

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Danijela Šmajgl
Bakarna rudna pojava kod Kraljičinog zdenca, Medvednica

Zagreb, 2014.

Ovaj rad izrađen u Mineraloško-petrografskom zavodu, Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof.dr.sc. Ladislava Palinkaša i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013/2014.

Sadržaj rada:

1. UVOD	1
GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA GRAĐA MEDVEDNICE	1
RUDNE POJAVE NA MEDVEDNICI.....	6
2. HIPOTEZA, OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	8
3. MATERIJALI I METODE	9
MATERIJALI	9
METODE ISTRAŽIVANJA	11
4. REZULTATI	14
MIKROFIZIOGRAFIJA STIJENA	14
PRIMARNA MINERALIZACIJA	20
SEKUNDARNA MINERALIZACIJA	25
5. RASPRAVA	37
6. ZAKLJUČCI	46
7. ZAHVALE	47
8. POPIS LITERATURE	48
9. SAŽETAK	53
10. SUMMARY	54

1. UVOD

U blizini Kraljičinog Zdenca, južni dio Medvednice, zabilježena je pojava bakarne mineralizacije u dolomitu. Izdanak bakarne rude kod Kraljičinog Zdenca nema karakter rudnog ležišta. O pojavi azurita i malahita uz Sljemensku cestu postoje rijetki zapisi (Čepelak et al., 1986). U ovom istraživanju otkriveni su primarni minerali halkopirit i pirit, ali i cijeli niz sekundarnih sulfida i oksida bakra, halkozit, kovelit, samorodni bakar, kuprit i tenorit, pokraj već uočenih azurita i malahita.

Površinsko izluživanje, oksidacija i halkozitno obogaćenje čest je proces na bakarnim rudnim ležištima, koji razara primarnu mineralizaciju, ali može dovesti i do značajnog obogaćenja na bakarnu komponentu. Prodiranje kisikom bogate vode u podzemlje početak je razgradnje hipogene mineralizacije, a kao rezultat su brojni sekundarni bakarni minerali.

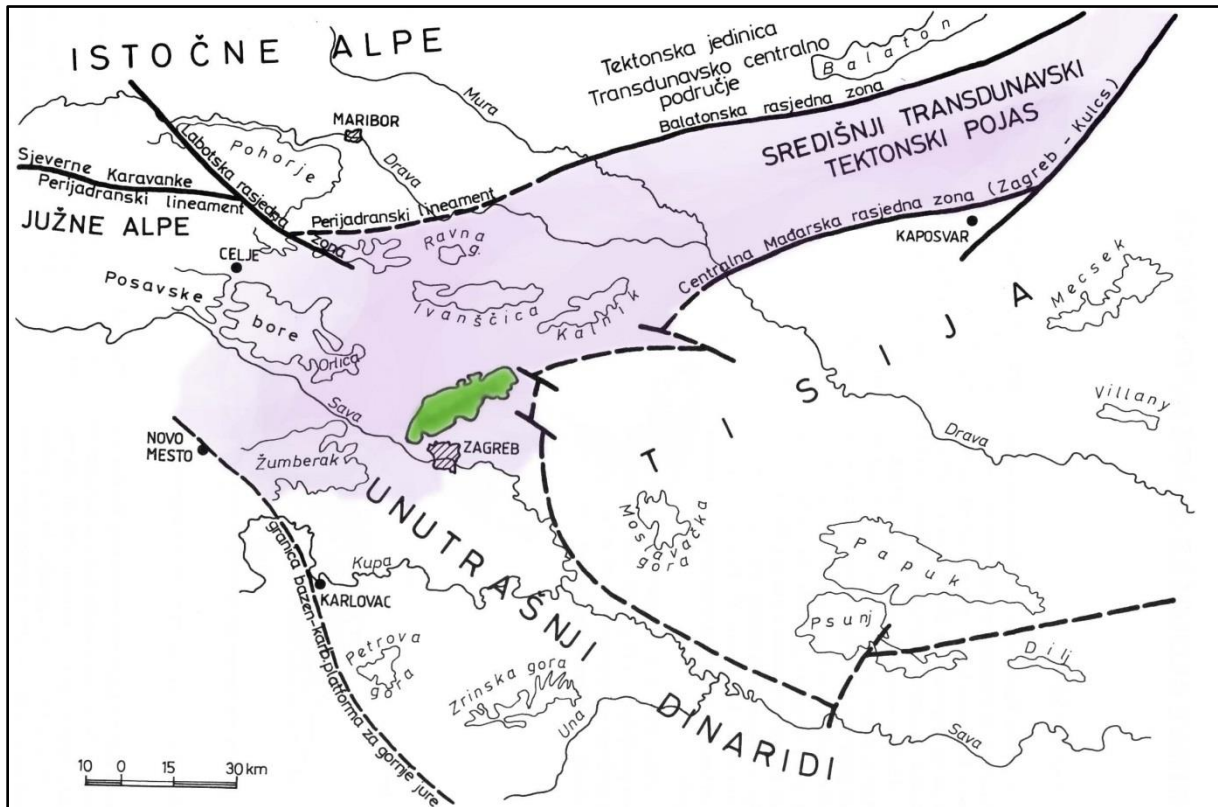
Mehanizam oksidativnog trošenja je istraživan zbog velikog ekonomskog značenja u istraživanju rudnih ležišta i njihovoj eksploataciji, kao i zaštiti okoliša od kiselih otpadnih voda iz rudnika i postrojenja za preradu rude.

Geografski položaj i geološka građa Medvednice

Medvednica je smještena u sjevernoj Hrvatskoj, između rijeka Krapine na sjeveru i zapadu, Lonje na istoku i Save na jugu. Najviši vrh Sljeme nalazi se na 1035 m nadmorske visine, što je svrstava u skupinu sredogorja. Ukupna duljina Medvednice je 42 km. Pruža se u smjeru sjeveroistok-jugozapad (tzv. "medvednički" smjer pružanja). Iako se najčešće u istraživanjima Medvednica gleda kao jedna cjelina, ona je zapravo građena od dvije gore: Zagrebačke (koja čini glavni trup) i Zelinske. Granica između njih je duž još uvijek aktivnog glavnog medvedničkog rasjeda. Medvednica je ispresijecana mnogim rasjednim linijama, duž kojih se odvijalo izdizanje, a posljedica toga su strme sjeverne padine. Na južnim obroncima smješten je grad Zagreb.

Medvednica je dio Dinarskog orogenog pojasa, a smještena je u geotektonskoj jedinici Zagorje-Mid-Transdanubijska zona (ZMTZ, ili središnji transdunavski tektonski pojas. To je uska zona smještena između dva geotektonska mega-bloka Panonskog bazena, Alcape (Pelso jedinica) i Tisije (slika 1). Alcapa sadrži alpske

karakteristike, a Tisija karpatske, pa Zagorje-Mid-Transdanubijska zona, kao jedinica između njih, pokazuje tranzicijski alpsko-dinaridski karakter s dodatnim elementima iz Sava-Vardar zone (Tomljenović, 2002).

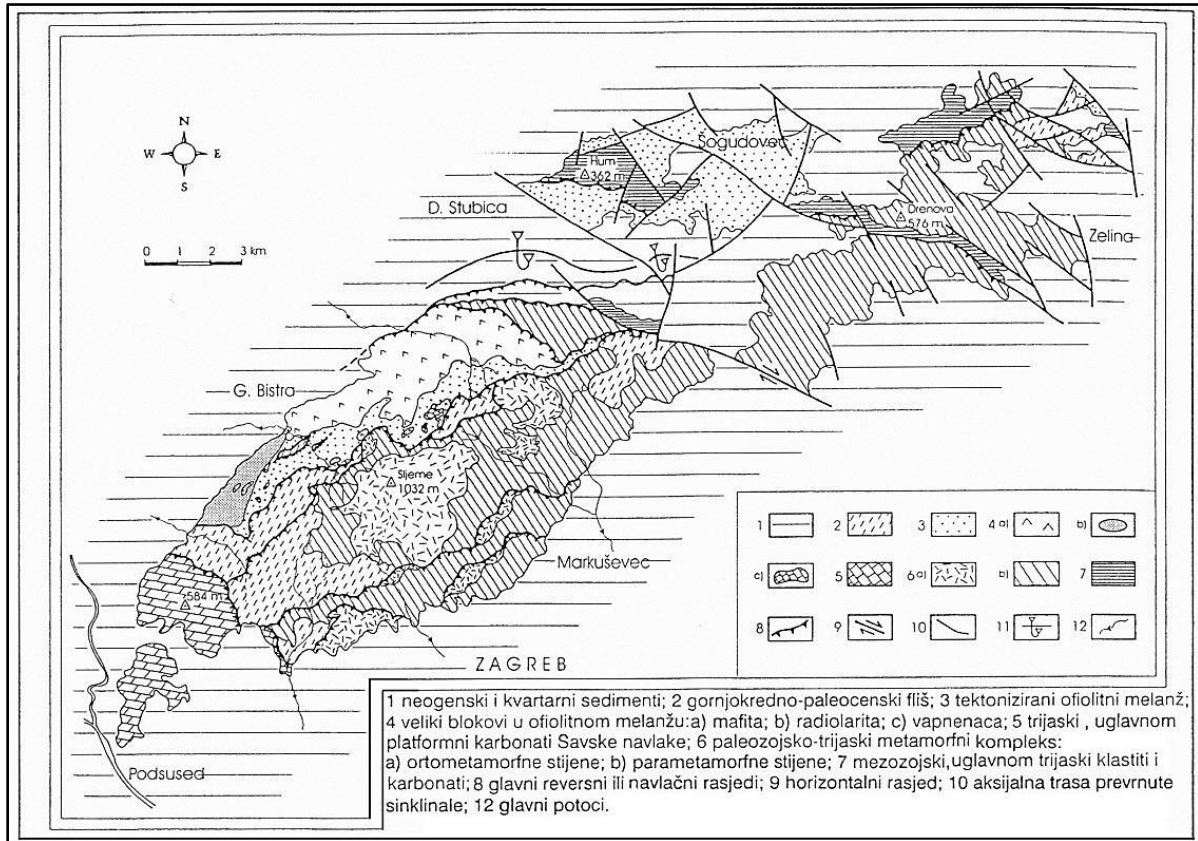


Slika 1. Prikaz pojedinih zona na širem području jugozapadnog dijela Panonskog bazena; Medvednica je označena zelenom bojom (preuzeto i prilagođeno; Šikić, 1995).

Medvednica je vrlo zanimljiva za istraživanja jer predstavlja na relativno malom prostoru najbolje očuvane jedinice ZMTZ-e, ali je njena geološka građa vrlo složena. Građena je od četiri navlake, od kojih svaka predstavlja zasebnu tektonostratigrafsku jedinicu, navučene jedna preko druge. Idući od najdublje (prve navučene) do najgornje (posljednje navučene), one su (slika 2):

- Paleozojsko-trijaski (Pz-T) magmatsko-sedimentni kompleks pod utjecajem ranokrednog metamorfizma
- Srednjojurski do ranokredni tektonizirani ofiolitni melanž
- Kasno kredno-paleocenski fliš
- Trijaski klastiti i platformni karbonati

Na istraživanom terenu mogu se razlikovati dvije formacije: Pz-T magmatsko-sedimentni kompleks pod utjecajem ranokrednog metamorfizma i kasno kredno-paleocenski fliš.

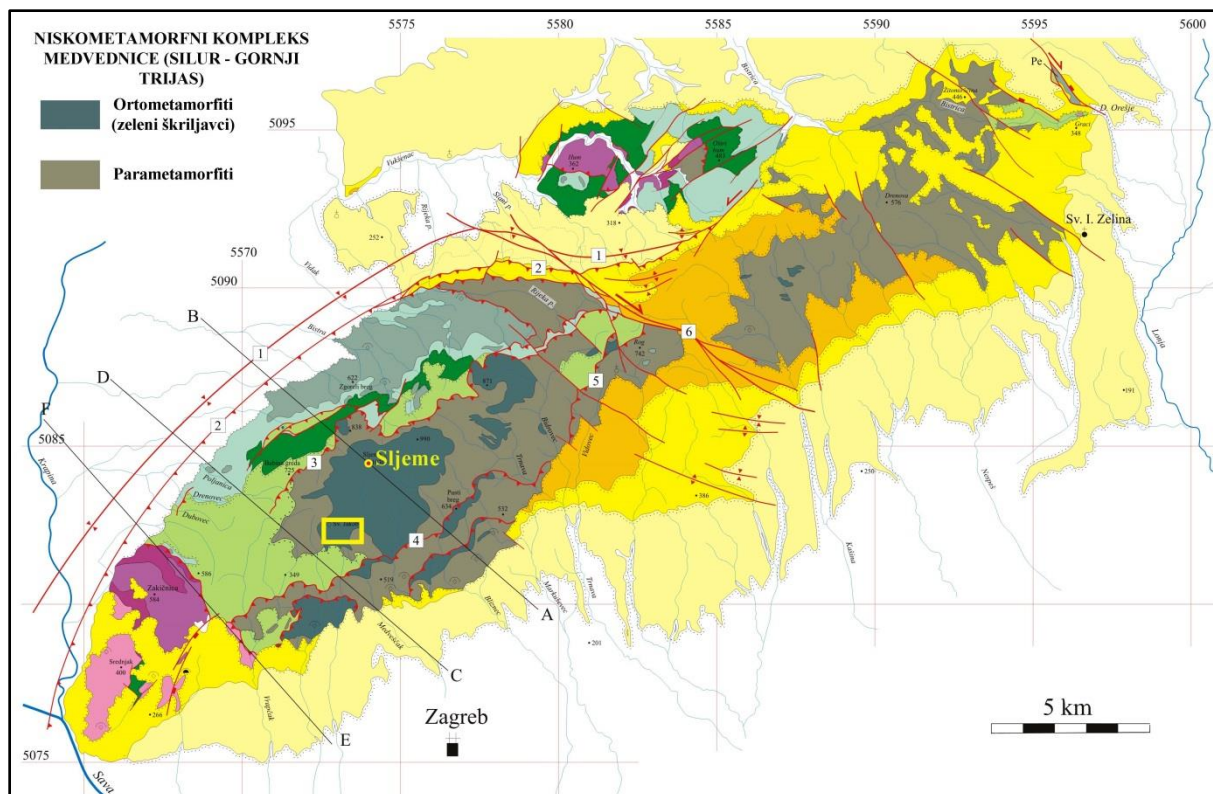


Slika 2. Shematizirana geološka karta s glavnim tektonostratigrafskim jedinicama Medvednice (preuzeto iz Pamić i Tomljenović, 1998).

Paleozojsko-trijaski magmatsko-sedimentni kompleks pod utjecajem ranokrednog metamorfizma

Ova jedinica izgrađuje jugoistočne dijelove i glavni hrbat Medvednice (slika 3). Sastoji se od metasedimenata u izmjeni sa zelenim ortoškrljavcima, čiji je protolit magmatska stijena. Metasedimente čine metagrauvake, kvarc-muskovitni škrljavci, slejtovi, filiti, muljnjac, rekristalizirani vapnenci i dolomiti, te malo zelenih paraškrljavaca čiji je protolit sedimentna stijena (Belak et al., 1995a). Zeleni ortoškrljavci pokazuju toleitni afinitet (Pamić, 1985/86; Belak et al., 1995a) te se u njima mogu pronaći ostaci metagabra i metadijabaza. Protolit spomenutog metamorfnog kompleksa je bila magmatsko-sedimentna formacija građena od klastičnih i karbonatnih sedimenata koji su se izmjenjivali s bazaltima i tufovima, te bili ispresijecani dijabazima i ofitnim gabrima. Starost protolita je određena je kao silur do kasni trijas, a točnije preko konodonata (Đurđanović, 1973) i graptolita u metasedimentima (Sremac & Mihajlović-Pavlović, 1983; Belak et al., 1995b) na devon do karnik.

Regionalni sinkinematski metamorfizam koji je djelovao na protolit određen je kao ranokredni, preko K-Ar datiranja na muskovitu koja su dala starosti od 120-110 milijuna godina (Belak et al., 1995a). Te starosti potvrđuju i K-Ar datiranja na bijelim tinjcima iz metasedimenata (110 milijuna godina), te iz metavulkanita (80 milijuna godina) (Judik et al., 2006). Metamorfizam je najvjerojatnije posljedica subdukcijsko-akrecijskih procesa vezanih uz ranokrednu orogenezu (Pamić, 1984), ali i istovremene obdukcije ofiolita preko istočnog ruba Jadranske ploče (Tomljenović, 2002). U prilog subdukcijsko-metamorfnom događaju idu prisutnost izdanka glaukofanskih škrljavaca na sjeveroistočnom dijelu Medvednice (Belak & Tibljaš, 1998), te povećan udio glaukofana u neogenskim sedimentima (Mutić & Dimitrović, 1991), koji ukazuju da je jedan dio protolita bio podvrgnut visokotlačnom metamorfizmu.



Slika 3. Geološka karta Medvednice; istraživano područje se nalazi unutar žutog okvira (preuzeto i prilagođeno; Tomljenović, 2002).

Kasnokredno-paleocenski fliš

Kasnokredno-paleocenski fliš se nalazi uz glavni hrbat Medvednice, ali je zbog postpaleocenske tektonike na pojedinim mjestima lomljen i smješten u ranokredni metamorfni kompleks i u tektonizirani ofiolitni melanž. Građen je od slijeda masivnih crvenih konglomerata u izmjeni s pješčenjacima i siltovima, na koje naliježu slabo sortirani i masivni santonski i kampanski konglomerati i pješčenjaci, podrijetlom iz aluvijalnih i deltnih lepeza (Crnjaković, 1979; Pavelić et al., 1995; Marinčić et al., 1995). Na santonske i kampanske konglomerate i pješčenjake dolaze *Inoceramus* pješčenjaci, te pelagički sitnozrnati sedimenti koji prelaze u Scaglia tip biomikritnih vapnenaca gornjeg senona (Nedéla-Devidé, 1951-1953; Crnjaković, 1979; Marinčić et al., 1995). Na sjeveroistočnom dijelu hrpta Scaglia biomikriti naliježu na rudistne bioherme i predgrebenske rudistne breče (Korolija et al., 1995). Fliš najgornje krede (mastiht) je predstavljen karbonatnim megabrečama koje prelaze u vapnenačke i siliciklastične turbidite (Crnjaković, 1981). Paleocenske sedimente predstavljaju tamni siltiti, muljnjaci i šejlovi, na nekim mjestima prekinuti konglomeratnim i kalkarenitnim slojevima, koji su posljedica debritnih i turbiditnih tokova (Tomljenović, 1995).

Vapnenačke valutice u tim konglomeratima potječu od koraljnih i algalnih grebena s ruba bazena. Opisivana jedinica predstavlja transgresivni i bazenski facijes (Gorjanović-Kramberger, 1908; Pavelić et al., 1995), a preko facijesnih karakteristika moguće ju je korelirati s donjim i gornjim Gossau kompleksom u istočnim Alpama (Gorjanović-Kramberger, 1908).

Rudne pojave na Medvednici

Na Medvednici su zabilježene manje rudne pojave, bez ekonomskog značaja. Poznata je pojava magnetitno-hematitne rude Pustodol-Adolfovac-Tisova Peć, na jugoistočnoj strani Medvednice u zelenim škriljavcima za koje se pretpostavlja devonsko-karbonska starost. Ruda se nalazi u zoni dugoj 6 km i širokoj oko 0,5 km, u obliku tankih proslojaka rudnih i jalovinskih minerala. Od rudnih minerala prisutni su hematit, magnetit, pirit, getit i piroluzit. Također su zabilježene i pojave limonita-Rudnica, koje se nalaze u slabo metamorfoziranom donjopermskim naslagama, škriljavim vapnencima i kvarcno-kloritno-sericitnim škriljavcima. Ruda se javlja u obliku žica ili leća, a glavni rudni minerali su siderit, koji je potpuno limonitiziran, pirit i halkopirit. Poznate su i pojave olovne rude kod Rudarskog vrta. Galenit je najzastupljeniji mineral, uz njega se još javljaju i sfalerit, pirit i sekundarni minerali kao što je anglezit i ceruzit. Ruda se javlja u obliku nepravilnih žilica i uprsanja u dolomitu devonsko-karbonske starosti. Njezin epigenetski karakter, parageneza galenit-sfalerit i odsutnost bakarnih sulfida ukazuju na veliku sličnost s Pb, Zn ležištima u karbonatima, Mississippi vally tip ležišta. Pojava olovne rude je zabilježena i u Bistranskoj gori (Francuski rudnici), također u dolomitima devonsko-karbonske starosti. Uz galenit, pirit i sfalerit, ovdje se još javljaju i bakarni minerali halkopirit, kovelit, halkozit, malahit i azurit. Geneza tog orudnjenja bi se mogla vezati uz hercinsku metalogenezu. Bakarna mineralizacija je zabilježena i na području gornjeg toka potoka Mikulić i sjeverno od naselja Bačun. Na tim lokalitetima halkopirit i pirit su prepoznati kao primarni minerali, uz njih su prisutni i sekundarni minerali halkozit, kovelit i malahit. Ruda se javlja u obliku tankih žilica unutar kvarca (Šinkovec et al., 1988). Manja pojava bakarne mineralizacije je prisutna i na području Kraljičinog zdenca, kao što je već i ranije spomenuto, gdje su od primarnih minerala prisutni halkopirit i pirit, a od sekundarnih azurit i malahit (Čepelak et al., 1986).

Geološka građa neposredne okoline rudne pojave

Na osnovnoj geološkoj karti lokacija rudne pojave postavljena je između orto- i parametamorfita (Šikić et al., 1979). Teren je građen od stijena niskometamorfne serije koja se sastoji od tinjčastih i zelenih škriljavaca, uškriljenih karbonata, te rudonosnih metadolomita i metalapora. Navedeni podaci poklapaju se s tipom metamorfizma koji je djelovao u ranoj kredi, i nalaze se unutar granica alpskog metamorfizma (određenih anorganskim geotermometrima i geobarometrima): 300°-400°C i 3-4 kbar (Judik et al., 2004; Judik, 2007). Paleotemperatura od 410°C, srednji paleotlakovi i svojstva pumpellyitno-aktinolitnog facijesa, i kloritne zone facijesa zelenih škriljavaca, ne mogu se objasniti kao posljedica težine naliježućih taložnih slojeva jer bi to podrazumijevalo postojanje slijeda od 10 do 12 km stijena predkredne starosti, za što nema dokaza. Objasnjenje koje se nameće je tektonsko prekrivanje kompleksa navlakama koje su kasnije erodirane (Judik et al., 2008).

2. HIPOTEZA, OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Glavni cilj ovog istraživanja je mineraloško-petrografski opisati rudne pojave, dosad neistražene, te objasniti genezu i porijeklo rudne mineralizacije. U radu će biti prikazani rezultati rudne mikroskopije, mikrofiziografija stijene domaćina i okolnih stijena i rezultati mikrotermometrijskih mjerenja.

Ciljevi istraživanja su:

- odrediti vrste stijena na širem i užem području oko pojave rudne mineralizacije
- odrediti vrste rudnih i jalovinskih minerala
- objasniti genezu primarne i sekundarne mineralizacije

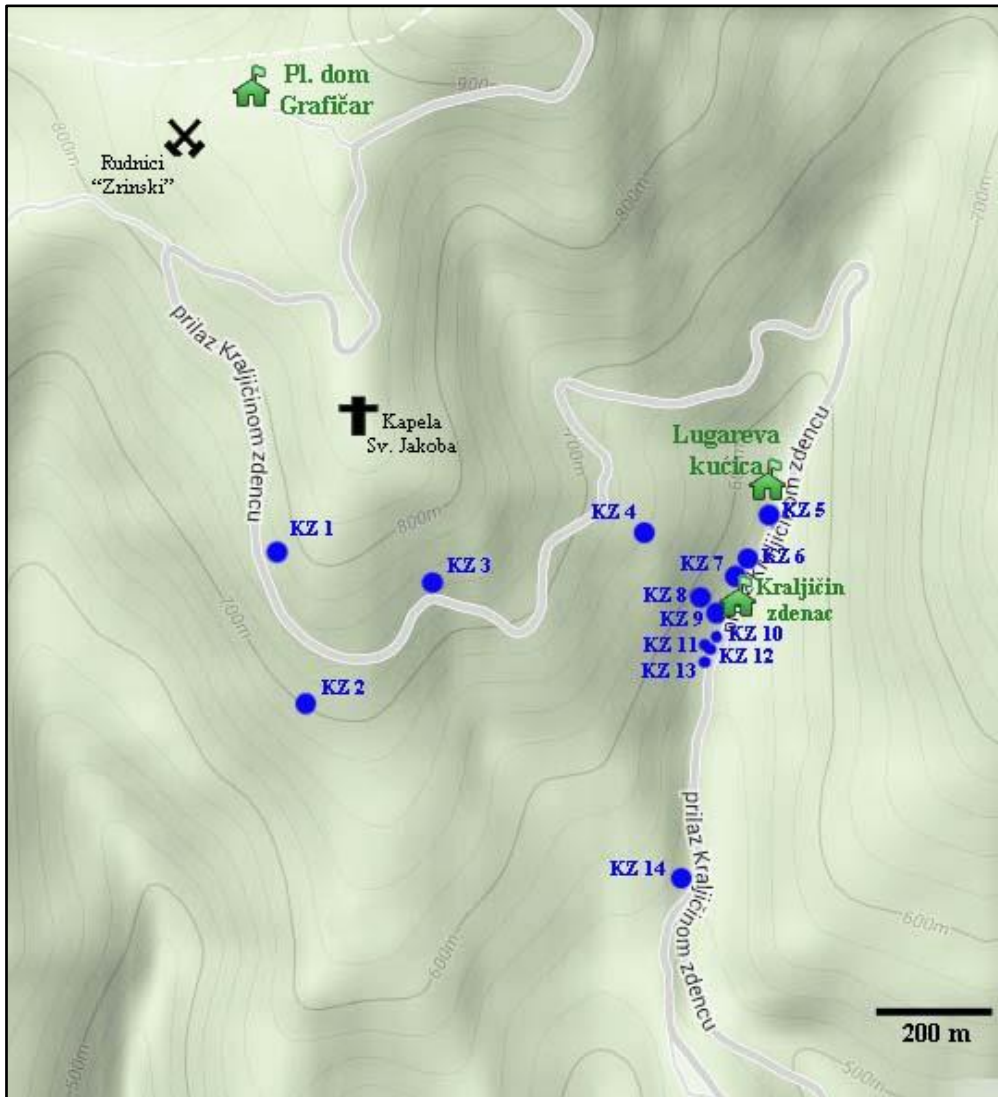
Na temelju poznavanja geološke sredine u kojoj je prisutna mineralizacija i načina pojave rudnih minerala mogu se postaviti slijedeće hipoteze:

- Pojava bakarne mineralizacije u blizini Kraljičinog zdenca hidrotermalnog je karaktera.
- Primarnu mineralizaciju čine halkopirit i pirit, a sekundarnu mineralizaciju čine bakarni hidroksidi– karbonati, oksidi i sulfidi.
- Do stvaranja sekundarnih minerala došlo je prodiranjem kisikom bogate vode u podzemlje i trošenjem primarne, hipogene mineralizacije.

3. MATERIJALI I METODE

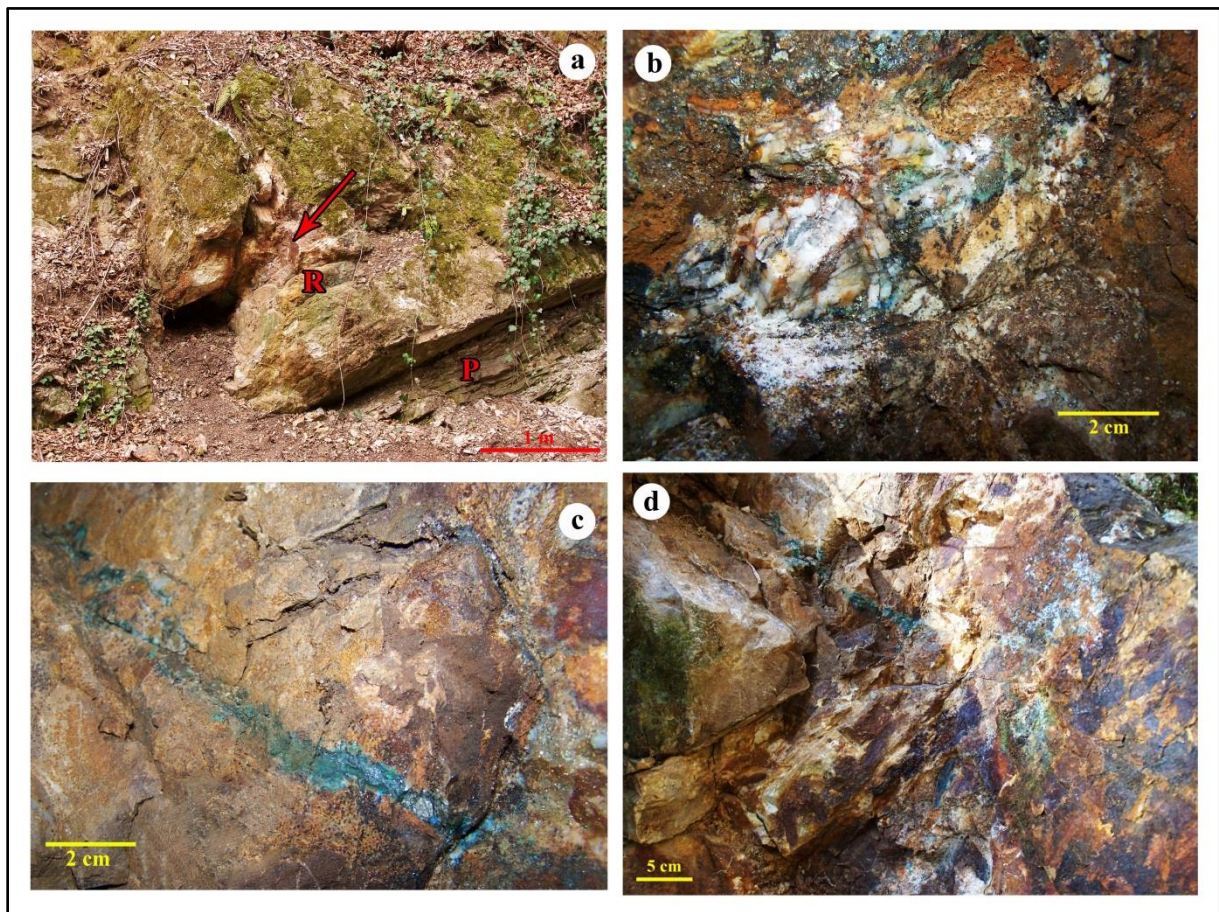
Materijali

U svrhu ovog istraživanja prikupljeni su uzorci stijene u kojoj se nalazi bakarna mineralizacija, uzorci rudnih minerala, materijal za analizu fluidnih inkluzija i uzorci okolnih stijena, kako bi se dobio precizniji uvid u geologiju tog prostora. Korišteni su i uzorci stijena koji su prikupljeni tijekom ranijih istraživanja tog prostora. Prikaz točaka na kojima su prikupljeni uzorci je vidljiv na slici 4.



Slika 4. Prikaz točaka na kojima su prikupljeni uzorci; plavom bojom su označeni uzorci prikupljeni tijekom ranijih istraživanja (Mavrić, 2012), a crvenom bojom uzorci koji su prikupljeni za detaljniju analizu rudne pojave.

Izdanak dolomita na kojem je vidljiva rudna mineralizacija se nalazi u usjeku ceste, pedesetak metara nakon restorana Kraljičin zdenac u smjeru Šestinskog Lagvića. Mineralizacija ima slojne (stratabound) karakteristike. U podini rudonosnog sloja se nalazi uškrljeni lapor, a u krovini metadolomit. Od rudnih minerala se javljaju pirit, halkopirit, malahit i azurit (slika 5). Mogu se razlikovati dvije vrste mineralizacije, zona koja sadrži samo pirit i halkopiritno-piritna zona. Malahit i azurit se javljaju u obliku žilica. Uz rudne minerale vidljive su i kvarcne žile i nakupine barita te je taj materijal je korišten za analizu fluidnih inkluzija.



Slika 5. Terenske fotografije mineralizacije; a) slika prikazuje izdanak na kojem je vidljiva rudna mineralizacija (označeno strelicom), slovo P označava podinsku stijenu, a slovo R stijenu domačin, odnosno rudonosnu stijenu; b) nakupine barita i rudnih minerala; c) azuritno-malahitna žila; d) trošenje rudnih minerala.

Metode istraživanja

Optička istraživanja

Optičkim istraživanjima određuje se struktura, tekstura i mineralni sastav stijena. Makroskopski se opisuju teksturne karakteristike uzoraka, strukturna obilježja, također se može procijeniti volumen udjela pojedinih mineralnih vrsta i druge specifične značajke.

Kod mikroskopskih promatranja možemo dobiti preciznije podatke o mineralnom sastavu uzoraka. Tom se metodom mogu objasniti i odnosi među pojedinim mineralnim vrstama i odrediti prisutne parageneze.

Uzorci stijena korištenih za ovo istraživanje su prvo detaljno opisani makroskopski. Zatim su od prikupljenih uzoraka napravljeni petrološki preparati. Mineraloški i petrološki preparati se promatraju s polarizacijskim mikroskopom u prolaznom svjetlu. Uzorci za analizu su promatrani u ortoskopskim uvjetima. Bez uključenog analizatora, određivan je oblik zrna, kalavost, reljef, boja minerala, pleokroizam i pseudoapsorpcija, a s uključenim analizatorom interferencijske boje, potamnjenje i optički karakter izduženja.

Uzorci su ispiljeni na pločice, polirani s jedne strane, zalijepljeni na predmetno stakalce kanada balzomom te su dalje brušeni i polirani do odgovarajuće debljine od oko 0,02 - 0,03 mm. Izbrusci su prekriveni pokrovnim stakalcem i mikroskopirani. Za mikroskopiju je korišten polarizacijski mikroskop marke Qlympus.

Rudni minerali su promatrani s rudnim mikroskopom u reflektiranom svjetlu. Određivan je stupanj refleksije, unutrašnji refleksi, boja, tvrdoća i sekundarne deformacije.

Uzorci su prvo ispiljeni na deblje pločice, zatim su brušeni i polirani korundovim prahom različitih granulacija od 90, 240, 500 i 2000. Nakon brušenja na korundovom prahu preparati su polirani na platnu s Cr-oksdom i dijamantnim prahom (10, 6, 1 i ¼ µm), nakon čega su mikroskopirani.

Mikrotermometrija

Mikrotermometrija je nedestruktivna analitička metoda, koja se temelji na promatranju i prepoznavanju faznih promjena u inkluzijama za vrijeme hlađenja i grijanja.

Jedna od glavnih pretpostavki mikrotermometrijskih mjerenja se odnosi na to da je fluid u trenutku zahvaćanja homogen, odnosno sastoji se od samo jedne faze.

Također, inkluzija od trenutka zahvaćanja mora biti zatvoren sustav i mora imati konstantan volumen. Hlađenjem inkluzije s temperature formiranja, početni homogeni fluid se razdvaja na više faza. Prilikom zagrijavanja inkluzija, pokušavamo postići uvjete slične onima u kojima je mineral formiran. Prijelaz iz višefaznog u monofazni sustav odvija se pri temperaturi homogenizacije (T_H). Kemijski sastav i salinitet inkluzija određuju se kriometrijski. Prema kemijskom sastavu inkluzije su najčešće vodene otopine različitih soli.

Sniženje ledišta ovisi o koncentraciji otopljenih soli, a eutektička temperatura o vrsti otopljenih soli. Budući da je zamrzavanje metastabilan proces kod kriometrije inkluzija se prvo pothladi na temperaturu ispod eutektičke. Nakon toga, inkluzija se zagrijava te se bilježi pojava prve tekućine (eutektička temperatura, T_e) i temperatura konačnog otapanja leda (T_{mice}). Bez obzira koja je sol otopljena salinitet se uvijek izražava u ekvivalentima NaCl (tež. % NaCl) (Shepherd, 1985).

Mikrotermometrijska mjerenja su napravljena na uzorcima kvarca iz kvarcnih žila, masivnom kvarcu s piritom i na baritu. Kvarcni materijal (iz žila i masivni) je ispiljen na pločice i ručnim poliranjem na korundovom prahu istanjen na debljinu od 0,2 – 0,5 mm. Zatim su polirani do visokog sjaja na Cr-oksidu. Pošto barit ima dobru kalavost duž tri smjera, mineral je lagano usitnjen i izdvojene su kalotine debljine 0,2 – 0,5 mm.

Na tako pripremljenim uzorcima su napravljena mikrotermometrijska mjerenja. Mjerena je temperatura smrzavanja, eutektička temperatura, temperatura konačnog otapanja leda i temperatura homogenizacije.

Mjerenja su provedena pomoću Linkam THMS 600 stage pričvršćenog na mikroskop Olympus BX 51, korištena su povećanja od 10x i 50x.

Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Rendgenska difrakcija na prahu je kristalografska metoda primjenjena za kvalitativnu faznu analizu bijelo-prozirnog minerala iz halkopiritno-piritne zone.

Uzorak je prethodno usitnjen u ahatnom tarioniku. XRD analiza je provedena na orijentiranom uzorku koristeći Philips diffractometer PW 3040/60 X'Pert PRO (45 kV, 40 μ A) sa CuK_α monokromatskim zračenjem ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) i θ - θ geometrijom.

Elektronska mikroskopija

Rudni uzorci su analizirani i pomoću SEM-a (scanning electron microscope; pretražujućeg elektronskog mikroskopa).

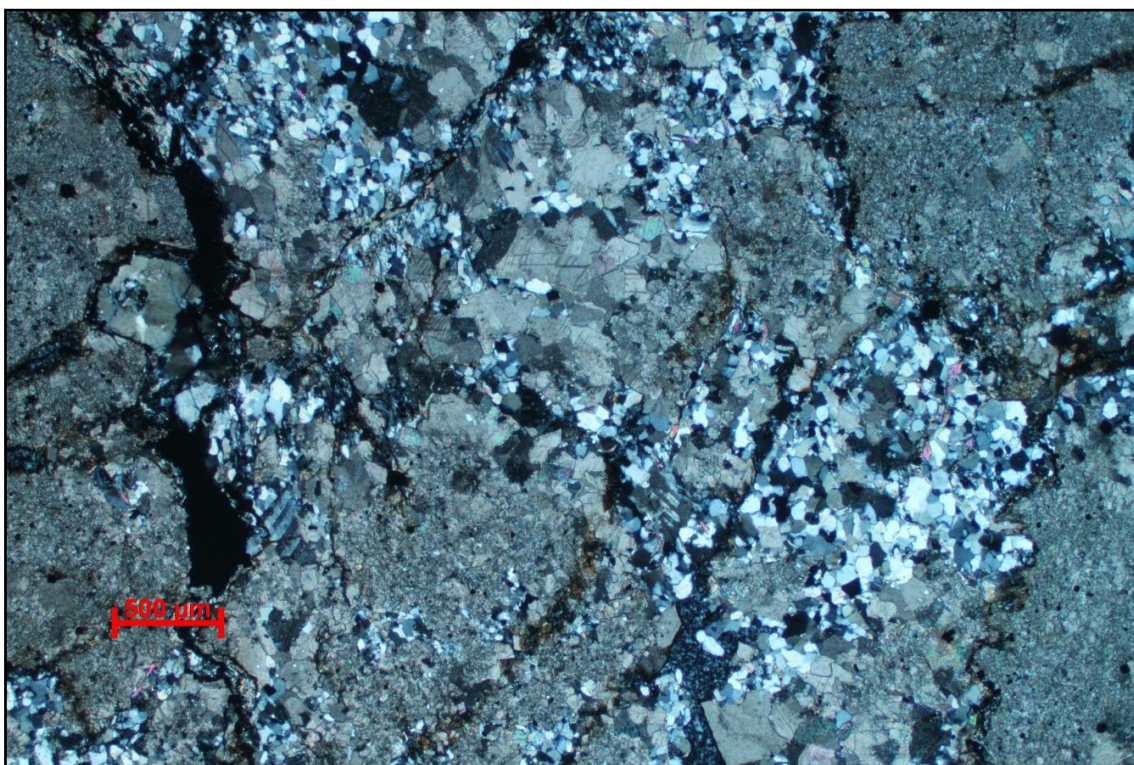
4. REZULTATI

Mikrofiziografija stijena

Na terenu koji okružuje rudnu pojavu prikupljeno je 14 uzoraka stijena, koje su mikroskopski istražene.

KZ-1

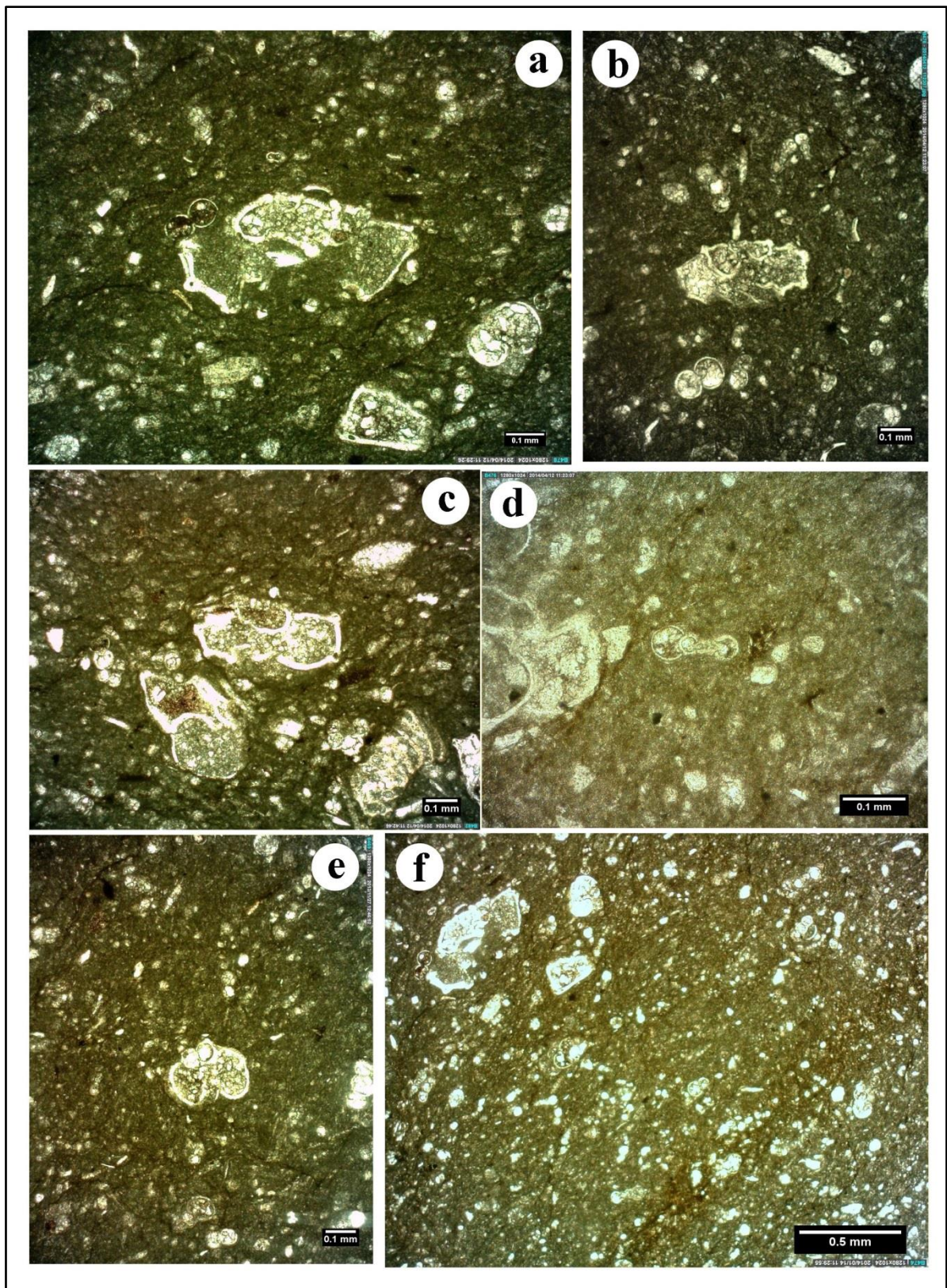
Stijena je metakonglomerat dolomitnog sastava s vrlo malo rekristaliziranog cementa, izgrađenog od neokvarca i heteroblastične je sturkture (slika 6).



Slika 6. Metakonglomerat s kvarcnim vezivom i zrnima obavijenim grafitičnom tvari.

KZ-2

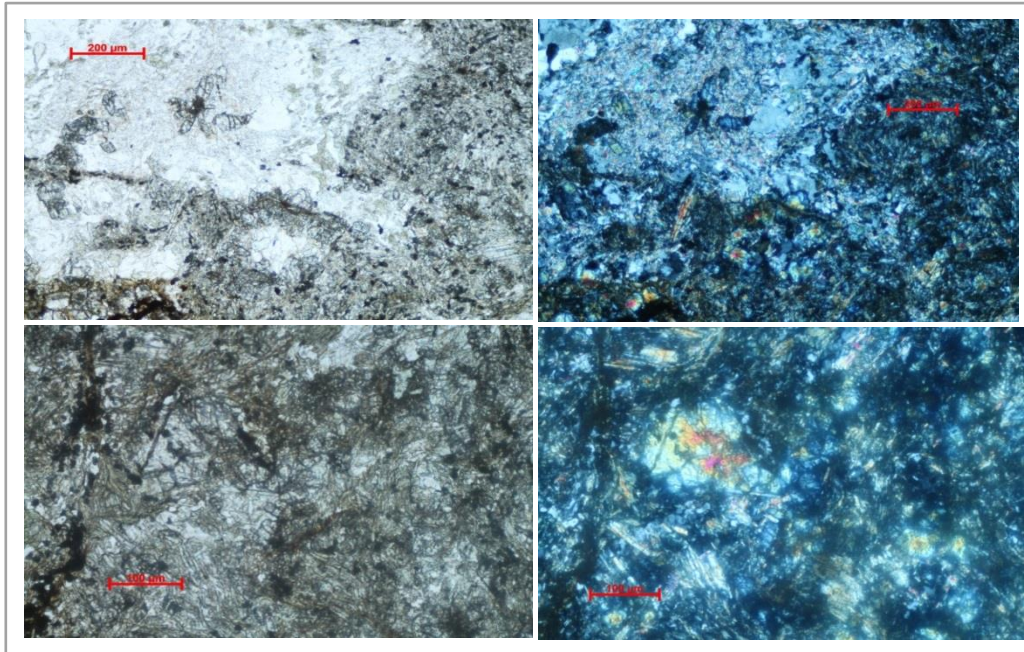
Fosiliferni mikritni vapnenac iz kasno-kredne transgresivne fliške serije, vekston. Prepoznati fosilni sadržaj su *Globotruncana arca*, *Globotruncana lapparenti*, *Globotruncana linneana* i *Macrolobigerinelloides* sp., koji ukazuje na starost gornji santon-donji kampan (slika 7).



Slika 7. Fosiliferni mikritni vapnenac; a) *Globotruncana arca*; b) *Globotruncana lapparenti*; c) *Globotruncana linneana*; d) *Macroglobigerinelloides* sp.; e) *Muricohedelbergella* sp.; f) mikrofacijes.

KZ-3

Metabazalt, pretežno lepidoblastične strukture, mjestimično se prepoznaje reliktna blastoporfirna. Blastezom je osnovna masa potpuno izmjenjena u epidot-kloritski matriks u kojem se pojavljuju ostatci plagioklasnih fenokristala temeljito izmjenjenih u kiselu plagioklas i epidot (slika 8).



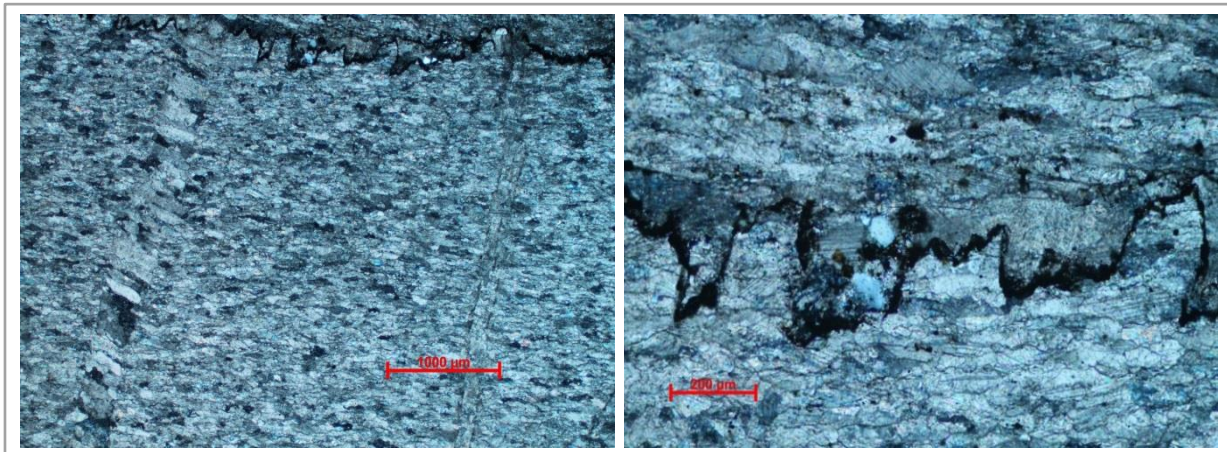
Slika 8. Metabazalt, lepidoblastične-blastoporfirne strukture.

KZ-4

Uzorak je rekristalizirani karbonat; dolomit. Stijena također sadrži i sitna idiomorfna mineralna zrna pirita.

KZ-5

Metakarbonatna stijena, lepidoblastične strukture, s reliktnim suturnim šavovima (slika 9).



Slika 9. Mikrofotografije uzorka stijene KZ-5.

KZ-7

Stijena je sitnozrnati rekristalizirani karbonat ispresijecan tankim žilicama ispunjenim kvarcom i krupnijim kalcitnim zrnima. Osnovu čine rekristalizirani mikrit, nakupine organske tvari, kvarcna zrna i manja zrna tinjaca koja pokazuju preferiranu orijentaciju (krovina rudnog tijela) (slika 10a).

KZ-8

Dolomit ispresijecan kalcitno-kvarcnim žilama. Osnovu čini rekristalizirani karbonat, dolomit s manje kvarcnih zrna. U stijeni su vidljiva i mineralna zrna pirita i nakupine organske tvari.

KZ-10

Stijena KZ-10 je po sastavu slična prethodno opisanim stijenama. Čine je sitnozrnata osnova od dolomita ksenotipne strukture i deblje (~ 2,0 – 4,5 mm) žilice ispunjene kalcitom i kvarcom, koji su orijentirani okomito na rub žile.

KZ-11

Uzorak stijene KZ-11 slabije je rekristaliziran u odnosu na prethodno opisane stijene. Sadrži više organske tvari i mineralna zrna pirita.

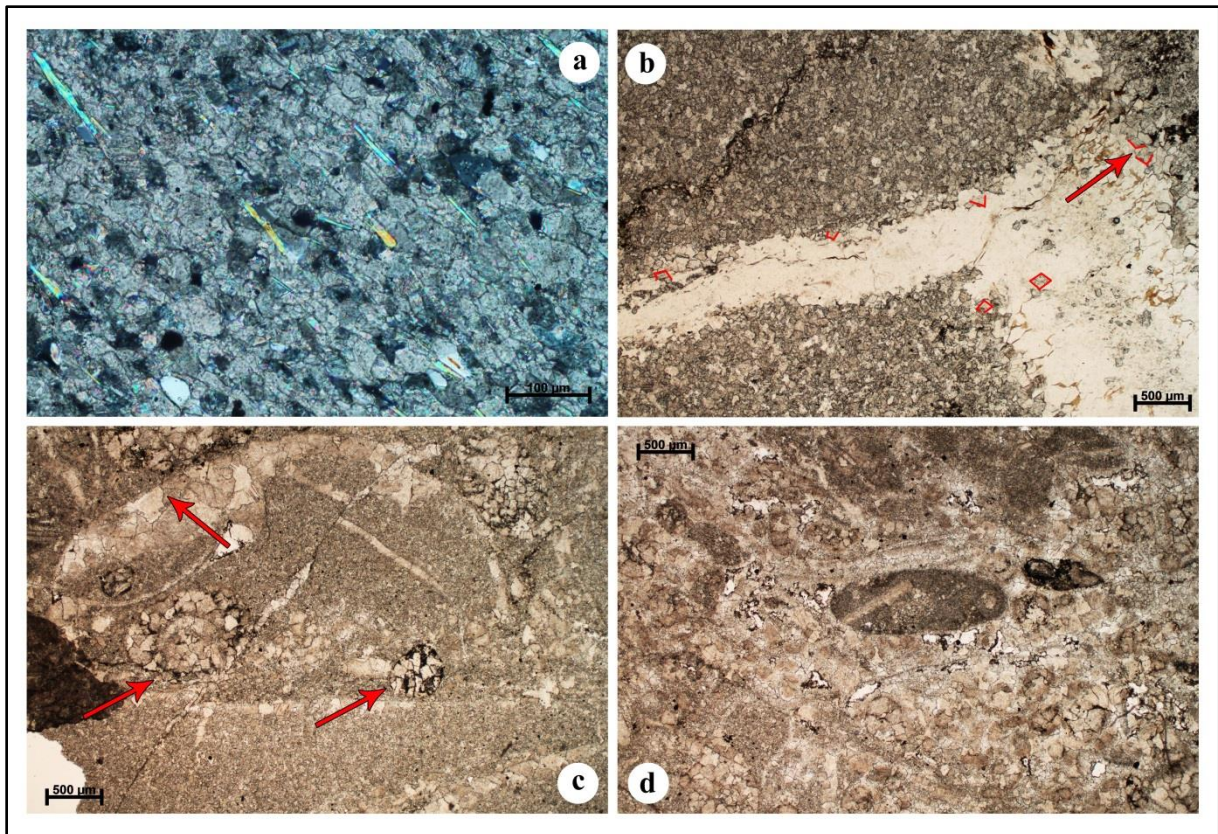
KZ-12R

Uzorak KZ-12R je uzorak rudonosne stijene. U preparatu je vidljivo da je stijena dolomit ksenotipne strukture s pojedinim idiomorfnim zrnima (slika 10b). Uz dolomitnu osnovu u preparatu su vidljive i žile ispunjene mineralnim zrnima kvarca unduloznog potamnjenja. Uzorak je djelomično limonitiziran.

KZ-12P

Podinska stijena također je karbonatnog sastava, u preparatu su vidljivi ostatci ljušturica školjkaša i gastropoda koji su djelomično rekristalizirani (slika 10c,d). Karbonatna osnova je sitnozrnata.

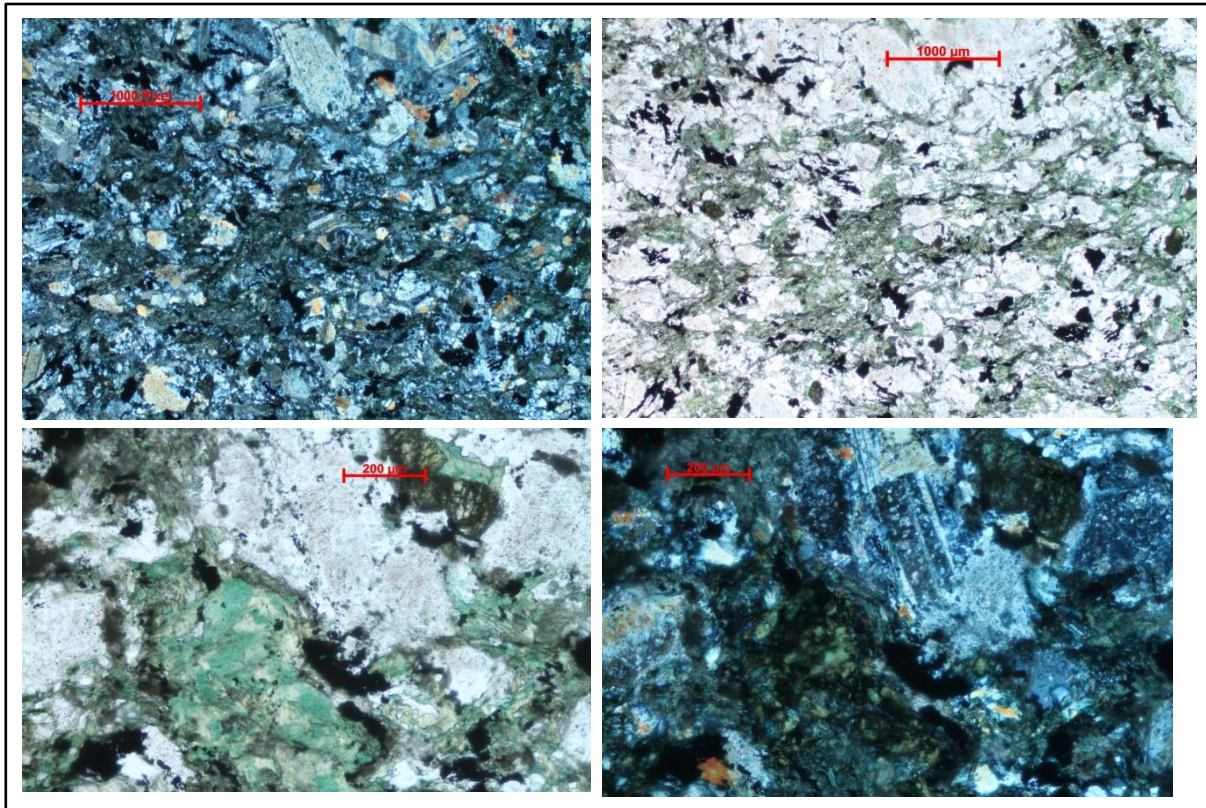
Uzorci od KZ-7 do KZ-11 su dominantno rekristalizirani metadolomiti, s razvijenom blastozrnatom strukturom, s prijelazom u heteroblastičnu. Glinoviti cement je posve rekristaliziran blastezom u orjentirane lističave agregate. Na temelju toga možemo prepoznati metalaporsku reliktnu strukturu.



Slika 10. Mikrofotografije preparata promatrane u prolaznom svjetlu; a) preferirana orijentacija tinjaca u uzorku KZ-7; b) rudonosni dolomit ksenotipne strukture s pojedinim idiomorfnim zrnima koja su naglašena crvenom bojom; c,d) podinska stijena – vidljiva je djelomična rekristalizacija stijene, crvenim strelicama označeni su ostatci ljušturica.

KZ-14a

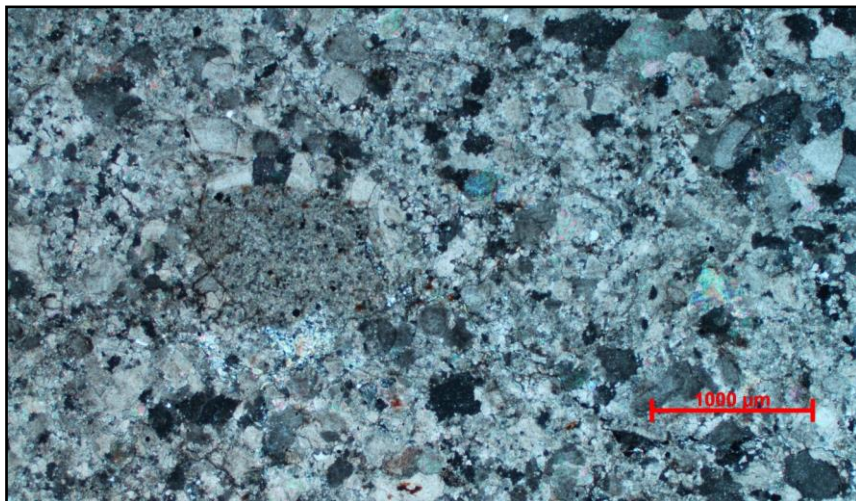
Zeleni škriljavac, metadijabaz, porfirnoblastične strukture. Plagioklasi su intenzivno epidotizirani, a osnovna masa kloritizirana. Iz malog kuta simetričnog potamnjenja može se zaključiti da su bazični plagioklasi prethodno spilitizirani ili metamorfizmom albitizirani i epidotizirani (slika 11).



Slika 11. Mikroskopske fotografije uzorka KZ-14a; vidljivi su intenzivno albitizirani i epidotizirani plagioklasi.

KZ-14b

Stijena je metakalkarenit. Rast zrna uzrokovan blastezom uklapa sitne nečistoće, a pojedina zrna sačuvala su ooidni karakter (slika 12).



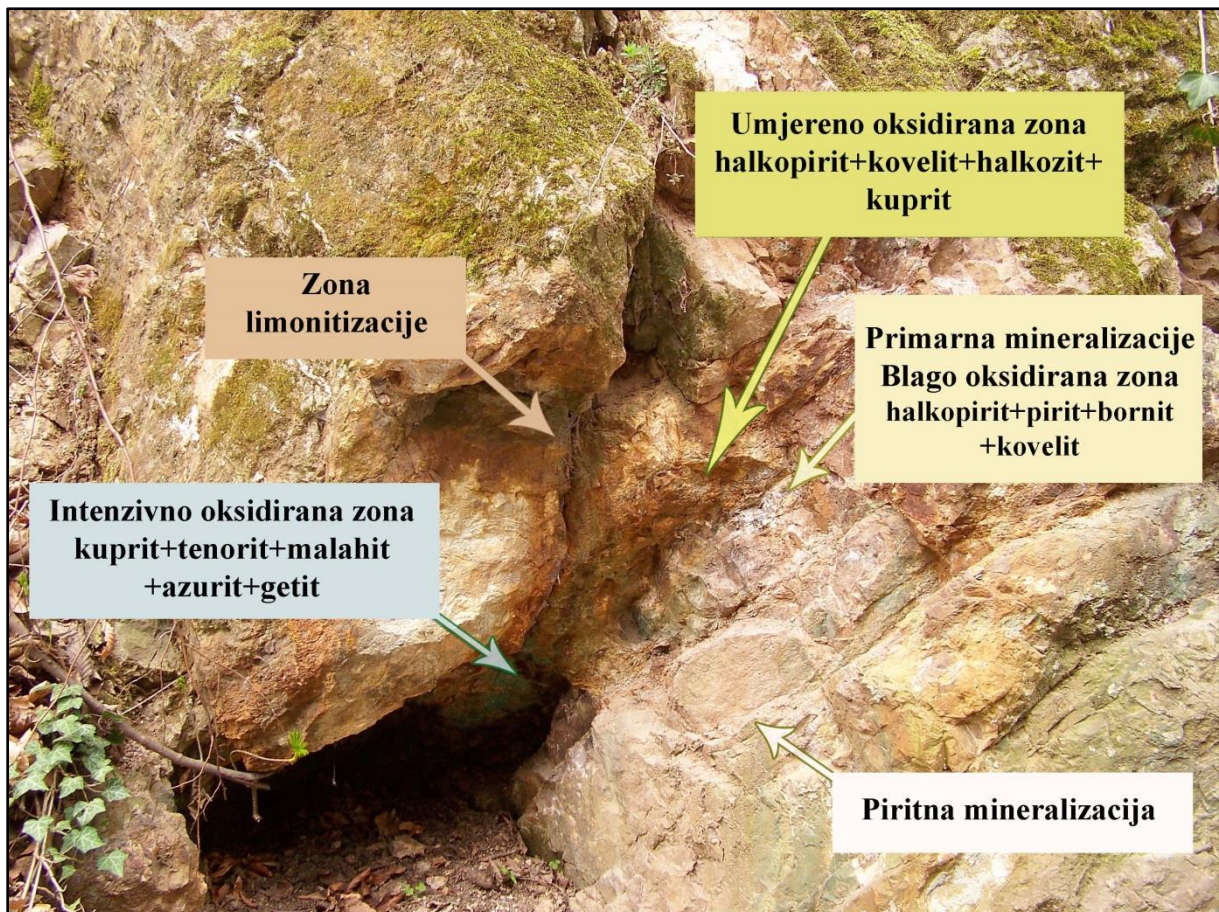
Slika 12. Mikrofotografija izbruska uzorka KZ-14b heteroblastične strukture i reliktnim ooidnim konturama.

PRIMARNA MINERALIZACIJA

Rudna mikroskopija

Rudni izdanak uz cestu prema Kraljičinom Zdencu prepoznat je po pojavi malahitnih i azuritnih prevlaka, koje su upućivale na bakarnu primarnu mineralizaciju. Raskop stijenske mase otvorio je put do primarnih minerala, te mogućnost istraživanja njihove geneze.

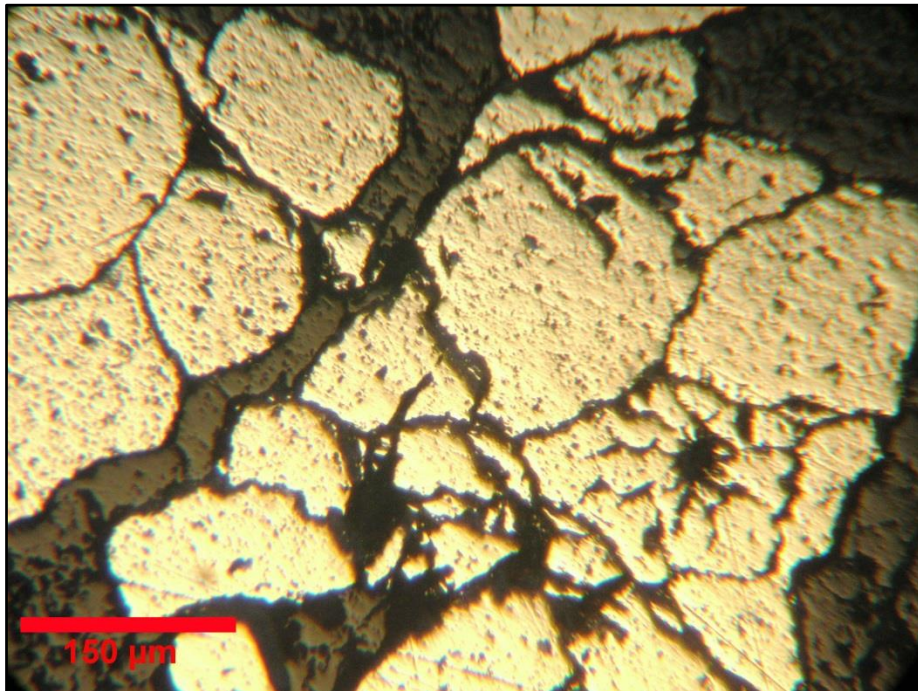
Primarni rudni minerali su halkopirit, pirit, barit, a jalovinski kvarc, kalcit i dolomit. Ruda ima uslojeni karakter, ali sa jasnim epigentskim karakteristikama (stratabound). Obodni dijelovi rudnog sloja intenzivno su piritizirani i silificirani. Stijena domaćin rude je metadolomit u krovini, s kvarcnim žicama koje se pružaju okomito na rudni sloj. U podini je neorudnjeni metalapor (slika 13).



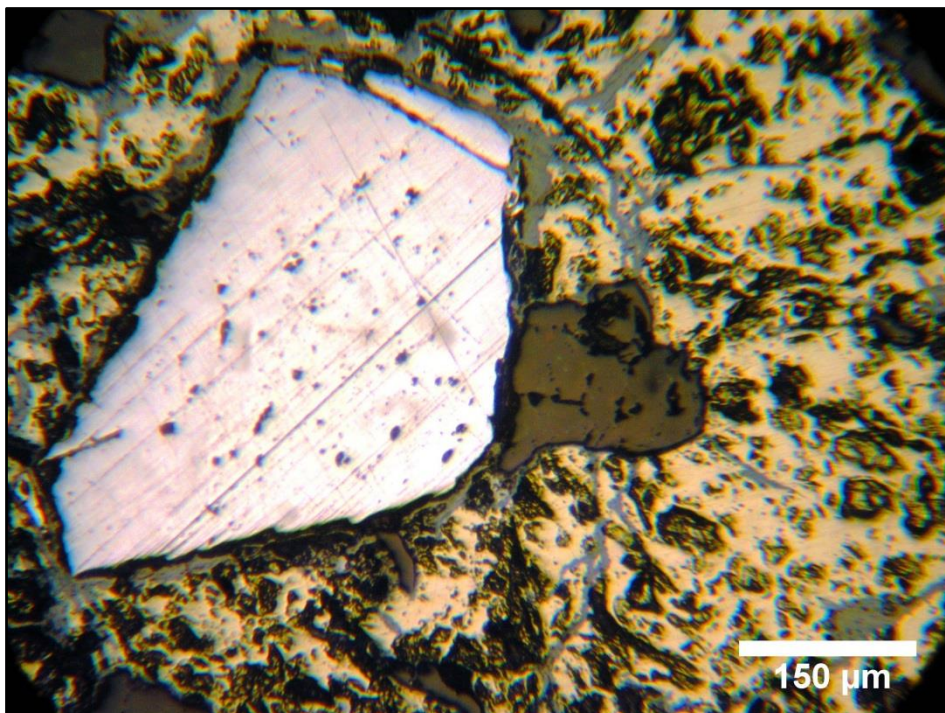
Slika 13. Rudna pojava slojnih karakteristika (stratabound).

Sukcesiju pojavljivanja rudnih minerala otkriva rudna mikroskopija. Prvi rudni mineral je pirit, sa subeuhedralnim formama potiskivan halkopiritom. Piritizacija okolne stijene praćena je intenzivnom silifikacijom. Pirit okružen duktilnim halkopiritom sačuvao je pravilne forme tijekom tektonizma koji je zahvatio cijeli stijenski kompleks tijekom

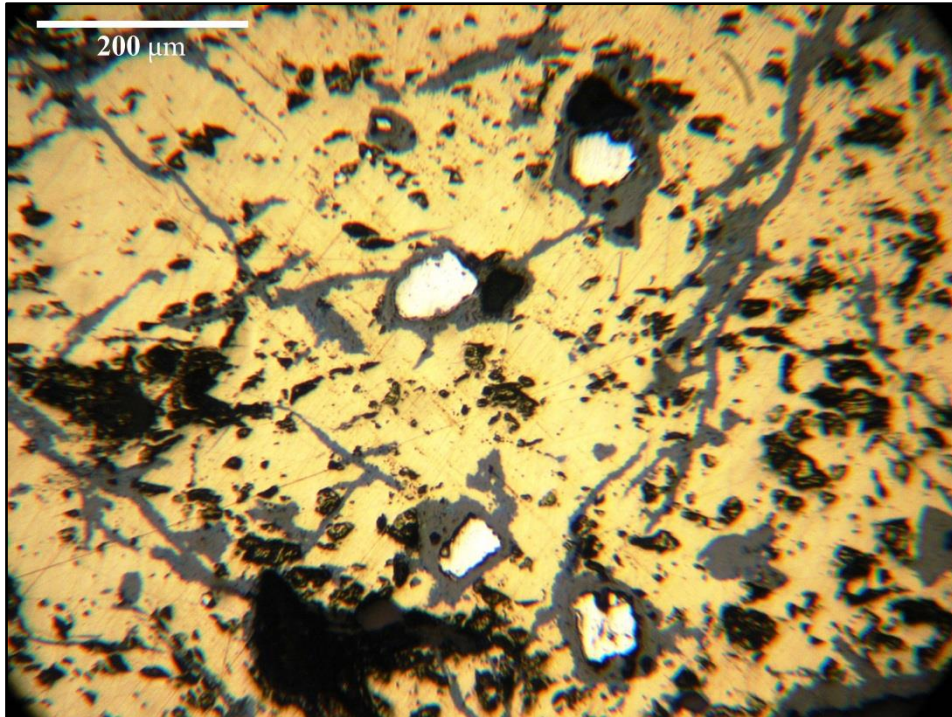
donje krede. Pirit u kvarcnoj paragenezi, naprotiv podvrgnut je kataklaziranju, a drobljeni fragmenti sačuvali su teksturu „slagalice“ (jig-saw-fit structure) (slika 14).



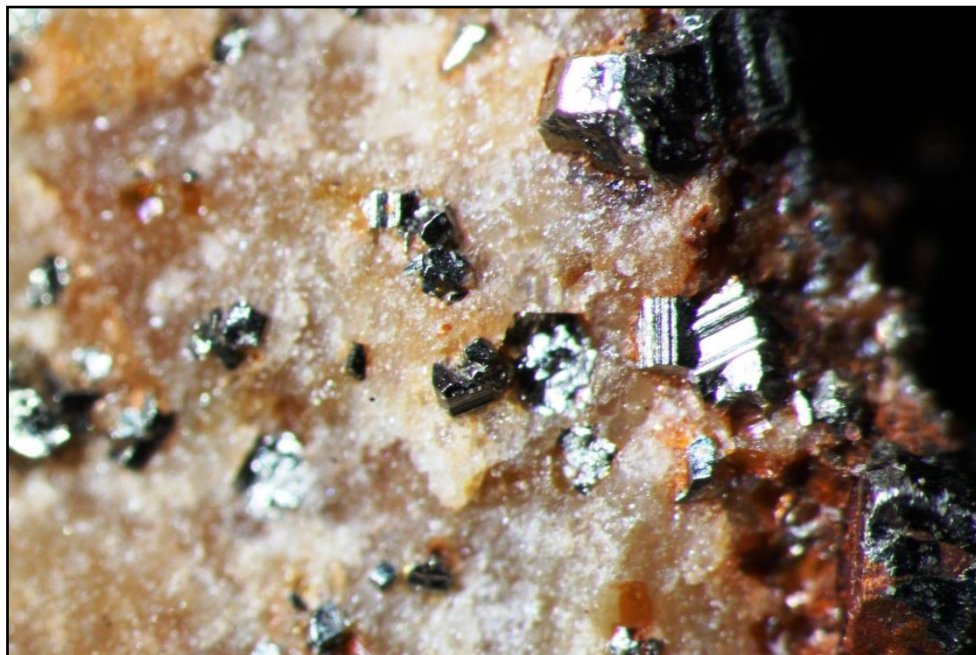
Slika 14. Kataklazirana zrna piritu u kvarcnom cementu. Milonitizacija je ostavila traga na izoliranim kvarcnim zrnima u obodnom dijelu rudnog tijela.



Slika 15. Pirit okružen bornitom rešetkaste građe, što upućuje na njegovo sekundarno podrijetlo. Mrežasta građa u kasnoj fazi oksidacije rude poslužila je za deposiciju kovelita i kuprita u provodnim kanalićima.



Slika 16. Zrna pirita akomodirana u duktilnom halkopiritu nisu pretrpjela milonitizaciju. Halkopirit je djelomično oksidiran duž pukotina u kojima se izlučio kuprit.



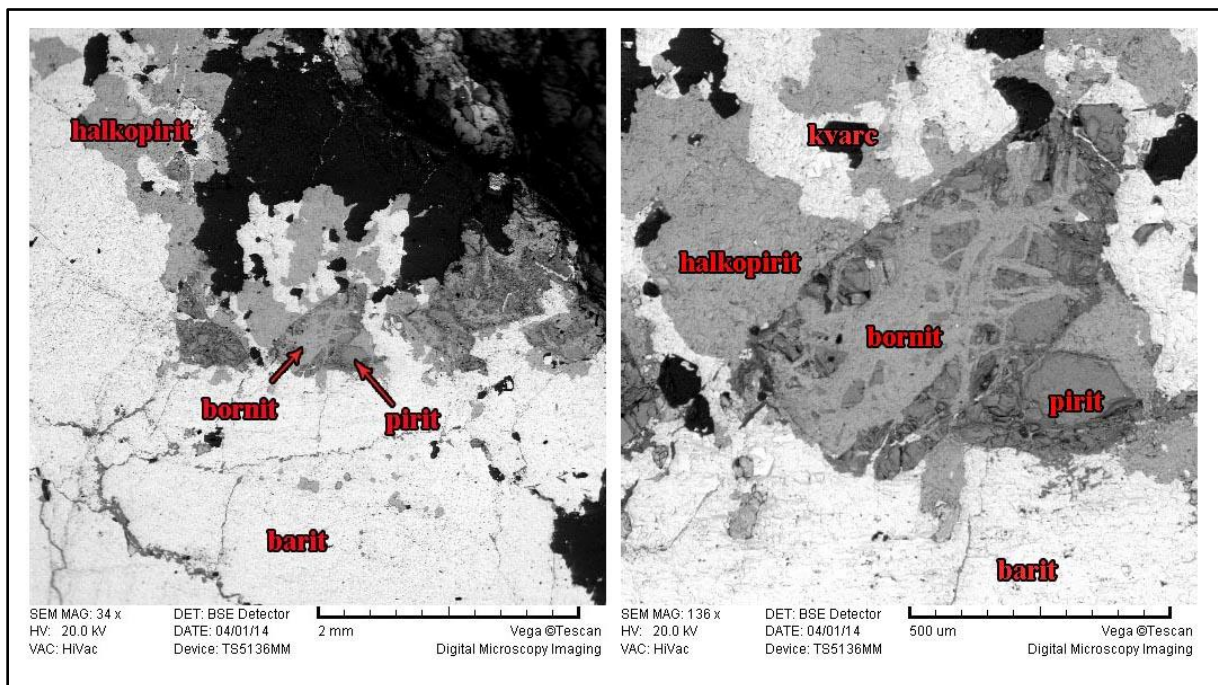
Slika 17. Piritizacija rubne zone rudnog tijela. Piritna zrna sa pravilnim kristalnim plohamama.

Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

XRD metodom određeni su jalovinski žilni minerali: barit, kvarc, kalcit, dolomit

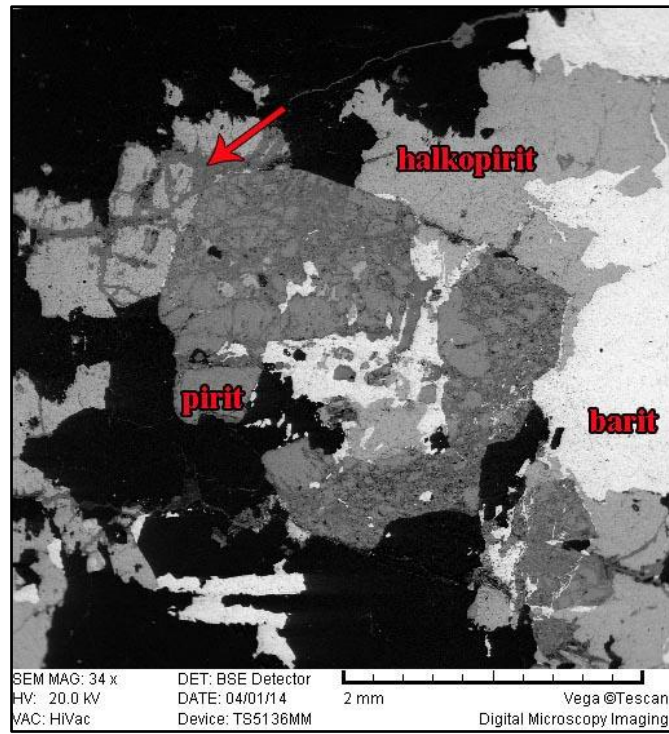
Elektronska mikroskopija

Elektronskom mikroskopijom (SEM) utvrđena je mineralna parageniza halkopirit-pirit-barit iz halkopiritno-piritne zone. Kao sekundarni mineral javlja se bornit, koji ispunjava pukotine u piritu (slika 18). Mrežasti način pojavljivanja bornita isključuje njegovo primarno podrijetlo. Na fotografijama je vidljivo da su unutar mineralizacije razvijena idiomorfna do hipidiomorfna zrna kvarca.



Slika 18. Slike rudnih uzoraka dobivene SEM-om.

Pukotine unutar halkopirita ispunjene su sekundarnim mineralima, nastalim oksidacijom primarne mineralizacije (slika 19).



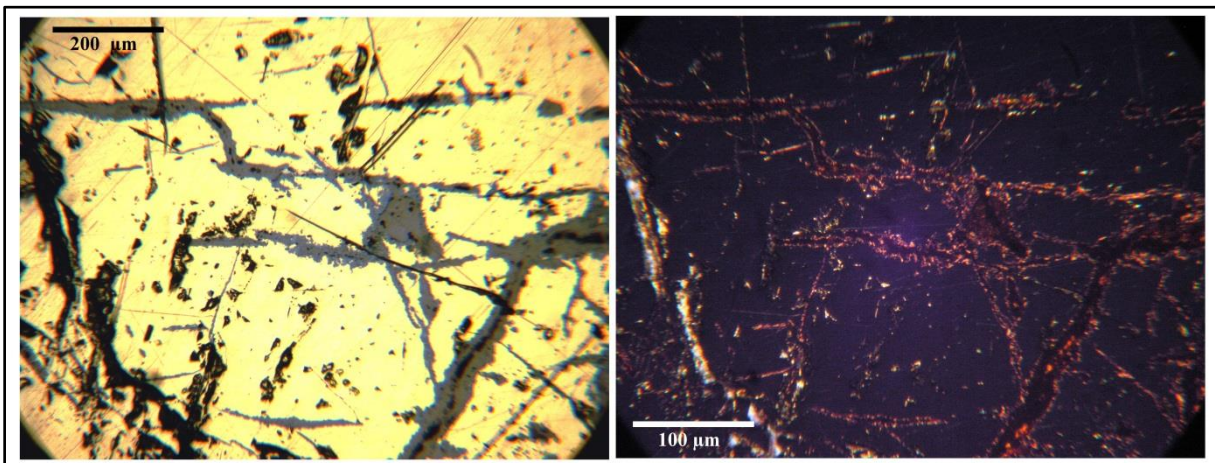
Slika 19. Slika rudnog uzorka dobivena SEM-om; strelica označava sekundarne minerale koji ispunjavaju pukotine u halkopiritu.

SEKUNDARNA MINERALIZACIJA

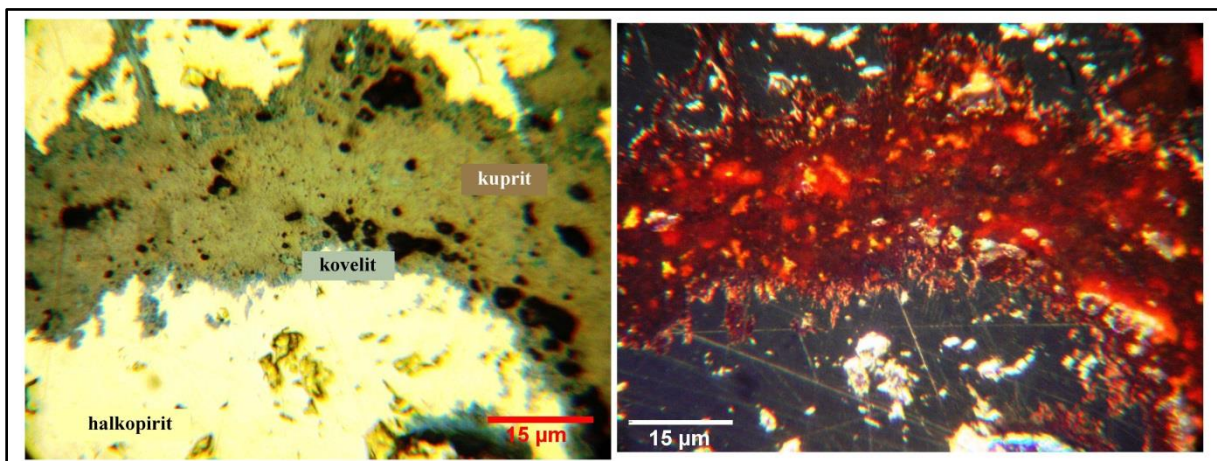
Rudna mikroskopija

Na temelju mineralnih asocijacija u rudonosnom sloju, možemo izdvojiti tri različite zone oksidacije:

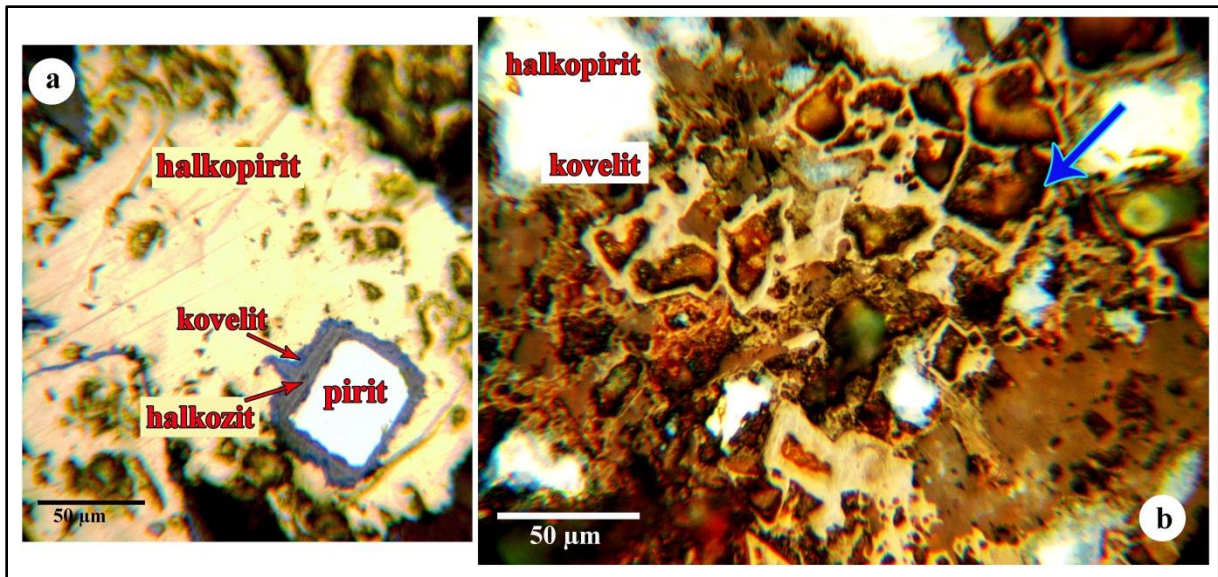
1) Zona blage oksidacije, gdje je vidljivo trošenje halkopirita. Pukotine u halkopiritu ispunjavaju kovelit i kuprit (slika 20, 21). Pojava kovelita je indikator oksidacije izazvane elektrokemijskom interakcijom halkopirita i pirita („galvanski članak halkopirit-pirit“) (slika 22). Halkopirit se u tom slučaju ponaša kao anoda, a pirit kao katoda. Dolazi do oksidacije halkopirita uz oslobađanje kationa Cu^{2+} , Fe^{2+} i sumpora S^0 . Zatim se uz pomoć sulfid-reducirajućih bakterija Fe^{2+} i S^0 oksidiraju u Fe^{3+} i H_2SO_4 , što smanjuje pH medija i dolazi do izluživanja bakra iz primarnih minerala te daljnjom oksidacijom nastaju bakarni oksidi i sulfati i eventualno hidroksi-karbonati u puferiranoj sredini uz prisustvo karbonata, u ovom slučaju dolomita.



Slika 20. Oksidacija halkopirita u kuprit i kovelit uzduž pukotinskog sustava

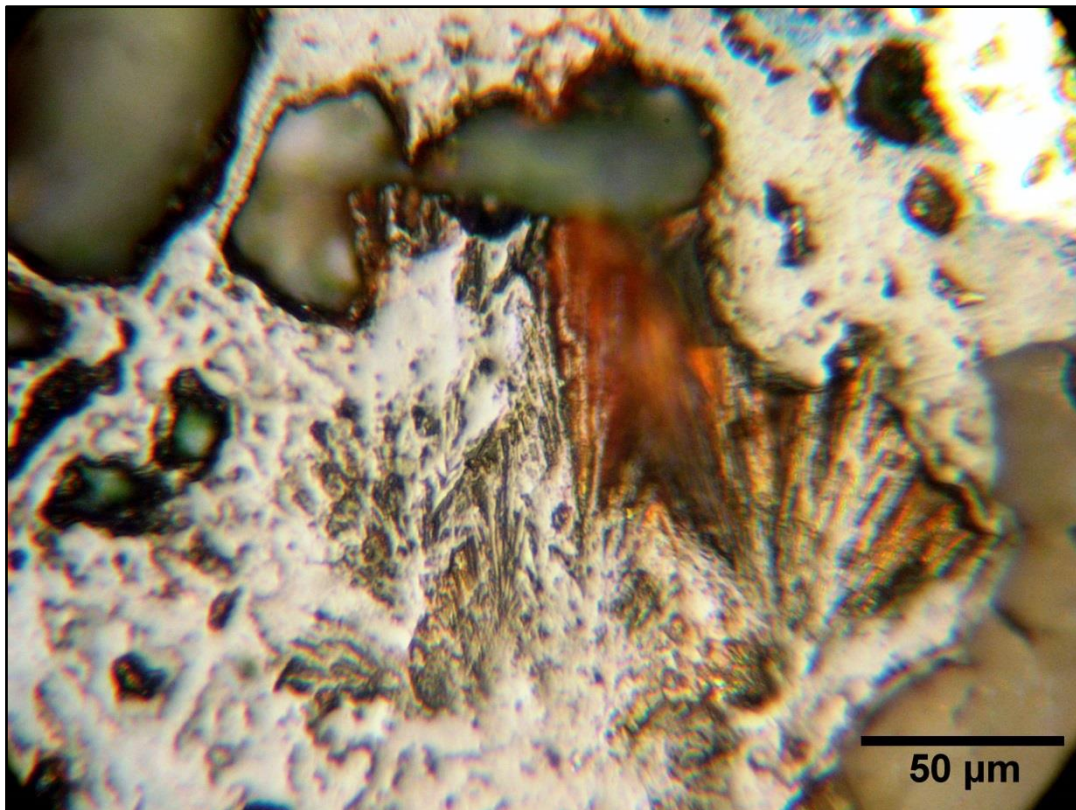


Slika 21. Detalj žilice ispunjene sekundarnim kupritom i kovelitom.



Slika 22. a) Korozivno djelovanje pirita na halkopirit, uz razvijanje kovelitno-halkozitne zone;
 b) Kupritno-getitni kalupi su relikv primarne piritsko-halkopiritske asocijacije, ispunjeni malahitom i azuritom i nastali u fazi intenzivne oksidacije.

- 2) Zona umjerene oksidacije, čiji su glavni predstavnici bornit, halkozit i kovelit. Vidljivo je napredovanje u oksidaciji halkopirita (slika 22a).
- 3) Zona intenzivne oksidacije je posljednja faza oksidacije. Prepoznaje se po pojavi kuprita i tenorita. Potpuno trošenje halkopirita je karakterizirano nastankom „halkopiritnog kalupa“ u čijoj su sredini azurit, malahit i limonit, a rubovi su izgrađeni od getita i kuprita (slika 22b).



Slika 23. Zona intenzivne oksidacije uz depoziciju igličastog minerala tenorita.



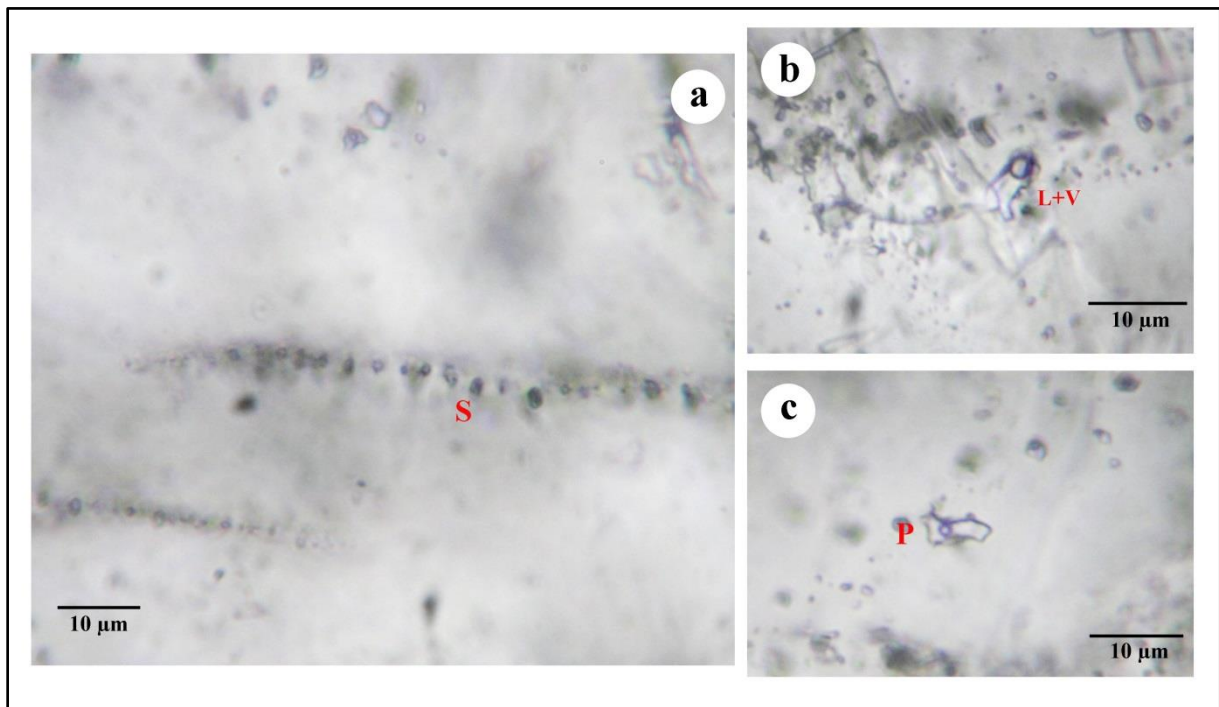
Slika 24. Malahit i azurit ispunjavaju šupljine izluženog halkopirita uz uvjete povišenog pH, zbog puferskog djelovanja dolomitne stijene domaćina.

Mikrotermometrija

KZ-barit

Barit sadrži jednofazne (L = tekuća faza) i dvofazne, primarne i sekundarne (L+V = tekuća i plinovita faza) inkluzije (slika 25).

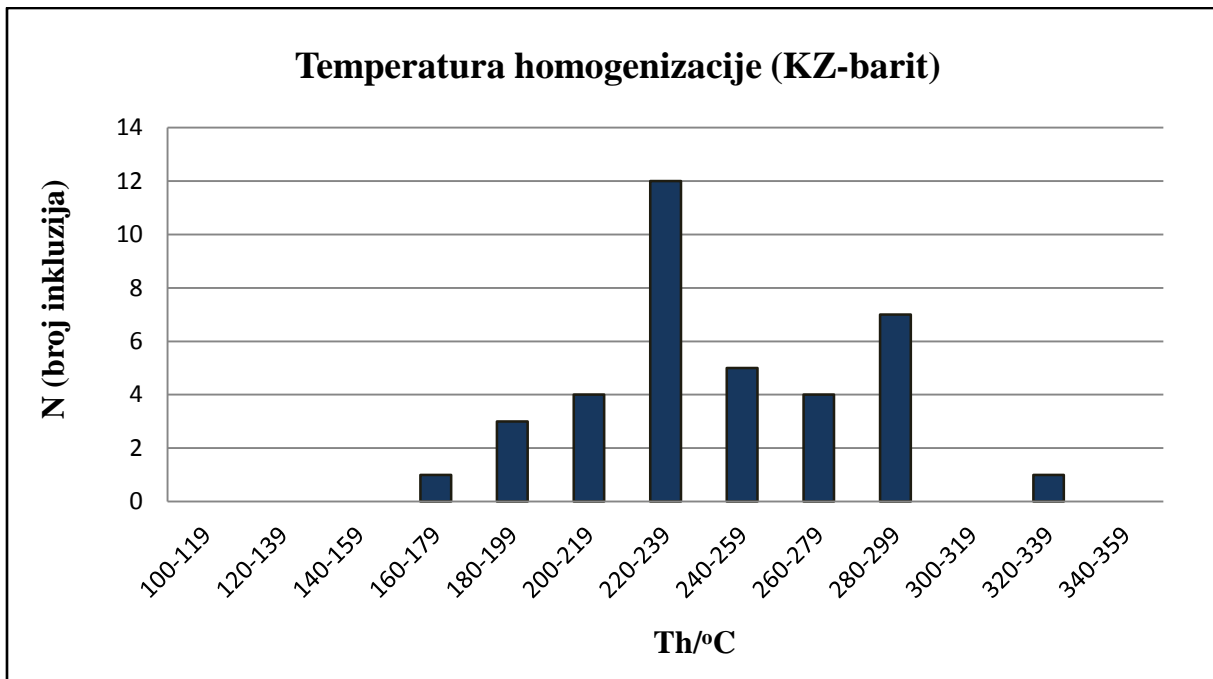
Primarne inkluzije se javljaju kao nakupine i najčešće su nepravilnog oblika ili pokazuju negativne kristalne forme. Veličina inkluzija je od 5 do 15 μm .



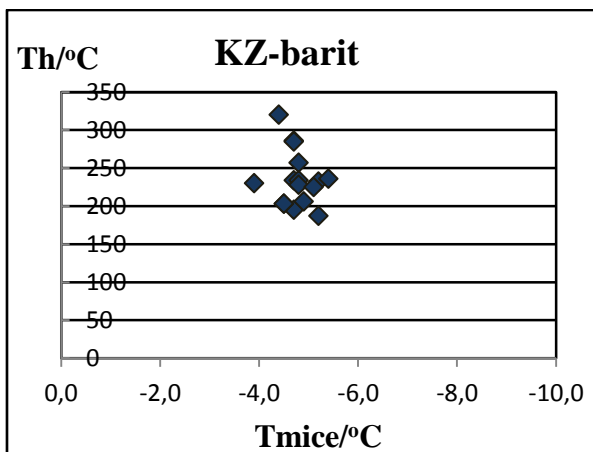
Slika 25. Mikroskopske fotografije fluidnih inkluzija iz barita; a) sekundarne inkluzije; b,c) primarne dvofazne (L+V) inkluzije.

Eutektička temperatura (T_e) varira u rasponu između $-28,8^\circ\text{C}$ i $-39,6^\circ\text{C}$, sa srednjom vrijednosti od $34,4^\circ\text{C}$, što bi moglo sugerirati na sustav $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$.

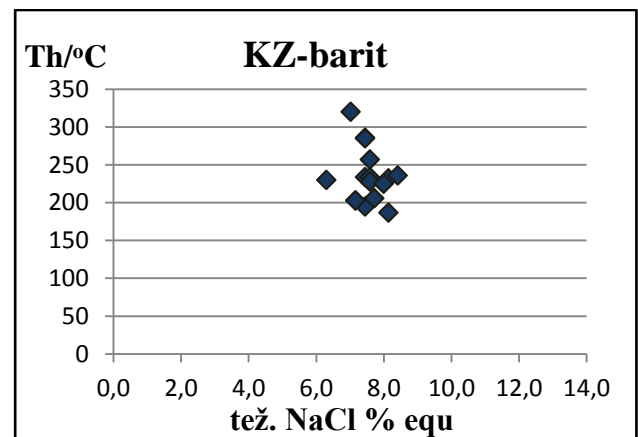
Do potpune homogenizacije inkluzija (T_h) u tekuću fazu, dolazi u širokom rasponu temperatura od 178°C do 320°C (slika 26). Do konačnog otapanje leda (T_{mice}) dolazi pri temperaturama od $-4,7^\circ\text{C}$ do $-5,4^\circ\text{C}$ (slika 27). Salinitet inkluzija, utvrđen na temelju temperatura konačnog otapanja leda, je u rasponu od 7,4 do 8,4 težinskih (tež.)% NaCl ekvivalenta (equ) (slika 28). Težinski postotak equ. NaCl je izračunat pomoću BULK software- a (BAKKER, 2003).



Slika 26. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije.



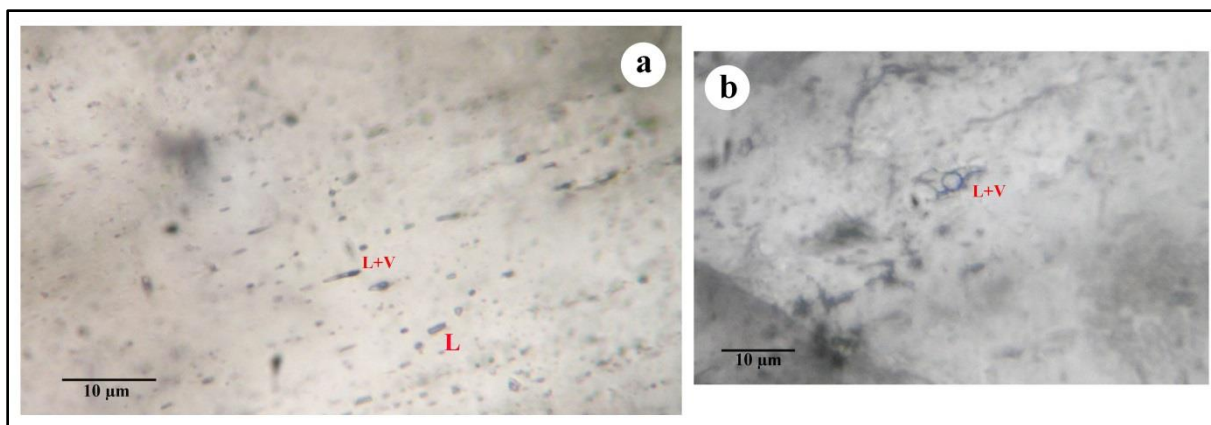
Slika 27. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije i temperature konačnog otapanja leda.



Slika 28. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije i težinskog postotka NaCl equ.

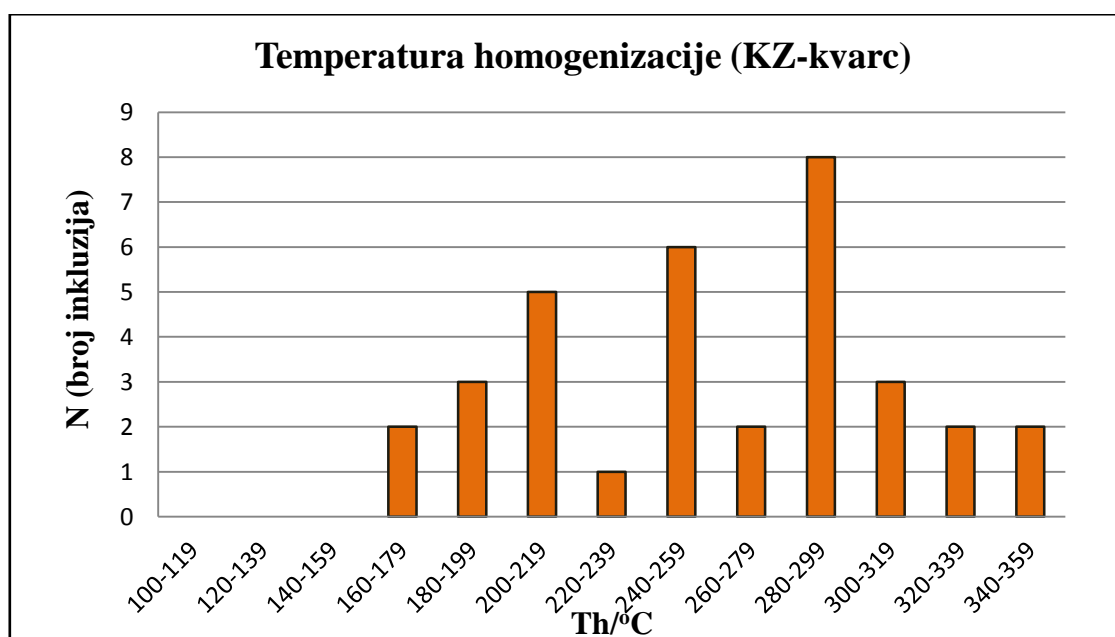
KZ-kvarc

Kvarc iz kvarcnih žila, koje presijecaju dolomit, sadrži jednofazne (L) i dvofazne, primarne i sekundarne (L+V) inkluzije (slika 29). Primarne inkluzije se javljaju kao nakupine ili pojedinačno. Veličina inkluzija je od 5 do 10 μm .

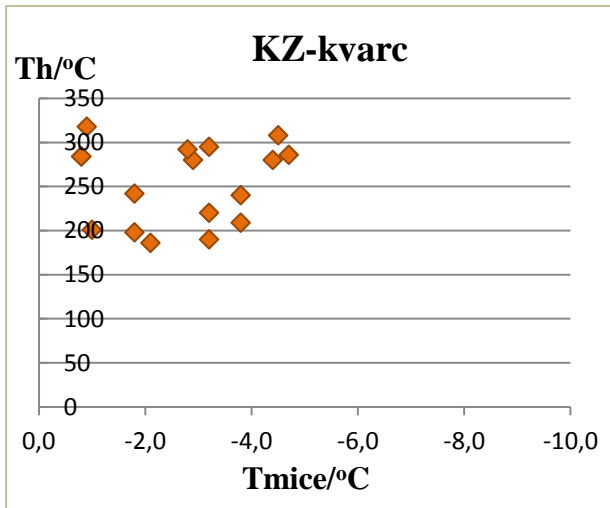


Slika 29. Mikroskopske fotografije fluidnih inkluzija iz kvarca; a) sekundarne L+V i L inkluzije; b) primarna L+V inkluzija.

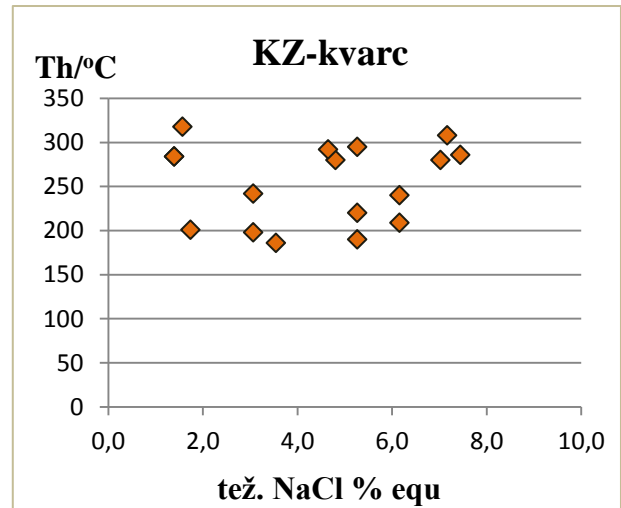
Eutektička temperatura (T_e) je izmjerena samo u dvije inkluzije ($-30,0^{\circ}\text{C}$ i $-31,1^{\circ}\text{C}$). Temperatura homogenizacije (T_h) u tekuću fazu mjerena je u rasponu od 161°C do 358°C (slika 30). Do konačnog otapanje leda (T_{mice}) dolazi pri temperaturama od $-0,8^{\circ}\text{C}$ do $-4,7^{\circ}\text{C}$ (slika 31). Salinitet inkluzija je u rasponu od 1,4 do 7,4 tež.% NaCl equ. (slika 32).



Slika 30. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije.



Slika 31. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije i temperature konačnog otapanja leda.

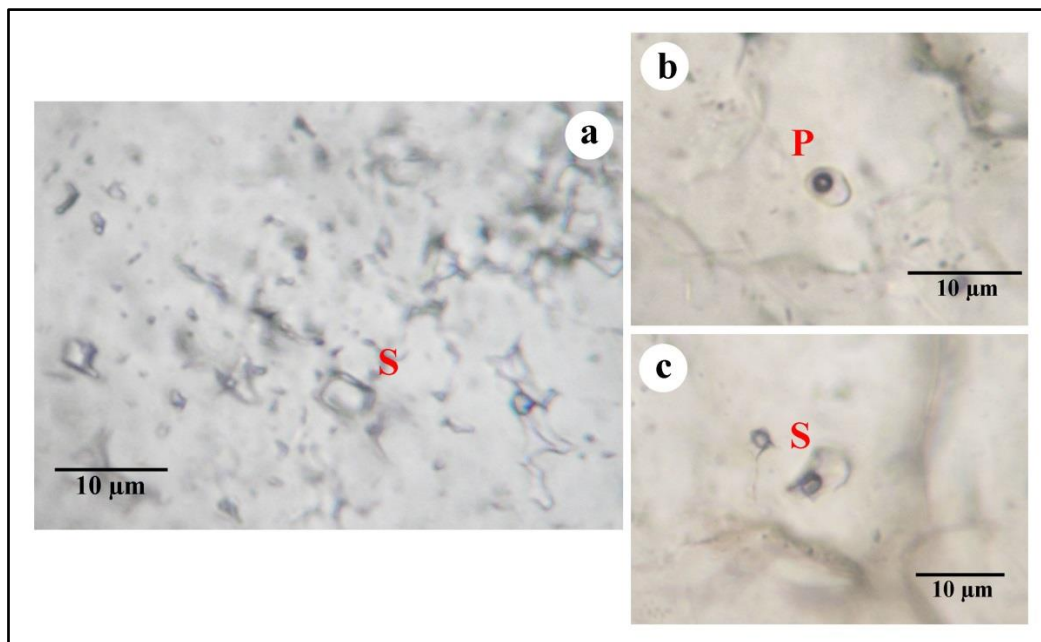


Slika 32. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije i težinskog postotka NaCl equ.

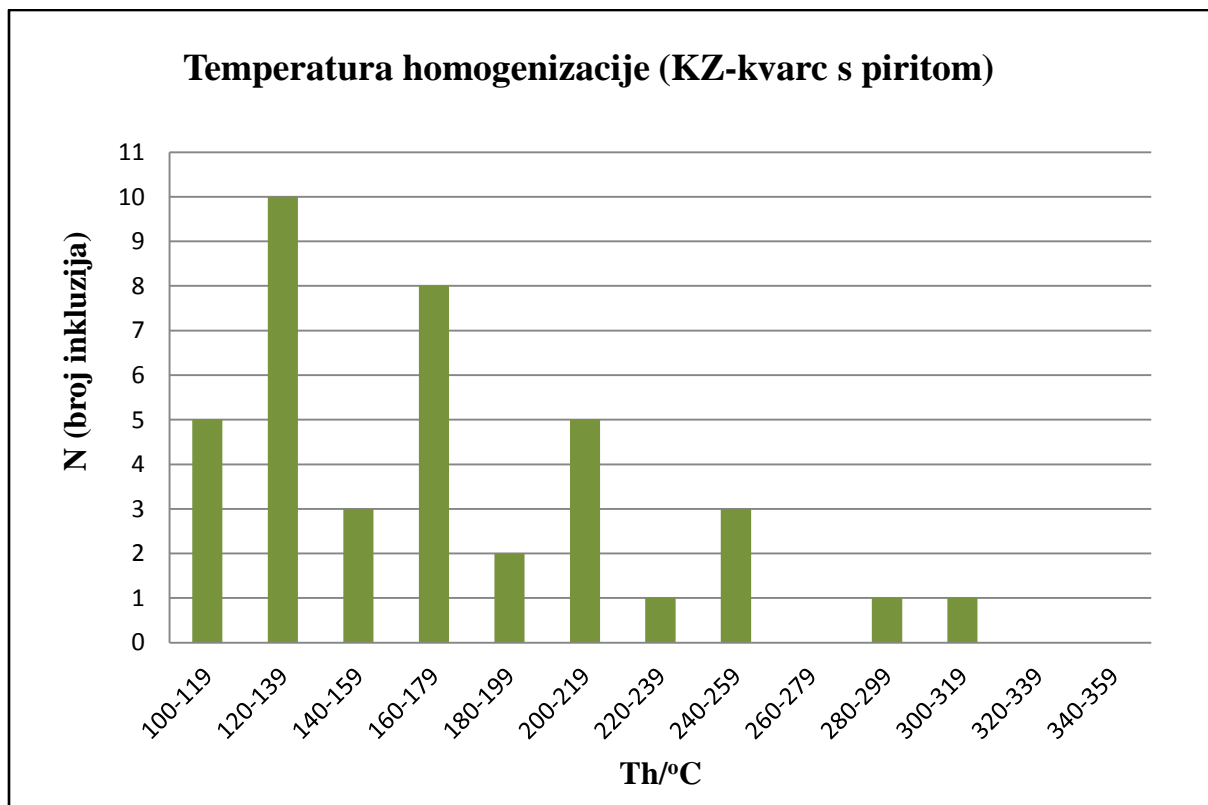
KZ-kvarc s piritom

Masivni kvarc iz piritne zone, sadrži jednofazne (L) i dvofazne primarne i sekundarne (L+V) inkluzije (slika 33). Primarne inkluzije se javljaju samostalno ili u nakupinama. Po obliku možemo razlikovati zaobljene i nepravilne inkluzije. Veličina varira od 5 do 10 μm .

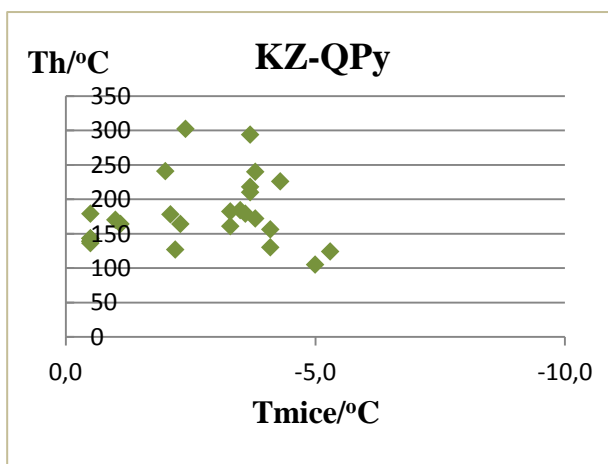
Raspon mjerenih temperatura homogenizacije (T_h) je između 100°C i 302°C (slika 34). Do konačnog otapanja leda (T_{mice}) dolazi pri temperaturama od -0,5°C do -5,3°C (slika 35). Salinitet inkluzija je između 0,9 i 8,3 tež.% NaCl equ. (slika 36).



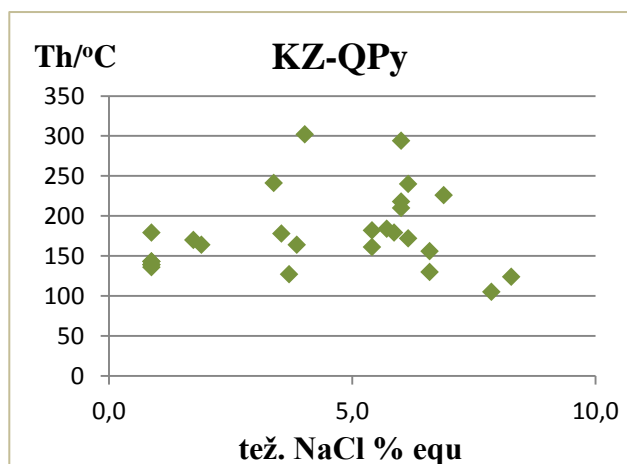
Slika 33. Mikroskopske fotografije fluidnih inkluzija iz masivnog kvarca iz piritne zone; a) sekundarne L i L+V inkluzije; b) primarna inkluzija; c) sekundarne L+V inkluzije.



Slika 34. Distribucija inkluzija prema temperaturi homogenizacije.

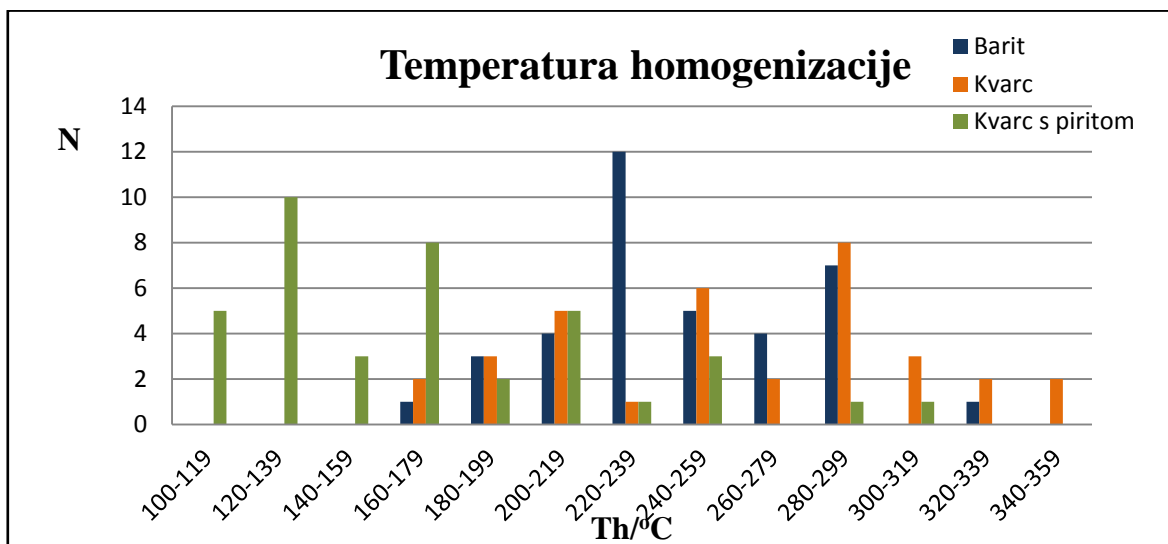


Slika 35. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije i temperature konačnog otapanja leda.



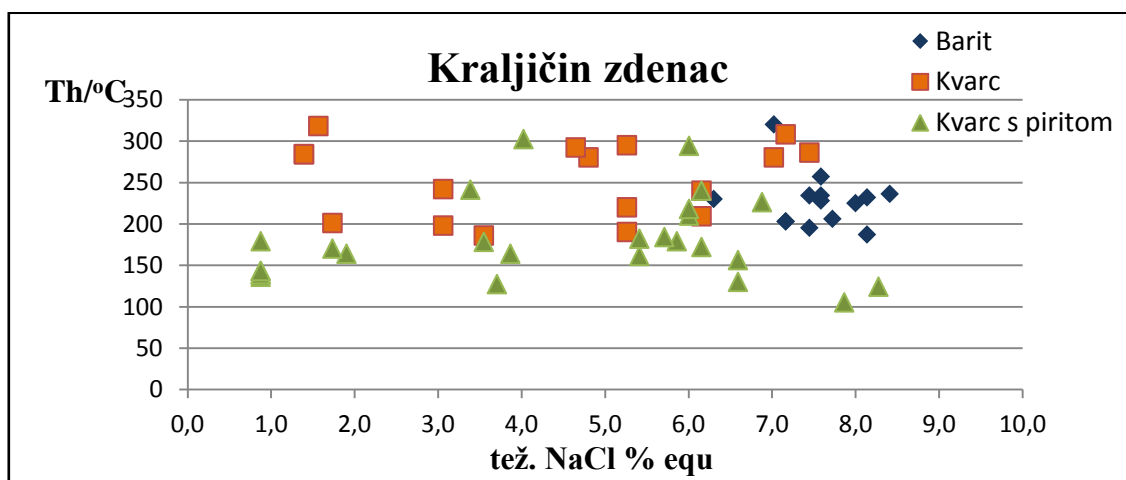
Slika 36. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije i težinskog postotka NaCl equ.

Temperature homogenizacije primarnih inkluzija iz minerala halkopiritno-piritne zone (barit i kvarc) kreće se u rasponu od 220 - 360 °C, dok sekundarne inkluzije iz tih uzoraka homogeniziraju pri nižim temperaturama (slika 37). Iz dijagrama je vidljivo i da fluidne inkluzije mjerene u kvarcu iz piritne zone, pokazuju niže temperature homogenizacije, slične sekundarnim inkluzijama iz halkopiritno-piritne zone i niže.

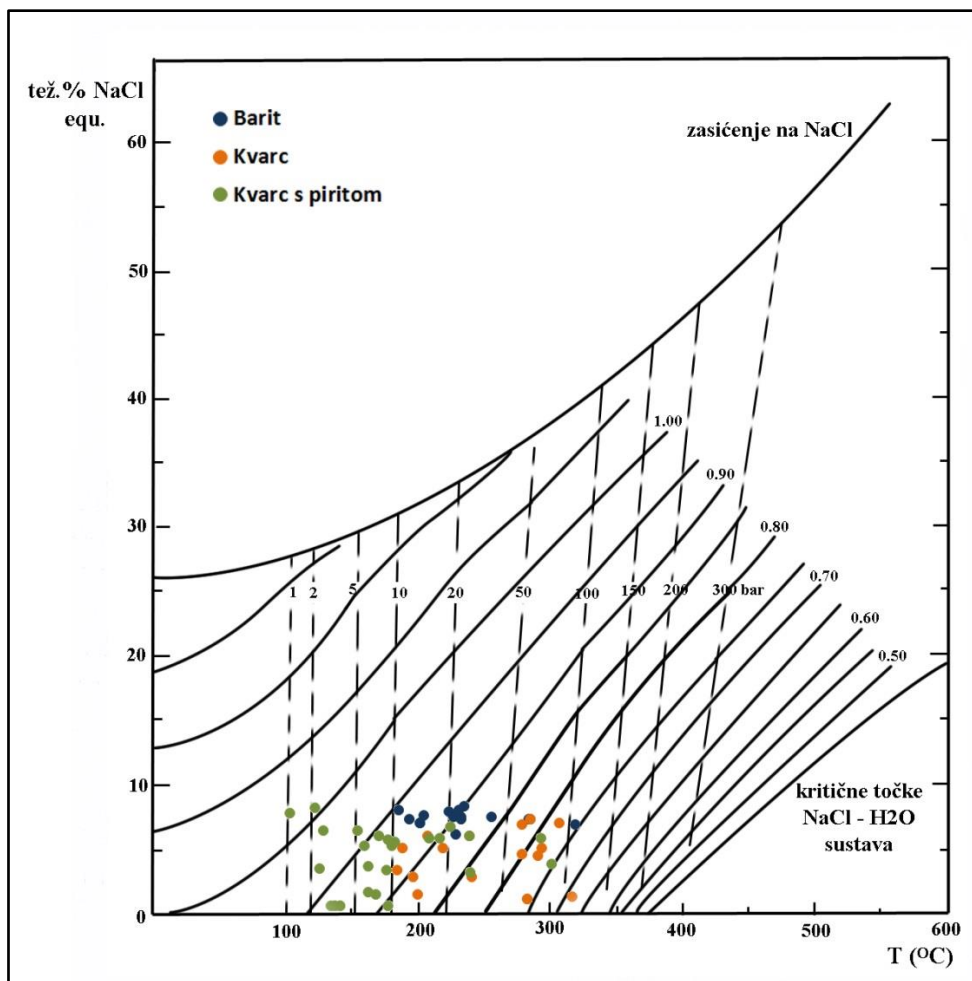


Slika 37. Grafički prikaz distribucije inkluzija prema temperaturi homogenizacije.

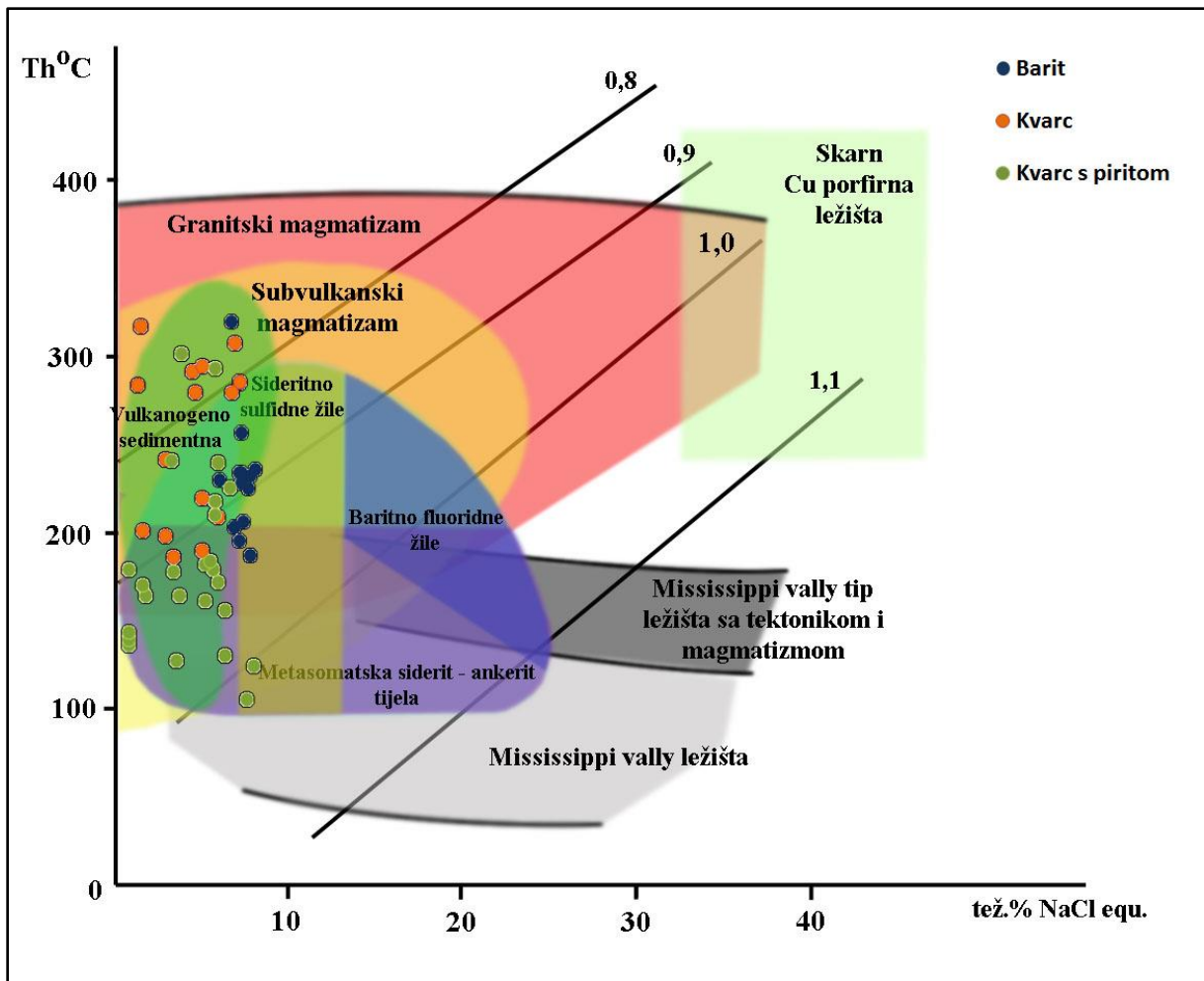
Mjerenja saliniteta inkluzija u mineralima kvarca daju raspršene rezultate, dok je kod barita jasno vidljivo da je fluid bio povišenog saliniteta od 6,3 do 8,4 težinskih postotaka equ. NaCl (slika 38).



Slika 38. Grafički prikaz odnosa temperature homogenizacije i težinskog postotka NaCl equ.



Slika 39. Grafički prikaz rezultata mjerenja fluidnih inkluzija na baritu, kvarcu i kvarcu s piritom, u ovisnosti salinitet-temperatura homogenizacije sa ortogonalnom projekcijom (L+V) elemenata na kojoj su ucrtane gustoće tekuće faze (g/cm^3) i odgovarajući pritisci parne faze (bar).



Slika 40. Dijagram na kojem je prikazano nekoliko karakterističnih grupa hidrotermalnih ležišta na temelju temperature homogenizacije i saliniteta (preuzeto i prilagođeno; Palinkaš, 1988).

5. RASPRAVA

Primarna mineralizacija

Primarna mineralizacija na izdanku kod Kraljičinog Zdenca ima slojne karakteristike (stratabound), u seriji parametamornih stijena. Rudni sloj je uložen između krovinskih metadolomita i silificiranih lapora u podini.

Slojni oblik bakarne mineralizacije kod Kraljičinog Zdenca debeo je približno 1 m. Sloj se sastoji od dvije vrste mineralizacije. U kontaktu s podinskim karbonatnim škrljavcem (protolapor) nalazi se silificirana zona isključivo s piritom. Sistem žilica izgrađen je od krupno kristalastog kvarcnog cementa. Žilice su ispunjene baroknim dolomitom, baritom i ferodolomitom i alteracionim filosilikatom. Žični kvarc sadrži primarne i sekundarne fluidne inkluzije (L+V) tipa.

Iznad pirijske zone javlja se halkopiritsko-pirijska zona, koja postupno prelazi u jalove dolomite. Sulfidna mineralizacija pokazuje hidrotermalne karakteristike. Središnji dio sloja poprima štokverknji karakter (sistem tankih žilica), koji postupno prijelazi u jalovi dolomit. Primarni rudni minerali su halkopirit, pirit, te bornit, zasad nejasnog podrijetla. Bornit ima karakteristike sekundarnog minerala, iz zone bakarnog obogaćenja. Jalovinski minerali su anhedralni kvarc, barit i karbonati.

Metamorfni događaji u donjoj kredi pripisuju se obdukciji oceanske ploče na elemente Unutrašnjih Dinarida i djelomično na karbonatnu platformu, u vrijeme uznapredovalog zatvaranja tetijskog oceana (Tomljenović, 2000; Belak i dr., 1995).

Dinamski metamorfizam vulkanogeno-sedimentne serije, južne strane Medvednice, niskog je i srednjeg stupnja metamorfizma, u facijesu zelenih škrljavaca (greenschist). Dolomit kao metadolomit poprimio je homeoblastičnu teksturu a protolapor nematoblastičnu.

Pirijska zrna su anhedralna, jako kataklazirana, s fragmentima cementiranim sekundarnim bakarnim mineralima. Kruti kvarcni cement i kruti pirit pretrpjeli su milonitizaciju, i razvili porfiroklastičnu strukturu. U slučaju kad halkopirit poikilitski uklapa zrna pirita, zbog velike razlike u tvrdoći, mekani halkopirit-kruti pirit, pirit ostaje sačuvan od drobljenja.

Analiza fluidnih inkluzija obuhvatila je kvarc i barit iz centralne rudne zone, te kvarc iz zone intenzivne silifikacije. Temperaturna raspodjela u rudnom tijelu, izmjerena temperaturom homogenizacije T_h , ukazuje na logičan temperaturni profil, toplija centralna zona-hladniji rub. Temperature T_h se kreću od 100 do 340°C. Salinitet

varira u području od vrlo niskog, oko 1% do 9% NaCl ekvivalenata. Barit smješten u samom središtu rudnog tijela ima najujednačeniji salinitet dok je onaj u kvarcu, u središtu i rubnoj zoni varijabilan, vjerojatno pod utjecajem hladnije meteorske vode. Diskriminativni dijagram salinitet-temperatura homogenizacije uspoređuje rudnu pojavu na Kraljičinom Zdencu sa sličnim rudnim ležištima u paleozoiku, u Trgovskoj Gori, Petrovoj Gori, Samoborskoj Gori i Ljubiji. Svakako se može zaključiti da je bitno različit od Pb-Zn rudnog ležišta Sv. Jakob, u neposrednoj blizini, na vrhu Medvednice (Palinkaš, 2013, osobna komunikacija).

Sekundarna mineralizacija

Primarna mineralizacija pretrpjela je nekoliko stupnjeva oksidacije, koje su dovele do nepotpunog razvoja kore trošenja. Razlike u lokalnim uvjetima, kao regionalna kontrola procesa, uključujući geološku strukturu, stijenu domaćina, hidrogeološki režim, itd. uvjetuju veliku raznolikost u izgledu kora trošenja i njihovoj unutrašnjoj građi. Uvjeti procesa trošenja u sloju debljine 1 m, bili su nepovoljni za razvoj standardne zonalnosti koja se susreće u potpuno razvijenim korama trošenja na velikim rudnim ležištima. Standardna zonalnost uključuje: zonu izluživanja (limonitska kora, željezni šešir, kolokvijalni naziv za zonu limonitizacije na masivnim sulfidima), oksidiranu zonu, i zonu obogaćenja primarne mineralizacije (cementaciona zona) iznad rudnog tijela (protora), (Sillitoe, 2005). U izdanku rude kod Kraljičinog Zdenca nedostaje zona obogaćenja (cementaciona zona), uz sumnju da li je ikad i postojala. U sumnju dovodi prisutnost čelično sjajnog halkozita, a odsutnost čađavog halkozita, (steely and sooty chalcocite, prema Sillitoe, 2005). Dok je prvi karakterističan za procese oksidacije iznad zone obogaćenja, drugi je tipičan za cementacionu zonu.

Rudni izdanak sadrži tri asocijacije minerala, karakteristične za oksidacione procese u kori trošenja: 1) zona blage oksidacije s halkopiritom i piritom u početnoj fazi oksidacije u bornit i kovelit, 2) umjereno oksidirana zona s kovelitom i halkozitom, i 3) intenzivno oksidirana zona koja sadrži bakarne okside, kuprit i tenorit, te samородni bakar, malahit, azurit i getit. U istu zone možemo svrstati i zonu potpune limonitizaciju.

1) Zona blage oksidacije; Halkopirit, (CuFeS_2) je glavni bakarni mineral u primarnoj rudi. Halkopirit se oksidira i troši uzduž pukotina i granica zrna, a produkti oksidacije ispunjavaju sistem isprepletenih žilica. Oksidacija halkopirita započinje prevlačenjem s $\text{FeO}(\text{OH})$ filmom, koji razvija cijeli spektar boja, tamno žutu, ljubičasto-žutu,

ljubičastu, narandžasto-ružičastu, i tamno sivu boju (Sikka i dr., 1991). Trošenje u žilici započinje kovelitom (CuS), kojeg slijedi kuprit (CuO), ali kuprit može biti isključivo jedini u nekim žilicama.

Kovelit u sistemu fraktura označava početnu oksidaciju koju izaziva galvanski članak halkopirit-pirit. Galvanska interakcija između provodljivih i poluprovodljivih sulfida u direktnom električnom kontaktu, od pirita čini katodu, a od halkopirita anodu. Rezultat je korozija halkopirita, uz oslobađanje Cu (II) , Fe (II) , i S^0 . Fe(II) i S^0 uz pomoć acidofilnih bakterija oksidiraju se u Fe(III) i H_2SO_4 . To izrazito podiže kiselost i luženje bakra iz primarnih minerala, kao i redoks potencijal, pa se korozija nastavlja uz razvoj bakarnih oksida, i sulfata. Kuprit u žilici je nastavak oksidacije, koju smo pripisali drugom, umjereno oksidativnom stupnju trošenja primarnih minerala. Bornit, Cu_5FeS_4 , može biti primarni rudni mineral, ali također produkt oksidacije halkopirita. Sistem isprepletućih žilica kovelita u bornitu (anastomozna tekstura) govori o oksidaciji bornita, ali ne rješava problem primarnosti i sekundarnosti u njegovoj genezi.

2) Zona umjerene oksidacije; Bakarni sulfidi i bakarno-željezni sulfidi su inicijalni produkti oksidacije hipogenih i sekundarnih sulfida iz zone obogaćenja (cementacione zone). Glavni predstavnici ove grupe su bornit, halkozit, (Cu_2S) i kovelit, (CuS). Kovelit predvodi u oksidaciji halkopirita. Kovelit u frakturnom sistemu označuje početnu oksidaciju halkopirita u kontaktu s piritom, a halkozit ga slijedi. Nakon kovelita, koji se razvija na halkopiritu, vide se tragovi halkozita i posljednja faza oksidacije kuprit, koji već pripada trećem, intenzivnom stupnju oksidacije .

3) Zona intenzivne oksidacije; Intenzivna oksidacija prepoznaje se po pojavi bakarnih oksida kuprita i tenorita (Cu_2O). Potpunu sukcesiju oksidacije pratimo od kovelita i halkozita iz faze 2) do kuprita i tenorita, u fazi 3), do malahita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) i azurita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) te završno do getita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Malahit i azurit nalaze se u kalupima nakon potpunog izluživanja halkopirita, u komoricama sa pregradama od kruprita.

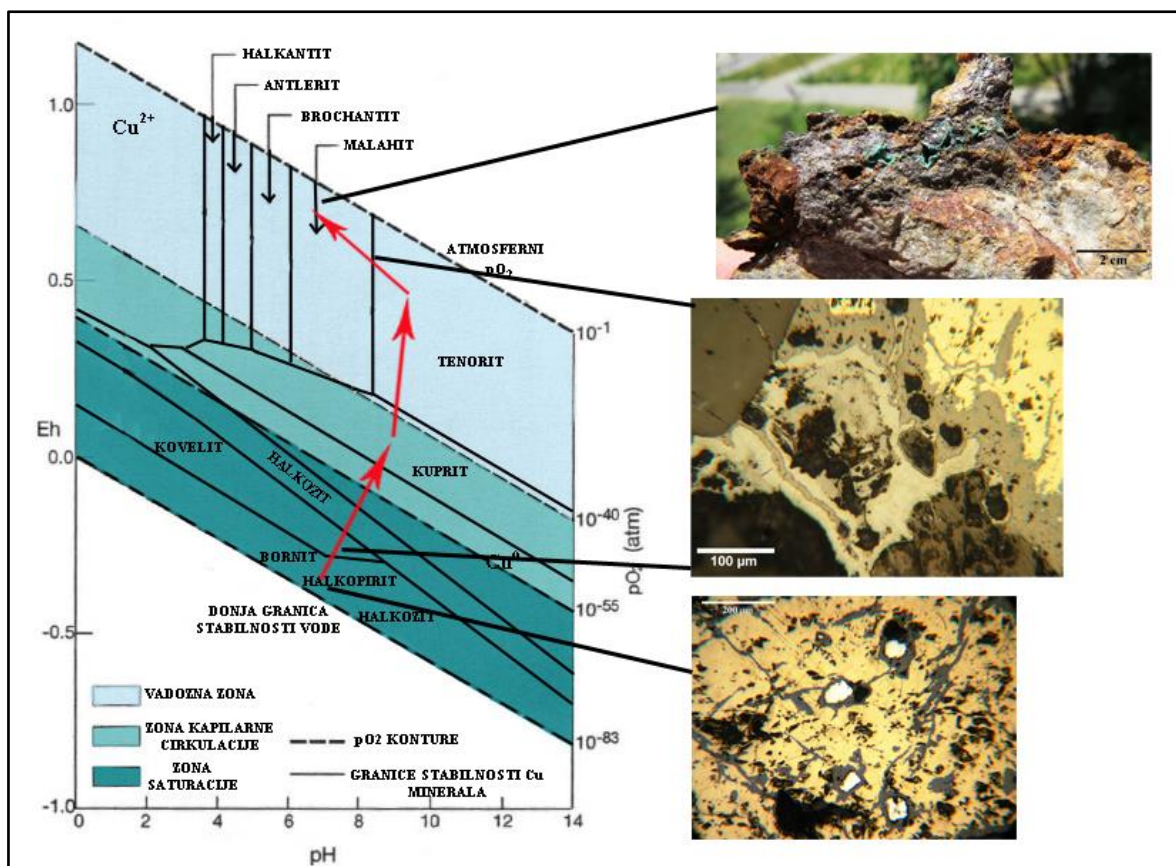
Azurit i malahit

Na Eh-pH dijagramu stabilnosti pojedinih vrsta bakarnih minerala, stupnjevi oksidacije prate se iz niskih vrijednosti Eh, prema visokim za hidroksi-bakarne karbonate. Prisutnost azurita i malahita ukazuje također na povišeni pH u posljednjem stupnju oksidacije. Za stabilnost bakarnih hidroksi-karbonata odgovorna

je također koncentracija karbonatnog iona, CO_3^{2-} . Koncentraciju karbonatnog iona kontroliraju dva moguća čimbenika. Dolomit u krovini neutralizira kiselinu stvorenu oksidacijom sulfida, naročito piritu, te puferskim djelovanjem održava konstantno visoku vrijednost, totalne sume karbonatnih vrsta, ΣCO_3^{2-} . Druga mogućnost je konstantna vrijednost parcijalnog pritiska $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ atm, što odgovara vrijednosti parcijalnog pritiska ugljičnog dioksida u atmosferi. Koji od ova dva faktora je ključni ovisi o trenutnom i prošlom režimu podzemnih voda. Položaj vodnog lica zavisi o klimatskim uvjetima, količini oborina, ili o dubini usijecanja doline pokrajnog potoka Medveščaka. Dubina usijecanja pak zavisi o brzini erozije i brzini uzdizanja kompleksa Medvednice.

Pojava mineralizacije bakra s procesima površinskog trošenja također pruža mogućnost interpretacije paleoklimatskih promjena, temi posebno aktualnoj u modernoj znanosti.

Stabilnost pojedinih bakarnih vrsta o fugacitetu kisika (Eh) i pH sredine, zorno je prikazan na Eh-pH dijagramu (slika 41).



Slika 41. Eh-pH dijagram koji pokazuje polja stabilnosti Cu sulfida i oksida u sustavu Cu-S- H_2O (rektificirano po novim termodinamskim podacima prema Sillitoe 2005); crvenim strelicama je označen stupnjevit niz nastanka minerala oksidacijom primarne mineralizacije.



Slika 42. Pravilno razvijeni kristali malahita u kaverni, izluženog halkopirita.

Dodatak

Geokemijske osnove

Kemijska termodinamika je neizbježan alat u modernoj geokemiji pri interpretaciji složenih prirodnih sustava. Između različitih termodinamskih dijagrama stabilnosti, Eh-pH su se pokazali kao najupotrebljiviji u opisu mineral-otopina u sredinama blizu površine zemlje. Njihova točnost uvelike zavisi o konzistentnosti vrijednosti standardne slobodne energije. Problem je da je vrlo teško ocjeniti njihovu pouzdanost. Eh-pH diagram konstruiran za ovo istraživanje je rektifikacija postojećih, temeljen na raspoloživim termodinamskim podacima.

(Garrels, 1954; Garrels and Christ, 1965; Sikka et al., 1991, Sato, 1992).

Osnovne relacije:

Polu-čelijska reakcija

$$Eh = E^{\circ} + RT/nF \times \ln Q \quad (1)$$

Eh = Elektro kemijski potencijal (V)

R = Plinska konstanta (0.008136 KJ/deg); T = Apsolutna temperatura 298.15 °K

F = Faradayev konstanta (96.485 KJ V⁻¹ mol⁻¹); n = Broj elektrona u reakciji

E^o = Standardni elektrokemijski potencijal (V);

$$Eh = E^{\circ} + 0.05916/n \times \log Q \quad (2)$$

$$\Delta G^{\circ}_r = \sum \Delta G^{\circ}_f \text{ produkti} - \sum \Delta G^{\circ}_f \text{ reaktanti} \quad (3)$$

ΔG°_r = Standardna slobodna energija reakcije; ΔG°_f = Standardna slobodna energija stvaranja

$$\Delta G^{\circ}_r = - RT \ln K; \quad \Delta G^{\circ}_r \text{ (kJ)} = - 5.707 \log K \quad (4)$$

$$E^{\circ} = \Delta G^{\circ}_r / nF$$

Tablica 1. Standardne slobodne energije stvaranje kod 25°C korištene u proračunu.

Species	ΔG_{f298} (KJ/mol)	Izvor
Cu^+	+50,0	Wagman et al. (1982)
Cu^{2+}	+65,1	Wagman et al. (1982)
CuO_2^{2-}	-181,2	Wagman et al. (1982)
Fe^{2+}	-90	Tremaine and LeBlanc (1980)
Fe^{3+}	-16,7	Tremaine and LeBlanc (1980)
HSO_4^-	-756	Duby (1977)
SO_4^{2-}	-744	Cox et al. (1989)
H_2S	-27,9	Duby (1977)
HS^-	+12,05	Duby (1977)
S^{2-}	+85,8	Wagman et al. (1982)
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-237,2	Cox et al. (1989)
OH^-	-157,3	Cox et al. (1989)
HCO_3^-	-586	Cox et al. (1989)
CO_3^{2-}	-527	Cox et al. (1989)
Cu_2O	-147,8	Chase et al. (1985)
CuO	-128,3	Chase et al. (1985)
Cu_2S	-89,2	Ferrante and LeBlanc (1980)
CuS	-55,3	Ferrante and LeBlanc (1980)
FeS_2	-160,25	Chuanxian et al. (1985)
Fe_3O_4	-1012,7	Hemingway (1990)
Fe_2O_3	-744,4	Hemingway (1990)
CuFeS_2	-195,1	Robie et al. (1994)
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$	-890,2	Kiseleva et al. (1992)
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	-1391,4	Kiseleva et al. (1992)

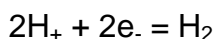
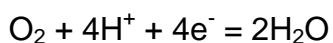
Geneza sekundarnih minerala bakra

Geneza sekundarnih minerala bakra u tri stupnja, blagom, umjerenom i intenzivnom objašnjava se alteracijom i otapanjem halkopirita (Sikka et al., 1991). Ishodno halkopirit se razgrađuje uz kontrolu pirit koji je partner u galvanskom paru.

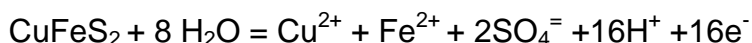
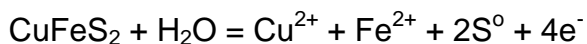
Galvanska interakcija

Galvanska interakcija se javlja kad su provodni i poluprovodni minerali u međusobnom kontaktu (slika 43., Hiskey and Wadsworth, 1981). Mineral sa višim osnovnim potencijalom djeluje kao katoda, a partner kao anoda. Osnovni potencijal zavisi o pH otopine i pO_2 (Abramov, 1965; Abramov et al., 1975). Pirit ima najviši osnovni potencijal (0,424 V) kod pH6,6 između svih sulfida. Kada dođe u kontakt sa sulfidima nižeg osnovnog potencijala, pirit djeluje kao katoda te je zaštićen od korozije za razliku od partnera. Par pirit-halkopirit povećava koroziju halkopirita za faktor 2 do 12 (Sveshnikov and Ryss, 1964; Mehta and Murr, 1983). Elektron otpušten iz halkopirita putuje po površini do piritnog zrna gdje se kisik reducira i formira se voda; elementarni sumpor zajedno s Fe (II) i Cu kationima se oslobađaju na površini halkopirita. Sinergija Fe- i S- oksidirajućih bakterija, acidofilnih i aerobnih, pomaže oksidaciju S i Fe(II) u H_2SO_4 i Fe(III) (Hackl 1997, McIntosh et al., 1997, Nordstrom and Alpers, 1999). Gubitak elektrona čini halkopirit spužvastim i mekanim. Kao rezultat slijedi totalna destrukcija u prah.

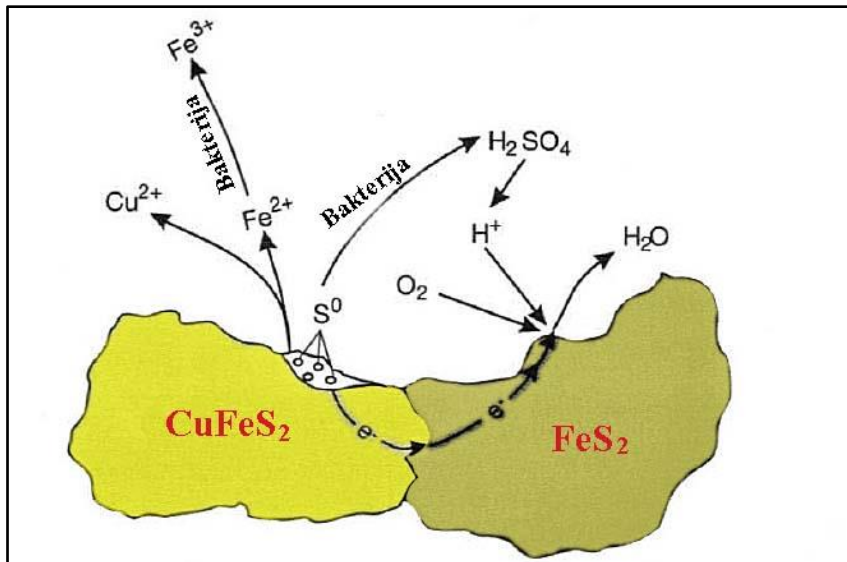
Katodna reakcija:



Anodna reakcija:



Bakterije kataliziraju reakciju oksidacije. *Thiobacillus ferrooxidans* povećava brzinu reakcije konverzije fero sulfata u feri sulfat pet do šest redova veličine (Nordstorm, 1982). Željezni hidroksid formira film od $FeO(OH)$ na halkopiritu.



Slika 43. Shematski prikaz galvanskog članka halkopirit-pirit (preuzeto i prilagođeno; Sillitoe 2005).

6. ZAKLJUČCI

Slojni oblik bakarne mineralizacije kod Kraljičinog zdenca, debljine približno 1 metar, sastoji se od silificirane zone isključivo s piritom i halkopiritsko-piritske zone koja postupno prijelazi u jalove dolomite. Sulfidna mineralizacija pokazuje hidrotermalne karakteristike. Primarni rudni minerali su halkopirit i pirit. Jalovinski minerali su anhidralni kvarc, karbonati i barit.

Analiza fluidnih inkluzija mjerenih na mineralima kvarca i barita iz halkopiritno-piritne zone ukazuje na rudonosni visokotemperaturni hidrotermalni fluida, visokog saliniteta. Do homogenizacije primarnih inkluzija dolazi u raponu od 220 – 360 °C, sa srednjom vrijednosti od 283 °C u kvarcu i 247 °C u baritu, a sekundarne inkluzije homogeniziraju na nižim temperaturama.

Prema diskriminantnom dijagramu salinitet-temperatura homogenizacije, može se zaključiti da pojava bakarne mineralizacije kod Kraljičinog zdenca ima karakteristike hidrotermalno-metasomatskih ležišta na području Trgovske gore, Petrove gore i Ljubije.

Oksidacija primarnih minerala odvija se iznad vodnog lica kao elektrokemijski proces pod utjecajem sulfid oksidirajućih, acidofilnih bakterija. Uglavnom kiseli uvjeti pogoduju izluživanju bakra, koji se prenosi naniže u reduktivnu sredinu, ispod vodnog lica, gdje se odvija njegovo obogaćenje nazvano cementacija. Obogaćenje je u biti abiotska kation-izmjenjujuća reakcija, u kojoj bakar zamjenjuje elektronegativniji metal.

Prisutnost azurita i malahita ukazuje na povišeni pH u posljednjem stupnju oksidacije. Za stabilnost bakarnih hidroksi-karbonata odgovorna je i koncentracija karbonatnog iona. Koncentraciju karbonatnog iona kontrolira dolomit u krovini rudne pojave koji neutralizira kiselinu stvorenu oksidacijom sulfida, pogotovo pirita.

Druga mogućnost je konstantna vrijednost parcijalnog pritiska CO₂ u atmosferi. Koji od ova dva faktora je ključni ovisi o trenutnom i prošlom režimu podzemnih voda.

Položaj vodnog lica zavisi o klimatski uvjetima, količini oborina ili o dubini usijecanja doline pokrajnog potoka Medveščaka.

Pojava mineralizacije bakra s procesima površinskih procesa trošenje također pruža mogućnost interpretacije paleoklimatskih promjena.

7. ZAHVALE

Zahvaljujem:

Prof, Dr. sc. Ladislavu palinkašu, redovitom profesoru i mentoru na pomoći, savjetima i vremenu utrošenom za izradu ovog rada.

Prof. Dr. sc. Vladimiru Bermanecu, redovitom profesoru na pomoći i analizi uzoraka pomoću SEM-a.

Izv. Prof. Dr. sc. Blanki Cvetko Tešović, na pomoći u prepoznavanju i određivanju mikrofosilnog sadržaja u uzorcima.

8. POPIS LITERATURE

Abramov, A.A. (1965): Effect of Ph on the conditions of the pyrite surface. *Cvetnaja metalurgija*, 6(12), 33-36.

Abramov, A.A., Abdokhin, U.M., Dzugkoeva, E.M., Korzhova, R.V., Safin, Kh.Sh. (1975): Surface conditions of minerals under flotation. *Cvetnaja metalurgija*, 16(3). 92-96.

Bakker, R. J. (2003): Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, 194, 3-23.

Belak, M., Pamić, J., Kolar-Jurkovšek, T., Pécskay, Z. & Karan, D. (1995a) : Alpinski regionalnometamorfni kompleks Medvednice (sjeverozapadna Hrvatska). U: Zbornik radova 1. Hrvatskog geološkog kongresa (ur.: Vlahović, I., Velić, I. & Šparica, M.). Institut geoloških istraživanja. 67-70, Zagreb.

Belak, M., Jamičić, D. & Crnko, J. (1995b) : Niskometamorfne stijene zelenih ortoškrijavaca i paraškrijavaca na cesti Runolist – Željezničar. U: *Geološki vodič Medvednice* (ur.: Šikić, K.). Institut geoloških istraživanja Zagreb, INA-Industrija nafte d.d., Naftaplin Zagreb. 104-107.

Belak, M. & Tibljaš, D. (1998) : Discovery of Blueschist in the Medvednica Mountain (Northern Croatia) and their significance for the interpretation of the geotectonic evolution of the area. *Geologia Croatica*. Vol. 51/1, 27-32, Zagreb.

Đurđanović, Ž. (1973) : O paleozoiku i trijasu Medvednice (Zagrebačke gore) i područja Dvora na Uni na temelju konodonata. *Geološki vjesnik*. Vol. 25, 29-45, Zagreb.

Crnjaković, M. (1979) : Sedimentacija transgresivnog senona na južnim padinama Medvednice. *Geološki vjesnik*. Vol. 32, 81-95, Zagreb.

Crnjaković, M. (1981) : Mastrihtski fliš jugozapadnog dijela Medvednice. *Geološki vjesnik*. Vol. 34, 47-61, Zagreb.

Čepelak, M., Malnar, H., Zagorščak, D., Zebec, V. (1986): Mineraloški vodić po Medvednici. Mineraloško-petrografski muzej, str.52, Zagreb.

Garrels, R.M. (1954): Mineral species as function of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulfide ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.5., pp.153-168.

Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965): *Solution, Minerals and Equilibria*. Jones and Barlett Publishers, Boston, p. 450.

Gorjanović-Kramberger, D. (1908) : Geologijska prijedlogna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb (Zona 22, col. XIV). Nakl. Kralj. zemalj. vlade, Odjel unutarnjih poslova, Zagreb. 1-75.

Hackl, R.P. (1997): Commercial application of bacteria-mineral interactions: Mineralogical Association of Canada Short Course, v.25, 143-167.

Hiskey, J.B. and Wasworth, M.E. (1981): Electrochemical processes in the leaching of metal sulfides and oxides. In: Kuhn, M.C. (Ed.), *Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems*, Soc. A.I.M.E., pp. 304-325.

Judik, K. (2007) : Very low-grade metamorphic evolution of Mt.Medvednica (Croatia), comparing with the metamorphism affected Paleozoic and Mesozoic formations in NE Hungary (in Hungarian). Unpublished PhD Thesis, Eötvös Loránd University, Budapest, 197 pp.

Judik, K., Árkai, P., Tibljaš, D., Balen, D., Tomljenović, B., Horváth, P., Dobosi, G. & Pamić, J. (2004) : Diagenesis and low-temperature metamorphism of Mt.Medvednica, Croatia: mineral assemblages and phyllosilicate characteristics. *Acta Geologica Hungarica*. Vol. 49, 207-221, Budapest.

Judik, K., Balogh, K., Tibljaš, D. & Árkai, P. (2006) : New age data on the low-temperature regional metamorphism of Mt.Medvednica (Croatia). *Acta Geologica Hungarica*. Vol. 47, 151-176, Budapest.

- Judik, K., Rantitsch, G., Rainer, T.M., Árkai, P. & Tomljenović, B. (2008) : Alpine metamorphism of organic matter in metasedimentary rocks in Mt. Medvednica (Croatia). *Swiss Journal of Geosciences*. Vol. 101, 605-616, Basel.
- Korolija, B., Fuček, L., Oštrić, N. & Velić, I. (1995) : Gornjotrijaski i senonski sedimenti kod Donjeg Orešja. U: *Geološki vodič Medvednice* (ur.: Šikić, K.). Institut geoloških istraživanja Zagreb, INA-Industrija nafte d.d., Naftaplin Zagreb. 173-179.
- Marinčić, S., Šparica, M., Benić, J. & Korolija, B. (1995) : Sedimenti senona u dolini Mikulić potoka. U: *Geološki vodič Medvednice* (ur.: Šikić, K.). Institut geoloških istraživanja Zagreb, INA-Industrija nafte d.d., Naftaplin Zagreb. 73-76.
- McIntosh, J.M., Silver, M. and Groat, L.A. (1997): Bacteria and the breakdown of sulfide minerals: *Mineralogical Association of Canada Short Course*, v.25, p.63-92.
- Mehta, A.P. and Murr, L.E. (1983): Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. *Hydrometallurgy*, 9, 235-236.
- Nordstrom, D.K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Soil Science Soc. Am. SPL.*, v. 10, pp. 37-56.
- Nordstrom, D.K. and Alpers, C.N. (1999): Geochemistry of mine waters. *Reviews in Economic Geology*, v.6A, p. 133-160.
- Mutić, R. & Dimitrović, R. (1991) : Accessory glaucophane in Miocene deposits of Hrvatsko zagorje, Samoborska gora, Medvednica and Dilj gora (Croatia). *Geološki vjesnik*. Vol. 44, 89, 119, Zagreb.
- Nedêla-Devidé, D. (1951-53) : Globotruncana occurrences in Medvednica, Zrinska gora and Budva surroundings. *Geološki vjesnik*. Vol. 5-7, 299-315, Zagreb.
- Palinkaš, L. (1988): Geokemijske karakteristike paleozojskih metalogenetskih terena: Samoborske gore, Gorskog Kotara, Like, Korduna i Banije. *Diplomski rad*, Sveučilište u Zagrebu, str. 108.
- Pamić, J. (1984) : Triassic magmatism of the Dinarides. *Tectonophysics*. Vol. 109, 273-307, Amsterdam.

Pamić, J. (1985/86) : Osnovne petrološko-geokemijske karakteristike ortogrinšitnih stijena Zagrebačke gore u Hrvatskoj. *Geologija*. Vol. 28/29, 239-254.

Pamić, J. & Tomljenović, B. (1998) : Basic geological data from the Croatian part of the Zagorje-Mid-Transdanubian zone. *Acta Geologica Hungarica*. Vol. 41/4, 389-400, Budapest

Pamić, J. (1985/86) : Osnovne petrološko-geokemijske karakteristike ortogrinšitnih stijena Zagrebačke gore u Hrvatskoj. *Geologija*. Vol. 28/29, 239-254.

Pavelić, D., Sarkotić-Šlat, M., Belak, M. & Jerinić, G. (1995) : Senonski crveni slojevi. U: *Geološki vodič Medvednice* (ur.: Šikić, K.). Institut geoloških istraživanja Zagreb, INA-Industrija nafte d.d., Naftaplin Zagreb. 76-77.

Sato, M. (1992): Persistancy-field Ah-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, pp. 3133-3156.

Sikka, D.B., Petruk, W., Nehru, C.E., Zhang, Z. (1991): Geochemistry of secondary minerals from Proterozoic porphyry copper deposit, Malanjkhand, India. *Ore Geology Reviews*, 6, 257-290.

Sikka, D.B., Petruk, W., Nehru, C.E., Zhang, Z. (1991): Geochemistry of secondary minerals from Proterozoic porphyry copper deposit, Malanjkhand, India. *Ore Geology Reviews*, 6, 257-290.

Sillitoe, R.H. (2005): Supergene Oxidized and Enriched Porphyry Copper and Related Deposits. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, pp. 723-768.

Sremac, J. & Mihajlović-Pavlović, M. (1983): Graptoliti Medvednice (Zagrebačke gore). *Rad JAZU*, 404, Zagreb.

Sveshnikov, G.B. and Ryss, Yu.S. (1964): Electrochemical processes in sulfide deposits and their geochemical significans. *Geochemistry International*, 2. 198-204.

Tomljenović, B. (1995) : Stratigrafski i tektonski položaj sedimentnog kompleksa s bazičnim magmatskim stijenama na sjeverozapadnim padinama Medvednice. Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu. 63 pp, Zagreb.

Tomljenović, B. (2002) : Strukturne značajke Medvednice i Samoborskog gorja. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, str.298 , Zagreb.

Šikić, K. (1995) : Geološki vodič Medvednice. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, str.199. Zagreb.

9. SAŽETAK

Bakarna rudna pojava kod Kraljičinog zdenca, Medvednica

Danijela Šmajgl

U blizini Kraljičinog zdenca na južnom dijelu Medvednice, zabilježena je pojava bakarne mineralizacije u metakarbonatima. U kontaktu s podinskom stijenom, uškrljenim laporom, nalazi se zona sa kvarcom i piritom. Analiza fluidnih inkluzija ukazuje na niskotemperaturni fluid niskog saliniteta. Temperature homogenizacije mjerene u inkluzijama iz kvarca, pokazuju raspon od 100 – 302 °C, sa srednjom vrijednosti od 170 °C.

Uz primarnu rudnu mineralizaciju je vezana halkopiritno-piritna zona, koja sadrži primarne minerale halkopirit, pirit i barit. U ovoj zoni su prisutni i sekundarni minerali nastali oksidacijom primarne mineralizacije. Unutar ove zone možemo izdvojiti tri različite zone oksidacije: 1) zona blage oksidacije, gdje je vidljivo trošenje halkopirita, a pukotine u halkopiritu ispunjavaju kovelit i kuprit; 2) zona umjerene oksidacije, čiji su glavni predstavnici bornit, halkozit i kovelit; 3) zona intenzivne oksidacije koja je posljednja faza oksidacije. Analiza fluidnih inkluzija mjerenih na mineralima kvarca i barita iz halkopiritno-piritne zone ukazuje na prisutnost visokotemperaturnog hidrotermalnog fluida, visokog saliniteta. Do homogenizacije primarnih inkluzija dolazi u raponu od 220 – 360 °C, sa srednjom vrijednosti od 283 °C u kvarcu i 247 °C u baritu, a sekundarne inkluzije homogeniziraju na nižim temperaturama.

Ključne riječi: Kraljičin zdenac, bakarna mineralizacija, oksidacija, rudni minerali, fluidne inkluzije.

10. SUMMARY

The occurrence of copper ore in Kraljičin zdenac, Medvednica

Danijela Šmajgl

The occurrence of copper mineralization was recorded in the metacarbonates, near Kraljičin zdenac in the southern part of Medvednica. Ore layer is inserted between the hangingwall that consists of metacarbonates and footwall that consists of schistose marl layer.

In contact with the footwall rock, there is a zone with quartz and pyrite. The analysis of fluid inclusions indicates the low-temperature fluid of low salinity. Homogenization temperature measured in the inclusions in quartz shows the range of 100-302°C, with the mean of 170°C.

Chalcopyrite - pyrite zone is related to primary ore mineralization. It contains primary minerals chalcopyrite, pyrite and barite and secondary minerals which are formed by the oxidation of primary mineralization. Within this zone, we can distinguish three different oxidation zones: 1) mild oxidation stage; primary ore containing chalcopyrite and pyrite, and bornite mildly oxidized into covellite; 2) moderate oxidation stage; moderately oxidized ore containing chalcocite, covellite, and copper oxides, and native copper; 3) intensive oxidation stage; intensely oxidized ore containing azurite, malachite and goethite. The analysis of fluid inclusions measured in minerals of quartz and barite from chalcopyrite - pyrite zone indicates the presence of high-temperature and high salinity fluid. Homogenization of primary inclusions comes in range 220-360 °C, with the mean of 283 °C in quartz and 247 °C in barite, secondary inclusions homogenize at lower temperatures.

Key words: Kraljičin zdenac, copper mineralization, oxidation, ore minerals, fluid inclusions.