

Arsenopirit iz rudnih ležišta Šumadijsko-kopaoničke oblasti: paregeneza, sastav i produkti oksidacije

Ivana N. Jelić



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Arsenopirit iz rudnih ležišta Šumadijsko-kopaoničke oblasti: paregeneza, sastav i produkti oksidacije | Ivana N. Jelić | | 2023
| |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0008203>

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Ivana N. Jelić

**ARSENOPIRIT IZ RUDNIH LEŽIŠTA
ŠUMADIJSKO-KOPAONIČKE OBLASTI:
PARAGENEZA, SASTAV I PRODUKTI
OKSIDACIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Ivana N. Jelić

**ARSENOPYRITE FROM THE ORE DEPOSITS
OF ŠUMADIJA-KOPAONIK ZONE:
PARAGENESIS, COMPOSITION AND
PRODUCTS OF OXIDATION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Mentor:

dr Aleksandar Pačevski, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet;
uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

Komisija za odbranu doktorske disertacije:

dr Aleksandar Kremenović, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet; uža naučna oblast: Kristalografija

dr Jovica Stojanović, naučni savetnik, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina; uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

Datum odbrane _____

ZAHVALNOST

Zahvalnost dugujem prvenstveno Univerzitetu u Beogradu i Rudarsko-geološkom fakultetu koji mi je omogućio realizaciju ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Janezu Zavašniku za nesebičnu pomoć oko TEM analize i interpretacije podataka i pomoći u vezi publikovanja rada, kao i dr Marini Lazarov na LA-ICP-MS analizi uzoraka i tumačenju rezultata.

Veoma se zahvaljujem profesoru Aleksandru Kremenoviću na analizi uzoraka i dobijanju neophodnih podataka vezanih za strukturu arsenopirita, kao i na svim sugestijama vezanim za oblast kristalohemije arsenopirita. Takođe, posebno se zahvaljujem docentu Predragu Vuliću (1973 – 2020) na XRPD analizi, koji više nije među nama.

Veoma sam zahvalna profesorki Suzani Erić na pomoći pri determinisanju produkata oksidacije i sugestijama vezanim za oblast genetske mineralogije.

Zahvaljujem se članovima Laboratorije za SEM i članovima laboratorije za kristalografiju, Univerziteta u Beogradu, Rudarsko-geološkog fakulteta za mogućnost dobijanja potrebnih analitičkih podataka.

Zahvaljujem se dr Jovici Stojanoviću na sugestijama i pomoći tokom pisanja ove teze.

Zahvalnost dugujem docentu Aleni Zdravković na svesrdnoj pomoći u toku procesa izrade ove disertacije kao i sugestijama vezanim za oblast produkata oksidacije arsenopirita.

Zahvaljujem se docentu Maji Milošević na sugestijama i korisnim savetima vezanim za pisanu formu doktorske disertacije.

Izuzetno se zahvaljujem mentoru, profesoru Aleksandru Pačevskom na nesebičnoj pomoći, strpljenju i snažnoj podršci tokom rada na doktorskim studijama.

Najviše se zahvaljujem svojoj porodici za podršku, strpljenje i razumevanje koje sam imala od početka izrade doktorske disertacije do njene finalne forme.

SAŽETAK

Arsenopirit iz rudnih ležišta Šumadijsko-kopaoničke oblasti: parageneza, sastav i produkti oksidacije

Arsenopirit, FeAsS je čest pratilac polimetalčnih orudnjenja Šumadijsko-kopaoničke oblasti. Jedan je od sulfida koji u najvećoj meri koncentriše zlato. Nepoželjan je u rudama jer njegovom oksidacijom na jalovištima može doći do oslobađanja arsena koji spada u elemente toksične za životnu sredinu. U okviru ovog doktorata sistematski su ispitivani arsenopiriti iz različitih stadijuma i tipova orudnjenja rudnih ležišta i mineralizacija Šumadijsko-kopaoničke oblasti (Rudnik, Sastavci, Trepča, Gokčanica – Drenjak i Rujak, Golijska reka i Jurija). Uzorci arsenopirita ispitivani su polarizacionom mikroskopijom u odbijenoj svetlosti, SEM-EDS i XRPD metodom. Utvrđeno je da svi ispitivani arsenopiriti kristališu monoklino u prostornoj grupi $P2_1/c$. Sadržaji arsena u opsegu od 32.2 do 34.3 at.% As dobijeni su na osnovu određenih parametra jedinične ćelije i vrednosti d_{131} međupljosnog rastojanja. Ustanovljeno je da postoje brojni ograničavajući faktori za primenu arsenopirita kao geotermometra. Od hemijskih primesa arsenopirit najčešće sadrži Co, Ni i Sb. Samorodno zlato prisutno je jedino u sulfidnim pojavama Drenjaka. Zlato se javlja uglavnom u vidu zrna veličine do 20 μm u arsenopiritu i u skoroditu. Zlato u arsenopiritu zapunjava mikropukotine i pore, u kojima često asocira sa bizmutinitom i samorodnim bizmutom. Zaključak je da je zlato deponovano nakon kristalizacije arsenopirita, zajedno sa Bi mineralima, i da Au-Bi-(As) korelacija može biti od značaja za razumevanje migracije i koncentrisanje zlata u okviru magmatsko-vulkanskih kompleksa Šumadijsko-kopaoničke oblasti. TEM metodom utvrđeno je i prisustvo nanočestica zlata u ovim mineralima. Skorodit i farmakosiderit su najčešći produkti alteracije arsenopirita.

Ključne reči: arsenopirit, zlato, skorodit, Šumadijsko-kopaonička oblast, parageneza, zonarnost

Naučna oblast: Geo-nauke

Uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

UDK broj: 549.324.62(497.11)(043.3)

ABSTRACT

Arsenopyrite from the ore deposits of Šumadija-Kopaonik zone: paragenesis, composition and products of oxidation

Arsenopyrite, FeAsS is often present in the polymetallic deposits in the Šumadija-Kopaonik zone. It is one of the sulphides that concentrate gold to the greatest extent. It is undesirable in these ores because its oxidation in tailings can lead to the release of arsenic. Within the framework of this thesis, arsenopyrites from different stages and mineralization types of deposits of Šumadija-Kopaonik zone (Rudnik, Sastavci, Trepča, Gokčanica - Drenjak and Rujak, Golijska reka and Jurija) were systematically examined. Samples of arsenopyrite were examined by polarized-light microscopy in reflected light, SEM-EDS, XRPD methods. All investigated arsenopyrites are monoclinic and crystallize in space group $P2_1/c$. Arsenic contents in the range of 32.2 to 34.3 at. % As were obtained based on determined unit cell parameters and values of d_{131} . It was established that there are numerous limiting factors for the use of arsenopyrite as a geothermometer. Of the chemical impurities, arsenopyrite most often contains Co, Ni and Sb. The presence of native gold in arsenopyrite was determined only in the sulfide occurrences of Drenjak. Gold occurs mainly in the form of grains up to 20 μm in size, both in arsenopyrite and in scorodite. Gold in arsenopyrite fills microcracks and pores, where it is often associated with bismuthinite and native bismuth. It was concluded that the gold was deposited after the crystallization of arsenopyrite, together with Bi minerals, and that the Au-Bi-(As) correlation can be important for understanding the migration and concentration of gold within the magmatic-volcanic complexes of the Šumadija-Kopaonik zone. The presence of gold nanoparticles in these minerals was determined by TEM. Scorodite and pharmacosiderite are the most common alteration products of arsenopyrite.

Key words: arsenopyrite, gold, scorodite, Šumadija-Kopaonik zone, paragenesis, zoning

Scientific field: Geosciences

Scientific subfield: Fundamental and Applied Mineralogy

UDC number: 549.324.62(497.11)(043.3)

S a d r Ź a j

1. UVOD.....	1
2. Opšti deo.....	3
2.1. Opšte karakteristike arsenopirita.....	3
2.1.1. Kristalohemija arsenopirita.....	3
2.1.2. Upotreba arsenopirita kao geotermometra.....	10
2.1.3. Hemijske primese i sadržaj zlata u arsenopiritu.....	15
2.1.4. Oksidacija arsenopirita i uticaj na životnu sredinu.....	17
2.2. Geološka i metalogenetska svojstva Šumadijsko-kopaoničke oblasti.....	20
2.2.1. Opšte karakteristike polimetalnog Pb-Zn-Cu-(Ag) ležišta Rudnik.....	22
2.2.2. Opšte karakteristike Pb-Zn ležišta Sastavci.....	24
2.2.3. Opšte karakteristike Pb-Zn ležišta Trepča.....	24
2.2.4. Rudne pojave u predelu Gokčanice.....	27
2.2.5. Rudne pojave Golije.....	28
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	32
3.1. Uzorci i lokaliteti.....	32
3.1.1. Ležište Rudnik.....	34
3.1.2. Rudne pojave na lokalitetima Rujak i Drenjak u predelu Gokčanice.....	35
3.1.3. Ležište Sastavci.....	37
3.1.4. Ležište Trepča.....	40
3.1.5. Rudne pojave na lokalitetu Golijska reka.....	40
3.1.6. Rudne pojave na lokalitetu Jurija.....	41
3.2. Metode ispitivanja.....	43
3.2.1. Mikroskopska ispitivanja u polarisanoj svetlosti.....	43
3.2.2. Separacija minerala.....	44
3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	45
3.2.4. Masena spektrometrija (LA-ICP-MS metoda).....	45
3.2.5. Rendgenska difrakcija praha (XRPD).....	46
3.2.6. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	46
4. REZULTATI.....	49
4.1. Mikroskopske karakteristike i asocijacija arsenopirita.....	49
4.1.1. Polimetalno Pb-Zn-Cu-(Ag) ležišta Rudnik.....	49
4.1.2. Pb-Zn ležište Sastavci.....	52
4.1.3. Pb-Zn ležište Trepča.....	59
4.1.4. Rudne pojave Rujaka i Drenjaka u predelu Gokčanice.....	60
4.1.5. Rudne pojave Golijske reke, planina Golija.....	70
4.1.6. Rudne pojave Jurija, planina Golija.....	71
4.2. Sastav i struktura arsenopirita.....	75
4.3. Zlatonosni arsenopirit iz Drenjaka.....	82
4.3.1. Elementi u tragovima u arsenopiritu.....	85
4.3.2. Transmisiona elektronska mikroskopija arsenopirita i skorodita.....	87

4.4. Produkti oksidacije arsenopirita.....	90
5. DISKUSIJA.....	99
5.1. Zavisnost sastava i strukture od uslova obrazovanja arsenopirita.....	99
5.2. Zlato u arsenopiritu iz Drenjaka.....	105
5.3. Alteracija arsenopirita i mogući uticaj na životnu sredinu.....	107
5.3.1. Poreklo skorodita.....	108
6. ZAKLJUČAK.....	110
LITERATURA.....	112
Prilog 1	
Prilog 2	
BIOGRAFIJA AUTORA	

1. UVOD

Arsenopirit, FeAsS pripada mineralima iz grupe sulfida, odnosno disulfida kod kojih je jedan atom sumpora zamenjen arsenom. Najčešće postaje u opsegu pegmatitskog, visoko-temperaturno hidrotermalnog i kontaktno-metasomatskog stadijuma, a ređe se javlja kao srednje- do nisko-temperaturno hidrotermalni mineral.

Karakteriše se nestehiometrijom u As:S odnosu koja pokazuje zavisnost pre svega od temperature obrazovanja, usled čega se ovaj mineral može koristiti kao geotermometar. Odnos arsen:sumpor u arsenopiritu može se pouzdano odrediti na osnovu parametara jedinične ćelije, naročito na osnovu vrednosti d_{131} međupljosnog rastojanja (Clark, 1960; Kretschmar and Scott, 1976). Kristališe monoklinično. S obzirom da minerali iz grupe disulfida imaju izraženu tendenciju idiomorfog razvića, arsenopirit se često javlja u različitim kristalnim oblicima, uglavnom pseudorombičnih kristala. Takođe je utvrđena i zavisnost morfologije kristala od sastava odnosno prethodno pomenutog As:S odnosa (Kerestedjian, 1997).

Arsenopirit često asocira sa zlatom i može da služi kao indikator zlatonosnih mineralizacija. Česta je Au:As korelacija u prirodi i zapravo su arsenopirit i arsenom obogaćen pirit sulfidi koji u najvećoj meri koncentrišu zlato (Cook & Chryssoulis, 1990). Zlato se u arsenopiritu, i u sulfidnim rudama generalno, često javlja u vidu "nevidljivog" zlata ("*invisible*" gold). Brojna istraživanja prirode ovog zlata pokazala su da se "nevidljivo" zlato u arsenopiritu javlja u vidu finodispergovanih nanometarskih zrna samorodnog zlata, a u izvesnim slučajevima i u vidu strukturno vezanog zlata (Cabri et al., 2000; Cook et al., 2013; Fougereuse et al., 2016). Na taj način je arsenopirit u pojedinim ležištima u svetu i glavni nosilac zlata i na neki način predstavlja rudu zlata, ali refraktornu rudu iz koje se ovaj plemeniti metal otežano dobija (ekstrahuje).

Arsenopirit se uglavnom javlja u rudnim ležištima u asocijaciji sa ostalim sulfidima, šelitom i drugim mineralima. Iako se u literaturi ponegde navodi kao ruda arsena, ovaj mineral je najčešće pratilac Pb-Zn i drugih tipova ruda u kojima predstavlja jalovinu, a čak i štetnu komponentu koja tokom prerade rude biva odlagana na rudnim jalovištima. Kao i većina drugih sulfida, pod dejstvom atmosferskih uslova, odnosno u oksidacionoj sredini, podleže procesima oksidacije. Usled toga dolazi do oslobađanja arsena, prilično toksičnog elementa i ozbiljnog zagađivača životne sredine.

Iz prethodno iznetog pregleda literature zapaža se veliki potencijal u mogućim korelacijama kristalohemijskih i drugih karakteristika arsenopirita sa uslovima obrazovanja rude. Iz ovoga je proizašla potreba za sveobuhvatnim i sistematskim ispitivanjem ovog minerala iz raznovrsnih parageneza (pegmatitskih, skarnovskih, različitih hidrotermalnih stadijuma) veoma kompleksnih orudnjenja Šumadijsko-kopaoničke oblasti. Stoga, dobra mineraloška karakterizacija arsenopirita može da pruži značajan doprinos u interpretaciji i razlikovanju različitih stadijuma obrazovanja ruda i povezivanju istovetnih procesa mineralizacije unutar ove oblasti. Osim toga, arsenopirit je veoma pogodan za ovakvu vrstu ispitivanja, obzirom da se radi o prilično refraktornom mineralu kod kojeg teže dolazi do naknadnih transformacija i u kojem su uglavnom sačuvane karakteristike primarnog rudonosnog fluida. Što se tiče obogaćenja zlatom, u okviru Šumadijsko-kopaoničke oblasti mineralizacije zlata nisu od naročitog značaja. Povišene koncentracije ovog dragocenog metala utvrđene su sporadično u rudama ležišta Sastavci (Arsenijević, 1986) i u mineralizaciji Drenjaka u predelu Gokčanice (Popović, 1992). Ipak, dobra karakterizacija Au mineralizacije može biti od velikog značaja za razumevanje migracije zlatonosnih fluida u okviru nekog magmatsko-vulkanskog kompleksa kojima se karakteriše Šumadijsko-kopaonička oblast i time, pruži potencijal za pronalaženje i drugih mineralizacija zlata u okviru ove veoma rudonosne

oblasti. Obzirom da je arsenopirit jedan od glavnih nosilaca arsena u prirodi i da njegovom oksidacijom može doći do migracije i fiksacije ovog toksičnog elementa, značajno je ispitati produkte oksidacije arsenopirita kako u rudi, tako i na jalovištima. Dodatno, oksidacijom zlatonosnog arsenopirita zlato može biti oslobođeno i koncentrisano u sekundarnim produktima oksidacije, posebno u skoroditu (Dove and Rimistidt, 1985).

Specifična svojstva arsenopirita koja su u vezi sa njegovim načinom postanka pružaju široke mogućnosti upotrebe tipomorfnih karakteristika ovog minerala u prepoznavanju i razlikovanju različitih stadijuma orudnjenja Šumadijsko-kopaoničke oblasti. Mogućnost i način koncentrisanja zlata u ovom mineralu i njegovim produktima oksidacije mogu biti od značaja za upoznavanje mineralizacionih procesa ovog plemenitog metala u okviru ispitivane oblasti, a ispitivanje produkata oksidacije arsenopirita može biti od značaja sa aspekta zaštite životne sredine. Osvrt na upravo navedeno predstavlja hipoteze koje su podstakle ispitivanje arsenopirita iz različitih ležišta i mineralizacija Šumadijsko-kopaoničke oblasti (Rudnik, Gokčanica (Drenjak i Rujak), Sastavci, Trepča, Golijska reka, Jurija). Kriterijum odabira navedenih lokaliteta zasniva se na tome da u ovim ležištima (ili samo mineralizacijama) arsenopirit predstavlja najzastupljeniji ili jedan od najzastupljenijih sulfida, pri čemu su uzeti u obzir različiti stadijumi obrazovanja, odnosno različite parageneze arsenopirita.

Osnovni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- Uspostavljanje moguće korelacije između uslova obrazovanja, sastava i kristalohemijskih karakteristika paragenetski različitih tipova arsenopirita u okviru postmagmatskih stadijuma rudnih ležišta Šumadijsko-kopaoničke oblasti;
- Određivanje sastava i hemijskih primesa u arsenopiritima iz odabranih ležišta i mineralizacija Šumadijsko-kopaoničke oblasti. U okviru ovog cilja posebna pažnja posvećena je sadržaju zlata u arsenopiritu;
- Ispitivanje produkata oksidacije arsenopirita u rudi i na jalovištima.

2. OPŠTI DEO

2.1. Opšte karakteristike arsenopirita

Arsenopirit je sulfid gvožđa i arsena. U idealnom slučaju kristališe monoklinično u prostornoj grupi $P2_1/c$ sa stehiometrijskom formulom $FeAsS$. Teorijski sadrži 46.01% As, 34.34% Fe i 19.65% S. Od hemijskih primesa najčešće sadrži Co koji može biti prisutan do nekoliko procenata zamenjujući Fe u strukturi minerala, pri čemu arsenopirit obrazuje i izomorfnu seriju sa mineralom glaukodotom $(Co,Fe)AsS$. Osim kobalta, može sadržati i primese Ni, Sb, ređe Bi i dr. elemenata. Zlato koje se u sulfidima javlja u vidu elemenata u tragovima, a arsenopiritu može da pokazuje povišene sadržaje, kao što je to već napomenuto u Uvodu. Detaljan opis sadržaja hemijskih primesa i načina pojavljivanja zlata u arsenopiritu dat je u potpoglavlju 2.1.3.

Uobičajeno, arsenopirit se javlja u vidu prizmatičnih (pseudo-rombičnih) kristala sa karakterističnim presekom romba, kao i u vidu masivnih i zrnastih agregata. Ponekad kristališe u vidu stubičastih i izduženih kopljastih formi. Česta je pojava lamelnog i prodornog bližnjenja, pri čemu se javlja karakteristično "zvezdasto bližnjenje" tri individue po (012), kao i zonarnosti (Ramdohr, 1969).

Arsenopirit je karakteristične srebrnobeke do čeličnosive boje, relativno brzo skramira mesinganožutom do sivom nijansom. Ogreb je sivocrn. Neprovidan, metalične sjajnosti. Krt i neravnog preloma. Cepljivosti jasne po (110). Tvrdine 5-6 koja opada sa sadržajem Co. Specifične težine 6-6.2 g/cm³ u zavisnosti od sastava. Provodnik je elektriciteta a nekada ispoljava i slab piroelektrični efekat. Rastvara se u azotnoj kiselini. (Ilić, 1978; Babič, 2003).

Karakteristična svojstva koja ga izdvajaju od drugih minerala su: forma kristala, relativno visoka tvrdina u kombinaciji sa bojom i metaličnim sjajem, kao i miris belog luka pri udaru čekićem. U odbijenoj svetlosti arsenopiritu mogu biti slični lelingit i markasit (razlikuju se po nijansi boje, slabijem pleohroizmu i anizotropiji), kao i pojedini Ni-Co minerali (Pačevski, 2018).

Nastaje uglavnom u opsegu pegmatitskog, kontakno-metasomatskog i visoko- do srednjetemperaturnog hidrotermalnog stadijuma. Ređe se javlja niskotemperaturno hidrotermalno, zatim u gnajsevima i u još nekim metamorfnim stenama. Oksidacijom arsenopirita oslobađa se arsen, pri čemu nastaju arsenati (najčešće skorodit, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) i drugi produkti oksidacije.

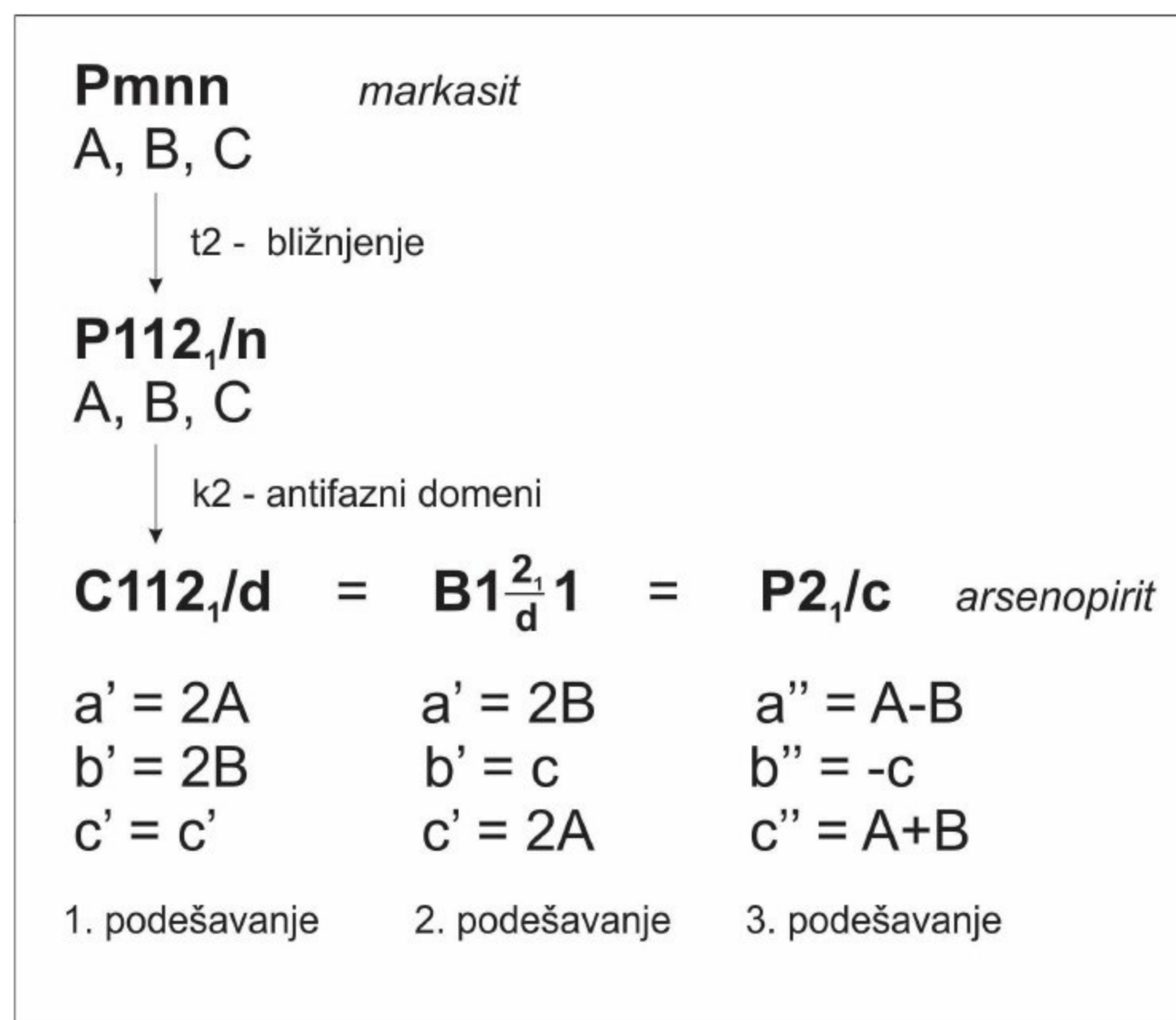
2.1.1. Kristalohemija arsenopirita

Arsenopirit je relativno uobičajen pratilac sulfidnih ležišta, a veoma je značajno izučavanje ovog minerala radi bolje i odgovarajuće zaštite životne sredine. Uprkos tome, kristalo-hemijska ispitivanja arsenopirita su relativno retka. Do sada, postoji mali broj strukturnih podataka nasuprot obilju hemijskih podataka koji pokazuju varijacije u sastavu arsenopirita. Naša literatura odlikuje se oskudnim sistematskim ispitivanjima pomenutog minerala. Što se tiče svetske literature, počevši od prvih strukturnih istraživanja arsenopirita, ističe se nekoliko publikacija.

Prvobitno se smatralo da arsenopirit kristališe ortorombično u prostornoj grupi $Pmmm$ ili $Pmmn$ (Jong, 1926). Zarim je Buerger (1936) zaključio da je simetrija arsenopirita idealno monoklinična, a često i triklinična, i da odstupanje od monoklinične simetrije u uobičajenom arsenopiritu potiče od varijacija od idealne hemijske formule ($FeAsS$). Na osnovu podataka

dobijenih sa bližnjih kristala metodom probe i greške, ovaj istraživač je utvrdio da arsenopirit kristališe monoklinočno u prostornoj grupi $B2_1/d$ i da njegova struktura proističe iz strukture markasita. Međutim, Huggins (1937) kritikuje Buergerovu teoriju zbog neodgovarajućih međuatomskih rastojanja. Iako je utučnjavanje arsenopirita otežano zbog prisustva blizanaca, Buerger (1939) je ipak potvrdio da su međuatomska rastojanja u arsenopiritu značajno različita od međuatomskih rastojanja iz piritske grupe minerala. I pojedini drugi istraživači (npr. Tossell et al., 1981) porede strukturu arsenopirita sa strukturom markasita. Prema njima, u grupu disulfida, kojoj pripada i arsenopirit, mogu se uvrstiti četiri glavna struktura tipa: i) struktura pirita kod koje je svaki Fe atom oktaedarski koordinisan sa šest S atoma, a svaki S atom tetraedarski koordinisan sa jednim atomom sumpora i sa tri atoma gvožđa. Atomi Fe i S u oktaedru dele samo uglove; ii) Struktura markasita: sve je isto kao i kod pirita samo što Fe i S u oktaedru pored uglova dele i dve ivice u ravnima normalnim na (001); Strukture lelingita (iii) i arsenopirita (iv) mogu se izvesti iz strukture markasita. Pomenuti autori u ovom radu objašnjavaju strukture navedenih sulfida polazeći od popunjavanja molekulskih orbitala nastalih u interakciji dianjona (S-S, S-As i As-As) i $3d\sigma$ orbitala metala.

Fuess et al. (1987) su ispitivali arsenopirite sa visokim sadržajem sumpora metodom rendgenske difrakcije na monokristalu i TEM analizom. Utačnjavanje je vršeno na osnovu monoklinočne simetrije, a u obzir je uzet i odnos zapremina bližnjih individua jer su svi ispitivani kristali blizanci. TEM analiza otkrila je submikronske defekte (antifazne domene, mikroblizance i lamele izdvajanja u uzorcima bogatim Co) koji smanjuju simetriju od rombične ka trikliničnoj, a koji predstavljaju direktnu posledicu neuređenosti As i S u kristalnoj rešetci. Ovi submikronski defekti mogu se interpretirati na osnovu odnosa grupa-podgrupa što povezuje strukture markasita i arsenopirita (sl. 2.1).

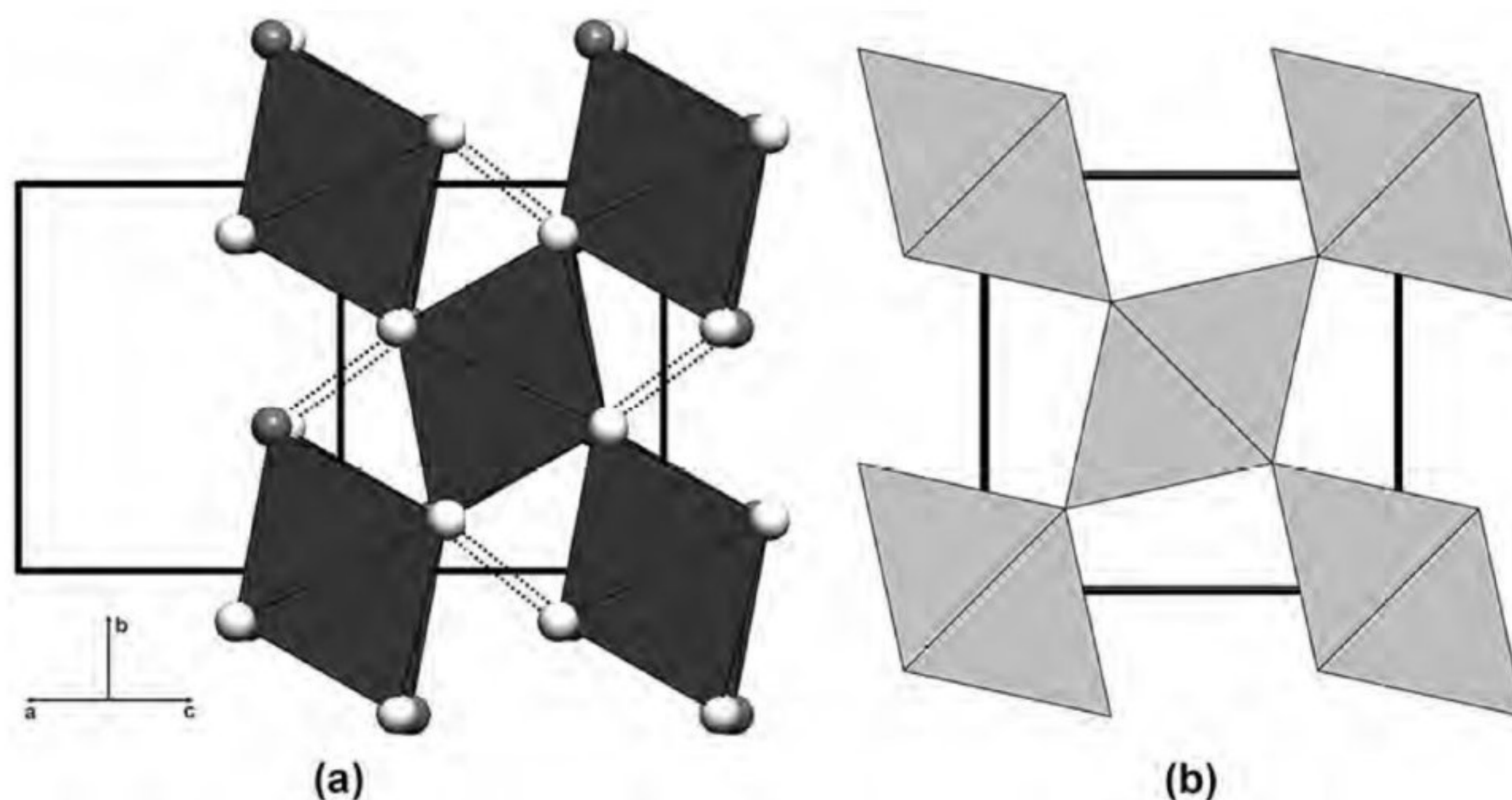


Slika 2.1. Odnos grupa-podgrupa između prostornih grupa markasita i arsenopirita (Fuess, 1987).

Na slici se uočava smanjenje simetrije, počevši od markasitskog tipa $Pmnn$ do arsenopiritskog tipa $C112_1/d$, koje se nadomešćuje određenim kristalnim defektima. Tako smanjenje simetrije t_2 od $Pmnn$ do $P112_1/n$ uzrokuje dve vrste domena bližnjenja sa dvostrukim osama bližnjenja paralelnim A i B. Smanjenje simetrije k_2 uslovljava stvaranje antifaznih domena sa pomeranjem vektora A ili B (vektori rešetke markasita) što nadoknađuje gubitak translacione simetrije. Kao

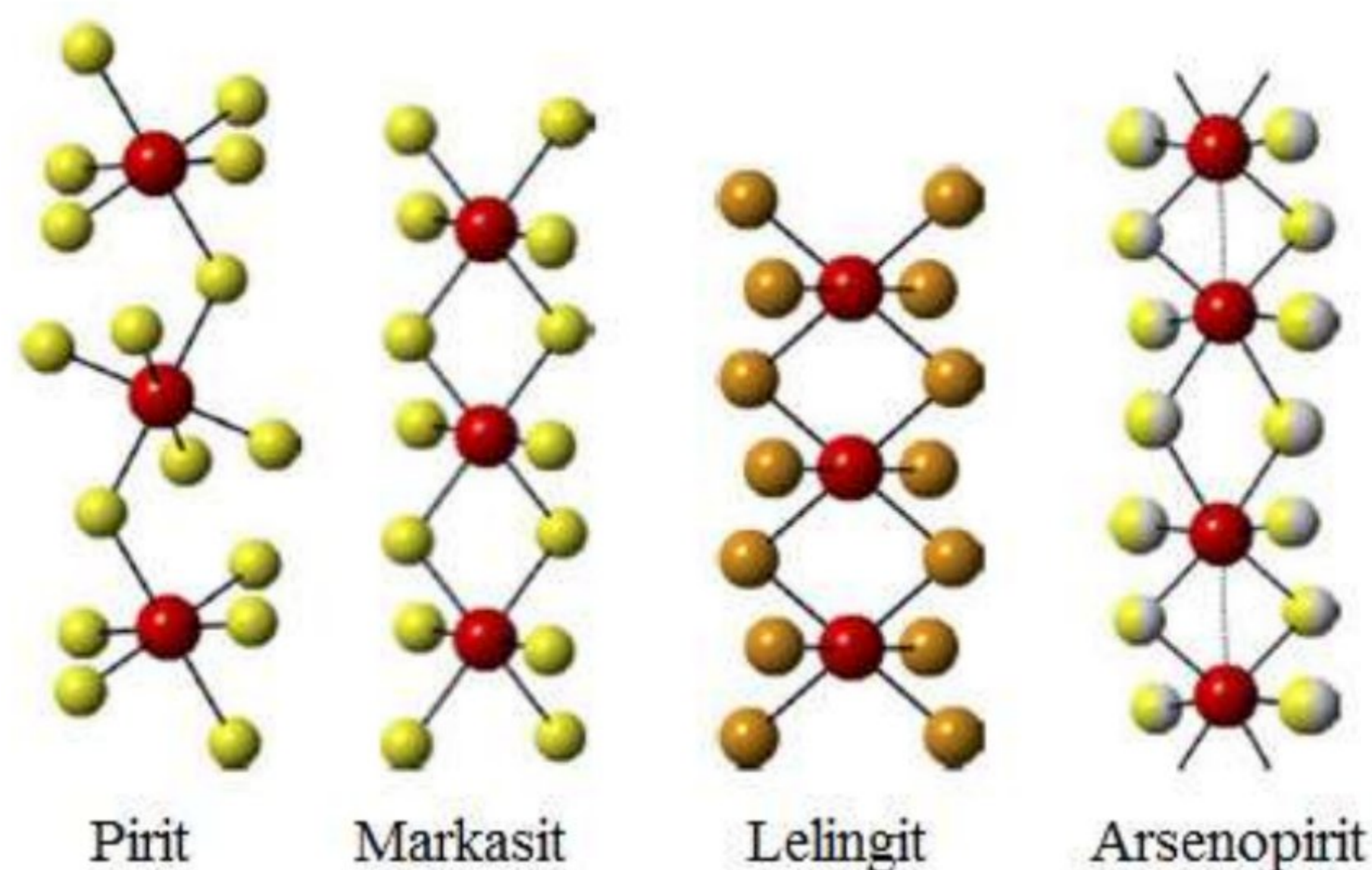
što se vidi, odnosima grupa-podgrupa može se objasniti postojanje bližnjih individua i antifaznih domena u arsenopiritu što prema pomenutom autoru, može biti korisno sredstvo za objašnjenje prirode kristalnih defekata koji su u ovom radu uočeni na TEM-u.

Dalje je Bindi (2012) rešavao strukturu prirodnih arsenopirita sa više lokaliteta iz Francuske metodom rendgenske difrakcije na monokristalu i ^{57}Fe Mössbauer spektroskopijom. Utačnjavanje je vršeno u prostornoj grupi $P2_1/c$ (počevši od koordinata atoma koje su dali Fuess et al., 1987) na osnovu 758 refleksija, uzimajući u obzir i moguće bližjenje po $\{101\}$. Uvođenje bližjenja dramatično je smanjilo R indekse svih posmatranih refleksija. Ispitivanja su pokazala da su svi položaji atoma u potpunosti okupirani bez nekih značajnih devijacija od stehiometrijske formule. Istakao je da su Fe atomi oktaedarski koordinisani sa 3 As i 3 S atoma, da postoje dva atoma Fe koji formiraju kraću i dužu vezu, kao i da je Fe oktaedar asimetričan. U skladu sa tim, Bindi navodi da je struktura arsenopirita izmenjena i da potiče od arhetipa rutila (sl. 2.2). To objašnjava na sledeći način: prvo je posmatrana kompresovana struktura rutila sa tetragonalnom simetrijom duž a ili b da bi se formirao anjonski par. Sa samim atomom S dobija se struktura markasita ortorombične simetrije. Druga distorzija odnosi se na alteraciju ploča duž dugih i kratkih Fe-Fe veza paralelnih (100), što snižava simetriju na monokliničnu. Velika sličnost strukture arsenopirita sa kompresovanom strukturom rutila objašnjava ortorombičnu pesudosimetriju i bližjenje u arsenopiritu.



Slika 2.2. Projekcija kristalne strukture arsenopirita (lokalitet La Roche-Baloue) duž $[101]$ (a), u poređenju sa strukturom rutila TiO_2 (b) (Bindi, 2012).

Prema jednoj od poslednjih publikacija, Vaughan and Corkhill (2017), arsenopirit pripada grupi disulfida koja sadrži di-anjonske jedinice S-S, S-As, As-As, itd. U strukturi sulfida, veze između arsena i sumpora imaju izrazito kovalentan karakter sa različitim uređenjima As-S i As-As di-anjonskih jedinica formirajući uobičajene strukturne baze. U strukturi arsenopirita Fe atomi su oktaedarski koordinisani sa tri As atoma i tri S atoma i povezani su preko ivica i rogljeva poliedara. Svaki atom arsena ili sumpora tetraedarski je koordinisan sa tri atoma gvožđa i jednim atomom sumpora ili arsena tako da formira $[\text{As-S}]^{2-}$ dimer (O'Day, 2006). Struktura arsenopirita može se povezati sa strukturom markasita. U strukturi markasita oktaedri dele ivice i formiraju lance duž c -ose, dok u strukturi arsenopirita smenjuju se naizmenično duga i kratka metal-metal rastojanja duž oktaedarske ivice koju dele (sl. 2.3).



Slika 2.3. Kristalna struktura glavnih minerala iz grupe disulfida. Veza metal-sumpor u oktaedru duž c-ose u piritu (FeS_2), markasitu (FeS_2), lelingitu (FeAs_2) i arsenopiritu (FeAsS). Boje atoma: žuta – S, crvena – Fe, narandžasta – As, žuto-siva – S ili As (Vaughan & Corkhill, 2017).

Brojne publikacije pokazuju složenost strukture arsenopirita, a posebno njegovog sastava arsena i sumpora, kao i izomorfizma gvožđa sa kobaltom. Na osnovu toga može se reći da, u idealnom slučaju arsenopirit kristališe monoklinično u prostornoj grupi $P2_1/c$ sa stehiometrijskom formulom FeAsS , što ukazuje na podjednaku raspodelu arsena i sumpora. Međutim, u prirodi se najčešće dešava da sadržaj glavnih konstituenata arsenopirita u izvesnoj meri odstupa od idealnog, što za posledicu ima nestehiometriju odnosa arsen-sumpor, pri čemu varijacije u sastavu arsenopirita dovode do promene simetrije. Tako, arsenopiriti koji imaju suficit sumpora u odnosu na idealnu stehiometriju kristališu u trikliničnoj sistemi, a zamena sumpora arsenom daje postepene promene u osobinama arsenopirita što dovodi do podizanja simetrije u strukturi od triklinične ka monokliničnoj, dok se ćelija metrički približava ortorombičnoj. Ove pseudosimetrije nastaju zbog dva tipa bližnjenja i to: I tip bližnjenja (ravan bližnjenja (101), zastupljen u velikoj meri) odgovoran je za pseudorombičnu simetriju, dok II tip bližnjenja (ravan bližnjenja (010) javlja se u manjoj meri i zavisi od veličine pojedinačnog kristala) prouzrokuje pseudomonokliničnu simetriju. Osim toga, monoklinična struktura se može uočiti u uzorcima arsenopirata koji sadrže malo Co i Sb (Morimoto & Clark, 1961). Pomenuti autori su na osnovu ispitivanja simetrije arsenopirita, kristalne strukture, bližnjenja, sastava i indeksiranja podataka dobijenih na rendgenskim difraktometrima metodom praha došli do sledećih zaključaka: i) sastav prirodnog arsenopirita može se predstaviti kao: $\text{FeAs}_{0,9}\text{S}_{1,1}$ – $\text{FeAs}_{1,1}\text{S}_{0,9}$; ii) arsenopiriti bogatiji sumporom mogu se formirati samo na temperaturama ispod 500°C (tj. ispod 650°C za $p = 2$ kbar), dok se arsenopiriti bogatiji arsenom mogu formirati samo na temperaturama iznad $300\text{--}400^\circ\text{C}$; iii) Neke refleksije arsenopirita na dijagramima praha pokazuju dublet i ne mogu biti indeksirane na bazi ortorombične ćelije. Najvažnije saznanje do koga su došli jeste da je uspostavljena linearna međuzavisnost odnosa As/S i vrednosti međupljosnog rastojanja d_{131} (sadržaj arsena može se odrediti na osnovu izmerenih vrednosti d_{131}), što omogućava primenu ove metode u ispitivanju geneze rudnih ležišta. Dimenzija jedinične ćelije i parametar d_{131} variraju sa sastavom arsenopirita:

$$d_{131} = 1.6106 + 0.00098x, \quad (x - \text{sadržaj u atomskim \% arsena u arsenopiritu}). \quad (2.1)$$

U kasnijim izučavanjima, Kretschmar and Scott (1976) navode da je pomenuta jednačina pogrešno prikazana (kao u radu Barton, 1969) i da treba da glasi:

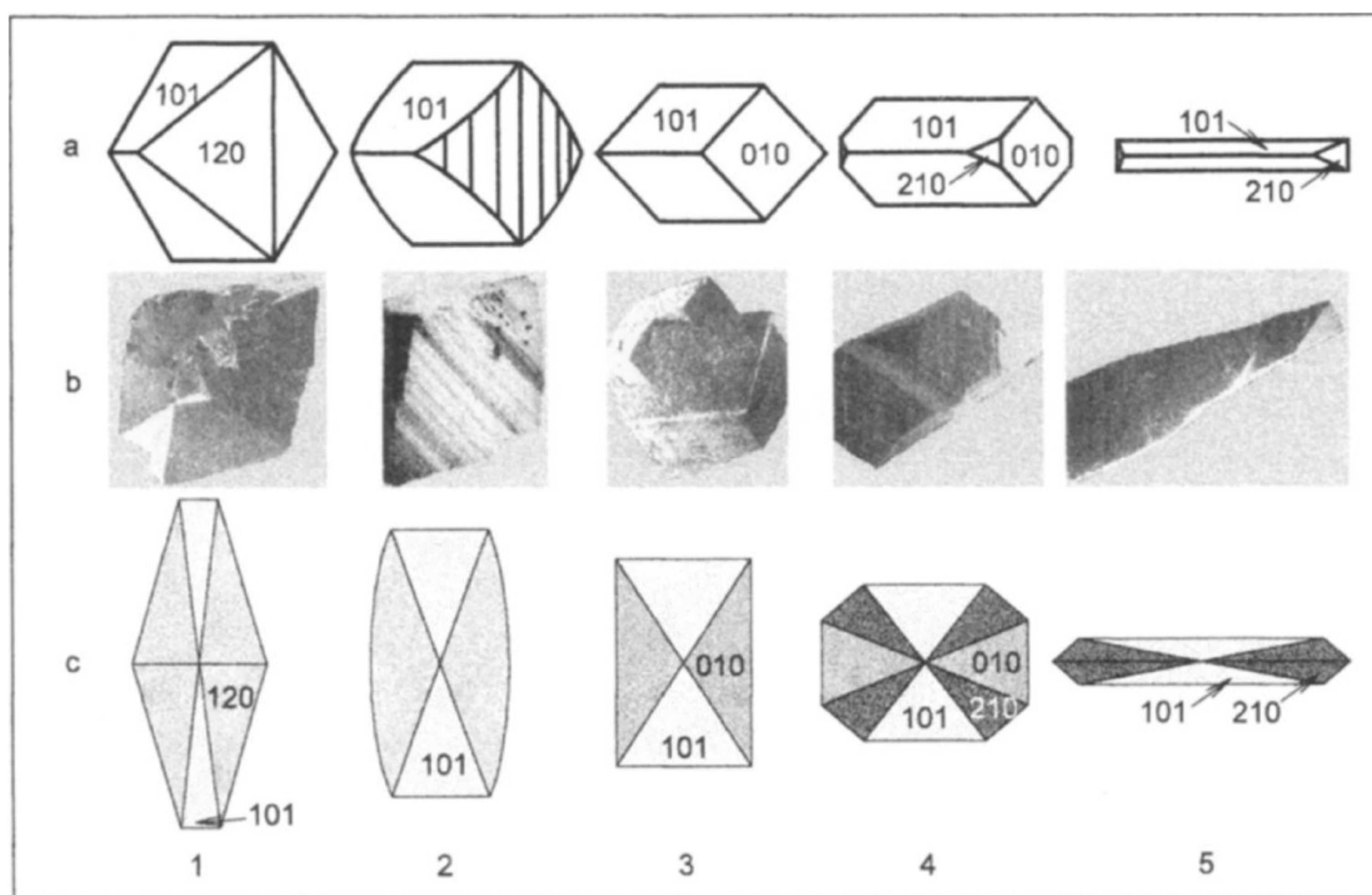
$$d_{131} = 1.6006 + 0.00098x \quad (2.2)$$

Međutim, ova jednačina je bazirana samo na nekoliko analiza, te Kretschmar and Scott (1976) predlažu sledeću jednačinu za izračunavanje sadržaja As u arsenopiritu:

$$\text{at\% As} = 866.67 d_{131} - 1381.12 \quad (2.3)$$

Ovu jednačinu dobili su analizom prirodnih arsenopirita bez zonarnosti koji sadrže manje od 1 mas.% Co, Ni i Sb ukupno, i nekoliko sintetičkih arsenopirita. Pomenuti autori ispitivali su sastav arsenopirita u okviru faznog sistema Fe-As-S, tako da će o njihovim rezultatima biti reči u daljem tekstu koji se bavi problematikom upotrebe arsenopirita kao geotermometra.

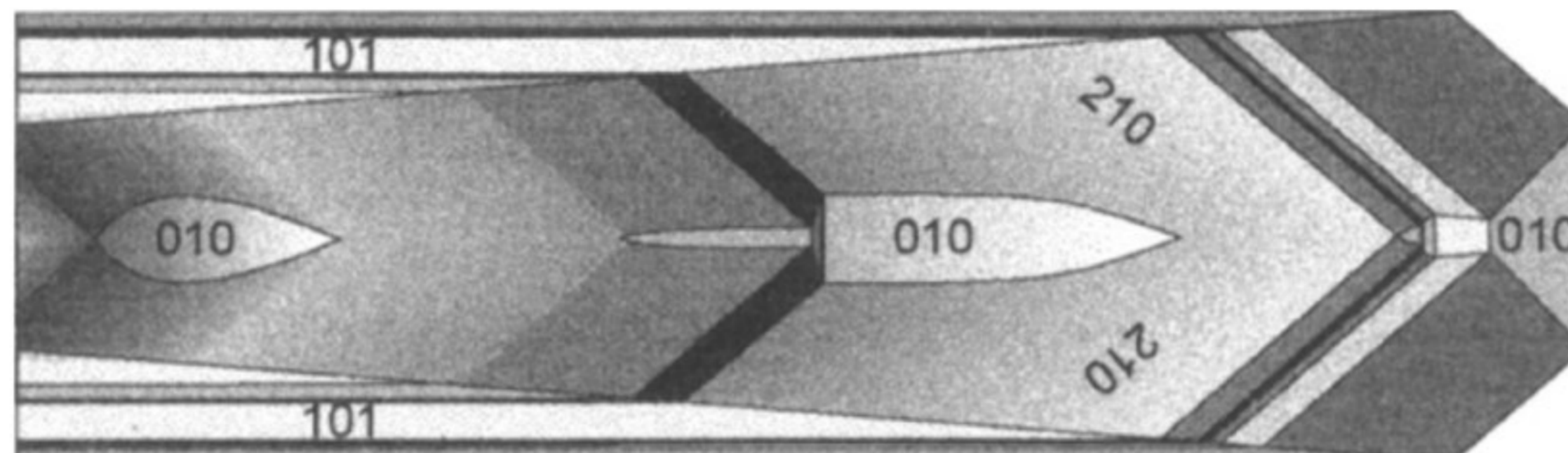
Kerestedjian (1997) je pokušao da odgovori na pitanje da li može da se uspostavi zavisnost sastava od morfologije kod arsenopirita i pod kojim uslovima. Ustanovio je da, što se tiče habitusa, arsenopirit se najčešće javlja u vidu prizmatičnih, izduženih i kopljasith formi, kao i u formi romba ili u vidu agregata. Osim toga, smatra da postoje 4 proste kristalne forme – {101}, {210}, {010} i {120} uobičajene za arsenopirit čijim se kombinacijama može formirati 5 različitih kristalnih oblika (sl. 2.4). Najčešće je to kombinacija forme {101} sa jednom ili dve od preostalih {hk0} formi.



Slika 2.4. a) Ilustracije kristala 5 mogućih morfologija arsenopirita, indeksiranih po Buerger-ovoj pseudorombičnoj simetriji; **b)** fotografije prirodnih uzoraka; **c)** idealne projekcije u ravni (001), koja prolazi kroz centar kristala. Prema brojnim mikroskopskim analizama, svetlija polja odgovaraju većem AS/S odnosu i obrnuto (Kerestedjian, 1997).

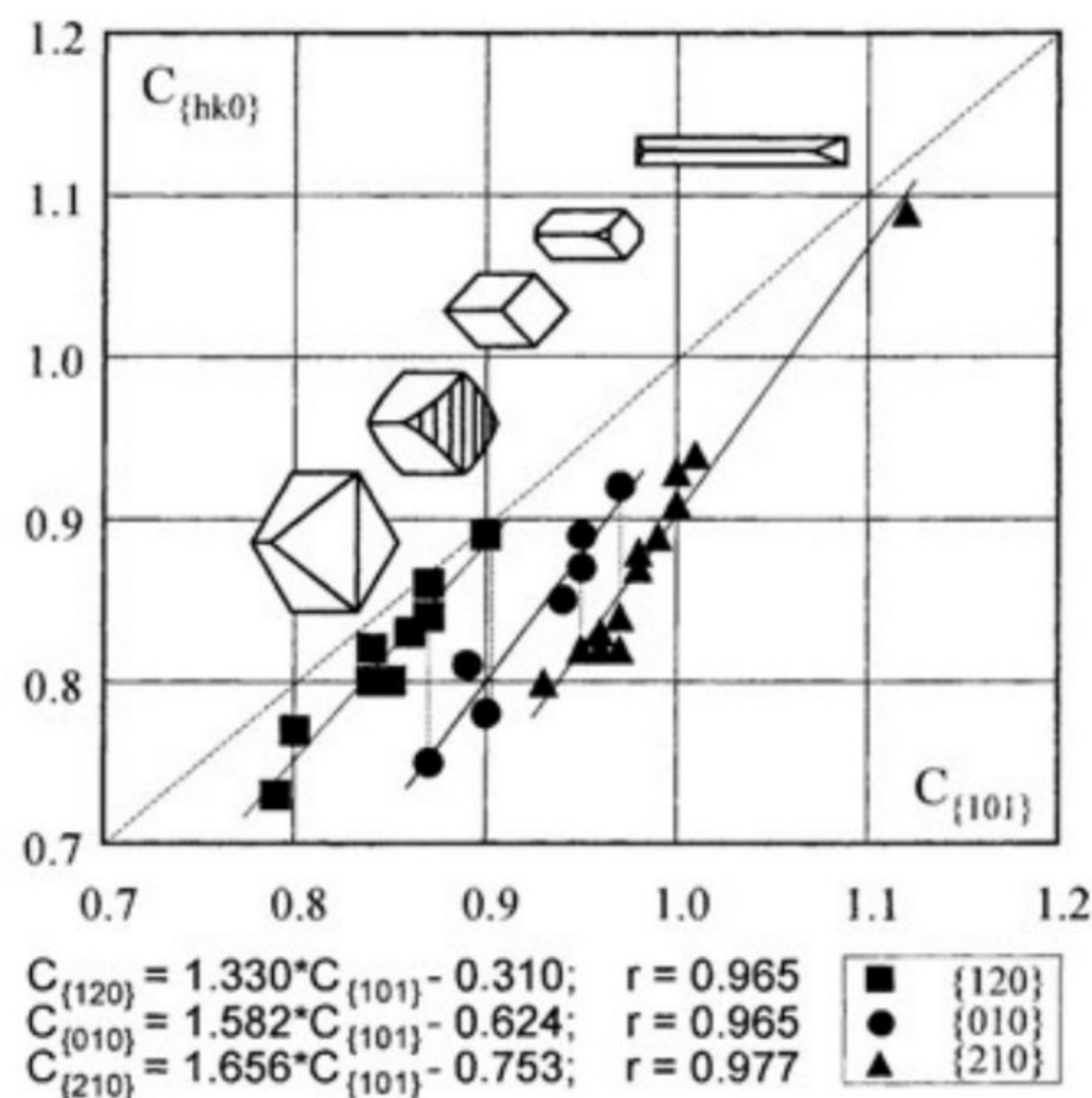
Pomenuti autor proučavao je zonarnost arsenopirita i mogući uticaj zavisnosti sastav-morfologija na primenu arsenopirita kao geotermometra. Naime, hemijska zonarnost je tipična karakteristika arsenopiritskih kristala hidrotermalnog i hidrotermalno-metasomatskog postanka (arsenopiriti nastali magmatski ili sedimentno ne moraju biti zonarni). Sektorska zonarnost koji ovaj mineral pokazuje (sl. 2.4, 2.5) može se objasniti procesima koji su se odigrali blizu površine rasta kristala

i definisana je razlikama u As/S odnosu (u sastavu) sa promenama u odnosu brzina rasta nekoliko kristalnih pljosni. Što je veći odnos S/As to je manji odnos brzina rasta V^{010}/V^{210} (Vesselinov and Kerestedjian, 1995). Kao što se vidi na slici 2.5, zonarnost zasnovana na kinetičkim pojavama ispoljava se u vidu glatkih ili blago prelomljenih granica preseka i ukazuje na zavisnost morfologije kristala od sastava.



Slika 2.5. Idealizovani prikaz kristala arsenopirita sa složenom sektorskom zonarnošću. Intenziteti sive boje odgovaraju sastavu, svetlija polja imaju veći As/S odnos. Širina zone (010) (koja ima oblik metka u sredini), reflektuje fine promene u sastavu (Kerestedjian, 1997).

Na slici 2.6 nalazi se dijagram koji istovremeno prikazuje sastav u pojedinim povezanim delovima kristala i morfologiju kristala. Ovaj dijagram ima smisla samo ukoliko nije došlo do promena u okruženju tokom rasta kristala.



Slika 2.6. Dijagram sastava arsenopirita uzimajući u obzir pljosan {101} naspram {hk0} (Kerestedjian, 1997).

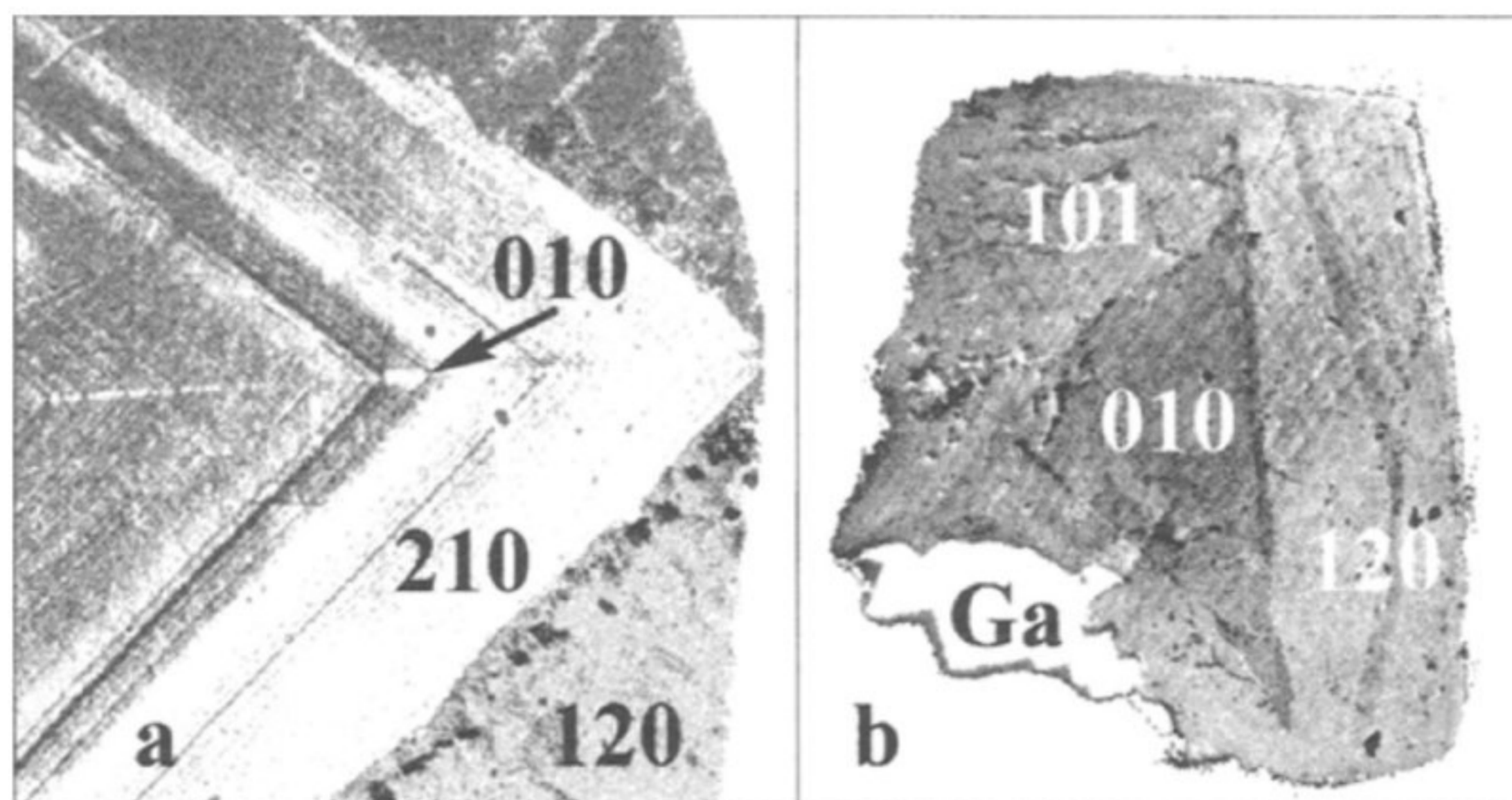
Objašnjenje za dijagram:

$$C_{hkl} = \text{As/S}, \quad C_{210} < C_{010} < C_{120} < C_{101}, \quad \text{veći As/S odnos} - \text{veći at. \% As}$$

Što je viša vrednost C_{101} , to je veće izduženje kristala duž b-ose i dominiraju gušće forme oblika po sledećem redosledu: {120}, {120}+{010}, {010}, {010}+{210}, {210}. Stoga, morfologija

arsenopirita može poslužiti za određivanje njegovog sastava. Zatim, sve tačke na dijagramu koje označavaju iste oblike kristala povezane su skoro pravom linijom, što znači da postoji linearna promena sastava kristala u $\{101\}$ i $\{hk0\}$.

Osim sektorske zonarnosti koja se objašnjava kinetikom rasta kristala, moguća je i zonarnost koja nastaje usled promena u okruženju tokom rasta kristala. Ova vrsta zonarnosti ogleda se u drugačijem obliku međusektorskih granica i oštrim promenama u pravcu rasta kristala (sl. 2.7).



Slika 2.7. Primeri izgleda kristala koji oslikavaju oštre promene u okruženju. **a)** Prikazan je rast kristalnih pljosni $\{101\}$ (van fotografije), $\{210\}$ i vrlo male $\{010\}$. Posle nekog perioda od prekida rasta i površinske korozije, na taj kristal narastao je kasniji arsenopirit (II generacija) sa dominantnom formom $\{120\}$; **b)** kontinuiran rast kristala koji je počeo sa $\{101\}$ i $\{010\}$, a zatim u potpunosti zamenjen sa $\{120\}$ u momentu kada je došlo do oštrih promena u neposrednom okruženju rasta kristala (Kerestedjian, 1997).

Na osnovu navedenog može se zaključiti da postoji veza između sastava arsenopirita sa morfologijom kristala samo u slučajevima kada nije došlo do promena u okruženju. Na osnovu morfologije kristala može se okvirno odrediti opseg sastava arsenopirita, što nam dalje (ukoliko pogledamo dijagram zavisnosti sastava od temperature, a znamo i sa kojim mineralima se javlja u asocijaciji) može ukazati na temperaturni raspon nastanka arsenopirita.

Slična proučavanja arsenopiritima, koje je inicirao Prof. Radovan Dimitrijević (1947-2010), sprovedena su ranijim istraživanjima i na našem prostoru (Janežić, 1995; Janežić et al., 2003). Navedeni autori su proučavali arsenopirite iz pojedinih rudnih ležišta Šumadijsko-kopaoničke oblasti (neka od tih ležišta obuhvaćena su i ovom disertacijom te će samo za njih biti prikazani rezultati kao reference u diskusiji). Na osnovu rendgenskih ispitivanja odredili su parametre jedinične ćelije, procentualnu zastupljenost As i S u arsenopiritu, kao i vrednost As:S odnosa. Osim toga, izračunali su kristalohemijske formule i procenili temperature kristalizacije arsenopirita koje su ispitivali koristeći podatke iz radova Clark (1960 a,b) i Kretschmar and Scott (1976) kao reference. Međutim, ovim istraživanjima nisu obuhvaćeni paragenetski odnosi ispitivanih arsenopirita, kao i SEM-EDS ili neka druga hemijska ispitivanja kojima bi dodatno bila potvrđena varijacija u hemijskom sastavu, prisustvo primesa i/ili hemijska zonarnost ovog minerala.

2.1.2. Upotreba arsenopirita kao geotermometra

Arsenopirit je jedan od najrefraktornijih među uobičajenim sulfidnim mineralima koji se javljaju u prirodi, a u prethodnom potpoglavlju napomenuto je da je nestehiometriju As:S odnosu u zavisnosti od temperature deponovanja. Kao takav, mogao bi se koristiti u određivanju temperatura postanka mineralnih paragenezau u kojima je prisutan, odnosno, može predstavljati geotermometar. Dalje je ustanovljeno da je, pored temperature, sastav arsenopirita zavistan i od pritiska u sistemu. Da bi se arsenopirit mogao koristiti kao geotermo(baro)metar potrebno je odrediti sastav arsenopirita u funkciji temperature i pritiska u svakoj od parageneza ovog minerala (Kretschmar and Scott, 1976).

U cilju ispitivanja potencijalne upotrebe arsenopirita kao geotermometra i interpretacije Fe-As-S mineralnih parageneza u rudama, bilo je potrebno sistematski prikupiti fizičke i hemijske podatke u sintetičkom Fe-As-S sistemu. Saznanja o pomenutom sistemu su neophodna iz razloga što je Fe jedini metal koji formira kako uobičajene arsenske tako i uobičajene sulfidne minerale, a arsenopirit je jedina trojna faza u sistemu koja se obično javlja u oba tipa ležišta (pretežno arsenskim i sulfidnim). S toga je značajno odrediti sastav arsenopirita, uslove formiranja, stabilnosti, kao i fazne odnose arsenopirita. Ovim ispitivanjima bavila se samo nekolicina autora.

Clark (1960 a) je ispitivao fazne odnose u okviru Fe-As-S sistema upravo iz razloga povezivanja fizičko-hemijskih uslova neophodnih za formiranje sulfidnih i arsenskih ležišta, obzirom da je osnova za korelaciju dva rudna tipa, detaljno poznavanje arsenopirita, njegovih asocijacija sa drugim fazama (mineralima) u sistemu, kao i moguće varijacije arsenopirita u zavisnosti od različitih fizičkih i hemijskih uslova tj. sredina obrazovanja u trojnom sistemu.

Eksperimentalnim radom, pomenuti autor je došao do saznanja da na 600° C postoje sledeći fazni skupovi:

- Pirit – pirotin – tečnost – gas
- Pirotin – arsenopirit – tečnost – gas
- Arsenopirit – arsen – tečnost – gas
- Arsenopirit – lelingit – arsen – gas
- Pirotin – arsenopirit – lelingit – gas
- Pirotin – leligit – sintetička faza FeAs – gas

Osim navedenih, postoje još dva skupa sa sintetičkim fazama i gasom. Sastavi koegzistirajućih faza u okviru svakog skupa i parcijalni gasni pritisak fiksirani su za svaku datu temperaturu. Polje čvrstog rastvora kod arsenopirita na 600° C, nalazi se duž 1:2 katjon – anjon linije i ima približna ograničenja od $\text{FeAs}_{1.08}\text{S}_{0.92}$ i $\text{FeAs}_{1.05}\text{S}_{0.95}$.

Na 702° C što je invariantna tačka arsenopirita i inkongruentna tačka topljenja arsenopirita, arsenopirit se topi, a produkti raspadanja su pirotin, lelingit i tečnost + gas. To se može prikazati na ovaj način: Arsenopirit \leftrightarrow pirotin + lelingit + tečnost ili para.

Pri ovoj temperaturi, u invariantnoj tački arsenopirita koegzistira 5 faza (arsenopirit, pirotin, lelingit, tečnost i gas). Ukoliko dođe do promene pritiska ili temperature, jedna od 5 faza mora nestati (može nestati bilo koja faza). Ako je reakcija na invariantnoj tački bila spora, pomenute faze koegzistiraju metastabilno. Temperatura arsenopiritske invariantne tačke određena je kao 702 °C \pm 3 °C, dok gasni pritisak za ovu tačku nije meren, ali je zaključeno da iznosi približno 1 bar. Za prirodne arsenopirite tačka topljenja je 703° C \pm 3° C (Clark, 1960 b).

Na $688^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ nalazi se druga invariantna tačka za koju je nepoznat gasni pritisak ali bi trebalo da bude manji od pritiska za arsenopiritsku invariantnu tačku. Na ovoj tački koegzistiraju arsenopirit, lelingit, arsen, tečnost i gas što se prikazuje sledećim izrazom: Arsenopirit + arsen \leftrightarrow lelingit + tečnost ili para.

Idući ka višim pritiscima odvija se reakcija $\text{Apy} + \text{As} \leftrightarrow \text{Lo} + \text{L}$, dok na pritiscima manjim od invariantnog pritiska ova reakcija postaje $\text{Apy} + \text{As} \leftrightarrow \text{Lo} + \text{V}$.

Na $491^{\circ}\text{C} \pm 12^{\circ}\text{C}$ stabilno koegzistiraju pirotin, pirit, arsenopirit, tečnost i gas i može se prikazati kao: Pirit + arsesnopirit \leftrightarrow pirotin + tečnost ili para.

Iznad ove temperature i pritiska od približno 1 bar, arsenopirit i pirit (čija je inkongruentna tačka topljenja na 743°C) ne mogu koegzistirati. Pirit i arsenopirit mogu biti u ravnoteži jedan sa drugim samo ispod ove temperature.

U pokušaju da determiniše krivu više stabilnosti za inkongruentno topljenje arsenopirita, Clark (1960 a) je koristio zlatne cevi nosača uzorka prilikom čega je ustanovljeno da se u prisustvu viška zlata arsenopirit raspada na 670°C pod pritiskom od 1 bar-a. Prvo se mislilo da je uzrok tome čvrsto rastvaranje zlata u arsenopiritu. Međutim, arsenopiriti sintetizovani sa ili bez prisustva zlata imaju identična d_{131} rastojanja zbog čega se veruje da je pomeranje tačke topljenja arsenopirita fenomen u Au-Fe-As-S sistemu. Zlato je veoma rastvorljivo u arsenom bogatim sumporno-arsenskim fluidima.

Clark (1960 b) je ispitivao promenu sastava arsenopirita u funkciji temperature. S obzirom da je d_{131} međupljusno rastojanje osetljiva mera za sastav arsenopirita, ustanovio je da se svaka tačka može precizno locirati u odnosu na drugu tačku ali se ne može procentualno odrediti sadržaj konstituenata As, Fe i S.

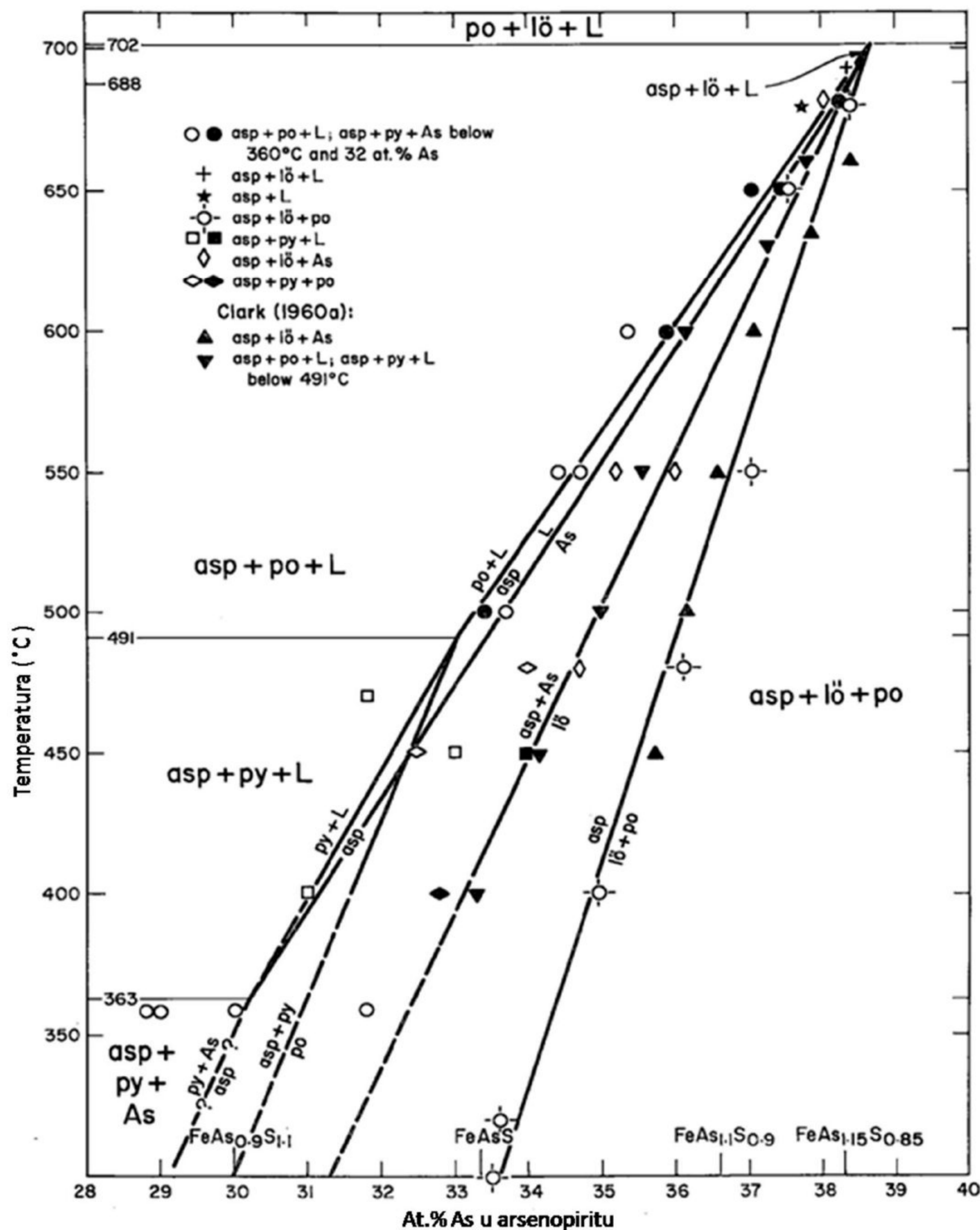
Na osnovu dobijenih rezultata, ovaj autor je došao do zaključka da sastav arsenopirita varira sa temperaturom. Sastavi bogatiji arsenom stabilni su samo na višim temperaturama, dok su oni bogatiji sumporom stabilni samo na nižim, ali svega do 400°C , jer u ovom radu ispitivanja nisu obuhvatila temperaturni opseg ispod 400°C . Zatim, utvrđeno je da ograničeni pritisak ima veliki efekat na stabilizaciju sumporom bogatih arsenopiritskih sastava. Arsenopiriti bogatiji sumporom nastaju ili na nižim temperaturama pri stalnom pritisku, ili pri višim ograničenim pritiscima na datoj temperaturi.

Nadovezujući se na prethodna istraživanja, Kretschmar and Scott (1976) su se takođe bavili proučavanjem faznih relacija u sistemu Fe-As-S. Njihova ideja bila je da eksperimentalno preispitaju i prošire termohemijski model stvaranja arsenopirita do temperatura ispod 400°C , kao i da detaljno odrede varijacije u sastavu arsenopirita iz velikog broja ležišta kako bi se testiralo da li su ova variranja u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.

Prirodne arsenopirite ispitivali su elektronskom mikroanalizom i ustanovili su da je njihov sastav ograničen u zavisnosti od koegzistirajućih Fe-As-S minerala. Eksperimentalnim radom dobijeni su rezultati prikazani na slici 2.8.

Objašnjenje slike 2.8: Isprekidane linije na dijagramu ukazuju da postoji nesigurnost u pogledu sastava sumporom bogatijih arsenopirita na temperaturama ispod 400°C . Na visokim temperaturama iznad oko 650°C razlike u sastavu arsenopirita u zavisnosti od asocijacije minerala nisu determinisane, dok na temperaturama ispod oko 550°C postoji veliki opseg razlika u sastavu u zavisnosti od asocijacije minerala u kojoj se arsenopirit javlja. S obzirom da su se dobro formirani pojedinačni kristali arsenopirita, pogodni za analizu elektronskom mikroanalizom, našli u asocijacijama $\text{asp}+\text{po}+\text{L}+\text{V}$ i $\text{asp}+\text{po}+\text{lo}+\text{V}$, s toga je i sastav arsenopirita

najpreciznije utvrđen u tim asocijacijama minerala. U drugim asocijacijama međuprorastanja lelingita ili pirita sa arsenopiritom kao i zonarnost arsenopirita onemogućili su izbor pogodnih arsenopiritskih zrna za analizu a pokazala se i velika standardna devijacija na pojedinim tačkama.



Slika 2.8. Sastav arsenopirita u funkciji temperature i faznog sastava celokupnog uzorka u kojem je sintetizovan (Kretschmar and Scott 1976). Sastav arsenopirita prikazan punim (crnim) simbolima određen je konvertovanjem izmerenih d_{131} vrednosti u at.% arsena koristeći odgovarajuću jednačinu. Preciznost merenja d_{131} bila je $\pm 0.0005 \text{ \AA}$ što odgovara približno 0.45 at.% As. Beli simboli prikazuju sastav arsenopirita izmeren elektronskom mikroanalizom; preciznost ovih merenja je kao u prethodnom slučaju. Sve asocijacije uključuju paru. Podaci od Clark (1960 a) su prikazani radi poređenja i konvertovani su od njihovih d_{131} merenja u at. % As koristeći jednačinu datu u radu Kretschmar and Scott (1976).

Kao što je već istaknuto, Clark (1960 a,b) je odredio detaljne fazne odnose u Fe-As-S sistemu na temperaturama od 400° C do 750° C i pritiscima do 2.070 kbar-a. Rezultati njegovih ispitivanja široko se primenjuju za određivanje temperatura i pritiska formiranja rudnih ležišta ili metamorfizma kojim su ona zahvaćena.

Ovaj autor je arsenopirit kao geotermometar bazirao na variranju d_{131} refleksija sintetičkog arsenopirita u funkciji sastava i temperature na kojoj je sintetizovan. Ipak, Barton (1969) je smatrao da za korišćenje arsenopirita kao geotermometrijskog oruđa treba odrediti aktivnost sumpora $a(S_2)$ tokom postizanja ravnotežnih uslova u prirodi. Dao je važan doprinos poznavanju i korišćenju Fe-As-S sistema merenjem zavisnosti aktivnosti sumpora od sulfidnih reakcija koje ukuljučuju arsenopirit, metodom pirotin-indikatora. Suština korišćenja arsenopirita kao geotermo(bar)metra je da se odredi sastav arsenopirita u funkciji temperature i pritiska u svakoj od mineralnih asocijacija koje okružuju arsenopirit.

Kretschmar and Scott (1976) navode da su Barton-ova sulfidna ispitivanja stvorila važnu osnovu u okviru koje se može ponovo razmotriti geotermometrija arsenopirita, i da su opšti fazni odnosi koji uključuju arsenopirit u saglasnosti sa rezultatima Clark-a (1960 a,b) i Barton-a (1969), ali da postoje značajne razlike u odnosu na Clark-ove rezultate sastava arsenopirita iz različitih asocijacija. Osim toga, ni Clark-ovi efekti ograničenog pritiska se nisu mogli ponoviti.

Ispitivanja prirodnih arsenopirita elektronskom mikroanalizom pokazala su, osim već pomenutog, da su arsenopiriti koji koegzistiraju sa pirotinom i piritom ili sa piritom + pirotin obično zonarni i to: kod S-bogatih arsenopirita centralne zone su bogatije sumporom dok u rubovima preovlađuje arsen, suprotno od As-bogatih arsenopirita. Kretschmar and Scott (1976) su smatrali da je najprihvatljivije objašnjenje da zonarnost odražava lokalnu neravnotežu tokom rasta (uzrokom zonarnosti bavili su se i drugi autori u kasnijim publikacijama). Međutim, eksperimentalnim radom potvrđeno je da je sastav prirodnih arsenopirita ograničen u zavisnosti od koegzistirajućih Fe-As-S minerala. Zbog svoje teške topljivosti, arsenopirit se ne uravnoteži odmah hlađenjem a njegov sastav odražava temperaturu formiranja na osnovu čega se može proceniti sumporna aktivnost koja preovlađuje u ležištu.

Dobra saglasnost u sastavu prirodnog arsenopirita i eksperimentalno određenih ograničenja ukazuje da se uprkos zonarnosti može odrediti početna temperatura formiranja na osnovu sastava arsenopirita. Za pravilno korišćenje arsenopirita kao geotermometra potrebno je da bude poznata aktivnost sumpora u okviru određene mineralne asocijacije (npr. slika 2.8 se može koristiti direktno, faze iz Fe-As-S sistema prikazane na ovoj slici daće nam taj podatak), ali isto tako se može odrediti aktivnost sumpora u okviru bilo koje mineralne asocijacije (zavisnog skupa) koja koegzistira sa arsenopiritom.

Prilikom korišćenja slike 2.8 u svrhu geotermometrije treba voditi računa o sledećem:

- Izabarati arsenopirit iz ravnotežnog skupa, u praksi znači da se arsenopirit u rudama bira na osnovu paragenetskih i teksturnih podataka. Na primer, u žičnim ležištima, pretpostavlja se da je arsenopirit u ravnoteži sa ostalim istovremeno deponovanim mineralima, a da je površinska ravnoteža među mineralima dostignuta kroz fluidnu fazu. Ipak, jednom stvoren teško topljivi arsenopirit verovatno neće menjati svoj sastav kako se menjaju uslovi u žici. Pre bi se očekivalo da preko njega epitaksijalno nastanu mlađi arsenopiriti različitog sastava. U metamorfozenim rudama lakše je pretpostaviti ravnotežu obzirom da su koegzistirajući minerali pretopljivani zajedno duži vremenski period.
- Zajednički sadržaj sporednih elemenata arsenopirita trebalo bi da bude < 1 tež.%. Co i Ni obično zamenjuju Fe, ali postoji nesigurnost u pogledu njihovog uticaja na As/S odnos.

Ako je sastav arsenopirita određivan rendgenskom difrakcijom, njihov uticaj se ogleda u povećanju d_{131} vrednosti (Morimoto and Clark, 1961).

- Arsenopirit je relativno uobičajen pratilac sulfidnih ležišta, refraktor je u velikoj meri i pokazuje veliki raspon As/S odnosa u zavisnosti od temperature. Ograničenja u sastavu arsenopirita zavise od minerala koji koegzistiraju u Fe-As-S sistemu. U tom smislu, arsenopirit može poslužiti kao geotermometar.
- Sastav arsenopirita varira sa temperaturom. Arsenopirit bogatiji sumporom može se formirati samo na temperaturama ispod 500°C (za pritisak od 1 kbar, odnosno do 650°C za pritisak od 2 kbar-a), dok se arsenopirit bogatiji arsenom može formirati samo na temperaturama iznad $300 - 400^{\circ}\text{C}$. Kada god postoji arsenopirit u paragenezi minerala, temperatura stvaranja je bila manja od $702^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ (to je maksimalna temperatura formiranja prirodnih arsenopirita). Ako samородni As koegzistira sa arsenopiritom, temperatura stvaranja je ispod $688^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Ako pirit i arsenopirit koegzistiraju u prisustvu pare, bar jedan od ta dva minerala je nastao ispod temperature od $491^{\circ}\text{C} \pm 12^{\circ}\text{C}$. Sa povećanjem ograničenog pritiska raste i granična temperatura. Bez obzira na to da je pirit stabilan do 743°C , a arsenopirit do 702°C , ova dva minerala nisu stabilna kao par iznad približno 491°C . Iste vrednosti se javljaju bilo da sa njima koegzistira ili ne piritin. Pri pritisku od 2.070 bar-a i u prisustvu vode ne dolazi do promene pomenute temperature pri kojoj pirit i arsenopirit koegzistiraju. Nije poznato da li bi neki drugi volatili poput CO_2 imali značajni efekat na piritско-arsenopiritску stabilnost.
- Zlato je rastvorljivo u arsenopiritu na povišenim temperaturama. Na temperaturi iznad 600°C i pritisku do 2 kbar, Au se širi kroz fino-zrni arsenopirit. U prisustvu zlata arsenopirit se raspada na 670°C pri pritisku od 1 kbar. Sa hlađenjem ležišta, granica rastvorljivosti zlata u arsenopiritu opada. U mnogim ležištima, većina zlata je u početku bila u vidu čvrstog rastvora u arsenopiritu, a kako su se rudne mase hladile, kasnije je Au izdvojeno iz arsenopirita.
- Mnogi prirodni arsenopiriti su zonarnog sastava. Veoma često se hemijska zonarnost ne može uočiti optički. S druge strane, optički zonarni arsenopiriti ne moraju biti zonarnog sastava. Uglavnom su optičke nehomogenosti prouzrokovane bližnjem. Zonarnost se javlja kao koncentrična, a promena sastava je nepravilna. U asocijacijama bogatim sumporom (asp-po, asp-po-py, asp-py) centri arsenopiritских kristala su bogatiji sumporom u odnosu na ivice. Kod As-bogatih arsenopirita je obrnuto. Što je niža temperatura formiranja, to je veći opseg zonarnosti arsenopirita iz S-bogatih asocijacija. Sastavi centra i ivice zonarnih kristala nalaze se u okviru dozvoljenog ravnotežnog opsega za svaku asocijaciju minerala. Zonarnost je uglavnom odlika neravnoteže koja odražava kinetiku rasta arsenopirita i lokalno variranje odnosa aktivnosti sumpora i arsena $\alpha(\text{S}_2)/\alpha(\text{As}_2)$ (Kretschmar and Scott, 1976). S obzirom da se razlike u sastavu pojedinih zona arsenopirita nalaze u okviru ravnotežnog opsega za svaku mineralnu paragenezu, može se reći da zonarnost odražava minorne i prolazne uslove neravnoteže tokom rasta. Posledica zonarnosti je manja preciznost u određivanju temperature na osnovu rezultata elektronskih mikroanaliza zbog širokog opsega sadržaja As. Međutim, ako se ispostavi da je zonarnost fenomen ravnoteže, takvo određivanje bi moglo biti preciznije zbog toga što bi zonarnost bila dodatni faktor za procenjivanje termalne istorije mineralne parageneze koja sadrži arsenopirit.
- Kao nerešeno pitanje ostaje obim efekta ograničenog pritiska. Ako je efekat pritiska zanemarljiv, arsenopirit se može koristiti kao geotermometar. U tom smislu, kao i zbog njegove refraktornosti, arsenopirit bi trebalo da bude dobar indikator temperature i sumporne aktivnosti tokom formiranja ležišta.

2.1.3. Hemijske primese i sadržaj zlata u arsenopiritu

Mikroelementima, odnosno elementima u tragovima obično se smatraju oni koji se javljaju u mineralu u koncentracijama između 1 i 100 ppm, dok se u slučaju viših koncentracija oni nazivaju hemijskim primesama. Generalno, elementi u tragovima koji se nalaze u mineralima zauzimaju određene položaje u strukturi (kristalnoj rešetci) tih minerala, što uzrokuje odstupanje od stehiometrijskog sastava i nesavršenosti na atomskom nivou. Postoje tri različita tipa ovih nesavršenosti:

- Vakancije – šupljine u kristalnoj strukturi koje bi u idealnom slučaju bile popunjene;
- Intersticijalni atomi – atomi koji se nalaze na položajima u kristalnoj strukturi koji bi trebalo da budu prazni u idealnom slučaju;
- Substituisan atom – atom koji okupira položaj u strukturi na kome inače treba da se nalazi neki od gradivnih elemenata strukture.

Elementi u tragovima (nečistoće) u arsenopiritu mogu biti prisutni u vidu substitucije i u vidu intersticijalnog atoma. Ovakvi tipovi nečistoća mogu dovesti do poremećaja u strukturi usled prevelikog ili premalog radijusa atoma koji se ne uklapaju precizno u postojeću kristalnu rešetku. U slučaju postojanja vakancija u arsenopiritu, takođe dolazi do poremećaja strukture koji omogućavaju još veći obim inkorporacije elemenata – nečistoća.

Kao što je već rečeno, arsenopirit je sulfidni mineral koji kristališe monoklino i ima jediničnu ćeliju sličnu markasitskom tipu strukture. U prirodi su moguća odstupanja od ove idealne strukture ukoliko dođe do inkorporacije nečistoća (elemenata u tragovima) u kristalnu rešetku arsenopirita, u vidu izomorfne supstitucije (Murphy, 2015). Povećanje koncentracije ovih izomorfne zamena (uključujući i zlato) u kristalnoj rešetci arsenopirita, dovodi do veće distorzije njegove rešetke a samim tim uvećava se potencijal ovako deformisanog kristala da pripoji sebi još više mikro-elemenata (Cook et al., 2013). Često se dešava da se usled deformisanosti kristala formiraju heterogene kristalne ravni koje omogućavaju inkorporaciju elemenata u tragovima (nošenih hidrotermalnim rastvorom) tokom rasta kristala arsenopirita. Stoga, arsenopirit može sadržati širok spektar elemenata poput Co, Ni, Sb, Bi, Au, Pb, Te, In, Se, Sn, koji mogu biti prisutni ili u vidu čvrstog rastvora u kristalnoj rešetci ili u vidu inkluzija u arsenopiritu, nastalih tokom procesa mineralizacije (Murphy, 2015). Osim toga, može doći i do izomorfne zamene arsena i sumpora bilo na As ili S položajima, što u većini slučajeva uzrokuje variranje u As:S odnosu u okviru jednog arsenopiritskog kristala idući od centra ka periferiji.

Važnost koncentracije i odnosa međuzavisnosti elemenata u tragovima u arsenopiritu ogleda se u razumevanju preovlađujućih fizičko-hemijskih uslova u hidrotermalnom rastvoru tokom formiranja arsenopirita i mineralizacije zlata, odnosno, stepen inkorporacije mikroelemenata u sulfidni mineral (arsenopirit) zavisi od fizičko-hemijskih uslova hidrotermalnog rastvora. Hemijska analiza i interpretacija hemijskih primesa u arsenopiritu može se koristiti za utvrđivanje pojedinih geoloških parametara i uslova tokom odigravanja tih mineralizacionih procesa. Sulfidni minerali mogu biti u tesnoj vezi sa formiranjem ležišta zlata, a obično sadrže i značajne koncentracije siderofilnih i halkofilnih elemenata koji su skloni stvaranju sulfidnih kompleksa. Nakon formiranja sulfidnih minerala, količina sumpora u hidrotermi je smanjena ili uklonjena što može uzrokovati destabilizaciju bisulfidnih kompleksa. Zato se transport i deponovanje zlata vezuje sa sumporom, halkofilnim i siderofilnim elementima.

Arsenopirit je relativno čest pratilac sulfidnih ležišta. Osim toga, predstavlja sulfid (pored piritita) koji u najvećoj meri koncentriše zlato (Cook and Chryssoulis, 1990), te može služiti kao indikator zlatonosnih mineralizacija. U pojedinim svetskim ležištima arsenopirit je glavni nosilac zlata i na izvestan način predstavlja rudu zlata iz koje se ovaj plemeniti metal otežano ekstrahuje. Osim

ekonomskog značaja, dosta pažnje posvećuje se upotrebi zlata u nauci o materijalima, medicini, biologiji i nanotehnologiji. Upravo zbog navedenih razloga, veliki značaj pridaje se ispitivanju sledećih karakteristika:

- 1) Koncentracija, forma i veličina čestica zlata
- 2) Priroda pojavljivanja zlata
- 3) Distribucija zlata
- 4) Mehanizam deponovanja zlata u arsenopiritu.

Zlato u arsenopiritu, i u sulfidnim rudama generalno, može biti prisutno u formi mikroskopskog (mikrometarskog, tj. "vidljivog") do submikroskopskog (nanometarskog, tj. "nevidljivog" zlata (eng. "*invisible*" gold)). Brojna istraživanja prirode ovog zlata pokazala su da se "nevidljivo" zlato u arsenopiritu javlja u vidu finodispergovanih nanometarskih čestica samorodnog zlata, a u izvesnim slučajevima i u vidu strukturno vezanog zlata (Cabri et al., 1989, 2000; Fleet and Mumin, 1997; Genkin et al., 1998; Cook et al., 2013; Fougrouse et al., 2016; Pokrovski et al., 2021).

Veličinu i oblik čestica Au u hipogenim i supergenim ležištima uspešno su okarakterisali Hough et al. (2011). Prema ovim autorima, u hipogenim ležištima nanometarske čestice zlata u varijetetu piritu sa povišenim sadržajem arsena (arsenskom piritu) su sfernog oblika sa dobro definisanim granicama i opsegom veličina od približno 5 – 10 nm, dok se u supergenim ležištima "nevidljivo" zlato javlja mahom u pravilnim oblicima trougla i šestougla (veličine oko 60 nm) i podređeno u sfernim formama (veličine 10 – 20 nm).

Fougrouse et al. (2016) opisuju klastere submikroskopskog zlata i dovode ih u vezu sa stopom rasta kristala arsenopirita. Tako, sporiji rast arsenopiritskih kristala odgovara formiranju klastera "nevidljivog" zlata, dok brža stopa rasta uzrokuje homogenu distribuciju Au u arsenopiritu.

U pogledu distribucije zlata, posebno nanometarskog, postojeća istraživanja pokazuju da je način distribucije jedan od faktora na osnovu koga može da se pretpostavi mehanizam inkorporacije zlata u arsenopirit. Zlato se može javiti u vidu inkluzija ili čvrstog rastvora u samom arsenopiritu, može biti pozicionirano u centru arsenopiritskog zrna ili se izdvajati po rubovima, može da prati zone rasta kristala arsenopirita sa povećanim sadržajem As, da zapunjava šupljine i pukotinu u arsenopiritu i međuprostore arsenopiritskih zrna. Takođe, može biti prisutno i u alteracionim produktima arsenopirita.

U zavisnosti od načina pojavljivanja i distribucije zlata u arsenopiritu, brzine rasta arsenopiritskog kristala, As-Au korelacije, rastvorljivosti zlata u arsenopiritu, mogu se pretpostaviti sledeći mehanizmi taloženja zlata u arsenopiritu:

- 1) Redistribucija zlata remobilizacijom iz kristalne rešetke arsenopirita i ponovnim koncentrisanjem u arsenopiritu ili blizu njega (Morey et al., 2008; Sung et al., 2009; Cook et al., 2013) – može se desiti usled naknadnih promena geoloških uslova i fizičko-himijskih parametara hidrotermalnog rastvora, kada je u arsenopiritu već prisutna značajna koncentracija zlata, najčešće u vidu čvrstog rastvora;
- 2) Deponovanje zlata iz hidrotermalnog rastvora u kasnijim fazama mineralizacije – usled interakcije hidrotermalnog rastvora sa okolnim stenama i već formiranim rudama, može doći do destabilizacije Au(I)-bisulfidnog kompleksa u rastvoru i do separacije faza, a zatim do asocijacije Au sa nasumično orijentisanim polikristalnim sulfidima (Palenik et al., 2004);

- 3) Inkorporacija zlata u kristalnu rešetku arsenopirita, ali i hemisorpcija zlata iz hidrotermalnog rastvora na površinu arsenopirita koji ima višak As i manjak Fe, (Fleet and Mumin, 1997; Cepedal et al., 2008);
- 4) Formiranje nanometarskih čestica zlata u fluidnim fazama i njihovo taloženje na površinu sulfidnih minerala (Hough et al., 2011; Fougereuse et al., 2016);
- 5) Mehanizam kada bizmut “sakuplja” zlato iz hidrotermalnog rastvora (*gold scavenging by bismuth*) – bizmut efikasno sakuplja zlato u tečnoj fazi i može da rastvori oko 20% Au na temperaturi od 300° C. Ovaj proces sakupljanja zlata bizmutom odvija se na temperaturama višim od 271° C, što je tačka topljena bizmuta. Stoga, bizmut u nekim slučajevima može da se smatra indikatorom mineralizacije zlata (Meng et al., 2022).

2.1.4. Oksidacija arsenopirita i uticaj na životnu sredinu

Arsenopirit, FeAsS je mineral koji se smatra najčešćim nosiocem arsena u prirodi. Može se formirati u različitim rudnim ležištima, posebno u opsegu pegmatitskog, visoko-temperaturno hidrotermalnog i kontaktno-metasomatskog stadijuma, dok se ređe javlja kao srednje- do nisko-temperaturno hidrotermalni mineral. Često se javlja u asocijaciji sa zlatom i, kao i arseni pirit (varijetet pirit), može da čini “sulfidnu rudu” zlata, koja se posmatra kao refraktorna ruda zlata. Usled ove karakteristike, arsenopirit se često koristi kao refraktorna ruda za ekstrakciju zlata, nakon čega se odlaže na jalovištima u vidu čvrstog otpada (Corkhill and Vaughan, 2009). Iako je predmet ove disertacije arsenopirit, u ovom delu biće nešto reči i o produktima oksidacije pirit, s obzirom da se u ispitivanim uzorcima koji sadrže produkte oksidacije uz arsenopirit u značajnoj meri javlja i pirit.

U prirodi se sa vremenom neizostavno događaju promene fizičko-hemijskih uslova u sredini u kojoj je arsenopirit nastao. Ove promene, bilo da se odvijaju na površini ili u dubljim delovima Zemljine kore, dovode do manjih ili većih izmena u hemijskom sastavu i fizičkim osobinama arsenopirita. Arsenopirit je stabilan u redukcionim uslovima, a njegova izloženost površinskoj oksidaciji (*weathering*) – atmosferskim, površinskim i/ili podzemnim vodama, dovodi do prelaska As(-I) u As (III) ili As(V) što omogućava formiranje pojedinih sekundarnih minerala arsena (Burlak, 2012). Arsen koji se oslobađa u vodenoj sredini u procesu površinske oksidacije arsenopirita, može da ostane rastvoren, može da se adsorbuje na sekundarne faze i koloide ili da se koprecipituje sa sekundarnim fazama, novonastalim na račun primarnih sulfida (Savage et al., 2000). Prilikom rastvaranja arsenopirita može doći do formiranja H₂SO₄, H₃AsO₃ i H₃AsO₄ (Corkhill and Vaughan, 2009). Adsorpcija As zavisi od pH vrednosti sredine, redoks uslova i minerala koji se nalaze u okruženju.

Najčešći sekundarni minerali koji nastaju kao produkti oksidacije arsenopirita u površinskim uslovima mogu se svrstati u dve grupe:

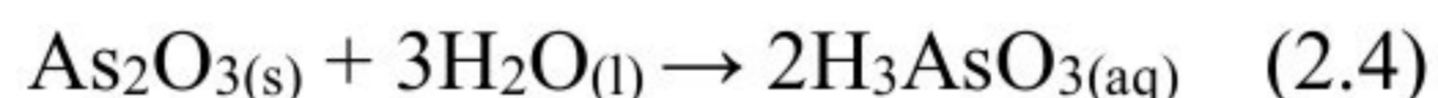
- Fe arsenati [As(V)-oksid]: skorodit, arsenosiderit, farmakosiderit, amorfni Fe-arsenati;
- Arseniti [As(III)-oksid]: arsenolit i klaudetit.

Osnovni mineraloški podaci o ovim mineralima, kao i rastvorljivost As u površinskim uslovima prikazani su u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Najčešći produkti oksidacije arsenopirita i rastvorljivost arsena u površinskim uslovima (prema, Drahot a and Filippi, 2009).

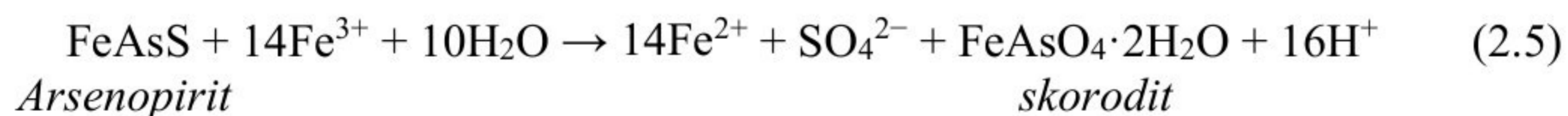
Grupa minerala	Mineral	Formula	Sistem	Rastvorljivost As
As oksidi	Arsenolit	As ₂ O ₃	Teseralni	11.1 g/L; 22 °C
	Klaudetit	As ₂ O ₃	Monoklinični	10.1 g/L; 22 °C
Fe arsenati	Skorodit	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	Rombični	0.33–5.89 mg/L na pH 5.01–6.99; 22 °C 0.11–463 mg/L na pH 0.97–7.92; 23 °C 1.8–10.3 mg/L na pH 5.53–6.36; 25 °C
	Arseniosiderit	Ca ₂ Fe ₃ (AsO ₄) ₃ O ₂ ·3H ₂ O	Monoklinični	3.1–27 mg/L na pH 6.85–8.15; 25 °C
	Farmakosiderit	KFe ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·6-7H ₂ O	Teseralni	/
	Amorfni	Fe _x (AsO ₄) _y (SO ₄) _z ·nH ₂ O	Amorfni	75–15370 mg/L na pH 0.5–2.4 25–130 mg/L na pH 1.82–3.10; 25 °C

Arsen(III)-oksidi (As₂O₃) nastaju kao primarni proizvodi u topionicama arsena. Arsenolit je relativno uobičajen sekundarni mineral koji se formira oksidacijom arsenopirita, elementarnog As i lelingita, a nastaje i u procesu površinskog raspadanja skorodita. Može se javiti u vidu eflorescencije („procvetavanja“) na zidovima nekadašnjih aktivnih rudnika. Osim toga, može se javiti u asocijaciji sa skoroditom i elementarnim sumporom u otpadima od prerade koji obiluju arsenopiritom. U prirodi znatno češće se javlja arsenolit u odnosu na klaudetit, premda su blisko povezani. Klaudetit može nastati kao produkt oksidacije elementarnog As na rudnim otpadima, kao speleotema vezana za alteraciju arsenopirita, enargita i tenantita u brečastoj mineralizaciji u Corkscrew Cave u Arizoni i kao eflorescencija na pećima (Drahot a and Filippi, 2009). Stabilnost arsenolita i klaudetita je slična. Rastvaraju se pri pH<8 i temperaturi od 90 °C.



Voda koja je u ravnoteži sa arsenolitom može da sadrži 10-16 g/L As. S obzirom da je veoma rastvorljiv u vodi i kiselinama, prisustvo arsenolita u prirodi značajno utiče na koncentraciju As u kiselim rudničkim optadnim vodama.

U površinskim uslovima arsenopirit oksidiše na niskim pH vrednostima u prisustvu Fe³⁺ prema sledećoj reakciji:

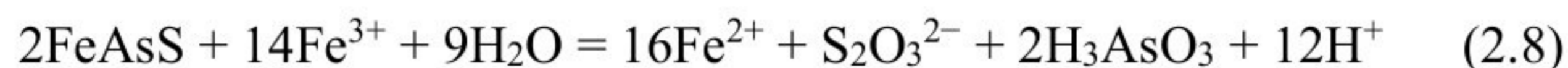


Skorodit se dalje može rastvoriti pri pH>4 (inkongruentna reakcija (2.6)) ili pri pH<4 (kongruentna reakcija (2.7)):



Kao što se vidi iz prethodnih reakcija, arsenopirit oksiduje u skorodit, a skorodit se rastvara i prelazi u Fe-hidroksid. Ove transformacije se dešavaju pri pH>4 bez obzira što oksidacijom arsenopirita u skorodit dolazi do stvaranja niskih pH vrednosti na lokalnom nivou. Osim

navedenog, tokom procesa oksidacionog rastvaranja arsenopirita može doći do difuzije As sa oksidovane površine što podstiče brzo otpuštanje arsena iz arsenopirita ostavljajući u njemu sloj obogaćen sumporom. Ovo se može okarakterisati kao višestepena oksidaciona reakcija koja se odigrava u prisustvu viška feri (Fe^{3+}) jona. Pritom se na površini minerala formira S u vidu tiosulfata koji na kraju, biva oslobođen do rastvora. Na ovaj način, tiosulfat predstavlja intermedijarnu fazu koja se raspada u kiselom rastvoru da bi se formirao bisulfit i elementarni sumpor (reakcija 2.8 i 2.9):



U pogledu uloge koju ima elementarni sumpor akumuliran na površini minerala, podeljena su mišljenja. Neki autori smatraju da sloj sumpora čini površinu minerala pasivnom i na taj način sprečava dalju oksidaciju, dok drugi smatraju da je dalja oksidacija moguća ako sloj sumpra nije uniforman (Basu and Schreiber, 2013 i reference u ovom radu). Ovi autori navode da je arsenopirit najmanje pristupačan u površinskim uslovima ali da, kroz prethodno navedene procese, preko 96% As otpuštenog iz arsenopirita ne ostaje u čvrstoj fazi već odlazi u vodu. U aerobnim uslovima pri pH vode od 4-6 i uz nedostatak oksidacionog anjona, As je vezan sa Fe-hidroksidima i na taj način je stabilan. Do poremećaja stabilnosti može doći usled promene geohemijskih uslova sredine.

Skorodit se, prema Drahot a and Filippi (2009), javlja kao najčešći sekundarni mineral, produkt oksidacije arsenopirita i As-pirita u kiselim sredinama Fe(III)-As(V) sistema. Imajući to u vidu, njegova rastvorljivost može kontrolisati koncentraciju As rastvorenog u vodama sa $\text{pH} < 3$. Rastvorljivost skorodita u oksidacionim uslovima je relativno niska dok se u redukcionim sredinama ($\text{Eh} < 100$ mV) koncentracije rastvorenog As mogu značajno povećati usled redukcionog rastvaranja Fe i As. Rastvaranje skorodita može biti ubrzano prisustvom bakterija *Shewanella alga* ili *Desulfuromonas palmitatis* koje oslobađaju rastvoreni arsenat kao rezultat redukcije Fe(III) u Fe(II). U opsegu pH od 5 do 9, koji se smatra značajnim za životnu sredinu, rastvorljivost skorodita je vrlo niska. Osim toga, ovi autori navode da je rastvorljivost skorodita približno 100 puta manja od rastvorljivosti amorfni h Fe(III)-arsenata.

Farmakosiderit je relativno čest i stabilan nosilac arsena. Struktura ovog minerala sastoji se od otvorenog zeolitskog okvira $[\text{Fe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3]^-$ sa velikim katjonima u kanalima (K, Ba, Na, Ca), a Fe i Al nalaze se u oktaedarskim položajima. Farmakosiderit se često javlja u asocijaciji sa arsenosideritom, a nešto ređe sa nestabilnim skoroditom u zemljištima, sedimentima potoka kao i u jalovini nakon procesa cijanizacije. Farmakosiderit precipituje iz rastvora neutralnih pH vrednosti koji imaju visok As(V) a nizak Fe(III) sadržaj. U suprotnom, Fe(III) arsenati (amorfni Fe arsenati, skorodit, Fe oksid/hidroksid) bi se formirali pri niskim pH ili visokom Fe/As molarnom odnosu. Farmakosiderit je lako podložan katjonskim izmenama u svojim kanalima i mogao bi biti koristan za čišćenje radioaktivnog otpada zbog svoje visoke sklonosti ka inkorporaciji Sr i Cs (Drahot a and Filippi, 2009).

Uobičajeni produkti površinskog raspadanja pirita su ferihidrit, getit i jarozit. Ferihidrit koji prethodi stvaranju getita precipituje u oksidacionim uslovima u pH neutralnoj sredini, dok je jarozit stabilan samo u kiselim oksidacionim uslovima uz postojanje izvora kalijuma (Savage et al., 2000). U oksidacionim uslovima u kojima se stvaraju i jarozit i ferihidrit/getit preovlađuje vodeni rastvor As(V) arsenata pre nego As(III) arsenita.

Stepen inkorporacije As u sekundarne minerale zavisi od njegove mobilnosti u različitim okruženjima. Na rudnim jalovištima na njegovu mobilnost utiču vode sa kojima reaguje kao i

kore površinskog raspadanja koje sadrže različite mineralne faze. Za ulazak As u jarozit nije dovoljna samo njegova adsorpcija na površinu jarozita, već je za povezivanje u vidu arsenata neophodna supstitucija SO_4 bilo unutar strukture ili na površini minerala. Zamena SO_4 sa arsenatima široko je rasprostranjena u alunitskoj supergrupi minerala kojoj pripada jarozit, a u kojoj je uključeno više supstitucija zbog balansa naelektiranja.

Mobilnost i dostupnost As na rudnim jalovištima zavisi od geochemije sredine. Getit koncentriše As sorpcijom, dok ga jarozit inkorporira u strukturu na S položaj. Kapacitet ovih minerala da zadrže As zavisi od pH sredine i redoks uslova (Savage et al., 2000).

2.2. Geološka i metalogenetska svojstva Šumadijsko-kopaoničke oblasti

Šumadijsko-kopaonička oblast (ŠKO) pripada Srpsko-Makedonsko-Rodopskom metalogenetskom pojasu (SMRMP) oligocensko-miocenske starosti. Ovaj pojas vezuje se za kalko-alkalni magmatizam nastao kao posledica kontinent-kontinent kolizije, dok je ovaj magmatizam u direktnoj vezi sa subdukcijom samo u pojedinim delovima pojasa, uglavnom u jugoistočnom delu (Heinrich and Neubauer, 2002; Cvetković et al., 2013). SMRMP se prostire duž centralnog dela Balkanskog poluostrva i jednim svojim delom leži na teritoriji Srbije. U ŠKO, koja se nalazi u severozapadnom delu SMRMP, dominantni tip ležišta predstavljaju hidrotermalna Pb-Zn-(±Sb,Ag,Au) ležišta pretežno žičnog tipa, ali često u kombinaciji sa metasomatskim do skarnovskim tipom mineralizacije obrazovanim u okolnim krečnjačkim formacijama. S druge strane, porfiriska Cu-Mo-Au i epitermalna Au ležišta pristuna su u jugoistočnom delu ovog pojasa (Janković, 1997; Heinrich and Neubauer, 2002). Nastanak svih pomenutih ležišta vezuje se za vulkano-intruzivni kompleks kalko-alkalne magme.

U ranijoj metalogenetskoj rejonizaciji Šumadijska i Kopaonička oblast su posmatrane kao dve zasebne celine. Međutim, ove dve oblasti se odlikuju nizom zajedničkih geoloških karakteristika, naročito u pogledu rudnih parageneza (Rakić, 1962), zbog čega ih je Janković, (1997) integrisao u jednu zajedničku oblast što predstavlja logičan sled u metalogenetskoj podeli.

Metalogenetski rejon **Šumadije** prostire se između Dunava na severu, Velike Morave na istoku, reke Kolubare na zapadu i Zapadne Morave na jugu. Odlikuje se regionalnom zonom razlamanja pravca pružanja SSZ-JJI duž koje su obrazovani magmatski kompleksi kalko-alkalne magme, oligocen-miocenske starosti. Šumadijski rejon izgrađen je pretežno od serpentinita prekrivenih donjo- i gornjokrednim flišom. Značajan deo ovog rejona zauzimaju i terciarni sedimenti. U Šumadijskom metalogenetskom rejonu postoje četiri rudna polja (Avala-Kosmaj, Bukulja-Brajkovac, Rudnik, Kotlenik). Nastanak ležišta ovih rudnih polja vezuje se za terciarne magmatske komplekse i zajedničke regionalne strukture razlamanja koje kontrolišu razmeštaj tih kompleksa. Za potrebe istraživanja u okviru ove doktorske disertacije odabrano je ležište Rudnik kao najznačajnije i reprezentativno rudno ležište ovog rejona, te će kasnije u tekstu biti više reči samo o rudnom polju Rudnika.

Kopaonički metalogenetski rejon predstavlja jednu od najznačajnijih rudnih oblasti u SMRMP i jugoistočnoj Evropi, obuhvatajući brojna Pb-Zn ležišta među kojima je i svetski poznato ležište Trepča. Odlikuje se antiklinorijumom Željina-Kopaonik sa osom S-J koja tone ka severu (Urošević et al., 1973 a,b; Lesić et al., 2013, 2019) kao najvažnijim strukturnim obeležjem. Najstarije stene koje formiraju antiklinorijum su kasnopaleozojski do ranojurski metamorfisani sedimenti uglavnom predstavljeni škriljcima (Urošević et al., 1973 a,b), tzv. Kopaonički metamorfni kompleks (Zelić et al., 2010). Prekriven je ofiolitskim kompleksom generalno jurske starosti. U Kopaonički metamorfni kompleks utisnuli su se granitoidi I tipa oligocensko-

miocenske starosti. Ovi granitoidi ispoljavaju određene varijacije u mineraloškom i hemijskom sastavu, ali su pretežno predstavljeni granodioritom. Osim granitoida, prisutne su i prateće vulkanske stene dacito-andezitskog sastava, naročito u južnom delu ovog rejonu.

Rasedi i rasedne zone, koji su mestimično bili putevi izlivanja ili utiskivanja kalko-alkalne magme i kretanja hidrotermalnih rastvora sa ili bez rudne mineralizacije, dali su osnovno obeležje ovoj oblasti. Kraj takvih struktura dolazilo je i do hidrotermalnih promena okolnih stena različitog intenziteta koje su predstavljene različitim facijama alteracije. Vulkanogeno-intruzivna aktivnost manifestovala se u jednom dugom vremenskom intervalu u tri faze. U prvoj fazi koja je bila izrazito eksplozivnog karaktera, došlo je do stvaranja dacitsko-andezitskog pokrivača preko pretežno serpentinske podloge. U piroklastitima preovlađuju andezitske breče a mestimično se javljaju i subvulkanski očvrsla tela dacito-andezita. U drugoj fazi nastali su kvarclatiti pretežno razvijeni kao subvulkanske intruzije i daleko manje rasprostranjeni od dacito-andezita. Najmlađim intruzivnim fazama u okviru magmatske aktivnosti pripada obrazovanje granitoidnih plutona Željina i Centralnog Kopaonika.

Ležišta Kopaoničkog metalogenetskog rejonu smeštena su u različitim sredinama. Najvažnije od tih sredina su (Janković, 1990):

- Vulkaniti dacitsko-andezitskog sastava – ležišta i rudna tela nastala su pretežno duž struktura razlamanja.
- U samim granitoidima ili češće u njegovim apofizama ili žičnim ekvivalentima se retko zapaža hidrotermalna mineralizacija. Udeo Pb-Zn minerala daleko zaostaje za magnetitom i halkopiritom.
- Kontaktno-metamorfne stene i kontaktno-metasomatski produkti koji su nastali termičkim uticajem granitoida na okolne stene ili postmagmatskim fluidima u oreoli Kopaoničkog granitoida, su sredine u kojima su obrazovana kontaktno metasomatska, odnosno skarnovska ležišta magnetita, šelita, molibdenita i ređe olova i cinka.
- U serpentinitima kao okolnim stenama hidrotermalnih ležišta, duž struktura razlamanja obrazovani su žični i žično-impregnacioni tipovi orudnjenja.
- Karbonatne stene (prvenstveno krečnjaci ali i druge stene u kojima je visok udeo karbonatne supstance) su veoma značajne sredine za stvaranje velikih metasomatskih ležišta, posebno ako se karbonatne stene nalaze uz ekranizujuće sredine (vulkanite, škriljce, laporce i sl.).
- Gornjokredni fliš je zbog svog litološkog sastava (laporci i peščari) uopšteno nepovoljna sredina za stvaranje rudnih ležišta i razlomnih struktura. Ipak, u flišnim sedimentima je lokalno došlo do obrazovanja Pb-Zn rudnih ležišta sa niskim sadržajem rudnih metala i malim rezervama. Međutim, interesantna je pojava krečnjaka u najnižim nivoima flišne serije koji takvu sredinu čine povoljnom za obrazovanje metasomatskih ležišta.
- Paleozojski i trijaski škriljci, iako se u opštem slučaju smatraju nepogodnom sredinom za obrazovanje rudnih ležišta, mogu biti sredine u kojima je došlo do stvaranja Pb-Zn ležišta (sistemi rudnih žica sa ili bez pratećih impregnacionih mineralizacija).

Prema tipovima ležišta, izdvojenih na osnovu uslova stvaranja i morfostrukturnih karakteristika, u Kopaoničkoj oblasti se mogu izdvojiti sledeća rudna ležišta:

- Pegmatitska ležišta sa feldspatima i lokalno berilom (granitoidni kompleks Željina).
- Skarnovska ležišta magnetita, šelita, molibdenita, lokalno halkopirita i brojnih pojava i ležišta olova i cinka.
- Hidrotermalno-metasomatska ležišta u krečnjacima, posebno su značajna kao ležišta Pb-Zn sulfida, ali lokalno i oksida i karbonata mangana.

- Hidrotermalno-vulkanogena ležišta žičnog i žično-sočivastog tipa sa pretežno štokverknim i impregnacionim tipom orudnjenja.

U okviru Kopaoničkog metalogenetskog rejonu, prema uslovima postanka izdvojene su dve glavne jedinice: i) metalogenetski rejon Željina-Centralni Kopaonik (rudno polje Željina, rudno polje Kremića, kontaktna oreola granitoida centralnog Kopaonika, rudno polje Raške, rudno polje Belo Brdo, rudno polje Krive reke); ii) metalogenetski rejon južnog Kopaonika (rudno polje Koporić-Štave, rudno polje Trepče, rudno polje Ajvalije). Ovom disertacijom, a u skladu sa odabranom temom, obuhvaćena su samo reprezentativna ležišta iz Kopaoničkog metalogenetskog rejonu sa znatnim sadržajem arsenopirita, te će o njima biti reči u daljem tekstu.

2.2.1. Opšte karakteristike polimetalnog Pb-Zn-Cu-(Ag) ležišta Rudnik

Polimetalno ležište Rudnik smešteno je na istoimenoj planini u Šumadijskoj rudnoj oblasti. Obrazovano je u području ukrštanja struktura razlamanja pravca S-J i I-Z (SSZ-JJI i SSI-JJZ), a njegove konture se uglavnom poklapaju sa rasprostranjenjem tercijarnih vulkanogeno-plutonskih magmatskih kompleksa i sa njima vezanih rudnih ležišta i pojava. Geološka osnova rudnog polja sačinjena je od jurskih serpentinita koji su u velikoj meri prekriveni flišnim sedimentima krede. U samom rudnom ležištu rasprostranjen je gornjokredni fliš (konglomeratični peščari, laporci, alevroliti i krečnjaci) u kome su i smeštena rudna tela. Najveća rudna tela lokalizovana su u krečnjacima i karbonatnoj komponenti peščara. U gornjokredne sedimente utisnuti su kvarclatiti i dacitoandeziti u vidu malih štokova i dajkova, kao i granodiorit-porfiriti (Stojanović et al., 2006). Neposredna okolina ležišta izgrađena je od donjokrednih flišnih sedimenata i sprudnih krečnjaka koji se javljaju u vidu sočiva. Usled delovanja magmatskih intruzija i postmagmatskih rastvora došlo je do promena u gornjokrednim sedimentima. Kao produkti kontaktnog metamorfizma nastali su korniti (pretežno piroksenskog sastava) i skarnovi (granatski, granatsko-piroksenski sa lokalnom pojavom skapolita i epidota u mermernim krečnjacima, granatsko-epidotsko-piroksenski i piroksensko-epidotski u peščarima), tzv. „kontaktoliti“. U geološkoj građi Rudnika zastupljene su i vulkanske breče. Nastale su u jednoj eksplozivnoj fazi tercijarne vulkanske aktivnosti (mlađepliocenskoj), pri kraju kontaktno-metamorfno stadijuma mineralizacionog ciklusa. Tom prilikom stvoreni su putevi za prodiranje visokotemperaturnih rudonosnih rastvora koji su u vulkanskoj breči deponovali moćna metasomatska rudna tela. U sastavu vulkanskih breča nalaze se granitoidni odlomci, odlomci različitih vulkanskih stena (propilita, andezita, dacita, itd.), odlomci kontaktno-metamorfni tvorevina, flišnih sedimenata i krečnjaka. Ovi odlomci su cementovani zdrobljenim stenskim materijalom i moguće vulkanskim pepelom (Vuković, 1964/65). U breči se mestimično nalaze i rudna tela, silicijske mase i ostale tvorevine nastale nakon njenog obrazovanja.

Polimetalno ležište Rudnik obuhvata preko 90 tipova skarnovskih i hidrotermalnih rudnih tela, smeštenih u sedimentima krede i nešto ređe u oligocenskim dajkovima dacita, kao i u kontaktno-metamorfim i metasomatski izmenjenim stenama (Stojanović et al., 2016). Skarnovska rudna tela grupisana su u centralnom delu ležišta, dok su žična rudna tela u vidu individualnih pojava rasejana po obodnom delu ležišta. U smislu prostornog razmeštaja, rudne žice često prate kvarclatitske i dacitske dajkove ili se javljaju u njima (u obodnom delu ležišta mogu se javiti duž raseda koji seče dacite). Dok ostala rudna tela leže gotovo horizontalno, tj. konkordantno u krečnjacima ili duž njihovog kontakta sa okolnim stenama. Primarni oreoli rasejavanja vodećih i pratećih komponenti mineralnih parageneza razvijeni su duž razlomnih struktura koje kontrolišu položaj rudnog tela, kao i duž krečnjaka i povlatnih ekranizujućih laporovitih sedimenata.

Mineralne parageneze ležišta Rudnik sastoje se od velikog broja minerala (oko 70 a moguće i više) nastalih u širokom temperaturnom opsegu hidrotermalnog područja. Kao korisne

komponente u rudi javljaju se olovo, cink, bakar, srebro i bizmut. U velikoj meri zastupljeni su pirotin, kolomorfni pirit, halkopirit, galenit, sfalerit, arsenopirit i šelit, dok se sporadično javljaju pirit, bizmutinit, samorodni bizmut, argentopentlandit, samorodno srebro, kao i veći broj minerala iz grupe sulfosoli (Stojanović et al., 2016). Pored sulfida i sulfosoli, u ovom ležištu poznate su i lokalne pojave magnetita u skranovima, dok su pojave kasiterita zabeležene u asocijaciji sa aksinitom.

Skarnovska mineralna parageneza formirana je u jednom stadijumu u okviru koga su minerali kontinuirano obrazovani u više sukcesija deponovanja. Dubina stvaranja skarnovske mineralne parageneze odgovara subvulkanskom nivou (600-800 i oko 1200 m ispod površine terena). U stadijumu stvaranja skarnova, visokotemperaturni postmagmatski rastvori obrazovali su skarnove čija mineralna asocijacija obuhvata: pirotin, arsenopirit, retko magnetit, šelit, sfalerit, halkopirit, kubanit, valerit, halkopirotin, veoma retko pentlandit, visokotemperaturni galenit, samorodni bizmut, bizmutit, tetradimit, teluride bizmuta, galenobizmutit, kozalit, kobelit, diskrasit, šapbahit, frajbergit, stanin, burnonit i dr. Pirit se javlja mestimično. Kvarc je glavni prateći mineral jalovine, pri čemu je učestalo prisutan i kalcit, ponegde i siderit. U ovom stadijumu dolazi do prinošenja bora i lokalno stvaranja aksinita. Pri prelasku fluida u hidrotermalne rastvora dolazi lokalno do izdvajanja kasiterita. S obzirom da se izdvajanje minerala iz rudonosnih hidrotermalnih rastvora vrši delom u okviru skarnovskih tela, a delom i šire (zavisno od prisutnosti povoljnih strukturno-litoloških sredina poput povišene poroznosti), izraz "skarnovska mineralna parageneza" obuhvata mineralne asocijacije deponovane iz hidrotermalnih rastvora pretežno iz skarnovskih tela, ali ne i isključivo iz njih. Nakon skarnovskog stadijuma slede intramineralizaciona kretanja koja su dovela do stvaranja sistema prslina i pukotina u skarnovima. Izdvajanje rudnih minerala vrši se u više faza, pa se jedan isti mineral može javiti u više generacija (pirotin, pirit, sfalerit, galenit, halkopirit). Ovaj višefazni proces odvijao se u temperaturnom intervalu od 500°C do oko 225°C (Janković, 1990). Poslednje tvorevine rudne mineralizacije su kalcitske žice sa markasitom.

Žična tela olovo-cinka u obodnim delovima ležišta lokalizovana su u gornjokrednom flišu ili u kvarclatitima. Mineralna asocijacija u žičnim telima obuhvata: pirit, sfalerit, galenit, halkopirit, arsenopirit i lokalno pirotin. Od nerudnih minerala preovlađuje kvarc a prisutni su i kalcit, retko barit. Ova parageneza je stvorena na srednjim i nižim temperaturama hidrotermalnog stadijuma. U prostornom razmeštaju asocijacije minerala i metala postoji lateralna i vertikalna zonarnost. Lateralna se manifestuje razmeštajem žičnih rudnih tela olovo-cinkovih sulfida sa piritom oko centralnih delova rudišta gde dominira skarnovska mineralizacija.

U centralnom delu Rudničkog ležišta, postoje i pojave kasnijih izmena sedimentnih, kontaktno-metamorfnih i magmatskih stena nastalih pod uticajem pneumatolitskih i hidrotermalnih fluida. Delovanjem pneumatolitskih rastvora dolazi do lokalnog obrazovanja aksinita, a produkti dejstva hidrotermalnih rastvora mogu biti: silifikovane mase (obrazovanje sekundarnog kvarca, zahvata i „kontaktolite“ naročito skarnove u blizini rudne mineralizacije; ima široko rasprostranjenje), epidotizacija (granati i pirokseni iz „kontaktolita“ prelaze u epidot), albitisanje (prethodi mu epidotizacija i silifikacija, široko je rasprostranjeno naročito u pešćarima), kaolinisane magmatske stene (u manjoj meri i sericitizacija, javljaju se najčešće u blizini rudnih tela), sekundarni kalcit (nastaje u procesu karbonatizacije stena, široko je rasprostranjen, dok se siderit stvara samo na višim temperaturama), hloritizacija magmatskih stena i piritizacija.

Osim endogenih, javljaju se i egzogeni procesi alteracije okolnih stena pod dejstvom površinskih voda. Produkti ovakvih alteracija su limonitizacija i stvaranje gvozdениh šešira.

2.2.2. Opšte karakteristike Pb-Zn ležišta Sastavci

Ležište olova i cinka u Sastavcima pripada rudnom polju Raške koje se prostire od Kremića na severu do područja Lipovice na jugu. Nalazi se u severnom delu Kopaoničke rudne oblasti između granodioritskih intruziva Kremići i Kopaonik (Radulović and Grabeljšek, 1978). Geološku osnovu terena u samom ležištu i šire čine serpentiniti preko kojih leže izolovane mase donjomiocenskih sedimenata "crvene serije". Tercijarni vulkaniti i piroklastiti (andeziti i andezitske breče) pokrivaju najveći deo terena, dok kvarclatiti probijaju starije formacije u vidu dajkova i većih proboja. U odnosu na granodioritske intruzije Kopaonika i Kremića, mogu se izdvojiti tri faze vulkanizma: i) pre-intruzivna u kojoj je formiran dacitsko-andezitski pokrivač, ii) sin-intruzivna u kojoj su obrazovani granodioriti i subvulkanski kvarclatiti, i na kraju, iii) post-intruzivna, najmlađa faza u kojoj su stvoreni manji izlivi bazaltnih stena (Radulović, 1985). U samom ležištu, stenske formacije (naročito vulkaniti) izložene su jakim hidrotermalnim promenama koje se ogledaju u snažnoj silifikaciji, argilitizaciji, karbonatizaciji, oksidaciji i turmalinizaciji koja ukazuje na blizinu intruzije. U široj okolini ležišta prisutne su metamorfne promene uz granitoide. Na području ležišta Sastavci zastupljene su rasedne strukture pravaca pružanja S-J, SI-JZ i I-Z (Arsenijević, 1986).

Prema tipu ležišta, Sastavci se karakterišu kao hidrotermalno-žična u zonama razlamanja. Glavno Pb-Zn orudnjenje formirano je duž rasedne zone opšteg pravca pružanja ZSZ-IJI sa strmim padom od 60°. Rudna tela su štokverknog tipa sa brojnim apofizama, izgrađena od spleta tanjih žica, žilica i impregnacija i izduženog sočivastog oblika. Ruda je deponovana u andezitskim brečama i andezitima, a u dubljim nivoima delom se nalazi duž kvarclatitskog dajka. Rudna tela koja se nalaze duž kontakta sa kvarclatitskim dajkom su kompaktna i pokazuju povišen sadržaj arsenopirita. Osim navedenih žičnih rudnih tela, u ležištu su poznate i pojedinačne žice male moćnosti i kratkog pružanja.

Prema Arsenijević (1986), mineralne parageneze obrazovane su u više sukcesija i stadijuma mineralizacije. U najstarije minerale ubrajaju se pirotin, pirit i kobaltin koji su uklopljeni u kasniji arsenopirit. Nakon ove najstarije faze formiraju se arsenopiritske mase sa malo pirita. Zatim slede tektonska drobljenja u čije pukotine se utiskuje sfalerit (marmatit), podređeno halkopirit, tetraedrit, galenit i pirit u tragovima. Nova tektonska oživljavanja donose fazu žutih sfalerita (kleofana), glavne količine galenita, bulanžerit, džemsonit, tetraedrit, burnonit, tragove halkopirita, argentita i polibazita, antimonit i markasit. Srebro je najvećim delom prisutno u vidu primesa u galenitu, a zlato je u najvećoj meri vezano za arsenopirit i kvarc-karbonatnu masu. Od nerudnih minerala prisutni su kvarc i karbonatne mase (ankerit, dolomit, siderit, kalcit). Radulović and Grabeljšek (1978) definišu tri faze (stadijuma) odlaganja mineralne asocijacije: prvo su odlagani pirit, arsenopirit i marmatit, u drugoj fazi deo pirita, kleofan i galenit, i na kraju bulanžerit, antimonit i markasit. Na osnovu ispitivanja gasno-tečnih inkluzija u kvarcu, utvrđeno je da je ležište stvarano pretežno u domenu srednjih do niskih temperatura (200 – 240 °C) hidrotermalnog stadijuma.

2.2.3. Opšte karakteristike Pb-Zn ležišta Trepča

Rudno polje Trepče nalazi se u jugoistočnom delu Kopaoničke metalogenetske oblasti, u blizini Kosovske Mitrovice. Površina ovog rudnog polja iznosi 50 km². U njemu je poznato više ležišta i rudnih pojava od kojih je najznačajnije ležište Stari Trg. Postanak rudišta genetski je vezan za miocenski vulkanogeno-intruzivni kompleks kalko-alkalne magme. Dominantni rudni metali su olovo i cink sa relativno visokim udelom srebra i mangana, a praćeni su nizom drugih metala (Cd, Sb, Bi, In, Au i Cu) sa promenljivim učešćem. Iz rudnog polja Trepče potiče najveća eksploatacija Pb-Zn rude u Srbiji.

Geološku osnovu rudnog polja Trepče čine trijaski sedimenti i vulkanogeno-sedimentna serija, kao i jurski ofioliti. Najstarije stene u rudnom polju Trepča su stene “serije Trepča” koje pripadaju trijaskim sedimentima (Janković, 1990). Ova serija se sastoji od šest litostratigrafskih jedinica i to: metamorfisani peščari i alevroliti, “starotrški krečnjaci”, kvarcni peščari i konglomerati, crni škriljci, “smrekovnički krečnjaci”, metamorfisani peščari i škriljci. Jurski ofioliti (peridotiti – uglavnom serpentisani harburgiti – najšire rasprostranjeni od svih članova ofiolita) se nalaze u tektonskom kontaktu sa stenama “serije Trepča”. Vulkanogeno-sedimentne stene (dijabaz-rožnačka formacija) imaju neznatno rasprostranjenje. Preko mezozojskih sedimenata u podini eruptiva leže tercijarni jezerski sedimenti (konglomerati i peščari), koji su relativno niske poroznosti pa u pojedinim slučajevima predstavljaju ekranizirajuću sredinu u odnosu na kretanje hidrotermalnih rastvora. Od tercijarnih tvorevina mestimično se zapažaju subvulkanske intruzije dacito-andezita i kvarclatita, dok su dacitsko-andezitski i kvarclatitski tufovi široko rasprostranjeni. Pored navedenih subvulkanskih intruzija i piroklastita lokalno se javljaju i vulkanske breče. U neposrednoj blizini ležišta Stari Trg postoje pojave strukture vulkana. Međutim, nije izvesno da li se rudonosni hidrotermalni rastvori mogu dovesti u vezu sa njihovim obrazovanjem. Magmatske stene (vulkaniti) ovog rudnog polja pretrpele su intenzivne promene. Kao produkti autometamorfoze delovanjem vulkanskih gasova i para, nastali su propiliti, dok su promene izazvane hidrotermalnim rastvorima predstavljene silifikovanjem, kaolinisanjem, sericitisanjem i alunitisanjem. Strukturno uobličavanje terena rudnog polja je od posebnog metalogenetskog interesa jer se u tim procesima stvaraju sredine u kojima će se kretati rudonosni hidrotermalni rastvori i u kojima će doći do izdvajanja mineralnih parageneza i obrazovanja rudnih tela. Dominante strukture razlamanja pružaju se pravcem SZ-JI i predstavljaju nastavak struktura iz terena južnog Kopaonika (a nisu nastavak regionalnih struktura razlamanja). Osim njih, prisutni su i razlomi pravca SI-JZ a mestimično i SSZ-JJI. Identifikovan je veći broj struktura razlamanja. Neke od njih često izazivaju prskanja i pucanja u skoro svim litološkim članovima rudnog polja, što je od velikog interesa za kretanje rudonosnih hidrotermalnih rastvora i obrazovanje rudnih tela.

Stari Trg je najveće Pb-Zn ležište u Srbiji, a prema svojim razmerama ubraja se u veća svetska ležišta ovog tipa. To je tipično skarnovsko-hidrotermalno do metasomatsko ležište nastalo iz rudonosnih fluida, u širokom temperaturnom intervalu od stvaranja skarnova do temperature obrazovanja antimonita i sulfosoli (220 – 250 °C). Pored Pb-Zn rude, u ovom ležištu se nalaze i značajne koncentracije srebra, bizmuta i kadmijuma, kao i znatne pojave karbonata oligonita (varijetet manganosiderit). Ležište Stari Trg se nalazi u osnovi izgrađenoj pretežno od stena “serije Trepča”. Krečnjaci preko kojih leže filitični škriljci i nešto ređe peščarsko-konglomeratične stene su od posebnog značaja za formiranje i lokalizaciju rudnih tela. Javljaju se u nekoliko blokova čiji oblici i razmere nisu isti na svim nivoima rudišta. Blokovi krečnjaka su oivičeni rasedima. Kvarclatiti kao produkti neogenog vulkanizma, javljaju se pretežno u vidu dajkovskih intruzija. Na površini terena prisutni su i kvarclatitski piroklastiti. Vulkanska breča utisnuta duž kontakta krečnjaka u podini i filitičnih škriljaca u povlati, je posebno interesantna. Sastoji se od fragmenata škriljaca i krečnjaka iz “serije Trepča”, hidrotermalno promenjenih kvarclatita, kvarcita i kvarcnog peščara. U breči se mestimično nalaze i blokovi skarnova kalcijuskog tipa sa učešćem granata praćenog magnetitom, piritom i kalcitom, ponekad hedenbergitom, a u nekim blokovima je prisutan i epidot. U breči su lokalno prisutne pojave galenita, sfalerita, halkopirita, enargita i arsenopirita. Cement breče sastoji se od sitnozrnih agregata sericita i karbonata. Još nije razjašnjeno da li su Pb-Zn sulfidi u breči nastali u procesu formiranja vulkanske breče ili su već bili deponovani pa su iz primarnih rudnih tela odvojeni i mehanički prineti u vulkansku breču.

U ležištu Stari Trg postoji veći broj rudnih tela (uglavnom stubastog oblika, žična i sočivasta) koja se mogu grupisati u a) centralna, b) rudna tela “severnog krila” i c) rudna tela “južnog krila”. Prostorno, rudna tela su nastala uglavnom u krečnjacima (duž prslina i pukotina u samim

krečnjacima, duž kontakta krečnjaka sa škriljcima, vulkanskim brečama i/ili kvarclatitima i prostorno van domašaja kontakta krečnjaka i navedenih stena). Mineralizacija se lokalno javlja i u pukotinama u breči i/ili je deponovana u filitičnim škriljcima duž struktura razlamanja. U ležištu je jasno izražena vertikalna i lateralna zonalnost razmeštaja mineralnih asocijacija. Specifičnost ovog ležišta je veliko prostiranje rude po dubini i obrnuta zonalnost razmeštaja sfalerita i galenita. Rudna tela obuhvataju relativno veliki broj minerala. Primarne mineralne asocijacije stvorene su u više stadijuma orudnjenja, prilikom čega je došlo do stvaranja više mineralizacionih faza i stvaranja jednog istog minerala u više generacija. Prema uslovima postanka i obrazovanim produktima, u ležištu se izdvajaju sledeći stadijumi:

- Stadijum stvaranja skarnova – prethodi deponovanju kasnijih rudnih minerala. Skarnovi su u ležištu široko rasprostranjeni. Najzastupljeniji minerali u skarnovima su ilvait i hedenbergit, zatim granat, aktinolit, epidot i volastonit. Osim toga, ovoj paragenezi pripadaju i šelit, magnetit, pirotin, pirit, halkopirit, enargit i sfalerit praćeni kvarcom i kalcitom. U pojedinim rudnim telima sulfidi u velikoj meri potiskuju skarnove.
- Stadijum u kome je izdvojena osnovna masa sulfida – brojni sulfidi Fe, Pb, Zn, retko Sb i sulfosoli Pb-Sb, As, sasvim retko Cu izdvojili su se iz hidrotermalnih rudonosnih rastvora u okviru više faza međusobno razdvojenih intermineralizacionim kretanjima i stvaranjem novih prslina i pukotina. Mineralnu paragenezu čine: pirotin (sa visokim sadržajem As), pirit, galenit, sfalerit (sa visokim sadržajem Cd) - (vodeći minerali), markasit, arsenopirit, halkopirit, antimonit, Pb-Sb sulfosoli (bulanžerit, džemsonit, plumozit, burnonit), pirargirit, tetraedrit, Ag-tetraedrit (prateći minerali), zlato čiji način pojavljivanja nije potpuno razjašnjen (retke komponente). Od minerala jalovine tu su: kvarc, kalcit, dolomit, aragonit, ankerit, siderit, rodohrozit i barit. Posebno interesantnu pojavu čine minerali i mineralni agregati u družama nastalim u rudnim telima u krečnjacima.
- Stadijum stvaranja Fe-Mn karbonata u kome se izdvaja i manji deo sulfida – rudna tela su izgrađena od Mn-karbonata (rodohrozit) i Fe-Mn karbonata (oligonit).

Prema Strmić Palinkaš et al. (2013), strukturno i litološki kontrolisane mineralne parageneze formirane su u dve različite mineralizacione faze: prva, rana progradna faza zatvorenog sistema (skarnovska) i druga kasnija retrogradna faza otvorenog sistema (hidrotermalna). Prelaz iz prve u drugu fazu iniciran je eksplozivnom vulkanskom aktivnošću prilikom čega su formirane breče. Ove breče smanjile su pritisak i omogućile otpuštanje sumora iz magmatskog tela i kao posledica toga povećale fugasnost sumpora. Progradna skarnovska faza nastala je kao rezultat delovanja magmatskih fluida sa rekristalizovanim karbonatnim stenama. Ova faza nastala je u temperaturnom intervalu 390 – 475 ° C. U ovoj fazi bila je niska fugasnost kiseonika. Retrogradna hidrotermalna faza u kojoj je došlo do alteracije hedenbergita doprinela je promenljivom mineraloškom sastavu ležišta Trepča. Osnovni produkti alteracije koji uključuju ilvait, magnetit, karbonate, kvarc, pirotin, pirit i arsenopirit, zahtevali su povećanje fugasnosti kiseonika i sumpora. Geotermometrija arsenopirita ukazuje da je odlaganje rudnih minerala nastalo na temperaturi 350 – 380 ° C. S obzirom da ne postoji vidljivi kontakt između mineralizacije i magmatske stene, smatra se da je ležište nastalo kao rezultat interakcije rudonosnih rastvora i karbonatnih stena. Ti rudonosni rastvori potiču od dajkova smeštenih unutar cevi breče kao i od magmatskog ognjišta ispod rudnog ležišta, a sve ovo čini karakteristike Pb-Zn skarnovskih ležišta širom sveta.

2.2.4. Rudne pojave u predelu Gokčanice

Rudne pojave u predelu Gokčanice nalaze se na zapadnim padinama Željina, u severnom delu Kopaoničke rudne oblasti. Željinski granitoid, njegovi žični ekvivalenti i andezit, utisnuli su se u krovini koju su činili paleozojski škriljci i jurski serpentiniti. Na serpentinitima su lokalno razvijene tvorevine preobražaja pod uticajem hidrotermalnih rastvora (karbonatisano-gvožđevito-silicijske mase). Mineralne pojave u Gokčanici, koje su inače od malog ekonomskog interesa, predstavljene su uglavnom hidrotermalnim kvarcno-sulfidnim žicama koje su doneli mikrodioritski dajkovi, a u manjoj meri i sulfidnim mineralizacijama vezanim za propilitisane andezite. Ove mineralizacije stvorene su u neposrednoj blizini žičnih ekvivalenata Željinskog granitoida, u rasednim zonama u serpentinitu. Rudne pojave vezane za mikrodiorite javljaju se na tri lokaliteta: Drenjak, Rujak i Rudnjak.

Drenjak kod Međurečja nalazi se na ušću Rudnjačke reke u reku Gokčanicu. Geološku građu ovog terena čine serpentisani peridotit, mikrodiorit i listvenit (karbonatno-silicijska alteracija serpentinita). Serpentinit kao najzastupljeniji litološki član, probijen je manjom masom mikrodiorita (facijalna promena u okviru iste dioritske intruzije) (Popović, 1992). Snažna hidrotermalna aktivnost dovela je do stvaranja alteracija poput silifikacije i karbonatizacije (postanak listvenita – verovatno nakon formiranja mikrodiorita), piritizacije, limonitizacije, zatim hidrotermalno obrazovanje arsenopirita, pirita i neznatno minerala bakra, cinka i olova. Pomenuti procesi usledili su nakon serpentinizacije peridotita. Usled tektonskih deformacija koje su se odigrale u kasnijem periodu, stena je jako kataklazirana. Feldspati i bojeni sastojci mikrodiorita su potpuno alterisani, što znači da je bilo hidrotermalnih aktivnosti koje bi jednim delom mogle biti sinhronne sa formiranjem ovog intruziva. Listveniti su obrazovani pretežno na kontaktu ili u blizini kontakta sa mikrodioritima. Jedan deo ovih stena leži u samom serpentinitu a jedan duž kontakta sa mikrodioritom.

Mineralizacija u Drenjaku, lokalizovana pretežno u kvarcnim žicama i masama male moćnosti (od desetine centimetara do nekoliko metara), obrazovana je u samom mikrodioritu i duž kontakta promenjenih serpentinita i mikrodiorita (pri čemu su mineralizovani i serpentiniti i mikrodioriti) (Maksimović i Divljan, 1953; Deleon, 1954). Prema ovim autorima, u većini kvarcnih žica preovlađuje arsenopirit dok su, među ostalim mineralima, značajnije prisutni pirit, bizmutinit i skorodit. U vrlo niskim intenzitetima javljaju se sfalerit, galenit, halkopirit i pirotin. Posebno su interesantne neznatne pojave samorodnog bizmuta. Od pratećih elemenata poseban značaj ima anomalni sadržaj Co i Ni. Na osnovu ispitivanja sadržaja Au, Ag i Pt na izdancima stena na Drenjaku, utvrđeno je da se anomalni sadržaj zlata javlja u listvenitu i serpentinitu, a srebro i platina su zasupljeni u sve tri stene (listvenit, serpentinit, mikrodiorit). Najveća koncentracija zlata vezana je za arsenopirit i pirit. U radu Popović, 1992 može se uočiti da su u nekim probama mineralizacije iz Drenjaka pronađene povišene koncentracije zlata, do 80 ppm. Međutim, ovaj autor nije naveo način pojavljivanja zlata, već je naveo samo da je ova pojava u vezi sa arsenopiritom. Tokom nekoliko prethodnih decenija, nekoliko kompanija je istraživalo ovu mineralizaciju, ali još uvek nisu utvrđene rezerve zlata koje bi bile dovoljne za eksploataciju.

Na lokalitetu **Rujak** zastupljene su tanke kvarcno-arsenopiritske žice koje se javljaju u samom mikrodioritu i na kontaktu ove stene sa hidrotermalno promenjenim serpentinitima. U njima se pored arsenopirita u neznatnim koncentracijama javljaju pirotin, halkopirit, sfalerit, tetraedrit i bizmutinit. Pirotin je u najvećoj meri transformisan u pirit, markasit i melnikovit, a halkopirit sadrži izdvajanja sfalerita i delom je prešao u bornit. Mineralizacija na Rujaku je sasvim slična onoj na Drenjaku (Deleon, 1954).

U okviru lokaliteta **Rudnjak** javljaju se pretežno kvarcno-piritske žice sa pojavama galenita. Arsenopirit nije zapažen, a ova mineralizacija se razlikuje od prethodno opisanih sa Drenjaka i

Rujaka, na osnovu čega Deleon (1954) pretpostavlja da je nastala u vezi sa izdankom propilitisanog andezita koji se javlja u okolini Rudnjaka.

2.2.5. Rudne pojave Golije

Rudni rejon Golije predstavlja zapadni deo Kopaoničke rudne oblasti. Kao deo Drinsko-ivanjičkog pojasa smešten je duž kontakta unutrašnjih Dinarida i Vardarske zone. U ovoj oblasti poznate su uglavnom endogene mineralizacije, stvarane u širokom rasponu jedinstvenih postmagmatskih procesa. Njihovo stvaranje i prostorni razmeštaj su u tesnoj vezi sa tektono-magmatskim procesima koji su se odigrali u tercijaru (oligocen-miocenu) uključujući i strukturno uobličavanje rudonosnog prostora (regionalne strukture razlamanja i prstenasto-radijalne strukture) (Janković, 1990). Regionalne linearne rupture opšteg pravca pružanja SZ-JI, S-J, I-Z obrazovane su u više vremenskih navrata (Stajević, 1980). Neke od njih predstavljaju zone dubinskih razloma duž kojih je evoluirao i tercijarni magmatizam sa odgovarajućom metalogenijom. Ove regionalne strukture razlamanja prikrivaju prstenasto-radijalne strukture formirane prevashodno mehaničkim uticajem tercijarnog magmatskog kompleksa (Stajević, 1982).

Tokom geološke istorije, evolucija sastava i građe rudnog rejona Golije odvijala se kroz složene procese sedimentacije, metamorfizma i magmatizma uz aktivan uticaj tektonskih i magmato-tektonskih pokreta tokom tercijara. Paleozojski fundament je najzastupljenija formacija Golije. Izgrađen je pretežno od klastičnih sedimenata sa većim ili manjim metamorfnim izmenama (regionalni metamorfizam do nivoa facija zelenih škriljaca). U gornjoj kredi dolazi do deponovanja flišnih sedimenata. Krajem mezozoika i početkom kenozoika obrazuje se ofiolitski melanž Vardarske zone, praćen mobilizacijom i aktivacijom magmatskih ognjišta. Istovremeno dolazi do regionalnih transkurentnih i reversnih kretanja blokova duž pravca SZ-JI i SSZ-JJI, a započinje i snažna alpska orogeneza koja uzrokuje promenu celokupnog strukturnog sklopa i stvaranje nove geotektonske celine. Kao posledica toga dolazi do nabiranja krednog pokrova i do isticanja linearnih dubinskih razloma pravca pružanja SZ-JI koji trasiraju zonu aktivizacije, što je uzrokovalo i obrazovanje magmato-tektonskih struktura i kružno-koncentričnih ruptura koje su imale poseban značaj za endogenu metalogeniju. Jedna od orogenih faza u neogenu (između srednjeg i gornjeg miocena) inicirala je vulkanogeno-plutogeni magmatizam, što je uslovalo obrazovanje granitoidnog kompleksa. Formacioni predstavnici stvarani u plutonskom nivou su granodiorit-kvarcmonconiti, dok su kvarclatiti i dacito-andeziti stvarani u subvulkanskom i vulkanskom nivou. Evolucija magmatskog kompleksa Golije se razvijala iz dva dublja i veća plutogeno-vulkanogena centra i iz više manjih subvulkansko-vulkanskih centara. U okviru pomenutih centara kroz određene faze i stadijume, razvile su se odgovarajuće magmatske formacije sa pratećim orudnjenjem (Stajević, 1982).

Rudonosni magmatizam Golije može se vezati za jednu vulkano-plutonsku fazu čiji su formacioni predstavnici: i) granodiorit-kvarcmonconitska formacija – obuhvata otkrivene plutonske mase Golijske reke (i Crne reke), a u užem i širem kontaktnom oreolu javljaju se skarnovi i zone visokotemperaturnih hidrotermalnih alteracija sa orudnjenjima; ii) kvarclatititska formacija – obuhvata većinu vulkanita Golije sa piroklastitima u južnom delu; iii) dacito-andezitska formacija – predstavljena je većom alterisanom masom vulkanita sa piroklastitima (s obzirom na petrološke karakteristike i specifičan geološki položaj, ova formacija se može vezati za I fazu vulkanizma Kopaoničke oblasti i ne smatra se rudonosnom).

S obzirom na genetsku povezanost sa određenim magmatskim kompleksima, rudni kompleks Golije obuhvata:

1. Skarnovsko-hidrotermalna orudnjenja kontaktnog pojasa granodiorit-kvarcmonconita. Rudna polja su vezana sa tektonskim i tektonomagmatskim strukturama unutar i oko granodioritskih intruziva sa skarnovskim, kontaktno-metamorfnim i žično-impregnaciono-metasomatskim hidrotermalnim alteracijama i orudnjenjima (Stajević, 1990). Ovaj genetski tip predstavljen je sa dve osnovne rudne asocijacije:
 - Sulfidno-volframska asocijacija Fe, As, W, Cu, Pb, Zn, Mo, Ag, Au (Lisa, Crni Vrh, Radulovac, Kolješnica).
 - Kvarc-sulfidno-volframska asocijacija Bi, As, W, Mo, Ag, U? (Golijaska reka).
2. Hidrotermalna orudnjenja (visoko- i srednje-temperaturna) stvarana u subvulkansko-vulkanskim uslovima. Polimetalične mineralizacije obrazovane su oko subvulkansko-vulkanskih centara kvarclatit-latitskog sastava. Depozicione sredine su tektonizirani kontakti alterisanih vulkanita i karbonatno-laporovito-terigenih sedimenata krednog fliša, ili lokalne pukotinsko-rasedne zone u flišu oko subvulkanskih proboja uz glavne dislokacione pravce. Ovaj genetski tip predstavljen je sa dve osnovne vrste rudnih asocijacija:
 - Visokotemperaturne polimetalične sulfidne asocijacije Pb, Zn, Ag, Cu, Sb, As, Bi, Cd (Ostatija, Izubara-Koritnik).
 - Srednjetemperaturne polimetalične sulfidne asocijacije Pb, Zn, Fe, Sb, Cu, Ag, As (Kula-Kaludra).
3. Hidrotermalna orudnjenja dislokacionih zona bez jasne veze sa magmatskim centrima. Vezana su za prelazni pojas između Dinarida i Vardarske zone. Predstavljaju kontinuirani nastavak endogenih rudnih polja subvulkansko-vulkanskih centara u pravcu severa. Dva osnovna tipa asocijacija rudnih elemenata vezanih za slojne rudne žice i sočiva u krednom flišu i paleozojskim škriljcima su:
 - Asocijacija Sb, Fe, As, Pb, Zn (Hajdučko brdo).
 - Asocijacija Pb, Zn, Fe, As (Pridvorica-Radojevići).
4. Ležišta vezana sa vulkanskim facijama i strukturama vulkanskih aparata. Orudnjenje predstavlja produkt rudonosnih hidrotermi čija se aktivnost odvijala u domenima vulkanskih aparata (proboji i izlivi latita). Vulkanogena asocijacija U, As, Mo, Fe (Koškovo, Muhovo) ima karakter kontaktnih i pukotinsko-impregnacionih orudnjenja u brečiziranim delovima vulkanita i okolnim stenama.

Rudna polja čija su ležišta genetski vezana za granitoide (granodiorit-kvarcmonconite) nalaze se u središnjem delu Golije. Prema uslovima stvaranja i nastalim mineralnim paragenezama i asocijacijama metala izdvajaju se sledeća rudna polja: Lisa-Crni Vrh (u okviru koga se nalazi Jurija), Radulovac, Golijaska reka. Kako su predmet istraživanja u okviru ove disertacije rudne pojave sa arsenopiritom na lokalitetu Jurija i u predelu Golijaska reke, u narednom tekstu biće reči samo o ovim lokalitetima.

Jurija pripada rudnom polju Lisa – Crni Vrh obrazovanom na JZ i Z delu centralnogolijaskog svoda, u prostoru gde dolazi do ukrštanja razlomnih struktura opšteg pravca pružanja SZ-JI i SI-JZ. Teren u kome je stvoreno rudno polje izgrađen je od paleozojskih škriljaca (argilit-karbonatne stene) u koje su utisnuti monconitgraniti i kvarclatiti. Pod uticajem magmatskih intruzija škriljci su kornitisani (aktinolitско-biotitske stene), a delom je došlo i do obrazovanja skarnova granatsko-piroksenskog sastava (Janković, 1990). Rudno polje je formirano u zoni pomenutih kontaktno izmenjenih stena. Prema mestu deponovanja izdvajaju se rude u škriljcima i u

kvarclatitima. Rudna tela su žično-sočivasta praćena ponekad impregnacijama. Nastala su pretežno ispunjavanjem slobodnih prostora, a samo delimično metasomatskim potiskivanjem okolnih stena (karbonatskih interkalacija u paleozojskim škriljcima). Regionalne strukture čine razlomi i prstenasto-radialne strukture. Mineralna asocijacija Jurije predstavljena je sulfidno-volframskom asocijacijom nastalom u jednom višetemperaturnom stadijumu orudnjenja, unutar koga je bila povećana aktivnost sumpora. Najrasprostranjenije komponente su pirotin i arsenopirit koje sa šelitom predstavljaju produkte ranih depozicionih procesa. Prisutni su i halkopirit sa kubanitskim izdvajanjima, pirit, samorodni bizmut, bizmutinit, sasvim retko molibdenit, izuzetno volframit, sfalerit i galenit (nemaju šire rasprostranjenje), halkopirotin i elektrum. Prateći minerali predstavljeni su kvarcom (i varijetom – kalcedonom), kalcitom i drugim mineralima jalovine. Prema odnosu šelita i sulfida može se reći da se šelit deponovao u širem mineralizacionom rasponu. Nakon kataklaziranja, mineralizaciona etapa ovog sulfidnog procesa odvijala se na nižim temperaturama kroz procese piritizacije pirotina i obrazovanja piritiskih agregata. Završna faza predstavljena je kalcedonskom silifikacijom i kalcitizacijom (Stajević i Zarić, 1984).

Rudno polje **Golijske reke** smešteno je ispod glavnog bila Golijske, na mestu gde se u njega useca deo izvorišta Moravice odnosno Golijske reke. Nalazi se na najzapadnijem delu Kopaoničke rudne oblasti. Nastalo je terciarnom magmato-tektonskom aktivnošću pri čemu se granitoidna magma utisnula u klastično-terigene metamorfite uz naknadni prinos tečno-gasnih fluida obogaćenih rudnim komponentama. Hidrotermalna orudnjenja uglavnom se nalaze u kontaktnom pojasu granodiorit-kvarcmonconita. Depoziciji rudne materije prethodile su endogene alteracije te kontaktne zone (silifikacija, biotitizacija, epidotizacija, ređe turmalinizacija i feldspatizacija). Ovi procesi alteracija odvijali su se u aktivnim tektonskim uslovima, te su njima selektivno zahvaćeni i novonastali rupturni sistemi unutar granitoida. Granitoidi Golijske reke su relativno malo zahvaćeni erozionim procesima što je omogućilo očuvanje impregnacionog orudnjenja u apikalnom delu masiva. Osim granitoida, u rudno polje Golijske reke utisnuti su i brojni dajkovi kvarc-latita duž rupturnih sistema. Prostorno su vezani za periferne delove rudnog polja.

Osnovu geološke građe ovog rudnog polja čine paleozojski škriljci i terciarni granitoidi odnosno njihovi diferencijati. Oko granitoida nalazi se zona kontaktno izmenjenih stena nastalih kao proizvod kontaktno-metasomatskih i termometamorfnih izmena paleozojskih filitično-argilitičkih škriljaca i peščara. Ovu zonu izgrađuju silifikovani škriljci, bobičavi škriljci i korniti kvarc-epidot-amfibolskog sastava. Rupture opšteg pravca pružanja SZ-JI sa maskiranim rupturama pružanja Z-I usmerile su prinos i lokalizaciju diferencijata granitoidne magme, moguće i rudnih komponenti. Osim navedenih, prisutne su i kružno-koncentrične magmato-tektonske rupture nastale sinhrono sa utiskivanjem terciarnog magmatskog kompleksa. Pukotinski sistemi i tektonizirane rasedno-pukotinske zone različite orijentacije, poslužile su kao smeštajni prostor impregnaciono-žično-sočivastog orudnjenja (W, As, Bi ± Mo, Fe, U), posebno u apikalnim delovima i kontaktnoj zoni (Stajević, 1990).

Prema uslovima obrazovanja, sastavu hidrotermalnih rudonosnih rastvora (posebno u pogledu fugasnosti sumpora), kao i vremenu stvaranja i prostornom razmeštaju, u rudnom polju Golijska reka izdvajaju se dve osnovne mineralne asocijacije:

- Bizmutsko-volframska (kvarc-sulfidno-volframatska) asocijacija deponovana je u dubljim nivoima na kontaktnim zonama, u pukotinsko-rasednim zonama i u rupturama unutar granitoida. Čine je kvarc, arsenopirit, bizmut, bizmutinit, pirotin, šelit, molibdenit, volframit, kasiterit, Ag-Bi sulfidi, Ag-sulfidi (matildit, argentit, frajbergit, pirargirit), neki minerali iz grupe uranskih (Stajević i Zarić, 1984). Među sekundarnim mineralima prisutni su limonit, Bi-oksidi, Mo-oksidi, sekundarni kovelin i dr. Rudni minerali su pretežno odlagani u slobodnim prostorima, a samo lokalno metasomatozom uz kontakti

obod. Orudnjenje se najčešće javlja u vidu impregnacija i prožilaka, i u kvarcnim žicama i sočivima. Od okolorudnih izmena prisutne su silifikacija i epidotizacija rudnih žica i prožilaka u granitoidima. Ova parageneza deponovana je na visokim temperaturama hidrotermalnog stadijuma, delom nadovezana na produkte pneumatolitskih procesa. U višim nivoima spoljnog amfibol-kornitskog oreola šire rasprostranjenje imaju pirotin, halkopirit i arsenopirit. Oba tipa orudnjenja produkti su jedinstvenog visokotemperaturnog hidrotermalnog stadijuma koji se karakteriše deficitom sumpora.

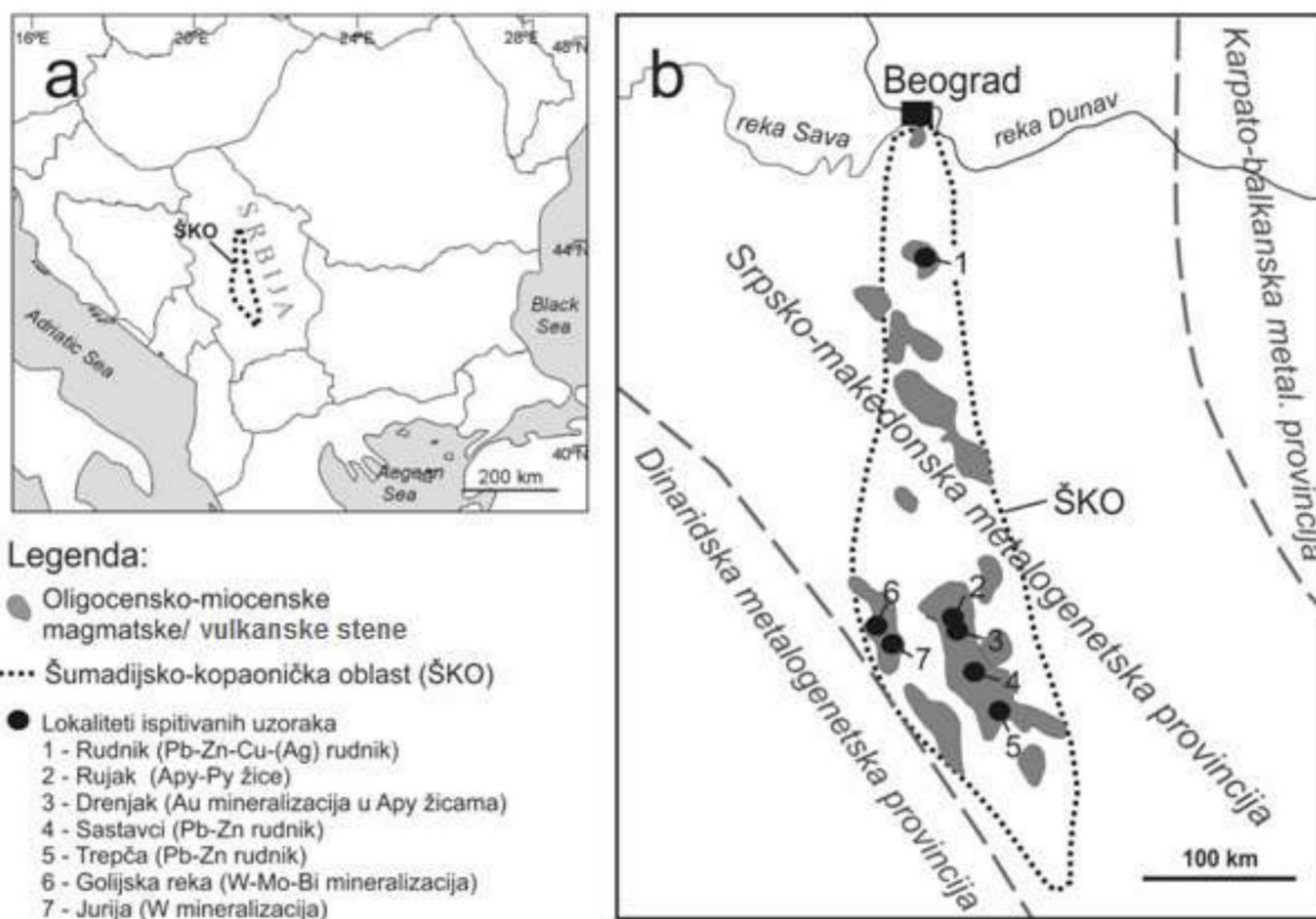
- Sulfidna parageneza (pirotin koji je znatnim delom transformisan u pirit i markasit, sfalerit, retko galenit, lokalno zlato i minerali telura) nastala na nižim temperaturama hidrotermalnog stadijuma u odnosu na prethodnu paragenezu.

Na osnovu sastava i međusobnog odnosa mineralnih komponenti unutar rudne asocijacije kao i metalognetska i strukturno-geološka pozicija mineralizovane zone, može se reći da je kvarc-sulfidno-volframatski kompleks Golijske reke u celini nastao kao proizvod visokotemperaturnog hidrotermalnog procesa koji se razvijao u okviru jedne složene postmagmatske mineralizacione etape, u plutonsko-subvulkanskim uslovima, prostorno i paragenetski vezanim sa granitoidima.

3. ESKPERIMENTALNI DEO

3.1. Uzorci i lokaliteti

U cilju odgovaranja na glavni zahtev ove studije, odnosno, na uspostavljanje moguće korelacije između uslova obrazovanja, sastava i kristalohemijskih karakteristika paragenetski različitih tipova arsenopirita u okviru postmagmatskih stadijuma rudnih ležišta i mineralizacija Šumadijsko-kopaoničke oblasti, prikupljeni su uzorci iz pojedinih ležišta i lokaliteta pomenute oblasti. Kriterijum za uzorkovanje određenih ruda za potrebe ovog istraživanja zasnivao se na značajnom prisustvu arsenopirita u ležištu, kao i na razlikama u stadijumima deponovanja i/ili asocijaciji minerala, kako bi se pokrio što veći opseg stadijuma obrazovanja u okviru postmagmatskog ciklusa. Uzorkovanje je obavljeno na nekoliko različitih načina: i) ranijim terenskim istraživanjima, u periodu od 2002. do 2004. godine (Drenjak, Golijska reka, Jurija, Rudnik); ii) terenskim istraživanjima od strane autora ove disertacije u toku trajanja studije (Sastavci, Rujak, Rudnik); iii) odabirom odgovarajućih muzejskih eksponata iz zbirke Rudarsko-geološkog fakulteta (Trepča). Na ovaj način prikupljeno je i ispitano ukupno 45 uzoraka sa 7 lokaliteta u okviru Šumadijsko-kopaoničke oblasti. U nastavku ove teze biće opisani samo reprezentativni uzorci. Pregled ispitivanih uzoraka i njihovih lokaliteta tabelarno je prikazan (tabela 1), a metalogenetska skica sa lokalitetima ispitivanih uzoraka data je na slici 3.1. U nastavku teksta je prikazan detaljniji opis svakog lokaliteta i markoskopski opis uzoraka.



Slika 3.1. Geografski i metalogenetski položaj Šumadijsko-kopaoničke oblasti (ŠKO) sa naznačenim lokalitetima ispitivanih uzoraka. Skraćenice: Apy – arsenopirit, Py – pirit.

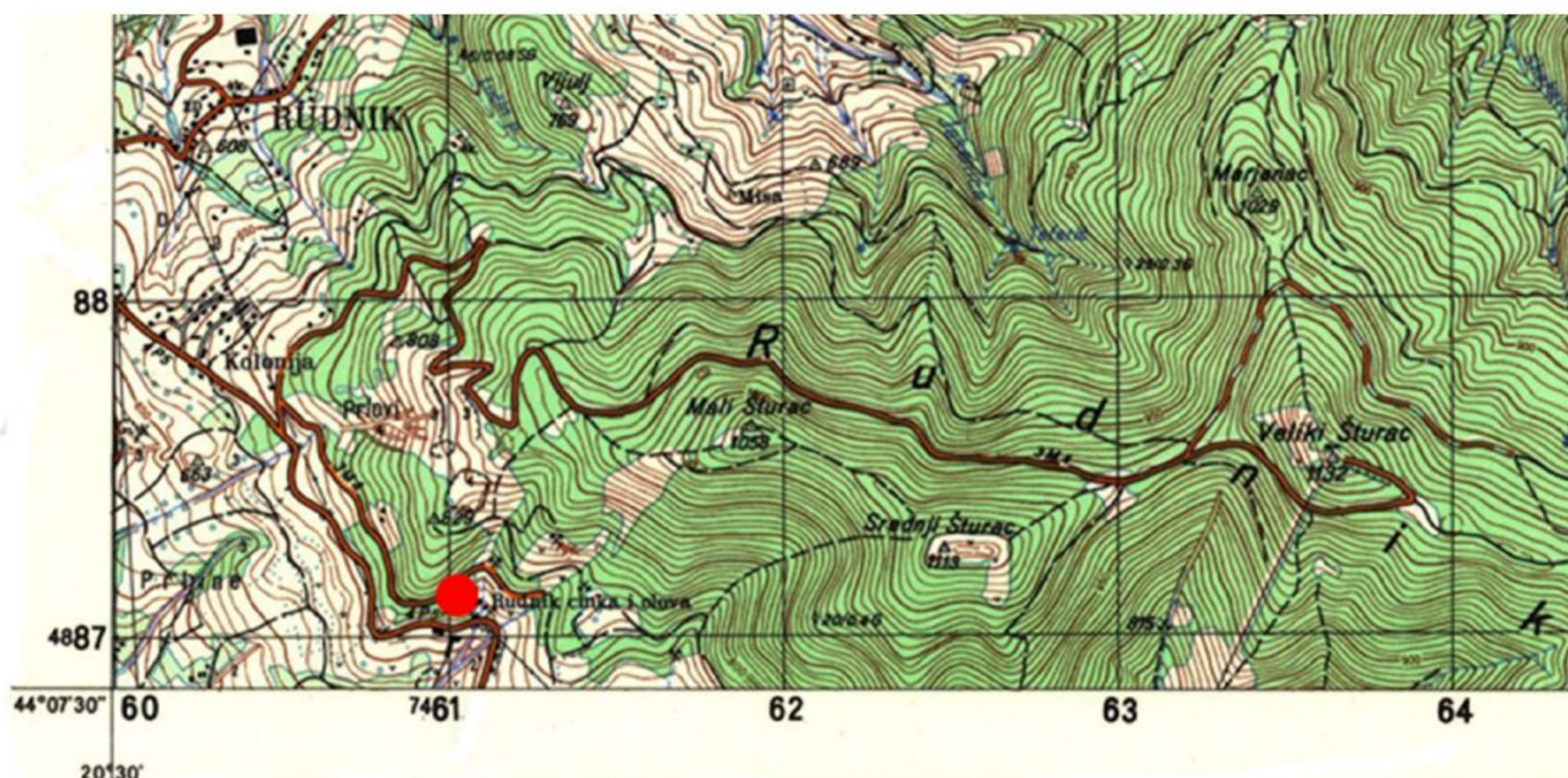
Tabela 3.1. Spisak ispitivanih uzoraka, lokaliteta i tipova orudnjenja kojima uzorci pripadaju.

R.b.	Uzorak	Lokalitet	Tip orudnjenja	
1	Rud 05/1	Polimetalično Pb-Zn-Cu-(Ag) ležište Rudnik (Šumadija)	Hidrotermalno, kontaktno-metasomatsko do skarnovsko orudnjenje. Mineralizacija je kompleksnog sastava; najzastupljeniji sulfidi – Po, Gn, Sp, Ccp, Apy	
2	Rud 05/1 a			
3	Rud 32451			
4	Rud 39			
5	RTZ 715			
6	Bzd 500 b			
7	Rud 2019/01 a			
8	Rud 2019/02 a			
9	GKČ2017/01	Gokčanica – Rujak (Željin)	Kvarcne žice u mikrodioritu sa sulfidima (Apy i Py) i Au mineralizacijom	
10	GKČ2017/03			
11	GKČ2017/04			
12	GKČ2017/05	Gokčanica – Drenjak (Željin)		
13	T1-1			
14	T1-2			
15	T1-3			
16	T1-3a			
17	T1-4			
18	T1-5			
19	T1-6			
20	T1-7			
21	T1-8			
22	T1-21			
23	T1-21a			
24	T1-22			
25	T1-23			
26	SST2017/01	Pb-Zn ležište Sastavci (Kopaonik)		Hidrotermalno-žična u zonama razlamanja. najzastupljeniji sulfidi – Apy, Py, Gn, Sp
27	SST2017/02			
28	SST2017/03			
29	SST2017/04			
30	SST2017/05			
31	SST2017/06			
32	SST2017/07			
33	SST2017/08			
34	SST2017/09			
35	Trepča 1	Pb-Zn ležište Trepča (Kopaonik)	Hidrotermalna do kontaktno-metasomatsko (u krečnjacima) orudnjenje kompleksnog mineralnog sastava. najzastupljeniji sulfidi – Py, Po, Gn, Sp, Ccp, Apy	
36	Trepča 2			
37	G.R. 7.1	Golijaska reka (Golija)	Žično-impregnacioni tip mineralizacije u granitoidima (Apy, Sch, Mlb) i kvarcna tela sa Apy i Bi mineralima	
38	G.R. 7.3			
39	G.R. 1.1			
40	G.R. 7			
41	G.R. 7p			
42	CV-J1	Jurija (Golija)	Pneumatolitsko do visokotemperaturno-hidrotermalna W mineralizacija – Po, Apy, Ccp, Sch.	
43	CV-J2			
44	CV-J3			
45	CV-J4			

Skraćenice minerala: Apy – arsenopirit; Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Mlb – molibdenit, Po – pirotin, Py – pirit, Sch – šelit, Sp – sfalerit.

3.1.1. Ležište Rudnik

Polimetalno Pb-Zn-Cu-(Ag) ležište Rudnik, smešteno je na planini Rudnik na kojoj se nalazi i istoimena varošica (sl. 3.2). Ovalnog je oblika izduženog u pravcu SZ-JI i pokriva površinu od približno 35 km². Odlikuje se skarnovskim, hidrotermalno-žičnim i metasomatskim rudnim telima koja se eksploatišu manjim delom površinskom, a većim podzemnom eksploatacijom (sl. 3.3). Sačinjeno je primarno od sedimentnih stena – gornjokredni fliš (konglomertični peščari, laporci, alevroliti, krečnjaci) u kojima se nalaze rudna tela, dok se vulkanske stene (kvarclatiti i dacito-andeziti) javljaju u manjoj meri u vidu štokova i dajkova.



Slika 3.2. Deo topografske karte 480-3-1 Kragujevac; razmera 1:25 000.



Slika 3.3. Ulaz u rudnik “Rudnik” koji je pretežno eksploatisan podzemnom eksploatacijom.

Uzorkovanje je izvršeno ranijim terenskim istraživanjima u više navrata od strane kandidata i A. Pačevskog (mentora ove doktorske disertacije). Makroskopski posmatrano, najreprezentativniji uzorci arsenopirita i ruda u kojima je ovaj mineral znatno zastupljen (sl. 3.4) mogu se opisati na sledeći način:

RTZ 715 - uzorak je predstavljen masivnom arsenopiritskom rudom sa krupnim radijalno zrakastim agregatima arsenopirita.

Bzd 500 b (rudno telo Bezdan) - uzorak je predstavljen masivnom sulfidnom rudom sa uočljivim agregatima halkopirita, sfalerita, galenita i arsenopirita.

Rud 05/1 (donji površinski kop na Rudniku, kota: 7461.1; 4887.2. Visina 770 m) - uzorak je predstavljen kompaktnom kontaktno-metamorfnom stenom sa vidljivim kristalima arsenopirita veličine do 1 cm i grubozrnim agregatima kalcita bele boje.

Rud 32451 (rudno telo Bezdan) - uzorak je predstavljen masivnom karbonatnom stenom sa vidljivim kristalima arsenopirita, veličine do 1 cm.

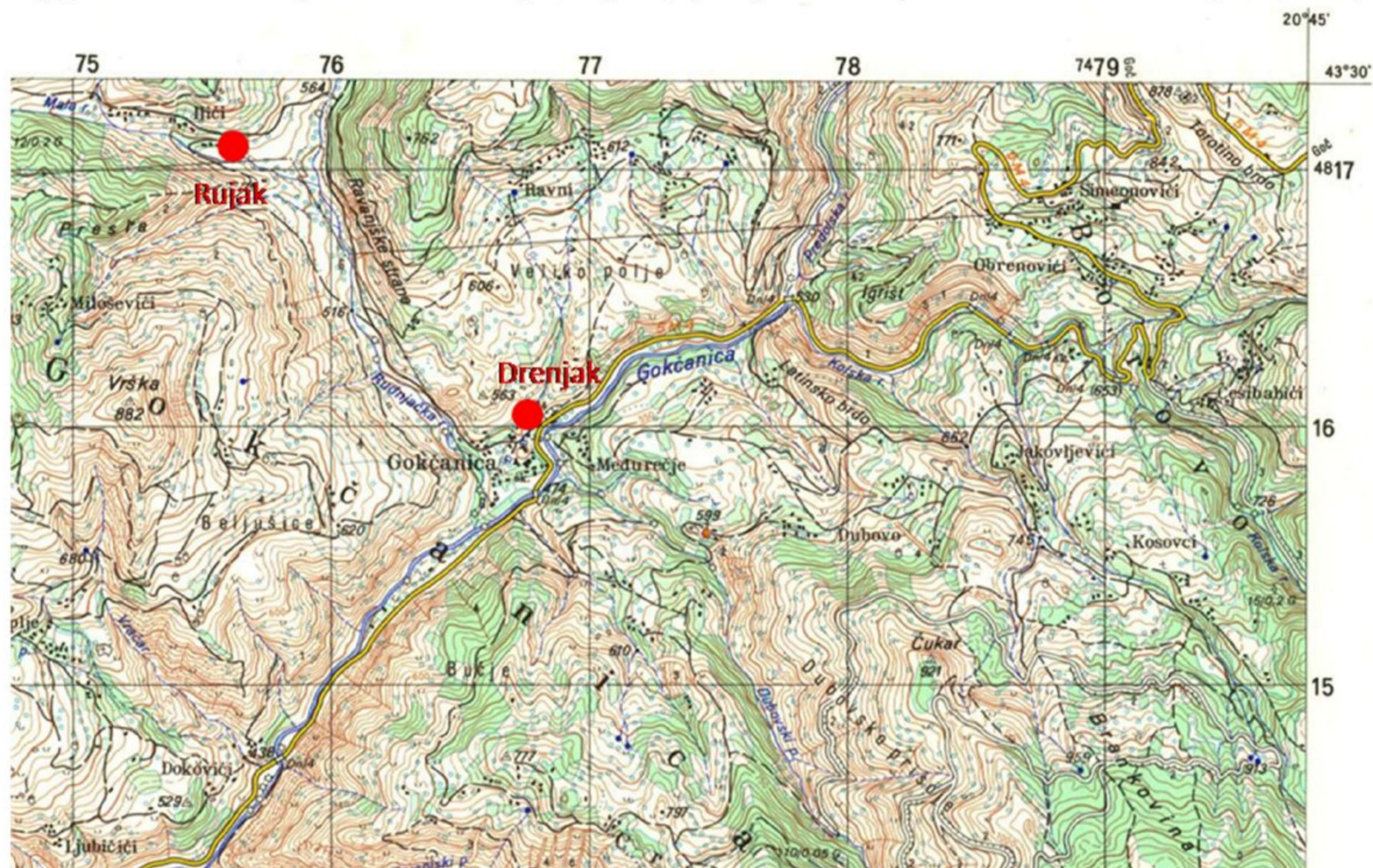


Slika 3.4. Pojedini uzorci iz polimetalnog Pb-Zn-Cu-(Ag) ležišta "Rudnik": a) RTZ 715; b) Bzd 500 b; c) Rud 05/1; d) Rud 32451.

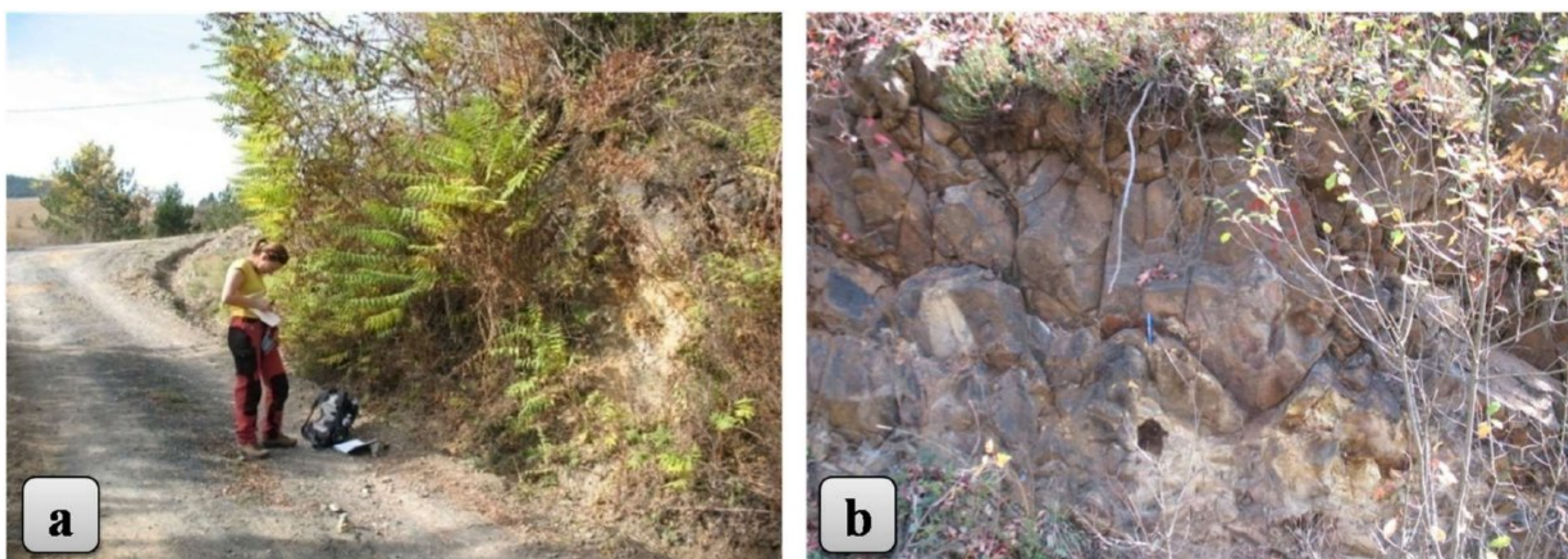
3.1.2. Rudne pojave na lokalitetima Rujak i Drenjak u predelu Gokčanice

Rudno polje Gokčanice nalazi se istočno od varošice Ušće, na magistralnom putu Kraljevo-Raška. Uzimanje uzoraka iz rudnih pojava Gokčanice za potrebe ovog istraživanja vršeno je na dva lokaliteta: Drenjak i Rujak. Geološku građu Gokčanice čine jurski serpentiniti u koje su se utisnuli žični ekvivalenti granitoida i andeziti oligocen-miocenske starosti. Mineralizacija u Drenjaku, lokalizovana pretežno u kvarcnim žicama i masama male moćnosti (od desetine centimetara do nekoliko metara), obrazovana je duž kontakta promenjenih serpentinita i mikrodiorita (pri čemu su mineralizovani i serpentiniti i mikrodioriti). Na lokalitetu Rujak zastupljene su tanke kvarcno-arsenopiritske žice koje se javljaju u hidrotermalno promenjenim mikrodioritima na kontaktu sa serpentinitima.

Terenskim radom sprovedenim 2017. godine, uzeti su uzorci iz serije koja u tabeli 3.1 započinje oznakom GKČ2017. Drenjak se nalazi kod Međurečja, tj. ušća Rudnjačkog potoka u reku Gokčanicu (koordinate: $x = 4816.05$; $y = 7476.82$ sl. 3.5). Uzorkovanje na Drenjaku vršeno je duž profila na sporednom putu koji se penje prema zaseoku Ravni (sl. 3.6 a). Profil na Rujaku (sl. 3.6 b) sa koga su takođe uzeti uzorci (koordinate: $x = 4817.25$; $y = 7475.60$ sl. 3.5) smešten je nedaleko od Drenjaka, sa desne strane Rudnjačkog potoka duž puta Ravni-Rudnjak. U podnožju ovog profila nalazi se jedan zarušeni potkop koji je opisan u radu Maksimović i Divljan (1953).



Slika 3.5. Deo topografske karte 580-1-2 Novi Pazar; razmera 1:25 000.



Slika 3.6. Profili sa rudnom mineralizacijom u Gokčanici: a) Drenjak; b) Rujak.

S obzirom da se na Drenjaku javljaju povišeni sadržaji zlata (Deleon, 1954; Popović, 1992), ovaj lokalitet je pokriven sa većim brojem uzoraka koji je uzet 2002. godine (Pačevski, 2002). Tom prilikom su uzeti uzorci sa halde zarušenog potkopa u dužini od 67 m, a koji je takođe opisan u radu Maksimović i Divljan (1953). Ova serija od 13 uzoraka početno je obeležena sa T1 (tabela 3.1). Gotovo svi uzorci ove serije predstavljaju pojavu sulfida u masivnom kvarcu, pri čemu je arsenopirit dominantan sulfid (sl. 3.7), tako da pojedini uzorci mogu da se okarakterišu i kao

uzorci masivnog arsenopirita. Na taj način, arsenopirit čini oko 90 % sulfidne faze, a pored arsenopirita, u pojedinim uzorcima je u manjoj meri prisutan i pirit (oko 10% sulfidne faze). Makroskopski još mogu da se uoče i sporadične pojave bizmutinita veličine do 1-2 mm. Uzorci T1-3 i T1-5 sadrže sulfidnu fazu u hidrotermalno izmenjenom, pretežno silifikovanom serpentinitu.

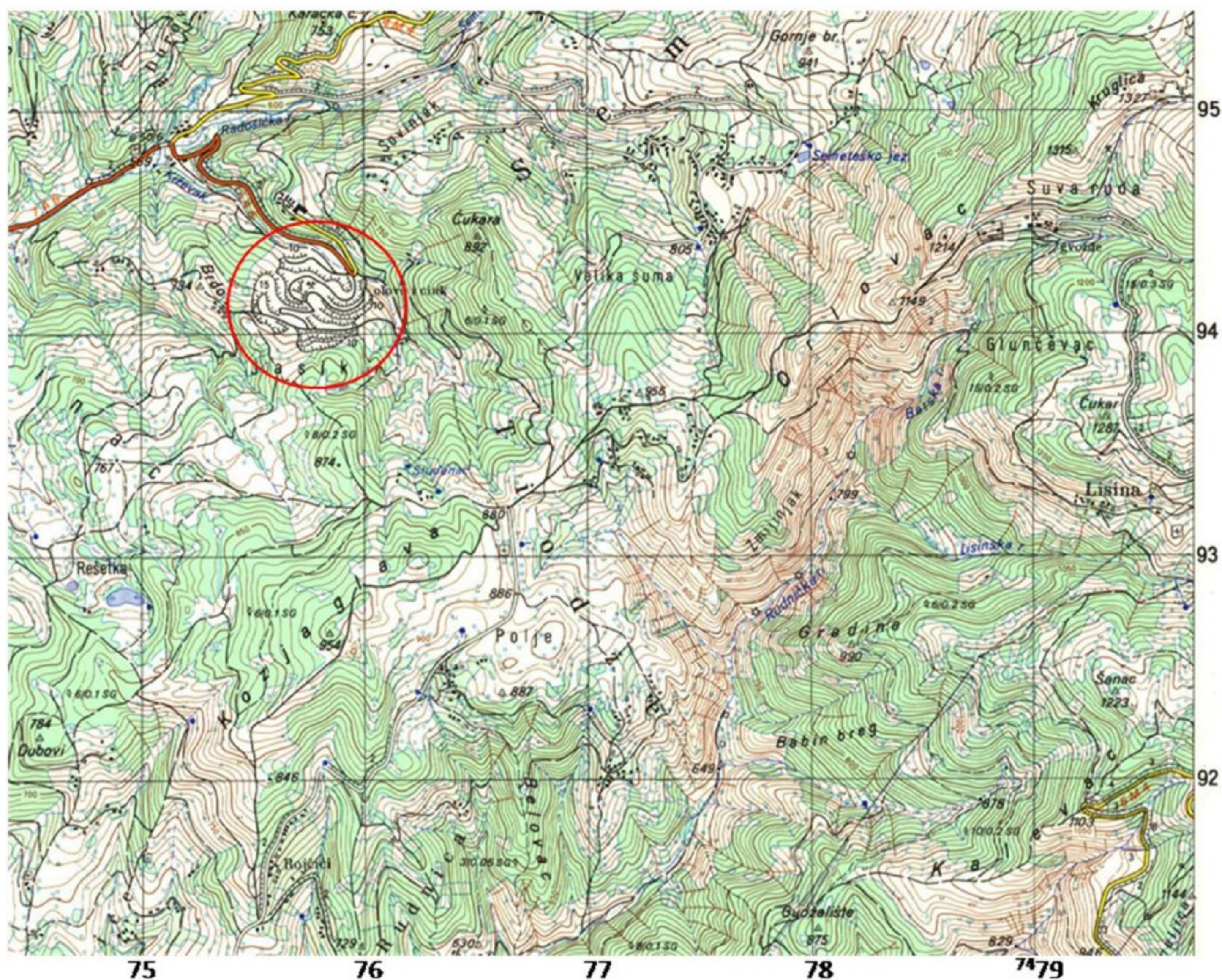


Slika 3.7. Reprezentativni uzorak (T1-6) arsenopirita (zapaziti metalični sjaj) sa lokaliteta Drenjak.

3.1.3. Ležište Sastavci

Ležište olova i cinka Sastavci nalazi se u severnom delu Kopaoničke rudne oblasti između granodioritskih intruziva Kremići i Kopaonik, na području Kozja Glava – Sastavci. Ovo područje nalazi se na desnoj strani Ibra na oko 10 km istočno od Raške (sl. 3.8). Pripada rudnom polju Raške (Plana – Lipovica, Radulović i Grabeljšek, 1978). U geomorfološkom smislu pripada planinskom području posebno u severnom i istočnom delu (najviše kote su Šanac 1097 m i Kozja Glava 958 m), dok prema zapadu prelazi u brdsko-planinsku oblast. Geološka osnova ležišta izgrađena je od serpentinita preko kojih leže donjomiocenski sedimenti “crvene serije”. Tercijarni vulkaniti i piroklastiti (andeziti i andezitske breče) pokrivaju najveći deo terena, dok kvarclatiti probijaju starije formacije u vidu dajkova i većih proboja. Sastavci predstavljaju hidrotermalno-žični tip ležišta u zonama razlamanja (Janković, 1990). Stepenn koncentracije Pb-Zn nije isti u svim delovima ležišta (delovi sa povišenim koncentracijama smenjuju se sa delovima gde je ta koncentracija niska). Rudna tela su štokverkna, izgrađena od spleta tanjih žica, žilica i impregnacija i izduženog sočivastog oblika. Rudna tela koja se nalaze duž kontakta sa kvarclatitskim dajkom su kompaktna i pokazuju povišen sadržaj arsenopirita.

Površinski kop ležišta Sastavci se sastoji iz četiri etaže. Uzorkovanje ovog ležišta izvršeno je terenskim radom 2017. godine, a prikupljeni uzorci su početno obeleženi sa SST2017 (tabela 3.1). Na sredini prve etaže nalaze se odložene gomile iskopanog materijala. Uzorci: SST2017/01, SST2017/02, SST2017/03 i SST2017/04 uzeti su sa centralnog dela kopa, dve etaže vertikalno iznad parkinga. Uzeti su sa nekoliko gomila iskopanog materijala (sl. 3.9 a). Ostali uzorci su uzeti sa različitih delova površinskog kopa (sl. 3.9 b).



Slika 3.8. Deo topografske karte 580-1-4 Novi Pazar; razmera 1:25 000.



Slika 3.9. Ležište olova i cinka Sastavci: a) etaža iznad parkinga sa gomilama iskopanog materijala; b) površinski kop Sastavci.

Makroskopski posmatrano, uzorci sa ovog lokaliteta (sl. 3.10) mogu se opisati na sledeći način:

SST2017/01 - uzorak je predstavljen masivnom rudom sa mestimično prisutnim šupljinama. Po površini uzorka i u šupljinama zapaža se veliki broj izduženih kristala kvarca, često grupisanih u agregate. Osim kvarca, u šupljinama je prisutan pirit i retko galenit i arsenopirit. Površina uzorka prekrivena je crnim skramama i crnim pločastim kristalima sfalerita.

SST2017/02 - uzorak je predstavljen masivnom rudom sa lokalno prisutnim šupljinama u kojima se mestimično zapažaju izduženi kristali kvarca. Osim kvarca, uočavaju se i crni pritkasti i igličasti kristali sa mrko-crvenim unutrašnjim refleksima. Veći deo površine uzorka prekriven je žutim i narandžastim skramama. Veoma retko zapažaju se narandžasti, providni heksaedarski kristali.

SST2017/03 - uzorak je predstavljen masivnom sulfidnom rudom u čijim se šupljinama nalaze crni tabličasti kristali sfalerita. Na površini uzorka zapažaju se mnogobrojni izduženi kristali kvarca – beli, žuti i bezbojni.

SST2017/04 - uzorak predstavlja masivnu sulfidnu rudu mahom prekrivenu crnim skramama, sa vidljivim kristalima sfalerita i galenita. U jednoj od šupljina prisutni su kopljasti kristali arsenopirita (sive boje sa zelenkastom primesom koja potiče od skrama, tj. produkata oksidacije). Osim toga, uočljiv je i fino-zrni arsenopirit.

SST2017/05 - uzorak je uzet sa čela površinskog kopa. Predstavljen je masivnom arsenopiritskom rudom koju čine fino-zrni agregati arsenopirita i gnezda grubozrnog galenita.

SST2017/06 - uzorak je uzet sa dela nalik grebenu, na čelu kopa (“greben” preseca treći i četvrti horizont kopa), a koji je izražen u vidu intenzivnijeg orudnjenja širine oko 5 m koje nastavlja da se širi na levu stranu u orudnjenu zonu. Ceo ovaj deo gotovo masivne rude je prekriven crnom skramom sekundarnog minerala. Lokalno se zapažaju crni pločasti kristali kao i bele skrame. Uzorak je predstavljen masivnom arsenopiritskom rudom sa vidljivim kristalima sfalerita. Površina uzorka prekrivena je crnim i belim skramama.

SST2017/07 - uzorak je uzet sa bloka desno od prethodno pomenutog “grebena”. Predstavljen je belim skramama koje mestimično izgledaju kao hijeroglifi i pahuljice. Ove skrame odaju utisak slivanja niz stenu. Pri dnu tog bloka sa koga su uzete, skrame imaju formu kuglica.

SST2017/08 - uzorak je uzet sa najviše etaže kopa, sa sredine profila na čijem se vrhu nalazi izdanak. Predstavljen je prilično oksidisanom rudom grubozrnog arsenopirita.

SST2017/09 - uzorak je uzet u podnožju profila sa koga je uzet uzorak SST2017/08, a nalazio se pored bare i vlažnog rastresitog materijala prekrivenog mahovinom. Predstavljen je intenzivno oksidisanom rudom sitnozrnog arsenopirita, sa intenzivno prisutnim žuto-zelenim skramama.



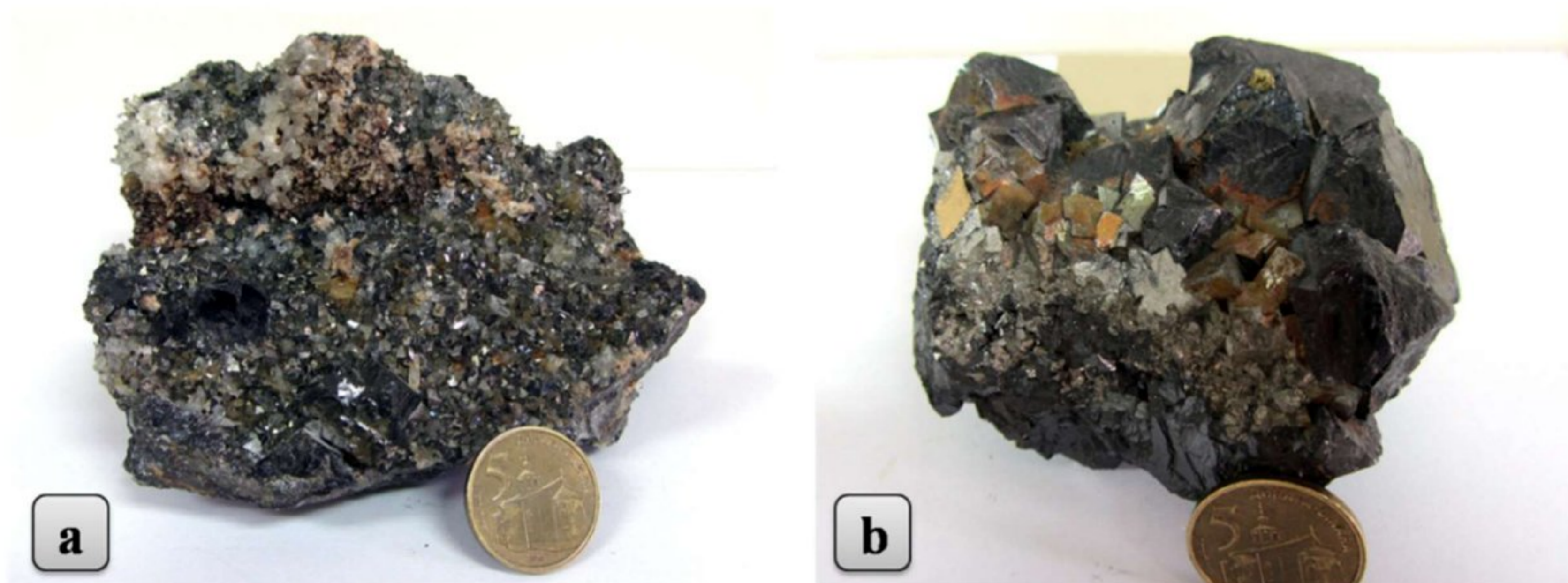
Slika 3.10. Uzorci iz Pb-Zn ležišta Sastavci: a) SST2017/01; b) SST2017/02; c) SST2017/05; d) SST2017/06; e) SST2017/08; f) SST2017/09.

3.1.4. Ležište Trepča

Rudno polje Trepče nalazi se u jugoistočnom delu Kopaoničke metalogenetske oblasti, u blizini Kosovske Mitrovice. U njemu je poznato više ležišta i pojava od kojih je najznačajnije ležište Stari Trg iz koga potiču uzorci ispitivani u ovoj studiji. Uzorci rude iz Trepče se generalno karakterišu pojavom dobro razvijenih kristalnih formi kako rudnih tako i pratećih minerala. Iz tog razloga se ovi uzorci mogu naći u mnogim zbirka muzeja i raznih kolekcija minerala kako kod nas tako i u svetu. Studentska zbirka minerala i stena Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu takođe poseduje znatan broj uzoraka iz Trepče, a za potrebe ove studije, izabrana su dva uzorka iz ove zbirke (za potrebe doktorata obeleženi sa Trepča 1 i Trepča 2), koji obiluju kristalima i kristalnim agregatima arsenopirita (sl. 3.11) a koji se mogu opisati na sledeći način:

Trepča 1 uzorak je predstavljen masivnom sulfidnom rudom sa vidljivim agregatima i kristalima sfalerita (varij. marmatit), galenita, arsenopirita i pirita. Od minerala jalovine uočava se kvarc.

Trepča 2 uzorak je predstavljen masivnom sulfidnom rudom sa vidljivim agregatima i kristalima sfalerita (varij. marmatit), galenita, arsenopirita i pirita.



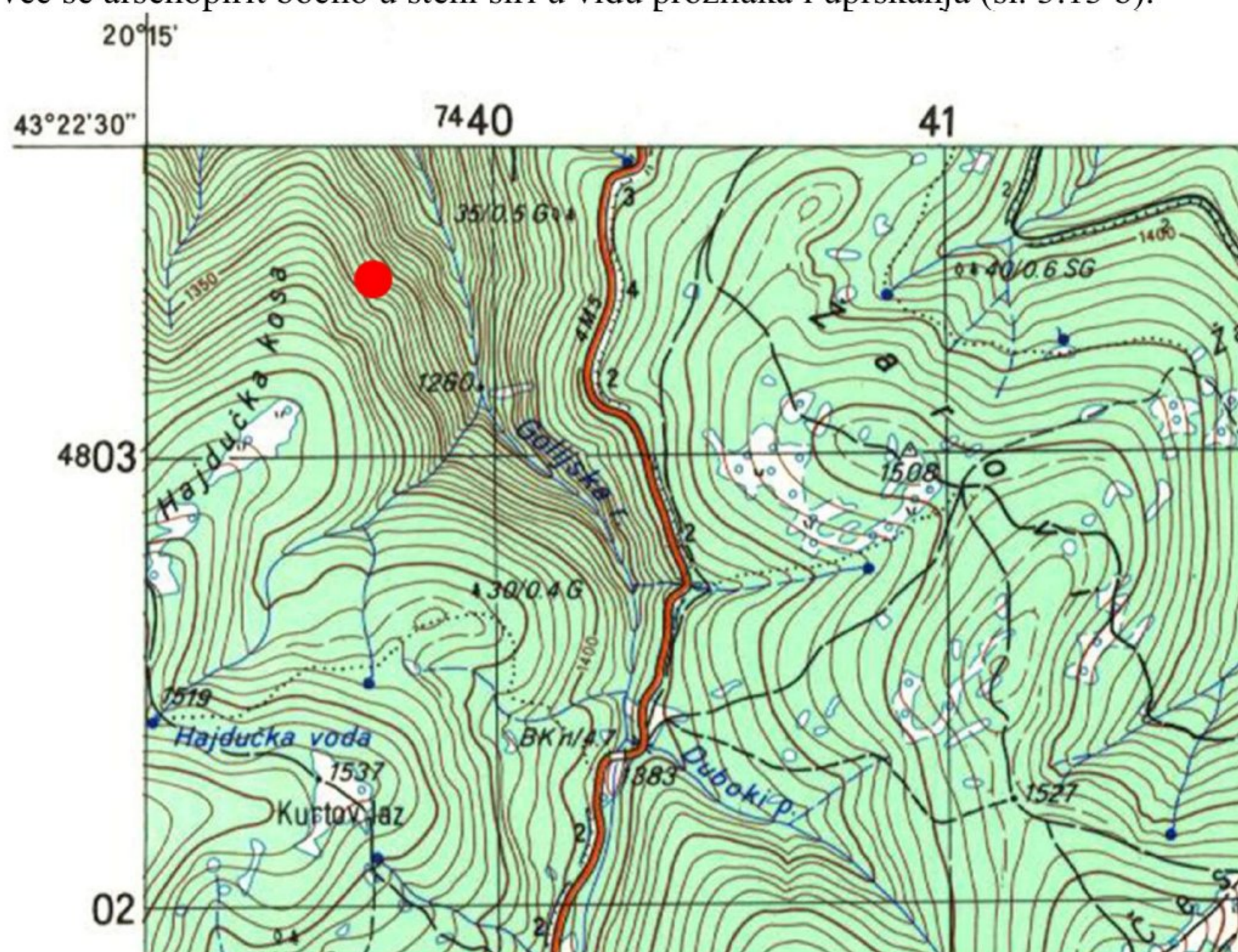
Slika 3.11. Uzorci iz rudnika Trepča: a) uzorak Trepča 1; b) uzorak Trepča 2.

3.1.5. Rudne pojave na lokalitetu Golijska reka

Geološku osnovu celog rudnog polja Golijske reke čine paleozojski škriljci, peščari i tercijarni granitoidi odnosno njihovi diferencijati. Uzorkovanje je izvršeno ranijim terenskim istraživanjima koja su sprovedena 2003. god. od strane A. Pačevskog (mentora ove doktorske disertacije). Na prostoru Golijske reke javljaju se izdanci masivnog, mlečno belog kvarca sa pojavom sulfida među kojima dominira arsenopirit, a sa kojim se javljaju bizmutinit i drugi minerali bizmuta. Pojava slabih sulfidnih mineralizacija uglavnom u vidu impregnacije u granitoidnim stenama, javlja se na širem prostoru ovog lokaliteta. Pritom je na jednom profilu koji se nalazi na putu Golijska reka – Jasenovica (sl. 3.12; put prema Jasenovici izgrađen je krajem sedamdesetih zbog čega nije ucrtan na topografskoj karti) otkrivena intenzivnije zastupljena pojava arsenopirita u samom granitoidu koji se karakteriše sadržajem feldspata veličine do 3-4 cm. Pomenuti profil (sl. 3.13 a) nalazi se na udaljenosti od približno 300 m od slapova Hajdučkog potoka. Arsenopirit se na ovom profilu javlja u zrnastim agregatima koji obrazuju impregnaciju, žilice i mlazeve u steni.

Makroskopski posmatrano, uzorci sa ovog lokaliteta mogu se predstaviti kroz opis sledećeg najreprezentativnijeg uzorka:

G.R. 7.1 - uzorak je predstavljen slabo alterisanim granodioritom koji sadrži prožilke i žice arsenopirita. Kontakt između arsenopiritske žice i okolne granodioritske stene nije oštar i jasno izražen, već se arsenopirit bočno u steni širi u vidu prožilaka i uprskanja (sl. 3.13 b).



Slika 3.12. Topografska karta, deo lista 579-2-3 Sjenica; razmera 1:25000.



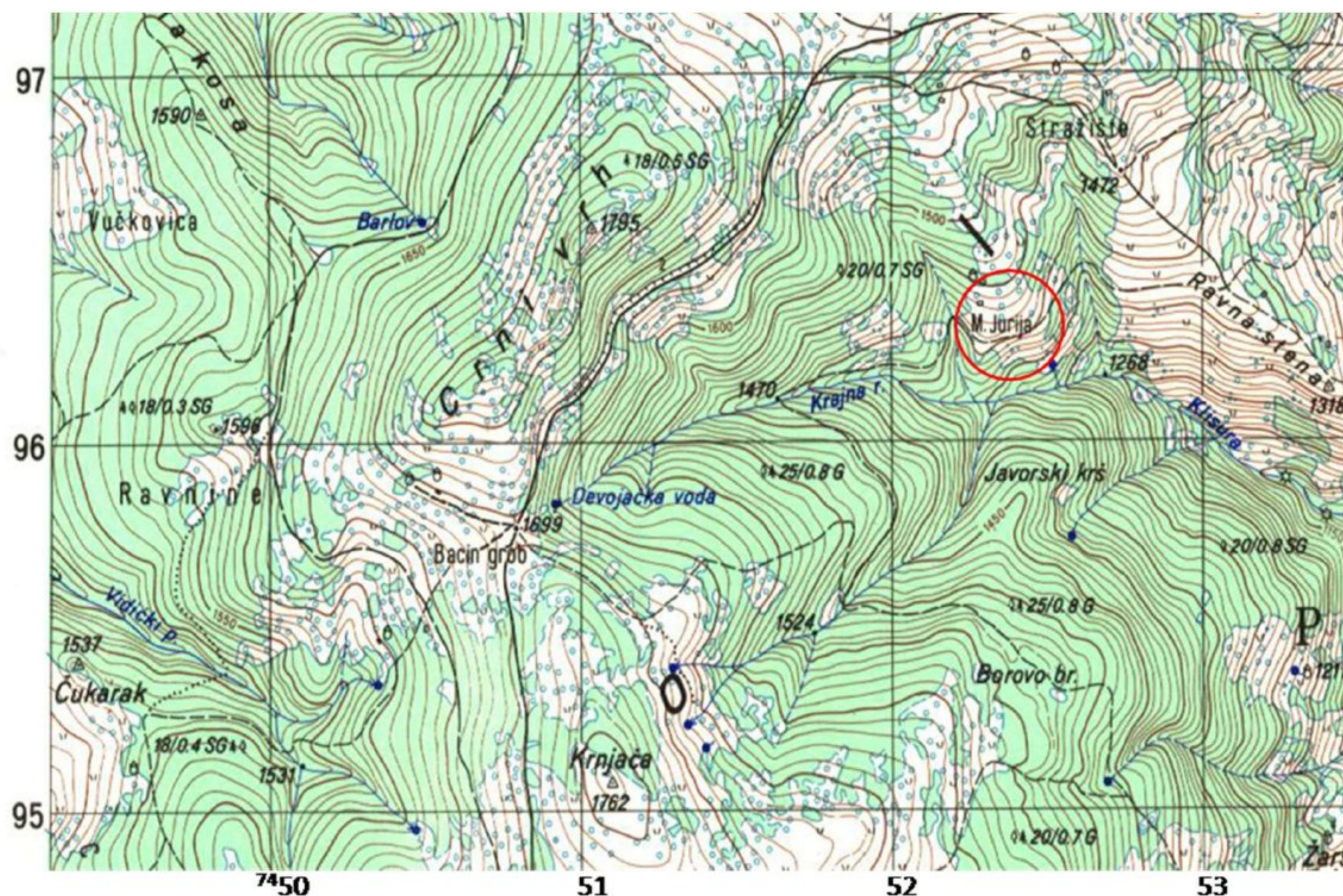
Slika 3.13. Rudne pojave u Golijaškoj reci: **a)** profil sa koga su uzeti uzorci; **b)** uzorak G.R.7.1 na kojem se zapaža pojava arsenopirita (sivo) u granitoidnoj steni (širina uzorka ~10 cm).

3.1.6. Rudne pojave na lokalitetu Jurija

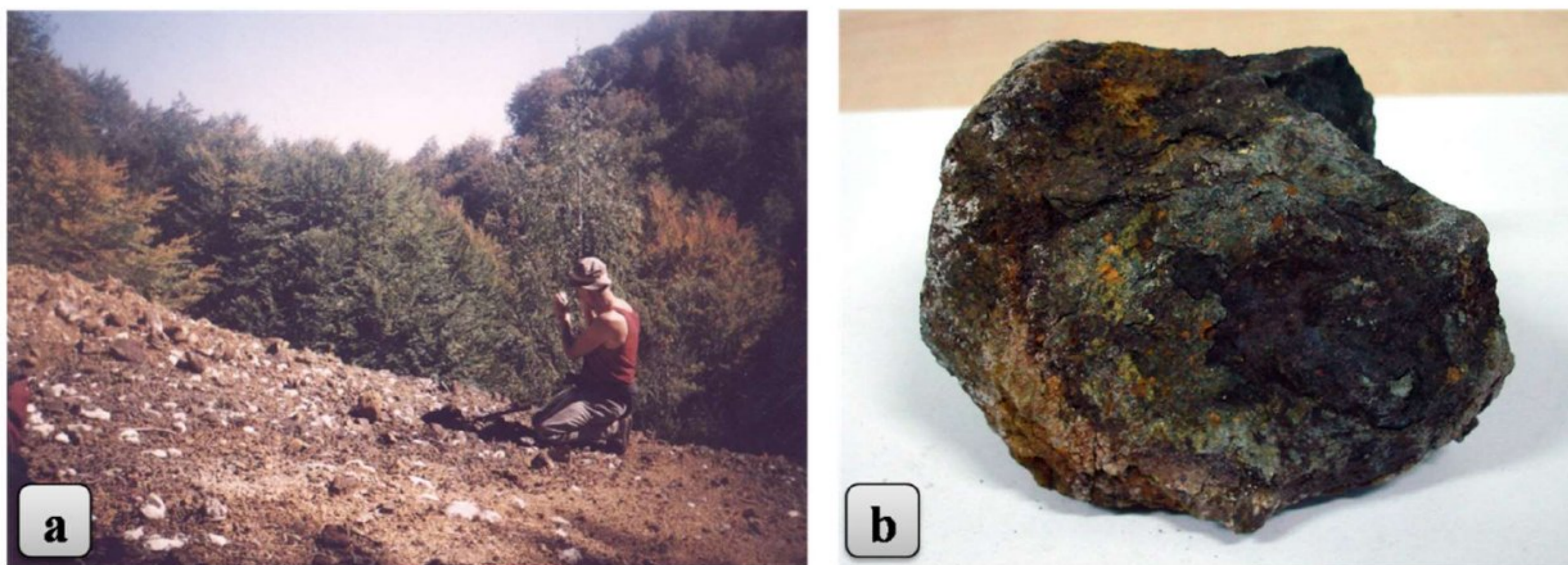
Ovaj lokalitet pripada rudnom polju Lisa – Crni Vrh obrazovanom na JZ i Z delu centralnogolijaškog svoda, u prostoru gde dolazi do ukrštanja razlomnih struktura opšteg pravca pružanja SZ-JI i SI-JZ. Karakteriše se skarnovsko-hidrotermalnim mineralizacijama kontaktnog

pojasa granodiorit-kvarcmonconita. Geološku osnovu terena čine paleozojski škriljaci (argilit-karbonatne stene) u koje su utisnuti monconitgraniti i kvarclatiti.

Uzorkovanje je izvršeno ranijim terenskim istraživanjima koja su sprovedena 2003. god. od strane A. Pačevskog (mentora ove doktorske disertacije). Uzorci su uzeti sa halde zarušenog potkupa koja se nalazi duž puta Šeremetovica – Mala Jurija (sl. 3.14; ovaj put nije ucrtan na topografskoj karti). Počinje odvajanjem sa puta Raška-Crni Vrh, odmah posle Šeremetovice. Halda (sl. 3.15 a) se nalazi na levoj padini Klisurskog potoka, na visini od oko 50-100 m od potoka. Dekametarske je dimenzije sa relativno jednorodnim komadima sulfidne rude prevučenim belom skramom.



Slika 3.14. Topografska karta, deo lista 579-2-4 Sjenica; razmera 1:25000.



Slika 3.15. a) Halda na lokalitetu Jurija sa koje su uzeti uzorci rude (CV-J1 do CV-J4, tabela 3.1). Pojava belih skrama na haldi koja može da se zapazi na slici, predstavlja eflorescenciju (“procvetavanje”) sekundarnih minerala (uglavnom gipsa) po sulfidnoj rudi; b) reprezentativni uzorak rude (uzorak CV-J1) sa halde prikazane na slici (a) (širina uzorka ~8 cm).

Makroskopski posmatrano, uzorci sa ovog lokaliteta mogu se opisati na sledeći način:

CV-J1 uzorak je predstavljen masivnom sulfidnom rudom koju pretežno čini pirotin, sa mestimično uočljivim zrnastim formama pirita i arsenopirita. Na površini uzorka zastupljeni su oksidi/hidroksidi gvožđa i bele skrame sekundarnih minerala (sl. 3.15 b).

CV-J2 uzorak predstavlja sulfidnu rudu sa oko 50% sulfidne faze u jalovin. Arsenopirit je najzastupljeniji sulfid, a u uzorku su prisutni i Fe-oksi/hidroksidi i žica.

CV-J3 uzorak predstavlja masivnu sulfidnu rudu koju pretežno čini pirotin sa vidljivim sitnim zrnima pirita. Površina uzorka je delimično oksidovala.

CV-J4 uzorak je predstavljen masivnom sulfidnom rudom koju pretežno čini pirotin sa mestimično vidljivim sitnozrnim piritom i arsenopiritom. Na površini uzorka uočavaju se Fe-oksi/hidroksidi i bele skrame. Na preseku se zapažaju šupljine i pukotine.

3.2. Metode ispitivanja

Sistematsko pručavanje mineralnih asocijacija u kojima se nalazi arsenopirit u okviru odabrane rudne oblasti, njegovog sastava i produkata oksidacije zahtevalo je primenu kako osnovnih laboratorijskih metoda ispitivanja, tako i onih savremenih instrumentalnih metoda. U tom smislu, za analizu uzoraka korišćene su sledeće metode ispitivanja: mikroskopska ispitivanja u polarisanoj svetlosti, separacija minerala pod stereomikroskopom, skenirajuća elektronska mikroskopija, masena spektrometrija i transmisiona elektronska mikroskopija (tabela 3.2).

3.2.1. Mikroskopska ispitivanja u polarisanoj svetlosti

Svi uzorci su ispitani pod mikroskopom za odbijenu svetlost dok su samo pojedini uzorci ispitani dodatno pod mikroskopom za propuštenu svetlost, a u cilju kompletnog definisanja parageneze arsenopirita ili sredine (stene) njegovog obrazovanja. Navedena optička ispitivanja urađena su na Univerzitetu u Beogradu – Rudarsko-geološkom fakultetu, na Departmanu za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju.

Optička ispitivanja neprovidnih minerala izvršena su većinom na tipičnim rudnim preparatima, a samo u nekoliko slučajeva i na dodatno pripremljenim tankim poliranim presecima (tzv. “*thin polished sections*”) u polarizacionom mikroskopu za odbijenu svetlost tipa Leitz wetzlar – ORTOLUX II pol-MK, upotrebom objektiva za opservaciju u vazduhu (uvećanja: 4.3x i 16x) i u ulju (uvećanja: 50x). Ovom metodom urađena je determinacija neprovidnih minerala, a izvršeno je i fotografisanje specifičnih regiona u preparatu u cilju prezentovanja morfoloških i teksturnih karakteristika minerala, kao i radi daljeg ispitivanja nekom od instrumentalnih metoda. Tanki polirani preseki ispitivani su i u propuštenoj svetlosti.

Rudni preparati su pripremani sledećim postupkom: 1) impregnacija i utapanje reprezentativnih komada ispitivanih uzoraka u epoksidnu smolu; 2) brušenje silicijum karbidom različite granulacije – 400, 800 i 1200 meša; 3) poliranje preparata dijamantskim pastama granulacije 9, 6, 3 i 1 μm . Na sličan način su pripremani i tanki polirani preseki, pri čemu su na isti način finalno ispolirani dijamantskim pastama.

Tabela 3.2. Primenjene metode na ispitivanim uzorcima.

Uzorak		Polarizaciona mikroskopija (ugl. odbijena svetlost)	SEM -EDS	TEM	LA-ICP-MS	Separacija minerala	XRD
Rudnik	Rud 05/1	+	+			+	+
	Rud 05/1a	+					
	Rud 32451	+	+				
	Rud 39	+				+	+
	RT Z 715	+	+				
	Bzd 500 b	+	+				
	Rud 2019/01 a	+					
	Rud 2019/02 a	+					
Gokčanica (Drenjak I Rujak)	GKČ2017/01	+	+			+	
	GKČ2017/03	+	+			+	+
	GKČ2017/04	+	+			+	+
	GKČ2017/05	+					
	T1-1	+	+		+	+	+
	T1-2	+	+	+	+	+	+
	T1-3	+			+		
	T1-3a	+					
	T1-4	+					
	T1-5	+	+		+		
	T1-6	+				+	+
	T1-7	+	+				
	T1-8	+					
	T1-21	+					
	T1-21a	+					
	T1-22	+	+			+	+
T1-23	+						
Sastavci	SST2017/01	+	+			+	
	SST2017/02	+	+			+	
	SST2017/03	+	+			+	
	SST2017/04	+	+			+	+
	SST2017/05	+	+			+	+
	SST2017/06	+					
	SST2017/07	+	+			+	
	SST2017/08	+	+			+	+
	SST2017/09	+	+			+	
Trepča	Trepča 1	+	+				
	Trepča 2	+	+			+	+
Golija (Goljska reka i Jurija)	GR 7.1	+	+			+	+
	GR 7.3	+					
	GR 1.1	+					
	GR 7	+					
	GR 7p	+					
	CV-J1	+	+				
	CV-J2	+	+			+	+
	CV-J3	+					
	CV-J4	+					

3.2.2. Separacija minerala

Tokom mikroskopske analize uzoraka u odbijenoj svetlosti, konstatovano je intenzivnije prisustvo produkata oksidacije arsenopirita u uzorcima sa lokaliteta Gokčanica i Sastavci. Kako njihova pouzdana determinacija nije moguća samo metodom polarizacione mikroskopije, urađena

je separacija ovih minerala ručnim odabiranjem pod stereomikroskopom, na prethodno zdrobljenom materijalu. Ova separacija rađena je u cilju dobijanja što čistijih, gotovo monomineralnih koncentrata koji su kasnije upotrebljeni za analize rendgenske difrakcije praha i skenirajuće elektronske mikroskopije.

Osim separacije sekundarnih produkata oksidacije arsenopirita, na isti način je izvršena i separacija samog arsenopirita. Koncentrat arsenopirita je dalje sprušen u ahatnom avanu i pripremljen za analizu na rendgenskom difraktometru za prah, radi određivanja strukture i dimenzija jedinične ćelije ovog minerala.

3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Analize na skenirajućem elektronskom mikroskopu tipa JEOL JSM-6610LV opremljenim sa energetska-disperzivnim spektrometrom (EDS) firme Oxford Instruments, model X-Max Large Area Analytical Silicon Drift Detector, povezanim sa INCA Energy 350 Microanalysis System, urađene su u Laboratoriji za SEM na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerzitetu u Beogradu. Ova metoda korišćena je radi dobijanja: i) kvantitativnih analiza hemijskog sastava minerala prisutnih u uzorcima; ii) dobijanja mikrofotografija povratno-rasutih elektrona (*backscattered electrons* – *BSE*) koje nam daju informacije o homogenosti i/ili zonarnosti minerala od interesa, kao i o prisutnosti finih zrna drugih mineralnih faza u vidu inkluzija, izdvajanja i produkata alteracije; iii) dobijanja slika sekundarnih elektrona (*secondary electrons* – *SE*) koje prikazuju kristalne forme minerala na nepoliranim uzorcima.

Analize su rađene većinom na poliranim preparatima, a sporadično prema potrebi i na prelomnim površinama i fino-zrnim, prethodno separisanom materijalu. Za obe vrste uzoraka, rutinske analize sastava minerala (kvantitativnog sadržaja elemenata) dobijene su upotrebom SEM-EDS-a uz korišćenje unutrašnjih standarda Oxford Instruments softvera. Granica detekcije većine elemenata bila je oko 0.1 mas. %. U procesu pripreme preparata za SEM uzorci su, radi provodnosti, prekriveni slojem ugljenika debljine oko 20 nm na neparivaču tipa BALTEC-SCD-005. Jedan deo uzorka T1-2, kao i pojedini prethodno-pomenuti koncentri izdvojenih sekundarnih produkata oksidacije, naparen je slojem zlata kako bi se dobila visoko-kvalitetna slika kristalne forme skorodita i drugih sekundarnih faza. Rezultati su dobijeni u uslovima visokog vakuuma i sa naponskim ubrzanjem zraka od 20 kV.

3.2.4. Masena spektrometrija (LA-ICP-MS metoda)

Sadržaj elemenata u tragovima u arsenopiritu, piritu, tetraedritu i bizmutinitu iz uzoraka sa lokaliteta Drenjak – Gokčanica (T1-1, T1-2, T1-3, T1-5) determinisan je *in-situ*, metodom masene spektrometrije indukovano spregnute plazme pomoću laserske ablacije (LA-ICP-MS – *Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*). Analiza je urađena na sistemu koji čine lasersko-ablacioni sistem (fs-LA, Solstice, Spectra-Physics, USA) spregnutim sa Element 2 XR (Thermo Scientific, Germany) ICP-MS sistemom, na Institutu za mineralogiju u Hanoveru, Nemačka (*Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover*). Uzorci su snimljeni upotrebom lasera sa UV spektrom od 194 nm koji proizvodi energetski puls od oko 50 mJ u četvrtom harmoniku (Horn, 2008; Albrecht et al., 2014; Oeser et al., 2014). Uzorak koji je pretrpeo ablaciju transportovan je iz laserske ćelije He gasom, a zatim je pomešan sa Ar gasom pre ulaska u ICP-MS sistem. Kao eksterni standard upotrebljen je NIST 610 referentni material (staklo). Širina (prečnik) laserskog snopa od 60 μm i frekvencija 15 Hz korišćeni su za standard, dok su za sulfide laserski snop u rasponu 20-40 μm i frekvencija 5-15 Hz, prilagođavani u zavisnosti od veličine zrna. Za merenje niskih sadržaja elemenata u tragovima korišćeni su “X” –

skimmer i “*jet*” – *sampler cones*. Formiranje oksida držano je na samo 0.4 % od ThO/Th. Kao eksterni standard korišćen je NIST 610 referentni materijal (staklo). Za internu standardizaciju upotrebljene su vrednosti glavnih hemijskih elemenata dobijenih na SEM-EDS sistemu i to: Fe za arsenopirit i pirit, Zn za tetraedit i S za bizmutinit. Redukcija podataka i odstupanje od standarda (*drift correction*) obavljeno je upotrebom SILLS programa zasnovanog na MatLab-u (Guillong et al., 2008). Tokom snimanja, PGE-A standard nikel-sulfida (*nickel sulfide*) meren je nekoliko puta i izračunat kao nepoznat. Reproductivnost PGE-A standarda bila je bolja od 10 % za sve izmerene elemente.

3.2.5. Rendgenska difrakcija praha (XRPD)

Metoda rendgenske difrakcije na sprasenom materijalu (*X-ray powder diffraction* – XRPD) primenjena je zbog potrebe određivanja strukture i dimenzija jedinične ćelije arsenopirita, kao i radi determinacije skorodita (s obzirom na mogućnost pojave njegove dimorfne modifikacije – paraskorodita, kao i amorfne faze sastava Fe-sulfo-arsenata).

Ispitivanje arsenopirita rađeno je na uzorcima: Rud 39, Rud 05/1, G.R. 7.1, CV-J2, Trepča 2, SST2017/04, SST2017/05, SST2017/08, GKČ2017/03, GKČ2017/04, T1-1, T1-2, T1-6 i T1-22. Arsenopirit je iz uzoraka izdvojen gore-opisanim načinom. Merenja su vršena na Rigaku Smart Lab rendgenskom difraktometru za prah sa θ - θ geometrijom (uzorak je postavljen u horizontalni položaj). Snimanje je izvršeno primenom Bragg-Brentano geometrije uz korišćenje D/teX Ultra 250 strip detektora u 1D standardnom modu i $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ radijacije uz jačinu struje od 30 mA, pri naponu od 40 kV. Uzorci su analizirani u opsegu 2θ od 5 do 75° , sa korakom promene od 0.01° 2θ i brzinom skeniranja od $2^\circ/\text{min}$. Korišćen je Si držač uzorka u formi monokristala transparentan za korišćene rendgenske zrake. Parametri jedinične ćelije i d_{131} vrednosti izračunati su uz pomoć Rigaku PDXL2 programa (verzija 2.8.30).

Ispitivanje skorodita rađeno je na uzorku T1-2. Skorodit je separisan pod stereomikroskopom i zatim sprasen u ahatnom avanu. Uzorak je analiziran u opsegu 2θ od 2 do 70° , sa korakom promene od 0.01° 2θ i brzinom skeniranja od 10° 2θ min^{-1} . Faze su identifikovane uz pomoć Rigaku PDXL 2 programa i PDF-2 baze podataka (*International Centre for Diffraction Data*).

Sve analize izvršene su u Laboratoriji za kristalografiju na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.

3.2.6. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Za analizu ovom metodom izabran je uzorak T1-2 iz Drenjaka kao reprezentativni u pogledu sadržaja zlata u arsenopiritu i skoroditu. Svrha ovog istraživanja bila je karakterizacija nanometarskih čestica zlata u arsenopiritu i skoroditu, utvrđivanje mehanizma raspodele zlata i određivanje hemijske prirode zlata. Ispitivanja su obavljena transmisionim elektronskim mikroskopima (sl. 3.16) modela JEM-2100, JEOL opremljenim sa energetske-disperzivnim spektrometrom rendgenskih zraka (EDS, EX 24063JGT, JEOL) i JEM-2010F, opremljenim sa energetske-disperzivnim spektrometrom (EDS – Oxford instruments, model Link Pentafed), na Jožef Stefan Institutu u Ljubljani (Slovenija). Pripremljeni uzorci su montirani na pokretni nisko-pozadinski Be nosač sa dvostrukim nagibom (model JEOL) i analizirani pri naponu od 200 keV. Mikrofotografije su snimljene CCD kamerom sa sporim skeniranjem (Orius SC1000, Gatan).

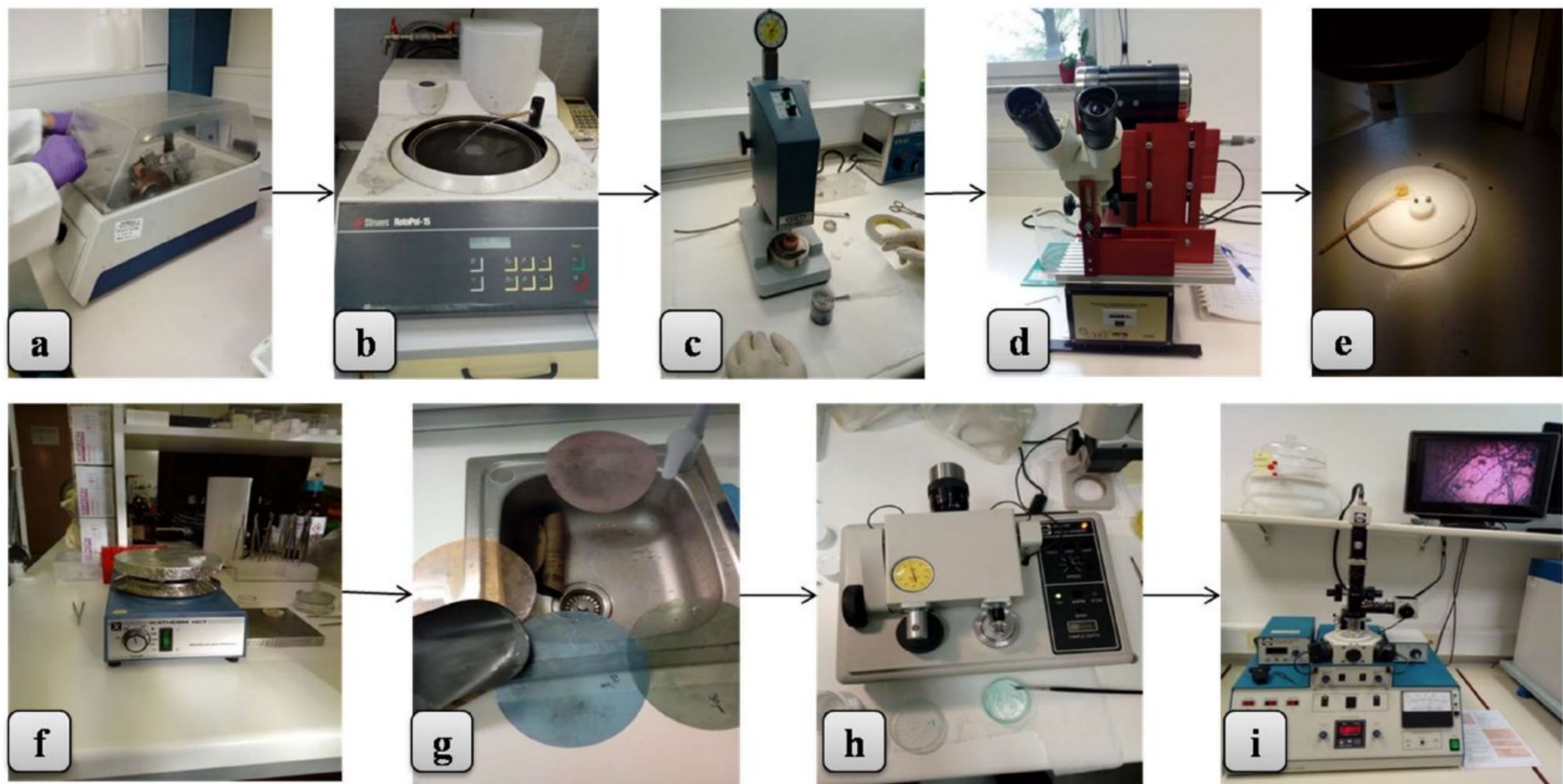
Elektron-transparentni preparati za TEM analize pripremljeni su klasičnom metodom, ekstrahovanjem dela uzorka iz poliranog masivnog uzorka. Ovome je prethodilo detaljno

izučavanje ključnog uzorka T1-2 u optičkom (rudnom) mikroskopu i skenirajućem elektronskom mikroskopu, prilikom čega su odabrana zrna (mesta) od specijalnog interesa za dalja ispitivanja. Klasična metoda pripreme (sl. 3.17) obuhvata sledeće korake:

1. Sečenje uzorka instrumentom Isomet Precision Saw, Isomet 1000, Buehler sa dijamantskim diskom za sečenje Isocut wafering blades 1/2" (12.7 mm).
2. Grubo poliranje isečenih delova uzorka na šmirgli Strues SiC na uređaju Struers Rotopol-15.
3. Vađenje jezgara prečnika \varnothing 2.3 mm (na „bušač jezgra premazuje se SiC) iz uzoraka ultrasoničnom bušilicom Ultrasonic Cutter 380, Sonicut.
4. Izrada okvira u vidu prstena (*support ring*) na uređaju Precision Diamond Wire Saw. (Support ring se stavlja oko izvađenog jezgra da se ne raspadne prilikom dalje pripreme).
5. Jezgra se stavljaju na teflon podlogu i zalivaju epoksidnom smolom (G2, Gatan) u mesinganoj cevi prečnika \varnothing 3 mm. Zatim se greju (peku) oko sat vremena na Ikatherm HCT na 120°C.
6. Zaliveni i ispečeni delovi uzorka se poliraju sa obe strane na polir hartijama različitih granulacija, kako bi se preparat istanjio na disk debljine 100 mikrometara.
7. Tako istanjeni preparati se uz pomoć instrumenta Dimple Grinder (model 656, Gatan) stanjuju samo u centru uz korišćenje dijamantskih pasti od 6 i 1 mikrometar, da bi se dobila debljina preparata u centru od 10 mikrometara (rubovi se ne diraju).
8. Nakon toga, sledi stanjivanje preparata do perforacije jonima argona (*Ion milling*) uz pomoć uređaja Double Beam Modulator, uslovi rada: 2 rpm rotacije, 4 kV i upadni ugao 8° u trajanju 2-3 sata.



Slika 3.16. Transmisioni elektronski mikroskopi, Jožef Stefan Institut, Ljubljana, Slovenija: **a)** JEM-2100, JEOL opremljenim sa energetsko-disperzivnim spektrometrom rendgenskih zraka (EDS, EX 24063JGT, JEOL); **b)** JEM-2010F, opremljenim sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (EDS – Oxford instruments, model Link Pentafed).



Slika 3.17. Klasična metoda priprema preparata za TEM analizu: **a)** sečenje uzorka; **b)** grubo poliranje isečenog dela uzorka; **c)** vađenje jezgra iz isečenog dela uzorka ultrasoničnom bušilicom; **d)** izrada prstenastog okvira za izvađeno jezgro; **e)** zalivanje jezgra epoksidnom smolom; **f)** grejanje zalivenog jezgra; **g)** poliranje preparata na debljinu od 100 μm ; **h)** stanjivanje centralnog dela preparata na debljinu od 10 μm ; **i)** stanjivanje centralnog dela preparata Ar⁺ jonima do perforacije.

4. REZULTATI

4.1. Mikroskopske karakteristike i asocijacija arsenopirita

Mineraloška svojstva i asocijacija arsenopirita iz različitih ležišta i mineralizacija Šumadijsko-kopaoničke oblasti određena su najvećim delom rudnomikroskopskim ispitivanjem, uz dodatnu upotrebu SEM-EDS metode. Ukupan broj mikroskopski ispitanih uzoraka je 45 (od kojih je 22 analizirano i SEM-EDS-om), a broj istih po lokalitetima iznosi: Rudnik (8), Gokčanica – Rujak (3), Gokčanica – Drenjak (14), Sastavci (9), Trepča (2), Golijska reka (5), Jurija (4). Od svih ipitanih, u daljem tekstu biće prikazani samo reprezentativni uzorci.

4.1.1. Polimetalčno Pb-Zn-Cu-(Ag) ležište Rudnik

U mineralnoj asocijaciji ispitivanih uzoraka polimetalčnog ležišta Rudnik dominira krupnozrni arsenopirit kao glavni sulfidni mineral. Sporedno i u znatno manjoj meri zastupljen je galenit, dok se pirit, pirotin, halkopirit i sfalerit javljaju veoma podređeno. Rudni minerali nalaze se u karbonatnoj i silikatnoj jalovini.

Uzorak: Rud 32451

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, galenit, pirit, pirotin, minerali jalovine (kvarc, kalcit, hlorit, apatit, biotit/muskovit).

Arsenopirit je u preparatu zastupljen u vidu krupnozrnih suphedralnih do euhedralnih kristala veličine do 1 cm. Kristali arsenopirita su ispucali. Mestimično sadrže uklopke galenita i jalovine (kalcit, kvarc, muskovit/biotit), dok se reliktna zrna pirotina uočavaju retko. Kontakt arsenopirita i jalovine je jasan i oštar. Duž kontakta sa jalovinom, a u samom kristalu arsenopirita, uočava se prorastanje arsenopirita nalik mirmekitskom sa fino-zrnim mineralima jalovine (sl. 4.1 a). Osim na pomenuti način, arsenopirit se javlja i u vidu impregnacija suphedralnih do euhedralnih kristala veličine do 30 μm u jalovini. U pogledu primesa, u arsenopiritu nisu utvrđeni elementi koji se mogu detektovati SEM-EDS-om.

Galenit (sl. 4.1 b) je prisutan u arsenopiritu, u vidu nepravilnih formi veličine oko 30 μm i anhedralnim do suphedranim formama veličine do 1 mm. Pokazuje karakterističnu cepljivost. Lokalno je srastao sa uklopcima jalovine u arsenopiritu. Pirit se javlja retko i lokalno, pojedinačno u jalovini (sl. 4.1 c) ili srastao sa arsenopiritom. U oba slučaja se radi o nepravilnim sunderastim formama veličine od 50 do 400 μm . Pirotin se zapaža retko, u vidu reliktnih zrna veličine do 15 μm u arsenopiritu kao i u nepravilnim formama veličine do 30 μm u uklopcima jalovine u arsenopiritu. Jalovina je predstavljena alteracionom paragenezom krečnjaka koja obuhvata hlorit, kvarc, kalcit, apatit.

Uzorak: Rud 05/1

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, galenit, halkopirit, pirotin, sfalerit, pirit, minerali jalovine (karbonatna žica, hloriti, epidot).

Arsenopirit se javlja u vidu nepravilnih agregata (sl. 4.1 d) i u vidu pojedinačnih anhedralnih do suphedralnih zrna. Manje-više je ravnomerno raspoređen u jalovini, mahom u karbonatnoj žici. Kristali arsenopirita su delimično ispucali, a mestimično sadrže uklopke jalovine. Arsenopirit prorasta sa galenitom, halkopiritom, pirotinom i sfaleritom. Rubovi zrna arsenopirita su u kontaktu sa jalovinom nagrizeni. Arsenopirit je čist, bez sadržaja primesa koje se mogu detektovati SEM-EDS metodom.

Galenit je prisutan u vidu nepravilnih formi u arsenopiritu, veličine do 0.2 mm. Halkopirit je predstavljen anhedralnim zrnima veličine do 40 μm . Nalazi se u arsenopiritu, srastao sa uklopcima jalovine. Pirotin se javlja lokalno u arsenopiritu, u vidu reliktnih zrna veličine do 60 μm . Sfalerit je zastupljen veoma retko. Nalazi se u arsenopiritu u nepravilnim zrnima veličine do 70 μm . Lokalno je srastao sa pirotinom. Pirit se javlja retko u vidu nepravilnih pojedinačnih formi do 50 μm u jalovini. Jalovina je predstavljena karbonatnom žicom mestimično hloritisanom, a koja prolazi kroz ostatak jalovine sačinjene od pritkastih kristala epidota.

Uzorak: RTZ 715

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, kozalit, galenit, samorodni bizmut.

Uzorak je sačinjen od masivnog arsenopirita. SEM-EDS analizom utvrđen je sadržaj Co do 0.57 mas.% i Ni do 0.68 mas.% u arsenopiritu. Kozalit se zapaža retko u formi nepravilnog zrna veličine oko 0.6 mm u arsenopiritu (sl. 4.1 e). Njegova determinacija potvrđena je i SEM-EDS analizom. Galnit se uočava veoma retko u vidu nepravilnih zrna veličine do 0.2 mm. Samorodni bizmut se javlja podređeno i prostire se duž mikropukotina u arsenopiritu.

Uzorak: Bzd 500 b

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, halkopirit, pirit, galenit, markasit, sfalerit i silikatna jalovina.

Arsenopirit se javlja u vidu nepravilnih zrna i fino-zrnih agregata (sl. 4.1 f), kao i u formi suphedralnih pojedinačnih zrna veličine 2-3 mm. U njemu se zapažaju pukotine, šupljine i uklopci minerala jalovine. SEM-EDS analizom nije detektovano prisustvo hemijskih primesa u ovom arsenopiritu.

Galenit se javlja u vidu agregata i nepravilnih zrna veličine do 3 mm, sa uočljivom cepljivošću. Halkopirit je prisutan lokalno, u vidu nepravilnih agregata veličine do 1 cm. Pirit se javlja u vidu agregata i pojedinačnih euhedralnih zrna (forme heksaedra i oktaedra) veličine do 1 mm. Markasit se zapaža retko, mahom u vidu nepravilnih zrna u piritu i dosta podređeno u vidu agregata. Srasta i prorasta sa piritom i galenitom. Sfalerit se javlja podređeno, uglavnom u formi nepravilnih zrna veličine do 0.1 mm uz halkopirit. Mestimično sadrži emulziona izdvajanja halkopirita.

Uzorak: Rud 2019/01 a

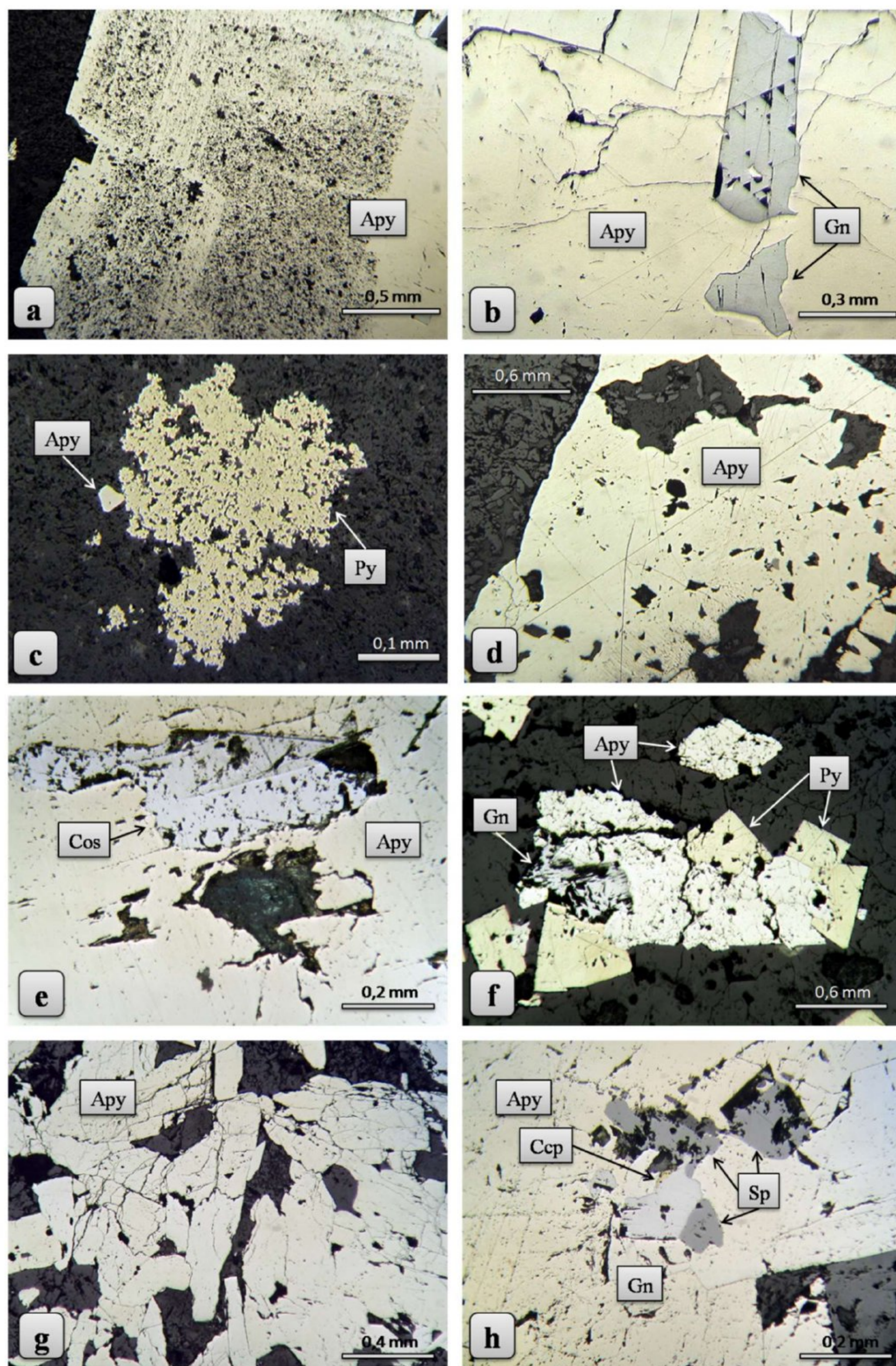
Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, galenit i minerali jalovine.

Arsenopirit obrazuje izdužene do prizmatične agregate (sl. 4.1 g) koji se u vidu žice prostiru kroz uzorak. Delimično pokazuju šupljine i pukotine. Javlja se i u vidu pojedinačnih nepravilnih i nešto ređe suphedralnih zrna veličine do 3 mm. Galenit je prisutan podređeno, u vidu nepravilnih zrna veličine oko 0.1 mm. Srasta i prorasta sa arsenopiritom.

Uzorak: Rud 2019/02 a

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, pirit, galenit, sfalerit, halkopirit i minerali jalovine.

Arsenopirit se javlja u vidu masivnih agregata (sl. 4.1 h) i pojedinačnih euhedralnih kristala veličine do 3 mm. Sadrži šupljine i pukotine. Pirit i galenit su prisutni u formama nepravilnih zrna veličine do 3 mm, dok se sfalerit javlja na isti način uz veličinu zrna do 1 mm. Halkopirit se zapaža u vidu nepravilnih zrna veličine do 0.1 mm u arsenopiritu, kao i u vidu emulzionih izdvajanja u sfaleritu.



Slika 4.1. Prikaz parageneze minerala iz ležišta “Rudnik“ (odbijena svetlost //N (a-h); a,b,c – uzorak Rud 32451; d – uzorak Rud 05/1; e – uzorak RTZ 715; f – uzorak Bzd 500 b; g – uzorak Rud 2019/01 a; h – uzorak Rud 2019/02 a). **a)** Prorastanje u kristalu arsenopirita (Apy) prve generacije nalik mirmekitskom; **b)** galenit (Gn) u arsenopiritu; **c)** sunderasti pirit (Py) i arsenopirit druge generacije; **d)** arsenopirit; **e)** kozalit (Cos) u arsenopiritu; **f)** arsenopirit, pirit i galenit u kvarcu; **g)** agregati arsenopirita; **h)** halkopirit (Ccp), sfalerit (Sp) i galenit u arsenopiritu.

4.1.2. Pb-Zn ležište Sastavci

Mineralnu asocijaciju ispitivanih uzoraka iz Pb-Zn ležišta Sastavci karakterišu arsenopirit, galenit i sfalerit kao dominantni sulfidni minerali, dok su pirit i halkopirit zastupljeni u manjoj meri. Osim toga, zajedničko za sve uzorke je podređeno prisustvo Pb-sulfosoli (sa ili bez As i Sb), burnonit. Sulfidna mineralizacija nalazi se u silikatnoj jalovini. Arsenopirit se javlja u vidu masivnih agregata i u vidu pojedinačnih krupnih kristala u pravilnim formama romba, koplja i izduženim formama. Distinkcija koja se može napraviti između ispitivanih uzoraka ogleda se u prisustva produkata oksidacije i zonarnosti arsenopirita. Kao dominantni oksidacioni produkt arsenopirita javlja se skorodit, dok su od sekundarnih minerala mikrometarske veličine, koji se javljaju u neznatnom obimu, prisutne faze sastava: As-Fe-Pb-S-Al-Zn-P-Cu-O; zatim, Pb-As-S-O; As-Fe-Pb-Zn-S-O; anglezit i Pb-O. O produktima oksidacije arsenopirita i o ostalim sekundarnim fazama biće više reči u potpoglavlju 4.4.

Uzorak: SST2017/01

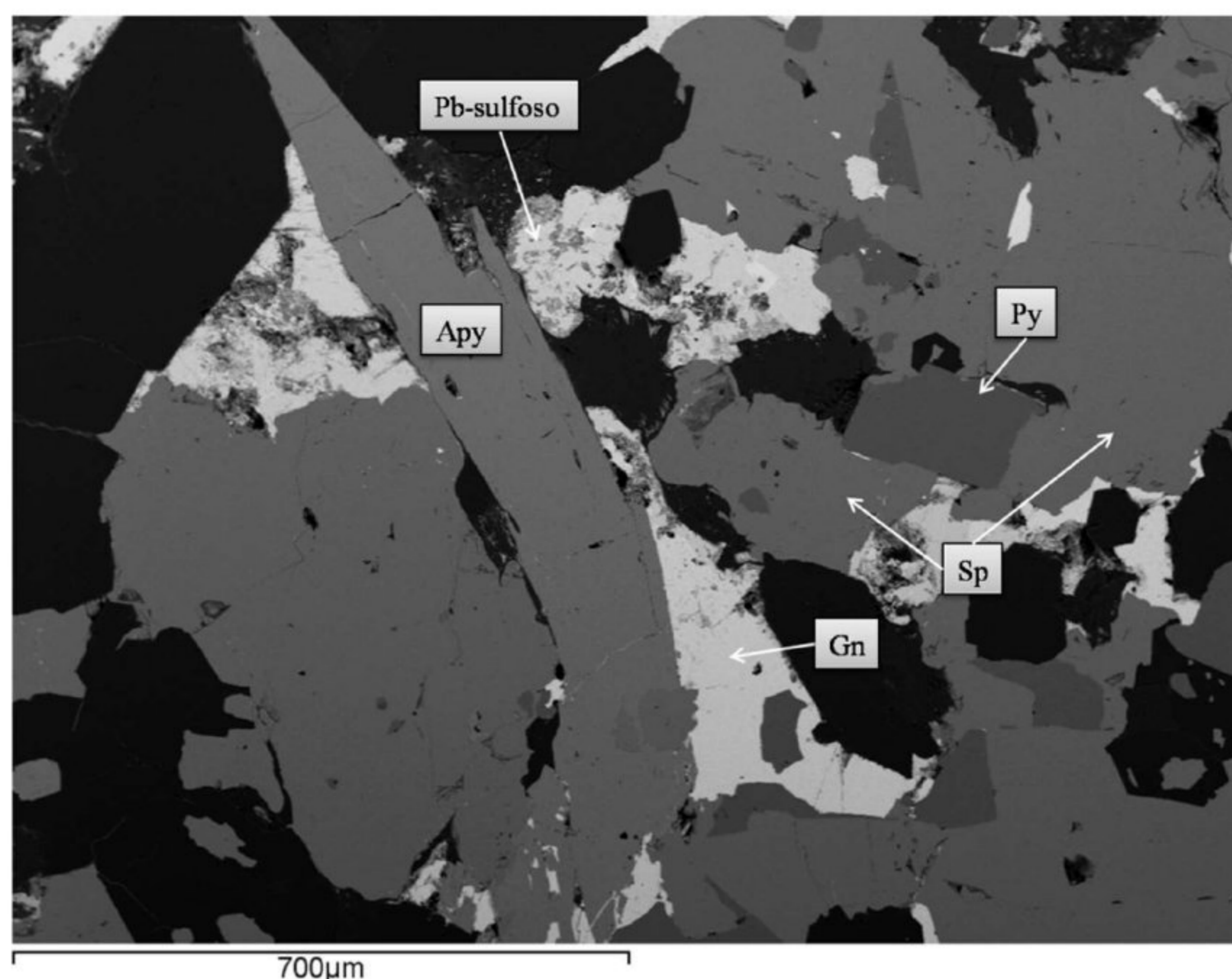
Asocijaciju minerala čine: sfalerit, arsenopirit, galenit, pirit, halkopirit, Pb-sulfosoli i minerali jalovine (kvarc, muskovit).

Arsenopirit se uočava u vidu pojedinačnih pravilnih kristala u formama koplja (sl. 4.2) i romba, veličine do 1.5 mm, kao i u vidu nepravilnih agregata. Pretežno se nalazi u jalovini a nešto manje u šupljinama i pukotinama u sfaleritu. Lokalno je srastao sa galenitom i Pb-sulfosolima. Retko sadrži uklopke jalovine. Od hemijskih primesa utvrđenim SEM-EDS analizom, arsenopirit sadrži 0.61 mas.% Sb.

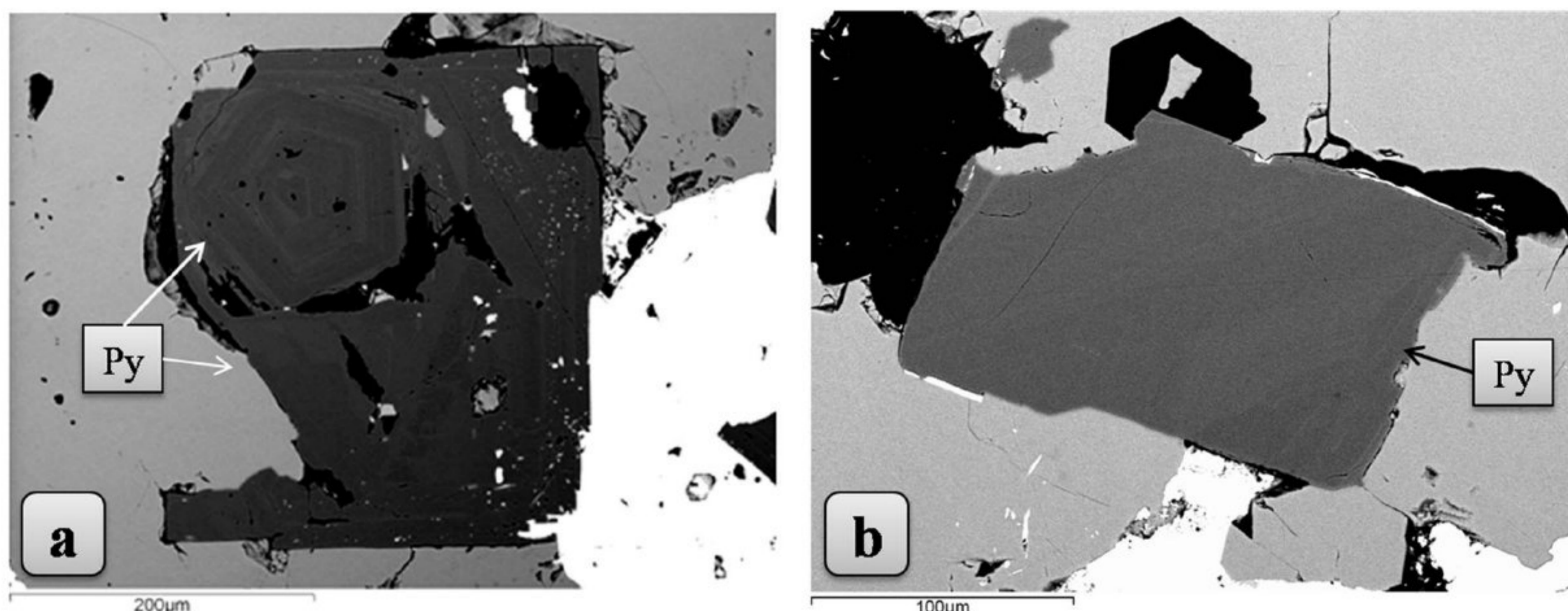
Sfalerit je predstavljen krupnozrnim agregatima veličine preko 2 mm sa mrkocrvenim unutrašnjim refleksima. U ovom sfaleritu se zapažaju anhedralna do suphedralana, ređe euhedralna zrna pirit veličine do 0.1 mm koja su često polomljena. Sfalerit lokalno sadrži orijentisana emulziona izdvajanja halkopirita, a mestimično i reliktna zrna i agregate jalovine. Od hemijskih primesa u sfaleritu prisutan je kadmijum u koncentracijama do 0.53 mas.% Cd. Galenit se javlja kako u formi pravilnih kristala tako i u vidu nepravilnih zrna i agregata, veličine do 0.5 mm. Pokazuje karakterističnu cepljivost. Osim na pomenuti način, pirit je prisutan i u vidu nepravilnih zrna i agregata veličine do 1 mm smeštenih u tipu sfalerita u kojem se ne uočavaju unutrašnji refleksi. Vrlo retko, zapaža se pirit izrazite zonarnosti koja je uzrokovana primesama arsena (sl. 4.3), do 2 mas.% As. Ova zonarnost pirit na pojedinim mestima otkriva perturbacije u toku rasta kristala, pri čemu je prvo kristalisala pentagondodekaedarska forma pirit (verovatno na srednjim temperaturama) koja je potom zamenjena kristalizacijom heksaedra (verovatno na višim temperaturama) (sl. 4.3 a). Pb-As-(Sb) sulfosoli (arsensko-antimonske) prisutne su u vidu pojedinačnih nepravilnih zrna i agregata veličine do 0.7 mm (sl. 4.2, tabela4.1), kao i u vidu izdvajanja u galenitu veličine do 20 µm.

Tabela 4.1. SEM-EDS hemijska analiza sulfidnih minerala u uzorku SST2017/01 izražena u mas.% (s obzirom da sulfidi ne sadrže lake elemente, analize su normalizovane na 100%).

Mineral	S	Fe	Zn	As	Cd	Sb	Pb	Suma
Galenit	14.78						85.22	100.0
Pb-sulfoso	19.53			9.49		3.44	67.54	100.0
Arsenopirit	22.84	33.63		42.92		0.61		100.0
Sfalerit	35.00	0.84	63.63		0.53			100.0
Pirit	55.25	43.35		1.40				100.0



Slika 4.2. Asocijacija minerala u uzorku SST2017/01: kopljasta forma arsenopirita (Apy), zonarni pirit sa arsenom (Py), sfalerit (Sp), galenit (Gn), Pb-sulfoso (BSE slika).



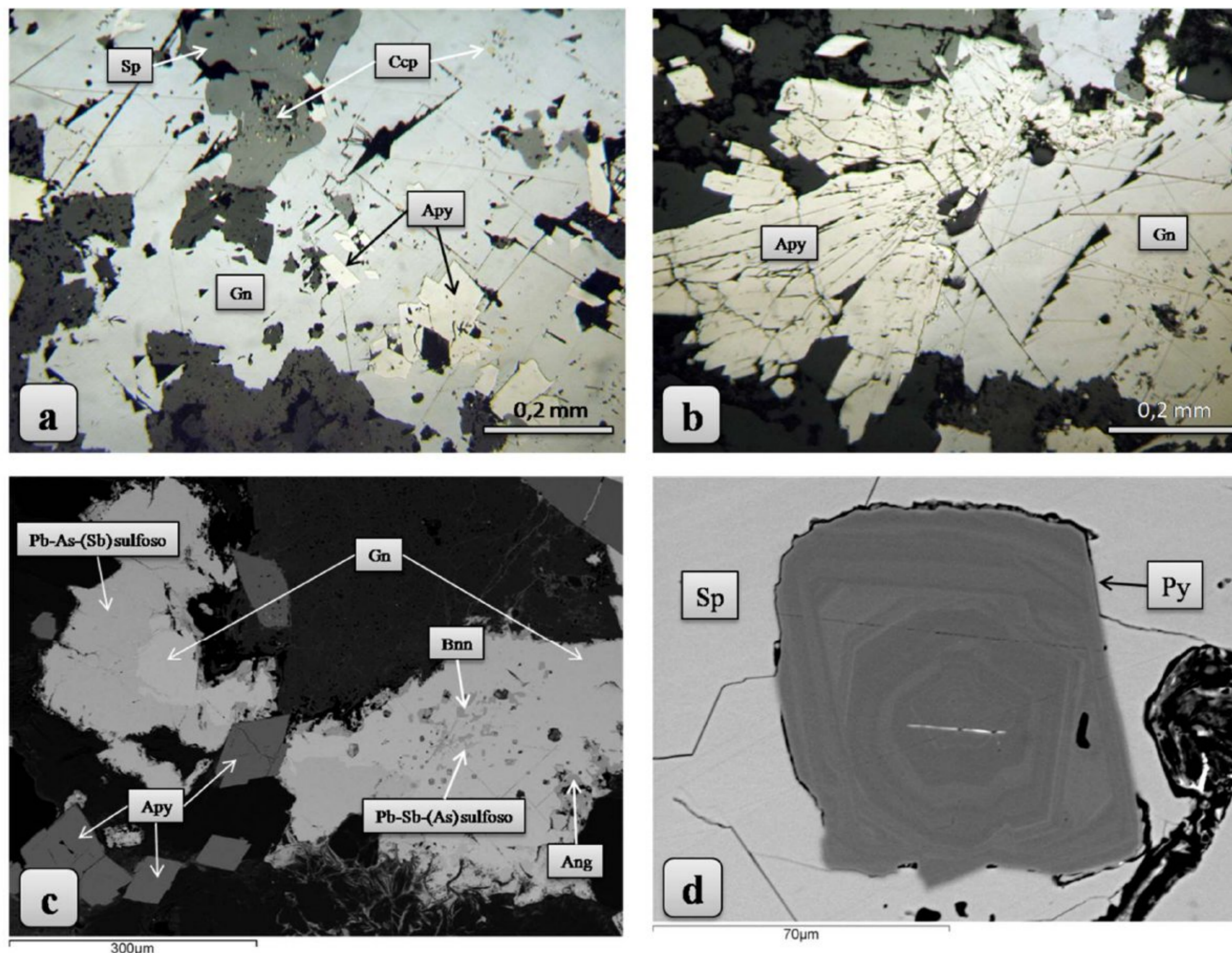
Slika 4.3. Pojava zonarnog pirita koji sadrži As primese (uzorak SST2017/01; BSE slike): **a)** prelaz pentagondodekaedarske forme u heksaedar, otkriven zonarnošću minerala; **b)** primer zonarnog zrna pirita.

Uzorak: SST2017/02

Asocijaciju minerala čine: sfalerit, galenit, arsenopirit, pirit, halkopirit, As-Sb-sulfoso, Sb-sulfoso, burnonit, anglezit i minerali jalovine.

Uzorak je predstavljen krupnozrnim agregatima sfalerita, galenita i arsenopirita, veličine oko 2 mm koji međusobno prorastaju. Arsenopirit se osim na pomenuti način javlja i u vidu pojedinačnih euhedralnih formi romba i koplja, kao i u vidu prizmatičnih do pritkastih agregata (sl. 4.4 a-c). SEM-EDS analizom utvrđeno je prisustvo Sb od 0.58 – 1.14 mas.% u arsenopiritu (tabela 4.2). Agregati sfalerita ne pokazuju unutrašnje refleksije. Ređe sadrže nepravilne forme pirita veličine do 0.1 mm i emulziona izdvajanja halkopirita (sl. 4.4 a) veličine oko 10-20 µm (pravilne i nepravilne forme). Za sfalerit je karakterističan sadržaj gvožđa do 2 mas.% Fe (tabela 4.2), a na pojedinim mestima ovaj mineral neznatno sadrži i mangan, do 0.5 mas.% Mn. Halkopirit se, osim na pomenuti način, lokalno i retko uočava u vidu pravilnih kristalnih formi

veliĉine do 10 μm u galenitu. Galenit sadrži uklopke euhedralnih formi arsenopirita veliĉine do 20 μm , kao i anhedralna zrna Pb-(As-Sb) sulfosoli veliĉine do 10 μm . Pirit se javlja u vidu nepravilnih formi u sfaleritu, a retko u vidu suphedralnih zonarnih kristala sa primesama arsena (varijetet As-pirit sl. 4.4 d). Od minerala iz grupe sulfosoli utvrđeno je prisustvo nekoliko razliĉitih sulfosoli olova Pb-As-Sb-S sastava, a takođe i burnonit (sl. 4.4c, tabela 4.2). Treba još napomenuti da je po rubovima galenita obrazovan anglezit.



Slika 4.4. Mineralne asocijacije u uzorku SST2017/02 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N; c, d – BSE slike). **a)** Pojedinaĉni kristali arsenopirita (Apy) u asocijaciji sa galenitom (Gn), sfaleritim (Sp) i halkopiritom (Ccp); **b)** prizmatični do pritkasti, delimiĉno radijalno zrakasti agregat arsenopirita u asocijaciji sa galenitom; **c)** arsenopirit, galenit, anglezit (Ang), burnonit (Bnn), Pb sulfosoli; **d)** Pojava zonarnog piritita sa sadržajem primesa arsena (varijetet arseniski pirit).

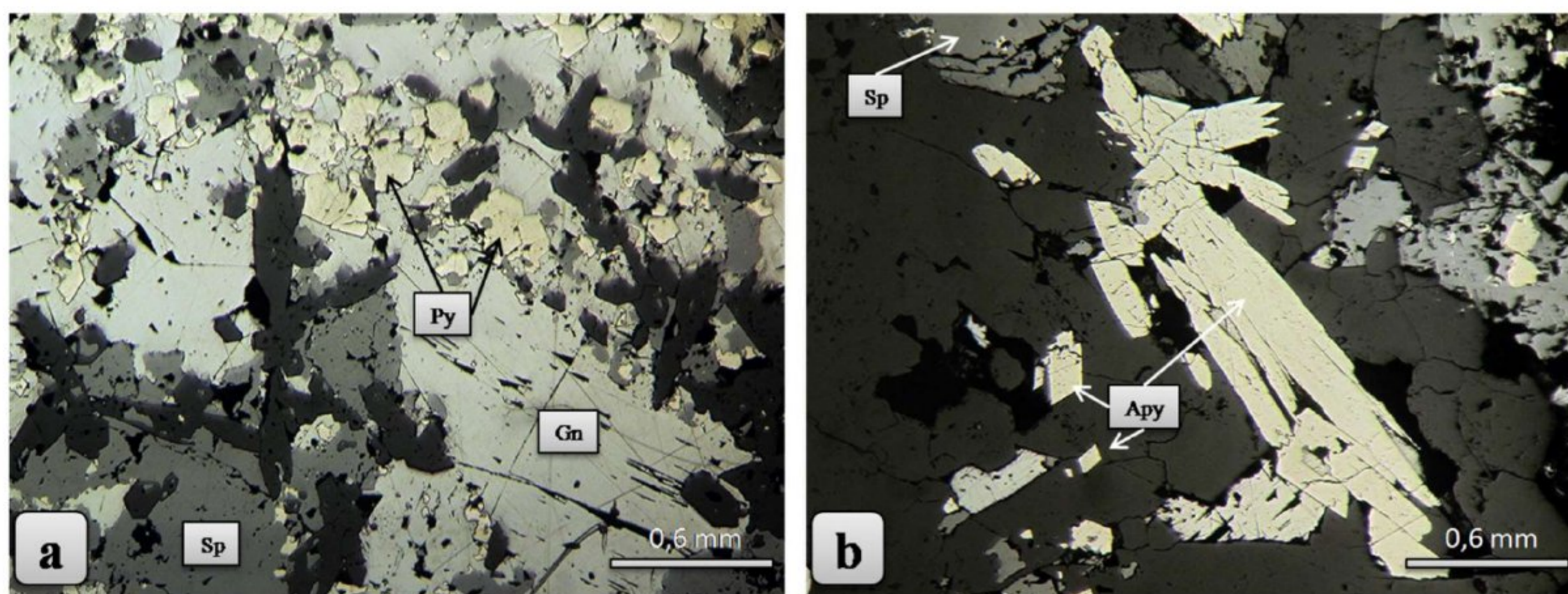
Tabela 4.2. SEM-EDS hemijska analiza mineralnih pojava u uzorku SST2017/02 izrađena u mas.% (s obzirom da sulfidi ne sadrže lake elemente, analize su normalizovane na 100%).

Mineral	S	Fe	Zn	Cu	As	Sb	Pb	Suma
Pb-Sb-(As) sulfoso	18.23				2.55	14.05	65.17	100.00
Pb-As-(Sb) sulfoso	19.24				10.45	3.38	66.92	100.00
Galenit	13.80						86.20	100.00
Burnonit	20.97			13.22	0.85	25.73	39.22	100.00
Pb-Sbsulfoso	19.73					27.67	52.60	100.00
Sfalerit	33.06	1.94	65.00					100.00
Arsenopirit	22.29	34.28			42.30	1.14		100.00

Uzorak: SST2017/03

Asocijaciju minerala čine: galenit, sfalerit, arsenopirit, pirit, halkopirit i minerali jalovine (pretežno kvarc).

Uzorak je predstavljen grubozrnim agregatima galenita (prostire se trakasto), sfalerita i pirita veličine oko 2 mm, kao i agregatima arsenopirita veličine do 1.5 mm. Galenit, sfalerit i pirit međusobno prorastaju (sl. 4.5 a). Arsenopirit se javlja u vidu prizmatičnih agregata i pravilnih kristala preseka romba, veličine do 20 μm (sl. 4.5 b). Pretežno se nalazi u jalovini, dok se u manjoj meri uočava u galenitu u vidu pojedinačnih pravilnih kristala veličine 10-50 μm . Delimično je srastao sa sfaleritom. Sfalerit pokazuje narandžaste do mrkonarandžaste unutrašnje reflekske. Halkopirit je prisutan u vidu retkih orijentisanih emulzionih izdvajanja u sfaleritu. U jalovini se zapažaju pravilni, izduženi kristali kvarca.



Slika 4.5. Mineralna asocijacija u uzorku SST2017/03 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** Prorastanje galenita (Gn), sfalerita (Sp) i pirita (Py); **b)** pritkasti agregat i pojedinačne pravilne forme arsenopirita (Apy) i prisustvo sfalerita.

Uzorak: SST2017/04

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, sfalerit, galenit, halkopirit, pirit, Pb-sulfosoli, produkti alteracije arsenopirita i minerali jalovine.

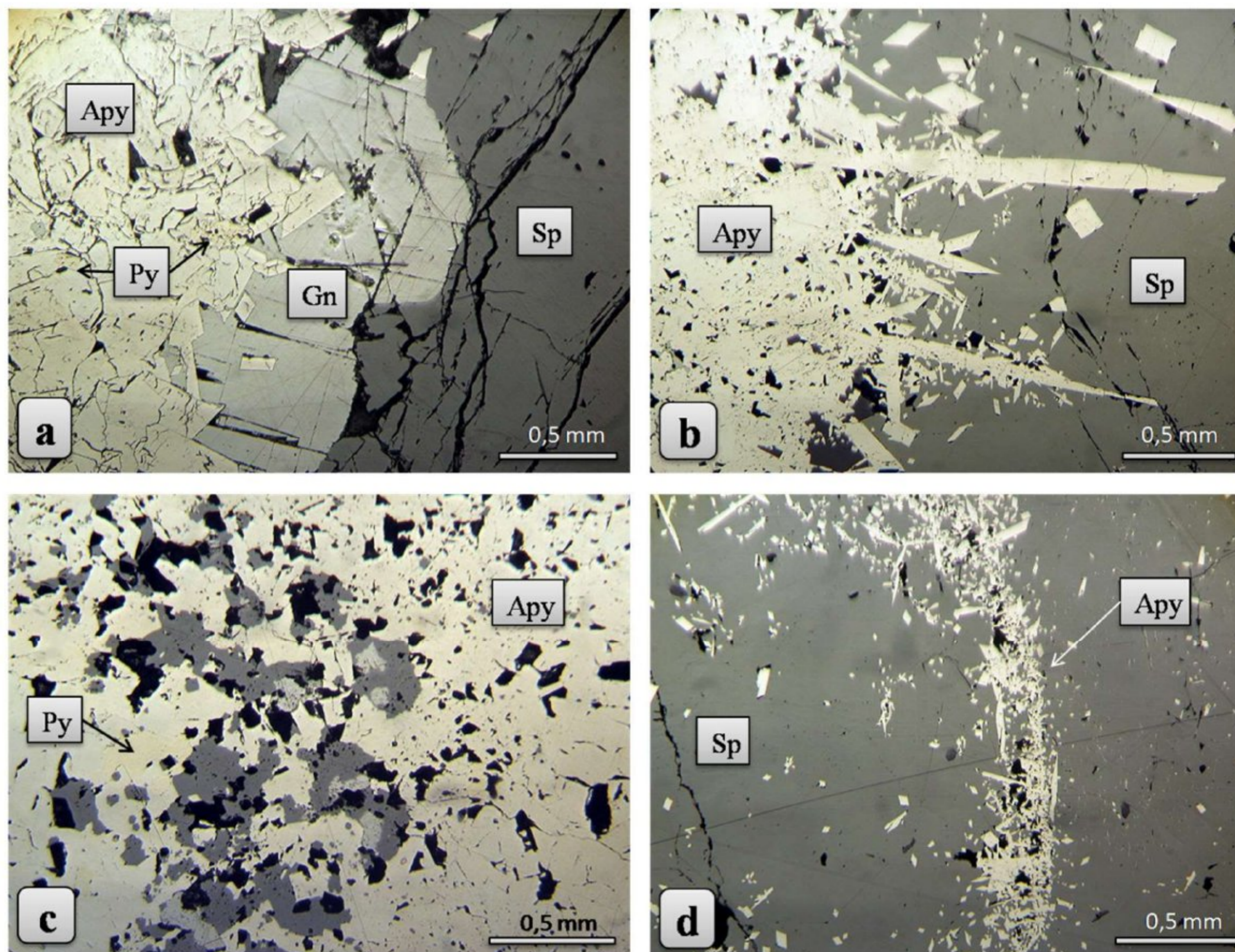
Uzorak je predstavljen masivnim agregatima arsenopirita, sfalerita i galenita koji međusobno prorastaju (sl. 4.6 a). Agregati arsenopirita sačinjeni su od nepravilnih i pravilnih formi (izdužene forme, forme koplja i romba). Arsenopirit se javlja delimično i u vidu pojedinačnih pravilnih kristala. Lokalno se uočava zonarnost u arsenopiritu. Sfalerit pokazuje narandžaste do narandžastomrke unutrašnje reflekske (koji na nekim zrnima izostaju). Kod galenita se uočava karakteristična cepljivost. Halkopirit je prisutan u vidu često orijentisanih emulzionih izdvajanja u sfaleritu. Pirit se javlja samo lokalno, u vidu nepravilnih formi veličine do 0.1 mm, u arsenopiritu i sfaleritu. Pb-sulfosoli zapažaju se u arsenopiritu i galenitu.

Uzorak: SST2017/06

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, sfalerit, galenit, halkopirit, pirit i minerali jalovine (kvarc, veoma retko karbonat).

Uzorak je predstavljen masivnim agregatima arsenopirita i sfalerita pri čemu je kontakt između njih prilično izrazit (polovinu preparata čini agregat arsenopirita, a drugu polovinu agregat sfalerita). Na samom kontaktu pomenutih agregata, arsenopirit i sfalerit prorastaju tako što se iz masivnog agregata arsenopirita izdvajaju pojedinačne pritkaste forme kristala veličine do 2 mm i

prorastaju sa sfaleritom (sl. 4.6 b). Između njih se uglavnom nalaze minerali jalovine. Arsenopiritski deo uzorka (sl. 4.6 c) čini zrnasti do masivni agregat arsenopirita koji sadrži dosta uklopaka jalovine i nepravilne agregate sfalerita do 0.4 mm, sa ređe prisutnim halkopiritom veličine do 50 μm . Lokalno, arsenopirit prorasta sa agregatima galenita sačinjenih od pravilnih formi veličine do 0.3 mm. Mestimično su uočljivi pojedinačni kristali arsenopirita (izdužene forme, forme koplja i romba). U delu uzorka predstavljenim sfaleritom (sl. 4.6 d) zapaža se puno sitnih pojedinačnih pravilnih formi arsenopiritskih kristala, koji su grupisani duž određenih pravaca u sfaleritu. Osim toga, prisutni su i uklopoci jalovine i nešto manje galenita koji se nalaze uz arsenopirit. Sfalerit ne pokazuje unutrašnje refleksije. Jalovina je mahom silikatna, a u jednom delu prisutan je karbonat. Pirit se zapaža veoma retko u formi anhedralnog zrna veličine do 0.1 mm u arsenopiritu.



Slika 4.6. Mineralne asocijacije u uzorcima SST2017/04 (a) i SST2017/06 (b-d) (a-d – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** Prorastanje grubozrnih sfalerita (Sp), galenita (Gn), arsenopirita (Apy) i pirit (Py); **b)** kontakt arsenopirita (Apy) i sfalerita (Sp); **c)** arsenopiritski deo uzorka; pirit (Py); **d)** sfaleritski deo uzorka sa orijentisanim prorastanjem arsenopirita.

Uzorak: SST2017/05

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, sfalerit, galenit, halkopirit, Pb-sulfosoli, minerali jalovine.

Uzorak je predstavljen masivnim agregatima arsenopirita koji prorastaju sa grubozrnim sfaleritom i galenitom (sl. 4.7 a). Arsenopirit se javlja još i u vidu pojedinačnih pravilnih kristalnih formi koplja, romba i pritkastih kristala (sl. 4.7 b). Izvestan broj zrna arsenopirita pokazuje zonarnost koja se nešto bolje primećuje sa uključenim analizatorom. SEM-EDS analizom je utvrđeno da centralni deo ispitivanog zrna zonarnog arsenopirita pokazuje sadržaj Sb od 0.6 mas.%, uz odsustvo Sb u ostalim zonama, dok je odnos As:S u pojedinačnim zonama istog

zrna različit. Zonarni arsenopirit će biti detaljnije prikazan u okviru poglavlja br. 4.2. U pogledu sadržaja elemenata u tragovima, u sfaleritu je izmereno 0.34 mas.% Mn. Agregati i zrna galenita veličine do 1 mm javljaju se dosta podređeno u odnosu na arsenopirit i sfalerit. Halkopirit je prisutan u vidu emulzionih izdvajanja i nešto ređe, u nepravilnim formama veličine do 50 µm u sfaleritu. Pb-As-Sb sulfosoli uočavaju se u arsenopiritu.

Uzorak: SST2017/08

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, sfalerit, galenit, halkopirit, burnonit, Pb-As-Sb sulfoso, produkt oksidacije arsenopirita - skorodit, anglezit, minerali jalovine (kvarc, ostali).

Uzorak je predstavljen krupnozrnim agregatima arsenopirita, sfalerita i galenita koji međusobno prorastaju. U arsenopiritima se zapaža dosta pukotina i šupljina. Agregati arsenopirita sačinjeni su od pravilnih kristala u formi romba (sl. 4.7 c) i pritkastih agregata. Osim toga, prisutni su i pojedinačni kristali arsenopirita veličine do 1 mm koji pokazuju zonarnost otkrivenu procesom alteracije arsenopirita oko zona (sl. 4.7 d,e). Kod nekih zrna, zonarnost se uočava u odbijenoj svetlosti uz uključen analizator, dok je kod drugih vidljiva samo na SEM-u. U pojedinim zonama zonarnog kristala arsenopirita, SEM-EDS analizom utvrđeno je prisustvo Sb u opsegu od 0.5 – 1.2 mas.% i veoma retko Co do 0.5 mas.%. U arsenopiritu u kome je razlika u zonama uočljiva sa analizatorom u odbijenoj svetlosti, Sb i Co se smenjuju po zonama (idući od centra ka periferiji zrna, centralna zona sadrži Sb). Arsenopirit kod koga je razlika u zonama nevidljiva u odbijenoj svetlosti ne sadrži Co, a Sb je prisutan samo u centralnoj zoni. Zonarni arsenopiriti detaljno su prikazani u potpoglavlju 4.2. Produkti oksidacije arsenopirita predstavljeni su skoroditom. Galenit se javlja u agregatima sačinjenim od pravilnih kristala sa uočljivom cepljivosti. Halkopirit je prisutan u vidu emulzionih izdvajanja u sfaleritu, a lokalno, u pravilnim formama veličine do 15 µm u galenitu. Od sulfosoli zapažaju su burnonit i Pb-As-Sb-sulfoso (mahom se izdvajaju u galenitu, sl. 4.7 f, tabela 4.3). Lokalno, anglezit se javlja po rubovima galenita.

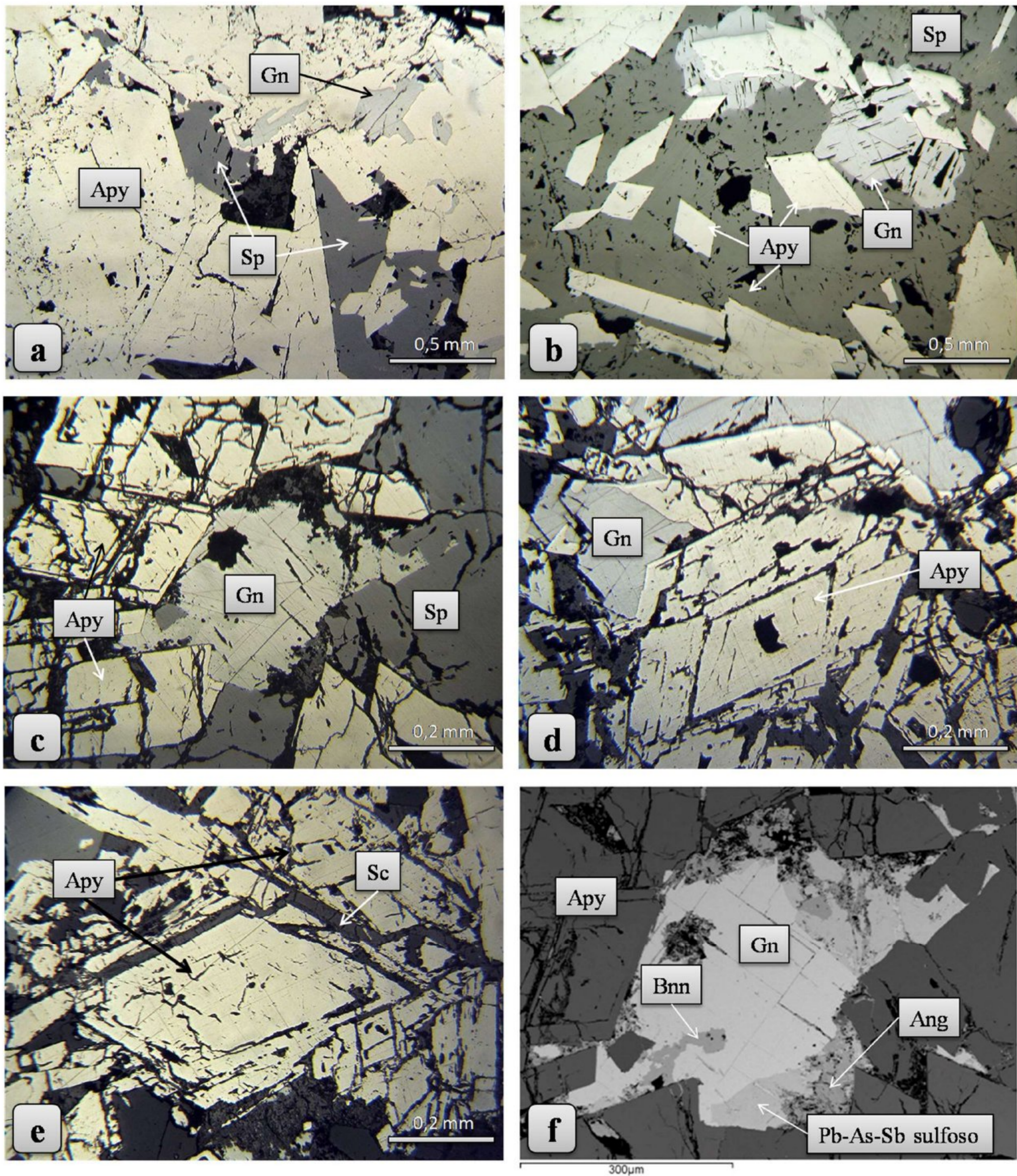
Tabela 4.3. SEM-EDS hemijska analiza minerala iz uzorka SST2017/08 izražena u mas.% (kako sulfidi ne sadrže lake elemente, analize su normalizovane na 100%).

Mineral	O	S	Cu	As	Sb	Pb	Suma
Burnonit		20.96	13.24	1.63	23.65	40.53	100.00
Pb-As-Sb sulfoso		19.07		8.20	8.00	64.72	100.00
Anglezit	22.91	10.94				66.15	100.00

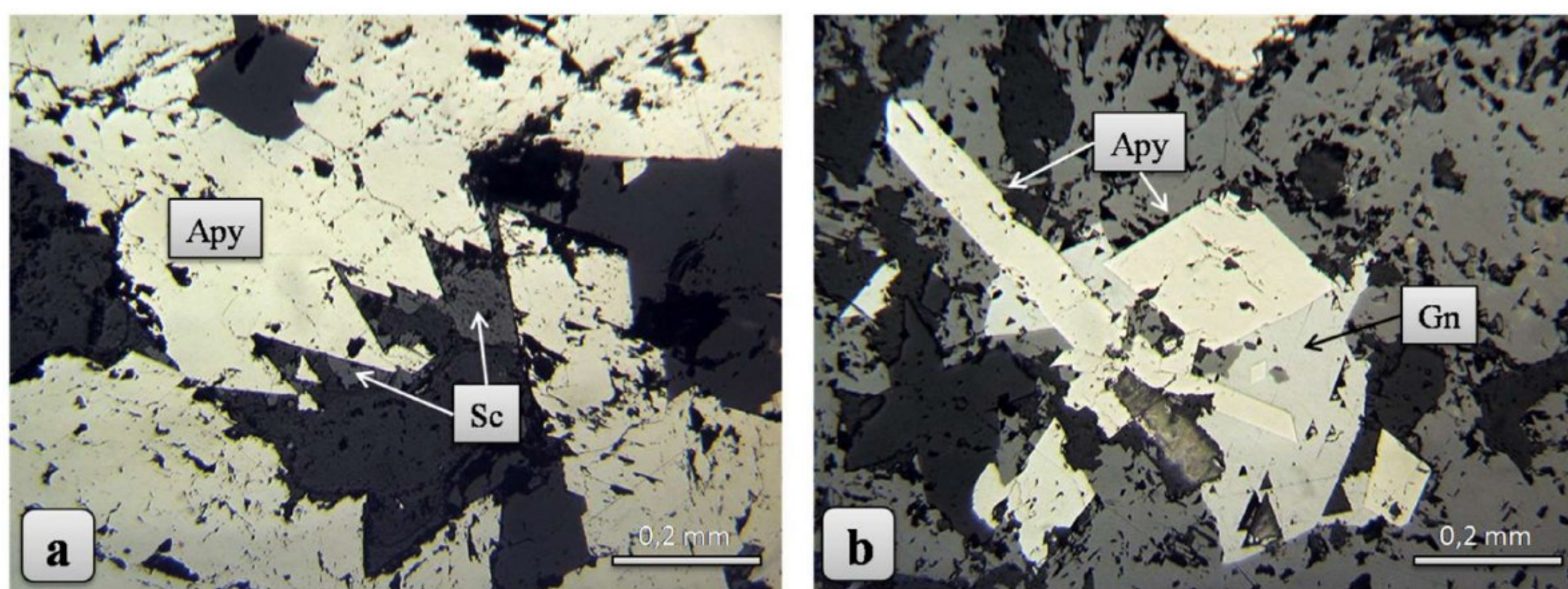
Uzorak: SST2017/09

Mineralni sastav čine: arsenopirit, sfalerit, galenit, halkopirit, Pb-As-Sb sulfoso, produkti oksidacije arsenopirita (skorodit), minerali jalovine, kvarc.

Uzorak je predstavljen agregatom arsenopirita sačinjenim mahom od nepravilnih zrna i nešto ređe od pravilnih kristalnih formi (sl. 4.8 a). Sadrži mnogo šupljina i uklopke jalovine. Lokalno i dosta podređeno zapažaju se agregati sfalerita koji uklapaju pojedinačne kristalne forme arsenopirita i jalovine (kvarc). Osim toga u sfaleritu se zapažaju i često orijentisana emulziona izdvajanja halkopirita kao i nepravilna zrna halkopirita veličine do 80 µm. Galenit se javlja retko, srastao sa arsenopiritom i sfaleritom, a veličine je do 0.3 mm (sl. 4.8 b). Veoma retko prisutne su nepravilne forme Pb-As-Sb sulfosoli u arsenopiritu, veličine do 0.1 mm. Zonarnost arsenopirita uočena je pregledom na SEM-u. Od svih zona u okviru jednog ispitivanog zrna arsenopirita, samo centralna zona sadrži Sb. Zonarnost arsenopirita detaljno je opisana u potpoglavlju br. 4.2. Od produkata oksidacije arsenopirita prisutan je skorodit.



Slika 4.7. Mineralne pojave u uzorcima SST2017/05 (a, b) i SST2017/08 (c-f) (a-e – odbijena svetlost, vazduh //N; f – BSE slika). **a)** Agregati arsenopirita (Apy), galenit (Gn), sfalerit (Sp); **b)** pojedinačni pravilni kristali arsenopirita, galenit, sfalerit; **c)** agregati arsenopirita sačinjeni od pravilnih kristala, galenit, sfalerit; **d)** zonarni kristal arsenopirita (zonarnost se slabo uočava u odbijenoj svetlosti, ali je izrazita na SEM-u), galenit; **e)** zonarni arsenopirit (zonarnost se slabo uočava u odbijenoj svetlosti), skorodit (Sc); **d)** galenit, burnonit (Bnn), Pb-As-Sb sulfoso, anglezit (Ang).



Slika 4.8. Mineralna asocijacija u uzorku SST2017/09 (a, b – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** Agregat arsenopirita (Apy), skorodit (Sc); **b)** pojedinačne pravilne forme arsenopirita i galenit (Gn) u sfaleritu (sivo).

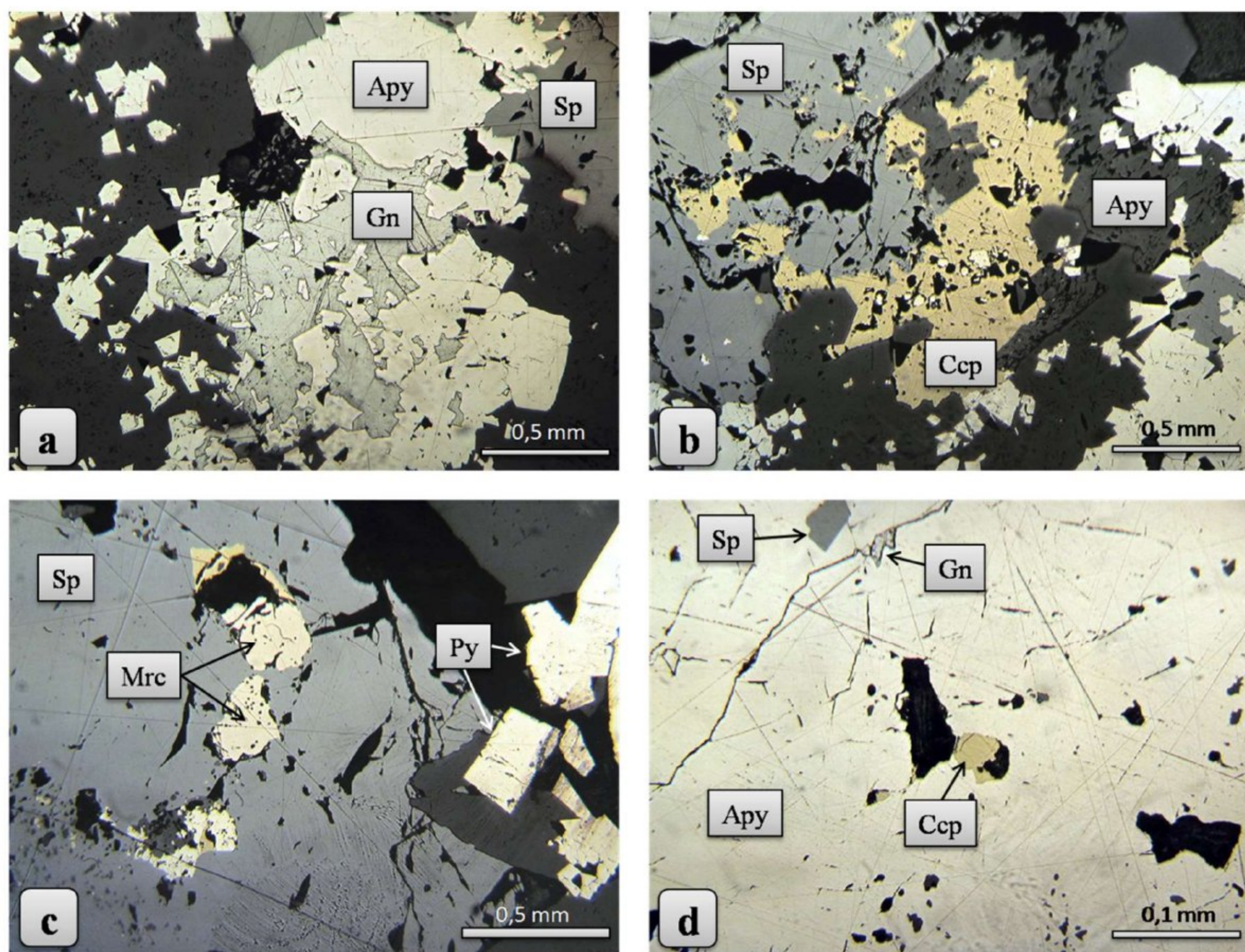
4.1.3. Pb-Zn ležište Trepča

Uzorak: Trepča 1

Asocijaciju minerala čine: sfalerit, galenit, arsenopirit, halkopirit, pirit, markasit, pirotin, samородni bizmut, bizmutinit, kvarc, karbonat.

Uzorak je predstavljen sulfidnim mineralima i mineralima jalovine koji se donekle trakasto smenjuju. Arsenopirit se javlja u vidu nepravilnih do masivnih agregata veličine do 1 cm, a podređeno je prisutan i u euhedralnim izduženim kristalima i formama romba veličine do 0.1 mm (sl. 4.9 a,b). Prorasta sa sfaleritom, halkopiritom i galenitom. Sadrži nepravilna reliktna zrna pirotina veličine 50-60 μm kao i uklopke jalovine. Retko se zapažaju izdvajanja nepravilnih formi samородnog bizmuta i bizmutinita veličine do 20 μm u arsenopiritu. SEM-EDS analiza pokazala je da je arsenopirit lokalno obogaćen antimonom do 0.2 mas.% Sb.

Sfalerit je predstavljen masivnim agregatima sačinjenim od nepravilnih formi, veličine oko 1 cm (sl. 4.9 b,c). Ređe se zapažaju suphedralne forme sfalerita veličine oko 2 mm, sa šupljinama i pukotinama. Ne pokazuje unutrašnje refleksije. SEM-EDS analizom utvrđeno je da se radi o sfaleritu sa gvožđem – marmatitu, koji sadrži do 0.3 mas.% Cd. U sfaleritu su prisutna emulziona izdvajanja halkopirita i nepravilne forme istog veličine do 0.2 mm. Halkopirit je mahom zastupljen u delu sfalerita koji sadrži i minerale jalovine – kvarc i karbonat. Sfalerit srasta i prorasta sa galenitom, a samo lokalno i sa piritom. Halkopirit se osim na pomenuti način javlja i u vidu nepravilnog zrna veličine 1-2 mm (sl. 4.9 b). Sadrži dosta šupljina u kojima se mestimično nalaze nepravilna zrna arsenopirita veličine do 0.1 mm. Srastao je sa sfaleritom i jalovinom. Veoma retko prorasta sa galenitom i zapunjava šupljine u arsenopiritu. Galenit (sl. 4.9 a) je prisutan u nepravilnim formama zrna i agregatima veličine do 2-3 mm. Pokazuje karakterističnu cepljivost. Sadrži uklopke jalovine, a retko i halkopirita i pirita. Pirit (sl. 4.9 c) se javlja u nepravilnim formama u galenitu i sfaleritu, veličine do 0.1 mm, zatim u vidu agregata veličine 1 mm, kao i u pojedinačnim euhedralnim formama u jalovini, veličine do 0.2 mm. Markasit (sl. 4.9 c) se uočava veoma retko i javlja se u nepravilnim zrnima oko 0.1 mm veličine, a koja srastaju sa halkopiritom u sfaleritu. U karbonatnom matriksu jalovine nalaze se odlomci nepravilnih formi galenita, sfalerita i ređe pirita, kao i odlomci minerala jalovine.



Slika 4.9. Mineralne asocijacije u uzorcima Trepča 1 (a-c) i Trepča 2 (d) (a-d – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** Pojava arsenopirita (Apy), galenit (Gn) i sfalerit (Sp) u vidu prorastanja; **b)** asocijacija arsenopirita, halkopirita (Ccp) i sfalerita; **c)** pojava markasita (Mrc) u asocijaciji sa sfaleritim (Sp) i piritom (Py); **d)** masivni agregat arsenopirita, sa finim zrnima sfalerita, halkopirita i galenita.

Uzorak: Trepča 2

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, sfalerit, pirit, halkopirit, galenit.

Uzorak je predstavljen arsenopiritom i sfaleritom kao dominantnim sulfidnim mineralima. Arsenopirit se javlja u vidu masivnog agregata (sl. 4.9 d). Retko i lokalno prorasta sa krupnozrnim sfaleritom nepravilnih formi, veličine do 1 mm. U arsenopiritu nisu zabeležene hemijske primese koje se mogu detektovati SEM-EDS-om. Sfalerit je prisutan u vidu masivnog agregata sa šupljinama. Ne pokazuje unutrašnje refleksije. Galenit, pirit i halkopirit se javljaju retko. Nalaze se u arsenopiritu i to: galenit i halkopirit su prisutni u vidu nepravilnih formi veličine do 50 μm , a pirit se zapaža u vidu euhedralnog zrna veličine oko 0.1 mm. Veoma retko zapažaju se emulziona izdvajanja halkopirita u sfaleritu.

4.1.4. Rudne pojave Rujaka i Drenjaka u predelu Gokčanice

Za potrebe ispitivanja rudnih pojava u predelu Gokčanice odabrano je 17 uzoraka, od čega 3 uzorka za lokalitet Gokčanica – Rujak, dok ostali pripadaju lokalitetu Gokčanica - Drenjak. U ovom radu biće opisani samo reprezentativni primerci grupa.

Lokalitet Rujak predstavljen je asocijacijom sulfidnih minerala koju čine: arsenopirit, pirit, sfalerit, galenit, halkopirit, pirotin, Pb-Bi-(Ag) sulfoso i produkti oksidacije arsenopirita (skorodit i farmakosiderit). Arsenopirit i pirit su dominantni sulfidi, dok se ostali javljaju u manjoj do neznačajnoj meri. Arsenopirit se javlja u vidu masivnih agregata i ređe u vidu pravilnih kristala u izduženim formama i u formi romba. Kristali arsenopirita pokazuju zonarnost zavisnu od sastava, a As:S odnos varira po zonama. Mineralna asocijacija nalazi se u silikatnoj jalovini izgrađenoj od kvarca i kaolinita.

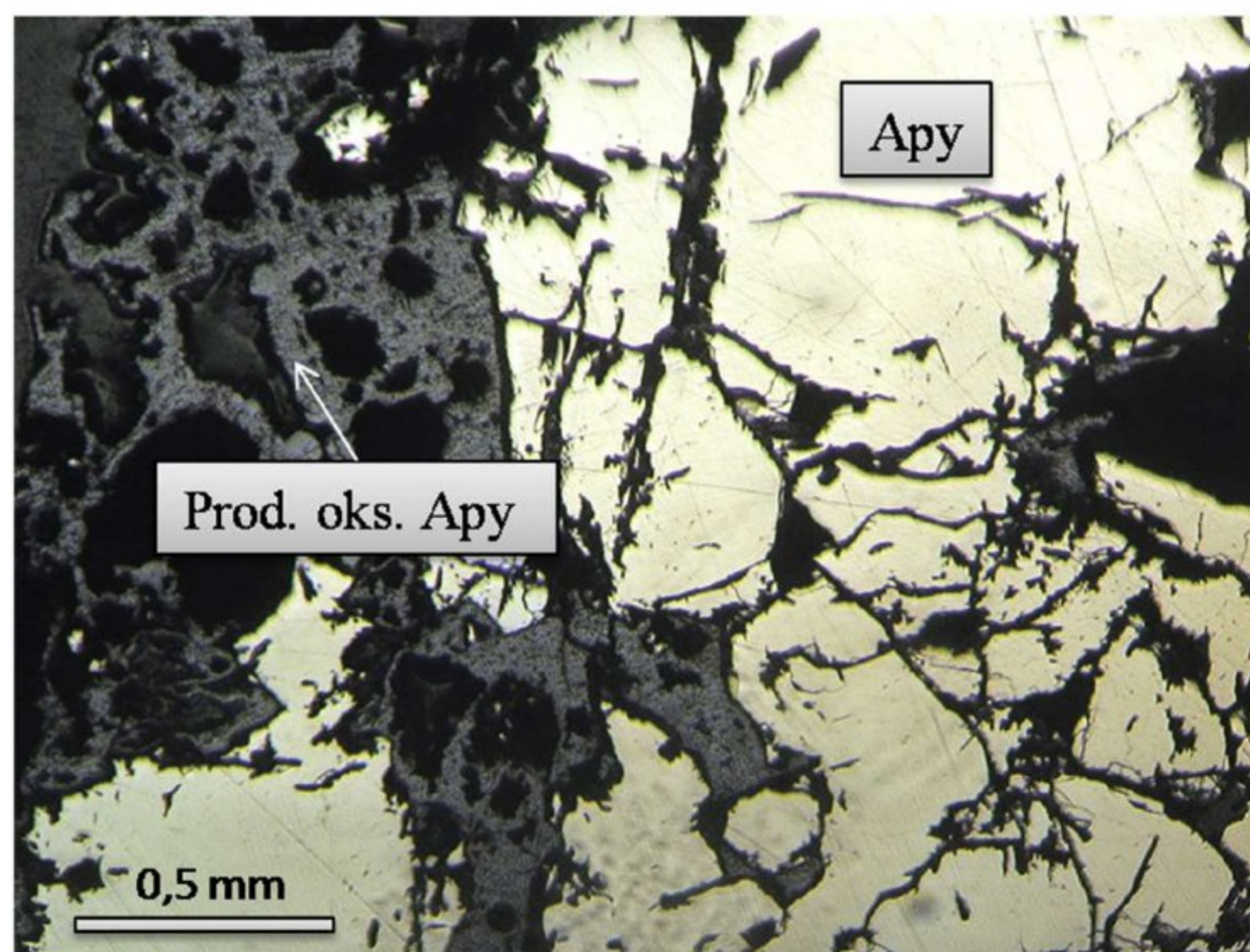
Ispitivani uzorci iz lokaliteta Drenjak karakterišu se arsenopiritom i piritom kao dominantnim sulfidnim mineralima dok se bizmutinit, bizmut, halkopirit, sfalerit, pirotin i samorodno zlato javljaju u manjem obimu. Arsenopirit je zastupljen u vidu masivnih agregata i anhedralnih do suprahedralnih pojedinačnih zrna veličine do 4 mm, često kataklaziranih i cementovanih kvarcom i sekundarnim arsenatima. U okviru ove oblasti izdvajaju se dve grupe uzoraka koje se međusobno razlikuju u pogledu prisustva tj. odsustva zlata i produkata oksidacije arsenopirita.

Rujak

Uzorak: GKČ2017/01

Asocijaciju minerala čine: pirit, arsenopirit, pirotin, produkti oksidacije arsenopirita.

U uzorku dominira grubozrni arsenopirit u vidu agregata sačinjenih od nepravilnih zrna (sl. 4.10). Arsenopirit je izlomljen sa dosta pukotina i šupljina. Lokalno i u većoj meri prisutni su produkti oksidacije arsenopirita koji cementuju arsenopiritska zrna. Pirit je prisutan u nešto manjoj meri u odnosu na arsenopirit. Pirotin se javlja veoma retko u vidu finih nepravilnih zrna u arsenopiritu, veličine do 20 µm.



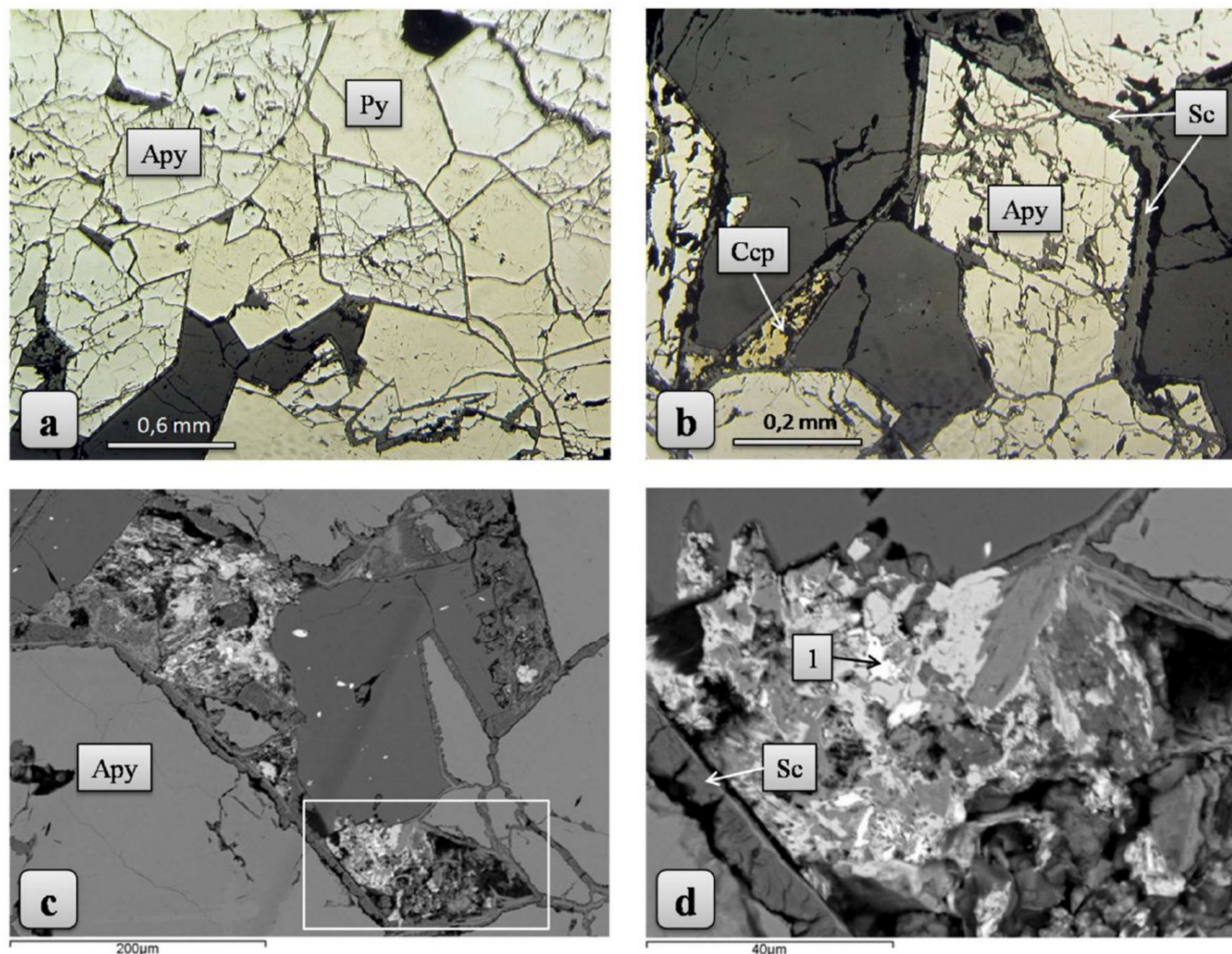
Slika 4.10. Mineralna asocijacija u uzorku GKČ2017/01: arsenopirit (Apy) i njegovi produkti oksidacije (odbijena svetlost, vazduh, // N).

Uzorak: GKČ2017/03

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, pirit, halkopirit, pirotin, skorodit, Pb-Bi-(Ag) sulfoso, ceruzit, kvarc.

Uzorak je predstavljen arsenopiritom i piritom u kvarcnoj osnovi (sl. 4.11 a). Arsenopirit se mahom javlja u vidu agregata sačinjenih od anhedralnih do suprahedralnih zrna. Lokalno se

zapažaju i euhedralni kristali arsenopirita u formama romba i koplja, veličine do 0.8 mm. Arsenopirit je često kataklaziran i ponegde pokazuje zonarnost. Od primesa koje su detektovane SEM-EDS metodom utvrđeno je prisustvo Ni do 0.9 mas.%. Produkti oksidacije arsenopirita predstavljeni su skoroditom koji se javlja u vidu alteracionih rubova oko granica zrna arsenopirita (sl. 4.11 b). Ređe i lokalno u arsenopiritu uočavaju se ceruzit i Pb-Bi-Ag sulofoso (sl. 4.11 c,d, tabela 4.4). Pirit se javlja u vidu izlomljenih agregata sačinjenih od suphedralnih i euhedralnih formi, veličine oko 2-3 mm. Prorasta sa arsenopiritom, ali su odvojeni tankim rubom skorodita. Halkopirit je prisutan ređe i lokalno, gde zapunjava žilice i pukotine između arsenopiritskih zrna (sl. 4.11 b). Osim toga, zapažaju se i suphedralne forme uz arsenopirit, kao i fina zrna halkopirita u arsenopiritu veličine do 20 μm. Pirotin se javlja veoma retko u vidu finih zrna u piritu veličine do 20 μm. Od minerala jalovine zastupljen je kvarc.



Slika 4.11. Mineralna asocijacija u uzorku GKČ2017/03 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N; c,d – BSE slike). **a)** Prorastanje arsenopirita (Apy) i piritu (Py); **b)** arsenopirit i halkopirit (Ccp) koji su po obodu zamenjeni skoroditom (Sc); **c)** arsenopirit i fino-zrni agregat više minerala (označen pravougaonikom), a u kojem se nalazi matriks različitih produkata oksidacije arsenopirita i Pb-Bi-(Ag) sulfoso (proba 1 na slici (d), tabela 4.4); **d)** uokvireni detalj sa slike (c).

Tabela 4.4. SEM-EDS hemijska analiza sulfosoli iz uzorka GKČ2017/03 (u mas.%; analiza je normalizovana na 100%).

Proba	S	Fe	Ag	Pb	Bi	Suma
1	16.3	0.8	5.4	38.5	39.0	100.0

Uzorak: GKČ2017/04

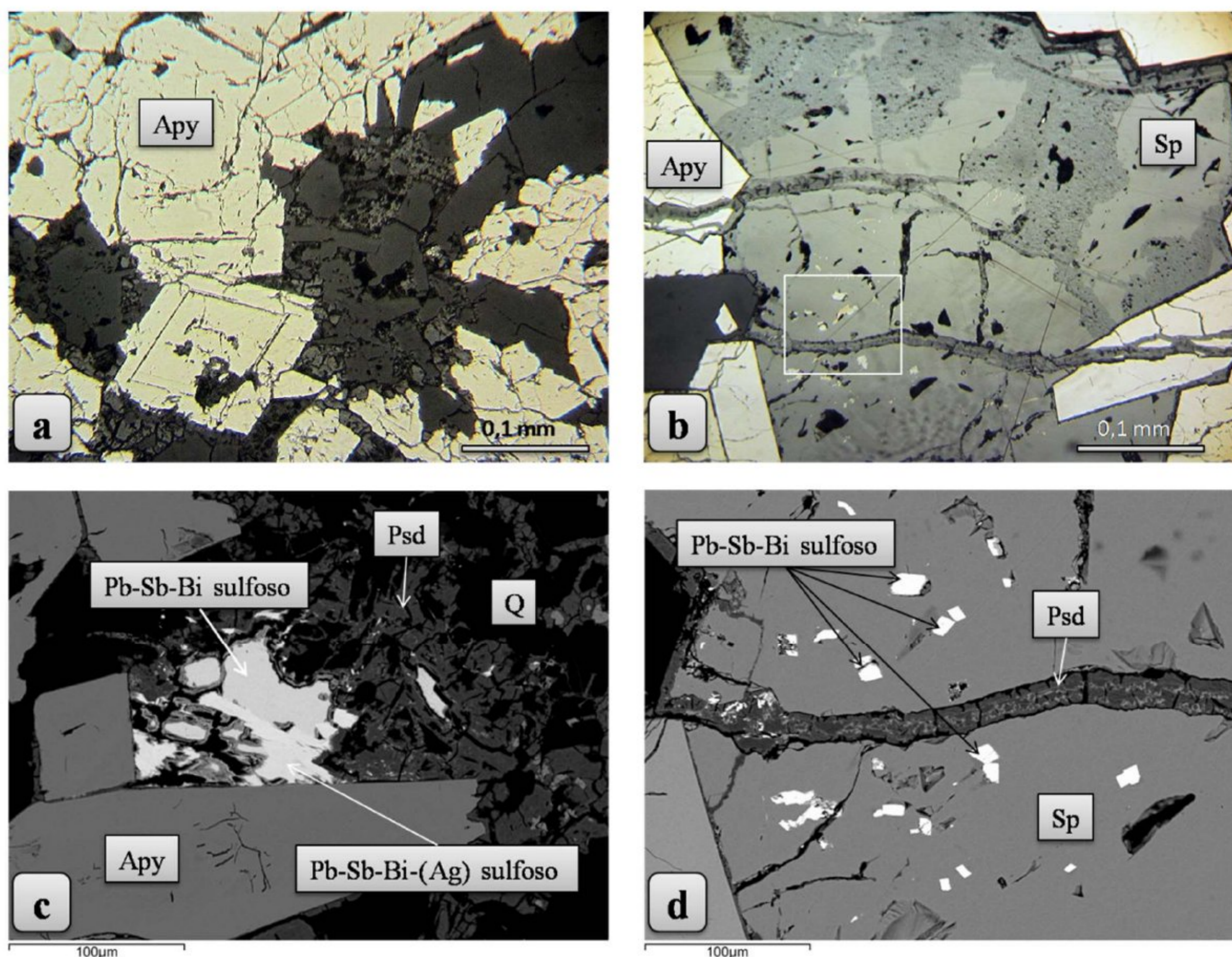
Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, sfalerit, halkoprit, galenit, Pb-Sb-Bi sulfoso, pirit, produkti oksidacije (farmakosiderit i skorodit), produkti oksidacije arsenopirita i galenita, Pb-Sb-Bi-(Ag) sulfoso, minerali jalovine (kvarc i kaolinit).

Uzorak je predstavljen masivnim agregatima arsenopirita koji se trakasto pružaju kroz preparat. Agregati su sačinjeni uglavnom od anhedralnih do suphedralnih zrna, dok se izdužene, kopljaste i pojedinačne suphedralne forme javljaju retko. Veoma retko, zapažaju se kristali arsenopirita u formi romba, veličine 0.1-0.2 mm sa otkrivenom zonarnošću (sl. 4.12 a). Razlika između zona nije vidljiva u odbijenoj svetlosti. SEM-EDS analizom utvrđeno je da su svetlije zone arsenopirita obogaćene antimonom i da po zonama varira odnos As:S. Osim toga, uočeno je i da su agregati arsenopirita zonarni. Zonarnost agregata ogleda se u tankim paralelnim zonama, kao i partijama u okviru arsenopirita koje su obogaćene sa Ni do 1.6 mas.% i Co do 0.4 mas.%. Zonarnost arsenopirita detaljno je objašnjena u potpoglavlju 4.2. U arsenopiritu se ređe zapažaju nepravilne forme galenita veličine oko 20 µm, kao i produkti alteracije galenita i arsenopirita.

Sfalerit se javlja podređeno u odnosu na arsenopirit. Prisutan je u vidu grubozrnih i polomljenih zrna i agregata veličine oko 1 mm u arsenopiritu (sl. 4.12 b). Sadrži primese kadmijuma do 0.6 mas.% Cd. Dominantni produkti oksidacije arsenopirita su farmakosiderit (sl. 4.12 c,d) i skorodit. Ovi sekundarni minerali odlikuju se mrkocrvenim do intenzivnim tamnonarandžastim unutrašnjim refleksima. Prostiru se u vidu žilica kroz arsenopirit i sfalerit. Halkopirit se javlja u sfaleritu, u vidu emulzionih izdvajanja i ređe u vidu nepravilnih formi veličine do 50 µm. Pirit se uočava veoma retko u jalovini sa veličinom zrna do 0.1 mm. Od sulfosloli prisutne su: Pb-Sb-Bi sulfoso koja se u vidu nepravilnih formi veličine do 20 µm javlja u sfaleritu (odlikuje se sivom bojom sličnoj galenitu i jakim anizotropijom) (sl. 4.12 c,d, tabela 4.5) i Pb-Sb-Bi-(Ag) sulfoso koja se retko i lokalno javlja u arsenopiritu (sl.4.12 c, tabela 4.5). Minerali jalovine predstavljeni su kvarcom i kaolinitom.

Tabela 4.5. SEM-EDS hemijska analiza sulfosloli iz uzorka GKČ2017/04 izražena u mas.% (kako sulfidi i sulfosloli ne sadrže lake elemente, analize su normalizovane na 100%)

Faza	S	Fe	Cu	Ag	Sb	Pb	Bi	Suma
Pb-Sb-Bi-(Ag) sulfoso	19.6	1.1	1.4	0.5	22.6	39.0	15.9	100.0
Pb-Sb-Bi sulfoso	21.0	2.8			28.0	38.0	10.3	100.0
Pb-Sb-Bi sulfoso (u Sp)	21.4	3.0			30.0	38.0	7.6	100.0



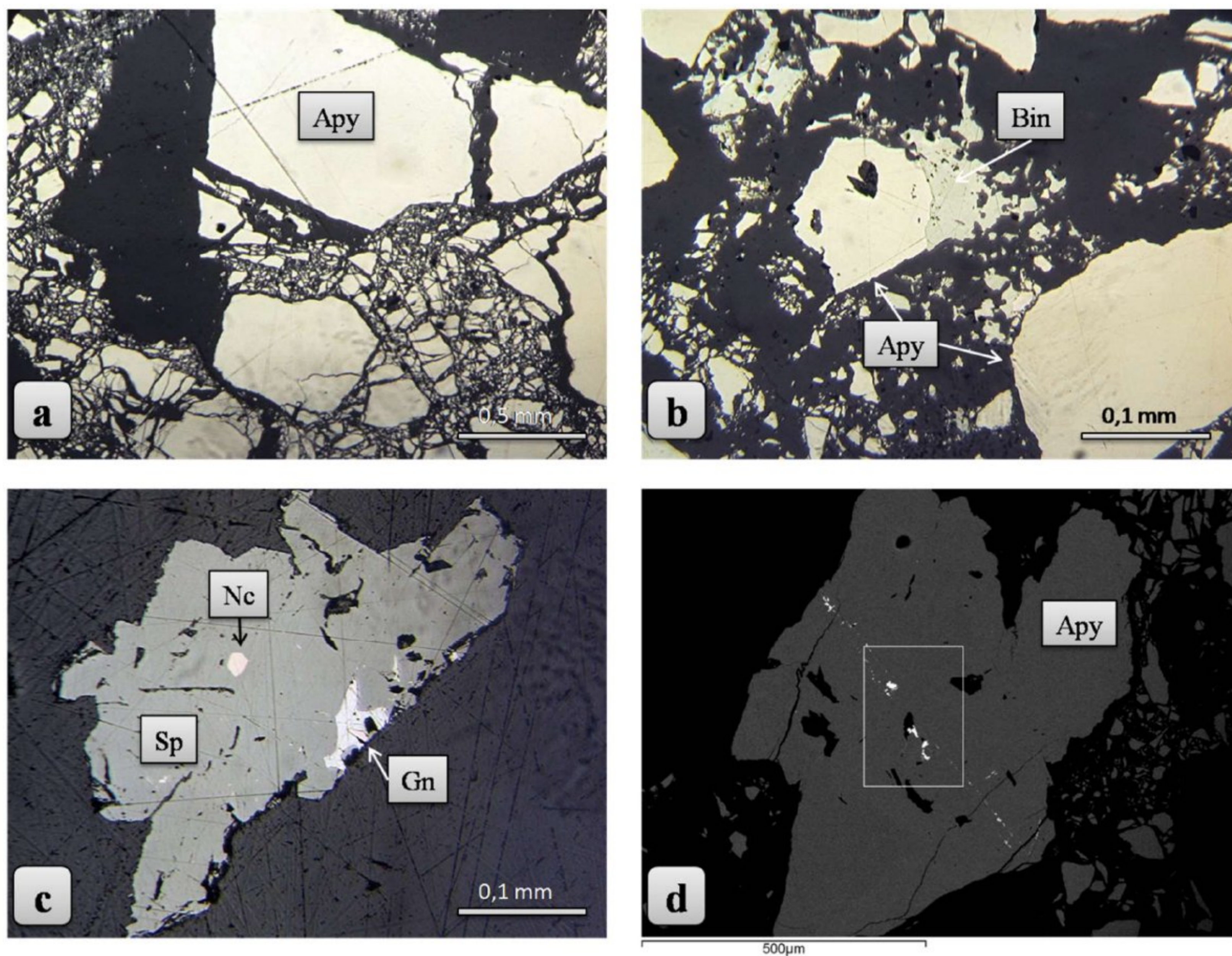
Slika 4.12. Mineralna asocijacija u uzorku GKČ2017/04 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N; c,d – BSE slike). **a)** Agregat i pravilno zonarno zrno arsenopirita (Apy); **b)** arsenopirit i sfalerit (Sp) koji sadrži fina zrna Pb-Sb-Bi sulfosoli (ukvireni detalj); **c)** asocijacija minerala koju čine arsenopirit, Pb-Sb-Bi sulfoso, Pb-Sb-Bi-(Ag) sulfoso, farmakosiderit (Psd) i kvarc (Q); **d)** detalj sa slike (b)–pojava Pb-Sb-Bi sulfosoli u sfaleritu i žiličasto prostiranje farmakosiderita.

Drenjak

Uzorak: T1-1

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, bizmutinit, samородni Bi, Bi-telurid, sfalerit, galenit, nikelin, kvarc.

Uzorak je predstavljen masivnom arsenopiritskom rudom koju čine pojedinačna anhedralna, ređe suphedralna zrna veličine do 3 mm. Arsenopirit je često kataklaziran (sl. 4.13 a), ali su zrna glatka i skoro bez šupljina i pukotina. SEM-EDS analizom utvrđeno je da je arsenopirit mahom bez primesa, samo lokalno pokazuje neznatan sadržaj kobalta do 0.3 mas.% Co. U arsenopiritu je uočena pojava samorodnog bizmuta, bizmutinita i Bi-telurida, sa veličinom zrna oko 10 μm, a osim na ovaj način, bizmutinit se javlja mestimično i u vidu nepravilnih formi veličine do 0.2 mm, lokalno sraslih sa arsenopiritom (sl. 4.13 b,d). Samородni bizmut zastupljen je ređe u arsenopiritu u vidu nepravilnih zrna veličine svega oko 10-15 μm. Jalovinu uglavnom čini kvarc. Sfalerit je uočen u vidu jednog nepravilnog zrna veličine oko 0.8 mm. U njemu se zapaža i nepravilna forma galenita veličine oko 0.1 mm, kao i zrno nikelina veličine 30-40 μm (sl. 4.13 c).

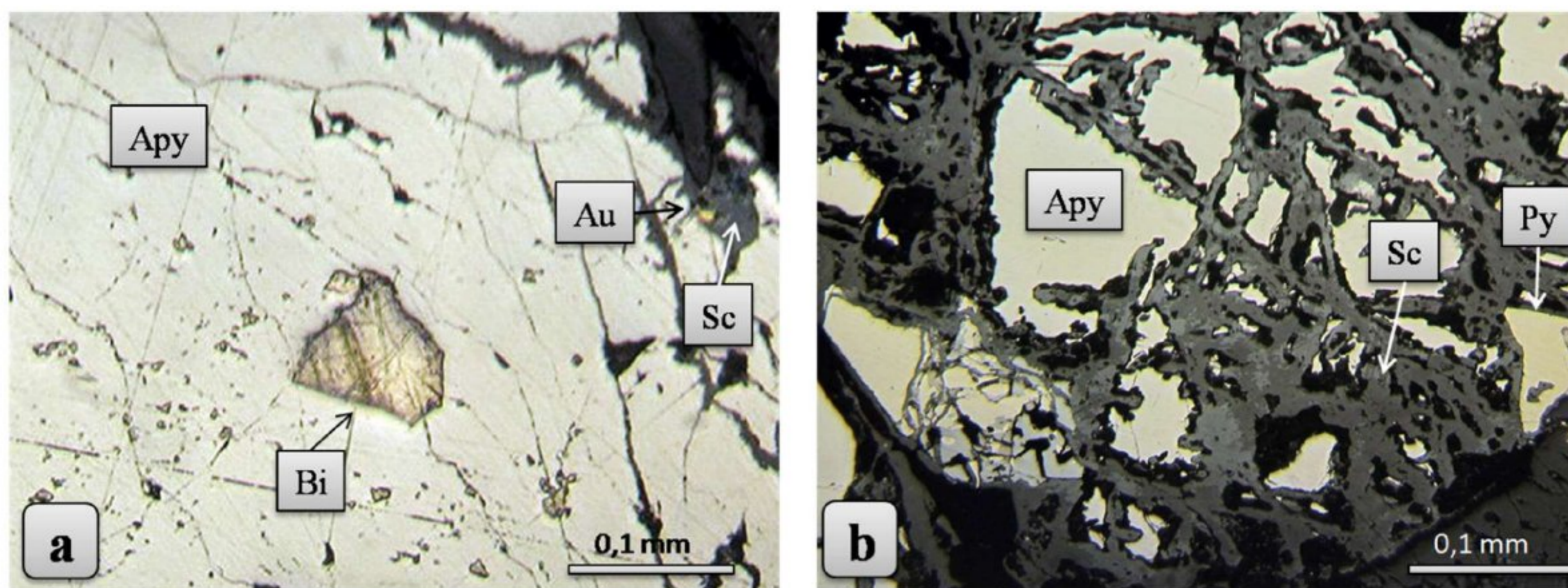


Slika 4.13. Mineralna asocijacija u uzorku T1-1 (a-c – odbijena svetlost, vazduh, //N; d – BSE slika). **a)** Kataklazirani arsenopirit (Apy); **b)** srastanje arsenopirita i bizmutinita (Bin); **c)** sfalerit (Sp) sa finim zrnima galenita (Gn) i nikelina (Nc); **d)** pojava finih zrna samorodnog bizmuta, bizmutinita i Bi-telurida u arsenopiritu (bela zrna u označenom detalju).

Uzorak: T1-2

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit i pirit kao dominantni sulfidi, dok se sfalerit, pirotin, bizmutinit, samorodni bizmut i samorodno zlato javljaju u manjoj do neznatnoj meri. Produkti oksidacije predstavljani su: skoroditom, produktima oksidacije bizmutinita - arsenatima bizmuta. Jalovinu u najvećoj meri čini kvarc.

Uzorak je predstavljen krupnozrnim arsenopiritom koji se javlja u vidu anhedralnih do suphedralnih zrna i agregata veličine 3-4 mm (sl. 4.14 a). Arsenopirit je kataklaziran, sa prisutnim šupljinama i pukotinama, cementovanim produktima njegove oksidacije. U velikoj meri je oksidisao. Česta su reliktna zrna arsenopirita u skoroditu koji je zadržao formu arsenopirita. Bizmutinit i samorodni bizmut uočavaju se u arsenopiritu. Bizmutinit se javlja u vidu nepravilnih zrna veličine do 0.4 mm (mada su češća zrna veličine do 20 μm), dok se samorodni bizmut (sl. 4.14 a) zapaža u vidu nepravilnih formi veličine do 80 μm. Arsenopirit i sam. Bi ne sadrže elemente u tragovima koji se mogu detektovati SEM-EDS analizom. Pirit je zastupljen u nepravilnim kataklaziranim zrnima, od kojih veća sadrže pukotine i šupljine. Cementovan je jalovinom i produktima oksidacije. Sfalerit se javlja retko u nepravilnim formama veličine do 0.1 mm. Tetraedrit je zapažen u bliskoj asocijaciji sa skoroditom sa kojim zapunjava pore i prsline u arsenopiritu i piritu. Zlato se javlja u finim zrnima veličine 10-15 μm u skoroditu (sl. 4.14 a) i u produktima alteracije bizmutinita, tj. arsenatu bizmuta. Sadrži primese srebra, oko 5 mas.% Ag. Od produkata alteracije uočeni su: skorodit (sl. 4.14 b) i produkt oksidacije bizmutinita - arsenat bizmuta. Zlato i produkti oksidacije detaljnije su predstavljeni u potpoglavljima 4.3 (zlato) i 4.4.

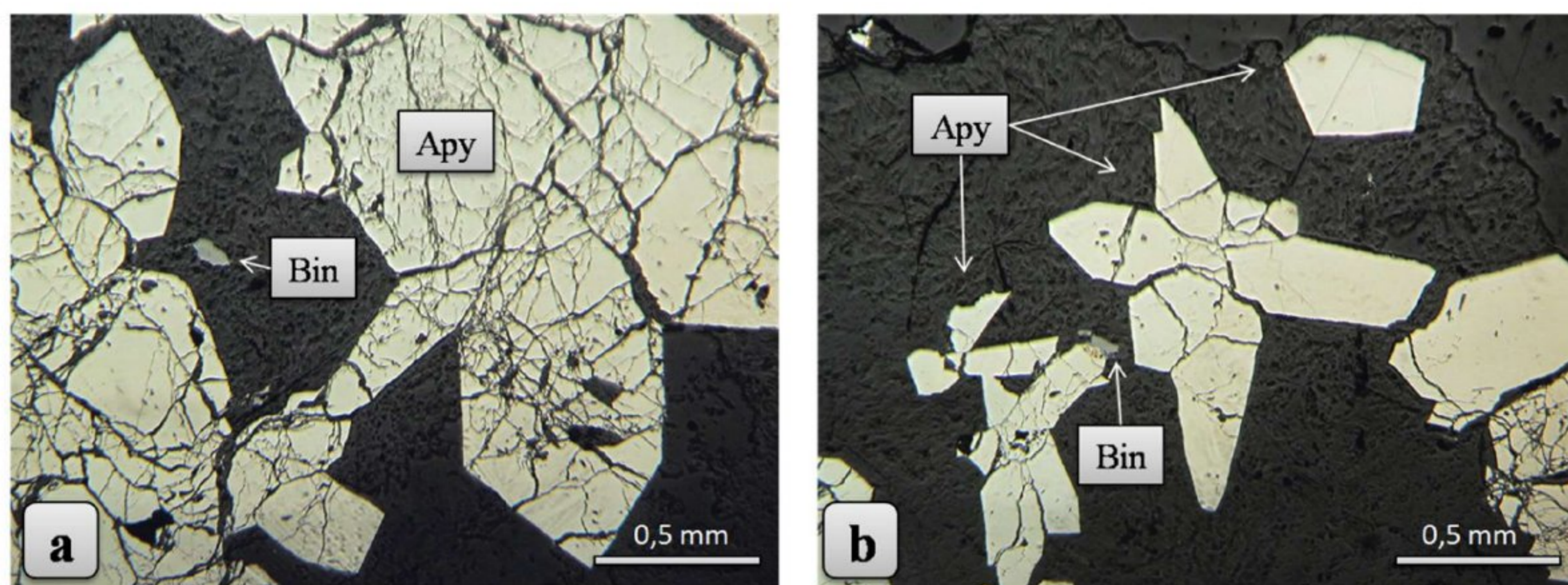


Slika 4.14. Mineralna asocijacija u uzorku T1-2 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** samородni bizmut (Bi) u agregatu arsenopirita (Apy), skorodit (Sc) i zlato (Au) u skoroditu; **b)** skorodit zamenjuje arsenopirit, a cementuje i pirit (Py).

Uzorak: T1-3

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, bizmutinit, pirit, minerali jalovine (kvarc, ostali).

Uzorak je predstavljen krupnozrnim i kataklaziranim arsenopiritom cementovanim jalovinom (sl. 4.15 a). Arsenopirit je prisutan u vidu agregata sačinjenih od nepravilnih zrna, kao i u vidu pojedinačnih euhedralnih kopljastih i izduženih formi. Zrna su ispucala i delimično porozna. Ponegde se zapaža prodorno bližnjenje arsenopiritskih kristala (sl. 4.15 b). Bizmutinit se javlja u vidu nepravilnih zrna u jalovini veličine do 0.2 mm (sl. 4.15 a), a samo je lokalno i retko srastao sa arsenopiritom (sl. 4.15 b). Pirit se javlja veoma retko u vidu pojedinačnog nepravilnog zrna veličine 0.1-0.2 mm. Minerali jalovine su u pojedinim delovima listasti i radijalno zrakasti.

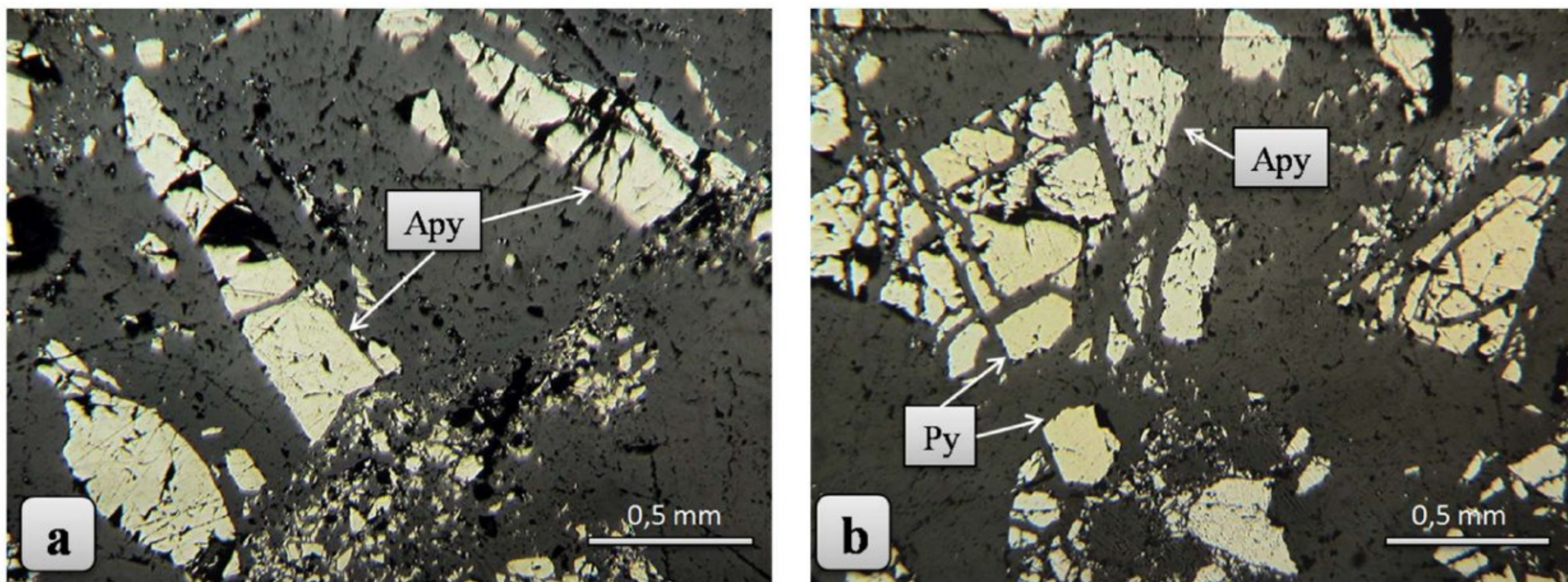


Slika 4.15. Mineralna asocijacija u uzorku T1-3 (a,b – odbijena svetlost //N). **a)** Pojava arsenopirita (Apy) i bizmutinita (Bin); **b)** pojedinačna zrna i prodorno bližnjenje arsenopirita. Lokalno sa arsenopiritom srasta bizmutinit.

Uzorak: T1-4

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, pirit, silikatna jalovina.

Uzorak je predstavljen arsenopiritom i piritom koji se javljaju u vidu suphedralnih i anhedralnih zrna veličine do 1 mm. Izrazito su kataklazirana, sa velikim brojem šupljina i pukotina (sl. 4.16 a,b). Lokalno se uočavaju izdužene forme i forme koplja kod arsenopirita, ali su u značajnoj meri “nagrizene” jalovinom.



Slika 4.16. Mineralna asocijacija u uzorku T1-4 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** izdužene forme arsenopirita (Apy); **b)** asocijacija arsenopirita i pirita (Py).

Uzorak: T1-5

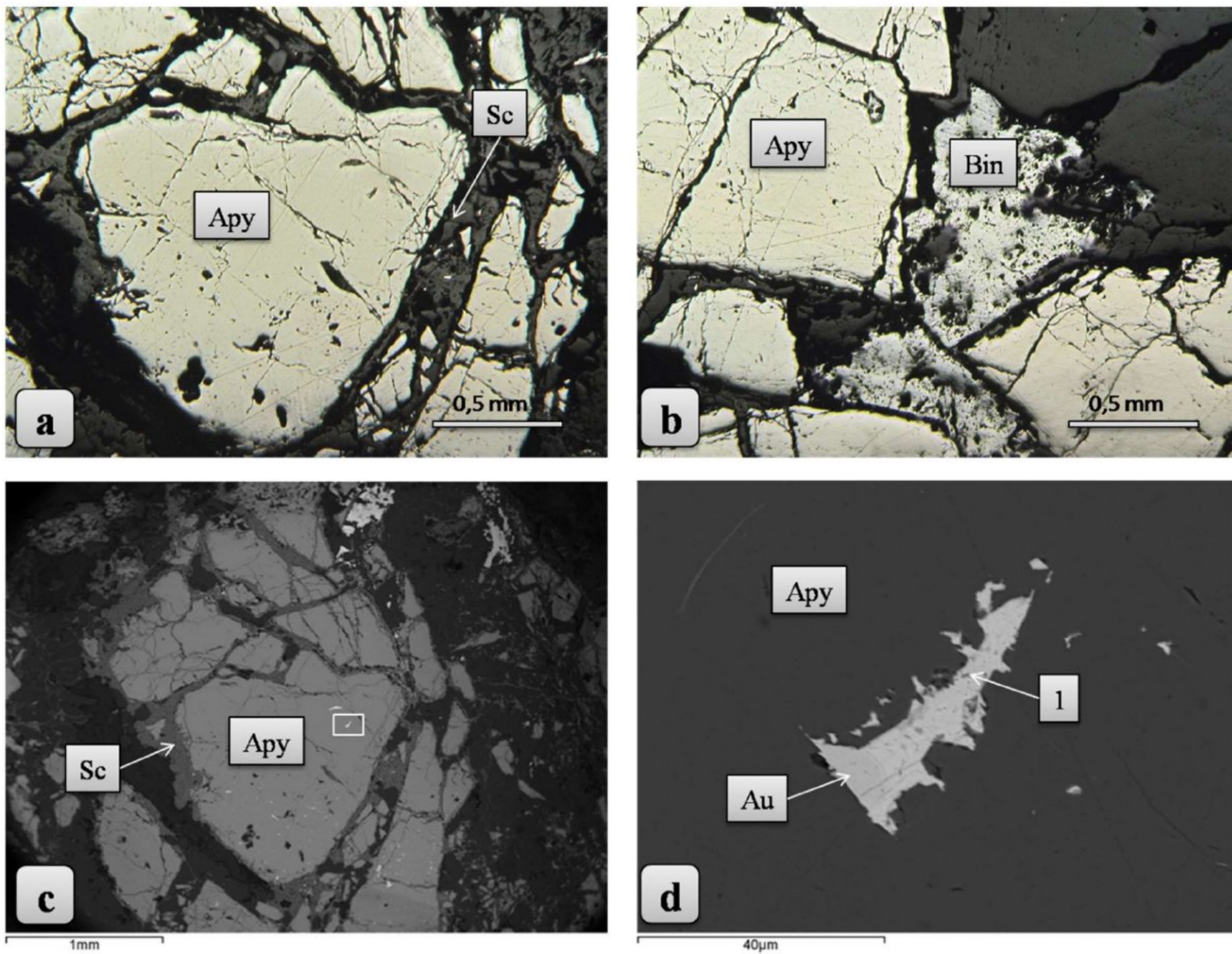
Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, skorodit, bizmutinit, samorodni bizmut, Bi arsenati, samorodno zlato, minerali jalovine.

Uzorak je predstavljen nepravilnim formama krupnozrnog arsenopirita veličine preko 1 mm. Zrna i agregati arsenopirita su kataklazirani, sadrže puno šupljina i pukotina (sl. 4.17 a,b) i cementovana su skoroditom i jalovinom. Prema SEM-EDS analizi, arsenopirit sadrži do 2.3 mas.% Co i do 0.5 mas.% Ni. Iako je obogaćen pomenutim primesama, homogenog je izgleda tj. ne pokazuje zonarnost. Bizmutinit (sl. 4.17 b) se javlja dosta podređeno u odnosu na arsenopirit. Nepravilnog je oblika i delimično transformisan, veličine je zrna oko 1 mm. Obogaćen je sa 1.3 mas.% Cu. Mestimično se u arsenopiritu zapaža i samorodni bizmut veličine do 10 μm . Skorodit (sl. 4.17 a,c) je glavni produkt oksidacije arsenopirita i zastupljen je u značajnoj meri. Produkti alteracije samorodnog bizmuta i bizmutinita su mestimično zastupljeni, a predstavljeni su uglavnom Bi arsenatom (determinisan SEM-EDS metodom). Samorodno zlato se javlja u arsenopiritu, ali uglavnom uz skorodit i Bi arsenat (sl.4.17 d). Prisutno je u vidu nepravilnih formi veličine oko 15 μm i sadrži oko 8 mas.% Ag.

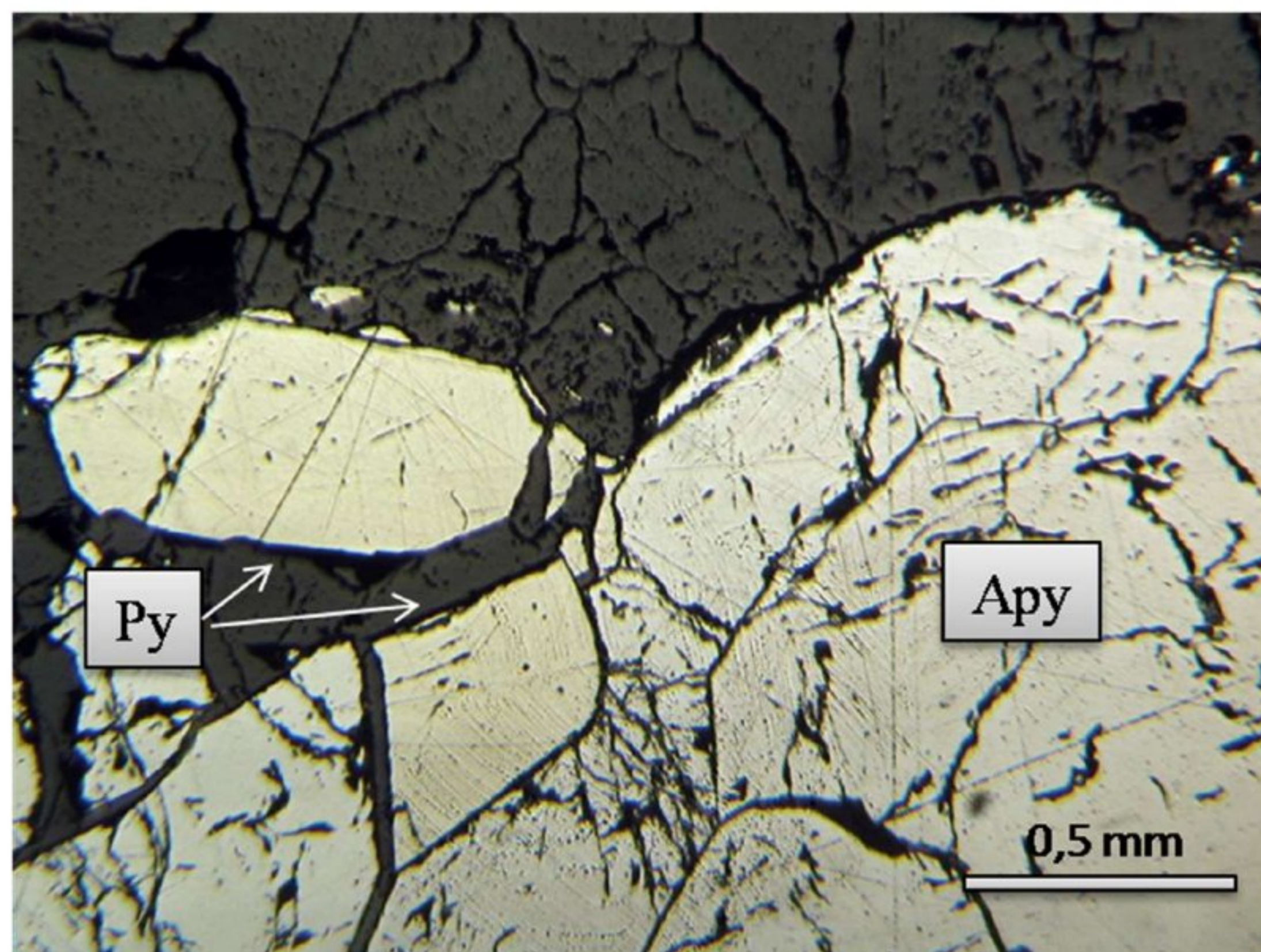
Uzorak: T1-6

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, pirit, bizmutinit, minerali jalovine (ugl. kvarc).

Uzorak je predstavljen masivnom arsenopiritskom rudom sa piritom koji je prisutan u nešto manjoj meri u odnosu na arsenopirit. Pomenuti sulfidni minerali javljaju se u vidu krupnih anhedralnih do suphedralnih zrna i agregata cementovanih jalovinom, tačnije kvarcom (sl. 4.18). U značajnoj meri su ispucali i kataklazirani. Kontakt između arsenopirita i pirita, kao i njihov odnos prema jalovini je jasan i oštar. Arsenopirit i pirit mestimično prorastaju. Bizmutinit i samorodni bizmut su prisutni u arsenopiritu, u vidu veoma finih zrna veličine do 20 μm , samorodni bizmut uglavnom do svega 5 μm .



Slika 4.17. Mineralna asocijacija u uzorku T1-5 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N; c,d – BSE slike). **a)** arsenopirit (Apy) cementovan skoroditom (Sc); **b)** arsenopirit i bizmutinit (Bin); **c)** arsenopirit i skorodit sa slike (a); **d)** uokvireni detalj sa (c) pokazuje pojavu samorodnog zlata (Au) i produkta oksidacije bizmuta (Bi arsenat, označen brojem 1) u arsenopiritu.



Slika 4.18. Mineralna asocijacija u uzorku T1-6, predstavljena arsenopiritom (Apy) i piritom (Py) koji međusobno prorastaju (odbijena svetlost, vazduh, //N).

Uzorak: T1-22

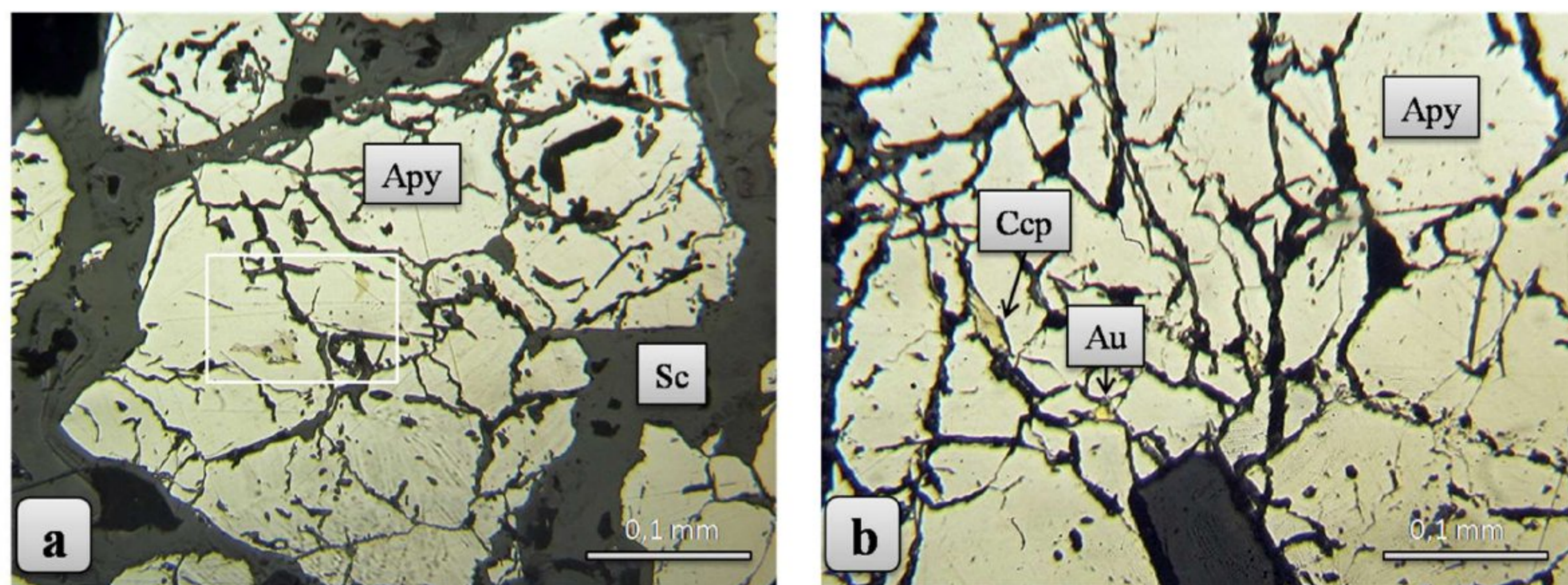
Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, skorodit, halkopirit, bizmutinit, samorodni bizmut, pirotin, samorodno zlato, član izomorfne serije bizmutinit-antimonit, minerali jalovine (uglavnom kvarc i skorodit).

Uzorak je predstavljen krupnozrnim arsenopiritom cementovanim jalovinom i skoroditom (sl. 4.19 a). Zrna arsenopirita su izrazito kataklazirana, puna šupljina i pukotina. Sadrže uklopke jalovine. U pogledu primesa, arsenopirit lokalno sadrži nikl do 0.5 mas.% Ni, kako pokazuje SEM-EDS analiza. Od minerala koji se nalaze u arsenopiritu (sl. 4.19 a) zastupljeni su bizmutinit, halkopirit, pirotin (veliĉine do 15 μm) i samorodni bizmut (nepravilne forme, veliĉine do 5 μm). Pirotin mestimiĉno srasta sa sam. Bi i bizmutinitom.

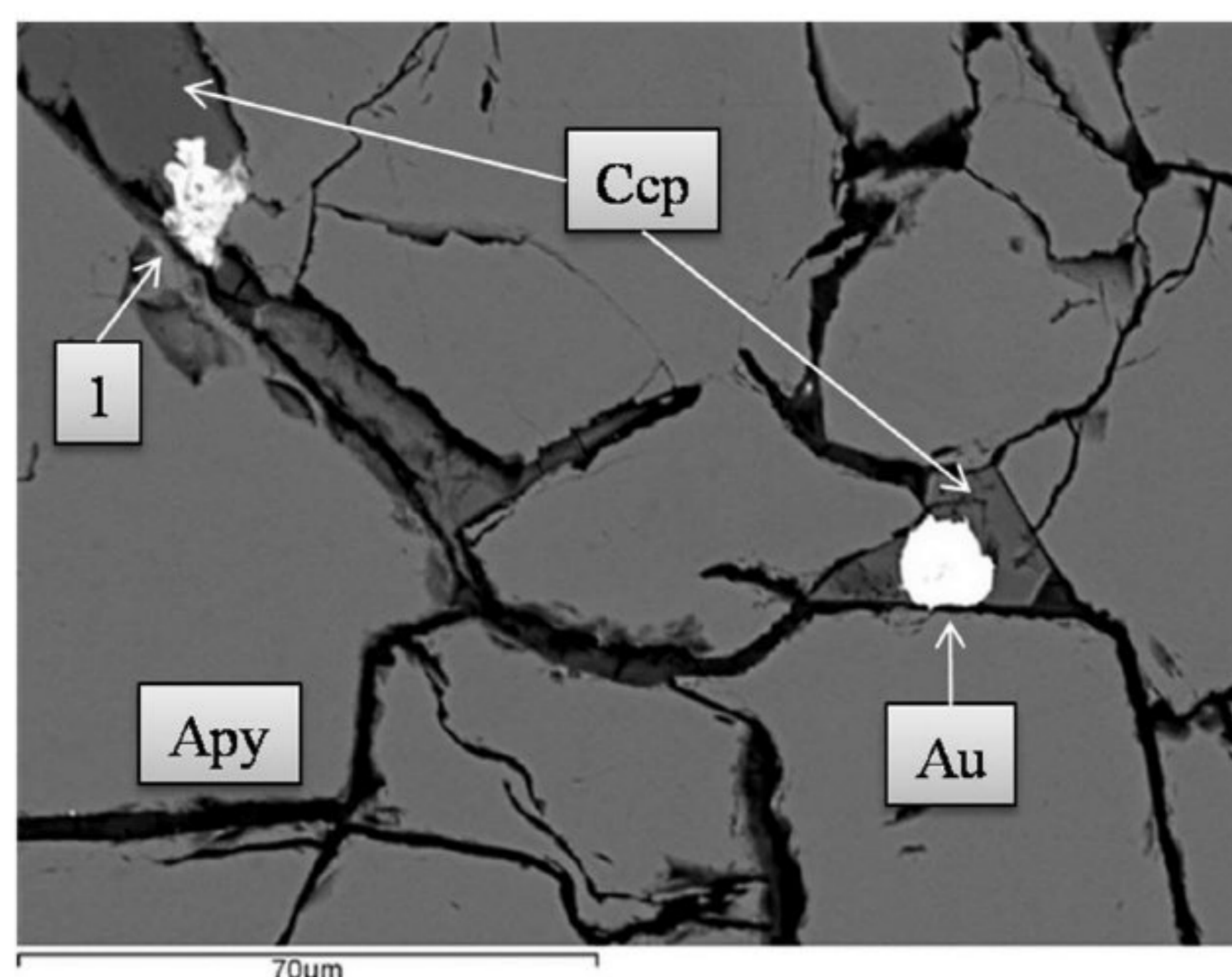
Halkopirit se javlja podreĉeno u odnosu na arsenopirit, u vidu nepravilnih formi u jalovini veliĉine do 0.2 mm. Osim toga, prisutan je u vidu finih zrna u arsenopiritu veliĉine do 50 μm , ali koja su zapravo zapunila mikropukotine i šupljine u ovom mineralu. Veoma retko, u šupljinama arsenopirita, uz halkopirit je otkriveno i prisustvo člana izomorfne serije bizmutinit-antimonit koji se karakteriše nepravilnom formom zrna veliĉine oko 15 μm (sl. 4.20, tabela 4.6). Bizmutinit je prisutan u vidu finih nepravilnih zrna u arsenopiritu, veliĉine do 20 μm . Meĉutim, utvrĉeno je da je bizmutinit zapravo veoma zastupljen u arsenopiritu u veliĉinama zrna 1-5 μm koja ne mogu da se zapaze rutinskim pregledom pod polarizacionim (rudnim) mikroskopu, ali su zato lako uoĉena SEM-EDS analizom, zbog znatno veće teŹine bizmutinita u odnosu na arsenopirit. Samorodno zlato se javlja u zrnima nepravilnih oblika veliĉine oko 10-15 μm (sl. 4.19 b, 4.20) koja u arsenopiritu zapunjavaju šupljine. SadrŹi srebro u iznosu od 7.5 mas.% Ag (tabela 4.6).

Tabela 4.6. SEM-EDS hemijska analiza zlata i člana izomorfne serije bizmutinit-antimonit (oznaĉenim brojem 1) u mas.%. Analize su normalizovane na 100%.

Proba	O	S	Fe	Cu	As	Sb	Ag	Au	Bi	Total
1	1.8	22.1	1.5	1.5	0.6	27.3			45.9	100.0
Zlato							7.5	92.5		100.0



Slika 4.19. Mineralna asocijacija u uzorku T1-22 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** arsenopirit (Apy) cementovan skoroditom (Sc), a u oznaĉenom detalju nalaze se fina zrna samorodnog bizmuta, bizmutinita, pirotina i halkopirita; **b)** pojava zlata (Au) u asocijaciji sa halkopiritom (Ccp), deponovani po pukotinama arsenopirita. Ovo zrno zlata je prikazano i na narednoj slici, a njegova analiza data je u tabeli 4.6.



Slika 4.20. Samородno zlato (Au), halkopirit (Ccp) i član izomorfne serije bizmutinit-antimonit (označen brojem 1 na slici), deponovani u mikropukotinama arsenopirita (Apy) (BSE slika).

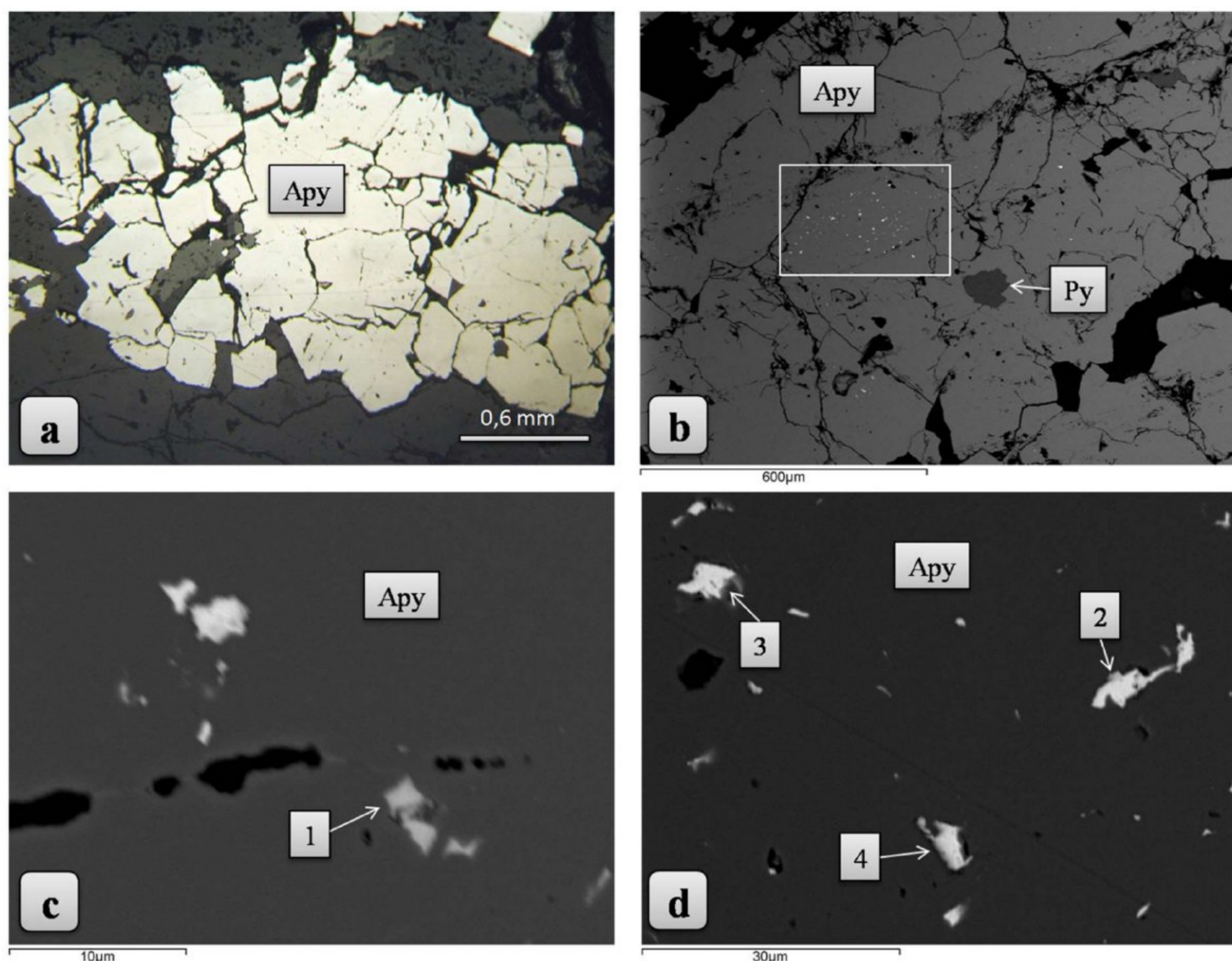
4.1.5. Rudne pojave Golijske reke, planina Golija

Uzorak: GR 7.1

Asocijaciju minerala čine: arsenopirit, pirit, pirotin, samородni bizmut, neidentifikovane Bi faze (produkti oksidacije bizmuta) i minerali jalovine (petrogeni minerali).

Uzorak je predstavljen agregatima arsenopirita veličine do 3 mm koji se žično prostiru kroz silikatnu osnovu granitoidne stene. U neposrednoj blizini agregata zapažaju se i pojedinačna euhedralna do suphedralna zrna arsenopirita veličine do 0.1 mm. Arsenopirit (sl. 4.21 a) je ispucao i mestimično porozan, a lokalno sadrži uklopke jalovine. Kontakt između arsenopirita i jalovine je jasan i oštar. U pogledu prisustva hemijskih primesa, SEM-EDS analizom utvrđen je sadržaj od 1.2 mas.% Co u ovom arsenopiritu. Produkti oksidacije arsenopirita nisu uočeni. Pirit se javlja retko, u vidu nepravilnih zrna veličine do 0.1 mm u arsenopiritu, zatim, duž pravaca cepljivosti u biotitu, i u vidu impregnacija u osnovnoj masi. Pirotin se javlja u zrnima veličine do 0.1 mm pri čemu je retko prisutan u arsenopiritu. Samородni bizmut je zastupljen samo u vidu impregnacija u arsenopiritu. Međutim, zajedno sa samородnim bizmutom otkriveno je i prisustvo veoma finih zrna (<5 μm) neidentifikovanih Bi faza (sl. 4.21 b-d). Ove faze, pored bizmuta, u sastavu sadrže i promenljive sadržaje Fe, As, S, O, Cu, a u analizi 1 (sl. 4.21 c) je prisutno i srebro (~5 mas.% Ag). Zbog suviše male veličine zrna koja je bliska rezoluciji elektronske mikroanalize, njihova determinacija nije bila moguća, jer su analize obuhvatale i delove arsenopirita u kojima se ove faze javljaju. Međutim, na osnovu načina pojavljivanja i prisustva kiseonika naročito u analizama 3 i 4 (sl. 4.21 d), može se pretpostaviti da se radi o delimičnoj do potpunoj oksidaciji samородnog bizmuta.

Od petrogenih minerala najzastupljeniji su ortoklas, plagioklas i kvarc. Ortoklas se javlja u delimično pravilnim do nepravilnim formama sa po negde uočljivom cepljivošću. Blago je transformisan. Kvarc se javlja u vidu nepravilnih zrna često spojenih u agregate. Plagioklasi i u manjoj meri zastupljeni biotit delimično su alterisani i hloritisani. Podređeno se javlja epidot i alanit, dok su od akcesornih minerala prisutni sfen, apatit, cirkon i ilmenit u sfenu.



Slika 4.21. Mineralna asocijacija u uzorku GR 7.1 (a – odbijena svetlost, vazduh, //N; b-d – BSE slike). **a)** tipična forma pojavljivanja arsenopirita (Apy) u uzorku; **b)** pirit (Py) i pojava veoma finih zrna Bi minerala (označeno pravougaonikom) u arsenopiritu: **c-d)** uvećani detalji iz uokvirenog dela na slici (b) pokazuju prisustvo Bi faza različitog sastava (analize od 1-4).

4.1.6. Rudne pojave Jurija, planina Golija

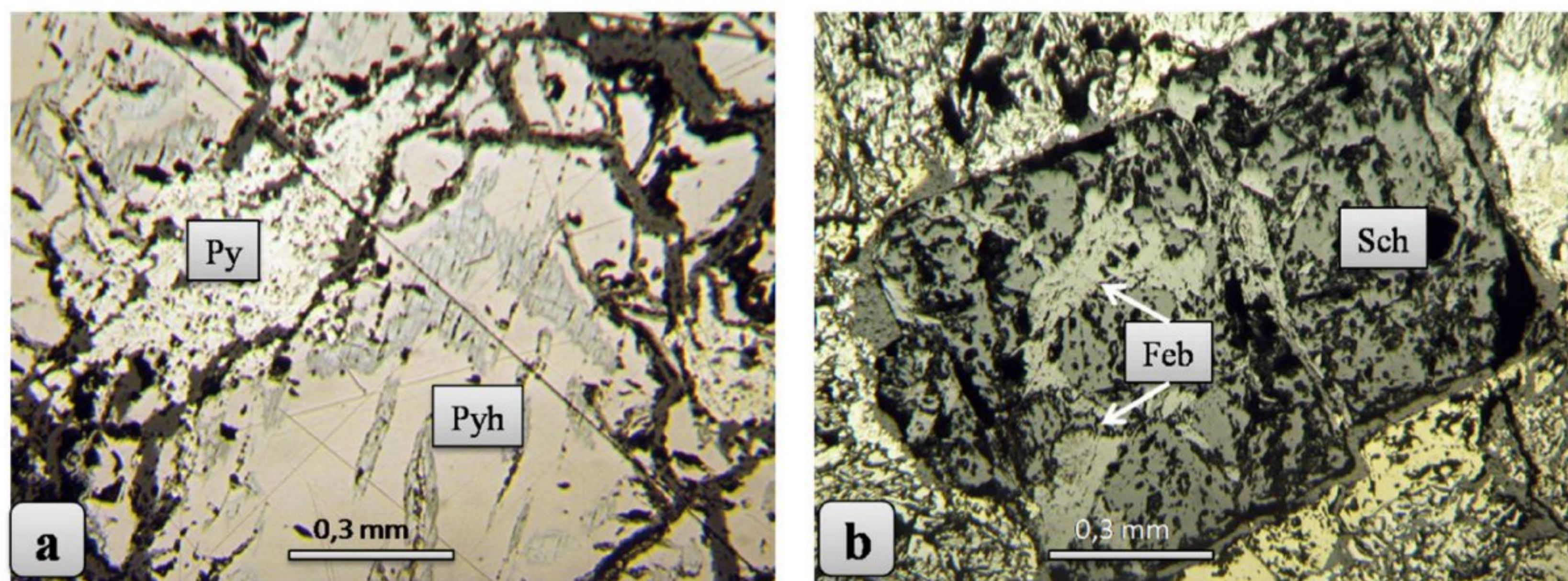
Mineralna asocijacija lokaliteta Jurija opisana je na osnovu ispitivanja četiri uzorka sa sledećim nazivima: CV-J1, CV-J2, CV-J3 i CV-J4. Tri uzorka (CV-J1, CV-J3 i CV-J4) su veoma slični, dok se uzorak CV-J2 donekle razlikuje od njih. Osnovna razlika je u pogledu zastupljenosti i načinu pojavljivanja arsenopirita, koji je znatno zastupljeniji u uzorku CV-J2.

Uzorak: CV-J1

Asocijaciju minerala čine: pirotin, pirit, halkopirit, arsenopirit, šelit, ferberit, siderit, minerali jalovine.

Uzorak predstavlja masivnu pirotinsku rudu u kojoj se značajnije javljaju arsenopirit, halkopirit, šelit i minerali jalovine. Pirotin lokalno pokazuje otkrivenu cepljivost po bazi (heksagonalni pirotin, sl. 4.22 a) što ukazuje da se radi o visokotemperaturnom varijetetu minerala i samim tim o visokotemperaturnoj sulfidnoj paragenezi. Mestimično se zapažaju transformacije pirotina po određenim pravcima i transformacije pirotina u pirit. Arsenopirit je zastupljen u manjoj meri u vidu anhedralnih zrna veličine obično 0.2-0.3 mm. Pirit je nastao transformacijom pirotina (sl. 4.22 a) u supergenim uslovima, što nam govori da je u pitanju sekundarni pirit. Halkopirit se javlja lokalno u vidu nepravilnih agregata veličine do 1 mm. Šelit se javlja u formi euhedralnih ispucalih kristala veličine 1-2 mm (sl. 4.22 b). Pukotine šelita zapunjene su žilicama i sočivima

ferberita koji u odbijenoj svetlosti pokazuje sivu boju, niskur efleksiju, ali ipak jasno višu od šelitske, i jasnu do jaku anizotropiju. Identifikacija ferberita potvrđena je SEM-EDS metodom, kojom je i utvrđeno da se radi o ovom krajnjem članu volframske serije. Prisutni minerali volframa šelit i volframit ne sadrže hemijske primese iznad granice detekcije ove metode. Siderit se zapaža retko i lokalno, a nastao je kao produkt alteracije pirofina.



Slika 4.22. Mineralna asocijacija u uzorku CV-J1 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** Pirofina (Pyh) sa otkrivenom cepljivosti po bazi usled površinske alteracije i sekundarni pirit (Py); **b)** šelit (Sch) i ferberit (Feb) koji je najverovatnije obrazovan po pukotina šelita.

Uzorak: CV-J3

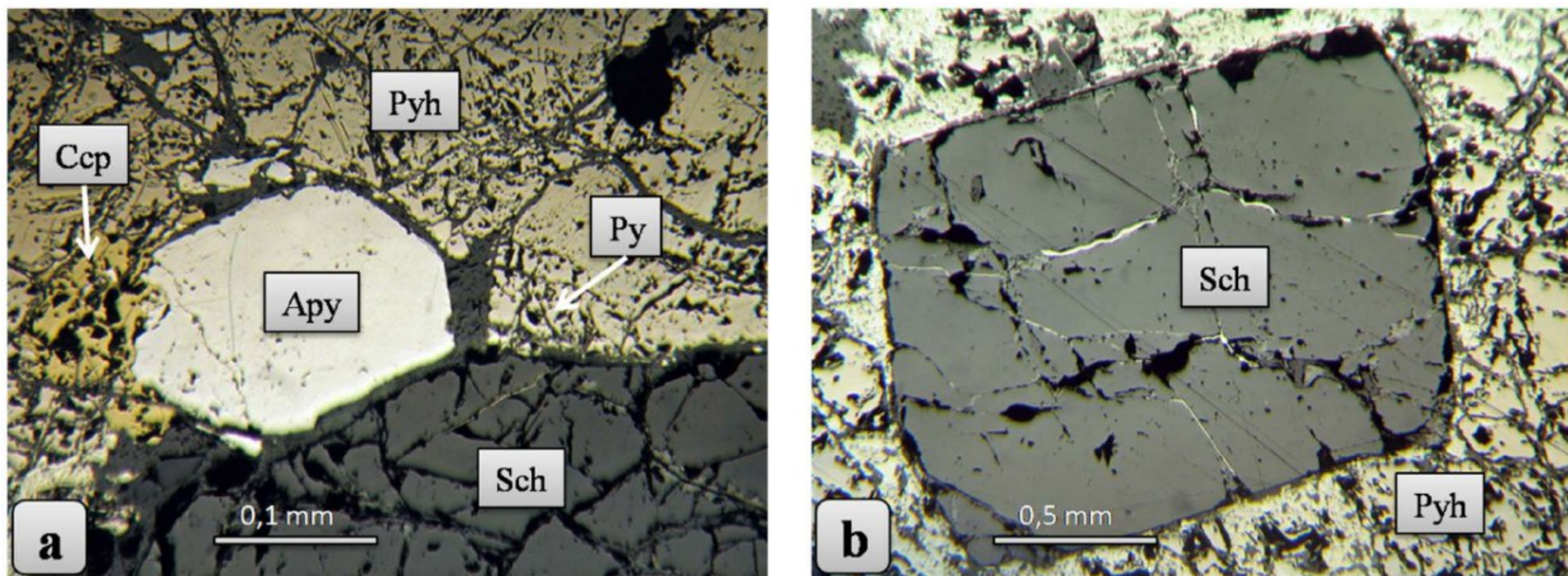
Asocijaciju minerala čine: pirofina, pirit, halkopirit, šelit, arsenopirit, Bi-telurid, ferberit, siderit, minerali jalovine.

Uzorak je predstavljen masivnom pirofinskom rudom u kojoj su prisutni arsenopirit, halkopirit, šelit i minerali jalovine (sl. 4.23 a). Pirofina je dominantni sulfidni mineral. Lokalno pokazuje savršenu cepljivost po bazi (heksagonalni pirofina) što ukazuje da se radi o visokotemperaturnom varijetetu minerala i samim tim o visokotemperaturnoj sulfidnoj paragenezi. Mestimično se zapažaju transformacije pirofina po određenim pravcima i prelaz pirofina u pirit. Pirit je nastao transformacijom pirofina u supergenim uslovima, što nam govori da je u pitanju sekundarni pirit. Arsenopirit je prisutan u vidu anhedralnih do suphedralnih zrna veličine do 0.2 mm. Kontakt između arsenopirita i jalovine je oštar i jasan. Halkopirit se javlja lokalno, u vidu nepravilnih agregata veličine do 1 mm. Na pojedinim mestima uočava se kontakt halkopirita sa pirofina i arsenopiritom. Bi-telurid zapaža se retko u vidu finih zrna u arsenopiritu. Šelit se javlja u formi euhedralnih ispucalih kristala veličine do 2 mm (sl. 4.23 b). Pukotine u šelitu zapunjene su sulfidima i ferberitom koji je nastao njegovom transformacijom. U šelitu je uočeno prisustvo fluidnih inkluzija. Siderit se zapaža retko i lokalno. Nastao je kao produkt alteracije pirofina.

Uzorak: CV-J4

Asocijaciju minerala čine: pirofina, pirit, halkopirit, arsenopirit, šelit i minerale jalovine.

Uzorak je predstavljen masivnom pirofinskom rudom koja je u značajnoj meri (približno oko 50%) transformisana u sekundarni pirit, ali i u međuprodukte transformacije pirofina u pirit. U piritu se ređe i lokalno zapažaju reliktna zrna pirofina. Pirofina lokalno pokazuje otkrivenu cepljivost po bazi (heksagonalni pirofina). Halkopirit je neravnomerno raspoređen u uzorku u vidu nepravilnih agregata veličine do 1 mm. Arsenopirit je prisutan u formi nekoliko anhedralnih zrna veličine do 50 µm. Šelit se javlja u vidu nepravilnih ispucalih zrna. Jalovina i Fe-oksi/hidorkside se žiličasto i usmereno prostiru po celom uzorku. Lokalno su prisutne i žice siderita.

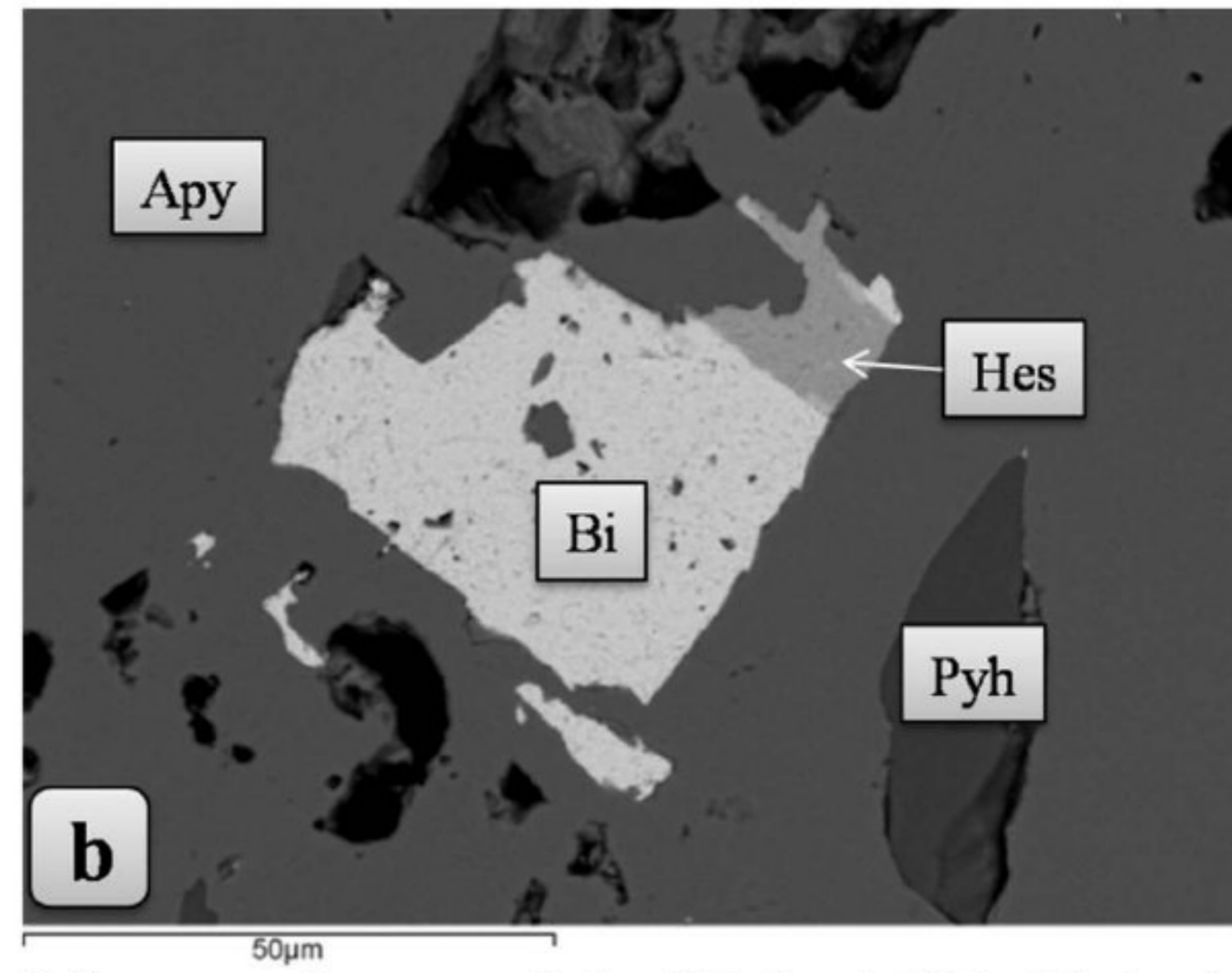
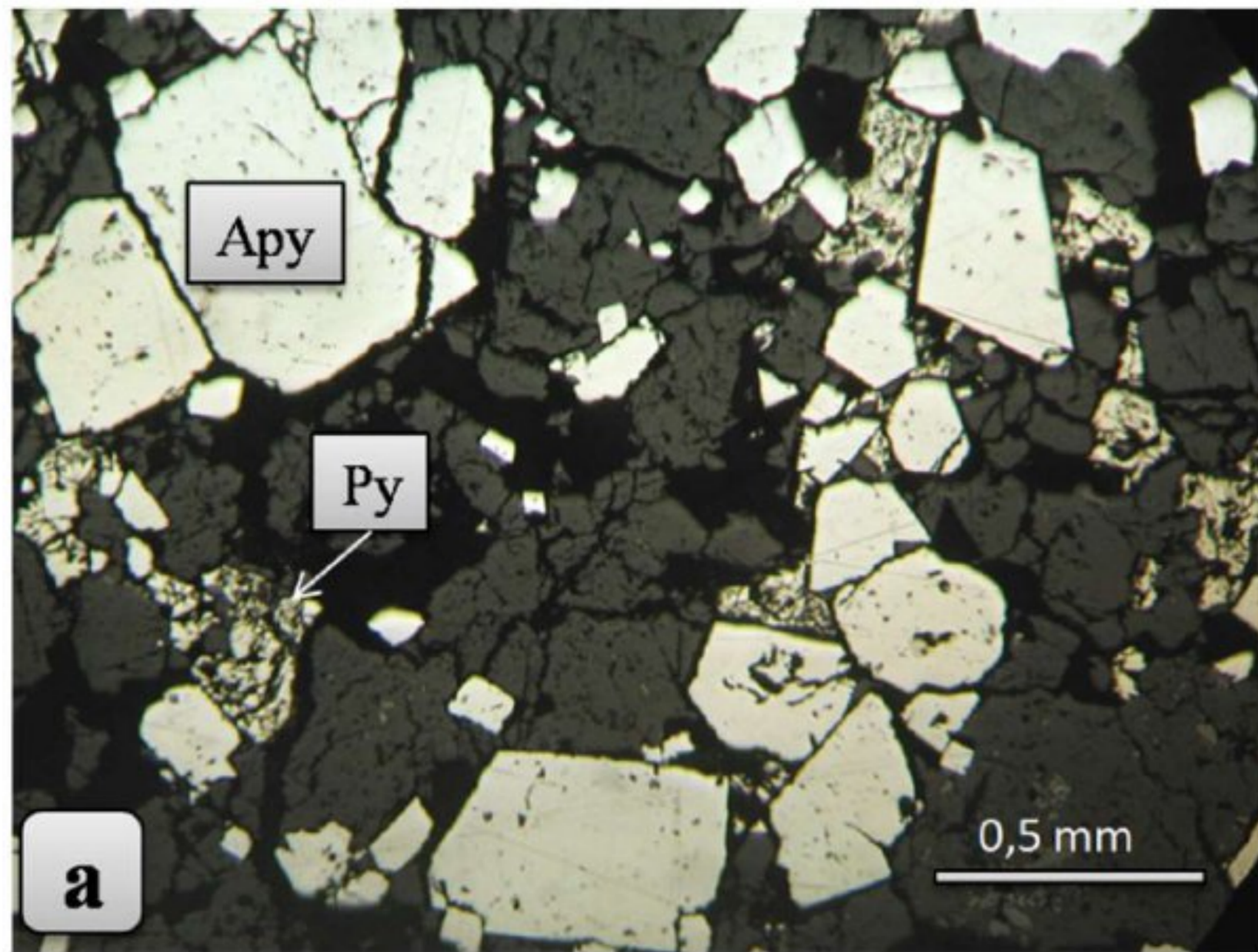


Slika 4.23. Mineralna asocijacija u uzorku CV-J3 (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** Arsenopirit (Apy), šelit (Sch), halkopirit (Ccp) i sekundarni pirit (Py) u pirotinu (Pyh); **b)** euhedralni kristal šelita cementovan pirotinom.

Uzorak: CV-J2

Asocijaciju mineralna čine: arsenopirit, pirit, halkopirit, pirotin, samorodni bizmut, hesit, šelit, minerali jalovine.

Uzorak je predstavljen razlomljenom silikatnom jalovinom sa dosta šupljina i pukotina u kojima su smešteni sulfidni minerali. Odnos jalovine i sulfidnih minerala je približno 50% – 50%. Arsenopirit je najzastupljeniji sulfidni mineral. Javlja se u vidu pojedinačnih suphedralnih do euhedralnih kristala veličine do 0.5 mm, kao i u formi agregata veličine do 1.5 mm (sl. 4.24 a). Arsenopirit sadrži primese kobalta u opsegu od 0 – 4.6 mas.% Co i pokazuje zonarnost koja se ne uočava u odbijenoj svetlosti već samo SEM-EDS ispitivanjem. Produkti oksidacije arsenopirita uočavaju se lokalno, u vidu tankog alteracionog ruba oko zrna arsenopirita. Pirit je zastupljen u nepravilnim masama i sekundarnog je porekla. Nastao je transformacijom pirotina u uslovima povišene oksidacije (supergeni uslovi). U manjoj meri sadrži reliktna zrna pirotina, a lokalno i žilice hidroksida gvožđa koje se prostiru po zaostalim pravcima cepljivosti pirotina. Kontakt između arsenopirita i piritom je jasan i oštar. Halkopirit se javlja lokalno u oksidovanom delu jalovine, u vidu nepravilnih agregata veličine do 0.5 mm. Mestimično se zapaža kontakt halkopirita sa piritom. Šelit je predstavljen nepravilnim ispucalim zrnima veličine oko 1 mm. Pirotin i samorodni bizmut veličine do 50 μm javljaju se u vidu finih zrna u arsenopiritu, mahom uz pukotine. Hesit je prisutan u vidu izdvajanja u samorodnom bizmutu, veličine oko 20 μm (sl. 4.24 b). Ova dva minerala se zajedno javljaju u arsenopiritu. Minerali jalovine dominantno su predstavljeni silikatima, dok se karbonat zapaža retko.



4.24. Mineralna asocijacija u uzorku CV-J2 (a – odbijena svetlost, vazduh, //N, b – BSE slika). **a)** Arsenopirit (Apy) i pirit (Py) u jalovini; **b)** samородni bizmut (Bi) sa hesitom (Hes) i pirotin (Pyh) u arsenopiritu.

4.2. Sastav i struktura arsenopirita

Sastav arsenopirita iz ispitivanih uzoraka određivan je u pogledu na: 1) sadržaj hemijskih primesa koje su prisutne u koncentracijama iznad vrednosti od 0.1 mas.%, koja je uzeta kao granica detekcije primenjene SEM-EDS metode; 2) As:S odnos koji kod arsenopirita pokazuje nestehiometriju, a najbolje se određuje rendgenskom difrakcijom praha, odnosno odredbom dimenzije jedinične ćelije i d_{131} međupljosnog rastojanja. Varijacije u ovom odnosu zabeležene su i u SEM-EDS analizama, ali treba istaći da su rezultati XRPD analize znatno pouzdaniji, jer tretiraju neuporedivo veću količinu analiziranog materijala. Na kraju, strukturni podaci arsenopirita na primeru jednog uzorka sa lokaliteta Drenjak (uzorak T1-2) određivani su i primenom TEM metode, odnosno elektronske difrakcije, a rezultati ovog istraživanja prikazani su u radu Jelić et al. (2023). Link ka ovom radu nalazi se u prilogu ove teze (Prilog 1).

SEM-EDS analiza uzoraka arsenopirita iz različitih lokaliteta pokazala je da su neki arsenopiriti čisti, dok neki sadrže Co, Ni ili Sb u različitim koncentracijama (tabela 4.7). Takođe, kod arsenopirita koji pokazuju zonarnost utvrđeno je da ista zavisi od pomenutih hemijskih primesa, ali i od As:S odnosa. Na slikama 4.25 i 4.26 predstavljeni su SEM snimci uzoraka prikazanih u tabeli 4.7, a na kojima se mogu videti mesta odabrana za elektronsku mikroanalizu. Varijacije u sastavu arsenopirita su diskutovane u nastavku teksta, dok je prosečni sadržaj hemijskih primesa u uzorcima koji su ispitivani i XRPD analizom dat u tabeli 4.8.

Arsenopiriti iz Rudnika (sl. 4.25 a,b) su hemijski homogeni. Imaju sastav blizak stehiometrijskom, ne sadrže mikroelemente koji se mogu detektovati SEM-EDS-om i ne pokazuju zonarnost. Izuzetak predstavlja uzorak RTZ 715 jedini od svih ispitivanih pozitivan na sadržaj Co (0.5 at.%) i Ni (0.6 at.%).

Arsenopiriti sa lokaliteta Gokčanica – Rujak (sl. 4.25 c,d) sadrže mikroelemente u različitim koncentracijama i to: do 0.3 at.% Co; 1.5 at.% Ni; 0.7 at.% Sb. Pokazuju zonarnost zavisnu kako od As:S odnosa, tako i od hemijskih primesa. Kod arsenopirita u formi romba (sl. 4.25 c) uočavaju se različite zone u okviru zrna koje pokazuju značajno variranje u sadržaju arsena po zonama, od 29.3 do 34.1 at.% As. Sadržaj arsena ne smenjuje se linearno, ali ima tendenciju rasta od centra ka periferiji zrna. Nečistoće u vidu antimona utvrđene su u prvoj zoni (centar Apy zrna; 0.7 at.% Sb) i u poslednjoj zoni (periferija zrna; 0.3 at.% Sb). Zonarni agregat arsenopirita

Tabela 4.7. Hemijske primese (u at.%) u ispitivanim arsenopiritima određene SEM-EDS metodom. Mesta elektronskih mikroanaliza prikazana su na slikama 4.25 i 4.26.

Lok.	Uzorak	Forma	Zonarnost	Primese	
Rudnik	Rud 05/1	Kristal		-	
				-	
	Rud 39	Kristal		-	
	Rud 32451	Kristal		-	
	Bzd 500 b	Agregat		-	
	RTZ 715	Agregat		0.5 Co; 0.6 Ni	
Gokčanica - Rujak	GKČ2017/03	Kristal		-	
		Agregat	Da	0.5 Ni	
		Agregat	Da	0.8 Ni	
	GKČ2017/04	Kristal	Da	0.7 Sb 0.3 Sb	
		Agregat	Da	-	
		Agregat	Da	0.3 Co; 1.5 Ni 0.3 Ni 0.2 Sb	
Gokčanica - Drenjak	T1-1	Kristal		-	
				-	
			Da	0.3 Co	
					-
	T1-2	Kristal		-	
				-	
	T1-22	Kristal		-	
		Agregat		0.6 Ni	
	T1-5	Kristal		2.1 Co; 0.3 Ni	
Agregat			-		
			-		
T1-6			-		
Sastavci	SST2017/01	Kristal		0.26 Sb	
				0.5 Sb	
	SST2017/02			-	
				0.26 Sb	
	SST2017/04			-	
	SST2017/05	Da	0.26 Sb		
	SST2017/08	Kristal	Da	0.38 Sb 0.44 Co 0.22 Sb	
			Da	0.53 Sb 0.36 Cu	
			Da	0.25 Sb	
SST2017/09	Kristal	Da	0.23 Sb		
Trepča	1	Agregat		0.2 Sb	
	2	Agregat		-	
Golijask reka G.R. 7.1		Agregat		1.1 Co	
Jurija CV-J2		Kristal		4.26 Co	

(sl. 4.25 d) ne pokazuje drastičnu razliku u sadržaju arsena po zonama (od 28.0 – 30.8 at.% As) ali, u pogledu nečistoća, sadrži 0.3 at.% Co; 1.5 at.% Ni i 0.2 at.% Sb. Najveći sadržaj Co i Ni nalazi se u centralnom delu agregata (gde su i zone jasno izražene), dok idući ka periferiji agregata njihov sadržaj značajno opada. Sb je prisutan samo u perifernoj zoni arsenopiritskog agregata. Sadržaj Fe je vidljivo snižen (31.1 at.%) samo u centralnoj zoni što je u skladu sa povećanom koncentracijom Ni i Co koje ga zamenjuju.

Arsenopiriti iz Drenjaka (Gokčanica) (sl. 4.25 e-h) imaju sastav blizak stehiometrijskom, ne pokazuju zonarnost i ne sadrže mikroelemente koji mogu biti detektovani SEM-EDS-om. Izuzetak od ovoga predstavljaju uzorci T1-1 (sl. 4.25 e) i T1-22 (sl. 4.25 g) u kojima je izmereno 0.3 at.% Co (T1-1) i 0.6 at.% Ni (T1-22). Ipak, ovaj sadržaj izmeren je samo u jednoj probi od urađenih preko 10 po uzorku, te se ne uzima kao značajan. Uzorak T1-5 (sl. 4.25 h) je jedini od svih ispitivanih sa ovog lokaliteta koji pokazuje izvesne razlike u pogledu sadržaja mikroelemenata. Tako, u različitim tačkama analize u ovom uzorku sadržaj kobalta varira u opsegu od 0.3 – 2.3 at.% Co, dok je nikel uočen samo u jednoj analiziranoj tački i iznosi 0.5 at.%.

Arsenopiriti iz rudnog ležišta Sastavci (sl. 4.26 a-c) uglavnom pokazuju zonarnost zavisnu od As:S odnosa i od nečistoća koje sadrže. Svi analizirani uzorci sadrže Sb u opsegu od 0.22 – 0.5 at.%. Arsenopiritski kristal u formi romba koji pripada uzorku SST2017/05 (sl. 4.26 a) ima jasno izražene zone koje prate formu rasta kristala. Sadržaj As u okviru ovog zrna kreće se od 30.69 – 34.23 at.% i varira po zonama tako što se naizmenično smenjuju zone sa povišenim i sniženim sadržajem. Najveći procenat arsena nalazi se u perifernoj zoni kristala, dok se 0.26 at.% Sb pojavljuje samo u centru kristala arsenopirita. Uzorak SST2017/08 (sl. 4.26 b) predstavljen pravilnim kristalom romba takođe pokazuje zonarnost koja prati formu rasta kristala. Sadržaj arsena kreće se u opsegu od 30.48 – 37.22 at.% i povećava se u smeru od centralne zone ka periferiji kristala. Od primesa je prisutan Sb (0.53 at.%) samo u centralnoj zoni kristala i 0.36 at.% Cu u jednoj od perifernih zona. Uzorak SST2017/02 (sl. 4.26 c) predstavljen je arsenopiritom u formi koplja koji ne pokazuje vidljivu zonarnost ali sadrži 0.5 at.% Sb.

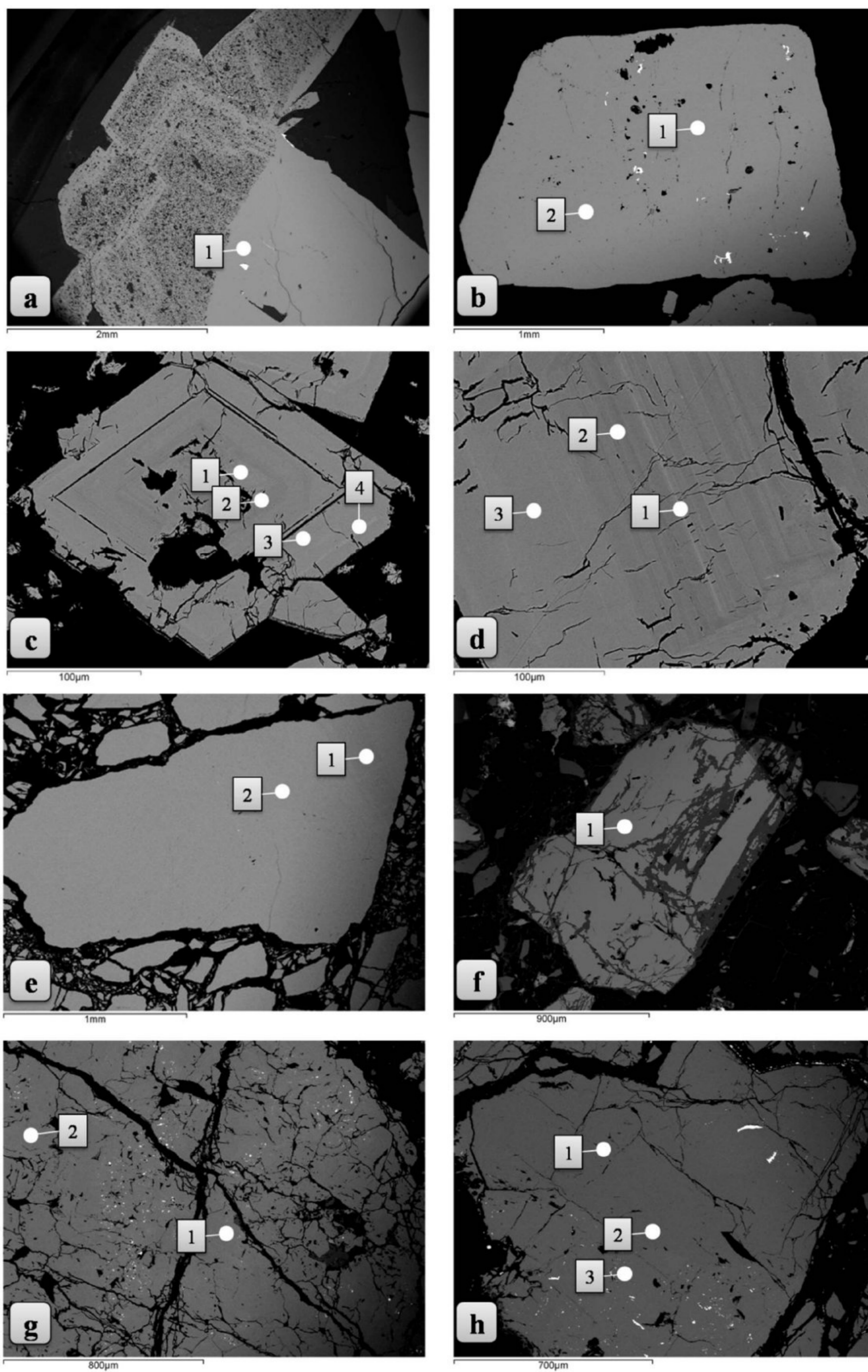
Arsenopirit iz rudnika Trepča (sl. 4.26 d) mahom ne sadrži mikroelemente koji mogu biti detektovani SEM-EDS-om i ne pokazuje zonarnost. Premese antimona od 0.2 at.% Sb pojavljuju se u samo jednoj analizu uzorka Trepča 1.

Arsenopirit iz Goljske reke (slika sl. 4.26 e) ne pokazuje vidljivu zonarnost ali sadrži 1.1 at.% Co. U ovom uzorku je sadržaj arsena povišen i blizu je 34 at.% As.

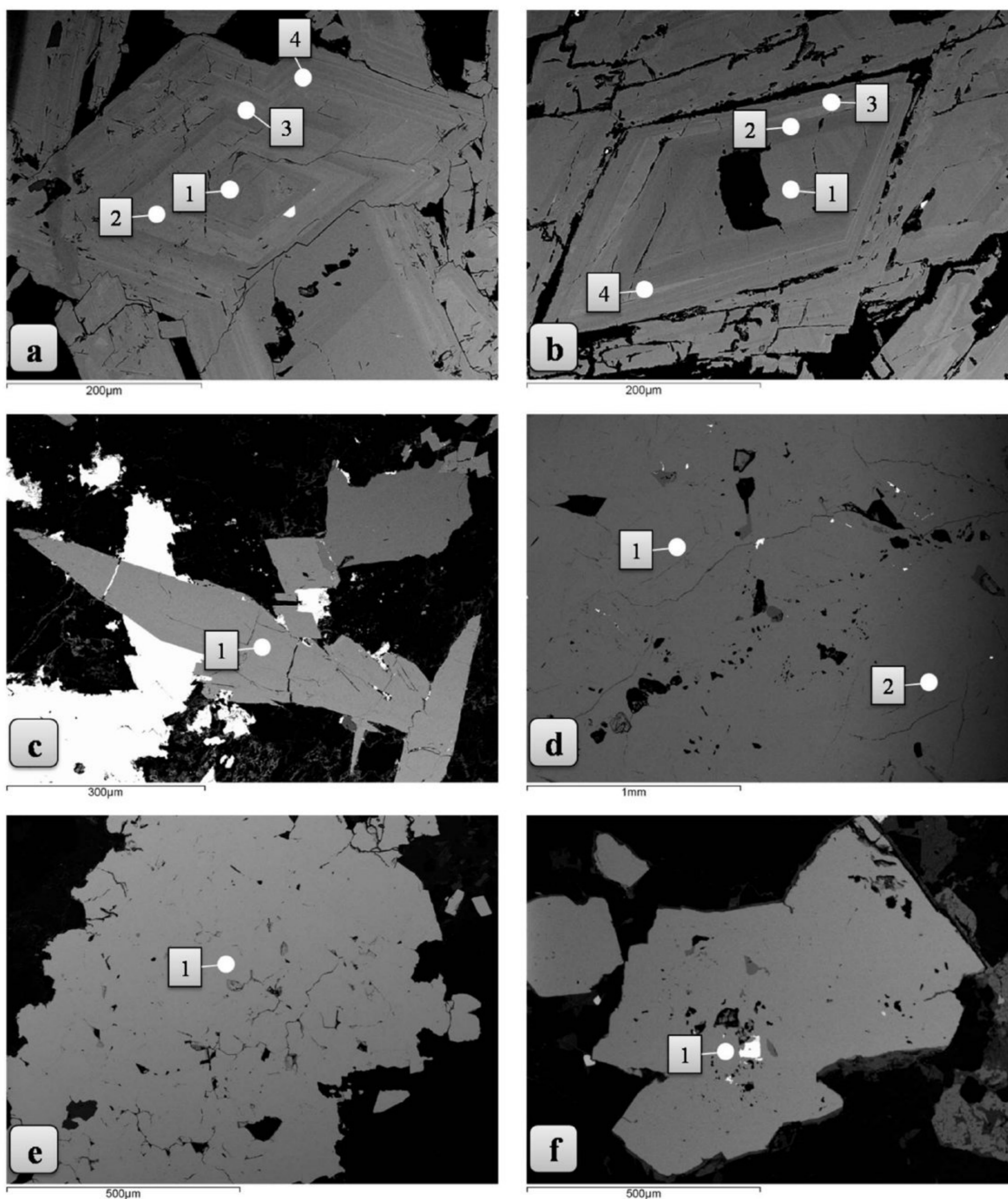
Arsenopirit iz Jurije (Golija) (sl. 4.26 f) takođe ne pokazuje vidljivu zonarnost. Sadrži primese kobalta do 4.26 at.% Co.

Nakon ispitivanja sastava metodom SEM-EDS, rendgenskom difrakcijom na sprašenom materijalu (XRPD) analizirano je 14 reprezentativnih uzorka arsenopirita iz različitih Pb-Zn-(±Cu,Ag,Au,Sb,Bi,W) rudnih ležišta i mineralizacija Šumadijsko-kopaoničke oblasti, koja se odlikuju različitim post-magmatskim procesima deponovanja, mineralnim asocijacijama, temperaturama kristalizacije i hemijskim sastavom. Od pomenutih 14 uzoraka, poseban fokus stavljen je na uzorke iz Drenjaka zbog toga što sadrže zlato i produkte oksidacije arsenopirita, što predstavlja i sastavni deo teme ove disertacije. Parametri jedinične ćelije svih ispitivanih uzoraka sumirani su u tabeli 4.8.

Kao što je već pomenuto u opštem delu, promene položaja pika refleksije 131 predstavljaju indikator osetljiv na sastav arsenopirita. Ovaj pik ne preklapa se sa drugim refleksijama, dovoljnog je intenziteta i može se precizno izmeriti jer se javlja na relativno visokim vrednostima 2θ . Usled pomenute zavisnosti, na osnovu XRPD merenja izračunat je at.% As za svaki od 14 analiziranih uzoraka, korišćenjem jednačine (2.3) (prema Kretschmar and Scott, 1976) datoj na strani br. 7.



Slika 4.25. BSE slike arsenopirita iz različitih uzoraka koje prikazuju hemijsku zonarnost ili homogenost, kao i odabrana mesta za elektronsku mikroanalizu (a,b – Rudnik, c,d – Gokčanica-Rujak, e-h – Gokčanica-Drenjak). Uzorci: a) Rud 32451; b) Rud 05/1; c,d) GKČ2017/04; e) T1-1; f) T1-2; g) T1-22; h) T1-5.

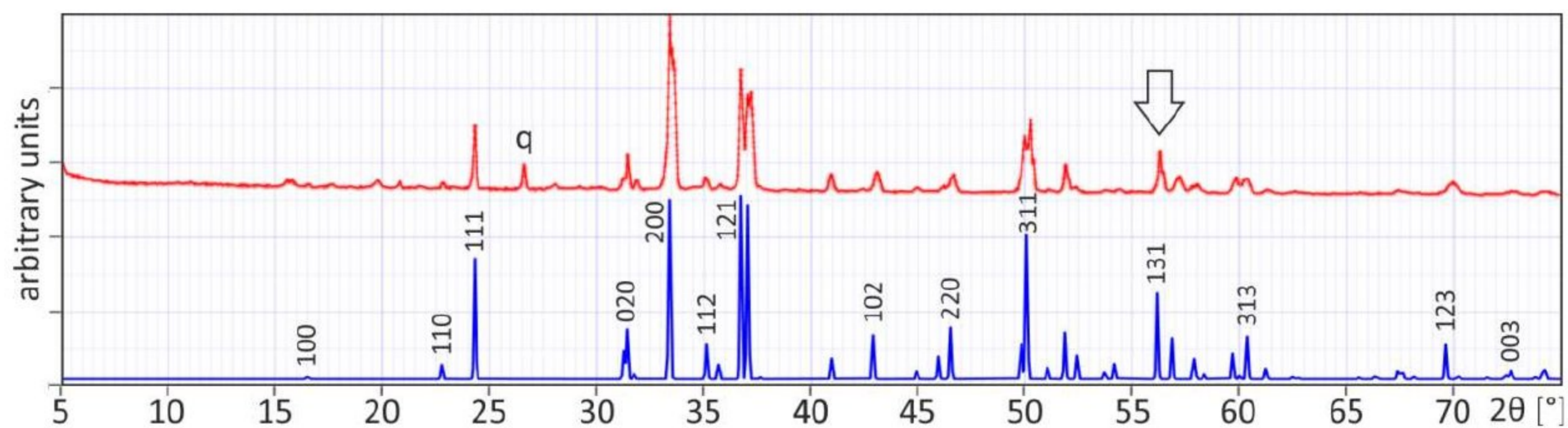


Slika 4.26. BSE slike arsenopirita iz različitih uzoraka koje prikazuju hemijsku zonarnost ili homogenost, kao i odabrana mesta za elektronsku mikroanalizu (a-c – Sastavci, d – Trepča, e – Golijska reka, f – Jurija). Uzorci: a) SST2017/05; b) SST2017/08; c) SST2017/02; d) Trepča 2; e) G.R. 7.1; f) CV-J2.

XRPD ispitivanje arsenopirita iz Drenjaka, Sastavaka i Rudnika pokazuje minimalne varijacije u dimenzijama jedinične ćelije, d_{131} i sastavu, odnosno u As:S odnosu. Izračunata vrednost sadržaja arsena u ovim uzorcima bliska je teorijskoj vrednosti od 33.3 at.%, te se može reći da ispitivani arsenopiriti iz navedenih lokaliteta pokazuju skoro idealan stehiometrijski sastav, FeAsS. Inače, As:S odnos u arsenopiritu može značajno da varira što rezultira sadržajem arsena u opsegu od manje od 30 do 38.5 at.% (Kretschmar and Scott, 1976). Na slici 4.27 prikazan je difraktogram jednog ispitivanog uzorka iz Drenjaka, dok se difraktogrami svih ostalih ispitivanih uzoraka nalaze u prilogu teze (Prilog 2).

Tabela 4.8. Rezultati uzoraka arsenopirita analiziranih rendgenskom difrakcijom na sprášenom materijalu (XRPD); $\alpha, \gamma = 90^\circ$. Na osnovu dobijenih XRPD rezultata, a prema jednačini (2.3), izračunat je at.% As. Sadržaj primesa u poslednjoj koloni se odnosi na prosečne sadržaje (u at.%) više (preko 15) SEM-EDS analiza za dati uzorak.

Lokalitet Uzorak	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	d ₁₃₁	As (XRPD)	Primese (SEM-EDS)
Rudnik Rud 05/1 39	5.748(2) 5.750(2)	5.680(2) 5.685(2)	5.778(2) 5.784(2)	112.09(1) 112.30(1)	174.8(1) 174.95(9)	1.63207(6) 1.63248(5)	33.346(1) 33.701(1)	- -
Rujak GKČ2017/03	5.750(7)	5.676(7)	5.768(7)	111.84(6)	174.7(4)	1.6330(1)	34.143(2)	0.7 Ni
GKČ2017/04	5.751(3)	5.676(2)	5.769(2)	111.84(2)	174.8(1)	1.63138(6)	32.748(1)	0.3 Co, 1.5 Ni, 0.2 Sb
Drenjak T1-1	5.749(3)	5.684(3)	5.781(3)	112.13(2)	175.0(1)	1.63209(6)	33.363(1)	0.3 Co
T1-2	5.741(5)	5.679(5)	5.768(4)	112.25(1)	174.2(2)	1.6315(2)	32.861(3)	-
T1-6	5.743(2)	5.670(2)	5.772(2)	111.82(2)	174.5(1)	1.63071(3)	32.1674(6)	-
T1-22	5.745(2)	5.680(2)	5.774(2)	112.02(1)	174.6(1)	1.63172(6)	33.043(1)	0.6 Ni
Sastavci SST2017/04	5.747(2)	5.680(2)	5.777(2)	112.06(2)	174.8(1)	1.6322(1)	33.433(2)	-
SST2017/05	5.741(3)	5.685(4)	5.778(3)	112.04(3)	174.8(2)	1.63247(4)	33.6928(8)	0.3 Sb
SST2017/08	5.759(7)	5.685(7)	5.781(8)	112.22(6)	175.2(4)	1.6321(1)	33.346(2)	0.5 Sb, 0.4 Cu
Trepča Trepča 2	5.748(1)	5.677(2)	5.780(1)	112.07(1)	174.82(8)	1.63083(7)	32.271(1)	0.2 Sb
Golijaska reka G.R. 7.1	5.749(2)	5.686(2)	5.775(2)	112.06(1)	174.97(8)	1.63318(4)	34.3086(8)	1.1 Co
Jurija CV-J2	5.748(2)	5.684(2)	5.776(2)	112.06(2)	174.9(1)	1.63304(5)	34.187(1)	4.3 Co



Slika 4.27. Eksperimentalni XRPD difraktogram karakterističnog arsenopiritskog uzorka iz Drenjaka (uzorak T1-22, crvena boja); pik 131 upoređen je sa simuliranim XRPD difraktogramom (plava boja) iz Bindi et al. (2012). Pik d₁₃₁ koji je korišćen za izračunavanje at.% As u tabeli 4.8, označen je strelicom. Dodatni difrakcioni pik na oko $2\theta = 27^\circ$ pripada kvarcu (q).

Nakon završenih XRPD analiza, za dalja kristalo-hemijska/strukturna ispitivanja na TEM-u izabran je jedan reprezentativni uzorak iz Drenjaka, T1-2, iz sledećih razloga:

- 1) Arsenopirit iz Drenjaka je u većini uzoraka homogen, ne sadrži mikroelemente (Co, Ni, Sb) koji se mogu detektovati SEM-om i ne pokazuju zonarnost (izuzev izrazito retkih slučajeva gde se na mikrofotografijama povratno-rasutih elektrona (*backscattered electrons – BSE*) uočava blaga zonarnost, uglavnom prouzrokovana povećanim sadržajem Co do 0.3 at.%). T1-2 uzorak je čist u pogledu primesa.
- 2) U ovim uzorcima, posebno u T1-2 uzorku, uočena je pojava zlata koje se javlja u formi mikrometarskih inkluzija u arsenopiritu ili zapunjava pore, prsline i pukotine u arsenopiritskim zrnima i agregatima.
- 3) Arsenopirit je dominantan sulfidni mineral u Drenjaku. Na ovom lokalitetu česti su skoro monomineralni uzorci arsenopirita sa veoma malim koncentracijama drugih minerala.
- 4) Dodatno, ovi uzorci sadrže dovoljno velike kristale arsenopirita, što pogoduje konvencionalnoj pripremi orijentisanih preparata za TEM analize.

Arsenopiriti iz ostalih ispitivanih lokaliteta nisu pogodni za dalja kristalo-hemijska istraživanja zbog zonarnosti i različitih vrednosti sadržaja mikroelemenata, ili zbog kompleksnih mineralnih prorastanja i tekstura. Konkretno, arsenopirit iz Sastavaka je uglavnom zonaran sa različitim sadržajem mikroelemenata (Co, Sb), čiji sadržaj varira po zonama u okviru pojedinačnog zrna. Zonarnost arsenopirita zavisi i od As:S odnosa. U okviru samo jednog zrna arsenopirita, sadržaj As varira u opsegu od 28.83-35.66 at.%. Slično važi i za Rujak. Arsenopiriti iz Rudnika nisu uzeti za dalju analizu (iako imaju sastav blizak stehiometrijskom i ne sadrže mikroelemente koji se mogu detektovati SEM-om) jer je ovo polimetalično ležište u kome se arsenopirit javlja kao jedan od glavnih sulfidnih minerala, ali nije tako dominantan kao na primeru lokaliteta Drenjak. Takođe, često prorasta sa drugim sulfidima, a javljaju se i zone narastanja arsenopirita kao i pojava nekoliko generacija arsenopirita. Slično je i sa uzorcima iz Trepče.

T1-2 uzorak iz Drenjaka je analiziran TEM metodama (konvencionalnom i metodom visoke rezolucije) koje su omogućile snimanje (dobijanje fotografija) na atomskoj skali i elektronsku difrakciju dobijenu sa iste lokacije u uzorku. Osim toga, ovim metodama ispitana je kristalna struktura i simetrija arsenopirita, prisustvo i tip strukturnih defekata i struktura i stepen iskristalisanosti prirodnog epitaksijalnog sloja oksida na arsenopiritu, nastalog nakon izloženosti arsenopirita vazduhu. Podaci o ispitivanim strukturnim defekatima u arsenopiritu kao i o epitaksijalnom sloju oksida na arsenopiritu koji je nastao površinskom oksidacijom, nalaze se u radu Jelić et al. (2023). Link ka ovom radu dat je u prilogu ove teze (Prilog 1).

4.3. Zlatonosni arsenopirit iz Drenjaka

Od svih uzoraka, odnosno lokaliteta koji su obuhvaćeni istraživanjem u okviru ovog doktorata, mikroskopskim pregledom je prisustvo zlata u arsenopiritu utvrđeno samo u uzorcima sa lokaliteta Drenjak. Isto tako, na osnovu pregleda literaturnih podataka o rezultatima hemijskih analiza ruda u kojima je arsenopirit dominantan ili jedna od dominantnih sulfidnih minerala, povišene koncentracije zlata su ustanovljene samo na primeru mineralizacije Drenjaka (Deleon, 1954; Popović, 1992). Iz navedenih razloga, uzorci iz Drenjaka su ispitivani sa naročitom pažnjom u odnosu na način pojavljivanja zlata, zbog čega su i rezultati ovih ispitivanja prikazani u ovom zasebnom potpoglavlju.

U ispitivanim uzorcima Drenjaka zlato je uočeno samo u onim u kojima se javlja produkt oksidacije arsenopirita, odnosno gde je arsenopirit u izvesnoj meri zamenjen skoroditom, pri čemu je uočena i njegova korelacija sa prisustvom Bi minerala (bizmutinit, samorodni bizmut, Bi arsenat). Zlatonosni arsenopirit najpre je posmatran u odbijenoj svetlosti uz korišćenje objektiva sa uvećanjem od 4.3 i 16 puta u vazduhu, zatim sa objektivom koji uvećava 50 puta u ulju, a potom je analiziran SEM-EDS metodom. Ispitivanja su pokazala da se zlato javlja u nepravilnim i neravnomerno raspoređenim zrnima veličine do 20 μm . U uzorku T1-2 zastupljeno je na desetine finih zrna zlata samo u okviru jednog oksidovanog zrna arsenopirita.

U pogledu morfologije i raspodele čestica zlata kao i u odnosu na mineral u kome se zlato nalazi, istraživanja su pokazala da se zlato javlja na tri različita načina (sl. 4.28).

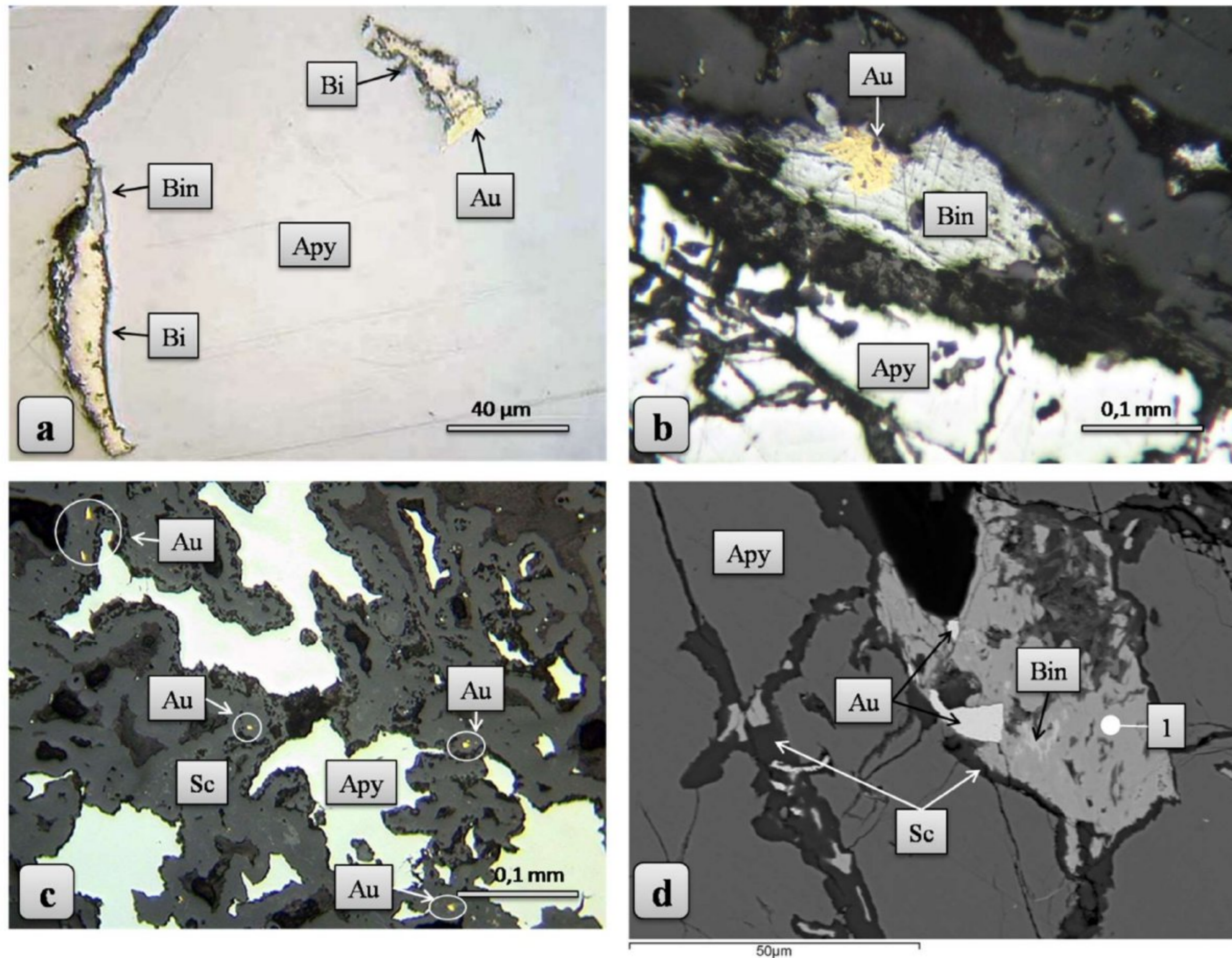
I tip predstavljen je fino-zrnim česticama zlata veličine do 20 μm u arsenopiritu (sl. 4.28 a, 4.29 a-c). Ovaj tip zlata često je u asocijaciji sa samorodnim bizmutom i sporadično sa bizmutinitom. Desetine SEM-EDS analiza ovih zrna zlata pokazalo je uobičajen sadržaj primesa srebra u opsegu od 4-10 mas.% Ag. Na pojedinim mestima uočeno je da zlato (u asocijaciji sa mineralima bizmuta) zapunjava pore i mikropukotine u arsenopiritu, što pouzdano ukazuje na kasniju depoziciju zlata u odnosu na arsenopirit.

II tip zlata koji je prisutan u sličnoj meri kao i prvi (možda čak i dominantniji) čini zlato koje se nalazi u skoroditu i mestimično u arsenatima bizmuta (sl. 4.28 c, 4.29 d-f). Ovaj tip zlata javlja se u vidu reliktnih, fino-dispergovanih čestica veličine od 20 μm i manje ka nanometarskoj skali (TEM analiza pokazala je zastupljenost ovih Au čestica u nm opsegu). U pogledu primesa srebra, većina ovih zlatnih zrna je čista premda, pojedina pokazuju sadržaj Ag u koncentracijama takođe do 10 mas.% Ag. Pritom, nije utvrđena korelacija između veličine Au zrna i sadržaja srebra, kao ni specifična prostorna distribucija zlata u odnosu na sadržaj srebra. Čisto zlato i zlato sa srebrom koegzistiraju u skoroditu (sl. 4.29 e,f). Većina od ovih zrna zlata predstavlja reliktno zlato u skoroditu, zadržano nakon oksidacije arsenopirita. Međutim, pored reliktnog zlata, verovatno je prisustvo i zlata koje se istaložilo istovremeno sa ovim arsenatom, u vidu gelskog zlata. Ovakvom zlatu najverovatnije pripada zlato u Bi-arsenatu (i skoroditu) prikazano na slici 4.29 d.

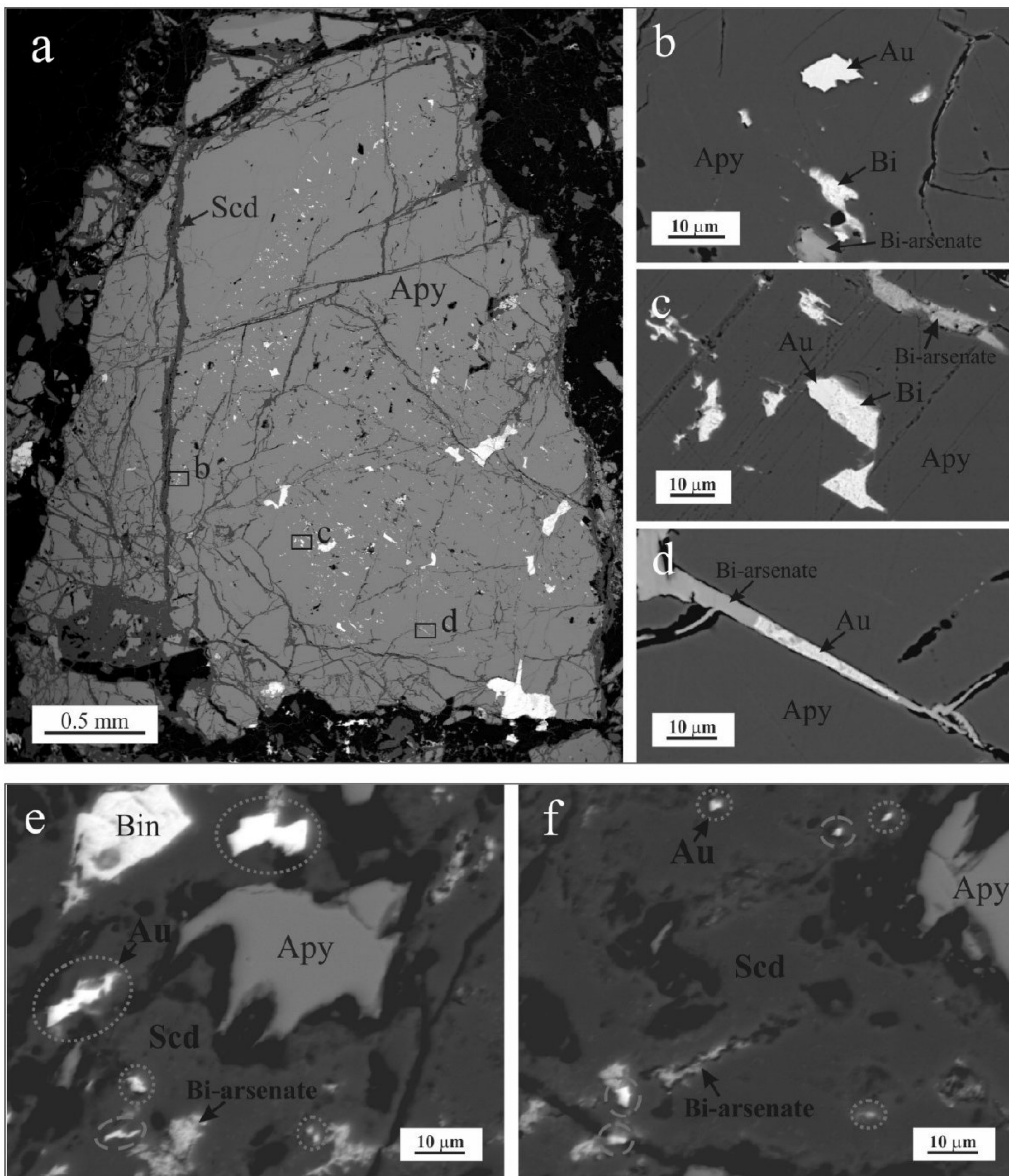
III tip predstavlja zlato koje se javlja u bizmutinitu (sl. 4.28 b). Ovaj tip zlata javlja se veoma retko u mineralizaciji, zapravo, otkriven je samo na jednom mestu. Veličina čestice zlata je nešto veća u odnosu na prethodna dva tipa (iznosi približno 50 μm), a sadrži 4 mas.% Ag.

Osim vidljivih zrna zlata uočenih u optičkom mikroskopu, na SEM-u je zapaženo još mnogo takvih i još finijih zrna. Međutim, bilo je teško razlikovati zlato od bizmuta zbog veoma sličnih BSE koeficijenta ova dva minerala (odnosno metala), zbog čega smo na dodatno pripremljenom poliranom preparatu od uzorka T1-2 primenili metodu nagrizanja površine uzorka arsenopirita sa azotnom kiselinom. Nakon nagrizanja bizmut se rastvorio (nestao), a zlato je preostalo usled čega

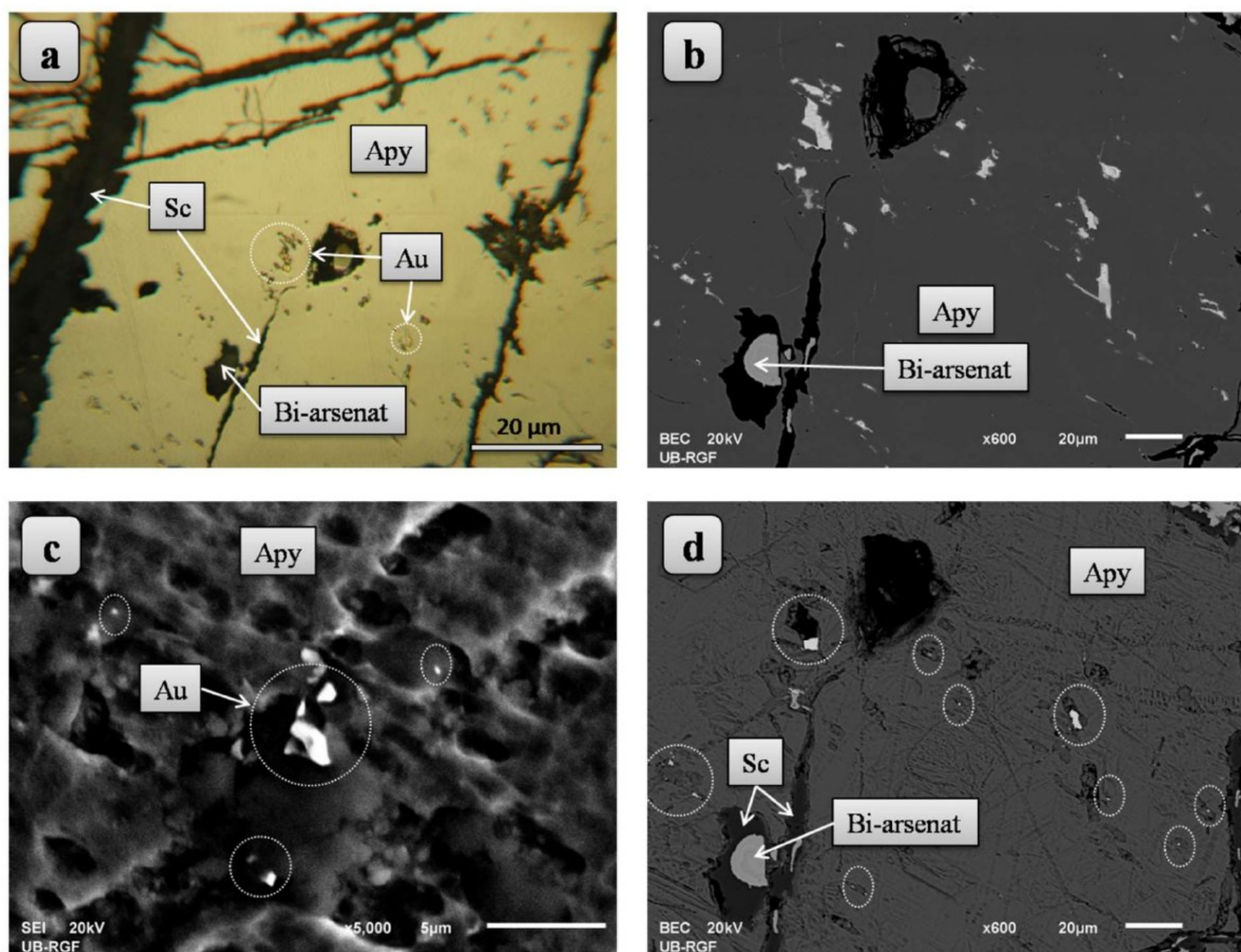
je bilo moguće pratiti njegovu distribuciju i veličinu zrna (sl. 4.30). Ponovljenom analizom nagrizanog zrna arsenopirita na SEM-u utvrđeno je da, osim zlata uočenog na optičkom mikroskopu, ima još mikrometarskog zlata kao i po koja čestica nanometarskog zlata, oko 200 nm veličine, što je i granica detekcije SEM-a na ovako pripremljenom uzorku (sl. 4.30 c,d). Navedeno otkriće uzrokovalo je pretpostavku da bi u tom uzorku moglo biti još i manjih nanometarskih čestica zlata. Zato je taj uzorak podvrgnut daljem TEM ispitivanju.



Slika 4.28. Tri tipa pojavljivanja zlata u mineralizaciji Drenjaka (a-c – odbijena svetlost, vazduh, //N; d – BSE slika); **a)** zlato (Au) u arsenopiritu (Apy), u bliskoj asocijaciji sa samorodnim bizmutom (Bi) i bizmutinitom (Bin) (uzorak T1-5); **b)** zlato u bizmutinitu (Bin) (uzorak T1-7); **c)** zlato u skoroditu (Sc) koji zamenjuje arsenopirit (uzorak T1-2); **d)** zlato u produktima oksidacije bizmutinita (označeno brojem 1).



Slika 4.29. a) Reprezentativno zrno arsenopirita (Apy) koje sadrži na desetine finih zrna Bi-minerala i zlata (bela zrna; Bi-minerali znatno preovlađuju) iz uzorka T1-2. Arsenopirit je zamenjen skoroditom (Scd) duž pukotina. Pravougaonici označeni slovima b-d označavaju detalje prikazane na slikama 4.29 b-d; b) zrno zlata (Au) u arsenopiritu, odvojeno od Bi-minerala – samorodnog bizmuta (Bi) i Bi-arsenata; c) srastanje zlata sa samorodnim bizmutom; d) zlato u Bi-arsenatu koji zapunjava pukotine arsenopirita, zajedno sa skoroditom (potpuno crni delovi usled podešavanja (smanjenja svetline) BSE slike); e, f) brojna zrna zlata (Au) (5 zrna na slici e i 6 na f) u skoroditu (Scd). Zrna zlata su označena krugovima; zrna čistog zlata sa tačkastim krugovima, dok su ona koja sadrže Ag (do nekoliko mas.% Ag) označena isprekidanim linijama. Pojedina od ovih μm zrna su blizu granice rezolucije SEM metode. Na slikama su još prisutni i arsenopirit (Apy), bizmutinit (Bin) i Bi-arsenate. a-f – BSE slike.



Slika 4.30. Efekat nagrivanja arsenopirita azotnom kiselinom (a – odbijena svetlost, vazduh, //N; b-d – BSE slike). **a)** Zlato (Au) (označeno tačkastim krugovima) u arsenopiritu (Apy), skorodit (Sc) i Bi-arsenati duž pukotina u arsenopiritu; **b)** minerali bizmuta srasli sa zrnima zlata u arsenopiritu (slikano pre nagrivanja), Bi-arsenati; **c)** zlato (označeno tačkastim krugovima) u arsenopiritu (nakon nagrivanja). Pojedine čestice Au su na granici detekcije SEM metode; **d)** arsenopirit sa slike (b) nakon nagrivanja. Zapaziti čestice Au u tačkastim krugovima, odsustvo Bi-minerala (osim Bi-arsenata) i skorodit.

4.3.1. Elementi u tragovima u arsenopiritu

Osnovni cilj analize elemenata u tragovima u arsenopiritu - preovlađujućem sulfidu u Drenjaku, kao i manje zastupljenom piritu, je bio da se utvrdi da li zlato pokazuje povišene sadržaje u ovim sulfidima, prvenstveno u arsenopiritu. Sadržaj elemenata u tragovima u arsenopiritu i piritu dat je u tabeli 4.9. Arsenopirit sadrži povišene koncentracije nikla i kobalta o čemu je već bilo reči u prethodnim potpoglavljima. Sa druge strane, pirit ne pokazuje očiglednu hemijsku zonarnost, a arsen je glavni element u tragovima u ovom mineralu sa prilično ujednačenom koncentracijom (osim jedne analize), u opsegu od 0.7-1.0 mas.% As.

Isključujući sadržaje koji sigurno potiču iz inkluzija, koncentracija zlata u arsenopiritu i piritu dostiže svega do 5.2 ppm. Nema očiglednih razlika u sadržaju Au u arsenopiritu iz uzoraka sa i bez prisutnih zrna zlata. Takođe, nije utvrđena moguća korelacija Au-Bi u arsenopiritu, osim u slučaju prethodno navedenih sadržaja iz potpovršinskih i/ili submikroskopskih inkluzija. Sadržaj bizmuta u arsenopiritu se kreće od 0.3 do 92.9 ppm, dok su znatno povišene vrednosti u korelaciji sa inkluzijama koje sadrže ovaj metal. Sadržaj Bi u piritu ne prelazi 0.52 ppm, mada je ovaj mineral analiziran sa manjim brojem analiza. Treba još napomenuti da su koncentracije srebra (≤ 0.47 ppm) u arsenopiritu i piritu mnogo niže od sadržaja zlata (≤ 5.2 ppm).

Tabela 4.9. LA-ICP-MS podaci o elementima u tragovima za glavne sulfide arsenopirit (Apy) i pirit (Py) iz Drenjaka (u ppm). Arsenopirit je analiziran u četiri uzorka; dva uzorka u kojima je nađeno zlato (T1-2 i T1-5) i druga dva bez prisustva zlata (T1-1 i T1-3). Sadržaj elemenata koji najverovatnije potiču od finih inkluzija označen je znakom „*“ i isključen je iz izračunavanja srednje vrednosti.

	Mn	Co	Ni	Cu	Ge	Se	Ag	In	Sb	Te	Au	Bi	As
T1-1 (Apy)													
1	1.9	620.0	12.5	2.4	2.2	10.3	0.10	3.3	57.0	35.9	3.3	9.6	
2	1.5	337.2	471.0	2.2	2.2	5.8	0.16	3.3	42.6	7.7	2.7	12.3	
3	1.4	622.0	42.9	2.1	1.9	7.0	0.06	3.5	46.7	22.6	5.2	2.1	
4	1.6	435.9	797.1	2.6	2.1	6.9	0.07	3.4	49.6	12.8	2.8	4.7	
5	1.5	2906.4	308.8	1.9	2.1	5.5	0.07	3.6	45.7	4.2	1.7	8.4	
6	1.7	711.7	263.0	1.5	2.2	5.9	0.05	3.5	50.0	5.1	2.3	4.5	
7	1.5	22785.6	3101.5	2.1	3.0	60.8	0.15	3.8	76.8	36.9	1.4	92.9	
sred. vr.	1.6	4059.9	713.8	2.1	2.3	14.6	0.09	3.5	52.6	17.9	2.8	19.2	
T1-2 (Apy)													
1	1.4	109.3	6.8	1.3	1.8	9.1	0.06	3.1	204.8	20.5	0.50	4.9	
2	1.2	98.5	13.9	1.8	1.9	16.9	0.06	3.1	467.0	31.8	0.13	8.49	
3	1.6	63.8	2.7	1.0	2.0	14.7	6.26*	3.2	313.0	15.7	52.0*	6585.9*	
4	1.4	39.8	3.4	0.7	1.9	13.7	0.11*	2.9	273.3	2.8	0.86*	636.3*	
5	1.3	90.3	27.6	0.6	1.9	11.1	0.07	2.9	259.9	4.8	0.27	88.1	
6	1.4	109.0	10.6	1.3	1.9	13.4	0.05	2.8	253.2	10.8	0.13	24.0	
7	1.2	136.5	505.3	2.7	2.0	12.9	bdl	3.6	259.1	33.3	0.31	3.3	
8	1.1	160.5	35.6	0.9	2.1	11.4	0.06	3.6	243.7	14.0	0.26	10.9	
9	1.2	94.1	9.9	1.8	1.9	12.2	0.03	3.6	270.0	4.1	0.30	7.1	
sred. vr.	1.3	100.2	68.4	1.3	1.9	12.8		3.2	282.7	15.3	0.27	20.9	
T1-2 (Py)													
1	2.0	0.2	432.3	1.5	1.3	4.9	bdl	0.10	bdl	bdl	2.8	0.52	9545.5
2	1.9	7.8	8.8	2.1	1.5	3.7	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.12	258.2
3	2.0	0.1	31.5	1.5	1.6	6.5	bdl	0.10	bdl	bdl	1.2	0.10	9855.8
4	1.9	0.1	93.6	1.7	1.6	6.3	bdl	0.10	bdl	bdl	1.9	0.26	9733.6
5	2.0	0.1	3.9	1.2	1.5	5.0	bdl	0.05	bdl	bdl	0.2	0.04	6817.9
sred. vr.	2.0	1.7	114.0	1.6	1.5	5.3						0.21	7242.2
T1-3 (Apy)													
1	5.1	102.0	61.7	8.3	2.6	10.7	bdl	3.1	62.3	0.7	0.63	3.8	
2	2.3	3582.9	1754.6	3.2	2.1	13.5	bdl	3.5	200.9	45.8	bdl	2.5	
3	2.9	921.1	904.8	6.4	2.0	11.4	bdl	3.5	61.9	4.0	bdl	13.1	
4	2.5	788.2	786.6	7.0	2.5	12.3	bdl	3.5	65.5	6.2	bdl	1.1	
5	3.4	1391.1	471.0	5.4	2.3	11.4	bdl	3.4	134.3	9.8	0.25	3.5	
6	2.2	59.8	10.0	4.9	2.4	10.3	bdl	3.3	172.2	1.0	bdl	0.3	
7	3.3	754.4	85.7	3.1	2.6	16.6	bdl	3.4	140.7	17.1	bdl	0.8	
sred. vr.	3.1	1085.6	582.1	5.5	2.4	12.3		3.4	119.7	12.1		3.6	
T1-5 (Apy)													
1	1.3	7221.0	309.5	0.9	2.2	67.5	bdl	3.4	101.7	72.4	0.20	5.8	
2	1.5	2080.9	591.8	16.4	2.1	18.7	0.17	3.3	48.0	13.1	1.98	16.1	
3	2.0	2445.5	195.7	2.7	2.6	46.0	bdl	3.3	88.3	51.3	0.14	5.4	
4	1.4	965.5	176.2	2.4	2.7	41.6	bdl	3.5	163.0	53.5	0.27	4.8	
5	1.9	5375.0	205.5	1.1	2.2	31.3	bdl	3.4	237.9	24.9	0.09	3.4	
6	1.3	911.2	80.4	1.1	2.7	29.8	0.76*	3.4	45.0	95.1	183.7*	2771.6*	
7	1.9	1282.9	37.9	4.3	1.9	8.5	0.47	3.4	68.4	6.3	2.64	24.9	
sred. vr.	1.6	2897.5	228.1	4.1	2.3	34.8		3.4	107.5	45.2	0.89	10.1	
dl	1.0	0.05	2.2	0.50	0.40	3.6	0.03	0.04	0.12	0.10	0.20	0.04	133

bdl – ispod granice detekcije (*below detection limit*); dl – granica detekcije (*detection limit*);
prazno polje – glavni element u mineralu

Dalji sadržaj elemenata u tragovima u arsenopiritu je prilično homogen: Sb je prisutan u koncentracijama uglavnom od nekoliko stotina ppm, sadržaji Se i Te fluktuiraju uglavnom u rasponu od desetina ppm, dok Mn, Cu, Ge i In pokazuju prilično ujednačene sadržaje u opseg od 1-10 ppm. Uočene su slabe negativne Sb-Cu i pozitivne Co-Ni korelacije.

Upoređujući sadržaj elemenata u tragovima koegzistirajućih arsenopirita i pirita iz uzorka T1-2, prvo se uočava preferencijalno obogaćenje Co i Sb u arsenopiritu. Dobro je poznato da arsenopirit lako uključuje ova dva elementa, formirajući čvrste rastvore prema glaukodotu (Co,Fe)AsS i gudmonditu FeSbS. Međutim, može se primetiti da nekoliko drugih elemenata u tragovima kao što su Se, Te, In i Bi takođe preferiraju strukturu arsenopirita.

Elementi u tragovima u sporadičnim do manjim sulfidima - bizmutinitu i tetraedritu, analizirani su samo sa po dve LA-ICP-MS analize. Bizmutinit iz uzorka T1-1 pokazao je sadržaj zlata od 1.8 i 5 ppm i povišen sadržaj srebra od 3-16 ppm u poređenju sa glavnim sulfidima. Koncentracija zlata i bizmuta u tetraedritu iz uzorka T1-2 je čak ispod 0.2 ppm Au i svega 33 ppm Bi. Sadržaj srebra u tetraedritu do 995 ppm nije iznenađujući, imajući u vidu da je ovaj mineral često obogaćen srebrom čak i u opsegu mas.%.

4.3.2. Transmisiona elektronska mikroskopija arsenopirita i skorodita

Zlato u arsenopiritu, a posebno u skoroditu, javlja se u vrlo finim zrnima koja su često blizu, verovatno i ispod granice rezolucije polarizacionog mikroskopa i SEM-a. S obzirom da su takve mikrometarske do sub-mikrometarske čestice zlata detektovane na SEM-u, pristupili smo daljim TEM analizama radi determinacije mogućeg prisustva nanometarskog zlata, kao jednog od dva načina pojavljivanja "nevidljivog (*invisible*)" zlata u arsenopiritu (videti potpoglavlje 2.1.3). Drugi način pojavljivanja nevidljivog zlata u ovom mineralu predstavlja zlato vezano u njegovoj strukturi. Međutim, rezultati LA-ICP-MS analize pokazali su da arsenopirit ne sadrži povišene sadržaje zlata kao elementa u tragovima, što je prikazano u prethodnom potpoglavlju.

Uprkos značajnim izazovima u pripremi preparata, odlučili smo se za tehnike TEM-a zato što omogućavaju direktno i detaljno pregledanje slika submikronskih čestica, kao i in-situ determinaciju kristalne strukture korišćenjem elektronske difrakcije na selektovanom području (SAED) i kvalitativno određivanje glavne distribucije elemenata uz pomoć EDS-a (*energy dispersive X-ray spectrometry*). TEM ispitivanje primenjeno je na jednom reprezentativnom delimično oksidovanom zrnju arsenopirita koje sadrži zlato (prikazano na sl. 4.29).

Opservacijom na TEM-u uočeno je da arsenopirit ispoljava svojstva krupnih monokristalnih domena. Hemijski sastav analiziran EDS tačkastom analizom odgovara stehiometrijskom sastavu FeAsS. Arsenopirit obiluje mikropukotinama i prslinama, a neke od njih su zapunjene polikristalnim μm - do nm - česticama zlata. Daljom analizom, zlato je detektovano i u produktu oksidacije arsenopirita - skoroditu.

Zlato u arsenopiritu.

Nanometarske čestice zlata u arsenopiritu nalaze se uglavnom duž mikropukotina i prslina. Sačinjene su od nanokristalita veličine 20-30 nm (sl. 4.31 c,d) koji obrazuju klastere širine približno 100 nm, a dužine nešto preko 200 nm. Pažljivijim pregledom ustanovljeno je da ovi klasteri zlata nisu u potpunosti gusti, već se uočava nekoliko šupljina između kristalita. Pojedinačni nanokristaliti zlata su nasumično orijentisani. Većina njih pokazuje karakteristične $\Sigma 3$ -tip blizne lamele (spinelnski tip bližnjnja). Kontakt između nanokristalita zlata i arsenopirita u

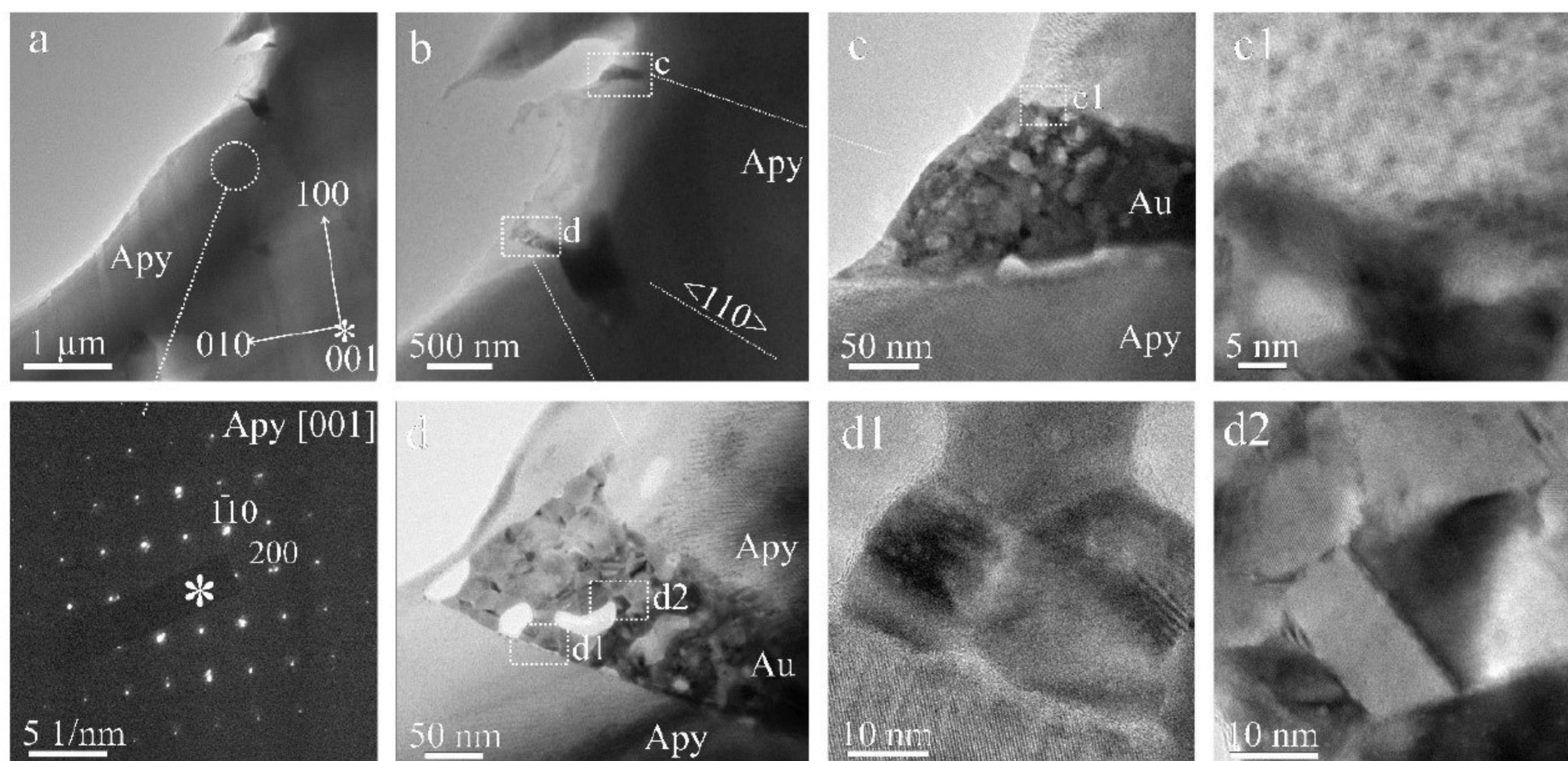
kome se nalaze je oštar, bez ikakvih međufaza i arsenata na međufaznoj granici. Na osnovu promatranih detalja može se pretpostaviti da je ovo zlato deponovano nakon mehaničkih fraktura arsenopirita a pre nego što su se odigrali procesi oksidacije. Ovo “nevidljivo”, odnosno nanometarsko zlato, potvrđeno je elektronskom difrakcijom i ispitano TEM-EDS-om. Zlato koje je strukturno vezano u kristalnoj rešetci arsenopirita nije uočeno (ili je prisutno u koncentracijama koje su ispod granice detekcije TEM-a).

Zlato u skoroditu

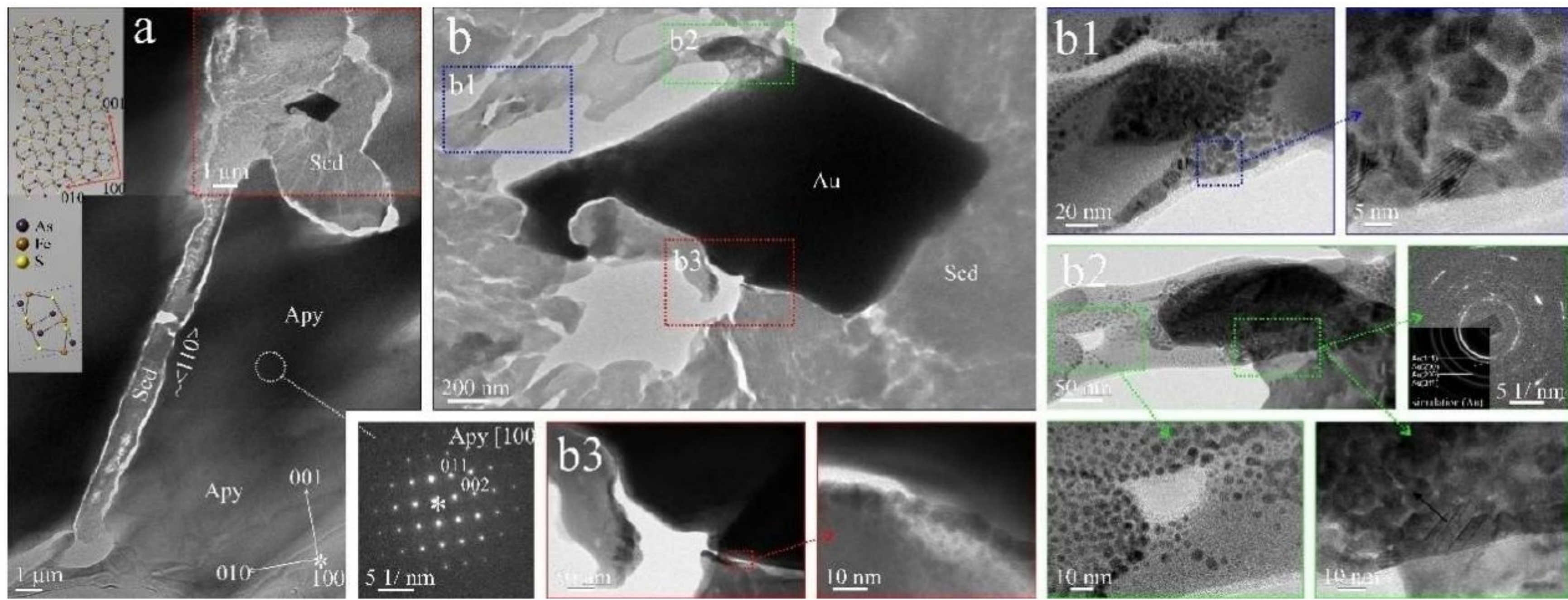
Oksidovani deo proučavanog zrna arsenopirita predstavljen je skoroditom koji ispunjava pukotine u kristalu arsenopirita (koje približno prate ravni $\langle 110 \rangle$). Ove pukotine povezuju veće šupljine nepravilnog oblika, takođe ispunjene polikristalnim skoroditom (sl. 4.32 a). Kontakt između arsenopirita i skorodita je oštar, bez uočljive prelazne zone izazvane međuoksidacijom. Na ovakvim mestima, u skoroditu su sporadično zastupljena reliktna mikrometarska zrna zlata nepravilnog oblika (sl. 4.32 b). U blizini ovih zrna otkriveno je dosta nanočestica zlata čija veličina varira u opsegu od 3-15 nm. Pomenute nanočestice su zaobljene, nasumično orijentisane i jasno razdvojene. Lokalno su grupisane u nanoklastere zlata veličine do 100 nm. U nekim delovima ovih klastera, moguće je posmatrati postepeni prelaz prethodno opisanih nanokristalita reliktnog zlata u nanočestice zlata formirane istovremeno sa skoroditom (sl. 4.32 b2, označeno crnom strelicom). Osim ovog, analizirano je još nekoliko drugih regiona u skoroditu, udaljenih od reliktnog zrna zlata. U njima nanočestice zlata nisu detektovane.

Morfologija nanometarskog zlata u arsenopiritu i skoroditu

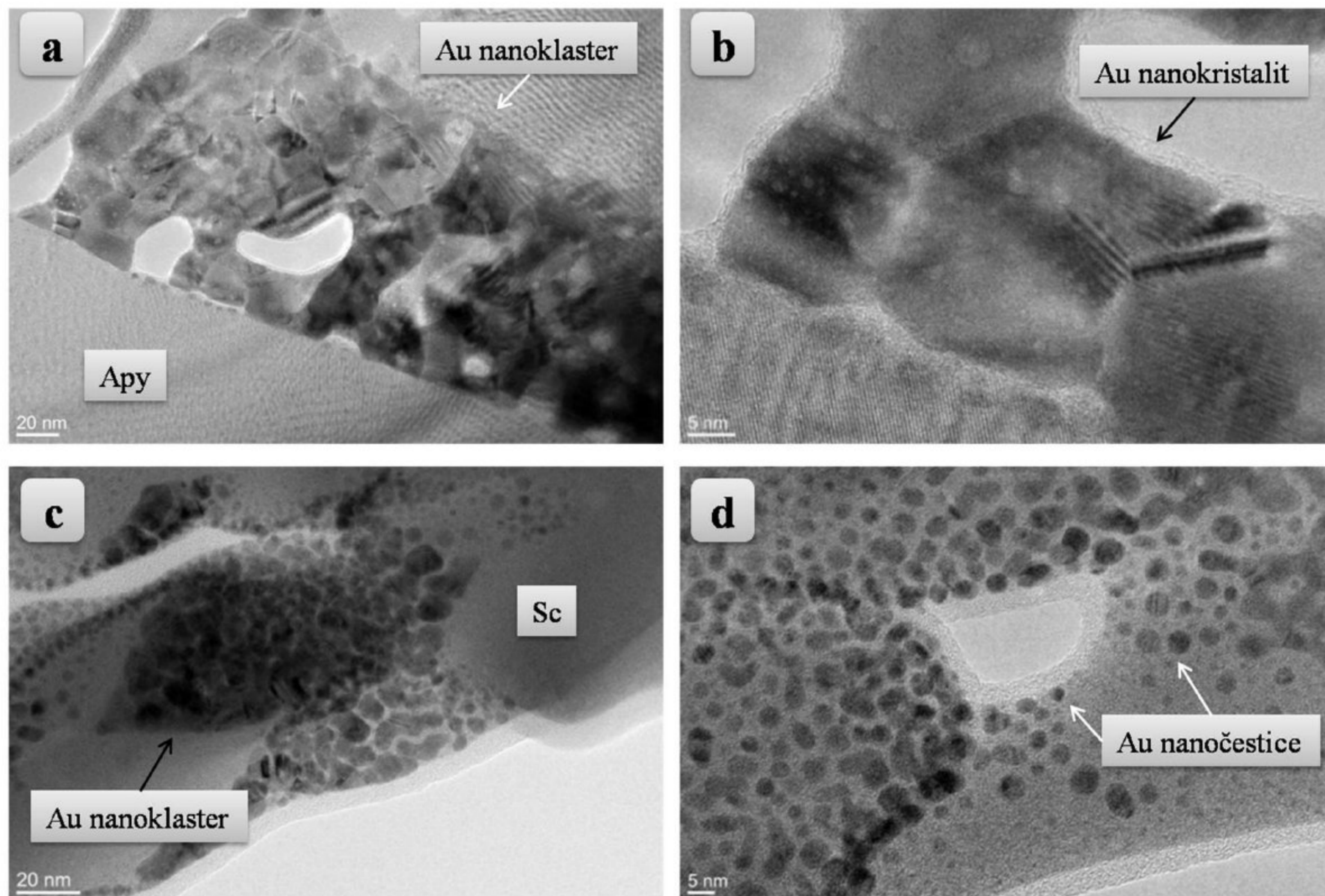
Morfologija nanočestica zlata u arsenopiritu predstavljena je pravilnim kristalnim formama (heksagonalne, kvadratne, oktaedarske), dok su čestice nm zlata u skoroditu sfernog oblika. Što se tiče samih nano-klastera, klasteri u arsenopiritu (sl. 4.32 a,b) su manje-više pravilnog, izduženog i usmerenog oblika, a javljaju se u produžetku (kao nastavak) mikrometarskog zrna zlata, čiji je oblik uslovljen pružanjem duž prslina i pukotina u arsenopiritu. S druge strane, klasteri u skoroditu su heterogeno dispergovani oko mikrometarskog zrna zlata (sl. 4.33 c,d).



Slika 4.31. a) Pregledna TEM mikrofotografija velikog arsenopiritskog (Apy) kristala sa slike 4.29 a, sa odgovarajućom SAED slikom; b) označene mikropukotine zapunjene zlatom (Au); c, d) uvećanje zona obogaćenih zlatom (označenih na b); d1, d2) polikristalno zlato sastavljeno je od nanokristalita i formira oštar kontakt sa arsenopiritom u kome se nalazi.



Slika 4.32. a) Pregledna TEM mikrofotografija velikog arsenopiritskog (Apy) kristala sa slike 4.29 a, sa pukotinom i šupljinom zapunjenim skoroditom (Scd). SAED analiza urađena je na označenom mestu arsenopiritskog monokristala; b) reliktno zrno zlata (Au) u skoroditu, sa markiranim regionima za detaljniju analizu; b1) nanočestice zlata veličine 3-15 nm, lokalno grupisane u nanoklastere do 100 nm; b2,3) nanočestice zlata na rubovima reliktnog zrna Au. Crna strelica na uvećanom detalju sa b2 prikazana u donjem desnom uglu, označava prelaz od Au nanokristalita u Au nanočestice.



Slika 4.33. Pregled TEM mikrofotografija – razlika u distribuciji nanometarskog zlata (Au) u arsenopiritu (Apy) i skoroditu (Sc): a) klaster Au nanokristalita u arsenopiritu (Apy); b) forma Au nanokristalita u arsenopiritu; c) klaster nanočestica Au u skoroditu; d) forma Au nanočestica u skoroditu.

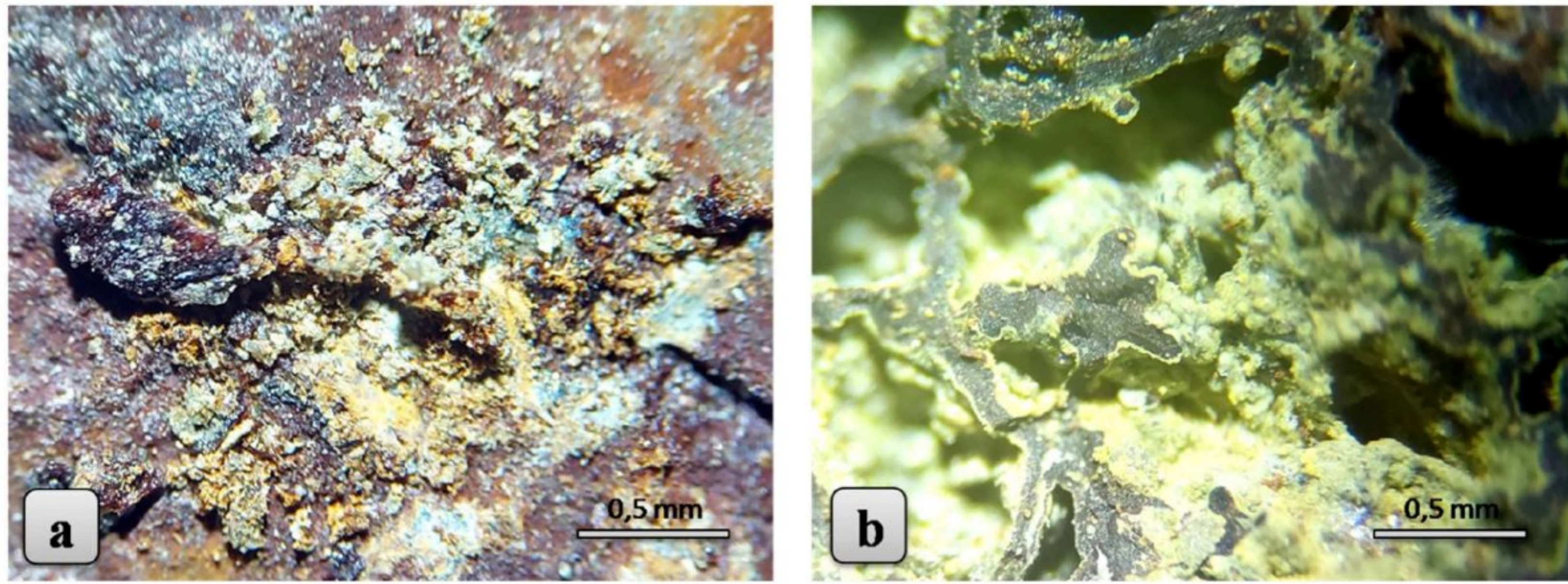
4.4. Produkti oksidacije arsenopirita

Tokom ispitivanja uzoraka odabranih za ovu disertaciju na optičkom mikroskopu u odbijenoj svetlosti, a u kombinaciji sa SEM-EDS metodom, pored sulfidnih faza utvrđeno je i postojanje sekundarnih minerala predstavljenih produktima alteracije arsenopirita, sa kojima se u asocijaciji javljaju i sekundarni minerali nastali oksidacijom drugih sulfida. Utvrđeno je da su ovi produkti oksidacije u značajnijoj meri zastupljeni u ležištu Sastavci i na lokalitetima Gokčanice – Drenjak i Rujak, dok su na ostalim ispitivanim lokalitetima ovi sekundarni minerali neznatno prisutni samo u vidu mikroskopskih pojava. S obzirom na saznanje da arsen biva otpušten u procesima oksidacije i njegovog potencijalnog štetnog dejstva po životnu sredinu, urađena je detaljna determinacija produkata oksidacije arsenopirita. Drugi razlog za determinisanje ovih faza bio je prikupljanje podataka radi razjašnjenja veze između produkata oksidacije i prirode pojavljivanja i distribucije zlata u skoroditu na primeru lokaliteta Drenjak.

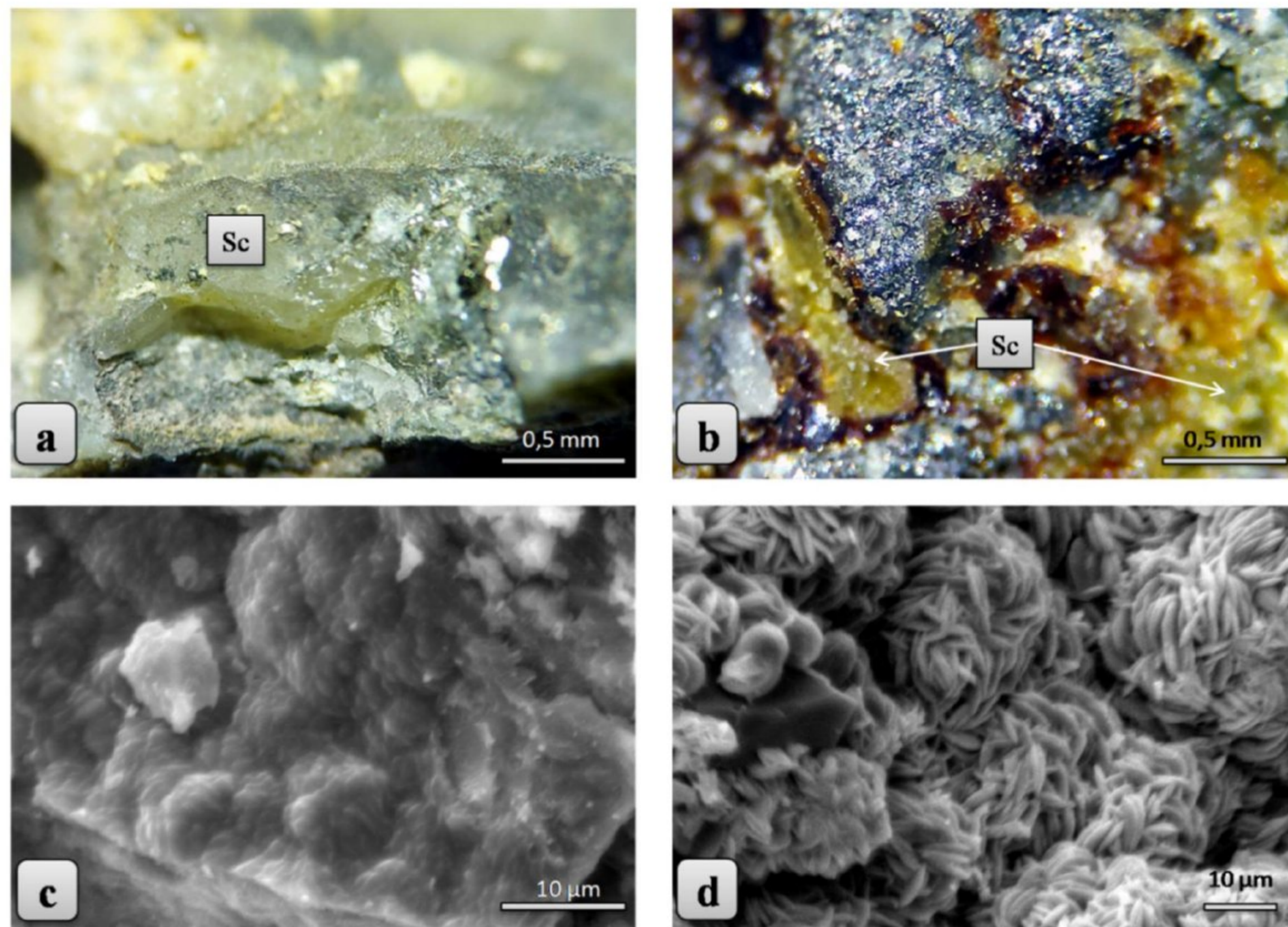
Determinacija alteracionih produkata vršena je SEM-EDS metodom, za koju su korišćeni polirani preparati, kao i nepolirana zrna arsenopirita i skrama izdvojenih pod stereomikroskopom. Jedan reprezentativni uzorak (T1-2) sa lokaliteta Drenjak, u kome su uočene najveće koncentracije zlata u arsenopiritu i skoroditu, ispitan je na TEM-u kao i XRPD metodom. U delu koji sledi biće prikazani rezultati SEM-EDS i XRPD ispitivanja, a podaci prikupljeni na TEM-u predstavljeni su u okviru poglavlja br. 4.3.1.

U predelu **Gokčance**, u pogledu ispitivanja alteracionih produkata arsenopirita razmatrana su dva lokaliteta: Rujak i Drenjak. U rudnoj mineralizaciji Rujaka dominantni sekundarni minerali, produkti oksidacije arsenopirita, su skorodit ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) i farmakosiderit ($\text{KFe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \times 6-7(\text{H}_2\text{O})$), dok je u Drenjaku zastupljen samo skorodit. Ispitivanjem uzoraka iz Rujaka pod stereomikroskopom, pokazalo se da je skorodit, zajedno sa Fe- i Fe-As-sulfatima i farmakosideritom, zastupljen u vidu skrama na površini uzoraka (sl. 4.34), dok su mikroskopska ispitivanja poliranih odsečaka stena potvrdila prisustvo skorodita i farmakosiderita i u samoj rudi. U mineralizaciji Drenjaka, samo je skorodit prisutan u pojedinim uzorcima, kako pod stereomikroskopom (sl. 4.35 a,b) tako i mikroskopskim ispitivanjima poliranih preparata (slike se nalaze u daljem tekstu).

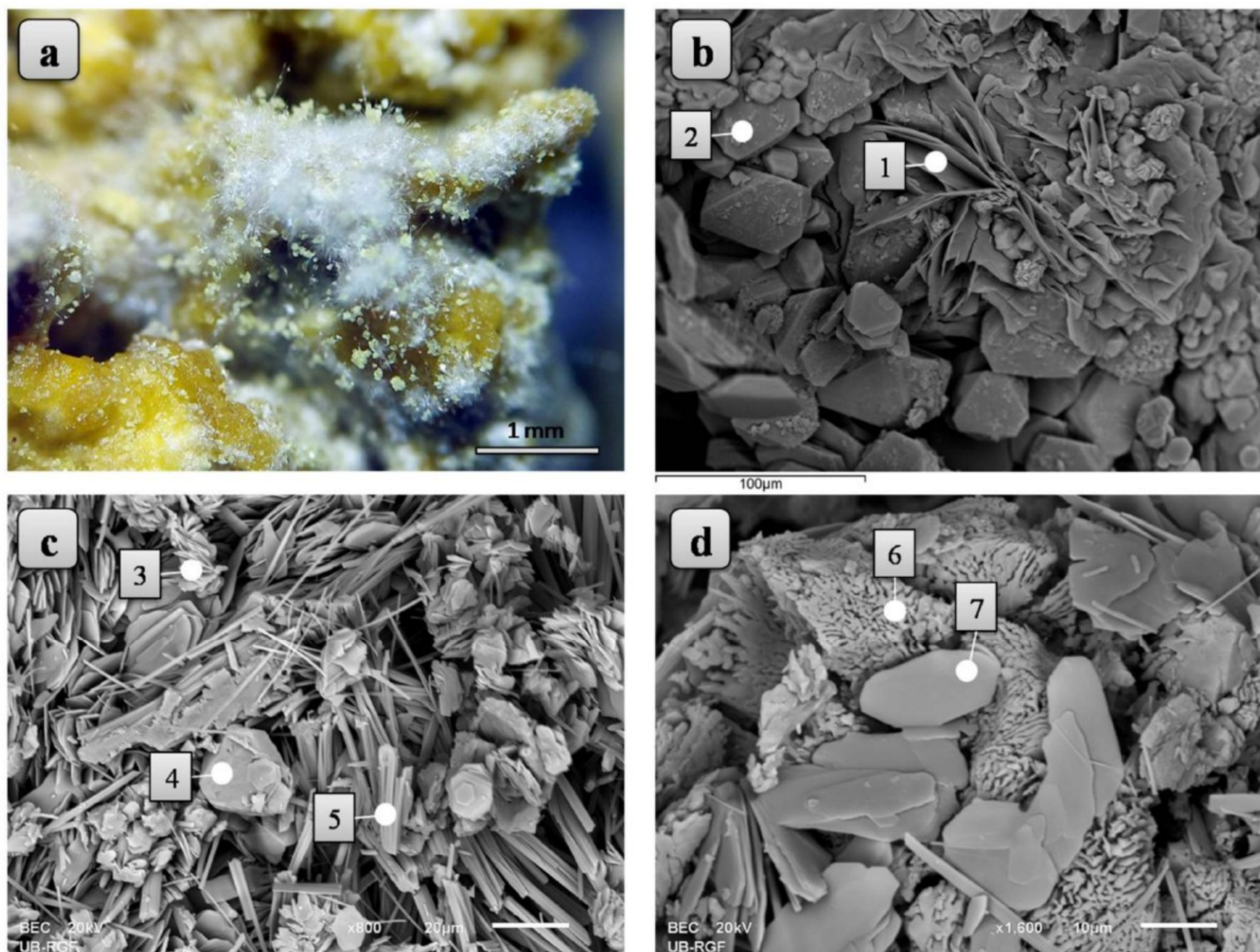
Skorodit koji se javlja u uzorcima sa lokaliteta Rujak, makroskopski je pretežno žute do narandžastožute boje i u obliku je bubrežastih i pločastih agregata, dok je u uzorcima iz Drenjaka zastupljen u beloj boji sa zelenkastom nijansom, a javlja se u vidu praškastih, bubrežastih i pločastih agregata. Morfologija skorodita ispitana je i metodom SEM-a. Rezultati ovih ispitivanja otkrivaju da kriptokristalasti agregati skorodita na mikrometerskoj skali pokazuju karakteristične forme nalik bubrežastim (sl. 4.35 c) do pločastim (sl. 4.35 d). SEM-EDS ispitivanja Fe- i Fe-As-sulfata izdvojenih sa površine uzoraka iz Rujaka pokazuju da se, uz skorodit i farmakosiderit, javlja matriks sačinjen od minerala koji bi prema morfologiji i semikvantitativnoj hemijskoj analizi mogli odgovarati sledećim: halotrihit $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, slavikit $(\text{H}_3\text{O}^+)_3\text{Mg}_6\text{Fe}_{15}(\text{SO}_4)_{21}(\text{OH})_{18} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$, kopiapit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ i aluminokopiapit $\text{Al}_{2/3}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (GKČ2017/01) (sl. 4.36); jarožit $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, toelit $\text{Fe}^{3+}_6(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bukovskit $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (GKČ2017/03); jarožit (GKČ2017/04).



Slika 4.34. Morfologija produkata oksidacije (determinisani SEM-EDS metodom) uzoraka iz Rujaka (a,b – stereomikroskop). **a)** Matriks u vidu skrama sačinjen od skorodita, jarožita, toelita i bukovskita (uzorak GKČ2017/03); **b)** matriks sačinjen od skorodita, farmakosiderita i jarožita sa uzorka GKČ2017/04.



Slika 4.35. Morfologija skorodita izdvojenog sa površine uzoraka iz Drenjaka (a,b – stereomikroskop; c,d – SE slike). **a)** Skorodit (Sc) (uzorak T1-2); **b)** skorodit (uzorak T1-22); **c)** SEM fotografija bubrežastih agregata skorodita iz uzorka T1-2; **c,d)** skorodit iz uzorka T1-2, na mikrometarskoj skali pokazuje karakteristične forme nalik bubrežastim do pločastim.

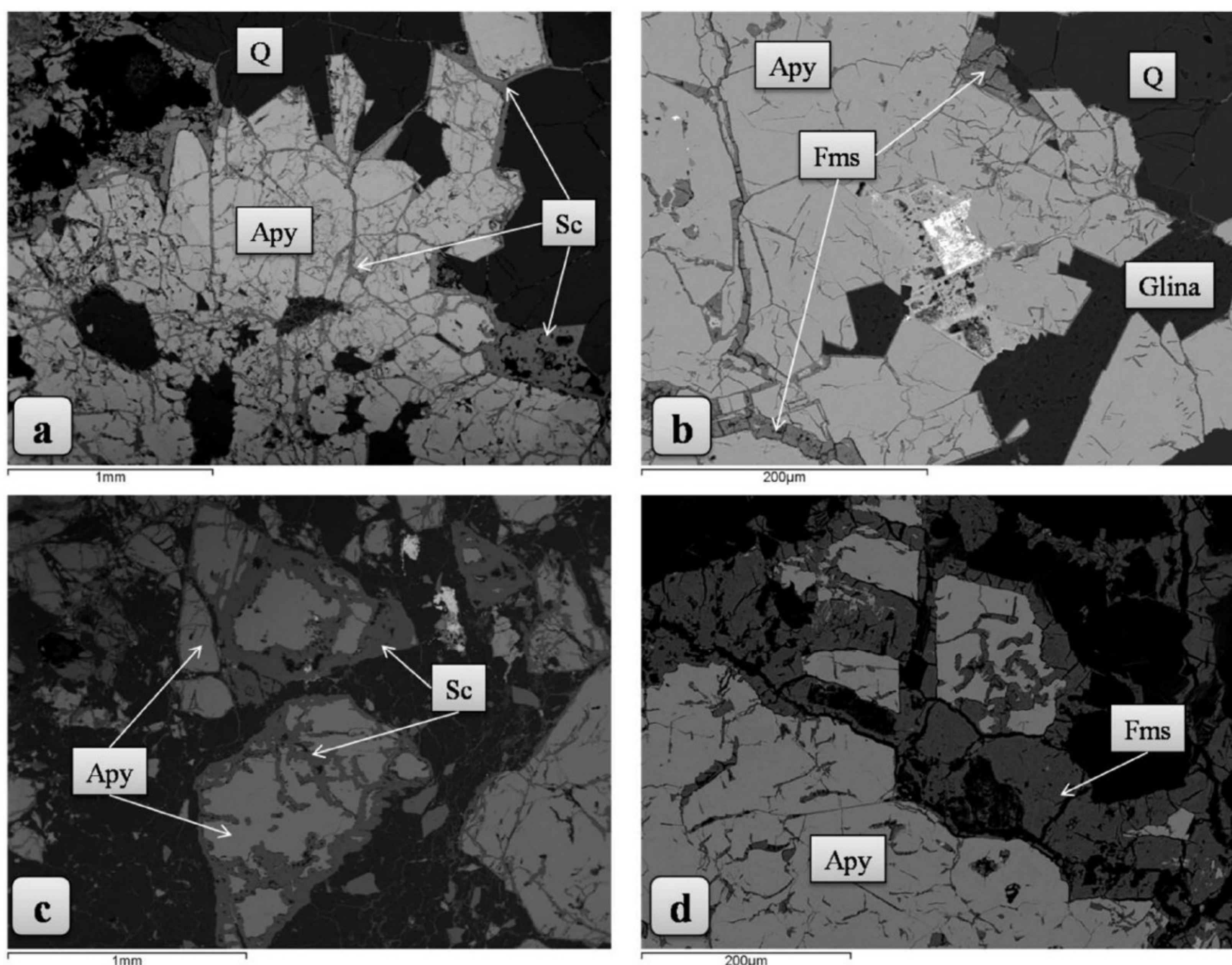


Slika 4.36. Morfologija mogućih Fe- i Fe-As-sulfata (uzorak GKČ2017/01): **a)** skrama sa površine uzorka (stereomikroskop); **b-d)** sekundarne mineralne faze Fe-sulfata različitog sastava. 1: Fe-Al-S-O, 2: Fe-Mg-S-O, 3: Fe-S-O-(Mg,As), 4: Fe-S-O-(Al,Mg), 5: Fe-Al-S-O-(As), 6: Fe-S-O-(Mg,Cu), 7: Fe-S-O-(Mg,Cu) (SE slike faza čija je EDS analiza prikazana u tabeli 4.10.

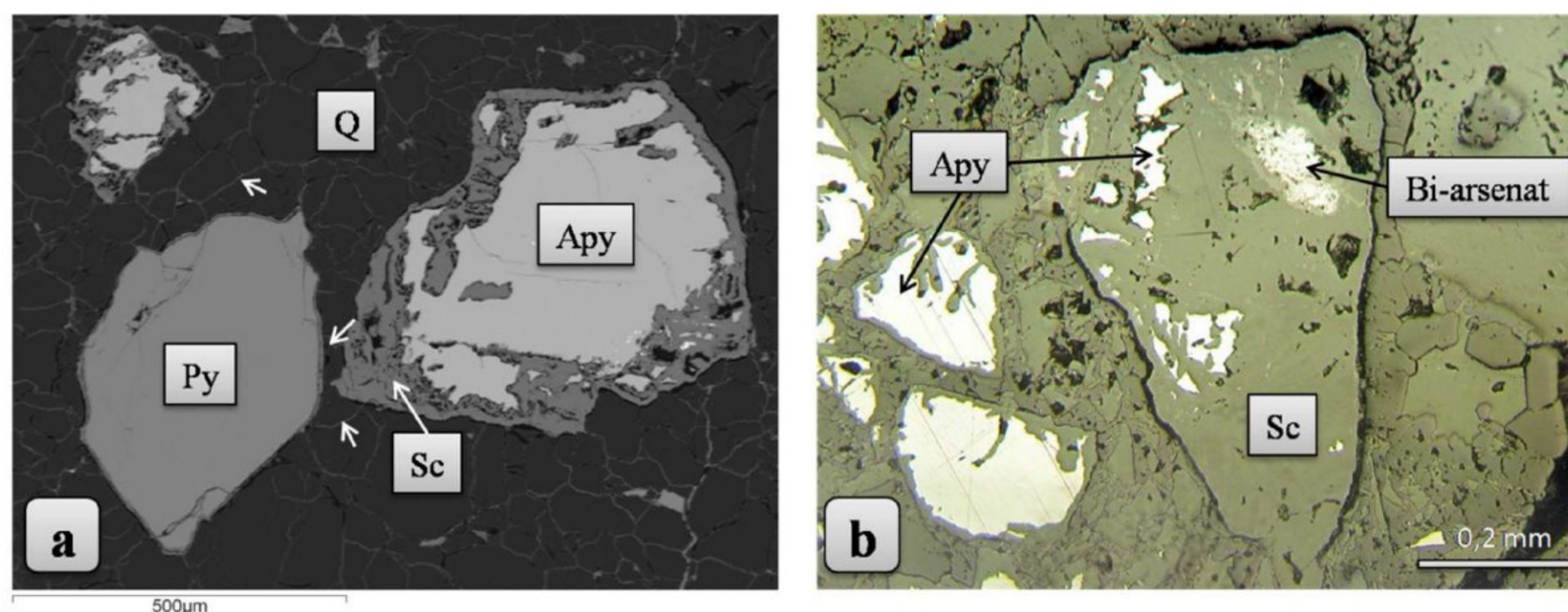
Tabela 4.10. Semi-kvantitativna SEM-EDS analiza Fe-sulfata iz uzorka GKČ2017/01 (u mas.%). Pozicije tačkastih analiza prikazane su na slici 4.36.

Analiza	O	Mg	Al	S	Cu	Fe	As	Total
1	41.0		7.4	27.2		24.4		100.0
2	63.8	3.6		16.7		15.9		100.0
3	62.3	1.9		15.8		19.4	0.6	100.0
4	52.8	2.5	2.2	19.3		23.2		100.0
5	63.9		4.7	18.7		12.0	0.7	100.0
6	49.2	1.3		18.7	1.3	29.5		100.0
7	48.4	1.4		19.0	1.4	29.8		100.0

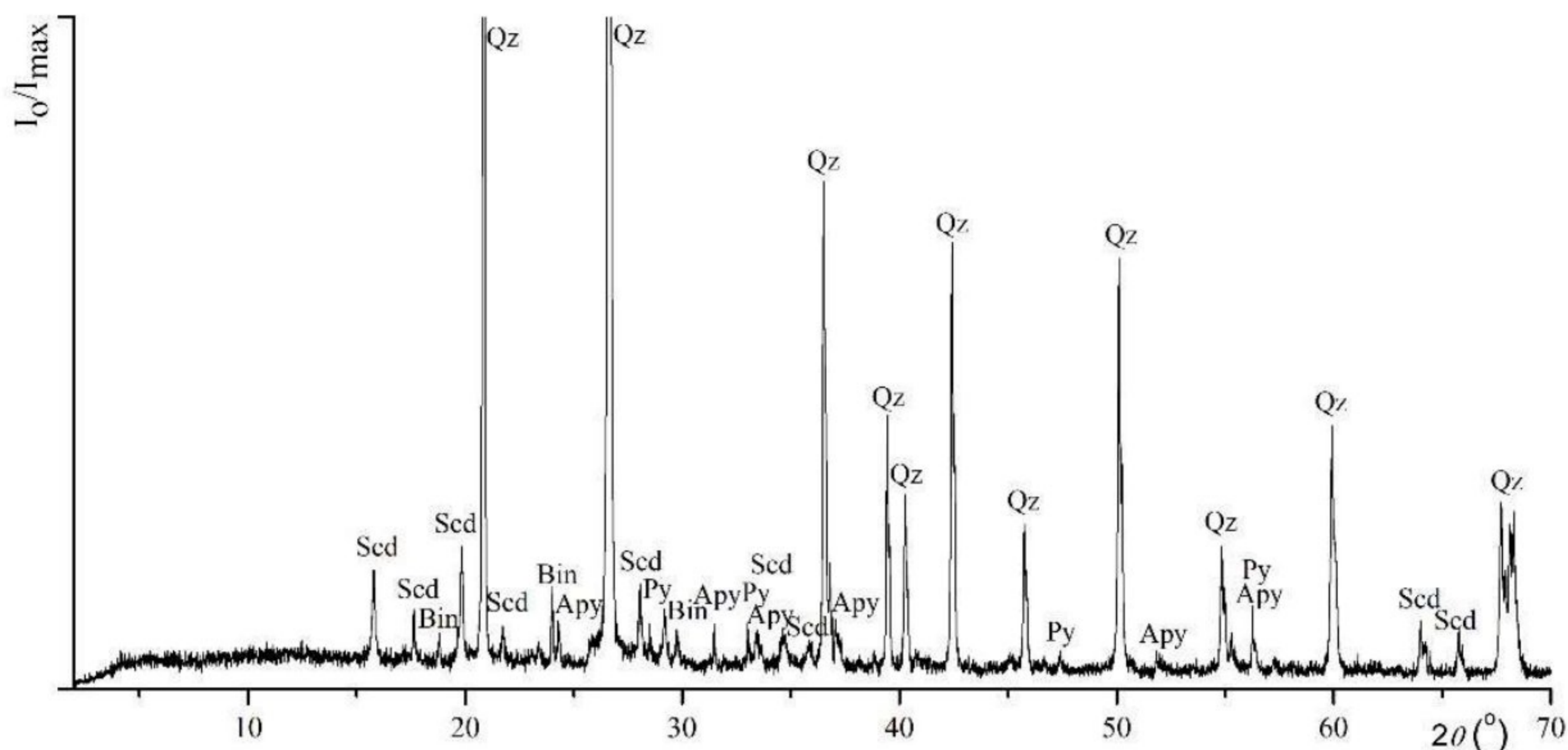
Opservacijom pod rudnim mikroskopom i na SEM-u utvrđeno je da su skorodit i farmakosiderit neravnomerno zastupljeni i da se najčešće javljaju u vidu kriptokristalastih agregata koji cementuju arsenopirit duž rubova zrna i zamenjuju ga duž prslina i pukotina u samom zrnju (sl. 4.37). Skorodit je u Drenjaku prisutan i u jalovini gde cementuje kvarc i pirit (sl. 4.38 a). Često formira fine kore (pokorice) debljine manje od 0.5 mm. U T1-2 uzorku mahom zauzima formu arsenopirita koji je skoro u celosti zamenjen skoroditom, sa prisutnim reliktima arsenopirita u njemu (sl. 4.38 b).



Slika 4.37. Pojava arsenopiritskih produkata oksidacije u uzorcima iz Rujaka i Drenjaka (BSE slike): **a)** skorodit (Sc), arsenopirit (Apy), kvarc (Q) (GKČ2017/03); **b)** farmakosiderit (Fms), arsenopirit, kvarc i glina (GKČ2017/04); **c)** zamenjivanje arsenopirita skoroditom (T1-2, jedini iz Drenjaka); **d)** farmakosiderit i arsenopirit (GKČ2017/04).



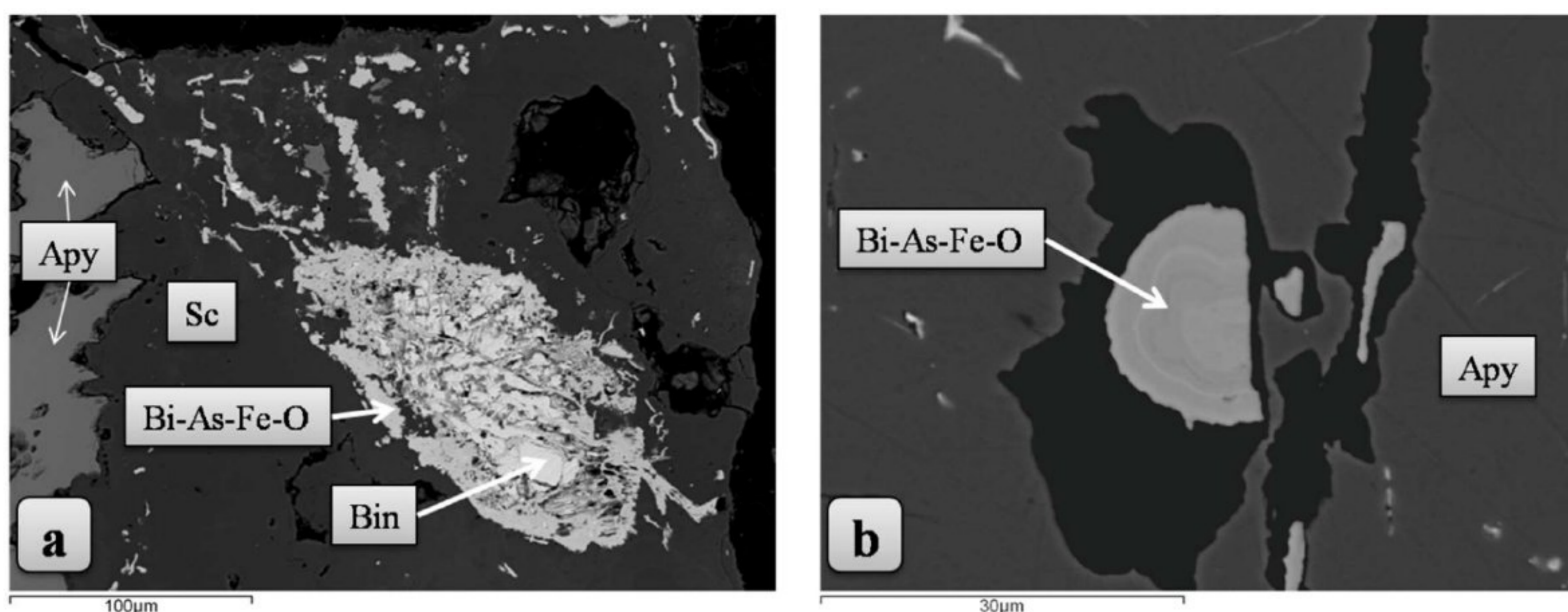
Slika 4.38. Pojave skorodita u uzorku T1-2 iz Drenjaka (a – BSE slika; b – odbijena svetlost, vazduh, //N). **a)** Skorodit (Sc) koji zamenjuje arsenopirit (Apy), takođe cementuje kvarc (Q) po pukotinama i pirit (Py) po obodu zrna; **b)** relikti arsenopirita u skoroditu koji sadrži i Bi-arsenat.



Slika 4.39. XRPD difraktogram uzorka T1-2 pokazuje prisustvo skorodita (Scd) među glavnim mineralima u uzorku predstavljenim kvarcom (Qz), arsenopiritom (Apy), piritom (Py) i bizmutinitom (Bin). Dva najintenzivnija pika koja pripadaju kvarcu su isečena.

Semikvantitativnom SEM-EDS analizom skorodita utvrđeno je da je od elemenata u tragovima prisutan sumpor sa relativno uniformnom koncentracijom od 0.5 do 1 mas.% S, i znatno ređe Al i/ili Si. Prema dobijenom hemijskom sastavu ispitivane faze bi mogle da odgovaraju skoroditu ili njegovom dimorfu – paraskoroditu, zatim Fe-sulfoarsenatima, ali i nekim amorfnim fazama ovog sastava. Međutim, XRPD analizom (sl. 4.39) ispitivane sekundarne faze na primeru uzorka T1-2 (Drenjak), potvrđeno je da je Fe-arsenat u našim uzorcima identifikovan kao skorodit. U prilog tome, oštri pikovi na difraktogramu potvrđuju njegovu relativno dobru iskristalisanost.

Pored glavne sekundarne faze (skorodita), u uzorcima iz Drenjaka ustanovljeno je mikroskopsko prisustvo arsenata bizmuta, obrazovanog oksidacijom bizmutinita koji asocira sa arsenopiritom. Analizom na SEM-u, uočeno je da se sekundarni Bi-arsenat javlja u vidu mikrometarskih zrna i agregata unutar skorodita, a ponegde obrazuje i koncentrične do kolomorfne forme (sl. 4.40). Prisustvo gvožđa u analizama ovog minerala najverovatnije potiče od okolnog skorodita u kojem se ova Bi faza javlja. Zbog suviše male (mikroketarske) veličine zrna, kao i činjenice da se radi o nekom od retkih minerala u prirodi, ova sekundarna faza nije mogla biti precizno determinisana. Stoga, jedino se pouzdano može reći da ovaj mineral može biti određen kao jedan od sledećih Bi-arsenata (koji su inače retki u prirodi): ruzveltit i njegov dimorf tetraruzveltit, $\text{Bi}(\text{AsO}_4)$, atelestit, $\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)\text{O}(\text{OH})$ i prezingerit, $\text{Bi}_3(\text{AsO}_4)_2\text{O}(\text{OH})$. Prisustvo Bi-arsenata u uzorcima sa Rujaka nije ustanovljeno, a od ostalih mikro-sekundarnih minerala u uzorcima sa ovog lokaliteta, u neznatnoj meri zapažaju se anglezit i neidentifikovane faze predstavljene sastavom Pb-As-Fe-O i Pb-As-Bi-Fe-Al-Sb-S-O.



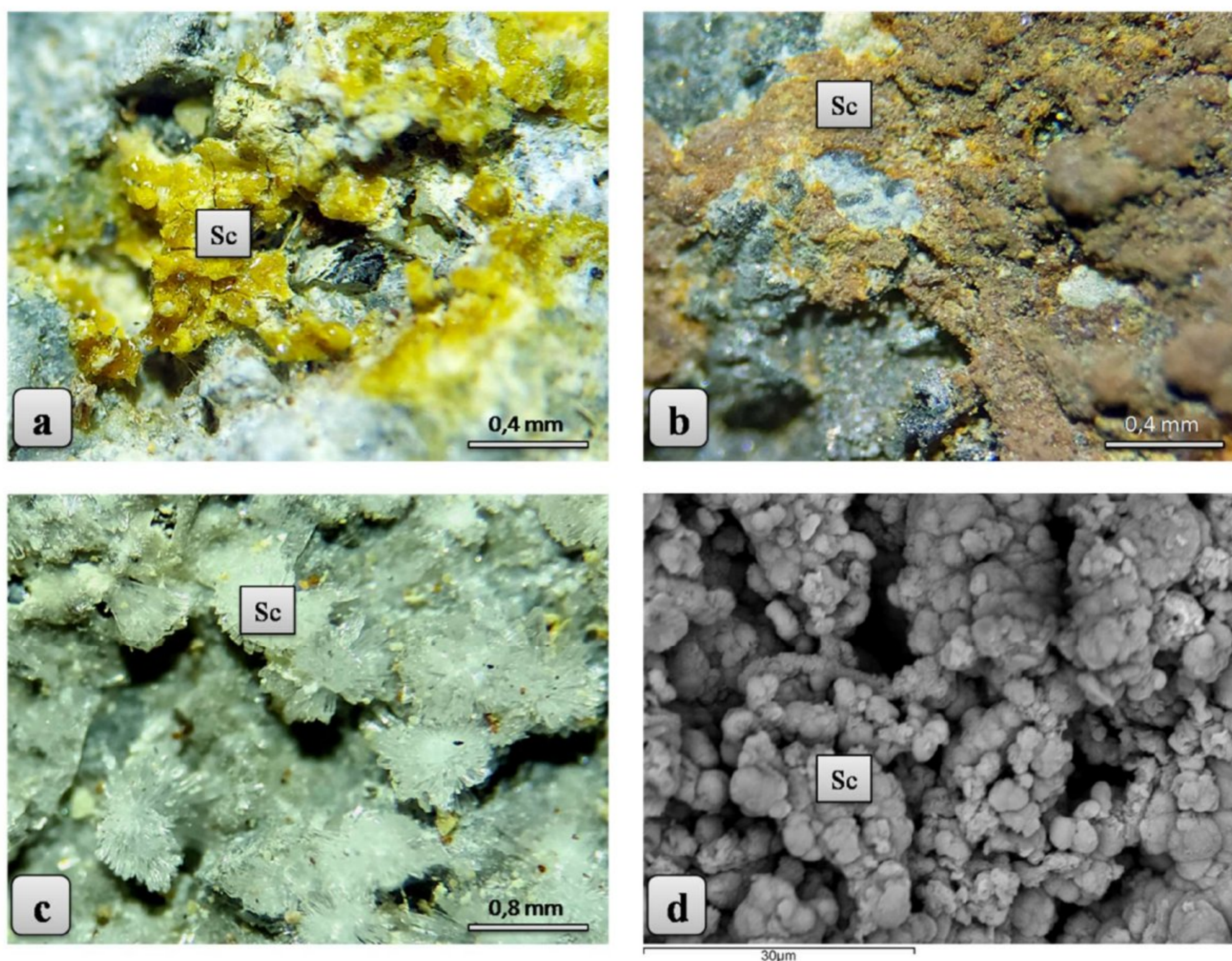
Slika 4.40. Pojave Bi-arsenata u uzorku T1-2, Drenjak (a,b – BSE slike). **a)** Bi-arsenat (Bi-As-Fe-O) koji zamenjuje bizmutinit (Bin), u asocijaciji je sa skoroditom koji sadrži relikte arsenopirita (Apy); **b)** koncentrične forme Bi-arsenata u šupljini arsenopirita.

U okviru Pb-Zn ležišta **Sastavci**, u pogledu produkata oksidacije, ispitivane su različite vrste skrama sa površine uzoraka, kao i sekundarni produkti u okviru same rude koji su ispitivani tokom rutinskog mikroskopskog pregleda poliranih preparata u odbijenoj svetlosti i SEM metodom. Ovim analizama utvrđeno je da skorodit predstavlja glavni produkt oksidacije arsenopirita. Makroskopski, skorodit se javlja u vidu bledožutih, žutih i mrkožutih skrama i bubrežastih agregata, a podređeno i u vidu finih kuglastih formi sastavljenih od belih igličastih kristala (sl. 4.41 a-c). Morfologija skorodita na mikrometarskoj skali prikazana je na slici 4.41 d.

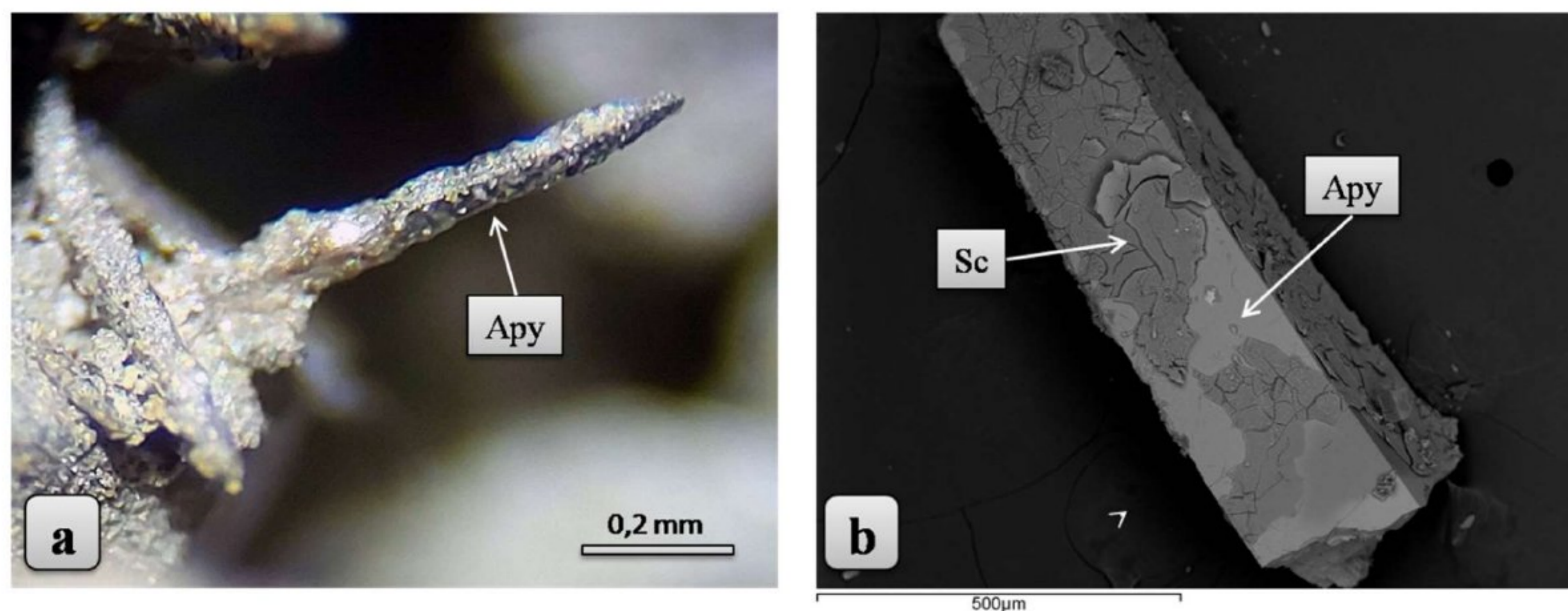
Ispitivanjem SEM metodom nekoliko zrna arsenopirita izdvojenih pod stereomikroskopom iz uzoraka SST2017/02, SST2017/04 i SST2017/09, zapaženo je pojavljivanje skorodita u vidu početne faze transformacije koja se javlja na površini euhedralnih, prtkastih (kopljastih) kristala arsenopirita (sl. 4.42). Pored toga, mikroskopskim pregledom preparata, utvrđeno je da je skorodit prisutan samo u dva uzorka (SST2017/08 i SST2017/09) u vidu kriptokristalastih agregata koji se pružaju duž rubova arsenopiritskih kristala i zapunjavaju šupljine i pukotine u arsenopiritu (sl. 4.43 a), kao i u vidu ljuspastih agregata koji se javljaju u vidu narastanja po arsenopiritu (sl. 4.43 b). Od mikro-sekundarnih produkata oksidacije koji se javljaju u neznatnom obimu, prisutan je i anglezit, najverovatnije ceruzit i veoma fino zrna neidentifikovana faza sastava As-Fe-Pb-O koja može da predstavlja i kriptokristalasti agregat više minerala.

Semi-kvantitativnom SEM-EDS analizom skrama uzetih sa površine uzoraka, utvrđeno je prisustvo sličnih mikro-sekundarnih faza i na površini kao i unutar same rude. Skrame koje su makroskopski bile crne boje i žute boje, pokazuju kompleksne sastave Pb-Zn-Sb-Cu-Fe-S-O-(Al) (crna skrama) i Pb-As-Al-O-(Fe-P) (žuta skrama) (sl. 4.44), na osnovu kojih može da se zaključi da nije u pitanju jedan mineral već kriptokristalasti agregat više minerala, a vrlo verovatno i amorfni faza. U ovakvim agregatima se sporadično javljaju i dobro-definisana mineralna zrna, kao što je to pojava anglezita na primeru žute skrame (sl. 4.44 b).

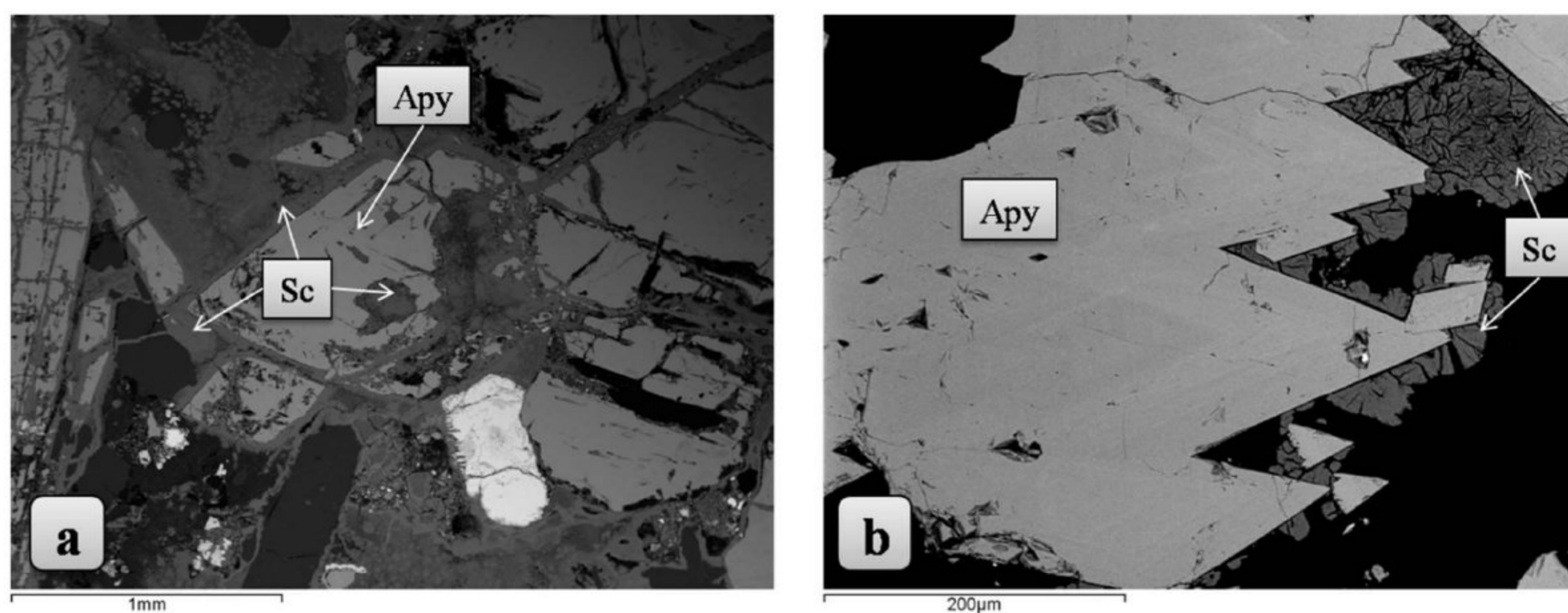
Bela skrama uzeta sa površine uzorka SST2017/07, odnosno sa dela površinskog kopa prikazanog na slici 4.45 a, zapravo se sastoji od minerala i moguće amorfni faza koji su veoma raznovrsni u pogledu hemijskog sastava, ali i morfoloških karakteristika (sl. 4.45 b-d). Na osnovu semi-kvantitativne hemijske analize utvrđeno je da se ova skrama sastoji od minerala koji bi prema morfologiji i semikvantitativnoj analizi mogli odgovarati sledećim: gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, arsenolit As_2O_3 , hetaerolit ZnMn_2O_4 i/ili apjohnit $\text{Mn}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ i/ili ditrihit $(\text{Zn},\text{Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (sl. 4.49).



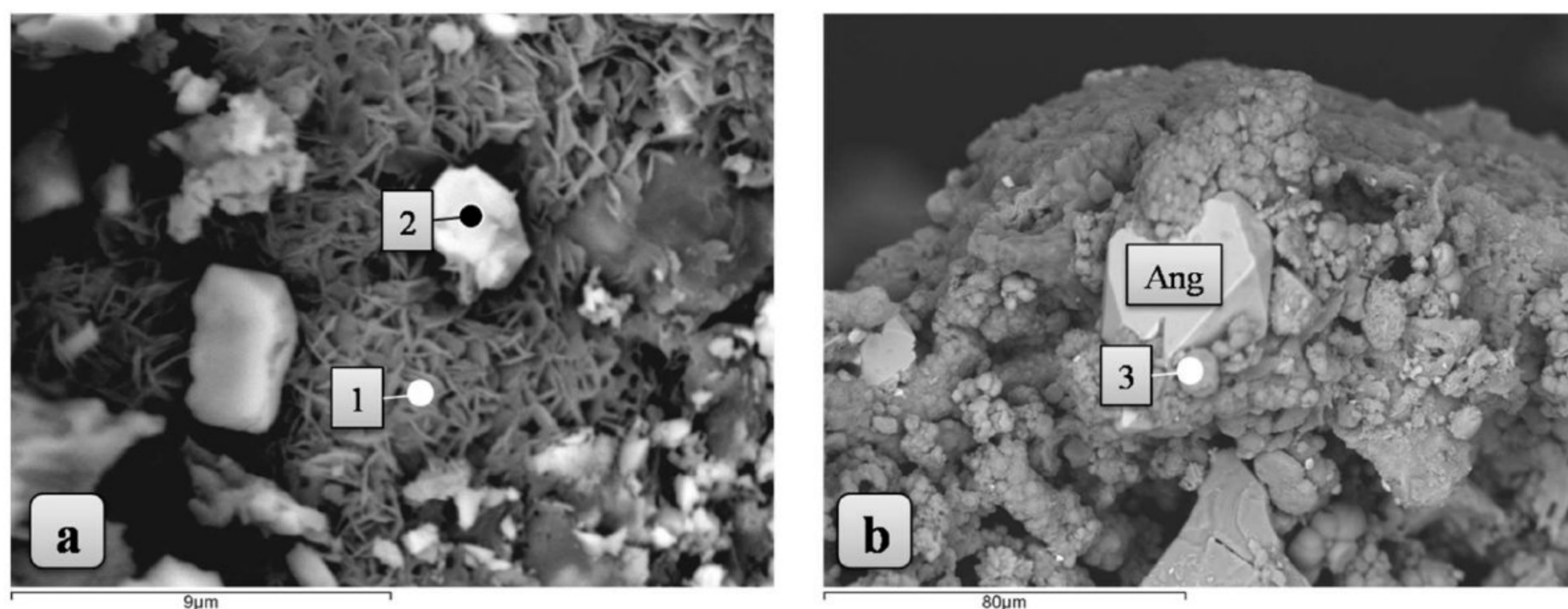
Slika 4.41. a-c) Boja i morfologija skorodita uzetih sa površine uzoraka iz Sastavaka (stereomikroskop); a) skorodit (Sc) – žute skrame i bubrežasti agregati; b) oranž skrame i bubrežasti agregati skorodita; c) beli igličasti kristali koji formiraju radijalno-zrakaste agregate (“kuglice”) skorodita; **d)** SE slika skorodita.



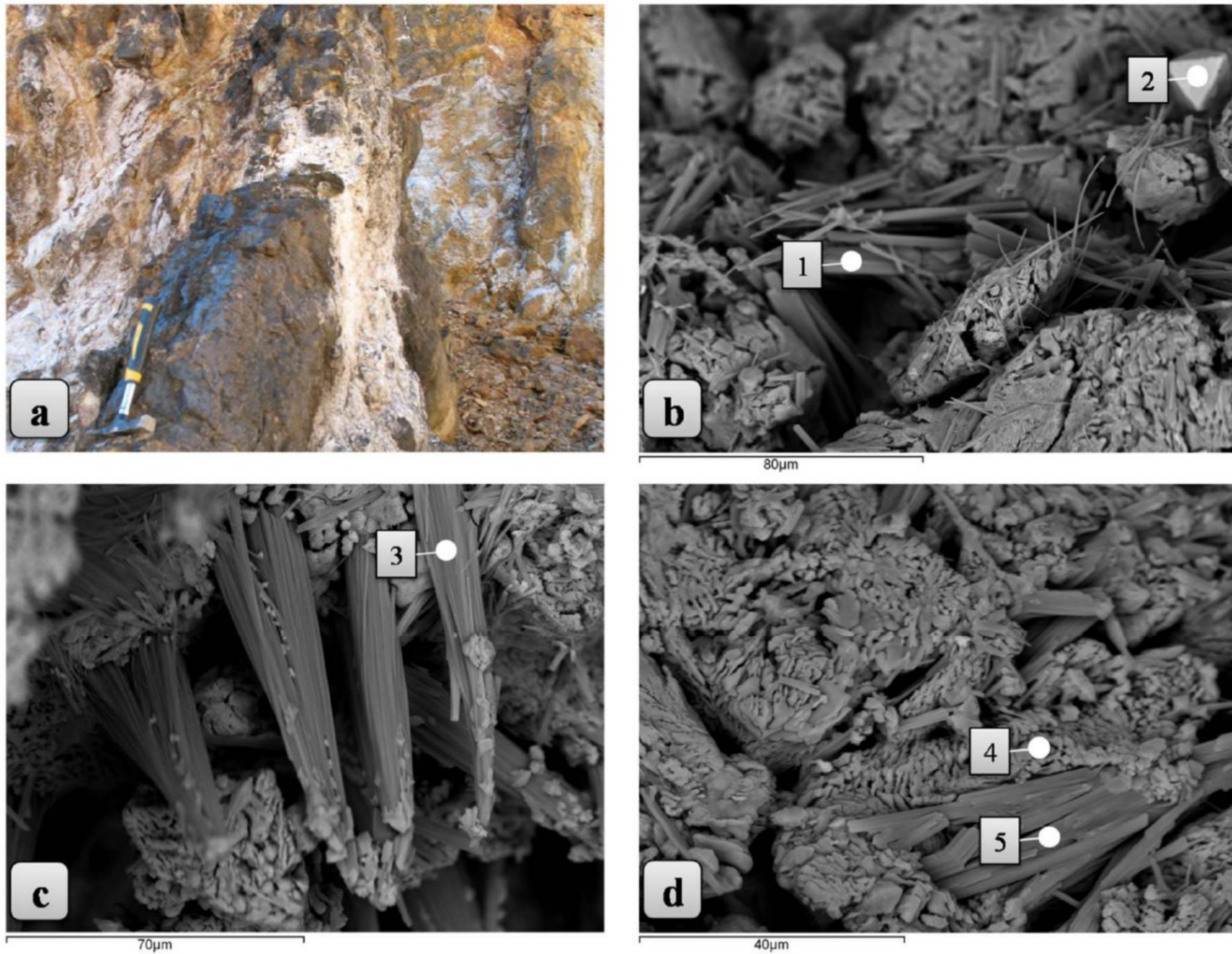
Slika 4.42. Površinski sloj oksidacije na arsenopiritu: **a)** arsenopirit (Apy) u formi koplja uzet sa površine uzorka (stereomikroskop); **b)** početna faza transformacije (oksidacije) arsenopirita u skorodit (Sc) (SE slika).



Slika 4.43. Pojave skorodita u uzorcima iz Sastavaka (a,b – BSE slike): **a)** skorodit (Sc) duž rubova arsenopiritskog (Apy) zrna i u šupljinama i pukotina arsenopirita; **b)** ljuspasti skorodit narastao po arsenopiritu.



Slika 4.44. Pojava mirko-sekundarnih produkata oksidacije u skramama uzetih sa površine uzoraka (a,b – SE slike). **a)** Makroskopski crna skrama sa uzorka SST2017/03 pokazuje kompleksan Pb-Zn-Sb-Cu-Fe-S-O-(Al) sastav (proba 1), a sličnog sastava je faza analizirana probom 2, s tim što sadrži znatno više olova usled čega je i znatno svetlija; **b)** skrama makroskopski žute boje sa uzorka SST2017/09, analizirana je probom 3 koja pokazuje kompleksan Pb-As-Al-O-(Fe-P) sastav, a sadrži fine kristale anglezita (Ang).



Slika 4.45. Forme pojavljivanja belih skrama sa uzorka SST2017/07: **a)** uzorkovani stenski blok sa belim skramama (fotografija sa terena, obratiti pažnju na čekić kao razmernik dole-levo); **b-d)** BSE slike bele skrame prikazane na slici (a); brojevima 1-5 označene su morfološki različite faze čija semi-kvantitativna SEM-EDS analiza pokazuje sledeće okvirne sastave: 1) Ca-S-O-(Zn,Mn), 2) As-O-(Zn,Mn), 3) Zn-Mn-S-O, 4) Zn-S-O-(Mn,Al,Fe) i 5) Zn-Mn-Al-S-O.

5. DISKUSIJA

Diskusija do sada prikazanih rezultata strukturno prati tok ove disertacije i podeljena je u tri dela.

Prvi deo diskusije obrađuje temu potencijalne korelacije između karakteristika arsenopirita, poput kristalohemije i sastava, sa uslovima obrazovanja paragenetski različitih tipova ruda u kojima se arsenopirit javlja kao dominantna ili jedna od glavnih sulfidnih komponenti. U ovom poglavlju diskutovani su rezultati mineraloških ispitivanja arsenopirita iz različitih parageneza i stadijuma obrazovanja u okviru Šumadijsko-kopaoničke oblasti, zatim, hemijske primese u analiziranim arsenopiritima, kao i rezultati ispitivanja parametara jedinične ćelije ovog minerala iz reprezentativnih uzoraka.

Drugi deo diskusije ogleda se u razmatranju rezultata koji se tiču sadržaja zlata u arsenopiritu. Preciznije, u ovom delu diskutovan je način pojavljivanja i priroda zlata u arsenopiritu, oblik, veličina čestica, distribucija zlata u arsenopiritu, kao i mehanizam otpuštanja zlata iz arsenopirita tokom njegove oksidacije u rudama i na jalovištima. Na osnovu pomenutih razmatranja dat je mogući mehanizam koji je zaslužan za ulazak zlata u ispitivanu sulfidnu paragenezu.

Treći deo diskusije ogleda se u diskutovanju produkata oksidacije arsenopirita i njihovom postanku tokom alteracije sulfidnih minerala u površinskim uslovima.

Kao što se iz priloženog može videti, ova tri dela diskusije čine zasebne celine, ali koje se međusobno nadovezuju i prepliću, zbog čega i predstavljaju jedinstveni sklop.

5.1. Zavisnost sastava i strukture od uslova obrazovanja arsenopirita

U hidrotermalnim rastvorima, arsen se uglavnom transportuje kao As(III), formirajući komplekse hidroksida i sulfida (Ballantine and Moor, 1988; Pokrovski et al., 1996, i reference u ovim radovima). Arsenopirit je čest mineral u rudnim ležištima i nosilac je arsena u različitim visokodo srednje-temperaturnim hidrotermalnim stadijumima, a čest je i u kontaktno-metasomatskim asocijacijama. Uslovi njegovog formiranja odgovaraju temperaturnom opsegu od ~250 °C do 500 °C, a ovaj mineral generalno kontroliše transport i taloženje As iz tečnosti na visokim temperaturama (>300 °C) (Pokrovski et al., 2002) . Na nižim temperaturama (<300 °C) arsenki pirit je uobičajen mineral koji sadrži As, na primer u mezo- i epitermalnim sulfidnim ležištima zlata (npr. Ballantine and Moor, 1988; Fleet et al., 1989, 1993; Mumin et al., 1994).

Problematikom zavisnosti sastava arsenopirita i njegove temperature deponovanja bavili su se mnogi autori poput (Clark, 1960; Morimoto and Clark, 1961; Barton, 1969; Kretschmar and Scott, 1976; Kerestedjian, 1997). Najznačajnija saznanja do kojih su došli su sledeća: i) postoji linearna međuzavisnost As/S odnosa i vrednosti međupljusnog rastojanja d_{131} , što znači da se sadržaj As može odrediti na osnovu izmerenih vrednosti d_{131} ; ii) veliki raspon As:S odnosa u arsenopiritu (od 30 do 38.5 at.% As) je u zavisnosti od temperature deponovanja, a ograničenja u sastavu arsenopirita zavise od minerala koji koegzistiraju u Fe-As-S sistemu. Zato prilikom određivanja iste treba voditi računa o prisustvu minerala koji se sa njim paragenetski javljaju (npr. bez obrzira na to što je pirit stabilan do 743 °C, a arsenopirit do 702 °C, ova dva minerala ne mogu stabilno koegzistirati kao par iznad približno 491 °C); iii) ukupni sadržaj mikroelemenata u arsenopiritu (Co, Ni, Sb) ne treba da bude veći od 1 mas.% jer njihovo prisustvo u značajnijim koncentracijama povećava vrednosti d_{131} pika; iv) utvrđeno je postojanje veze između sastava arsenopirita i morfologije kristala (samo u slučajevima kada nije došlo do promena u okruženju),

tako da se na osnovu morfologije kristala može okvirno odrediti opseg sastava arsenopirita, što nam dalje (uz poznavanje mineralne asocijacije u kojoj se javlja) može ukazati na temperaturni raspon nastanka arsenopirita. Od naših autora, proučavanjem arsenopirita bavili su se Janežić (1995) i Janežić et al. (2003) koji su svoja istraživanja sprovedli na uzorcima arsenopirita iz pojedinih ležišta obuhvaćenih i ovom disertacijom (Rudnik, Sastavci, Trepča).

U pogledu kristalo-hemije bilo je više pokušaja da se odredi struktura arsenopirita (Jong, 1926; Buerger, 1936, 1939; Huggins, 1937; Tossel et al., 1981; Fuess et al., 1987; Bindi, 2012), kako na prirodnim uzorcima tako i na onim sintetizovanim u laboratorijskim uslovima. Osnovni problem pri određivanju strukture predstavlja nestehiometrija u odnosu As:S što za posledicu ima promenu simetrije. Tako, visok udeo sumpora u arsenopiritu uzrokuje kristalizaciju u trikličnoj sistemi, dok zamena sumpora arsenom uslovljava nastanak postepenih promena u osobinama arsenopirita što dovodi do podizanja simetrije u strukturi od triklične ka monokličnoj, a ćelija se metrički približava rombičnoj. Takođe, značajan problem u određivanju simetrije uzrokuje i postojanje submikronskih defekata u arsenopiritu poput antifaznih domena, mikroblizanaca i izdvajanja lamela usled povećanih koncentracija kobalta, kao hemijske primese koja zamenjuje gvožđe u strukturi minerala. S obzirom na sve navedeno, smatra se da u idealnom slučaju arsenopirit, FeAsS kristališe monoklično u prostornoj grupi $P2_1/c$.

U okviru ove disertacije sistematski su uzorkovani arsenopiriti iz rudnih ležišta i mineralizacija Šumadijsko-kopaoničke oblasti, različitih prema paragenetskom sklopu i stadijumu orudnjenja. Svih 14 uzoraka obuhvaćenih XRPD ispitivanjem, određeni su kao monoklični u prethodno pomenutoj prostornoj grupi i pritom nije bilo indicija za pojavu trikličnog arsenopirita. Dalje, na osnovu parametara d_{131} , ispitivani uzorci su pokazali opseg As:S odnosa od 32.2 do 34.3 at.% As, što predstavlja relativno uzan opseg varijacije ovog odnosa u poređenju sa gore-prikazanim znatno širim opsegom datim u literaturi. Može se čak reći da je dobijeni opseg varijacije As:S odnosa možda i neočekivano uzan, imajući u vidu da ispitivani uzorci pokrivaju širi opseg post-magmatskog stadijuma i parageneza.

Ležište „**Rudnik**“ je ležište skarnovskog tipa kao i visoko-temperaturno hidrotermalnog sa magmatogenim poreklom rastvora. Morfološki posmatrano, arsenopirit iz ovog ležišta zastupljen je u vidu masivnih agregata i u vidu krupnih pojedinačnih, mahom suphedralnih i nešto ređe euhedralnih zrna. Arsenopirit je prateći mineral Pb-Zn-Cu orudnjenja i zastupljen je u znatnoj meri (spade među glavne sulfide), a u pojedinim delovima rudnih tela se javlja i kao dominantan sulfidni mineral. U ispitivanim uzorcima, kao i generalno u ležištu, paragenetski se javlja zajedno sa sfaleritom, galenitom, piritom, halkopiritom, pirotinom, ponegde i šelitom, kozalitom i drugim ređim mineralima iz grupe sulfosoli. Sulfidna mineralizacija nalazi se u karbonatnoj i silikatnoj jalovini koju čine kvarc i drugi silikati tipični za hidrotermalne alteracije i kontaktni metasomatizam. Uzorci izabrani za ovu tezu pripadaju različitim rudnim telima u okviru ležišta Rudnik, te u tom smislu postoje manja odstupanja u pogledu zastupljenosti pojedinih od navedenih sulfidnih minerala.

U pogledu sadržaja hemijskih primesa, za ispitivane arsenopirite iz ležišta „Rudnik“ može se reći da su homogeni, odnosno da ne sadrže primese koje se nalaze iznad granice detekcije SEM-EDS metode. Izuzetak od ovoga čini jedan uzorak koji pokazuje sadržaj od 0.5 at.% Co i 0.6 at.% Ni. Sadržaj arsena u arsenopiritu iz 2 uzorka, izračunat na osnovu podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom na sprašenom materijalu iznosi ≈ 33.3 at.% i može se reći da ovi uzorci pokazuju skoro idealan stehiometrijski sastav. Parametri jediničnih ćelija (tabela 5.1) ispitivanih arsenopirita su u dobroj saglasnosti sa ranijim merenjima Janežić et al. (2003) koja se odnose na uzorke arsenopirita sa Rudnika, mada ipak postoje izvesne razlike koje mogu da ukažu na blago variranje sastava arsenopirita unutar ležišta.

Tabela 5.1. Parametri jediničnih ćelija arsenopirita iz ležišta Rudnik i izračunate vrednosti at.% As na osnovu parametra d_{131} .

Parametri	Janežić et al. (2003)	Rezultati ovog istraživanja	
$a_0(\text{Å})$	5.7443(9)	5.748(2)	5.750(2)
$b_0(\text{Å})$	5.683(1)	5.680(2)	5.685(2)
$c_0(\text{Å})$	5.781(1)	5.778(2)	5.784(2)
$\beta_0(^{\circ})$	112.23(1)	112.09(1)	112.30(1)
$V_0(\text{Å}^3)$	174.62(8)	174.8(1)	174.95(9)
$d_{131}(\text{Å})$	1.6317(4)	1.63207(6)	1.63248(5)
at.% As	33.2	33.346(1)	33.701(1)

Pb-Zn ležište **Sastavci** pripada hidrotermalno-žičnom tipu formiranom u zonama razlamanja. U okviru ovog ležišta, arsenopirit je zastupljen u vidu masivnih agregata i često u vidu pravilnih pojedinačnih zrna. Interesantno je da se pojedinačna zrna skoro podjednako javljaju u izduženim formama koplja i u formama romba. U ovom ležištu dominantni sulfidni minerali su arsenopirit, galenit i sfalerit dok su pirit i halkopirit zastupljeni u manjoj meri. Takođe, uočeno je prisustvo sulfosoli (Pb-As-Sb sulfosoli i burnonit), ali značajno podređeno u odnosu na ostale minerale u asocijaciji. Interesantno je da se u ovoj asocijaciji javlja i zonarni pirit sa arsenom, kao i pirit koji prokazuje prelaz iz pentagondodekaedarske forme u formu heksaedra što nam može ukazati na različite temperature kristalizacije. Sfalerit je u najvećoj meri predstavljen prelaznim varijetetom od marmatita do kleofana. Na osnovu geoloških i paragenetskih karakteristika ovog ležišta, može se pretpostaviti da je najveći deo orudnjenja, kojem pripada i ispitivani arsenopirit, obrazovan u srednje-temperaturnom hidrotermalnom stadijumu. Prethodno-pomenuti prelaz pirita iz forme pentagondodekaedra (niže-temp- forma) u heksaedar (više-temp. forma) može čak da ukazuje na porast temperature sa tokom kristalizacije u ovom stadijumu, što bi bilo u saglasnosti i sa porastom sadržaja arsena ka periferiji zonarnih kristala (videti u nastavku teksta).

U pogledu sadržaja mikroelemenata, svi ispitivani uzorci arsenopirita iz ležišta Sastavci sadrže Sb zastupljen u opsegu od 0.22 – 0.5 at.%. Osim toga, SEM-EDS analiza pokazala je i prisustvo 0.44 at.% Co i 0.36 at.% Cu u pojedinim uzorcima. Prema ranijim istraživanjima (npr. Arsenijević, 1986), u ovom ležištu utvrđene su povišene koncentracije zlata koje se vezuje za arsenopirit. Tokom ispitivanja uzoraka za ovu tezu, primenjenim metodama nije uočeno zlato. Ova činjenica ne isključuje mogućnost njegovog postojanja već ukazuje na potrebu daljeg istraživanja i primene nekih drugih metoda. Značajna karakteristika arsenopirita iz ovog ležišta je zonarnost koja zavisi od As:S odnosa i prisutnih hemijskih primesa (nečistoća). Ova pojava ispoljava se na dva načina: i) hemijska zonarnost u vidu jasno izraženih zona koje prate formu rasta arsenopiritskog kristala; ii) kao hemijska nehomogenost bez uočljivih zona u smislu forme. Kod zonarnih kristala arsenopirita, nečistoće u vidu antimona nalaze se isključivo u centralnim zonama kristala, dok se Cu i Co javljaju u zonama bližim periferiji kristala. Odnos As/S značajno varira po zonama, čak i u okviru jednog kristala arsenopirita. Sadržaj As u zonarnim arsenopiritskim kristalima kreće se u opsegu od $\approx 30 - 37$ at.% i smanjuje se po zonama na dva načina: i) naizmenično smanjivanje zona sa povišenim i sniženim sadržajem As u okviru jednog zrna; ii) porast As sadržaja idući od centra ka periferiji kristala. U oba slučaja, maksimalni sadržaj As koji se javlja u okviru jednog kristala nalazi se u perifernoj zoni. Na osnovu morfologije kristala može se reći da nije došlo do promena u okruženju, što je u saglasnosti sa rezultatima Kerestedjian, 1997 i Vesselinov and Kerestedjian, 1995.

Parametri jediničnih ćelija (tabela 5.2) ispitivanih arsenopirita, kao i sadržaj As pokazuju značajne razlike u odnosu na podatke date u radu Janežić et al. (2003). Zastupljenost As u arsenopiritima ovog ležišta izračunata na osnovu podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom na sprasenom materijalu iznosi ≈ 33.3 at.% i može se reći da ovi uzorci pokazuju skoro idealan

stehiometrijski sastav. Međutim, treba imati u vidu da je mikroskopskim ispitivanjima utvrđena izrazita zonarnost ovog arsenopirita, uz znatno prisustvo hemijskih primesa koje zasigurno utiču na dimenziju jedinične ćelije, što ne može biti detektovano XRPD rezultatima. Iz tog razloga, arsenopirit iz ležišta Sastavci može poslužiti kao primer kada ovaj mineral pokazuje “idealni” sastav i As:S odnos, ustanovljen XRPD analizom, a da on zapravo nikako nije “idealni”, što je utvrđeno SEM-EDS ispitivanjem.

Tabela 5.2. Parametri jediničnih ćelija arsenopirita iz ležišta Sastavci izračunate vrednosti at.% As na osnovu parametra d_{131} .

Parametri	Janežić et al. (2003)	Rezultati ovog istraživanja		
$a_0(\text{Å})$	5.745(2)	5.747(2)	5.741(3)	5.759(7)
$b_0(\text{Å})$	5.676(2)	5.680(2)	5.685(4)	5.685(7)
$c_0(\text{Å})$	5.767(2)	5.777(2)	5.778(3)	5.781(8)
$\beta_0(^{\circ})$	112.10(2)	112.06(2)	112.04(3)	112.22(6)
$V_0(\text{Å}^3)$	174.3(2)	174.8(1)	174.8(2)	175.2(4)
$d_{131}(\text{Å})$	1.6313(1)	1.6322(1)	1.63247(4)	1.6321(1)
at.% As	31.3	33.433(2)	33.6928(8)	33.346(2)

Ležište **Trepča** najvećim svojim delom pripada metasomatskom tipu ležišta, odnosno obrazovano je u opsegu skarnovskog i hidrotermalnog stadijuma. Morfologija ispitivanog arsenopirita iz rudnog ležišta Trepča predstavljena je masivnim agregatima i pravilnim pojedinačnim kristalima. Dominantni sulfidni minerali u ovoj paragenezi su sfalerit, halkopirit i galenit. Pirotin je zastupljen u vidu reliktnih zrna, a retko se uočavaju i sitna zrna bizmuta i bizmutinita. Uzorci ispitivanog arsenopirita predstavljaju tipičnu masivnu rudu Trepče u kojoj se sfalerit javlja u vidu varijeteta marmatita. Ova ruda je obrazovana u visoko- do srednjetemperaturnom hidrotermalnom stadijumu u opsegu od 350 – 380 ° C (Strmić-Palinkaš et al., 2013), odnosno od 240 – 390 ° C (Kołodziejczyk et al., 2016).

U pogledu sadržaja elemenata u tragovima, arsenopirit iz ležišta Trepča je mahom čisti, odnosno ne pokazuje sadržaj hemijskih primesa koje se mogu detektovati SEM-EDS metodom. Zastupljenost As u arsenopiritima izračunata na osnovu XRPD podataka iznosi ≈ 32 at.% i može se reći da ovi uzorci spadaju u domen sumporom bogatijih arsenopirita. Parametri jediničnih ćelija kao i sadržaj As (tabela 5.3) pokazuju izvesne razlike u odnosu na podatke date u radu Janežić et al. (2003). Takođe, sadržaj As u arsenopiritima Trepče koji se kreće u opsegu od 27-31 at.% As iz rezultata Strmić-Palinkaš et al. (2013) je znatno niži nego onaj dobijen XRPD analizom u okviru ove disertacije (≈ 32 at.% As). Pomenuti autori analizirali su sastav arsenopirita EMPA metodom, a temperaturni opseg deponovanja odredili su na osnovu sadržaja As iz arsenopirita i fugasnosti sumpora uz korišćenje dijagrama iz rada Kretschmar and Scott, 1976. Osim toga, arsenopirit su uočili samo u uzorcima iz skarnovske mineralizacije ovog ležišta. Ovo predstavlja očigledan primer koliko izmereni sadržaj As u arsenopiritu u zavisnosti od primenjenih metoda može da se razlikuje, a samim tim i da utiče na različite vrednosti temperature deponovanja za jedno te isto ležište.

Tabela 5.3. Parametri jediničnih ćelija arsenopirita iz ležišta Trepča i izračunate vrednosti at.% As na osnovu parametra d_{131}

Parametri	Janežić et al. (2003)	Ispitivani uzorci (Trepča)
$a_0(\text{Å})$	5.754(1)	5.748(1)
$b_0(\text{Å})$	5.654(2)	5.677(2)
$c_0(\text{Å})$	5.776(2)	5.780(1)
$\beta_0(^{\circ})$	111.95(2)	112.07(1)
$V_0(\text{Å}^3)$	174.6(1)	174.82(8)
$d_{131}(\text{Å})$	1.6285(7)	1.63083(7)
at.% As	31.7	32.271(1)

Rudne mineralizacije u oblasti **Gokčanice** (Rujak i Drenjak) pripadaju tipu hidrotermalnih kvarenih žica u mikrodioritu, kao žičnom ekvivalentu diorita.

Arsenopirit sa lokaliteta **Rujak**, javlja se prevashodno u vidu masivnih agregata i ređe u vidu pojedinačnih pravilnih zrna u formi romba. Dominantni sulfidni minerali su arsenopirit i pirit dok se galenit, sfalerit, halkopirit, pirotin i Pb-Bi-Ag-sulfosoli javljaju u neznatnoj meri. Takođe, u okviru ove mineralne asocijacije prisutni su skorodit i farmakosiderit kao produkti oksidacije arsenopirita. U pogledu sadržaja hemijskih primesa, ovaj arsenopirit obogaćen je sa maksimalno izmerenih 1.5 at.% Ni; 0.7 at.% Sb i 0.3 at.% Co. Karakteristično za ove uzorke je postojanje hemijske zonarnosti u arsenopiritskim agregatima kao i u pojedinim pravilnim kristalima. Zonarnost agregata ogleda se u neznatnom variranju sadržaja As po zonama, kao i u prisustvu nečistaća pri čemu se, najveći sadržaj Ni i Co nalazi u centralnom delu agregata a smanjuje se idući ka periferiji, dok je Sb prisutan samo u perifernoj zoni agregata. Za razliku od toga, zonarnost kod pravilnih arsenopiritskih kristala ogleda se u značajnom variranju As po zonama (od $\approx 30 - 35$ at.% As) koji pokazuje tendenciju rasta od centra ka periferiji kristala, dok je Sb prisutan samo u centralnoj i perifernoj zoni kristala. Sadržaj As u arsenopiritu sa ovog lokaliteta izračunat na osnovu podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom na sprašenom materijalu (XRPD) znatno se razlikuje između dva analizirana uzorka (≈ 32.7 at.% i ≈ 34 at.%). Može se reći da su ovakve vrednosti arsena uslovljene značajnim prisustvom mikroelemenata zbog čega arsenopiriti iz Rujaka nisu pogodni za potencijalnu upotrebu u svrhu određivanja temperature deponovanja. Imajući još u vidu da se radi o jednom relativno malom izdanku sulfidne mineralizacije gde su uzorci uzeti sa relativno malog međusobnog rastojanja, primena arsenopirita kao geotermometra bez prethodnog sistematičnog ispitivanja ovog minerala u okviru samog ležišta, dodatno se može dovesti u pitanje.

Morfologija arsenopirita sa lokaliteta **Drenjak**, veoma je slična onoj u Rujaku. Arsenopirit se i ovde javlja u vidu masivnih agregata, ali i u vidu krupnih anhedralnih do suphedralnih pojedinačnih zrna. Dominantan sulfidni minerali u Drenjaku je arsenopirit dok je pirit zastupljen u nešto manjoj meri. Uz halkopirit, sfalerit i pirotin koji su prisutni retko, u ovoj rudnoj mineralizaciji zastupljeni su još i bizmutinit, samorodni bizmut i samorodno zlato. Od produkata oksidacije arsenopirita zastupljen je skorodit u znatnoj meri.

U pogledu sadržaja hemijskih primesa, može se reći da su arsenopiriti iz Drenjaka homogeni, odnosno da ne sadrže primese koje bi se mogle detektovati SEM-EDS metodom. Izuzetak predstavljaju 3 uzorka u kojima je uočeno prisustvo mikroelemenata. Ipak kod dva od ova tri uzorka, sadržaj nečistaća je izmeren samo u jednoj tački od preko 10 analiziranih tačaka po uzorku, zbog čega se ne uzima kao značajan. Izuzetak predstavlja samo jedan uzorak iz ove mineralizacije koji sadrži do 2.3 mas.% Co i 0.5 mas.% Ni. Sadržaj arsena u arsenopiritu iz Drenjaka izračunat na osnovu XRPD podataka iznosi ≈ 33 at.% i može se reći da ovi uzorci pokazuju skoro idealan stehiometrijski sastav.

TEM analizom utvrđeno je da struktura arsenopirita iz Drenjaka ispoljava svojstva krupnih monokristalnih domena. Parametri jedinične ćelije arsenopirita su izračunati na osnovu SAED obrazaca snimljenih u nekoliko različitih orijentacija. Dobijeni parametri jedinične ćelije su u saglasnosti sa izmerenim XRPD podacima ispitivanih uzoraka kao i sa vrednostima navedenim u literaturi (Morimoto & Clark, 1961; Fuess et al. 1987; Bindi et al. 2012). Ovom metodom je takođe potvrđeno da arsenopirit kristališe monoklinično u prostornoj grupi $P2_1/c$.

Arsenopirit sa lokaliteta **Golijaska reka** obrazuje gotovo monosulfidnu pojavu u slabo alterisanom granodioritu, steni prema kojoj ne pokazuje oštru granicu, već naprotiv, postupno prelazi od masivnijih agregata preko uprskanja do impregnacije. Pritom, pojava ovog sulfida nije praćena značajnijom hidrotermalnom alteracijom stene, obrazovanjem kvarcnih žica i sličnih pojava karakterističnih za tipični hidrotermalni stadijum. Iz navedenih razloga se može pretpostaviti da je ovaj arsenopirit nastao na visokim temperaturama post-magmatskog ciklusa, odnosno na prelazu iz magmatskog u postmagmatski stadijum. U pogledu morfologije zrna, arsenopirit je predstavljen masivnim agregatima i predstavlja dominantni sulfidni mineral. Ostali sulfidni/rudni minerali – pirit, pirotin i Bi minerali, prisutni su u neznatnoj meri, U pogledu sadržaja hemijskih primesa, arsenopirit sa ovog lokaliteta sadrži kobalt u koncentracijama do 1.1 at.% Co. Sadržaj As izračunat na osnovu XRPD podataka iznosi ≈ 34.3 at.%. Ovo je inače, najviša dobijena vrednost za sadržaj arsena u seriji od 14 ispitanih uzoraka arsenopirita u ovom doktoratu, što je u saglasnosti sa pretpostavkom da se radi o visoko-temperaturnom, gotovo magmatskom arsenopiritu. Međutim, sadržaj arsena ipak nije u tolikoj meri povišen da bi se dobile osetno više temperature, a uz to, treba uzeti u obzir i osetno povišenu koncentraciju kobalta koja može uticati na rezultate izračunavanja temperature deponovanja.

Rudne pojave na lokalitetu **Jurija** na Goliji pripadaju pneumatolitsko do visokotemperaturno-hidrotermalnom tipu orudnjenja. Arsenopirit u Juriji predstavljen je uglavnom pojedinačnim anhedralnim zrnima u masivnoj pirotinskoj rudi. Izuzetak predstavlja jedan uzorak gde se arsenopirit javlja u vidu masivnih agregata i nepravilnih do suphedralnih zrna. Osim pomenutih minerala u paragenezi Jurije zastupljeni su i halkopirit, šelit, bizmut, Bi-telurid, hesit, ferberit. Zanimljivo je da se u masivnim pirotinskim uzorcima uočava cepljivost pirotina po bazi (heksagonalni pirotin) što ukazuje da se radi o visokotemperaturnom varijetetu minerala i samim tim o visokotemperaturnoj sulfidnoj paragenezi. Osim toga, zapažaju se i transformacije pirotina pri čemu je ovaj Fe monosulfid alterisan u razne međuprodukte alteracije i pirit. Na taj način se može reći da je pirit u ovim uzorcima supergenog porekla, nastao transformacijom pirotina. Prema sadržaju mikroelemenata, u arsenopiritu iz Jurije utvrđeno je prisustvo do 4.26 at.% Co. Sadržaj arsena izračunat na osnovu XRPD podataka iznosi ≈ 34.2 at.%, ali prilikom razmatranja ove vrednosti treba imati u vidu značajno povišeni sadržaj kobalta koji utiče na dimenzije jedinične ćelije arsenopirita, i time na rezultate odredbe As:S odnosa.

Na osnovu dijagrama zavisnosti d_{131} vrednosti i sadržaja As u arsenopiritu, kao i dijagrama zavisnosti temperature deponovanja od sadržaja As u ovom mineralu (prema Kretschmar and Scott, 1976), procenjene su približne temperature deponovanja ispitivanih arsenopirita po ležištima obuhvaćenim ovom tezom: Golijaska reka ≈ 540 °C, Jurija ≈ 530 °C, Sastavci ≈ 490 °C, Rudnik ≈ 480 °C, Drenjak ≈ 460 °C, Rujak ≈ 450 °C i Trepča ≈ 390 °C (za lokalitete u kojima je određen at.% As na više uzoraka data je prosečna vrednost). Sve dobijene temperature ulaze u opseg pneumatolitskog do visoko-temperaturno hidrotermalnog stadijuma, što je u saglasnosti sa generalnim načinom postanka ovog minerala. Pored toga, najviša temperatura kristalizacije arsenopirita je dobijena za uzorak sa lokaliteta Golijaska reka, što je i bilo očekivano imajući u vidu njegovu paragenezu, odnosno pojavu u magmatskoj steni. Međutim, ovako dobijene temperature obrazovanja treba uzeti sa rezervom iz sledećih razloga:

- 1) Postoje znatne razlike u dobijenim vrednostima As:S odnosa (tj. at.% As), pa stoga i dobijenim temperaturama deponovanja, između različitih istraživanja (npr. prema Janežić et al., 2003 dobijena vrednost za Trepču od ≈ 355 °C, razlikuje se od prethodno navedene vrednosti od ≈ 390 °C dobijene u ovom istraživanju), ali i u okviru jednog istraživanja između različitih uzoraka (npr. za Rujak dva analizirana uzorka su pokazala vrednosti od ≈ 32.7 at.% As i ≈ 34 at.% As, odnosno temperature deponovanja od ≈ 440 °C i ≈ 550 °C).
- 2) Ukoliko bi se ovakav način odredbe temperature deponovanja primenio prema Clark-u (1960 a, b) dobile bi se znatno niže temperature obrazovanja (npr. za Trepču ≈ 320 °C u ovom istraživanju i, ≈ 210 °C prema Janežić et al., 2003).
- 3) Prisustvo hemijskih primesa (npr. povišeni Co sadržaj u arsenopiritu Golijske reke i Jurije), kao i izrazita hemijska zonarnost arsenopirita, sa znatnom varijacijom As:S odnosa pored varijacije sadržaja primesa (npr. Sastavci), svakako utiču na parametre jedinične ćelije i samim tim dobijene temperature obrazovanja.
- 4) Kompleksni uslovi obrazovanja arsenopirita, uzrokovani istovremenom kristalizacijom i drugih sulfida (tj. paragenezom), kao i promene u fizičko-hemijskim uslovima obrazovanja ovog minerala i mogućih zona narastanja pri izmenjenim uslovima, takođe utiču na ova geotermometrijska izračunavanja.

Na kraju, sagledavanje svih ovih uticaja na mogućnost upotrebe arsenopirita u svrhu geotermometra je i bio jedan od ciljeva ovog doktorata. Time je potvrđena naša pretpostavka da je za potencijalnu upotrebu arsenopirita iz ispitivanih ležišta kao geotermometra, nophodno izvršiti sistematična ispitivanja ovog minerala u okviru svakog od ležišta pa čak i u okviru pojedinih rudnih tela za veća ležišta poput Rudnika i Trepče.

5.2. Zlato u arsenopiritu iz Drenjaka

Tokom mikroskopskog pregleda ispitivanih uzoraka, uočeno je prisustvo zlata u pojedinim uzorcima iz Drenjaka, zapravo, samo u onim uzorcima koji sadrže i produkte oksidacije arsenopirita. Zlato se skoro isključivo javlja u fino-zrnim česticama veličine do 20 μm u arsenopiritu i skoroditu, koji često asociraju sa mineralima bizmuta (sl. 4.28).

Pojavljivanjem zlata u arsenopiritu bavili su se mnogi autori. Tako, u radu Hinchey et al. (2003) utvrđena je koncentracija od 201 ppm Au u arsenopiritu, a Sung et al. (2009) su LA-ICP-MS metodom izmerili do 5767 ppm. Brojne studije koje se bave proučavanjem ove teme prikazuju sledeće najviše sadržaj zlata, detektovane čak i metodom elektronske mikroanalize (EMPA) u nekim slučajevima: Au u arsenskom piritu do 3700 ppm (Fleet & Mumin, 1997), Au u arsenopiritu do 4400 ppm (Cabri et al., 1989), do 4700 ppm (Genkin et al., 1998), a čak i do 13000 ppm, tj. 1.3 mas.% (Cook and Chryssoulis, 1990). Ako se uzmu u obzir rezultati pomenutih studija, i zastupljenost zlata u arsenopiritu i drugim sulfidima iz Drenjaka koji iznose do svega 5.2 ppm (Tabela 4.9), može se reći da u ispitivanim uzorcima arsenopirita nema povišenih koncentracija zlata koje bi mogle biti otpuštene i remobilizovane u naknadnim procesima koji su se odigravali u okviru hidrotermalnog stadijuma ili tokom oksidacije ovih sulfida.

Mnogobrojne studije opisuju postojanje “nevidljivog zlata” u arsenskom piritu i arsenopiritu kao posledicu različitih mehanizama deponovanja tokom rasta kristala (Genkin et al., 1998; Cabri et al., 2000; Palenik et al., 2004; Reich et al., 2005; Sung et al., 2009; Cook et al., 2013; Fougereuse et al., 2016). Sa druge strane, u mnogim žičnim ležištima u kojima se javlja arsenopirit, taloženje

zlata odigrava se kasnije, tj. nakon formiranja arsenopirita (sa ili bez pirita) (Heinrich and Eadington, 1986; Genkin et al., 1998). Ovaj drugi slučaj se u potpunosti poklapa sa pojavom zlata koje zapunjava mikropukotine u arsenopiritu iz mineralizacije Drenjaka. Može se reći da su najveće koncentracije zlata (I generacija) deponovane nakon kristalizacije arsenopirita, najverovatnije na srednjim do niskim temperaturama hidrotermalnog stadijuma. Ova generacija zlata je skoro uvek u asocijaciji sa bizmutom i bizmutinitom, što jasno ukazuje na Au-Bi korelaciju. Istovremeno, bizmut i zlato često međusobno prorastaju i, prema ovoj paragenezi, može se reći da je rastop bizmuta delimično "počistio" zlato iz hidrotermalnog rastvora (*scavenging process*).

Bizmut se odlikuje niskom tačkom topljenja od 271.4 °C. Iznad ove temperature, rastopi bogati bizmutom mogu koegzistirati sa vodenim rastvorima. Takav hidrotermalni rastvor (200-400 °C) može sadržati polimetalične rastope (npr. Bi-Au), koji verovatno imaju veću ulogu u obogaćenju rudnih ležišta nego što se trenutno smatra (Tooth et al., 2008). Eksperimentalna proučavanja i proračuni koji se odnose na raspodelu zlata između hidrotermalnog rastvora i Bi-rastopa pokazuju da su koncentracije zlata u rastopu više nekoliko puta u odnosu na ko-egzistirajući hidrotermalni rastvor (Douglas et al., 2000, Tooth et al., 2008). Ovi autori dalje ističu moguće formiranje ležišta zlata iz nedovoljno zasićenih hidrotermalnih rastvora koji inače, ne bi rezultirali mineralizacijom da nema rastopa bizmuta.

Prema Au-Bi faznom dijagramu, Au-Bi rastop može postojati sve do eutektičke temperature od 241 °C sa 19 mas.% Au, kada počinju da kristališu maldonit (Au₂Bi) i elementarni bizmut (Tooth et al., 2008). Ovi autori daju primer koegzistiranja ova dva minerala iz Maldona (Australija) što predstavlja eutektičku asocijaciju formiranu na pomenutoj temperaturi. U mineralizaciji iz Drenjaka nije uočeno prisustvo maldonita. U prethodno pomenutom faznom dijagramu, polje stabilnosti u kome izostaje maldonit, a koegzistiraju samo bizmut i zlato, nalazi se ispod temperature od ≈ 116 °C. Iako u mineralizaciji Drenjaka nije uočeno rastvaranje čvrstog rastvora ili neka druga tekstura, pretpostavlja se da su fina zlato-bizmut zrna deponovana iz nisko-temperaturnog rastvora, svakako ispod 271.4 °C (tačka topljenja Bi). Dalje, poznato je da se zlato može naći u hidrotermalnim rastvorima do niskih temperatura, npr. u slučaju epitermalnih ležišta zlata (Saunders, 1990). Stoga, osim prethodno determinisanog reliktnog zlata (I generacija zlata) u arsenopiritu kao i nanočestica zlata formiranih njegovom transformacijom, može se očekivati i dodatno obogaćenje skorodita zlatom direktno iz rastvora (II generacija zlata). Ova pretpostavka se može uzeti u obzir samo ukoliko je skorodit formiran na kraju hidrotermalnog stadijuma, kao što je opisano u potpoglavlju 5.3.1.

Mikrometerska zrna zlata u skoroditu mogu se objasniti kao inkluzije nastale ranijim procesom taloženja (I generacija zlata). Međutim, fino-dispergovane nano-čestice zlata u ovom mineralu (sl. 4.32) kao i koloidno zlato koje se javlja sa Bi-arsenatom u skoroditu (sl. 4.29 d, II generacija), definitivno su ko-genetski sa ovim arsenatima. S obzirom na neravnomernu distribuciju nanočestica zlata u skoroditu prisutnih samo u blizini mikrometerskih čestica zlata, može se zaključiti da ova vrsta zlata potiče u stvari od delimično „erodovanih“ zrna reliktnog zlata. Stoga se čini da je proces oksidacije arsenopirita delimično uticao i na zrna zlata koja se nalaze u mikropukotinama ovog sulfida. Sugestija autora ove teze je da su nanočestice zlata u skoroditu nastale dezintegracijom nanokristalita iz polikristalnog zlata tokom oksidacije sulfida. Istovremeno sa ovom dezintegracijom, delimično rastvaranje uticalo je na ivice nanokristalita veličine 20-30 nm i dovelo do njihovog zaobljavanja i smanjenja veličine, usled čega su nastale sferne nanočestice od 3-15 nm.

Poznato je da se zlato oslobađa iz sulfida tokom njihove oksidacije. Rastvorljivost takvog zlata, posebno u rastvorima nastalim usled površinske oksidacije, od posebnog je interesa i predmet je mnogih istraživanja u prošlosti (npr. Stokes, 1906; Boyle et al., 1975; Stoffregen, 1986; Kalinin

et al., 2009; Craw et al., 2015). Na primer, Boyle et al. (1975) su smatrali da se zlato može transportovati različitim jedinjenjima u supergenim rastvorima, uključujući rastvore Fe-sulfata u slučaju oksidacije pirita, pirotina, arsenopirita i drugih sulfida. Osim toga, ovi autori su primetili da je rastvorljivost zlata veća kada se oslobađa iz finih “nevidljivih” čestica zlata u arsenopiritu i u drugim mineralima koji sadrže As, nego iz većih mikrometarskih zrna. Dalje, Bowell (1992) je objasnio da se zlato oslobađa iz hipogenog rudnog tela u procesima fizičke dezintegracije hemijskog rastvaranja, kao i da se rastvaranje i ponovno taloženje odvijaju uglavnom *in situ*.

Shodno tome, naš predlog raspadanja i blagog rastvaranja polikristalnog zlata, koje se odigrava tokom oksidacije sulfida, u saglasnosti je sa ranijim istraživanjima. Međutim, rezultati naših ispitivanja su od posebnog značaja jer po prvi put pružaju uvid u ove procese na nanometarskoj skali.

5.3. Alteracija arsenopirita i mogući uticaj na životnu sredinu

Sulfidi i sulfosoli arsena smatraju se primarnim prirodnim zagađivačima životne sredine ovim visoko toksičnim elementom. Njihovom oksidacijom As dospeva u hidrotermalne i meteorske rastvore, a zatim može migrirati, transportovati se i ponovo istaložiti u zavisnosti od postojećih geohemijskih uslova sredine (Majzlan et al., 2014). Arsenopirit kao glavni nosilac arsena od svih sulfida čest je pratilac Pb-Zn ležišta i drugih tipova ruda u kojima predstavlja jalovinu, pa čak i štetnu komponentu koja tokom prerade rude biva odlagana na rudnim jalovištima. Oksidacijom arsenopirita mogu nastati sekundarni minerali. Skorodit je jedan od glavnih produkata alteracije arsenopirita. Njegovo poreklo pripisuje se rastvaranju arsenopirita u uslovima površinske oksidacije, dok hidrotermalno poreklo ovog sekundarnog minerala nije navedeno u literaturi. Skorodit kao sekundarna faza na rudnim jalovištima predstavlja predmet mnogobrojnih studija (npr. Roussel et al., 2000, Walker et al., 2009, Murciego et al., 2011), pretežno jer predstavlja najpogodniju fazu za skaldištenje arsena zbog svoje stabilnosti u širokom opsegu uslova na površini (npr. Harvey et al., 2006; Majzlan et al., 2012; Shibata et al., 2012).

Od uzoraka ispitivanih u ovoj studiji, produkti oksidacije arsenopirita su u značajnijem obimu zastupljeni u ležištu Sastavci i na lokalitetima Gokčanice – Drenjak i Rujak, dok su na ostalim ispitivanim lokalitetima ovi sekundarni minerali neznatno prisutni samo u vidu mikroskopskih pojava. Prisustvo mogućih produkata oksidacije u ležištu Sastavci uočeno je na površini pojedinih uzoraka još tokom uzorkovanja na terenu. Glavni sekundarni minerali predstavljeni su skoroditom (zastupljen na sva tri pomenuta lokaliteta) i farmakosideritom (prisutan samo u mineralizaciji Rujaka).

U rudnim pojavama Gokčanice, skorodit se javlja u vidu kriptokristalastih agregata koji zamenjuju arsenopirit po rubovima i duž prslina i pukotina u arsenopiritu (sl. 4.37), i cementuju pirit i kvarc (sl. 4.38 a). Često formira kore manje od 0.5 mm debljine. Na površini uzoraka iz Drenjaka javlja se mahom u vidu praškastih, bubrežastih i pločastih agregata bele boje za zelenkastom nijansom, dok je u Rujaku prisutan u formama bubrežastih i pločastih agregata žute do narandžastožute boje. Da je zaista reč o skoroditu a ne nejovoj dimorfnoj modifikaciji – paraskoroditu ili nekoj drugoj fazi ovog sastava, potvrđeno je XRPD metodom. U okviru ležišta Sastavci, skorodit je zastupljen u vidu kriptokristalastih agregata koji se pružaju duž rubova arsenopiritskih kristala i zapunjavaju šupljine i pukotine u arsenopiritu (sl. 4.43 a), kao i u vidu ljuspastih agregata koji se javljaju u vidu narastanja po arsenopiritu (sl. 4.43 b). Osim toga, zapaženo je pojavljivanje skorodita u vidu početne faze transformacije koja se javlja na površini euhedralnih, prtkastih (kopljastih) kristala arsenopirita (sl. 4.42). Na površinama uzoraka iz ovog

lokaliteta, skorodit se javlja u vidu bledožutih, žutih i mrkožutih skrama i bubrežastih agregata, a podređeno i u vidu finih kuglastih formi sastavljenih od belih igličastih kristala.

Osim glavne sekundarne faze (skorodita), u uzorcima iz Drenjaka ustanovljeno je mikroskopsko prisutvo arsenata bizmuta, obrazovanog oksidacijom bizmutinita koji asocira sa arsenopiritom. Usled suviše male (mikrometerske) veličine zrna, kao i činjenice da se radi o nekom od retkih minerala u prirodi, ova sekundarna faza nije mogla biti precizno determinisana. Može se reći da pomenuta faza može biti određen kao jedan od sledećih minerala: ruzveltit i njegov dimorf tetraruzveltit, $\text{Bi}(\text{AsO}_4)$, atelestit, $\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)\text{O}(\text{OH})$ i prezingerit, $\text{Bi}_3(\text{AsO}_4)_2\text{O}(\text{OH})$ (Bedlivy and Mereiter, 1982; Sejkora et al., 2006; Frost et al., 2011). Prisustvo Bi-arsenata u uzorcima sa Rujaka nije ustanovljeno, a od ostalih mikro-sekundarnih minerala u uzorcima sa ovog lokaliteta, u neznatnoj meri zapažaju se anglezit i neidentifikovane faze predstavljene sastavom Pb-As-Fe-O i Pb-As-Bi-Fe-Al-Sb-S-O.

Ispitivanjem skrama sa površine uzoraka iz Rujaka utvrđeno je prisustvo Fe- i Fe-As-sulfata koji se u vidu matriksa sačinjenog od više minerala javljaju uz skorodit i farmakosiderit. Prema morfologiji i semi-kvantitativnoj hemijskoj analizi pomenute faze mogle bi odgovarati sledećim mineralima: halotrihit $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, slavikit $(\text{H}_3\text{O}^+)_3\text{Mg}_6\text{Fe}_{15}(\text{SO}_4)_{21}(\text{OH})_{18} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$, kopiapit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ i aluminokopiapit $\text{Al}_{2/3}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$; jarožit $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, toelit $\text{Fe}^{3+}_6(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bukovskit $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ipak, za preciznu determinaciju trebalo bi pomenute faze analizirati XRPD metodom.

Analiziranjem skrama sa površine uzoraka iz ležišta Sastavci utvrđeno je prisustvo faza kompleksnog sastava: Pb-Zn-Sb-Cu-Fe-S-O-(Al) (crna skrama) i Pb-As-Al-O-(Fe-P) (žuta skrama) (sl. 4.44), na osnovu kojih može da se zaključi da nije u pitanju jedan mineral već kriptokristalasti agregat više minerala, a vrlo verovatno i amorfne faze. Bela skrama, prisutna samo na jednom uzorku uzetom sa dela površinskog kopa prikazanog na slici (4.45 a) sastoji se od minerala koji bi prema morfologiji i semi-kvantitativnoj analizi mogli odgovarati sledećim: gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, arsenolit As_2O_3 , hetaerolit ZnMn_2O_4 i/ili apjohnit $\text{Mn}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ i/ili ditrihit $(\text{Zn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Međutim, za njihovu preciznu identifikaciju neophodno je ove minerale analizirati i drugim metodama poput XRPD.

5.3.1. Poreklo skorodita

Poreklo skorodita u prirodi vezuje se uglavnom za procese površinske oksidacije (*weathering processes*). Osim toga, Bi-arsenati (ruzveltit ili njegov dimorf – tetraruzveltit $\text{Bi}(\text{AsO}_4)$, atelestit $\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)\text{O}(\text{OH})$, prezingerit $\text{Bi}_3(\text{AsO}_4)_2\text{O}(\text{OH})$) koji predstavljaju retke minerale u prirodi, u literaturi se takođe opisuju kao produkti oksidacije u površinskim uslovima (Bedlivy and Mereiter, 1982; Sejkora et al., 2006; Frost et al., 2011). Stoga, skorodit i Bi-arsenati koji se javljaju u mineralizaciji Drenjaka, trebalo bi da budu tipični predstavnici minerala koji nastaju u uslovima površinske oksidacije. Ovu interpretaciju podržava i kriptokristalasta forma pojavljivanja skorodita.

Uprkos prethodno navedenim činjenicama, sugestija autora ove teze jeste da je skorodit (kao i Bi-arsenati) iz Drenjaka hipogenog, niskotemperaturno-hidrotermalnog porekla, što je potkrepljeno sledećim dokazima:

- 1) Malo je verovatno da je arsenopirit oksidovan u uslovima površinskog rastvaranja, dok pirit koji koegzistira sa njim ne pokazuje posledice uticaja istog procesa (npr. sl. 4.38). Uobičajeni produkti oksidacije pirita u površinskim uslovima (limonit, getit itd.) ili

potencijalno formiranje sulfata (npr. jarozit) u zavisnosti od uslova taloženja, nisu uočeni ni u jednom od analiziranih uzoraka iz Drenjaka, čak ni u zanemarljivo malim količinama. Brojna istraživanja potvrđuju da je skorodit u asocijaciji sa produktima alteracije pirita kada je arsenopirit-pirit parageneza bila pod uticajem oksidacije u površinskim uslovima (Salzsauler et al., 2005; Walker et al., 2009; Murciego et al., 2011).

- 2) Pojava zlata i povišenih koncentracija minerala bizmuta u korelaciji su sa prisustvom skorodita u mineralizaciji Drenjaka. Postavlja se pitanje: ako je skorodit nastao u procesu oksidacije u površinskim uslovima, zašto je onda u tesnoj vezi sa Au-Bi sklopom koji je hidrotermalnog porekla?
- 3) Bliska asocijacija skorodita i tetraedrita koji zapunjavaju pukotine u arsenopiritu i piritu ukazuje da su ova dva minerala deponovana iz istog rastvora, a tetraedrit je poznat isključivo kao hidrotermalni mineral.
- 4) U laboratorijskim uslovima, skorodit se često dobija hidrotermalnom sintezom (Dove and Rimstidt, 1985; Krause and Ettel, 1988; Singhania et al., 2005; Xu et al., 2007; Gomez et al., 2010). To znači da se njegovo polje stabilnosti pomera ka povišenim temperaturama vodenih rastvora. Zašto, u tom slučaju, ovaj mineral ne bi mogao da se formira iz nisko-temperaturnih rastvora na kraju hidrotermalne aktivnosti?

Za skorodit iz Rujaka (Gokčanica) i Sastavaka se ne može tvrditi da je hidrotermalnog porekla zbog prisustva i drugih sulfata i sulfoarsenata, produkata raspadanja kako arsenopirita tako i pirita u uzorcima iz Rujaka, i zbog načina pojavljivanja skorodita i prisustva sulfata u uzorcima iz ležišta Sastavci.

6. ZAKLJUČAK

Proučavanjem arsenopirita u okviru ovog doktorata obuhvaćene su različite mineralne parageneze sledećih sedam lokaliteta, odnosno rudnih ležišta i mineralizacija Šumadijsko-kopaoničke oblasti: Pb-Zn-Cu-(Ag) ležište Rudnik (Šumadija), mineralizacije Rujaka i Drenjaka (predeo Gokčanice - Željin), Pb-Zn ležišta Sastavci i Trepča (Kopaonik), mineralizacije Golijske reke i Jurije (Golija). Interpretacijom rezultata ovih istraživanja, proizašli su sledeći zaključci:

Svi ispitivani arsenopiriti kristališu monoklinično u prostornoj grupi $P2_1/c$. Prema tome, moguća pojava i trikliničnog arsenopirita, koja se pominje u pojedinoj literaturi, nije potvrđena.

Nestehiometrijski As:S odnos, tj. sadržaji arsena i sumpora u arsenopiritu određivani su na osnovu parametara jedinične ćelije i d_{131} međupljosnog rastojanja. Sadržaj arsena u ispitivanim arsenopiritima kreće se u opsegu od 32.3 do 34.3 at.% As. Arsenopiriti iz Rudnika, Drenjaka i Sastavaka imaju sastav blizak stehiometrijskom; arsenopiriti iz Rujaka i Trepče spadaju u domen sumporom bogatijih; dok su oni iz Golijske reke i Jurije blago bogatiji arsenom.

Na osnovu dobijenih sadržaja arsena određene su temperature kristalizacije arsenopirita (prema Kretschmar and Scott, 1976) koje se nalaze u opsegu od ≈ 540 °C (Golijska reka) do ≈ 390 °C (Trepča). Širi temperaturni opseg obrazovanja arsenopirita je i bio očekivan, s obzirom da su uzorkovanjem i istraživanjem arsenopirita u okviru ovog doktorata pokriveni različiti stadijumi i tipovi orudnjenja Šumadijsko-kopaoničke oblasti. Međutim, ove vrednosti treba uzeti sa rezervom jer na dimenzije jedinične ćelije arsenopirita sa pojedinih lokaliteta utiče značajno prisustvo hemijskih primesa, kao i zonarnost i variranje As:S odnosa i drugi faktori. Ovim istraživanjem je utvrđeno da čak i dva uzorka arsenopirita sa jednog lokaliteta (npr. Rujak) mogu da prikažu znatno različite As:S odnose i time temperature obrazovanja ovog minerala.

Sadržaji hemijskih primesa (>0.1 mas.%) u arsenopiritu dobijeni SEM-EDS metodom pokazuju promenljive Co, Ni i Sb sadržaje u okviru ispitivanih lokaliteta, pri čemu oni iznose uglavnom do 1-2 at.%, i nisu zabeležene značajnije koncentracije ovih elemenata, niti obrazovanje čvrstih rastvora arsenopirita sa glaukodotom i drugim mineralima sličnog sastava. U analiziranim uzorcima arsenopirita ležišta Rudnik i Trepča ove primese čak i potpuno izostaju; zatim, na Drenjaku je jedino kobalt sporadično prisutan, dok se u susednom Rujaku javljaju još i nikel i sasvim neznatno antimon; lokaliteti Golijska reka i Jurija pokazuju jedino prisustvo kobalta u arsenopiritu koji na ovim lokalitetima pokazuje i najviše sadržaje (1.1 i 4.3 at.% Co), koji inače mogu da utiču na dimenzije jedinične ćelije o čemu je prethodno već bilo reči; i na kraju, u arsenopiritu Sastavaka primese antimona su gotovo redovno prisutne, ali ponegde i bakra (do 0.4 at.% Cu) koje su zabeležene samo u ovom arsenopiritu. Arsenopirit sa ovog lokaliteta ujedno pokazuje i najizrazitiju hemijsku zonarnost uzrokovanu ne samo pomenutim primesama već i varijacijom As:S odnosa. Ovaj arsenopirit se razlikuje od ostalih i po često specifičnom načinu pojavljivanja u vidu pritkastih, odnosno kopljastih kristalnih formi.

Dobro je poznato da je arsenopirit sulfid koji često sadrži mikroskopsko ili submikroskopsko "nevidljivo" zlato. Mikroskopskim ispitivanjem arsenopirita prisustvo samorodnog zlata u ovom mineralu utvrđeno je samo na lokalitetu Drenjak. Na ovom lokalitetu je nađeno da se veoma fina zrna zlata veličine do 20 μm često javljaju i u skoroditu koji je nastao oksidacijom arsenopirita. U ova dva minerala otkriveno je prisustvo kako vidljivog, tj. mikroskopskog zlata, tako i "nevidljivog" zlata. LA-ICP-MS metodom utvrđeno je da ovaj arsenopirit sadrži svega do 5.2 ppm Au, što ukazuje na to da zlato ustvari nije vezano u potpunosti za arsenopirit. Zlato u arsenopiritu zapravo zapunjava mikropukotine, a uglavnom je u bliskoj asocijaciji sa mineralima

bizmuta (samородni bizmut i bizmutinit), što jasno ukazuje na Au-Bi korelaciju. Ovaj tip zlata predstavlja I generaciju zlata koje je deponovano nakon kristalizacije arsenopirita. "Vidljivo" zlato u skoroditu predstavlja reliktna zrna prethodno opisane I generacije zlata zadržane nakon oksidacije arsenopirita. Međutim, tzv. "koloidno" zlato, koje se javlja sa Bi-arsenatom u skoroditu, predstavlja II generaciju zlata obrazovanu istovremeno sa ovim arsenatima. Ovoj generaciji pripadaju i nanočestice "nevidljivog" zlata u skoroditu veličine 3-15 nm koje su najverovatnije nastale dezintegracijom i delimičnim rastvaranjem nanokristalita (veličine 20-30 nm) I generacije zlata, tokom oksidacije arsenopirita.

Produkti oksidacije arsenopirita su u značajnijoj meri prisutni u sulfidnim pojavama Gokčanice (skorodit i farmakosiderit – Rujak, skorodit - Drenjak) i u ležištu Sastavci (skorodit). U slučaju pojave pomenutih produkta oksidacije u Rujaku i Sastavcima, zaključuje se da su oni nastali uobičajenom površinskom oksidacijom arsenopirita, u asocijaciji sa drugim produktima alteracije. Međutim, na osnovu načina pojavljivanja skorodita u Drenjaku koji se ogleda u tome da zamenjuje arsenopirit, ali i da cementuje pirit i kvarc, kao i usled odsustva produkata oksidacije pirit, izneta je mogućnost da je ovaj mineral mogao nastati iz niskotemperaturnih rastvora na kraju hidrotermalne aktivnosti.

Istraživanja obavljena u cilju ove disertacije daju veliki doprinos poznavanju mineraloških karakteristika arsenopirita iz rudnih ležišta Šumadijsko-kopaoničke oblasti. Važan doprinos ogleda se u razumevanju mogućnosti i ograničenja primene arsenopirita kao geotermometra, kao i u definisanju načina pojavljivanja zlata u arsenopiritu Drenjaka, što upućuje na mogući značaj Au-Bi-(As) korelacije u magmatsko-vulkanskim kompleksima Šumadijsko-kopaoničke oblasti.

LITERATURA

Albrecht, M., Derrey, I. T., Horn, I., Schuth, S., Weyer, S. (2014): Quantification of trace element contents in frozen fluid inclusions by UV-fs-LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 1034-1041.

Arsenijević, M. (1986): Zlato u olovno-cinkovom ležištu Sastavci (Raška). *Radovi Geoinstituta*, knjiga 19. Beograd, 1986.

Babič, D. (2003): *Mineralogija*. Beograd, 232-233.

Ballantyne, J. M., Moore, J. N. (1988): Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 475-483.

Barton, P. B., Jr. (1969): Thermochemical study of the system Fe-As-S. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 841-857.

Basu, A. and Schreiber, M. E. (2013): Arsenic release from arsenopyrite weathering: Insights from sequential extraction and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 896-904.

Bedlivy, D., Mereiter, K. (1982): Preisingerite, $\text{Bi}_3\text{O}(\text{OH})(\text{AsO}_4)_2$, a new species from San Juan Province, Argentina: its description and crystal structure. *American Mineralogist*, 67, 833-840.

Bindi, L. (2012): Stoichiometric arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Baloue Quarry, Loire-Atlantique, France: Crystal structure and Mössbauer study. *The Canadian Mineralogist*, 50, 471-479.

Bowell, R. J. (1992): Supergene gold mineralogy at Achanti, Ghana: Implications for the supergene behavior of gold. *Mineralogical Magazine* 56, 545-560.

Boyle, R. W., Alexander, W. M., Aslin, G. E. M. (1975): Some observations on the solubility of gold. Geological Survey of Canada, Dept. of Energy, Mines and Resources, Paper 75-24, 6 p.

Buerger, M. J. (1936): The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite Group. *Z. Krist.*, 95, 83-113.

Buerger, M. J. (1939): The crystal structure of gudmundite (FeSbS) and its bearing on the existence field of the arsenopyrite structural type. *Z. Krist.*, 101, 290-316.

Burlak, T. L. (2012): The mineralogical fate of arsenic during weathering of sulfides in gold-quartz veins: A microbeam analytical study. A Thesis. The faculty of the Department of Geology, California State University, Sacramento.

Cabri, L. J., Chryssoulis, S. L., de Villiers, J. P. R., Laflamme, J. H. G., Buseck, P. R. (1989): The nature of "invisible" gold in arsenopyrite. *Canadian Mineralogist*, 27, 353-362.

- Cabri, L. J., Newville, M., Gordon, R. A., Crozier, E. D., Sutton, S. R., McMahon, G., Jiang, D. T. (2000): Chemical speciation of gold in arsenopyrite. *The Canadian Mineralogist*, 38, 1265-1281.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martin-Izard, A., González-Nistal, S., Barrero, M. (2008): Gold-bearing As-rich pyrite and arsenopyrite from the El Valle gold deposit, Asturias, northwestern Spain. *The Canadian Mineralogist*. 46, 233-247.
- Clark, L. A., (1960): The Fe-As-S system: Phase relations and applications. *Economic Geology*, 55, 1345-1381.
- Clark, L. A., (1960a): The Fe-As-S system: Phase relations and applications, Part I. *Economic Geology*, 55, 1345-1381.
- Clark, L. A., (1960b): The Fe-As-S system: Phase relations and applications, Part II. *Economic Geology*, 55, 1631-1652.
- Cook, N. J. and Chryssoulis, S. L. (1990): Concentrations of “invisible gold” in the common sulphides. *Canadian Mineralogist*, 28, 1-16.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Meria, D., Silcock, D., Wade, B. (2013): Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: tracing mineralization history from textures and trace elements. *Economic Geology*, 108, 1273-1283.
- Corkhill, C. L., Vaughan, D. J. (2009): Arsenopyrite oxidation – A review. *Applied Geochemistry* 24, 2342–2361.
- Craw, D., MacKenzie, D., Grieve, P., 2015. Supergene gold mobility in orogenic gold deposits, Otago Schist, New Zealand, *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 58:2, 123-136.
- Cvetković, V., Pécskay, Z., Šarić, K. (2013): Cenozoic igneous tectonomagmatic events in the Serbian part of the Balkan peninsula: inferences from K/Ar geochronology. *Acta Volcanologica*, 25, 111-120.
- Deleon, G. (1954): Prilog poznavanju sulfidnih orudnjenja na zapadnim i južnim padinama Željina. Zbornik radova Geološkog instituta „Jovan Žujović“, knj. VII. Beograd.
- Douglas, N., Mavrogenes, J., Hack, A., England, R. (2000): The liquid bismuth collector model: An alternative gold deposition mechanism, in: *Proceedings of the 15th Understanding Planet Earth, Searching for a Sustainable Future, on the Starting Blocks of the Third Millennium: Australian Geological Convention, Sydney, Australia, 3–7 July 2000*; p. 135.
- Dove, P. M., Rimstidt, J. D. (1985): The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 70, 838-844.
- Drahota, P. and Filippi, M. (2009): Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International* 35, 1243–1255.
- Fleet M. E., MacLean P. J., Barbier J. (1989): Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from strata-bound and stratiform gold deposits: An indicator of ore fluid evolution. In *The Geology of Gold Deposits: The Perspectives in 1988*, 6 (eds. R. R. Keays, W. R. H. Ramsay, and D. I. Groves), 356-362. *Economic Geology Monographs*.

- Fleet M. E., Chryssoulis S. L., MacLean P. J., Davidson R., Weisener C. G. (1993): Arsenian pyrite from gold deposits: Au and As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. *Canadian Mineralogist*, 31, 1–17.
- Fleet, M. E., Mumin, A. H. (1997): Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis. *American Mineralogist*, 82, 182-193.
- Fougerouse, D., Reddy, S. M., Saxey, D. W., Rickard, W. D. A., van Riessen, A., Micklethwaite, S. (2016): Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy. *American Mineralogist*, 101, 1916-1919.
- Fougerouse, D., Micklethwaite, S., Tomkins, A. G., Mei, Y., Kilburn, M., Guagliardo, P., Fisher, L. A., Halfpenny, A., Gee, M., Paterson, D., Howard, D. L. (2016): Gold remobilisation and formation of high grade ore shoots driven by dissolution-precipitation replacement and Ni substitution into auriferous arsenopyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178, 143–159.
- Frost, R. L., Čejka, J., Sejkora, J., Plášil, J., Reddy, B. J., Keeffe, E. C. (2011): Raman spectroscopic study of a hydroxy-arsenate mineral containing bismuth –atelestite $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})(\text{AsO}_4)$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 78, 494-496.
- Fuess, H., Kratz, T., Topel-Schadt, J and Mieke, G. (1987): Crystal structure refinement and electron microscopy of arsenopyrite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 179, 335-346.
- Genkin, A. D., Bortnikov, N. S., Cabri, L. J., Wagner, F. E., Stanley, C. J., Safonov, Y. G., McMahan, G., Friedl, J., Kerzin, A. L., Gamyranin, G. N. (1998): A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation. *Economic Geology*, 93, 463-487.
- Gomez, M. A., Assaaoudi, H., Becze, L., Cutler, J. N., Demopoulos, G. P. (2010): Vibrational spectroscopy study of hydrothermally produced scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ferric arsenate subhydrate (FAsH; $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) and basic ferric arsenate sulfate (BFAS; $\text{Fe}[(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x] \cdot w\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, 212-221.
- Guillong M., Meier D. L., Allan M. M., Heinrich C. A., Yardley B. W. D. (2008): SILLS: A Matlab-Based Program for the Reduction of Laser Ablation ICP–MS Data of Homogeneous Materials and Inclusions. *Mineral. Assoc. Canada Short Course* 40, 328–333.
- Harvey, M. C., Schreiber, M. E., Rimstidt, J. D., Griffith, M. M. (2006): Scorodite dissolution kinetics: implication for arsenic release. *Environmental science and Technology* 40, 6709-6714.
- Heinrich, C. A., Eadington, P. J. (1986): Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic, and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits. *Economic Geology*, 81, 511-529.
- Heinrich, C.A. and Neubauer, F. (2002): Cu – Au – Pb – Zn – Ag metallogeny of the Alpine – Balkan – Carpathian – Dinaride geodynamic province. *Mineralium Deposita*, 37, 533-540.
- Hinchey, J. G., Wilton, D. H. C., Tubrett, M. N. (2003): A LAM-ICP-MS study of the distribution of gold in arsenopyrite from the Lodestar prospect, Newfoundland, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 41, 353-364.

- Horn, I. (2008): Comparison of femtosecond and nanosecond interactions with geologic matrices and their influence on accuracy and precision of LA-ICP-MS data. *Mineral. Assoc. Canada Short Course 40*, 53–65.
- Hough, R. M., Noble, R. R. P., Reich, M. (2011): Natural gold nanoparticles. *Ore Geology Reviews*, 42, 55-61.
- Huggins, M. L. (1937): The crystal structures of marcasite, arsenopyrite, and lölingite. *Z. Krist.*, 96, 384-385.
- Ilić, M. (1978): *Specijalna mineralogija, drugi deo*. Izdavačko-informativni centar studenata, Beograd, 163-164.
- Janežić, Ž. V. (1995): *Rendgenska ispitivanja arsenopirita iz rudnih ležišta Srbije*. Diplomski rad. Beograd.
- Janežić, V., Tančić, P., Dimitrijević, R. (2003): X-ray investigations of arsenopyrites from some ore deposits of Serbia. *Bulletin of Geoinstitute*, 38, Belgrade.
- Janković, S. (1997): The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita*, 32, 426-433.
- Janković, R. S. (1990): *Rudna ležišta Srbije: Regionalni metalogenetski položaj, sredine stvaranja i tipovi ležišta*. Republički društveni fond za geološka istraživanja. Katedra ekonomske geologije, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- Jelić, I., Pačevski, A., Kremenović, A., Šoster, A., Šestan, A., Zavašnik, J. (2023): Crystallography and Surface Oxidation of Stoichiometric Arsenopyrite from Šumadija-Kopaonik Pb-Zn/Polymetallic Ore District (Serbia). *Crystals*, 13, 278.
- Jong, W. F. de (1926): Bepaling van de absolute aslengten van markasiet en daarmee isomorfe mineralen. *Physica, Nederl. Tijds. Natuurk.*, 6, 325-332.
- Kalinin, Yu. A., Kovalev, K. R., Naumov, E. A., Kirillov, M. V. (2009): Gold in the weathering crust at the Suzdal' deposit (Kazakhstan). *Russian Geology and Geophysics* 50, 174–187.
- Kerestedjian, T. (1997): Chemical and morphological features of arsenopyrite, concerning its use as a geothermometer. *Mineralogy and Petrology*, 60, 231-243.
- Kołodziejczyk, J., Pršek, J., Voudouris, P., Melfos, V., Asllani, B. (2016): Sn-Bearing minerals and associated sphalerite from lead-zinc deposits, Kosovo: An electron microprobe and LA-ICP-MS study. *Minerals*, 6(2), 42.
- Krause, E., Ettel, V. A. (1988): Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. *American Mineralogist*, 73, 850-854.
- Kretschmar, U. and Scott, S. D. (1976): Phase relations involving Arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *The Canadian Mineralogist*, 14, 364-386.
- Lesić, V., Márton, E., Cvetkov, V., Tomić, D. (2013): Magnetic anisotropy of Cenozoic igneous rocks from the Vardar zone (Kopaonik area, Serbia). *Geophysical Journal International*, 193, 1182-1197.

- Lesić, V., Márton, E., Gajić, V., Jovanović, D., Cvetkov, V. (2019): Clockwise vertical-axis rotation in the West Vardar zone of Serbia: tectonic implications. *Swiss Journal of Geosciences*, 112, 199-215.
- Majzlan, J., Drahota, P., Filippi, M., Grevel, K., Kahl, W., Plasil, J., Boerio-Goates, J., Woodfield, B.F. (2012): Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kankite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), and FeAsO_4 . *Hydrometallurgy* 117–118, 47–56.
- Majzlan, J., Drahota, P., Filippi, M. (2014): Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79, 17-184.
- Maksimović, Z., J. i Divljan, S., B. (1953): Rezultati geološko-petrografskog kartiranja i promatranja rudnih pojava u oblasti sela Plane i Gokčanice na zapadnim padinama Željina. Zbornik radova S.A.N. XXXIII – Geološki institut S.A.N. knj. 5.
- Meng, L., Huang, F., Gao, W., Gao, R., Zhao, F., Zhou, Y., Li, Y. (2022): Multi-step gold refinement and collection using Bi-minerals in the Laozuoshan gold deposit, NE China. *Minerals*, 12, 1137.
- Morey, A., Tomkins, A. G., Bierlein, F. P., Weinberg, R. F., Davidson, G. J. (2008): Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: Examples from the Archean Boorara and Bardoc Shear Systems, Yilgarn Craton, Western Australia. *Economic Geology*, 103, 599–614.
- Morimoto, N. and Clark, L. A. (1961): Arsenopyrite crystal-chemical relations. *The American Mineralogist*, 46, 1448-1469.
- Mumin A. H., Fleet M. E., Chryssoulis S. L. (1994): Gold mineralization in As-rich mesothermal gold ores of the Bogosu-Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana: Remobilization of “invisible” gold. *Mineralium Deposita*, 29, 445–460.
- Murciego, A., Alvarez-Ayso, E., Pellitero, E., Rodríguez, M.A., Sánchez, A.G., Tamayo, A., Rubio, J., Rubio, F., Rubín, J. (2011): Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 590–601.
- Murphy, T. D. (2015): Bismuth in the supergene environment. A Thesis. The University of Western Sydney.
- O’Day, P. A. (2006): Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements*, 2, 77-83.
- Oeser, M., Weyer, S., Horn, I. And Schuth, S. (2014): High-precision Fe and Mg isotope ratios of silicate reference glasses determined in situ by femtosecond LA-MC-ICP-MS and by solution nebulisation MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38, 311-328.
- Pačevski, A. (2002): Mineraloško-kristalografske i paragenetske karakteristike arsenopirita iz predela Gokčanice (Željin pl.). Diplomski rad, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 40 strana.
- Pačevski, A. (2018): Rudna mikroskopija. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, 61.

- Palenik, C. S., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S. E., Wang, L., Ewing, R. C. (2004): "Invisible" gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *American Mineralogist*, 89, 1359-1366.
- Pokrovski G. S., Gout R., Schott J., Zotov A., Harrichoury J. C. (1996): Thermodynamic properties and stoichiometry of the As (III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 737–749.
- Pokrovski, G. S., Kara, S., Roux, J. (2002): Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2361-2378.
- Pokrovski, G. S., Escoda, C., Blanchard, M., Testemale, D., Hazemann, J. L., Gouy, S., Kokh, M. A., Boiron, M. C., de Parseval, F., Aigouy, T., Menjot, L., de Parseval, P., Proux, O., Rovezzi, M., Béziat, D., Salvi, S., Kouzmanov, K., Bartsch, T., Pöttgen, R., Doert, T. (2021): An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems. *Geochemical Perspectives Letters*, 17, 39-44.
- Popović, R. (1992): Pojava plemenitih metala u Međurečju (dolina reke Gokčanice) kod Ušća. *Geološki anali Balkanskog poluostrva*, 56, 2, 383-398. Beograd, decembar 1992.
- Radulović, B. i Grabeljšek, V. (1978): Geološki prikaz novopronađenih ležišta olova i cinka Sastavci i Kiževak Potok na Kopaoniku. *Radovi Geoinstituta*, sv. 12. Beograd, 1978.
- Radulović, B. (1985): Istraživanje olova i cinka i potencijalne mogućnosti u okolini Raške. *Radovi Geoinstituta*, knjiga 18. Beograd, 1985.
- Rakić, S. (1962): Klasifikacija genetskih tipova Pb-Zn ležišta tercijarnog magmatizma Dinarida na osnovu karakteristika mineralnih parageneza. Referat V savetovanja geologa F.N.R. Jugoslavije. Beograd, 1962.
- Ramdohr, P. (1969): *The ore minerals and their intergrowths*. Pergamon press (1st ed.), 1205 str, u dva toma.
- Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., Palenik, C. S., Chryssoulis, S. L., Ewing, R. C. (2005): Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2781-2796.
- Roussel C., Néel, C., Bril, H. (2000): Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Science of The Total Environment* 263, 209-219.
- Salzsauer, K. A., Sidenko, N. V., Sherriff, B. L. (2005): Arsenic mobility in alteration products of sulfide-rich arsenopyrite-bearing mine wastes, Snow Lake, Manitoba, Canada. *Applied Geochemistry*, 20, 2303-2314.
- Savage, K. S., Tingle, T. N. O'Day, P. A., Waychunas, G. A., Bird, D. K. (2000): Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry* 15, 1219-1244.
- Saunders, J. A. (1990): Colloidal transport of gold and silica in epithermal precious-metal systems: Evidence from the Sleeper deposit, Nevada. *Geology* 18, 757-760.

Sejkora, J., Ondruš, P., Fikar, M., Veselovský, F., Mach, Z., Gabašová, A., Škoda, R., Beran, P. (2006): Supergene mineral at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. *Journal of the Czech Geological Society*, 51, 57-101.

Shibata, E., Onodera, N., Fujita, T., Nakamura, T. (2012): Elusion tests of scorodite synthesized by oxidation of ferrous ions. *Resources Processing*, 59, 42-48.

Singhania, S., Wang, Q., Filippou, D., Demopoulos, G.P. (2005): Temperature and seeding effects on the precipitation of scorodite from sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions. *Metallurgical and materials transactions B*, 36, 327-333.

Stajević, B. (1980): Metalogenija rudnog reiona Golije. FSD RGF, 1-158, Beograd, 1980. Doktorska disertacija.

Stajević, B. (1982): Metalogenetske karakteristike Golije. X jubilarni kongres geologa Jugoslavije, Zbornik radova, II, 359-373, Budva, 1982.

Stajević, B. i Zarić, P. (1984): Opšte paragenetske karakteristike rudnih asocijacija Golije. I jugoslovenski simpozijum JAM, Referati, 251-260, Beograd, 1984.

Stajević, B. (1990): Rudna polja Golije. XII kongres na geolozi na Jugoslavija, III, 838-852, Ohrid, 1990.

Stajević, B. (1990): Rudno polje Golijske reke. *Rud., Geolog. i Metal.*, 41, 5-6, 291-297.

Stoffregen, R., 1986. Observations on the behavior of gold during supergene oxidation at Summitville, Colorado, U.S.A., and implications for electrum stability in the weathering environment. *Applied Geochemistry* 1, 549-558.

Stojanović, N. J., Radosavljević, A., S., Karanović, Lj., Cvetković, Lj. (2006): Mineralogy of W-Pb-Bi ores from Rudnik Mt., Serbia. *N. Jb. Miner. Abh.*, 182/3, 299-306, Stuttgart, August 2006.

Stojanović, N. J., Radosavljević-Mihajlović A. S., Radosavljević, A. S., Vuković, S. N. i Pačevski, M. A. (2016): Mineralogy and genetic characteristics of the Rudnik Pb-Zn/Cu, Ag, Bi, W polymetallic deposit (Central Serbia) – New occurrence of Pb(Ag)Bi sulfosalts. *Periodico di Mineralogia* (2016) 85, 121-135.

Stokes, H. N. (1906): Experiments on the solution, transportation, and deposition of copper, silver, and gold. *Economic Geology* 1, 644-650.

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

Sung, Y. H., Brugger, J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Nugus, M. (2009): Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia. *Mineralium Deposita*, 44, 765-791.

Tooth, B., Brugger, J., Ciobanu, C., Liu, W. (2008): Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids. *Geology* 36, 815–818.

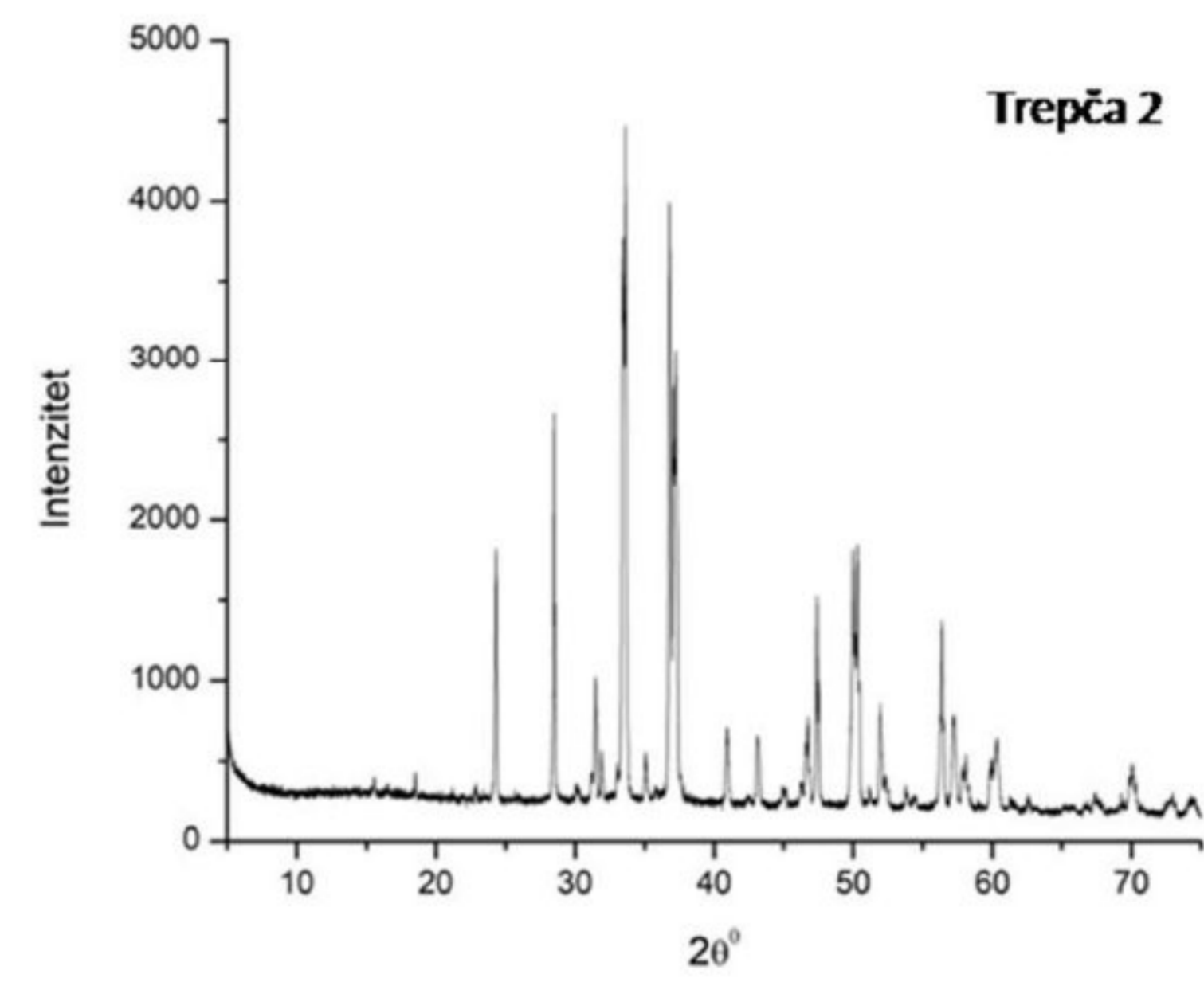
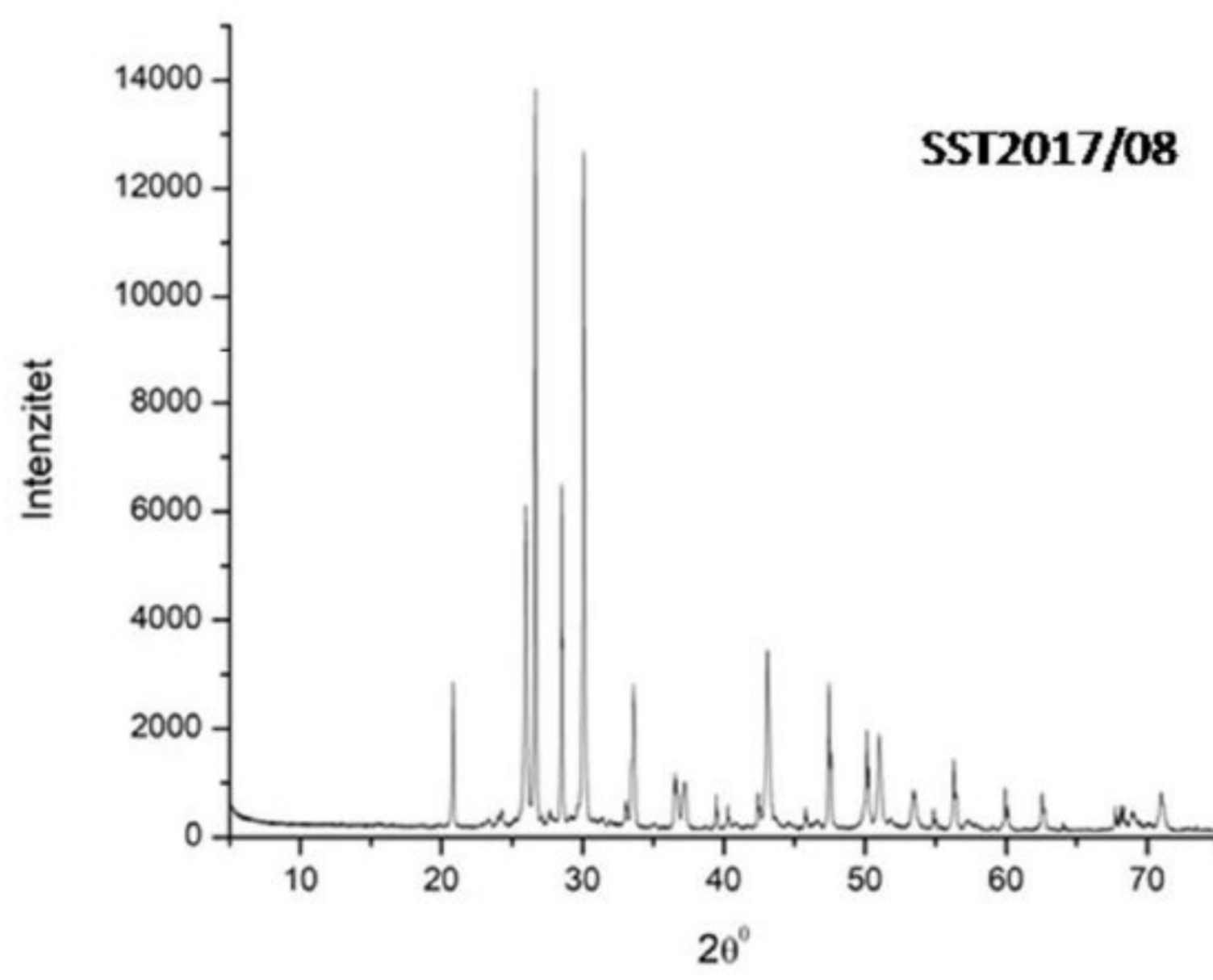
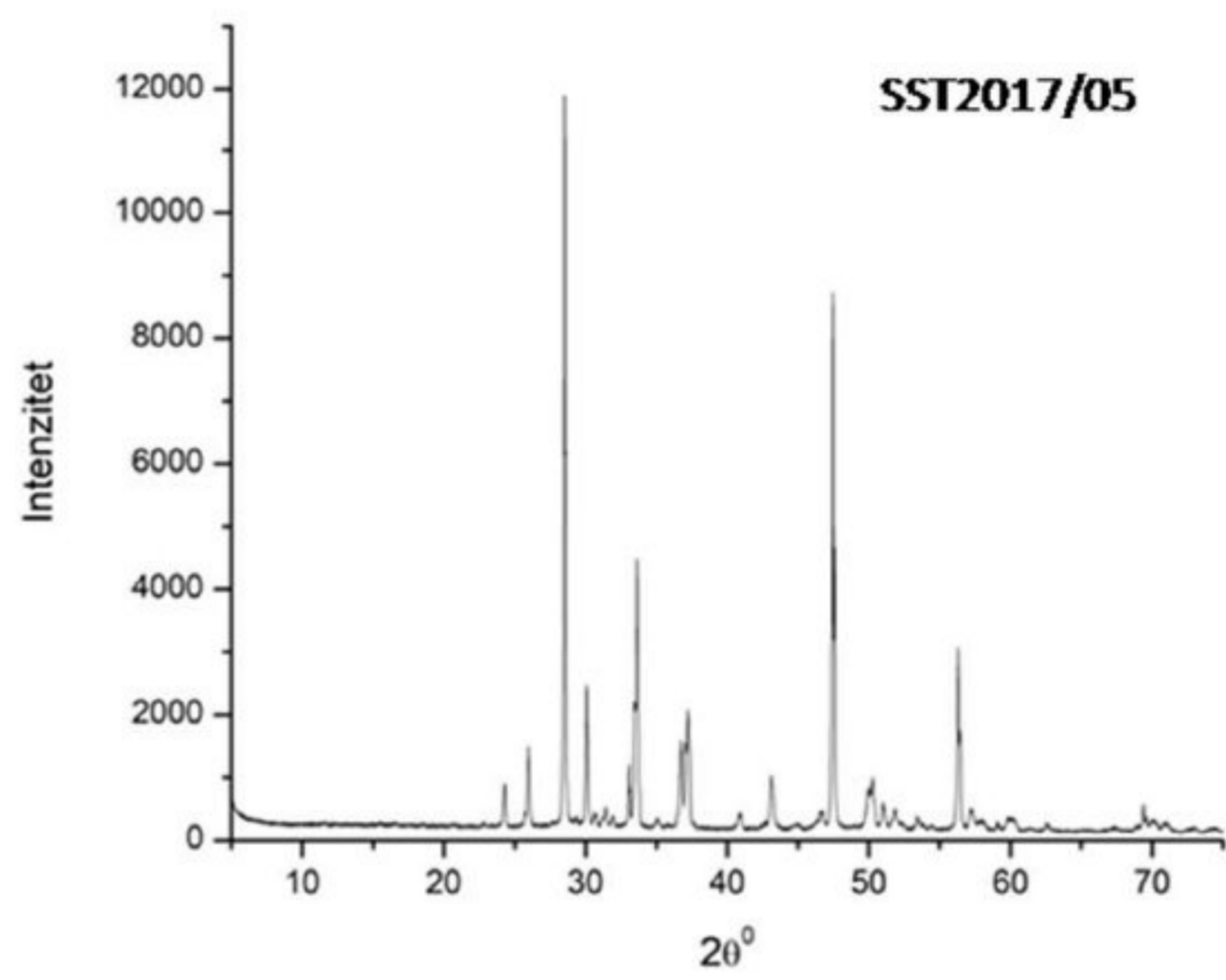
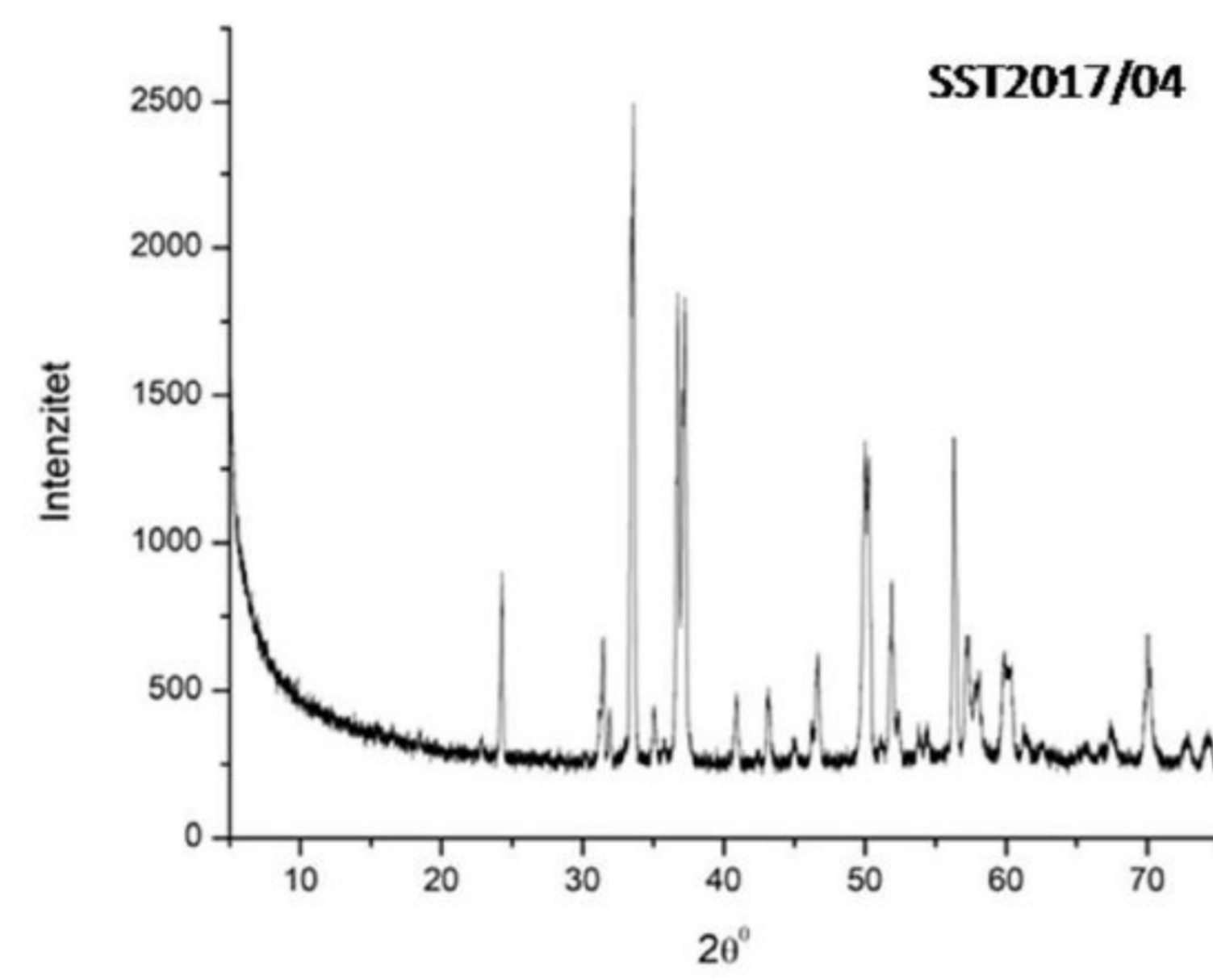
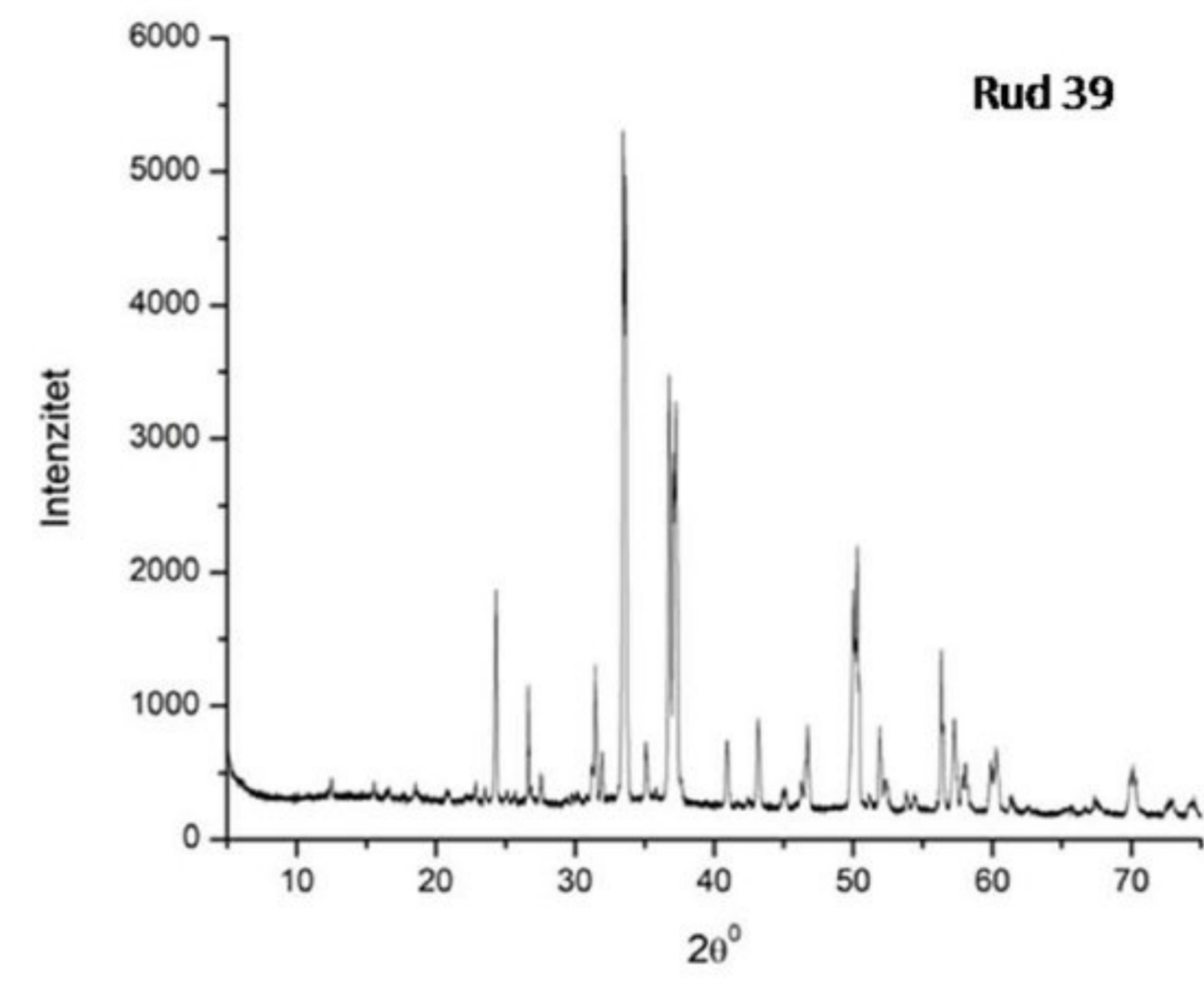
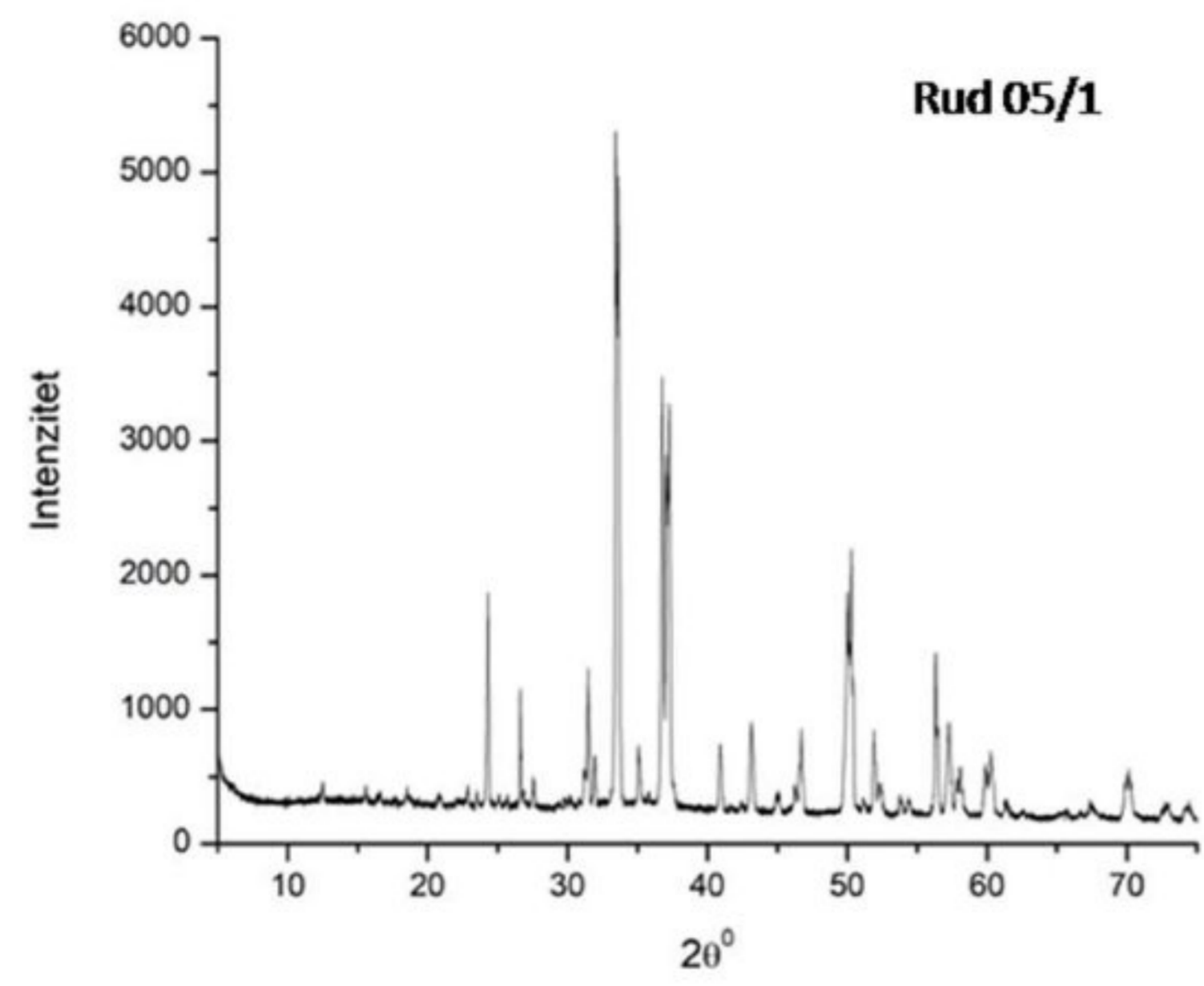
- Tossell, J. A., Vaughan, D. J., Burdett, J. K. (1981): Pyrite, Marcasite, and Arsenopyrite Type Minerals: Crystal Chemical and Structural Principles. *Phys Chem Minerals* 7, 177-184.
- Urosević, M., Pavlović, Z., Klisić, M., Brković, T., Malšević, M., Stefanović, M., Marković, O., Trifunović, S. (1973a): Geological map and explanatory notes of the Basic Geological Map of SFRJ, sheet Vrnjci (1:100 000), Savezni Geoloski Zavod, Beograd, 69.
- Urosević, M., Pavlović, Z., Klisić, M. et al. (1973b): Geological Map and Explanatory Notes of the Basic Geological Map of SFRJ, sheet Novi Pazar (1:100 000), Savezni Geoloski Zavod, Beograd, 77.
- Vaughan, D. J. and Corkhill, C. L. (2017): Mineralogy of sulfides. *Elements*, 13 (2), 81-87.
- Vesselinov, I. and Kerestedjian, T. (1995): Kinetic aspects of sector zoning in arsenopyrite: a case study. *Mineralogy and Petrology*, 52, 85-106.
- Vuković, M. (1964/65): Granitoidna stena planine Rudnika i njen petrohemijski položaj u terciarnom magmatizmu Šumadije. *Vesnik Zavoda za geol. i geof. istraživanja. Geologija*, XXII/XXIII, 53-66, Beograd, 1964/65.
- Walker, S. R., Parsons, M. B., Jamieson, H. E., Lanzirotti, A. (2009): Arsenic mineralogy of near-surface tailings and soils: Influences on arsenic mobility and bioaccessibility in the Nova Scotia Gold mining districts. *Canadian Mineralogist*, 47, 533-556.
- Xu, Y., Zhou, G. P., Zheng, X. F. (2007): Redetermination of iron(III) arsenate dehydrate. *Acta Crystallographica Section E*, 63, i67-i69.
- Zelić, M., Levi, N., Malasoma, A., Marroni, M., Pandolfi, L., Trivić, B. (2010): Alpine tectono-metamorphic history of the continental units from Vardar Zone: the Kopaonik metamorphic complex (Dinaric-Hellenic belt, Serbia). *Geological Journal*, 45, 59-77.

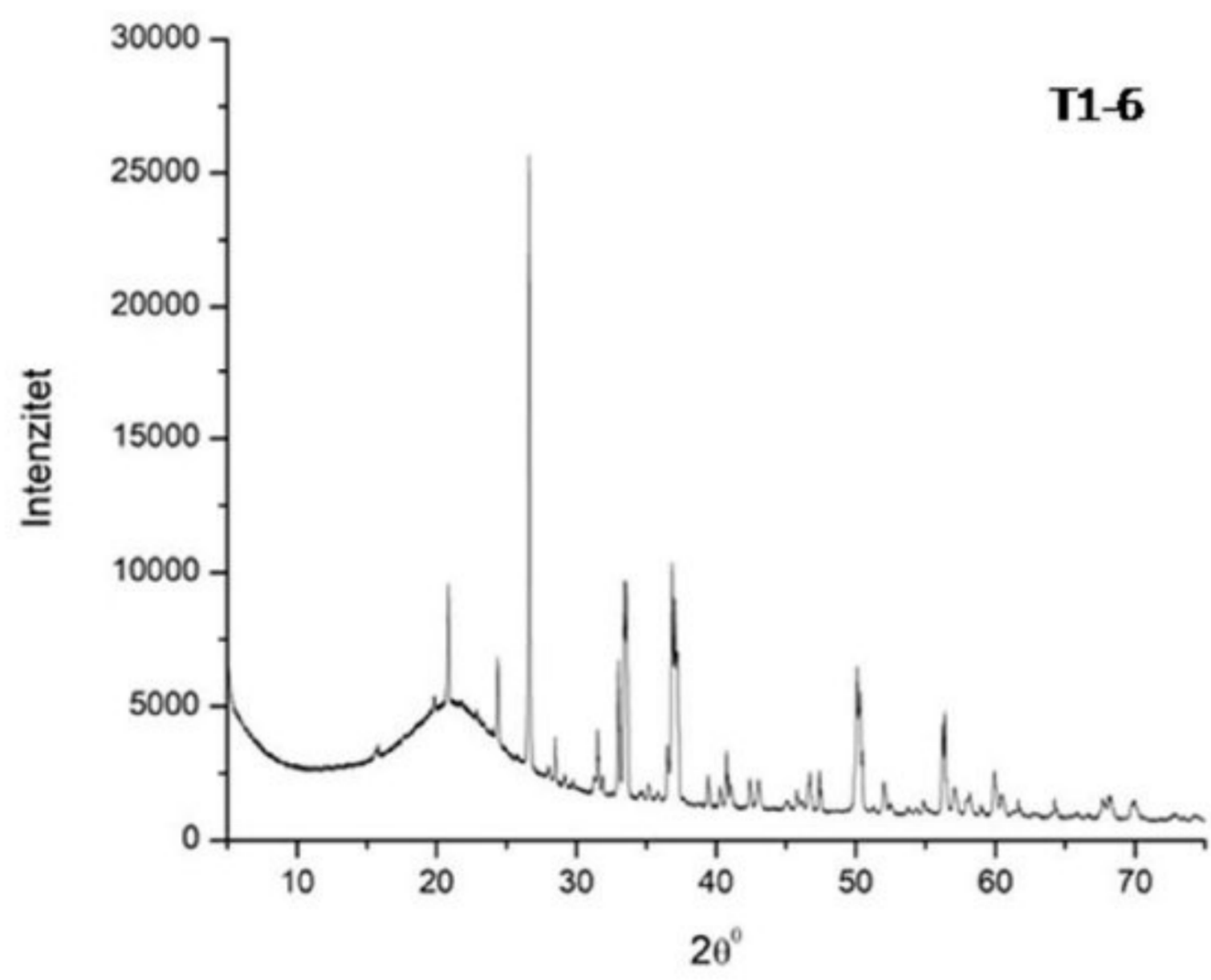
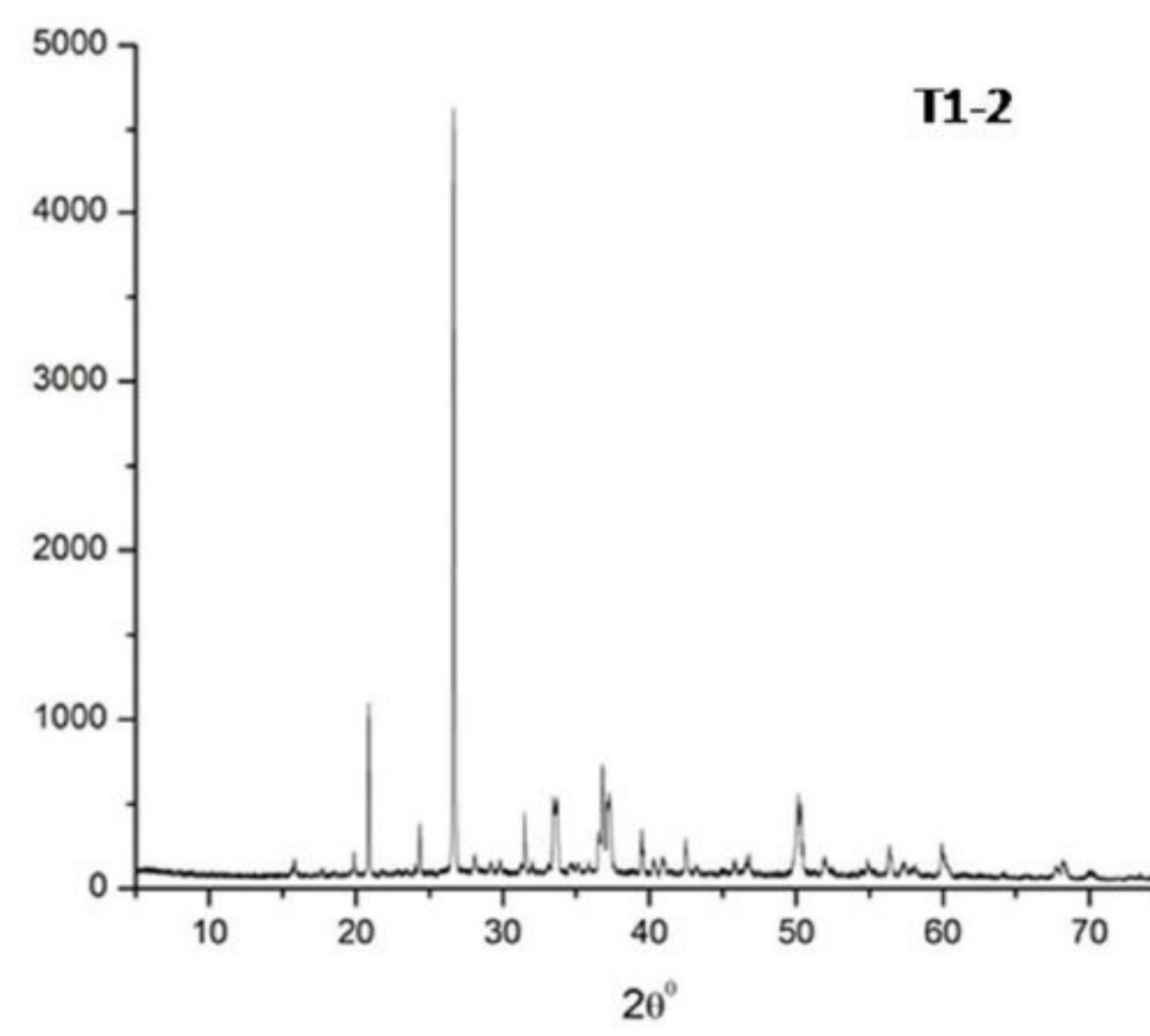
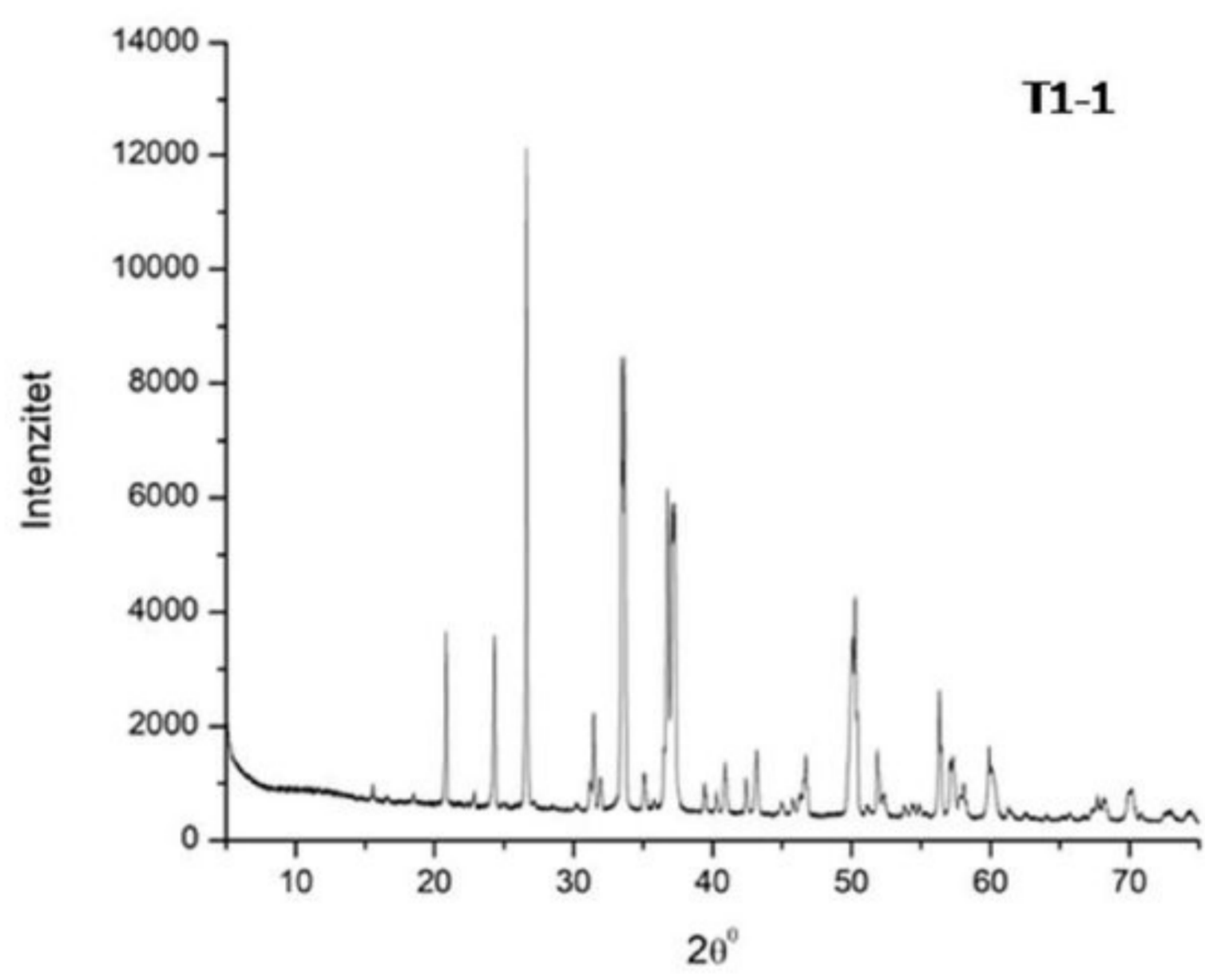
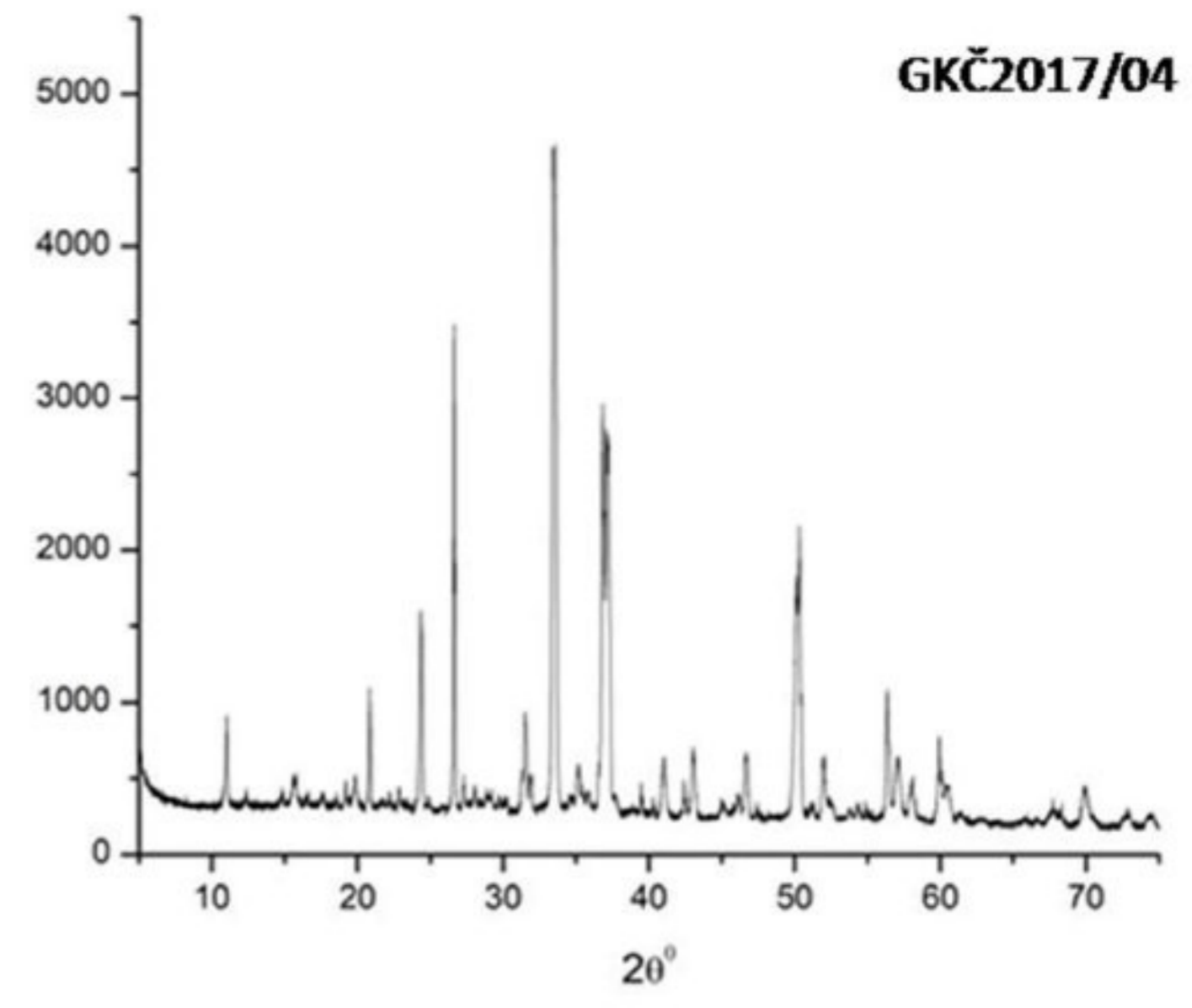
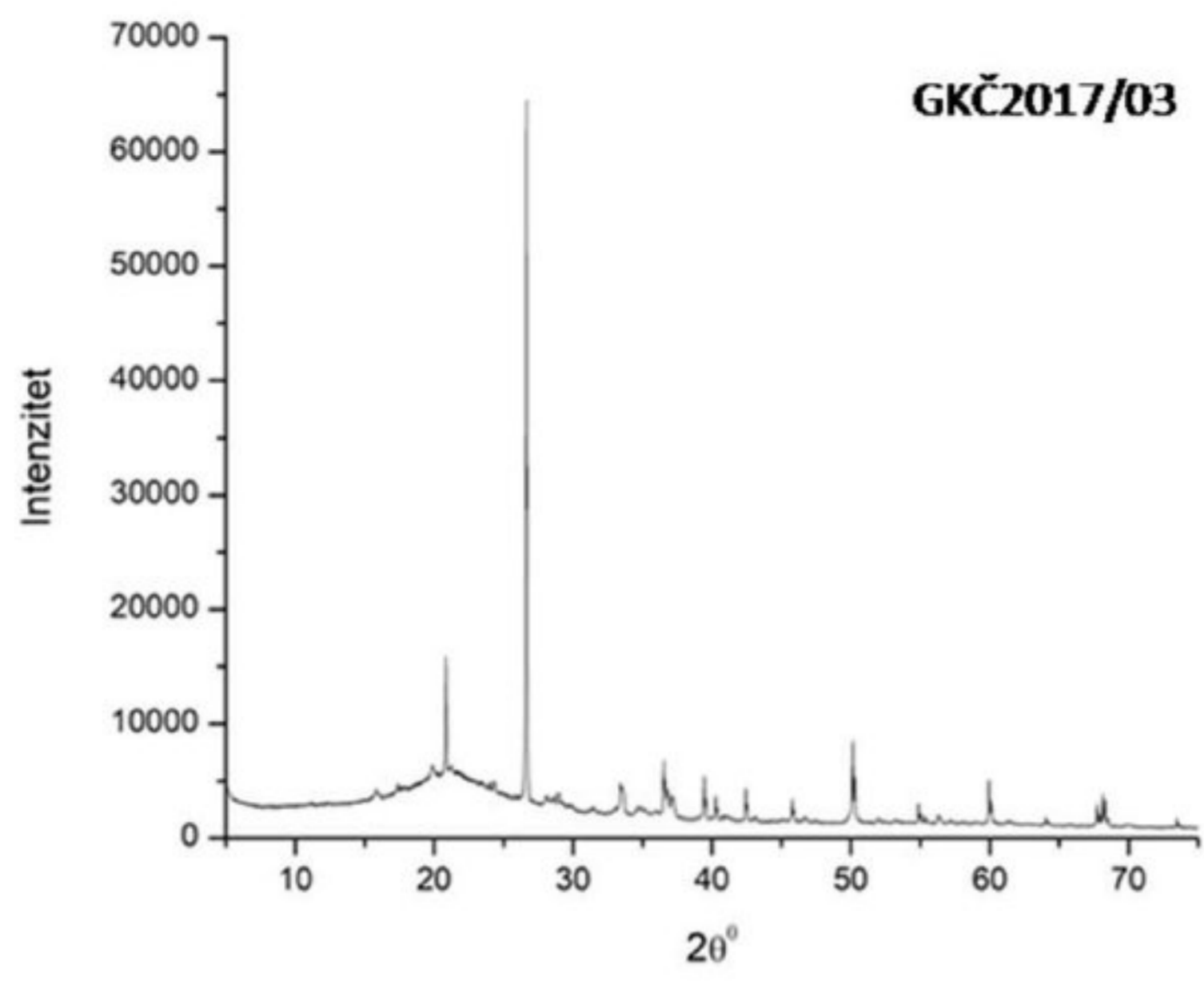
PRILOG 1

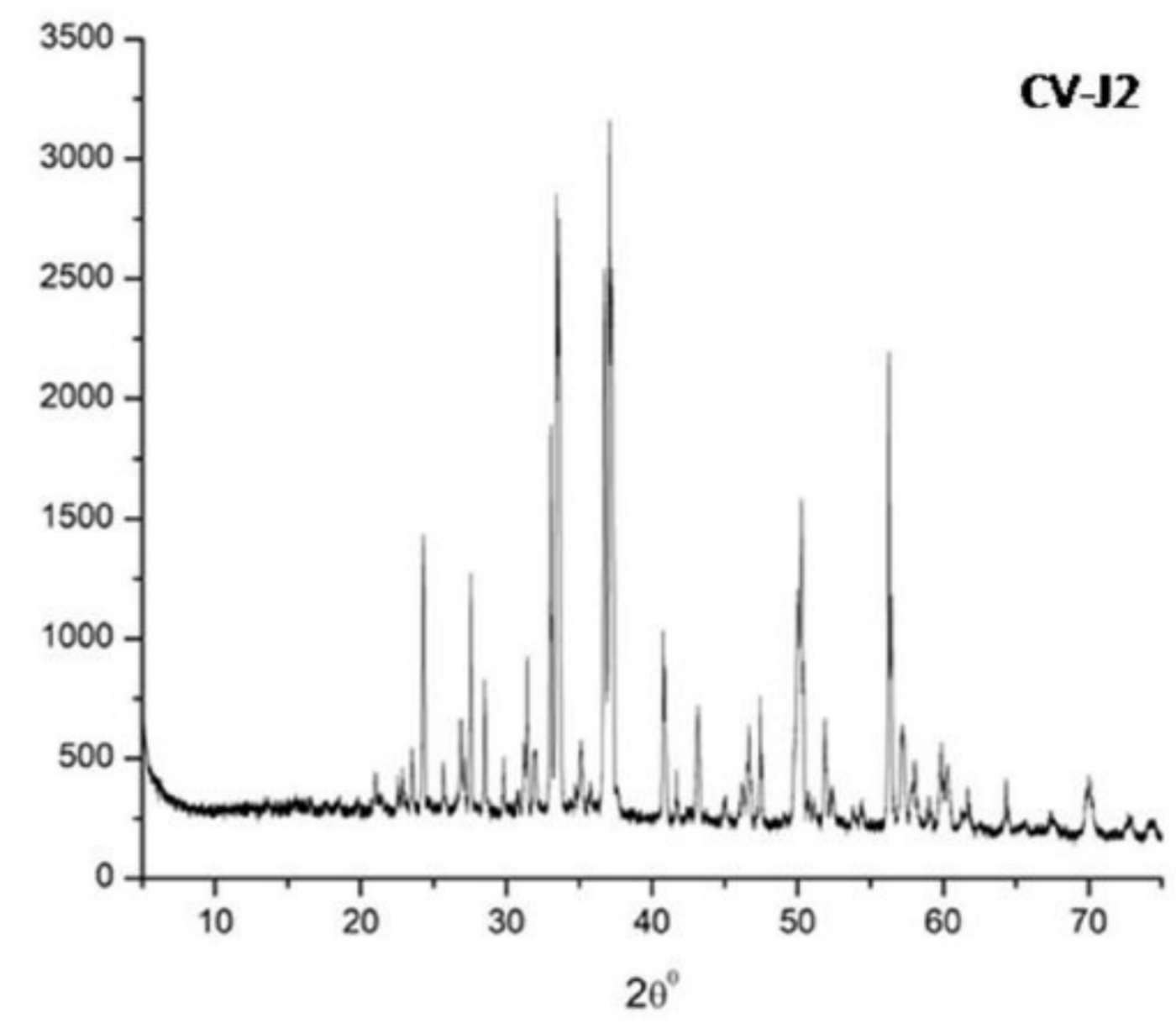
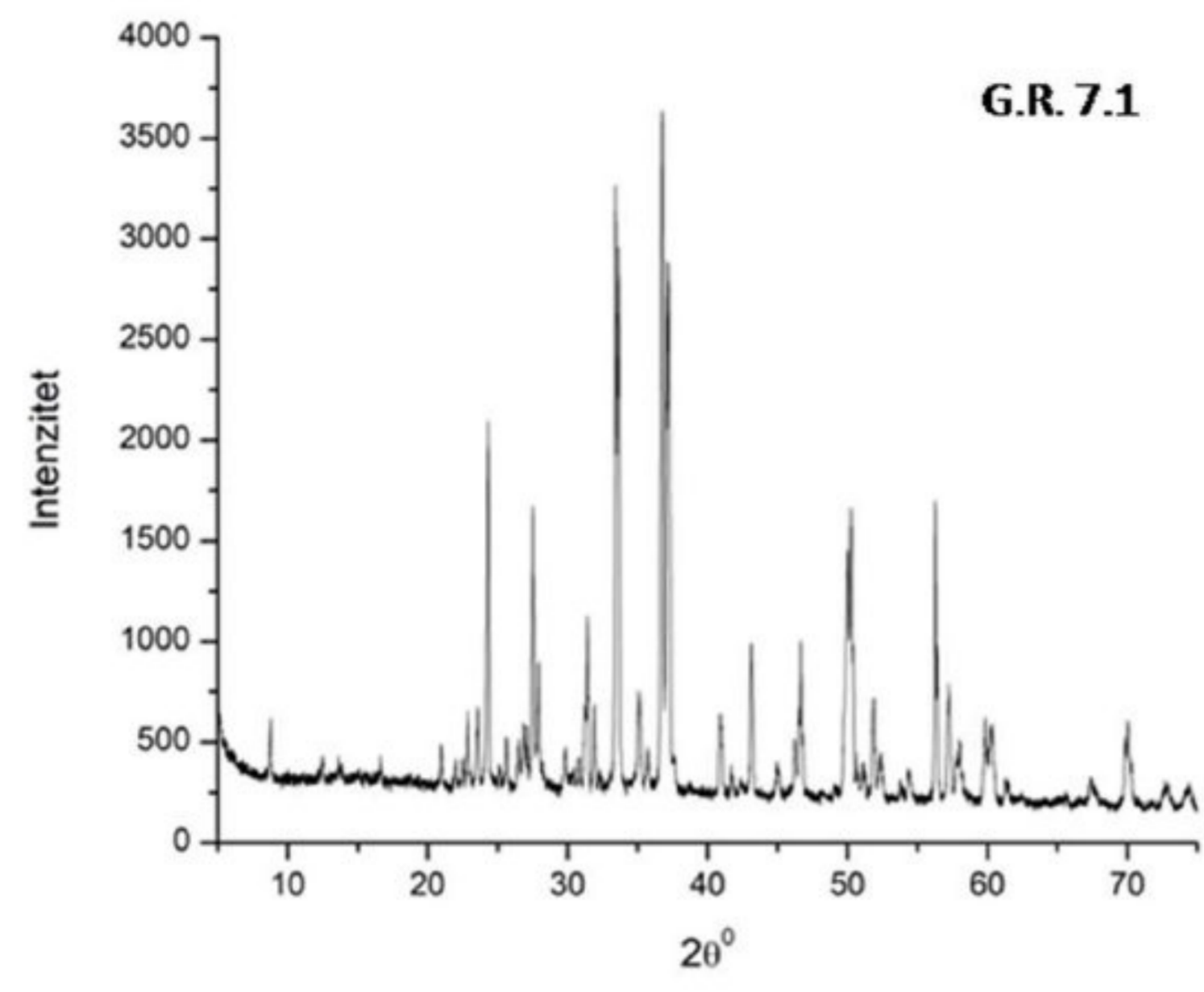
Jelić, I., Pačevski, A., Kremenović, A., Šoster, A., Šestan, A., Zavašnik, J. (2023): Crystallography and Surface Oxidation of Stoichiometric Arsenopyrite from Šumadija-Kopaonik Pb-Zn/Polymetallic Ore District (Serbia). *Crystals*, 13, 278

<https://www.mdpi.com/article/10.3390/cryst13020278/s1>

PRILOG 2







BIOGRAFIJA

Ivana Jelić rođena je 02. maja 1981. godine u Beogradu. Osnovnu i srednju Pravno-birotehničku školu „9. Maj“ završila je u Beogradu, a 2001. godine upisala je Beogradsku poslovnu školu. Nakon završetka više škole, 2005. godine upisala je Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu.

Osnovne akademske studije završila je 2011. godine, sa prosečnom ocenom 9,00 (devet i 00/100). Odbranom rada sa temom „Jonske supstitucije i molekuli vode u berilima iz pegmatita Osoja (Stalać) i planine Cer“, stiče akademsko zvanje diplomirani inženjer geologije na Smeru za mineralogiju i kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

U toku 2013. godine volontirala je u Preduzeću za geotehniku, projektovanje, inženjering i konsalting, TILEX DOO, Beograd. Od decembra 2013. godine do kraja 2014. godine radila je u Geološkom zavodu Srbije.

Doktorske studije upisala je školske 2013/2014 godine na studijskom programu Geologija Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Treća godina doktorskih studija (2015/2016) bila je u stanju mirovanja radi brige o rođenom detetu.

Tokom dosadašnjih doktorskih studija učestvovala je na šest međunarodnih kongresa, a bila je učesnik i na jednom bilateralnom projektu između Srbije i Slovenije (projektni ciklus 2018-2019. god.), pod nazivom „Mikrometarske do nanometarske teksture rudnih minerala: metode ispitivanja i značaj“.

Od 2018. godine volontira, a od 2019. do kraja 2021. godine bila je zaposlena kao diplomirani inženjer geologije na mesto konzervatora u geološkom odeljenju Prirodnjačkog muzeja u Beogradu.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Ивана Јелић _____

Број индекса _____ Г806/13 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Арсенопирит из рудних лежишта Шумадијско-копаоничке области:

парагенеза, састав и продукти оксидације

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Ивана Јелић _____

Број индекса _____ Г806/13 _____

Студијски програм _____ Геологија _____

Наслов рада _____ “Арсенопирит из рудних лежишта Шумадијско-копаоничке области: _____

_____ парагенеза, састав и продукти оксидације“ _____

Ментор _____ др Александар Пачевски _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Арсенопирит из рудних лежишта Шумадијско-копаоничке области:

парагенеза, састав и продукти оксидације

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално(CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада(CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада(CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима(CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.