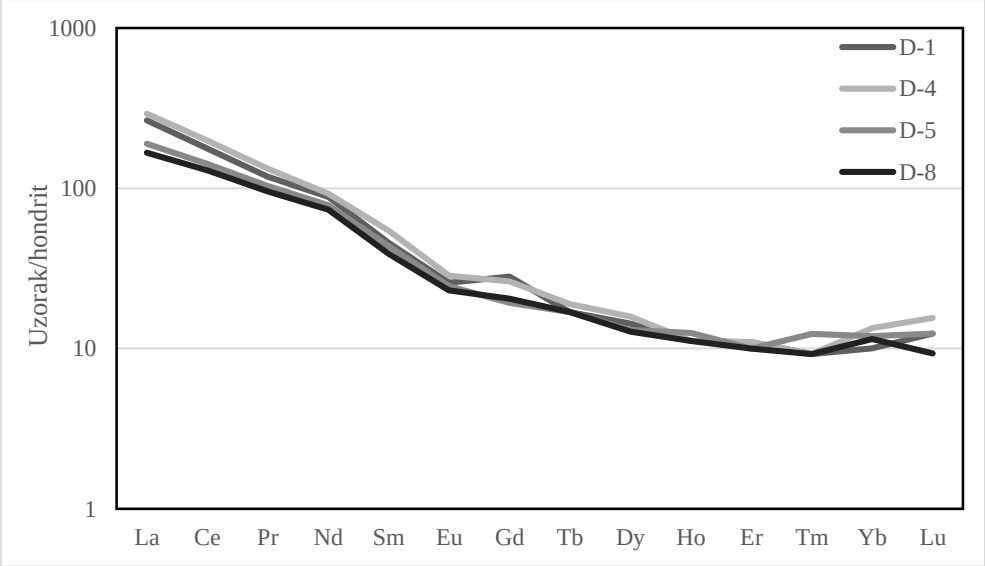
Vulkanizam na području rudnog polja Damjan, ali i na području cijelog rudnog područja Bučim-Damjan-Borov Dol je gornjo-oligocenske starosti, dok je mineralizacija miocenske starosti (Čifliganec, 1993; Lehmann et al., 2013). K-Ar metodom određeno je da su andeziti Damjana formirani prije 28,6 milijuna godina (Serafimovski et al., 2003). Kalcijsko-alkalijske magme rudnog područja formirane su u postkolizijskim zonama, kao posljedica zadebljanja kontinentalne kore i njenog parcijalnog taljenja, uslijed kolizije Afričke i Euroazijske ploče. Na kontaminaciju magme materijalom iz kontinentalne kore ukazuje izotopni sastav stroncija ($^{87}Sr/^{86}Sr$) u rasponu od 0,7063 do 0,7069 (Boev et al., 1992). Vulkaniti rudnog područja Bučim-Damjan-Borov Dol predstavljaju derivate neutralnih do kiselih magmi s velikim udjelom alkalija, a koje su diferencirale od bazičnih prema kiselim pa sve do kalcijsko-alkalijskih varijeteta.

Na temelju geokemijskih podataka preuzetih od Lehmann et al. (2013) napravljeni su REE- i „spider"-dijagram koji prikazuju odnose elemenata u tragovima. „Spider"-dijagram pokazuje obogaćenje analiziranih andezita na LILE (*large ion lithophile elements*) odnosno osiromašenje na HFSE (*high field strength elements*) (Slika 6.2). Svi uzorci andezita su obogaćeni na Th, U, Nb a osiromašeni Ta, te Zr i Hf što ukazuje na prisutstvo kalcijsko-alkalijskih magmi inače tipičnih za subdukcijske zone. Osiromašenje na K i Rb jednog od andezita ukazuje na njegovu alteraciju.



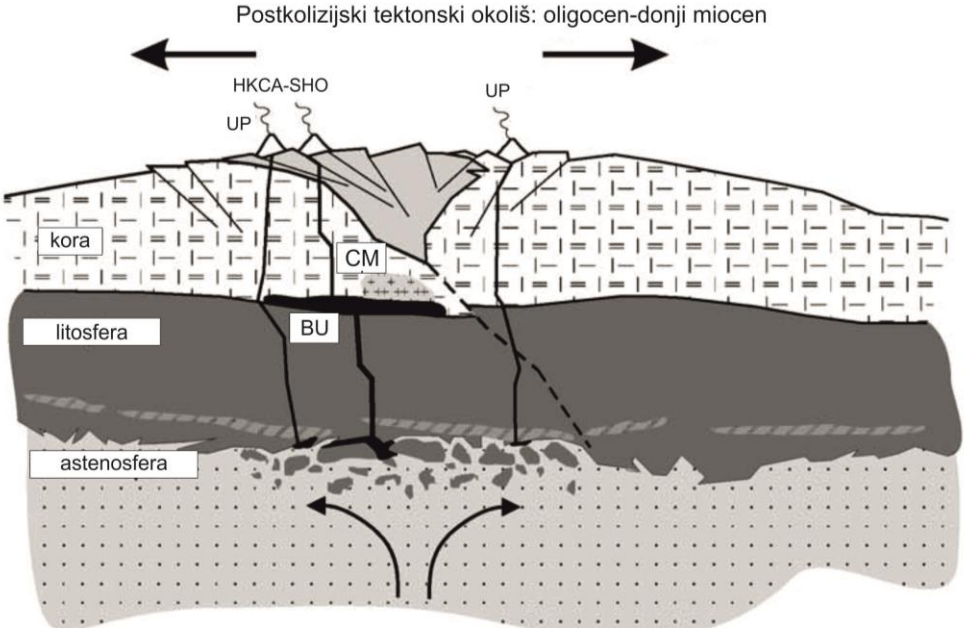
Slika 6.2.„Spider"-dijagram za andezite Damjana normaliziranih geokemijskih podataka na primitivni plašt (prema Wood et al., 1979).

REE-dijagram (Slika 6.3) pokazuje obogaćenje na LREE (*light rare earth elements*) u odnosu na HREE (*heavy rare earth elements*). Također, za sve uzorke je uočena slaba negativna Eu-anomalija (Eu/Eu*=0,72-0,84). Eu anomalija je izračunata prema formuli: $\frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N \times Gd_N}}$.



Slika 6.3. REE-dijagram za andezite Damjana normaliziranih geokemijskih podataka na hondrit (prema Boynton, 1984).

Iako je u dosadanšnjim radovima oligocenski magmatizam prisutan i na području Bučim-Damjan-Borov Dol rudnog područja vezan uz kompresijske tektonske okoliše, Lehmann et al. (2013) tvrde da su okoliši formiranja pripadajućih ležišta rudnog područja, pa tako i rudnog ležišta Damjan ekstenzijski. Idealizirani ekstenzijski tektonski okoliš prikazan je na Slici 6.4. Postkolizijske magme se često zamjenjuju s onima formiranim u subdukcijskim zonama, upravo zbog obogaćenja na LILE i osiromašenja na HFSE. Međutim, K-bogate stijene, šošoniti su puno zastupljeniji u postkolizijskim okolišima nego u zonama subdukcije.



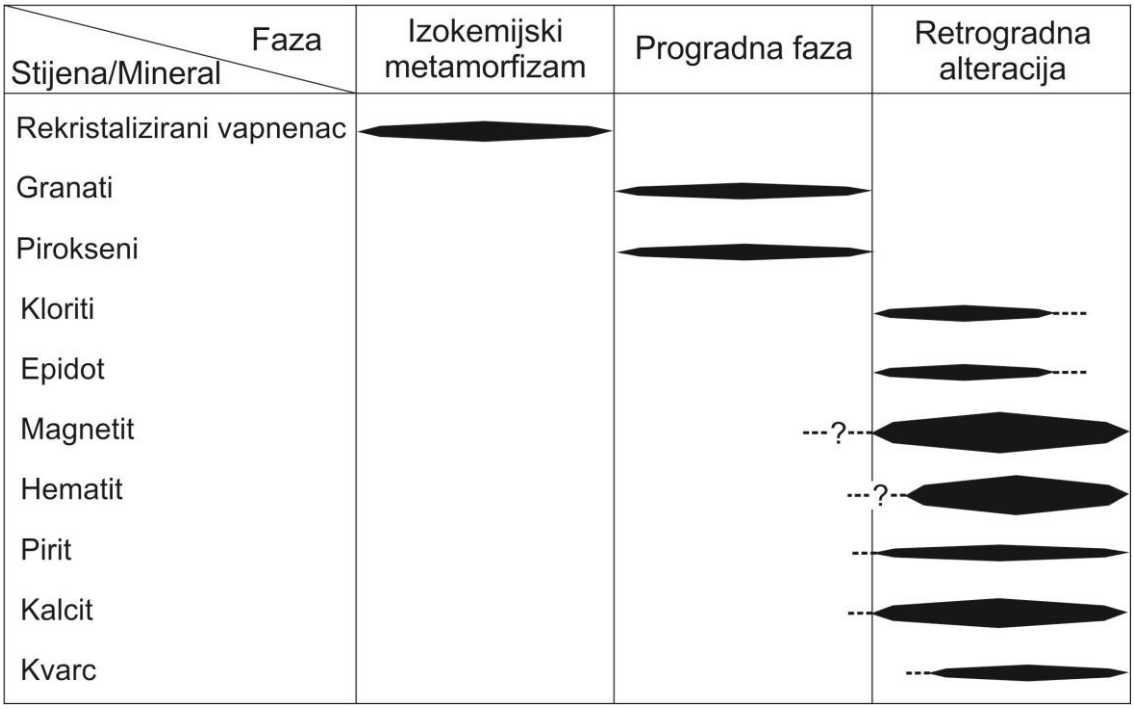
Slika 6.4. Idealizirani tektonski okoliš formiranja skarna vezan uz postkolizijske ekstenzijske zone (modificirano prema Cvetković et al., 2004). BU-bazaltne taljevine (*basaltic underplatings*), CM-taljevina porijeklom iz kore (*crustal melt*), UP-vulkanske stijene bogate kalijem, HKCA-SHO-kalcijsko-alkalijske do šošonitne vulkanske stijene.

6.3. Mineralizacija

Mineralne parageneze skarnova mogu se sagledati po fazama njihovog postanka opisanim u uvodu rasprave. Shematski prikaz mineralne parageneze rudnog ležišta Damjan nalazi se na Slici 6.5.

U fazi izokemijskog metamorfizma karbonatni su članovi facijesa flišoidno-tufoznih sedimenata i facijesa vapnenaca paleogenske flišne sekvence rekristalizirani, te su formirani mramori. U toj prvoj fazi nije odlagana Fe-ruda. U kasnijoj fazi formiranja ležišta, retrogradnoj alteraciji, fragmenti mramora su ponovno rekristalizirani i obavijeni magnetitnom rudom.

Mineralni sastav je osnovna karakteristika skarnova koja ih razlikuje od ostalih tipova ležišta. Skarnovi su karakterizirani prisutstvom krupnozrnatih Ca-Mg-Fe-Al silikata: granata i piroksena, formiranih procesima kontaktnog metamorfizma i metasomatizma, najčešće upravo uslijed prodora plutona u karbonatne sedimentne stijene (Meinert et al., 2005). Njihov postanak se veže uz prograđu fazu formiranja skarnskih ležišta te su dominantni u Ca-egzoskarnovima kakvim su klasificirani i skarnovi Damjana, iako se u manjoj mjeri na području Damjana javljaju i endoskarnovi (Serafimovski, 1982).



Slika 6.5. Paragenetska sekvenca rudnog ležišta Damjan.

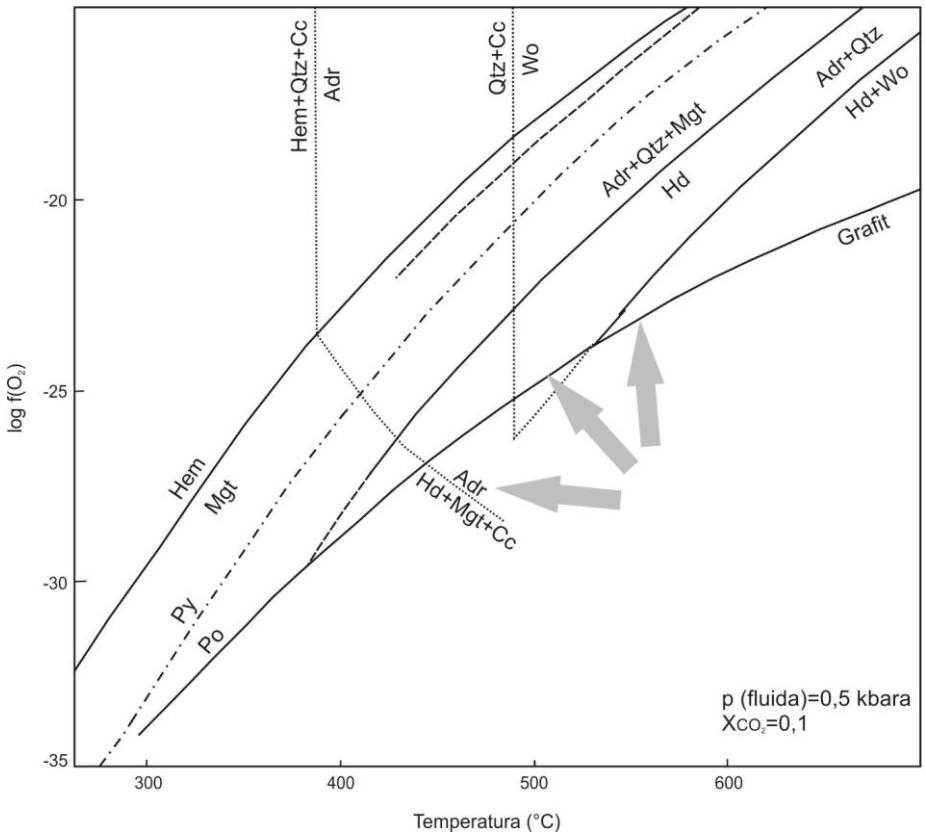
Iako su u skarnskim ležištima pirokseni i granati obično krupnozrnati, na području Damjana oni nisu makroskopski određeni. Serafimovski (1982) je opazio granate u andezitnim stijenama što ukazuje na stvaranje endoskranova, ali ti granati su izrazito hidrotermalno izmijenjeni tako da su ostale vidljive samo njihove konture, pa je točna determinacija nemoguća. Tipični skarnski minerali na području Damjana čine sitnozrnate mase endoskranova te su potvrđeni XRD analizom. Andradit i grossular dolaze zajedno sa produktima alteracija: kloritom, epidotom, kalcitom, kvarcom i magnetitom, te su zastupljeniji u odnosu na hedenbergit s kojim dolaze u paragenezi. Razlog tome može biti potiskivanje hedenbergita magnetitom u kasnijoj fazi formiranja ležišta, iako takve strukture magnetita nisu određene. Hedenbergit nastaje pri relativno visokim temperaturama, višim i od 500°C, te niskom aktivitetu vode i niskom fugacitetu kisika u prograđnoj fazi (Slika 6.6). Potiskivanje hedenbergita magnetitom ovisi o aktivitetu CO_2 (Slika 6.7), a odvija se prema reakciji:

$$3CaFeSi_2O_6 + 3CO_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow Fe_3O_4 + 6SiO_2 + 3CaCO_3.$$

Nadalje, formiranje andradita posljedica je pada temperature i/ili porasta fugaciteta kisika (Slika 6.6).

Faza retrogradne alteracije karakterizirana je ulaskom meteorskih voda u sustav, padom njegove temperature i porastom fugaciteta kisika. U takvim su uvjetima tipični skarnski minerali, pirokseni i granati hidrotermalno izmijenjeni. Upravo u retrogradnoj fazi nastali su spomenuti kloriti, epidot, kalcit i kvarc. Iako je intenzivno odlaganje rudnih minerala vezano uz fazu retrogradne alteracije, vrlo je vjerojatno da je ono započelo već krajem prograđne skarnske faze.

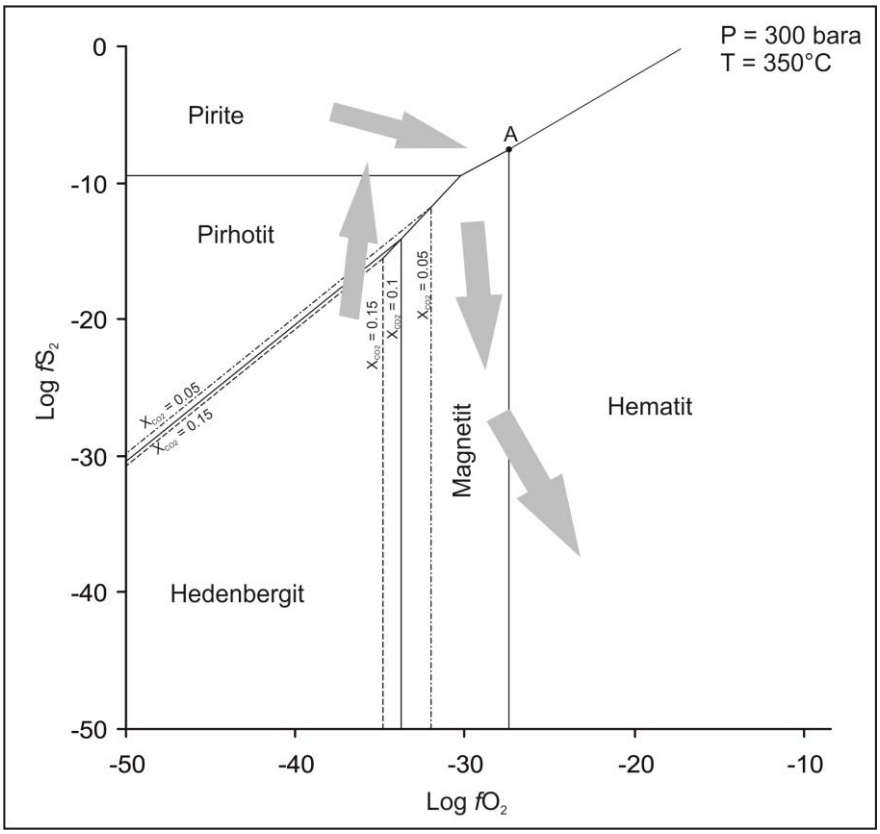
Porastom fugaciteta kisika i naglim porastom fugaciteta sumpora u retrogradnoj fazi započelo je intenzivno odlagenje pirita i magnetita (Slika 6.7). Zbog naglog porasta fugaciteta sumpora, pirhotit je faza koja u okviru Damjana izostaje ili je prisutna u vrlo malim količinama.



Slika 6.6. Temperatura-log f(O_2) dijagram s prikazanim poljima stabilnosti za Fe-skarnske minerale (Meinert, 1982). Dijagram vrijedi za pritiske fluida od 0,5 kbara i molarni udio CO_2 od 0,1.

Na Slici 6.7 prikazn je redoslijed formiranja rudnih minerala. Dani dijagram konstruiran je za pritisak fluida od 300 bara i temperaturu od 350°C. Iako su određene temperature na temelju analize stabilnih izotopa od 560°C za mineralni par magnetit-kalcit i 195°C za mineralni par kvarc-kalcit, temperatura od 350°C je uzeta kao prosječna vrijednost kako bi se objasnili odnosi i uvjeti formiranja pojedinih minerala.

S obzirom na definirane rudne parageneze (Slika 6.5) magnetit, hematit i pirit mogu biti formirani kogenetski pri točno definiranim vrijednostima fugaciteta kisika i sumpora (točka A na Slici 6.7). Međutim, u analiziranim uzorcima odlaganje magnetita prethodi odlaganju hematita. Magnetit je općenito zastupljeniji u dubljim djelovima ležišta, što ukazuje da nastaje na višim temperaturama i pri nižem fugacitetu kisika. Porastom fugaciteta kisika, a obično i padom temperature nastaje hematit, kojeg nalazimo u plićim djelovima ležišta. U ukupnom sastavu ležišta magnetit i hematit sudjeluju u omjeru 1:1 (Serafimovski, 1982).



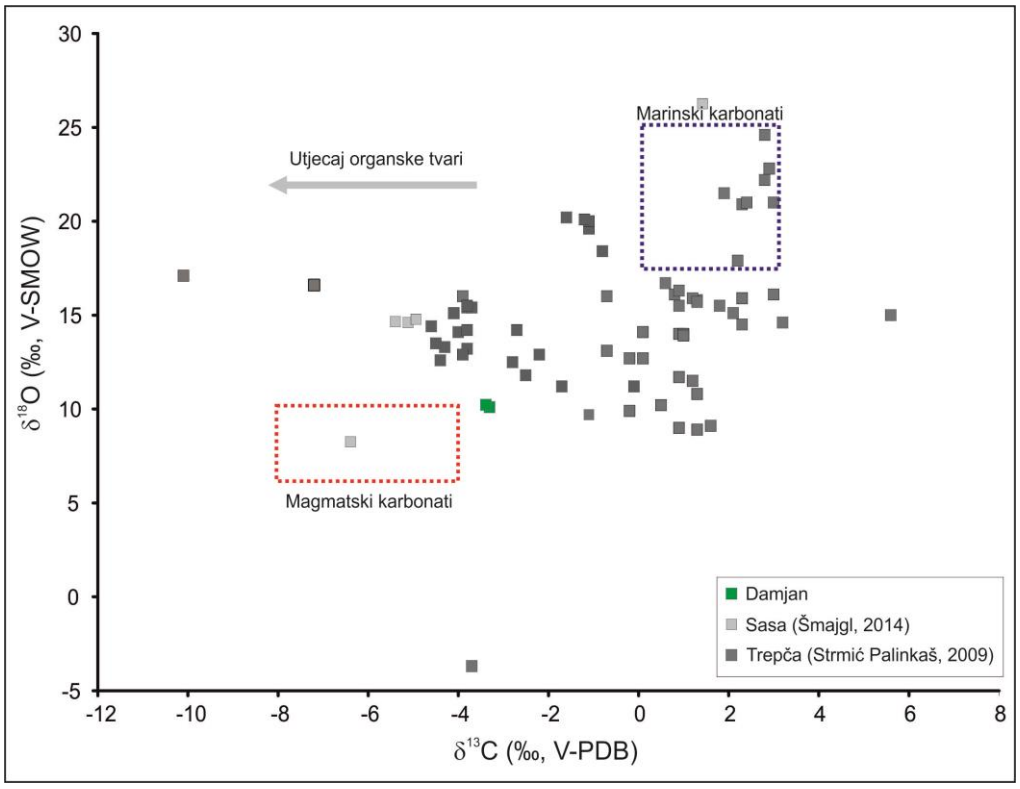
Slika 6.7. Log f(S_2)-log f(O_2) dijagram za tlak fluida od 300 bara i temperaturu od 350°C za Ca-Fe-Si-S-O-H sistem s prikazanim okolišima formiranja rudnih minerala Damjana (modificirano prema StrmićPalinkaš et al., 2013).

Hematit puno rjeđe dolazi u paragenezi sa piritom, za razliku od magnetita. Magnetit i hematit dolaze zajedno u rudnoj paragenezi što ukazuje na promjene u karakteristikama fluida. Česti su slučajevi kada hematit čini *boxwork* strukturu, a idiomorfni kristali magnetita rastu u slobodnom prostoru među hematitnim, odnosno spekularitnim iglicama. Takav odnos minerala ukazuje na promjene u fugacitetu kisika i temperaturi. Magnetit je u takvim slučajevima kasniji. Magnetit u sličnim paragenezama orijentirano raste oko hematitnih iglica koje uklapaju pirit. Takva parageneza je granična, predstavlja slučaj točno određenih uvjeta kada ta tri minerala mogu egzisitrati zajedno (točka A na dijagramu na Slici 6.7).

Pirit se javlja kao akcesorni mineral u ležištu, te je njegov postanak najvećim djelom vezan uz hidrotermalnu fazu formiranja ležišta. Kada je formiran hidrotermlano dolazi u paragenezi s kalcitom i u manjoj mjeri kvarcom. S obzirom da dolazi i u paragenezi s magnetitom, vjerojatno je njegov postanak i raniji, započeo krajem progradne skarnske faze kad je i započelo odlaganje Fe-rude. Radi se o malim količinama pirita, a često doalzi uz halkopirit.

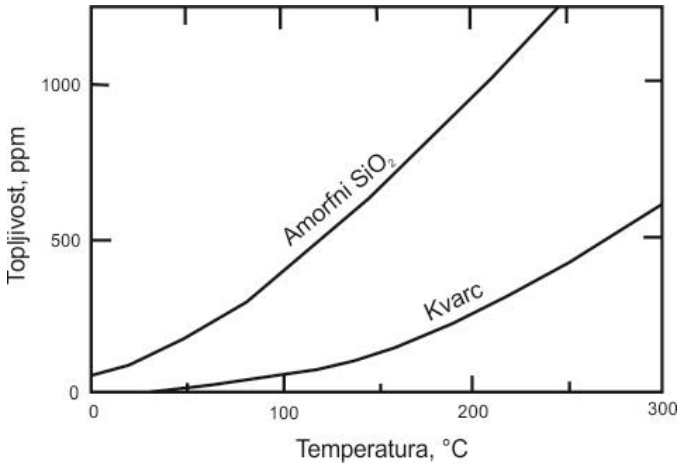
Izotopni sastav sumpora ($\delta^{34}S$) određen na piritu se kreće od +1,8 do +8,7 ‰ (Serafimovski & Tasev, 2013). Takvi podaci ukazuju na frakcionaciju sumpornih izotopa i obogaćenje na teži sumpor što je vjerojanto posljedica prolaska fluida kroz prisutne litostratigrafske jednice: fliš, mramore i skarnove. Također, analizirani pirit je prema autorima formiran u kasnijoj fazi postanka ležišta. Radi se o većim, idiomorfnim kristalima pirita, kakvi su opisani i u rudnim preparatima. Idiomorfni pirit obično dolazi uz framboidalni pirit, koji se nalazi unutar magnetita, te pokazuje kataklastičnu strukturu utiskivanja magnetita u pirit. To je ujedno i dokaz da je pirit formiran ranije.

Karbonati i kvarc su obično postrudni, a javljaju se i unutar Fe-rude. S obzirom na određene izotopne sastave i prikazan odnos $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ podrijetlo karbonata koji nastaju na području Damjana je magmatsko (Slika 6.8).



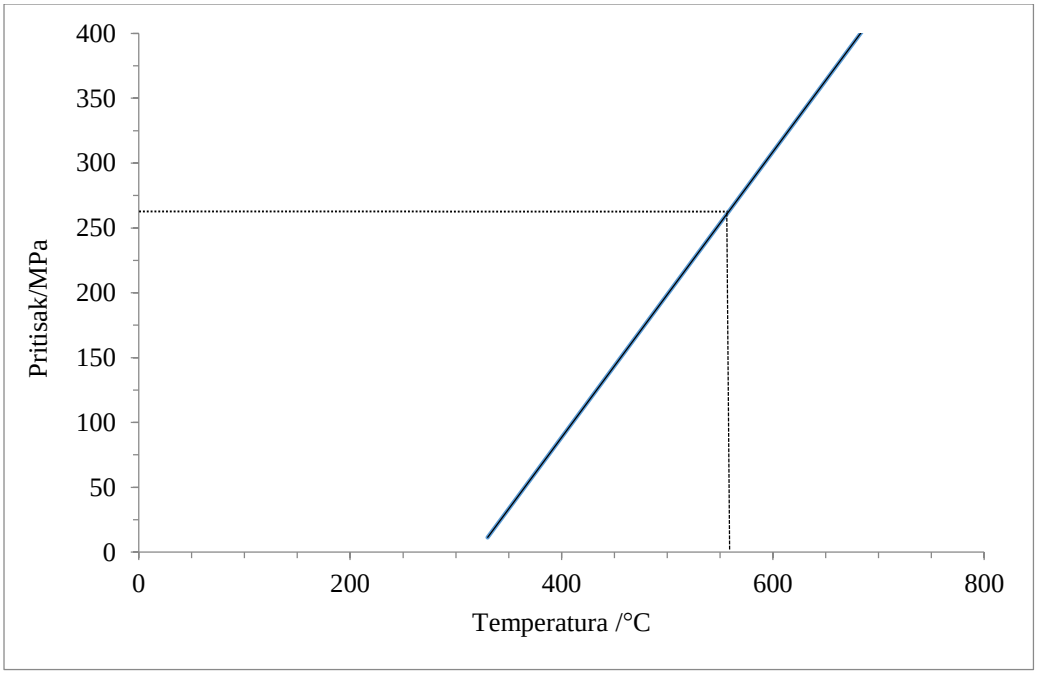
Slika 6.8. Dijagram odnosa izotopa $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ iz karbonata skarnskih ležišta Damjan, Trepča i Sasa (modificirano prema Strmić Palinkaš, 2008).

Kvarca ima puno manje u dubljima djelovima ležišta, u odnosu na kalcit, a kalcita u plićim. Razlog tome je ovisnost topljivosti SiO_2 o temperaturi. Veća količina SiO_2 u plićim djelovima ležišta sugerira pad temperature (Slika 6.9).



Slika 6.9. Ovisnost topljivosti SiO_2 o temperaturi (modificirano prema Rimstidt & Cole, 1983).

Na temelju izotopnog sastava kisika su, kao što je spomenuto, određene temperature formiranja pojedinih parageneza, a u kombinaciji sa mikrotermometrijskim mjerenjima fluidnih inkluzija i pritisak, odnosno dubina njihovog formiranja. Određeni pritisak od oko 25 kbara (Slika 6.10) za pretpostavljenu mineralnu paragenezu magnetita i kalcita uzorka D-7 i određenu temperaturu od 560°C (Slika 5.6 a) je previsok s obzirom da se radi o postkolizijskom ekstenzijskom tektonskom okolišu. Razlog tome može biti neuspostavljena izotopna ravnoteža, odnosno moguće je da magnetit i kalcit nisu kogenetski, kao što je prvotno bilo pretpostavljeno.



Slika 6.10. Pritisak-temperatura dijagram napravljen na temelju mikrotermometrijskih mjerenja fluidnih inkluzija u kalcitu i izotopnog sastava kisika uzorka D-7.

Željezo je u magmatskim i metamorfnim, relativno kiselim fluidima mobilno kao $FeCl_2$. Prisutnost željeza u obliku klorida je potvrđeno na temelju eutektičke temperature fluidnih inkluzija u kalcitu iz rudnog uzorka D-7 (Slika 5.6 a), koja iznosi -35 °C. Izotopni sastav istog kalcita ukazuje na njegovo magmatsko porijeklo. Fe-ruda u obliku magnetita i hematita odlagana je na račun karbonatnih članova flišne sekvence.

Kemijske reakcije odlaganja magnetita i hematita na račun karbonata prikazane su slijedećim reakcijama:

(1) $3\ FeCl_2 + CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Fe_3O_4 + Ca^{2+} + HCO_3^- + 6\ Cl^-$

(2) $2\ FeCl_2 + CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Fe_2O_3 + Ca^{2+} + HCO_3^- + 4\ Cl^-$

Vodeći računa o molarnim volumenima kalcita, magnetita i hematita, možemo zaključiti da je za odlaganje 1 mola magnetita potrebno otopiti oko 1,2 mola kalcita. Za odlaganje 1 mola hematita potrebno je otopiti svega 0,8 mola kalcita. Topljivost kalcita općenito ovisi o temperaturi, parcijalnom pritisku CO_2, pH vrijednosti otopine, ionskoj jakosti otopine te koncentraciji Ca^{2+} iona.

7. ZAKLJUČAK

- Rudno ležište Damjan je na temelju geoloških, mineraloških i geokemijskih karakteristika klasificirano kao Ca-egzoskarn, a na temelju dominatnog rudnog metala kao Fe-skarnsko ležište.
- Ležište je formirano tijekom prodora oligocenskih andezitnih magmi u paleogensku flišnu sekvencu.
- Paleogensku flišnu sekvencu čine facijes konglomerata, facijes flišno-tufoznih sedimenata i facijes vapnenaca.
- Promjenama su najintenzivnije zahvaćene vapnenačke sedimentne stijene facijesa vapnenaca, dok je većina ostalih članova pojedinih facijesa slabo promijenjena. Promjene su najizraženije oko proboja vulkanskih stijena.
- Vulkanske stijene na području Damjana klasificirane su kao andeziti, trahi-andeziti i trahiti.
- Kalcijsko-alkalijske magme rudnog područja formirane su u postkolizijskim zonama, kao posljedica zadebljanja kontinentalne kore i njenog parcijalnog taljenja, uslijed kolizije Afričke i Euroazijske ploče. Postanak ležišta veže se uz ekstenzijski tektonski okoliš.
- U procesu formiranja ležišta mogu se izdvojiti tri osnovne faze tipične za skarnska ležišta: faza izokemijskog metamorfizma, progradna faza i retrogradna alteracija.
- U fazi izokemijskog metamorfizma pojedini karbonatni članovi paleogenske flišne sekvence su rekristalizirani i formirani su mramori.
- Progradna faza predstavljena je formiranjem tipičnih skarnskih minerala: andradita, grossulara i hedenbergita. U progradnoj fazi započelo je odlaganje Fe-rude.
- Retrogradna alteracija karakterizirana je ulaskom meteorske vode u sustav, padom njegove temperature i porastom fugaciteta kisika. U toj su fazi progradni skarnski minerali izmijenjeni u klorite, epidot, kalcit i kvarc.
- Intenzivno odlaganje Fe-rudnih minerala u fazi retrogradne alteracije vršeno je na račun vapnenačkih članova paleogenske flišne sekvence.
- Magnetitna ruda formirana je u dubljim djelovima ležišta, pri višim temperaturama te pri nižem fugacitetu kisika. Porastom fugaciteta kisika nakon odlaganja magnetita, u plićim djelovima ležišta formiran je hematit.
- Post-rudna faza karakterizirana je odlaganjem minorne količine karbonata i kvarca.

8. LITERATURA

Boev, B., Serafimovski, T. & Lepitkova, S. (1992): Izotopite na strontium otvoterciarnite vulkanski karpi od Makedonija. Geolgica Macedonica 5, 31-38.

Boynton, W.V. (1984): Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. U: Henderson, P. (ed.). Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, 63-114.

Clayton, R.N. & Mayeda, T.K. (1963): The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochimica et Cosmochimica 27, 43-52.

Cvetković, V., Prelević, D., Downes, H., Jovanović, M., Vasseli, 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): Copper Mineralization in the Republic of Macedonia: Types and Distribution Pattern. Sveučilište Goce Delčev, Štip.

Dimitrijević, M. D. (1997): Geologija Jugoslavije. Geološki institut Beograd, 187 p.

Einaudi, M.T. & Burt, D.M. (1982): Introduction-Terminology, Classification and Composition of Skarn Deposits. Economic Geology 77, 745-754.

Janković, S. (1997): The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. Mineralium Deposita 32, 426-433.

Le Bas, M. (1986): Chemical classification of Volcanic Rocks based on the Total Alkali-Silica Diagram. Journal of Petrology 27/3, 745-750.

Lehmann, St., Barcikowski, J., von Quadt, A., Gallhofer, D., Peytcheva, I., Heinrich, C.A., Serafimovksi, 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.

Meinert, L.D. (1982): Skarn, Manto and Breccia Pipe Formation in Sedimentary Rocks of the Cananea Mining District, Sonora, Mexico. Economic Geology 77, 919-949.

Meinert, L.D., Dipple, G.M., Nicolescu, S. (2005): World Skarn Deposits. Economic Geology 100th Aniversary, 299-336.

Most, T. (2003): Geodynamic evolution of the Eastern Pelagonian zone in Northwestern Greece and the Republic of Macedonia. Doktorska disertacija. Sveučilište u Tuebingenu, Tuebingen, 195 p.

Rimstidt, J. D. & Cole, D. R. (1983): Geothermal mineralization, I. The mechanism of formation of the Beowawe, Nevada, siliceous sinter deposit. American Journal of Science, 283, 861-875.

Révész, K.M. & Landwehr, J.M. (2002): $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ isotopic composition of $CaCO_3$ measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry: Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. Rapid Communications in Mass Spectrometry 16, 102-114.

Richards, J.P., Spell, T., Rameh, I., Razique, A., Fletcher, T. (2012): High Sr/Y Magmas Reflect Arc Maturity, High Magmatic Water Content, and Porphyry Cu ± Mo ± Au Potential: Examples from the Tethyan Arcs of Central and Eastern Iran and Western Pakistan. Economic Geology 107, 295-332.

Serafimovski, T. (1982): Metalogenetske karakteristike Fe-ležišta Damjan. Magistarski rad. Sveučilište „Goce Delčev“, Štip, 1-79.

Serafimovski, T. (1999): The Lece-Chalkidiki metallogenic zone: geotectonic setting and metallogenic features. Geologija 42, 159-164, Ljubljana.

Serafimovski, T. & Janković, S. (2000): General metallogenic features and comparison of the Metalliferi mountains and the Lece-Chalkidiki metallogenic zone. Geologica Macedonica 14, 1-12.

Serafimovski, T. & Tasev, G. (2013): Sulfur isotope compositions from different type of deposits in the Buchim-Damjan-Borov Dol ore district, Eastern Macedonia. 10th Applied Isotope Geochemistry Conference 22–27 September 2013, Budapest, Hungary. 8-13.

Serafimovski, T., Janković, S., Čifliganec, V. (1997): Principal metallogenic features of the Lece-Chalkidiki zone. Romanian Journal of Mineral Deposits 78, 93-105.

Serafimoviski, T., Jelenković, R., Tasev, G., Lazarov, P. (2003): Mineral deposits related to the Tertiary magmatism in the Southern part of the Balkan Peninsula. Geologica Macedonica 17, 19-23.

Serafimovski, T., Stefanova, V., Volkov, A.V. (2010): Dwarf Copper–Gold Porphyry Deposits of the Buchim–Damjan–Borov Dol Ore District, Republic of Macedonia (FYROM). Geology of Ore Deposits 52/3, 203-220.

Stefanova, V., Nedialkov, R., Moritz, R. (2004): Magmatism of the Borov Dol copper occurrence. Annual Scientific Conference "Geology 2004" (16 – 17.12.2004). 75-76.

Strmić Palinkaš, S. (2008): Genesis of hydrothermal and skarn paragenesis in Pb-Zn-Ag mineral deposit Trpča (Stari Trg), Kosovo. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 143.

Strmić Palinkaš, S., Palinkaš, L.A., Renac, C., Spangenberg, J.E., Lüders, V., Molnar, F., Maliqi, G. (2013): Metallogenic Model of the Trepča Pb-Zn-Ag Skarn Deposit, Kosovo: Evidence from Fluid Inclusions, Rare Earth Elements, and Stable Isotope Data. Economic Geology 108, 135-162.

Šmajgl, D. (2014): Geokemijske karakteristike Pb-Zn skarnskog ležišta Sasa, Makedonija. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, 59 p.

Vennemann, T.W. & Smith, H.S. (1990): The rate and temperature of reaction of ClF_3 with silicate minerals, and their relevance to oxygen isotope analysis. Chemical Geology 86, 83-88.

Volkov, A.V., Serafimovski, T., Stefanova, V., Sidorov, A. A. (2010): Formation Mechanism of Dwarfish Cu-Au Porphyry Deposits of Macedonia. Doklady Earth Science 431/2, 429-434.

Wood, D.A., Joron, J.L., Treuil, M., Tarney, J. (1979): Elemental and Sr isotope variations in basic lavas from Iceland and the surrounding ocean floor. Contributions to Mineralogy and Petrology 70, 319-339.

Zheng, J. (1999): Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. Geochemical Journal 3, 109-126.

Prilog I.

Kooridnate točaka i geološka karta

Tablica I. Koordinate točaka uzorkovanja.

Redni broj točke	Naziv točke	Uzeti uzorci	X	Y	Z
1	700	D-1, D-2, D-3, D-4	7611666	4610255	563
2	701	D-5, D-6, D-7, D-8, D-9	7611649	4610250	563
3	702	D-10	7611644	4610237	566
4	703	D-11	7611644	4610239	564
5	704	D-12	7611678	4610227	567
6	705	D-13, D-14	7611678	4610227	567
7	706	D-15	7611725	4610194	567
8	707	D-16, D-17	7611750	4610198	568
9	708	D-18	7611852	4610125	566
10	709	D-19	7611860	4610113	567
11	710	D-20, D-21	7611905	4610086	567
12	711	D-22	7611950	4610063	567
13	712	D-23	7611981	4610063	568
14	713	D-24	7611029	4610057	559
15	714	D-25	7612214	4610180	551
16	715	D-26	7612215	4610180	551
17	716	D-27, D-28, D-29	7612066	4610062	529
18	717	D-30	7612091	4610088	526
19	718	D-31	7611867	4610152	540
20	719	D-32, D-33	7611850	4610165	539
21	720	D-34, D-35, D-37	7611850	4610165	539
22	721	D-36	7611754	4610250	540
23	722	D-38	7611740	4610202	562
24	723	D-39	7611740	4610202	562
25	724	D-40	7611641	4610232	565
26	725	D-41	7611449	4610321	615
27	726	D-42	7611542	4610305	617
28	727	D-43	7611542	4610305	618
29	728	D-44	7611749	4610285	549

Prilog II.

Opis uzoraka

Tablica II. Makroskopski opis uzoraka s popisom provedenih analiza.

Uzorak	Makroskopski opis uzorka	Provedene analize
D-1	Krupnoporfirni andezit.	-
D-2	Uzorak je s kontakta s andezitom. Svijetlosmeđi, zelenkasti materijal s nakupinama tamnozelenih svjetlucavih minerala. Izrazito šumeća reakcija s HCl dokazuje prisutstvo kalcita. Nazivaju ga salbomineralizirani skarn.	-
D-3	Slabomineralizirani skarn.	XRD
D-4	Sitnoporfirni andezit.	-
D-5	Hematitno-magnetitno-kalcitna žilica u krupnoporfirnom andezitu.	rudna mikroskopija i mikroskopija u prolaznom svjetlu
D-6	Uzorak s kontakta skarna i slabomineraliziranog skarna. Sitnozrnati, smeđi, trošeni materijal sa crnim prevlakama i prevlakama malahita. Limonitiziran.	XRD
D-7	Masivni magnetit sa šupljinama ispunjenim kalcitom i sitnozrnatim zelenkastim materijalom, vjerojatno silikatni minerali.	rudna mikroskopija, izotopna analiza, mjerenja fluidnih inkluzija
D-8	Kalcitna žilica iz slabomineraliziranog skarna, koji je u kontaktu sa orudnjenom zonom.	-
D-9	Produkti trošenja slabomineralizranog skarna. Praškasti, žuto-zeleni materijal.	-
D-10	Elementarni sumpor, nastao vjerojatno intenzivnom izmjenom sulfida.	-
D-11	Masivna, kompaktna Fe-ruda s većim zrnima pirita.	rudna mikroskopija

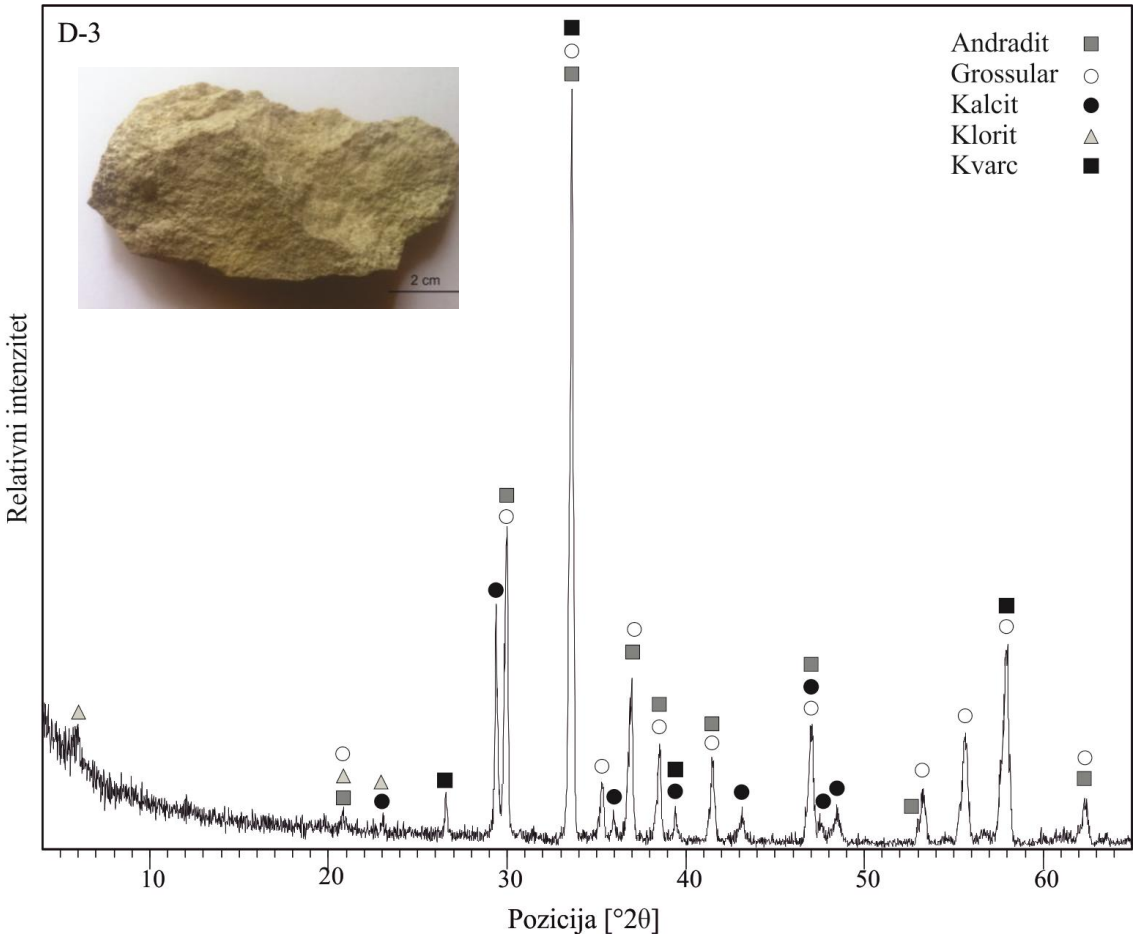
D-12	Magnetitna ruda s kalcitom i piritom.	
D-13	Tamnozeleni sitnozrnati kompaktni materijal, po površini praškast i svijetlozelen, s kontakta sa skarnom. Reakcija s HCl je šumeća, ali znatno slabije nego kod D-3.	XRD
D-14	Teška, masivna, crna Fe-ruda sa diseminiranim sulfidima.	rudna mikroskopija
D-15	Gornji dio uzorka čini alterirani andezit, a donji dio masivna magnetitna ruda.	rudna mikroskopija
D-16	Gornji dio uzorka je trakaste strukture sastava magnetita. Na površini uzorka vidljivi su produkti trošenja Fe-minerala. Donji dio uzorka čini masivan magnetit u kojem su prisutni veći kristali pirita i kalcita.	rudna mikroskopija
D-17	Krupnozrnati mramor.	mikroskopija u prolaznom svjetlu
D-18	Žica u krupnozrnatom maramoru. Svijetlozelene boje i ispresijecana je kalcitnim žilicama milimetarskih dimenzija, praškasta na dodir. Vidljivi su produkti trošenja tipa limonita i u manjoj mjeri dendritskih Mn-minerala, većinom po površini uzorka.	XRD
D-19	Masivni, gusti, sivi, vjerojatno silificirani materijal na kontaktu s mramorom.	-
D-20	Masivna magnetitna ruda sa žilicama kalcita.	-
D-21	Produkti alteracija, epidot, kloriti i kalcit, iz pukotine.	-
D-22	(a) Tamnozeleni sitnozrnati materijal s pojedinačnim nakupinama crvenkastog materijala, na kontaktu je sa skranom. Vidljivi su svijetlozeleni produkti trošenja. U pukotinama su kristali pirita. Vrlo je sličan uzorku D-24 a. (b) Masivna Fe-ruda s dispergiranim halkopiritom te zelenim i crvenim ostacima jalovinskih minerala koji su zastupljeni u gornjem djelu uzorka (D-22 a). Uzorak presiječen kalcitnom žilom.	XRD
D-23	Igličasti kristali spekularita okruženi svijetlo smeđim produktima trošenja.	rudna mikroskopija
D-24	Tamnozeleni sitnozrnati kompaktni materijal, u pojedinim djelovima uzorka osim zelenog ima i crvenog materijala istih karakteristika. Mjestimice su vidljivi svijetlozeleni produkti trošenja primarnih zelenih minerela. Uzorak nepravilno presijeca kalcitna žilica centimetarskih dimenzija sa kristalima pirita i halkopirita.	-

D-25	Svijetli, praškasti materijal u kojem su u jednom djelu prisutni listići Fe-oksida, koji su u presjeku igličastog obilka. Oko Fe-oksida materijal posmeđio zbog oksidacije Fe.	XRD, rudna mikroskopija
D-26	Masivna Fe-ruda koja u sebi ima dispergiranih sulfida, prvenstveno pirita. Unutar rude se nalaze relikti sitnozrnatog zelenog materijala.	rudna mikroskopija
D-27	Masivna Fe-ruda s kristalima kalcita centimetarskih dimenzija, ostacima skarnskih sitnozrnatih minerala u vidu zelenih nepravilnih nakupina u rudi. Javljaju se i crvenkasti karbonati, vjerojatno bogati Fe, i to oko kristala pirita, također u rudi.	rudna mikroskopija
D-28	Kristali kalcita s površine uzorka magnetitne rude.	-
D-29	Karbonatno-kvarcna žila s Fe-oksidima, te kristalima pirita milimetarskih do centimetarskih dimenzija, koji su rasli na kontaktu žile sa zelenim materijalom (D-29 c). Sitnozrnati, kompaktni, zeleni i crveni materijal kroz koji prolazi opisana žila (uzorak D-29 b).	XRD
D-30	Uzorak masivnog magnetita s diseminiranim piritom. Na vrhu uzorka nalaze se kristali kalcita i kvarca milimetarskih dimenzija.	rudna mikroskopija, izotopna analiza, mjerenja fluidnih inkluzija
D-31	Uzorak sličan uzorku D-26.	-
D-32	Krupnoporfirni andezit.	-
D-33	Krupnoporfirni, rudonosni andezit, djelomično alteriran.	mikroskopija u prolaznom svjetlu
D-34	Veća zrna pirita okružena karbonatima.	rudna mikroskopija
D-35	Ružičasti, kristalasti materijal, vjerojanto siderit, s kalcitom u središtu. Gornji dio uzorka čini zonirani siderit s kristalima kalcita na samom vrhu.	rudna mikroskopija
D-36	Kristali maghemita centimetarskih dimenzija u kontaktu s mramorom. Mramor je pak u kontaktu s kompaktnim, gustim, silificiranim, sivo-zelenim materijalom.	-
D-37	Magnetitno-hematitna ruda.	-
D-38	Krupnoporfirni rudonosni andeziti.	-

D-39	Krupnoporfirni, rudonosni, alterirani andezit s kontakta sa skarnom.	mikroskopija u prolaznom svjetlu
D-40	U presjeku uzorka vidljive su iglice magnetita različite orijentacije. Među iglicama šupljine ispunjene crvenkasto-smeđim produktima trošenja. Na površini uzorka se vidi da se radi o listićima magnetita. Prisutne trake masivnije rude kao proslojci.	rudna mikroskopija
D-41	Sivi, gusti, kompaktni, silificirani materijal.	-
D-42	Masivni i igličasti magnetit.	rudna mikroskopija
D-43	Produkt trošenja Cu-minerala, malahit.	-
D-44	Krupnoporfirni, rudonosni, slabo alterirani andezit. Sadrži sulfide.	rudna mikroskopija i mikroskopija u prolaznom svjetlu
D-45	Idiomorfni kristali pirita centimetarskih dimenzija, okruženi kvarcom i kalcitom, te masivnom Fe-rudom.	rudna mikroskopija
DG-1	Krupnoporfirni, rudonosni, izrazito alterirani andezit. Makroskopski se mogu uočiti sulfidi.	mikroskopija u prolaznom svjetlu
DG-2	Krupnozrnati mramor.	-
DG-3	Kristali spekularita centimetarskih dimenzija.	-
DG-4	Igličasti hematit. Šupljine među iglicama ispunjene su smeđim produktima trošenja Fe-oksida.	rudna mikroskopija
DG-5	Produkti trošenja i alteracija, epidot, kloriti i malahit.	-
DG-6	Sitnoporfirni, svježi andezit.	mikroskopija u prolaznom svjetlu
DG-7	Sitnozrnati blijedozeleni silikatni materijal s ostacima primarnih igličastih Fe-oksida visokog metalnog sjaja i crvenog crta. Po boji se razlikuju dva tipa silikatnog materijala: epidot-zeleni materijal i tamnozeleni materijal. Po površini uzorka koja je bila izložena atmosferilijama ima malahita.	mikroskopija u prolaznom svjetlu, rudna mikroskopija

Prilog III.

Rezultati XRD analize



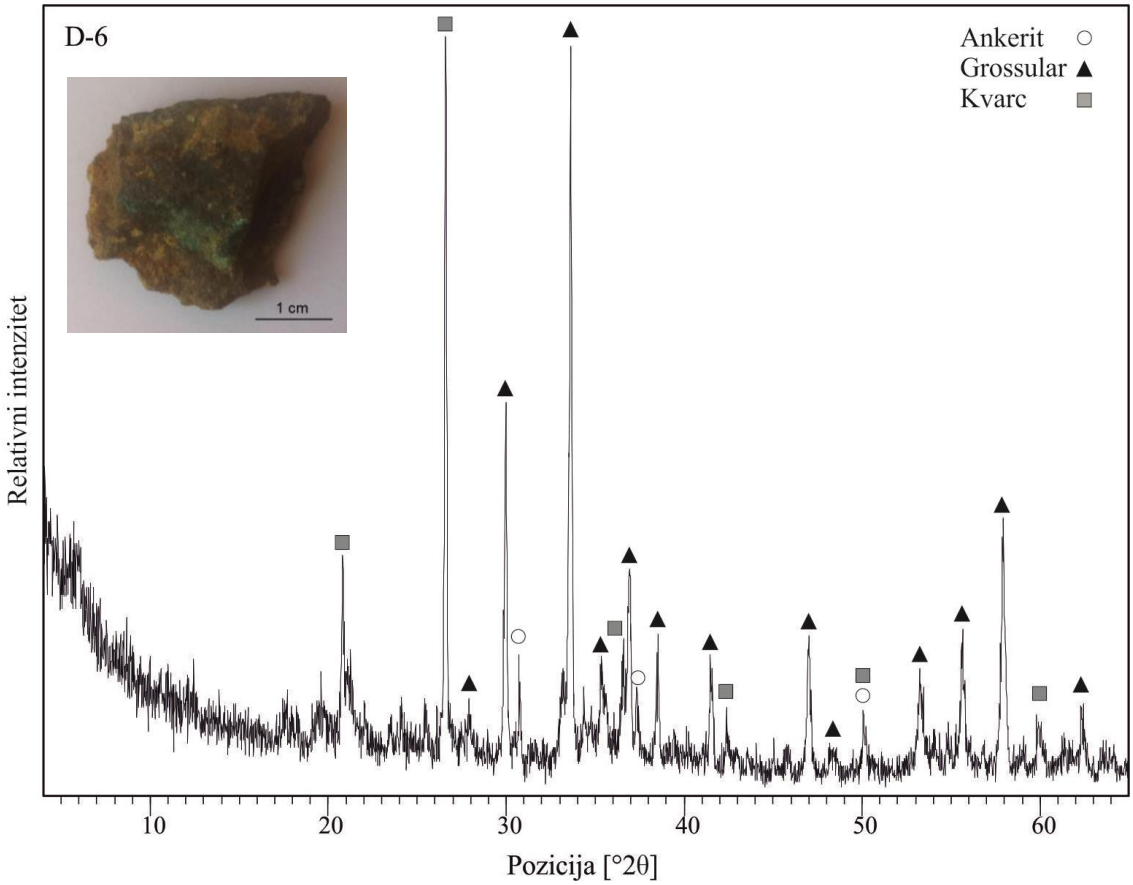
Slika II. Rentgenogram uzorka D-3.

Tablica III. Mineralne vrste određene u uzorku D-3.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-084-1937	Andradit	$Ca_3Fe_2SiO_3$
01-085-1368	Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
01-086-2334	Kalcit	$Ca(CO_3)$
00-013-0003	Klorit	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Mn^{2+})Si_4O_{10}(OH)_8$
01-078-1254	Kvarc	SiO_2

Tablica IV. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-3.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
6.0100	14.70605	4.84
20.8417	4.26222	1.36
23.0300	3.86194	2.82
26.5843	3.35311	5.11
29.3730	3.04081	30.21
29.8200	2.99624	17.87
30.0074	2.97795	42.00
33.6311	2.66491	100.00
35.3282	2.54069	6.99
35.9598	2.49750	2.32
36.7800	2.44367	11.42
36.9714	2.43145	18.51
38.4000	2.34422	4.57
38.5647	2.33459	12.07
39.4169	2.28606	4.27
41.3174	2.18520	5.56
41.5023	2.17589	10.50
43.1315	2.09739	2.60
46.9800	1.93417	15.45
47.0800	1.93029	15.59
47.4700	1.91534	1.88
48.4797	1.87778	3.72
53.0100	1.72749	3.23
53.2707	1.71965	6.43
55.6917	1.65050	13.02
57.9655	1.59105	25.18
62.2965	1.48921	5.39



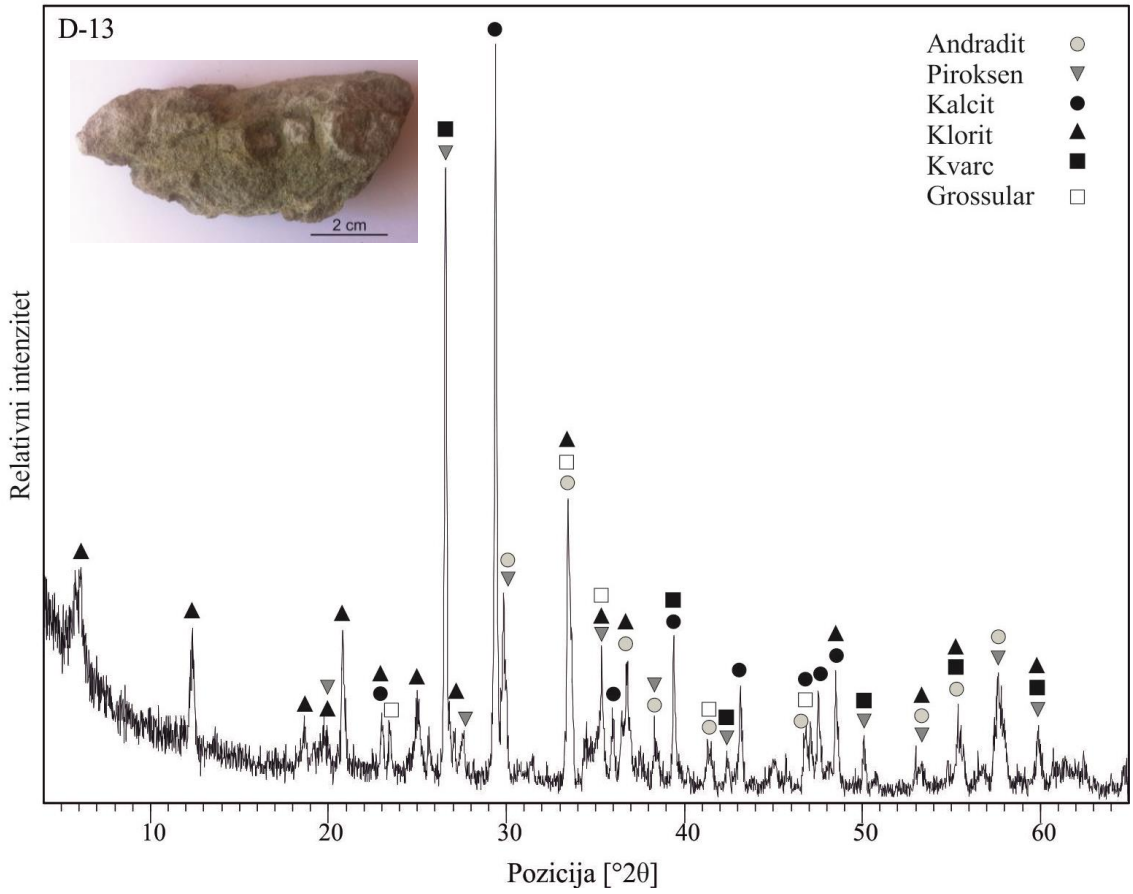
Slika III. Rentgenogram uzorka D-6.

Tablica V. Mineralne vrste određene u uzorku D-6.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
00-041-0586	Ankerit	$Ca(Fe^{+2},Mg)(CO_3)_2$
01-085-1368	Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
00-005-0490	Kvarc	SiO_2

Tablica VI. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-6.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
20.8189	4.26683	24.87
26.5930	3.35205	100.00
27.9109	3.19668	4.56
29.9632	2.98225	48.37
30.7659	2.90624	8.69
33.6203	2.66574	99.90
35.4184	2.53443	10.46
36.4000	2.46830	3.85
36.4800	2.46307	14.11
36.9365	2.43368	27.36
37.3200	2.40954	10.58
38.5169	2.33738	13.84
41.5033	2.17583	11.64
42.4296	2.13045	5.07
47.0310	1.93219	15.97
48.3555	1.88231	2.47
50.1118	1.82039	6.50
53.2568	1.72007	11.34
55.6161	1.65256	16.98
57.9085	1.59248	32.28
59.9400	1.54327	5.69
62.3919	1.48716	6.96



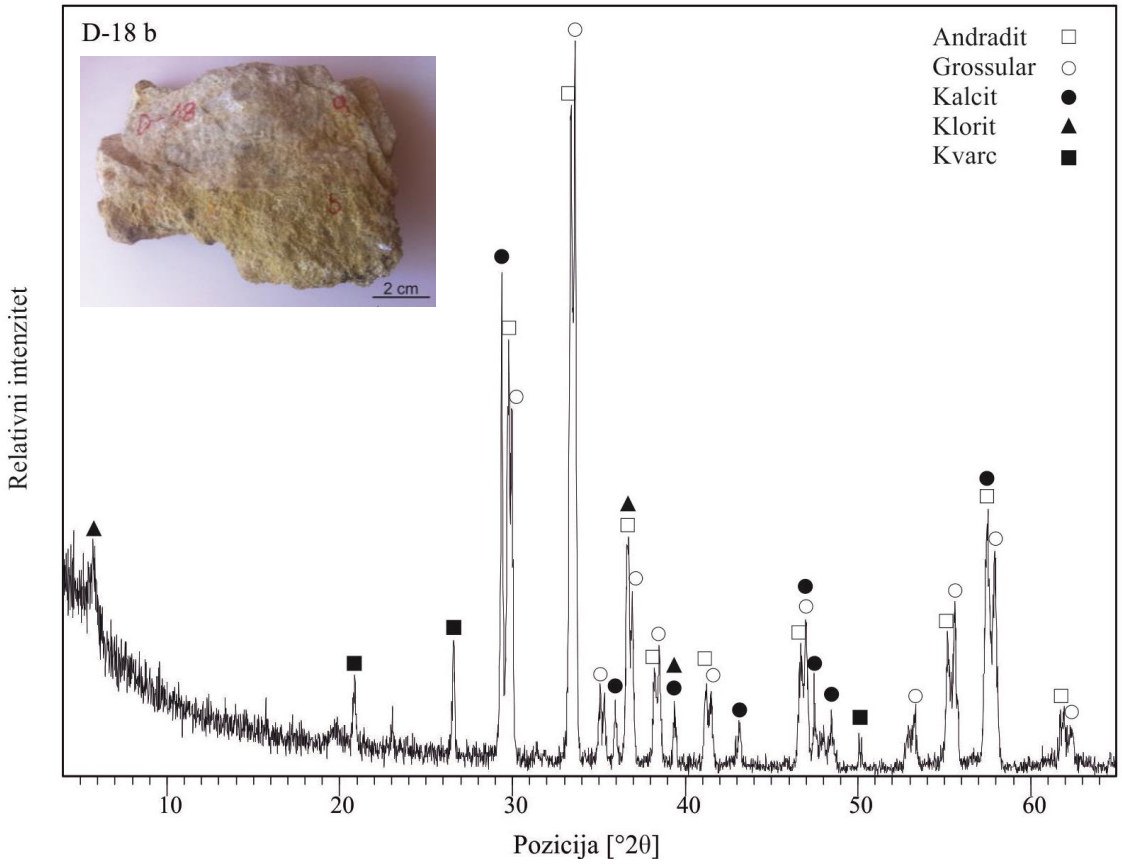
Slika IV. Rentgenogram uzorka D-13.

Tablica VII. Mineralne vrste određene u uzorku D-13.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-084-1937	Andradit	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$
01-079-1266	Grossular	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$
01-072-1652	Kalcit	$CaCO_3$
01-079-0761	Klorit	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Mn^{2+})Si_4O_{10}(OH)_8$
01-085-0796	Kvarc	SiO_2
01-089-0835	Piroksen	$(Fe,Mg,Mn)Si_2O_6$

Tablica VIII. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-13.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
6.0797	14.53758	12.94
12.3834	7.14786	13.93
18.6600	4.75533	5.39
19.8010	4.48382	3.65
20.7909	4.27252	18.95
23.0200	3.86359	6.35
23.4546	3.79297	6.09
25.0352	3.55697	8.52
26.5764	3.35410	85.32
27.0600	3.29524	5.84
27.5337	3.23961	5.37
29.3805	3.04005	100.00
29.8365	2.99462	23.56
33.4559	2.67847	39.86
35.3708	2.53773	13.46
35.9788	2.49623	7.22
36.7716	2.44421	14.89
38.3874	2.34496	4.54
39.3946	2.28730	20.82
41.3870	2.18168	4.15
42.4449	2.12972	3.32
43.1755	2.09536	12.07
46.7869	1.94170	6.36
47.1000	1.92952	7.86
47.5311	1.91302	12.80
48.5031	1.87693	13.58
50.0766	1.82158	6.98
53.1757	1.72250	2.82
55.3892	1.65879	7.76
57.6163	1.59986	15.32
59.8567	1.54394	7.23



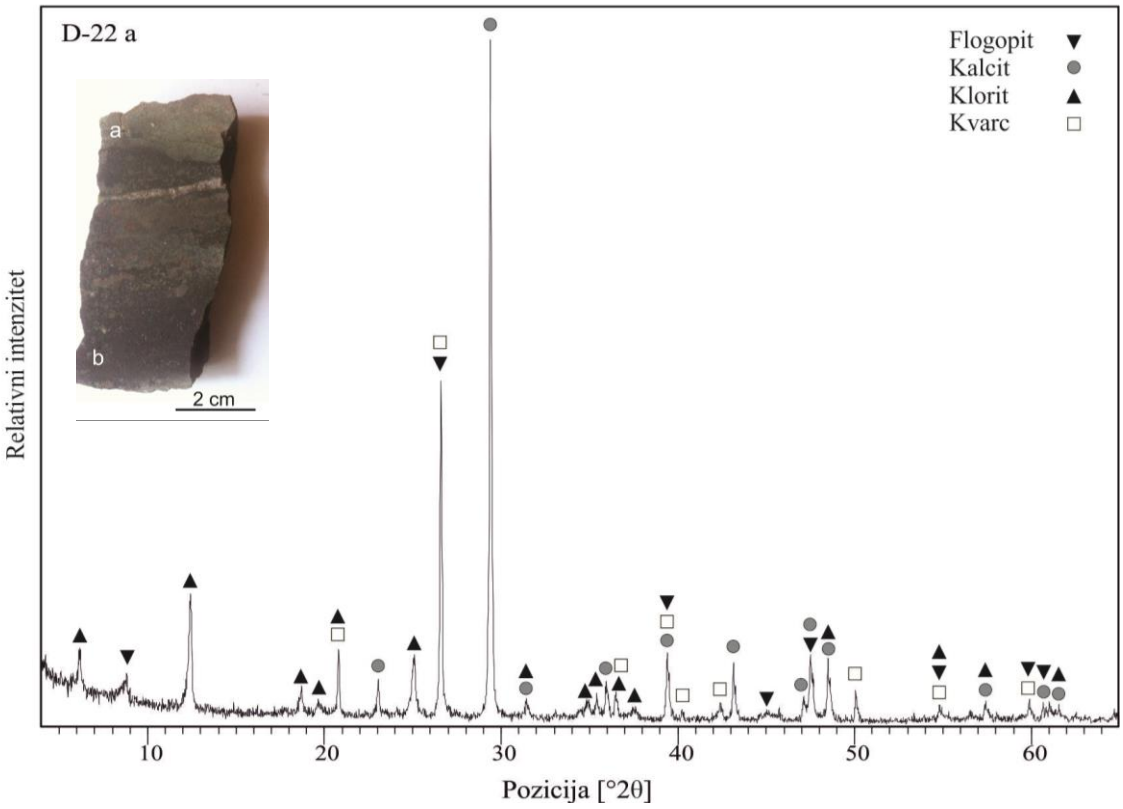
Slika V. Rentgenogram uzorka D-18 b.

Tablica IX. Mineralne vrste određene u uzorku D-18 b.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-089-7563	Andradit	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$
01-085-1369	Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
01-086-0174	Kalcit	$CaCO_3$
00-002-0012	Klorit	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Mn^{2+})Si_4O_{10}(OH)_8$
01-085-0798	Kvarc	SiO_2

Tablica X. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-18 b.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
5.7496	15.37139	9.32
20.8563	4.25926	8.42
26.5764	3.35409	17.73
29.3740	3.04071	70.61
29.7882	2.99936	59.12
29.9701	2.98158	50.87
33.3693	2.68522	93.80
33.6251	2.66537	100.00
35.1811	2.55097	5.25
35.3200	2.54126	7.91
35.9533	2.49794	6.78
36.6588	2.45147	31.05
36.9531	2.43262	20.74
38.2132	2.35525	12.70
38.5166	2.33740	14.47
39.3790	2.28817	7.03
41.1779	2.19227	10.08
41.5059	2.17571	9.22
43.1613	2.09602	5.12
46.6245	1.94808	12.92
46.9968	1.93351	20.33
47.4631	1.91560	9.50
48.4860	1.87755	5.26
50.1266	1.81988	2.36
53.2916	1.71902	6.25
55.1934	1.66421	16.87
55.6441	1.65179	18.83
57.4552	1.60396	31.95
57.9396	1.59170	27.99
61.8314	1.50053	6.21
62.3684	1.48766	4.75



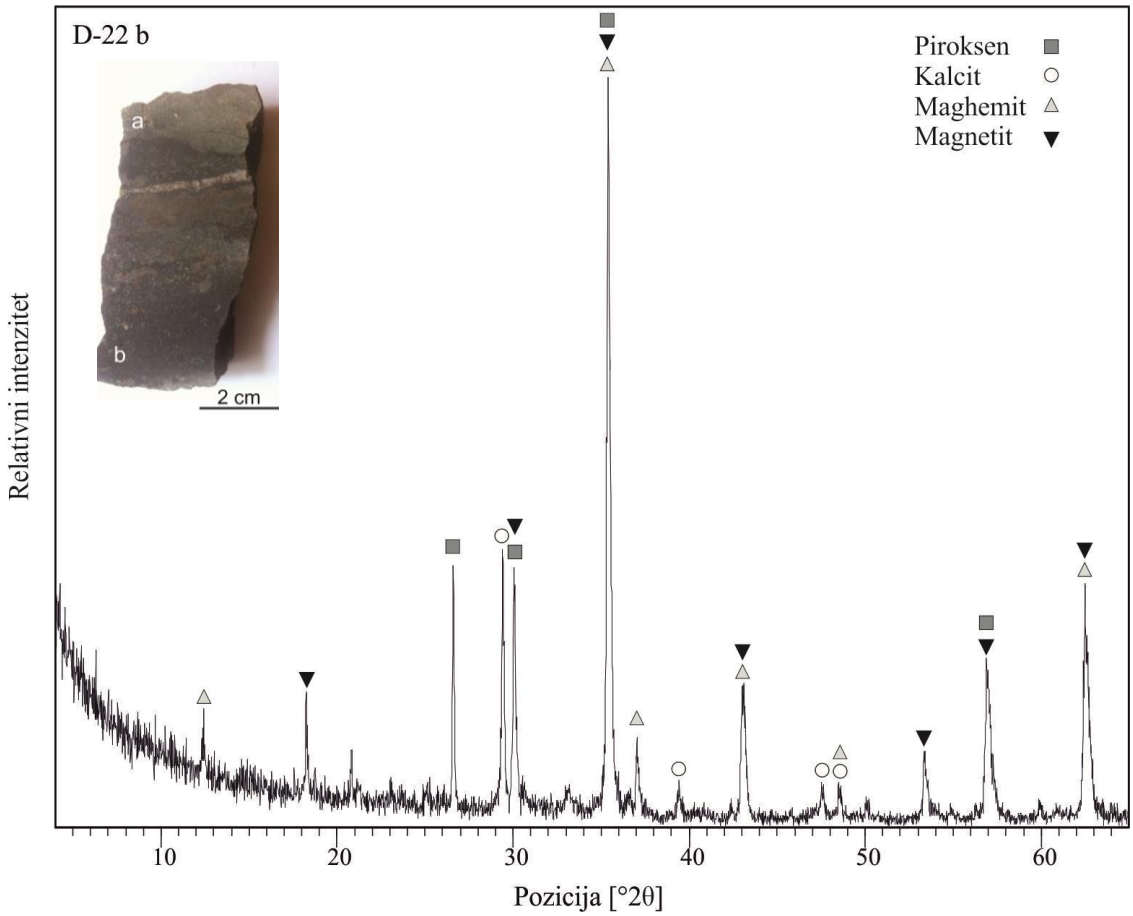
Slika VI. Rentgenogram uzorka D-22 a.

Tablica XI. Mineralne vrste određene u uzorku D-22 a.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-083-1762	Kalcit	$CaCO_3$
01-089-2972	Klorit	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Mn^{2+})Si_4O_{10}(OH)_8$
01-085-0930	Kvarc	SiO_2
00-042-1437	Flogopit	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

Tablica XII. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-22 a.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d[Å]	Relativni intenzitet [%]
6.1603	14.34768	5.50
8.7727	10.07999	3.28
12.4352	7.11820	16.93
18.7071	4.74347	3.38
19.6722	4.51288	1.19
20.8205	4.26651	8.15
23.0503	3.85858	4.14
25.1071	3.54695	8.97
26.5829	3.35329	48.87
29.3793	3.04017	100.00
31.4523	2.84437	2.25
34.7156	2.58411	0.95
35.4112	2.53492	2.46
35.9599	2.49750	4.00
36.4934	2.46220	2.91
37.5052	2.39807	0.98
39.3972	2.28716	9.77
40.2480	2.24075	1.22
42.4368	2.13011	1.87
43.1423	2.09690	7.77
44.9828	2.01529	0.69
47.0993	1.92954	2.71
47.5036	1.91406	9.01
48.4892	1.87744	7.48
50.0749	1.82164	4.58
54.8455	1.67394	1.40
57.3840	1.60578	1.93
59.9375	1.54333	1.83
60.6546	1.52679	2.12
61.2480	1.51216	1.09



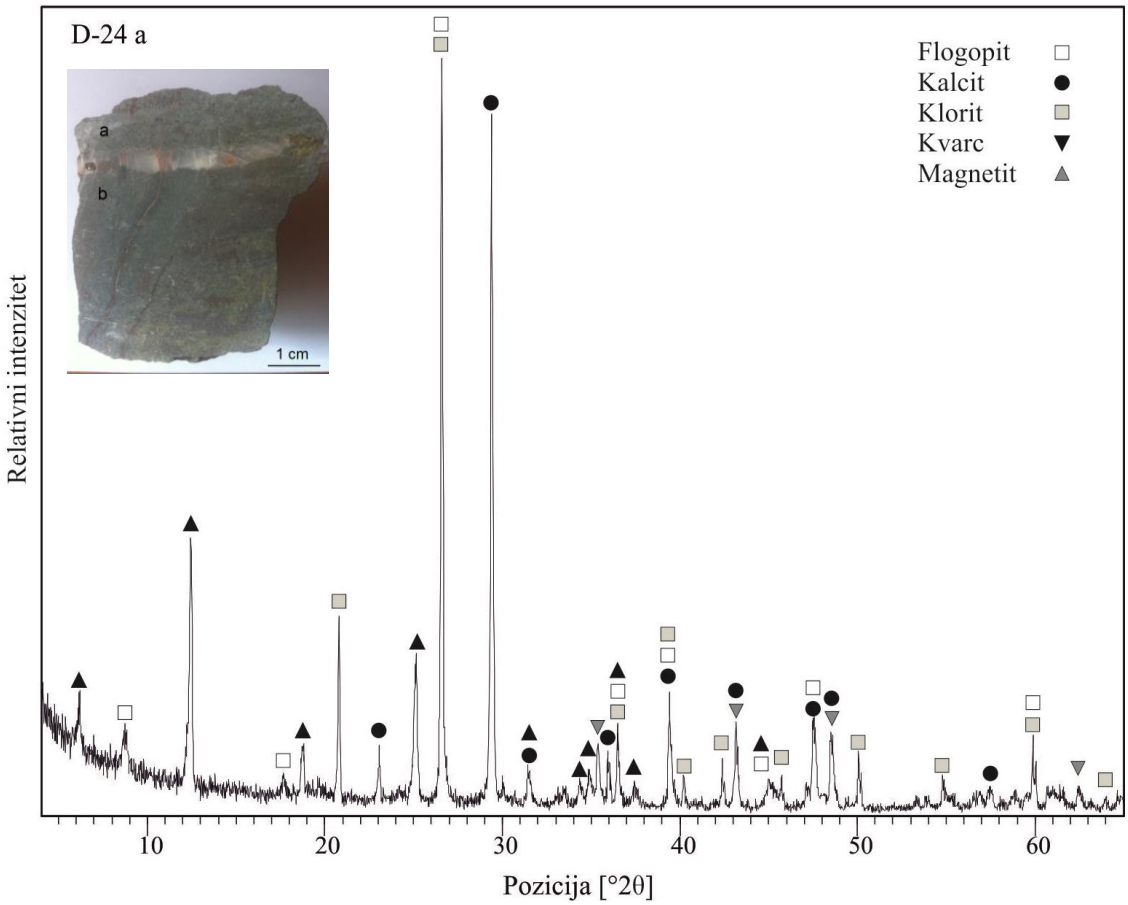
Slika VII. Rentgenogram uzorka D-22 b.

Tablica XIII. Mineralne vrste određene u uzorku D-22 b.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-083-0577	Kalcit	$CaCO_3$
00-025-1402	Maghemit	Fe_2O_3
01-075-1372	Magnetit	Fe_3O_4
01-089-0835	Piroksen	$(Fe,Mg,Mn)Si_2O_6$

Tablica XIV. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-22 b.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
12.4067	7.13453	3.71
18.2444	4.85868	12.70
26.5899	3.34966	28.32
29.3957	3.03600	33.27
30.0442	2.97193	29.32
35.3936	2.53615	100.00
37.0405	2.42708	8.91
39.4195	2.28591	3.26
42.9896	2.10399	15.98
47.5566	1.91205	3.99
48.5441	1.87544	3.57
53.3575	1.71706	8.52
56.9029	1.61821	20.90
62.4541	1.48583	23.63



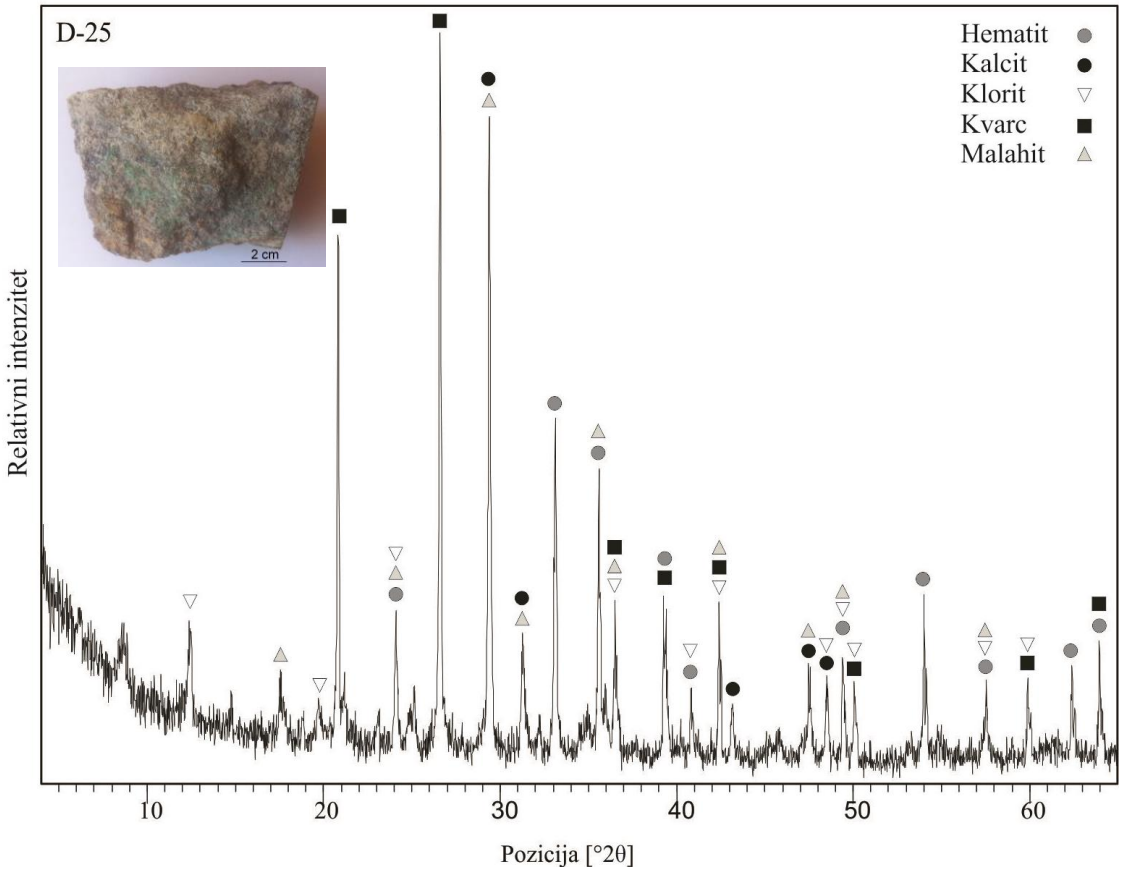
Slika VIII. Rentgenogram uzorka D-24 a.

Tablica XV. Mineralne vrste određene u uzorku D-24 a.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
00-042-1437	Flogopit	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
01-072-1214	Kalcit	$CaCO_3$
00-029-0701	Klorit	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Mn^{2+})Si_4O_{10}(OH)_8$
01-085-0504	Kvarc	SiO_2
01-075-1609	Magnetit	Fe_3O_4

Tablica XVI. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenzitetideterminiranih difrakcijskih pikova uzorka D-24 a.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
6.1734	14.31715	6.10
8.7367	10.12146	4.58
12.4775	7.09418	31.09
17.6602	5.02222	1.85
18.7472	4.73342	6.57
20.8083	4.26899	24.21
23.0638	3.85635	5.77
25.1676	3.53857	17.54
26.5744	3.35434	100.00
29.3727	3.04084	93.56
31.4580	2.84386	4.22
34.3842	2.60825	2.34
34.8800	2.57230	1.98
35.3865	2.53664	7.68
35.9656	2.49711	5.23
36.4857	2.46270	7.30
37.4611	2.40079	2.32
39.4004	2.28698	14.71
40.2156	2.24248	3.81
42.4069	2.13154	4.46
43.1865	2.09485	9.71
45.0180	2.01379	3.48
45.6974	1.98542	3.32
47.4717	1.91527	11.75
48.5251	1.87613	9.40
50.0528	1.82239	6.52
54.8515	1.67377	2.38
57.4805	1.60331	1.93
59.8927	1.54438	9.50
62.4443	1.48727	2.17
63.9901	1.45382	0.66



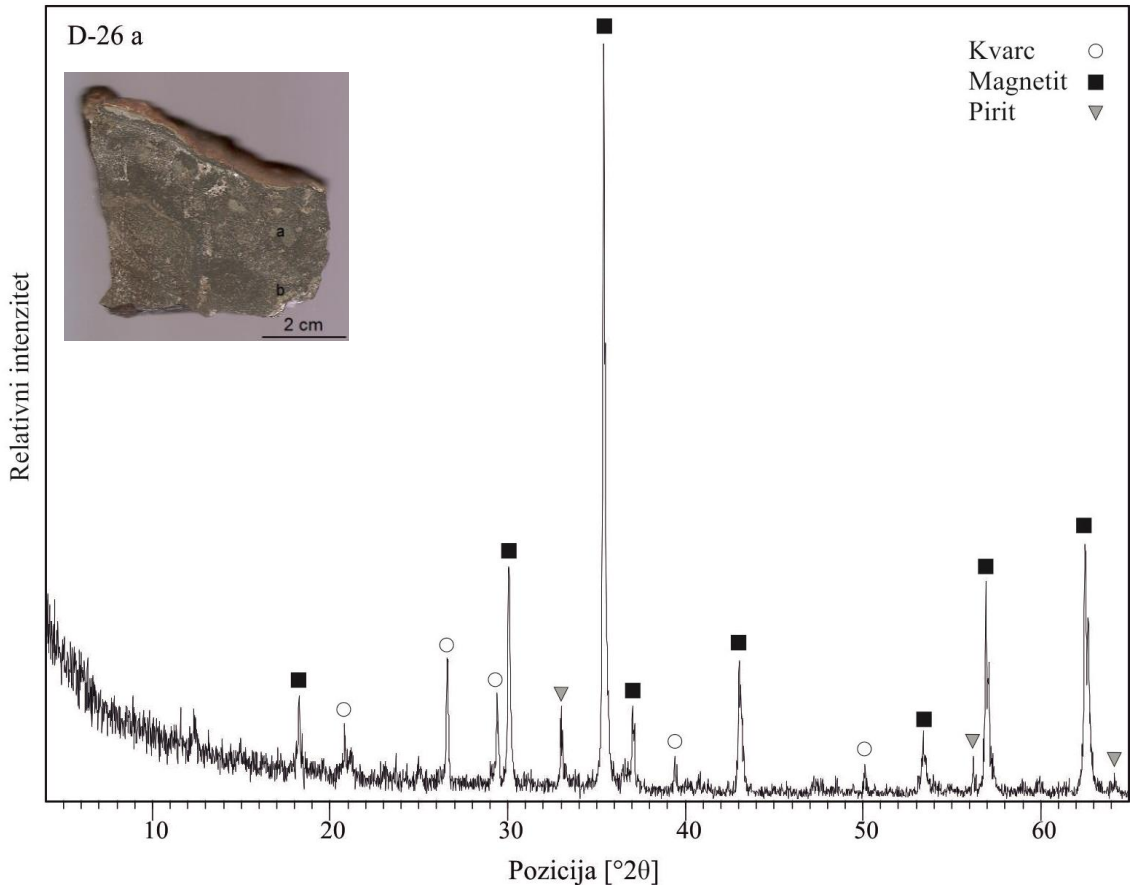
Slika IX. Rentgenogram uzorka D-25.

Tablica XVII. Mineralne vrste određene u uzorku D-25.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-079-1741	Hematit	Fe_2O_3
01-072-1652	Kalcit	$CaCO_3$
01-079-1270	Klorit	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Mn^{2+})Si_4O_{10}(OH)_8$
01-086-1560	Kvarc	SiO_2
01-072-0075	Malahit	$Cu_2(OH)_2CO_3$

Tablica XVIII. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-25.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
8.5899	10.29411	6.97
12.4541	7.10749	13.44
17.6102	5.03638	6.00
19.7172	4.50269	4.53
20.8200	4.26662	72.66
24.0996	3.69291	17.68
26.5868	3.35281	100.00
29.3665	3.04147	88.93
31.2710	2.86044	15.89
33.1209	2.70479	43.34
35.5778	2.52343	35.92
36.5113	2.46104	16.22
39.2428	2.29390	21.29
39.3400	2.29414	13.44
40.8363	2.20799	8.37
42.3929	2.13045	16.04
43.1416	2.09519	7.22
47.5166	1.91198	8.72
48.5111	1.87509	10.51
49.3962	1.84354	14.16
50.0745	1.82015	9.83
54.0244	1.69602	20.55
57.5096	1.60125	7.60
59.8844	1.54330	9.97
62.3881	1.48724	13.35
63.9531	1.45457	17.05



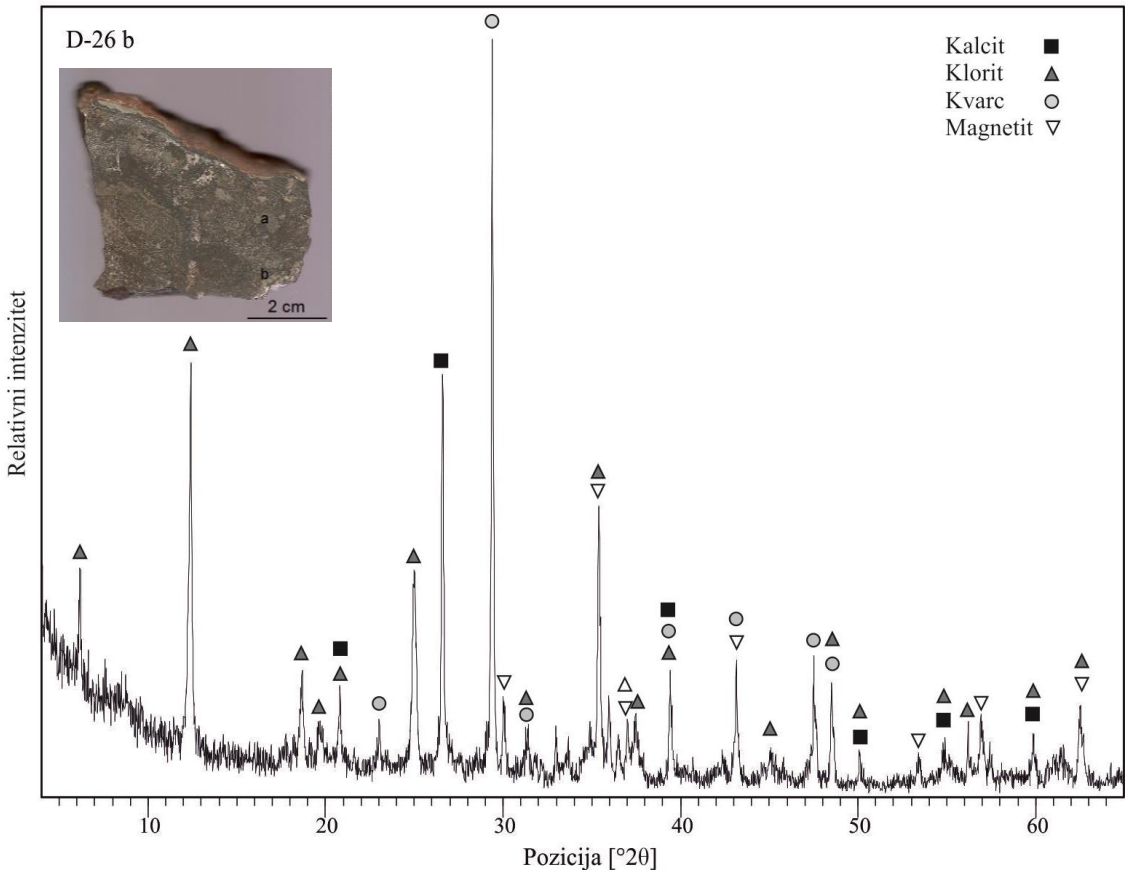
Slika X. Rentgenogram uzorka D-26 a.

Tablica XIX. Mineralne vrste određene u uzorku D-26 a.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-082-0511	Kvarc	SiO_2
01-077-1545	Magnetit	Fe_3O_4
00-024-0076	Pirit	FeS_2

Tablica XX. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-26 a.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
18.2658	4.85706	11.51
20.8000	4.27067	2.54
20.9505	4.24033	3.11
26.5829	3.35051	18.29
26.6502	3.35051	9.14
30.0345	2.97287	32.70
33.0200	2.71058	8.46
35.3914	2.53420	100.00
36.9800	2.42890	8.32
37.0616	2.42374	10.36
39.4207	2.28395	3.18
43.0459	2.09963	17.48
50.1269	1.81837	2.36
53.4329	1.71339	6.13
56.2406	1.63433	2.32
56.9185	1.61646	30.95
62.4899	1.48506	36.23



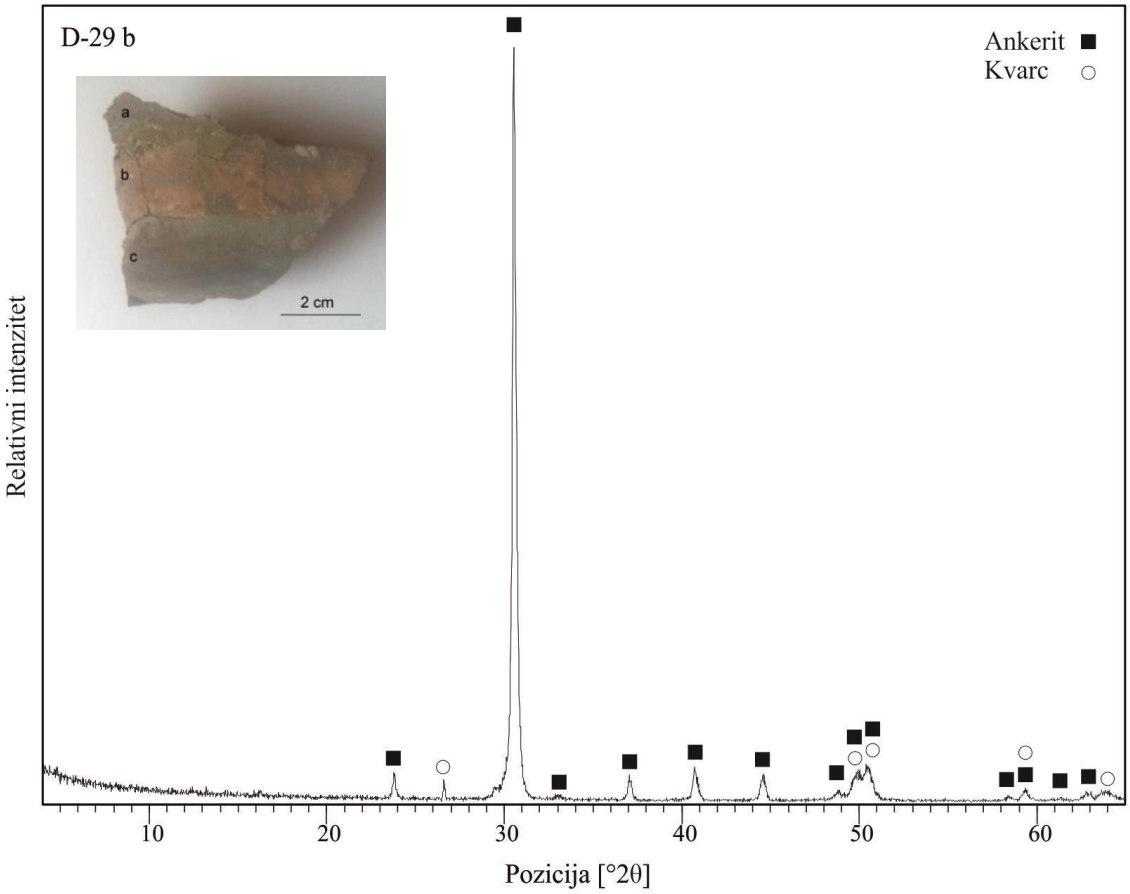
Slika XI. Rentgenogram uzorka D-26 b.

Tablica XXI. Mineralne vrste određene u uzorku D-26 b.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-083-1762	Kalcit	$CaCO_3$
01-089-2972	Klorit	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Mn^{2+})Si_4O_{10}(OH)_8$
01-085-0930	Kvarc	SiO_2
01-089-3854	Magnetit	Fe_3O_4

Tablica XXII. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-26 b.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
6.1596	14.34915	17.30
12.4145	7.13004	54.75
18.6597	4.75541	12.81
19.6749	4.51227	5.87
20.8059	4.26946	10.12
23.0778	3.85404	3.49
25.0228	3.55871	28.88
26.5896	3.35247	56.83
29.3772	3.04039	100.00
30.0435	2.97446	9.39
31.3634	2.85223	6.35
35.3899	2.53640	39.06
35.9834	2.49592	10.87
37.0157	2.42865	8.39
37.4713	2.40016	8.00
39.4176	2.28602	14.15
43.1418	2.09692	17.49
44.9950	2.01477	3.22
47.4906	1.91456	15.08
48.4983	1.87710	13.78
50.0600	1.82215	5.44
53.4191	1.71522	3.11
54.9351	1.67142	3.60
56.2351	1.63583	4.27
56.9229	1.61769	9.20
59.9011	1.54418	4.94
62.4834	1.48520	10.52



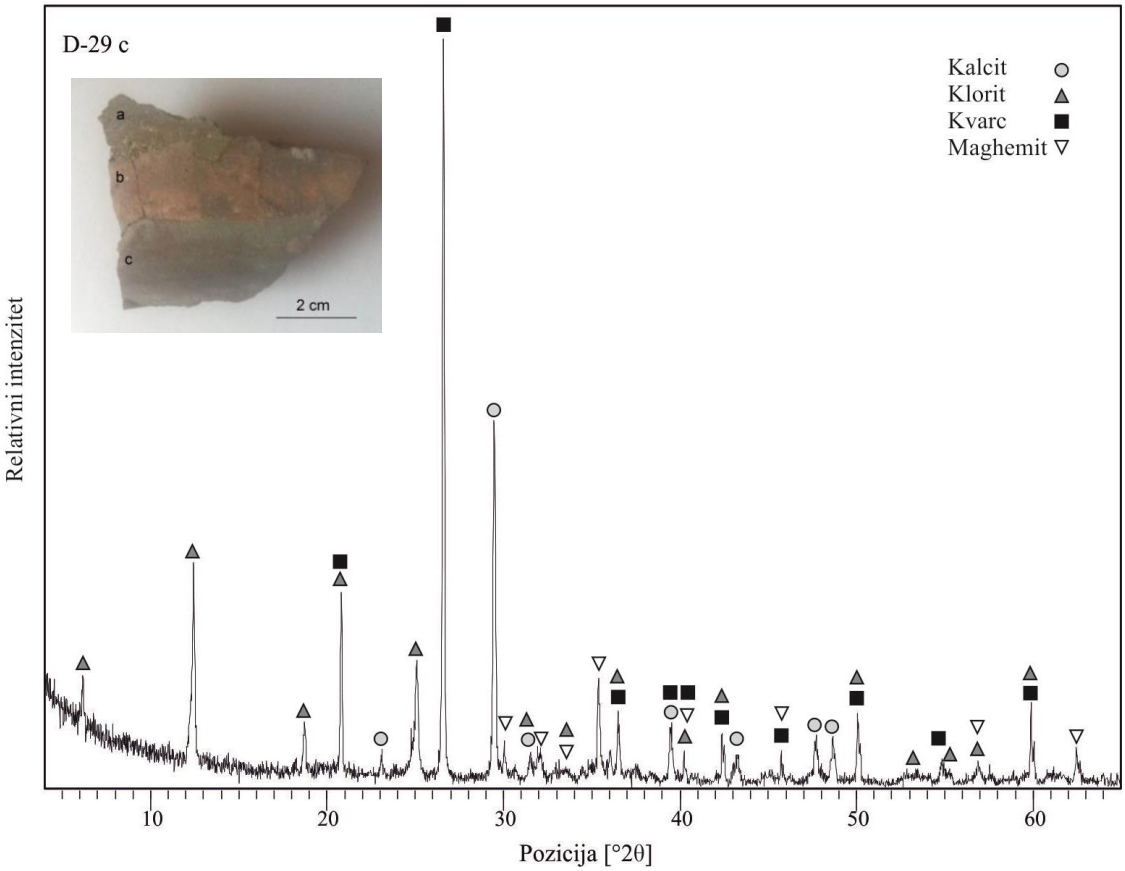
Slika XII. Rentgenogram uzorka D-29 b.

Tablica XXIII. Mineralne vrste određene u uzorku D-29 b.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
00-041-0586	Ankerit	$Ca(Fe^{+2}, Mg)(CO_3)_2$
01-083-2187	Kvarc	SiO_2

Tablica XXIV. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-29 b.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
23.8101	3.73714	2.89
26.6168	3.34910	1.43
30.5240	2.92872	100.00
33.0521	2.71026	0.35
37.0494	2.42652	2.85
40.7206	2.21583	3.96
44.6008	2.03166	3.11
48.7781	1.86699	0.66
49.7169	1.83392	2.51
50.5011	1.80577	3.90
50.6200	1.80628	3.23
58.3809	1.57941	0.48
58.5400	1.57941	0.24
59.3016	1.55706	1.20
59.4637	1.55706	0.60
61.3400	1.51012	0.31
62.8978	1.47641	0.58
63.8800	1.45606	0.92



Slika XIII. Rentgenogram uzorka D-29 c.

Tablica XXV. Mineralne vrste određene u uzorku D-29 c.

Broj kartice	Naziv minerala	Kemijska formula
01-072-1651	Kalcit	$CaCO_3$
01-079-1270	Klorit	$(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Mn^{2+})Si_4O_{10}(OH)_8$
01-078-2315	Kvarc	SiO_2
00-039-1346	Maghemit	Fe_2O_3

Tablica XXVI. Pozicije, međumrežni razmaci i relativni intenziteti determiniranih difrakcijskih pikova uzorka D-29 c.

Pozicija [°2θ]	Međumrežni razmak, d [Å]	Relativni intenzitet [%]
6.1746	14.31439	5.97
12.4520	7.10863	26.84
18.7540	4.73172	5.61
20.8107	4.26850	24.35
23.1031	3.84988	2.03
25.0900	3.54934	14.14
26.5831	3.35327	100.00
29.4690	3.03112	48.61
30.0505	2.97378	3.41
32.0340	2.79403	2.87
33.5809	2.66878	0.74
35.3520	2.53904	11.56
36.4793	2.46312	9.47
39.4630	2.28349	7.18
40.2698	2.23959	1.87
42.3729	2.13317	6.19
43.2613	2.09140	3.18
45.7364	1.98382	3.74
47.6657	1.90793	4.84
48.6473	1.87171	5.66
50.0689	1.82034	9.03
53.1689	1.72270	0.74
54.8100	1.67494	2.25
54.9845	1.67004	1.35
56.9256	1.61762	2.17
59.9009	1.54419	9.73
62.4633	1.48563	3.53

Prilog IV.

Mjerenja fluidnih inkluzija

Tablica XXVII. Rezultati mjerenja temperatura zadnjeg otapanja leda (T_{mice}) i temperatura homogenizacije (T_H) fluidnih inkluzija u kalcitu iz uzoraka D-5, D-7 i D-30, izraženim u °C.

D-5	D-7		D-30
T_H	T_{mice}	T_H	T_H
378,3	-	329,7	233,0
377,4	-	360,7	356,6
368,9	-	352,2	304,5
371,5	-	240,3	313,6
371,8	-9,2	304,3	303,3
355,6	-10	309,2	303,7
380	-	319,6	316,2
275,1	-11	320,1	301,2
277,5	-11,3	330,6	357,6
275,2	-9,8	305,4	
315,6	-9,6	302,3	
314,1	-13,4	197,1	
294,0	-11,1	207,2	
237,3	-10,1	170,0	
270,3	-	230,5	
265,8	-9	265,7	
288,3	-	255,2	
243,2	-4,8	267,1	
289,6	-8,6	287,6	
275,4	-8,8	326,5	
215,9	-	277,8	
202,8	-0,2	185,2	
	-0,3	235,2	
	-9,5	113,1	
	-11,2	304,3	
	-9,2	297,3	
	-10,3	285,2	
	-11,2	284,3	
	-	382,0	
	-	286,8	
	-	329,5	
	-	349,3	
	-23,2	231,7	
	-14,2	249,4	
	-23	234,7	

Prilog V.

Geokemijski podaci

Tablica XXVIII. Težinski postoci glavnih elemenata u vulkanskim stijenama Damjana. Podaci su preuzeti od Serfimovski (1982) za uzorke DS i DA, te Lehmann et al. (2013) za uzorke D-1, D-4, D-5 i D-8.

	DS	DA	D-1	D-4	D-5	D-8
SiO_2	58,30	41,00	60,20	59,19	60,64	57,95
TiO_2	1,35	1,15	0,54	0,54	0,54	0,52
Al_2O_3	16,22	11,46	16,23	16,50	16,72	15,94
Fe_2O_3	3,99	9,81	5,24	2,97	4,97	3,14
FeO	0,10	0,51	-	-	-	-
MnO	0,12	0,35	0,11	0,90	0,10	0,11
MgO	2,01	1,81	2,23	1,85	2,61	2,04
CaO	8,40	18,61	5,26	7,77	5,30	8,36
Na_2O	3,80	1,60	4,41	4,17	4,24	6,90
K_2O	0,12	0,22	3,61	3,93	3,71	0,51
P_2O_5	0,46	0,74	0,30	0,30	0,30	0,28
CO_2	3,93	12,02	-	-	-	-
H_2O	1,11	0,94	-	-	-	-
Total	99,81	100,22	99,56	99,91	99,96	99,99

Tablica XXIX. Koncentracije elemenata u tragovima (ppm) u vulkanskim stijenama Damjana. Podaci su preuzeti od Lehmann et al. (2013).

	D-1	D-4	D-5	D-8
Rb	91,4	80,0	78,8	25,0
Sr	1583	1900	1618	1613
Y	24,4	25,6	23,3	22,0
Zr	145	166	155	150
Nb	11,7	11,0	11,8	11,1
Cs	0,9	2,3	1,1	5,0
Ba	1715	1783	1648	309
La	82,2	90,6	58,8	51,8
Ce	143	161	115	105
Pr	14,4	16,2	12,6	11,7
Nd	53,0	55,7	47,2	44,2
Sm	8,9	10,6	8,5	7,6
Eu	1,9	2,1	1,8	1,7
Gd	7,3	6,8	5,0	5,3
Tb	0,8	0,9	0,8	0,8
Dy	4,6	5,1	4,2	4,1
Ho	0,8	0,8	0,9	0,8
Er	2,23	2,3	2,1	2,1
Tm	0,3	0,3	0,4	0,3
Yb	2,1	2,8	2,5	2,4
Lu	0,4	0,5	0,4	0,3
Hf	4,1	4,3	3,8	4,2
Ta	1	0,8	0,8	0,8
Th	35,9	34,5	34	31,7
U	11,2	11,9	9,2	11,6