

UNIVERZA V LJUBLJANI
NARAVOSLOVNOTEHNIŠKA FAKULTETA

DOKTORSKA DISERTACIJA

ALEŠ ŠOSTER

LJUBLJANA 2020

UNIVERZA V LJUBLJANI
NARAVOSLOVNOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA GEOLOGIJO

NASTANEK Zn-Pb-Ag RUDIŠČA BAŠIBOS

DOKTORSKA DISERTACIJA

ALEŠ ŠOSTER

LJUBLJANA, december 2020

UNIVERSITY OF LJUBLJANA
FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND ENGINEERING
DEPARTMENT OF GEOLOGY

THE ORIGIN OF Zn-Pb-Ag ORE DEPOSIT BASHIBOS

Ph. D. THESIS

ALEŠ ŠOSTER

LJUBLJANA, December 2020

PODATKI O DISERTACIJI

Število listov: 162

Število strani: 124

Število slik: 48

Število preglednic: 19

Število literaturnih virov: 276

Število prilog: 5

Študijski program: Doktorski študij Grajeno okolje

Smer: Geologija

Komisija za zagovor:

Predsednik: *prof. Boštjan Markoli*

Mentor: *izr. prof. Matej Dolenec*

Član: *prof. dr. Ladislav A. Palinkaš*

Članica: *prof. dr. Nina Zupančič*

Članica: *doc. dr. Mirijam Vrabec*

Ljubljana,

ZAHVALA

Preden se zahvalim vsem, ki so bili neposredno, tako ali drugače, vpeti v nastajanje predložene doktorske disertacije, bi se rad zahvalil dr. Vasji Mikužu. Zahvala Vasji gre za predano neizmerno znanje s področja paleontologije, kot tudi, da me je s svojo strogostjo, natančnostjo in discipliniranostjo priučil delovnih navad in vstrajnosti pri raziskovanju in reševanju znanstvenih problemov. Prav tako gre na tem mestu zahvala dr. Urošu Herlecu, ki me je vpeljal v področje mineralogije in nahajališč mineralnih surovin.

Zaključek te doktorske disertacije nebi bil mogoč brez podpore in vzpodbude številnih ljudi. Najprej bi se rad zahvalil mentorju dr. Mateju Dolencu za prevzem mentorstva, vzpodudo in pripravljenost pomagati, kadar je bilo to potrebno. Prav tako se ti zahvaljujem, da si mi prepustil da projekt vodim po svoje ter delam napake in se na njih učim.

Velika zahvala gre dr. Ladislavu Palinkašu za vse njegove predloge, neutrudno odgovarjanje na moja naivna vprašanja glede bakterijske redukcije sulfata ter dolge debate prek telefona. Prav tako se mu najlepše zahvaljujem za spremljavo na terenu in revizijo doktorskega dela.

Zahvala gre tudi vsem sodelavcem z Oddelka za geologijo Naravoslovnotehniške fakultete. Še posebej bi se rad zahvalil dr. Nini Zupančič in dr. Mirijam Vrabec za vso pomoč, temeljito recenzijo doktorske disertacije in izvrstne komentarje, ki so pomembno pripomogli h kvaliteti predloženega dela. Te naloge gotovo ne bi bilo brez odličnih preparatov za presevno in odsevno mikroskopijo, ki mi jih je z največjo skrbnostjo in natančnostjo izdelala Ema. Slava ti. Zahvala gre tudi Mikiju in Mirču za izdelavo nekaterih preparatov in pomoč pri manevriranju z jedri. Zahvala gre tudi vsem MR sotrpinom, Ani, Andreju, Davidu in Galeni.

Posebna zahvala gre osebjem z Montanuniversität Leoben, predvsem predstojniku katedre za mineralogijo dr. Johannu Raithu za topel sprejem na oddelku. Še posebej bi se rad zahvalil dr. Federici Zaccarini, ki mi je neumorno nudila pomoč kadarkoli sem jo potreboval. Zahvaljujem se ji za vse meritve ter za usposabljanje za operaterja elektronske mikroskopske. Prav tako gre zahvala njenemu možu, dr. Giorgio Garuttiju za številne debate o genezi nahajališč mineralnih surovin. Hkrati bi se rad zahvalil vsem kolegom iz Leobna in sicer Micol, Krzysztofu, Milošu in Viktorju.

Zahvaljujem se dr. Urošu Herlecu za urejanje formalnosti glede transporta jeder vrtin iz Severne Makedonije v Slovenijo, kot tudi za spremljavo na terenu v Makedoniji, ki mi je zares odprla oči. Sočasno se zahvaljujem vsem vpletenim zaposlenim v podjetjih Gecko PRG in Surskor, še posebej Matevžu, Frosini, Jessici in Emri.

Zahvaljujem se dr. Paulu O'Sullivanu za izvedbo geokronološke analize na cirkonih, dr. Sonji Lojen z Instituta Jožef Stefan za izvedbo meritev izotopov žvepla, študentoma Dominiku in Blažu za pomoč pri popisovanju jedra ter pri pripravi mineralnih separatov.

Hvala Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS) za financiranje raziskovalnega projekta v okviru pogodbe No. 1000-17-0510; MR No. 39235.

Iskrena zahvala gre dragima prijateljema dr. Janezu Zavašniku in Andreji Šestan Zavašnik z Instituta Jožef Stefan za njuno pomoč, številne neprecenljive nasvete, podporo in vzpodbudo pri raziskovanju in pisanju predložene disertacije.

Zahvala gre tudi najbližjim, očetu, mami, Martini, Pretu, tastu in tašči in BcBc-u. Za konec gre zahvala moji Barbari za neizmerno potrpljenje, brezpogojno razumevanje, podporo in sprejemanje v sončnih in temačnih dneh nastajanja doktorata, hvala iz vsega srca.

IZVLEČEK V SLOVENSKEM JEZIKU

Raziskovalna koncesija Bašibos se nahaja v jugovzhodni Republiki Severni Makedoniji. Prikamnino rudišča predstavlja zelo heterogeno zaporedje z izmenjujočimi plastmi metamorfoziranih in duktilno deformiranih siliciklastičnih, vulkanskih in karbonatnih kamnin. Sprva je sedimentacija potekala v kratkotrajno obstoječem sedimentnem bazenu spodnjepermskega Variskičnega predgorja. Sedimentni bazen je nastal po zaključeni glavni fazi Variskične orogeneze po koliziji med Pelagonijskim in Srbskomakedonskim masivom. Zaradi spremenjenih tektonskih razmer v času srednjega in zgornjega perma, ki so nastale kot posledica vleka subducirajočega oceana Paleotetida, je prišlo do ekstenzijskih napetosti v zaločnem okolju in nastanka zaločnega bazena. V bazenu odloženi sedimenti so izvirali iz Srbskomakedonskega in Pelagonijskega masiva, sedimentacija pa je potekala v distalnem, nizkoenergijskem okolju. Vzdolž normalnih prelomov, ki so omejevali zaradi tektonike spuščene bloke kamnin, so na morsko dno pritekale hidrotermalne raztopine, iz katerih so se izločili rudni minerali. Kovinsko kloridni kompleksi iz hidrotermalnih slanic so reagirali z reduciranim žveplom, ki je nastalo z bakterijsko redukcijo sulfata iz permske morske vode, kar je vodilo do nastanka singenetske sedimentno-ekshalativne mineralizacije. V obdobju spodnje krede je bila Bašiboška formacija podvržena fazi dinamične metamorfoze do pogojev faciesa zelenega skrilavca, ki je bila povezana s kolizijo in obdukcijo srednjejurskega intraoceanskega loka na Evropsko ploščo. Metamorfoza je povzročila asimetrično gubanje, nastanek regionalne foliacije, duktilnih strižnih con ter izrazite hidrotermalne spremembe prikamnine. Metasomatski fluidi so mobilizirali razpršene ter zelo drobnozrnate sedimentno-ekshalativne sulfide, ki so se nato izločili v conah strukturnih šibkosti, kot naprimer vzdolž foliacijskih ploskev, v kremenovo-karbonatnih žilah ter v strižnih conah.

Ključne besede: Bašibos, Srbskomakedonski masiv, geokemija, orudenje, geneza

ABSTRACT

The Bashibos exploration concession is located in the SE Republic of North Macedonia. The mineralization is hosted in an extremely heterogeneous sequence of interchanging metamorphosed and ductile deformed siliciclastic, volcanic and carbonate rocks. The sedimentation of the unit initially took place in a short-lived sedimentary basin of the Early Permian Variscan foreland. The basin was formed after the main phase of the Variscan orogeny when the final amalgamation of the Pelagonian and Serbomacedonian Massifs took place. During the Middle to Late Permian, the reversal of the tectonic regime, caused by the slab rollback of the subducting Paleotethys Ocean led to a rifting in the back-arc environment, forming a back-arc basin. The sediments deposited in the basin originated from the Serbomacedonian and Pelagonian Massifs. The sedimentation took place in a distal low-energy environment. The heated hydrothermal brine from the underlying layers migrated upwards along graben-limiting faults to the seafloor where it formed the deposit. The metal chloride complexes from the hydrothermal brine were sequestered by the reduced sulphur, which was mainly produced by the bacterial sulphate reduction of the Permian seawater sulphate, leading to the formation of syngenetic sedimentary-exhalative mineralisation. During the Early Cretaceous, the Bashibos formation underwent dynamic metamorphism under the conditions of the greenschist facies, which was related to the collision and obduction of the Middle Jurassic intra-oceanic arc onto the European plate. The metamorphism led to the formation of regional foliation, asymmetric folding and formation of ductile shear zones as well as to significant hydrothermal alteration of the host rock sequence. Highly dispersed and fine-grained sedimentary-exhalative sulfides were mobilised by metasomatic fluids and precipitated in weak structural zones such as foliation planes, quartz-carbonate veins and shear zones.

Key words: Bashibos, Serbomacedonian Massif, geochemistry, ore deposit, genetic model

ŠIRŠI POVZETEK VSEBINE

Območje vzhodne in jugovzhodne Republike Severne Makedonije iz vidika strukturne delitve pripada formacijama Srbskomakedonskega masiva (SMM) ter Vzhodne Vardarske cone. SMM gradijo kamnine neoproterozojske do spodnjepaleozojske starosti, medtem ko so za Vardarsko cono značilne kamnine povezane z razvojem triasnih in jurskih oceanskih domen. Zahodno obrobje SMM obdaja serija JV–SZ orientiranih pasov paleozojskih nizkometamorfnih kamnin imenovanih "Veleška serija", ki glede na geografski položaj izdanjajo v coni Vzhodnega Vardarja. Preiskovana formacija je najverjetneje diskordantno odložena na kamninah "Veleške serije".

Raziskovalna koncesija Bašibos se nahaja v jugovzhodni Severni Makedoniji v hribovitem območju med Dojranskim jezerom na jugu in mestom Strumica na severu. Na območju koncesije so bile izvrtane tri raziskovalne vrtine, ki so prevrtale zelo heterogeno ter duktilno deformirano zaporedje nizkometamorfnih siliciklastičnih, vulkanskih ter karbonatnih kamnin. Za karakterizacijo prikamnine in rudišča sem izvedel vzorčenje kamnin in rud iz jeder vrtin za določitev mineralne in geokemične sestave ter starosti.

Petrografski pregled obravnavanih vzorcev kamnin je pokazal, da siliciklastične in vulkanske kamnine izvirajo iz dveh različnih virov. Filiti imajo značilno lepidoblastično strukturo, ki jo gradijo muskovit + sericit + kloriti + biotiti. V filosilikatni osnovi z lepidoblastično strukturo so pogoste nezvezne lečaste domene poligonalnega kremena, ter porfiroblasti K-glinenca, plagioklaza in granata. V zaporedju drobnozrnatih kamnin so redke plasti drobnozrnatih metapeščenjakov s K-glinenci, kremenom, plagioklazi in muskovitom.

Osnova zelenih skrilavcev je lepidoblastična, pretežno zgrajena iz mineralov kloritove skupine in biotitov, v kateri so nezvezne lečaste segregacije kremena ter euhedralna zrna titanita in aktinolita.

Petrografskim opažanjem pritrjujejo geokemične analize vzorcev z metodo ICP-MS. Vzorci filitov imajo glede na zgornjo skorjo povišane vsebnosti npr. SiO_2 , Th, Zr in REE, medtem ko vzorci zelenih skrilavcev izkazujejo večje količine elementov značilnih za feromagnezijske minerale. Anomalno visoke vsebnosti nekaterih glavnih oksidov (K_2O , CaO , ...) in mobilnih slednih elementov (Rb, Sr, ...) kažejo na to, da so obravnavani vzorci bili podvrženi ter pomembno spremenjeni pod vplivom hidrotermalnih procesov, med katerimi je ob silifikaciji in karbonatizaciji najbolj izrazita K-metasomatoza. Metasomatska sprememba je penetrativna, kar se kaže s številnimi drobnimi zrni biotita, izločenimi med ploskvami foliacije lepidoblastičnih prikamnin ali kot velika zrna izločena ob robovih kremenovo-karbonatnih žil in v strižnih conah.

Geokronoški podatki analiziranih zrn detritičnih cirkonov iz vzorca metapeščenjaka so podali starosti v razponu med zgornjim neoproterozoikom in zgornjim paleozoikom s starostjo najmlajšega cirkona 278 Ma. Maksimalna starost odlaganja metasedimentne enote Bašibos je glede na starost najmlajšega cirkona določena na spodnji perm, medtem ko odsotnost permsko-triasnih populacij cirkonov (255–253

Ma) iz območja SMM in triasnih cirkonov iz Pelagonijskega masiva (ca. 240 Ma), nakazuje na nadaljevanje sedimentacije do najspodnejšega dela zgornjega perma.

Opredelitev provenience sedimentov ter tektonskega okolja sedimentacijskega bazena sem izvedel z uporabo kombinacije geokemične sestave kamnin skupaj s starostjo in kemično sestavo detritičnih cirkonov. Vsebnost kemičnih prvin in razmerja med elementi v filitih kažejo na njihov izvor iz diferenciranih felzičnih virov, po sestavi najbolj podobnim felzičnim magmatskim lokom. Heterogena vsebnost slednih elementov kaže na izvor iz večih različnih virov, ter nakazuje na mešanje materiala stare kontinentalne skorje ter novega materiala iz magmatskih lokov. Kemična sestava zelenih skrilavcev kaže na izvor iz neofiolitnih mafičnih vulkanskih virov, ki po sestavi ustrezajo tholeiitnim do kalcijsko-alkalnim otočnim lokom. Kemijska sestava zelenih skrilavcev je homogena, kar kaže na enoten vir mafičnega materiala.

Starostne populacije detritičnih cirkonov iz preiskovanega metasedimentnega zaporedja kažejo tri večje starostne skupine cirkonov z maksimumi pri 600 Ma, 470–440 Ma in pri 300 Ma, kar sovпада z magmatskimi in metamorfnimi dogodki, ki so se zgodili tekom zgornjega neoproterozoika, srednjega ordovicija do spodnjega silurja in v času zgornjega karbona. Ugotovljeni magmatski in metamorfni dogodki, z izjemo karbonsko-permskega, so vsi povezani s tektonsko evolucijo SMM, medtem ko magmatski cirkoni karbonsko-permske starosti kažejo na pomemben vpliv in bližino Pelagonijskega masiva (PM). Podatki iz variacij med kristalizacijskimi in odlagalnimi starostmi detritičnih cirkonov kažejo na tektonsko okolje formacije v mejnem območju med konvergentnim in kolizijskim tektonskim okoljem, kar najverjetneje nakazuje na prehod od konvergentnega predločnega, v katerem se je odlagala "Veleška serija", v kolizijsko predgorno tektonsko okolje.

Podatki iz detritičnih cirkonov kažejo na to, da je sedimentacija preiskovane enote potekala od spodnjega do najdlje spodnjega dela zgornjega perma. Starost formacije skupaj z objavljenimi regionalno geološkimi modeli kaže na to, da se je kolizija med PM in SMM zgodila tekom zgornjega karbona, kar je pomenilo prehod iz konvergentnega v kolizijski tektonski režim. V tem primeru spodnjepermska starost formacije izključuje odlaganje v predločnem tektonskem okolju in nakazuje na odlaganje v predgornem sedimentnem bazenu.

Sulfidna mineralizacija v rudišču Bašibos se pojavlja v obliki tankih žilic med ploskvami foliacije lepidoblastične prikamnine, v kremenovo-karbonatnih žilah in duktilnih strižnih conah. Glavni rudni minerali so sfalerit, galenit, pirit in halkopirit, podrejeno se pojavlja tudi mineral iz skupine sulfosoli–tennantit. Sfalerit, galenit in halkopirit tvorijo anhedralne polimineralne agregate, v katerih so tesno medsebojno preraščeni, pirit pa v njih tvori euhedralne do subhedralne kristale.

Rudni minerali izkazujejo tipične metamorfne teksture značilne za remobilizirana in rekristalizirana sulfidna rudišča. Pri metamorfozi sulfidnih rudišč nastanejo značilne teksture, ki so odvisne od fizikalno-kemijskih lastnosti posamezne faze in pogojujejo, ali bo mineral razvil kristalne ploskve ali ne. Pirit ima v obravnavanem rudišču v celoti ali delno razvite kristalne ploskve, medtem ko so minerali osnove (galenit, sfalerit in halkopirit) tekom deformacije duktilno tekli. Teksture kot so podolgovati kristali pirit s presekom pravokotnika poravnane s foliacijo kažejo, da se je pirit

na deformacijo odzval duktilno. To opažanje pomeni, da je deformacija potekala pri temperaturi višji od 320 °C, vendar pa je temperatura dosegla vsaj 350 °C, saj se pri teh pogojih prične učinkovita mobilizacija sulfidnih mineralov. Argument, ki potrjuje rekristalizacijo mineralov je tudi kemijska sestava rudnih mineralov. Analiza z elektronsko mikrosondo je pokazala, da je glavni nosilec slednih elementov, zlasti Ga in Sn, halkopirit in ne sfalerit, kot je to značilno za tipične hidrotermale rude. Mobilizacija elementov iz sfalerita v halkopirit se pri statičnih pogojih odvija pri pogojih zgornjega dela faciesa zelenega skrilavca.

Sestava izotopov žvepla v analiziranih vzorcih sulfidov ima zelo visoke pozitivne vrednosti (povprečno $\delta^{34}\text{S}$: +14). Visoke pozitivne vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ analiziranih vzorcev pirita in sfalerita kažejo, da je bila vir sulfata zgornjepermska morska voda, sulfat pa je bil najverjetneje, glede na relativni izotopski razpon, reduciran z bakterijsko redukcijo sulfata (BSR) ali s kombinacijo procesov BSR in aboitske termokemične redukcije (TSR) v okolju z omejeno količino sulfata. Sledovi izhodiščne izotopske frakcionacije so bili nato zabrisani tekom metamorfoze preko procesov mobilizacije in rekristalizacije. Glede na odsotnost grafita lahko sklepamo, da je v okolju primanjkovalo organske snovi za vzpostavitev anoksičnih razmer, zato je redukcija sulfata potekala najverjetneje nekaj centimetrov globoko v sedimentu.

Razmerja med izotopi kisika in vodika v žilnem kremenu v temperaturnem razponu med 300–400 °C kažejo, da se je kremen v odprte prostore v danem temperaturnem razponu izločil iz metasomatskih fluidov. Ta argument je v skladu s petrografskimi opažanji, kjer sem ugotovil, da se ruda pojavlja vzdolž foliacije, v kremenovo-karbonatnih žilah in strižnih conah, torej v strukturah povezanih z metamorfozo. S klivažem paralelne žilice nakazujejo, da so se minerali v njih izločali iz fluida, ki se je pretakal vzdolž lokalnih ploskev šibkosti, ki jih predstavlja foliacija ali medklivažne domene. Nasprotno večje kremenovo-karbonatne žile in strižne cone vsebujejo večji volumen mineralov, kar pomeni, da je te strukture prešla tudi pomembno večja količina fluidov in nakazuje transport snovi s koncentriranim tokom.

Metasomatska sprememba, ki kaže, da je neposredno povezana z izločanjem rudnih mineralov v mineraliziranih strukturah, je K-metasomatoza. Starost K-metasomatoze je bila z metodo K-Ar določena na obdobje med 135–132 ± 3 Ma, kar ustreza obdobju spodnje krede. Glede na predvideno temperaturo mdeformacije v primerjavi s temperaturo zaprtja sistema biotita sklepam, da starost dobljena z metodo K-Ar odraža čas K-metasomatoze in deformacije ter s tem remobilizacije sulfidov v cone strukturnih šibkosti. Metamorfoza v tem časovnem obdobju je regionalno povezana s subdukcijo mezozojske Tetide pod Evropsko kontinentalno litosfero ali natančneje, s kolizijo in obdukcijo srednjeevropskega intraoceanskega otočnega loka na Evropsko ploščo.

Mineralizacija Bašibos je najverjetneje nastala s singenetskim procesom, povezanim z bazenskimi slanici značilnimi za rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa. Na območju v času spodnjega perma nastalega predgornega bazena, ki ga predstavlja Bašiboška formacija, je skozi srednji in zgornji perm prišlo do kontinentalnega razpiranja in nastanka zaločnega bazena. Kljub temu, da je kamninska sekvanca rudišča Bašibos prešla fazo metamorfoze, obstajajo reliktna indikacije, ki potrjujejo singenetskemu nastanku orudenja. Ena izmed njih je nizka vsebnost rudnih mineralov v pretežno siliciklastični kamnini. Takšna kamnina je namreč zaradi velike

količine detritičnega reaktivnega železa neugodna za nastanek sedimentno-ekshalativnih rudišč. Druga indikacija pa so visoke pozitivne vrednosti izotopov žvepla v analiziranih sulfidih, ki so višje od povprečne vrednosti sulfata morske vode v času perma, kar pa ne more biti produkt drugega metalogenskega mehanizma, kot bakterijske redukcije sulfata v okolju osiromašenem s sulfatom. Rudišče je v obliki kot ga opazujemo na terenu in v jedrih produkt remobilizacije prvotnega, domnevno sedimentno-ekshalativnega rudišča pod vplivom metasomatskih fluidov, ki so izhodiščno razpršeno mineralizacijo mobilizirali v cone strukturnih šibkosti prikamnine. Duktilna deformacija se je skupaj z remobilizacijo kovin najverjetneje odvijala pri temperaturi $\approx 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ v času spodnje krede.

IZJAVA

Spodaj podpisani ALEŠ ŠOSTER, izjavljam, da je doktorska disertacija z naslovom NASTANEK Zn-Pb-Ag RUDIŠČA BAŠIBOS rezultat mojega raziskovalnega dela.

Podpis doktoranda

VSEBINSKO KAZALO

1 UVOD.....	1
1.1 RAZISKOVALNI CILJI	2
2 TEORETIČNE OSNOVE.....	4
2.1 Rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa	4
2.2 Tektonsko okolje nastanka in prikamnine	5
2.3 Izvor in značilnosti rudonosnih raztopin.....	6
2.4 Redukcija sulfata.....	7
2.5 Opis rudnih teles in rud SEDEX rudišč	8
3 RAZISKOвано OBMOČJE.....	10
3.1 Srbskomakedonski masiv.....	10
3.1.1 Spodnji kompleks.....	11
3.1.2 Vlasinska enota	11
3.1.3 Veleška serija	12
3.1.4 Magmatizem v Srbskomakedonskem masivu	12
3.2 Vardarska cona.....	13
3.2.1 Cirkum-Rodopski pas	14
3.3 Geološka zgradba širšega območja Bašibosa.....	15
3.3.1 Geološka zgradba rudnega polja Bašibos	16
4 METODE IN TEHNIKE	19
4.1 Popis jeder in strategija vzorčenja	19
4.2 Težkotekočinska separacija.....	19
4.3 Optična mikroskopija.....	21
4.4 Vrstična elektronska mikroskopija in mikroanaliza.....	21
4.4.1 Vrstična elektronska mikroskopija z energijsko disperzijsko spektroskopijo.....	21
4.4.2 Analiza z elektronsko mikrosondo.....	21
4.5 Geokemične analize	22
4.6 Geokemija stabilnih izotopov	22
4.6.1 Izotopi žvepla.....	22
4.6.2 Izotopi kisika.....	23
4.6.3 Izotopi vodika	23
4.7 Geokronologija	23
4.7.1 U-Pb datacija na cirkonov.....	23
4.7.2 Datacija z metodo K-Ar	24

5 OPREDELITEV RUDONOSNEGA KAMNINSKEGA ZAPOREDJA.....	26
5.1 Pregled terena.....	26
5.2 Petrografski opis jeder in kamninskih tipov	27
5.2.1 Marmor	28
5.2.2 Filit.....	29
5.2.3 Zeleni skrilavec	31
5.2.4 Amfibolit.....	33
5.2.5 Struktura kamnin.....	34
5.2.6 Metasomatske spremembe	36
5.2.7 Postmetamorfni procesi.....	37
5.3 Geokemične preiskave kamnin	37
5.3.1 Ocena vpliva hidrotermalnih sprememb	38
5.4 Geokronologija	40
5.4.1 U-Pb geokronologija detritičnih cirkonov	40
5.4.2 K-Ar geokronologija biotitov in kamnine.....	41
6 ZNAČILNOSTI MINERALIZACIJE RUDIŠČA BAŠIBOS	43
6.1 Struktura kamnin in mineralizacija	43
6.2 Mineralna sestava rud	46
6.3 Rudne teksture	46
6.4 Preperevanje rudišča	50
6.5 Porazdelitev kovin v jedrih vrtin.....	51
6.5.1 Vrtina PD-11	52
6.5.2 Vrtina PD-13	53
6.5.3 Vrtina PD-15	55
6.6 Vključki v rudnih sulfidih	56
6.7 Mikrokemična sestava rudnih mineralov	56
6.7.1 Sfalerit.....	56
6.7.2 Galenit.....	60
6.7.3 Halkopirit	61
6.7.4 Sulfosoli	61
6.7.5 Pirit.....	62
6.8 Izotopska sestava žvepla v sulfidih.....	64
6.9 Izotopska sestava kisika in vodika v kremenovih žilah	64
7 DISKUSIJA	66
7.1 REGIONALNO GEOLOŠKA INTERPRETACIJA KAMNINSKE SEKVENCE	66
7.1.1 Starost litološkega zaporedja	66

7.1.2 Provenienca kamnin.....	67
7.1.3 Tektonsko območje odlaganja kamnin.....	73
7.2 ZNAČILNOSTI MINERALIZACIJE RUDIŠČA BAŠIBOS	76
7.2.1 Mineralizirane strukture – sedimentno ali strukturno pogojene?.....	76
7.2.2 Rudne teksture – dokazi za mobilizacijo in rekristalizacijo mineralov	77
7.2.3 Variacije vsebnosti elementov v kogenetskih sulfidih.....	81
7.2.4 Izvor reduciranega žvepla v rudišču Bašibos.....	87
7.2.5 Izvor metasomatskih raztopin	89
7.2.6 Starost rudonosnih struktur	92
7.2.7 Komentar k obstoječim interpretacijam rudišča in kamninske sekvence.....	93
7.3 GEOTEKTONSKI IN PALEOGEOGRAFSKI MODEL	94
7.4 GENETSKI MODEL RUDIŠČA BAŠIBOS	96
8 ZAKLJUČKI.....	99
9 VIRI	103
10 PRILOGE.....	125

SEZNAM SLIK

Slika 1: Genetski model za rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa (prirejeno Goodfellow & Lydon, 2007). (a) Proksimalni tip rudišča nastaja proksimalno od mesta izvira z ekshalacijskimi stebrnimi tokovi (primeri: Sullivan, Kanada; Rammelsberg, Nemčija); (b) distalni tip rudišča nastaja distalno od mesta ekshalacije iz gostih, s kovinami bogatih slanic (primeri: Howards Pass, Kanada; HYC, Avstralija).....	5
Slika 2: Geografski položaj Republike Severne Makedonije v regionalnem kontekstu zahodnega Balkana (a) in detajlna geološka delitev Severne Makedonije (b). Geološka karta povzeta po: Savezni Geološki Zavod (1970), Anđelković (1982), Boev et al. (2002), Meinhold & Kostopoulos (2013), Robertson et al. (2013), Kukoč et al. (2015), Cvetković et al. (2016) in Spahić et al. (2019a). Rdeč diamant označuje lokacijo preiskovanega območja.	10
Slika 3: Različni tektonski modeli odpiranja oceanov v jugovzhodni Evropi v času zgornjega triasa. (a) En odprt Vardarski ocean med Evrazijo in Gondwano (Dercourt et al., 1986); (b) Vardarski ocean je bil eden od dveh zaločnih bazenov, ki sta se odprla vzdolž južnega roba Evrazije zaradi subdukcije Paleotetide proti severu (Stampfli & Borel, 2002); (c) Vardarski ocean se je odprl zaradi subdukcije Paleotetide proti severu pod Evropsko ploščo (Papanikolaou, 2009) in (d) Vardarski ocean se je odprl zaradi kontinentalnega riftinga Pangee, ki je sledil zaprtju Paleotetide na območju Balkana tekom Variskične orogeneze ob koncu paleozoika (Robertson et al., 2012).	13
Slika 4: Geološka karta širšega območja Bašibosa. (a) Lokacija izseka geološke karte označena s pravokotnikom, (b) geološka karta širšega območja Bašibosa in (c) presek geološke strukture skozi raziskovano območje. Karta prirejena po Ivanovski & Rakičević (1966). Ključ: ZMZ: Zahodna makedonska cona, PZ: Pelagonijska cona, VZ: Vardarska cona in SMM: Srbskomakedonski masiv.	16
Slika 5: Fotografije raziskovalnih del na območju koncesije Bašibos. (a) Vzorčevalna brazda, (b) vzorčevalni izkop, (c) ostanek raziskovalnega rova in (d) strelski jarki Solunske fronte.	17
Slika 6: Prikaz poteka postopka težkotekočinske separacije z litijevim metavolframatom.	20
Slika 7: Prikaz poteka vakuumske filtracije pri uporabi Büchnerjeve postavitve.	20
Slika 8: Duktilno deformirani in prepereli izdanki kamnin na območju koncesije Bašibos. (a) Plast zelenega skrilavca, ki je izoklinalno nagubana v obdajajočem filitu, (b) asimetrične gube v modro-sivem in belem marmorju, (c) asimetrične gube in kremenovo-karbonatne žile, (d) filit s kremenovo-karbonatnimi žilami vzdolž krajših kril asimetričnih gub, (e) naguban filit s kremenovo žilo vzdolž temena gube, (f) budine kremenova v filitu.	27
Slika 9: Poenostavljeni profili izvrtanih jeder vrtin s koncesije Bašibos, skupaj s fotografijami značilnih vzorcev kartiranih kamnin in označenimi vzorčnimi mesti za geokemične in geokronološke preiskave.	28
Slika 10: Primer makroskopskega vzorca marmorja (a) ter slike glavnih značilnosti marmorjev pod mikroskopom (b–f). (b) marmor z značilno granoblastično strukturo s posameznimi anhedralnimi zrnji kremenova ter euhedralnimi lističi muskovita, poravnanimi s smerjo splošne foliacije; (c) lečasta polikristalna domena s kremenom v marmorju; (d–e) zrna kalcita v marmorju so z dolgimi osmi poravnana s smerjo splošne foliacije; (f) vzorec nečistega in silificiranega marmorja z orientiranimi lističi muskovita ter sericitom na meji med okremenjeno cono in karbonatom. Fotografije so bile zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.	29
Slika 11: Primer makroskopskega vzorca filita (a) ter slike glavnih značilnosti pod mikroskopom (b–i). (b–d) lečaste polikristalne kremenove domene v sericitu z dominantno lepidoblastično strukturo. Vzdolž kremenovih domen so drobni lističi euhedralnega biotita; (e) granoblastična poligonalna struktura kremenova v polikristalnih kremenovih domenah. Ob kremenovi domeni so večji lističi biotita; (f–g) vzorci filitov z dominantno lepidoblastično strukturo, ki jo tvori sericit, lahko vključujejo do 2 mm debele plasti s pretežno granoblastično strukturo, ki vsebujejo kremen, plagioklaz, K-glinence in muskovit; (h) sintektonski porfiroblast granata v domeni z dominantno granoblastično strukturo; (i) granoblastična struktura metapeščenjaka s kremenom, plagioklazom, muskovitom in K-glinencem. Fotografije so bile zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.....	31
Slika 12: Primer makroskopskega vzorca zelenih skrilavcev (a) ter fotografije glavnih značilnosti pod mikroskopom (b–i). (b–c) vzorec zelenega skrilavca z lepidoblastično strukturo in kloriti, nagubanimi v mikro	

asimetrične gube; (d) zeleni skrilavec z lepidoblastično strukturo s prevladujočim biotitom; (e–f) primer vzorca zelenega skrilavca s prevladujočim brezbarvnim amfibolom, ki definira nematoblastično strukturo kamnine; euhedralen porfiroblast titanita v zelenih skrilavcih; (g) anhedralen porfiroklast titanita obdan s tankim robom iz filosilikatov–muskovita (h); (i) kremen, biotit in sulfidi v polikristalni domeni v zelenem skrilavcu..... 33

Slika 13: Primer makroskopskega vzorca amfibolita (a) ter fotografije glavnih značilnosti pod mikroskopom (b–c). (b) kloritizirana rogovača v amfibolitu; (c) zrna rogovače poravnana s splošno foliacijo predstavljajo nematoblastično strukturo amfibolitov. Fotografije zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli. 34

Slika 14: Mikrostrukture v prikamnini rudišča Bašibos. (a) Simetrični krenulacijski klivaž v filitu, (b) S-C strukture v zelenem skrilavcu, (c, d) epidotizacija v strižni coni in porfirblasti pirita, (e) zaobljen porfiroklast titanita v zelenem skrilavcu po robu obdan z muskovitom, (f, g, h) porfiroklasti K-glinencev in plagioklazov z valovito potemnitvijo v osnovi iz drobnozrnatega polikristalnega kremenca, (i) cona debeložrnatih metasomatskih biotitov v filonitni strižni coni. Fotografije zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli..... 35

Slika 15: Mikroskopski posnetki značilnih primerov hidrotermalnih sprememb kamnin rudišča Bašibos; (a, b) karbonatizacija v vzorcu filita s prevladujočo granoblastično strukturo; (c) silifikacija v obliki nezveznih lečasti žilic v filitu s prevladujočo lepidoblastično strukturo; (d, e) epidotizacija in K-metasomatoza v vzorcu intenzivno strižno deformirane kamnine(?); (f) kloritizacija metasomatskih biotitov v območju filonitne cone. Posnetki zajeti s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli..... 37

Slika 16: Geokemična sestave filitnih kamnin in zelenih skrilavcev (a) prikazana na pajkovem diagramu slednih prvin normaliziranem glede na UCC (vrednosti povzete po Rudnick & Gao, 2003) in (b) na diagramu normaliziranem glede na hondrit (vrednosti povzete po McDonough & Sun, 1995). Za primerjavo so v diagramu označene tudi vrednosti PAAS (McLennan, 2001) in UCC (Rudnick & Gao, 2003) normalizirane glede na hondrit. 38

Slika 17: (a) Hierarhično drevo za 38 elementov in glavnih oksidov, izračunano z uporabo Wardove metode in 1-Pearsonovega "r", razlikuje elemente, ki so odvisni od provenience ter elemente, ki so bili podvrženi sekundarnim procesom, kot so K-metasomatoza (K-metasomat.), silifikacija (Silifikac.) in karbonatizacija (Karbonat.); (b) hierarhični dendrogram konstruiran za 12 vzorcev kamnin, ki so bile najmanj spremenjene s sekundarnimi procesi. Diagram je bil izračunan z uporabo Wardove metode in evklidskih razdalj. 39

Slika 18: Bivariatna diagrama (a) Rb vs. Sr in (b) Ba vs. Cs prikazujeta vpliv različnih tipov sprememb na kemijsko sestavo kamnin. Vrednosti UCC (Rudnick & Gao, 2003) prikazane za primerjavo. 40

Slika 19: (a) Makroskopska fotografija vzorca za datacijo z metodo K-Ar; (b–c) mikroskopski posnetki biotitov in njegovih struktur ter mineralnih vključkov, med katerimi sta najpogostejša cirkon in titanit. (d) presek skozi filonitno strižno cono z velikimi sintektonskimi subhedralnimi biotitnimi kristali. Fotografije zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli..... 41

Slika 20: Makroskopske strukture povezane z mineralizacijo. (a, b) Večfazno duktilno deformirana kremenovo-karbonatna domena, mineralizirana s sfaleritom in galenitom v filitu; (c, d) mineralizirana kremenovo-karbonatna domena, paralelna s foliacijo ter deformirana na enak način kot obdajajoči filit. Strukturno seka neorudena fragmentirana cona, ki foliacijo zamika za približno 20 mm; (e, f) mineralizirane sfaleritne, halkopiritne, galenitne žilice v duktilno deformiranem zelenem skrilavcu. Žilice sekajo krenulacijski klivaž; (g, h) s sfaleritom in galenitom bogato mineralizirane kremenovo-karbonatne domene, ki so duktilno deformirane v prevrnjene asimetrične gube, mineralizacija je najbogatejša v temenu gube. Mineralizacija v spodnji lečasti kremenovi domeni je le na kontaktu z marmorjem. 44

Slika 21: Nabor značilnih s sulfidi mineraliziranih struktur vidnih na nivoju petrografskega preparata. (a) Večfazno deformirana kremenovo-karbonatna domena, mineralizirana s sfaleritom in galenitom; (b) kremenovo-karbonatna domena deformirana v zaprto izoklinalno gubo; (c) orudena in duktilno deformirana kremenovo-karbonatna domena. Po robovih kremenovo-karbonatnih žil so biotitne obloge kot posledica K-metasomatoze; (d) lečasta kremenovo-karbonatna domena, izolirana budina; (e) mineralizirana filonitna cona. 45

Slika 22: Mikroskopske slike mineraliziranih mikrostruktur. (a) Mineralizacija s sulfidi med plastmi nagubane marmorja, (b, c) lečaste podolgovate s foliacijo vzporedne kremenovo-karbonatne domene s sulfidi, (d, e) mineralizacija s sulfidi v večfazno deformirani kremenovi žili, (f) sočasno izločanje sintektonskih biotitov-kloritov(?) in rudnih sulfidov – halkopirita in sfalerita v kremenovo-karbonatni žili, (g, h)

mineralizacija s sfaleritom v filonitni coni, ki jo spremlja intenzivna K-metasomatoza, karbonatizacija in epidotizacija, (i) intenzivno metasomatsko spremenjena cona mineralizirana s piritom in sfaleritom. Fotografije (a–f) zajete z odsežno in (g–i) s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

.....	46
Slika 23: Morfološke in teksturne značilnosti sulfidov iz žil rudišča Bašibos. (a) Pseudoparagenetska in rekristalizirana združba pirita, galenita in sfalerita izkazuje številne zajede in teksture podobne "karies" teksturi; (b) rekristalizirana združba galenita, sfalerita in halkopirita. Sfalerit v osnovi iz prevladujočega galenita tvori kroglast agregat (c) euhedralen kristal pirita s kroglastimi do eliptičnimi orientiranimi vzporedno vključki galenita; (d) veliko zrno galenita z zajedami pirita in halkopirita; kristal pirita pri vzporednih (e) in navzkrižnih (f) nikolih nakazuje rekristalizacijo in nastanek poligonalnih sub-zrn, ki se medsebojno stikajo pod kotom 120°. Fotografije zajete z odsežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.	47
Slika 24: Teksturne in morfološke značilnosti sulfidov iz žil in prikamnine. (a) Razpoteženi kristali pirita s pravokotnim presekom; (b) razlika v deformaciji, s foliacijo paralelnih žil in piritnih metakristalov; (c) piritni porfirblast z napetostno senco zapolnjeno s kremenom ter vključki prikamnine; (d, e) piritni porfirblast s sfaleritom v napetostni senci; (f) zaobljen piritni porfirblast z "durchbewegung" teksturo. Fotografije zajete z odsežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli.	48
Slika 25: Primeri piritno-markazitnih agregatov in lamel v halkopiritu. Primer piritno-markazitnega agregata, ki ga cementira ali delno nadomeščata halkopirit in sfalerit; mikroskopska slika zajeta pri (a) vzporednih nikolih in (b) prekržanih nikolih. Halkopirit z lamelami parketne strukture; slika zajeta pri vzporednih (c) in prekržanih nikolih (d). Slike zajete z odsežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.	49
Slika 26: Teksture pirita. (a) Gobast porozen pirit cementiran s sulfosolmi, (b) preraščeni kristali pirita z vmesnimi prirastnicami halkopirita in galenita, (c) kataklastično deformiran pirit. Slike (a, c) sta bili zajeti z odsežno optično mikroskopijo pri vzporednih nikolih (//). Slika (b) je bila zajeta s SEM-BSE.	50
Slika 27: Minerali supergene mineralizacije v oksidiranih conah rudišča Bašibos. Najpogostejša sprememba je limonitizacija, ki se lahko kaže kot (a) nastanek limonitnih skorij ter kot (b, c) psevdomorfoza železovega oksida (hematita) po primarnem sulfidu; (c) galenit je v supergenih conah nadomeščen z anglezitom; (d) ritmične smithsonitne skorje; (e, f) igličasti, radialno žarkoviti kristali malahita; (g, h i) piromorfit je redek mineral porušenih con. (//) – vzporedni nikoli; (+) prekržani nikoli. Slike (a–h) so zajete z optičnim mikroskopom pri odsežni svetlobi. Posnetek (i) je zajet s SEM-SE.	51
Slika 28: Vertikalna variabilnost vsebnosti kovin Zn, Pb, Cu in As v profilu jedra vrtine PD-11.	53
Slika 29: Vertikalna variabilnost vsebnosti kovin Zn, Pb, Cu in As v profilu jedra vrtine PD-13.	55
Slika 30: Vertikalna variabilnost vsebnosti kovin Zn, Pb, Cu in As v profilu jedra vrtine PD-15.	56
Slika 31: Barvni razliki sfalerita iz rudišča Bašibos; (a) rdeč, (b) zeleno-rumen in (c) oranžen sfalerit.	57
Slika 32: Diagram »škafra-brki« prikazuje variabilnost vsebnosti slednih elementov v različnih sfalerita.	60
Slika 33: Fotografije analiziranih vzorcev kremenovih žil za izotopsko sestavo $\delta^{18}\text{O}$ in δD	65
Slika 34: Grafična predstavitev starostnih populacij cirkonov ter njihova primerjava z ostalimi strukturnimi enotami v regiji ter morfološki tipi cirkonov v analiziranem materialu. Geokronološki podatki povzeti po: (1) Antić et al. (2016); (2) Kounov et al. (2012); (3) Meinhold et al. (2010); (4) Himmerkus et al. (2006); (5) Himmerkus et al. (2009); (6) Peytcheva et al. (2009) in (7) Haydoutov et al. (2010).	67
Slika 35: (a) Th/Sc vs. Zr/Sc bivariatni diagram (po McLennan et al., 1993) za ugotavljanje stopnje sortiranja, recikliranja ter doprinosa zgornje skorje. Dodatne diskriminacijske linije so povzete po Condie & Wronkiewicz (1990) in McLennan et al. (1993). Diagram je povzet po Ocampo-Díaz et al. (2019). (b) La/Th vs. Hf bivariatni diagram (po Floyd & Leveridge, 1987).	69
Slika 36: Cr/Th vs. Co/La diskriminacijski diagram za zelene skrilavce ter filite. Filitni vzorci so zelo razpršeni ter imajo konstantno nizko razmerje Cr/Tr in variabilen Co/La, medtem ko so zeleni skrilavci blizu skupaj, kar najverjetneje nakazuje na njihov enotni izvor. Vrednosti UCC (Rudnick & Gao, 2003) in MORB (Gale et al., 2013) sta prikazani za primerjavo.	70
Slika 37: Bivariatni diagram razmerja Th/U v cirkonih glede na starost cirkonov za metasedimentno zaporedje rudišča Bašibos. Afinitetna polja so povzeta po ¹ Teipel et al. (2004) za magmatske vs. metamorfne cirkone in ² Linnemann et al. (2011) za felzične vs. mafične vire cirkonov. Diagram povzet po Kydonakis et al. (2014).	73

Slika 38: Trikotna diskriminacijska diagrama za filite in zelene skrilavce po Bhatia & Crook (1986), ki temeljita na razmerjih nemobilnih kemijskih prvin. (a) Sc-Th-(Zr/10) in (b) Th-Sc-La. Ključ: OIA – oceanski otočni lok, CA – kontinentalni magmatski lok, ACM – aktivni kontinentalni rob in PM – pasivni rob.	74
Slika 39: Bivariatni diagram kristalizacijska starost (CA)–odlagalna starost (DA) v primerjavi s kumulativnim deležem starosti cirkonov (po Cawood et al., 2012) za detritične cirkone iz metasedimentnega zaporedja rudišča Bašibos. Ključ: A–konvergentno; B–kolizijsko; C–ekstenzijsko tektonsko okolje.	76
Slika 40: Primeri poroznih letvičastih markazitno-piritnih agregatov in reliktnega pirotina. (a) Popolnoma z markazitom nadomeščeno zrno nekdanjega pirotina. Letvice ter poroznost med njimi postopoma nadomešča halkopirit. (b, c) Reliktne zrna heksagonalnega pirotina, ki je delno nadomeščeno z markazitno-piritnim agregatom. Fotografije so zajete pri vzporednih nikolih (//).	79
Slika 41: (a) Diagram a_{S_2} vs. $1/T$ prikazuje sulfidizacijsko krivuljo pirita in pirotina, ki pogojuje aktivnost žvepla tekom metamorfoze sulfidnih piritno-pirotinskih rud. Med retrogradno metamorfozo pride zaradi padca temperatur do resorpcije pirotina in rasti piritno-markazitnih psevdomorfov (Barton & Skinner, 1979). (b) Shematski diagram sistema Fe-S, ki prikazuje, da z retrogradno metamorfozo povezano upadanje temperature povzroči rast pirita na račun resorpcije pirotina (prirejeno po Craig & Vokes, 1993).	80
Slika 42: Piritni porfiroblast s conami (a, b) z anomalnimi koncentracijami Co. Delno kataklaziran piritni porfiroblast z značilnimi koncentričnimi vključki jalovinskih mineralov (a, b) in halkopirita (e) ne izkazuje pomembnih variacij v vsebnosti Fe, S, Ni in Mn (c, d, e, f, h), medtem ko je vzdolž specifične cone vidna anomalna obogatitev s Co (g). Povečana vsebnost Fe in Mn (c, h) vzdolž robov kristala kaže na obrobo iz ankerita. Fotografija (a) je zajeta z odsevno optično mikroskopijo (//). Fotografija (b) je zajeta s SEM-BSE. Slike c–e so rezultat ploskovne analize WDS.	82
Slika 43: Bivariatni diagram Co vs. Ni za teksturne razlike pirita iz rudišča Bašibos. Ključ: V–vulkanogeni, H–hidrotermalni, S–sedimentni in M–magnatski pirit.	83
Slika 44: Škatla-brki diagrami za sledne elemente v halkopiritu, sfaleritu, galenitu in piritu iz analiziranih vzorcev rudišča Bašibos kažejo variacije v vsebnosti slednih elementov.	85
Slika 45: Ploskovne kvantitativne karte porazdelitve glavnih in slednih elementov v tennantitu. (a) Euhedralna zrna tennantita na halkopiritu, pri pregledu z odsevno optično mikroskopijo izkazujejo preferenčno preperevanje vzdolž z Fe bogatih con, kar se kaže z nastankom Fe-oksidov; (b) SEM-BSE mikrofotografija zrna tennantita analiziranega s ploskovno WDS rentgensko analizo; ploskovna WDS analiza kaže na prisotnost conacije v tennantitu, pri čemer se izmenjujejo z Fe- in Zn-bogate cone (c–d). Conacija je kristalografsko pogojena (e). (//) vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.	87
Slika 46: δD_{H_2O} vs. $\delta^{18}O_{H_2O}$ diagram za vzorce kremenca iz kremenovih žil rudišča Bašibos. Vrednosti izotopskih razponov so vzete iz Sheppard (1977) za magmatske vode, iz Taylor (1974) za formacijske vode in iz Rollingson (1996) za vode iz sedimentov. Premica meteorne vode je iz Epstein et al. (1965, 1970).	91
Slika 47: Shematski tektonski kinematski model združbe mikrokontinentov v času spodnjega do zgornjega karbona (a), spodnjega perma (b) in srednjega do zgornjega perma (c). Ključ: MOE = Mezijska mikroplošča; SMM = Srbskomakedonski masiv; PEL = Pelagonski masiv (Severni Minojski teren); PPU = Pirin-Pangeon enota (CRB); GM = Galicijsko-Moldanubijski ocean; C = spodnje do zgornje karbonski post-orogeni vulkanizem; C,P = Karbonsko-permski vulkanizem; P,T = Permsko-triasna vulkanska faza. Tektonski model je prilagojen in povzet po Spahić et al. (2019) in Bonev et al. (2018).	95
Slika 48: Predlagan genetski model nastanka rudišča Bašibos. (a) V obdobju srednjega do zgornjega perma je potekala sedimentacija v riftnem bazenu, povezanem z odpiranjem oceana Neotetide. Sočasno z odlaganjem sedimentnega zaporedja so se odlagali tudi Cu-Zn-Pb sulfidi; (b) v obdobju spodnje krede – valanginiju, je bila kamninska sekvenca podvržena regionalni metamorfozi, ki je povzročila (c) mobilizacijo in koncentracijo izhodiščno razpršenih rudnih sulfidov v s foliacijo vzporedne žilice, kremenovo-karbonatne žile in filonitne cone.	97

SEZNAM PREGLEDNIC

Preglednica 1: Rezultati izotopskega datiranja z metodo K-Ar za analiziran vzorec biotitnega separata ter vzorca celotne kamnine. Rad. – Radiogeno.....	42
Preglednica 2: Statistični parametri in vsebnost kovin v profilu vrtine PD-11.	52
Preglednica 3: Statistični parametri in vsebnost kovin v profilu vrtine PD-13.	54
Preglednica 4: Statistični parametri in vsebnost kovin v profilu vrtine PD-15.	55
Preglednica 5: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov rdečih različkov sfalerita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg ⁻¹ , preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.	57
Preglednica 6: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov zeleno-rumenih različkov sfalerita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg ⁻¹ , preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.	58
Preglednica 7: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov oranžnih različkov sfalerita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg ⁻¹ , preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.	59
Preglednica 8: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov galenita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg ⁻¹ , preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.	60
Preglednica 9: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov halkopirita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg ⁻¹ , preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.	61
Preglednica 10: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov sulfosoli rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg ⁻¹ , preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.	62
Preglednica 11: Statistični parametri in vsebnost glavnih elementov pirita iz rudišča Bašibos. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti. Podatki so v ut. %.	63
Preglednica 12: Tabela vsebnosti slednih elementov med teksturami pirita. (a) piritni porfiroblasti, (b) žilni pirit, (c) gobast pirit, (d) preraščen pirit in (e) piritno-markazitni agregati. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti. Vrednost elementov označenih z "*" so v mg kg ⁻¹	63
Preglednica 13: Rezultati analize stabilnih izotopov žvepla v piritu in sfaleritu.....	64
Preglednica 14: Sestava kisikovih in vodikovih izotopov analiziranih vzorcev kremenovih žil.....	65
Preglednica 15: Primerjava medelementnih razmerij filitov in zelenih skrilavcev z vrednostmi v zgornji kontinentalni skorji (po Rudnick & Gao, 2003) in vrednostmi sedimentov, ki izhajajo iz mafičnih in felzičnih virov (po Armstrong-Altrin et al., 2004).	69
Preglednica 16: Preglednica z geokemičnimi značilnostmi različnih provenienčnih tipov po McLennan et al. (1993).	72
Preglednica 17: Sledni elementi, REE in medelementna razmerja filitov in zelenih skrilavcev primerjani z geokemično sestavo sedimentov iz različnih tektonskih okolij. Vrednosti za sledne elemente so povzete po Bhatia (1985a) in REE po Bhatia (1985b).....	75
Preglednica 18: Število atomov elementov, ki gradijo minerale sulfosoli, preračunano na formulsko enoto. Ključ: apfu – število atomov na formulsko enoto.....	86
Preglednica 19: Sestava kisikovih in vodikovih izotopov analiziranih vzorcev ter izračunane vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ vode v ravnotežju z vrednostmi $\delta^{18}\text{O}$ žilnega kremenca ter izračunane vrednosti pri izbranih temperaturah. Vrednosti izotopske sestave so podane v %.	90

SEZNAM OKRAJŠAV IN POSEBNIH SIMBOLOV

Okrajšava		Pomen
Act		Aktonolit
Amp		Amfibol
Ang		Anglezit
Apy		Arzenopirit
Avp		Avripigment
Bt		Biotit
Cal		Kalcit
Cb		Karbonat
Cc		Halkozin
Ccp		Halkopirit
Chl		Klorit
Cv		Kovelin
Ep		Epidot
Gn		Galenit
Grt		Granat
Hbl		Rogovača
Hem		Hematit
Lim		Limonit
Mrc		Markazit
Mus		Muskovit
Ttn		Titanit
Kfs		K-glinenec
Pl		Plagioklaz
Po		Pirotin
Py		Pirit
Pym		Piromorfit
Qtz		Kremen
Reg		Realgar
Ser		Sericit
Smt		Smithsonit
Sp		Sfalerit
Sulf		Sulfidi
Ten		Tennantit
Ttn		Titanit
ACM		Aktivni kontinentalni rob
BHT		Broken-Hill type
BSR		Bakterijska redukcija sulfata
CA		Kontinentalni magmatski lok
CA-DA		Kristalizacija starost-odlagalna starost
CIA		Kemični indeks preperevanja
CRB		Cirkum-Rodopski pas
EDS		Energijsko disperzijska spektroskopija
EPMA		Elektronska mikrosonda
LMT		Litijev metavolframat
Ma		Milijon let
NASC		Severnoameriški kompozit glinavcev
OIA		Oceanski otočni lok
OUC		Stara zgornja kontinentalna skorja
PAAS		Post-arhajski povprečni glinavec
PM		Pasivni kontinentalni rob
PZ		Pelagonska cona
RCR		Reciklirane sedimentne kamnine
SEM		Vrstični elektronski mikroskop

SMM		Srbskomakedonski masiv
TIMS		Termična ionizacijska masna spektrometrija
TOC		Celoten organski ogljik
TOT/C		Celoten ogljik
TSR		Termokemična redukcija sulfata
UCC		Zgornja kontinentalna skorja
V-CDT		Vienna-Diablo Canyon Troilite
V-SMOW		Vienna-Standard mean oceanic water
VVZ		Vzhodna Vardarska cona
VZ		Vardarska cona
WDS		Valovnodolžinska disperzijska spektroskopija
YDA		Mlad diferenciran lok
YUA		Mlad nediferenciran lok
ZMZ		Zahodna makedonska cona

1 UVOD

Vse naravne surovine, ki jih ne pridobimo iz polj in gozdov, moramo odkopati iz zemlje. Že od pradavnine so bile mineralne surovine, skupaj z razvojem tehnik njihovega pridobivanja, predelave in obdelave, gonilna sila razvoja civilizacij. Človek je že v obdobju paleolitika za izdelavo domovanj, orodij in orožja uporabljal surovine, kot so glina, kremen, obsidian in kalcedon. Te so kasneje ob odkritju kovin postopoma zamenjali baker, bron in železo, kar je vodilo v vzpostavitev arheološkega triperiodnega sistema kovinskih dob. Sprva so bile glavni vir mineralov rečne naplavine, iz katerih je neolitski človek nabiral prodnike in drobce kamnin, ki so vsebovali samorodne kovine, kot sta baker in zlato, ki jih je nato hladne ročno obdeloval. V najzgodnejših poskusih talilništva je človek sprva uporabljal le samorodni baker, šele nekoliko kasneje je poleg samorodnega bakra, ob dodajanju lesnega oglja kot reducenta, začel predelovati in topiti tudi druge bakrove minerale, kot so kuprit, halkozin in malahit, rudo pa je že pridobival iz 10 do 20 m globokih odkopov (Drovenik, 1984).

Tako kot v preteklosti, mineralne surovine tudi danes globalno predstavljajo zelo pomemben družbenopolitični kot tudi strateški element sodobne družbe. Mineralne surovine, tako kovinske kot nekovinske, nas obdajajo na vsakem koraku, nekatere bolj, druge manj očitno. Na primer, za izdelavo preproste žarnice potrebujemo kremen, volfram, nikelj, baker, molibden, mangan, železo, aluminij, cink ter fosilna goriva. Mineralne surovine so posredno in neposredno vpletene tudi pri pridelavi hrane, na primer fosfatna gnojila za rastline ter fosfati, cink, kalcij in selen za prehranska dopolnila živali. Pri predelavi hrane uporabljamo zemeljski plin ali električno energijo, ki do porabnika pritečejo po železnih ceveh ali bakrenih električnih vodnikih, če naštejemo le nekaj najbolj osnovnih primerov.

Za izdelavo povprečnega družinskega avtomobila denimo potrebujemo več kot tona železa in jekla, 100 kg aluminija, 21 kg ogljika, 19 kg bakra, 18 kg silicija, 10 kg cinka ter več kot trideset drugih mineralnih surovin, vključujoč platino, paladij, titan in zlato (Kropschot & Johnson, 2006). Zagotavljanje zadostnih količin mineralnih surovin tako predstavlja velik logistični, tehnološki in geološki izziv, zlasti ob dejstvu, da živimo v družbi, katere projekcije kažejo, da bo do konca 21. stoletja iz sedanjih 7,7 milijarde dosegla populacijo 10,9 milijarde ljudi (Roser et al., 2013; UN, 2019). Zavedati se je potrebno, da bo ob postopnem dviganju življenjskega standarda v deželah tretjega sveta tudi tam naraslo povpraševanje po mineralnih surovinah in stvarnih dobrinah, ki so danes samoumevne v državah razvitega Zahoda. Posledično utegne takšno povpraševanje povzročiti primanjkljaj surovin na trgu.

Neoviran dostop do mineralnih surovin je kritičnega pomena za učinkovit razvoj gospodarstva držav ter zagotavljanja in ohranjanja nacionalne varnosti in suverenosti. Prav zato je še posebej potrebno vlagati v iskanje novih nahajališč mineralnih surovin, kot tudi ponovno oceniti vsa obstoječa rudišča ter njihova jalovišča. Na tem mestu ne govorimo le o zalogah kovinskih in nekovinskih mineralnih surovin, temveč tudi o energentih in neoporečni pitni vodi. Treba je poudariti, da so bogata nahajališča rud globalno redka ter pogosto že dodobra izčrpana, kar pomeni, da bodo nekoč neprofitabilna siromašnejša rudišča postala zaradi dviga cen kovin na svetovnih borzah, ekonomsko zanimiva. V povezavi s takšnimi rudišči je potrebno zbirati temeljne informacije, ki vključujejo oceno števila neodkritih nahajališč, opis potencialnih zalog, ter podrobne podatke o lokacijah in splošnih značilnostih rud (Drew, 1997).

Območje raziskovalne koncesije Bašibos, s katero upravlja podjetje Surskor d.o.e.l. iz Skopja, je v jugovzhodnem delu Republike Severne Makedonije v hribovitem območju med Dojranskim jezerom na jugu in mestom Strumica na severu. Območje koncesije je veliko 1500 m x 4000 m ter zajema površino 6 km². Glavni dobrini koncesije sta cink in svinec v sulfidni obliki. Teren gradi zelo heterogeno zaporedje kamnin, v katerem se izmenjujejo milimetske do centimetske plasti, do faciesa zelenega skrilavca metamorfoziranih metasedimentov, marmorjev in metavulkanitov, domnevno spodnjepaleozojske starosti (Ivanovski & Rakićević, 1966). V to kamninsko zaporedje so bile izvrtane tri vrtine PD-11 (105 m), PD-13 (118,1 m) in PD-15 (81,7 m), v smeri približno 140° in

z naklonom 45°. Popis jeder in mikroskopske analize so pokazale, da sta glavna rudna minerala v rudišču drobnozrnat sfalerit in galenit, ki sta bila predvidoma izločena vzdolž ploskev foliacije in litoloških kontaktov, kar bi lahko kazalo na prvotni stratiformni karakter rude in s tem na rudišče tipa sedex.

Rudišča tipa sedex so izjemnega pomena kot vir mnogih kovin, saj predstavljajo polovico svetovnih zalog Zn in Pb (Robb, 2004). Izraz sedex izhaja iz besed "sedimentno" in "ekshalativno" (Carne & Cathro, 1982) in temelji na genetski interpretaciji tanko laminiranih in plastnatih sulfidnih rud. Rudni minerali se v tovrstnih nahajališčih izločijo kot kemijski sedimenti iz hidrotermalnih rudonosnih raztopin ter odložijo na morskem dnu sočasno s klastičnimi in/ali karbonatnimi sedimenti (Lydon, 1995; Robb, 2004; Goodfellow & Lydon, 2007; Ridley, 2013). Rudišča sedex lahko nastajajo v conah aktivnega razpiranja, v riftnih bazenih ter na njihovem obrobju, praviloma v morskih klastičnih ali kemičnih sedimentih brez očitne neposredne povezave z magmatskim ali vulkanskim virom rudonosnih raztopin (Emsbo et al., 2016). Za nastanek tovrstnih rudišč so najugodnejša obdobja intenzivnega poglobljanja riftnih bazenov, zato se najpogosteje pojavljajo v zaporedjih drobnozrnatih karbonatnih skrilavih muljevcev, meljevcev in drugih debelejezrnatih siliciklastičnih kamnin, ki so odloženi na kontinentalnih ali plitvomorskih peščenjakih, konglomeratih, meljevcih ter le ponekod na mafičnih in felzičnih vulkanskih kamninah (Large, 1980; Einsele, 2000; Emsbo, 2009; Emsbo et al., 2016).

Območje jugovzhodne Severne Makedonije, zlasti kontakt med Srbskomakedonskim masivom na vzhodu in Vardarsko cono na zahodu, ima s stališča regionalno geološkega razvoja v času od srednjega triasa do konca terciarja velik potencial za razvoj različnih tipov nahajališč mineralnih surovin (Janković, 1997; Schmid et al., 2008; Cvetković et al., 2016; Melfos & Voudouris, 2017). Pojavi nahajališč mineralnih surovin so lahko lokalni, ob vtisnjenih magmatskih telesih (Serafimovski, 1999; Serafimovski et al., 2016; Lehmann et al., 2013), ali pa so regionalni v obliki več kilometrov dolgih pasov, ki potekajo vzdolž meja strukturno-geoloških enot, zlasti v nekdanjih conah aktivnega razpiranja in na riftnih ramenih (Palinkaš et al., 2016). Tovrstna okolja, povezana z aktivnim razpiranjem, so poleg rudišč v kamninah ofiolitnega zaporedja, ugodna tudi za nastanek rudišč sedimentno-ekshalativnega tipa in rudišč tipa vulkanogenih masivnih sulfidov (VMS) (Robb, 2004; Large et al., 2005; Ridley, 2013).

V Severni Makedoniji sedex tip rudišč predhodno ni bil prepoznan. Območje koncesijskega polja Bašibos se nahaja v metamorfnem zaporedju močno duktilno deformiranih marmorjev, metasedimentov in metavulkanitov. Razprostira se v več kot 30 km dolgem pasu od Dojranskega jezera na jugu do Strumice na severu, kar bi lahko predstavljalo do zdaj povsem spregledano rudonosno območje z izjemnim potencialom. Ker natančna starost in procesi, ki so vodili v nastanek kamnin, niso poznani, ima tema predložene doktorske disertacije izjemen pomen. Omogočila bo razvoj izhodiščnega genetskega modela, ki bo osnova razvoja metod raziskovanja celotnega rudonosnega območja in posameznih rudnih teles ter tehnološke opredelitve rude za projektno dokumentacijo pri morebitnem odprtju rudnika ter za optimiziranje tehnoloških ukrepov – metod predelave rude in proizvodnje rudnih koncentratov.

1.1 RAZISKOVALNI CILJI

Za rudišča tipa sedex so značilni zelo drobnozrnat rudni minerali, ki so bili kot kemijski sedimenti singenetsko – sočasno z odlagajočim sedimentom v obliki rudnih lamin, plasti ali leč, odloženi med sedimenti. Rudni minerali v rudišču Bašibos se pojavljajo vzdolž ploskev laminacije v metamorfnem zaporedju orudenih kamnin ter pogosto kažejo metamorfnu rekristalizacijo ter remobilizacijo rudnih mineralov v strižne cone. Leach et al. (2010) trdijo, da v metamorfoziranih rudiščih ni mogoče zgolj na podlagi stratiformnega karakterja rude jasno ločevati med singenetskim tipom sedex in epigenetskim selektivnim nadomeščanjem topnih mineralov, ki je lahko posledica kislih hidrotermalnih rudonosnih raztopin različnega izvora.

Glavna hipoteza: Ali je orudjenje Bašibos singenetskega nastanka in tipa sedex nastalo sočasno z nastankom zgornjepaleozojskih kamnin v geotektonskem okolju prekinjenega razpiranja ali pa gre za metamorfozirano epigenetsko orudjenje nastalo zaradi razpoklinskih con, ki so dovajale rudne raztopine iz območij vtiskovanja magmatskih kamnin vzhodno od rudonosnih plasti.

Ostali cilji:

- Opredeliti kamninsko zaporedje rudišča (prikamnine) ter z indeksnimi minerali in z obstoječimi geokemijskimi modeli za provenienco in tektonsko območje nastanka določiti čas nastanka in metamorfnu zgodovino kamninskega zaporedja ter izhodiščno kamnino.
- Z geokemijskimi in mikroanalitskimi metodami določiti vsebnost Au in Ag v sulfidnih mineralih.
- Določiti značilnosti rude in rudnih mineralov.

2 TEORETIČNE OSNOVE

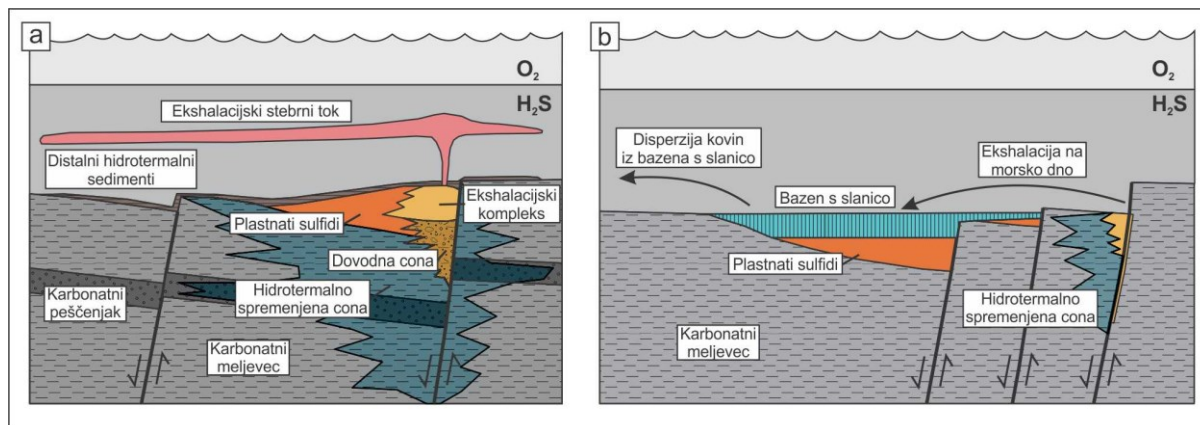
2.1 Rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa

Rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa (sedex) so značilna za sedimentne sekvence, odložene v morskih medkratonskih in epikratonskih riftnih bazenih (Emsbo et al., 2016). Prikamnine takšnih rudišč so običajno drobnozrnati karbonatni sedimenti, kot so laporovci in lapornati apnenci, povezani z obdobji intenzivnega poglobljanja riftnih bazenov, kot posledica termičnega pogrezanja. Drobnozrnate karbonatne sekvence so odložene na debelozrnatih zgodnje riftnih zaporedjih, ki vključujejo konglomerate, peščenjake, meljevce ter mafične in felzične vulkanske kamnine. Rudna telesa rudišč tipa sedex so običajno plastnata do laminirana, stratiforma ali lečasta, posamezno rudišče običajno gradi serija epizodno izločenih rudnih teles (Sangster, 2018). Glavna rudna minerala sedex rudišč sta drobnozrnata galenit in sfalerit, ki sta bila kot kemična sedimenta izločena iz bazenskih hidrotermalnih slanice na ali tik pod morskim dnom. Hidrotermalne slanice s temperaturo od 100–200 °C in slanostjo 17–30 ut. % NaCl, se dvigajo proti površju ob normalnih sinsedimentnih prelomih, ki omejujejo posamezne, zaradi ekstenzije spuščajoče se bloke (Sangster, 2018). Kot vir kovin so interpretirana debela zaporedja zgodnje riftnih sedimentov, iz katerih slanice izlužujejo in v obliki kloridnih kompleksov transportirajo kemijske elemente. Ko ti dosežejo morsko dno in pridejo v stik s prostim H_2S , se izločijo v obliki plastnatih rudnih sulfidov (Emsbo et al., 2016).

Glede na izhodiščno opredelitev Carne & Cathro (1982) so rudišča tipa sedex plastnata do laminirana sulfidna rudišča v drobnozrnatih karbonatnih kamninah. Izhodiščna definicija je bila tekom razvoja preiskovalnih tehnik razširjena na več sorodnih in genetsko podobnih tipov rudišč (Emsbo et al., 2016). Široko sprejeta je klasifikacija, ki jo je vpeljal Sangster (2002). Sangster (2002) deli rudišča tipa sedex na distalna in proksimalna, pri čem se pojma distalno in proksimalno nanašata na razdaljo orudenja od izvora hidrotermalnih slanice na morsko dno. V primeru proksimalnih rudišč so prisotne diskordantne strukture in hidrotermalno spremenjene cone ob dovodnih kanalih, ob katerih je na površje pritekala slanica. Prisotni so t. i. sulfidni grički, na katerih so se odlagali sulfidi iz ekshalacijskih stebrih tokov (Sl. 1a). Distalni tipi sedex rudišč so oddaljeni od neposrednega izvora hidrotermalnih slanice in imajo značilno konveksno lečasto obliko. Sangster (2002) genetsko interpretira distalna sedex rudišča z odlaganjem gostih slanice v depresijah na morskem dnu (Sl. 1b). Emsbo (2000) je glede na delež Pb-Zn, Ba in Au vpeljal delitev na zelo velika Zn-Pb-Ag rudišča, srednja Zn-Pb-Ag-Ba±Au in majhna Ba±Au, ki ne vsebujejo Zn in Pb. Dognanje, da lahko hidrotermalne slanice nadomeščajo karbonatne sedimente na morskem dnu, je vplivalo na oblikovanje kategorije sedex rudišč v karbonatni prikamnini, v katero se uvršča irski tip rudišč. Irski tip rudišča predstavlja vmesni člen med rudišči tipa sedex in rudišči tipa Mississipi-Valley (MVT) (Goodfellow & Lydon, 2007; Emsbo et al., 2016). Podobno kot rudišča tipa sedex, tudi rudišča irskega tipa nastajajo v fazah intenzivnega poglobljanja riftnih bazenov, ki imajo v zaledju okolja, v katerih se odlagajo evaporiti. Z ioni nasičene raztopine, ki vzdolž normalnih prelomov pronicajo globoko v zgodnje riftne klastite, izlužujejo kovine. Te se nato izločijo v sedimentu ob stiku s H_2S z BSR iz sedimentov bogatih z organsko snovjo, pri čem nadomeščajo karbonatni sediment (Emsbo et al., 2016).

Poseben tip v kategoriji rudišč tipa sedex so rudišča tipa Broken-Hill, imenovana po rudišču v Avstraliji (Emsbo et al., 2016; Sangster, 2020). Za rudišča tipa Broken-Hill (BHT) je značilno, da so v visoko metamorfnih kamninah, ki so bile metamorfozirane vsaj do stopnje amfibolitnega faciesa. Kljub temu da so BHT rudišča predmet številnih razprav, zlasti o zadostnosti kriterija (stopnje) metamorfoze za klasifikacijo v samostojno kategorijo (Leach et al., 2005), pa imajo nekatere genetske značilnosti, ki bi lahko upravičile umestitev v samostojno kategorijo. Poleg tega, da so BHT rudišča v visokometamorfnih kamninah z zelo neobičajno združbo Fe in Mn silikatov, je zanje značilno tudi, da vsebujejo plasti čistega magnetita ter so običajno povezana z zgodnjimi in ne poznimi fazami kontinentalnega razpiranja, kot je to značilno za tipična sedex rudišča (Emsbo et al., 2016; Sangster, 2020). Karakteristične magnetitne plasti v BHT rudiščih nastanejo s termično disociacijo singenetских

plasti siderita pri P-T pogojih amfibolitnega faciesa (Sangster, 2020). Sangster (2020) predlaga, da se rudišča tipa BHT obravnava kot metamorfozirana rudišča tipa sedex.



Slika 1: Genetski model za rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa (prirejeno Goodfellow & Lydon, 2007). (a) Proksimalni tip rudišča nastaja proksimalno od mesta izvira z ekshalacijskimi stebnimi tokovi (primeri: Sullivan, Kanada; Rammelsberg, Nemčija); (b) distalni tip rudišča nastaja distalno od mesta ekshalacije iz gostih, s kovinami bogatih slanico (primeri: Howards Pass, Kanada; HYC, Avstralija).

Figure 1: Genetic model for the sedimentary-exhalative type of ore deposit adopted after Goodfellow & Lydon (2007). (a) Vent-proximal type forms near the vents site by buoyant plumes (examples: Sullivan, Canada; Rammelsberg, Germany); (b) vent-distal type forms away from the vent site and it forms from bottom-hugging high salinity metal-rich brines (examples: Howards Pass, Canada; HYC, Australia)

2.2 Tektonsko okolje nastanka in prikamnine

Rudišča tipa sedex so povezana s sedimentnimi bazeni, ki so nastali kot posledica ekstenzijskih napetosti vzdolž con kontinentalnega razpiranja (Leach et al., 2005; Goodfellow & Lydon, 2007). Ekstenzijske napetosti v skorji lahko privedejo do riftinga na območjih kratonov, na pasivnih kontinentalnih robovih ter na območjih zaločnih bazenov. Kljub različnim tektonskim okoljem imajo riftni sedimentni bazeni, v katerih nastajajo rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa, zelo podobno bazensko arhitekturo (Emsbo et al., 2016). Odnose med bazensko arhitekturo ter potencialom za nastanek rudišč tipa sedex je preiskoval Large (1980, 1983), njegovi izsledki pa so bili potrjeni v seriji kasnejših študij (npr. Leach et al., 2005; Goodfellow & Lydon, 2007). Tekom kontinentalnega razpiranja pride do nastanka ekstenzijskih, z normalnimi prelomi omejenih, epikontinentalnih ali intrakratonskih sedimentnih bazenov prvega reda, ki merijo v premeru približno 100 km. Znotraj bazenov prvega reda nastajajo strukturno, s polgrabni pogojeni bazeni drugega reda, ki so velikostnega reda nekaj deset kilometrov. Za bazene drugega reda je značilno hitro spreminjanje sedimentnih faciesov in pojavljanje intraformacijskih breč in debritnih tokov. Normalni prelomi, ob katerih poteka spuščanje blokov v značilno grabensko strukturo, služijo kot dovodni kanali ob katerih poteka vertikalni transport hidrotermalnih slanico. Bazeni tretjega reda so majhni izolirani bazeni v velikostnem razredu nekaj kilometrov. Predstavljajo nizko energijske batimetrične depresije, v katerih pod anoksičnimi ali euksiničnimi pogoji poteka sedimentacija z organsko snovjo bogatih drobnozrnatih laporovcev in muljevcev. Bazeni tretjega reda imajo ustrezne pogoje za zbiranje večjih volumnov gostih hidrotermalnih slanico, iz katerih se postopoma, ob reakciji z lokalno reduciranim H_2S , izločajo sulfidni minerali (Large, 1980, 1983; Leach et al., 2005; Goodfellow & Lydon, 2007; Emsbo et al., 2016).

Stratigrafski razvoj riftnih sedimentnih bazenov, v katerih nastajajo rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa, se deli v dve stopnji: (1) zgodnjeriftna in (2) poznoriftna stopnja (Emsbo et al., 2016). V obdobju zgodnjega riftinga pride do odlaganja do 15 km debelih zaporedij debelo-zrnatih kontinentalnih klastičnih sedimentov, ki vključujejo konglomerate, peščenjake, turbidite, podrejeno tudi vulkanite, povezane z zgodnjeriftnim vulkanizmom. Poznoriftna faza nastopi, ko termično pogrezanje povzroči hitro posedanje terena ter migracijo obalnih okolij globlje na kontinent, kjer

poteka odlaganje plitvovodnih platformskih sedimentov (Einsele, 2000). V poznoriftni fazi se odlagajo plitvovodni karbonati, skupaj z drobnozrnatimi klastičnimi sedimenti, ki sčasoma popolnoma prekrivajo starejše, debelozrnate zgodnjeriftno kopenske sedimente. Običajna debelina poznoriftnih sekvenc, povezanih z ekonomsko pomembnimi sedex rudišči je 4 km (Emsbo et al., 2016).

Prikamnine segmentov poznoriftnih sekvenc, ki vsebujejo ekonomsko pomembne količine Zn in Pb, so črni glinavci ter morski karbonatni sedimenti, kot so laporovci in mikritni apnenci, ki vsebujejo od 3–10 % organske snovi. Korelacijo med količino organske snovi in volumnom izločenih mineralov v mineraliziranih horizontih sta prepoznala že Carne & Cathro (1982). Študije kažejo, da tanko laminirane sulfidne rude in rudne plasti na obrobjih velikih sedimentno-ekshalativnih rudnih teles vsebujejo večje količine organskega ogljika (Turner, 1992; Goodfellow & Lydon, 2007; Feltrin, 2008), kar nakazuje, da obstaja neposredna povezava med velikostjo rudišča ter količino razpoložljive organske snovi (Leach et al., 2005). Pogosto so orudeni tudi turbiditi in podori znotraj rudonosnih sekvenc (Emsbo et al., 2016).

Pomembno je tudi opažanje, da so velika rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa vedno povezana z drobnozrnato plitvovodno platformsko karbonatno prikamnino. Povezava med platformskimi karbonati in sedex rudišči je ta, da so tovrstne kamnine kemijsko razmeroma čiste in ne vsebujejo večjih količin železovih oksidov in hidroksidov, kar je izjemnega pomena pri ohranjanju reducirane žvepla ob morskem dnu. V primerih, kjer pride do izlivanja hidrotermalnih slanici na morsko dno, ki ga gradijo siliciklastične ali vulkanske kamnine, velika količina prisotnega reaktivnega železa hitro reagira z lokalno dostopnim H_2S in ga fiksira v pirit, ter tako preprečuje sulfidizacijo kompleksov, ki transportirajo Zn in Pb (Sangster, 2020).

2.3 Izvor in značilnosti rudonosnih raztopin

Rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa nastajajo z izločanjem rudnih sulfidov iz hidrotermalnih slanici, ki niso transportirane lateralno ali na dolge razdalje, temveč izvirajo iz podlage sedimentnih bazenov, v katerih prihaja do orudenja (Lydon, 1983; Emsbo et al., 2016). Značilnosti sedex rudišč, zlasti drobnazrnatost rudnih mineralov, praviloma ne omogočajo uporabe konvencionalnih mikrotermometričnih tehnik za opredelitev temperature in slanosti hidrotermalnih raztopin, iz katerih so se minerali izločili, vendar obstajajo izjeme. Študije tekočinskih vključkov v sfaleritu kažejo, da so se minerali izločali iz slanici s temperaturo od 100–200 °C in slanostjo med 10 in 30 ut. % ekvivalenta NaCl (Gardner & Hutcheon, 1985; Leach et al., 2004; Polito et al., 2006). Poznavanje izvora raztopljenih snovi (soli) ter hidroterm je izjemnega pomena za razumevanje nastanka sedex rudišč. Tradicionalno so kot vir soli za nastanek rudišč povezovali z neposrednim raztapljanjem evaporitov, ki so pod vplivom meteornih vod prodirale v globine vzdolž normalnih prelomov (Lydon, 1995; Emsbo et al., 2016). Kljub temu da so evaporiti pogosti v okoljih zgodnjega kontinentalnega razpiranja, pa Lydon (2004) nasprotuje evaporitom kot izvoru soli z argumentom, da evaporiti niso prepoznani v zgodnje riftnih sekvencah nobenega od sedex rudišč. Alternativni vir soli bi lahko predstavljale tudi formacijske vode, ujete med porami sedimenta (Large et al., 2005). Nastanek bazenskih slanici je tako najpogosteje interpretiran s konceptom prodiranja rezidualnih slanici iz karbonatnih platform v globine vzdolž normalnih prelomov ali z raztapljanjem evaporitnih mineralov pod površjem (Emsbo et al., 2016). Idealni pogoji za nastanek slanici so na plitvovodnih karbonatnih platformah, kjer je stopnja evaporacije višja od dotoka sveže morske vode, kar je značilno za vroče, aridne klimatske pasove, kjer je evaporacija višja od precipitacije (Warren, 2006).

Geokemično modeliranje je podalo pomemben vpogled v pogoje temperature, slanosti, pH in ostalih kemijskih parametrov, ki so pomembni za mobilizacijo in transport kovinskih ionov pri nastanku sedimentno-ekshalativnih rudišč. Splošno znano je, da so kovinski ioni transportirani v obliki kloridnih kompleksov v slanici, katere slanost znaša vsaj 15 ut. % ekvivalenta NaCl, saj je slanost neposredno povezana s topnostjo kovin v slanici (Emsbo et al., 2016). Hanor (1996) je pokazal, da ima slanica s slanostjo 17 ut. % ekvivalenta NaCl, kapaciteto za transport samo 1 mg kg^{-1} Zn, kar je premalo za nastanek ekonomskih koncentracij rudnih mineralov.

Eksperimentalni podatki in kemijsko modeliranje topnosti kovin kažejo, da je minimalna temperatura za luženje in transport ekonomsko pomembnih količin Zn in Pb vsaj 100 °C (Cooke et al., 2000; Emsbo, 2000). Na podlagi tega so Southgate et al. (2006) predlagali koncept okna termičnega luženja, ki je v temperaturnem okviru med 150 in 250 °C. V riftnih sedimentnih bazenih so geotermični gradienti od 20–30 °C/km, kar pomeni, da je sedimentna sekvenca v oknu termičnega luženja, ko je nad njo odložena vsaj 3 km debela skladovnica sedimentov (Raffensperger & Vlassopoulos, 1999; Armstrong, 2005).

Na topnost Zn in Pb poleg temperature in slanosti močno vpliva še odsotnost ali nizka vsebnost prostega reduciranega žvepla (Hanor, 1996). Nasprotno je topnost Au in Ba pogojena s povišano vsebnostjo H₂S (Emsbo, 2000). Na osnovi tega odnosa je Emsbo (2000) vpeljal kategorizacijo sedex rudišč opisano v poglavju 2.1. Večina riftnih bazenov vsebuje debele zgodnjeriftne sekvence iz terestričnih konglomeratov, peščenjakov ter rdečih plasti, ki vsebujejo velike količine reaktivnih železovih oksidov in hidroksidov (Cooke et al., 2000; Emsbo, 2000). Vsebnost reaktivnega železa v prikamninah je pomembna pri uravnavanju termokemično reduciranega H₂S v globinah, ki praviloma nastaja pri redukciji zasutega kerogena, premoga ali druge organske snovi (Hunt, 1996). Reaktivno železo reagira s termokemično generiranim H₂S in ga izloči iz raztopine tako, da ga veže v pirit. Pri tem sočasno uravnava pH slanice do te mere, da so koncentracije H₂S dovolj nizke, da lahko slanica luži in transportira ekonomsko pomembne koncentracije Zn, Pb in Ag (Emsbo et al., 2016).

2.4 Redukcija sulfata

Rudni minerali se iz hidrotermalnih raztopin, ki vsebujejo kovine v obliki kloridnih kompleksov, izločajo ob reakciji z reduciranim žveplom. Podatki izotopske sestave žvepla iz sedimentno-ekshalativnih rudišč kažejo, da imajo rudni minerali v rudiščih tega tipa širok razpon vrednosti $\delta^{34}\text{S}$, najpogosteje v razponu od –8 do +30 ‰, frakcionacija znotraj posameznega rudišča pa je lahko od 10 do 15 ‰ (Leach et al., 2005). Predlaganih je bilo več modelov izvora žvepla v rudiščih tipa sedex, toda splošen konsenz je, da žveplo izvira iz redukcije sulfata iz morske vode (Emsbo et al., 2016). Redukcija sulfata lahko poteka biotsko preko BSR ali abiotsko s procesom termokemične redukcije (TSR) (Large et al., 2002; Goodfellow & Lydon, 2007). Sulfat reducirajoče bakterije so anaerobni organizmi, zato morajo za nastop BSR biti zadoščeni osnovni pogoji, ki vključujejo zadostno količino organske snovi, okolje brez kisika, prisotnost prostega sulfata ter temperatura, ki ne presega 80 °C. V primeru, da so vode ob morskem dnu oksične, lahko BSR poteka le v sedimentu. Študije kažejo, da anoksični pogoji v sedimentu nastopijo približno v globini 20 cm, sulfat pa je v to cono vnesen z difuzijo. Pod globino 2 m v sedimentu prenehata tako difuzija kot redukcija sulfata v H₂S (Goldhaber & Kaplan, 1980). Termokemična redukcija sulfata poteka pri temperaturah večjih od 100 in manjših od 140 °C in je značilna zlasti za rudišča tipa Mississippi-Valley, kjer se visoke temperature sistema lahko ohranijo skozi daljše časovno obdobje (Machel, 2001). Podatki o temperaturnih okvirih za TSR se v literaturi zelo razlikujejo. Cross et al. (2004) so zapisali, da se TSR preneha pri temperaturi pod 250 °C, medtem ko Thom & Anderson (2008) navajajo, da se TSR prekine pri temperaturi pod 150 °C.

Epizodično pritekanje rudonosnih hidrotermalnih slanici na morsko dno pomembno vpliva na razmere v sedimentnem bazenu. Te spremembe so opazne pri frakcionaciji žveplovih izotopov med diagenetskimi in paragenetsko zgodnjimi rudnimi minerali. Vrednost $\delta^{34}\text{S}$ diagenetskega pirita v recentnem morskem sedimentu je v razponu od –55 do +10 ‰, pri čem je večina meritev zgoščenih med –22 in –10 ‰ (Goldhaber, 2003). To pomeni frakcionacijo ($\Delta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}} \delta^{34}\text{S}$) v razponu med 42–30 ‰ relativno na vrednost $\delta^{34}\text{S}$ sulfata iz recentne morske vode (+20 ‰) (Sangster, 2018). Takšen razpon ($\Delta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}} \delta^{34}\text{S}$) je tipičen za sulfide nastale z BSR (Goldhaber, 2003). Za diagenetske sulfide je značilno, da imajo širok razpon $\delta^{34}\text{S}$ ter splošno bolj negativne vrednosti, medtem ko imajo zgodnji hidrotermalni sulfidi ožje razpone $\delta^{34}\text{S}$ in so obogateni s težjim žveplovim izotopom (Sangster, 2018). *In vitro* študije kažejo, da hitro izločanje sulfidov s procesom BSR povzroči zmanjšanje $\Delta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}} \delta^{34}\text{S}$ ter posledično odklon k pozitivnim vrednostim $\delta^{34}\text{S}$ v zgodnje hidrotermalnih sulfidih. Na produkcijo

sulfidov vplivajo tudi povišanje temperature, povišanje dotoka nutrientov, zmanjšan dotok sulfatov in toksičnost težkih kovin (Sangster, 2018).

Povečan dotok nutrientov na mesta, kjer poteka BSR lahko povzroči povečanje produkcije H_2S ter zmanjša $\Delta_{SO_4-H_2S} \delta^{34}S$ (Harrison & Thode, 1958). Epizodično izlivanje hidrotermalnih slanic na morsko dno rezultira v visoki slanosti, kar povzroči odmiranje bentoških organizmov, povečano količino nutrientov in posledično povečano produkcijo H_2S (Emsbo, 2009). Prav tako je lahko hidrotermalna slanica sama vir nekaterih mikro in makro nutrientov. Podoben vpliv ima na proizvodnjo H_2S temperatura. Aktivnost sulfat-reducirajočih bakterij pri temperaturi 30 °C je petkrat višja od njihove aktivnosti pri običajni temperaturi 10 °C (Kaplan & Rittenberg, 1964).

Odziv na toksičnost težkih kovin je ena izmed zanimivejših evolucijskih prilagoditev sulfat-reducirajočih bakterij. V *in vitro* študijah so bakterije iz rodu *Desulphovibrio* izpostavili različnim koncentracijam bakrovih ionov, ter ugotovili, da so se bakterije na prisotnost toksičnega elementa odzvale z intenzivnim izločanjem H_2S , pri čemer so toksične bakrove ione fiksirale v netopen bakrov sulfid (Temple & Leroux, 1964; Machel, 2001). Ta koncept se lahko prenese na distalne dele sedex rudišč, kjer prihaja do disociacije kovinskih kloridnih kompleksov ter hitrega porasta koncentracij prostih kovinskih ionov v sedimentu, na kar se sulfat-reducirajoče bakterije odzovejo s hitrim izločanjem H_2S , kar posledično vpliva na zmanjšanje $\Delta_{SO_4-H_2S} \delta^{34}S$ (Sangster, 2018). Izločanje sulfidov iz hidrotermalnih slanic povzroči postopno zmanjševanje koncentracije sulfatnih ionov v porni vodi sedimenta, obogatitev s sulfatom pa je zaradi razlik v fizikalnih lastnostih morske vode in slanice lahko močno okrnjena. Eksperimentalni podatki kažejo, da se frakcionacija $\Delta_{SO_4-H_2S} \delta^{34}S$ postopno zmanjšuje z zniževanjem koncentracije dostopnega sulfata na mestih sulfatne redukcije. Tako se pri 50 % zmanjšanju vsebnosti sulfata v morski vodi frakcionacija med sulfidom in sulfatom zniža na 11 %, medtem ko je pri 90 % upadu koncentracije SO_4^{2-} , razlika med sulfatom morske vode in izločenim sulfidom le še 4 % (Chambers et al., 1976).

2.5 Opis rudnih teles in rud SEDEX rudišč

Genetski model rudišč sedimentno-ekshalativnega tipa predvideva sočasno odlaganje stratiformnih rudnih teles v izoliranih riftnih bazenih tretjega reda skupaj z bazenskimi karbonatnimi in siliciklastičnimi sedimenti (Emsbo et al., 2016). Stratiformna rudna telesa lahko dosežejo razsežnosti od nekaj 100 do 1500 m v obliki rudnih plasti, ki se distalno in lateralno od izvora hidrotermalnih slanic izklinjajo. Rudišča tipa sedex v enem stratigrafskem intervalu pogosto vsebujejo več rudnih teles. Rudna telesa so sestavljena iz več rudnih plasti ali leč, ki lahko dosežejo skupno dimenzijo do nekaj deset metrov (Large et al., 2005; Leach et al., 2005). Rudne leče so povezane z morfološkimi lastnostmi morskega dna in so najpogostejše interpretirane z batimetričnimi depresijami, v katerih se je akumulirala hidrotermalna slanica. Rudne plasti so v primerih proksimalnih tipov sedex rudišč interpretirane kot izločanje rudnih mineralov neposredno iz ekshalacijskega stebrnega toka. Nastanek rudnih plasti v distalnih tipih pa je interpretiran z epizodno precipitacijo mineralov iz slanice, kot posledica nihanj koncentracij rudonosnih kloridnih kompleksov ter dostopnostjo reduciranega žvepla. Dovodni kanali so diskordanten tip mineralizacije, značilen za proksimalni tip sedex rudišč. Najdemo jih ob normalnih prelomih, ob katerih se hidrotermalne slanice dvigajo proti morskemu dnu (Emsbo et al., 2016).

Lydon (1995, 2004) je na osnovi morfoloških razlik v sedex rudiščih prepoznal štiri faciese: (1) facies dovodnih con, (2) facies ekshalacijskih kompleksov, (3) facies plastnatih rud in (4) distalni hidrotermalni facies. Facies dovodnih con v proksimalnih sedex rudiščih ima lahko vertikalne razsežnosti nekaj sto metrov pod proksimalnim ekshalacijskim kompleksom (Sl. 1a), toda redko vsebuje pomembne količine rudnih mineralov. Za facies ekshalacijskih kompleksov, ki je nad dovodnimi conami, je značilna masivna do šibko plastnata masivna sulfidna ruda. Ta facies praviloma predstavlja najdebelejša in najbolj bogata rudna telesa v večini sedex rudišč proksimalnega tipa. Facies plastnatih rud je prepoznan tako v proksimalnih kot v distalnih tipih sedex rudišč, v zadnjih je ta facies tudi edini tip mineralizacije. Za facies plastnatih rud so značilne plasti rudnih sulfidov, ki se

izmenjujejo z drobnnozrnatimi karbonatnimi ali siliciklastičnimi kamninskimi različki. Plastnate rude se lateralno izklinjajo, prav tako se v smeri proti robovom rudnih teles zmanjšuje tudi kvaliteta rude, dokler le-ta ne postane subekonomična. Zadnjega izmed faciesov predstavlja distalni hidrotermalni facies, ki zajema šibko mineralizirane plasti, zunaj ekonomičnih bogatih plastnatih rud.

Sedimentno-ekshalativne rude so mešanice drobnnozrnatih, plastnatih do laminiranih hidrotermalnih kemičnih precipitativ ter siliciklastičnih in biogenih sedimentov (Emsbo et al., 2016). Primarne laminirane in plastnate teksture so lahko deformirane s sinsedimentnimi in diagenetskimi procesi. Teksturni in paragenetski odnosi drobnnozrnatih rud so bili predmet številnih razprav, zlasti glede časovne opredelitve mineralizacije relativno glede na prikamnino. Vpeljanih je bilo več modelov, ki predvidevajo sočasno izločanje rudnih mineralov s sedimentacijo (singenetski model), cementacijo por in nadomeščanje klastov tekom zgodnje diageneze (sindiagenetski model) ali epigenetsko mineralizacijo vzdolž prelomov in razpok (sintektonski model) (Large et al., 2005; Leach et al., 2005). Kljub temu da je mineralizacija z nadomeščanjem sedimenta pomemben proces pri nastajanju sedex rudišč, je uveljavljeno, da je izločanje rudnih mineralov v sedex rudiščih starejše od kompakcije in litifikacije sedimentov. Na ta odnos kažejo značilne obremenitvene in plamenaste teksture, sinsedimentni drobirski tokovi s presedimentiranimi rudnimi klasti, sinsedimenti podori, ki so povzročili perturbacijo rudnih plasti ter mikrostrukturna opazovanja, ki kažejo na odlaganje rude tekom singenetske do zgodnje sindiagenetske faze sedimentacije (Kelley et al., 2004b).

Velikost zrn rudnih sulfidov sedex rudišč je praviloma pod 30 μm , njihova zrnavost pa se povečuje z višanjem stopnje metamorfoze. V rudiščih, kjer je metamorfoza dosegla amfibolitni facies, lahko zrna dosežejo premer do 10 mm (Emsbo et al., 2016).

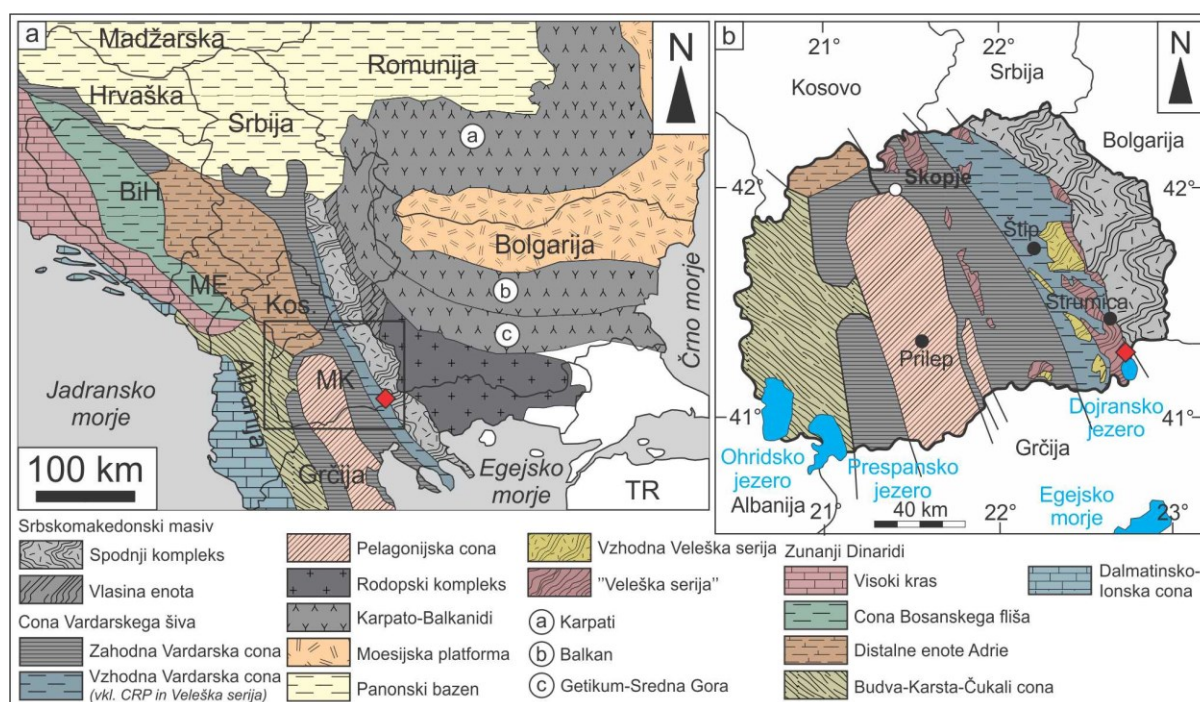
Ker je železo eden izmed najobilnejših elementov v zemeljski skorji, je zato posledično ena izmed glavnih terigenih faz vključenih v sedimente v riftnih bazenih (Berner, 1984). Ob reakciji z reduciranim žveplom je železo sulfidizirano ter tvori serijo stabilnih in metastabilnih železovih sulfidov (Berner, 1984; Cavalazzi et al., 2014). Železovi sulfidi so prevladujoča mineralna faza povezana z drobnnozrnatimi rudami sedimentno-ekshalativnih rudišč. Splošno je med železovimi sulfidi najpogostejši pirit, izjemi sta na primer rudišči Sullivan in Mount Isa, kjer prevladuje pirotin, ter rudišče Duddar v Pakistanu, kjer prevladuje markazit (Emsbo et al., 2016). Izjemi glede prevladujoče mineralogije sta rudišči Red Dog in Howards Pass, kjer je prevladujoč mineral sfalerit (Leach et al., 2005; Goodfellow & Lydon, 2007). Glavna rudna in ekonomsko pomembna minerala v sedex rudiščih sta galenit in sfalerit, med katerima v večini rudišč tega tipa prevladuje sfalerit z razmerjem $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Pb})$ v povprečju 0,7 (Lydon, 1995). Sledne sulfidne komponente v sedex rudiščih so tudi minerali iz skupine sulfosoli in halkopirit. Vsebnost halkopirita je v večini sedex rudišč subekonomična, izkorišča pa se v rudišču Rammelsberg. Med minerali iz skupine sulfosoli so pogosti tetraedrit, freibergit in boulangerit, ki so pomembni zlasti zato, ker vsebujejo večje količine srebra (Lydon, 1995).

Med nekovinskimi minerali so lahko ekonomsko pomembne tudi koncentracije barita in mineralov iz skupine fosfatov (Goodfellow & Jonasson, 1987; Emsbo et al., 2005). Med jalovinskimi minerali so prisotni predvsem karbonati, in sicer kalcit, ankerit, siderit, dolomit, Mn-karbonati ter kremen (Goodfellow et al., 1993; Leach et al., 2005).

3 RAZISKOVANO OBMOČJE

Republika Severna Makedonija je v jugovzhodni Evropi na južnem delu Balkanskega polotoka (Sl. 2). S stališča strukturne delitve se ozemlje Severne Makedonije deli na štiri glavne tektonske enote: Zahodno Makedonsko cono, Pelagonijsko cono, Vardarsko cono in Srbskomakedonski masiv (SMM) (Boev et al., 2002; Spahić et al., 2019a).

V predloženi nalogi obravnavam Zn-Pb-Cu mineralizacije v enotah paleozojskih nizkometamornih kamnin, ki obdajajo neoproterozojske do spodnjepaleozojske visoko metamorfne kamnine SMM v jugovzhodnem predelu Republike Severne Makedonije (Savezni Geološki Zavod, 1970; Antić et al., 2016; Spahić et al., 2019a). Nizkometamorfne kamnine izdajajo kot ozki, JV–SZ orientirani, do 50 km dolgi in s SMM vzporedni pasovi med Dojransko in Strumiško udorino. Obravnavane nizkometamorfne kamnine so na vzhodu omejene z mezozojskimi kamninami Vardarske cone, ali s kamninami t.i. Cirkum-Rodopskega pasu, ter na zahodu z visokometamornimi kamninami SMM. Preiskovano območje je v geološko slabo poznanem in problematičnem mejnem območju med SMM na vzhodu ter Vardarsko cono na zahodu, zato bosta omenjeni geotektonski enoti v nadaljevanju podrobneje opisani.



Slika 2: Geografski položaj Republike Severne Makedonije v regionalnem kontekstu zahodnega Balkana (a) in detajlna geološka delitev Severne Makedonije (b). Geološka karta povzeta po: Savezni Geološki Zavod (1970), Anđelković (1982), Boev et al. (2002), Meinhold & Kostopoulos (2013), Robertson et al. (2013), Kukoč et al. (2015), Cvetković et al. (2016) in Spahić et al. (2019a). Rdeč diamant označuje lokacijo preiskovanega območja.

Figure 2: Geographical position of Republic of North Macedonia within the regional context of western Balkans (a) and a detailed geological subdivision of North Macedonia (b). Geological maps adopted from: Savezni Geološki Zavod (1970), Anđelković (1982), Boev et al. (2002), Meinhold & Kostopoulos (2013), Robertson et al. (2013), Kukoč et al. (2015), Cvetković et al. (2016) and Spahić et al. (2019a). The red diamond indicates the location of the investigated area.

3.1 Srbskomakedonski masiv

SMM je kompleksen heterogen blok podlage, sestavljen iz številnih kontinentalnih fragmentov-terenov, ki izvirajo iz severnega roba Gondwane in so bili v času od karbona do spodnje krede spojeni

z Lavrazijo oz. Evropsko ploščo. Historično so bile kristalinične enote podlage v JV Evropi na območju osrednjega Balkanskega polotoka interpretirane kot stari eksotični tereni povezani z Rodopskim masivom (Kossmat, 1924; Kober, 1931). Kossmat (1924) je Pelagonijski in Rodopski masiv opredelil kot stare metamorfne dele Alp, integrirane v mlajši Alpski orogen. SMM je kot samostojno in od Rodopskega masiva ločeno geološko enoto vpeljal Kober (1931). Njegov pojem SMM so prilagodili Kockel et al. (1971) za območje severne Grčije in Dimitrijević (1997) za območje Jugoslavije.

Srbskomakedonski masiv se razprostira od Južnih Karpatov, katerih Supragetiške enote veljajo za vzhodni ter severovzhodni podaljšek SMM v Panonskem bazenu (Dimitrijević, 1997; Schmid et al., 2008), preko Srbije in Bolgarije do Egejskega morja v severni Grčiji (Himmerkus et al., 2006; Antić et al., 2016; Melfos & Voudouris, 2017). Na območju Republike Makedonije je SMM na zahodu omejen z jurskimi ofioliti Vardarsko-Tetidskega mega šiva, medtem ko je na območju južne Srbije in vzhodne Severne Makedonije v kontaktu z metamorfnimi kamninami Vzhodno Veleške serije. Vzhodna meja z enoto Rodopskega masiva je nedorečena, saj tako Rodopski masiv kot tudi SMM v tem delu gradijo karbonsko-permski graniti magmatskih lokov ter njihovi metamorfni različki (Himmerkus et al., 2006; Cvetković et al., 2016; Melfos & Voudouris, 2017). Osrednji del SMM, ki zavzema vzhodni del Severne Makedonije, jugovzhodne Bolgarije in jugovzhodne Srbije, gradita strukturno nižji Spodnji kompleks ter strukturno višja enota Vlasina (Dimitrijević, 1997; Antić et al., 2016). Vlasina enoto in Spodnji kompleks ločimo glede na doseženo stopnjo metamorfoze. Spodnji kompleks izkazuje združbo mineralov tipično za spodnji do srednji amfibolitni facies, medtem ko kamnine enote Vlasina kažejo na višek metamorfoze v faciesu zelenega skrilavca (Antić et al., 2016). Druge enote v regiji, ki so v literaturi enačene s Spodnjim kompleksom in Vlasina enoto, so Ograzhden in Morava v Bulgariji (Dimitrijević, 1967; Dabovski et al., 2002; Zagortchev, 1993) ter enota Vertiskos v Grčiji (Himmerkus et al., 2009; Meinhold et al., 2010; Burg, 2012).

3.1.1 Spodnji kompleks

Spodnji kompleks je srednje do visoko metamorfna geološka enota, ki izdanja v Srbiji, Severni Makedoniji in Grčiji (Sl. 2). Spodnji kompleks gradijo gnajsi, blestniki, kvarciti, amfiboliti ter podrejeno marmorji in migmatiti (Dimitrijević, 1997; Spahić et al., 2019a). Kamninsko zaporedje Spodnjega kompleksa je interpretirano kot vulkanosedimenta serija, ki se je odlagala vzdolž severnega aktivnega kontinentalnega roba Gondwane v času med neoproterozoikom in kambrijem (Stampfli et al., 2013; Antić et al., 2016). Iz odloženih psamitskih in pelitskih sedimentov so nastali gnajsi, blestniki in kvarciti, medtem ko so amfiboliti nastali z metamorfozo tholeiitnih bazaltov in njihovih tufov (Kounov et al., 2012). Spodnji kompleks je bil podvržen več fazam metamorfoze: (1) izhodiščni visokotlačni metamorfozi do eklogitnega faciesa (Balogh et al., 1994), (2) retrogradni metamorfozi v amfibolitni facies tekom Variskične orogeneze (Medaris et al., 2003; Nenova & Zidarov, 2008) in zadnji (3) jurski–spodnje kredni retrogradni metamorfozi v facies zelenega skrilavca (Kilias et al., 1999; Antić et al., 2016).

3.1.2 Vlasinska enota

Vlasinsko enoto (Petrović, 1969; Antić et al., 2016) ali Zgornji kompleks SMM (Dimitrijević, 1997) predstavljajo nizkometamorfne, do faciesa zelenega skrilavca metamorfozirane kamnine, ki izdanjajo v zahodnem in severozahodnem predgorju Mezije, in se ne nadaljujejo proti jugu v Severno Makedonijo in Grčijo (Fig. 2) (Spahić & Gaudenyi, 2019). Vlasinska enota je interpretirana kot vulkanosedimentni kompleks, ki je predstavljal del zgornjeneoproterozojske akrecijske prizme (Antić et al. 2016) ali sedimentni bazen ob aktivnem kontinentalnem robu magmatskega loka (Milovanović et al., 1988). Vlasinska enota se deli na "pred-ordovicijski" in "post-kambrijski segment". Oba segmenta izkazujeta podobno stopnjo deformacije in metamorfozo do faciesa zelenega skrilavca (Kräutner & Krstić, 2002). "Pred-ordovicijski" člen gradijo sljudni skrilavci, filiti in kvarciti z vmesnimi tholeiitnimi bazalti in njihovimi tufi (Milovanović et al., 1988). Starost "pred-ordovicijskega" člena je na podlagi palinoloških raziskav iz več obravnavanih lokacij na območju Srbije določena na "ripeno-kambrij" (Pantić et al., 1967; Antić et al., 2016). Prek "pred-ordovicijskega"

člena so odložene ordovicijske do spodnjekarbonske kamnine, ki pripadajo "post-kambrijskemu" členu Vlasinske enote. Starost "post-kambrijskega" člena je določena relativno na podlagi brahiopodne favne iz "bazalnih kvarcitov", ki vsebuje brahiopodne taksonne značilne za spodnji ordovicij (Pavlović, 1962). "Bazalnim kvarcitom" v litološkem profilu sledijo filiti, kvarciti, marmorji, spiliti in kloritno-sericitni skrilavci ordovicijske starosti, silurski graptolitni skrilavci, devonski karbonati in spiliti ter zgornjedadonski do spodnjekarbonski turbiditi (Ivanovski & Rakićević, 1966; Dimitrijević, 1997; Krstić et al., 2002; Lakova, 2009; Boncheva et al., 2010; Antić et al., 2016).

3.1.3 Veleška serija

Veleška serija je polimetamorfna in litološko heterogena geološka enota (Spahić et al., 2019a). Na območju Severne Makedonije, Veleška serija tvori dva podolgovata paralelna pasova metamorfnih kamnin, ki slemenijo v smeri SSZ–JJV in se razprostirajo severno v Srbijo in južno v severni del Grčije. Zahodni člen, imenovan Zahodna Veleška serija, izdanja v bližini mesta Štip, v osrednjem delu Severne Makedonije, medtem ko kamnine Vzhodne Veleške serije izdanjajo v ozkem pasu od Dojranskega jezera severno proti Štipskemu magmatskemu kompleksu (Fig. 2b) (Spahić et al., 2020). Kamnine Vzhodne in Zahodne Veleške serije ločujejo jurski ofioliti in kredne sedimentne kamnine (Cvetković et al., 2016). Veleška serija je interpretirana kot reliktna severnega aktivnega kontinentalnega roba Paleotetide, katere zaprtje je povzročilo nizko do srednjo stopnjo metamorfoze celotne enote (Spahić et al., 2020). Zahodna Veleška serija je zgornjedadonske do spodnjekarbonske starosti in je sestavljena iz treh litoloških segmentov: (1) Spodnji segment gradijo amfiboliti, metabazalti in zeleni skrilavci, (2) srednji člen gradijo marmorji, filiti, kvarciti in metaroženci, ter (3) zgornji člen gradijo marmorji in rekristalizirani apnenci (Spahić et al., 2020). Palinološke raziskave kamnin Zahodne Veleške serije kažejo na spodnje do srednjekarbonsko starost (Grubić & Ercegovac, 2002). Vzhodna Veleška serija vključuje kambrijske do devonske sljudne skrilavce, amfibolite, gnajse, kvarcite in marmorje, ki so bili prvotno metamorfozirani pri pogojih amfibolitnega faciesa ter so naknadno doživeli retrogradno metamorfozo do faciesa zelenega skrilavca v času Alpske orogenetske faze (Dimitrijević, 1997; Kounov et al., 2011). Kristalinične kamnine Vzhodne Veleške serije so najverjetneje dislociran del Spodnjega kompleksa SMM, čeprav so geografsko v coni permsko-jurskega (Spahić et al., 2020) ali triasno-jurskega (Meinhold & Kostopoulos, 2013) Cirkum-Rodopskega pasu Notranje Vardarske cone. Biostratigrafski podatki mikroflor iz skrilavcev in filitov z območja severno od Dojranskega jezera kažejo na srednjepaleozojsko, najverjetneje zgornjedadonsko starost odlaganja enote (Grubić & Ercegovac, 2002). Podaljški kamnin Veleške serije v Grčijo predstavljajo podlago permsko-triasnim formacijam, kot sta Examili in Pirghoto formaciji, katerih sedimentni bazeni so neposredno povezani s fazo zgodnjega riftinga oceana Maliak (Spahić et al., 2020).

V predloženem delu glede imenovanja litološke enote upoštevam objavljene geološke karte in podatke iz publikacij Boev et al. (2002) in Spahić et al. (2019a) zato na raziskovanem območju ne razlikujem med Vzhodno in Zahodno Veleško serijo ter enoto posplošeno imenujem "Veleška serija". Posplošeno poimenovanje je, kljub temu da so že vzpostavljene nekatere razlike med obema členoma navedene zgoraj, neobhodno, saj interpretacije temeljijo le na delnih in netočnih biostratigrafskih podatkih ter so večinoma nedorečene. Spahić et al. (2019a) kot ključno problematiko izpostavljajo nejasen časovni razpon odlaganja enote, nepoznavanje geološkega konteksta Veleške serije v času pred Variskično orogenezo in nepoznavanje provenience in tektonskega območja odlaganja sedimentnih protolitov.

3.1.4 Magmatizem v Srbskomakedonskem masivu

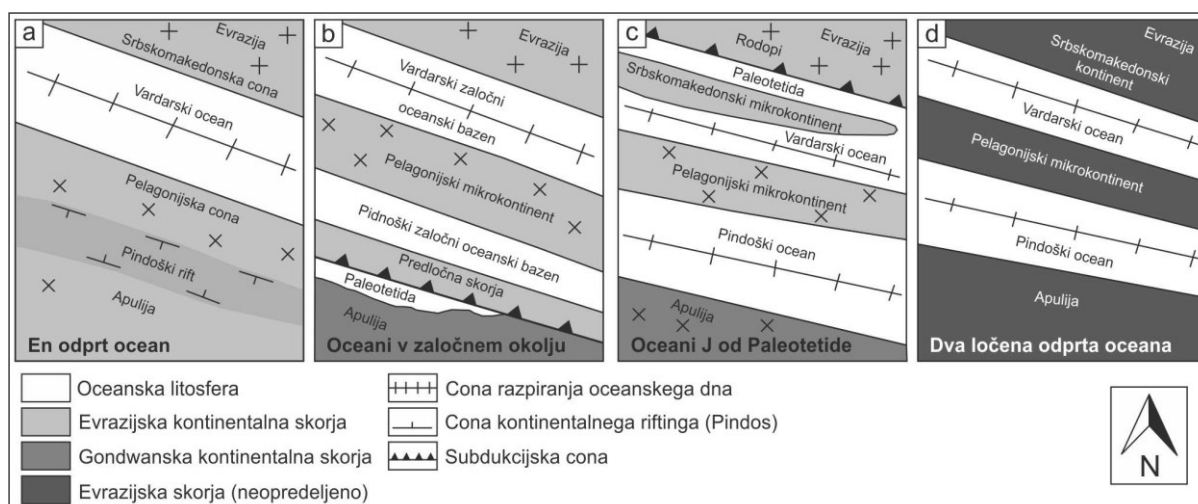
Vtiskanje felzičnih in mafičnih plutonov se je na območju Srbskomakedonskega masiva odvijalo v več magmatskih epizodah. Antić et al. (2016) predlagajo štiri glavne faze magmatske aktivnosti v SMM: (1) poznokadomijska (562–521 Ma), (2) poznokambrijska do spodnesilurska (490–439 Ma), (3) poznovariskična (328–304 Ma) in (4) zgornjepermska do spodnjetriasna (255–253 Ma).

Najzgodnejše obdobje intenzivne magmatske dejavnosti, ki je zajela Spodnji kompleks in Vlasinsko enoto, je povezano s poznokadomijskim magmatskim lokom (562–521 Ma), ki se je razvil vzdolž

severnega roba Gondwane (Antić et al., 2016). Spodnjepaleozojska magmatska aktivnost je povezana s ponovnim začetkom subdukcije pod enoto Spodnjega kompleksa in enoto Vzhodnega Velesa v času spodnjega ordovicija (490–478 Ma), kar je vodilo v vtiskanje velikega števila peraluminijskih granitnih plutonov. Zgodnjemu magmatskemu obdobju je sledilo vtiskovanje mafičnih kamnin, znotraj-ploščnih tholeiitov v Spodnji kompleks, kar najverjetneje predstavlja zgodnjo epizodo kontinentalnega riftinga (Karamata & Krstić, 1996). Zadnje magmatsko obdobje spodnjepaleozojske faze se je odvijalo v času spodnjega silurja (439 Ma) in se je odrazilo z vtiskovanjem znotraj-ploščnih granitoidov, ki so nastali kot posledica delnega nataljevanja skorje magmatskih lokov, zaradi dvigajočih se plaščnih magem (Antić et al., 2016). Pozno variskični magmatizem (328–304 Ma) predstavlja intruzije pozno do post-kolizijskih granitov, ki so nastali kot posledica delnega nataljevanja odebeljene variskične litosfere ali zaradi nataljevanja odtrgane subducirane oceanske litosfere (Stampfli et al., 2013; Antić et al., 2016). Permsko-triasno magmatsko fazo (255–253 Ma) označuje vtiskovanje znotraj-ploščnih pozno do post-kolizijskih granitov, ki so genetsko tesno povezani z divergenco, ki je vodila v odpiranje mezozojskih Tetidnih oceanov (Karamata, 2006).

3.2 Vardarska cona

Vardarsko-Tetidski mega šiv označuje območje, za katero so značilne kamnine ofiolitnega tipa, nastale med odpiranjem Vardarskega oceana v srednjem triasu ter njegovim zaprtjem konec jure (Cvetković et al., 2016). Število in lokacija oceanskih domen v mezozoiku, izvor ofiolitov in čas zaprtja oceanskih bazenov so še vedno predmet razprav (Stampfli & Borel, 2002; Karamata, 2006; Schmid et al., 2008; Robertson et al., 2013), zlasti glede cone Zahodnega Vardarja, medtem ko je cona Vzhodnega Vardarja manj problematična. Predlagani modeli so kratko predstavljeni na Sl. 3. Ofioliti, globokomorski sedimenti ter deli akrecijske prizme, se znotraj mega suture pojavljajo kot kolizijsko močno deformirana alohtona zaporedja ali kot alohtoni, narinjeni na pred-mezozojske kontinentalne robove Gondwane in Evrazijske plošče (SMM). Geografsko gledano se ofioliti Vardarske cone pojavljajo kot ozki subparalelni pasovi, ki potekajo v smeri S–J (Cvetković et al., 2016). Vardarska cona je interpretirana kot sutura, ki vsebuje oceansko litosfero zgornjejurske starosti (Cvetković et al., 2016; Schmid et al., 2020). Na območju Republike Severne Makedonije je sestavni del Vardarske cone na vzhodu tudi Cirkum-Rodopski pas (Schmid et al., 2008; Meinhold & Kostopoulus, 2013; Cvetković et al., 2016), ki na vzhodu tvori kontakt med VZ in SMM, medtem ko meja Vzhodnega Vardarja z Zahodnim ni jasna, saj je prekrita s krednim senonijskim flišem.



Slika 3: Različni tektonski modeli odpiranja oceanov v jugovzhodni Evropi v času zgornjega triasa. (a) En odprt Vardarski ocean med Evrazijo in Gondwano (Dercourt et al., 1986); (b) Vardarski ocean je bil eden od dveh zaločnih bazenov, ki sta se odprla vzdolž južnega roba Evrazije zaradi subdukcije Paleotetide proti severu (Stampfli & Borel, 2002); (c) Vardarski ocean se je odprl zaradi subdukcije Paleotetide proti severu pod Evropsko ploščo (Papanikolau, 2009) in (d) Vardarski ocean se je odprl zaradi kontinentalnega riftinga Pangee, ki je sledil zaprtju Paleotetide na območju Balkana tekom Variskične orogeneze ob koncu paleozoika (Robertson et al., 2012).

Figure 3: Various tectonic models proposed for ocean opening dynamics in southeastern Europe during Late Triassic. (a) A single open ocean situated between Eurasian and Gondwana (Dercourt et al., 1986); (b) Vardar ocean was one of twoback-arc basin oceans opened between south continental margin of Eurasia due to northward subduction of Paleotethys ocean (Stampfli & Borel et al., 2002); (c) Vardar ocean opened due to northward subduction of Paleotethys beneath European plate (Papanikolaou; 2009); (se nadaljuje) (nadaljevanje) (d) Vardar ocean opened due to Pangea continental rifting, following the closure of Paleotethys during Variscian orogeny, taking part during the end of Paleozoic (Robertson et al., 2012).

Vardarsko-Tetidski mega šiv se v najosnovnejši delitvi deli na cono Vzhodnega ter na Zahodnega Vardarja, medtem ko detajlna delitev prepoznava številne podcone, ki si od zahoda proti vzhodu sledijo: Vzhodna Pelagonijska subcona, Vardarska subcona, Zahodna in vzhodna Almopias subcona, Osrednja Vardarska subcona, Paikon subcona, Gevgelijski ofioliti in Peonais subcona (Robertson et al., 2013). V nadaljevanju bo natančneje opisana enota Vzhodnega Vardardarja v smislu enostavne klasifikacije, ki bo od tega mesta dalje posplošeno imenovana Vardarska cona (Sl. 2b).

Enota Vzhodnega Vardarja (VVZ) se na območju Makedonije in Srbije pojavlja v obliki tankih S–J orientiranih pasov kamnin ofiolitnega tipa. Kamnine Vzhodne Vardarske cone so na vzhodu omejene s SMM. Na zahodu je enota prekrita s senonijskim flišem ter v kontaktu z distalnimi deli Adrie (Cvetković et al., 2016). VVZ na severu potone pod sedimente Panonskega bazena ter ponovno izdanja v Transilvanskih pokrovi v Apusenih (Cvetković et al., 2016). Na območju Republike Severne Makedonije Vzhodni Vardar postopno preide v Cirkum-Rodopski pas (Meinhold & Kostopoulos, 2013) ali pa je v tektonskem kontaktu s SMM. Cono ofiolitov Vzhodnega Vardarja gradijo bazalti, diabazi in gabbri, med katerimi se le redko pojavljajo kamnine peridotitske skupine. Ofioliti VZ imajo od vseh ofiolitov Vardarsko-Tetidskega šiva najizrazitejšo značilnosti suprasubdukcijskih ofiolitov, kar kaže na to, da so nastali v območju litosferske plošče nad intraoceansko subdukcijsko cono (Lugović et al., 2015; Cvetković et al., 2016). Na podlagi stratigrafskih (Zelic et al., 2010; Robertson et al., 2013; Kukoč et al., 2015) in radiometričnih podatkov (Tremblay et al., 2015), so ofioliti nastali v obdobju srednje jure, njihova obdukcija proti vzhodu na enote SMM pa se je zgodila v zgornji juri (Brotolotti et al., 2002; Karamata, 2006; Robertson et al., 2013). Po obdukciji ofiolitov VZ v zgornji juri so se na njih odložili hemipelagični in pobočni sedimenti ter sedimenti z robov karbonatnih platform (Kukoč et al., 2015). Tako imenovane postobdukcijske sekvence so odložene na izlivnih bazalnih, med katerimi so radiolarijski roženci batonijske do kallovijske starosti. V bazalnih delih so sestavljene iz siliciklastičnih kamnin, ki vertikalno preidejo v polimiktne konglomerate, s klasti bazaltov, diabazov ter felzičnih predornin in apnencev z mešano, značilno pelagično ter plitvodno favno.

3.2.1 Cirkum-Rodopski pas

Cirkum-Rodopski pas (CRB) je termin, ki so ga uvedli Kauffmann et al. (1976) za pas nizkometamorfnih kamnin triasne do jurske starosti, ki obdajajo visokometamorfne kamnine Srbskomakedonskega ter Rodopskega masiva in stratigrafsko prekrivajo metamorfno podlago. Prvotni predlog Kaufmann et al. (1976) so ovrgli Ricou et al. (1998), ki so v CRB prepoznali dve različni mezozojski enoti, metamorfozirani do faciesa zelenega skrilavca. Po njihovi delitvi se CRB deli na: (1) Vzhodno enoto, ki na jugovzhodu obdaja Rodopski masiv, ter (2) Zahodno enoto, ki na zahodu obdaja SMM, njen nastanek pa je povezan z nastankom fliša v času krede. Sodobna interpretacija CRB karakterizira kot jurski kontinentalni šelf, ki se je nahajal vzhodno od Vardarskega zaločnega bazena. Slednji je po interpretaciji Stampfli & Borel (2002) (Sl. 3b) nastal kot posledica penetrativnega permsko-triasnega riftinga, ki je zajel karbonsko-permski aktivni kontinentalni rob (Meinhold & Kostopoulos, 2013).

Značilnosti CRB, kot so starost, metamorfna zgodovina in litologija na območju Republike Severne Makedonije niso poznane ali izdvojene na geoloških kartah, zato sta v nadaljevanju opisani metasedimentni enoti, ki južno od Dojranskega jezera obdajata Grški del SMM, enoto Vertiskos. Ti

enoti sta Melissochri formacija in Examili formacija, ki izdanjata med Kukošom (grško Kilkis) in Solonom (grško Thessaloniki).

Examili formacija velja za stratigrafsko najnižjo enoto CRB, ki izdanja v majhnih izoliranih izdankih vzdolž zahodne meje SMM, s katerim je v tektonskem kontaktu (Veranis et al., 1990; Meinhold & Kostopoulos, 2013). Examili formacijo gradijo do faciesa zelenega skrilavca metamorfizirani glinenčevi peščenjaki in konglomerati, kvarciti ter metavulkaniti (Veranis et al. 1990). Formacija je interpretirana kot vršajska delta, v kateri se je odlagal material s SMM med začetno fazo kontinentalnega razpada. Takšna interpretacija umešča Examili formacijo v obdobje perma do spodnjega triasa (Dimitradis & Avesta, 1993; Meinhold & Kostopoulos, 2013). Melissochri formacija izdanja v širokem SZ–JV usmerjenem pasu od Examilija do Marmarasa na polotoku Sithonija. Formacija je interpretirana kot turbiditne in siliciklastične šelfne sedimentne kamnine (Meinhold & Kostopoulos, 2013). V spodnjem delu formacije sta prepoznana dva faciesa, imenovana Facies 1 in Facies 2. Facies 1 gradijo temni filiti, ki vertikalno prehajajo v karbonatne meljevce in peščenjake. Facies 2 pa predstavljajo bazalni konglomerati in konglomeratni peščenjaki, ki vsebujejo srednje do zgornjetriasne apnenčeve olistolite ter breče (Kockel et al., 1977). Zgornji del formacije gradijo ploščasti apnenci in masivni karbonatni peščenjaki (Meinhold & Kostopoulos, 2013). Formacija Melissochri je zgornjetriasne do spodnjepaleozojske starosti (Dimitriadis & Avesta, 1993).

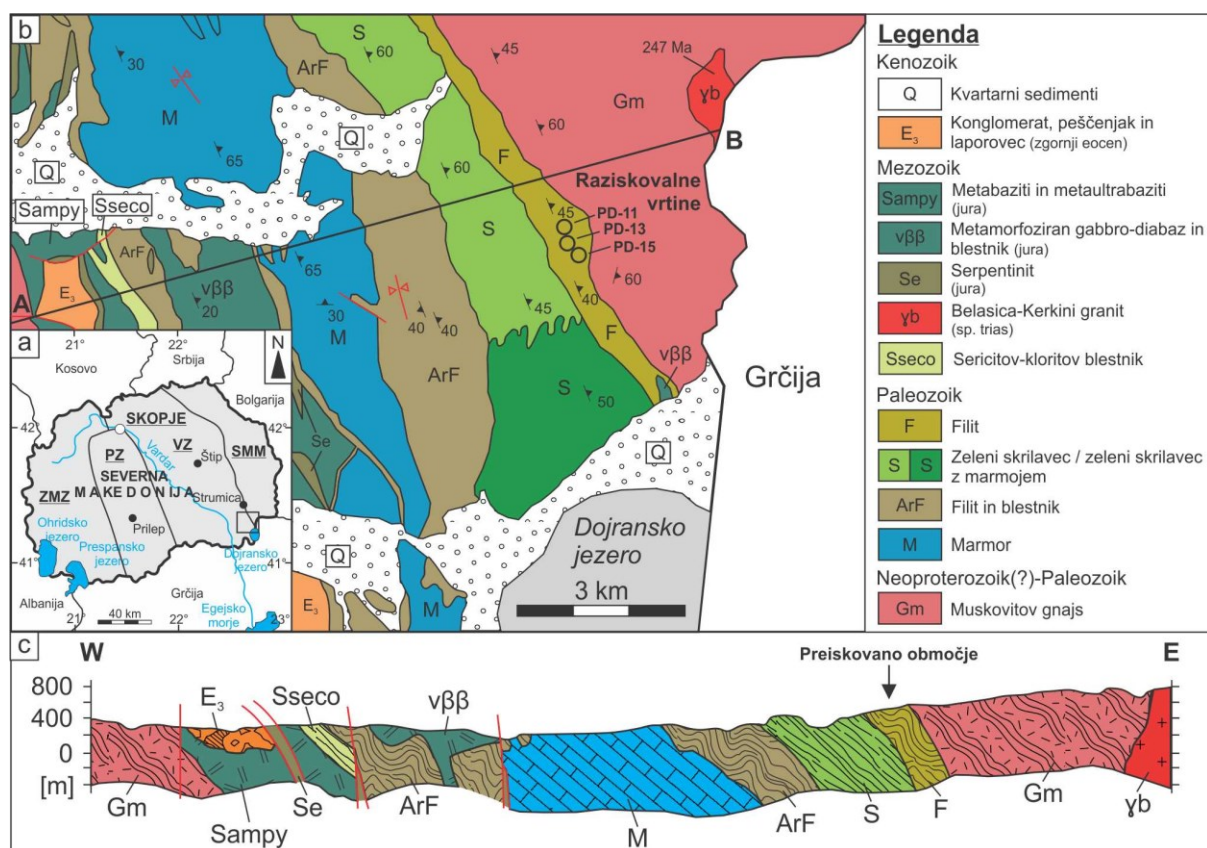
3.3 Geološka zgradba širšega območja Bašibosa

Geološka zgradba območja v bližini raziskovalne koncesije Bašibos je zapletena ter zelo slabo poznana in razčlenjena. Glede na strukturno delitev Republike Makedonije (Most, 2003), je območje na kartah velikega merila v Vzhodni Vardarski coni, blizu kontakta s SMM, najverjetneje v CRB (Sl. 4a). CRB gradijo šibko ter do faciesa zelenega skrilavca metamorfozirani sedimenti, ki so se odlagali od začetka kontinentalnega razklopa v zgornjem permu do srednje jure (Meinhold & Kostopoulos, 2013). To se ne ujema s podatki na Osnovnih geoloških kartah SFRJ (Ivanovski & Rakičević, 1966), kjer je kamninam na območju raziskovalne koncesije pripisana spodnjepaleozojska starost (Ivanovski & Rakičević, 1966). Tako ni jasno, ali so kamninska zaporedja paleozojske starosti in pripadajo SMM ali pa pripadajo VVZ in so del CRB ter tako triasne do jurske starosti.

Neoproterozojske(?)–spodnjepaleozojske kamnine se pojavljajo v SMM ter na območju Vardarske cone (Sl. 4). V SMM so neoproterozojske(?)–spodnjepaleozojske starosti muskovitno-biotitni gnajsi, ki so del Zgornjega kompleksa SMM (Dimitrijević, 1997; Kräutner & Krstić, 2002; Antić et al., 2016) (Sl. 4b; Gm). V VZ so predkambrijske starosti porfiroblastični ortognajsi, ki so prisotni kot debelo in drobnazrnat različki z različnimi vsebnostmi biotitov. Predkambrijske kristalinične kamnine SMM so na zahodu v tektonskem kontaktu z nizkometamornimi vulkanosedimentnimi formacijami, ki so domnevno spodnjepaleozojske starosti (Ivanovski & Rakičević, 1966; Dimitrijević, 1997). V staro paleozojskih kamninskih zaporedjih je prisotna conacija metamornih faciesov, ki se delijo v sedem kamninskih horizontov: (1) amfibolovo-piroksenov blestnik, (2) sericitno-kloritni skrilavec, (3) drobnazrnat blestnik in metapeščenjak, (4) marmor, (5) filit, (6) kloritno-sericitni skrilavec in metapeščenjak ter (7) zeleni skrilavec in filit (Sl. 4b; F, S, ArF). V kontaktnih conah med gabbro-diabaznimi intruzijami in paleozojskimi metamornimi kamninami se pojavljajo telesa metabazitnih zelenih skrilavcev z gnajso teksturo. V paleozojske metamorfne kamnine so vtisnjene jurske granitne intruzije, ki so postmetamorfne. Granitni plutonizem je spremljalo vtiskovanje pegmatitnih in aplitnih dajkov. V gnajsih se lokalno pojavljajo lečasta telesa kremenovih monzonitov. Večina felzičnih magmatskih teles intrudiranih v SMM ni geokronološko opredeljenih. Izjema je Belasica-Kerkini graniti kompleks (Sl. 4b; γb), katerega starost je določena na spodnji trias (Christofides et al., 2007; 247 Ma).

Kamnine v širšem preiskovanem območju pripadajo VVZ (Cvetković et al., 2016). V VZ so v večji meri prisotne kamnine ofiolitnega tipa, ki jih predstavljajo debeloazrnat gabbri in diabazi (Sl. 4b; Sampy, vßß, Se). Gabbri so debeloazrnat, v primerih ko so povezani z diabazi drobnazrnat s karakteristično ofitsko do subofitsko strukturo (Ivanovski & Rakičević, 1966). Spilitizirani različki diabazov pogosto obdajajo cone večjih gabbrijskih teles, ter kažejo značilne hidrotermalne spremembe,

kot so sericitizacija plagioklazov, kloritizacija femičnih mineralov ter penetrativna epidotizacija. Triasni apnenci so ploščasti ter rekristalizirani. Jurske kamnine so v tem delu odložene na obduciranih delih Vardarskega očena na SMM, ter so srednje do zgornjehurske starosti. V bazalnih delih jurski siliciklastiti nalegajo na efuzivne bazalte ter radiolarijske rožence. Siliciklastiti so droboznati ter vertikalno preidejo v polimiktne konglomerate. Paleogen na območju karte Gevgelija predstavljajo kamnine eocene starosti, ki se delijo na spodnji in zgornji horizont. Spodnji horizont gradijo konglomerat in flišne kamnine, medtem ko je zgornji horizont karbonaten (Sl. 4b; E₃). Produkt neogenske vulkanske dejavnosti so dacitni andeziti in kremenovi latiti, ki se pojavljajo v obliki majhnih izoliranih predorninskih teles, ter predstavljajo najmlajšo vulkansko fazo na tem območju (Melfos & Vouduris, 2017). Predornine imajo značilno porfirovsko strukturo z vtrošniki K-glinencev, rogovače in biotitov. V pliokvartarju in kvartarju so sedimenti močvirskega, fluvioglacialnega ter jezerskega nastanka, ki so se odlagali v udorinah in transtenzijskih bazenih (Sl. 4b; Q) (Ivanovski & Rakićević, 1966; Dumurdzanov et al., 2005).



Slika 4: Geološka karta širšega območja Bašibosa. (a) Lokacija izseka geološke karte označena s pravokotnikom, (b) geološka karta širšega območja Bašibosa in (c) presek geološke strukture skozi raziskovano območje. Karta prirejena po Ivanovski & Rakićević (1966). Ključ: ZMZ: Zahodna makedonska cona, PZ: Pelagonijska cona, VZ: Vardarska cona in SMM: Srbskomakedonski masiv.

Figure 4: The geologic map of the broader Bashibos area. (a) Location of the geologic map section is marked with a rectangle, (b) geological map of the Bashibos area, and (c) the geological cross-section through the study area. The map adopted after Ivanovski & Rakićević (1966). Key: ZMZ: Western Macedonian zone, PZ: Pelagonian zone, VZ: Vardar zone and SMM: Serbomacedonian massif.

3.3.1 Geološka zgradba rudnega polja Bašibos

Raziskovalna koncesija Bašibos je v jugovzhodni Severni Makedoniji, na jugozahodnih pobočjih planine Belasica, približno 15 km vzhodno od mesta Valandovo, med krajema Bašibos na severu in Nikolič na jugu. Območje koncesije je na hribovitem območju z nadmorskimi višinami med 350–650 m.

Do raziskovalne koncesije Bašibos se dostopa iz mesta Valandovo. Od Valandova sledimo glavni cesti v smeri Strumice (R1401) in pri kraju Rabrovo (Раброво) zavijemo na lokalno cesto v smeri vasi Bašibos (Башибос). Cesti sledimo približno 6 km mimo vasi Tatarli (Татарли) in Čalakli (Чалакли), do območja imenovanega Jezez Dere, kjer v neoznačenem razcepu zavijemo desno proti vasi Kurtamzali (Куртамзали). Na vrhu hriba pred vasjo Kurtamzali zavijemo levo na nevzdrževano makadamsko pot, kateri nato sledimo približno 4 km, dokler ne dosežemo lokacije koncesije Bašibos.

Na območju Bašibosa izdanjajo formacije (1) predkambrijske in (2) spodnjepaleozojske starosti (Stojanović, 1973). Kamnine predkambrijske (Stojanović, 1973) ali neoproterozojske(?) -spodnjepaleozojske (Antić et al., 2016) starosti izdanjajo severovzhodno od območja koncesije kot JV–SZ orientirani pasovi kamnin. Prevladujejo muskovitno-biotitni gnajsi, ki so v bližini Bašibosa intrudirani metamorfoziranimi graniti (Stojanović, 1973). Te kamnine, ki pripadajo enoti SMM, so v tektonskem kontaktu s paleozojskimi plastmi (Dimitrijević, 1997; Kräutner & Krstić, 2002; Antić et al., 2016). Slednje izdanjajo kot SSZ–JJV orientirane plasti z vpadom približno 55° proti SV. Paleozoik je na terenu zastopan kot horizonti zelenih skrilavcev in filitov. Litološki člen zelenih skrilavcev gradijo kloritni, kloritno-epidotovi, epidotovo-sericitni in amfibolitovo-biotitni skrilavci, metapeščenjaki, marmorji, karbonatni in zeleni skrilavci (Stojanović, 1973). Glavna značilnost kamnin na območju Bašibosa je izrazita zelena barva, kar kaže na protolite mafičnih magmatskih kamnin in njihovih tufov. Stojanović (1973) interpretira obravnavano kamninsko zaporedje kot vulkanogeno-sedimentno serijo. Odlaganje naj bi potekalo v morskem okolju, v bazenu, kjer so se odlagali terestrični sedimenti skupaj z epizodičnimi efuzijami mafičnih lav. Zaporedje je bilo regionalno metamorfozirano (Stojanović, 1973).

Podatki o raziskavah na območju raziskovalne koncesije Bašibos pred koncem Druge svetovne vojne (1939–1945) niso dostopni. Na terenu je opaznih več razkopov, vzorčevalnih brazd ter zasutih raziskovalnih odkopov (Sl. 5a–c), ki pričajo o obstoju predhodnih raziskav na območju. Prav tako so na terenu vidni odkopi bojnih jarkov Solunske fronte iz časa Prve svetovne vojne (1914–1918) (Sl. 5d).



Slika 5: Fotografije raziskovalnih del na območju koncesije Bašibos. (a) Vzorčevalna brazda, (b) vzorčevalni izkop, (c) ostanek raziskovalnega rova in (d) strelski jarki Solunske fronte.

Figure 5: Photographs of previous exploration works in the area of the Bashibos claim. (a) Sampling trench, (b) sampling pit, (c) exploration tunnel remnant, and (d) trenches of the Thessaloniki front.

Mineralizacija na območju Bašibosa je v enoti zelenih skrilavcev in je prisotna v dolžini približno 3,5 km v splošni smeri SSZ–JJV in vpada pod kotom 55° proti severovzhodu. Mineralizirana cona je debela od 20–70 m. Na površini se mineralizacija kaže v obliki izdankov, na katerih je vidna oksidacija primarnih rudnih mineralov. Najpogosteje se pojavlja limonitizacija in sekundarna bakrova minerala malahit in azurit. Glavni rudni minerali so galenit (z manjšo vsebnostjo Ag), sfalerit, pirit in halkopirit. Vsebnost Au je zelo nizka. Mineralizacija ni omejena le na zelene skrilavce, ampak je tudi v metapeščenjaki, marmorjih, v karbonatnih skrilavcih ali pa zapolnjuje votlinice, kar kaže na kombinacijo impregnacijskega in žilnega tipa orudenja. Rude impregnacijskega tipa imajo v Bašibosu

nizko vsebnost kovin, le od 1–2 % Pb+Zn. Ruda v kompaktnih lečastih gnezdastih nakopičenjih pa lahko vsebuje do 20 % Pb+Zn. Povezava med mineralizacijo in magmatskimi kamninami vzhodno od koncesije ni opredeljena, prav tako niso bili najdeni dovodni kanali rudnih raztopin (Stojanović, 1973).

Na osnovi navedenih podatkov Stojanović (1973) zapiše, da rudišče pripada stratiformnem tipu, kar argumentira z veliko razsežnostjo mineraliziranih kamnin, nizko vsebnostjo kovin in omejenost mineralizacije na točno določeno formacijo. Večje vsebnosti Zn, v primerjavi s Pb razlaga z odlaganjem rude v globljih delih sedimentnega bazena, kjer je zaradi visoke vsebnosti organske snovi prišlo do biogene bakterijske redukcije sulfata in preferenčnega izločanja sfalerita. Hkrati zapiše, da ni jasno ali gre za singenetsko rudo, povezano s sedimentacijo vulkanogeno-sedimentne serije ali pa je mineralizacija vezana na remobilizacijo starejšega orudenja s hidotermalnimi raztopinami, ter transport sulfidov na krajše razdalje. Stojanović (1973) zaključí, da mineralizirana cona ni dovolj raziskana za vzpostavitev končnega genetskega modela.

4 METODE IN TEHNIKE

4.1 Popis jeder in strategija vzorčenja

Za namen doktorskega dela sem izvedel detajlen popis jeder treh vrtin izvrtanih na raziskovalni koncesiji Bašibos v JV delu Republike Severne Makedonije. Popisal sem vrtine PD-11 globine 105 m, PD-13 globine 118,1 m in vrtino PD-15 globine 81,7 m. Jedra so bila pred popisom prepolovljena. Popisoval sem litološke, strukturne in mineralne značilnosti, njihove spremembe ter razlike med plastmi in laminami. Pri popisu sem prisotnost karbonatov preverjal z razredčeno klorovodikovo kislino (38 % koncentrirana HCl razredčena v razmerju 1:10). Med popisom jeder sem pri identifikaciji mineralov in majhnih tekstur uporabljal optično lupo z 10x povečavo.

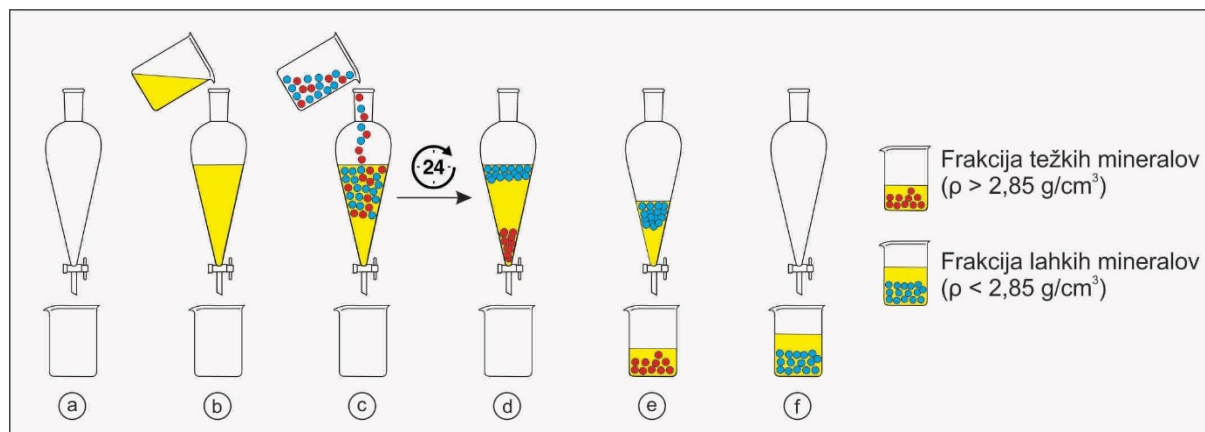
Polovica metrskih segmentov jeder je bila namenjenih geokemičnim preiskavam razporeditve kemičnih elementov v vertikalnem profilu vrtin. Segmente jedra sem najprej zdrobil v čeljustnem drobilcu tako, da so bili drobci kamnin veliki med 30–50 mm. Vzorce sem nato mlel z diskastim mlinom tako dolgo, da so bili ustrezne velikosti za nadaljnje analize ($\leq 0,064$ mm). Zmlete vzorce kamnin metrskih segmentov jeder sem nato četrtinil z uporabo Johnsonovega delilnika do te mere, da sem dobil 50 g homogeniziranega vzorca.

Med popisom jedra sem odvzel vzorce za petrološke in geokemične analize rud in kamnin. Pri vzorčenju sem se osredotočil na zajem vseh kamninskih tipov. Za večino vzorcev, namenjenih geokemičnim analizam, sem pripravil tudi zbruske za mikroskopijo s presežno polarizirano optično mikroskopijo. Za geokemične in petrografske analize sem imel na voljo omejeno količino vzorca, ki je pogojena s premerom jedra. Jedro je bilo izvrtano s premerom HQ ($d=96$ mm) in PQ ($d=112,6$ mm).

Vzorce za geokemične analize sem vzel na delih, ki niso bili pretrti, prepereli in niso vsebovali kremenovo-karbonatnih žil, kot tudi piritnih porfiroblastov in drugih rudnih mineralov. Prav tako sem se izogibal vzorčenju kamninskih tipov, ki so vsebovali velike minerale, katerih vsebnost bi lahko pomembno vplivala na povprečno geokemično sestavo analiziranega vzorca – na primer porfiroblasti titanita.

4.2 Težkotekočinska separacija

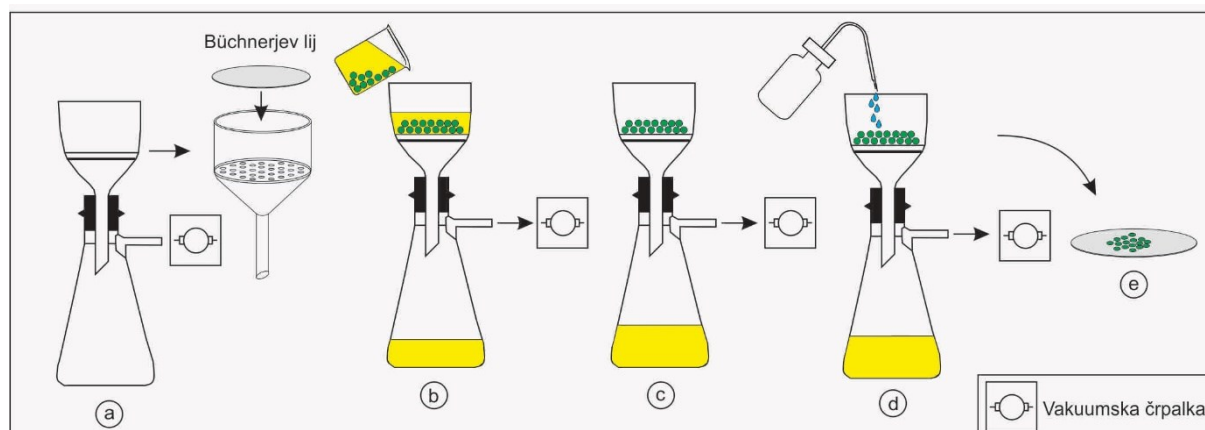
Težkotekočinsko separacijo sem izvedel s težko tekočino vodne raztopine litijevega metavolframata (LiWO_4) z gostoto medija $2,85 \text{ g cm}^{-3}$. Separacijo sem izvedel z uporabo steklenega lija ločnika, vpetega na kovinski laboratorijski nosilec, pod iztokom katerega sem namestil čašo za zbiranje mineralnih separatov različnih gostot (Sl. 6a). V lij ločnik sem z laboratorijsko čašo vлил 200 mL vodne raztopine litijevega volframata (Sl. 6b), vanj vsul zdrobljen vzorec kamnine z maso 10 g, ter ju s stekleno palčko temeljito premešal v suspenzijo tako, da sem postopoma razbil kosmiče ter eliminiral zračne mehurčke med delci v suspenziji. Suspenzijo vzorca in težke tekočine sem pustil stati 24 h (Sl. 6c). Po 24 urah sta se v liju ločniku medsebojno ločili dve gostotni frakciji. Zrna lahkinih mineralov, z gostoto manjšo od $2,85 \text{ g/cm}^3$, so splavala na površje težke tekočine, medtem ko so zrna težjih mineralov z gostoto večjo od težkotekočinskega medija potonila na dno k iztoku lija ločnika (Sl. 6d). Najprej sem iz postavitve izločil težko mineralno frakcijo. Pod iztok lija ločnika sem namestil čašo ter odprl izlivni ventil, tako da je suspenzija težkotekočinskega medija ter težke mineralne frakcije stekla v zbirno čašo, nato sem ventil zaprl (Sl. 6e). Preden sem iz postavitve odstranil še lahko mineralno frakcijo, sem odlil presežek težke tekočine v ločeno zbiralno posodo. Za pridobitev frakcije lahkinih mineralov sem pod iztok lija ločnik postavil novo čašo ter odprl ventil tako, da je iz lija ločnika odtekla vsa preostala suspenzija (Sl. 6f). Produkt težkotekočinske separacije sta bili suspenziji mineralov lažjih in težjih od težkotekočinskega medija.



Slika 6: Prikaz poteka postopka težkotekočinske separacije z litijevim metatungstatom.

Figure 6: Illustration of heavy-liquid separation procedure by using lithium metatungstate.

Za ločitev mineralne faze od težkotekočinskega medija sem uporabil metodo vakuumske filtracije, pri čemer sem uporabil Büchnerjev lij ter Büchnerjevo bučko (Sl. 7a). Büchnerjeva bučka je posebna oblika erlenmajerice, ki ima pod vratom posode steklen priklop za vakuumsko črpalko. Büchnerjevo bučko sem z vakuumsko črpalko povezal z gumijasto cevjo. V Büchnerjevo bučko sem prek gumijastega tesnilnega čepa vpel Büchnerjev lij, ki ima pred stožčastim iztokom nameščeno perforirano ploščo, na katero se namesti filterjski papir ustreznega premera. Za manjše volumnske količine suspenzije, do 10 mL, se uporablja Hirschjev lij. Pred začetkom vakuumske filtracije sem filterjski papir omočil z destilirano vodo, nato sem v Büchnerjev lij vlil suspenzijo mineralnih zrn ter težkotekočinskega medija in vključil vakuumsko črpalko (Sl. 7b). Sesanje vakuumske črpalke v Büchnerjevi bučki ustvari delni vakuum, kar omogoči, da viskozna raztopina litijevega volframata hitreje steče preko filterjskega papirja, medtem ko delci, večji od por filterjskega papirja, ostanejo na filterju (Sl. 7c). Po prvotni filtraciji sem filtrat litijevega volframata odlil iz Büchnerjeve bučke ter spravil v zbirni posodi. V drugem krogu filtracije sem mineralna zrna ter robove Büchnerjevega lija opral z destilirano vodo iz puhalke (Sl. 7d). Po končanem postopku filtracije sem odstranil filterjski papir z mineralnimi zrni ter jih sušil v petrijevki pri sobni temperaturi približno 48 h (Sl. 7e). Z destilirano vodo razredčeno raztopino litijevega volframata iz drugega ciklusa (Sl. 7d) sem nato postopoma segreval in izpareval odvečno vodo v sušilni peči na temperaturi 40 °C, dokler ni raztopina ponovno dosegla približne gostote $2,85 \text{ g cm}^{-3}$. Gostoto težkotekočinskega medija sem preveril z drobnim euhedralnim kristalom berila ($\rho = 2,6\text{--}2,9 \text{ g cm}^{-3}$) ter zaključil izparevanje, ko je kristal berila splaval na gladino medija.



Slika 7: Prikaz poteka vakuumske filtracije pri uporabi Büchnerjeve postavitve.

Figure 7: Illustration of vacuum filtration by employing Büchner filtration configuration.

4.3 Optična mikroskopija

Odsevno optično mikroskopijo smo uporabili za določevanje mineralne sestave orudenih vzorcev in pregled njihovih struktur. Presevno in odsevno optično mikroskopijo smo izvedli na optičnem mikroskopu ZeissImager.Z1m s polarizirano in analizirano svetlobo. Fotografiranje rudnih preparatov sem izvedel s kamero Zeiss AxioCam HRs pri temperaturi svetlobe 3200 K.

4.4 Vrstična elektronska mikroskopija in mikroanaliza

4.4.1 Vrstična elektronska mikroskopija z energijsko disperzijsko spektroskopijo

Analize vzorcev z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) so bile izvedene na napravi JEOL JSM-5800 z Oxford Instruments Link ISIS 300 energijsko disperzijskim spektrometrom na Centru za elektronsko mikroskopijo in mikroanalizo (CEMM), Institut Jožef Stefan, ter na napravi Thermo Scientific Quattro S na Oddelku za Geologijo Naravoslovnotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani. Z ogljikom napršene vzorce smo vstavili v vakuumsko komoro in jo evakuirali približno 5×10^{-6} mbar. Elektroni so bili pospešeni s pospeševalno napetostjo 20 kV. Za elektronsko mikroskopijo sem uporabil vzorce, ki sem jih predhodno pregledal z optičnim mikroskopom.

Energijsko disperzijsko spektroskopijo (EDS) sem izvedel na EDS modulu Oxford Instruments UltimMax 65 sklopljenim z elektronskim mikroskopom Thermo Scientific Quattro S na Oddelku za Geologijo Naravoslovnotehniške fakultete. Čas zajemanja spektrov je bil 60 s. Spektrometer je bil kalibriran s kobaltovim standardom za težke elemente in s silicijem za lahke elemente.

4.4.2 Analiza z elektronsko mikrosondo

Vsebnost glavnih in slednih elementov rudnih in kamninotvornih mineralov smo določili z analizo z elektronsko mikrosondo (EPMA) JEOL JXA-8200 Superprobe v Eugen F. Stumpfl Electron Microprobe laboratory, Montanuniversität Leoben pod vodstvom dr. Federice Zaccarini. EPMA je bila opremljena s petimi valovnodolžinsko disperzijskimi spektrometri (WDS), ki so vsebovali od štiri do šest analitičnih kristalov ter detektor. Z EPMA sem analiziral 11 poliranih vzorcev premera 25 ali 40 mm. Vzorce sem zaradi zagotavljanja električne prevodnosti napršil s tankim filmom ogljika. Pred analizo z EPMA sem vzorce detajlno pregledal z optičnim mikroskopom ter na njih izbral ustrezna mesta za naknadno kvantitativno analizo.

Z EPMA sem analiziral pet vzorcev rdečega sfalerita ter šest vzorcev zeleno-rumenega sfalerita, pri čemer sem v vsakem vzorcu izbral med 20 in 31 analitičnih točk za kvantitativno analizo. Kvantitativno analizo v vzorcih sfalerita sem izvedel za 24 elementov: Zn, S, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, In, Sb, Sn, Te, Au, Hg, Ge, Pb, Bi in Tl, med katerimi sem lahko kvantificiral le Zn, S, Fe, Cu, Cd in Bi, vsebnosti ostalih pa so bile v vseh vzorcih pod mejo določljivosti. Vzorci v katerih sem z EPMA analiziral zrna sfalerita so: PD-11 98,70b; PD-11 98,70a; PD-15 8; PD-11 47,77; PD-11 40,93; PD-15 64,60; PD-15 1; PD-15 28,85; PD-15 34,66; PD-13 100,57 in PD-11 42,70.

Kvantitativno analizo v vzorcih galenita sem izvedel na 11 vzorcih za nabor 21 glavnih in slednih elementov: Pb, S, Ag, Bi, Sb, Tl, Cd, Cu, Se, Te, In, Sn, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, As, Mo ter Hg, med katerimi sem lahko kvantificiral le Pb, S, Hg, Mn, Sb, Ag in Cu, vsebnosti ostalih elementov, so bile v vseh vzorcih pod mejo določljivosti. Vzorci v katerih sem analiziral zrna galenita so: PD-15 28,85; PD-15 1; PD-15 64,60; PD-11 40,93; PD-11 47,77; PD-11 47,77; PD-11; 98,70a; PD-15 8; PD-15 34,66; PD-15 2 in PD-15 5a.

Kvantitativno analizo v vzorcih halkopirita sem izvedel na 6 vzorcih za nabor 13 glavnih in slednih elementov: Cu, Fe, S, Ag, Ga, As, In, Sn, Pb, Au, Zn, Co, Cd med katerimi sem lahko kvantificiral le Fe, Cu, S, Ag, Ga, Pb, Au, Sn in Zn, vsebnosti ostalih elementov so bile v vseh vzorcih pod mejo določljivosti. Vzorci v katerih sem analiziral zrna halkopirita so: PD-11 42,22; PD-15 1; PD-11 97,70b; PD-15 2; PD-11 98,70a in PD-11 42,70.

Kvantitativno analizo sulfosoli sem izvedel na treh vzorcih za nabor 12 glavnih in slednih elementov: As, S, Zn, Pb, Cu, Bi, Ag, Sb, Fe, Hg, Tl, med katerimi sem lahko določil in kvantificiral vsebnosti As, S, Zn, Pb, Cu, Fe, Ag, Sb in Hg, vsebnosti ostalih elementov so bile v vseh vzorcih pod mejo določljivosti uporabljene metode. Vzorci v katerih sem analiziral zrna sulfosoli so: PD-15 2; PD-15 34,66 in PD-15 30,34.

Kvantitativno analizo pirita sem z elektronsko mikrosondo izvedel na 15 vzorcih za nabor 8 glavnih in slednih elementov: S, Ni, Zn, Fe, Cu, Co, Mn in As, v katerih sem vsebnost lahko določil vsem elementom. Vzorci v katerih sem analiziral zrna pirita so: PD-11 42,70; PD-11 98,70b; PD-13 100,57; PD-11 100,50; PD-15 2; PD-15 34,66; PD-15 28,85; PD-11 47,77; PD-15 1; PD-11 32,92; PD-15 54,50; PD-15 30,34; PD-13 112,20; PD-11 42,22 in PD-15 30,88.

Meja določljivosti je pri analizi z EPMA funkcija intenzitet signala ozadja vzorca in jakosti signala, ki izhaja iz standarda (Scott & Love, 1983). Meje določljivosti za posamezen element so bile izračunane avtomatsko s programsko opremo mikrosonde proizvajalca JEOL. Enačba pri izračunu meje določljivosti upošteva povprečno jakost ozadja (I_{ozadje}), čas zajemanja signala ozadja (t_{ozadje}), intenziteto karakterističnih rentgenskih žarkov elementa v standardu ($I_{\text{Xstandard}}$) in masno koncentracijo kemijskega elementa v standardu ($\text{mass}(\%)_{\text{standard}}$).

Meritve glavnih in slednih elementov z elektronsko mikrosondo JEOL JXA-8200 Superoprobe sem izvedel pri pospeševalni napetosti 20 kV, toku 40 nA ter premeru snopa $\approx 1 \mu\text{m}$. Meritve sem izvedel na delovni razdalji 10 mm. Analitični pogoji ter standardi, uporabljeni za kalibracijo naprave, so predstavljeni v Prilogi A.

4.5 Geokemične analize

Geokemične analize smo izvedli s pomočjo induktivno sklopljene plazme masne spektrometrije (ICP-MS) in induktivno sklopljene plazme optične emisijske spektrometrije (ICP-OES) na 25 vzorcih kamnin iz jeder raziskovalnih vrtn. Vzorce sem pred analizo zdrobil in zmlél, dokler niso bili analitske zrnivosti ($\leq 0,064 \text{ mm}$) ter jih homogeniziral z uporabo Johnsonovega delilnika. Vsebnost glavnih in slednih elementov ter elementov redkih zemelj (REE) so določili v Acme mineral laboratories Ltd.—Bureau Veritas v Kanadi z metodo ICP-OES, za določevanje vsebnosti glavnih oksidov ter ICP-MS, za določevanje vsebnosti slednih elementov in REE. Vzorci so bili pripravljene s fuzijo z litijevim boratom ter raztopljeni z agresivnim večkislinjskim razklopom v avtoklavu. Podatki o mejah določljivosti ter kakovost analitike za glavne in sledne elemente so podani v Prilogi B.

4.6 Geokemija stabilnih izotopov

4.6.1 Izotopi žvepla

Izotopsko sestavo žvepla ($\delta^{34}\text{S}$) sem izmeril skupno na 4 vzorcih sulfidov, in sicer na dveh vzorcih mineralnih separatov sfalerita in dveh vzorcih žilnega porfiroblastičnega pirita iz istih mineraliziranih con. Vzorčenje sem izvedel v conah, kjer so količina, zrnovitost in način zraščanja mineralov to omogočali. Zrna sulfidov sem ročno prebral iz zdrobljenih vzorcev rudonosnih žil. Zrna sfalerita in pirita sem ločeno zdrobil v ahatni terilnici. Zdrobljeni sulfidi so bili v kositrnih kapsulah vstavljeni v izotopsko razmerni masni spektrometer IsoPrime 100 opremljen s PyroCube elementnim analizatorjem. Rezultati analize izotopov žvepla so podani kot relativne delta (δ) vrednosti, ki podajajo razmerje med $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ v vzorcu relativno glede na standard. Vrednosti razmerja so podane v promilih (‰). Rezultati meritev so podani relativno glede na standard Vienna-Canyon Diablo Troilite (V-CDT). Vsak vzorec in referenčni material sta bila analizirana vsaj trikrat, s standardnim odklonom manjšim ali enakim 0,25 ‰. Analizo izotopov žvepla je izvedla dr. Sonja Lojen na Institutu Jožef Stefan (Ljubljana, Slovenija).

4.6.2 Izotopi kisika

Z namenom določitve izotopskih razmerij kisika in vodika v vzorcih žilnega kremena sem izbral 5 vzorcev debelejših kremenovih žil iz vrtin PD-15 in PD-13. Vzorčen material sem izbral na podlagi razlik v barvi kremena ter spremljajoče mineralogije, pri čem sem bil zlasti pozoren na vsebnost sulfidov ter prisotnost hidrotermalnih sprememb na kontaktu med žilo in prikamnino.

Vzorec 15-7310 je fragmentirana kremenova žila iz sivega in belega motnega kremena. Na stiku žile s prikamnino je 2 mm debel rob iz debeložrnatega bitotita nastalega s K-metasomatsko spremembo prikamnine. Na obrobju žile so zrna euhedralnega pirita.

Vzorec 15-7580 je kremenova žila s sivomodrim kremenom, z drobnimi sferičnimi vključki belega kremena. Žila je v močno duktilno deformirani coni v kloritiziranem in limonitiziranem zelenem skrilavcu. Žila ne vsebuje sulfidov (je sterilna).

Vzorec 13-8290 je kremenova žila z belim in sivim kremenom. Žila je na stiku temno sivega do sivomodrega marmorja z zelenim skrilavcem.

Vzorec 13-7550 je kremenova žila s sivim in belim kremenom. Na stiku žile in prikamnine je izločen do 2 mm debel sloj metasomatskega biotita, ki je mineraliziran s sulfidi.

Vzorec 13-7430 je močno deformirana kremenovo-kalcitna žila, obdana z do 3 mm debelim slojem metasomatskega biotita. Žila vsebuje tako primarne sulfide kot tudi limonitiziran pirit. Oksidacija sulfidov je intenzivna ob vložkih prikamnine v žili.

Meritve sestave kisikovih izotopov ($\delta^{18}\text{O}$) kremena so bile izvedene s fluorinacijsko metodo z uporabo BrF_5 . Pridobljen kisik je bil odstranjen iz reakcijskih ampul in prečiščen s kriogenično metodo, tako da so bili odstranjeni reagent in stranski produkti reakcije. V naslednji fazi je bil kisik dodatno prečiščen z NaX molekularnim sitom. Izotopska analiza O_2 je bila izvedena z Delta-plus masnim spektrometrom (Finnigan) z uporabo standarda V-SMOW (ang. Vienna Standard Mean Ocean Water). Za izotope kisika sem analiziral pet vzorcev žilnega kremena. Vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ so podane obliki zapisa delta (δ) v promilih (‰), relativno na V-SMOW z natančnostjo $\pm 0,3$ ‰. Meritve izotopov $\delta^{18}\text{O}$ so bile izvedene v ActLabs, Ontario, Kanada.

4.6.3 Izotopi vodika

Z namenom določitve sestave vodikovih izotopov v vzorcih kremenovih žil sem v analizo poslal tri vzorce iz izbranih kremenovih žil. Strategija vzorčenja in analizirani vzorci so bili enaki kot pri analizi kisikovih izotopov. Vzorci so bili pred analizo stehtani ter vsuti v srebrne kapsule. Razplinjevanje vzorcev je potekalo 1 h na temperaturi 100 °C, nato so bili vzorci zdrobljeni ter vnešeni v avtomatski vzorčevalnik. Sestava vodikovih izotopov je bila izmerjena s Thermo-Finnigan elementnim analizatorjem s termičnim sežigom (TC/EA), povezanim s Thermo-Finnigan Delta^{plus} XP Izotopsko razmernim masnim spektrometrom s kontinuiranim tokom (CF-IRMS). Vrednosti $\delta^2\text{H}$ so podane v obliki zapisa delta (δ) v promilih (‰), relativno na V-SMOW z natančnostjo ± 3 ‰. Meritve izotopov $\delta^2\text{H}$ so bile izvedene v ActLabs, Ontario, Kanada.

4.7 Geokronologija

4.7.1 U-Pb datacija na cirkonov

Nekateri minerali takrat, ko so vznajeni s kratkovalovnim UV sevanjem, emitirajo vidno svetlobo – fluorescirajo. Za cirkon je značilno, da fluorescira v rumeno-oranžni barvi (Foster, 1948). Postopek izbora ustreznega vzorca za datiranje cirkonov sem začel s temeljitim pregledom litološko ustreznih segmentov jeder vrtin s svetilko z vgrajenima sijalkama, ki emitirata kratkovalovno ultravijolično sevanje valovne dolžine 254 nm ter dolgovalovno ultravijolično sevanje valovne dolžine 366 nm.

Iz segmentov jedra, kjer sem ob pregledu s kratkovalovnim UV sevanjem opazil rumeno fluorescenco, sem naredil petrografski preparat za presežno optično mikroskopijo ter poliran preparat za pregled z optično mikroskopijo in elektronsko mikroskopijo. Mikroskopski pregled je pokazal, da so cirkoni vsebovani v kamnini velikosti od 100 do 300 μm , ter tako primerno veliki za datacijo. Pregled

cirkonov s povratno sipanimi elektroni je pokazal oscilatorno in sektorsko conarnost, zato sem kot potencialno metodo datiranja izključil datacijo z evaporacijo posameznih cirkonovih zrn s Termično ionizacijsko masno spektrometrijo (TIMS) ter se odločil za Lasersko-ablacijsko induktivno sklopljeno plazmo masno spektrometrijo (LA-ICP-MS). Vzorec, izbran za izvedbo datacije, sem zdrobil v čeljustnem drobilcu ter zmlél do frakcije pod 300 µm v diskastem mlinu na Oddelku za Geologijo Naravoslovnotehniške fakultete. Nadaljnjo pripravo vzorcev, ki vključuje nadaljnje mletje, gravitacijsko separacijo na izpiralni vibracijski mizi ter težkotekočinsko separacijo z metilenjodidom (CH₂I₂) so izvedli v podjetju GeoSep Services – Quality mineral separations and Analytical services, Moscow, Idaho, Združene države Amerike.

Analizo detritičnih cirkonov so izvedli v Geoanalytical Laboratory, Washingtonske državne univerze (Washington State University), Pullman, Washington, Združene države Amerike. Posamezna zrna cirkona so bila analizirana z New Wave YP213 213 nm trdnim lasersko ablacijskim sistemom, pri uporabi laserskega snopa premera 20–30 µm, frekvenco laserskega pulza 5 Hz, ter uporabi visoko čistega He kot prenašalnega plina. Izotopska sestava analiziranih zrn je bila izvedena z Agilent 7700x kvadropolnim masnim spektrometrom pri uporabi visoko čistega Ar kot plazemskega plina. Vsak izmed analiziranih izotopov (Pb, Th U) so bili merjeni po 0,500 sek. v pulznem zaznavnem načinu. Analizirani so bili naslednji izotopi: ²⁰²Pb, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, ²³²Th, ²³⁵U in ²³⁸U.

V času t = 0,0 sek. je masni spektrometer začel z meritvami intenzitet. V času t = 6,0 s je laser začel z ablacijo cirkona. Pri času t = 30 s se je laser izključil, masni spektrometer pa je prenehal z zajemanjem signala. Približno 38 meritev je bilo zajetih za vsako analizirano zrno cirkona, ki vključujejo osem meritev ozadja, tem sledi približno 30 meritev ozadja in signala. Zaradi zelo majhne velikosti zrn cirkona je bil uporabljen manjši premer laserskega snopa.

Predhodne meritve U-Pb z LA-ICP-MS so uporabljale presečno metodo, ki predvideva, da se izotopska razmerja spreminjajo linearno s številom meritev samo zaradi linearno spreminjajoče se izotopske frakcionacije (Chang et al., 2006; Gehrels et al., 2008). Pristop modeliranja podatkov, uporabljen v tem delu, je vključeval modeliranje z intenzitetami, ki so korigirane za ozadje za vsak izotop pri vsaki meritvi. Intenzitete ozadja za vsak izotop so bile izračunane za premico prileganja (v primeru zmanjševanja intenzitete ozadja) ali z uporabo aritmetične sredine (za konstantne intenzitete ozadja). Natančnost vsake z ozadjem korigirane intenzitete signala je bila izračunana iz natančnosti intenzitete ozadja in natančnosti vrednosti intenzitete ozadja+signala.

Izotopski podatki standarda FC so bili uporabljeni za izračun frakcionacijskih faktorjev svinca in urana ter absolutne napake. Frakcionacijski faktorji so bili zglajeni za vsako meritev z uporabo frakcionacijskih vektorskih vrednosti. Analitični parametri LA-ICP-MS so skupaj s seznamom uporabljenih standardov predstavljeni v Prilogi C.

4.7.2 Datacija z metodo K-Ar

Z geokronološko metodo K-Ar sem analiziral dva vzorca iz vrtine PD-13 v globini 74,75 m. Prvi vzorec je bil separat velikih euhedralnih do subhedralnih biotitnih zrn (PD-13/7475a), drugi vzorec pa granulati kamnine, ki je obdajala z biotitom bogato cono ter ni vsebovala makroskopsko vidnih zrn biotita (PD-13/7475b).

Zatehtan vzorec, pripravljen za analizo, je bil vsut v aluminijasto kapsulo ter vstavljen v sistem ekstrakcijske enote. Razplinjevanje vzorca je potekalo pri temperaturi ≈ 100 °C skozi obdobje 48 h, da so iz vzorca izhlapeli površinsko vezani plini. Ekstrakcija argona iz vzorca je bila izvedena v sistemu peči z dvojnimi vakuumom pri temperaturi 1700 °C. Določevanje vsebnosti radiogenega argona je bilo izvedeno dvakrat, z uporabo MI-1201 IG masnega spektrometra z metodo redčenja izotopov z ³⁸Ar kot standardom, ki je bil injektiran v sistem pred vsako ekstrakcijo. Ekstrahirani plini so bili očiščeni z dvostopenjskim čistilnim procesom. Očiščen Ar je bil nato vstavljen v magnetni masni spektrometer Reinoldsovega tipa.

Za zagotavljanje ponovljivosti je bila meritev za vsak vzorec izvedena dvakrat. Za kalibracijo instrumenta in določevanja ^{38}Ar pika sta bila uporabljena globalno sprejeta standarda P-207 Muscovite ter 1/65 »Asia« rhyolite matrix. Merjenje izotopske sestave vzorcev kamnine ter biotita, skupaj z interpretacijo meritev, je bilo izvedeno v ActLabs, Ontario, Kanada.

5 OPREDELITEV RUDONOSNEGA KAMNINSKEGA ZAPOREDJA

5.1 Pregled terena

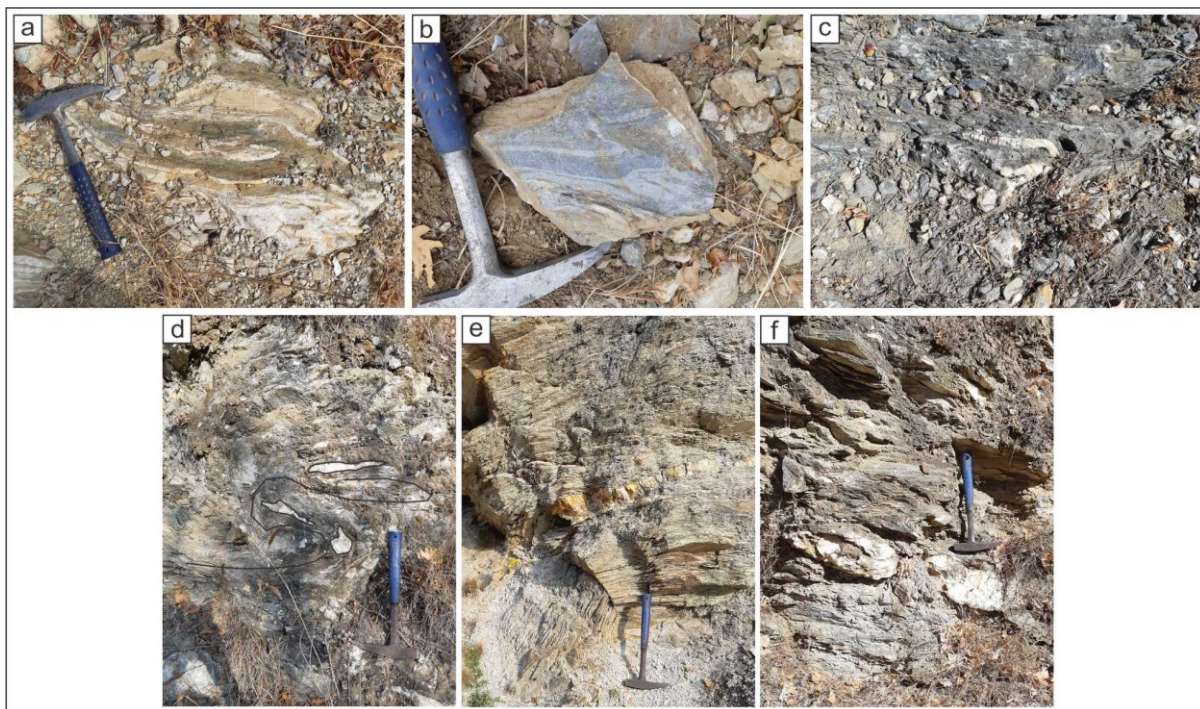
Koncesija Bašibos se nahaja na težko dostopnem, z vegetacijo gosto poraščenem in globoko preperelem terenu. Izdanki so redki in pogosto zelo prepereli. Na prisotnost mineralizacije kažejo limonitizirane kamnine ter sekundarni bakrovi minerali. Izdanki so zlasti v usekih novejših gozdarskih in lovskih traktorskih poti, ki večinoma potekajo v smeri S–J, vzporedno s strukturo formacije z vpadom 35–55° proti SV. Obhod terena je pokazal številne ostanke preteklih rudnogeoloških prospekciij. Na terenu smo našli večje število vzorčevalnih odkopov, brazd ter en zasut raziskovalni rov. V profilu useka poti, ki poteka v smeri S–J iz območja JV od vasi Bašibos proti Nikoliču in Dojranskem jezeru, smo opravili pregled glavnih vrst kamnin in struktur. Teren gradi zelo heterogena združba kamnin, ki vključuje marmorje, filite, zelene skrilavce in metapeščenjake.

Kamnine so v pregledanih izdankih duktilno deformirane (Sl. 8). Vzorci filitov in zelenih skrilavcev imajo razvit skrilavi klivaž. Mestoma je makroskopsko določljiv tudi krenulacijski klivaž, zlasti v vzorcih sivih različkov filitov z značilnim svilnatim sijajem. Vzorci marmorjev pogosto tvorijo cipolino makro strukturo, kjer se izmenjujejo barvni različki iste kamnine (Sl. 8b). Na izrazito duktilno deformacijo preiskovane formacije kaže prisotnost asimetričnih in prevrnjenih ter izoklinalnih gub (Sl. 8a). Ob krajših krilih asimetričnih gub so pogoste kremenovo-karbonatne žile, ki lahko na terenu dosežejo dimenzije do 3 m. Opazili smo, da žile lahko tvorijo serijo lečastih, pogosto nezveznih, podolgovatih struktur, ki so vzporedne z osnimi ravninami asimetričnih gub ter deformirajo foliacijo obdajajočih filitov, kar je najverjetneje razlog za nastanek asimetričnih gub (Sl. 8d, f). Drug tip kremenovo-karbonatnih žil so žile ob temenih gub (Sl. 8c, e). Te tvorijo zvezne strukture, ki obdajajo temena gub in potekajo na krajše razdalje vzdolž kril, kjer se postopoma tanjšajo in izklinijo. Tovrstne strukture so opazne na cm (Sl. 8c) in m nivoju (Sl. 8d).

Na vzhodnem robu koncesije izdanjajo ortognajsi. Različki ortognajsa so na terenu bodisi kompaktni ali tako močno hidrotermalno spremenjeni, da so drobljivi. Izdanki ortognajsev so na terenu izrazito bele barve, kar je povezano njihovo intenzivno hidrotermalno spremembo, ki je vodila v nastanek glinenih mineralov. V preseku ortognajsa vsebuje rožnate kristale K-glinencev, najverjetneje ortoklaza ter bele kristale plagioklazov. V nekaterih delih so kompaktni različki kamnine intenzivno hematizirani, ter lahko vsebujejo do nekaj mm velike euhedralne kristale pirita, kar kaže na primarno sulfidizacijo in oksidacijo v kasnejši fazi. Odnos med preiskovano formacijo in ortognajsi v zaledju ni razrešen, saj zaradi globoke preperelosti in poraščenosti nismo našli kontakta.

Pri naselju Nikolić, ob makedonsko-grški meji, paleozojske formacije tonejo pod kvartarne zasipe Dojranske udorine. Na območju severno od Nikolića smo na nekaj mestih našli izdanke zelo kompaktnega diabaza. Diabaz makroskopsko vsebuje velika zrna plagioklazov, ki so v drobnozrnati osnovi iz piroksenov in amfibolov. Starost diabaza in njegov odnos s paleozojskimi formacijami nista znana, toda najverjetneje gre za mlajše jurske dajke povezane z odpiranjem cone Vzhodnega Vardarja (Ivanovski & Rakićević, 1966).

Preiskovano formacijo smo pregledali tudi na območju kraja Dorlombos (Дорломбос), približno 3,5 km severozahodno od Bašibosa. Popisali smo nekatere tipe kamnin, ki smo jih našli tudi v preiskovanih jedrih vrtin. Takšen tip kamnine so zeleni skrilavci z do 5 mm velikimi lističi biotitov, ki so bili najdeni v vrtini PD-13 v globini 75–76 m. To opažanje kaže na kontinuiteto kamnin preiskovane formacije v smeri SSV–JJZ v razsežnosti vsaj 4 km.

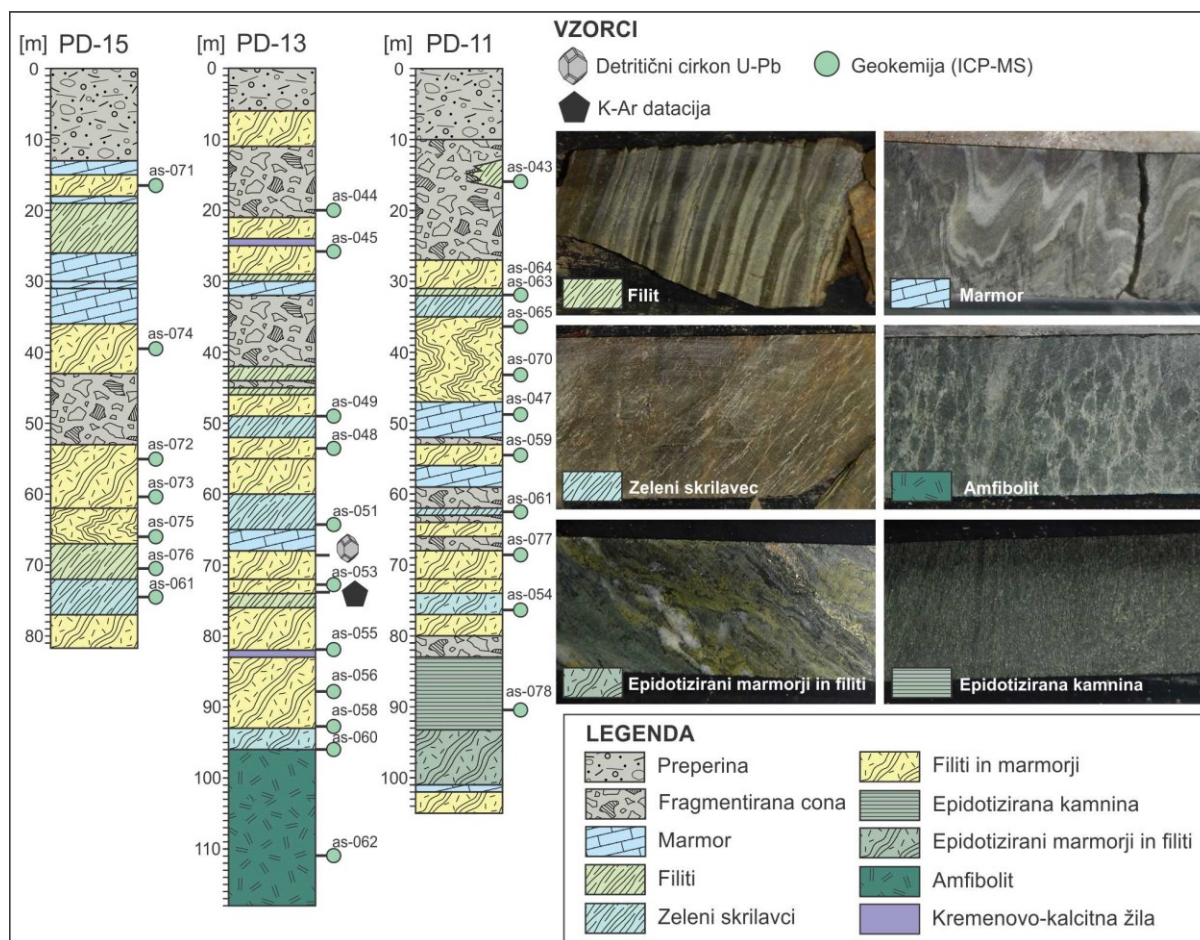


Slika 8: Duktilno deformirani in prepereli izdanki kamnin na območju koncesije Bašibos. (a) Plast zelenega skrilavca, ki je izoklinalno nagubana v obdajajočem filitu, (b) asimetrične gube v modro-sivem in belem marmorju, (c) asimetrične gube in kremenovo-karbonatne žile, (d) filit s kremenovo-karbonatnimi žilami vzdolž krajših kril asimetričnih gub, (e) naguban filit s kremenovo žilo vzdolž temena gube, (f) budine kremenca v filitu.

Figure 8: Ductile deformed and weathered outcrops within the Bashibos claim. (a) Isoclinally folded bed of green schist surrounded by phyllite, (b) asymmetric folds in blue-gray and white marble, (c) asymmetric folds and associated quartz-carbonate veins, (d) phyllite with quartz-carbonate veins in short limbs of the asymmetric folds, (e) folded phyllite with quartz vein channeled along the hinge zone, (f) quartz boudins in phyllite.

5.2 Petrografski opis jeder in kamninskih tipov

Pregledana in popisana jedra vrtin gradi zelo heterogeno zaporedje filitov, zelenih skrilavcev, marmorjev in metapeščenjakov, ki se izmenjujejo v obliki od nekaj mm do nekaj cm debelih plasti. V vrtini PD-13 je bilo ugotovljeno amfibolitno telo. V izrazito duktilno deformiranem heterogenem zaporedju različnih litologij ni referenčnih plasti, ki bi jih bilo mogoče identificirati in zanesljivo lateralno slediti med preiskovanimi vrtinami. Na Sl. 9, so predstavljeni profili preiskovanih vrtin. V profil vnešeni odseki so določeni posplošeno glede na prevladujoč tip kamnin v posameznem odseku.



Slika 9: Poenostavljeni profili izvrtanih jeder vrtin s koncesije Bašibos, skupaj s fotografijami značilnih vzorcev kartiranih kamnin in označenimi vzorčnimi mesti za geokemične in geokronološke preiskave.

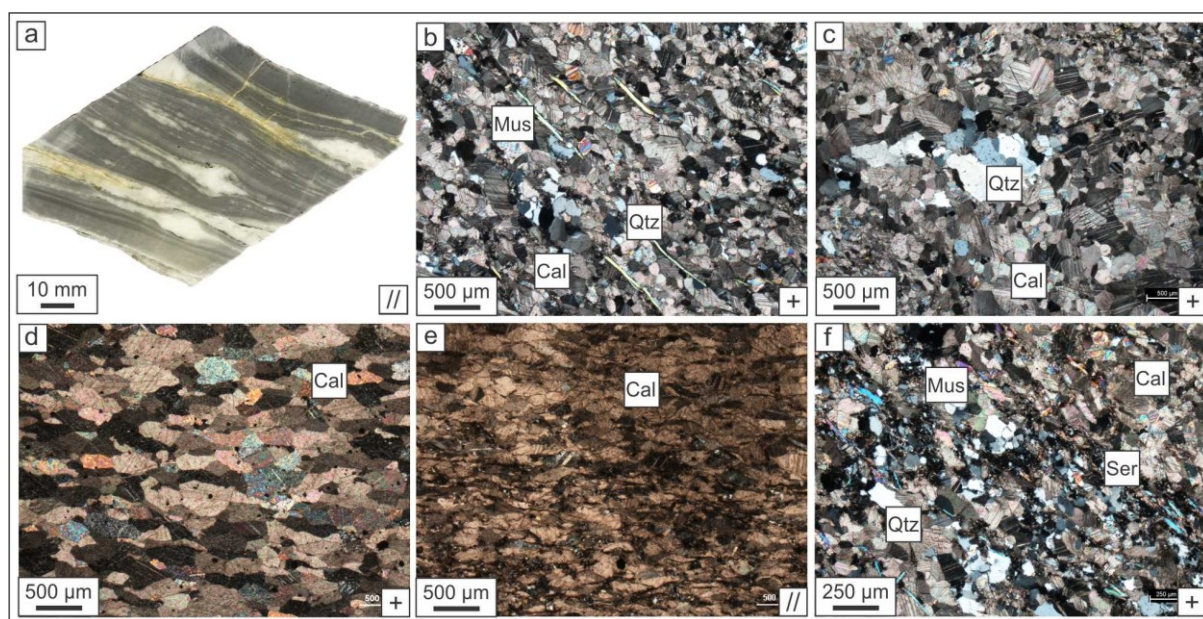
Figure 9: Simplified borehole profiles from Bashibos claim, together with photographs of characteristic samples of mapped rocks and with marked sampling spots for geochemical and geochronological analysis.

5.2.1 Marmor

Vzorci marmorja iz jeder preiskovanih vrtin imajo masivno strukturo in se pojavljajo v več različnih (Sl. 10). Glede na barvo ločimo bele, sive, sivomodre in zelenkaste različke, ki so lahko čisti ali vsebujejo različne deleže nečistoč. Pod nečistoče prištevam minerale kot so kremen, sericit, muskovit ter pirit ali pirotin. Prepereli sulfidi lahko različke marmorjev obarvajo v limonitno rjav odtenek. Pogost makroskopski deformacijski element v marmorjih so asimetrične prevrnjene gube. Med posameznimi plastmi marmorjev, ki jih tvorijo različni barvni različki, so nakopičenja sericita ali sljud.

Minerali, ki sestavljajo marmorje, so kalcit, ki predstavlja > 80 % volumna kamnine, sledijo mu kremen (do 10 %), muskovit in sericit (do 10 %), amfiboli (do 10 %) in biotiti (do 5 %). Od stranskih mineralov so prisotni apatiti in cirkon. Marmorji se v preiskovani formaciji pojavljajo v obliki drobnnozrnatih (< 0,05 mm) in srednjezrnatih različkov (≈ 1 mm). Prevladujoča struktura marmorjev je granoblastična (Sl. 10b–d) ob kateri sta prisotni tudi šibko izražena lepidoblastična in nematoblastična struktura, zlati v manj čistih različkih. Kalcit se pojavlja v obliki brezbarvnih, mestoma ekvigranularnih, anhedralnih zrn z razvitimi deformacijskimi lamelami. Velikost zrn kalcita je med 0,05–1 mm. Zrna kalcita v nekaterih vzorcih izkazujejo preferenčno orientacijo, pri čem so dolge osi poravnane s splošno smerjo foliacije (Sl. 10e). Kremen je v marmorjih prisoten kot posamezna zrna med zrna karbonata ali kot lečaste polikristalne domene. V obeh pojavnih oblikah je anhedralen in valovito potemneva (Sl. 10c). Posamezna zrna kremenja merijo do 0,2 mm, kontakti s kalcitom so nepravilnih ameboidnih oblik. V posameznih zrnih kremenja mestoma opazam vključke kalcita.

Polikristalne kremenove domene v marmorjih po daljših oseh merijo do 2 mm. Kremenova zrna v teh domenah rekristalizirala s procesom migracije robov zrn. V zbruskih marmorjev ločim srednjezrnat muskovit (Sl. 10b) in njegov drobnozrnat različek – sericit (Sl. 10f). Muskovit tvori euhedralne, lističaste, brezbarvne kristale, ki vzdolž daljših osi merijo do 0,20 mm (Sl. 10b, f). V preparatih z višjim modalnim odstotkom muskovita le-ta definira šibko foliacijo kamnine. Sericit v marmorju tvori do 1 mm debele lepidoblastične domene. Biotiti nastopajo v obliki euhedralnih, lističastih kristalov z zeleno ali rjavo lastno barvo ter intenzivnim pleohroizmom. Zrna merijo do 0,4 mm. V dveh vzorcih sem določil brezbarvna euhedralna zrna tremolita. Amfiboli se pojavljajo kot posamezna s klivažem paralelna zrna ali v obliki radialno žarkovitih rozet. Zrna amfibolov po dolgih oseh merijo do 0,3 mm. Stranske faze v marmorjih so euhedralni apatiti in cirkon. Zrna apatitov merijo do 0,012, zrna cirkona pa 0,004 mm.



Slika 10: Primer makroskopskega vzorca marmorja (a) ter slike glavnih značilnosti marmorjev pod mikroskopom (b–f). (b) marmor z značilno granoblastično strukturo s posameznimi anhedralnimi zrni kremenca ter euhedralnimi lističi muskovita, poravnanimi s smerjo splošne foliacije; (c) lečasta polikristalna domena s kremenom v marmorju; (d–e) zrna kalcita v marmorju so z dolgimi osmi poravnana s smerjo splošne foliacije; (f) vzorec nečistega in silificiranega marmorja z orientiranimi lističi muskovita ter sericitom na meji med okremenjeno cono in karbonatom. Fotografije so bile zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

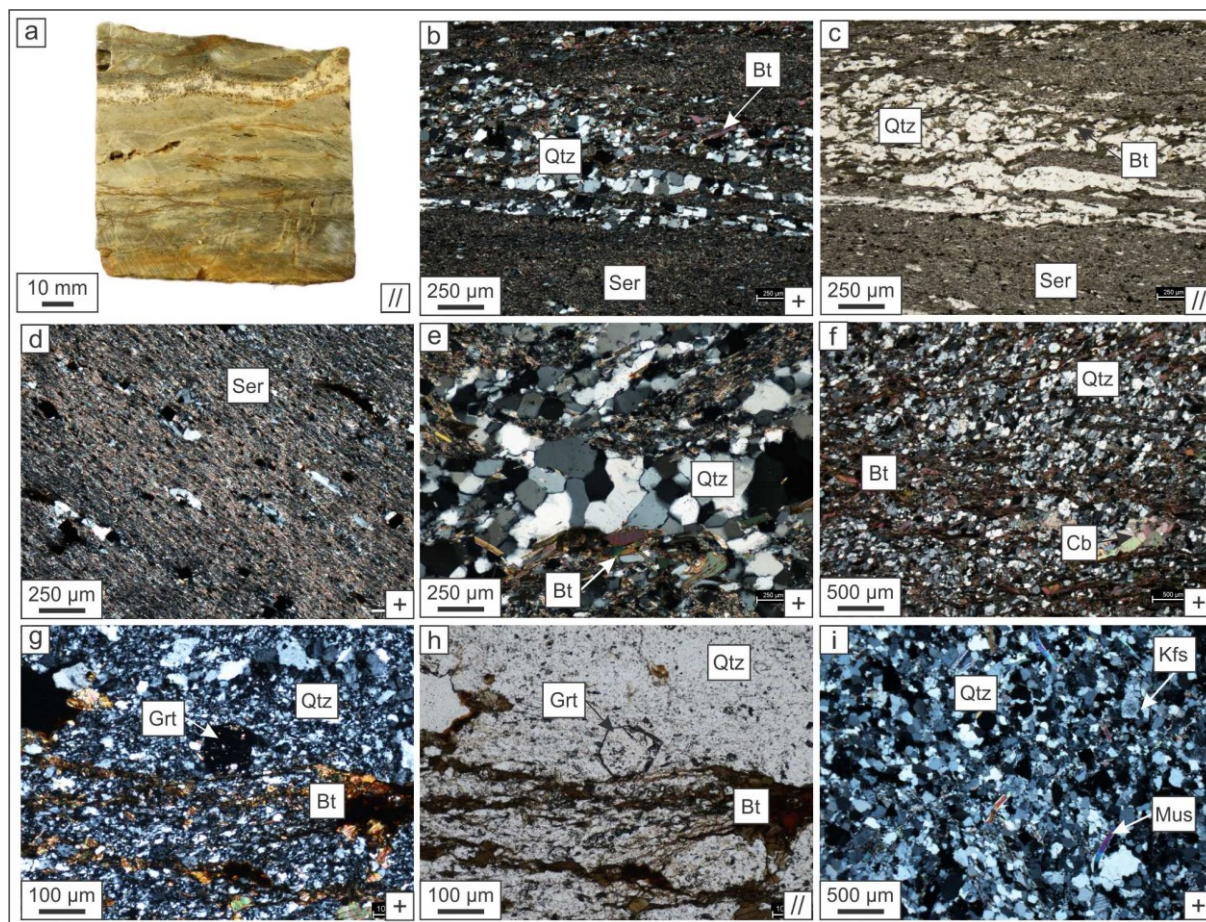
Figure 10: An example of a handsize sample of a marble (a) and microphotograms of microscale features (b–f). (b) marble with characteristic granoblastic structure containing individual anhedral quartz grains and euhedral muscovite aligned parallel to the general foliation; (c) lensoidal polycrystalline domain in marble, (d–e) calcite grains in marble with long crystal axis aligned parallel to the direction of general foliation; (f) an example of silicified and unclean marble with foliation parallel muscovite and sericite on the margin between silicified zone and carbonate. The photographs were acquired by transmitted optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

5.2.2 Filit

V profilih obravnavanih jeder filiti predstavljajo izmenjevanje s sljudo bogatih ter podrejeno s kremenom bogatih plasti (Sl. 11). Posamezne plasti filitov v debelino merijo od nekaj mm do nekaj cm. Filiti so na nivoju makroskopskega vzorca rumene, zelene ali bele barve.

Minerali, ki sestavljajo filite, so: sericit (10–90 %), kremen (10–60 %), biotiti (do 10 %), plagioklazi (do 5 %), K-glinenci (do 5 %), muskovit (do 5 %), kalcit (do 5 %). Od stranskih mineralov so prisotni granati in cirkon. Filiti izkazujejo veliko heterogenost v smislu zrnivosti, mineralne sestave in

strukture. Filiti so drobno do srednjezrnati z dobro razvito foliacijo. Struktura kamnin je večinoma lepidoblastična z vmesnimi granoblastičnimi domenami (Sl. 11a–d). Sericit je drobnnozrnat in brez lastne barve. Za filite je značilno izmenjevanje lepidoblastičnih in do 2 mm debelih, pretežno granoblastičnih domen. Granoblastične različke gradijo kremen, plagioklazi, K-glinenci in muskovit. Granoblastične domene tvorijo do nekaj mm debele vložke med prevladujočimi drobnzrnatimi sljudnatimi različki filitov. Kremen je anhedralen, z valovito potemnitvijo, ter meri od 0,4–0,8 mm. Zrna kremenca tvorijo granoblastično poligonalno strukturo ali pa so medzrnske meje nepravilne stuturne kontakte. Med zrna kremenca so pogosta nakopičenja s foliacijo paralelnih zrn karbonatov, sericita in muskovita. Kremen in kalcit tvorita do 5 mm velike lečaste segregacije. Ob robovih kremenovo-kalcitnih segregacij so mestoma izločena zrna euhedralnih biotitov (Sl. 11e). Biotiti imajo značilno zelenorjavo lastno barvo in izrazit pleohroizem. Zrna merijo do 0,8 mm. Kalcit je anhedralen ter velik do 1,2 mm. Zrna kalcita so razpotežena v smeri klivaža in imajo razvite deformacijske lamele. Zrna plagioklazov so anhedralna in ter merijo do 0,4 mm. Plagioklazi so praviloma po robovih rekristalizirani (Sl. 14f). Ob njihovih robovih so nakopičenja drobnzrnatega muskovita. Najpogostejši vključki v plagioklazih so do 0,04 mm velika zrna muskovita. K-glinenci (ortoklaz in mikroklin) so anhedralni, po robovih rekristalizirani ter veliki do 0,5 mm. Muskovit tvori euhedralne, lističaste, brezbarvne kristale, ki vzdolž daljših osi merijo do 1,2 mm in imajo preferenčno orientacijo vzporedno s splošno foliacijo (Sl. 11i). Muskovit v lepido-granoblastičnih različkih filitov definira šibko foliacijo kamnine. V granoblastičnih različkih (Sl. 11f–i) sem prepoznal do 1,2 mm velika zrna porfiroblastov granata s šestkotnimi preseki (Sl. 11g–h). Granat vsebuje vključke muskovita, ki so vzporedni s foliacijo kamnine, kar kaže, da gre za sintektonski porfiroblast. Najdebelejši različki granoblastičnih kamnin so metapeščenjaki, katerih mineralna združba vključuje kremen, plagioklaze in K-glinence (Sl. 11i). Meje med zrna so nepravilne nazobčane. Mestoma opažam granoblastično poligonalno strukturo. V filitih so pogosti euhedralni sulfidi. Glavna sulfida sta pirit, ki tvori kubične kristale in pirotin z letvičastimi zrna. Zrna sulfidov merijo do 1 mm in so izločeni med domenami foliacije lepidoblastičnih kamnin. Zrna cirkona so euhedralna in velika do 0,50 mm.



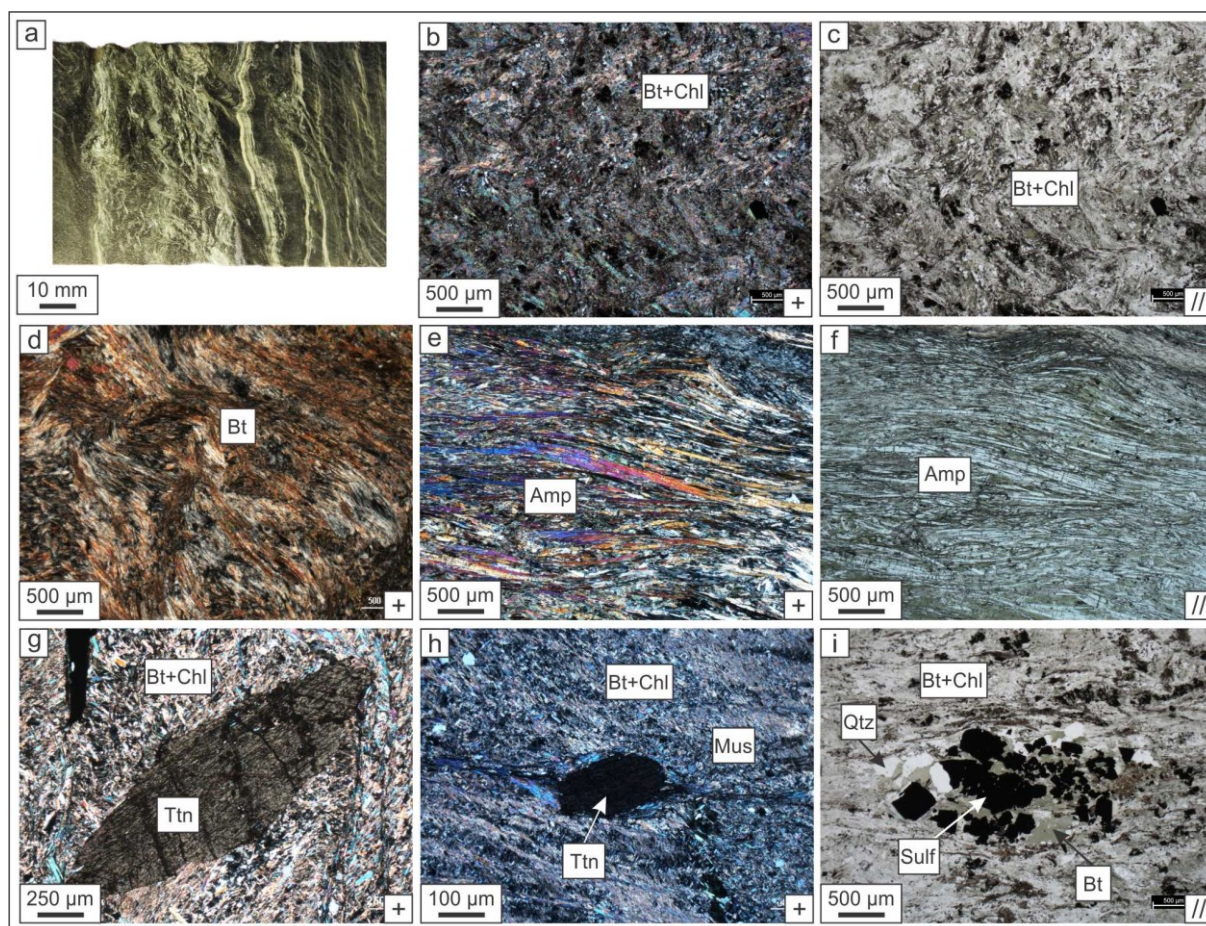
Slika 11: Primer makroskopskega vzorca filita (a) ter slike glavnih značilnosti pod mikroskopom (b–i). (b–d) lečaste polikristalne kremenove domene v sericitu z dominantno lepidoblastično strukturo. Vzdolž kremenovih domen so drobni lističi euhedralnega biotita; (e) granoblastična poligonalna struktura kremen v polikristalnih kremenovih domenah. Ob kremenovi domeni so večji lističi biotita; (f–g) vzorci filitov z dominantno lepidoblastično strukturo, ki jo tvori sericit, lahko vključujejo do 2 mm debele plasti s pretežno granoblastično strukturo, ki vsebujejo kremen, plagioklaz, K-glinence in muskovit; (h) sintektonski porfiroblast granata v domeni z dominantno granoblastično strukturo; (i) granoblastična struktura metapeščenjaka s kremenom, plagioklazom, muskovitom in K-glinencem. Fotografije so bile zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

Figure 11: An example of a handsize sample of a phyllite (a) and microphotographs of microscale features (b–i). (b–d) lensoidal polycrystalline quartz domains in sericite with lepidoblastic structure. Along the quartz domains the small crystals of euhedral biotite crystals can be observed; (e) granoblastic polygonal structure of quartz in polycrystalline quartz domain. Biotite crystals are present along the boundary of the quartz domain; (f–g) samples of sericite dominated lepidoblastic phyllites can include up to 2 mm thick layers of dominantly granoblastic domains composed of quartz, plagioclase, K-feldspar and muscovite; (h) syntectonic porphyroblasts of garnet in a domain with granoblastic structure; (i) granoblastic metasandstone composed of quartz, plagioclase, muscovite and K-feldspar. The photographs were acquired by transmitted optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

5.2.3 Zeleni skrilavec

Zeleni skrilavci so v pregledanih profilih jeder izrazite temnozeleno, svetlozeleno ali sive barve. V vseh primerih imajo dobro razvito foliacijo (Sl. 12). Zeleni skrilavci so izmed vseh kamninskih tipov v formaciji najbolj deformirani, kar kaže na to, da so v primerjavi z drugimi kamninskimi tipi manj kompetentni. Zeleni skrilavci mestoma vsebujejo do nekaj mm velike porfiroblaste euhedralnega titanita (Sl. 12e). Zelene skrilavce pogosto spremlja intenzivna limonitizacija, povezana s prodiranjem površinskih vod po razpokah.

Mineralno sestavo zelenih skrilavcev sestavljajo klorit (> 70 % volumna), ki mu po zastopanosti sledijo biotiti (≈ 25 %), amfiboli ($\approx 5\text{--}60$ %), ter v manjši meri titanit, plagioklazi, kalcit, kremen in apatiti, ki predstavljajo do 5 % volumna kamnine. Prevladujoča struktura zelenih skrilavcev je lepidoblastična (Sl. 12b–d), ob kateri sta prisotni tudi šibko izražena nematoblastična (Sl. 12e, f) in mestoma granoblastična struktura. V nekaterih vzorcih je nematoblastična struktura prevladujoča nad lepidoblastično. Minerali kloritove skupine so v obliki drobnozrnatih podolgovatih, preferenčno orientiranih anhedralnih lističastih zrn z zeleno ali rjavo lastno barvo in šibkim pleohroizmom. Usmerjenost kloritov definira foliacijo zelenih skrilavcev. Deformiranost zelenih skrilavcev je zelo heterogena, nekateri vzorci izkazujejo horizontalno foliacijo, medtem ko je le-ta v drugih vzorcih intenzivno deformirana, kar se kaže s S-C strukturo, krenulacijskim klivažem in mikro asimetričnimi gubami. Biotiti tvorijo euhedralna zrna z rjavo do zeleno lastno barvo in pleohroizmom. Zrna biotitov v pregledanih zbruskih merijo do 0,8 mm. Pojavljajo se vzdolž foliacije ali tvorijo gnezdasta nakopičenja ob temenih asimetričnih gub. Ena izmed pojavnih oblik so tudi s foliacijo vzporedne lečaste podolgovate domene zapolnjene z euhedralnimi biotiti skupaj s kremenom, kalcitom in sulfidi (Sl. 12i). Zrna amfibolov so euhedralna ali anhedralna in brez lastne barve. Anhedralna zrna imajo resorbirane in nepravilne, nacefrane robove. Zrna amfibolov so z dolgimi osmi orientirana v smeri foliacije ter so nagubana in deformirana enako kot kloriti (Sl. 12e–f). Zrna amfibolov merijo od 0,4–2 mm. Plagioklazi tvorijo anhedralna, rekristalizirana in do 0,8 mm velika zrna, ki so mestoma korodirana. Zrna titanita so lahko porfiroblasti (Sl. 12g) ali porfiroklasti (Sl. 12h) in merijo do 5 mm. Porfiroklasti titanita so zaobljeni, resorbirani ali duktilno razpotegnjeni vzdolž smeri foliacije. V napetostnih sencah ob porfiroklastih titanita so muskovit, kremen, kalcit ali sulfidi (Sl. 12h). Sulfidi lahko titanit tudi nadomeščajo. Kremen in kalcit sta anhedralna ter zapolnjujeta s foliacijo vzporedne lečaste domene (Sl. 12i). Meje med zrnji so nepravilne amebaste, ponekod opažam granoblastično poligonalno strukturo. Kalcit ima razvite deformacijske dvojčične lamele. Zrna kremenca potemnevajo valovito. Zrna kremenca, kalcita in muskovita so nastala kot posledica hidrotermalnih sprememb. Zrna apatitov so anhedralna in merijo do 0,2 mm.



Slika 12: Primer makroskopskega vzorca zelenih skrilavcev (a) ter fotografije glavnih značilnosti pod mikroskopom (b–i). (b–c) vzorec zelenega skrilavca z lepidoblastično strukturo in kloriti, nagubanimi v mikro asimetrične gube; (d) zeleni skrilavec z lepidoblastično strukturo s prevladujočim biotitom; (e–f) primer vzorca zelenega skrilavca s prevladujočim brezbarvnim amfibolom, ki definira nematoblastično strukturo kamnine; euhedralen porfiroblast titanita v zelenih skrilavcih; (g) anhedralen porfiroklast titanita obdan s tankim robom iz filosilikatov–muskovita (h); (i) kremen, biotit in sulfidi v polikristalni domeni v zelenem skrilavcu. Fotografije zajete s presežno optično mikroskopijo (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekrižani nikoli.

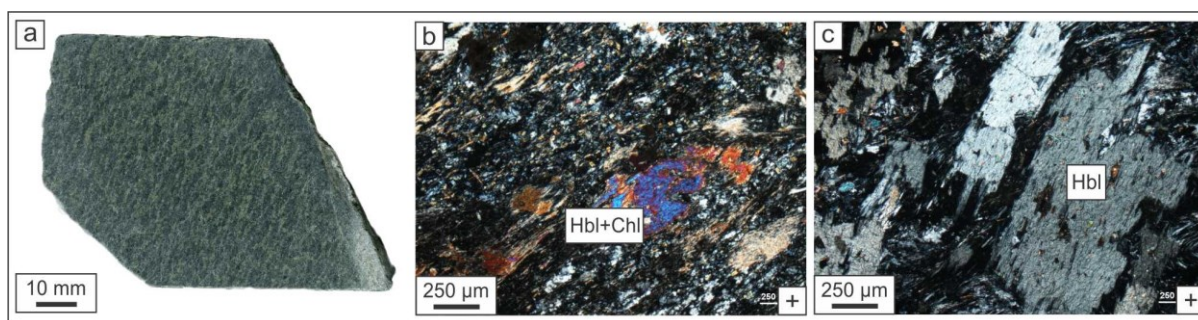
Figure 12: An example of a handsize sample of a greenschist (a) and microphotographs of microscale features (b–i). (b–c) lepidoblastic greenschist with chlorite deformed into micro symmetric folds; (d) lepidoblastic greenschist with prevalent biotite; (e–f) an example of greenschist with colorless amphibole defining the nematoblastic structure of the rock; the titanite porphyroblasts in greenschists; (g) anhedral titanite porphyroblast surrounded by thin phyllosilicate layer of muscovite; (i) quartz, biotites and sulfides in polycrystalline domain in greenschist. Photographs acquired by transmitted optical microscopy (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

5.2.4 Amfibolit

Amfibolitno telo je bilo popisano v vrtini PD-13 v globini med 96–118 m (Sl. 9). Amfibolit je v primerjavi z vzorci zelenih skrilavcev kompaktnější, vendar se kljub temu lomi vzdolž definiranih klivažnih domen. Amfibolit ima svetlozeleno osnovo v kateri so temnozeleni zrna rogovače. V manjših globinah so zrna amfibola velika približno 5 mm, njihova velikost globlje v jedru doseže premer 10 mm (Sl. 13). Zrna amfibolov so z dolgimi osmi poravnana s splošno smerjo foliacije, prečno na izvrtano jedro. Odnos med amfibolitnim telesom in metasedimentno sekvenco zaradi izrazite duktilne deformacije na kontaktu ni jasen.

Amfiboliti imajo značilno mineralno sestavo, ki vključuje rogovačo (do 40 % volumna kamnine) in plagioklaze. Sledijo biotiti (do 20 %), kremen in kalcit (do 5 %) ter titanit, cirkon in apatiti, ki so stranski minerali. Vsebnost plagioklazov je težko oceniti, saj se le redko pojavljajo v mikroskopsko določljivih zrnih. Amfiboliti so drobno do srednjezrnati z razvito foliacijo in lineacijo. Struktura

kamnine je nematoblastična ali delno lepidoblastična, kar je odvisno od modalne zastopanosti rogovače in biotitov. V zbruskih amfibolitov opazam šibko izraženo segregacijo med z rogovačo bogatimi domenami in drobnozrnatimi lepido-granoblastičnimi domenami s prevladujočimi plagioklazi. Zrna plagioklazov so anhedralna in imajo razvite polisintetske dvojčične lamele. Zrna so sericitizirana, zaobljena in resorbirana, zaradi česar so njihove meje nepravilne. Zrna plagioklazov merijo do 1 mm. Zrna rogovače so nacefrana anhedralna ter imajo blede zeleno lastno barvo in šibek pleohroizem (Sl. 13b–c). Rogovača meri od 0,5–4 mm. Rogovača vsebuje vključke kalcita, biotitov, plagioklazov, titanita in apatitov. Biotiti tvorijo euhedralna zrna z močno rjavo lastno barvo in pleohroizmom ter merijo do 2 mm. Mestoma sem opazil nadomeščanje rogovače z biotiti. Kremen in kalcit tvorita do 1 mm velika lečasto podolgovata ali nepravilne polikristalne domene. Zrna kalcita in kremenca so velika do 0,4 mm in imajo nepravilne in nazobčane meje. Kalcit ima razvite deformacijske lamele. Stranski minerali so euhedralni titanit, apatiti in cirkon, ki merijo do 0,2 mm. Minerale, ki gradijo drobnozrnato osnovo amfibolitov sem določil z metodo praškovne rentgenske difrakcijske analize (XRD). Izsledki analize kažejo, da minerale osnove gradijo rogovača, plagioklazi in biotiti.



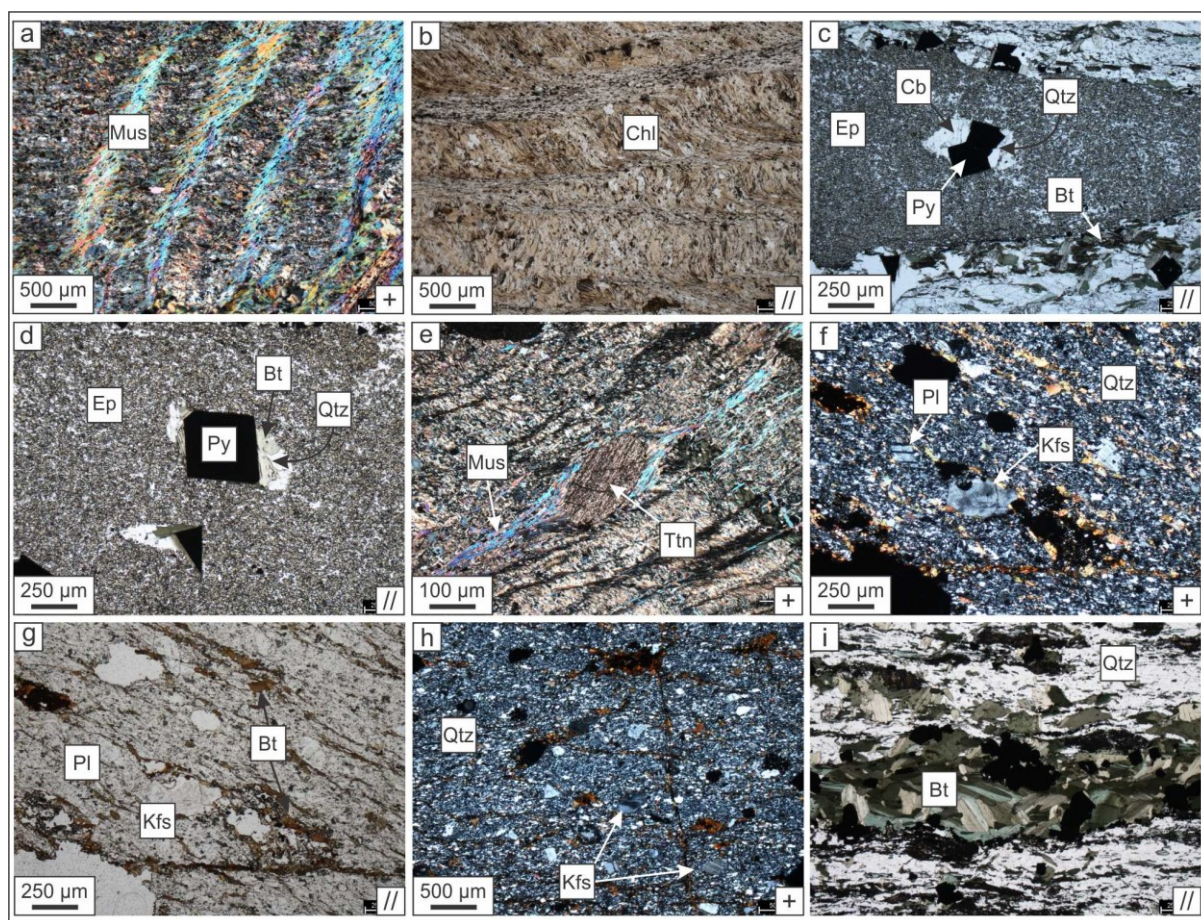
Slika 13: Primer makroskopskega vzorca amfibolita (a) ter fotografije glavnih značilnosti pod mikroskopom (b–c). (b) kloritizirana rogovača v amfibolitu; (c) zrna rogovače poravnana s splošno foliacijo predstavljajo nematoblastično strukturo amfibolitov. Fotografije zajete s presevno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekrižani nikoli.

Figure 13: An example of a handsize amphibolite specimen (a) and microphotograms of microscale features (b–c). (b) chloritised hornblende in the amphibolite; (c) hornblende grains aligned with the general foliation define nematoblastic structure of the amphibolites. Photographs acquired by transmitted optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

5.2.5 Struktura kamnin

Pri pregledu jeder sem ugotovil, da kamninsko zaporedje izkazuje številne strukture, tako na nivoju jedra kot v mikroskopskih preparatih (Sl. 14). Struktura, ki jo je moč opazovati po vsej dolžini jedra, je foliacija, ki je v večjem delu pregledanih jeder nanje pravokotna, ker je bilo vrtnanje izvedeno pravokotno na proti SV vpadajočo strukturo formacije. Foliacijo kamnine definirajo orientirane domene sljud, med katerimi so, nezvezne lečaste kremenove segregacije, ki so z dolgimi osmi poravnane s smerjo foliacije. V nekaterih vzorcih smo opisali krenulacijski klivaž (Sl. 14a). Poseben primer klivaža je S-C struktura (Sl. 14b). Mikrolitoni, pasovi v obliki razpotežnjene črke S med posameznimi klivažnimi domenami, potekajo pod kotom približno 45°. Na statično metamorfn deformacijo kaže prisotnost porfiroblastov. Med porfiroblasti so najpogostejše euhedralni kristali pirita, ki so obdani z asimetričnimi napetostnimi sencami, ki so zapolnjene s kremenom, karbonati, biotiti, muskovitom ali sulfidi (Sl. 14c, d). Pogosti so tudi porfiroblasti titanita ter granata. Porfiroklaste predstavljajo najpogostejše zrna titanita, plagioklazi, K-glinenci in mestoma pirit (Sl. 14e, f). Porfiroklasti so zaobljeni, po robovih rekristalizirani in, v primeru, da so v drobnozrnati prikamini, so obdani s pasom iz drobnih filosilikatov. Zrna kremenca večinoma izkazujejo granoblastično poligonalno strukturo in potemnevajo valovito. V območjih con intenzivne strižne deformacije so duktilno deformirana v podolgovate subhedralne kristale. Opažam, da se je kremen na deformacijo odzival duktilno, medtem ko so K-glinenci ostali razmeroma rigidni, kar je indikativno za temperaturne pogoje višje od 300 °C in nižje od 450 °C (Passchier & Trouw, 2005). V območjih največje stopnje deformacije je mogoče opazovati razvoj do 10 mm debelih filonitnih con, katerih

značilnost je postopno zmanjševanje zrnivosti duktilno deformiranega razpotegnjenega kremena. Pojma filonitna cona in filonit označujeta strižno deformiran filit. V filonitnih conah so pogosta zrna sintektonskih subhedralnih do euhedralnih biotitov, ki lahko dosežejo velikost do 500 μm (Sl. 14i). Mestoma je v filonitnih conah moč opazovati močno deformirana zrna titanita, ki so povsem razpotegnjena vzdolž smeri najvišjih strižnih napetosti. Duktilno deformacijo preiskovane formacije je spremljal nastanek asimetričnih in prevrnjenih gub. V merilu jedra je mogoče opazovati asimetrične gube velike od nekaj cm do nekaj dm. Pogosto so temena asimetričnih gub nekoliko odebeljena. V vzorcih marmorjev je mogoče asimetričen način gubanja opazovati preko barvnih kontrastov različkov iste kamnine. Na nivoju jedra lahko opazujemo večje število kremenovo-karbonatnih žil, ki so lahko poravnane s foliacijo ali le-to plastično deformirajo. Postmetamorfne strukture opažene v jedrih vključujejo kataklastično deformirane kamnine, ki v primeru, da so cementirane, tvorijo brečasto teksturo. Kataklastične breče so post-metamorfne saj sekajo tako žile, kot metamorfozirano prikamnino, prav tako tovrstne strukture niso povezane s sulfidno mineralizacijo ali remobilizacijo rudnih mineralov.



Slika 14: Mikrostrukture v prikamnini rudišča Bašibos. (a) Simetrični krenulacijski klivaž v filitu, (b) S-C strukture v zelenem skrilavcu, (c, d) epidotizacija v strižni coni in porfirblasti pirita, (e) zaobljen porfiroklast titanita v zelenem skrilavcu po robu obdan z muskovitom, (f, g, h) porfiroklasti K-glinencev in plagioklazov z valovito potemtivjo v osnovi iz drobnostnega polikristalnega kremena, (i) cona debelozrnatih metasomatskih biotitov v filonitni strižni coni. Fotografije zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

Figure 14: Metamorphic deformation microstructures of rock-forming minerals in the host-rock of Bashibos deposit. (a) Symmetric crenulation cleavage in a phyllite sample, (b) S-C structure in a green schist sample, (c, d) a pyrite porphyroblast in an epidotised shear-zone, (e) titanite porphyroblast surrounded by a muscovite, (f, g, h) K-feldspar porphyroclasts with undulose extinction in a matrix of fine-grained polycrystalline quartz, (i) a phyllonitic zone containing coarse-grained metasomatic biotite. Photographs acquired by transmitted optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

5.2.6 Metasomatske spremembe

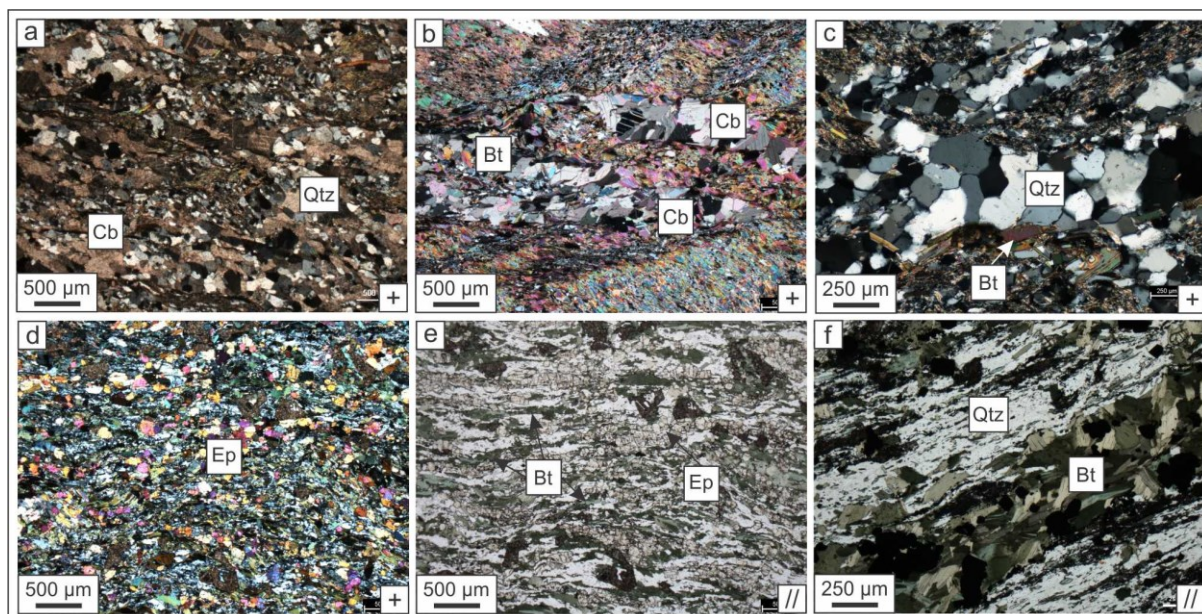
V vzorcih jeder vrtin in mikroskopskih preparatih sem določil hidrotermalne spremembe kamnin, ki vključujejo karbonatizacijo, silifikacijo, epidotizacijo, kloritizacijo in K-metasomatozo.

Proces karbonatizacije se kaže kot izločanje karbonatnih mineralov – kalcita in ankerita v okroglih, lečastih in podolgovatih segregacijah ali žilah v prikamnini (Sl. 15a). V drugih primerih sem opazil izločanje karbonatnih mineralov vzdolž foliacije lepidoblastičnih kamnin (Sl. 15b). V vzorcih debeleje zrnatih filitov, ki vsebujejo več kremenca, je izločanje karbonatnih mineralov poravnano z dolgimi osmi razpotegnjenih kremenovih zrn. Karbonati so debelozrnati z značilno mozaično strukturo in razvitimi dvojčičnimi lamelami.

Silifikacija se, podobno kot karbonatizacija, kaže kot izločanje lečastih podolgovatih segregacij polikristalnega kremenca z razvito mozaično teksturo z medzrnskimi kontakti pod kotom 120° (Sl. 15c). Zrna kremenca v kremenovih segregacijah so čista in le redko vsebujejo vključke drugih mineralov.

Epidotizacija se kaže kot izločanje euhedralnih do subhedralnih kristalov ali sferičnih agregatov epidota. Hidrotermalna sprememba tega tipa je vezana zlasti na najbolj duktilno strižno deformirane vzorce kamnin v najožjih območjih filonitnih con (Sl. 15d–e). Takšna cona je v vrtini PD-11 v segmentu jedra od 83–94 m (Sl. 9). Kamnina v tej coni je penetrativno epidotizirana, pri čem je bila prvotna mineralna sestava popolnoma nadomeščena z euhedralnimi do subhedralnimi zrnimi epidota.

Učinek K-metasomatoze je najbolj opazen v močno strižno deformiranih in nagubanih segmentih jeder, kjer so vzdolž foliacije, ob litoloških kontaktih in ob kremenovo-karbonatnih žilah, izločeni lističasti kristali biotitov. Glede na zrnastost in strukturo ločim penetrativno K-metasomatozo in metasomatozo povezano z žilami. Pri penetrativni K-metasomatozi pride do skoraj popolne nadomestitve primarne mineralne sestave drobnozrnatih lepidoblastičnih kamnin z drobnozrnatimi biotiti. Plasti v kamninskem zaporedju, ki so penetrativno spremenjene s K-metasomatozo – metasomatiti, so najpogostejše filiti, zeleni skrilavci in mestoma tudi marmorji. Tovrstne kamnine intenzivno reagirajo s HCl, kar lahko kaže na prisotnost rezidualnega karbonata z veliko specifično površino ali metasomatsko karbonatizacijo. Te kamnine so porozne in drobljive, ter vsebujejo do 2 mm velika euhedralna do subhedralna zrna preperelih limonitiziranih ali kloritiziranih biotitov. K-metasomatoza vezana na duktilne strižne cone in mineralizirane žile se kaže kot do 3 mm veliki euhedralni do subhedralni kristali svetlorjavih biotitov (Sl. 15d–f). V duktilnih strižnih conah so posamezna zrna biotitov euhedralna do subhedralna, velika do 500 μm in so v zelo drobnozrnati osnovi duktilno deformiranega kremenca. K-metasomatozo pogosto spremlja izločanje sulfidnih mineralov, kot tudi silifikacija, karbonatizacija in epidotizacija. V kremenovo-karbonatnih žilah ter v diskontinuiranih kremenovih ali kalcitnih agregatih so biotiti prisotni izključno ob njihovem zunanjem robu ob kontaktu s prikamnino. Kloritizacija je povezana s preperevanjem prikamnine in metasomatskih biotitov ter se kaže z anomalnimi interferenčnimi barvami. Ni jasno ali so posamezna kloritizirana zrna biotitov in kloritov v manj deformiranih conah prikamnine genetsko povezana s K-metasomatozo. V napetostnih sencah piritnih porfiroblastov so pogosto izločeni biotiti.



Slika 15: Mikroskopski posnetki značilnih primerov hidrotermalnih sprememb kamnin rudišča Bašibos; (a, b) karbonatizacija v vzorcu filita s prevladujočo granoblastično strukturo; (c) silifikacija v obliki nezveznih lečasti žilic v filitu s prevladujočo lepidoblastično strukturo; (d, e) epidotizacija in K-metasomatoza v vzorcu intenzivno strižno deformirane kamnine(?); (f) kloritizacija metasomatskih biotitov v območju filonitne cone. Posnetki zajeti s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

Figure 15: Microphotograms of characteristic alteration styles of rocks of Bashibos deposit; (a, b) carbonatisation in a sample of phyllite with dominant granoblastic structure; (c) silification in the form of discountionous lenticular veinlets in a phyllite with dominant lepidoblastic structure; (d, e) epidotisation and K-metasomatism in a highly deformed rock sample(?); (f) chloritisation of metasomatic biotite. Photographs aquired by transmitted optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

5.2.7 Postmetamorfni procesi

Postmetamorfni procesi so v kamninskem zaporedju rudišča Bašibos v obliki do več metrov debelih preperelih in intenzivno limonitiziranih con. Vrhnji deli vrtin od 0,00 m pa vse do globine 12,00 m so globoko prepereli.

Preperevanje v globljih delih jeder je skoncentrirano na do nekaj metrov debele porušene cone in v manjšem obsegu razpoke. V primeru porušenih fragmentiranih con gre najverjetneje za cone neotektonskih prelomov. Porušene cone so lahko debele več kot 10 m in so zapolnjene z močno preperelimi oglatimi fragmenti kamnin ter glino. Preperel drobnozrnat material v fragmentiranih conah ne reagira s HCl, kljub prisotnosti marmorjev v krovni, talni ter litičnih fragmentih. Slednje nakazuje, da so s kisikom bogate površinske vode po fragmentiranih conah prodirale globoko v kamninsko telo, pri tem reagirale s sulfidi ter odtapljale karbonat. Na oksidacijo sulfidov kažejo tudi številni limonitizirani piritni porfiroblasti najdeni v fragmentih, kot tudi intenzivna limonitizacija porušenih con ter talnine.

Limonitizacija v manjšem obsegu poteka tudi po subhorizontalnih do subvertikalnih tankih lasastih do debelih odprtih razpokah. Razpoke so odprte ali zapolnjene z limonitno-glinastim materialom. Nekatere odprte razpoke so delno po robovih zapolnjene z drobnokristalnim kalcitom, ki tvori simetrično trakasto teksturo z elementi kopuče. Ob razpokah so običajno do nekaj cm debele limonitizirane cone.

5.3 Geokemične preiskave kamnin

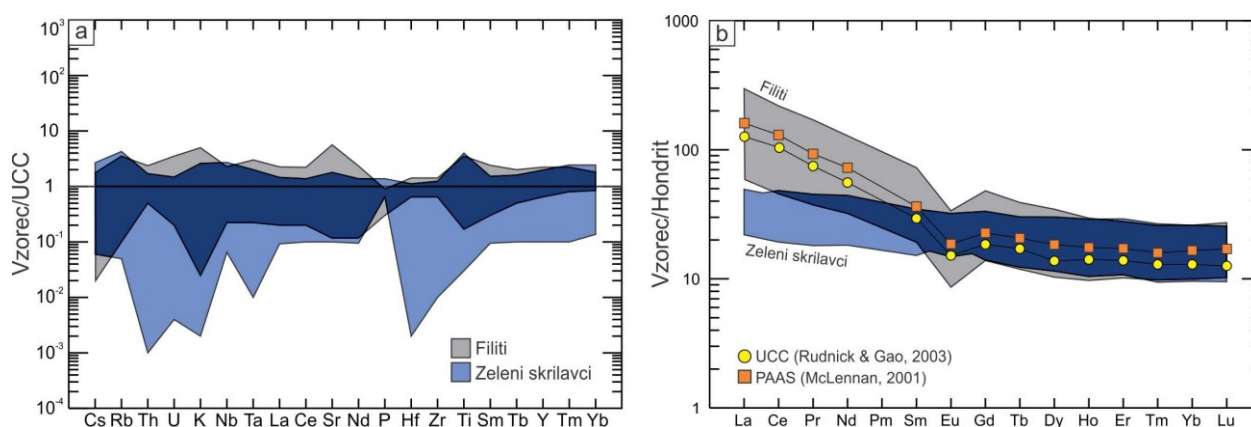
Vsebnosti glavnih in slednih elementov ter elementov redkih zemelj (REE) so podane v Prilogi D. Vsebnost SiO₂ v vzorcih filitov je med 42,44–70,03 %, medtem ko so vsebnosti Al₂O₃ med 4,8–

12,34 %. Vsebnosti K_2O (0,07–11,29 %) so splošno višje od vsebnosti Na_2O (0,1–6,45 %). Vsebnost Fe_2O_3 (0,39–8,65 %), MgO (0,12–3,93 %), CaO (0,13–23,73 %) in TiO_2 (0,11–1,02 %) so relativno nizke, kar nakazuje na nizko vsebnost mafičnih mineralov. Nasprotno, vzorci zelenih skrilavcev izkazujejo nizke vsebnosti SiO_2 (26,72–48,80 %), Na_2O (0,01–2,55 %) in K_2O (0,06–7,90 %), medtem ko so vsebnosti Al_2O_3 (13,51–26,24 %) nekoliko povišane v primerjavi s filiti. Vsebnosti elementov, povezanih z mafičnimi minerali, kot so Fe_2O_3 (7,97–27,54 %), MgO (4,99–14,46 %), CaO (1,25–15,11 %) in TiO_2 (0,02–2,54 %), imajo višje vrednosti v primerjavi s filiti. V primerjavi s standardi za klastične sedimente, kot so zgornja kontinentalna skorja (UCC; Rudnick & Gao, 2003), post-arhaiski povprečni glinavec (PAAS; Taylor & McLennan, 1985; El-Bialy, 2013) in severnoameriški kompozit glinavcev (NASC; Gromet et al., 1984), vzorci zelenih skrilavcev izkazujejo obogatitev z MgO , Fe_2O_3 in TiO_2 .

5.3.1 Ocena vpliva hidrotermalnih sprememb

Netipične vsebnosti nekaterih glavnih oksidov in mobilnih slednih elementov ter njihov širok razpon kažejo na to, da so bili obravnavani vzorci podvrženi obsežnim vplivom hidrotermalnih procesov. Normalizirani pajkovi diagrami so predstavljeni na Sl. 16.

Anomalne vrednosti nekaterih glavnih oksidov (npr. K_2O , CaO) in njihovih razmerij (npr. K_2O/Na_2O (npr. vzorec as-048: 102,64), skupaj z visokimi koncentracijami Zn, Pb in Cu, ter zelo variabilnimi vrednostmi mobilnih elementov, kažejo na izrazit vpliv hidrotermalnih procesov ter verjetno mobilnost elementov v sistemu. Lastnosti velikih litofilnih elementov (LILE), ki so skupina kemijskih elementov vključujoč Cr, Rb, Ba, K in Sr, sta velik ionski radij ter nizki naboji. LILE so dovzetni za remobilizacijo z metamorfnimi in hidrotermalnimi raztopinami, ter tako omogočajo vpogled v procese, ki jim je bila proučevana kamnina podvržena. Vsebnosti elementov prikazane na normaliziranem pajkovem diagram (Sl. 16a) kažejo veliko variabilnost in splošno odstopanje od vrednosti zgornje skorje. Vsebnosti LILE iz analiziranih kamninskih vzorcev sem primerjal z njihovimi vsebnostmi v UCC, da bi določil najmanj spremenjene vzorce za nadaljnjo analizo. Skupaj je 12 vzorcev, 6 vzorcev filitov in 6 vzorcev zelenih skrilavcev ustrezalo vzpostavljenemu kriteriju, zato so bili nadalje uporabljeni za določevanje sestave in hidrotermalnih sprememb. Vzorci so predstavljeni na Sl. 17.



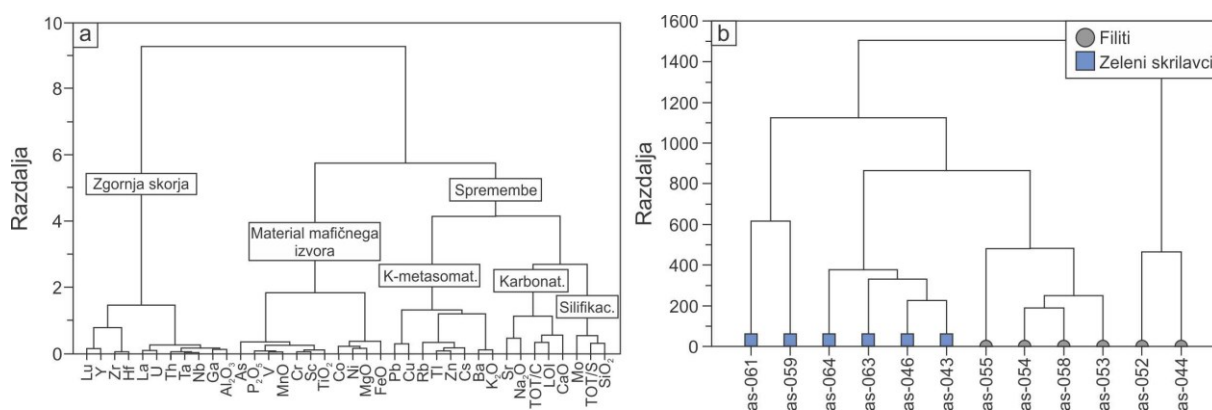
Slika 16: Geokemična sestave filitnih kamnin in zelenih skrilavcev (a) prikazana na pajkovem diagramu slednih prvin normaliziranem glede na UCC (vrednosti povzete po Rudnick & Gao, 2003) in (b) na diagramu normaliziranem glede na hondrit (vrednosti povzete po McDonough & Sun, 1995). Za primerjavo so v diagramu označene tudi vrednosti PAAS (McLennan, 2001) in UCC (Rudnick & Gao, 2003) normalizirane glede na hondrit.

Figure 16: Whole-rock composition of phyllitic and greenschist samples a) plotted in trace element spider diagram normalized to UCC (values from Rudnick & Gao, 2003), and b) on spider diagram normalised to chondrite (values from McDonough & Sun, 1995). Chondrite-normalised patterns of PAAS (McLennan, 2001) and UCC (Rudnick & Gao, 2003) plotted for comparison.

Korelacije, ki izhajajo iz 12 najbolj tipičnih najmanj spremenjenih vzorcev, kažejo grupiranje elementov, kar je bilo potrjeno tudi s klustersko analizo (Sl. 17). Prva skupina vsebuje elemente, značilne za material, ki izvira iz zgornje skorje (Lu–Al₂O₃). Znotraj druge skupine sem identificiral štiri podskupine. Te so: elementi značilni za material iz mafičnih virov (As–Fe₂O₃), ter elementi, ki so povezani z različnimi tipi sprememb, vključujoč K-metasomatizem (Pb–K₂O), karbonatizacijo (Sr–CaO) in silifikacijo (Mo–SiO₂) (Sl. 17a). Bivariatna diagrama Rb vs. Sr (Sl. 18a) in Ba vs. Cs (Sl. 18b), prikazujeta vpliv sekundarnih procesov na geokemično sestavo analiziranih vzorcev.

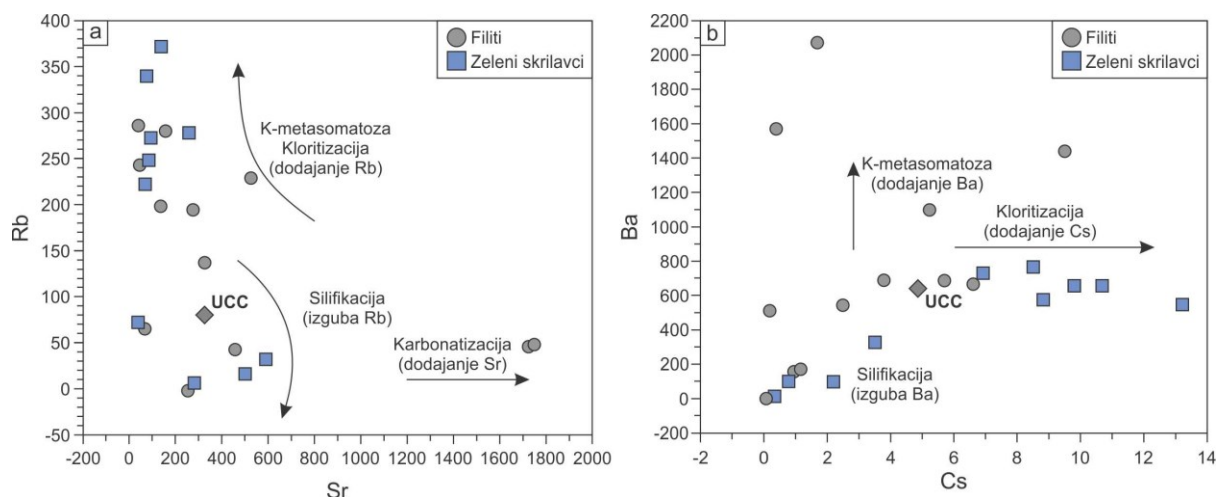
K-metasomatoza se odraža z anomalno visokimi vrednostmi K₂O ter nekaterih slednih elementov, kot so Rb, Cs in Ba (Sl. 18a, b). Proces, ki vpliva na relativno izgubo naštetih elementov iz Sistema, je najverjetneje silifikacija. Proces, ki je tesno povezan s K-metasomatozo, je kloritizacija metasomatskih biotitov. Močna pozitivna korelacija CaO, LOI in TOT/C proti Sr, kaže na to, da so visoke koncentracije Sr povezane s procesom karbonatizacije.

Različen izvor ter podvrženost sekundarnim procesom sta razvidna tudi iz hierarhičnega drevesa (Sl. 17b). Vzorci od as-061 do as-043 sodijo med zelene skrilavce. Dva izmed njih, as-059 in as-061, se od preostalih nekoliko razlikujeta in tvorita ločeno skupino, ker imata nenavadno visoke vsebnosti MgO in CaO, ki pa niso vezane na karbonate, saj imata nizke vrednosti TOT/C. Vzorci od as-055 do as-045 so filiti. Podobno kot zeleni skrilavci, tudi dva izmed filitov, as-052 in as-044, tvorita ločeno skupino, ki jo zaznamujejo zelo visoke vsebnosti Al₂O₃.



Slika 17: (a) Hierarhično drevo za 38 elementov in glavnih oksidov, izračunano z uporabo Wardove metode in 1-Pearsonovega "r", razlikuje elemente, ki so odvisni od provenience ter elemente, ki so bili podvrženi sekundarnim procesom, kot so K-metasomatoza (K-metasomat.), silifikacija (Silifikac.) in karbonatizacija (Karbonat.); (b) hierarhični dendrogram konstruiran za 12 vzorcev kamnin, ki so bile najmanj spremenjene s sekundarnimi procesi. Diagram je bil izračunan z uporabo Wardove metode in evklidskih razdalj.

Figure 17: (a) Hierarchical tree diagram for 38 elements and major element oxides, constructed using Ward's method and 1-Pearson's "r", distinguishes provenience controlled elements and elements affected by secondary processes, e.g. K-metasomatism (K-metasomat.), and silicification (Silifikac.) and carbonatisation (Karbonat.); (b) Hierarchical tree diagram constructed from 12 samples least affected by alteration processes. The diagram was constructed using Ward's method and Euclidean distances.



Slika 18: Bivariatna diagrama (a) Rb vs. Sr in (b) Ba vs. Cs prikazujeta vpliv različnih tipov sprememb na kemijsko sestavo kamnin. Vrednosti UCC (Rudnick & Gao, 2003) prikazane za primerjavo.

Figure 18: (a) Rb vs. Sr and (b) Ba vs. Cs binary diagrams demonstrating the effects of rock alteration. UCC values plotted for reference (Rudnick & Gao, 2003).

5.4 Geokronologija

5.4.1 U-Pb geokronologija detritičnih cirkonov

Vzorec metapeščenjaka, ki je bil izbran za geokronološko analizo z metodo uran-svinec, je bil vzet iz vrtine PD-13 iz globine 68,50 m. Položaj vzorca je označen na Sl. 9. Vzorec metapeščenjaka gradijo kremen, plagioklazi, K-glinenci, muskovit in sericit (Sl. 11i). Kremen predstavlja 60 % volumna kamnine. Sledijo mu K-glinenci ($\approx 15\%$) in plagioklazi ($\approx 15\%$) ter muskovit in sericit, ki predstavljata do 5 % volumna. Struktura metapeščenjaka je granoblastična do šibko lepidoblastična. Kremen, K-glinenci in plagioklazi merijo do 0,8 mm ter imajo nazobčane medzrnske meje. Lističasta euhedralna do 0,8 mm velika zrna muskovita so vzporedno poravnana ter šibko definirajo foliacijo kamnine. V metapeščenjakih je kremen prevladujoč mineral ter tvori razmeroma enako velika in nekoliko razpotežena zrna, ki so vzporedna s smerjo foliacije. Zanj je značilna valovita potemnitev. Zrna K-glinencev in plagioklazov so anhedralna, njihovi robovi so ravni ali nazobčani. Opazna je sericitizacija K-glinencev. V osnovi s prevladujočo granoblastično strukturo so tanke, do 0,4 mm debele lepidoblastične sericitne domene. Metapeščenjak vsebuje euhedralna, do 0,4 mm velika zrna pirita ter do 0,3 mm dolge letvice pirotina. Zrna cirkona so velika do 0,5 mm ter euhedralna. Nekatera zrna cirkona imajo okrogle preseke.

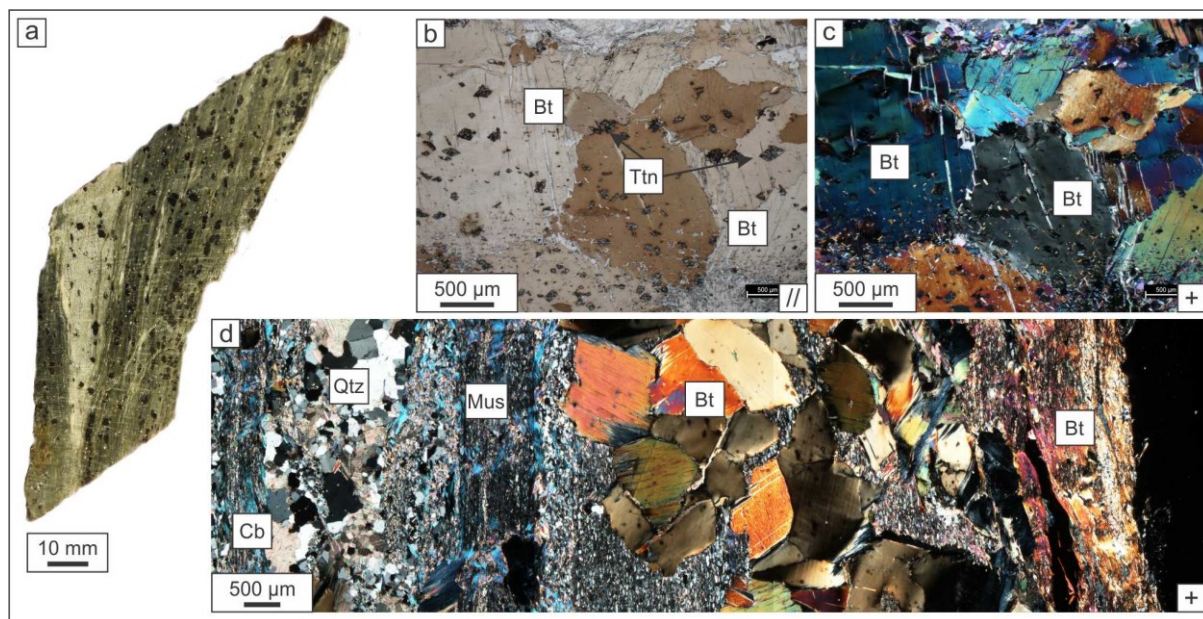
Cirkoni, ki sem jih pridobil iz vzorca drobnozrnatega metapeščenjaka so rahlo rožnate barve ter merijo od 5–200 μm . Glede na kristalno morfologijo lahko cirkone razlikujem v dve skupini. Prva ima euhedralno dolgoprizmatško kristalno obliko, ki je zaključena s piramido, za drugo skupino pa so značilni kratko prizmatški, s piramido zaključeni kristali. Večina preučevanih zrn cirkona ima zaobljene do polzaobljene robove, ki nakazujejo sedimentni transport. V nekaterih zrnih sem opazil sektorsko in oscilatorno conarnost.

Geokronološki in geokemični podatki za 110 analiziranih zrn detritičnih cirkonov so predstavljeni v Prilogi E. V predloženem delu sem za verodostojne uporabil starosti izračunane iz $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ in ne starosti $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Izračunane starosti za sistem $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ so bile od 1280,11 do 245,10 Ma pri povprečni napaki $2-\sigma$ 444,99 Ma in $2+\sigma$ 376,54 Ma, medtem ko so bile povprečne napake $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ sprejemljive ($2-\sigma$ 22,20 Ma in $2+\sigma$ 22,16 Ma). Analizirani cirkoni so podali zgornjeproterozojske do zgornjepaleozojske $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ starosti v razponu med 670 in 278 Ma (± 22 Ma). Dobljeni podatki so podali tri glavne starostne maksimume, in sicer v intervalih med 600–570 Ma, 470–440 Ma in 330–300 Ma. Najmlajša populacija cirkonov je skoncentrirana pri približno 300 Ma, medtem ko je starost

najmlajšega cirkona 278 Ma (± 22 Ma). Razpon razmerja Th/U najmlajše populacije cirkonov je med 0,45 in 0,80 (mediana 0,62). Najbolj zastopana populacija cirkonov je v intervalu med 470 in 440 Ma. Ta populacija vsebuje cirkone z nizkim razmerjem Th/U (<0.3) in cirkone z višjimi Th/U razmerji (Th/U = 0,4–1,15). Najstarejša skupina cirkonov, ki je v interval med 600–570 Ma ima razmerja Th/U med 0,45–0,93 (mediana 0,78).

5.4.2 K-Ar geokronologija biotitov in kamnine

Vzorec kamnine uporabljen v analizi z metodo K-Ar (PD-13, odvzet na globini 74,75 m) je predstavljen na Sl. 19, njegov položaj v vrtini pa je označen na Sl. 9. Območje, v katerem so zrna biotitov, je strižna cona v filitu z zelo izrazito foliacijo in lineacijo ter s postopno vedno manjšo velikostjo zrn, dokler le-ta niti mikroskopsko niso več prepoznavna. V zelo drobnozrnati osnovi strižne cone opazam duktilno razpotegnjena zrna kremenca, medtem ko so zrna kremenca na njenem obrobju poligonalna ter tvorijo poligonalno granoblastično strukturo. Ob strižni coni je več kremenovo-karbonatno-glinenčevih žil, ki merijo v premeru do 250 μm , ter jih spremlja mineralizacija s sulfidi (Sl. 19). Biotiti tvorijo večinoma subhedralna do anhedralna lističasta zrna, ki merijo od 100 μm do 2 mm. Zrna so lahko posamična ali pa združena v biotitne agregate brez preferenčne orientacije. Meje med biotitnimi zrnji so nepravilne (Sl. 19b, c). Barva pleohroizma se postopoma spreminja od svetlo do temnorjave (Sl. 19b). Pogosta vključka v zrnih biotita sta titanit in cirkon. Zrna titanita so euhedralna v obliki klinastih deltoidnih kristalov ali subhedralna kot deloma resorbirana zrna (Sl. 19c, d). Zrna titanita merijo do 250 μm . Cirkoni so v obliki drobnih euhedralnih zrn, ki merijo do 40 μm . Na zrnih biotitov mestoma opazam pleohroične areole, ki nastanejo kot posledica poškodbo kristalne rešetke biotita zaradi radioaktivnega razpada ^{238}U vgrajenega v cirkon.



Slika 19: (a) Makroskopska fotografija vzorca za datacijo z metodo K-Ar; (b–c) mikroskopski posnetki biotitov in njegovih struktur ter mineralnih vključkov, med katerimi sta najpogostejša cirkon in titanit. (d) presek skozi filonitno strižno cono z velikimi sintektonskimi subhedralnimi biotitnimi kristali. Fotografije zajete s presežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

Figure 19: (a) Macroscopic photo of the core sample used for K-Ar dating; (b–c) microphotograms of biotites and its structures. Common mineral inclusions are zircon and titanite. (d) cross-section through the phyllonitic shearzone with large syntectonic subhedral biotite grains. Photographs acquired by transmitted optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

Rezultati izotopske analize K-Ar so predstavljeni v Preglednici 1. Zanesljivost izračunanih starosti pade znotraj napake 2σ . Oba, tako biotitni separat kot tudi analizirani vzorec celotne kamnine sta dala podobne starosti med 135 in 132 Ma (± 3 Ma). Rezultati K-Ar metode podajajo bistveno mlajše starosti od tistih pridobljenih z U-Pb datacijo detritičnih cirkonov (670–278 Ma ± 22 Ma).

Preglednica 1: Rezultati izotopskega datiranja z metodo K-Ar za analiziran vzorec biotitnega separata ter vzorca celotne kamnine. Rad. – Radiogeno.

Table 1: Results of K-Ar isotopic dating for analysed biotite separate and whole-rock sample. Rad. – Radiogenic.

Vzorec	Tip	K, % $\pm \sigma$	^{40}Ar rad. (ng/g)	% $^{40}\text{Ar}_{\text{zrak}}$	Starost (Ma)	Napaka 2σ
13/7475a	Biotitni separat	$6,76 \pm 0,07$	$65,70 \pm 0,20$	4,5	135	± 3
13/7475b	Vzorec celotne kamnine	$4,16 \pm 0,05$	$39,47 \pm 0,12$	4,3	132	± 3

6 ZNAČILNOSTI MINERALIZACIJE RUDIŠČA BAŠIBOS

6.1 Struktura kamnin in mineralizacija

Mineralizacija rudišča Bašibos je vezana na celotno litološko zaporedje in se pojavlja v obliki tankih s foliacijo paralelnih žilic, v večjih s foliacijo vzporednih kremenovo-karbonatnih žilah in v filonitnih strižnih conah. Sterilne strukture vključujejo razpoke, kataklazite in neorudene kremenovo-karbonatne žile. Mineralizirane strukture v merilu jedra, poliranega obrusa in v mikroskopskem merilu so predstavljene na Sl. 20–22.

Kamnine imajo v mineraliziranih vzorcih dobro razvito foliacijo, ki jo gradijo preferenčno orientirani filosilikati, najpogosteje muskovit, biotiti ter minerali kloritove skupine. Marmorji, ki imajo značilno drobno do srednjezrnato granoblastično strukturo so redko mineralizirani s sulfidi. Najpogostejši tip mineralizacije so penetrativne žilice, ki so vzporedne foliaciji kamnin (Sl. 20c–f). Mineralizirane žilice so lahko zvezne (Sl. 22a) ali duktilno deformirane v serijo lečastih budniažnih domen (Sl. 22b, c). Debele so do 1 mm. Žilice vsebujejo združbo sulfidnih mineralov, ki vključuje galenit, sfalerit, halkopirit in pirit. Minerali jalovine so kremen, kalcit, ankerit in biotiti. Sulfidne žilice so deformirane na enak način kot prikamnina.

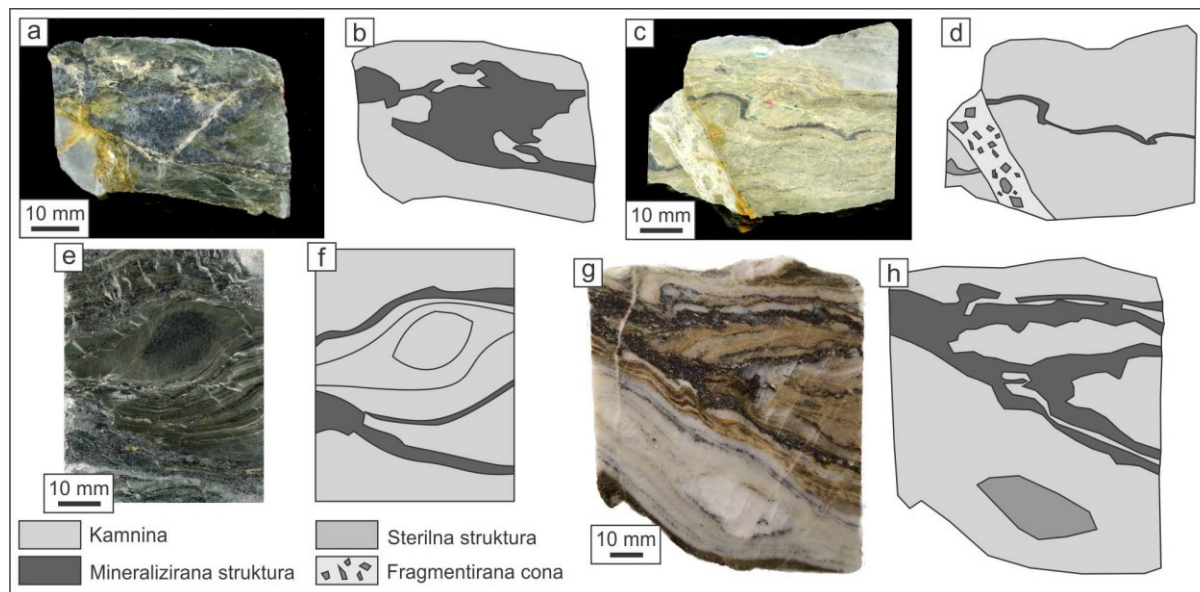
Večje mineralizirane žile so lahko debele od nekaj mm do 1 m, najpogosteje približno 10 mm. Večje žile so praviloma paralelne s splošno orientacijo foliacije prikamnine in so na nivoju jedra zvezne, ali pa tvorijo serijo nezveznih lečastih ali kroglastih teles, ki spominjajo na budinaž (Sl. 21c, d). Mineralizirane žile so deformirane v asimetrične in prevrnjene gube v obliki črke S ter odebeljenim temenom (Sl. 20g, h). Debelina kril gub se z razdaljo od temena postopoma zmanjšuje. Mestoma so žile stisnjene v izoklinalne gube (Sl. 21b). Mineralizacija s sulfidi v teh strukturah je običajno vezana na kontakt med žilo in prikamnino, medtem ko je mineralizacija v notranjosti žile običajno razpršena. Ob robovih žile so pogosta nakopičenja debelozrnatih biotitov najverjetneje povezanih s procesom K-metasomatoze. Zrna metasomatskih sintektonskih biotitov in muskovita so ob robovih žil nekajkrat večja kot v prikamnini. Rudni minerali, povezani z velikimi žilami, so pirit, sfalerit, galenit, halkopirit, arzenopirit, pirotin in sulfosoli. Na mikroskopskem nivoju so opazne strukture, ki kažejo na sočasno izločanje sulfidnih mineralov ter sintektonskih jalovinskih mineralov (Sl. 22d, f).

Vzporedno s foliacijo in mineraliziranimi žilicami so pogoste rombaste ali upognjene elipsaste domene, zapolnjene z rudnimi sulfidi in jalovino (Sl. 20a, b; Sl. 21a). Tovrstne strukture so značilen element, ki nastane ob duktilni strižni deformaciji kamnin. Te strukture nastanejo pri strižni deformaciji obstoječih budin. Orudjenje v teh strukturah vključuje pirit, sfalerit, galenit, pirotin in arzenopirit. Jalovinski minerali so ankerit, kalcit, kremen in biotiti. Tudi v povezavi s tem tipom žil opazam sočasno izločanje rudnih in sintektonskih jalovinskih mineralov (Sl. 22e).

Mineralizirane filonitne strižne cone so manj pogosta oblika mineralizacije s sulfidi ampak vsebujejo največjo koncentracijo in zgostitve rudnih mineralov. Okolica mineraliziranih strižnih con je močno filonitizirana prikamnina, ki je značilno zelo drobnozrnata (Sl. 21e). V osnovi so lahko do 1 mm velika zrna biotitov, kremena, epidotov, K-glinencev, muskovita, kalcita in ankerita. Kremen in muskovit v filonitnih strižnih conah izkazuje duktini stil deformacije, medtem ko so se K-glinenci v teh conah na deformacijo odzvali lomno, ter bili kasneje delno rekristalizirani. Sulfidi ter drugi sintektonski minerali so v primerjavi z minerali v prikamnini debelozrnati (Sl. 22g–i). Značilne razlike v stilu deformacije med kremenom in K-glinenci kažejo na to, da je strižna deformacija potekala pri temperaturah višjih od 300 °C (Passchier & Trouw, 2005).

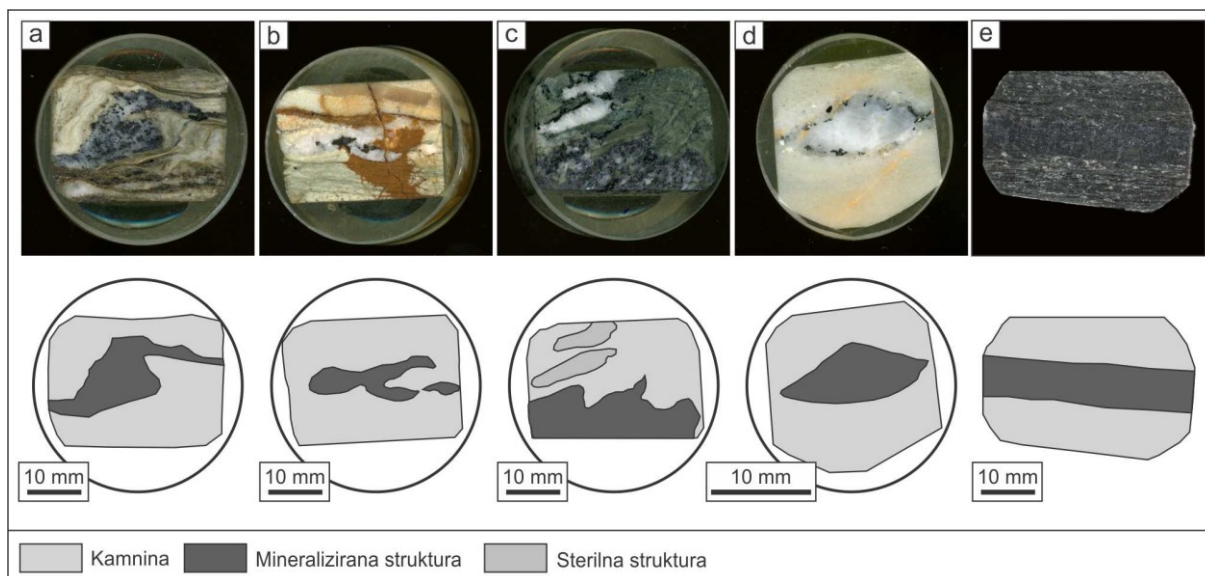
Izmed sterilnih (neorudenih) struktur, so najpogostejše porušene cone z značilno brečasto teksturo, ki jo predstavljajo oglati klasti prikamnine v zelo drobnozrnati osnovi – kataklaziti. Tovrstne strukture niso nikoli mineralizirane, na več mestih v njih najdemo fragmentiran pirit. Te strukture lahko zamikajo mineralizirane strukture in prikamnino za do 5 cm. Cement v breči redko vsebuje karbonate. Med sterilnimi strukturami so tudi primeri kremenovo-karbonatnih žil. Te so tako makroskopsko kot

mikroskopsko videti kot njihovi mineralizirani ekvivalenti, so deformirane na enak način kot obdajajoča kamnina in ne vsebujejo sulfidnih mineralov.



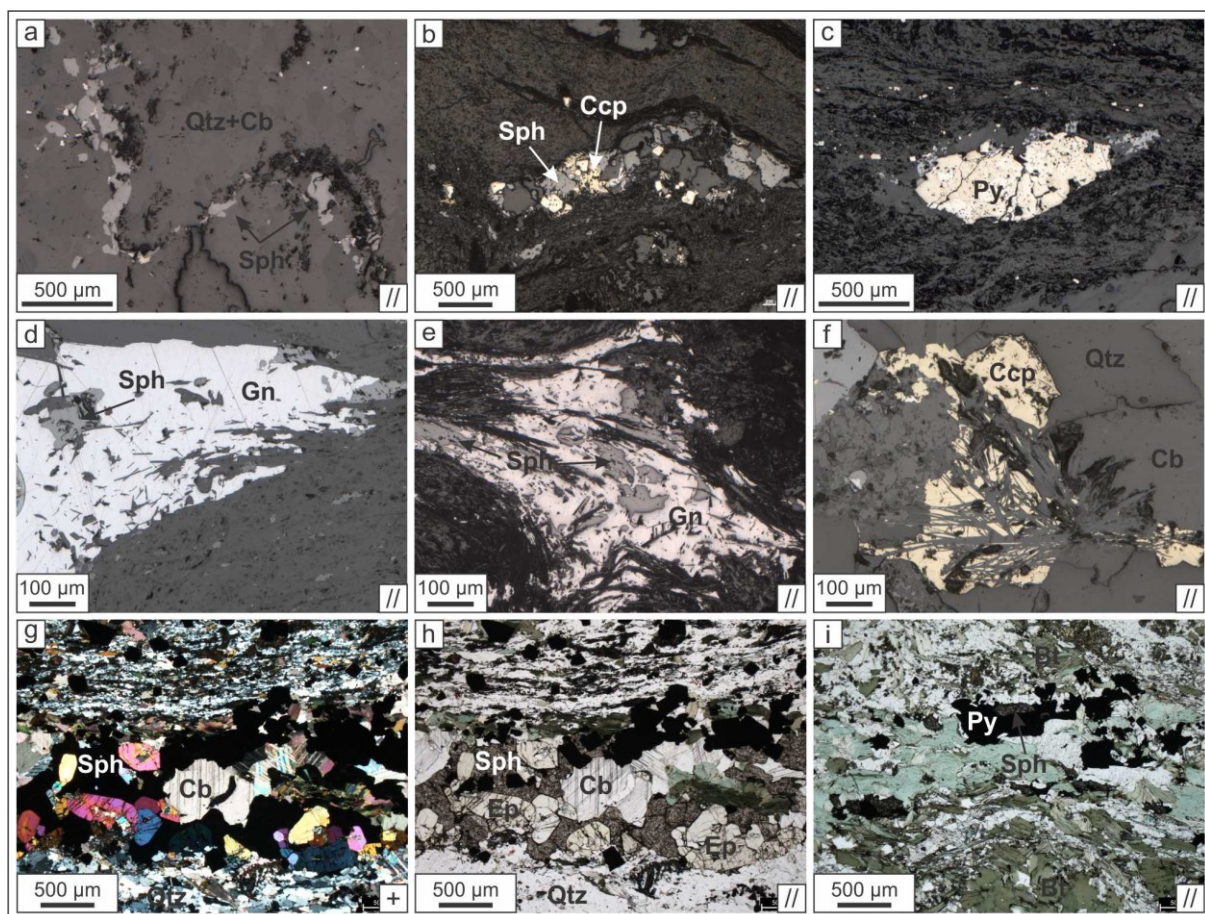
Slika 20: Makroskopske strukture povezane z mineralizacijo. (a, b) Večfazno duktilno deformirana kremenovo-karbonatna domena, mineralizirana s sfaleritom in galenitom v filitu; (c, d) mineralizirana kremenovo-karbonatna domena, paralelna s foliacijo ter deformirana na enak način kot obdajajoči filit. Strukturo seka neorudena fragmentirana cona, ki foliacijo zamika za približno 20 mm; (e, f) mineralizirane sfaleritne, halkopiritne, galenitne žilice v duktilno deformiranem zelenem skrilavcu. Žilice sekajo krenulacijski klivaž; (g, h) s sfaleritom in galenitom bogato mineralizirane kremenovo-karbonatne domene, ki so duktilno deformirane v prevrnjene asimetrične gube, mineralizacija je najbogatejša v temenu gube. Mineralizacija v spodnji lečasti kremenovi domeni je le na kontaktu z marmorjem.

Figure 20: Macrostructures related to mineralisation with ore minerals. (a, b) Polyphase ductile deformed quartz-carbonate domain mineralised by sphalerite and galena; (c, d) mineralised quartz-carbonate domain, parallel to foliation and deformed in the same manner as the surrounding rock. The structure is cross-cut by sterile fragmented zone, displacing foliation by approximately 20 mm; (e, f) mineralised sphalerite, chalcopyrite and galena veinlets in ductile deformed greenschist, cross-cutting crenulation cleavage; (g, h) rich sphalerite and galena mineralisation in quartz-carbonate domains, ductile deformed in recumbent asymmetric folds, mineralisation is concentrated within the hinge of the folds. Mineralisation in the lower lenticular quartz domain concentrates along its contact with the surrounding marble.



Slika 21: Nabor značilnih s sulfidi mineraliziranih struktur vidnih na nivoju petrografskega preparata. (a) Večfazno deformirana kremenovo-karbonatna domena, mineralizirana s sfaleritom in galenitom; (b) kremenovo-karbonatna domena deformirana v zaprto izoklinalno gubo; (c) orudena in duktilno deformirana kremenovo-karbonatna domena. Po robovih kremenovo-karbonatnih žil so biotitne obloge kot posledica K-metasomatoze; (d) lečasta kremenovo-karbonatna domena, izolirana budina; (e) mineralizirana filonitna cona.

Figure 21: The assortment of characteristic mineralised structures in petrographic sections. (a) Polyphase deformed quartz-carbonate domain, mineralised by sphalerite and galena; (b) quartz-carbonate domain deformed into the closed isoclinal fold; (c) mineralised ductile deformed quartz-carbonate domain. Biotite along the vein margins indicates K-metasomatism; (d) lenticular quartz-carbonate domain, isolated boudin; (e) mineralised phyllonite zone.



Slika 22: Mikroskopske slike mineraliziranih mikrostruktur. (a) Mineralizacija s sulfidi med plastmi nagubanega marmorja, (b, c) lečaste podolgovate s foliacijo vzporedne kremenovo-karbonatne domene s sulfidi, (d, e) mineralizacija s sulfidi v večfazno deformirani kremenovi žili, (f) sočasno izločanje sintektonskih biotitov-kloritov(?) in rudnih sulfidov – halkopirita in sfalerita v kremenovo-karbonatni žili, (g, h) mineralizacija s sfaleritom v filonitni coni, ki jo spremlja intenzivna K-metasomatoza, karbonatizacija in epidotizacija, (i) intenzivno metasomatsko spremenjena cona mineralizirana s piritom in sfaleritom. Fotografije (a–f) zajete z odsevnostjo in (g–i) s presevnostjo optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

Figure 22: Microphotographs of the mineralized structures. (a) Sulfide mineralization along the bedding planes of folded marble, (b) elongated, quartz-carbonate domains mineralized by sulfides parallel to the foliation, (d, e) sulfide mineralisation in polyphase deformed quartz vein, (f) mineralization by syntectonic biotites-chlorites(?) together with sphalerite and chalcopyrite in quartz-carbonate vein, (g, h) mineralization with sphalerite in a phyllonitic zone, accompanied by intensive K-metasomatism, carbonatisation and epidotisation, (i) zone intensively altered by K-metasomatism and mineralised by pyrite and sphalerite. Photographs (a–f) captured by reflected and (g–i) by transmitted optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

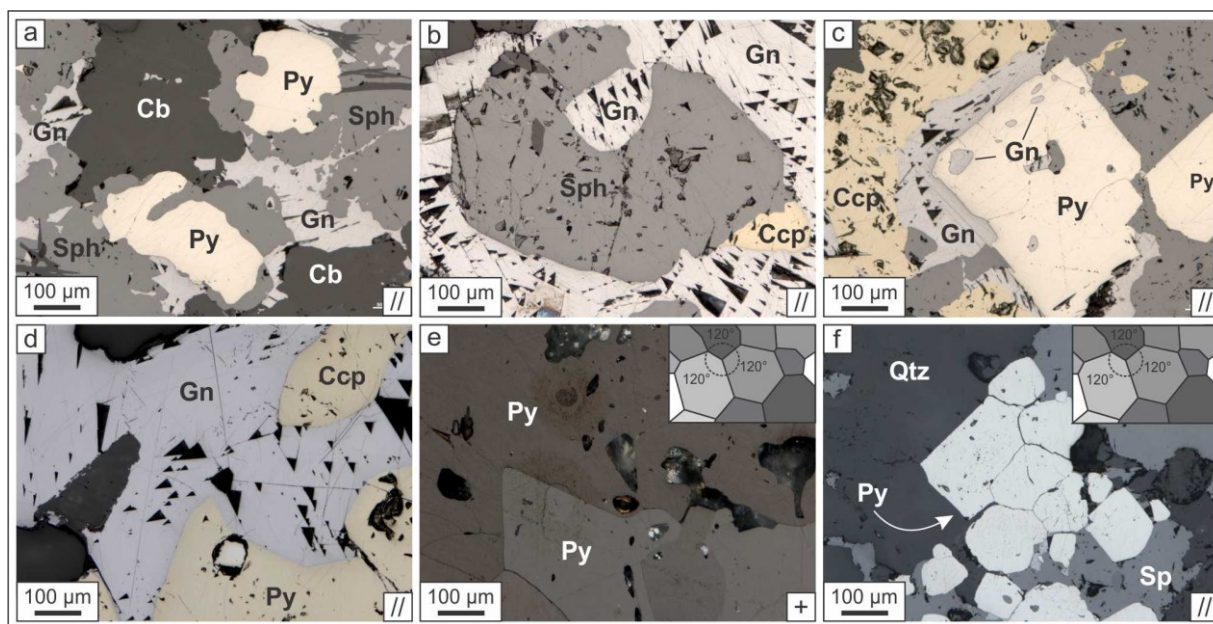
6.2 Mineralna sestava rud

Združba sulfidnih mineralov v mineraliziranih strukturah (žilice, žile in strižne cone) vključuje pirit, sfalerit, galenit, halkopirit in sulfosoli. Akcesorno so prisotni tudi arzenopirit, realgar in avripigment. Jalovski minerali so kalcit, ankerit, kremen in biotit. Mineralna sestava rudonosnih struktur je zelo heterogena, tako iz vidika razmerja med jalovino in rudo, kot tudi glede kvantitativne zastopanosti sulfidnih mineralov. Jalovski minerali predstavljajo od 5–90 % volumna mineraliziranih struktur, preostali volumen je zapolnjen s sulfidi. Najpogostejši sulfid v rudonosnih strukturah je sfalerit, ki zajema od 5–70 % volumna mineraliziranih struktur, sledijo mu galenit ($\approx$ 5–30 %), halkopirit ($\approx$ 5–20 %), pirit (5–20 %) ter sulfosoli, ki predstavljajo do 5 % volumna. Arzenopirit, realgar in avripigment so bili prepoznani le v enem delu in ne predstavljajo pomembnega dela orudenja.

6.3 Rudne teksture

Značilne rudne teksture so predstavljene na Sl. 23–25. Med kovinskimi sulfidi prepoznanimi v pregledanih preparatih sta euhedralna do subhedralna pirit in arzenopirit. Pirit je v rudišču Bašibos najbolj pogosta samostojna sulfidna mineralna faza. V mineraliziranih strukturah, kjer osnovo gradijo sfalerit, galenit in podrejeno halkopirit, skupaj z jalovinskim kremenom, kalcitom, ankeritom in sljudami, pirit le izjemoma razvije popolnoma euhedralne kristalne oblike. Pirit je v združbi z Zn-Pb-Cu sulfidi praviloma subhedralen, z eno, dvema ali tremi delno razvitimi kristalnimi ploskvami. Teksture, ki odražajo nepravilnosti v euhedralnih kubičnih kristalih pirita, so lahko v obliki s sfaleritom, galenitom in halkopiritom zapolnjenih zaobljenih podolgovatih zajed ali zajed v obliki kavljia ali črke L (Sl. 23a–c). Takšne teksture so podobne "karies" teksturi, ki je značilna za nadomeščanje pirita z minerali osnove. Podolgovati, okrogli in elipsasti vključki galenita, sfalerita, halkopirita in mineralov osnove so značilnost piritnih metakristalov (Sl. 23c). Vključki galenita, sfalerita in halkopirita v euhedralnih metakristalih pirita nakazujejo, da so bili sulfidi v kamnini prisotni že pred metamorfno rastjo pirita.

V večjih euhedralnih piritnih metakristalih ali zraščanih piritnih agregatih so sosednja zrna pogosto v medsebojnem kontaktu pod kotom 120° in tvorijo tako imenovano granoblastično poligonalno strukturo. Brez strukturnega jedkanja je mozaično teksturo mogoče opazovati zaradi razlike v kristalni orientaciji posameznih zrn na osnovi optične anizotropije (Sl. 23e, f). Rudni minerali sfalerit, galenit in halkopirit tvorijo izključno nepravilne ameboidne polimineralne agregate z nazobčanimi medzrnskimi mejami ter številnimi "karies" zajedami ali intergranularne teksture (Sl. 23a, d). Galenit in sfalerit razvijeta dve različni teksturi, za kateri je videti, da sta odvisni od kvantitativne zastopanosti posamezne faze. V primerih, ko je prevladujoč mineral sfalerit, je galenit v obliki majhnih leč in vključkov ob medzrnskih mejah sfalerita (Sl. 23a). V primerih, ko je dominantna faza galenit, sfalerit tvori zrna s korodiranimi okroglimi ali elipsastimi preseki v galenitni osnovi (Sl. 23b).



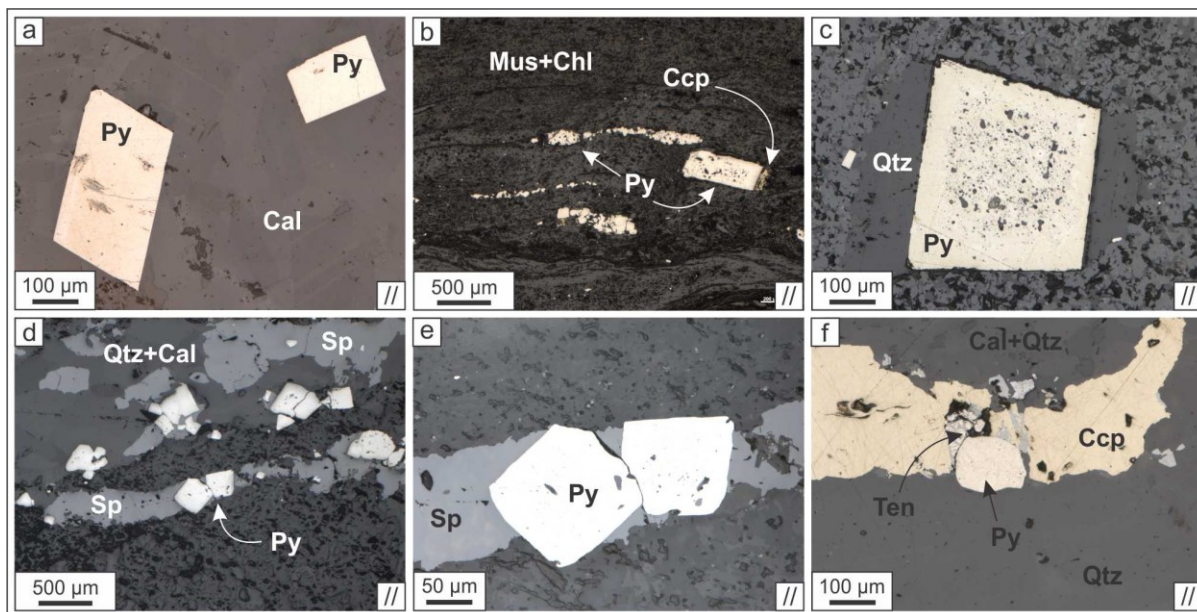
Slika 23: Morfološke in teksturne značilnosti sulfidov iz žil rudišča Bašibos. (a) Pseudoparagenetska in rekristalizirana združba pirita, galenita in sfalerita izkazuje številne zajede in texture podobne "karies" teksturi; (b) rekristalizirana združba galenita, sfalerita in halkopirita. Sfalerit v osnovi iz prevladujočega galenita tvori kroglast agregat (c) euhedralen kristal pirita s kroglastimi do eliptičnimi orientiranimi vzporedno vključki galenita; (d) veliko zrno galenita z zajedami pirita in halkopirita; kristal pirita pri vzporednih (e) in navzkrižnih (f) nikolih nakazuje rekristalizacijo in nastanek poligonalnih sub-zrn, ki se medsebojno stikajo pod kotom 120° . Fotografije zajete z odsežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

Figure 23: Morphological and textural characteristics of vein sulphides from Bashibos deposit. (a) Pseudoparagenetic assemblage of recrystallized pyrite, galena and sphalerite are exhibiting numerous embayments and "caries"-like textures; (b) recrystallized assemblage of galena, sphalerite and chalcopyrite. Sphalerite is forming spherical aggregates in the matrix of dominant galena (c) euhedral crystal of pyrite contains spherical and ellipsoidal inclusions of galena; (d) larger galena grain with embayments of pyrite and chalcopyrite; (e) parallel Nicols and (f) crossed Nicols displays typical recrystallization features with polygonal subgrain formation, that are in triple junction contact. Photographs acquired by reflected optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

Piritna zrna, ki so v skrilavi ali masivni prikamnini in nimajo jasne neposredne genetske povezave z rudnimi žilami in žilicami so euhedralna in velika do 20 mm. Piritni metakristali so v prikamnini pogosto razpotegnjeni, tako da njihov presek ni idealen kvadrat, ki bi ustrezal preseku preproste kocke, temveč pravokotnik. Dolge stranice pravokotnih presekov piritnih kristalov so v skrilavih različnih kamnin poravnane s smerjo glavne foliacije. V masivnih granoblastičnih različnih kamnin, kot so marmoji in metapeščenjaki je orientacija dolgih stranic kristalov običajno manj očitna (Sl. 24a). Na primeru predstavljenem na Sl. 24b, je prikazana razlika v načinu deformacije kremenove žile s piritom in halkopiritom, ki se je pod vplivom napetosti deformirala v budinaž, ter piritnega metakristala, ki tvori s foliacijo vzporedno zrno s presekom pravokotnika. Drug primer texture, ki je tako v silikatno-karbonatni prikamnini kot tudi v mineraliziranih žilah, so veliki, euhedralni do subhedralni razpotegnjeni piritni metakristali (Sl. 24a, b). Njihov presek je lahko podoben deltoidu ali trapezu, ki je z dolgimi osmi poravnan s smerjo foliacije. V drugih primerih so takšna zrna lahko zaobljena in imajo sferični presek. Kristalne ploskve teh porfiroblastov so lahko razvite v celoti, ali pa so delno korodirane (Sl. 23a, c). Piritni porfiroblasti so obdani z napetostnimi sencami, v katerih najdemo jalovinske minerale kremen, kalcita in ankerita, ali bolj plastične sulfide, kot sta galenit in sfalerit (Sl. 24d, e). Nekateri piritni porfiroblasti imajo kremenove napetostne sence, ter vsebujejo vključke mineralov silikatne osnove, kot so muskovit, kloriti, titanit, kremen in mestoma amfiboli (Sl. 24c). V drugih primerih so takšna zrna lahko zaobljena in imajo krožni presek, pogosto pa so ob njih še manjši piritni kristali, ki so lahko delno rekristalizirani. Gre za "durchbewegung" strukturo, ki

nastane pri duktilni strižni deformaciji – rotaciji sulfidnih rud, kjer pride do abrazije oglišč kristalov pirita v osnovi iz sulfidov, ki duktilno tečejo (Sl. 24f) (Vokes, 1969; Kampmann et al., 2018). V primeru, ko je pri deformacijskih pogojih pirit lomen, pride do fragmentacije in rekristalizacije kristalov, vmesne prostore pa zapolnijo bolj plastični sulfidi, na primer sulfosoli (Sl. 24f).

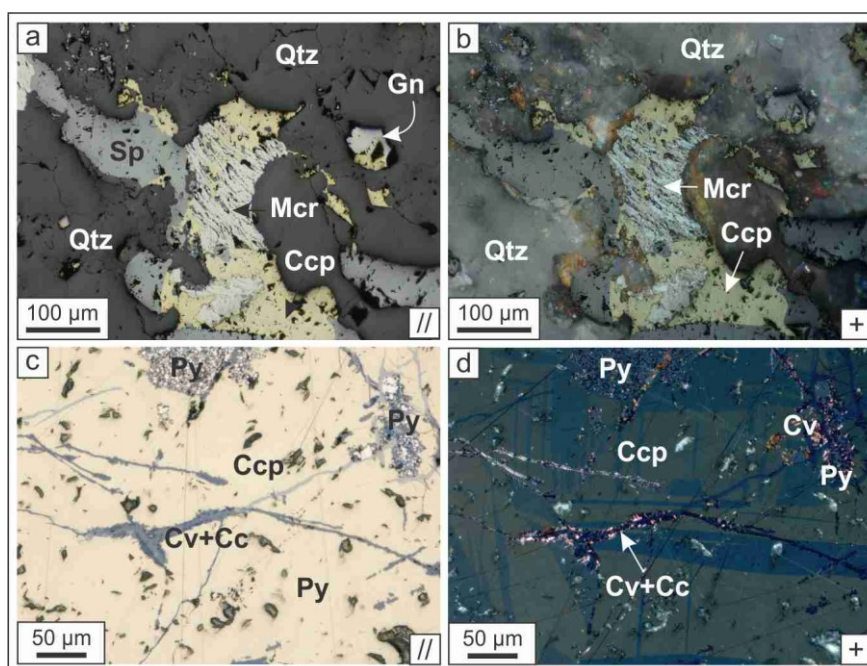
Pirit v kremenovo-karbonatnih žilah je v asociaciji z drugimi rudnimi sulfidi, kot so sfalerit, halkopirit, galenit in sulfosoli, ter jalovinskimi minerali, ki so pretežno kremen, kalcit in ankerit. Pirit, ki je v osnovi iz sulfidov, je praviloma manjši kot v silikatno-karbonatni osnovi, njegovi kristali pa so euhedralni do subhedralni ali sferično zaobljeni. Pirit, ki je v žilah in žilicah kjer je delež jalovinskih mineralov višji, ima praviloma razvite večje in bolj euhedralne kristale z več vključki jalovinskih mineralov. Kristali v teh združbah lahko merijo do 500 µm. Zrna pirita, ki so povezana s tankimi, s foliacijo paralelnimi kremenovo-karbonatnimi žilicami, so najmanjša. Zrna v takšnih strukturah so ali tesno skupaj ali je med njimi krajši razmak. Kljub temu da so kristali v teh strukturah obdani z mehкими in deformabilnimi filosilikati in kremenom, so drugi razmeroma majhni, kar je verjetno posledica zmanjšanja dotoka fluidov vzdolž foliacijskih domen zaradi izločanja mineralov ali prekinjenega dotoka raztopljenih snovi.



Slika 24: Teksturne in morfološke značilnosti sulfidov iz žil in prikamnine. (a) Razpotegnjeni kristali pirita s pravokotnim presekom; (b) razlika v deformaciji, s foliacijo paralelnih žil in piritnih metakristalov; (c) piritni porfiroblast z napetostno senco zapolnjeno s kremenom ter vključki prikamnine; (d, e) piritni porfiroblast s sfaleritom v napetostni senci; (f) zaobljen piritni porfiroblast z "durchbewegung" teksturo. Fotografije zajete z odsevno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli.

Figure 24: Textural and morphological features of sulfides from mineralised veins and host-rock. (a) Elongated pyrite crystals with a rectangular cross-section; (b) difference in deformation style between foliation-parallel veins and pyrite metacrystals; (c) pyrite porphyroblast with quartz-filled pressure shadow and inclusions of host-rock minerals; (d, e) pyrite porphyroblasts with sphalerite strain shadow; (f) rounded pyrite porphyroblasts displaying "durchbewegung" texture. Photographs acquired by reflected optical microscopy. (//) – parallel Nicols.

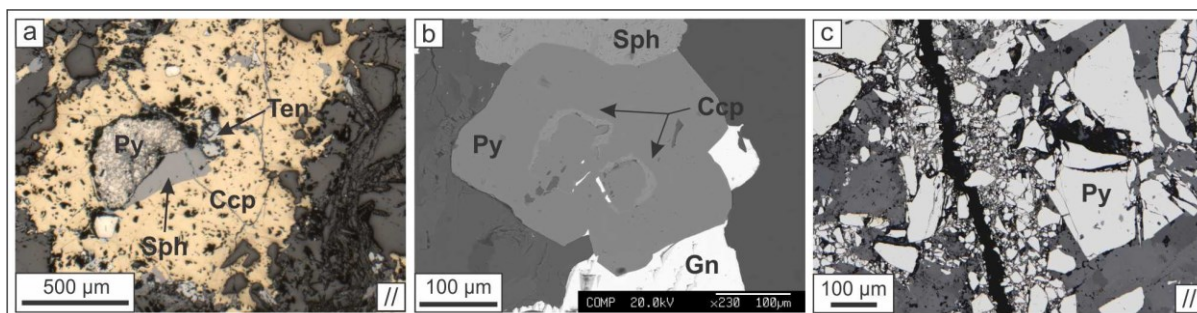
V kremenovo-karbonatnih žilah markazit, mestoma v kombinaciji s piritom in pirotinom, tvori porozne, drobnozrnate letvičaste anhedralne agregate (Sl. 25a). Ti agregati so polikristalni in pri pregledu s prekrizanimi nikoli izkazujejo za markazit značilno modro do rjavo optično anizotropijo (Sl. 25b). Markazitni agregati merijo do nekaj sto mikrometrov. Agregati so pogosto v asociaciji s sfaleritom in halkopiritom, toda ni jasno, ali je markazit s slednjima nadomeščen ali cementiran. Pregled anhedralnih halkopiritnih zrn v nepravilnih ameboidnih polimineralnih agregatih vzdolž lamel parketne teksture izkazuje rumenozeleno do modro optično anizotropijo (Sl. 25c, d).



Slika 25: Primeri piritno-markazitnih agregatov in lamel v halkopiritu. Primer piritno-markazitnega agregata, ki ga cementira ali delno nadomeščata halkopirit in sfalerit; mikroskopska slika zajeta pri (a) vzporednih nikolih in (b) prekržanih nikolih. Halkopirit z lamelami parketne strukture; slika zajeta pri vzporednih (c) in prekržanih (d). Slike zajete z odsežno optično mikroskopijo. (//) – vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

Figure 25: An example of pyrite-marcasite aggregate and lamellae in chalcopyrite. Cemented or partially replaced by chalcopyrite and sphalerite; microphotogram obtained at (a) parallel and (b) crossed nicols. Chalcopyrite with parquette texture lamellae. Photographs acquired by reflected optical microscopy. (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

Poleg pogostih piritnih porfiroblastov, piritno-markazitnih agregatov ter piritnih euhedralnih kristalov v kremenovo-karbonatnih žilah, se lahko pirit v redkih primerih pojavlja tudi kot gobast porozen pirit (Sl. 26a), piritna preraščanja (Sl. 26b) in kataklastično deformiran pirit (Sl. 26c). Gobast porozen pirit je bil prepoznan v enem preiskanem vzorcu, kjer je prevladujoč mineral halkopirit skupaj z minerali sulfosoli in podrejenima sfaleritom in galenitom. Pirit, ki tvori gobaste porozne agregate je fragmentiran, fragmenti in pore pa so cementirani in deloma nadomeščeni s sulfosolmi. Izhodiščna tekstura ni povsem jasna, toda najverjetneje gre za lomno deformacijo euhedralnega piritnega kristala, pod pogoji, pri katerih so se manj kompetentni minerali osnove (sfalerit, galenit in halkopirit), na deformacijo odzvali duktilno. Nekateri kristali euhedralnega pirita imajo z vključki bogato jedro ter čisto obrobo vključkov (Sl. 24c). Od tipičnih piritnih porfiroblastov se razlikujejo po tem, da niso enotni euhedralni kristali, temveč so sestavljeni iz več medsebojno preraščenih kristalov. Na primeru predstavljenem na Sl. 26b je dobro vidna obroba dveh piritnih kristalov, ki sta obdana s cono kombinacije halkopirita in galenita, ter nato zopet obdana s cono pirita. Manj pogosti so euhedralni piritni kristali, ki so deformirani lomno in delno cementirani, najpogosteje s kalcitnim cementom (Sl. 26c).

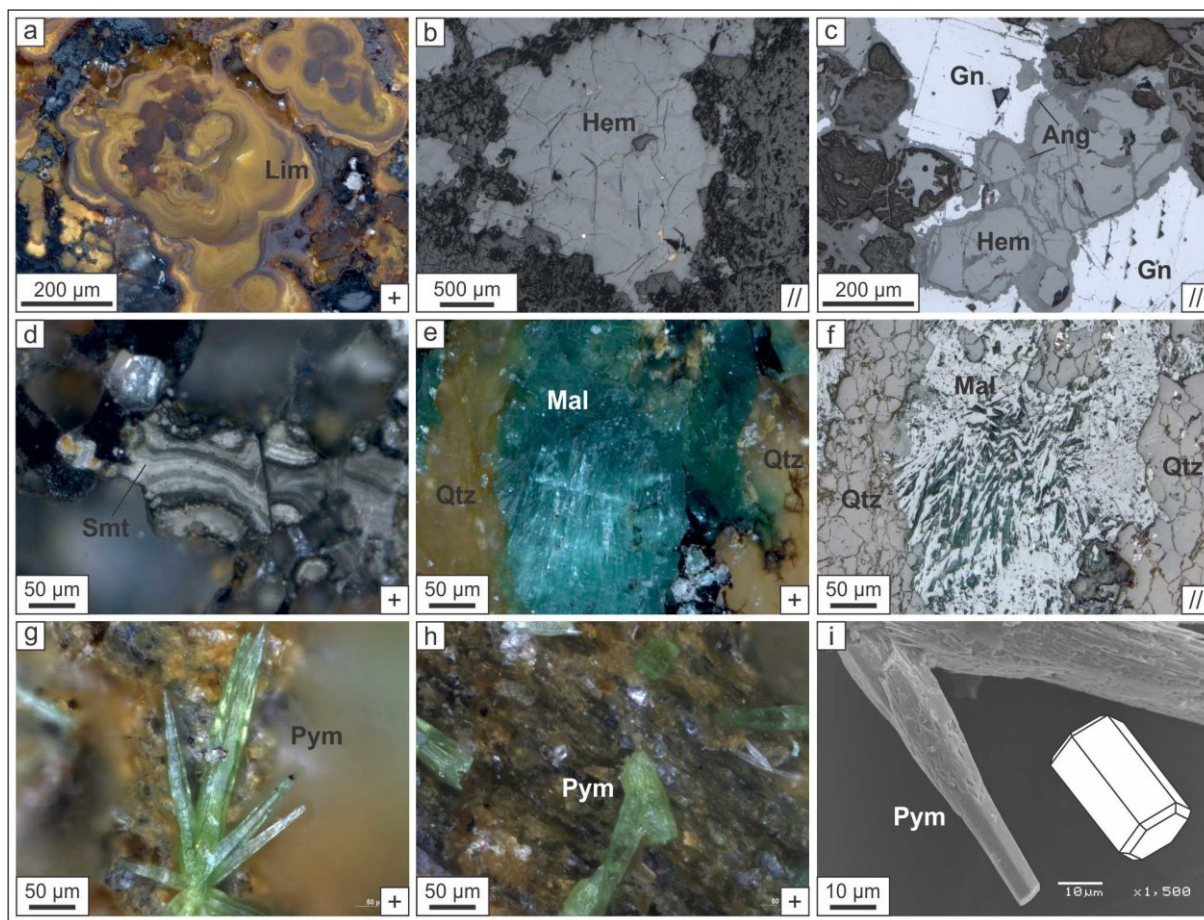


Slika 26: Teksture pirita. (a) Gobast porozen pirit cementiran s sulfosolmi, (b) preraščeni kristali pirita z vmesnimi prirastnicami halkopirita in galenita, (c) kataklastično deformiran pirit. Slike (a, c) sta bili zajeti z odsevno optično mikroskopijo pri vzporednih nikolih (//). Slika (b) je bila zajeta s SEM-BSE.

Figure 26: Pyrite textures. (a) Spongy porous pyrite cemented by sulphosalts, (b) pyrite overgrowths, with intermediate intergrowths of chalcopyrite and galena (c) cataclastic deformed pyrite. Figures (a, c) captured by reflected optical microscopy by parallel Nicols (//). Figure (b) captured by SEM-BSE.

6.4 Preperavanje rudišča

Interakcija površinskih s kisikom bogatih raztopin s sulfidi je povzročila nastanek značilnih oksidacijskih mineralnih združb, ki sem jih na več mestih popisal v profilih jeder (Sl. 27). Najpogostejša mineralna sprememba je oksidacija pirita v železove okside in hidrokside v mešanico mineralov imenovano limonit (Sl. 27a). Oksidacija primarnega pirita je najpogostejša v obliki limonitno-hematitnih psevdomorfov po euhedralnih in subhedralnih zrnih pirita (Sl. 27b). Oksidacijski minerali zrna pirita nadomeščajo v celoti ali le deloma, pogosto kot polkrožne oksidacijske fronte. Pri delni oksidaciji zrn pirita, le-ta v središču vsebujejo reliktni sulfid. Zrna oksidiranega pirita imajo pogosto sferične ali nepravilne vključke sfalerita, galenita in halkopirita, ki so intaktni. Druga oblika degradacije pirita so ritmične skorjaste do natečne teksture limonita, ki so običajno povezane s fragmentiranimi conami. Tovrstne teksture so povezane s supergeno oksidacijo sulfidov, ter njihovim izločanjem v odprtih oksigeniranih conah, kjer reducirano Fe^{2+} železo preide v višje valentno netopno Fe^{3+} ionsko obliko (Sl. 27a). V oksidacijskih conah galenit po robovih agregatov v obliki polkrožnih oksidacijskih front ali vzdolž razpok prehaja v anglezit, redkeje v paličaste kristale ceruzita (Sl. 27c). Sfaleritov oksidacijski produkt, mineral smithsonit tvori značilno ritmično skorjasto do natečno teksturo. Smithsonit sem popisal samo v enem preparatu znotraj manjše močno oksidirane razpoklinske cone brez očitne asociacije s primarnim sfaleritom, tako ni jasno ali gre za preperavanje na mestu ali remobilizacijo pod vplivom površinskih vod (Sl. 27d). Oksidacija halkopirita je povezana z nastankom skorjastih natečnih ali igličastih radialno žarkovitih tekstur malahita in redkeje azurita (Sl. 27e, f). V delih rudišča, kjer je zastajala talna voda, je nastala združba sulfidnih sekundarnih bakrovih mineralov, ki vključuje covellin in halkozin. Slednja sta na robovih halkopiritnih zrn, ali pa v njih zapolnjujeta odprte razpoke. V enem delu rudišča sem v mlajših delno zapolnjenih razpokah določil mineral avripigment, ki nastaja s preperavanjem realgarja ali arzenopirita. V nekaterih delih je covellin izločen v odprtih razpokah brez očitne povezave z mineraliziranimi kremenovo-karbonatnimi žilicami, kar nakazuje na morebitno supergeno obogatitev z bakrom. Mineraloška posebnost večjih fragmentiranih con je mineral piromorfit (Sl. 27g–i). Piromorfit je razvit kot značilno zeleni, euhedralni kristali, ki so v obliki preprostih heksagonalnih prizem ali v obliki podolgovatih igličastih kristalov. Pregled z elektronskim mikroskopom kaže, da so igličasti kristali heksagonalne prizme, pri katerih so terminalne ploskve pinakoida {001} modificirane z {111} ploskvami heksagonalne piramide (Sl. 27i).



Slika 27: Minerali supergene mineralizacije v oksidiranih conah rudišča Bašibos. Najpogostejša sprememba je limonitizacija, ki se lahko kaže kot (a) nastanek limonitnih skorij ter kot (b, c) psevdomorfoza železovega oksida (hematita) po primarnem sulfidu; (c) galenit je v supergenih conah nadomeščen z anglezitom; (d) ritmične smithsonitne skorje; (e, f) igličasti, radialno žarkovititi kristali malahita; (g, h i) piromorfit je redek mineral porušenih con. (//) – vzporedni nikoli; (+) prekržani nikoli. Slike (a–h) so zajete z optičnim mikroskopom pri odsevnih svetlobi. Posnetek (i) je zajet s SEM-SE.

Figure 27: Mineral assemblage of supergene oxidised zones of Bashibos deposit. Most common alteration is limonitization, which can be manifested as limonite crusts (a) and pseudomorphs of iron oxides (hematite) over primary sulfides (b, c); (c) galena is most commonly altered to anglesite; (d) rhythmic smithsonite crusts; (e, f) accicular radial crystal aggregates of malachite; (g, h, i) pyromorphite is a rare mineral found in fragmented zones. (//) – parallel Nicols; (+) crossed Nicols. Figures (a–h) captured by reflected optical microscopy. Image (i) was captured by SEM-SE.

6.5 Porazdelitev kovin v jedrih vrtin

Vsebnost in porazdelitve Zn, Pb, Cu in As v globinskih profilih obravnavanih vrtin so grafično predstavljene na Sl. 28–30. Statistični parametri razširjenega nabora elementov, vključujoč Zn, Pb, Cu, As, Cd, Sb, Ga, In, Ag, Tl, Ba in Mn so podani v Preglednicah 2–4. Iz globinskih profilov porazdelitve kovin (Sl. 28–30) je razvidno, da mineralizacija ni vezana na specifično plast in ne izkazuje kontinuitete mineraliziranih con med vrtinami od severa proti jugu (PD-11 → PD-15). Iz profilov vertikalne porazdelitve elementov je moč opaziti trend, ki kaže na odvisnost vsebnosti kovin od prevladujočega litološkega tipa v segmentu jedra. Segmenti jeder z zelo visokimi vsebnostmi kovin ($\approx 1\%$) so vezani na odseke, kjer prevladujejo drobnozrnate s filosilikati bogate, lepidoblastične kamnine, ki se v zaporedju v manjši meri izmenjujejo s plastmi marmorjev. Povišane vsebnosti kovin so redko povezane s segmenti jeder, kjer so prevladujoč litološki tip marmorji in amfibolit. Odsotnost ali relativno nižja vsebnost kovin v teh segmentih je najverjetneje povezana z njihovimi reološkimi lastnostmi, saj so ti kamninski tipi tekom dinamične metamorfoze kompetentnejši in ne omogočajo nastanka struktur z visokim pretokom fluidov. Vsebnost kovin v vrtinah PD-11 (105 m) in PD-15

(81,7 m) kaže na to, da vrtini nista prevrtali skozi celotno mineralizirano cono, saj je vsebnost kovin na dnu teh vrtin še vedno v redu velikosti približno 1000 mg kg^{-1} . Vrtina PD-13 je prevrtala celotno rudno telo, na kar kaže zmanjšanje koncentracije kovin v globini 74 m na vrednost $\leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$. To opažanje kaže na to, da je zaporedje rudišča najverjetneje proti SV vpadajoča antiformalna struktura.

6.5.1 Vrtina PD-11

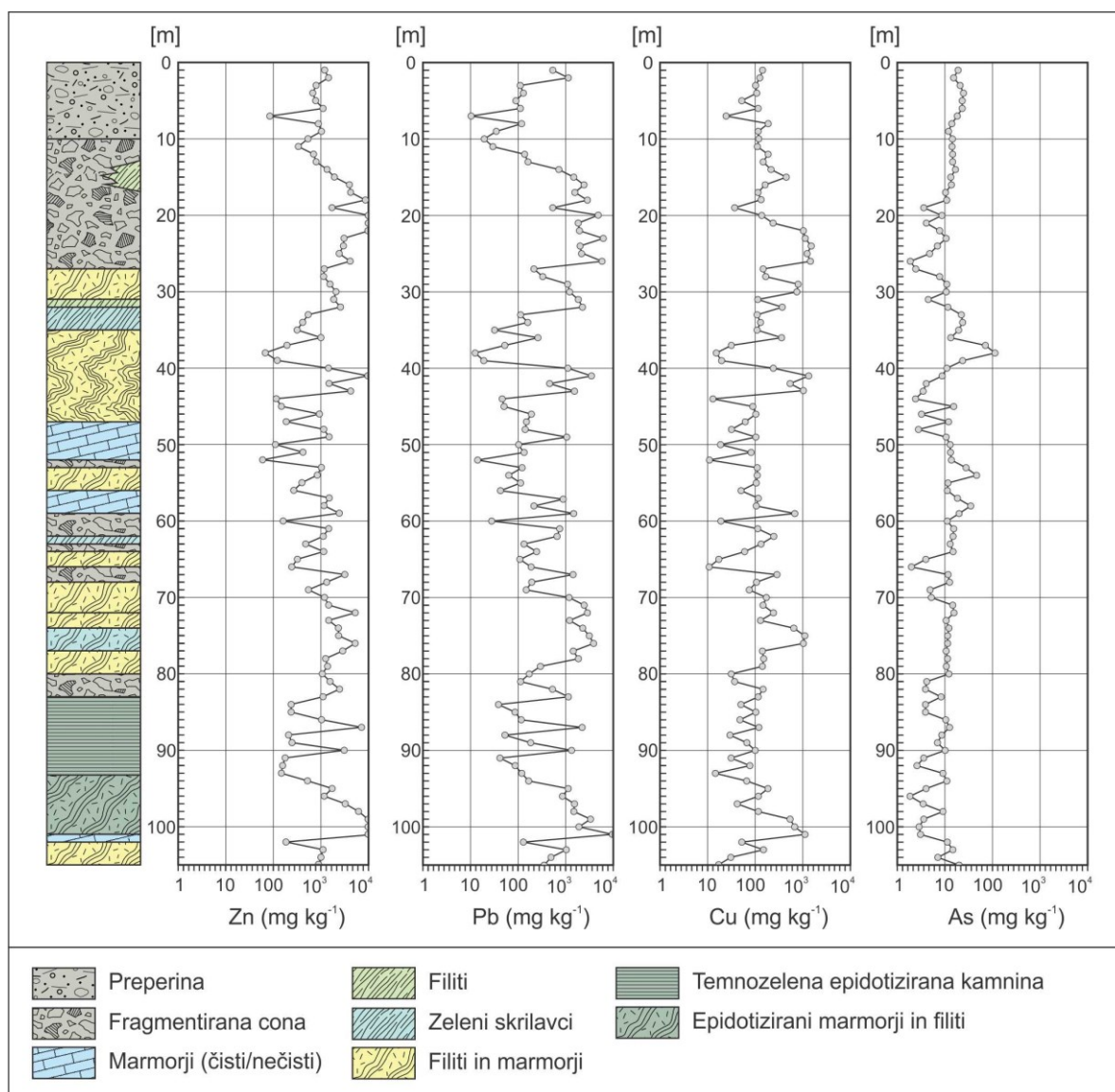
Vsebnosti kovin iz analiziranih homogeniziranih metrskih segmentov jedra vrtine so grafično predstavljene na Sl. 28. Na diagramu je prikazana vsebnost kovin Zn, Pb, Cu in As. Za vrtino PD-11 smo analizirali 105 vzorcev. Statistični parametri vsebnosti elementov so predstavljeni v Preglednici 2.

Vsebnosti Zn v vrtini PD-11 so v razponu med $80,20\text{--}10000 \text{ mg kg}^{-1}$ s povprečno vsebnostjo 2817 mg kg^{-1} . Vsebnost Zn v analiziranih segmentih jedra preseže koncentracijo 1 % v segmentu jedra od 17–22 m, v globini 41 m ter od 99–101 m globine dalje. Vsebnosti Pb so v razponu med $10,67\text{--}10000 \text{ mg kg}^{-1}$ s povprečno vsebnostjo $1622,55 \text{ mg kg}^{-1}$. Vsebnost svinca preseže 1 % med 100–101 m. Krivulja vsebnosti Cu v vrtini PD-11 kaže manjša nihanja. Vsebnost Cu je med $13,10\text{--}2602,40 \text{ mg kg}^{-1}$ s povprečno vrednostjo $356,93 \text{ mg kg}^{-1}$. Vsebnost As je med $3,40\text{--}149,10 \text{ mg kg}^{-1}$ s povprečno vsebnostjo $19,97 \text{ mg kg}^{-1}$. Elementi, kot so Cd, Sb, Ga in Tl, kažejo le manjše pozitivne odklone vrednosti koncentracij, ki so v vseh primerih povezane z mineralizacijo z rudnimi sulfidi. Vrednost Zn+Pb je v razponu med $103\text{--}20000 \text{ mg kg}^{-1}$, v povprečju 4440 mg kg^{-1} , kar ustreza 0,44 ut. %. Vsebnost Ba je med $103\text{--}5224 \text{ mg kg}^{-1}$, povprečno 859 mg kg^{-1} . Vsebnost Mn je med $600\text{--}4794 \text{ mg kg}^{-1}$, povprečno 2125 mg kg^{-1} .

Preglednica 2: Statistični parametri in vsebnost kovin v profilu vrtine PD-11.

Table 2: Statistical parameters and metal concentrations in down-hole profile of PD-11 borehole.

PD-11	[mg kg^{-1}]	Zn	Pb	Cu	As	Cd	Sb	Ga
	Min.	80,20	10,67	13,10	3,40	0,11	0,43	4,86
	Max.	>10000	>10000	2602,40	149,10	76,78	18,45	27,10
	Aritmetična sredina	2817,89	1622,25	356,93	19,97	8,86	1,84	17,71
	Mediana	16383	518,40	154,30	13,90	4,61	1,62	18,00
	Std. odkl.	2280	1970	496,71	19,53	11,46	1,83	5,37
PD-11	[mg kg^{-1}]	In	Ag	Tl	Ba	Mn	Zn+Pb	
	Min.	0,01	0,00	0,28	103	600	103	
	Max.	0,16	10,76	3,17	5224	4794	>20000	
	Aritmetična sredina	0,06	1,14	1,26	859	2125	4440	
	Mediana	0,06	0,60	1,27	819	2151	2274	
	Std. odkl.	0,03	1534	0,48	555,30	883,64	4824	



Slika 28: Vertikalna variabilnost vsebnosti kovin Zn, Pb, Cu in As v profilu jedra vrtine PD-11.

Figure 28: Vertical variability and metal concentrations of Zn, Pb, Cu and As in the borehole PD-11 profile.

6.5.2 Vrtina PD-13

Vsebnosti kovin iz analiziranih homogeniziranih metrskih segmentov jedra vrtine so grafično predstavljene na Sl. 29. V diagramu je grafično prikazana vsebnost kovin Zn, Pb, Cu in As. Za vrtino PD-13 smo analizirali 121 vzorcev. Statistični parametri vsebnosti elementov so predstavljeni v Preglednici 3.

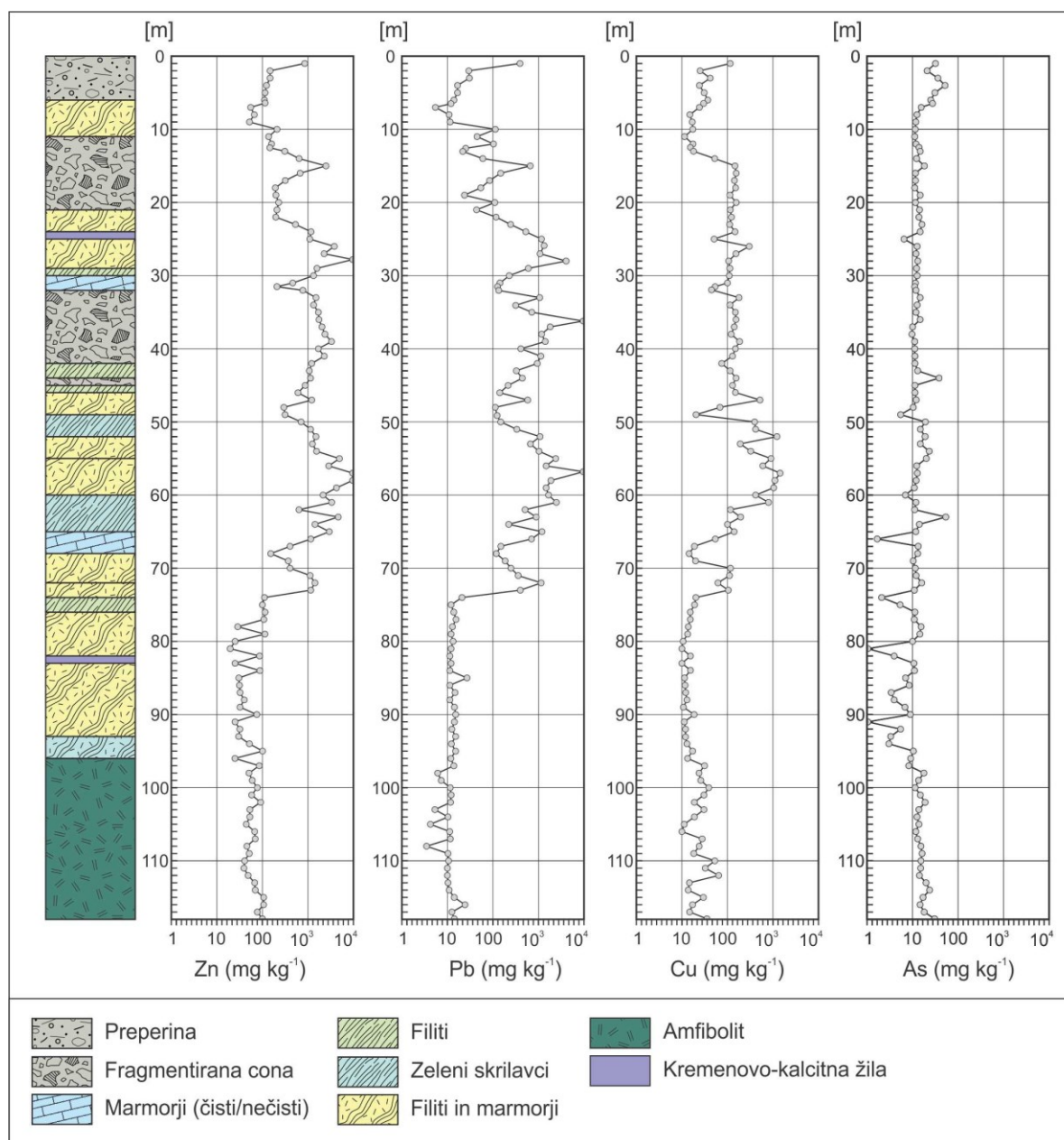
Vsebnosti Zn v vrtini PD-13 so v razponu med 37,10–10000 mg kg⁻¹ s povprečno vsebnostjo 1433,55 mg kg⁻¹. Vsebnost Zn v analiziranih segmentih jedra preseže koncentracijo 1 % v segmentu jedra od 17–22 m, v globini 41 m ter od 99–101 m globine dalje. Vsebnosti Pb so v razponu med 6,00–10000 mg kg⁻¹ s povprečno vsebnostjo 740 mg kg⁻¹. Vsebnost svinca preseže 1 % med 100–101 m. Krivulja vsebnosti Cu v vrtini PD-13 kaže manjša nihanja. Vsebnost Cu je med 10,10 in 2400 mg kg⁻¹ s povprečno vrednostjo 200 mg kg⁻¹. Vsebnost As je med 1,60–76,80 mg kg⁻¹ s povprečno vsebnostjo 21,70 mg kg⁻¹. Elementi, kot so Cd, Sb, Ga in Tl, kažejo le manjše pozitivne odklone vrednosti koncentracij, ki so v vseh primerih povezane z mineralizacijo z rudnimi sulfidi. Vrednost Zn+Pb je v razponu med 0–20000 mg kg⁻¹, v povprečju 2150 mg kg⁻¹, kar ustreza 0,21 ut. %.

Vsebnost Ba je med 19–5120 mg kg⁻¹, povprečno 715 mg kg⁻¹. Vsebnost Mn je med 387–6350 mg kg⁻¹, povprečno 1450 mg kg⁻¹.

Preglednica 3: Statistični parametri in vsebnost kovin v profilu vrtine PD-13.

Table 3: Statistical parameters and metal concentrations in down-hole profile of PD-13 borehole.

PD-13	[mg kg ⁻¹]	Zn	Pb	Cu	As	Cd	Sb	Ga
	Min.	37,10	6,00	10,10	1,60	0,03	0,10	3,80
	Max.	>10000	>10000	2400	76,80	102	9,45	29,00
	Aritmetična sredina	1430	740	200	21,70	4,50	1,40	16,75
	Mediana	375	80,46	68,90	18,70	1,00	0,90	16,00
	Std. odkl.	2216	1626	345,99	14,08	11,41	1,56	5,78
PD-13	[mg kg ⁻¹]	In	Ag	Tl	Ba	Mn	Zn+Pb	
	Min	0,01	0,03	0,05	19	387	0,00	
	Max	0,18	9,70	2,25	5120	6350	>20000	
	Aritmetična sredina	0,06	0,70	0,90	715	1450	2150	
	Mediana	0,05	0,24	1,00	635	1280	505	
	Std. odkl.	0,02	1312	0,52	682,99	922,15	3617	



Slika 29: Vertikalna variabilnost vsebnosti kovin Zn, Pb, Cu in As v profilu jedra vrtine PD-13.

Figure 29: Statistical parameters and metal concentrations of Zn, Pb, Cu and As in down-hole profile of PD-11 borehole.

6.5.3 Vrtina PD-15

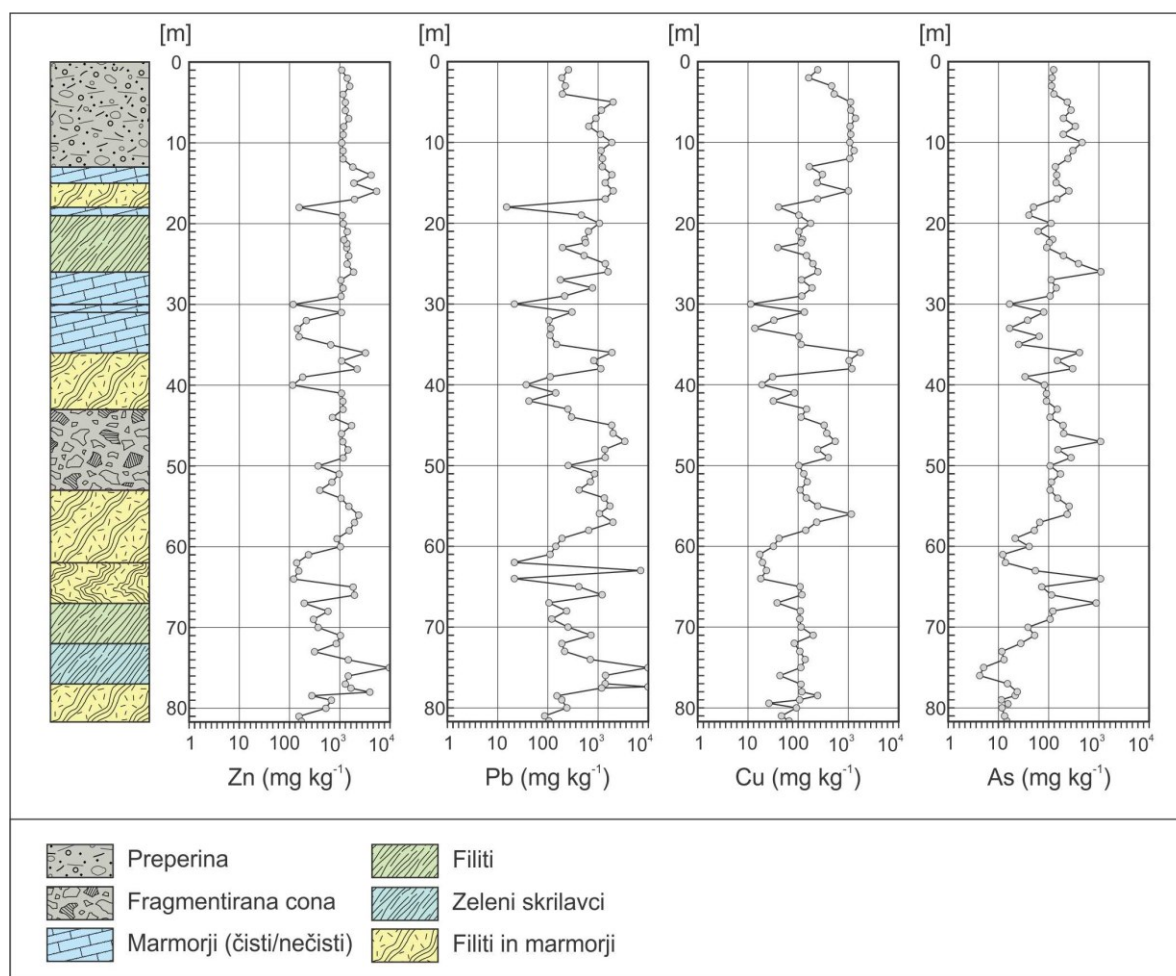
Vsebnosti kovin iz analiziranih homogeniziranih metrskih segmentov jedra vrtine so grafično predstavljene na Sl. 30. V diagramu je grafično prikazana vsebnost kovin Zn, Pb, Cu in As. Za vrtino PD-15 smo analizirali 85 vzorcev. Statistični parametri vsebnosti elementov so predstavljeni v Preglednici 4.

Vsebnosti Zn v vrtini PD-15 so v razponu med 159–10000 mg kg⁻¹ s povprečno vsebnostjo 1930 mg kg⁻¹. Vsebnost Zn v analiziranih segmentih jedra preseže koncentracijo 1 % v segmentu jedra od 74–75 m. Vsebnosti Pb so v razponu med 26,75–10000 mg kg⁻¹ s povprečno vsebnostjo 1380 mg kg⁻¹. Vsebnost svinca preseže 1 % med 74–75 m in od 77–78 m dalje. Krivulja vsebnosti Cu v vrtini PD-15 kaže manjša nihanja, ki splošno sovpadajo s trendi Zn in Pb. Vsebnost Cu je med 15,40–3040 mg kg⁻¹ s povprečno vrednostjo 430 mg kg⁻¹. Vsebnost As je med 6,70–1160 mg kg⁻¹ s povprečno vsebnostjo 230 mg kg⁻¹. Elementi, kot so Cd, Sb, Ga in Tl, kažejo le manjše pozitivne odklone vrednosti koncentracij, ki so v vseh primerih povezane z mineralizacijo z rudnimi sulfidi. Vrednosti Zn+Pb je v razponu med 210–20000 mg kg⁻¹, v povprečju 3300 mg kg⁻¹, kar ustreza 0,33 ut. %. Vsebnost Ba je med 275–6910 mg kg⁻¹, povprečno 1070 mg kg⁻¹. Vsebnost Mn je med 820–4270 mg kg⁻¹, povprečno 2150 mg kg⁻¹.

Preglednica 4: Statistični parametri in vsebnost kovin v profilu vrtine PD-15.

Table 4: Statistical parameters and metal concentrations in down-hole profile of PD-15 borehole.

PD-15	[mg kg ⁻¹]	Zn	Pb	Cu	As	Cd	Sb	Ga
	Min.	159	26,75	15,40	6,70	0,24	0,68	6,40
	Max.	>10000	>10000	3040	1160	125	57,40	27,30
	Aritmetična sredina	1930	1380	430	230	11,40	5,60	16,40
	Mediana	1500	780	190	130	6,30	3,00	16,30
	Std. odkl.	1750	1807	557,10	256,30	16,06	8,25	
PD-15	[mg kg ⁻¹]	In	Ag	Tl	Ba	Mn	Zn+Pb	
	Min.	0,01	0,03	0,30	275	820	210	
	Max.	0,15	9,75	2,80	6910	4270	>20000	
	Aritmetična sredina	0,05	1,35	1,20	1070	2150	3300	
	Mediana	0,05	0,85	1,20	800	2020	2600	
	Std. odkl.	0,02	1647	0,51	953,27	727,47	3321	



Slika 30: Vertikalna variabilnost vsebnosti kovin Zn, Pb, Cu in As v profilu jedra vrtine PD-15.

Figure 30: Vertical variability and metal concentrations of Zn, Pb, Cu and As in the borehole PD-15 profile.

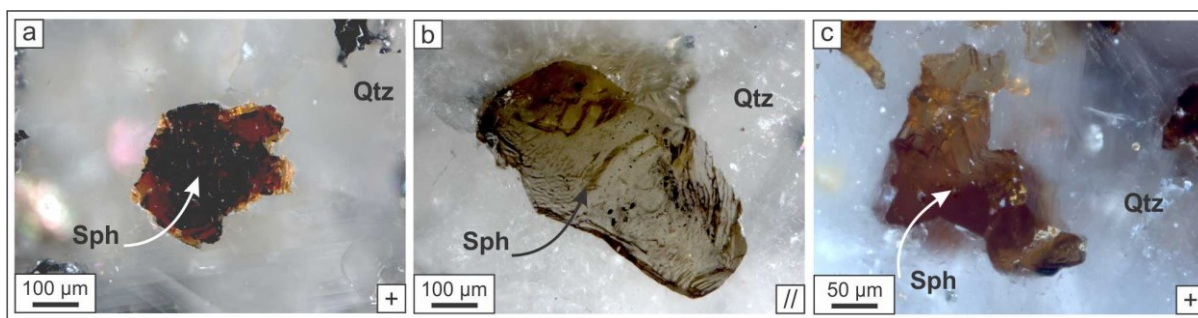
6.6 Vključki v rudnih sulfidih

Glavni sulfidi, ki so v mineraliziranih conah so homogeni. Elektronsko mikroskopijo sem poleg ugotavljanja kemijskih heterogenosti uporabil tudi za identifikacijo mikroskopskih vključkov, ki bi lahko vplivali na rezultate točkovnih analiz z elektronsko mikrosondo. Mineralna sestava vključkov je zelo različna med mineralnimi fazami. Med vsemi preiskovanimi fazami vsebuje pirit največ vključkov. Vključki v piritu so raznovrstni ter so lahko zrna jalovinskih kamninotvornih mineralov ali sulfidov. Med jalovinskimi minerali je najbolj pogost vključek v piritu kremen, ki mu sledijo filosilikatni minerali kloritove skupine in muskovit ter redkeje titanit. Sulfidne vključke predstavljajo sfalerit, halkopirit in galenit. V sfaleritu nisem v nobenem primeru opazil vključkov jalovinskih mineralov, pogosto pa vključuje galenit in halkopirit. Halkopirit je lahko prisoten kot samostojen sferičen agregat ali v enem primeru v obliki kristalografsko definiranih linijskih postrojitev imenovanih halkopiritna bolezen. V mineralih sulfosoli nisem opazil vključkov v nobenem vzorcu.

6.7 Mikrokemična sestava rudnih mineralov

6.7.1 Sfalerit

Vzorci, ki vsebujejo sfalerit sem pred analizo z elektronsko mikrosondo pregledal z optično odsevno mikroskopijo ter jih na podlagi barve razvrstil v vzorce z rdečim ter vzorce z zeleno-rumenim sfaleritom (Sl. 31a–c).



Slika 31: Barvni različki sfalerita iz rudišča Bašibos; (a) rdeč, (b) zeleno-rumen in (c) oranžen sfalerit.

Figure 31: Sphalerite colour varieties from the Bashibos deposit; (a) red, (b) yellow-green and (c) orange sphalerite.

Rdeč sfalerit

Z elektronsko mikrosondo sem analiziral štiri vzorce, ki vsebujejo rdeč različek sfalerita: 11_4270, 15_1, 15_6460 ter 11_4093.

Povprečne vrednosti in minimalne ter maksimalne vrednosti posameznih elementov v analiziranih vzorcih rdečega sfalerita so podane v Preglednici 5. Povprečne vrednosti dveh najpomembnejših glavnih elementov v sfaleritu, Zn in S, so skozi celoten set meritev razmeroma konstantne. Vsebnost Zn od idealne sestave 64,04 ut. % odstopa v okviru približno ± 5 ut. %, medtem ko so vsebnosti S v sfaleritu podobne idealni sestavi 33 ut. %. Mediana za Zn v setu meritev znaša 60,61 ut. % z najnižjo vrednostjo pri 58,65 ut. % v vzorcu 15_1 ter najvišjo vrednostjo 61,89 ut. % v vzorcu 11_4270. Mediana za žveplo znaša 33,46 ut. %, z najnižjo vrednostjo 32,32 ut. % v vzorcu 15_6460 ter najvišjo vrednostjo 34,14 ut. % v vzorcu 11_4270.

Najobilnejša sledna elementa v rdečem različku sfalerita sta železo in kadmij. Podobno kot pri glavnih elementih, so tudi vsebnosti Fe in Cd v celotnem setu meritev razmeroma konstantne. Mediana izmerjenih vrednost Fe v vzorcih sfalerita znaša 5,70 ut. %, z najnižjo vrednostjo 4,72 ut. % v vzorcu 15_6460 ter najvišjo vrednostjo 6,69 ut. % v vzorcu 15_1. Mediana za Cd v rdečem sfaleritu znaša 995 mg kg⁻¹, z najvišjo vrednostjo 2310 mg kg⁻¹ v vzorcu 15_1. Vsebnosti Cu in Bi, so nizke, blizu ali pod mejo določljivosti metode. Najvišje vsebnosti Cu v rdečem različku sfalerita so bile izmerjene v vzorcu 15_1, in sicer 2310 mg kg⁻¹. Najvišja izmerjena vsebnost Bi je bila 870 mg kg⁻¹, prav tako v vzorcu 15_1.

Preglednica 5: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov rdečih različkov sfalerita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg⁻¹, preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.

Table 5: Statistical parameters and major and trace elements composition of the red variety of sphalerite from Bashibos ore deposit. The values of elements marked with "*" are in mg kg⁻¹ others are in wt. %. "N" represents the number of analyses above the detection limit, while "n" marks the total number of analyses.

Rdeč sfalerit		Zn	S	Fe	Cd*	Cu*	Bi*
(n=102)	N	102	102	102	102	5	5
	Min.	58,65	32,32	4,72	300	440	620
	Max.	61,89	34,14	6,69	2310	2310	870
	Mediana	60,61	33,46	5,70	995	660	790
	S.D.	0,61	0,39	0,50	505,95	708,23	86,49

Zeleno-rumen sfalerit

Z elektronsko mikrosondo sem analiziral naslednje preparate, ki vsebujejo zeleno-rumen različek sfalerita: 11_9870a, 13_10057, 15_3466, 15_2885, 15_8 ter 11_9870b.

Povprečne vrednosti in minimalne ter maksimalne vrednosti posameznih elementov v analiziranih vzorcih zeleno-rumenega sfalerita so podane v Preglednici 6. Povprečne vrednosti glavnih elementov v zeleno-rumenem različku sfalerita so skozi celoten set meritev razmeroma konstantne. Vsebnost Zn je v zeleno-rumenih različkih sfalerita za 2–3 ut. % višja od idealne sestave sfalerita, medtem ko je vsebnost S v okviru idealne sestave približno 33 ut. %. Mediana Zn v setu meritev znaša 66,39 ut. % z najnižjo vrednostjo 64,20 ut. % v vzorcu 15_2885, ter najvišjo vrednostjo 68,14 ut. % v vzorcu 13_10057. Mediana vsebnosti S je 33,37 ut. %, z najnižjo izmerjeno vrednostjo 32,72 ut. % v vzorcu 13_1005, ter najvišjo izmerjeno vsebnostjo 34,00 ut. % v vzorcu 11_9870b.

Najobilnejša sledna elementa v zeleno-rumenem različku sfalerita sta Fe in Cd. Vsebnosti železa so v primerjavi z rdečim različkom pomembno manjše. Vsebnost železa v rdečem sfaleritu je med 4,72 in 6,69 ut. %, medtem ko je mediana vsebnosti železa v zeleno-rumenem sfaleritu 0,75 ut. % z najnižjo izmerjeno vsebnostjo 0,28 ut. % v vzorcu 15_8, ter najvišjo izmerjeno vrednostjo 1,99 ut. % v vzorcu 11_9870a. Mediana vsebnosti Cd v zeleno-rumenih sfaleritih znaša 840 mg kg⁻¹. Najnižja izmerjena vsebnost Cd znaša 210 mg kg⁻¹ v vzorcu 11_9870a, najvišja vsebnost pa je bila izmerjena v 15_2885 s 1800 mg kg⁻¹. Vsebnosti Cu in Bi so praviloma pod ali blizu meje določljivosti, povišane vrednosti so bile izmerjene le v nekaterih točkah. Mediana vsebnosti Cu v rumeno-zelenem sfaleritu je 870 mg kg⁻¹. Najvišja vsebnost Cu v sfaleritu, 5260 mg kg⁻¹, je bila izmerjena v vzorcu 11_9870b. Mediana vsebnosti Bi znaša 905 mg kg⁻¹. Najvišja vsebnost 1080 mg kg⁻¹ je bila izmerjena v vzorcu 11_9870b.

Preglednica 6: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov zeleno-rumenih različkov sfalerita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg⁻¹, preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.

Table 6: Statistical parameters and major and trace elements composition of the yellowish-green variety of sphalerite from Bashibos ore deposit. The values of elements marked with "*" are in mg kg⁻¹ others are in wt. %. "N" represents the number of analyses above the detection limit, while "n" marks the total number of analyses.

Zelen sfalerit (n=159)		Zn	S	Fe	Cd*	Cu*	Bi*
	N	159	159	159	158	11	2
	Min.	64,20	32,72	0,28	210	330	730
	Max.	68,14	34,00	1,99	1800	5260	1080
	Mediana	66,39	33,37	0,75	840	870	905
	S.D.	0,66	0,23	0,36	292,69	1479,76	175

Oranžen sfalerit

Z elektronsko mikrosondo sem v seriji analiz rdečega sfalerita analiziral preparat 11_4777, ki vsebuje sfalerit, ki je po elementni sestavi vmesne sestave med rdečim in zeleno-rumenim sfaleritom, ter ima v primerjavi z rdečim in zeleno-rumenim sfaleritom močno povišano vsebnost Cd.

Povprečne vrednosti in minimalne ter maksimalne vrednosti posameznih elementov v analiziranih vzorcih oranžnega sfalerita so podane v Preglednici 7. Izmerjene vsebnosti glavnih elementov v sfaleritu iz vzorca 11_4777 kažejo odstopanje od idealne sestave sfalerita z vidika Zn od 1 do 2 ut. %, medtem ko so vsebnosti S v okviru idealnega razmerja. Mediana vrednosti Zn v vzorcu znaša 62,21 ut. %, z najvišjo vrednostjo pri 63,13 ut. % ter najnižjo pri 61,62 ut. %. Mediana vsebnosti žvepla je 33,30 ut. %, z najnižjo vrednostjo 32,37 ut. % in najvišjo vrednostjo 34,05 ut. %. Posebnost tega vzorca je anomalno visoka vsebnost Cd, ki znaša med 2350 in 3130 mg kg⁻¹, z mediano pri 2785 mg kg⁻¹. Baker se v izmerjenih točkah pojavlja lokalno, praviloma pod ali na spodnji meji določljivosti. Najvišja izmerjena vsebnost Cu znaša 1240 mg kg⁻¹.

Porazdelitev slednih elementov med različki sfalerita

Porazdelitev Fe v analiziranih vzorcih je razmeroma homogena in se le malo razlikuje med posameznimi analiziranimi točkami. Vsebnosti Fe v analiziranih vzorcih sfalerita so v razponu med 0,28 ut. % in 6,70 ut. %. Najnižje vsebnosti Fe so bile izmerjene v zeleno-rumenih različkih sfalerita, in sicer od 0,28 ut. % do 2 ut. % z mediano pri 7400 mg kg⁻¹. Nekoliko višje vsebnosti Fe so bile

izmerjene v oranžnih različnih sfalerita, ki so v razponu med 3,10 in 4,00 ut. % z mediano pri 3,50 ut. %. Največ železa vsebujejo rdeči različni sfalerita in sicer od 4,70 do 6,70 ut. %. Mediana vsebnosti Fe v rdečem različku sfalerita je 5,70 ut. %.

Preglednica 7: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov oranžnih različkov sfalerita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg⁻¹, preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.

Table 7: Statistical parameters and major and trace elements composition of the orange variety of sphalerite from Bashibos ore deposit. The values of elements marked with "*" are in mg kg⁻¹ others are in wt. %. "N" represents the number of analyses above the detection limit, while "n" marks the total number of analyses.

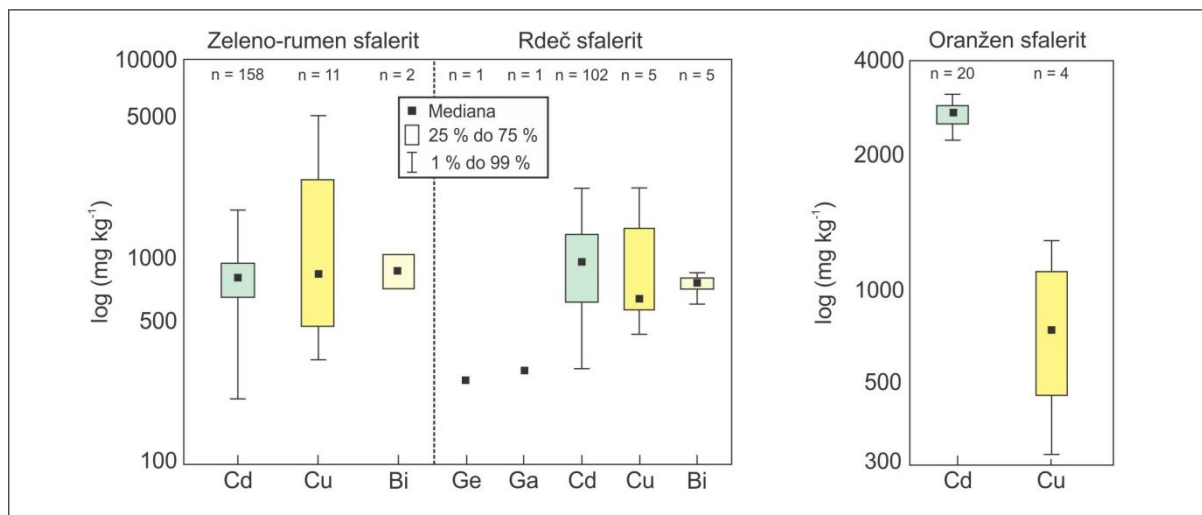
Oranžen sfalerit		Zn	S	Fe	Cd*	Cu*
(n=20)		20	20	20	20	4
	N	20	20	20	20	4
	Min.	61,62	32,37	3,10	2350	320
	Max.	63,13	34,05	4,03	3130	1240
	Mediana	62,21	33,30	3,49	2785	705
	S.D.	0,54	0,34	0,30	205,28	334,24

Kadmij je najobilnejši izmerjen sledni element v analiziranih različnih sfalerita iz rudišča Bašibos. Porazdelitev Cd v analiziranih vzorcih je heterogena ter se lahko pomembno razlikuje že na nivoju posameznega analiziranega zrna (Sl. 32). Pri pregledu vzorcev z vrstičnim elektronskim mikroskopom pri zajemu slike z BSE nisem opazil kemijske heterogenosti v obliki conarnosti, kot tudi ne vključkov Cd mineralov. Izmerjene vsebnosti Cd v analiziranih vzorcih sfalerita so od vrednosti pod mejo določljivosti (150 mg kg⁻¹) do 3100 mg kg⁻¹. Najnižje vsebnosti Cd so bile izmerjene v zeleno-rumenih različnih sfalerita, in sicer od vsebnosti pod mejo določljivosti, pa do 1800 mg kg⁻¹ z mediano pri 840 mg kg⁻¹. Vsebnosti Cd v rdečih različnih sfalerita so nekoliko višje, v razponu med 300 mg kg⁻¹ in 2300 mg kg⁻¹, z mediano pri 1000 mg kg⁻¹. Najvišje izmerjene vsebnosti ima vzorec, ki je vseboval oranžen različek sfalerita, in sicer med 2300 mg kg⁻¹ in 3100 mg kg⁻¹ z mediano pri 2700 mg kg⁻¹.

Baker je v analiziranih vzorcih sfalerita izmerjen redko ter v koncentracijah, ki so blizu ali pod mejo določljivosti uporabljene metode. Porazdelitev Cu je že na nivoju posameznih zrn zelo heterogena (Sl. 32). Izmerjene vsebnosti Cu so od koncentracij pod mejo določljivosti (300 mg kg⁻¹) do 5200 mg kg⁻¹. Vsebnost Cu ima največji razpon v vzorcih zeleno-rumenih različkov, in sicer od vrednosti pod mejo določljivosti do 5200 mg kg⁻¹, z mediano pri 870 mg kg⁻¹. Vsebnost Cu v oranžnem različku sfalerita je od pod mejo določljivosti do 1200 mg kg⁻¹, z mediano pri 700 mg kg⁻¹. Rdeč različek sfalerita vsebuje do 2300 mg kg⁻¹ Cu, z mediano pri 660 mg kg⁻¹.

Porazdelitev vsebnosti bizmuta v analiziranih vzorcih sfalerita je nehomogena, njegova vsebnost je pogosto blizu ali pod mejo določljivosti uporabljene metode (600 mg kg⁻¹). Vsebnost Bi v sfaleritu iz rudišča Bašibos je v razponu od vsebnosti pod mejo določljivosti do 1000 mg kg⁻¹ (Sl. 32). Najvišje vsebnosti Bi so bile izmerjene v zeleno-rumenem različku sfalerita, in sicer 1000 mg kg⁻¹. Mediana vsebnosti Bi v zeleno-rumenem različku sfalerita je 900 mg kg⁻¹. Razpon vsebnosti Bi v rdečem različku sfalerita je od vsebnosti pod mejo določljivosti pa do 870 mg kg⁻¹, z mediano pri 790 mg kg⁻¹. Najnižje vsebnosti Bi sem izmeril v oranžnem sfaleritu, ki so bile v vseh primerih pod mejo določljivosti.

Vsebnosti elementov Ga in Ge so bile v vseh, razen v dveh izmerjenih točkah v rdečem različku sfalerita pod mejo določljivosti metode. Meja določljivosti za Ga je 250 mg kg⁻¹, Meja določljivosti za Ge je 200 mg kg⁻¹. Izmerjena vsebnost Ga je bila v eni točki 290 mg kg⁻¹. Izmerjena vsebnost Ge v eni točki je bila 260 mg kg⁻¹ (Sl. 32).



Slika 32: Diagram »škafila-brki« prikazuje variabilnost vsebnosti slednih elementov v različnih sfalerita.

Figure 32: The »box-whiskers« diagram demonstrating the variability of trace element concentration between different sphalerites.

6.7.2 Galenit

Povprečne vrednosti in minimalne ter maksimalne vrednosti posameznih elementov v analiziranih vzorcih galenita so podane v Preglednici 8. Mediane vsebnosti svinca in žvepla v analiziranem naboru vzorcev so razmeroma konstantne. Vsebnost Pb v galenitu od idealne sestave 86,60 ut. % odstopa v okviru ± 3 ut. %. Vsebnost S od idealne sestave 13,40 ut. % odstopa za približno $\pm 0,5$ ut. %. Mediana vsebnosti Pb v galenitu v naboru meritev znaša 87,20 ut. %. Vsebnosti Pb v galenitu so med 83,75–89,68 ut. %. Mediana vsebnosti S v analiziranem naboru vzorcev galenita znaša 13,34 ut. %, z najnižjo vrednostjo 12,83 ut. % in najvišjo vrednostjo 13,75 ut. %.

Galenit v analiziranem naboru vzorcev je siromašen s slednimi elementi. Z meritvami sem določil vsebnosti Mn, Hg, Sb, Ag in Cu. Razporejenost naštetih slednih elementov je nehomogena že na nivoju posameznega zrna. Zrna ne kažejo očitne conarne razporeditve slednih elementov. Vsebnosti slednih elementov so praviloma blizu ali pod mejo določljivosti uporabljene metode. Najobilnejši sledni element izmerjen v galenitu je Cu. Njegova vsebnost je v razponu od vsebnosti pod mejo določljivosti (310 mg kg^{-1}) do 9390 mg kg^{-1} z mediano pri 1140 mg kg^{-1} . Mediana vsebnosti Hg v analiziranih vzorcih galenita je 470 mg kg^{-1} , z najvišjo izmerjeno vsebnostjo 1240 mg kg^{-1} . Vsebnost Sb so od pod mejo določljivosti (250 mg kg^{-1}) do 1060 mg kg^{-1} z mediano pri 490 mg kg^{-1} . Vsebnost Mn je v razponu od pod mejo določljivosti (150 mg kg^{-1}) do 690 mg kg^{-1} z mediano pri 300 mg kg^{-1} . Srebro je v vsebnostih od pod mejo določljivosti (150 mg kg^{-1}) do 500 mg kg^{-1} , z mediano pri 315 mg kg^{-1} .

Preglednica 8: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov galenita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg^{-1} , preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.

Table 8: Statistical parameters and major and trace elements composition of galena from Bashibos ore deposit. The values of elements marked with "*" are in mg kg^{-1} others are in wt. %. "N" represents the number of analyses above the detection limit, while "n" marks the total number of analyses.

Galenit		Pb	S	Mn*	Hg*	Sb*	Ag*	Cu*
(n=210)	N	210	210	69	85	79	8	17
	Min.	83,75	12,83	150	300	260	190	310
	Max.	89,68	13,75	690	1240	1060	500	9390
	Mediana	87,20	13,34	300	470	490	315	1140
	S.D.	1,12	0,14	129,92	222,68	208	117,23	2100,38

6.7.3 Halkopirit

Povprečne vrednosti in minimalne ter maksimalne vrednosti posameznih elementov v analiziranih vzorcih halkopirita so podane v Preglednici 9. Mediane vsebnosti bakra, železa in žvepla so v analiziranih vzorcih halkopirita konstantne ter zelo podobne sestavi idealnega halkopirita, ki vsebuje 30,43 ut. % Fe, 34,63 ut. % Cu in 34,94 ut. % S. Mediana vsebnost Cu v analiziranem halkopiritu je v razponu 33,41–40,85 ut. % z mediano pri 34,88 ut. %. Vsebnost Fe je v razponu od 26,15–32,07 ut. % z mediano pri 31,28 ut. %. Mediana vsebnosti S v halkopiritu je 34,59 ut. %, z najnižjo vsebnostjo 32,34 ut. % in najvišjo vrednostjo 35,29 ut. %.

Halkopirit je med analiziranimi minerali najbolj s slednimi elementi bogata faza. Poleg glavnih sestavin, Fe, Cu in S, sem kvantificiral še Ag, Au, Ga, Sn, Pb, Co, Cd in Zn. Prostorska porazdelitev slednih elementov v halkopiritu je zelo heterogena, saj lahko njihove vsebnosti variirajo od vsebnosti pod mejo določljivosti do nekaj 1000 mg kg⁻¹ v enem zrnju. Cink je kot sledna komponenta prisoten v večini analiziranih točk v halkopiritu. Vsebnost Zn je v razponu od pod mejo določljivosti (200 mg kg⁻¹) do 7770 mg kg⁻¹ z mediano pri 570 mg kg⁻¹. Podobno kot Zn je tudi Co prisoten v večini analiziranih točkah v halkopiritu. Vsebnost Co je od koncentracij pod mejo določljivosti (150 mg kg⁻¹) in razponu od 150–850 mg kg⁻¹, z mediano pri 430 mg kg⁻¹. Mediana vsebnosti Pb v halkopiritu je 1230 mg kg⁻¹, vsebnost Pb pa je v intervalu med 630–1960 mg kg⁻¹. Kadmij je v halkopiritu prisoten od vrednosti pod mejo določljivosti (350 mg kg⁻¹) do 3320 mg kg⁻¹, z mediano pri 525 mg kg⁻¹. Galij in Sn sta v halkopiritu od koncentracij od pod mejo določljivosti do 910 mg kg⁻¹ za Ga (mediana 425 mg kg⁻¹) in 580 mg kg⁻¹ za Sn (mediana 360 mg kg⁻¹).

Vsebnost Au in Ag v halkopiritu so v razponu od vrednosti pod mejo določljivosti (Ag=300 mg kg⁻¹; Au=600 mg kg⁻¹) do nekaj tisoč mg kg⁻¹. Vsebnost zlata v halkopiritu je v intervalu od 600–1720 mg kg⁻¹ (mediana 840 mg kg⁻¹) ter srebra od 300–3660 mg kg⁻¹ (mediana 475 mg kg⁻¹).

Preglednica 9: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov halkopirita rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg⁻¹, preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.

Table 9: Statistical parameters and major and trace elements composition of chalcopyrite from Bashibos ore deposit. The values of elements marked with "*" are in mg kg⁻¹ others are in wt. %. "N" represents the number of analyses above the detection limit, while "n" marks the total number of analyses.

Halkopirit		Cu	S	Fe	Ag*	Au*	Ga*	Sn*
(n=310)	N	310	310	310	66	54	58	33
	Min.	33,41	32,34	26,15	300	600	300	250
	Max.	40,85	35,29	32,07	3660	1720	910	580
	Mediana	34,88	34,59	31,28	475	840	425	360
	S.D.	0,56	0,27	0,40	662,6	307,5	135,9	99,7
Halkopirit		Pb*	Co*	Cd*	Zn*			
(n=310)	N	39	300	16	209			
	Min.	630	150	390	200			
	Max.	1960	850	3320	7770			
	Mediana	1230	430	525	570			
	S.D.	306,5	127,7	686,6	1267			

6.7.4 Sulfosoli

Povprečne vrednosti in minimalne ter maksimalne vrednosti posameznih elementov v analiziranih vzorcih sulfosoli so podane v Preglednici 10. Sulfosoli so kompleksna skupina mineralov, ki tvorijo trdne raztopine in lahko vsebujejo različne deleže končnih molekul mineralov iz različnih delov trdno raztopinskega spektra. Podatki pridobljeni z elektronsko mikrosondo nakazujejo, da so glavni elementi mineralov sulfosoli Cu, As in S, medtem ko sledne komponente predstavljajo Zn, Pb, Fe, Ag, Sb in Hg. Zelo širok razpon in visoke vsebnosti Zn, Pb in Sb nakazujejo, da ti elementi v nekaterih segmentih pomembno nadomeščajo Cu in As.

Vsebnosti Cu v analiziranih zrnih sulfosoli so v razponu med 42,65–45,75 ut. % z mediano 43,80 ut. %. Vsebnost As je v razponu med 19,69–21,30 ut. % z mediano 20,64 ut. %. Vsebnosti S so v razponu med 23,95–26,30 ut. % (mediana 25,00 ut. %).

Porazdelitev slednih elementov v sulfosoleh je nehomogena, z izjemo Fe in Zn, za katera je videti, da sta v obratno sorazmernem odnosu. V nekaterih vzorcih sem pri pregledu s SEM-BSE opazil conarnost. Sledni elementi si glede na povprečno vsebnost sledijo v naslednjem vrstnem redu: Fe > Zn > Pb >> Ag > Hg > Sb. Mediana vsebnosti Fe v sulfosoleh je 5,95 ut. % z najnižjo vrednostjo pri 1,19 ut. % in najvišjo vrednostjo pri 12,20 ut. %. Vsebnost Zn je v razponu od vsebnosti pod mejo določljivosti (350 mg kg⁻¹) do 8,69 ut. % z mediano 4,88 ut. %.

Vsebnost Pb je v razponu od vsebnosti pod mejo določljivosti (500 mg kg⁻¹) do 360 mg kg⁻¹ z mediano pri 1995 mg kg⁻¹. Vsebnost Ag je od vsebnosti pod mejo določljivosti (850 mg kg⁻¹) ter v intervalu od 850–1050 mg kg⁻¹ z mediano vrednosti nad mejo določljivosti pri 1050 mg kg⁻¹. Vsebnosti Hg so v razponu od pod mejo določljivosti (700 mg kg⁻¹) do 2980 mg kg⁻¹ (mediana 1300 mg kg⁻¹). Vsebnost Sb je od vsebnosti pod mejo določljivosti (150 mg kg⁻¹) 4920 mg kg⁻¹ z mediano pri 935 mg kg⁻¹.

Preglednica 10: Statistični parametri in vsebnosti glavnih in slednih elementov sulfosoli rudišča Bašibos. Vrednosti elementov označenih z "*" so v mg kg⁻¹, preostale so v ut. %. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti.

Table 10: Statistical parameters and major and trace elements composition of sulfosalts from Bashibos ore deposit. The values of elements marked with "*" are in mg kg⁻¹ others are in wt. %. "N" represents the number of analyses above the detection limit, while "n" marks the total number of analyses.

Sulfosoli	As	Cu	S	Zn	Fe	Pb*	Bi*
(n=102)	N	102	102	93	102	76	5
Min.	19,96	42,65	23,95	1,13	1,19	360	1180
Max.	21,30	45,75	26,30	8,69	12,20	9230	1840
Mediana	20,64	43,80	25,00	4,88	5,95	1995	1390
S.D.	0,27	0,60	0,47	1,80	2,70	2353,18	257,24
Sulfosoli	Ag*	Sb*	Hg*				
(n=102)	N	36	23				
Min.	850	140	710				
Max.	2030	4920	2980				
Mediana	1050	935	1300				
S.D.	327,90	960,92	473,55				

6.7.5 Pirit

Povprečne vrednosti in minimalne ter maksimalne vrednosti posameznih elementov v analiziranih vzorcih pirita so podane v Preglednicah 11 in 12. Mediane vsebnosti železa in žvepla so v analiziranih vzorcih konstantne ter v okviru idealne sestave pirita, ki znaša 46,55 ut. % Fe in 53,45 ut. % S. Vsebnost Fe v analiziranih vzorcih pirita je v razponu med 45,65 in 48,00 ut. % z mediano pri 47,50 ut. %. Vsebnost žvepla v piritu je v razponu med 51,65 in 53,70 ut. % z mediano pri 53,10 ut. %.

Poleg glavnih elementov, ki gradita pirit, sem določil še nabor slednih elementov, ki vključujejo Ni, Co, Mn, Cu, Zn in As.

Poleg glavnih elementov, ki gradita pirit, sem določil še nabor slednih elementov, ki vključujejo Ni, Co, Mn, Cu, Zn in As. Porazdelitev slednih elementov znotraj piritnih zrn je nehomogena v večini primerov brez očitne conarnosti. Glede na povprečno vsebnost v piritu, lahko sledne elemente v piritu razvrstim v naslednji vrstni red: Co >> Cu, Ni > Zn > Mn > As. Vsebnost Co v piritu je v razponu med 0,04 in 1,61 ut. %. Vsebnost Cu je v razponu med 0,00 in 2,29 ut. %. Vsebnost Ni variira med 0,00 in 0,68 ut. %. Vsebnost Zn je v razponu med 0,00 in 0,82 ut. %. Vsebnosti Mn so zelo nizke, običajno blizu ali pod mejo določljivosti uporabljene metode ter do vrednosti 0,04 ut. %. Arzen je bil v piritu

določen le v enem vzorcu. Vsebnost As v piritu v tem vzorcu (11_10050) je v razponu med 0,00 do 0,51 ut. % z mediano pri 0,17 ut. %.

Preglednica 11: Statistični parametri in vsebnost glavnih elementov pirita iz rudišča Bašibos. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti. Podatki so v ut. %.

Table 11: Statistical parameters and major elements composition of pyrite from Bashibos ore deposit. "N" represents the number of analyses above the limit of detection, while "n" marks the total number of analyses. The data are in wt. %.

Pirit	(ut. %)	Fe	S
(n=210)	N	210	210
	Min.	45,65	51,65
	Max.	48,00	53,70
	Mediana	47,50	53,10
	S.D.	2,20	2,40

Porazdelitev slednih elementov med teksturnimi različki pirita

Pirit je med vsemi minerali v obravnavanem materialu teksturno najbolj pester. Glavne teksture v katerih se pojavlja so: (1) piritni porfiroblasti, (2) euhedralen pirit v orudenih kremenovo-karbonatnih žilah, (3) porozen gobast pirit, (4) preraščen pirit ter (5) pirit v markazitno-piritnih agregatih.

Vsebnost As je bila nad mejo določljivosti (300 mg kg^{-1}) v piritu določena le v teksturi piritnih preraščanj v kremenovo-kalcitnih žilah (Preglednica 19). Vsebnost As je med $340\text{--}5140 \text{ mg kg}^{-1}$ z mediano pri 1690 mg kg^{-1} . Vsebnost Ni v analiziranih tipih pirita je razmeroma homogena od $250\text{--}4040 \text{ mg kg}^{-1}$ z mediano 515 mg kg^{-1} pri večini meritev. Izjema so piritno-markazitni agregati, v katerih so bile izmerjene najvišje vsebnosti Ni. Vsebnost Ni v piritno-markazitnih agregatih je od $570\text{--}4040 \text{ mg kg}^{-1}$ z mediano pri 1070 mg kg^{-1} . Vsebnosti Co so visoke skozi celoten nabor meritev. Najvišje vsebnosti Co so bile izmerjene v piritnih porfiroblastih (10270 mg kg^{-1}) in v žilnem piritu (16120 mg kg^{-1}). Vsebnosti Cu so skozi celoten nabor meritev razmeroma nizke, z izjemo nekaj analitičnih točk, kjer so bile zaznane anomalno visoke vsebnosti 0,35–2,28 ut. %. Podobno velja za Zn (0,03–0,81 ut. %). V gobastem poroznem piritu vsebnosti Zn nisem potrdil. Skozi celoten nabor meritev so vsebnosti Mn v piritu v primerjavi z drugimi elementi razmeroma nizke in homogene skozi celoten set meritev. Vsebnost Mn je od vsebnosti pod mejo določljivosti (150 mg kg^{-1}) do največ 340 mg kg^{-1} z mediano pri 215 mg kg^{-1} za večino teksturnih tipov. Vsebnosti Mn nisem določil v povezavi s piritnimi preraščanji.

Preglednica 12: Tabela vsebnosti slednih elementov med teksturami pirita. (a) piritni porfiroblasti, (b) žilni pirit, (c) gobast pirit, (d) preraščen pirit in (e) piritno-markazitni agregati. "n" predstavlja število meritvenih točk, med tem ko "N" predstavlja število meritev, ki so bile nad mejo določljivosti. Vrednost elementov označenih z "*" so v mg kg^{-1} .

Table 12: Trace element content of analysed pyrite texture types. (a) pyrite porphyroblasts, (b) vein pyrite, (c) sponge pyrite, (d) pyrite overgrowths and (e) pyrite-marcasite aggregates. "N" represents the number of analyses above the limit of detection, while "n" marks the total number of analyses. The values of elements marked with "*" are in mg kg^{-1} .

(a) Pirit	mg kg^{-1}	As*	Ni*	Co*	Cu*	Zn*	Mn*	Co/Ni
(n=48)	N	0	18	48	7	3	6	18
	Min.		250	460	150	530	180	0,24
	Max.		3370	10270	3510	1610	340	4,68
	Mediana		520	810	220	1080	195	1,46
	S.D.		682,25	1613,66	1152,91	440,93	61,21	1,12
(b) Pirit	mg kg^{-1}	As*	Ni*	Co*	Cu*	Zn*	Mn*	Co/Ni
(n=83)	N	0	30	83	32	29	4	30
	Min.		250	440	180	320	160	0,62
	Max.		1800	16120	22850	8160	330	20,64
	Mediana		485	900	420	740	225	1,93

	S.D.	371,63	3097,87	5814,73	1869,76	61,03	4,46	
(c) Pirit	mg kg⁻¹	As*	Ni*	Co*	Cu*	Zn*	Mn*	Co/Ni
(n=7)	N	0	6	11	3	0	1	5
	Min.		290	690	300		320	0,62
	Max.		1410	1200	320		320	2,38
	Mediana		530	800	310		320	1,61
	S.D.		432,59	160,24	8,16		0,00	0,72
(d) Pirit	mg kg⁻¹	As*	Ni*	Co*	Cu*	Zn*	Mn*	Co/Ni
(n=10)	N	6	7	10	9	5	0	7
	Min.	340	270	490	210	310		0,64
	Max.	5140	770	9770	4110	2460		3,07
	Mediana	1690	440	750	560	870		2,14
	S.D.	1573,09	187,34	2705,75	1387,66	728,19		0,81
(e) Pirit	mg kg⁻¹	As*	Ni*	Co*	Cu*	Zn*	Mn*	Co/Ni
(n=48)	N	0	3	7	2	0	1	3
	Min.		570	940	180		190	0,37
	Max.		4040	1490	250		190	1,98
	Mediana		1070	1155,71	215		190	1,15
	S.D.		1531,59	183,06	35		0,00	0,66

6.8 Izotopska sestava žvepla v sulfidih

Podatki analiz žveplovih izotopov mineralnih separatov pirita in sfalerita so podani v Preglednici 13. Analizirani vzorci sulfidov kažejo razmeroma ozek razpon vrednosti razmerja $\delta^{34}\text{S}$. Vrednosti razmerja $\delta^{34}\text{S}$ so v piritu močno pozitivne in so v razponu med +12,79 in +13,58 ‰ (povprečno +13,2 ‰) v vzorcu BAS-001a in med +13,88 in +15,31 ‰ (povprečno +14,5 ‰) v vzorcu BAS-002a. Vrednosti razmerja izotopov žvepla so v sfaleritu podobne razmerju $\delta^{34}\text{S}$ v piritu in variirajo od +13,83 do +14,56 ‰ (povprečno +14,2 ‰) v vzorcu BAS-001b in od 14,30 do 14,33 ‰ (povprečno +14,3 ‰) v vzorcu BAS-002b.

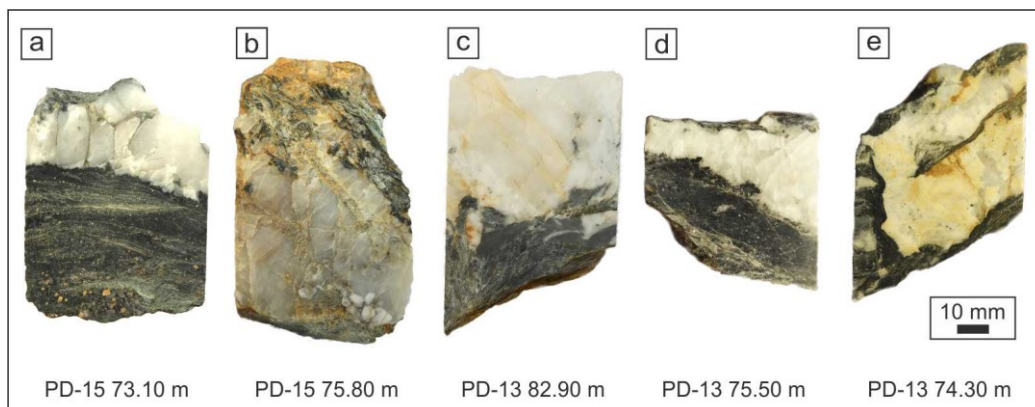
Preglednica 13: Rezultati analize stabilnih izotopov žvepla v piritu in sfaleritu.

Table 13: The results of stable isotope analysis of sulfur in pyrite and sphalerite.

Vzorec	Mineral	Št.	Razpon $\delta^{34}\text{S}$	Povprečje $\delta^{34}\text{S}$	Std.
BAS-001a	Pirit	N=5	+12,79 do +13,58	+13,2	0,3
BAS-002a	Pirit	N=4	+13,88 do +15,31	+14,5	0,6
BAS-001b	Sfalerit	N=4	+13,83 do +14,56	+14,2	0,3
BAS-002b	Sfalerit	N=3	+14,30 do +14,33	+14,3	0,0

6.9 Izotopska sestava kisika in vodika v kremenovih žilah

Izotopsko sestavo kisika ($\delta^{18}\text{O}$) sem izmeril na 5 mineralnih separatih monomineralnega žilnega kremenca iz s sulfidi mineraliziranih ter sterilnih rudnih žil (Sl. 33). Izotopsko analizo sestave izotopov vodika (δD) sem analiziral na treh mineralnih separatih žilnega kremenca, dveh sterilnih in enem, ki je vseboval sulfide. Podatki izotopskih analiz kremenovih žil so predstavljeni v Preglednici 14.



Slika 33: Fotografije analiziranih vzorcev kremenovih žil za izotopsko sestavo $\delta^{18}\text{O}$ in δD .

Figure 33: Photographs of analysed quartz veins for $\delta^{18}\text{O}$ and δD isotope composition.

Analizirani vzorci žilnega kremena kažejo razmeroma ozek razpon razmerja kisikovih izotopov, z izjemo vzorca 13-8290, katerega vrednost $\delta^{18}\text{O}$ je +19,1 ‰, kar je najvišja izmerjena vrednost v celotnem naboru vzorcev. Vrednosti razmerja $\delta^{18}\text{O}$ ostalih vzorcev se gibljejo v ozkem razponu med +13,8 in +14,1 ‰ (povprečno 13,9 ‰). Izotopsko razmerje vodikovih izotopov iz treh analiziranih vzorcev je v razponu med –48 in –55 ‰ (povprečno –52 ‰), kjer ima vzorec 13-8290, ki je izkazoval najvišjo vrednost $\delta^{18}\text{O}$ najbolj negativno vrednost δD (δD : –55).

Preglednica 14: Sestava kisikovih in vodikovih izotopov analiziranih vzorcev kremenovih žil.

Table 14: Oxygen and hydrogen isotope composition of analyzed quartz veins.

Vzorec	$\delta^{18}\text{O}_{\text{kremen}}, \text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{kremen}}, \text{‰}$	Opis
13-8290-A	+19,1	–55	Kremenova žila z belim in sivim kremenom
13-7550-A	+13,8	–/–	Kremenova žila s sulfidi in biotitom
15-7430-A	+14,1	–/–	Kremenovo-karbonatna žila s sulfidi
15-7580-A	+14,1	–53	Kremenova žila s sivim kremenom
15-7310-A	+13,9	–48	Kremenova žila s sivim in belim kremenom in biotiti

7 DISKUSIJA

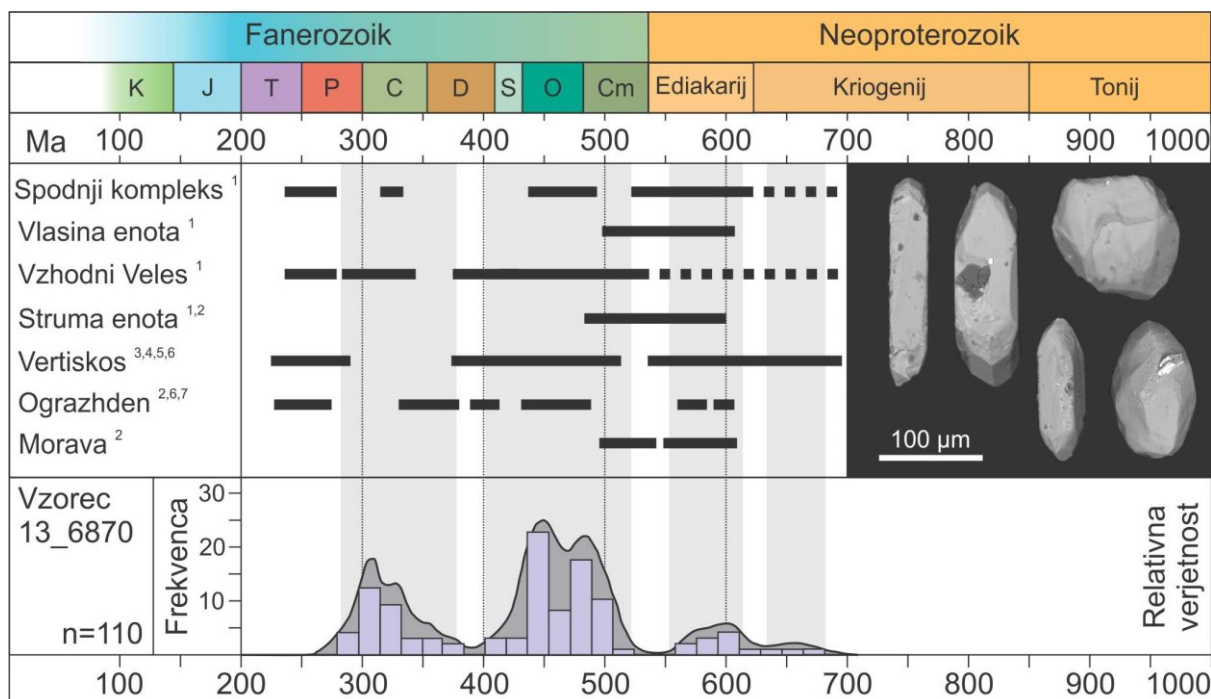
7.1 REGIONALNO GEOLOŠKA INTERPRETACIJA KAMNINSKE SEKVENCE

7.1.1 Starost litološkega zaporedja

Dejanska starost odlaganja sedimentov je definirana kot maksimalna starost odlaganja, ki jo opredeljuje starost najmlajšega cirkona v obravnavanem materialu, ter starost najstarejšega poznanega dogodka, ki je generiral cirkone, toda ni zastopan v starostnem spektru preučevanega materiala (Paoli et al., 2017).

Preiskovana metasedimentna enota je imela izhodiščno določeno spodnjepaleozojsko starost (Ivanovski & Rakičević 1966; Rakičević et al., 1973; Stojanović, 1973). V predloženem delu, so cirkoni iz vzorca metapeščenjaka (Sl. 9) podali starosti v razponu med zgornjim neoproterozoikom in zgornjim paleozoikom (Sl. 34). Najmlajša populacija cirkonov ima maksimum pri približno 300 Ma in ima srednjo vrednost Th/U razmerja pri 0,62, kar kaže na to, da analizirana zrna cirkonov izvirajo iz felzičnih magmatskih virov (Teipel et al., 2004; Linnemann et al., 2011; Kydonakis et al., 2014). Felzična magmatska dejavnost v času zgornjega karbona je pripisana razširjeni poznovariskični magmatski fazi, ki je vodila v vtiskovanje peraluminijskih granitov v obdobju med 328–304 Ma (Antić et al., 2016). Poznovariskična magmatska faza je prepoznana tako iz območja SMM (Antić et al., 2016) kot tudi iz območja Pelagonijskega masiva (Anders et al., 2007; Zlatkin et al., 2017). Najmlajše analizirano zrno cirkona je podalo starost 287 Ma ter vrednost razmerja Th/U pri 0,62. Ta starost ne more biti korelirana s poznovariskično magmatsko epizodo v SMM, ampak z dolgoživim s subdukcijo povezanim magmatizmom na območju Pelagonijskega masiva. Magmatizem je povezan s subdukcijo Paleotetide pod Pelagonijski mikrokontinent (320–280 Ma; Himmerkus et al., 2003; Anders et al., 2007). Permsko-triasna magmatska faza, povezana z vtiskovanjem post-kolizijskih granitov v Spodnji kompleks SMM (255–253 Ma; Antić et al., 2016) ni zastopana v starostnem zaporedju preiskovane enote.

Maksimalna starost odlaganja metasedimentne enote Bašibos je glede na starost najmlajšega cirkona v populaciji določena na spodnji perm (278 Ma). Odsotnost permsko-triasnih populacij cirkonov (255–253 Ma; Antić et al. 2016) iz območja SMM in triasnih cirkonov iz Pelagonijskega masiva (ca. 240 Ma; Anders et al. 2007), bi lahko pomenila nadaljevanje sedimentacije v sedimentnem bazenu do najspodnejšega dela zgornjega perma (Sl. 34).



Slika 34: Grafična predstavitev starostnih populacij cirkonov ter njihova primerjava z ostalimi strukturnimi enotami v regiji ter morfološki tipi cirkonov v analiziranem materialu. Geokronološki podatki povzeti po: (1) Antić et al. (2016); (2) Kounov et al. (2012); (3) Meinhold et al. (2010); (4) Himmerkus et al. (2006); (5) Himmerkus et al. (2009); (6) Peytcheva et al. (2009) in (7) Haydoutov et al. (2010).

Figure 34: Graphical presentation of age populations of analysed zircon and comparison to adjacent structural units in the region and morphological types of zircons in analysed sample. Geochronological data adopted from (1) Antić et al. (2016); (2) Kounov et al. (2012); (3) Meinhold et al. (2010); (4) Himmerkus et al. (2006); (5) Himmerkus et al. (2009); (6) Peytcheva et al. (2009) and (7) Haydoutov et al. (2010).

7.1.2 Provenienca kamnin

Za ugotavljanje provenience in tektonskega okolja odlaganja kamnin sem uporabil geokemične podatke le najmanj hidrotermalno spremenjenih vzorcev kamnin. Nadalje sem, pri diskriminaciji uporabil le tiste elemente, ki splošno veljajo kot nemobilni.

Geokemična sestava siliciklastičnih kamnin je uporabna pri ugotavljanju provenience sedimentov. (Cullers, 1995). Princip ugotavljanja provenience z geokemičnim pristopom temelji na variacijah v fizikalno-kemijskih lastnosti in kompatibilnosti specifičnih elementov, oksidov ter mineralnih faz (e.g. Stumm & Morgan, 1981; McLennan et al., 1990, 1993; Cullers, 1995; Hayashi et al., 1997).

Oksidi in hidroksidi elementov, kot so Al, Ti in Zr, imajo omejeno topnost ob izpostavitvi nizkotemperaturnim vodnim raztopinam, zato splošno velja, da so naštetni elementi nemobilni in ohranjajo geokemični odtis izvirne kamnine (Stumm & Morgan, 1981; Ayers & Watson, 1993). Razmerje $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ drobnozrnatih siliciklastičnih kamnin je mogoče neposredno povezati z razmerjem v ustreznem magmatskem protolitu (Hayashi et al., 1997). Kamnine, ki imajo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ razmerje večje od 21, ustrezajo materialu, ki izvira iz felzičnih virov, razmerje med 21 in 8 ustreza virom srednje sestave, medtem ko so vrednosti razmerja manjša od 8 značilna za kamnine mafičnega izvora. Podobno tudi razmerje Ti/Zr kaže na izvor materiala, kjer so vrednosti razmerja od 200 za mafične kamnine do 55 za kamnine iz felzičnih virov (Hayashi et al., 1997).

Preučevani vzorci filitov imajo spremenljive vrednosti razmerja $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (13,46–21,90; mediana 20,29), kar kaže na izvor detritičnega materiala iz virov srednje do felzične sestave, medtem ko povprečna vrednost celotnega nabora kaže na pretežno felzični vir. Vrednost razmerja Ti/Zr v filitih (17,4–43,25; mediana 39,09) je prav tako v območju kislih diferenciranih virov. Vzorci zelenih

skrilavcev imajo variabilne vrednosti $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (7,03–11,07; mediana 8,35), kar kaže na izvor iz mafičnih virov do virov srednje sestave, pri čemer povprečna vrednost razmerja kaže na dominanten mafičen vir. Razmerje Ti/Zr (64,91–93,80; mediana 80,30) v zelenih skrilavcih podaja vrednosti, ki ustrezajo kamninam srednje sestave.

Elementi povezani s feromagnezijevimi minerali (Ni, Cr, V in Sc) so v vzorcih filitov osiromašeni ali pa imajo vrednosti podobne standardom klastičnih sedimentov, kar izključuje pomembnejšo prisotnost mafičnih kamnin v njihovem erozijskem zaledju. Nasprotno so vzorci zelenih skrilavcev obogateni z Ni, Cr, V in Sc, kar kaže na prisotnost mafičnih ali ultramafičnih kamnin na njihovem izvornem območju (Zimmermann & Bahlburg, 2003).

Vpliv ofiolitske provenience je mogoče oceniti preko razmerij med Cr/V in Y/Ni (McLennan et al., 1993). Razmerje Cr/V ugotavlja relativno obogatitev Cr v primerjavi z ostalimi feromagnezijevimi komponentami in tako omogoča vpogled v vnos ultramafičnega materiala v sedimentni bazen, medtem ko razmerje med Y/Ni primerja feromagnezijske komponente z Y, kateri je pokazatelj vsebnosti HREE (McLennan et al., 1993). Garver et al. (1996) so ugotavljali povezanost vsebnosti Cr in Ni v sedimentih z namenom ločevanja med ultramafičnimi in mafičnimi vulkanskimi viri. Povišane vsebnosti Cr ($> 150 \text{ mg kg}^{-1}$) in Ni ($> 100 \text{ mg kg}^{-1}$) skupaj z nizkim Cr/Ni razmerjem (1,3–1,5) in visokim korelacijskim koeficientom med Cr in Ni ($> 0,90$), so karakteristični za ultramafične kamnine v izvornem območju sedimentov. Nasprotno razmerja Cr/Ni večja od 2 kažejo na izvor sedimenta iz mafičnih vulkanskih virov.

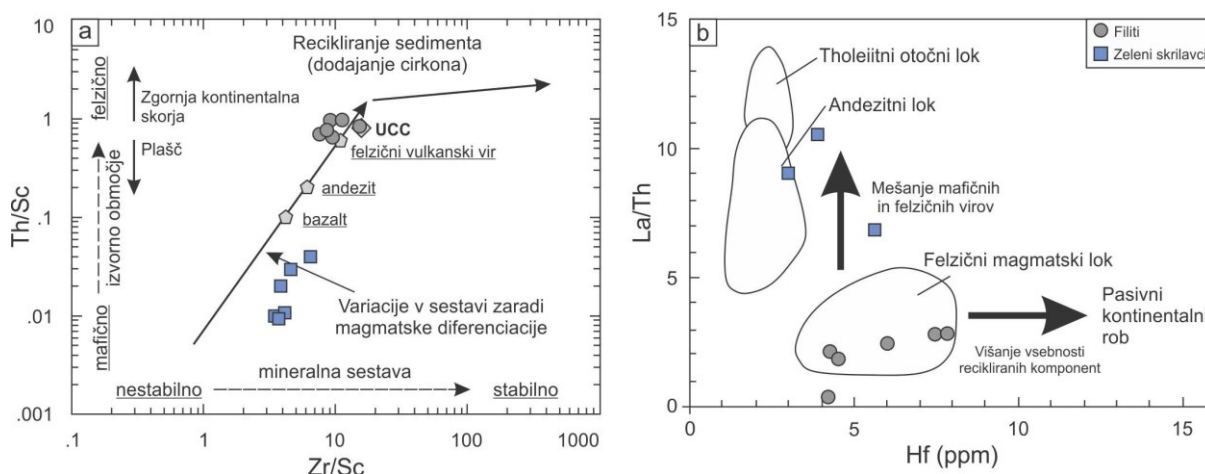
Analizirani vzorci zelenih skrilavcev imajo nizke vrednosti razmerja Cr/V (mediana 0,91) in Y/Ni (mediana 0,39) ter razmeroma visoke vrednosti razmerja Cr/Ni (mediana 2,77). Ugotovljene geokemične značilnosti zelenih skrilavcev izključujejo ultramafične kamnine kot pomemben vir sedimenta in kažejo na izvor detritusa iz mafičnih vulkanskih virov.

Ločevanje med mafično in felzično provenienco, oceno stopnje sortiranja in koncentriranja težkih mineralov je mogoče doseči z uporabo kompatibilnih in nekompatibilnih parov elementov kot so Zr/Sc in Th/Sc (McLennan et al., 1990, 1993). Cirkonij je večinoma vezan v cirkonu in služi kot pokazatelj stopnje sortiranja, medtem ko je Th koncentriran v sedimentih, ki izhajajo iz visoko diferenciranih magmatskih protolitov. Zr in Th sta primerjana z vsebnostjo Sc, katerega koncentracija je odvisna od diferenciacije erodiranega protolita. Tako razmerje Th/Sc služi kot kazalnik stopnje magmatske diferenciacije, razmerje Zr/Sc pa kaže na stopnjo recikliranja sedimenta.

Razmerje Th/Sc (0,65–0,98; mediana 0,79) analiziranih vzorcev filitov je značilno za kamnine, ki izvirajo iz felzičnih vulkanskih virov. Raznolik razpon vrednosti razmerja Zr/Sc (7,65–15,69; mediana 9,28) nakazuje na dvojni značaj obravnavanih filitov. Del obravnavanih filitov ima vrednosti razmerja Th/Sc, ki neposredno ustreza zgornji skorji (≈ 10), medtem ko imajo nekateri vzorci, ki so v diagramu pomaknjeni v desno, razmerja, značilna za recikliranje sedimentov ter koncentriranje in obogatitev s težki minerali. Vrednosti razmerja Th/Sc (0,01–0,04; mediana 0,02) zelenih skrilavcev so značilne za mafične kamnine, razmerje Zr/Sc (3,69–4,71; mediana 3,94) pa je v okviru variacij zaradi magmatske diferenciacije (Sl. 35a).

Floyd & Leveridge (1987) sta razvila metodo določevanja izvora sedimenta iz različnih okolij, ki primerja vrednost razmerja La/Th z vsebnostjo Hf. Diagram je zasnovan na način, da ločuje vnose sedimenta iz različnih sistemov, kot so tholeiitni, andezitni in granitni viri. Diagram temelji na opažanju, da se vrednost razmerja La/Th praviloma postopoma zmanjšuje od nediferenciranih mafičnih proti diferenciranim granitnim virom. Sedimenti, ki izvirajo iz felzičnih lokov, imajo ozek razpon in nizko vrednost razmerja La/Th ter vsebnost Hf med $3\text{--}7 \text{ mg kg}^{-1}$. Med erozijo magmatskih lokov in formacij metasedimentov se postopoma povečuje vsebnost Hf v sedimentu. Povišanje vsebnosti Hf je povezano s sortiranjem in koncentriranjem težkih mineralov, zlasti cirkona, ki je glavni s Hf bogat mineral. Iz svojih opažanj sta Floyd & Leveridge (1987) vpeljala bivariatni diagram La/Th vs. Hf, ki omogoča učinkovito določevanje provenience sedimenta iz različnih ločnih okolij, kot tudi izvor sedimenta iz pasivnih kontinentalnih robov, ki ga označuje postopno večanje vsebnosti Hf.

Vsebnosti Hf in vrednost razmerja La/Th v proučevanih filutih enotno kažejo na izvor filitov iz materiala felzičnih magmatskih lokov (Fig. 35b). Vzorci zelenih skrilavcev imajo splošno višje vrednosti razmerja La/Th kar pomeni, da izvirajo iz andezitnih ali tholeiitnih otočnih lokov. Trije vzorci zelenih skrilavcev zaradi visokih vrednosti razmerja La/Th (> 15) niso zajeti v okviru diagrama, kar verjetno kaže na izvor iz tholeiitnih do kalcijsko-alkalnih otočnih lokov.



Slika 35: (a) Th/Sc vs. Zr/Sc bivariatni diagram (po McLennan et al., 1993) za ugotavljanje stopnje sortiranja, recikliranja ter doprinosa zgornje skorje. Dodatne diskriminacijske linije so povzete po Condie & Wronkiewicz (1990) in McLennan et al. (1993). Diagram je povzet po Ocampo-Díaz et al. (2019). (b) La/Th vs. Hf bivariatni diagram (po Floyd & Leveridge, 1987).

Figure 35: (a) The Th/Sc vs. Zr/Sc bivariate plot (after McLennan et al., 1993) for establishing the degree of sorting, recycling and upper crustal input. Additional discrimination lines adopted from Condie & Wronkiewicz (1990) and McLennan et al. (1993). Diagram adopted from Ocampo-Díaz et al. (2019). (b) La/Th vs. Hf bivariate plot (after Floyd & Leveridge, 1987).

Na podoben način, kot odnos med razmerji Th/Sc in Zr/Sc, je mogoče uporabiti tudi vrednosti La/Sc, Cr/Th in Eu/Eu* za določevanje izvora siliciklastičnih sedimentov (McLennan, 1989; Zimmermann & Bahlburg, 2003; Armstrong-Altrin et al., 2004, 2013). Vzorci filitov imajo nizke vrednosti razmerja Cr/Th (mediana 8,08), razmeroma visoke vrednosti La/Sc (mediana 1,90) in izrazito negativne Eu anomalije (mediana 0,57), kar je značilno za sedimente, ki izvirajo iz visoko diferenciranih felzičnih virov (Sl. 16b; Preglednica 15) (Armstrong-Altrin et al., 2004; Hofmann, 2005; Mongelli et al., 2006). Nasprotno imajo vzorci zelenih skrilavcev zelo visoke vrednosti Cr/Th (mediana 394), razmeroma nizke vrednosti La/Sc (mediana 0,26) ter spremenljive vrednosti Eu anomalij (mediana 0,89), kar je značilnost sedimentov iz mafičnih virov (Sl. 16b; Preglednica 15).

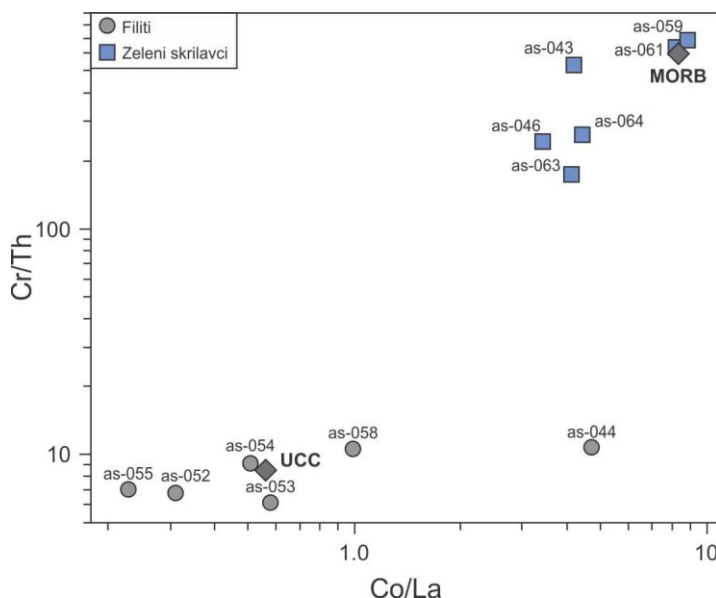
Preglednica 15: Primerjava medelementnih razmerij filitov in zelenih skrilavcev z vrednostmi v zgornji kontinentalni skorji (po Rudnick & Gao, 2003) in vrednostmi sedimentov, ki izhajajo iz mafičnih in felzičnih virov (po Armstrong-Altrin et al., 2004).

Table 15: Elemental ratio comparison of greenschists and phyllite samples with corresponding values of Upper continental crust (after Rudnick & Gao, 2003) and sediments derived from mafic and felsic sources (after Armstrong-Altrin et al., 2004).

	Zgornja kontinentalna skorja	Sedimenti iz felzičnih virov	Sedimenti iz mafičnih virov	Razpon filitov (to delo)	Razpon zelenih skrilavcev (to delo)
La/Sc	2,21	2,50–16,30	0,43–0,86	0,21–2,82	0,20–0,31
Th/Sc	0,75	0,84–20,50	0,05–0,22	0,65–0,98	0,01–0,04
Cr/Th	8,76	4,00–15,00	25,0–500	6,13–10,69	173,33–684,20
Eu/Eu*	0,72	0,40–0,94	0,71–0,95	0,54–0,69	0,83–0,99

Bivariatni diagram Cr/Th vs. Co/La (Sl. 36) jasno prikazuje razliko med vzorci filitov in zelenih skrilavcev analiziranih v predloženem delu. Primerjava filitov z vrednostmi UCC (Rudnick & Gao,

2003), kaže na širok razpon vrednosti razmerja Co/La, kar najverjetneje kaže na izvor materiala iz več različnih felzičnih protolitov. Nasprotno imajo vzorci zelenih skrilavcev razmeroma konstantne vrednosti razmerij Co/La in Cr/Th, ki so blizu sestave MORB (Gale et al., 2013), kar nakazuje izvor iz bolj homogenega in enovitega vira. Podobno kot Cr/Th vs. Co/La, tudi razmerje Th/U za vzorce filitov (3,87–10,67; mediana 4,38) in zelenih skrilavcev (0,60–3,00; mediana 0,69) kaže na izvor iz zgornje skorje za filite in osiromašenega plašča za vzorce zelenih skrilavcev (McLennan et al., 1993).



Slika 36: Cr/Th vs. Co/La diskriminacijski diagram za zelene skrilavce ter filite. Filitni vzorci so zelo razpršeni ter imajo konstantno nizko razmerje Cr/Th in variabilen Co/La, medtem ko so zeleni skrilavci blizu skupaj, kar najverjetneje nakazuje na njihov enoten izvor. Vrednosti UCC (Rudnick & Gao, 2003) in MORB (Gale et al., 2013) sta prikazani za primerjavo.

Figure 36: Cr/Th versus Co/La diagram used for chemical discrimination of phyllites and greenschists. Phyllite samples are highly scattered with a constant low Cr/Th ratio and highly variable Co/La ratio, while samples of greenschists are closely clustered, possibly indicating the homogenous source. The ratio values of UCC (Rudnick & Gao, 2003) and MORB (Gale et al., 2013) are plotted for comparison.

Elementi redkih zemelj so zanesljivo orodje pri ugotavljanju provenience drobnozrnatih sedimentov zaradi svoje relativne nemobilnosti tekom sekundarnih diagenetskih in metamorfnih procesov, ter zato, ker imajo različne vrednosti v mafičnih in felzičnih kamninah. V pajkovem diagramu REE filitov normaliziranem glede na hondrit (Sl. 16b) izstopajo obogatitev z LREE (La_N/Yb_N : mediana 8,40), izrazite negativne Eu anomalije, ter nefrakcionirane HREE (Gd_N/Yb_N : mediana 1,77). Vzorci zelenih skrilavcev imajo za razliko od filitov nizke vrednosti La_N/Yb_N (mediana 1,89), raznolike šibko negativne do šibko pozitivne vrednosti Eu anomalij, ter nefrakcionirane HREE (Gd_N/Yb_N : mediana 1,39). Ugotovitve, ki izhajajo iz vsebnosti REE v vzorcih potrjujejo diferenciran felzičen vir filitov, ter mafični vir za vzorce zelenih skrilavcev (Condie, 1993; Gao & Wedepohl, 1995; McLennan et al., 1993; Hofmann, 2005).

Kemijska sestava sedimenta ustreza izvornim magmatskim, metamorfnim ali sedimentnim kamninam, zato je mogoče iz sestave sedimenta sklepati na njegovo provenienco. McLennan et al. (1993) so opisali provenienčne tipe, ki so jih identificirali z geokemičnimi podatki kamnin tako, da so uporabili glavne in sledne elemente ter sestavo Nd-izotopov.

Provenienčno okolje stare zgornje kontinentalne skorje (OUC; ang. Old upper continental crust) predstavljajo magmatske, metamorfne in sedimentne kamnine, primer katerih so stari stabilni kratoni in stara kontinentalna podlaga območij aktivnih kontinentalnih robov. Kemijska sestava sedimentov, ki izvirajo iz OUC, odraža široko in premešano provenienco (Floyd & Leveridge, 1987; McLennan et al., 1993) ter višje stopnje sedimentnega recikliranja. Poleg izrazitih negativnih Eu anomalij (0,60–

0,70), imajo tovrstni sedimenti običajno tudi sestavo glavnih elementov podobno tisti iz diferenciranih virov (visoki razmerji $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$), kar odraža prevladujoče granitske vire zgornje skorje ter visoke stopnje preperevanja in sortiranja. Na provenienco iz visoko razvitih felzičnih virov nakazujejo tudi sledni elementi z znatnimi obogatitvami nekompatibilnih elementov v primerjavi s kompatibilnimi. Značilni so močno frakcionirani LREE normalizirani glede na hondrit, visoka razmerja Th/Sc, La/Sc, Rb/Sr ($> 0,5$) in Th/U ($> 3,8$), ki nakazujejo preperevanje in recikliranje sedimenta (McLennan et al., 1993).

Provenienca recikliranih sedimentnih kamnin (RCR; ang. Recycled sedimentary rocks), je provenienčni tip, ki tako kot OUC vključuje reciklirane metasedimentne kamnine. Petrografska klasifikacija tega tipa temelji na prepoznavanju recikliranih komponent sedimenta, kot so litična zrna ter splošno visoka modalna vsebnost kremenca. Recikliranje sedimentov je običajno povezano s frakcionacijo in bogatitvijo s težkimi minerali, zlasti s cirkonom, kar povzroči močne obogatitve z Zr in Hf v primerjavi z njunimi obilnostmi v zgornji skorji (McLennan et al., 1993).

Provenienca mladih nediferenciranih lokov (YUA; ang. Young undifferentiated arc) sestoji iz komponent mladih, nediferenciranih evolviranih iz plašča izvirajočih intruzivnih in vulkanskih magmatskih kamnin, nastalih na območjih otočnih in kontinentalnih lokov, ki ustrezajo sestavi bazalta in andezita. Kamnine nastale v tem okolju niso doživele pomembne diferenciacije plagioklazov s frakcionirano kristalizacijo, zato so Eu anomalije v večini primerov odsotne. Poleg odsotnosti Eu anomalij imajo sedimenti, povezani z YUA, raznolike vsebnosti glavnih elementov in slednih prvin, kot so nizki razmerji $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ in CIA (kemični indeks preperevanja; Fedo et al., 1995), ki nakazujejo na manj diferenciran, manj preperel in nerekiclriran vir. Značilna so splošno nizka razmerja med nekompatibilnimi in kompatibilnimi elementi, kot so Th/Sc ($< 1,0$) in nefrakcionirane LREE v primerjavi z viri zgornje skorje. Kamnine te provenience prevladujejo v predločnih bazenih in v večini drugih vulkansko aktivnih tektonskih območjih (McLennan et al., 1993).

Provenienca mladih diferenciranih lokov (YDA; ang. Young differentiated arc) označuje mlade iz plašča izvirajoče vulkanske kamnine in intruzive iz otočnih in kontinentalnih magmatskih lokov, ki so prestali diferenciacijo s frakcionirano kristalizacijo ter imajo za to razvite Eu anomalije (McLennan et al., 1993). Od provenienčnega tipa YUA se razlikujejo zlasti po razvitih močno negativnih Eu anomalijah. YDA tip ima podobne, toda bolj variabilne vrednosti glavnih in slednih elementov v primerjavi z OUC, zlasti zaradi bolj lokaliziranih virov. Značilne so nizke vrednosti CIA in Rb/Sr, zaradi visoke topografije na območju magmatskih lokov. YDA predstavlja dominantno komponento sedimentov v okoljih dobro razvitega otočnega loka ter v območjih z intenzivnim felzičnim vulkanizmom (McLennan et al., 1990). Najpogosteje je komponenta YDA podrejena in pomešana z OUC ali YUA (McLennan et al., 1993).

Geokemične značilnosti filitov, kot so razpon vrednosti Eu/Eu*, Th/Sc in Th/U, enoznačno ne ustrezajo nobenemu od uveljavljenih standardnih izvornih terenov (McLennan et al., 1993), temveč imajo vrednosti podobne YDA ter OUC (Preglednica 16). Ugotovljen provenienčni podpis lahko pojasnim z mešanjem materiala stare kontinentalne skorje ter detritusom iz kontinentalnih magmatskih lokov. Geokemične lastnosti zelenih skrilavcev ustrezajo materialom, proizvedenim na mladih nediferenciranih otočnih lokih.

Starostne populacije detritičnih cirkonov iz metasedimentnega zaporedja rudišča Bašibos kažejo tri večje starostne skupine cirkonov, z maksimumi pri 600 Ma, 470–440 Ma in pri 300 Ma. To sovпада z magmatskimi in metamorfnimi dogodki, ki so se zgodili tekom (1) zgornjega neoproterozoika, (2) srednjega ordovicija do spodnjega silurja in (3) v času zgornjega karbona. Starost najmlajšega cirkona približno sovпада s starostjo odlaganja sedimentov, medtem ko starejše skupine cirkonov v spektru dajejo vpogled v vpletenost kontinentalnih fragmentov v geotektonske procese ter njihov relativni paleogeografski položaj.

Preglednica 16: Pregledinca z geokemičnimi značilnostmi različnih provenienčnih tipov po McLennan et al. (1993).

Table 16: The table summarizing geochemical characteristics of different provenance types proposed by McLennan et al. (1993).

	Stara zgornja kontinentalna skorja (OUC)	Reciklirane sedimentne kamnine (RSR)	Mlad nediferenciran otočni lok (YUA)	Mlad diferenciran magmatski lok (YDA)	Vzorci filitov (to delo)	Zeleni skrilavci (to delo)
Eu/Eu*	0,60–0,70	0,60–0,70	≈ 1,00	0,50–0,90	0,47–0,62	0,78–0,95
Th/Sc	≈ 1	≥ 1	< 1	Raznoliko	0,50–2,60	0,01–0,19
Th/U	> 3,8	/	< 3	Raznoliko	2,39–8,67	0,60–3,00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Visoko	/	Nizko	Visoko	2,47–3,28	1,53–13,31
CIA	Visoko	/	Nizko	Visoko	33,92–76,76	54,01–82,98

Najstarejša prepoznana populacija (n=13) sestoji iz kriogenijsko-ediakarski cirkonov (670–572 Ma), z maksimumom pri približno 600 Ma. Razmerje Th/U (povprečno 0.78) kaže na to, da v tej populaciji prevladujejo cirkoni felzičnega magmatskega izvora (Sl. 37; Teipel et al., 2004; Linnemann et al., 2011). Prevladujoči kriogenijsko-ediakarski cirkoni in popolna odsotnost spodnjeneoproterozojskih (720–1,000 Ma) in mezoproterozojskih cirkonov (> 1,000 Ma) kažejo na to, da večina starih sedimentov izhaja iz erozije kontinentalnih terenov Kadomijskega tipa (Nance & Murphy, 1994; McCann, 2008; Linnemann et al., 2007, 2014). Srbskomakedonski masiv, kot teren Kadomijskega tipa, bi bil lahko glavni vir starega recikliranega materiala sestave zgornje skorje. Podlaga SMM se je v času zgornjega neoproterozoika nahajala na vzhodnem delu severnega roba Gondwane, SV od Saharskega metakratona in JZ od Južnokitajskega kratona (Stampfli et al., 2013; Antić et al., 2016). Za razliko od SMM, ki ima Kadomijske afinitete, pa Pelagonija ne vsebuje zgornjeneproterozojskih cirkonov, kar kaže, da se je razvila zunaj zgornjeneproterozojskega Avalonijsko-Kadomijskega loka (Zlatkin et al., 2014).

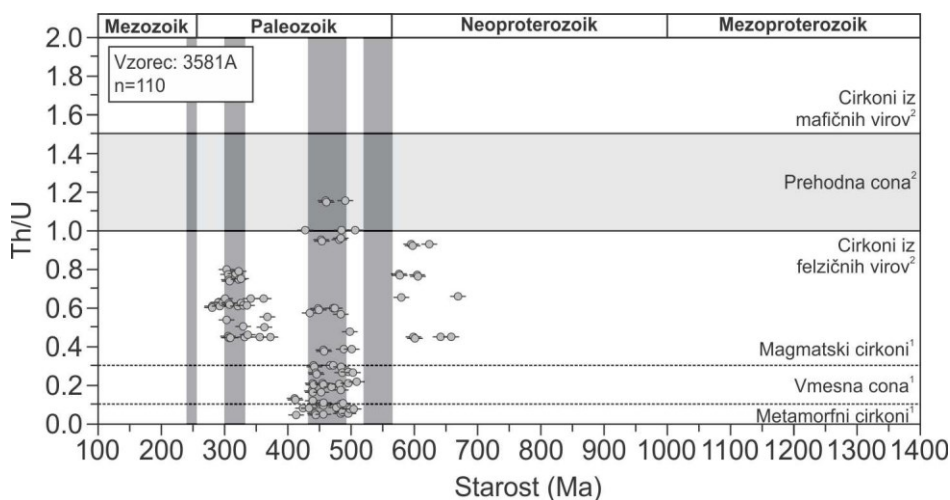
Prevladujoča populacija (n=29) sredneordovicijskih do spodnjasilurskih cirkonov med 470–440 Ma, se glede na vrednost razmerja Th/U deli v dve skupini. Večje število cirkonov (n=29) ima vrednost Th/U razmerja (0,17–0,30) vmesno med sestavama tipičnima za cirkone metamorfne ali felzičnega magmatskega izvora (Teipel et al., 2004; Linnemann et al., 2011). Nekateri cirkoni (n=14) kažejo na metamorfen izvor (Th/U < 0.1). Balogh et al. (1994) so dokazali metamorfni dogodek v obdobju ca. 480 Ma, na severnem delu Spodnjega kompleksa SMM v bližini Batočine v Srbiji. Drugi metamorfni dogodki v tem časovnem okviru v SMM in v sosednjih enotah niso bili prepoznani.

Manjše število cirkonov iz ordovicijsko-silurske faze ima vrednosti Th/U višje od 1 (n=6), kar kaže na njihov izvor iz mafičnih magmatskih virov (Wang et al., 2011; Linnemann et al., 2011). Mafična magmatska aktivnost v tem obdobju je najverjetneje povezana z odpiranjem Rheiškega oceana, ki ga je spremljala intenzivna ekstenzija in rifting Severno Gondwanskih terenov (Stampfli et al., 2013). Amfibolitizirana mafična magmatska telesa sestave tholeiitnih bazaltov (Spahić & Gaudenyi, 2019) so iz tega obdobja poznana iz Spodnjega kompleksa SMM (Antić et al., 2016). Nekateri od analiziranih cirkonov (n=15) imajo razmerje Th/U med 0,3–1,0, kar kaže na njihov felzičen magmatski izvor in bi lahko bili povezani s sinriftnim felzičnim magmatizmom. Graniti podobne starosti (450–430 Ma) so poznani iz več terenov Kadomijskega tipa, med drugim v enoti Vertiskos v Grčiji, ki je del Spodnjega kompleksa SMM (Himmerkus et al., 2009; Meinhold et al., 2010), ter v Vzhodnih in Notranjih Karpatih v Romuniji (470–440 Ma) (Balintoni & Balica, 2013). Magmatskih kamnin te starosti (ca. 450 Ma) v podlagi sosednjega Avalonskega Pelagonijskega masiva ni (Zlatkin et al., 2017), kar nakazuje, da ta cirkonska populacija izvira iz terena Kadomijskega tipa.

Najmlajša populacija cirkonov (n=18), ki je v razponu med 320–278 Ma, ima maksimum pri približno 300 Ma. Razmerje Th/U je med 0,45–0,80 (mediana 0,62), kar kaže na izvor cirkonov iz felzičnih magmatskih virov (Sl. 37; Teipel et al., 2004; Linnemann et al., 2011). Ta magmatska epizoda bi lahko bila povezana s pozno Variskično magmatsko fazo na območju SMM (328–304 Ma; Antić et al.,

2016) ali s karbonsko-permsko magmatsko fazo na Pelagonijskem masivu (320–280 Ma; Anders et al., 2007). Pozno Variskična magmatska faza se je odrazila z vtiskovanjem manjših granitnih teles na območju SMM, na primer Slatinska Reka granit (328 Ma $\pm$ 5 Ma) in Štipski granit (304 $\pm$ 3 Ma) (Antić et al., 2016). Graniti podobne starosti so poznani tudi v podlagi Sredne Gore in Balkana (Carrigan et al., 2005) in na območju osrednjega Rodopskega kompleksa (Peytcheva et al., 2004).

Kamnine karbonsko-permskega magmatizma so zelo razširjene po celotnem Pelagonijskem masivu in predstavljajo prevladujočo starostno skupino enot podlage (Anders et al., 2007). Omejeni pojavi in kratek razpon pozno Variskične magmatske faze na SMM kaže na to, da je karbonsko-permski felzični detritični material najverjetneje izviral iz sosednjega Pelagonijskega masiva. V prid tej trditvi govori tudi popolna odsotnost karbonsko-permskih (ca. 280 Ma) cirkonskih populacij v enotah SMM (Himmerkus et al., 2003; Anders et al., 2007), kar dodatno potrjuje Pelagonijski masiv kot glavni vir zgornjepaleozojskega detritičnega materiala.



Slika 37: Bivariatni diagram razmerja Th/U v cirkonih glede na starost cirkonov za metasedimentno zaporedje rudišča Bašibos. Afinitetna polja so povzeta po ¹Teipel et al. (2004) za magmatske vs. metamorfne cirkone in ²Linnemann et al. (2011) za felzične vs. mafične vire cirkonov. Diagram povzet to Kydonakis et al. (2014).

Figure 37: Zircon Th/U vs. age binary diagram for Bashibos metasediment unit. Affinity fields adopted after ¹Teipel et al. (2004) for magmatic vs. metamorphic fields and ²Linnemann et al. (2011) for felsic vs. mafic zircon sources. Diagram adopted from Kydonakis et al. (2014).

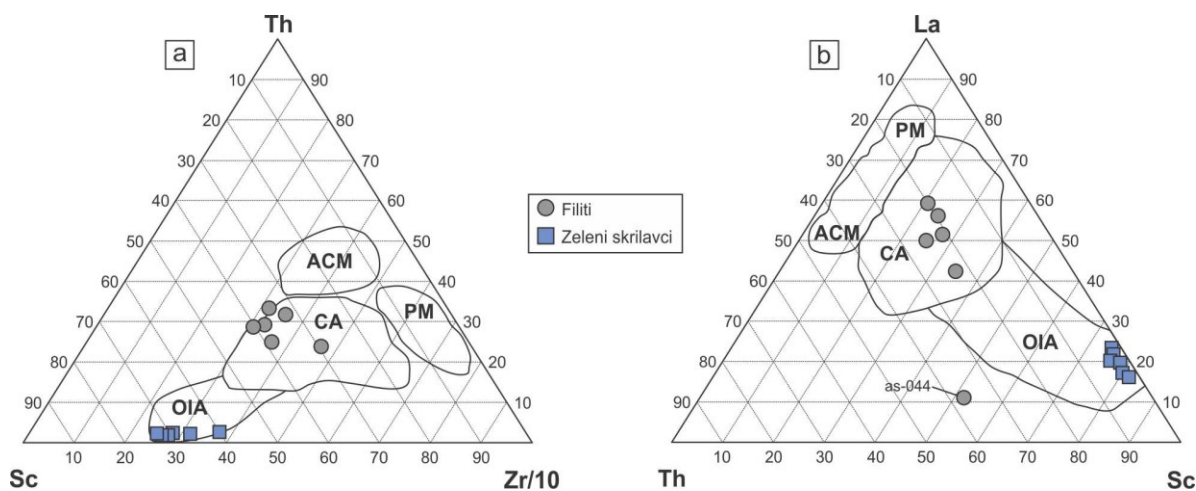
7.1.3 Tektonsko območje odlaganja kamnin

Geokemična sestava kamnin je tesno povezana s tektonskim okoljem v katerem so nastale (Bhatia, 1983; Bhatia, 1985a; Bhatia & Crook, 1986). Korelacija med kemijsko sestavo ter tektonskim okoljem nastanka sedimenta je še posebej uporabna pri opredeljevanju siliciklastičnih zaporedij, katerih sediment je izhajal iz protolitov, ki so popolnoma erodirani. Klastični material, ki je nastal v specifičnem tektonskem območju, ima za to območje karakteristično geokemično sestavo (Bhatia & Crook, 1986; Roser & Korsch, 1988; Sun et al., 2012; El-Bialy, 2013). V literaturi obstaja veliko modelov za določevanje pravladujočega tektonskega okolja v času odlaganja sedimenta. Modeli temeljijo na vsebnostih glavnih oksidov, slednih elementov in elementov redkih zemelj (Bhatia, 1983; Roser & Korsch, 1988; Floyd & Leveridge, 1987; McLennan & Taylor, 1991).

Specifični sledni elementi (npr. Ni, Co, Zr, Sc, Y, Th, in La) so lahko zaradi svoje nizke mobilnosti, frakcionacije in kratkih zadrževalnih časov v morski vodi z zanesljivostjo uporabljeni v namen določevanja tektonskega okolja nastanka, saj lahko preko njih natančno ocenimo kemijsko sestavo izhodiščnih kamnin (Holland, 1978; Bhatia & Crook, 1986; McLennan et al., 1993; Roser et al., 1996).

Bhatia & Crook (1986) sta na podlagi obširnega nabora geokemičnih analiz drobnozrnatih sedimentov, ki izvirajo iz različnih tektonskih okolij, opazila trende v vsebnosti in porazdelitvi nemobilnih kemijskih elementov. Podrobna analiza slednih elementov je pokazala, da so nekatera medelementna razmerja zaradi nabora geokemičnih in fizikalnih procesov direktno proporcionalna tektonskemu okolju nastanka specifičnih kamninskih tipov. Procesi, ki zajemajo zlasti frakcionirano kristalizacijo (Th, Sc) in sedimentno sortiranje in recikliranje (La, Zr), so se izkazali kot karakteristični za specifično tektonsko okolje nastanka. Na osnovi predhodno vzpostavljenega seta štirih tektonskih okolij (Bhatia, 1983) sta Bhatia & Crook (1986) vpeljala tri trikotne diskriminacijske diagrame, ki med seboj ločujejo okolja kontinentalnih magmatskih lokov (CA, ang. Continental arc), oceanskih otočnih lokov (OIA; ang. Oceanic island arc), aktivnih kontinentalnih robov (ACM; ang. Active continental margin) in pasivnih kontinentalnih robov (PM; ang. Passive margin) (Bhatia & Crook, 1986). Med trikotnimi diagrami sta najpogostejše uporabljena (a) Sc-Th-(Zr/10) in (b) Th-Sc-La diagrama, medtem ko je diagram Co-Th-(Zr/10) uporabljen zelo redko, zlasti zaradi intenzivnega vgrajevanja Co v sulfide, kar povzroči anomalne obogatitve, ki vodijo v napačne in pogosto nesmiselne interpretacije podatkov v območje oceanskih otočnih lokov.

Vrednosti razmerij nemobilnih slednih elementov vzorcev filitov v obeh trikotnih diagramih po Bhatia & Crook (1986) padejo znotraj ali v bližino območja kontinentalnega magmatskega loka (Sl. 38a, b).



Slika 38: Trikotna diskriminacijska diagrama za filite in zelene skrilavce po Bhatia & Crook (1986), ki temeljita na razmerjih nemobilnih kemijskih prvin. (a) Sc-Th-(Zr/10) in (b) Th-Sc-La. Ključ: OIA – oceanski otočni lok, CA – kontinentalni magmatski lok, ACM – aktivni kontinentalni rob in PM – pasivni rob.

Figure 38: Immobility trace element discrimination ternary diagrams for phyllites and greenschists adopted from Bhatia & Crook (1986). (a) Sc-Th-(Zr/10) and (b) Th-Sc-La diagrams proposed by Bhatia & Crook (1986). Key: OIA – oceanic island arc, CA – continental arc, ACM – active continental margin and PM – passive margin.

Vsebnost slednih elementov in REE vzorcev filitov je podobna sedimentom, ki se odlagajo na aktivnih kontinentalnih robovih in ob kontinentalnih magmatskih lokih (Preglednica 17). Kontinentalni magmatski loki in aktivni kontinentalni robovi so podobna geološka okolja, za katera je značilna konvergenca plošč, orogeni tip magmatizma ter kolizijski stil deformacij in tektonike. Sedimentna okolja, nastala v teh regijah, imajo v podlagi odebeljeno ter dvignjeno kontinentalno skorjo, zato sedimenti odloženi v teh okoljih vsebujejo material, izvirajoč iz kontinentalnih magmatskih lokov ter star material zgornje skorje (Bhatia, 1983; Bhatia & Crook, 1986). Geokemične lastnosti vzorcev filitov, kot so frakcionirane LREE, nefrakcionirane HREE in močno negativne Eu anomalije, skupaj s sestavo slednih elementov podobno UCC, kažejo na izvor sedimenta ter odlaganje materiala v območju ob kontinentalnem magmatskem loku.

Vsebnosti nemobilnih kemijskih elementov zelenih skrilavcev v obeh trikotnih diagramih po Bhatia & Crook (1986), kažejo združeno skupino točk v območju oceanskega otočnega loka, ki je pomaknjena globoko v s Sc bogato oglišče trikotnega diagrama (Sl. 38a, b).

Sestava slednih elementov in REE zelenih skrilavcev je podobna značilnostim sedimentov, ki se odlagajo na obrobju oceanskih otočnih lokov (Bhatia, 1985a; Bhatia, 1985b), kar se ujema s predhodno ugotovljenimi rezultati iz trikotnih diagramov (Sl. 38a, b). Oceanski otočni loki predstavljajo konvergentne robove plošč, ki so nastali na stanjšani skorji. Material, ki se odlaga ob OIA praviloma izvira iz tholeiitnih in kalcijsko-alkalnih otočnih lokov (Bhatia, 1983; Bhatia & Crook, 1986). Za oceanske otočne loke so značilne nizke vsebnosti REE, nizek La_N/Yb_N (povprečno $La = 8 \text{ mg kg}^{-1}$, $Ce = 19 \text{ mg kg}^{-1}$, $\Sigma REE = 58 \text{ mg kg}^{-1}$ in $La_N/Yb_N = 2,8$) ter zelo položen vzorec REE brez Eu anomalij v pajkastem diagramu normaliziranem glede na hondrit (povprečno $Eu/Eu^* = 1,00$) (Preglednica 17). Podatki glavnih in slednih prvin in elementov redkih zemelj, skupaj z zanemarljivimi Eu anomalijami, obogatitvijo s feromagnezijevimi elementi ter nefrakcionirane LREE in HREE, kažejo na izvor detritičnega materiala zelenih skrilavcev iz nediferenciranih mafičnih vulkanskih virov brez pomembnega doprinosa sedimenta iz ultramafičnih ofiolitnih virov.

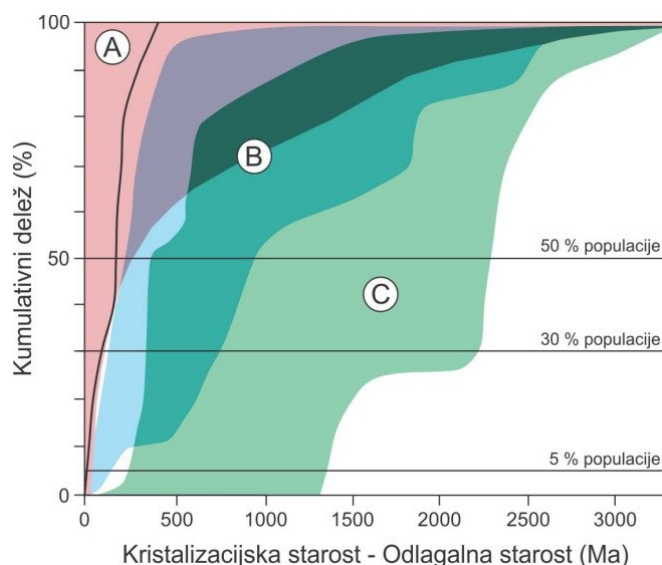
Preglednica 17: Sledni elementi, REE in medelementna razmerja filitov in zelenih skrilavcev primerjani z geokemično sestavo sedimentov iz različnih tektonskih okolij. Vrednosti za sledne elemente so povzete po Bhatia (1985a) in REE po Bhatia (1985b).

Table 17: Trace elements, REE and elemental ratios of phyllites and greenschists compared to geochemical compositions of sediments derived from various tectonic settings. Trace element values adopted from Bhatia (1985a) and REE from Bhatia (1985b).

	Oceanski otočni lok (OIA)	Kontinentalni magmatski lok (CA)	Aktivni kontinentalni rob (ACM)	Pasivni rob (PM)	Filiti (to delo)	Zeleni skrilavci (to delo)
Sledni elementi (Bhatia, 1985a)						
Th	5,5	16,2	28	22	15,85	0,65
U	2,4	3,2	6	3,6	3,35	0,4
Nb	3,7	9	16,5	15,8	19,75	5,6
Zr/Nb	38	21	11	10	9,33	27,45
Nb/Y	0,17	0,35	0,5	0,54	0,62	0,19
La/Sc	1,0	1,8	2,5	1,9	1,90	0,26
Ni	15	18	26	36	48	77
Sc/Ni	1,7	0,96	0,75	0,45	0,47	0,47
Elementi redkih zemelj (Bhatia, 1985b)						
La	8	27	37	39	38,2	8,85
Ce	19	59	78	85	75,05	18,4
ΣREE	58	146	186	210	188,6	72,2
$(La/Yb)_N$	2,8	7,5	8,5	10,8	8,04	1,89
Eu/Eu*	1,04	0,78	0,6	0,56	0,57	0,89

Cawood et al. (2012) so ugotovili, da lahko iz starostnega spektra detritičnih cirkonov razberemo kakšno je bilo tektonsko okolje sedimentacijskega bazena v katerem se je odlagal sediment. Predlagali so metodo za ugotavljanje tektonskega okolja sedimentnih sekvenc neznanega izvora, ki temelji na razliki med kristalizacijsko (CA) in odlagalno starostjo (DA) cirkonov. Avtorji ločijo tri glavna tektonska okolja: (1) konvergentno, (2) kolizijsko in (3) ekstenzijsko. Ekstenzijsko okolje vključuje riftna okolja in postriftna sedimentacijske bazene na pasivnih kontinentalnih robovih ter intrakratske bazene. V sedimentnih bazenih, ki nastanejo kot posledica ekstenzijskih procesov se pretežno odlagajo detritični cirkoni, ki so veliko starejši od časa odlaganja sedimenta, zato imajo CA-DA večji od 150 Ma pri najmlajših 5 % populacije cirkonov. Sedimenti, ki se odlagajo na konvergentnih robovih vsebujejo večji delež detritičnih cirkonov ($> 50 \%$) s starostjo blizu starosti sedimentacije, zato je njihov CA-DA manjši od 100 Ma za najmlajših 30 % populacije cirkonov. Bazeni, ki nastanejo v kolizijskem tektonskem okolju vsebujejo le manjše število cirkonov, ki ustrezajo starosti sedimenta, toda imajo velik delež (10–50 %) cirkonov s starostjo znotraj 150 Ma starosti sedimenta.

Diagram (Sl. 39) prikazuje variacijo CA-DA detritičnih cirkonov, predstavljeno kot krivuljo kumulativnega deleža cirkonskih starostnih populacij, kot funkcijo tektonskega območja odlaganja za metasedimentno sekvenco rudišča Bašibos. V metasedimentnem zaporedju prevladujejo detritični cirkoni, ki so blizu starosti odlaganja sedimenta (CA-DA < 100 Ma za 30 % cirkonske populacije; Sl. 39), kar kaže na sedimentacijo v konvergentnem, predločnem ali zaločnem tektonskem okolju. Iz nadaljnje analize podatkov lahko iz diagrama razberemo (Sl. 39), da spekter cirkonov vsebuje manj kot 50 % cirkonov s starostjo blizu starosti odlaganja. Večji odstotek zrn s CA-DA od 0–150 Ma od starosti sedimenta nakazuje na odlaganje v kolizijskem tektonskem okolju. Za predgorne bazene je značilno, da vsebujejo različne deleže cirkonov, ki izvirajo iz območja sinkolizijske magmatske aktivnosti, cirkone predhodnega magmatskega loka kot tudi širok spekter cirkonov, ki izvirajo iz sosednjih kratonov. Mejne vrednosti med dvema tektonskima okoljema odlaganja najverjetneje nakazujejo na prehod iz konvergentnega v kolizijsko predgorno tektonsko okolje.



Slika 39: Bivariatni diagram kristalizacijska starost (CA)–odlagalna starost (DA) v primerjavi s kumulativnim deležem starosti cirkonov (po Cawood et al., 2012) za detritične cirkone iz metasedimentnega zaporedja rudišča Bašibos. Ključ: A–konvergentno; B–kolizijsko; C–ekstenzijsko tektonsko okolje.

Figure 39: Crystallisation age (CA)–deposition age (DA) versus cumulative proportion zircon age binary diagram (after Cawood et al., 2012) for detrital zircons from the Bashibos-Bajrambos unit metasandstone. Key: A–convergent; B–collisional; C–extensional tectonic setting.

7.2 ZNAČILNOSTI MINERALIZACIJE RUDIŠČA BAŠIBOS

7.2.1 Mineralizirane strukture – sedimentno ali strukturno pogojene?

Mineralizacija rudišča Bašibos izkazuje nekatere značilnosti, ki bi na prvi pogled lahko nakazovale na stratiformni značaj mineralizacije. Takšne karakteristike imajo rudni minerali, izločeni vzporedno s ploskvami foliacije. Najpogostejša oblika mineralizacije iz rudišča Bašibos so s foliacijo vzporedne tanke žilice, ki vsebujejo euhedralen pirit, sfalerit, galenit in halkopirit. Vsi od naštetih mineralov se lahko v različnih razmerjih pojavljajo v rudiških sedimentno-ekshalativnega tipa kot tudi v nizu drugih tipov rudišč. Do nastanka tovrstne teksture bi lahko v kontekstu rudišč tipa sedex prišlo na dva načina. Prvi zajema prvotno izločanje rudnih mineralov iz rudonosnega ekshalativnega stebrnega toka ali hidrotermalne slanice, ki so se nato v obliki plasti, skupaj z jalovinskimi minerali in drobnozrnatimi sedimenti, odložili na morskem dnu, ter bili nato metamorfozirani na način, da je nastala foliacija S_1 paralelna s primarno laminacijo S_0 . V drugem primeru bi lahko šlo za Irski tip podvrste rudišč tipa sedex, kjer prihaja do selektivnega nadomeščanja preferenčnih lamin in plasti karbonatnega materiala z rudnimi sulfidi in jalovinskimi minerali. Irski tip mineralizacije izključujem, saj mineralizacija takšnega tipa v rudišču Bašibos ni prisotna v plasteh marmorjev, kljub temu, da so marmorji kemijsko reaktivnejši od plasti in lamin filitov, ki jih gradijo pretežno silikati.

Hipotezo, ki predpostavlja stratiformni karakter tankih, s foliacijo vzporednih, mineraliziranih struktur zavržejo opažanja, ki izhajajo iz študije rudonosnih struktur na makro in mikroskopskem nivoju. Kamninska sekvenca je intenzivno duktilno strižno deformirana v asimetrične disharmonične in prevrnjene gube. Strukturna opažanja na nekaterih dobro raziskanih stratiformnih rudiščih, kot so Broken Hill, Heath Steele, Roseberry in Stekenjokk (De Roo et al., 1991; Marshall & Gilligan, 1993), kažejo, da so rudne plasti sedimentno-ekshalativnih rudišč ob duktilni deformaciji deformirane v serije zaporednih kroglastih ali lečastih sulfidnih makrobudinažnih teles. V primeru Bašibosa to ne drži, saj so sulfidi izločeni vzdolž foliacije brez razvitega budinaža, kar kaže, da niso starejši, temveč sočasni z duktilno deformacijo. Podobno velja za kremenovo-karbonatne žile ter duktilne strižne cone.

Mineralizacija v Bašibosu ima več karakteristik, ki kažejo na to, da je rudišče nastalo s procesom epigenetske mineralizacije povezane z metamorfozo. V skladu z argumenti, ki izhajajo iz strukturnih opažanj lahko sklepamo, da so se sulfidi in jalovinski minerali izločali vzporedno s foliacijo prikamnine, kar kaže na to, da je izločanje mineralov potekalo sočasno z dinamično metamorfozo kamninske sekvence.

Mineralna združba v s foliacijo vzporednih žilic kaže, da je metamorfni fluid, iz katerega so se izločili sulfidi, mobiliziral tudi jalovinske minerale, kot so kremen, kalcit, ankerit in biotiti. Remobilizacija mineralov vzdolž foliacijskih ploskev je odvisna od pretoka metamorfnih fluidov vzdolž ploskev foliacije. Glede na količino raztopin, delimo koncentrirani tok (ang. channelised flow) pri katerem je pretok fluidov visok, ter tok vzdolž foliacijskih domen, za katerega so značilni relativno nizki pretoki raztopin (Thompson, 2010). Penetrativne žilice paralelne s foliacijo so nastale s pretakanjem hidrotermalnih raztopin, ki so prodirale v prikamnino po medzrnskih mejah. Večje, kremenovo-karbonatne žile so nastale s koncentriranim tokom.

Kremenovo-karbonatne žile vsebujejo sulfide, kremen, biotite, muskovit, karbonate in kremen, kar pomeni, da je združba podobna mineralni sestavi prikamnine. Podobnost v mineralni združbi kremenovo-karbonatnih žil in prikamnine kaže na to, da je remobilizacija rudnih in jalovinskih mineralov potekala pri podobnih temperaturno-tlačnih pogojih kot metamorfoza kamnine, ki bi glede na združbo ustrezala faciesu zelenega skrilavca. Spodnjo mejo temperature deformacije sem določil preko razlike v načinu deformacije med K-glinenci in kremenom v kremenovo-karbonatnih žilah in filonitnih conah. K-glinenci so bili ves čas kompetentni, medtem ko je bil kremen v času deformacije duktilen, kar nakazuje na temperature med 300 °C in 450 °C (Goldfarb et al., 2005; Passchier & Trouw, 2005). Mineralizirane žile se pojavljajo vzporedno s foliacijo prikamnine ali ob temenih asimetričnih gub. Mineralizacija s sulfidi v kremenovo-karbonatnih žilah je pogosta zlasti na mikroskopskem nivoju, kar kaže na to, da so tovrstne mineralizirane strukture nastale sočasno z duktilno strižno deformacijo (Marshall & Gilligan, 1993; Druget, 2019), ob kateri se je odvijala tudi mobilizacija rudnih in jalovinskih mineralov (Passchier & Trouw, 2005; Zhong et al., 2015).

7.2.2 Rudne teksture – dokazi za mobilizacijo in rekristalizacijo mineralov

Pirit je najbolj pogost sulfidni mineral v Zemeljski skorji, in je prisoten kot glavna ali sledna komponenta v večini sulfidnih rudišč (Barrie et al., 2010a; Cavalazzi et al., 2014). Pirit je težko deformabilen in pri širokem razponu P-T pogojev stabilen mineral, kar pomeni, da ima izjemen potencial za ohranitev tekstur in ugotavljanje geološke zgodovine rudišč, zlasti z vidika postsedimentacijskih deformacij in metamorfoze (Vokes, 1969; Craig & Vokes, 1993; Barrie et al., 2010a).

Študija tekstur v predloženem delu temelji na petrografskem opazovanju deformacijskih tekstur pirita z metodo optične in vrstične elektronske mikroskopije. Interpretacije tekstur so izpeljane iz primerjave z objavljenim materialom iz dobro raziskanih primerov sulfidnih rudišč, kot jih opisujejo Vokes (1969), Craig & Vokes (1993), Barrie et al. (2010a), Gregory et al. (2016) in ostali.

V pregledanih preparatih mineraliziranih vzorcev rudišča Bašibos je pirit najpogostejši sulfid, ki je kot ehedralna do subehedralna faza prisoten v prikamnini in v mineraliziranih strukturah, kjer s

kamninotvornimi minerali in pridruženimi sulfidi tvori teksture, ki omogočajo vpogled v deformacijsko zgodovino rudišča (Craig & Vokes, 1993). Pri metamorfni rekristalizaciji nastanejo značilne teksture, ki so odvisne od fizikalnih in kemijskih lastnosti posamezne faze. Od slednjih zavisi, ali bo mineral pri danih pogojih razvil euhedralen kristalni habitus. Enako, kot velja za glavne kamninotvorne minerale, lahko tudi v serijah sulfidnih mineralov prepoznamo kristaloblastične serije, ki so podobne Becke-Grubenmannovi seriji kamninotvornih mineralov (Vokes, 1969). Stanton (1964) je na osnovi relativnih tendenc k idiomorfizmu in ob upoštevanju različnih kristalizacijskih energij mineralov predlagal silikatno-oksidno-sulfidno kristaloblastično serijo. V seriji je minerale, ki običajno nastopajo v metamorfoziranih tipih rudišč, razvrstil po vrstnem redu glede na padajočo težnjo k idiomorfizmu: granat > magnetit-arzenopirit > pirit > dolomit > tremolit > muskovit > klorit > pirotin > sfalerit > halkopirit > galenit.

Metamorfoza povzroči nastanek tekstur, v katerih minerali z visoko površinsko energijo, kot so pirit, arzenopirit in magnetit, rastejo kot euhedralni porfiroblasti, obdani z osnovo iz mehkejših sulfidov, katerih površinska energija je relativno nižja. Minerali z nizko površinsko energijo, kot so galenit, halkopirit, sfalerit in pirotin, zelo redko razvijejo kristalne ploskve in praviloma tvorijo anhedralne polimineralne agregate (Vokes, 1969). Poleg sulfidov imajo lahko tudi jalovinski minerali, kot so karbonati, granati in amfiboli, pomemben vpliv na razvoj rudnih tekstur, zlasti v sulfidnih rudiščih s pomembnim deležem jalovinskih vložkov (Barrie et al., 2010a).

Potrebno je poudariti, da rudna tekstura z euhedralnimi zrni ene mineralne faze, ki je cementirana z anhedralnimi agregati drugih faz, v metamorfoziranih rudiščih ni dokaz paragenetske sekvence izločanja, ampak le-ta odraža kristaloblastično serijo (Vokes, 1969). Mineral, ki tvori euhedralno fazo, je zaradi svoje visoke kristalizacijske energije razvil kristalne ploskve ter pri tem odrival in duktilno deformiral obdajajočo, razmeroma plastično osnovo. Navidezna paragenetska mineralna združba stratiformnih rud je torej posledica naravnih teženj po najnižjih formacijskih energijah med mineralnimi fazami in termodinamskem ravnotežju med njimi. Prav tako na razvoj psevdoparagenetskih tekstur vplivajo tudi razlike v prikamnini ali mineralni osnovi, kristalografska orientacija zrn, nečistoče ter nestehiometrija (Stanton, 1964; Barrie et al., 2010a).

Identifikacija tekstur sulfidov, povezanih z dinamično metamorfnimi deformacijami, je izjemnega pomena, saj so lahko le-te edini indikator tovrstnih procesov pri ugotavljanju metamorfne zgodovine kamninskega zaporedja. Delpino et al. (2016) so ugotovili, da drobnozrnate polimineralne kamnine pri temperaturi deformacije nižji od 600 °C ne izkazujejo enakih reoloških lastnosti, kot monomineralne kamnine ali njihovi debeložrnati različki, torej pogosto ne razvijejo mikrostruktur, ki bi kazale na deformacijo v duktilnem stanju. Mikrostrukture, ki se razvijejo v drobnozrnatih polimineralnih filitnih kamninah, kot je foliacija, absorbirajo večino diferencialnih napetosti in zmanjšujejo medkristalno deformacijo silikatov (Delpino et al., 2016). Nasprotno pa debeložrnate ali monomineralne kamnine, ki so podvržene enakim metamorfnim pogojem, izkazujejo tipične mikrostrukture, ki kažejo na rekristalizacijo pod vplivom duktilne deformacije (Delpino et al., 2016).

Podolgovati kristali pirita s presekom pravokotnika so ena izmed značilnosti metamorfnih rudišč (e. g. Vokes 1969; Craig & Vokes, 1993; Alonso-Azcárte et al., 2001; Gregory et al., 2016). Takšna morfologija kaže na to, da je rast kristalov bila površinsko kontrolirana (Murowchick & Barens, 1987). Podolgovati kristali so posledica spiralne rasti, z aktivnimi dislokacijami na enem ali dveh parih nasprotnih si {100} ploskev. Sočasno pa se rast ne odvija na preostalih {100} ploskvah kristala (Burton et al., 1951; Sunagawa, 1987). Podolgovate kristale, podobne tistim iz prikamnine rudišča Bašibos, opisujejo Alonso-Azcárte et al. (2001), kjer je bilo kamninsko zaporedje metamorfozirano pri P-T pogojih približno ≈ 350 °C in 1 kbar (Alonso-Azcárte et al., 1995).

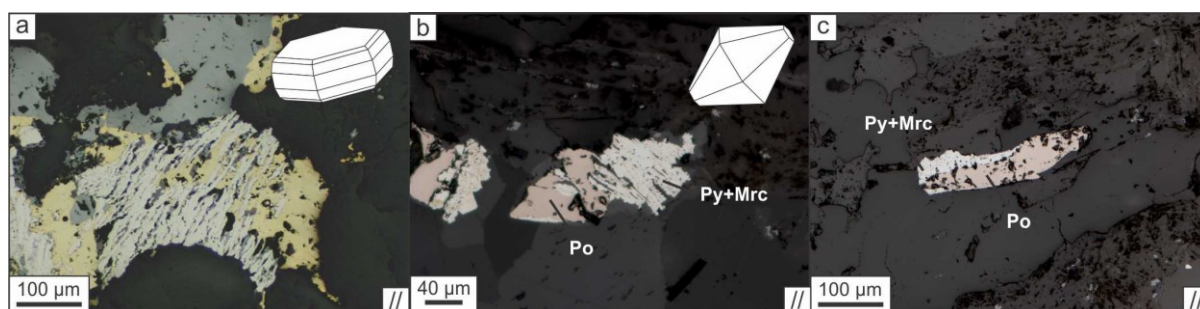
Dolge osi podolgovatih piritnih kristalov v skrilavih različkih prikamnin izkazujejo preferenčno orientacijo, ki je vzporedna s splošno foliacijo kamninskega zaporedja. To nakazuje, da je takšna morfologija kristalov najverjetneje povezana z anizotropijo prikamnine. Euhedralne podolgovate piritne kristale, izločene v kremenovo-karbonatnih segregacijah v metamorfnih skrilavcih, ki glede na teksturo, morfologijo in velikost ustrezajo podobnim zrnom iz rudišča Bašibos, opisujejo Gregory et

al. (2016). Te domene so lahko na foliacijo prikamnine konkordantne ali diskordante ter poleg pirita vsebujejo tudi anhedralen halkopirit, sfalerit in galenit. Teksturo interpretirajo s sinmetamorfim raztapljanjem in mobilizacijo rudnih in jalovinskih mineralov iz prikamnine v lečaste nezvezne polikristalne kremenove domene ali sintektonske žile.

Teksture metamorfoziranih sulfidnih rud poleg očitnega euhedralnega pirita izkazujejo tudi značilna preraščanja sfalerita, galenita in halkopirita, ki nastajajo kot posledica metamorfne rekristalizacije. Metamorfna rekristalizacija se v monomineralnih združbah običajno izraža z razvojem granoblastične strukture. Takšne strukture so pogoste pri rekristalizaciji kovin, sulfidov ter pri metamorfni rekristalizaciji silikatnih in karbonatnih kamnin (Vokes, 1969; Craig & Vokes, 1993; Barrie et al., 2010a). V polimineralinih agregatih se rekristalizacija mineralov izrazi v obliki dekuzatne strukture (Vokes, 1969; George et al., 2016). Razlog za to je v razlikah v površinskih energijah med mejami različnih mineralnih faz.

Temperaturno območje, pri katerem že poteka učinkovita remobilizacija sulfidnih mineralov, je pri temperaturi približno 350 °C (Marshall & Gilligan, 1993), kar je blizu temperature lomno-duktilnega prehoda pirita, ki se zgodi pri temperaturi ≈ 320 °C (Barrie et al., 2010a). Obravnavan pirit praviloma ne vsebuje razpok zapolnjenih s sfaleritom, galenitom in halkopiritom, kar kaže na to, da je bila remobilizacija mineralov zaključena preden je temperatura padla pod temperaturo lomno-duktilnega prehoda pirita (Marshall & Gilligan, 1987; Kampmann et al., 2018). Prav tako tudi sfalerit, galenit in halkopirit ne vsebujejo razpok, ki bi bile zapolnjene z naštetimi minerali.

Za interpretacijo teksture markazitno-piritnih agregatov je pomembna njihova tesna asociacija s pirotinom (Sl. 40). V kremenovo-karbonatnih žilah sta najpogostejša železova sulfida pirit in markazit. Pirit je v obliki euhedralnih do subhedralnih kristalov, medtem ko je markazit prisoten v obliki markazitno-piritnih agregatov. Pirotin je redko prisoten v mineraliziranih žilah, ampak je razmeroma pogost v delih prikamnine, kjer ni vidnih izrazitejših deformacijskih struktur ali mineraliziranih žil. V nekaj mineraliziranih žilah sem opazil relikte pirotina, ki jih obdaja letvičast in porozen markazit, kar kaže, da gre za reliktna zrna pirotina, ki so bila nadomeščena (Sl. 40). Na fazno spremembo pirotina v markazit kaže tudi skoraj psevdomorfno nadomeščanje subhedralnih pirotinovitih zrn, ki kažejo (001) preseke značilne za {101}, {100} kristale heksagonalnega pirotina. Orientacija poroznosti in prisotnost pirotinovitih reliktoev, poravnanih s poroznostjo, je vzdolž (100) ploskev, kar kaže na psevdomorfozo markazita po pirotinu (Sl. 40a, b). Teksturo nadomeščanja pirotina z agregatom markazita in pirita so tako interpretirali Torró et al. (2019), Craig & Vokes (1993) pa sta podrobno opisala mehanizem nastanka.

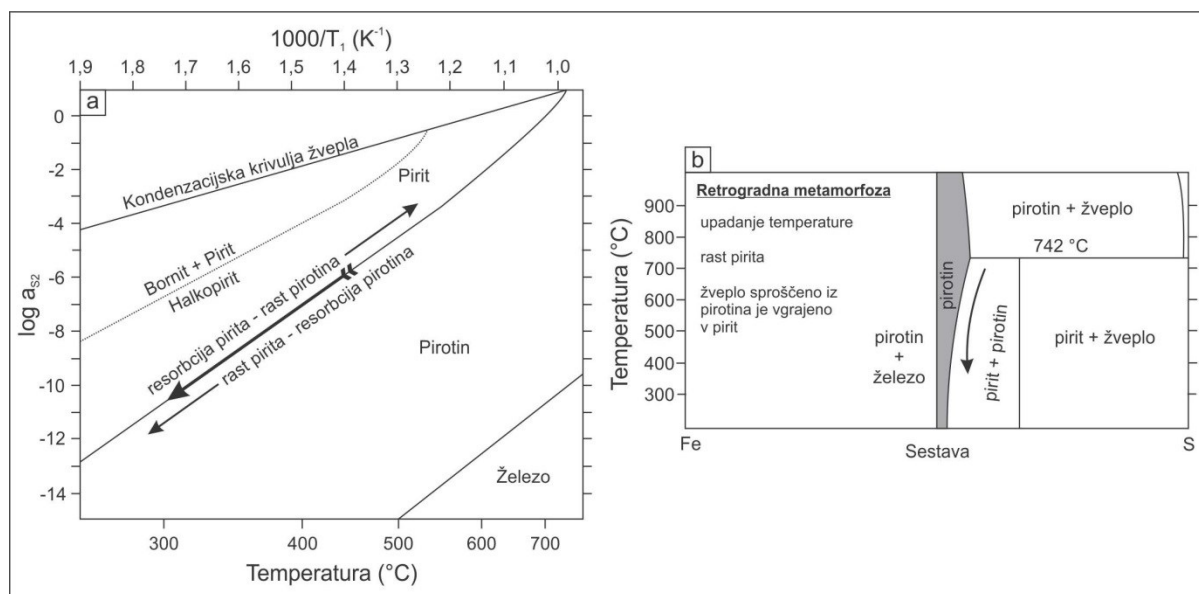


Slika 40: Primeri poroznih letvičastih markazitno-piritnih agregatov in reliktnega pirotina. (a) Popolnoma z markazitom nadomeščeno zrno nekdanjega pirotina. Letvice ter poroznost med njimi postopoma nadomešča halkopirit. (b, c) Reliktno zrno heksagonalnega pirotina, ki je delno nadomeščeno z markazitno-piritnim agregatom. Fotografije so zajete pri vzporednih nikolih (//).

Figure 40: Selected examples of porous laths of marcasite-pyrite aggregates and relict pyrrhotite. (a) Pyrrhotite grain completely replaced by marcasite. Marcasite laths and porosity are selectively replaced by chalcopyrite. (b, c) Relict grain of hexagonal pyrrhotite, partially replaced by marcasite-pyrite aggregate. Photographs acquired at parallel Nicols (//).

Tekom progradne metamorfoze sulfidnih rudišč povzroči povišanje temperature porast kemijske aktivnosti žvepla ter njegove potencialne izgube iz sistema zaradi prehoda v lahko hlapno komponento (Craig & Vokes, 1993). Rekristalizacija pirita običajno vodi v razvoj granoblastične strukture. Razvoj takšne strukture je pripisan zaprtemu izokemičnemu sistemu, kjer so izgube žvepla v primerjavi z deležem železa zanemarljive (Stanton, 1972). Nasprotno se v primerih odprtih sistemov razpad pirita, zaradi termične desulfurizacije, odrazi s tvorjenjem pirotina. V teh primerih pride do psevdomorfne nadomeščanja pirita s pirotinom, žveplo sproščeno s to reakcijo pa je na voljo za reakcijo z drugimi fazami. Kljub temu je iz literature mogoče sklepati, da se večina sulfidnih rudišč tekom progradne metamorfoze obnaša kot razmeroma zaprt sistem, o čemer pričajo primeri euhedralnih piritnih kristalov iz rudišč, ki so bila metamorfozirana do amfibolitnega ali granulitnega faciesa (npr. Pilmer, 1977, Craig & Vokes, 1993; Barrie et al., 2010a, b; Zheng et al., 2013; Kampmann et al., 2018). V velikem številu sulfidnih rudišč soobstajajo pomembne količine pirita in pirotina. V teh primerih metamorfoza rudnih teles poteka vzdolž piritno-pirotinskega trenda orisanega v poenostavljenem diagramu na Sl. 41 (Barton & Skinner, 1979).

Za razlago primera psevdomorfne nadomeščanja pirotina z agregatom markazita je pomemben koncept izenačenja ravnotežja piritno-pirotinskega sistema tekom retrogradne metamorfoze ali ohlajanja (Craig & Vokes, 1993). Med retrogradno fazo metamorfoze pride do postopnega upadanja temperatur ter posledično zmanjšana aktivnosti žvepla v sistemu, kar vodi v resorbcijo pirotina in rast piritnih psevdomorfov. Koncept je shematično predstavljen na Sl. 41 (Craig & Vokes, 1993). Količina pirita, ki bi nastala na račun resorbcije pirotina je odvisna od izhodiščnega razmerja pirit-pirotin ter temperaturnega razpona izenačevanja ravnotežja tekom ohlajanja. Soobstoj heksagonalnega različka pirotina in pirita ter odsotnost monoklinskega pirotina v tovrstnih rudah kaže na to, da se je sistem uravnovežil še preden je temperatura padla na 270 °C (Mauger, 1972) ali 252 °C (Kissin & Scott, 1982), ki je zgornja stabilnostna meja monoklinskega različka. Prisotnost drugih sulfidnih faz, kot so sfalerit, galenit in halkopirit, pri obravnavi tega sistema niso upoštevane, saj se vsebnost žvepla v njih, v odvisnosti od temperature, tako tekom progradne kot retrogradne metamorfoze, zanemarljivo spreminja (Craig & Vokes, 1993).



Slika 41: (a) Diagram a_{S_2} vs. $1/T$ prikazuje sulfidizacijsko krivuljo pirita in pirotina, ki pogojuje aktivnost žvepla tekom metamorfoze sulfidnih piritno-pirotinskih rud. Med retrogradno metamorfozo pride zaradi padca temperatur do resorbcije pirotina in rasti piritno-markazitnih psevdomorfov (Barton & Skinner, 1979). (b) Shematski diagram sistema Fe-S, ki prikazuje, da z retrogradno metamorfozo povezano upadanje temperature povzroči rast pirita na račun resorbcije pirotina (prirejeno po Craig & Vokes, 1993).

Figure 41: (a) Diagram a_{S_2} vs. $1/T$, displaying the sulfidation curve of the pyrite-pyrrhotite system controlling sulphur chemical activity during metamorphism of sulphide pyrite-pyrrhotite ores. During retrograde

metamorphism, due to decrease in temperature pyrrhotite is resorbed resulting in the growth of pyrite-marcasite pseudomorphs (Barton & Skinner, 1979). (b) Schematic diagram of Fe-S system demonstrating that the decrease in temperature due to retrograde metamorphism causes growth of pyrite on the expense of pyrrhotite resorption (adopted after Craig & Vokes, 1993).

7.2.3 Variacije vsebnosti elementov v kogenetskih sulfidih

Pirit

Pirit je najobilnejši in teksturno najbolj heterogen sulfidni mineral v rudišču Bašibos. Relativne koncentracije slednih elementov v piritu določene z EPMA so sledeče: $\text{Co} \gg \text{Cu}, \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{As}$.

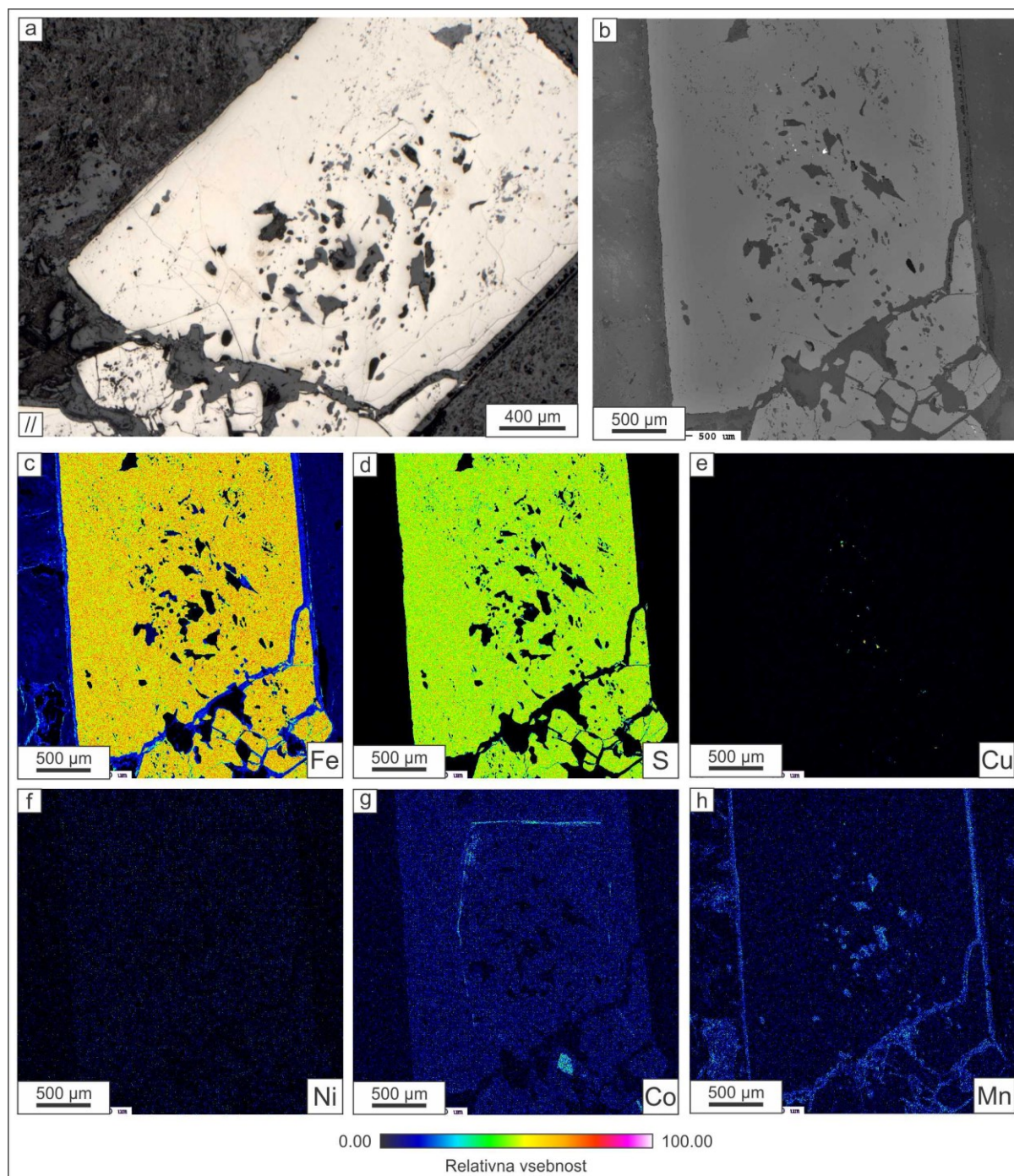
Najobilnejši sledni element v piritu je Co, ki lahko doseže vsebnost do 1,6 ut. %. Točkovna kvantitativna analiza nekaterih zrn piritu je pokazala, da le-ta imajo anomalno visoke vrednosti Co, ki pa v zrnih piritu ni razporejen enakomerno, kar je značilno zlasti za teksturo, kot so piritni porfiroblasti (0,04–1,02 ut. %; mediana 0,08 ut. %), euhedralen pirit iz kremenovo-karbonatnih žil (0,04–1,61 ut. %; mediana 0,09 ut. %), porozen pirit (0,06–0,12 ut. %; mediana 0,08 ut. %) in preraščen pirit (0,04–0,97 ut. %; mediana 0,07 ut. %). Iz ploskovnih kvantitativnih analiz piritnih kristalov je razvidno, da je do anomalnih obogatitev s Co prišlo vzdolž specifičnih prirastnic piritnih metakristalov, kar Campbell in Ethier (1984) interpretirata s preferenčnim vgrajevanjem Co v pirit tekom metamorfoze (Sl. 42). Izsledki ploskovne kvantitativne analize z mikrosondo izključujejo prisotnost mineralnih vključkov, ampak kažejo, da gre v primeru anomalnih koncentracij Co za evolucijo fluida, iz katerega se je izločal pirit tako, da je le-ta tvoril trdno raztopino med piritom in CoS_x .

Arzen sem določil le v povezavi s teksturo preraščanj in zraščanj piritnih kristalov. Vsebnost As je v razponu od 0,03–0,51 ut. % (mediana 0,17 ut. %). Povišane vsebnosti so povezane z najbolj zunanjimi prirastnicami na piritnih kristalih in so za razliko od tistih povezanih z anomalno vsebnostjo Co debelejšje in so najverjetneje nastale v zaključni fazi aktivnosti metasomatskih fluidov.

Razmerja med vsebnostmi Co in Ni v rudnih mineralih so uporabno orodje pri ločevanju med vulkanogenimi, magmatskimi in sedimentnimi rudišči, kar je še posebnega pomena pri ugotavljanju geneze rudišč, v katerih je prišlo do izločanja mineralov v več genetsko nepovezanih fazah (Bajwah et al., 1987). Med minerali, ki so pogosti v večini tipov rudišč, je razmerje Co/Ni v piritu najzanesljivejši indikator rudne geneze, saj je stabilen v širokem razponu temperaturno-tlačnih pogojev in ni dovzeten za mobilizacijo slednih elementov pod vplivom kasnejših hidrotermalnih raztopin (Braila et al., 1979). Pomembno je poudariti, da je ločevanje med različnimi genetskimi tipi rudišč zgolj na podlagi razmerja Co/Ni neustrezno, ampak je pomembno posamično ovrednotiti tudi koncentracije Ni in Co. Bajwah et al. (1987) opredelijo intervale vsebnosti Ni in Co za posamezne genetske tipe rudišč. Hidrotermalni pirit vsebuje $> 400 \text{ mg kg}^{-1}$ Co in ima $\text{Co/Ni} > 1$. Vsebnosti Co v sedimentnem singenetskem-diagenetskem piritu so $< 100 \text{ mg kg}^{-1}$, razmerje $\text{Co/Ni} < 1$. Pirit v rudiščih vulkanogenega tipa ima vsebnosti Co višje od 500 mg kg^{-1} , vsebnosti Ni $< 100 \text{ mg kg}^{-1}$ in razmerje Co/Ni od 5–50 (povprečno 8,7). Visoke vsebnosti Ni in nizko razmerje Co/Ni so povezane s sedimentnim piritom, ki je nastal v okolju z veliko količino organske snovi. V teh primerih je prav organska snov interpretirana kot dodaten vir Ni pri tvorjenju piritu (Dill & Kemper, 1990; Guy et al., 2010). Trend povišanja vsebnosti Ni v piritu hidrotermalnega izvora je lahko neposredno povezan tudi s prisotnostjo mafičnih in ultramafičnih kamnin v podlagi rudišč (Bajwah et al., 1987). Guy et al. (2010) razpravljajo o povezavi med visoko vsebnostjo Co v piritu kot posledici raztapljanja Mn-oksidi pod vplivom anoksičnih pogojev, v njih vsebovan Co se ob tem vgradi v singenetski-diagenetski pirit, vendar ne pojasnijo hkratnega proporcionalnega povišanja vsebnosti Ni.

Vsebnosti Co in Ni povezane s piritnimi teksturami, kažejo splošno večje vrednosti za Co (0,04–1,61 ut. %) v primerjavi z Ni (0,02–0,33 ut. %). Izračunana razmerja Co/Ni iz analiziranih vzorcev piritnih tekstur iz rudišča Bašibos so podala vrednosti od 1,15–3,24 (Sl. 43). Najnižjo povprečno vrednost Co/Ni razmerja imajo vzorci piritno-markazitnih agregatov, medtem ko je najvišja vrednost povezana z euhedralnim piritom iz kremenovo-karbonatnih žil in iz s foliacijo vzporednih žilic.

Visoke vsebnosti Co v analiziranih vzorcih (mediana $0,07\text{--}0,09\text{ mg kg}^{-1}$) so v vseh primerih višje od 500 mg kg^{-1} ter imajo sorazmerno nižje vsebnosti Ni, kar kaže na njihov hidrotermalni izvor glede na diagram na Sl. 43 (Bajwah et al., 1984).

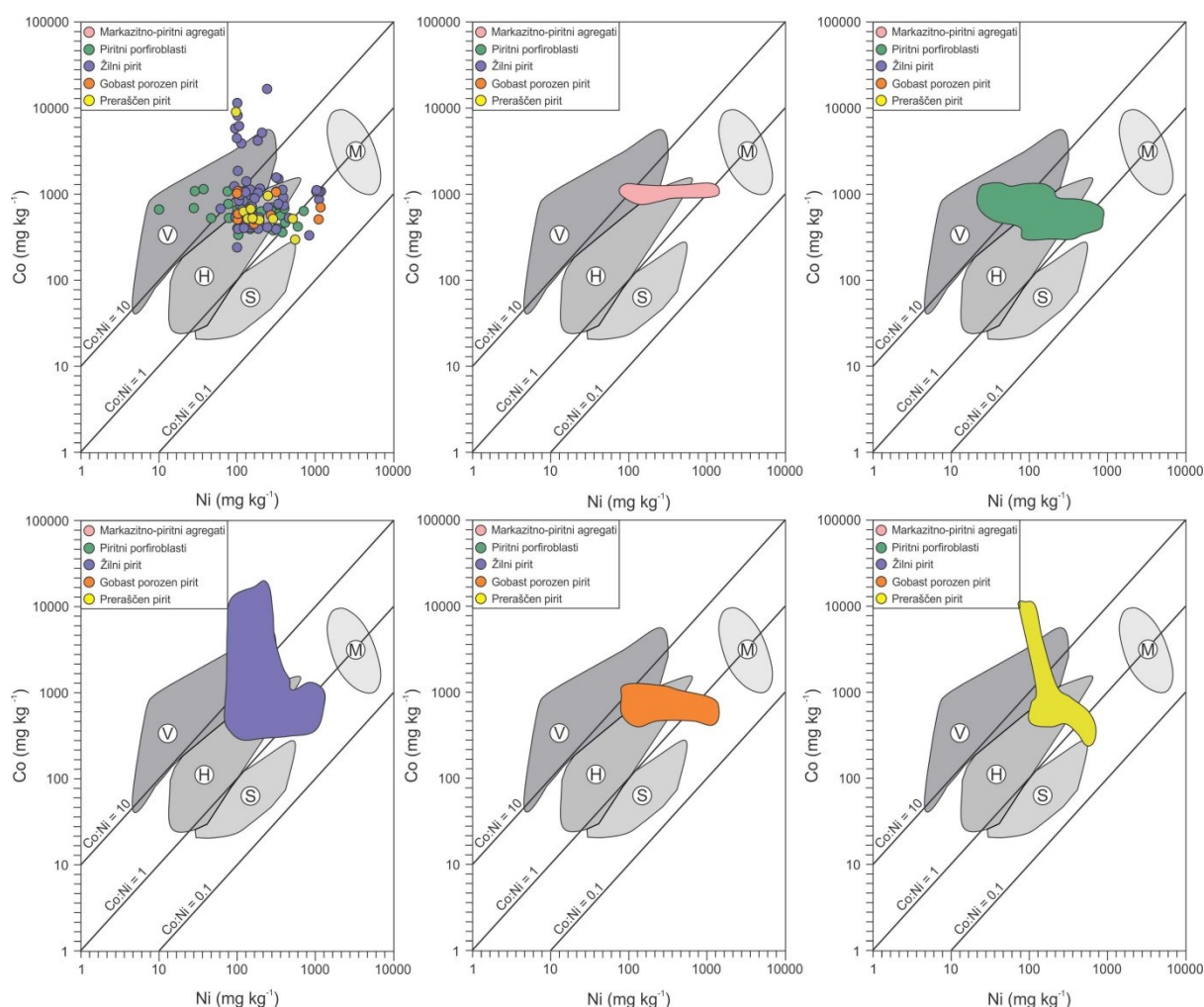


Slika 42: Piritni porfiroblast s conami (a, b) z anomalnimi koncentracijami Co. Delno kataklaziran piritni porfiroblast z značilnimi koncentričnimi vključki jalovinskih mineralov (a, b) in halkopirita (e) ne izkazuje pomembnih variacij v vsebnosti Fe, S, Ni in Mn (c, d, e, f, h), medtem ko je vzdolž specifične cone vidna anomalna obogatitev s Co (g). Povečana vsebnost Fe in Mn (c, h) vzdolž robov kristala kaže na obrobo iz ankerita. Fotografija (a) je zajeta z odsevno optično mikroskopijo (//). Fotografija (b) je zajeta s SEM-BSE. Slike c–e so rezultat ploskovne analize WDS.

Figure 42: Pyrite porphyroblast (a, b) containing zone of anomalous Co concentration. Partially cataclased pyrite porphyroblast containing characteristic spherically orientated inclusions of rock-forming minerals (a, b) and chalcopyrite (e) does not display significant variations with respect to Fe, S, N and Mn (c, d, f, h), while an

isolated zone contains anomalous concentrations of Co (g). High concentrations of Fe and Mn in the fringes of the crystal indicate the presence of ankerite (c, h). Photograph (a) is acquired by reflected optical microscopy at parallel Nicols (//). Photograph (b) is acquired by SEM-BSE. Figures c–e are quantitative WDS X-ray maps.

Najnižje razmerje Co/Ni sem določil pri teksturi piritno-markazitnih agregatov (Sl. 43). Tovrstna tekstura je povezana z retrogradno-metamorfno spremembo piritinskega prekursorja za enoto piritno-markazitnega agregata. Pirit iz piritno-markazitnih psevdomorfov ima po piritinu najvišje izmerjene vsebnosti Ni (0,05–0,40 ut. %; mediana 0,10 ut. %) v primerjavi z vsebnostjo Ni v preostalih teksturah (mediana 0,05 ut. %) in zelo primerljive vsebnosti Co (0,09–0,15 ut. %; mediana 0,11 ut. %). Znano je, da je pri metamorfni rasti sulfidov je Co preferenčno koncentriran v piritu, medtem ko se Ni sočasno preferenčno vgrajuje v pirotin (Campbell & Ethier, 1984). Visoke vrednosti Co ($\text{Co} > 500 \text{ mg kg}^{-1}$; Bajwah et al., 1987) kažejo, da gre v primeru piritno-markazitnih agregatov nedvomno za sulfid, ki je produkt hidrotermalne dejavnosti, medtem ko z njim povezane visoke vrednosti Ni kažejo na piritinski prekursor ter govorijo v prid predlaganemu modelu.



Slika 43: Bivariatni diagram Co vs. Ni za teksturne različice piritu iz rudišča Bašibos. Ključ: V–vulkanogeni, H–hidrotermalni, S–sedimentni in M–magmatski pirit.

Figure 43: Bivariate diagram Co vs. Ni for pyrite texture types from Bashibos deposit. Key: V–volcanogenic, H–hydrothermal, S–sedimentary and M–magmatic pyrite.

Sfalerit-Galenit-Halkopirit

Minerali sfalerit, galenit in halkopirit so v pregledanih vzorcih iz rudišča Bašibos anhedralni ter tvorijo nepravilne, ameboidne polimineralne agregate, ki vključujejo euhedralne do subhedralne metakristale

pirita. Stiki med nekompetentnimi sulfidi v polimineralnih agregatih so videti nepravilni, toda vsebujejo številne trikotne kontakte. Takšni kontakti so v literaturi interpretirani kot granoblastična poligonalna struktura (Vokes, 1969; George et al., 2016). Granoblastična poligonalna struktura bi v tem primeru pomenila metamorfnu rekristalizacijo in verjetno mobilizacijo slednih elementov (George et al., 2016).

Lockington et al. (2014) so analizirali vzorce sfalerita iz različnih tipov metamorfoziranih in nespremenjenih rudišč, s poudarkom na sestavi slednih elementov in kako se le-ta spreminja v odvisnosti od naraščajočega metamorfnega faciesa. V svoji študiji so merili vsebnosti Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Hg, Tl, Pb in Bi. Ugotovili so, da so elementi Pb, Bi, Cu in v manjši meri Ag, v sfaleritu prisotni kot mikro- in nano vključki, vsebnost le-teh pa se zmanjšuje z naraščanjem stopnje metamorfoze, kar je povezano z rekristalizacijo. Elementi, ki so vezani v kristalno rešetko sfalerita, kot so Mn, Fe, Cd, In in Hg, ne kažejo korelacije s stopnjo metamorfoze, temveč je njihova vsebnost odvisna od primarnega vira kovin, fizikalno-kemijskih pogojev med izločanjem mineralov in razporeditve slednih elementov med soobstoječimi fazami.

Povišane vsebnosti Cu v sfaleritu so povezane z mineralnimi vključki halkopirita v sfaleritu, ki je najpogosteje posledica teksture imenovane halkopiritna bolezen. Njen nastanek je še vedno kontroverzna tema, toda uveljavljen konsenz je, da nastane zaradi nadomeščanja visoko Fe sfalerita z agregatom halkopirita in nizko Fe sfalerita (Barton & Bethe, 1987; Bortnikov et al., 1991). Nizkotemperaturni sfalerit je preferenčni nosilec elementov kot so Ga, In in Sn (George et al., 2016).

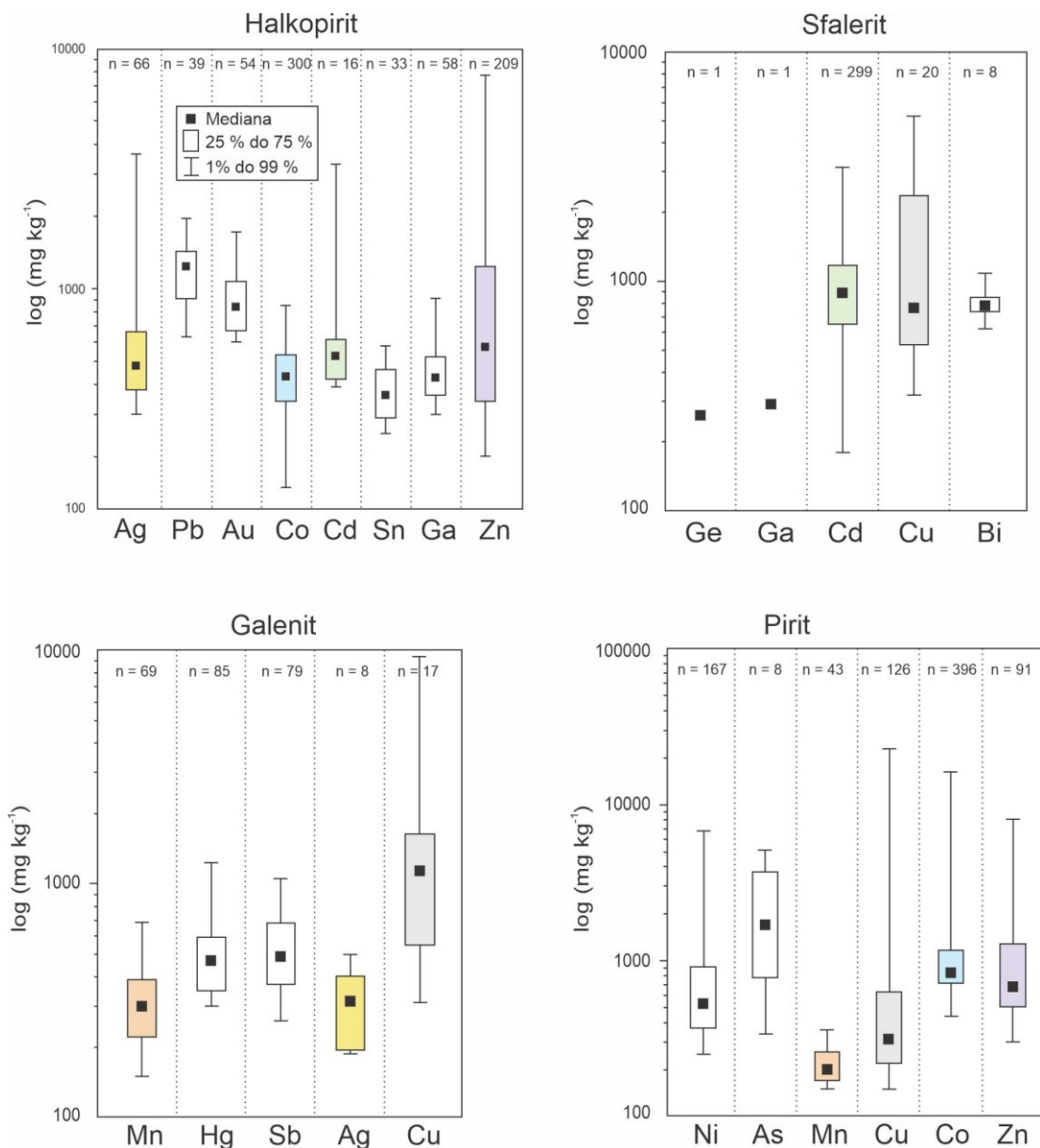
Halkopirit lahko vsebuje nabor slednih elementov, ki so vezani v minerale, ki nastopajo kot mineralni vključki ali v strukturi nadomeščajo katerega izmed glavnih elementov (George et al., 2018). Kljub temu da lahko halkopirit v rešetko vgrajuje elemente kot so As, Sb, Hg in Se, je v primerjavi z galenitom in sfaleritom zelo siromašen, ker ne le, da vsebuje ožji nabor elementov, ampak jih tudi vgrajuje v zelo majhnih koncentracijah. Prisotnost in vsebnost slednih elementov je zelo odvisna tudi od tipa rudišča (George et al., 2018). Analizirani vzorci halkopirita kažejo širok nabor slednih elementov vključujoč Ag, Pb, Au, Co, Cd, Sn, Ga in Zn. Vsebnosti tako velikega števila slednih elementov kot tudi njihove koncentracije so atipične za halkopirit hidrotermalnega izvora (George et al., 2016; George et al., 2018).

Galenit omogoča substitucijsko vgrajevanje elementov kot so Ag, Bi, Sb, Cd in Tl, ki zamenjujejo Pb, ter Se in Te, ki v rešetki zamenjujeta žveplo (George et al., 2015). V nizkotemperaturnih kogenetsko kristaliziranih združbah je galenit glavni nosilec elementov Ag, Tl, Sb in Se (George et al., 2015). Analizirani vzorci galenita iz rudišča Bašibos vsebujejo Mn, Hg, Sb, Ag in Cu, kar je različno od tipične kogenetske združbe, ker vsebuje Hg in Mn, ki se preferenčno vgrajujeta v sfalerit (Lockington et al., 2014; George et al., 2015). Elementa Tl in Se sta pod mejo določljivosti.

George et al. (2016) v svojem delu predstavijo rezultate sistematičnih analiz vsebnosti slednih elementov Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, In, Sb, Tl in Bi med kogenetskim sfaleritom, galenitom in halkopiritom iz širokega nabora tipov rudišč ter njihovih metamorfoziranih in rekristaliziranih ekvivalentov. Vgrajevanje slednega elementa je odvisno od oksidacijskega stanja, ionskega radija, količine elementa in maksimalne kapacitete danega sulfida za vgrajevanje slednih elementov. George et al. (2016) ugotavljajo, da je mineral, v katerega se preferenčno vgrajujejo sledni elementi, ne glede na temperaturo, tlak, redoks pogoje in vir kovin, praviloma sfalerit. Izjema so Ga, In in Sn, ki so v rekristaliziranih rudiščih mobilizirani in vgrajeni v halkopirit, ki je sicer, pri hidrotermalnih pogojih, s slednimi elementi zelo siromašen (George et al., 2015; George et al., 2016).

Rezultati mikroanalize kažejo, da je v primeru rudišča Bašibos, glavni nosilec slednih elementov halkopirit, ki je hkrati tudi faza, ki vsebuje pomembne količine Ga in Sn, medtem ko je sfalerit s slednimi elementi popolnoma osiromašen (Sl. 44). Opažanje, da je halkopirit glavni nosilec Ga in Sn kaže na to, da so rudni minerali rekristalizirali (George et al., 2016).

Indikacija, ki kaže na visokotemperaturno fazno transformacijo so dvojčične lamele v halkopiritu, ki tvorijo parketno teksturo. Slednja je značilna za visokotemperaturne razlikice halkopirita, kjer dvojčične lamele nastanejo zaradi fazne transformacije halkopirita pri ohlajanju pod 450 °C iz kubične v tetragonalno obliko (MacLean et al., 1972), kar nakazuje na temperaturne pogoje ≥ 450 °C.



Slika 44: Škatla-brki diagrami za sledne elemente v halkopiritu, sfaleritu, galenitu in piritu iz analiziranih vzorcev rudišča Bašibos kažejo variacije v vsebnosti slednih elementov.

Figure X: Box-Whiskers plots of the trace element compositions of chalcopyrite, sphalerite, galena and pyrite from the analysed samples from Bashibos deposits, display the variations of trace element concentrations.

Tennantit

Glavni elementi, ki gradijo minerale sulfosoli, so Cu, As, S in Zn skupaj z manjšimi deleži Sb in Pb ter Ag in Hg v sledeh. Podatke o atomskih deležih in substitucijah sem prevzel po Möelo et al. (2008). Podatki o preračunu na formulsko enoto so podani v Preglednici 18. Na podlagi podatkov pridobljenih s kvantitativno analizo sem izračunal povprečno kemijsko formulo minerala, ki je: $\text{Cu}_{10.16}(\text{Fe}_{1.06}, \text{Zn}_{0.79})\text{As}_{4.09}\text{S}_{12.95}$, kar kaže, da gre za mineral tennantit, katerega glavni sledni element je Zn, torej gre

za različek minerala tennantit(-Zn). Sestava idealnega tennantita je $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$ (Möelo et al., 2008).

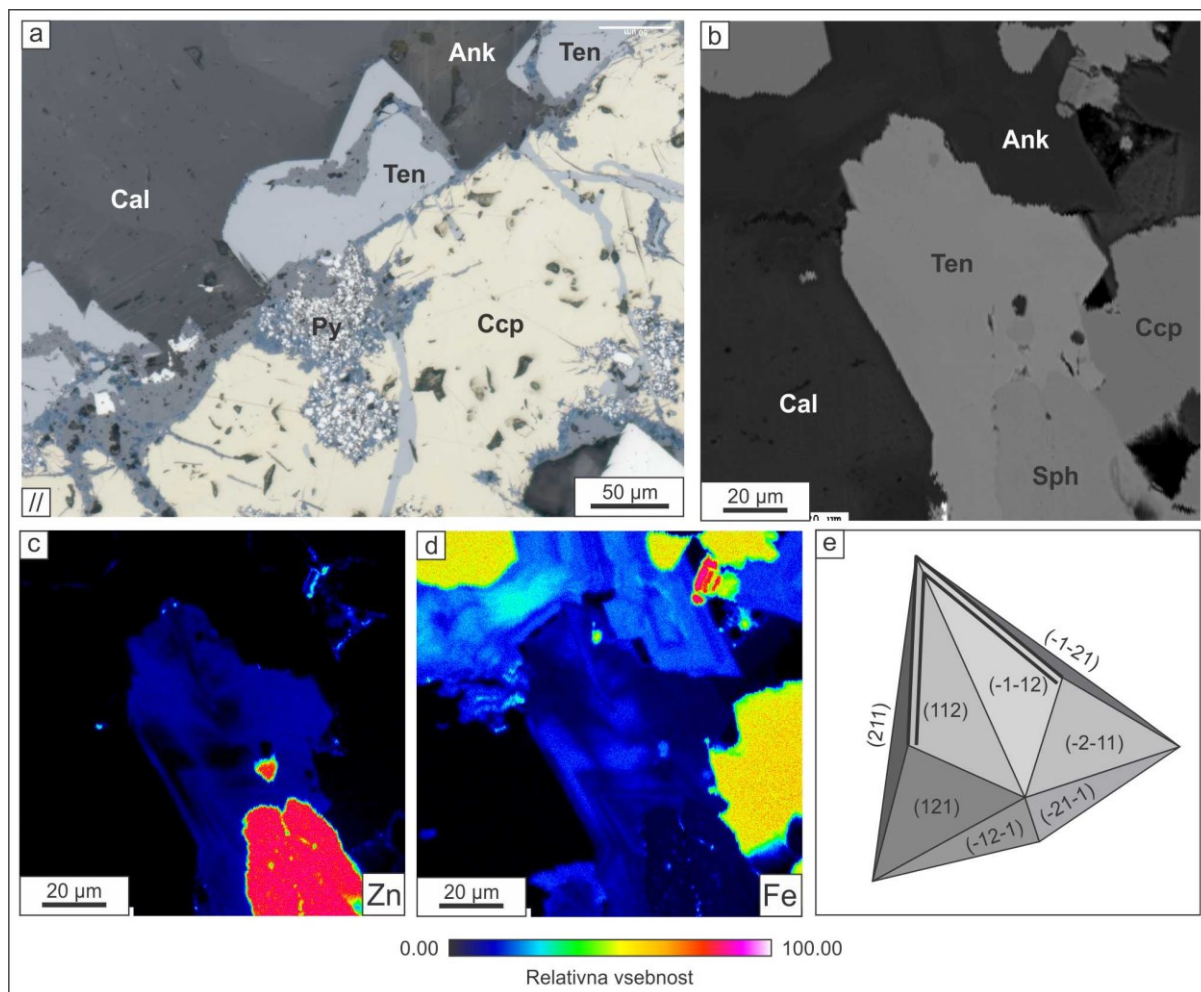
Pregled s povratno sipanimi elektroni je pokazal šibek kontrast. Ploskovna kvantitativna analiza je v kristalih tennantita razkrila kompozicijsko conarnost, v kateri se izmenjujejo cone, bogate s Zn in Fe, ki potekajo vzporedno z (112) ploskvami tennantita. Na Sl. 45a je vidno preperevanje euhedralnega kristala tennantita, ki poteka po preferenčni z Fe bogati coni v kristalu (Sl. 45).

Preglednica 18: Število atomov elementov, ki gradijo minerale sulfosoli, preračunano na formulsko enoto. Ključ: apfu – število atomov na formulsko enoto

Table 18: Number of atoms of elements composing sulfosalt minerals calculated per formula unit. Key: apfu – atoms per formula unit.

Tennantit	apfu*	As	S	Zn	Cu	Fe	Zn+Fe
(n=21)	Min.	3,91	12,81	0,19	9,90	0,39	1,49
	Max.	4,92	13,26	1,12	10,55	1,79	2,25
	Povprečna v.	4,09	12,95	0,79	10,16	1,06	1,85

Sfalerit v nizkotemperaturnih rudiščih, kot so rudišča tipa sedex, je lahko pomemben vir Ag. Med metamorfozo bo Ag skupaj z drugimi elementi mobiliziran in vgrajen v stranske faze kot so sulfosoli (Lockington et al., 2014). Rudni minerali v rudišču Bašibos izkazujejo strukture, ki kažejo na duktilno metamorfno deformacijo ter rekristalizacijo in tvorijo polimineralne agregate. Izjema je mineral tennantit, ki v pregledanih vzorcih tvori euhedralne kristale ter zapolnjuje lomno deformirane rudne minerale, zlasti pirit in halkopirit. Čas nastanka tennantita je glede na način njegovega pojavljanja najverjetneje vezan na pozno hidrotermalno dejavnost, kar je najverjetneje tik pred in po dvigu obravnavanega kamninskega zaporedja nad mejo lomno-duktilnega prehoda. Sama kemijska sestava tennantita, ki vsebuje As, bi lahko bila povezana z isto fazo kot preraščanje euhedralnega pirita iz kremenovo-karbonatnih žil, saj pirit povezan s to teksturo vsebuje 0,03–0,51 ut. % As (mediana 0,17 ut. %), medtem ko As ni bil izmerjen v povezavi z drugimi teksturami pirita ali preostalimi minerali v združbi. Ker sem minerale sulfosoli našel le v treh vzorcih ene vrstine, je težko soditi o njihovi paragenetski poziciji in odnosu do mineraliziranih struktur. Edini mogoč zaključek je, da so se izločili po glavnem metamorfnem dogodku, ko je bila kamninska sekvenca že v območju lomne deformacije pirita (< 320 °C).



Slika 45: Ploskovne kvantitativne karte porazdelitve glavnih in slednih elementov v tennantitu. (a) Euhedralna zrna tennantita na halkopiritu, pri pregledu z odsevno optično mikroskopijo izkazujejo preferenčno preperevanje vzdolž z Fe bogatih con, kar se kaže z nastankom Fe-oksidov; (b) SEM-BSE mikrofotografija zrna tennantita analiziranega s ploskovno WDS rentgensko analizo; ploskovna WDS analiza kaže na prisotnost conacije v tennantitu, pri čemer se izmenjujejo z Fe- in Zn-bogate cone (c–d). Conacija je kristalografsko pogojena (e). (//) vzporedni nikoli; (+) – prekržani nikoli.

Figure 45: Quantitative map of major and trace element distribution in the tennantite. (a) Euhedral tennantite on chalcopyrite under reflected optical microscope displays preferential alteration along Fe-rich zones, as evidenced by the formation of Fe-oxides; (b) SEM-BSE microphotogram of tennantite grain used in WDS element mapping. The WDS maps show distinct zoning in tennantite with interchanging of Fe- and Zn-rich zones (c–d). The zones are parallel to crystallographic planes (e). (//) – parallel Nicols; (+) – crossed Nicols.

7.2.4 Izvor reduciranega žvepla v rudišču Bašibos

Vir žvepla pri nastanku rudišč sedimentno-ekshalativnega tipa je praviloma sulfat iz morske vode (Goodfellow et al., 1993; Leach et al., 2005), ki je lahko reduciran v sulfidno obliko preko več procesov ali kombinacije le-teh. Dva izmed procesov redukcije sulfata, ki sta povezana z rudišči tipa sedex, sta bakterijska redukcija sulfata in abiotska termokemična redukcija (Ohmoto, 1986; Leach et al., 2005; Fontboté et al., 2017). Sulfidi, ki se tvorijo iz reduciranega žvepla biogenega izvora, imajo zelo široke razpone vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ (Ohmoto, 1986), medtem ko so razponi sulfidov, ki so izločeni iz reduciranega žvepla abiotskega izvora, ožji. *In-vitro* študije so pokazale, da imajo sulfidi izločeni iz biogenega žvepla vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ najmanj od 15 do več kot 50 % nižje od referenčnih vrednosti sulfata iz morske vode (Machel, 1995; Detmers et al., 2001), medtem ko abiotska termokemična redukcija sulfata povzroči frakcionacijo v intervalu med 10 in 25 % ($\Delta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$).

Glede na starost metasedimentne sekvence rudišča Bašibos (perm), bi vrednost $\delta^{34}\text{S}$ sulfata v času odlaganja morala biti v intervalu med 11,4 in 12,0 ‰ (Bojar et al., 2018) ali med 10 in 15 ‰ (Peryt et al., 2010; Bernasocini et al., 2017) s skokovitim porastom na +24 ‰ v času med zgornjim permom in spodnjim triasom (Bernasconi et al., 2017). Iz teh podatkov bi bila pričakovana sestava žveplovih izotopov sulfidov, ki bi se izločili preko procesa BSR med –4 do več kot –39 ‰, ter od +1 do –14 ‰ za sulfide izločene iz TRS. Pričakovana vrednost sulfidov izločenih iz morske vode na permsko triasni meji bi bila od +9 do več kot –26 ‰ za BSR in od +14 do +1 ‰ za TSR.

Sestava žveplovih izotopov vzorcev pirita in sfalerita iz rudišča Bašibos je med +12,8 do +15,3 ‰ (mediana $\delta^{34}\text{S}$: 14,1 ‰). Razpon vrednosti žveplovih izotopov je zelo ozek $\Delta\delta^{34}\text{S} \approx 2,5$ ‰. Analitske vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ sulfidov močno odstopajo od pričakovanih vrednosti za večino obdobja perma, medtem, ko so predvidene vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ na permsko-triasni meji zelo podobne mediani analiziranih sulfidov iz rudišča. Glede na tektonsko okolje nastanka ne gre, kot vira žvepla, povsem izključiti morebitnih zgornjekarbonskih evaporitov, ki bi jih hidrotermalne raztopine lahko odtapljale iz karbonskih plasti, ki tvorijo podlago rudišča. Sestava žveplovih izotopov morske vode, iz katere bi se izločili evaporiti, je bila v času karbona med +11,8 do +28,5 ‰ (Kampschulte & Strauss, 2004). V primeru, da bi bili karbonski evaporiti vir sulfata, bi bila pričakovana sestava $\delta^{34}\text{S}$ v razponu od najmanj –39 do največ +13 ‰ za redukcijo prek BSR in od najmanj –14 do največ +18,5 ‰ za TSR.

Zelo ozki razponi vrednosti žveplovih izotopov so običajno povezani z žveplom magmatskega izvora (Ohmoto, 1986), z žveplom iz globokih homogeniziranih virov (Groves et al., 2003) ali izotopske kontaminacije iz drugotnih genetsko nepovezanih virov (Thode, 1970). Žveplo magmatskega izvora ($\delta^{34}\text{S} \approx 0$ ‰; Rollinson, 1996) je, glede na vrednost $\delta^{34}\text{S}$ v obravnavanih sulfidih, izključeno.

Homogenizacija sestave žveplovih izotopov pod vplivom metamorfoze je proces, s katerim so interpretirani zelo ozki razponi vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ v nekaterih dobro raziskanih primerih rudišč sedimentno-ekshalativnega tipa. Primer ne metamorfne rudišča tipa sedex je zgornjekarbonsko rudišče Red Dog na Aljaski. Sulfidi v rudišču Red Dog imajo zelo širok razpon $\delta^{34}\text{S}$, in sicer med –45,8 in +12,3 ‰, s prevladujočimi vrednostmi v intervalu med –2,5 do +7,5 ‰ (Kelley et al., 2004a; Seal, 2006). Vpliv metamorfne homogenizacije $\delta^{34}\text{S}$ je viden že v rudiščih, ki so prešla metamorfozo do faciesa zelenega skrilavca in je zelo izrazit v rudiščih, kjer stopnja metamorfoze dosega ali presega pogoje amfibolitnega faciesa (Gregory et al., 2015, 2016). Primeri takšnih rudišč so Suhoj Log (Chang et al., 2008), Gamsberg (von Gehlen et al., 1983), Balmat-Edwards (Whelan et al., 1984), Lady Loretta (Large & McGoldrick, 1998) ter druga rudišča interpretirana kot rudišča tipa Broken-Hill (Sangster, 2020). Na primeru zgornjaneoproterozojskega rudišča Suhoj Log v Sibiriji, so v različnih tipih pirita določili vertikalno in stratigrafsko variabilnost $\delta^{34}\text{S}$ v razponu med +7,1 do +12,6 ‰, z mediano pri +10,4 ‰ (Chang et al., 2008). Ozek in vertikalno variabilen razpon $\delta^{34}\text{S}$ so interpretirali v prvi fazi s kombinacijo mehanizma produkcije reducirane žvepla med BSR in TSR, ter na koncu s postopno metamorfnu homogenizacijo žvepla tekom metamorfoze (Chang et al., 2008). Podobno interpretacijo ima tudi Pb-Zn rudišče Balmat-Edwards. Rudišče Balmat-Edwards je prestalo metamorfozo do amfibolitnega faciesa in ima vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ pirita, sfalerita in galenita v razponu med +11,5 in +17,5 ‰. Ozek razpon in močno pozitivne vrednosti izotopske sestave je pripisan učinku metamorfoze (Whelan et al., 1984).

Giacometti et al. (2014) so preiskovali metamorfnu razplinjevanje sulfidov ob vstopu v subdukcijsko cono ter njihovo vlogo pri nastanku sulfidnih rudišč v okolju magmatskih lokov. Študijo so izvedli na dveh primerih rudišč na območju italijanskih Zahodnih Alp, ki izkazujeta različni stopnji metamorfoze. Ugotovili so, da pri nizkih stopnjah metamorfoze pride le do zelo omejene mobilizacije žvepla, medtem ko dinamična rekristalizacija v conah s povišanim tokom fluidov pomembno vpliva na mobilizacijo žvepla in homogenizacijo žveplovih izotopov (Giacometti et al., 2014).

Odsotnost grafita kot relikta zaradi metamorfoze termokemično degradirane organske snovi je lahko v primeru rudišča Bašibos potencialno pomemben rudno genetski indikator. Pogoj za nastop BSR je zadostna količina organske snovi v sedimentu, katere razpad povzroči nastanek anoksičnih razmer, ki so potrebne za razvoj kolonij sulfat reducirajočih bakterij (Berner, 1984; Cavalazzi et al., 2014).

Odsotnost grafita posredno kaže na to, da je bil vodni stolpec oksičen, ter da so anoksične razmere nastopile šele na meji sediment-voda ali globlje, nekaj cm globoko v sedimentu. Pri sulfidizaciji kloridnih kompleksov v porah drobnozrnatih sedimentov pride do postopnega zmanjšanja koncentracije SO_4^{2-} v porni vodi sedimenta, njegova obogatitev pa je lahko zaradi razlik v fizikalno-kemijskih lastnostih hidrotermalne slanice in morske vode zelo okrnjena (Emsbo et al., 2016). Chambers et al. (1976) so demonstrirali, da se frakcionacija izotopov žvepla postopno zmanjšuje skupaj z zniževanjem vsebnosti dostopnega sulfata na mestu redukcije sulfata. Ugotovili so, da je pri 50 % zmanjšanju vsebnosti sulfata v porni vodi sedimenta razlika med sulfatom in sulfidom $\approx 11 \text{ ‰}$, pri 90 % osiromašenju pa samo še $\approx 4 \text{ ‰}$. V sulfidih iz rudišča Bašibos so izmerjene vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ zelo podobne sestavi sulfata morske vode v obdobju perma, kar kaže na to, da je proces, zaradi katerega je nastal prost H_2S , povzročil skoraj popolno redukcijo sulfata iz morske vode, kar je mogoče s TSR ali z mehanizmom BSR pri omejeni dostopnosti sulfata.

Opisane teksture rudnih mineralov, slednih elementov in povezanih struktur kažejo, da je bilo rudišče podvrženo metamorfni rekristalizaciji in mobilizaciji mineralov in slednih prvin. Visoke pozitivne vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ analiziranih vzorcev pirita in sfalerita kažejo, da je bila vir sulfata najverjetneje zgornjepermska morska voda, sulfat pa je bil najverjetneje, glede na relativni izotopski razpon, reduciran z bakterijsko redukcijo sulfata ali s kombinacijo procesov BSR in TSR. Sledovi izhodiščne izotopske frakcionacije so bili nato zabrisani tekom progradne metamorfoze zaradi procesov mobilizacije in rekristalizacije.

7.2.5 Izvor metasomatskih raztopin

Izločanje kremenca in nastanek kremenovih žil v metamorfnih kamninah je najpogosteje povezan z metamorfnimi fluidi. Domneva se, da so takšne tekočine produkt devolatilizacije terigenih in terigeno-vulkanskih prikamnin in kamnin, ki tvorijo podlago rudišč (Oberthür et al., 2000; Jia & Kerrich, 2000; Ikonnikova et al., 2009; Zhong et al., 2015).

Vsaka raztopina, ki je bila, pri pogojih temperature in tlaka, zaradi interakcije s prikamnino spremenjena, se obravnava kot metamorfni fluid (Thompson, 2010). Metamorfni fluidi so sproščeni iz globin kontinentov kot posledica devolatilizacije, kot odgovor na tektonski transport proti viru toplote. Ti fluidi so produkt progradne metamorfoze. Nasprotno, raztopine na oceanskem dnu in v kontinentalni skorji povzročajo retrogradno metamorfozo. Do sprememb pride takrat, ko so suhe in vroče kamnine prepojene s fluidi, ki povzročijo nastanek hidratiranih in karbonatnih mineralov vzdolž prelomov ali strižnih con (Thompson, 2010). Infiltracija metamorfnih fluidov je vezana na območja strukturnih šibkosti kamnin, kjer prenos snovi poteka prek mehanizmov koncentriranega ali prežemajočega toka. Infiltracija fluidov je praviloma skoncentrirana vzdolž ozkih razmaknjenih kanalskih dovodnic, kjer prenos snovi poteka s koncentriranim tokom. Redkeje je prenos snovi prežemajoč, kjer se fluidi pretakajo vzdolž medzrnskih mej, kot je na primer foliacija (Thompson, 2010).

Uporaba kisikovih izotopov v povezavi z izotopskimi raziskavami vodika je zanesljivo orodje pri opredeljevanju narave geoloških procesov, ki vključujejo različne tipe vodnih raztopin v širokem naboru različnih geoloških okolij (Rollinson, 1996). Vodik je sledna komponenta večine kamnin, zato je izotopska sestava vodika mineralov indikativna za izotopsko sestavo fluidov s katerimi so bili v interakciji. Za razliko od vodika, kisik predstavlja pomemben delež večine kamninotvornih mineralov ter je zato manj občutljiv na spremembe v izotopski sestavi pod vplivom delovanja različnih hidrotermalnih raztopin (Rollinson, 1996; Ikonnikova et al., 2009).

Združba jalovinskih mineralov, ki so se izločili skupaj s sulfidnimi rudnimi minerali je podobna mineralni sestavi obdajajoče kamnine ter vključuje muskovit, kremen, karbonate, klorite, K-glinence in biotite. Različni deformacijski stili jalovinskih mineralov, kot so duktilna deformacija kremenca ter lomna deformacija K-glinencev nakazujejo, da je mobilizacija mineralov ter njihovo izločanje potekalo pri temperaturi nad 300 °C , kar je značilno za facies zelenega skrilavca (Passchier & Trouw, 2005). Takšen pristop so pri ocenjevanju temperature nastanka sintektonskih kremenovih žil v

metamorfne rudišče uporabili tudi Zhong et al. (2015). Hkrati duktilno deformirana zrna pirita kažejo na temperature višje od ≈ 320 °C (Barrie et al., 2010a) in mobilizirani sulfidi na temperature enake ali višje od 350 °C (Marshall & Gilligan, 1993).

Za izračun frakcionacije kisikovih izotopov za sistem kremen-voda sem uporabil frakcionacijske konstante iz Clayton et al. (1972), ter z njimi izračunal vrednost $\delta^{18}\text{O}$ za vodo, v ravnotežju s kremenom. Za izračun izotopske sestave vode, ki bi bila v ravnotežju s kremenom izmerjene izotopske sestave, je potrebno poznati temperaturo, pri kateri se je kremen izločil iz raztopine (Hall et al., 1974). Izračunane vrednosti sistema $\delta^{18}\text{O}_{\text{voda-kremen}}$ za temperature 300 °C, 325 °C, 350 °C in 400 °C so podane v Preglednici 19. Sprememba temperature za ± 25 °C spremeni izračunan razpon sestave vode za približno ± 6 ‰. Iz analiz pridobljene vrednosti δD neposredno odražajo frakcionacijo vodikovih izotopov v fluidu, saj je kremen brezvoden mineral, kar pomeni, da ves izmerjeni vodik izvira iz tekočinskih vključkov v kremenu.

Preglednica 19: Sestava kisikovih in vodikovih izotopov analiziranih vzorcev ter izračunane vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ vode v ravnotežju z vrednostmi $\delta^{18}\text{O}$ žilnega kremenca ter izračunane vrednosti pri izbranih temperaturah. Vrednosti izotopske sestave so podane v ‰.

Table 19: Oxygen and hydrogen isotope compositions of analysed samples with calculated values of $\delta^{18}\text{O}$ for water in equilibria with $\delta^{18}\text{O}$ values for vein quartz together with calculated values at selected temperatures. The values of isotope composition are presented in ‰.

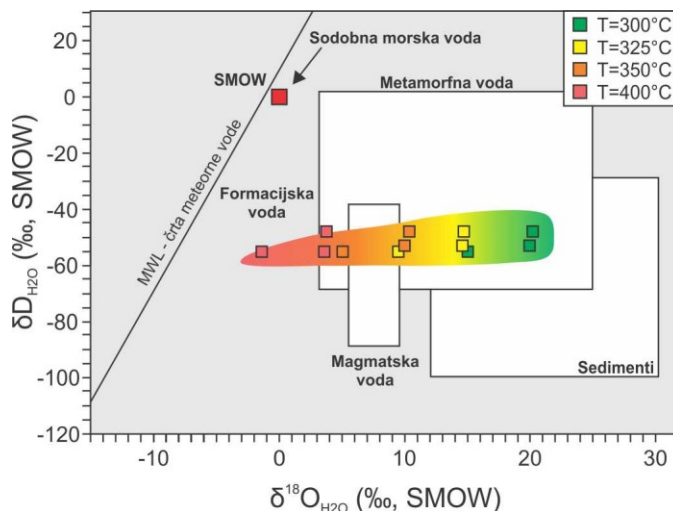
Vzorec	$\delta^{18}\text{O}_{\text{kremen}}$	δD	$\delta^{18}\text{O}_{\text{voda; 300 °C}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{voda; 325 °C}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{voda; 350 °C}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{voda; 400 °C}}$
13-8290-A	+19,1	-55	+15,06	+9,5	+5,09	-1,37
15-7580-A	+14,1	-53	+20,06	+14,5	+10,09	+3,62
15-7310-A	+13,9	-48	+20,26	+14,7	+10,29	+3,82

V literaturi je vpeljanih več modelov, ki predvidevajo različne vrednosti δD in $\delta^{18}\text{O}$ v ravnotežju z metamorfnimi minerali v celotnem razponu stopenj metamorfoze in metamorfnih faciesov (Taylor, 1974; Sheppard, 1981). V predloženem delu sem uporabil polje metamorfnih fluidov (Sl. 46), ki združuje vrednosti, ki jih predlagata Taylor (1974) in Sheppard (1981), in so najpogostejše uporabljene v sodobnih znanstvenih prispevkih (e.g. Groat, 2002; Mao et al., 2002; Salvi et al., 2017). Območje, ki predstavlja metamorfne vode obsega vrednosti kisikovih izotopov od +3 do +25 ‰ ter vrednosti vodikovih izotopov od +0 do -65 ‰. Sestavna območja ostalih tipov vod so povzeta po Taylor (1974) za formacijske vode, polje magmatskih voda je povzeto po Sheppard (1977) ter premica, ki opredeljuje meteorne vode je iz Epstein et al. (1965, 1970).

Točke izračunanih vrednosti kisikovih izotopov vode v ravnotežju s kremenom ter vodikovih izotopov iz tekočinskih vključkov v kremenu, so v diagramu $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Sl. 46), v temperaturnem območju med 300–400 °C v območju sestave metamorfne vode. Iz diagrama je razvidno, da ima eden izmed vzorcev pomembno nižjo sestavo $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ pri vseh izračunanih temperaturah. Gre za vzorec 13-8290-A, ki je vzorec kremenca iz žile v marmorju. Opazno nižja vrednost $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ v primerjavi z vrednostmi v silicklastičnih različkih je najverjetneje povezana z izhodiščno različno $\delta^{18}\text{O}$ izotopsko sestavo prikamnine. Sestava $\delta^{18}\text{O}$ v vzorcih filitov je v zelo ozkem razponu med +13,9 in +14,1 ‰ ($\Delta\delta^{18}\text{O}$: 0,2), medtem ko je sestava analiziranega vzorca kremenca v prikamnini iz marmorjev +19,1 ‰. Razliko v vrednostih $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ bi lahko pojasnil na način, da je tekom duktilne plastične deformacije, ko je prišlo do odpiranja žil ob asimetričnih gubah, prišlo tudi do ponovnega izotopskega uravnoteženja s kremenico nasičenega metamorfnega fluida ter marmorja, ki predstavlja prikamnino žile (Ikonnikova et al., 2009). V drugem primeru bi lahko zmanjševanje vrednosti pojasnil z infiltracijo meteorne vode v hidrotermalni sistem (Kouzmanov et al., 2003).

Kompleksne izotopske sestave žilnih mineralov so pogosto pripisane izvoru iz različnih hidrotermalnih raztopin, ko so lahko produkt mešanja slednjih ali njihovega večfaznega izvora (Bortnikov et al., 2007; Ikonnikova et al., 2009). Raztopine, ki so nastale z mešanjem je v praksi težko ločiti od tekočin, ki so nastale s postopnim in večfaznim razvojem rudnih teles. Razlog za to so kompleksne in variabilne fizikalno-kemijske transformacije fluidov zaradi heterogenizacije H_2O -

CO₂±NaCl sistema v procesu izločanja mineralov pri zelo variabilnih pogojih temperature in tlaka (Oberthür et al., 2000; Bortnikov et al., 2007).



Slika 46: δD_{H_2O} vs. $\delta^{18}O_{H_2O}$ diagram za vzorce kremen iz kremenovih žil rudišča Bašibos. Vrednosti izotopskih razponov so vzete iz Sheppard (1977) za magmatske vode, iz Taylor (1974) za formacijske vode in iz Rollingson (1996) za vode iz sedimentov. Premica meteorne vode je iz Epstein et al. (1965, 1970).

Figure 46: δD_{H_2O} vs. $\delta^{18}O_{H_2O}$ diagram of quartz samples from Bashibos quartz veins. The isotope composition ranges for different types of water are adopted from Sheppard (1977) for magmatic water, Taylor (1974) for formation waters and Rollinson (1996) for waters from sediments. Meteor water line is from Epstein et al. (1965, 1970).

Razmerja med izotopi kisika in vodika kažejo, da se je kremen v odprte prostore v danem temperaturnem razponu izločil iz metamorfnih fluidov (Sl. 46). Takšna interpretacija je v skladu s petrografskimi opažanji, povezanimi z mineraliziranimi strukturami. Sulfidi se pojavljajo v tankih, s foliacijo paralelnih žilicah ali v debelejših žilah, ki so nastale ob asimetričnem gubanju prikamnine. S foliacijo paralelne žilice nakazujejo, da so se minerali v njih izločali iz fluida, ki se je pretakal vzdolž lokalnih ploskev šibkosti, ki jih predstavlja foliacija (Passchier & Trouw, 2005). Thompson (2010) takšen tip transporta pripisuje mehanizmu prežemajočega toka. Večje, kremenovo-karbonatne žile, vsebujejo večji volumen mineralov, kar pomeni, da je te strukture prešla tudi pomembno večja količina fluidov (Thompson, 2010). Razlike v sestavi $\delta^{18}O_{H_2O}$ kažejo na to, da je tekom izločanja kremen v žilah prišlo do interakcije med metamorfnim fluidom in prikamnino, kar je vodilo v ponovno izotopsko uravnoteženje kremen, ki je odvisno tudi od kemizma prikamnine. To opažanje ni pomembno le za nastanek kremenovih žil, temveč tudi predstavlja pomemben podatek o mobilizaciji rudnih in jalovinskih mineralov. Skleпам, da ko je prišlo do interakcije metamorfnega fluida s prikamnino, je le-ta iz nje izluževala in na kratke razdalje transportirala ter v žilicah in večjih žilah koncentrirala sulfidne minerale. Znano je, da mobilizacija rudnih sulfidov lahko poteka na razdalji od nekaj metrov do enega kilometra (Vokes, 1969; Marshall & Gilligan, 1993), kar pomeni, da je bil vir kovin najverjetneje lokalni. Nasprotno jalovinski karbonati, kremen in K-metasomatski biotit, so lahko mobilizirani na daljše razdalje in so zato bolj obilni kot spremljajoči rudni minerali. Glede na splošno majhno obilnost rudnih sulfidov sklepam, da je bila že izhodiščna koncentracija rudnih mineralov v kamninskem zaporedju zelo majhna in razpršena.

Alternativna razlaga nizke obilnosti rudnih mineralov bi lahko bila nizka vsebnost ligandov, kot so F⁻, Cl⁻, SO₃²⁻ in CO₂²⁻ v metamorfnem fluidu, saj ti pogojujejo vezavo raztopljenih kationov ter tako vplivajo na njihovo topnost ter mobilizacijski potencial (Tuisku et al., 1987; Hammerli et al., 2015). Z ligandi osiromašeni metamorfni fluidi le v omejenem obsegu reagirajo s prikamnino in so manj učinkoviti pri izluževanju pomembnih količin kovin iz kamninskih zaporedij in mineralov (Tuisku et al., 1987).

Pri metamorfni devolatilizaciji nastane le manjša količina metamorfnih fluidov, ki jih volumsko ni dovolj da bi povzročili prenos snovi potreben za nastanek rudišča, zato morajo biti v proces mobilizacije vpleteni tudi fluidi drugega izvora. Iz diagrama na Sl. 46 je vidno, da so točke pri temperaturi ≈ 400 °C že v sestavnem območju formacijske vode, kar kaže na to, da so tovrstne raztopine imele pomemben vpliv na transport snovi. Proces, ki spremlja mineralizacijo s sulfidi in je odgovoren za njihovo remobilizacijo je K-metasomatoza (Sl. 17a). Le-to so torej najverjetneje povzročili fluidi, ki so bili mešanica metamorfnih fluidov in formacijskih vod. Na tem mestu mešanico metamorfnih fluidov in formacijske vode imenujem metasomatski fluid.

7.2.6 Starost rudonosnih struktur

Starost rudonosnih struktur, ki vključujejo s foliacijo vzporedne žilice, velike kremenovo-karbonatne žile ter filonitne cone, je težko natančno in dokončno opredeliti. V literaturi je poznanih več načinov določevanja starosti mineralizacij z rudnimi minerali, ki vključujejo neposredne datacije na rudnih mineralih ali posredne datacije, kjer so predmet proučevanja minerali, ki so nastali s hidrotermalnimi spremembami. Radiometrične metode, kot so sistemi K-Ar, Ar-Ar, Rb-Sr (npr. Şengün et al., 2019) so pomembni pri datiranju hidrotermalnih sprememb in z njimi povezanih mineralov.

Metasomatska sprememba, ki kaže, da je neposredno povezana z izločanjem rudnih mineralov v mineraliziranih strukturah je K-metasomatoza. Kaže se z izločenimi debelozrnatimi biotiti v conah povečanega toka fluidov, v žilah in filonitnih conah, ter kot penetrativna hidrotermalna sprememba vzdolž foliacijskih domen v lepidoblastičnih kamninah, kjer so izločeni drobnozrnati biotiti.

Za določanje starosti metasomatske spremembe in z njo sočasne mineralizacije s sulfidi, sem z metodo K-Ar analiziral dva vzorca, en vzorec s K-metasomatozo nastalih biotitov ter vzorec prikamnine, ki makroskopsko ni vseboval vidnih zrn biotita. Oba vzorca sta podala podobni starosti v razmeroma ozkem intervalu med $135\text{--}132 \pm 3$ Ma. Petrografska opažanja kažejo na to, da je metasomatoza potekala pri temperaturi približno 350 °C. Predlagana temperatura je blizu temperaturi zaprtja izotopskega sistema biotitov (300 ± 50 °C; Dodson & McClelland-Brown, 1985) kar pomeni, da z metodo K-Ar določena starost najverjetneje odraža starost K-metasomatoze ter remobilizacije sulfidov v sintektonske strukture.

Podatki nakazujejo, da je proces K-metasomatoze potekal med $135\text{--}132 \pm 3$ Ma, kar ustreza obdobju spodnje krede–valanginij (Walker et al., 2018).

Čas, ki ga je opredelila datacija z metodo K-Ar, ustreza Spodnjekredni tektonski fazi (Antić et al., 2015; Schmid et al., 2020). Ta tektonska faza je na območju Srbskomakedonskega masiva in Karpato-Balkanidov opredeljena v časovnem razponu med 140–110 Ma (Lilov & Zagorchev, 1993; Kounov et al., 2010; Schmid et al., 2020). Nastanek kompresijskih razmer je regionalno interpretiran in povezan s subdukcijo mezozojske Tetide pod Evropsko kontinentalno litosfero ali natančneje, s kolizijo in obdukcijo srednjeevropske intraoceanskega otočnega loka na Evropsko ploščo (Brown & Robertson; 2003; Schmid et al., 2008; Schmid et al., 2020). Obdobje deformacij se je začelo z obdukcijo ofiolitov Vzhodnega Vardarja na enote SMM v času zgornje jure, čemur je sledila hauterivijsko-barremijska orogeneza (≈ 130 Ma), ki je dosegla višek v albiju, ter se je nadaljevala vse do cenomanija (110–90 Ma) (Schmid et al., 2020). Intenzivnemu narivanju po zaključeni spodnjekredni kompresiji je sledil prehod v dominantne ekstenzijske razmere. Te so v literaturi povezane z gravitacijskim kolapsom orogena, nastalega s Spodnjekredno tektonsko fazo (Schmid et al., 2008) ali z umikom subducirane oceanske litosfere subducirajočega Vzhodnega Vardarja (von Quadt et al., 2005). Ekstenzija, ki je vodila v tektonsko ekshumacijo enot in v obdobje hitrega ohlajanja, se je na podlagi datacije s sledmi razcepa v detritičnih cirkonih in apatitih na Srbskomakedonskem masivu in v sosednjih enotah dogajala med 110–90 Ma (Antić et al., 2015). V tem času je prišlo do tektonske ekshumacije enote Vzhodnega Velesa, ter retrogradne metamorfoze kamnin v facies zelenega skrilavca na območju Srbskomakedonskega masiva (Dimitrijević, 1997; Antić et al., 2015).

Enota Vertiskos, ki izdanaja na polotoku Halkidiki kot SSZ–JJV orientiran pas kamnin, ki ga gradijo pretežno silursko-ordovicijski ortognajsi in metasedimenti, je tako kot SMM interpretirana kot iz Gondwane izhajajoč kontinentalni fragment, ki je bil tekom paleozoika amalgamiran na Evropski kontinentalni rob (Himmerkus et al., 2007; Kydonakis et al., 2015). Kamnine enote Vertiskos izkazuje širok razpon zgornjejurskih do krednih metamorfnih dogodkov (Burg et al., 1996; Kiliass et al., 1999; Kydonakis et al., 2015). Geokronološke analize sinmetamorfnih mineralov (sljude, amfiboli) v kamninah podlage, kot tudi v diskordantno odloženih metasedimentnih kamninah podajajo konsistentne starosti ohlajanja v intervalu med 140–90 Ma, ter nedvoumno kažejo, da je spodnjekredna deformacija sočasna z razvojem regionalne foliacije (Christofides et al., 2007; Kydonakis et al., 2015). Sinmetamorfni biotiti iz spodnjetriasnega Arnea granita podajajo Ar^{40} - Ar^{39} starost $136,8 \pm 1,5$ Ma (Lips et al., 2000). Burg et al. (1996) in Kiliass et al. (1999) opisujejo večfazni razvoj metamorfnih struktur, ki vključuje metamorfozo v amfibolitski facies v času spodnje krede in kasnejšo retrogradno metamorfozo v facies zelenega skrilavca. Pri progradni metamorfozi je prišlo do nastanka penetrativne foliacije povezane z duktilno deformacijo. Zlog kamnin nastal s progradno metamorfozo je bil nato prekrit s strižno deformacijo, ki se je razvila med retrogradno metamorfozo (Kiliass et al., 1999). Iz njihovih opisov in interpretacij ni mogoče razbrati ali je do metamorfoze v amfibolitni facies prišlo tako v podlagi kot tudi v diskordantno odloženih metasedimentih, vendar pa Kydonakis et al. (2015) zapišejo, da je v formacijah CRB, ki zajema triasne in jurske formacije, v času spodnje krede prišlo do nastanka milonitov pri pogojih faciesa zelenega skrilavca.

Starost sinmetamorfnih biotitov iz Arnea granita ($136,8 \pm 1,5$ Ma; Lips et al., 2000) je pomembna, saj je ta granit del Arnea-Kerkini granitnega kompleksa, katerega del je tudi granitno telo na planini Belasica, 3 km severovzhodno od raziskovalne koncesije Bašibos. To opažanje v kombinaciji s starostjo sinmetamorfnih biotitov iz predloženega dela kaže, da lahko temu metamorfnemu dogodku sledimo v geoloških formacijah od Grčije do Srbije (e. g. Kiliass et al., 1999; Lips et al., 2000; Kydonakis et al., 2015). Podobna starost deformacije med Arnea-Kerkini kompleksom in preiskovano formacijo, skupaj z odsotnostjo drugih starosti kaže na to, da je to območje najverjetneje doseglo višek metamorfoze v obdobju med 135–130 Ma, pri temperaturnih pogojih blizu zaprtja izotopskega sistema biotita (300 ± 50 °C; Dodson & McClelland-Brown, 1985) ter najverjetneje ni bilo vpleteno v kasnejše procese povezane s postorogeno ekstenzijo v obdobju med 110–90 Ma. Zapisano kaže na to, da je z metodo K-Ar določena starost zelo verjetno starost duktilne deformacije in sočasne K-metasomatoze ter mobilizacije sulfidov v sintektonske strukture, ki so nastale v okviru procesov povezanih s Spodnjekredno tektonsko fazo, najverjetneje pri pogojih faciesa zelenega skrilavca (Kiliass et al., 1999).

7.2.7 Komentar k obstoječim interpretacijam rudišča in kamninske sekvence

Stojanović (1973) v svojem delu povzema rezultate geoloških in rudarskih raziskav na območju koncesijskega območja Bašibos, pri čem se navezuje na neobjavljena raziskovalna poročila Zveznega geološkega zavoda Skopje, ki so nastala med leti 1947–1971.

Stojanović (1973) je zapisal, da je glavna značilnost rudonosne formacije velika litološka heterogenost in splošna zelena barva kamnin. Formacijo je interpretiral kot vulkanosedimentno serijo s prevladujočimi mafičnimi efuzivnimi kamninami in njihovimi tufi, ki so se odlagali sočasno z drobnozrnatimi karbonatnimi kamninami. Na podlagi geokemičnih analiz kamnin sem skupaj s petrografskim pregledom mikroskopskih preparatov ugotovil, da kamninsko sekvenco gradijo pretežno metamorfne kamnine, katerih protolit je bil felzičnega izvora, medtem ko se mafične kamnine v sekvenci pojavljajo podrejeno. Prav tako v predlaganem časovnem obdobju sedimentacije v regiji ni prepoznane mafične vulkanske dejavnosti, kar izključuje možnost efuzije mafičnih lav na morsko dno. Drugo opažanje Stojanovića (1973) je značilna zelena barva kamnin, ki je običajno indikativna za visoko modalno vsebnost feromagnezijevih mineralov, povezanih z mafičnimi kamninami. Splošno zeleno barvo kamnin na območju Bašibosa je moč pojasniti z metamorfozo v facies zelenega skrilavca. Parageneza tega faciesa vsebuje mineralno združbo povsem zelenih mineralov, kot so kloriti, epidoti in aktinolit.

Stojanović (1973) je na podlagi razpoložljivih podatkov ugotovil, da mineralizacija s sulfidi v Bašibosu nastopa v obliki rudnih impregnacij, rudnih žil ter kot gnezdasta nakopičenja mineralov, ter rudo interpretiral kot stratiformno. Stratiformen značaj rude je obrazložil z dejstvom, da je mineralizacija vezana izključno na preiskovano formacijo. Raba pojma stratiformno je v tem primeru neustrezna, saj se ta termin uporablja za genetsko interpretacijo rud, ki so bile kot kemijski sedimenti odložene v obliki plasti (Emsbo et al., 2016). V primeru rudišča Bašibos ruda ne tvori plasti, ampak gre za mineralizacijo vezano na sintektonske strukture, kot so foliacija, kremenovo-karbonatne žile in strižne cone, te pa so vezane/omejene na točno določeno geološko formacijo.

7.3 GEOTEKTONSKI IN PALEOGEOGRAFSKI MODEL

Z rezultati geokronološke analize cirkonov in njihove mineralne kemije, skupaj z geokemičnimi podatki filitov in zelenih skrilavcev, lahko pridemo do sklepnih ugotovitev o starosti, provenienci in tektonskem okolju odlaganja obravnavanega metasedimentnega zaporedja.

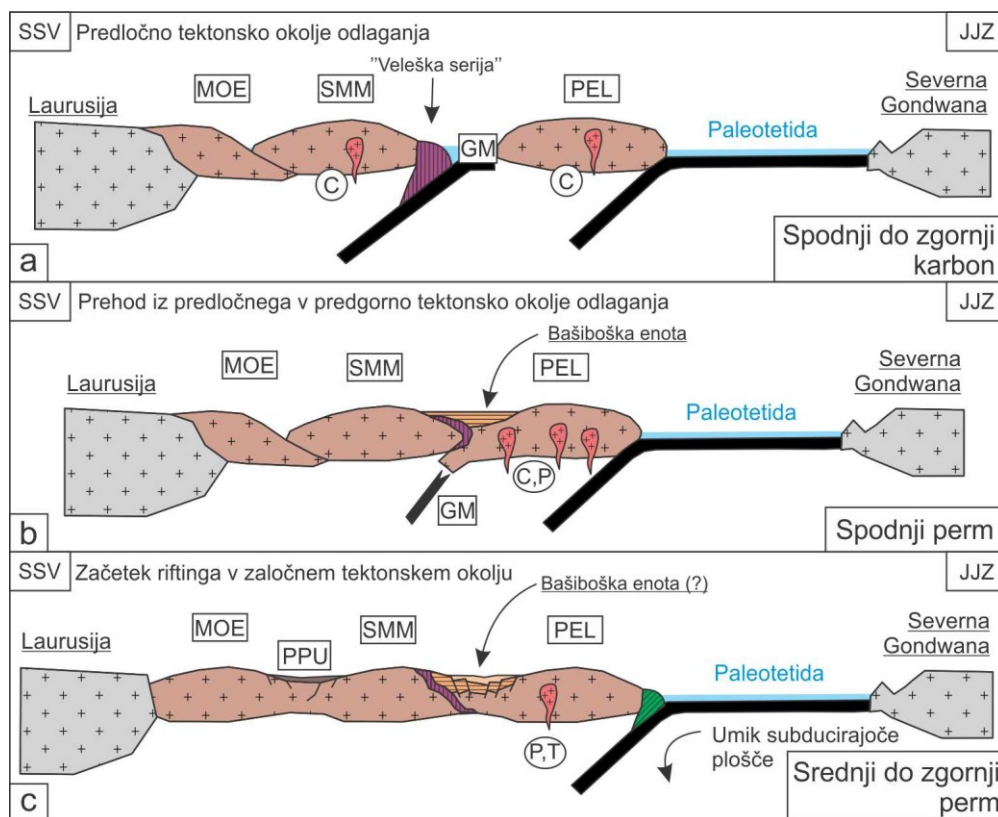
Geokronološki podatki iz detritičnih cirkonov so podali najmlajši starostni vrh pri približno 300 Ma, kar ustreza obdobju zgornjega karbona, medtem, ko je najmlajši datiran cirkon podal spodnjepermsko starost sedimentacije (278 Ma).

V času spodnjega do zgornjega karbona je bil Srbskomakedonski masiv del vzhodnega dela podolgovate združbe kontinentalnih fragmentov imenovane Galatijski super-teren (Antić et al., 2016). Ta se je odcepi od severnega roba Gondwane v času poznega spodnjega devona kot posledica kontinentalnega riftinga, povezanega z odprtjem oceana Paleotetida (Stampfli et al., 2013). V času zgornjega devona je prišlo do kolizije Vzhodne (vključujoč SMM) in Zahodne (vključujoč Mezijo) Galatije, ki se je končala z dokončno amalgamacijo terenov v času spodnjega karbona (Karamata, 2006; Gerdjikov et al., 2010; Antić et al., 2016). Na JJZ obrobju SMM je v tem času najverjetneje potekala sedimentacija "Veške serije", ki se je odlagala na aktivnem kontinentalnem robu proti severu subducirajočega Galicijsko-Moldanubijskega oceana (Sl. 47a) (Spahić et al., 2019b). Galicijsko-Moldanubijski ocean je bil ocean, ki je ločeval SMM na vzhodu in Pelagonijski masiv na zahodu. Kamnine "Veške serije" so se odlagale v konvergentnem tektonskem okolju od devona do zgornjega karbona (Spahić et al., 2019a), ko je prišlo do "glavne tektonske faze", ki označuje kolizijo med Gondwano in Lavrazijo (Stampfli et al., 2013). V času "glavne tektonske faze" je prišlo do zaprtja Galicijsko-Moldanubijskega oceana, ki mu je sledila amalgamacija Pelagonijskega in Srbskomakedonskega masiva, kar je vodilo v odebeljevanje Variskične litosfere ter imbrikacijo in dviganje geoloških enot (Stampfli et al., 2013; Antić et al., 2016). Amalgamaciji terenov je sledila magmatska dejavnost v času zgornjega karbona in spodnjega perma. Magmatizem v tem času je na območju SMM omejen na posamezna magmatska telesa, ki so genetsko povezana z nastankom magme, kot posledica sinkolizijskega odebeljevanja skorje ter odloma subducirane oceanske litosfere (Stampfli et al., 2013; Antić et al., 2016). Karbonsko-permski magmatizem, ki je na območju Pelagonijskega masiva produciral velike količine felzičnih magmatskih teles, je povezan z dolgotrajno subdukcijo Paleotetide proti severu pod Pelagonijski masiv (Vavassis et al., 2000; Anders et al., 2007). Amalgamacija SMM in Pelagonijskega masiva je povzročila nastanek kratkoživih kolizijskih sedimentnih bazenov, v katerih je potekala sedimentacija od spodnjega (ca. 300 Ma) do najkasnejše spodnjega dela zgornjega perma (255 Ma) (Sl. 47b). V času med zgornjim permom in spodnjim triasom, je vlek pod Pelagonijski masiv subducirajoče Paleotetide povzročil rifting v zaločnem okolju, kar je vodilo v nastanek zgodnje riftnih bazenov, v katerih so se odlagale enote CRB (Meinhold & Kostopoulos, 2013). Sledilo je odprtje Maliak oceana v času srednjega triasa, ki je obenem razdružil Pelagonijski in Srbskomakedonski masiv (Sl. 47c) (Spahić et al. 2020).

Podatki iz detritičnih cirkonov kažejo na to, da je odlaganje Bašiboške enote najverjetneje potekalo od spodnjega do najdlje spodnjega dela zgornjega perma. Modeliranje z metodo CA-DA (Cawood et al., 2012) je podalo mejne rezultate med konvergentnim in kolizijskim tektonskim okoljem odlaganja. Regionalni tektonski modeli (Stampfli et al., 2013) kažejo na to, da se je kolizija med Pelagonijskim in Srbskomakedonskim masivom zgodila tekom zgornjega karbona, kar je pomenilo prehod iz konvergentnega v kolizijski tektonski režim. Spodnjepermska starost odlaganja tako izključuje

možnost odlaganja v konvergentnem režimu in nakazuje na odlaganje v sedimentnem bazenu nastalem s kontinentalno kolizijo – v predgornem bazenu (Sl. 47b).

Starosti cirkonov ter njihova razmerja Th/U, skupaj z omejenimi podatki iz geokemije kamnin kažejo, da je material, ki se je odlagal v Bašiboškem bazenu, izhajal iz virov stare kontinentalne skorje. Ti izvirajo pretežno iz kontinentalnih terenov Kadomijskega tipa, kot je na primer SMM, medtem ko starost najmlajše populacije cirkonov kaže na pomemben vpliv felzičnega karbonsko-permskega magmatizma na Pelagonijskem masivu. Sedimentacija v bazenu je trajala najdlje do spodnjega dela zgornjega perma, saj populacije permsko-triasnih cirkonov iz SMM (ca. 255 Ma; Antić et al., 2016) in triasnih cirkonov iz Pelagonijskega masiva (240 Ma; Anders et al., 2007) niso zastopane v spektru detritičnih cirkonov. Sedimenti, ki so se odlagali v bazenu, so bili pretežno glinavci, ki so se izmenjevali z mafičnim detritusom. Vzorci zelenih skrilavcev izkazujejo geokemične značilnosti materiala, ki izvira iz mafičnih vulkanskih virov. Mafični material najverjetneje izvira iz erozije starejših enot podlage, saj tekom predlaganega časovnega okvira sedimentacije v regiji ni prepoznane sočasne mafične vulkanske dejavnosti. Formacija Spodnjega kompleksa SMM vsebuje več mafičnih intruzij ordovicijske starosti (460–450 Ma), ki glede na kemijsko sestavo ustrezajo medploščnim tholeiitom (Antić et al. 2016; Spahić & Gaudenyi, 2019). Starost vtiskovanja teh amfibolitiziranih intruzij neposredno sovпада s starostjo mafičnih magmatskih cirkonov (Sl. 37; Th/U > 1) prepoznanih v spektru detritičnih cirkonov v časovnem obdobju med 470–440 Ma (Sl. 34, 37). Prisotnost ordovicijskih magmatskih cirkonov v cirkonskem spektru Bašiboške enote potrjuje, da so tovrstne mafične kamnine izdane in bile erodirane tekom sedimentacije preiskovane enote, ter zato najverjetneje predstavljajo poglavitni vir mafičnega vulkanskega detritusa. Drobnoznat značaj sedimentov odloženih v bazenu kaže na odlaganje v distalnem nizkoenergijskem sedimentacijskem okolju.



Slika 47: Shematski tektonski kinematski model združbe mikrokontinentov v času spodnjega do zgornjega karbona (a), spodnjega perma (b) in srednjega do zgornjega perma (c). Ključ: MOE = Mezijska mikroplošča; SMM = Srbskomakedonski masiv; PEL = Pelagonijski masiv (Severni Minojski teren); PPU = Pirin-Pangeon enota (CRB); GM = Galicijsko-Moldanubijski ocean; C = spodnje do zgornje karbonski post-orogeni

vulkanizem; C,P = Karbonsko-permski vulkanizem; P,T = Permsko-triasna vulkanska faza. Tektonski model je prilagojen in povzet po Spahić et al. (2019) in Bonev et al. (2018).

Figure 47: Schematic tectonic kinematic model of microcontinents assembly during Early to Late Carboniferous (a), Early Permian (b) and Middle to Late Permian (c). Key: MOE = Moesian microplate; SMM = Serbomacedonian Massif; PEL = Pelagonian Massif (North Minoan Terrane); PPU = Pirin-Pangeon unit (CRB); GM = Galicia-Moldanubian ocean; C = Early–Late Carboniferous post-orogenic volcanism; C,P = Permo-Carboniferous volcanism; P,T = Permo-Triassic volcanic episode. The tectonic kinematic model adopted from Spahić et al. (2019b) and Bonev et al. (2018).

7.4 GENETSKI MODEL RUDIŠČA BAŠIBOS

Po končani subdukciji in zaprtju Galicijsko-Moldanubijskega oceana v času zgornjega karbona ter amalgamaciji Galatijskih terenov na Evrazijski kontinentalni rob je prišlo do nastanka kratkoživih spodnjepermskih sinkolizijskih sedimentnih bazenov Variskičnega predgorja. Ob prehodu v srednji in zgornji perm je prišlo do regionalnega tektonskega preobrata iz kolizijskih v ekstenzijske tektonske razmere, ki so do časa srednjega triasa vodile v nastanek oceanskega hrpta in odprtja oceana Maliak. Ekstenzijske razmere so nastopile kot posledica vleka pod Pelagonijski masiv subducirajoče oceanske litosfere Paleotetide. To se je v zaledju odražalo z ekstenzijskimi napetostmi in pričetkom razpiranja v zaločnem okolju na območju med Pelagonijskim in Srbskomakedonskim masivom, kar je vodilo v rifting Variskičnega predgorja in nastanek pasivnih kontinentalnih robov.

V okolju kontinentalnega razpiranja so se v Bašiboškem sedimentnem bazenu odlagali drobnnozrnati sedimenti in vulkanske kamnine, ki so izvirale iz obeh riftnih ramen iz Pelagonijskega in Srbskomakedonskega masiva. Med sedimenti so prevladovali siliciklastični sedimenti kot so glinavci in peščenjaki, skupaj z drobnnozrnatimi karbonatnimi sedimenti s primesmi siliciklastičnega materiala. Vulkanski material je bil bodisi presedimentiran iz starejših felzičnih in mafičnih virov, ali pa je izviral iz sočasnega permskega postkolizijskega granitnega vulkanizma. Drobnna zrnastost odloženih sedimentov kaže na to, da je sedimentacija potekala v mirnem distalnem sedimentacijskem okolju.

Sočasno s siliciklastično sedimentacijo so se kot kemijski precipitati izločali zelo drobnnozrnati in razpršeni sulfidni minerali (Sl. 48a). Hidrotermalne slanice, ki so transportirale kloridno-kovinske komplekse, so se na morsko dno izlivale ob sinsedimentnih normalnih prelomih. Izvora raztopljenih snovi, iz katerih je nastala hidrotermalna slanica, ni mogoče določiti z gotovostjo. Najverjetneje se je slanica tvorila iz formacijske vode ali iz slanic, ki so ob normalnih prelomih iz karbonatnih platform v zaledju prodirale globoko v siliciklastično kamninsko zaporedje. Izvor kovin so bile kamnine v podlagi, kar so bodisi sedimenti Variskičnega predgorja ali sedimenti Variskičnega aktivnega kontinentalnega roba, ki pripadajo "Veleški seriji" in najverjetneje predstavljajo podlago preiskovane geološke enote.

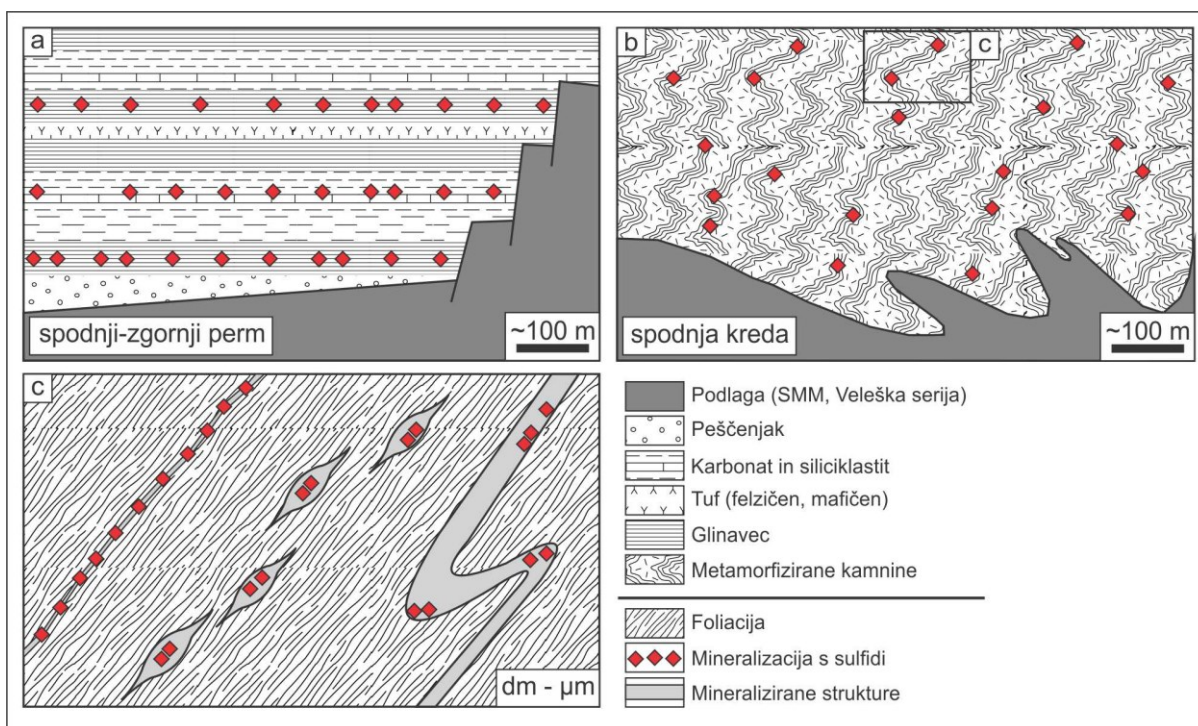
Vir sulfata je bila zgornjepermska morska voda, sulfat pa je bil reducirán najverjetneje s kombinacijo mehanizmov bakterijske in termokemijske redukcije. Višje vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ v sulfidih v primerjavi z vrednostmi $\delta^{34}\text{S}$ sulfata permske morske vode kažejo na izločanje sulfidov med porami sedimenta v globini, pri omejeni difuziji sulfata. Pri omejeni difuziji sulfata bakterije reducirajo ves razpoložljiv sulfat, za kar je značilno, da lahko sestava izotopov žvepla singenetskih sulfidov, zaradi popolne redukcije, doseže vrednost sestave sulfata morske vode.

Na količino izločenih sulfidov je najverjetneje pomembno vplivala mineralna sestava pretežno siliciklastičnih sedimentov. Ti vsebujejo relativno večje količine reaktivnih železovih mineralov, ki reagirajo s prostim H_2S v porah vodah. Pri tem nastane pirit, kar preprečuje sulfidizacijo kloridno-kovinskih kompleksov cinka in svinca in s tem izločanje večjih količin galenita in sfalerita.

V času spodnje krede (≈ 135 Ma) je bilo kamninsko zaporedje podvrženo regionalni metamorfozi, najverjetneje povezani s subdukcijo mezozojske Tetide pod Evropsko kontinentalno litosfero in s kolizijo srednjeevropskega oceanskega otočnega loka z Evropsko ploščo (Sl. 48b). V globinah je metamorfoza povzročila razplinjevanje sedimentov in izpust velikih količin formacijske vode, ulete

med porami sedimentov. Predvidevam, da so vir metamorfnih fluidov bile kamnine "Veleške serije", ki predstavljajo podlago rudišča in so bile v tem obdobju metamorfozirane do amfibolitnega faciesa (Kounov et al., 2010; Antić et al., 2016). Sproščeni fluidi so reagirali s prikamnino in selektivno raztapljali lahkotopne kamninotvorne minerale, drobnozrnate in razpršene sulfide ter jih transportirali s prežemajočim ali koncentriranim tokom. Združba rudnih sulfidov in jalovinskih mineralov se je nato izločila v lokalnih conah šibkosti, kot so s foliacijo paralelne žilice, večje kremenovo-karbonatne žile ter v filonitne strižne cone (Sl. 48c). Remobilizacija je potekala pri temperaturi višji od 320 °C, na kar kaže duktilen način deformacije pirita (Barrie et al., 2010a), zelo verjetno pa je temperatura presegla 350 °C, saj le-ta predstavlja spodnji temperaturni limit učinkovite mobilizacije sulfidnih mineralov (Marshall & Gilligan, 1993). Remobilizirani sulfidi (sfalerit, galenit in halkopirit) so v pozni fazi po zaključeni fazi duktilne deformacije statično rekristalizirali. Na rekristalizacijo združbe sulfidov poleg značilnih teksturnih elementov kaže mobilizacija karakterističnih kemijskih elementov, kot sta Ga in Sn, iz sfalerita v halkopirit.

Ni jasno, ali je do remobilizacije mineralov prišlo v fazi progradne ali retrogradne metamorfoze. Ena izmed indikacij retrogradne metamorfoze je fazna transformacija heksagonalnega piritina v piritno-markazitne agregate, toda ta kaže na nerealno visoke temperature (≈ 742 °C; Craig & Vokes, 1993). Druga izmed kazalcev visokih temperatur je parketna struktura halkopirita, ki kaže na temperature ≥ 450 °C (MacLean et al., 1972). Na relativno nižje temperaturno deformacijo v kasnejših fazah kažejo nekatere redke piritne teksture, kot je gobast pirit, ki je cementiran s srebronosnim tennantitom. Lomna deformacija tovrstnega pirita kaže na temperature pod 320 °C, medtem ko je bil tennantit pri pogojih lomne deformacije pirita še mobilni.



Slika 48: Predlagan genetski model nastanka rudišča Bašibos. (a) V obdobju srednjega do zgornjega perma je potekala sedimentacija v riftnem bazenu, povezanem z odpiranjem oceana Neotetide. Sočasno z odlaganjem sedimentnega zaporedja so se odlagali tudi Cu-Zn-Pb sulfidi; (b) v obdobju spodnje krede – valanginiju, je bila kamninska sekvenca podvržena regionalni metamorfozi, ki je povzročila (c) mobilizacijo in koncentracijo izhodiščno razpršenih rudnih sulfidov v s foliacijo vzporedne žilice, kremenovo-karbonatne žile in filonitne cone.

Figure 48: The proposed genetic model illustrating the genesis of Bashibos mineralisation. (a) During the Mid- to Late Permian, the sedimentation took place in a rift basin related to the opening of the Neotethyan Ocean. At the same time, deposition of stratabound Cu-Zn-Pb sulfides took place; (b) during the Early Cretaceous, the

sequence was subjected to dynamic regional metamorphic event, resulting in (c) mobilisation and concentration of initially dispersed ore sulfides to foliation parallel veinlets, quartz-carbonate veins and phyllonitic zones.

8 ZAKLJUČKI

Z namenom vzpostavitve prvega genetskega modela rudišča smo oblikovali glavno hipotezo ter tri cilje, ki smo jih zasnovali tako, da bi zaključeno delo celostno odgovorilo na najpomembnejša vprašanja v raziskovalni fazi odkrivanja nahajališča kovinskih mineralnih surovin. V procesu iskanja mineralnih surovin je potrebno v prvi vrsti vzpostaviti tektonsko okolje odlaganja rudonosnih kamninskih sekvenc. To je pomembno zlasti zato, ker se na podlagi predvidenega tektonskega okolja definira tip orudenja, geometrija potencialnih rudnih teles ter se oblikuje strategija raziskovalnega vrtanja in nadaljnjih prospekcijskih.

Hipoteza: Ali je orudenje Bašibos singenetskega nastanka in tipa sedex nastalo sočasno z nastankom zgornjepaleozojskih kamnin v geotektonskem okolju prekinjenega razpiranja ali pa gre za metamorfozirano epigenetsko orudenje nastalo zaradi razpoklinskih con, ki so dovajale rudne raztopine iz območij vtiskovanja magmatskih kamnin vzhodno od rudonosnih plasti.

Geokemične analize prikamnine ter U-Pb geokronološke analize detritičnih cirkonov so podale pomembne informacije o starosti, provenienci in tektonskemu okolju odlaganja sedimentov preiskovane geološke formacije. Populacije detritičnih cirkonov kažejo na to, da se je odlaganje sedimentov odvijalo v predgornem sedimentnem bazenu, ki se je v času spodnjega perma formiral med Pelagonijskim in Srbskomakedonskim masivom, sedimentacija pa se je v sedimentnem bazenu odvijala do obdobja zgornjega perma. Med spodnjim in srednjim permom je v regionalno geološkem kontekstu prišlo do tektonskega preobrata iz kolizijskih v ekstenzijske razmere, kar je vodilo v rifting v zaločnih okoljih in nastanek zaločnih bazenov. Ekstenzijske napetosti nastale kot posledica vleka pod Pelagonijski masiv subducirajoče Paleotetide, so povzročile nastanek zaločnega bazena med Pelagonijskim in Srbskomakedonskim masivom, kar je vodilo v njuno razdružitev, med njima pa se je v času srednjega triasa odprl ocean Maliak.

Na območju v času spodnjega perma nastalega predgornega bazena, ki ga predstavlja Bašiboška formacija, je skozi srednji in zgornji perm prišlo do kontinentalnega razpiranja in nastanka zaločnega bazena. Tovrstna okolja so primerna za nastanek rudišč sedimentno-ekshalativnega tipa. Izhodiščne rudne teksture, ki bi neposredno kazale na singenetski proces mineralizacije na terenu in v jedrih zaradi intenzivnih metamorfnih sprememb in deformacij niso ohranjene. Kljub temu obstajajo reliktni indikacije, ki potrjujejo singenetskemu nastanku orudenja. Prva izmed indikacij nizkotemperaturnega procesa mineralizacije je nizka vsebnost rudnih mineralov v dominantno siliciklastični kamnini. Siliciklastične kamnine vsebujejo veliko reaktivnih železovih mineralov, ki preferenčno reagirajo z reduciranim žveplom ter preko serije metastabilnih železovih sulfidov tvorijo pirit, ter tako preprečujejo sulfidizacijo kloridnih kompleksov Zn in Pb. Iz literature je znano, da so vsa ekonomska pomembna rudišča tipa sedex v karbonatni prikamnini, ki vsebuje zelo nizke vsebnosti reaktivnega železa. Druga indikacija so visoke pozitivne vrednosti izotopov žvepla v analiziranih sulfidih. Vrednosti izotopov žvepla so višje od povprečne vrednosti sulfata morske vode v času perma. To opažanje razlagam z modelom omejene dostopnosti sulfata. Takšna izotopska sestava ne more biti povezana z nobenim drugim tipom rudišča.

Kamninska sekvenca je bila duktilno deformirana. Datacija sinmetamorfnih mineralov je pokazala, da je do deformacije prišlo v času spodnje krede v obdobju valanginija. Tekom metasomatoze je prišlo do intenzivnih sprememb prikamnine, med katerimi je najpomembnejša K-metasomatoza, ki je povezana z remobilizacijo kovin v sintektonske strukture, kot so ploskve foliacije, kremenove žile in duktilne strižne cone. V času, ko je bilo zaporedje ekshumirano nad nivo lomno-duktilnega prehoda pirita, je bil pirit lomno deformiran, v razpoke v njem pa so bili mobilizirani minerali sulfosoli.

Orudenje Bašibos je nastalo s singenetskim procesom, povezanim z bazenskimi slaniciami značilnimi za rudišča sedimentno-ekshalativnega tipa. Rudišče v obliki, kot ga opazujemo na terenu in v jedrih, je produkt remobilizacije prvotnega, sedimentno-ekshalativnega rudišča pod vplivom metasomatskih fluidov, ki so izhodiščno razpršeno mineralizacijo mobilizirali v cone strukturnih šibkosti v

prikamninah. Duktilna deformacija se je skupaj z remobilizacijo kovin najverjetneje odvijala pri temperaturi približno 350 °C v času spodnje krede. Sodobni viri na temo sedimentno-ekshalativnih rudišč predlagajo opustitev termina "Broken Hill" tipa rudišč, za rudišča tipa sedex, ki so bila podvržena in spremenjena tekom metamorfoze. Na podlagi zgoraj zapisanega potrjujem zastavljeno hipotezo, da je rudišče Bašibos nastalo kot rudišče sedimentno-ekshalativnega tipa, sočasno z nastankom zgornjepaleozojskih kamnin.

Ostali cilji:

Cilj 1: Opredeliti kamninsko zaporedje rudišča (prikamnine) ter z indeksnimi minerali in z obstoječimi geokemijskimi modeli za provenienco in tektonsko območje nastanka določiti čas nastanka in metamorfnu zgodovino kamninskega zaporedja ter izhodiščno kamnino.

Pri opredeljevanju preiskovane formacije sem uporabil geokemične in geokronološke metode ter petrografska opažanja, tako na mikroskopskem nivoju kot na nivoju jeder in izdankov. Kamninsko zaporedje preiskovane geološke formacije gradijo milimetrska do centimetrska izmenjavanja drobnozrnatih filitov, zelenih skrilavcev, marmorjev, redkih metapeščenjakov ter amfibolitov.

Geokemične analize izvršene z metodo ICP-MS so potrdile bimodalno sestavo odloženih sedimentov, pri čem prevladujejo filiti nad zelenimi skrilavci. Primerjava geokemične sestave filitov in zelenih skrilavcev z referenčnimi vrednostmi za specifična provenienčna okolja podaja jasen signal za izvor iz nediferenciranih virov za kamnine mafične sestave, medtem ko filiti predstavljajo mešanico kamnin stare reciklirane skorje ter materiala iz mladih diferenciranih magmatskih lokov. Mnogo bolj od geokemične sestave kamnin so zgovorni podatki U-Pb analize detritičnih cirkonov. Analizirani cirkoni so podali U-Pb starosti med 670–278 Ma, medtem ko razmerja Th/U kažejo na njihov pretežno felzičen magmatski, metamorfní ter podrejeno mafični izvor. Detritični cirkoni so se izkazali kot učinkovito orodje pri ugotavljanju izvora sedimentnega materiala, kot tudi za določevanje tektonskega okolja. Podatki iz starosti detritičnih cirkonov in razmerij Th/U kažejo na to, da je odložen material izviral pretežno iz formacij Srbskomakedonskega masiva, medtem ko najmlajše populacije cirkonov (300–270 Ma) kažejo na pomemben vpliv in bližino Pelagonijskega masiva. Iz podatkov starosti najmlajšega cirkona (278 Ma) skupaj z uporabo CA-DA modela in regionalno geoloških podatkov lahko zaključim, da se je preiskovana formacija odlagala v spodnjepermskem predgornem bazenu. Sedimentacija v bazen pa se je najverjetneje nadaljevala do časa zgornjega perma, ko je sedimentni bazen zaradi tektonskega preobrata doživel rifting v zaločnem okolju. Drobna zrnavost odloženih sedimentov kaže na sedimentacijo v mirnem distalnem okolju.

V času spodnje krede (≈ 135 Ma) je bilo zaporedje regionalno metamorfozirano, pri temperaturi ≈ 350 °C. Tekom metamorfoze je prišlo do duktilne deformacije kamnin in nastanka značilnih deformacijskih struktur, kot so foliacija, asimetrične gube, žile ter strižne cone. Metasomatski fluidi so povzročili nastanek hidrotermalnih sprememb, kot so silifikacija, karbonatizacija in K-metasomatoza, s slednjo pa je najverjetneje povezana tudi mobilizacija rudnih mineralov v območja strukturne šibkosti. Pod vplivom neotektonskih procesov je bila sekvenca lomno deformirana, na kar kažejo številne porušene cone močno limonitiziranih nevezanih sipkih kamnin v jedrih.

Opredelitev starosti, proveniencie ter tektonskega okolja nastanka skupaj z datacijo sinmetamorfni mineralov je omogočilo vzpostavitev prvega genetskega modela rudišča Bašibos.

Cilj 2: Z geokemijskimi in mikroanalitskimi metodami določiti vsebnost Au in Ag v sulfidnih mineralih.

Z metodo elektronske mikrosone sem izvedel analizo glavnih rudnih mineralov: pirita, sfalerita, halkopirita, galenita in tennantita. Vsebnost žlahtnih kovin Au in Ag je bila v piritu in sfaleritu vedno pod mejo določljivosti uporabljene metode. Zaznavne vrednosti Au in Ag sem določil v halkopiritu, galenitu in tennantitu.

Vsebnost Ag v analiziranih zrnih halkopirita je bila v razponu od vrednosti pod mejo določljivosti (300 mg kg^{-1}) do 3600 mg kg^{-1} , z mediano pri 400 mg kg^{-1} . Vsebnost Au v halkopiritu je bila od vrednosti pod mejo določljivosti (600 mg kg^{-1}) do 1700 mg kg^{-1} z mediano pri 800 mg kg^{-1} .

V tennantitu se vsebnost Ag giblje od vrednosti pod mejo določljivosti (850 mg kg^{-1}) do 2000 mg kg^{-1} z mediano pri 1000 mg kg^{-1} .

Manjše količine Ag so bile določene tudi v galenitu, ki so od vsebnosti pod mejo določljivosti (150 mg kg^{-1}) do 500 mg kg^{-1} z mediano pri 300 mg kg^{-1} .

Potrebno je poudariti, da sta zlato in srebro v halkopiritu razpršena in že na nivoju posameznega zrna prostorsko zelo variabilna, pri čemer gre najverjetneje za nanovključke omenjenih faz. V večini meritev so bile vsebnosti zlata in srebra pod mejo določljivosti. Tennantit je stranska sulfidna mineralna faza, ki je bila določena le v vzorcih iz vrtine PD-15, zato je iz gledišča ekonomike nepomembna.

Cilj 3: Določiti značilnosti rude in rudnih mineralov

V primeru rudišča Bašibos gre za siromašno, metamorfozirano in remobilizirano Zn-Pb-Cu sulfidno mineralizacijo sedimentno-ekshalativnega tipa. Glavna rudna minerala sta sfalerit in galenit, podrejeno halkopirit ter stransko tennantit. Rudni minerali so drobnnozrnati in tvorijo tesno preraščene anhedralne polimineralne agregate v katerih so euhedralni metakristali pirita. Rudni minerali so bili tekom metamorfoze skupaj z jalovinskimi minerali mobilizirani v sintektonske strukture.

Sfalerit je prisoten v treh barvnih različkih, ki se kemijsko medsebojno razlikujejo po vsebnosti Fe in Cd. Sfalerit je s slednimi elementi siromašen. Glavni sledni element je Cd. Vsebnost Cd v rdečem in zeleno-rumenem sfaleritu je razmeroma nizka (mediana $\approx 900 \text{ mg kg}^{-1}$), medtem ko je mediana vsebnosti oranžnega sfalerita 2800 mg kg^{-1} . Baker je v sfaleritu kot mikro- do nano vključek halkopirita, medtem ko je vsebnost Bi (mediana $\approx 700 \text{ mg kg}^{-1}$) najverjetneje povezana izključno z nano vključki, saj samostojnih Bi mineralnih faz nisem našel.

Galenit lahko vsebuje do 500 mg kg^{-1} Ag (mediana 300 mg kg^{-1}) in lahko vsebuje do 1200 mg kg^{-1} (mediana 400 mg kg^{-1}) Hg, kar bi v primeru predelave zniževalo ceno koncentrata.

Halkopirit vsebuje poleg razpršenega Ag in Au tudi Ga, ki je uvrščen na seznam kritičnih elementov. Vsebnost Ga v halkopiritu je do 900 mg kg^{-1} (mediana 400 mg kg^{-1}). Vsebnost Pb (mediana 1200 mg kg^{-1}) in Cd (mediana 500 mg kg^{-1}) v halkopiritu bi v primeru pridobivanja zniževala ceno halkopiritnega koncentrata.

Tennantit vsebuje do 2000 mg kg^{-1} Ag (mediana 1000 mg kg^{-1}), toda predstavlja okoljsko tveganje zaradi vsebnosti As kot glavne komponente (20 ut. % As) ter vsebnosti slednih komponent kot sta Hg (mediana 1300 mg kg^{-1}) in Bi (mediana 1400 mg kg^{-1}).

Bistveni zaključki disertacije:

Preiskovano formacijo gradi tankoplastnato zaporedje izmenjujočih se filitov, zelenih skrilavcev, marmorjev in metapeščenjakov. Protoliti kamnin so bili drobnnozrnati siliciklastični in karbonatni sedimenti ter vulkanske kamnine, ki so izvirale iz formacij Srbskomakedonskega ter Pelagonijskega masiva. Ugotovil sem, da formacija, ki jo predstavlja preiskovana sekvenca ni spodnjepaleozojska, temveč zgornjepaleozojska do permska. Glede na podatke iz starosti detritičnih cirkonov sem določili obdobje sedimentacije v intervalu med spodnjim in zgornjim permom. Sedimenti so se izhodiščno odlagali v spodnjeperskem predgornem bazenu, ki je bil v času srednjega in zgornjega perma podvržen riftingu v zaločnem okolju.

Litološko zaporedje je bilo v času spodnje krede ($\approx 135 \text{ Ma}$) podvrženo fazi regionalne metamorfoze pri temperaturi približno $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Deformacija se kaže z nastankom foliacije, asimetričnim gubanjem

ter nastankom duktilnih strižnih con. V času deformacije je pod vplivom metamorfnih fluidov prišlo do intenzivne hidrotermalne spremembe prikamnine, med katerimi je ob silifikaciji in karbonatizaciji najizrazitejša K-metasomatoza. Sočasno z duktilno deformacijo je pod vplivom metasomatskih fluidov prišlo tudi do mobilizacije izhodiščno drobnnozrnate in razpršene mineralizacije v cone strukturnih šibkosti, ki vključujejo ploskve foliacije, kremenovo-karbonatne žile ter duktilne strižne cone. Po končani mobilizaciji so minerali galenit, sfalerit in halkopirit statično rekristalizirali, na kar nakazuje značilna porazdelitev slednih prvin med sfaleritom in halkopiritom. Ob ekshumaciji zaporedja na lomno-duktilni prehod piritita ($\approx 320\text{ }^{\circ}\text{C}$), je bil le-ta lomno deformiran, v razpoke pa so bili mobilizirani minerali sulfosoli.

Prihodnje raziskave

- Izvedba temeljite prospekcije ter geološko kartiranje kamnin in struktur na širšem območju preiskovane formacije, bi pripomoglo k razumevanju zgradbe terena ter omogočilo boljše opredelitev geometrije potencialnih rudnih teles. Pomembna bi bila geokronološka opredelitev metariolitov vzhodno od območja koncesije, kot tudi izvedba večjega števila datacij z metodo K-Ar ali Ar-Ar na sinmetamornih mineralih.
- Mineralizacija v rudišču Bašibos je zelo siromašna, drobnnozrnata, rudni minerali pa so medsebojno tesno preraščeni. Te značilnosti rude onemogočajo uporabo celokupnih analitičnih metod. Cilj za prihodnje je izvedba točkovne in-situ analize izotopov žvepla posameznih piritnih tekstur, sfalerita in halkopirita. Takšna analiza bi zagotovila natančnejše, zanesljivejše in številčnejše podatke o izotopski sestavi in izvoru v sulfide vgrajenega žvepla, kar bi podalo pomembne podatke o načinu redukcije sulfata, morebitnem sosledju izločanja mineralov po stratigrafskih nivojih in tipu primarne mineralizacije.
- Potrebne so dodatne analize izotopov kisika, vodika in ogljika v mineralih iz kremenovo-karbonatnih žil kot tudi v vseh tipih prikamnin. Dodatne izotopske analize bi pokazale izotopsko frakcionacijo in ponovno izotopsko uravnoteženje med prikamnino in minerali v žilah in še dodatno podprle interpretacije predstavljene v predloženi disertaciji.

9 VIRI

- Alonso-Azcárte, J., Barrenechea, J. F., Rodas, M., Mas, J. R. 1995. Comparative study of the transition between very low-grade and low-grade metamorphism in siliciclastic and carbonate sediments: Early Cretaceous, Cameros Basin (Northern Spain). *Clay Minerals* 30, 4: 407–419. Doi: <https://doi.org/10.1180/claymin.1995.030.4.12>
- Alonso-Azcárte, J., Rodas, M., Fernández-Díaz, L., Bottrell, S. H., Mas, J. R., López-Andrés, S. 2001. Causes of variation in crystal morphology in metamorphogenic pyrite deposits of the Cameros Basin (N Spain). *Geological Journal* 36, 2: 159–170. Doi: <https://doi.org/10.1002/gj.889>
- Anders, B., Reischmann, T., Kostopoulos, D. 2007. Zircon geochronology of the basement rocks from the Pelagonian zone, Greece: constraints on the pre-Alpine evolution of the westernmost Internal Hellenides. *International Journal of Earth Sciences* 96: 639–661. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00531-006-0121-7>
- Anđelković, M., 1982. *Geology of Yugoslavia – Tectonics*. University of Belgrade, Belgrade: 692 str.
- Antić, M., Peytcheva, I., von Quadt, A., Kounov, A., Trivić, B., Serafimovski, T., Tasev, G., Gerdjikov, I., Wetzel, A. 2016. Pre-Alpine evolution of a segment of the North-Gondwanan margin: Geochronological and geochemical evidence from the central Serbo-Macedonian Massif. *Gondwana Research* 36: 523–544. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.gr.2015.07.020>
- Armstrong, P. A., 2005. Thermochronometers in sedimentary basins. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 58: 499–525. Doi: [10.2138/rmg.2005.58.19](https://doi.org/10.2138/rmg.2005.58.19)
- Armstrong-Altrin, J. S., Lee, Y. I., Verma, S. P., Ramasamy, S. 2004. Geochemistry of sandstones from the Upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Journal of Sedimentary Research* 74: 285–297. Doi: <https://doi.org/10.1306/082803740285>
- Armstrong-Altrin, J.S., Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Rosalez-Hoz, L., Lee, Y.I., Balaram, V., Cruz-Martinez, A., Avila-Ramirez, G. 2013. Geochemistry of the Jurassic and Upper Cretaceous shales from the Molango Region, Hidalgo, Eastern Mexico: Implications of source-area weathering, provenance, and tectonic setting. *Comptes Rendus Geoscience* 345: 185–202. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.crte.2013.03.004>
- Ayers, J. C., Watson E. B. 1993. Rutile solubility and mobility in supercritical aqueous fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 114: 321–330. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF01046535>
- Bajwah, Z. U., Seccombe, P. K., Offler, R. 1984. Paragenetic and geochemical studies of the Big Cadia (Iron-Duke) deposit, Orange, NSW, Australia. *Geological Society of Australia Abstracts* 12: 45–46.
- Bajwah, Z. U., Seccombe, P. K., Offler, R. 1987. Trace element distribution, Co:Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia. *Mineralium Deposita* 22: 292–300. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00204522>

- Balintoni, I., Balica, C. 2013. Carpathian peri-Gondwanan terranes in the East Carpathians (Romania): A testimony of an Ordovician, North-African orogeny. *Gondwana Research* 23, 3: 1053–1070. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.07.013>
- Balogh, K., Svingor, É., Cvetković, V. 1994. Ages and intensities of metamorphic processes in the Batočina area, Serbo-Macedonian massif. *Acta Mineralogica-Petrographica* 35: 81–94.
- Barrie, C. D., Boyle, A. P., Cook, N. J., Prior, D. J. 2010a. Pyrite deformation in the massive sulfide deposits of the Norwegian Caledonides. *Tectonophysics* 483: 269–286. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2009.10.024>
- Barrie, C. D., Cook, N. J., Boyle, A. P. 2010b. Textural variation in the pyrite-rich ore deposits of the Rørosdistrict, Trondheim Region, Norway: implications for pyritedeformation mechanisms. *Mineralium Deposita* 45: 51–68. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00126-009-0261-3>
- Barton, P. B. Jr., Bethke, P. M. 1987. Chalcopyrite disease in Sphalerite: Pathology and epidemiology. *American Mineralogist* 72: 451–467.
- Barton, P. B., Skinner, B. J. 1979. Sulfide mineral stabilities. V: Baren, H. L. (ur.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd Edition: New York, John Wiley and Sons: str. 278–403.
- Black, L. P., Kamo, S. L., Allen, C. M., Davis, D. W., Aleinikoff, J. N., Valley, J. W., Mundil, R., Campbell, I. H., Korsch, R. J., Williams, I. S., Foudoulis, C. 2004. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chemical Geology* 205: 15–140. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.01.003>
- Bernasconi, S. M., Meier, I., Wohlwend, S., Brack, P., Hochuli, P. A., Bläsi, H., Wortmann, U. G., Ramseyer, K. 2017. An evaporite-based high-resolution sulfur isotope record of Late Permian and Triassic seawater sulfate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 204: 331–349. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.047>
- Berner, R. A. 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 4: 605–615. Doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9)
- Bhatia, M. R. 1983. Plate tectonics and geochemical composition of sandstone. *Journal of Geology* 91: 611–627. Doi: <https://doi.org/10.1086/628815>
- Bhatia, M. R. 1985a. Composition and classification of Paleozoic flysch mudrocks of eastern Australia: implications in provenance and tectonic setting interpretation. *Sedimentary Geology* 41: 249–268. Doi: [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(84\)90065-4](https://doi.org/10.1016/0037-0738(84)90065-4)
- Bhatia, M. R. 1985b. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mud rocks: provenance and tectonic control. *Sedimentary Geology* 45: 97–113. Doi: [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(85\)90025-9](https://doi.org/10.1016/0037-0738(85)90025-9)
- Bhatia, M. R., Crook, K. A. 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 92: 181–193. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00375292>

Bojar, A. -V., Hałas, S., Bojar, H. -P., Trembaczowski, A. 2018. Late Permian to Triassic isotope composition of sulfates in the Eastern Alps: palaeogeographic implications. *Geological Magazine*, 155, 4: 797–810. Doi: [10.1017/S0016756816000996](https://doi.org/10.1017/S0016756816000996)

Boev, B., Lepitkova, S., Petrov, G. 2002. Granitoid formations in the Republic of Macedonia. *Proceedings of XVII Congress of Carpathian-Balkan Geological Association and Guide to Geological Excursions* 53: 1–12 pp.

Boncheva, I., Lakova, I., Sachanski, V., Koeningshof, P. 2010. Devonian stratigraphy, correlations and basin development in the Balkan terrane, western Bulgaria. *Gondwana Research* 17: 573–582. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.gr.2009.11.012>

Bonev, N., Moritz, R., Borisova, M., Filipov, P. 2018. Therma-Volvi-Gomati complex of the Serbo-Macedonian Massif, Northern Greece: A Middle Triassic continental margin ophiolite of Neotethyan origin. *Journal of the Geological Society* 176, 5: 931–944. Doi: <https://doi.org/10.1144/jgs2017-130>

Bortnikov, N. S., Gamyanin, G. N., Vikent'eva, O. V., Prokof'ev, V. Yu., Alpatov, V. A., Bakharev, A. G. 2007. Fluid composition and origin in the hydrothermal system of the Nezhdaninsky gold deposit, Sakha (Yakutia), Russia. *Geology of Ore Deposits*, 49, 2: 87–128. Doi: <https://doi.org/10.1134/S1075701507020018>

Bortnikov, N. S., Genkin, A. D., Dobrovol'skaya, M. G., Muravitanskaya, G. N., Filimonova, A. A. 1991. The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: exsolution, coprecipitation, or "disease". *Economic Geology* 86, 5: 1070–1082. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.86.5.1070>

Braila, A., Sabatini, G., Troja, F. 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Mineralium Deposita* 14: 353–374. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00206365>

Brotołotti, V., Marroni, M., Ionel, N., Pandolfi, L., Principi, G. F., Saccani, E. 2002. Geodynamic implications for Jurassic ophiolites associated with island-arc volcanics, South Apuseni Mountains, western Romania. *International Geology Review* 44: 938–955. Doi: <https://doi.org/10.2747/0020-6814.44.10.938>

Brown, S. A. M., Robertson, A. H. F. 2003. Sedimentary geology as a key to understanding the tectonic evolution of the Mesozoic-Early Tertiary Paikon Massif, Vardar suture zone, N Greece. *Sedimentary Geology* 160, 1–3: 197–212. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(02\)00376-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(02)00376-7)

Burg, J. P., Ricou, L. E., Ivanov, Z., Godfriaux, I., Dimov, D., Klain, L. 1996. Synmetamorphic nappe complex in the Rhodope Massif. Structure and kinematics. *Terra Nova* 8, 1: 6–15. Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1996.tb00720.x>

Burg, J. P. 2012. Rhodope: from Mesozoic convergence to Cenozoic extension. Review of petro-structural data in the geochronological frame. *Journal of the Virtual Explorer* 42. Doi: 10.3809/jvirtex.2011.00270.

Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F. C. 1951. The growth of crystals and equilibrium structures of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 243: 299–358. Doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>

Campbell, F. A., Ethier, V. G. 1984. Nickel and cobalt in pyrrhotite and pyrite from Faro and Sullivan orebodies. *Canadian Mineralogist* 22, 3: 503–506.

- Carne, R. C., Cathro, R. J. 1982. Sedimentary exhalative (sedex) zinc-lead-silver deposits, northern Canadian Cordillera. *CIM Bulletin* 75, 840: 66–78.
- Carrigan, C. W., Mukasa, S. B., Haydoutov, I., Kolcheva, K. 2005. Age of Variscan magmatism from the Balkan sector of the orogen, central Bulgaria. *Lithos* 82: 125–147.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.12.010>
- Cavalazzi, B., Agangi, A., Barbieri, R., Franchi, F., Gasparotto, G. 2014. The formation of low-temperature sedimentary pyrite and its relationship with biologically-induced processes. *Geology of Ore Deposits* 56, 5: 395–408. Doi: <https://doi.org/10.1134/S107570151405002X>
- Cawood, P. A., Hawkesworth, C. J., Dhuime, B. 2012. Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology* 40, 10: 875–878. Doi: <https://doi.org/10.1130/G32945.1>
- Chambers, L. A., Trudinger, P. A., Smith, J. W., Burns, S. 1976. A possible boundary condition in bacterial sulfur isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 10: 1191–1194. Doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90154-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90154-X)
- Chang, Z., Vervoort, J. D., McClelland, W. C., Knaack, C., 2006. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems, American Geophysical Union* 7, 5: 1–14.
Doi: <https://doi.org/10.1029/2005GC001100>
- Chang, Z., Large, R. R., Maslennikov, V. 2008. Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: Evidence for an early timing and a seawater sulfur source. *Geology* 36, 12: 971–974.
Doi: <https://doi.org/10.1130/G25001A.1>
- Christofides, G., Koroneos, A., Liati, A., Kral, J. 2007. The A-type Kerkini granitic complex in North Greece: Geochronology and geodynamic implications. *Bulletin of Geological Society of Greece* 40, 2: 700–711. Doi: <https://doi.org/10.12681/bgsg.16359>
- Clayton, R. N., O'Neil, J. R., Mayeda, T. K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research* 77, 17: 3057–3067.
Doi: <https://doi.org/10.1029/JB077i017p03057>
- Condie, K. C., Wronkiewicz, D. J. 1990. The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from Kaapvaal craton as an index of craton evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 97, 3–4: 256–267.
Doi: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90046-Z](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90046-Z)
- Condie, K. C. 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* 104: 1–37.
Doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90140-E](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90140-E)
- Cooke, D. R., Bull, S. W., Large, R. R., McGoldrick, P. J. 2000. The importance of oxidized brines for the formation of Australian Proterozoic stratiform sediment-hosted Pb-Zn (Sedex) deposits. *Economic Geology* 95, 1: 1–18. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.1.1>
- Craig, J. R., Vokes, F. M. 1993. The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview. *Mineralogical magazine* 57: 3–18. Doi: <https://doi.org/10.1180/minmag.1993.057.386.02>
- Cross, M. M., Manning, D. A. C., Bottrell, S. H., Worden, R. H. 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed

reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* 34, 4: 393–404.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.01.005>

Cullers, R. L. 1995. The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the wet mountains region, Colorado, USA. *Chemical Geology* 123: 2919–2940. Doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00050-V](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00050-V)

Cvetković, V., Prelević, D., Schmid, S. 2016. *Geology of South-Eastern Europe*. V: Papic P. (ur.) Mineral and Thermal Waters of Southeastern Europe. Environmental Earth Sciences. Springer, Cham. Doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-25379-4_1

Dabovski, C., Boyanov, I., Khrishev, K., 2002. Structure and Alpine evolution of Bulgaria. *Geologica Balcanica* 32: 9–15.

Dercourt, J., Zonenshain, L. P., Ricou, L. E., Kazmin, V. G., Le Pichon, X., Knipper, A. L., Grandjaquet, C., Sbertshnikov, I. M., Sorokhitin, O., Westphal, M., Bazhrnov, M. L., Lauer, J. P., Biju-Duval, B. 1986. Geological evolution of Tethys belt from the Atlantic to Pamirs since the Lias. *Tectonophysics* 123, 1–4: 241–315. Doi: [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(86\)90199-X](https://doi.org/10.1016/0040-1951(86)90199-X)

Delpino, S., Rueda, M., Urraza, I. & Grasemann, B. 2016. Microstructural development in ductile deformed metapelitic–metapsamitic rocks. V: Mukherjee, S. (ur.), Mulchrone, K. F. (ur.). *Ductile Shear Zones: From Micro- to Macro-scales*. Wiley-Blackwell: str. 224–249
Doi: [10.1002/9781118844953.ch14](https://doi.org/10.1002/9781118844953.ch14)

De Roo, J. A., Williams, P. F., Morteon, C. 1991. Structure and evolution of the Heath Steele base metal sulfide orebodies, Bathurst Camp, New Brunswick, Canada. *Economic Geology* 86, 5: 927–943. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.86.5.927>

Detmers, J., Brüchert, V., Habicht, K. S., Kuever, J. 2001. Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 888–206.
Doi: 10.1128/AEM.67.2.888-894.2001

Dill, H., Kemper, E. 1990. Crystallographic and chemical variations during pyritization in the upper Barremian and lower Aptian dark claystones from the Lower Saxonian Basin (NW Germany). *Sedimentology* 37, 3: 427–443. Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1990.tb00145.x>

Dimitrijević, M. D. 1967. Some problems of crystalline schists in the Serbo-Macedonian Massif. Reports. Serbian Geological Society, Belgrade: 59–67.

Dimitrijević, M. D. 1997. *Geology of Yugoslavia*. Geological Institute GEMINI, Belgrade: 187 str.

Dimitriadis, S., Avesta, A. 1993. Sedimentation and magmatism related to the Triassic rifting and latter events in the Vardar-Axios zone. *Bulletin of the Geological Society of Greece* 28: 149–168.

Dodson, M. H., McClelland-Brown, E. 1985. Isotopic and paleomagnetic evidence for rates of cooling, uplift and erosion. V: The Chronology of the Geological Record. Snelling, N. J. (ur.) *Geological Society Memoirs* 10: 315–325. Doi: <https://doi.org/10.1144/GSL.MEM.1985.010.01.26>

Drew, L. J. 1997, *Undiscovered petroleum and mineral resources—assessment and controversy*. New York, Plenum Press: 210 str.

- Drovenik, M. 1984. Nahajališča mineralnih surovin. Ljubljana, Univerza Edvarda Kardelja v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo: 375 str.
- Druguet, E. 2019. Deciphering the presence of axial-planar veins in tectonites. *Geoscience Frontiers* 10: 2010–2115. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2019.02.005>
- Dumurdzanov, N., Serafimovski, T., Clark Bruchfiel, B. 2005. Cenozoic tectonics of Macedonia and its relation to the South Balkan extensional regime. *Geosphere* 1, 1: 1–22. Doi: <https://doi.org/10.1130/GES00006.1>
- Einsele, G. 2000. *Sedimentary basins—Evolution, Facies and Sediment Budget*. Berlin, Springer: 792 str.
- El-Bialy, M. Z. 2013. Geochemistry of the Neoproterozoic metasediments of Malhaq and Um Zariq formations, Kid metamorphic complex, Sinai, Egypt: Implications for source-area weathering, recycling and depositional tectonic setting. *Lithos* 175–176: 68–85.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.05.002>
- Emsbo, P. 2000. Gold in Sedex Deposits. *Reviews in Economic Geology* 13: 427–437.
Doi: <https://doi.org/10.5382/Rev.13.13>
- Emsbo, P., Hofstra, A. H., Johnson, C. A., Koenig, A., Grauch, R., Zhang Xing-Chun, H., Rui-Zhong, S., Wen-Chao, C., Pi, D. 2005. Lower Cambrian metallogenesis of south China—Interplay between diverse basinal hydrothermal fluids and marine chemistry. V: Mao, J. (ur.), Bierlein, F. P. (ur.). *Mineral deposit research meeting the global challenge, Proceedings of the Eighth biennial SGA Meeting, Beijing, China, August 18–21, 2005: Heidelberg, Springer: p. 115–118.*
- Emsbo, P. 2009. Geologic criteria for the assesement of sedimentary exhalative (sedex) Zn-Pb-Ag deposits. U. S. Geological Survey Open-File Report 2009-1209: 21 str.
- Emsbo, P., Seal, R. R., Breit, G. N., Diehl, S. F., Shah, A. 2016. Sedimentary exhalative (SEDEX) zinc-lead-silver deposit model. U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–N, 57 str. Doi: <http://dx.doi.org/10.3133/sir20105070N>.
- Epstein, S., Sharp, R. P., Gow, A. J. 1965. Six-year record of hydrogen and oxygen isotope variation in South Pole. *Journal of Geophysical Research* 70, 8: 1809–1814.
Doi: <https://doi.org/10.1029/JZ070i008p01809>
- Epstein, S., Sharp, R. P., Gow, A. J. 1970. Antarctic ice sheet: Stable isotope analysis of Byrd station cores and interhemispheric climatic applications. *Science* 168: 570–572.
Doi: [10.1126/science.168.3939.1570](https://doi.org/10.1126/science.168.3939.1570)
- Fedo, C. M., Nesbitt, H. M., Young, G. M. 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* 23: 921–924. Doi: [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2)
- Feltrin, L. 2008. Predictive modelling of prospectivity for Pb-Zn deposits in the Lawn Hill Region, Queensland, Australia. *Ore Geology Reviews* 34, 3: 399–427. Doi: [10.1016/j.oregeorev.2008.05.002](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.05.002)
- Floyd, P. A., Leveridge, B. E. 1987. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho Basin, South Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of Geological Society of London* 144: 531–542. Doi: <https://doi.org/10.1144/gsjgs.144.4.0531>

Fontboté, L., Kouzmanov, K., Chiaradia, M., Pokrovski, G. S. 2017. Sulfide minerals in hydrothermal deposits. *Elements* 13: 97–103. Doi: <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.97>

Foster, W. R. 1948. Useful aspects of the fluorescence of accessory mineral-zircon. *American Mineralogist* 33, 11–12: 724–735.

Gale, A., Dalton, C. A., Langmuir, C. H., Su, Y., Schilling, J.-G. 2013. The mean composition of ocean ridge basalts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 3: 489–518.
Doi: <https://doi.org/10.1029/2012GC004334>

Gao, S., Wedepohl, K. H. 1995. The negative Eu anomaly in Archaean sedimentary rocks: Implications for decomposition, age and importance of their granitic sources. *Earth and Planetary Science Letters* 133: 81–94. Doi: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(95\)00077-P](https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00077-P)

Gardner, H. D., Hutcheon, I. 1985. Geochemistry, mineralogy, and geology of the Jason Pb-Zn deposits, Macmillan Pass, Yukon, Canada. *Economic Geology* 80: 1257–1276.
Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.80.5.1257>

Garver, J. I., Royce, P. R., Smick, T. A. 1996. Chromium and nickel in shale of the Taconic foreland: A case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source. *Journal of Sedimentary Research* 66, 1: 100–106.
Doi: <https://doi.org/10.1306/D42682C5-2B26-11D7-8648000102C1865D>

Gehrels, G. E., Valencia V. A., Ruiz, J. 2008. Enhanced precision, accuracy, efficiency, and spatial resolution of U-Pb ages by laser ablation-multi-collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems, American Geophysical Union* 9: 1–13.
Doi: <https://doi.org/10.1029/2007GC001805>

George, L. L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Wade, B. P. 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *Mineralogical Magazine* 100, 2–3: 548–569.
Doi: <https://doi.org/10.2138/am-2015-4862>

George, L. L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L. 2016. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopryite hydrothermal ores. *Ore Geology Reviews* 77: 97–116.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.02.009>

George, L. L., Cook, N. J., Crowe, B. B. P., Ciobanu, C. L. 2018. Trace elements in hydrothermal chalcopryite. *Mineralogical Magazine* 82, 1: 59–88.
Doi: <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.021>

GeoSep Services 2019. GSS Zircon U-Pb Dating Methodology. GeoSep Services, 6 str.

Gerdjikov, I., Lazarova, A., Balkanska, E., Bonev, E., Vangelov, D., Dimov, D. Kounov, A. 2010. A new model for the pre-Permian basement of the Central Stara Planina Mountain. *Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences, Geologie* 63: 1169–1176.

Giacometti, F., Evans, K. A., Rebay, G., Cliff, J., Tomkins, A. G., Rossetti, P., Vaggelli, G., Adams, D. T. 2004. Sulfur isotope evolution in sulfide ores from Western Alps: Assessing the influence of subduction-related metamorphism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 10: 3808–3829.
Doi: <https://doi.org/10.1002/2014GC005459>

- Goldfarb, R. J., Baker, T., Dube, B., Groves, D. I., Hart, C. R. J. & Gosselin, P. 2005. Distribution, character, and genesis of gold deposits in metamorphic terranes. *Economic Geology*, 100th anniversary volume: 407–475. Doi: <https://doi.org/10.5382/AV100.14>
- Goldhaber, M. B., Kaplan, I. R. 1980. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Marine Chemistry* 9, 2: 95–143. Doi: [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90063-8)
- Goldhaber, M. B. 2003. Sulfur-rich sediments. V: Mackenzie, F. T. (ur.). *Sediments, diagenesis and sedimentary rocks*. Amsterdam, Elsevier, *Treatise on Geochemistry* 7: 257–288.
- Goodfellow, W. D., Jonasson, I. R. 1987. Environment of formation of the Howards Pass (XY) Zn-Pb deposit, Selwyn Basin, Yukon. V: Morin, J. A. (ur.). *Mineral deposits of Northern Cordillera*: Montreal, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 19–50 str.
- Goodfellow, W. D., Lydon, J. W., Turner, R. J. W. 1993. Geology and genesis of stratiform sediment-hosted (SEDEX) zinc-lead-silver sulphide deposits. V: Kirkham, R. V. (ur.). *Mineral deposit modeling*. Geological Association of Canada Special Paper 40: 201–251.
- Goodfellow, W. D., Lydon, J. W. 2007. Sedimentary exhalative (SEDEX) deposits. V: Goodfellow, W. D. (ur.). *Mineral Deposits of Canada – A synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods*: Geological Association of Canada. 163–184.
- Gregory, D. D., Large, R. R., Halpin, J. A., Bounejeva-Baturina, E., Lynos, T. W., Wu, S., Danyushevsky, L., Chappaz, A., Maslenikov, V. V., Bull, S. W. 2015. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales. *Economic geology* 110, 6: 1389–1410. Doi: <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.6.1389>
- Gregory, D. D., Large, R. R., Bath, A. B., Steadman, J. A., Wu, S., Danyushevsky, L., Bull, S. W., Holden, P., Ireland, T. R. 2016. Trace element content of pyrite from the Kapai Slate, St. Ives Gold District, Western Australia. *Economic Geology* 111, 6: 1297–1320. Doi: <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.6.1297>
- Groat, L. A., Marshall, D. D., Murphy D. C., Piercey, S. J., Jambor, J. L., Mortsensen J. K., Ercit, T. S., Gault, R. A., Mathey, D. P., Schwarz, D., Maluski, H., Wise, M. A., Wengzynowski, W., Eaton, D. W. 2002. Mineralogical and geochemical study of the Regal Ridge emerald showing, Southeastern Yukon. *The Canadian Mineralogist* 40: 1313–1338. Doi: [10.2113/gscanmin.40.5.1313](https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.5.1313)
- Gromet, L. P., Dymek, R. E., Haskin, L. A., Korotev, R. L. 1984. The North American shale composite: Its composition, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 2469–2482. Doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9)
- Groves, D. I., Goldfarb, R. J., Robert, F., Hart, C. J. R. 2003. Gold deposits in metamorphic belts: Overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. *Economic Geology* 98, 1: 1–29. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.1.1>
- Grubić, A., Ercegovac, M. 2002. Age of the Veles "Schistes Lustres" formation from the Vardar Ocean. *Proceedings of XXVII Congress of CBGA*. VEDA, Bratislava: 3 str.
- Guy, B. M., Beukes, N. J., Gutzmer, J. 2010. Paleoenvironmental controls on the texture and chemical composition of the pyrite from non-conglomeratic sedimentary rocks of the Mesoarchean

Witwatersrand Supergroup, South Africa. *South African Journal of Geology* 113, 2: 195–228.

Doi: <https://doi.org/10.2113/gssajg.113.2.195>

Hall, W. E., Friedman, I., Nash, J. T. 1974. Fluid inclusion and light stable isotope study of the Climax molybdenum deposits, Colorado. *Economic Geology*, 69, 6: 884–910.

Doi: <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.884>

Hammerli, J., Spandler, C., Oliver, N. H. S., Sossi, P., Dipple, G. M. 2015. Zn and Pb mobility during metamorphism of sedimentary rocks and potential implications for some base metal deposits.

Mineralium Deposita 50: 657–664. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00126-015-0600-5>

Hanor, J. S., 1996. Controls on the solubilization of lead and zinc in basinal brines. V: Sangster, D. F. (ed.). Carbonate-hosted lead-zinc deposits. Society of Economic Geology Special Publication: 483–500. Doi: <https://doi.org/10.5382/SP.04.36>

Harrison, A. G., Thode, H. G. 1958. Mechanisms of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Transactions of the Faraday Society* 54: 84–92.

Hayashi, K., Hiroyuki, F., Heinrich, H. D., Ohmoto, H. 1997. Geochemistry of 1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 4115–4137.

Doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00214-7)

Haydoutov, I., Pristavova, S., Daieva, L. A. 2010. Some features of the Neoproterozoic-Cambrian geodynamics in Southeastern Europe. *Proceedings of the Bulgarian Academy of Sciences* 63: 1597–1608.

Himmerkus, F., Reischmann, T., Kostopoulos, D. 2003. The Serbo-Macedonian Massif, the oldest crustal segment of the Internal Hellenides, identified by zircon ages. *Geophys. Res. Abstr.*: 5, 05671.

Himmerkus, F., Reischmann, T., Kostopoulos, D. 2006. Late Proterozoic and Silurian basement units within the Serbo-Macedonian Massif, northern Greece: the significance of terrane accretion in the Hellenides. *Geological Society, London, Special Publications* 206, 35–50.

Doi: <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.260.01.03>

Himmerkus, F., Anders, B., Reischmann, T., Kostopoulos, D. 2007. Gondwana-derived terranes in the northern Hellenides, Greece. *Geological Society of America Memoirs* 200: 379–390.

Doi: [https://doi.org/10.1130/2007.1200\(19\)](https://doi.org/10.1130/2007.1200(19))

Himmerkus, F., Reischmann, T., Kostopoulos, D. 2009. Serbo-Macedonian revisited: a Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece. *Tectonophysics* 473: 20–35. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2008.10.016>

Hofmann, A. 2005. The geochemistry of sedimentary rocks from the Fig Tree Group, Barberton greenstone belt: Implications for tectonic, hydrothermal and surface processes during mid-Archaean times. *Precambrian Research* 143: 23–49. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2005.09.005>

Holland, H. 1978. *The Chemistry of Atmosphere and Oceans*. New York, Wiley: 451 str.

Hunt, J. M., 1996. *Petroleum geochemistry and geology*. New York, Freeman: 743 str.

- Ikonnikova, T. A., Dubinina, E. O., Saroyan, M. R., Chugaev, A. V. 2009. Oxygen isotopic composition of quartz veins and host rocks at the Sukhoi Log deposit, Russia. *Geology of Ore Deposits*, 51, 6: 505–512. Doi: <https://doi.org/10.1134/S1075701509060075>
- Ivanovski, T., Rakićević, T. 1966. Tolkuvač za listot Gevgelija, Osnovna Geološka Karta 1:100.000. Savezni Geološki Zavod. Beograd.
- Janković, S. 1997. The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita* 32: 426–433. Doi: <https://doi.org/10.1007/s001260050110>
- Jia, Y., Kerrich, R. 2000. Giant quartz vein systems in accretionary orogenic belts: The evidence for a metamorphic fluid origin from 14N and 13C studies. *Earth and Planetary Letters*, 184: 211–224. Doi: [10.1016/S0012-821X\(00\)00320-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00320-4)
- Kampmann, T. C., Jansson, N. F., Stephens, M. B., Olin, P. H., Gilbert, S., Wanhainen, C. 2018. Syn-tectonic sulphide remobilization and trace element redistribution as the Falun pyritic Zn-Pb-Cu-(Au-Ag) sulphide deposit, Bergslagen, Sweden. *Ore Geology Reviews* 96: 48–71. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.010>
- Kampschulte, A., Strauss, H., 2004. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. *Chemical Geology* 204: 255–286. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.013>
- Kaplan, I. R., Rittenberg, S. C. 1964. Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *Journal of Microbiology* 34, 2: 195–212. Doi: <https://doi.org/10.1099/00221287-34-2-195>
- Karamata, S. 2006. The geological development of the Balkan Peninsula related to the approach, collision, and compression of Gondwanan and Eurasian units. *Geological Society, London, Special Publications* 206: 155–178. Doi: <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.260.01.07>
- Karamata, S., Krstić, B. 1996. Terranes of Serbia and Neighbouring areas. V: Knežević-Đorđević, V. (ur.), Krstić, B. (ur.). *Terranes of Serbia*. Faculty of Mining and Geology University of Belgrade, Belgrade: 25–40.
- Kauffmann, G., Kockel, F., Mollat, H., 1976. Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece). *Bulletin de la Société Géologique de France* 18, 2: 225–230. Doi: <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XVIII.2.225>
- Kelley, K. D., Leach, D. L., Johnson, C. A., Clark, J. L., Fayek, M., Slack, J. F., Anderson, V. M., Ayuso, R. A., Ridley, W. I. 2004a. Textural, compositional, and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: implications for ore formation. *Economic Geology* 99: 1509–1532. Doi: [http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.99.7.1509](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.7.1509)
- Kelley, K. D., Dumoulin, J. A., Jennings, S. 2004b. The Anarraq Pb-Zn-Ag and barite deposit, Northern Alaska-Evidence for replacement of carbonate by barite and sulfides. *Economic Geology* 99, 7: 1577–1591.
- Kilias, A., Falalakis, G., & Mountrakis, D. 1999. Cretaceous-Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of Hellenic hinterland (Macedonia, Greece). *International Journal of Earth Sciences* 88, 513–531. Doi: <https://doi.org/10.1007/s005310050282>

Kissin, S. A., Scott, S. D. 1982. Phase relations involving pyrrhotite below 350°C. *Economic Geology* 77, 7: 1739–1754. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.7.1739>

Kober, L., 1931. *Das alpine Europa und sein Rahmen. Ein geologisches Gestaltungsbild.* Berlin, Borntraeger, 310 str.

Kockel, F., Mollat, H. and Walther, H. W. 1971. Geologie des Serbo-Mazedonischen Massivs und seines mesozoischen Rahmens (Nord Griechenland). *Geologisches Jahrbuch* 89: 529–551.

Kockel, F., Mollat, H. 1977. Geological map of the Chalkidiki peninsula and adjacent areas (Greece) 1:100.000. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

Kossmat, F. 1924. *Geologie der zentralen Balkanhalbinsel.* Berlin, Borntraeger, 198 str.

Kounov, A., Seward, D., Burg, J.-P., Bernoulli, D., Ivanov, Z., Handler, R. 2010. Geochronological and structural constraints on the Cretaceous thermotectonic evolution of the Kraishte zone, western Bulgaria. *Tectonics* 29: TC2002. Doi: <https://doi.org/10.1029/2009TC002509>

Kounov, A., Burg, J. P., Bernoulli, D., Seward, D., Ivanov, Z., Dimov, D., Gerdjikov, I. 2011. Paleostress analysis of Cenozoic faulting in the Kraishte area, SW Bulgaria. *Journal of Structural Geology* 33: 859–874. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2011.03.006>

Kounov, A., Graf, J., von Quadt, A., Bernoulli, D., Burg, J. P., Seward, D., Ivanov, Z., Fanning, M. 2012. Evidence for a »Cadomian« ophiolite and magmatic-arc complex in SW Bulgaria. *Precambrian Research* 212–213: 275–295. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.06.003>

Kouzmanov, K., Ramboz, C., Lerouge, C., Deloule, E., Beaufort, D., Bogdanov, K. 2003. Stable isotope constraints on the origin of epithermal Cu-Au and related porphyry copper mineralisations in the southern Panagyurishte district, Srednogorie zone, Bulgaria. V: *Mineral Exploration and sustainable Development.* Eliopoulos (ur.). Rotterdam, Millpress: 1181–1184.

Kräutner, H. G., Krstić, B. 2002. Alpine and pre-Alpine structural units within the Southern Carpathians and the Eastern Balkanides. *Proceedings of the XVII Congress of the CBGA, VEDA, Bratislava:* 1–7.

http://www.geologicacarthica.com/data/files/files/special%20issue/K/Krautner_Krstic.pdf
(Pridobljeno 16.3.2020)

Kropschot, S. J., Johnson, K. M. 2006. *USGS Mineral resources program-Supporting Stewardship of America's Natural Resources.* Reston, United States Geological Survey: 35 str.

Krstić, B., Maslarević, L., Ercegovac, M., Đajić, S. 2002. Devonian of the Serbian Carpatho-Balkanides. *Proceedings of the XVII Congress of the CBGA, VEDA, Bratislava:* 1–6.
http://www.geologicacarthica.com/data/files/files/special%20issue/K/Krstic_etal.pdf (pridobljeno 16.3.2020)

Kuiper, K. F., Deino, A., Hilgen, P. J., Krijgsman, W., Renne, P. R., Wijbrans, J. R. 2008. Synchronizing clocks of Earth history. *Science* 320: 500–504. Doi: 10.1126/science.1154339

Kukoč, D., Goričan, Š., Košir, A., Belak, M., Halamić, J., Hrvatović, H. 2015. Middle Jurassic age of basalts and the post-obduction sedimentary sequence in the Guevgueli Ophiolite Complex (Republic of Macedonia). *International Journal of Earth Sciences* 104: 435–447.
Doi: <https://doi.org/10.1007/s00531-014-1086-6>

Kydonakis, K., Kostopoulos, D., Poujol, M., Braun, J.-P., Papanikolaou, D., Paquette, J. -L. 2014. The dispersal of the Gondwana Super-fan System in the eastern Mediterranean: New insights from detrital zircon geochronology. *Gondwana Research* 25: 1230–1241.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.05.009>

Kydonakis, K., Braun, J. P., Sokoutis, D., Gueydan, F. 2015. Kinematics of Cretaceous subduction and exhumation in the western Rhodope (Chalkidiki block). *Tectonophysics* 665: 218–235.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.09.034>

Lakova, I. 2009. Acritarch evidence on Silurian age of the low-grade metamorphic Palaeozoic rocks in the Kraishte area (Morava unit). *Review of the Bulgarian Geological Society* 70, 23–30.

Lanphere, M. A., Baadsraad, H. 2001. Precise K-Ar, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Rb-Sr and U-Pb mineral ages from the 27.5 Ma Fish Canyon Tuff reference standard. *Chemical Geology* 175: 653–671.

Doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00291-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00291-6)

Large, D. E. 1980. Geological parameters associated with sediment-hosted, submarine exhalative Pb-Zn deposits—An empirical model for mineral exploration. *Geologisches Jahrbuch D40*: 59–129.

Large, D. E. 1983. Sediment-hosted massive sulphide lead-zinc deposits—An empirical model. V: Sangster, D. F. (ur.). *Sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits*. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook 9: 1–29.

Large, R. R., McGoldrick, P. J. 1998. Lithogeochemical halos and geochemical vectors to stratiform sediment-hosted Zn-Pb-Ag deposits, Part 1: Lady Loretta deposit, Queensland. *Journal of Geochemical Exploration*, 63: 37–56.

Large, R. R., Bull, S. W., Selley, D., Yang, J., Cooke, D. R., Garven, G., McGoldrick, P. J. 2002. Controls on the formation of giant stratiform sediment-hosted Zn-Pb-Ag deposits—with particular reference to the north Australian Proterozoic. V: Cooke, D. R. (ur.), Pongratz, J. (ur.). *Giant ore deposits—Characteristics, genesis and exploration*, Center for ore deposits and exploration studies (CODES) Special publication 4: 107–149.

Large, R. R., Bull, S. W., McGoldrick, P. J., Walters, S., Derrick, G. M., Carr, G. R. 2005. Stratiform and stratabound Zn-Pb-Ag deposits in Proterozoic sedimentary basins, northern Australia. *Society of Economic Geologists*: 931–963 str. Doi: <https://doi.org/10.5382/AV100.28>

Leach, D. L., Marsh, E., Emsbo, P., Rombach, C. S., Kelley, K. D., Anthony, M. 2004. Nature of Hydrothermal Fluids at the Shale-Hosted Red Dog Zn-Pb-Ag Deposits, Brooks Range, Alaska. *Economic Geology* 99, 7: 1449–1480. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.7.1449>

Leach, D. L., Sangster, D. F., Kelley, K. D., Large, R. R., Garven, G., Allen, C. R., Gutzmer, J., Walters, S. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. V: Hedenquist, J. W. (ur.), Thompson, J. F. H. (ur.), Goldfarb, R. J. (ur.), Richards, J. P. (ur.). *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists, Colorado, 561–607.

Doi: <https://doi.org/10.5382/AV100.18>

Leach, D. L., Bradley, D. C., Huston, D., Pisarevsky, S. A., Taylor, R. D., Gardoll, S. J. 2010. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History. *Economic Geology* 105, 3: 593–625.

Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.593>

- Lehmann, S., Barcikowski, J., von Quadt, A., Gallhofer, D., Peytcheva, I., Heinrich, C. A., Serafimovski, T. 2013. Geochronology, geochemistry and isotope tracing of the Oligocene magmatism of the Buchim-Damjan-Borov Dol ore district: Implications for timing, duration and source of magmatism. *Lithos* 180–181: 216–233. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.09.002>
- Lilov, P., Zagorchev, I. S. 1993. K-Ar data for the deformation and low-grade metamorphism in Permian and Triassic red beds in SW Bulgaria. *Geologica Balcanica* 23: 46.
- Linnemann, U., Gerdes, A., Drost, K., Buschmann, B. 2007. The continuum between Cadomian orogenesis and opening of the Rheic Ocean: Constraints from LA-ICP-MS U-Pb zircon dating and analysis of plate-tectonic setting, Saxo-Thuringian zone, northeastern Bohemian Massif, Germany. *Geol. Soc. Am. Special Paper* 423: 61–96. Doi: [10.1130/2007.2423\(03\)](https://doi.org/10.1130/2007.2423(03))
- Linnemann, U., Ouzegane, K., Drareni, A., Hofmann, M., Becker, S., Gärtner, A., Sagawe, A. 2011. Sands of West Gondwana: An archive of secular magmatism and plate interactions – a case study from the Cambro-Ordovician section of the Tassili Ouan Ahaggar (Algerian Sahara) using U-Pb-LA-ICP-MS detrital zircon ages. *Lithos* 123: 188–203. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.01.010>
- Linnemann, U., Gerdes, A., Hofmann, M., Marko, L. 2014. The Cadomian orogen: Neoproterozoic to Early Cambrian crustal growth and orogenic zoning along the periphery of the West African Craton – Constraints from U-Pb zircon ages and Hf isotopes (Schwarzburg anticline, Germany). *Precambrian Research* 244: 236–278. Doi: [10.1016/j.precamres.2013.08.007](https://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.08.007)
- Lips, A. L. W., White, S. H., Wijbrans, J. R. 2000. Middle-Late Alpine thermotectonic evolution of the southern Rhodope Massif, Greece. *Geodinamica Acta* 13: 281–292.
Doi: [https://doi.org/10.1016/S0985-3111\(00\)00042-5](https://doi.org/10.1016/S0985-3111(00)00042-5)
- Lockington, J. A., Cook, N. J., Ciobanu, C. L. 2014. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Minerology and Petrology* 108: 879–890.
Doi: <https://doi.org/10.1007/s00710-014-0346-2>
- Lugović, B., Slovenec, D., Schuster, R., Schwarz, W. H., Horvat, M. 2015. Petrology, geochemistry and tectono-magmatic affinity of the gabbroic olistoliths from the ophiolite mélange in the NW Dinaric-Vardar ophiolite zone (Mts. Kalnik and Ivanščica, Northern Croatia). *Geologica Croatica* 68, 1: 25–49. Doi: <https://doi.org/10.4154/GC.2015.03>
- Lydon, J. W. 1983. Chemical parameters controlling the origin and deposition of sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits. *Short Course Handbook* 8. Mineralogical Association of Canada: 175–250 str.
- Lydon, J. W. 1995. Sedimentary exhalative sulphides (SEDEX). V: Eckstrand, O. R. (ur.), Sinclair, W. D. (ur.), and Thorpe, R. I. (ur.). *Geology of Canadian mineral deposit types*: 130–.
- Lydon, J. W. 2004. Geology of the Belt-Purcell Basin and Sullivan Deposit. V: Deb, M. & Goodfellow, W. D. (eds.). *Sediment-hosted lead-zinc sulphide deposits; attributes and models of some major deposits in India, Australia and Canada*. New Delhi, Narosa Publishing House: 100–148 str.
- Machel, H. G., Krouse, H. R., Sassen, R., 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry* 10, 373–389.
Doi: [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00008-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00008-8)

- Machel, H. G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—Old and new insights. *Sedimentary Geology* 140: 143–175. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00176-7)
- MacLean, W. H., Cabri, L. J., Gill, J. E. 1972. Exsolution products in heated chalcopyrite. *Canadian Journal of Earth Sciences* 9, 10: 1305–1317. Doi: <https://doi.org/10.1139/c72-114>
- Mao, J., Wang, Y., Ding, T., Chen, Y., Wei, J., Yin, J. 2002. Dashuigou Tellurium deposit in Sichuan province, China: S, C, O, and H isotope data and their applications on hydrothermal mineralization. *Resource Geology* 52, 1: 15–23. Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2002.tb00113.x>
- Marshall, B., Gilligan, L. B. 1987. An introduction to remobilization: Information from ore-body geometry and experimental considerations. *Ore Geology Reviews* 2, 1–3: 87–131. Doi: [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(87\)90025-4](https://doi.org/10.1016/0169-1368(87)90025-4)
- Marshall, B., Gilligan, L. B. 1993. Remobilization, syn-tectonic processes and massive sulfide deposits. *Ore Geology Reviews* 8: 39–64. Doi: [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(93\)90027-V](https://doi.org/10.1016/0169-1368(93)90027-V)
- Mauger, B. 1972. A sulfur isotope study of the Ducktown, Tennessee District, U.S.A. *Economic Geology* 67, 4: 497–510. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.67.4.497>
- McCann, T. 2008. *The Geology of Central Europe. Volume 1: Precambrian and Palaeozoic.* Geological Society of London: 748 str.
- McDonough, W. F., Sun, S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120: 223–253. Doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- McLennan, S. M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy* 21: 169–200. Doi: [10.1515/9781501509032-010](https://doi.org/10.1515/9781501509032-010)
- McLennan, S. M., Taylor, S. R., McCulloch, M. T., Maynard, J. B. 1990. Geochemical and Sm-Nd isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2015–2050. Doi: [10.1016/0016-7037\(90\)90269-q](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90269-q)
- McLennan, S. M., Taylor, S. R. 1991. Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends. *The Journal of Geology* 99, 1: 1–21.
- McLennan, S. M., Hemming, S., McDaniel, D. K., Hanson, G. N. 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. V: Johnsson, M. J. (ur.), Basu, A. (ur.). *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments: Geological Society of America Special Paper* 284, 21–40.
- McLennan, S. M. 2001. Relationship between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (electronic publication). Doi: <https://doi.org/10.1029/2000GC000109>
- Medaris, Jr. G., Ducea, M., Ghent, E., Iancu, V. 2003. Conditions and timing of high-pressure Variscan metamorphism in the South Carpathians, Romania. *Lithos* 70: 141–161. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(03\)00096-3](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(03)00096-3)

Meinhold, G., Kostopoulos, D., Frei, D., Himmerkus, F., Reuschmann, T. 2010. U-Pb LA-SF-ICP-MS zircon geochronology of the Serbo-Macedonian Massif, Greece: paleotectonic constraints for Gondwana-derived terranes in the Eastern-Mediterranean. *International Journal of Earth Sciences* 99: 813–832. Doi: [10.1007/s00531-009-0425-5](https://doi.org/10.1007/s00531-009-0425-5)

Meinhold, G., Kostopoulos D. K. 2013. The Circum-Rhodope Belt, northern Greece: Age, provenance and tectonic setting. *Tectonophysics* 595–596: 55–68.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.03.034>

Melfos, V., Voudouris, P. 2017. Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration. *Ore Geology Reviews* 89: 1030–1057.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.05.029>

Milovanović, D., Milovanović, M., Oberhänsli, R. 1988. Petrology of green-rocks of Vlasina complex in the Manastiriška river area (Vlasotince). *Vestnik* 44: 101–128.

Močlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, N. N., Jambor, J. L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E. H., Graeser, S., Karup-Moller, S., Balić-Žunić, T., Mumme, W. G., Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente, K., Shimizu, M. 2008. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *European Journal of Mineralogy* 20, 1: 7–46.

Doi: <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1778>

Mongelli, G., Critelli, S., Perri, F., Sonnino, M., Perrone, V. 2006. Sedimentary recycling, provenance and paleoweathering from chemistry and mineralogy of Mesozoic continental redbed mudrocks, Peloritani Mountains, Southern Italy. *Geochemical Journal* 40: 197–209.

Doi: <https://doi.org/10.2343/geochemj.40.197>

Most, T. 2003. Geodynamic evolution of the Eastern Pelagonian zone in Northwestern Greece and the Republic of Macedonia. Doktorska disertacija. Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen: 195 str.

Murowchick, J. B., Barnes, H. L. 1987. Effects of temperature and degree of supersaturation on pyrite morphology. *American Mineralogist* 72, 11–12: 1241–1250.

Nance, R. D., Murphy, J. B. 1994. Contrasting basement isotopic signatures and the palinspastic restoration of peripheral orogens: example from the Neoproterozoic Avalonian-Cadomian belt.

Geology 22: 617–620. Doi: [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1994\)022<0617:CBISAT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<0617:CBISAT>2.3.CO;2)

Nenova, P., Zidarov, N. 2008. Eclogites from Maleshevska Mountain, SW Bulgaria. Annual report No. 14 of the Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography, Acad. »Ivan Kostov«, Sofia: 6 str.

Ocampo-Díaz, Y. Z. E., Torres-Sánchez, S. A., Augustosson, C., Barboza-Gudiño, J. R., Garcia-Díaz, J. L., Talavera-Mendoza, O., Aceves de Alba, J., Castro-Larragoitia, J., Martínez-Paco, M., Saucedo, R., Aguillón-Robles, A. 2019. Provenance and tectonic setting of the Jurassic Huayacocotla Formation and Alamos Sandstone, Central Mexico. *Geochemistry* 79: 369–383.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2019.05.004>

Oberthür, T., Blenkinsop, G., Hein, U. F., Höppner, M., Höhndorf, A., Weiser, T. W. 2000. Gold mineralization in the Mazowe area, Harare-Bindura-Shamva Greenstone belt, Zimbabwe: II. Genetic relationships deduced from mineralogical, fluid inclusion and stable isotope studies, and the Sm-Nd

isotopic compositions of scheelites. *Mineralium Deposita* 35: 138–156.

Doi: <https://doi.org/10.1007/s001260050012>

Ohmoto, H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Reviews in Mineralogy* 16: 491–559.

Paces, J. B., Miller, J. D. 1993. Precise U-Pb ages of Duluth Complex and related mafic intrusions, northeastern Minnesota: Geochronological insights to physical, petrogenic, paleomagnetic, and tectonomagmatic processes associated with the 1.1 Ga Midcontinent Rift System. *Journal of Geophysical Research* 98, B8: 13997–14013.

Palinkaš, L. A., Damyanov, Z. K., Borojević Šoštarić, S., Strmić Palinkaš, S., Marinova, I. 2016. Divergent drift of Adriatic-Dinaridic and Moesian carbonate platforms during the rifting phase witnessed by triassic MVT Pb-Zn and SEDEX deposits; a metallogenic approach. *Geologia Croatica* 69, 1: 75–78. Doi: <https://doi.org/10.4154/GC.2016.06>

Paoli, G., Stokke, H. H., Rocchi, S., Sirevaag, H., Ksienzyk, A. K., Jacobs, J., Košler, J. 2017. Basement provenance revealed by U-Pb detrital zircon ages: A tale of African and European heritage in Tuscany, Italy. *Lithos* 277: 376–387. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.11.017>.

Pantić, N., Dimitrijević, M. D., Hercegovac, M. 1967. Mikrofloristički podaci o starosti Vlasinskog kompleksa. *Zapisnici Srpskog geološkog društva za g. 1966*: 717–720

Papanikolaou, D. J. 2009. Timing of tectonic emplacement of the ophiolites and paleogeography of Hellenides. *Lithos* 108, 1–4: 495–514. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.08.003>

Passchier, C. W. & Trouw, R. A. J. 2005. *Microtectonics*. Berlin, Springer: 366 str.

Pavlović, P. 1962. O nekim ordovicijskim inartikulatnim brahiopodima u metamorfnim stenama kod Bosiljgrada (Jugoistočna Srbija) i o značaju ovog nalaska. *Geološki Anali Balkanskoga Poluostrva* 39: 99–112.

Petrović, B. S. 1969. The structure of the Vlasina Crystalline Complex in the broad area of Crna Trava. *Geološki Anali Balkanskoga Poluostrva* 34: 95–222.

Peryt, T. M., Halas, S., Petrivna Hryniv, S. 2010. Sulphur and oxygen isotope signatures of late Permian Zechstein anhydrites, West Poland: seawater evolution and diagenetic constraints. *Geological Quarterly* 54, 4: 387–400.

Peytcheva, I., von Quadt, A., Ovtcharova, M., Handler, R., Neubauer, F., Salnikova, E., Kostitsyn, Y., Sarov, S., Kolcheva, K. 2004. Metagranitoids from the eastern part of the Central Rhodopean Dome (Bulgaria): U-Pb, Rb-Sr and ⁴⁰Ar/³⁹Ar timing of emplacement and exhumation and isotope-geochemical features. *Mineralogy and Petrology* 82: 1–31. Doi: [10.1007/s00710-004-0039-3](https://doi.org/10.1007/s00710-004-0039-3)

Peytcheva, I., von Quadt, A., Tarassov, M., Zidarov, N., Tarassova, E., Andreichev, V. 2009. Timing of Igralishte pluton in Ograzhden Mountain, SW Bulgaria: Implications for the tectono-magmatic evolution of the region. *Geologica Balcanica* 38: 5–14.

Pilmer, I. R. 1977. The origin of the albite-rich rocks enclosing the cobaltian pyrite deposit of Thackaringa, NSW, Australia. *Mineralium Deposita* 12: 175–187.

Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00206025>

- Polito, P. A., Kyser, T. K., Golding, S. D., Southgate, P. N. 2006. Zinc Deposits and Related Mineralization of the Burketown Mineral Field, Including the World-Class Century Deposit, Northern Australia: Fluid Inclusion and Stable Isotope Evidence for Basin Fluid Sources. *Economic Geology* 101, 6: 1251–1273. Doi: [10.2113/gsecongeo.101.6.1251](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.101.6.1251)
- Raffensperger, J. P. & Vlassopoulos, D. 1999. The potential for free and mixed convection in sedimentary basins. *Hydrogeology Journal* 7: 505–520. Doi: <https://doi.org/10.1007/s100400050224>
- Rakićević T., Kovačević, M., Radović, N., Pendžerkovski, J. 1973. Tolkuvač za listot Strumica, Osnovna Geološka Karta 1:100.000. Savezni Geološki Zavod. Beograd.
- Renne, P. R., Swisher, C. C., Deino, A. L., Karner, D. B., Owens, T. L., DePaolo, D. J. 1998. Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Chemical Geology* 45: 117–152. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00159-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00159-9)
- Ricou, L. E., Burg, J. P., Godfriaux, I., Ivanov, Z. 1998. Rhodope and Vardar: Themetamorphic and olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodinamica Acta* 11, 6: 285–309. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0985-3111\(99\)80018-7](https://doi.org/10.1016/S0985-3111(99)80018-7)
- Ridley, J. 2013. Ore deposit geology. Cambridge, Cambridge university press: 398 str.
- Rivai, T. A., Syafrizal, Yonezu, K., Tindell, T., Boyce, A. J., Sanematsu, K., Satori, S., Watanabe, K. 2020. The Dairi SEDEX Zn + Pb + Ag deposit (North Sumatra, Indonesia): Insights from mineralogy and sulfur isotope systematics. *Ore Geology Reviews*, 122: 103510. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103510>
- Robb, L. 2004. Introduction to ore forming processes. Oxford, Wiley-Blackwell: 382 str.
- Robertson, A. H. F., Ionescu, C., Hoeck, V., Koller, F., Onuzi, K., Bucur, I. I., Ghega, D. 2012. Emplacement of the Jurassic Mirdita Ophiolites (Southern Albania): Evidence from the associated clastic and carbonate sediments. *International Journal of Earth Sciences* 101, 6: 1535–1558. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00531-010-0603-5>
- Robertson, A. H. F., Trivić, B., Đerić, N., Bucur, I. I. 2013. Tectonic development of the Vardar ocean and its margins: Evidence from the Republic of Macedonia nad Greek Macedonia. *Tectonophysics* 595–596, 24–54. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.07.022>
- Rollinson, H. R. 1996. Using geochemical data: Evaluation, presentation and interpretation. Harlow, Addison Wesley Longman Limited: 352 str.
- Roser, B. P., Korsch, R. J. 1988. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. *Chemical Geology* 67: 119–139. Doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90010-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90010-1)
- Roser, B. P., Cooper, R. A., Nathan, S., Tulloch, A. J. 1996: Reconnaissance sandstone geochemistry, provenance, and tectonic setting of the Lower Paleozoic terranes of the West Coast and Nelson, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 37, 1: 1–16. Doi: <https://doi.org/10.1080/00288306.1996.9514690>
- Roser, M., Ritchie, H., Ortiz-Ospina, E. 2013. World population growth. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/world-population-growth> (Dostop 05.08.2020)

- Rudnick, R. L., Gao, S. 2003. The composition of the continental crust. V: Rudnick, R. L. (Ur.), *The Crust*. Oxford, Elsevier-Pergamon: p. 1–64.
- Salvi, S., Giuliani, G., Andrianjakavah, P. R., Moine, B., Beziat, D., Fallick, A. 2017. Fluid inclusion and stable isotope constraints on the formation of the Ianapera emerald deposit, Southern Madagascar. *The Canadian Mineralogist* 55: 619–650. Doi: <https://doi.org/10.3749/canmin.1700017>
- Sangster, D. F. 2002. The role of dense brines in the formation of vent-distal sedimentary-exhalative (SEDEX) lead–zinc deposits: field and laboratory evidence. *Mineralium Deposita* 37: 149–157. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00126-001-0216-9>
- Sangster, D. F. 2018. Toward an integrated genetic model for vent-distal SEDEX deposits. *Mineralium Deposita* 53: 509–527. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00126-017-0755-3>
- Sangster, D. F. 2020. Evidence that Broken Hill-type Pb-Zn deposits are metamorphosed SEDEX deposits. *Mineralium Deposita*. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00975-9>
- Savezni Geološki Zavod 1970. Geološka karta SFR Jugoslavije, 1:500.000, Beograd.
- Schmid, S. M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., Ustaszewski, K. 2008. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences* 101: 139–183. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00015-008-1247-3>
- Schmid, S. M., Fügenschuh, B., Kounov, A., Matenco, L., Nievergelt, P., Oberhänsli, R., Pleuger, J., Schefer, S., Schuster, R., Tomljenović, B., Ustaszewski, K., van Hinsbergen, D. J. J. 2020. Tectonic units of the Alpine collision zone between Eastern Alps and western Turkey. *Gondwana Research* 78: 308–374. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.07.005>
- Scott, W. D., Love, G. 1983. Quantitative electron-probe microanalysis. Chichester, Ellis Horwood Ltd.: 345 str.
- Seal, R. R. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 61: 633–677. Doi: <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.12>
- Şengün, F., Bertrandsson Erlandsson, V., Høgmalm, J., Zack, T. 2019. In-situ Rb-Sr dating of K-bearing minerals from the orogenic Akçaabat gold deposit in the Mendes Massif, Western Anatolia, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences* 1: 104048. Doi: [10.1016/j.jseaes.2019.104048](https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2019.104048)
- Serafimovski, T. 1999. The Lece-Chalkidiki metallogenic zone: geotectonic setting and metallogenic features. *Geologija* 42: 159–164. Doi: 10.5474/geologija.1999.010
- Serafimovski, T., Tasev, G., Strmić Palinkaš, S., Palinkaš, L. A., Gjorgijev, L. 2016. Porphyry Cu mineralization related to the small Tertiary volcanic intrusions in the Bučim ore deposit, Eastern Macedonia. *Geologia Croatica* 69, 1: 101–119. Doi: <https://doi.org/10.4154/GC.2016.09>
- Sheppard, S. M. F. 1977. The Cornubian batholith, SW England: D/H and 18O/16O studies of kaolinite and other alteration minerals. *Journal of Geological Society*, 133, 6: 573–591. Doi: <https://doi.org/10.1144/gsjgs.133.6.0573>
- Sheppard, S. M. F. 1981. Stable isotope geochemistry of fluids. *Physics and Chemistry of the Earth* 13–14: 419–445. Doi: [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(81\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0079-1946(81)90021-5)

- Southgate, P. N., Kyser, T. K., Scott, D. L., Large, R. R., Golding, S. D., Polito, P. A. 2006. A basin system and fluid-flow analysis of the Zn-Pb-Ag Mount Isa-type deposits of northern Australia-Identifying metal source, basinal brine reservoirs, times of fluid expulsion, and organic matter reactions. *Economic Geology* 101, 6: 1103–1115. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.101.6.1103>
- Spahić, D., Gaudenyi, T. 2019. Primordial geodynamics of Southern Carpathian-Balkan basements (Serbo-Macedonian Mass): Avalonian vs. Cadomian arc segments. *Proceedings of the Geologists' Association* 130: 142–156. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pgeola.2018.10.006>
- Spahić, D., Gaudenyi, T., Trbić-Glavaš, B. 2019a. A hidden suture within the northern Paleotethyan margin: Paleogeographic/paleo-tectonic constraints on the late Paleozoic 'Veles series' (Vardar zone, North Macedonia). *Proceedings of the Geologists' Association* 130, 6: 701–718. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pgeola.2019.10.008>
- Spahić, D., Gaudenyi, T., Glavaš-Trbić, B. 2019b. The Neoproterozoic-Paleozoic basement in the Alpidic Supragetic/Kučaj units of eastern Serbia: a continuation of the Rheic Ocean?. *Acta Geologica Polonica*, 69. Doi: 10.24425/agp.2019.126446
- Spahić, D., Trbić-Glavaš, B., Gaudenyi, T. 2020. The inception of the Maliac Ocean: Regional geological constraints on the western Circum-Rhodope belt (Northern Greece). *Marine and Petroleum Geology* 133: 104–133. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104133>
- Stampfli, G. M., Borel, G. D. 2002. A plate tectonic model for Palaeozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrones. *Earth and Planetary Science Letters* 169, 1–2: 17–33. Doi: [10.1016/S0012-821X\(01\)00588-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00588-X)
- Stampfli, G. M., Hochard, C., Vérard, C., Wilhem, C., von Raumer, J. 2013. The formation of Pangea. *Tectonophysics* 593: 1–19. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2013.02.037>
- Stanton, R. L. 1964. Mineral interfaces in stratiform ores. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy* 74: 45–79.
- Stanon, R. L. 1972. *Ore Petrology*. New York, McGraw Hill: 713 str..
- Stojanović, M. 1973. Pb-Zn mineralizacija u zelenim škrlcima starog paleozoika na području sela Bašibos – Jugoistočna Makedonija. *Referati za Prvo Svetovanje Pb-Zn*, Zvečan: 10 str.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. 1981. *Aquatic Chemistry*. New York, Wiley: 780 str.
- Sun, L. H., Gui, H. R., Chen, S. 2012. Geochemistry of sandstones from Neoproterozoic Shijia Formation, northern Anhui province, China: Implications for provenance, weathering and tectonic setting. *Chemie der Erde-Geochemistry* 72, 3: 253–260. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2011.11.006>
- Sunagawa, I. 1987. *Morphology of minerals*. V: Suganawa, I. (ur.). *Morphology of crystals*. Tokyo: Terrapub, Tokyo: str. 509–587.
- Taylor, H. P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology* 69, 6: 843–883. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.843>

- Taylor, S. R., McLennan, S. M. 1985. The Continental crust: Its composition and Evolution. Oxford, Blackwell Scientific Publishers: 312 str.
- Teipel, U., Eichhorn, R., Loth, G., Rohrmüller, J., Höll, R., Kennedy, A. 2004. U-Pb SHRIMP and Nd isotopic data from the western Bohemian Massif (Bayerischer Wald, Germany): implications from Upper Vendian and Lower Ordovician magmatism. *International Journal of Earth Sciences* 93: 782–801. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00531-004-0419-2>
- Temple, K. L., Leroux, N. W. 1964. Syngensis of sulfide ores: sulfate-reducing bacteria and copper toxicity. *Economic Geology* 59, 2: 271–278. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.59.2.271>
- Thode, H. G. 1970. Sulfur isotope geochemistry and fractionation between coexisting sulfide minerals. *Mineralogical Society of America Special papers* 3: 133–144.
- Thom, J., Anderson, G. M. 2008. The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits. I. Experimental results. *Geofluids* 8: 16–26. Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00201.x>
- Thompson, A. B. 2010. Perspectives on Metamorphic Processes and Fluids. *Elements (Perspectives)*, 6: 1–2.
- Torró, L., Cazorla, M., Melgarejo, J. C., Camprubí, A., Tarrés, M., Gemmrich, L., Campeny, M., Artiaga, D., Torres, B., Martínez, A., Mollinedo, D., Alfonso, P., Arce-Burgoa, O. R. 2019. Indium mineralization in the volcanic dome-hosted Ánimas-Chocaya-Siete Suyos polymetallic deposit, Potosí, Bolivia. *Minerals* 9, 10, 604: 1–42. Doi: <https://doi.org/10.3390/min9100604>
- Tremblay, A., Meshi, A., Deschamps, T., Goulet, F., Goulet, N. 2015. The Vardar zone as a suture for the Mirdita ophiolites, Albania: Constraints from the structural analysis of the Korabi-Pelagonia zone. *Tectonics*: 34, 2: 1–24. Doi: <https://doi.org/10.1002/2014TC003807>
- Tuisku, P., Ruostesuo, P., Häkkinen, A. -M. 1987. The metamorphic behaviour and petrogenetic significance of zinc in amphibolite facies, staurolite-bearing schists, Puolankajärvi Formation, Central Finland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 1639–1650. Doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90344-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90344-9)
- Turner, R. J. W. 1992. Formation of Phanerozoic stratiform sediment-hosted zinc-lead deposits: Evidence for the critical role of ocean anoxia. *Chemical Geology* 99, 1–3: 165–188. Doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90037-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90037-6)
- UN, 2019. World population prospects 2019. Population Dynamics. <https://population.un.org/wpp/Graphs/Probabilistic/POP/TOT/900> (Dostop 05.08.2020)
- Vavassis, I., de Bono, A., Stampfli, G. M., Giorgis, D., Vallotton, A., Amelin, Y. 2000. U-Pb and Ar-Ar geochronological data from the Pelagonian basement in Evia (Greece): Geodynamic implications for the evolution of Paleotethys. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 80, 21–43.
- Veranis, N., Kougoulos, C., Kassoli-Fournaraki, A. 1990. The Examili formation and its relation to the Vertiskos subzone of the Serbo-Macedonian Massif. *Bulletin of the Geological Society of Greece* 22: 71–86.

- Vokes, F. M. 1969. A review of the metamorphism of sulphide deposits. *Earth-Science Reviews* 5: 99–143. Doi: [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(69\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0012-8252(69)90080-4)
- von Gehlen, K., Nielsen, H., Chunnett, I & Rozendaal, A. 1983. Sulphur isotopes in metamorphosed Precambrian Fe-Pb-Zn-Cu sulphides and baryte at Aggeneys and Gamsberg, South Africa. *Mineralogical Magazine*, 47, 345: 481–486. Doi: <https://doi.org/10.1180/minmag.1983.047.345.09>
- von Quadt, A., Moritz, R., Peytcheva, I., Heinrich, C. A. 2005. Geochronology and geodynamics of the Late Cretaceous magmatism and Cu-Au mineralization in the Panagyurishte region of the Apuseni-Banat-Timok-Srednogie belt, Bulgaria. *Ore Geology Reviews* 27, 1–4: 95–126. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.024>
- Walker, J. D., Geissman, J. W., Bowring, S. A., Babcock, L. E. 2018. Geologic Time Scale v. 5. Geological Society of America. Doi: <https://doi.org/10.1130/2018.CTS005R3C>
- Wang, X., Griffin, W. L., Chen, J., Huang, P., Li, X. 2011. U and Th contents and Th/U ratios of zircon in felsic and mafic magmatic rocks: improved zircon-melt distribution coefficient. *Acta Geologica Sinica* 85, 1: 164–174. Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2011.00387.x>
- Warren, J. K. 2006. *Evaporites-Sediments, resources, and hydrocarbons*. New York, Springer: 1035 str.
- Whelan, J. F., Rye, R. O. & de Lorraine, W. F. 1984. The Balmat-Edwards zinc-lead deposits; syngenetic ore from mississippi valley-type fluids. *Economic Geology*, 79, 2, 239–265. Doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.79.2.239>
- Zagortchev, I. S. 1993. Alpine evolution of the pre-Alpine amphibolite facies basement in south Bulgaria. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft* 86, 9–21.
- Zelic, M., Marroni, M., Pandolfi, L., Trivić, B. 2010. Tectonic setting of the Vardar Suture Zone (Dinaric-Hellenic belt): The example of the Kopaonik area (Southern Serbia). *Ofioliti* 35, 1: 49–69.
- Zheng, Y., Zhang, L., Chen, Y. J., Hollings, P., Chen, H. Y. 2013. Metamorphosed Pb-Zn-(Ag) ores of the Keketale VMS deposit, NW China: Evidence from ore textures, fluid inclusions, geochronology and pyrite compositions. *Ore Geology Reviews* 54: 167–180. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.03.009>
- Zhong, R., Li, W., Chen, Y., Ji, J., Yang, Y., Hu, C. 2015. Significant Zn-Pb-Cu remobilization of a syngenetic stratabound deposit during regional metamorphism: A case study in the giant Dongshengmiao deposit, northern China. *Ore Geology Reviews* 64: 89–102. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.06.015>
- Zimmermann, U., Bahlburg, H. 2003. Provenance analysis and tectonic setting of the Ordovician clastic deposits in the southern Puna Basin, NW Argentina. *Sedimentology* 50: 1079–1104. Doi: <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2003.00595.x>
- Zlatkin, O., Avigad, D., Gerdes, A. 2014. Peri-Amazonian provenance of the Proto-Pelagonian basement (Greece), from zircon U-Pb geochronology and Lu-Hf isotopic geochemistry. *Lithos* 184–187: 379–392. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.11.010>

Zlatkin, O., Avigad, D., Gerdes, A. 2017. The Pelagonian terrane of Greece in the peri-Gondwanan mosaic of the Eastern Mediterranean: Implications for geological evolution of Avalonia. *Precambrian Research* 290: 163–183. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.01.005>

SEZNAM PRILOG

PRILOGA A: Analitični parametri analize z elektronsko mikrosondo

PRILOGA B: Meje določljivosti in kakovost analitike glavnih in slednih elementov za metodo ICP-MS

PRILOGA C: Analitični parametri geokronološke analize z metodo LA-ICP-MS

PRILOGA D: Rezultati meritev ICP-MS prikamnin rudišča Bašibos

PRILOGA E: Rezultati geokronološke analize na detritičnih cirkonih

PRILOGE

PRILOGA A: ANALITIČNI PARAMETRI ANALIZE Z ELEKTRONSKO MIKROSONDO

Analitični pogoji ter uporabljeni standardi pri kvantitativni analizi vzorcev pirita z elektronsko mikrosondo.

Element	Rentgenska črta	Analitični kristal	Standard	Meja določljivosti [mg kg ⁻¹]	Čas zajema Vrh	Ozadje
S	K α	PETJ	Sfalerit	200	30 s	15 s
Ni	K α	LIF	Skutterudit	250	60 s	30 s
Zn	K α	LIFH	Sfalerit	300	60 s	30 s
Fe	K α	LIFH	Sfalerit	200	30 s	15 s
Cu	K α	LIF	Halkopirit	150	60 s	30 s
Co	K α	LIFH	Skutterudit	150	60 s	30 s
Mn	K α	LIFH	Bustamit	150	60 s	30 s
As	L α	TAP	GaAs	300	60 s	30 s

Analitični pogoji ter uporabljeni standardi pri kvantitativni analizi vzorcev sfalerita z elektronsko mikrosondo.

Element	Rentgenska črta	Analitični kristal	Standard	Meja določljivosti [mg kg ⁻¹]	Čas zajema Vrh	Ozadje
Ge	L α	TAP	Ge	200	60 s	30 s
S	K α	PETJ	Sfalerit	200	30 s	15 s
Ga	K α	LIF	GaAs	250	60 s	30 s
Fe	K α	LIFH	Pirit	150	30 s	15 s
Zn	K α	LIFH	Sfalerit	350	30 s	15 s
As	L α	TAP	GaAs	250	60 s	30 s
Ag	L α	PETJ	Akantit	200	60 s	30 s
Cd	L β	PETH	Cd	150	60 s	30 s
Cu	K α	LIFH	Covellin	300	60 s	30 s
Bi	M α	PETJ	Bi	600	60 s	30 s

Analitični pogoji ter uporabljeni standardi pri kvantitativni analizi vzorcev galenita z elektronsko mikrosondo.

Element	Rentgenska črta	Analitični kristal	Standard	Meja določljivosti [mg kg ⁻¹]	Čas zajema Vrh	Ozadje
As	L α	TAP	Lorandit	250	60 s	30 s
S	K α	PETJ	Galenit	200	30 s	15 s
Pb	M α	LIF	Galenit	750	30 s	15 s
Hg	M α	PETH	Cinabarit	300	60 s	30 s
Mn	K α	LIF	Bustamit	150	60 s	30 s
Sb	L α	PETJ	Antimonit	250	60 s	30 s
Ga	K α	LIF	GaAs	300	60 s	30 s
Ag	L α	PETH	Akantit	150	60 s	30 s
Cu	K α	LIFH	Covellin	300	60 s	30 s

Analitični pogoji ter uporabljeni standardi pri kvantitativni analizi vzorcev halkopirita z elektronsko mikrosondo.

Element	Rentgenska črta	Analitični kristal	Standard	Meja določljivosti [mg kg ⁻¹]	Čas zajema Vrh	Ozadje
As	L α	TAP	GaAs	450	30 s	15 s
S	K α	PETJ	Sfalerit	200	60 s	30 s
Ag	L α	PETJ	Akantit	300	60 s	30 s
Fe	K α	LIFH	Pirit	150	30 s	15 s
Cu	K α	LIFH	Halkopirit	300	30 s	15 s
Pb	M α	PETJ	Galenit	850	60 s	30 s
Au	M α	PETJ	Au	600	60 s	30 s
Co	K α	LIFH	Skutterudit	150	60 s	30 s
Cd	L β	PETH	Cd	350	60 s	30 s

Sn	K α	PETJ	Kasiterit	250	60 s	30 s
Ga	K α	LIF	GaAs	300	60 s	30 s
Zn	K α	LIFH	Sfalerit	200	60 s	30 s
In	L α	PETH	In	450	60 s	30 s

Analitični pogoji ter uporabljeni standardi pri kvantitativni analizi vzorcev sulfosoli z elektronsko mikrosondo.

Element	Rentgenska črta	Analitični kristal	Standard	Meja določljivosti [mg kg ⁻¹]	Čas zajema	
					Vrh	Ozadje
As	L α	TAP	GaAs	450	30 s	15 s
S	K α	PETJ	Halkopirit	200	60 s	30 s
Zn	K α	LIF	Sfalerit	350	60 s	30 s
Pb	M α	PETH	Galenit	500	60 s	30 s
Cu	K α	LIF	Halkopirit	350	60 s	30 s
Bi	M α	PETJ	Bi	1000	60 s	30 s
Ag	L α	PETJ	Akantit	850	60 s	30 s
Sb	L α	PETH	Antimonit	150	60 s	30 s
Fe	K α	LIFH	Halkopirit	1000	60 s	30 s
Hg	M α	PETJ	Cinabarit	700	60 s	30 s
Tl	M α	PETH	Lorandit	550	60 s	30 s

PRILOGA B: MEJE DOLOČLJIVOSTI IN KAKOVOST ANALITIKE GLAVNIH IN SLEDNIH ELEMENTOV ZA METODO ICP-MS

Oksid/Element	Meja določljivosti	Napaka
SiO ₂	0,01 %	0,2 %
Al ₂ O ₃	0,01 %	0,05 %
Fe ₂ O ₃	0,04 %	0,18 %
MgO	0,01 %	0 %
CaO	0,01 %	0,2 %
Na ₂ O	0,01 %	0,15 %
K ₂ O	0,01 %	0,09 %
TiO ₂	0,01 %	0,01 %
P ₂ O ₅	0,01 %	0,01 %
MnO	0,01 %	0 %
Cr ₂ O ₃	0,002 %	0,01 %
Ba	5 ppm	39 ppm
Ni	20 ppm	10 ppm
Sc	1 ppm	1 ppm
Co	0,2 ppm	1,1 ppm
Cs	0,1 ppm	0,2 ppm
Hf	0,1 ppm	0,3 ppm
Nb	0,1 ppm	2,3 ppm
Rb	0,1 ppm	0,2 ppm
Sr	0,5 ppm	11,6 ppm
Ta	0,1 ppm	0,1 ppm
Th	0,2 ppm	0,1 ppm
U	0,1 ppm	0,4 ppm
V	8 ppm	1 ppm
W	0,5 ppm	2,1 ppm
Zr	0,1 ppm	9,6 ppm
Y	0,1 ppm	2,4 ppm
La	0,1 ppm	2,8 ppm
Ce	0,1 ppm	9,1 ppm
Pr	0,02 ppm	0,43 ppm
Nd	0,3 ppm	2,3 ppm
Sm	0,05 ppm	0,92 ppm
Eu	0,02 ppm	0,08 ppm
Gd	0,05 ppm	0,1 ppm
Tb	0,01 ppm	0,07 ppm
Dy	0,05 ppm	0,02 ppm
Ho	0,02 ppm	0,07 ppm
Er	0,03 ppm	0,07 ppm
Tm	0,01 ppm	0,05 ppm
Yb	0,05 ppm	0,08 ppm
Lu	0,01 ppm	0,04 ppm
TOT/C	0,02 %	0,09 %
TOT/S	0,02 %	0,24 %
Cu	0,1 ppm	2,9 ppm
Pb	0,1 ppm	5,1 ppm
Zn	1 ppm	27 ppm
Ni	0,1 ppm	0,9 ppm
As	0,5 ppm	1,2 ppm

PRILOGA C: ANALITIČNI PARAMETRI GEOKRONOLOŠKE ANALIZE Z METODO LA-ICP-MS

Prikaz obratovalnih parametrov delovanja lasersko ablacijskega modula in masno-spektrometrskega modula pri U-Pb analizi detritičnih cirkonov.

Obratovalni režim LA-ICP-MS	
Instrument	Agilent 7700x quadrupole ICP-MS
Izhodna moč	1,32 kW
Odbita moč	31 W
Plazemski plin	Ar
Tok hladilne tekočine	15 L/min
Tok nosilnega plina	1,0 L/min (Ar); 0,8 l/min (He)
Pomožni tok	0,9 L/m
Parametri zajemanja LA-ICP-MS	
Čas meritve	30 s
Točke na piku	4
Masno okno	5 %
Skeniranje	32 (0,8 s zajema na prehod)
Trajanje ablacije	24 s
Čas ogrevanja	6 s
Čas izpihovanja	20 s
Tip zajema podatkov	Elektronsko vodeno skenirajne
Primarni izotopi	²⁹ Si, ²³⁸ U, ²³² Th, in ¹⁴⁷ Sm
Delovanje laserja	
Tip laserja	New Wave UP213 (Nd: YAG)
Valovna dolžina	231 nm
Način laserja	Q-Switched
Izhodna moč	8 J/cm
Frekvenca pulza	5 Hz
Shema zajema podatkov	20-30 μm

Seznam uporabljenih standardov pri izračunu frakcionacijskih faktorjev ter absolutne napake pri dataciji detritičnih cirkonov.

Standard	Standard	U-Pb starost ($\pm 2\sigma$)	Referenca
FC	Duluth complex	1099,0 $\pm$ 0,6 Ma	Paces & Miller (1993)
F5	Duluth complex	1099,0 $\pm$ 0,6 Ma	Paces & Miller (1993)
IF	Fish Canyon Tuff	28,201 $\pm$ 0,012 Ma	Lanphere et al. (2001); Kuiper et al. (2008)
MD	Mount Dromedary	99,12 $\pm$ 0,14 Ma	Renne et al. (1998)
T2	Temora2, Middledale gabbroic diorite	416,78 $\pm$ 0,33 Ma	Black et al. (2004)
TR	Tardree Rhyolite	61,23 $\pm$ 0,11 Ma	GeoSep Services (2019)

PRIOLOGA D: REZULTATI MERITEV ICP-MS PRIKAMNIN RUDIŠČA BAŠIBOS

Vzorec	P-044	P-045	P-048	P-051	P-052	P-053	P-056	P-057	P-058
SiO ₂	49,69	61,60	52,94	70,03	57,08	46,47	42,44	42,75	60,60
TiO ₂	0,95	0,87	0,84	0,60	1,02	0,82	0,19	0,20	0,83
Al ₂ O ₃	20,37	18,19	20,82	12,04	22,34	16,94	8,57	8,42	16,53
Fe ₂ O ₃	8,6	1,67	6,71	3,38	4,38	8,65	1,58	1,54	6,12
MnO	0,07	0,07	0,04	0,09	0,009	0,08	0,11	0,1	0,02
MgO	3,93	0,18	2,54	2,37	1,83	3,55	0,69	0,67	2,47
CaO	0,75	1,9	0,13	0,78	0,82	8,00	23,73	23,43	2,87
Na ₂ O	0,18	2,51	0,11	4,04	1,03	0,55	2,51	2,52	0,11
K ₂ O	11,08	11,03	11,29	1,88	7,84	5,55	1,18	1,15	6,89
P ₂ O ₅	0,11	0,13	0,06	0,09	0,08	0,13	0,08	0,07	0,11
LOI	3,8	0,9	3,9	3,0	3,3	8,9	18,6	18,8	3,2
TOT/C	bdl	0,03	bdl	bdl	0,03	1,65	5,24	5,26	0,49
TOT/S	bdl	bdl	1,24	bdl	0,56	0,06	0,3	0,44	1,07
Sum	99,76	99,27	99,63	98,39	99,85	99,76	99,73	99,72	99,84
Ni	57	<20	38	27	24	34	<20	<20	54
Cr	137	164	109	61	116	89	34	27	116
Sc	18	13	21	9	18	18	5	5	17
V	150	63	120	49	106	139	31	23	109
Cs	9,5	0,4	1,7	2,5	5,2	6,6	1,2	1,0	5,7
Ba	1440	1574	2070	540	1097	666	162	153	695
Rb	279	136	286	66	243	194	47	46	198
Sr	157	320	43	63	40	272	174	172	132
Hf	4,1	4,6	4,3	7,0	4,7	7,4	4,7	5,6	4,5
Zr	137	150	137	244	163	282	163	210	161
Y	13,6	14,0	23,7	13,5	37,6	26,9	22,4	21,4	19,2
Ta	1,2	1,7	1,3	0,9	1,7	1,0	0,3	0,4	1,0
Nb	16,5	15,5	16,0	9,6	23,4	12,9	4,9	6,5	14,4
Ga	26,0	10,2	26,0	11,2	27,3	23,1	6,8	6,5	19,3
Cu	69,3	237,2	82,7	351,6	31,6	36,2	16,7	21,0	50,8
Zn	314	1626	1725	10000	38	95	9	9	39
Pb	28,3	5079	86,4	732,2	2,7	7,5	9,3	9,0	9,0
Th	12,8	12,0	14,8	11,1	17,2	14,5	9,7	9,3	11,1
U	1,2	2,4	2,0	1,5	3,9	2,4	2,4	2,0	2,8
La	3,7	14,0	31,2	14,4	35,0	41,4	27,9	28,3	20,7
Ce	13,1	27,9	60,5	30,9	69,4	80,7	57,0	54,3	44,1
Pr	0,87	3,55	7,4	3,77	8,02	9,94	6,84	6,91	5,45
Nd	4,8	15,0	29,3	15,2	31,3	39,7	26,8	27,3	20,9
Sm	1,37	3,14	5,79	2,94	5,92	8,2	5,73	5,73	4,28
Eu	0,39	0,64	0,93	0,50	1,19	1,5	1,03	1,03	0,9
Gd	1,95	3,07	5,52	2,85	5,78	7,47	5,82	5,68	4,09
Tb	0,38	0,45	0,83	0,46	0,95	1,06	0,84	0,82	0,64
Dy	2,68	2,63	4,99	2,72	6,12	6,08	4,56	4,53	4,05
Ho	0,53	0,55	0,91	0,56	1,36	1,10	0,93	0,90	0,81
Er	1,79	1,71	2,78	1,74	3,92	3,06	2,74	2,76	2,29
Tm	0,26	0,27	0,4	0,25	0,57	0,4	0,38	0,41	0,31
Yb	1,92	1,84	2,52	1,69	3,59	2,64	2,67	2,76	1,88
Lu	0,29	0,29	0,33	0,26	0,52	0,39	0,48	0,47	0,26
K ₂ O/Na ₂ O	61,56	4,39	102,64	0,47	7,61	10,09	0,47	0,46	62,664
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	21,44	20,91	24,79	20,07	21,90	20,66	45,11	42,10	19,92
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,44	3,39	2,54	5,82	2,56	2,74	4,95	5,08	3,67
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0,54	0,61	0,54	0,16	0,35	0,33	0,14	0,14	0,42
Th/Sc	0,71	0,92	0,70	1,23	0,96	0,81	1,94	1,86	0,65
La/Sc	0,21	1,08	1,49	1,60	1,94	2,30	5,58	5,66	1,22
Th/U	10,67	5,00	7,40	7,40	4,41	6,04	4,04	4,65	3,96
Zr/Sc	7,65	11,57	6,51	27,17	9,09	15,69	32,78	42,08	9,47
Nb/Ta	13,75	9,12	12,31	10,67	13,76	12,90	16,33	16,25	14,40
Cr/V	0,91	2,61	0,91	1,26	1,10	0,64	1,10	1,19	1,07
Y/Ni	0,24	/	0,62	0,50	1,57	0,79	/	/	0,36
ΣREE	34,09	75,04	153,40	78,24	173,64	203,64	143,72	141,90	110,66

Vzorec	P-044	P-045	P-048	P-051	P-052	P-053	P-056	P-057	P-058
Eu/Eu*	0,69	0,60	0,47	0,50	0,59	0,55	0,51	0,52	0,62
(La/Yb) _N	1,28	5,07	8,25	5,68	6,50	10,45	6,97	6,84	7,34
(La/Sm) _N	1,69	2,79	3,37	3,06	3,70	3,16	3,04	3,09	0,02
(Gd/Yb) _N	0,81	1,33	1,75	1,35	1,29	2,26	1,74	1,65	1,74

pmz – pod mejo zaznavnosti.

... se nadaljuje

Vzorec	P-060	P-065	P-054	P-055	M-043	M-046	M-047	M-049	M-059
SiO ₂	61,50	64,04	39,53	42,35	47,57	46,37	47,26	26,72	44,57
TiO ₂	0,26	0,11	1,42	1,95	2,02	1,92	1,81	0,02	1,6
Al ₂ O ₃	11,31	4,81	25,86	26,24	15,05	16,38	16,03	18,75	15,30
Fe ₂ O ₃	1,47	0,39	13,19	9,61	11,44	10,88	10,27	27,54	10,73
MnO	0,12	0,13	0,03	0,02	0,24	0,25	0,22	0,38	0,16
MgO	1,29	0,12	5,38	5,38	7,71	7,59	7,32	14,46	10,16
CaO	10,14	14,71	1,25	2,14	4,69	3,89	3,42	1,76	9,01
Na ₂ O	6,45	0,1	0,13	0,55	0,09	0,71	0,71	0,01	2,55
K ₂ O	0,07	3,96	6,87	5,75	6,20	6,97	6,57	0,06	0,87
P ₂ O ₅	0,07	0,05	0,12	0,13	0,2	0,19	0,17	0,01	0,17
LOI	7,2	11,4	5,9	5,5	4,4	4,4	5,6	9,9	4,5
TOT/C	1,94	3,25	0,05	0,12	bdl	0,13	0,19	0,4	0,33
TOT/S	0,04	bdl	0,18	0,41	bdl	bdl	bdl	bdl	0,22
Sum	99,89	99,87	99,75	99,69	99,71	99,65	99,49	99,56	99,68
Ni	<20	<20	59	42	82	60	79	121	187
Cr	75	89	171	171	212	219	219	20	191
Sc	5	2	24	25	35	37	35	8	28
V	29	9	148	159	262	278	271	192	204
Cs	0,01	0,2	6,9	3,8	10,7	8,5	9,8	0,3	2,2
Ba	3	511	733	681	658	773	659	7	102
Rb	0,8	42	244	229	229	272	340	4,1	32,7
Sr	255	451	67,7	525	60,6	93,2	74,4	273	584
Hf	6,2	3,4	6	7,9	3,2	3,7	3,4	<0,1	2,5
Zr	223	126	208	270	129	146	142	2,1	109
Y	19,6	15,2	41,8	45,4	28,0	27,8	28,5	2,1	22,9
Ta	0,5	0,2	1,8	2,7	0,5	0,4	0,3	<0,1	0,4
Nb	6,5	2,8	23,0	28,2	6,2	5,2	6,0	0,8	3,6
Ga	9,2	2,5	33,4	31,9	18,5	18,6	17,5	43,8	15,4
Cu	11,6	9,0	29,7	18,4	17,5	81,6	262,4	121,6	40,3
Zn	4	114	174	140	263	432	1335	648	36
Pb	3,9	231,9	1,4	1,2	15,9	9,5	566,5	90,3	1,3
Th	7,9	5,2	18,7	24,4	0,4	0,9	0,8	<0,2	0,3
U	2,0	0,6	4,3	6,3	0,2	0,3	0,7	<0,1	<0,1
La	18,6	19,3	44,7	70,6	10,7	8,1	7,9	3,0	5,7
Ce	40,2	37,7	88,3	133,9	17,5	19,3	18,4	6,8	15,0
Pr	4,83	4,38	10,83	16,2	3,38	2,95	2,79	0,56	2,31
Nd	19,4	16,8	41,9	60	16,5	14,3	13,2	2,5	11,5
Sm	3,93	3,13	8,13	11,12	4,22	3,91	3,55	0,46	3,38
Eu	0,78	0,56	1,48	1,95	1,41	1,47	1,25	0,15	1,30
Gd	3,85	3,12	7,66	9,87	5,47	5,09	4,86	0,48	4,29
Tb	0,59	0,48	1,2	1,49	0,88	0,88	0,82	0,07	0,64
Dy	3,62	2,71	7,47	8,79	5,59	5,65	5,26	0,31	4,23
Ho	0,70	0,56	1,55	1,67	1,19	1,20	1,08	0,07	0,88
Er	2,21	1,70	4,15	4,6	3,45	3,38	3,16	0,23	2,49
Tm	0,29	0,25	0,56	0,62	0,47	0,45	0,42	0,03	0,33
Yb	1,9	1,75	3,41	3,95	3,00	3,06	2,86	0,22	2,13
Lu	0,30	0,26	0,44	0,53	0,47	0,43	0,41	0,03	0,32
K ₂ O/Na ₂ O	0,01	39,60	52,85	10,45	68,89	9,82	9,25	6,67	0,34
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	43,50	43,73	18,21	13,46	7,45	8,53	8,86	937,50	9,56
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,44	13,31	1,53	1,61	3,16	2,83	2,95	1,43	2,91
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0,01	0,82	0,27	0,22	0,41	0,43	0,41	0,00	0,06
Th/Sc	1,58	2,60	0,78	0,98	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01

Vzorec	P-060	P-065	P-054	P-055	M-043	M-046	M-047	M-049	M-059
La/Sc	3,72	9,65	1,86	2,82	0,31	0,22	0,23	0,38	0,20
Th/U	3,95	8,67	4,35	3,87	2,00	3,00	1,14	1,00	30,00
Zr/Sc	44,68	62,95	40,81	43,25	93,80	78,52	76,20	57,10	87,60
Nb/Ta	13,00	14,00	12,78	10,44	12,40	13,00	20,00	80,00	9,00
Cr/V	2,60	9,88	1,16	1,08	0,81	0,79	0,81	0,11	0,94
Y/Ni	/	/	0,71	1,08	0,34	0,46	0,36	0,02	0,12
ΣREE	101,20	92,70	221,78	325,26	74,23	70,17	65,96	14,94	54,50
Eu/Eu*	0,58	0,52	0,54	0,54	0,85	0,95	0,87	0,92	0,99
(La/Yb) _N	6,53	7,35	8,74	11,92	2,38	1,76	1,84	9,09	1,78
(La/Sm) _N	2,96	3,85	3,44	3,97	1,58	1,29	1,39	4,08	1,05
(Gd/Yb) _N	1,62	1,43	1,80	2,00	1,46	1,33	1,36	1,75	1,61

pmz – pod mejo zaznavnosti.

... se nadaljuje

Vzorec	M-061	M-062	M-063	M-064	P-054	P-055	M-043	M-046	M-047
SiO ₂	44,34	39,65	44,11	48,8	39,53	42,35	47,57	46,37	47,26
TiO ₂	1,22	1,00	2,54	1,95	1,42	1,95	2,02	1,92	1,81
Al ₂ O ₃	13,51	14,98	17,86	16,64	25,86	26,24	15,05	16,38	16,03
Fe ₂ O ₃	14,27	7,97	11,49	8,26	13,19	9,61	11,44	10,88	10,27
MnO	0,13	0,15	0,28	0,24	0,03	0,02	0,24	0,25	0,22
MgO	13,33	9,31	6,93	4,99	5,38	5,38	7,71	7,59	7,32
CaO	5,07	15,11	3,03	4,21	1,25	2,14	4,69	3,89	3,42
Na ₂ O	0,17	2,04	1,60	2,06	0,13	0,55	0,09	0,71	0,71
K ₂ O	2,04	0,63	7,90	6,57	6,87	5,75	6,20	6,97	6,57
P ₂ O ₅	0,14	0,10	0,25	0,18	0,12	0,13	0,2	0,19	0,17
LOI	5,4	8,7	3,5	5,7	5,9	5,5	4,4	4,4	5,6
TOT/C	0,03	1,61	0,43	1,11	0,05	0,12	bdl	0,13	0,19
TOT/S	bdl	bdl	0,02	0,04	0,18	0,41	bdl	bdl	bdl
Sum	99,68	99,73	99,66	99,68	99,75	99,69	99,71	99,65	99,49
Ni	311	144	88	73	59	42	82	60	79
Cr	205	205	260	232	171	171	212	219	219
Sc	25	18	38	34	24	25	35	37	35
V	225	149	287	235	148	159	262	278	271
Cs	3,5	0,8	13,2	8,8	6,9	3,8	10,7	8,5	9,8
Ba	333	95	547	576	733	681	658	773	659
Rb	69,7	18,6	370,8	278,1	244	229	229	272	340
Sr	33,1	498	131	251	67,7	525	60,6	93,2	74,4
Hf	2,2	1,6	5,6	3,9	6	7,9	3,2	3,7	3,4
Zr	89,1	75,1	234	160	208	270	129	146	142
Y	19,2	16,7	41,3	31,3	41,8	45,4	28,0	27,8	28,5
Ta	0,2	0,3	0,6	0,4	1,8	2,7	0,5	0,4	0,3
Nb	4,9	2,8	7,1	6,0	23,0	28,2	6,2	5,2	6,0
Ga	23,00	14,7	19,6	17,5	33,4	31,9	18,5	18,6	17,5
Cu	0,3	4,8	8,0	277,2	29,7	18,4	17,5	81,6	262,4
Zn	103	25	484	379	174	140	263	432	1335
Pb	0,8	1,3	1,1	28,2	1,4	1,2	15,9	9,5	566,5
Th	0,3	0,3	1,5	0,9	18,7	24,4	0,4	0,9	0,8
U	0,5	<0,1	2,4	1,3	4,3	6,3	0,2	0,3	0,7
La	6,4	5,2	10,4	9,6	44,7	70,6	10,7	8,1	7,9
Ce	14,0	11,8	29,6	22,9	88,3	133,9	17,5	19,3	18,4
Pr	2,04	1,72	4,29	3,41	10,83	16,2	3,38	2,95	2,79
Nd	9,9	8,5	20,7	15,2	41,9	60	16,5	14,3	13,2
Sm	2,67	2,32	5,31	4,28	8,13	11,12	4,22	3,91	3,55
Eu	0,86	1,09	1,86	1,45	1,48	1,95	1,41	1,47	1,25
Gd	3,34	2,87	6,85	5,22	7,66	9,87	5,47	5,09	4,86
Tb	0,57	0,46	1,13	0,89	1,2	1,49	0,88	0,88	0,82
Dy	3,53	2,91	7,65	5,74	7,47	8,79	5,59	5,65	5,26
Ho	0,73	0,59	1,64	1,33	1,55	1,67	1,19	1,20	1,08
Er	2,17	1,78	4,82	3,79	4,15	4,6	3,45	3,38	3,16
Tm	0,31	0,24	0,68	0,54	0,56	0,62	0,47	0,45	0,42
Yb	1,79	1,63	4,42	3,22	3,41	3,95	3,00	3,06	2,86

Vzorec	M-061	M-062	M-063	M-064	P-054	P-055	M-043	M-046	M-047
Lu	0,24	0,25	0,65	0,48	0,44	0,53	0,47	0,43	0,41
K ₂ O/Na ₂ O	12,00	0,31	4,94	3,19	52,85	10,45	68,89	9,82	9,25
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	11,07	14,98	7,03	8,53	18,21	13,46	7,45	8,53	8,86
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,28	2,65	2,47	2,93	1,53	1,61	3,16	2,83	2,95
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0,15	0,04	0,44	0,39	0,27	0,22	0,41	0,43	0,41
Th/Sc	0,01	0,02	0,04	0,03	0,78	0,98	0,01	0,02	0,02
La/Sc	0,26	0,29	0,27	0,28	1,86	2,82	0,31	0,22	0,23
Th/U	0,60	30,00	0,63	0,69	4,35	3,87	2,00	3,00	1,14
Zr/Sc	82,09	79,83	64,91	72,97	40,81	43,25	93,80	78,52	76,20
Nb/Ta	24,50	9,33	11,83	15,00	12,78	10,44	12,40	13,00	20,00
Cr/V	0,91	1,38	0,91	0,99	1,16	1,08	0,81	0,79	0,81
Y/Ni	0,06	0,12	0,47	0,43	0,71	1,08	0,34	0,46	0,36
ΣREE	48,55	41,36	100,00	78,05	221,78	325,26	74,23	70,17	65,96
Eu/Eu*	0,83	1,22	0,89	0,89	0,54	0,54	0,85	0,95	0,87
(La/Yb) _N	2,38	2,13	1,57	1,99	8,74	11,92	2,38	1,76	1,84
(La/Sm) _N	1,50	1,40	1,22	1,40	3,44	3,97	1,58	1,29	1,39
(Gd/Yb) _N	1,49	1,41	1,24	1,30	1,80	2,00	1,46	1,33	1,36

pmz – pod mejo zaznavnosti.

... se nadaljuje

Vzorec	M-061	M-062	M-063	M-064	P-054	P-055	M-043	M-046	M-047
SiO ₂	44,34	39,65	44,11	48,8	39,53	42,35	47,57	46,37	47,26
TiO ₂	1,22	1,00	2,54	1,95	1,42	1,95	2,02	1,92	1,81
Al ₂ O ₃	13,51	14,98	17,86	16,64	25,86	26,24	15,05	16,38	16,03
Fe ₂ O ₃	14,27	7,97	11,49	8,26	13,19	9,61	11,44	10,88	10,27
MnO	0,13	0,15	0,28	0,24	0,03	0,02	0,24	0,25	0,22
MgO	13,33	9,31	6,93	4,99	5,38	5,38	7,71	7,59	7,32
CaO	5,07	15,11	3,03	4,21	1,25	2,14	4,69	3,89	3,42
Na ₂ O	0,17	2,04	1,60	2,06	0,13	0,55	0,09	0,71	0,71
K ₂ O	2,04	0,63	7,90	6,57	6,87	5,75	6,20	6,97	6,57
P ₂ O ₅	0,14	0,10	0,25	0,18	0,12	0,13	0,2	0,19	0,17
LOI	5,4	8,7	3,5	5,7	5,9	5,5	4,4	4,4	5,6
TOT/C	0,03	1,61	0,43	1,11	0,05	0,12	bdl	0,13	0,19
TOT/S	bdl	bdl	0,02	0,04	0,18	0,41	bdl	bdl	bdl
Sum	99,68	99,73	99,66	99,68	99,75	99,69	99,71	99,65	99,49
Ni	311	144	88	73	59	42	82	60	79
Cr	205	205	260	232	171	171	212	219	219
Sc	25	18	38	34	24	25	35	37	35
V	225	149	287	235	148	159	262	278	271
Cs	3,5	0,8	13,2	8,8	6,9	3,8	10,7	8,5	9,8
Ba	333	95	547	576	733	681	658	773	659
Rb	69,7	18,6	370,8	278,1	244	229	229	272	340
Sr	33,1	498	131	251	67,7	525	60,6	93,2	74,4
Hf	2,2	1,6	5,6	3,9	6	7,9	3,2	3,7	3,4
Zr	89,1	75,1	234	160	208	270	129	146	142
Y	19,2	16,7	41,3	31,3	41,8	45,4	28,0	27,8	28,5
Ta	0,2	0,3	0,6	0,4	1,8	2,7	0,5	0,4	0,3
Nb	4,9	2,8	7,1	6,0	23,0	28,2	6,2	5,2	6,0
Ga	23,00	14,7	19,6	17,5	33,4	31,9	18,5	18,6	17,5
Cu	0,3	4,8	8,0	277,2	29,7	18,4	17,5	81,6	262,4
Zn	103	25	484	379	174	140	263	432	1335
Pb	0,8	1,3	1,1	28,2	1,4	1,2	15,9	9,5	566,5
Th	0,3	0,3	1,5	0,9	18,7	24,4	0,4	0,9	0,8
U	0,5	<0,1	2,4	1,3	4,3	6,3	0,2	0,3	0,7
La	6,4	5,2	10,4	9,6	44,7	70,6	10,7	8,1	7,9
Ce	14,0	11,8	29,6	22,9	88,3	133,9	17,5	19,3	18,4
Pr	2,04	1,72	4,29	3,41	10,83	16,2	3,38	2,95	2,79
Nd	9,9	8,5	20,7	15,2	41,9	60	16,5	14,3	13,2
Sm	2,67	2,32	5,31	4,28	8,13	11,12	4,22	3,91	3,55
Eu	0,86	1,09	1,86	1,45	1,48	1,95	1,41	1,47	1,25

Vzorec	M-061	M-062	M-063	M-064	P-054	P-055	M-043	M-046	M-047
Gd	3,34	2,87	6,85	5,22	7,66	9,87	5,47	5,09	4,86
Tb	0,57	0,46	1,13	0,89	1,2	1,49	0,88	0,88	0,82
Dy	3,53	2,91	7,65	5,74	7,47	8,79	5,59	5,65	5,26
Ho	0,73	0,59	1,64	1,33	1,55	1,67	1,19	1,20	1,08
Er	2,17	1,78	4,82	3,79	4,15	4,6	3,45	3,38	3,16
Tm	0,31	0,24	0,68	0,54	0,56	0,62	0,47	0,45	0,42
Yb	1,79	1,63	4,42	3,22	3,41	3,95	3,00	3,06	2,86
Lu	0,24	0,25	0,65	0,48	0,44	0,53	0,47	0,43	0,41
K ₂ O/Na ₂ O	12,00	0,31	4,94	3,19	52,85	10,45	68,89	9,82	9,25
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	11,07	14,98	7,03	8,53	18,21	13,46	7,45	8,53	8,86
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,28	2,65	2,47	2,93	1,53	1,61	3,16	2,83	2,95
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0,15	0,04	0,44	0,39	0,27	0,22	0,41	0,43	0,41
Th/Sc	0,01	0,02	0,04	0,03	0,78	0,98	0,01	0,02	0,02
La/Sc	0,26	0,29	0,27	0,28	1,86	2,82	0,31	0,22	0,23
Th/U	0,60	30,00	0,63	0,69	4,35	3,87	2,00	3,00	1,14
Zr/Sc	82,09	79,83	64,91	72,97	40,81	43,25	93,80	78,52	76,20
Nb/Ta	24,50	9,33	11,83	15,00	12,78	10,44	12,40	13,00	20,00
Cr/V	0,91	1,38	0,91	0,99	1,16	1,08	0,81	0,79	0,81
Y/Ni	0,06	0,12	0,47	0,43	0,71	1,08	0,34	0,46	0,36
ΣREE	48,55	41,36	100,00	78,05	221,78	325,26	74,23	70,17	65,96
Eu/Eu*	0,83	1,22	0,89	0,89	0,54	0,54	0,85	0,95	0,87
(La/Yb) _N	2,38	2,13	1,57	1,99	8,74	11,92	2,38	1,76	1,84
(La/Sm) _N	1,50	1,40	1,22	1,40	3,44	3,97	1,58	1,29	1,39
(Gd/Yb) _N	1,49	1,41	1,24	1,30	1,80	2,00	1,46	1,33	1,36

pmz – pod mejo zaznavnosti.

... se nadaljuje

Vzorec	M-049	M-059	M-061	M-062	M-063	M-064
SiO ₂	26,72	44,57	44,34	39,65	44,11	48,8
TiO ₂	0,02	1,6	1,22	1,00	2,54	1,95
Al ₂ O ₃	18,75	15,30	13,51	14,98	17,86	16,64
Fe ₂ O ₃	27,54	10,73	14,27	7,97	11,49	8,26
MnO	0,38	0,16	0,13	0,15	0,28	0,24
MgO	14,46	10,16	13,33	9,31	6,93	4,99
CaO	1,76	9,01	5,07	15,11	3,03	4,21
Na ₂ O	0,01	2,55	0,17	2,04	1,60	2,06
K ₂ O	0,06	0,87	2,04	0,63	7,90	6,57
P ₂ O ₅	0,01	0,17	0,14	0,10	0,25	0,18
LOI	9,9	4,5	5,4	8,7	3,5	5,7
TOT/C	0,4	0,33	0,03	1,61	0,43	1,11
TOT/S	bdl	0,22	bdl	bdl	0,02	0,04
Sum	99,56	99,68	99,68	99,73	99,66	99,68
Ni	121	187	311	144	88	73
Cr	20	191	205	205	260	232
Sc	8	28	25	18	38	34
V	192	204	225	149	287	235
Cs	0,3	2,2	3,5	0,8	13,2	8,8
Ba	7	102	333	95	547	576
Rb	4,1	32,7	69,7	18,6	370,8	278,1
Sr	273	584	33,1	498	131	251
Hf	<0,1	2,5	2,2	1,6	5,6	3,9
Zr	2,1	109	89,1	75,1	234	160
Y	2,1	22,9	19,2	16,7	41,3	31,3
Ta	<0,1	0,4	0,2	0,3	0,6	0,4
Nb	0,8	3,6	4,9	2,8	7,1	6,0
Ga	43,8	15,4	23,00	14,7	19,6	17,5
Cu	121,6	40,3	0,3	4,8	8,0	277,2
Zn	648	36	103	25	484	379
Pb	90,3	1,3	0,8	1,3	1,1	28,2
Th	<0,2	0,3	0,3	0,3	1,5	0,9

Vzorec	M-049	M-059	M-061	M-062	M-063	M-064
U	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	2,4	1,3
La	3,0	5,7	6,4	5,2	10,4	9,6
Ce	6,8	15,0	14,0	11,8	29,6	22,9
Pr	0,56	2,31	2,04	1,72	4,29	3,41
Nd	2,5	11,5	9,9	8,5	20,7	15,2
Sm	0,46	3,38	2,67	2,32	5,31	4,28
Eu	0,15	1,30	0,86	1,09	1,86	1,45
Gd	0,48	4,29	3,34	2,87	6,85	5,22
Tb	0,07	0,64	0,57	0,46	1,13	0,89
Dy	0,31	4,23	3,53	2,91	7,65	5,74
Ho	0,07	0,88	0,73	0,59	1,64	1,33
Er	0,23	2,49	2,17	1,78	4,82	3,79
Tm	0,03	0,33	0,31	0,24	0,68	0,54
Yb	0,22	2,13	1,79	1,63	4,42	3,22
Lu	0,03	0,32	0,24	0,25	0,65	0,48
K ₂ O/Na ₂ O	6,67	0,34	12,00	0,31	4,94	3,19
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	937,50	9,56	11,07	14,98	7,03	8,53
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,43	2,91	3,28	2,65	2,47	2,93
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0,00	0,06	0,15	0,04	0,44	0,39
Th/Sc	0,00	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03
La/Sc	0,38	0,20	0,26	0,29	0,27	0,28
Th/U	1,00	30,00	0,60	30,00	0,63	0,69
Zr/Sc	57,10	87,60	82,09	79,83	64,91	72,97
Nb/Ta	80,00	9,00	24,50	9,33	11,83	15,00
Cr/V	0,11	0,94	0,91	1,38	0,91	0,99
Y/Ni	0,02	0,12	0,06	0,12	0,47	0,43
ΣREE	14,94	54,50	48,55	41,36	100,00	78,05
Eu/Eu*	0,92	0,99	0,83	1,22	0,89	0,89
(La/Yb) _N	9,09	1,78	2,38	2,13	1,57	1,99
(La/Sm) _N	4,08	1,05	1,50	1,40	1,22	1,40
(Gd/Yb) _N	1,75	1,61	1,49	1,41	1,24	1,30

pmz – pod mejo zaznavnosti.

PRILOGA E: REZULTATI GEOKRONOLOŠKE ANALIZE NA DETRITIČNIH CIRKONIH

Vzorec GSS#	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ starost (Ma)	-2 σ	+2 σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ starost (Ma)	-2 σ	+2 σ	Th/U
3581A_47	278,38	20,25	20,22	572,67	421,63	372,27	0,62
3581A_105	278,39	20,27	20,23	572,67	422,01	372,56	0,62
3581A_28	289,54	24,06	24,01	507,41	523,95	450,06	0,63
3581A_35	290,30	15,31	15,29	772,82	553,09	470,23	0,61
3581A_13	297,26	23,66	23,62	529,24	482,74	419,25	0,63
3581A_14	300,73	14,81	14,79	522,11	456,24	399,15	0,64
3581A_96	301,09	20,91	20,88	620,71	727,46	591,52	0,80
3581A_4	301,71	23,45	23,40	781,24	587,72	494,97	0,53
3581A_62	302,50	21,80	21,76	684,29	1132,15	832,38	0,46
3581A_29	302,51	21,78	21,75	684,51	1130,73	831,61	0,46
3581A_110	302,69	20,95	20,92	255,98	511,96	523,99	0,78
3581A_20	304,34	14,11	14,09	599,94	345,31	311,44	0,62
3581A_80	304,35	14,12	14,10	599,99	345,61	311,68	0,62
3581A_7	305,95	12,94	12,92	245,10	431,84	381,17	0,74
3581A_102	305,95	12,94	12,93	245,11	432,22	381,47	0,74
3581A_1	308,49	10,95	10,94	490,36	457,05	399,86	0,45
3581A_66	318,41	20,22	20,19	285,01	551,65	471,35	0,78
3581A_10	322,78	16,98	16,96	758,34	554,27	471,14	0,61
3581A_77	323,21	21,21	21,18	259,74	519,48	500,62	0,79
3581A_84	323,84	13,91	13,89	291,96	432,17	381,28	0,74
3581A_6	324,81	14,24	14,22	289,76	433,60	382,40	0,75
3581A_60	325,02	15,23	15,21	595,27	338,21	305,66	0,62
3581A_32	327,73	34,20	34,11	571,57	378,59	338,32	0,49
3581A_92	328,62	15,72	15,70	601,55	358,81	322,38	0,61
3581A_23	329,73	23,92	23,87	666,15	1137,32	835,41	0,46
3581A_52	335,80	17,75	17,72	771,06	554,73	471,42	0,61
3581A_74	339,51	24,53	24,48	693,77	1131,24	831,75	0,46
3581A_5	341,39	16,57	16,55	506,83	455,50	398,63	0,64
3581A_24	354,02	12,04	12,02	476,61	455,52	398,74	0,45
3581A_39	357,17	17,54	17,52	513,42	458,17	400,65	0,64
3581A_81	359,34	33,93	33,84	598,86	338,25	305,68	0,49
3581A_68	368,59	50,08	49,89	874,85	1086,92	805,30	0,55
3581A_108	372,63	13,07	13,06	487,37	457,58	400,28	0,45
3581A_95	409,29	24,07	24,03	591,49	211,12	197,97	0,12
3581A_76	409,30	24,09	24,04	591,55	211,28	198,11	0,12
3581A_71	411,35	19,31	19,29	751,81	288,81	264,52	0,05
3581A_16	424,65	17,69	17,67	580,49	200,80	188,87	0,08
3581A_17	428,77	13,70	13,69	598,49	209,41	196,46	1,02
3581A_34	432,27	18,95	18,92	686,85	312,86	284,66	0,08
3581A_36	435,41	25,99	25,94	518,58	353,62	318,35	0,58
3581A_65	437,98	18,44	18,41	511,56	496,19	429,42	0,17
3581A_43	437,98	18,45	18,42	510,76	496,92	429,97	0,17

Vzorec GSS#	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ starost (Ma)	-2 σ	+2 σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ starost (Ma)	-2 σ	+2 σ	Th/U
3581A_99	438,66	24,12	24,07	621,86	194,17	182,97	0,12
3581A_42	439,73	16,52	16,49	833,64	568,31	480,91	0,21
3581A_57	439,74	16,53	16,50	833,70	568,83	481,28	0,21
3581A_79	441,76	22,07	22,03	684,85	552,15	469,93	0,30
3581A_93	441,76	22,08	22,04	684,87	552,66	470,30	0,30
3581A_86	444,49	21,66	21,62	397,46	182,91	173,08	0,06
3581A_58	444,49	21,67	21,63	397,54	183,04	173,19	0,06
3581A_90	446,70	24,56	24,51	523,34	386,90	345,05	0,27
3581A_59	446,71	24,58	24,53	523,29	387,27	345,34	0,27
3581A_22	448,22	23,53	23,49	764,60	1121,97	825,79	0,60
3581A_104	448,23	23,55	23,51	764,60	1123,12	826,41	0,60
3581A_41	450,72	42,90	42,76	1280,11	727,34	587,10	0,10
3581A_27	451,72	21,36	21,32	565,42	270,58	249,38	0,95
3581A_101	451,73	21,37	21,34	565,42	270,81	249,57	0,95
3581A_8	451,78	34,87	34,78	735,84	292,79	267,89	0,17
3581A_70	452,23	24,95	24,90	480,93	196,57	185,20	0,10
3581A_94	452,24	24,97	24,92	480,95	196,72	185,33	0,10
3581A_40	452,37	26,43	26,38	381,58	286,61	263,19	0,21
3581A_48	452,38	26,45	26,40	381,56	286,87	263,40	0,21
3581A_109	453,66	26,00	25,95	606,82	211,26	198,08	0,12
3581A_82	453,74	18,40	18,37	780,98	236,12	219,61	0,05
3581A_46	453,77	19,03	19,00	648,54	425,04	374,71	0,39
3581A_75	453,78	19,04	19,01	648,62	425,41	375,00	0,39
3581A_89	458,61	25,67	25,63	930,80	1164,27	846,07	1,15
3581A_85	458,62	25,69	25,64	930,83	1165,47	846,70	1,15
3581A_30	466,60	23,84	23,79	679,08	555,74	472,55	0,30
3581A_72	469,24	18,26	18,24	509,59	222,72	208,21	0,19
3581A_9	472,14	25,02	24,97	775,93	1121,88	825,59	0,60
3581A_87	472,85	23,81	23,77	720,33	551,91	469,60	0,30
3581A_56	474,83	25,38	25,33	759,91	1125,96	828,01	0,60
3581A_51	476,92	18,73	18,71	598,86	183,86	173,80	0,08
3581A_19	479,70	18,49	18,47	811,52	572,15	483,75	0,21
3581A_97	479,97	23,19	23,15	560,32	275,44	253,51	0,95
3581A_83	480,52	20,01	19,97	526,44	470,20	409,77	0,17
3581A_3	480,93	22,73	22,70	620,47	267,61	246,79	0,95
3581A_73	481,42	26,33	26,28	499,61	195,11	183,89	0,10
3581A_53	481,82	28,04	27,98	531,19	339,30	306,67	0,58
3581A_2	481,92	22,71	22,67	418,14	174,91	165,88	0,06
3581A_33	483,27	15,04	15,02	587,32	205,57	193,08	1,02
3581A_44	483,60	31,35	31,27	855,20	467,57	406,71	0,29
3581A_78	485,54	26,49	26,43	537,39	371,06	332,37	0,27
3581A_49	485,78	26,26	26,21	549,29	195,25	183,98	0,10
3581A_12	486,22	19,55	19,52	750,59	268,11	247,06	0,07

Vzorec GSS#	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ starost (Ma)	-2 σ	+2 σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ starost (Ma)	-2 σ	+2 σ	Th/U
3581A_107	487,39	20,63	20,60	650,50	407,69	361,16	0,39
3581A_15	488,14	27,79	27,73	921,27	1168,47	848,41	1,15
3581A_31	496,03	18,94	18,91	838,10	570,91	482,75	0,21
3581A_18	496,43	26,32	26,27	591,76	357,68	321,48	0,27
3581A_100	496,70	23,71	23,66	471,14	182,16	172,36	0,06
3581A_55	499,58	29,17	29,10	557,32	341,32	308,27	0,58
3581A_54	499,70	19,69	19,66	645,86	186,09	175,76	0,08
3581A_50	500,28	20,88	20,85	695,29	406,67	360,24	0,39
3581A_25	501,43	21,22	21,19	507,83	499,79	432,12	0,17
3581A_37	501,49	21,42	21,38	717,28	298,54	272,71	0,08
3581A_45	504,79	16,16	16,14	603,23	212,08	198,80	1,02
3581A_11	509,96	30,69	30,62	433,29	296,20	271,17	0,22
3581A_103	572,19	20,10	20,07	618,51	170,39	161,70	0,78
3581A_38	572,19	20,09	20,06	618,50	170,27	161,60	0,78
3581A_26	576,04	24,25	24,21	742,93	263,20	242,89	0,66
3581A_64	591,00	26,53	26,48	748,67	337,58	304,86	0,93
3581A_106	591,01	26,55	26,49	748,68	337,87	305,10	0,93
3581A_88	597,41	24,13	24,08	877,98	219,84	205,39	0,45
3581A_69	597,42	24,14	24,10	877,98	220,02	205,54	0,45
3581A_91	605,36	22,17	22,13	609,35	177,25	167,88	0,78
3581A_21	605,37	21,72	21,69	652,66	177,24	167,84	0,78
3581A_67	622,48	28,20	28,14	776,68	330,27	298,84	0,93
3581A_98	643,74	25,49	25,44	885,33	206,60	193,78	0,45
3581A_63	657,99	26,16	26,11	877,75	218,41	204,14	0,45
3581A_61	670,74	28,18	28,12	750,58	265,78	245,08	0,66