Određivanje sulfidnih minerala iz ležišta Čukaru Peki (rudno telo 2) kod Bora metodom rendgenske difrakcije

Andrija Milikić



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Određivanje sulfidnih minerala iz ležišta Čukaru Peki (rudno telo 2) kod Bora metodom rendgenske difrakcije | Andrija Milikić | | 2023 | |

http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0007612

Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду омогућава приступ издањима Факултета и радовима запослених доступним у слободном приступу. - Претрага репозиторијума доступна је на www.dr.rgf.bg.ac.rs The Digital repository of The University of Belgrade Faculty of Mining and Geology archives faculty publications available in open access, as well as the employees' publications. - The Repository is available at: www.dr.rgf.bg.ac.rs Univerzitet u Beogradu

Rudarsko-geološki fakultet



Završni rad

Osnovne akademske studije

Određivanje sulfidnih minerala iz ležišta Čukaru Peki (rudno telo 2) kod Bora metodom rendgenske difrakcije

Kandidat

Mentor

Andrija Milikić

Doc. dr Miloš Velojić



Beograd, septembar, 2023.

Komisija:

1. Ime i prezime i nastavno zvanje, mentor

dr Miloš Velojić, docent

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

2. Ime i prezime i nastavno zvanje, član

dr Rade Jelenković, redovni profesor

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

2. Ime i prezime i nastavno zvanje, član

dr Sabina Kovač, docent

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

Datum odbrane:

Sažetak: Hidrotermalni sistem Čukaru Peki pronađen je 2011. godine i jedno je od najvećih nedavno otkrivenih Cu-Au ležišta u jugoistočnoj Evropi. U ovom radu je rađena analiza pet uzoraka iz hidrotermalnog sistema Čukaru Peki metodom rendgenske difrakcije praha. Jedan od ciljeva rada je bila identifikacija različitih polimorfnih sulfidnih faza. Uzorci su poreklom iz visokosulfidacionog ležišta Čukaru Peki 2, koje se nalazi iznad porfirskog ležišta Čukaru Peki, u Istočnoj zoni ležišta. Svi uzorci potiču iz jedne bušotine (TC200629), i uzeti su sa dubina 442,10 – 442,20 m, 451,00 – 451,07 m, 494,60 – 494,65 m, 532,50 – 532,60 m i 546,50 – 546,62 m. Na uzorcima je potvrđeno pristustvo mnoštva minerala koji ukazuju na prisustvo piritizacije, silifikacije, argilitske i napredno argilitske alteracije. Osim njih, glavni sulfidni mineral je kovelin, čije je prisustvo najveće na dubini 532,50 – 532,60 m.

Pronađene su i nešto manje količine enargita.

Ključne reči: visokosulfidaciona ležišta, rendgenska difrakcija praha, hidrotermalne alteracije, polimorfni minerali.

SADRŽAJ

1. Uvod
2. Geologija hidrotermalnog sistema Čukaru Peki
2.1. Geografske karakteristike područja
2.2. Metalogenetski položaj i tektonika hidrotermalnog sistema Čukaru Peki
2.3. Istorijat istraživanja5
2.4. Geološka građa hidrotermalnog sistema Čukaru Peki6
2.5. Karakteristike Gornje zone Čukaru Peki (zona visoke sulfidizacije)9
2.6. Alteracija Gornje zone11

3. Karakteristike visokosulfidacionih ležišta	15
3.1. Hidrotermalne alteracije visokosulfidacionih ležišta	16
3.2. Sulfidne faze	18
3.2.1. Pirit - markasit - arsenopirit	18
3.2.2. Enargit - luzonit	19
3.2.3. Kovelin - digenit	19
4. Primenjene metode	21
4.1. Teorijska osnova rendgenske difrakcije	21
4.2. Karakteristike metode rendgenske difrakcije	24
4.3. Postupak pripreme uzorka	26
4.4. Tok ispitivanja metodom rendgenske difrakcije	
5. Rezultati	

5.1. Pojedinačni uzorci sa njihovim dijagramima praha	
5.2. Diskusija rezultata	
6. Zaključak	40
7. Literatura	41

1. Uvod

Identifikacija različitih sulfidnih faza je od velike važnosti u ekonomskoj geologiji, posebno u istraživanju ležišta mineralnih sirovina. Sulfidni minerali, kao što su pirit, markasit, arsenopirit, enargit, luzonit, kovelin i digenit, imaju ključnu ulogu u formiranju ležišta metala. Razumevanje nastanka i distribucije navedenih sulfidnih faza unutar geoloških formacija je od suštinskog značaja za određivanje ekonomskog potencijala mineralizacije.

Pirit, markasit i arsenopirit su sulfidni minerali koji se veoma često nalaze u

hidrotermalnim ležištima. Oni pružaju izuzetno vredne informacije koje govore o istoriji stvaranja ležišta, mineralizaciji i geohemijskim uslovima koji su doveli do formiranja hidrotermalnih ležišta. Sa druge strane, enargit, luzonit, kovelin i digenit su nosioci bakra u mnogim tipovima ležišta. Za predviđanje stvaranja mineralizacije i postojanja ležišta, ključno je razumeti distribuciju nabrojanih minerala u ležištu.

Pirit i markasit su polimorfni minerali. Stoga, njihovi hemijski sastavi su isti, dok im se razlikuje kristalna struktura. Ovo predstavlja poseban problem prilikom identifikacije, kako pomoću mikroskopa, tako i SEM metodom, jer prilikom korišćenja SEM-EDS metode dobija se hemijski sastav minerala. Ovo predstavlja glavni razlog zašto je u ovom istraživanju korišćena metoda rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu (eng. XRPD), koja "prepoznaje" kristalnu strukturu, i može identifikovati kako pirit, tako i markasit, u jednom uzorku.

Cilj ovog rada je identifikacija i određivanje prostorne distribucije različitih sulfidnih faza, određivanje prisustva karakterističnih alteracija za visokosulfidaciona ležišta, kao što su piritizacija, silifikacija, argilitiska i napredna argilitska alteracija, kao i učestalost minerala u uzorcima, kao što su pirit, markasit, arsenopirit, enargit, luzonit, kovelin i digenit, alunit, kaolinit i drugi minerali glina unutar rudnog tela Čukaru Peki 2. Metodom rendgenske difrakcije praha na 5 uzoraka koji su prikupljeni

T

iz jedne bušotine u rudnom telu Čukaru Peki 2, biće detaljno ispitan mineraloški sastav. Na osnovu rezultata i upoređivanjem sa poznatim sličnim ležištima u svetu, biće napravljena veza između ovih sulfidnih minerala i prisustva bakra i zlata u ležištu Čukaru Peki 2.

Ovo istraživanje će doprineti boljem razumevanju učešća sulfidnih minerala u tipovima ležišta sličnim Čukaru Peki 2, i njenog značaja u mineralizaciji bakra i zlata. Rezultati treba da omoguće uvid u geološke procese formiranja sulfidnih ležišta, i pomoć u istraživanju i proceni potencijalnih ekonomskih resursa.

2. GEOLOGIJA HIDROTERMALNOG SISTEMA ČUKARU PEKI

2.1. Geografske karakteristike područja

Hidrotermalni sistem Čukaru Peki nalazi se u istočnoj Srbiji, pet kilometara od rudarskog kompleksa Bor i oko 250 km jugoistočno od Beograda (slika 2.1). Leži u centralnoj zoni Timočkog magmatskog kompleksa (TMC), u srpskom delu istočnoevropskih Karpato-balkanida (Jakubec *et al.*, 2018).



Slika 2.1: Geografski položaj istražne zone (Jakubec et al., 2018)

2.2. Metalogenetski položaj i tektonika hidrotermalnog sistema ČukaruPeki

Visokosulfidaciono ležište bakra i zlata Čukaru Peki nalazi se u centralnoj zoni (ili Borskom okrugu) TMC, koji predstavlja jedan od najbogatijih okruga bakra i zlata u svetu. TMC se nalazi u centralnom segmentu gornjokrednog pojasa Apušeni-Banat-Timok-Srednjogorje (ABTS) u Karpato-Balkanskom regionu jugoistočne Evrope. ABTS pojas čini deo zapadnog segmenta Tetijskog magmatskog i Metalogenetskog pojasa (TMMB) koji leži duž južne evroazijske kontinentalne ivice (slika 2.2) i

prostire se na 1000 km od Mađarske, kroz planine Apuseni u Rumuniji, Srbiji i Bugarskoj do Crnog mora (Jakubec *et al.*, 2018).

TMMB, koji je jedan od najdužih metalogenetskih sistema na svetu, nastao je tokom mezozoika i procesa koji su doveli do zatvaranja okeana Neotetis. On predstavlja rezultat višestrukih etapa subdukcije i kasnijih kolizija između indijske, arapske i afričke ploče sa evroazijskom pločom. Tektonsko-magmatski procesi su počeli u srednjoj juri i nastavili su se tokom krede, sve do današnjeg vremena. Nastanak porfirskih ležišta Cu se vezuje za subdukcione procese Neotetiskog okeana i formiranje ostrvskih lukova, pre oko 92 do 75 Ma (Velojić, 2021). TMC se javlja u okviru alpsko-balkansko-karpatsko-dinaridske geotektonske provincije koja takođe čini najzapadniji deo Tetijskog alpsko-himalajskog orogenog sistema (Jakubec *et al.*,

2018).



Slika 2.2: Prikaz ABTS pojasa, položaja metalogenetskih zona i većih ležišta bakra i polimetaličnih ležišta (Velojić, 2021)

Na prostoru Karpato – balkanske metalogenetske jedinice, nastao je veliki broj ekonomski značajnih porfirskih ležišta bakra i zlata (Majdanpek i Veliki Krivelj – 4

Srbija, Elacite i Medet – Bugarska, Moldova Nova – Rumunija), visokosulfidaciona ležišta (Gornja zona Čukaru Peki, Čukaru Peki 2– Srbija), polimetalična ležišta (Čoka Marin – Srbija, Čelopek – Bugarska) (Velojić, 2021).

2.3. Istorijat istraživanja

Najranija poznata eksploatacija u regionu borske metalogenetske zone bila je uglavnom fokusirana na bakar (i topljenje) već 5500 godina pre nove ere (doba Vinčanske kulture). Srpski investitori (uključujući Đorđa Vajferta) finansirali su prospekciju i istraživanje u Borskom okrugu od 1897. do 1902. godine, što je 1902. godine dovelo do otkrića bogatih ležišta bakra i zlata Čoka Dulkan i Tilva Roš.

Razvoj rudnika je počeo 1903. i 1905. godine a eksploatacija je počela 1907. godine. Srpski investitori su prodali svoje udele francuskoj grupi (Društvo borskih rudnika) koja je potom kontrolisala rudnike do 1941. godine. Rudnici i topionice su nacionalizovane posle Drugog svetskog rata i radile su od tada do 2018. godine pod državnom kompanijom RTB Bor (Jakubec *et al.*, 2018).

Tokom tog perioda, istraživanja su bila fokusirana na određivanje alteracije i mineralizacije izdanaka i bušenja do dubine od približno 700 m. Tokom ovog vremena, otkrivena su sledeća porfirska ležišta: Majdanpek, Borska reka, Valja Strž, Veliki Krivelj, Cerovo/Cementacija, Dimitri Potok i visokosulfidaciona ležišta: Lipa, Čoka Marin, Čoka Kuruga, Kraku Bugaresku (Jakubec *et al.*, 2018).

Prvu dozvolu za istražni prostor Brestovac, dobila je *Southeast Europe Exploration d.o.o* 2004. godine. Ona je pratila izveštaje o mineralizaciji zlata pronađenoj u istorijskoj bušotini iz 1970-ih, i 2006. godine, potvrdili su to plitkim bušenjem. Bušotina BN-01 (završena na 296,80 m) potvrdila je mineralizaciju bakra

i zlata u gornjih 60 m i mineralizaciju cinka od 286 do 294 m (Jakubec et al., 2018).

2010. godine *Reservoir Capital* i *Freeport* su osnovali zajedničko preduzeće (*Rakita Earn-in Sporazum*). U 2011. godini, bušenjem u istražnoj zoni Brestovac-Metovnica otkrivena je mineralizacija zlata, na delu Ogasu Kučajna, a zatim se nastavilo istraživanje ispod područja miocenskog basena u delu Slatina-miocen.

Bušotina FMTC1210, presekla je visokosulfidacionu mineralizaciju u Gornjoj zoni sa 266 m i prosečnim sadržajem bakra 1,23%, na dubini od 598 do 864 m i porfirsku mineralizaciju u Donjoj zoni na većim dubinama (Jakubec *et al.*, 2018).

Od 2010. do 2017. godine nastavljeno je istraživanje istražnim bušenjem kako u Gornjoj zoni (59333 m) tako i u Donjoj zoni (42380 m) (Jakubec et al., 2018).

RTB Bor i ležište Čukaru Peki je prodato Kineskoj kompaniji Zijin Mining 2018. godine (https://www.politika.rs/scc/clanak/410594/Kinezi-kupuju-i-Cukaru-peki).

Ležište Čukaru Peki je otvoreno i pušteno u rad u oktobru 2022. godine (https://www.rts.rs/vesti/ekonomija/4560342/otvoren-cukaru-peki-novi-rudnik-bakra-i-zlata-uboru.html).

2.4. Geološka građa hidrotermalnog sistema Čukaru Peki

Širi prostor ležišta bakra i zlata Čukaru Peki je izgrađen od tvorevina prve faze vulkanske aktivnosti, gordnjokredne starosti, to su takozvani "donji andeziti", predstavljeni andezitima, andezitskim brečama i intruzivnim brečama, i dioritima (Velojić, 2021).

Preko njih leže nerudni, nealterisani andeziti (takozvani "gornji andeziti") (Velojić, 2021).

Preko andezita leže gornjokredni sedimenti, za koje je utvrđeno da se su deponovani na dubinama manjim od 200 m, i koji su izdvojeni u tri paketa:

1. sivi glinci i laporci Oštrelj formacije

- 2. crveni laporci i epiklastiti Metovnica formacije
- 3. krupnozrni Borski klastiti (Velojić, 2021).

Formiranje normalnih raseda koji padaju na istoku, uz formiranje miocenskih

6

sedimenata preko starijih jedinica, najverovatnije je uticalo da se nekoliko ležišta sačuva od erozije. Ti sedimenti su debljine 200 – 400 m i leže diskordantno preko sedimenata koji su istaloženi u kredi. U okviru miocenskih sedimenata se javljaju finozrni klastiti, laporci, šljunkovi i peskovi (Velojić, 2021).

Geološka građa Borske zone je prikazana na slici 2.3, a geološka građa hidrotermalnog sistema Čukaru Peki i bušotina iz koje su uzeti uzorci je prikazana na slici 2.4.



Slika 2.3: Geološka građa Borske zone, sa rudnim telima Gornja zona i Čukaru Peki 2 (Velojić, 2021), modifikovano



Slika 2.4: Prikaz geološke građe hidrotermalnog sistema Čukaru Peki i bušotine TC200629 iz koje su uzeti uzorci, (*Balkan Exploration and Mining*, 2023)

U zoni Cu – Au sistema Čukaru Peki zapaža se veliki broj raseda, od kojih je najveći Borski rased. Za njega se smatra da predstavlja istočnu granicu mineralizovane zone. Iz Borskog raseda se račvaju i rased Bor 1 i Bor 2, Centralni rased i Istočni granični rased (Velojić, 2021).

U ležištu Čukaru Peki su izdvojena 3 tipa mineralizacije (Jelenković, 2016):

 Zona visoke sulfidizacije, grubo elipsoidnog oblika, je izgrađena od masivnih sulfida bakra, pirita, žica sa kovelinom i hidrotemalnih breča. Gornji deo rudnog tela čini bogata apikalna zona, sa više od 9% Cu. Sa

povećanjem dubine, tip mineralizacije se postepeno menja u žični ,diseminacije i hidrotermalne breče. Za ovaj tip je karakteristična zona sa intenzivnom naprednom argilitskom alteracijom i piritizacijom, na dubinama od 400 m pa do 1000 m ispod sadašnje površine terena. Glavni sulfidni minerali na ovoj dubini su kovelin, pirit i enargit, od kojih su kovelin i enargit glavni bakronosni minerali. Nedavna merenja

su pokazala da je najveći deo zlata u ovoj zoni taložen kao submikronsko nevidljivo zlato u bakronosnom piritu. U ovoj zoni, koja se nalazi na najmanjoj dubini, postoje 2 rudna tela: Gornja zona Čukaru Peki i Čukaru Peki 2 (Velojić *et al.*, 2020).

 Prelaznu epitermalnu zonu, koja se nalazi između visokosulfidacione zone i porfirskog dela ležišta. U ovoj zoni kovelin i enargit zamenjuju primarne sulfide kao što je halkopirit, koji vodi poreklo iz porfirske mineralizacije.

3. Porfirsku zonu, u dubljim delovima hidrotermalnog sistema Čukaru

Peki, na dubinama većim od 1000 m. U ovoj zoni, minerali bakra se pronalaze u anhidritskim i kvarcnim žicama. Glavni rudni minerali su halkopirit, pirit, bornit, magnetit i pirotin. Zlato je uglavnom deponovano u vidu sitnih zrna samorodnog zlata i elektruma u kvarcnim žilama. Hloritska i kalijska alteracija su najčešći vidovi hidrotermalnih promena.

2.5. Karakteristike Gornje zone Čukaru Peki (zona visoke sulfidizacije)

Gornja zona, karakteristična po tome što je sačinjena od visokosulfidacionog tipa rudne mineralizacije, pokazuje veliki broj sličnosti sa brojnim drugim ležištima

visoke sulfidizacije u svetu, koje su opisali Arribas (1995) i Sillitoe (2003). Osim njih, ima slične karakteristike sa drugim ležištima visoke sulfidizacije na prostoru TMC, npr. Kamenjar, Tilva Roš, Tilva Mika (Velojić, 2021).

9

Najznačajnije karakteristike ovih ležišta su:

- Rudna tela imaju velike količine minerala pirita i sadrže povišene koncentracije enargita, kovelina, luzonita, digenita i halkozina.
- Napredna argilitska alteracija je dominantni vid alteracije, uz koju se javljaju i povišene koncentracije minerala kvarca, alunita, pirofilita i kaolinita, kao glavni alteracioni minerali.
- Izražena zonalnost razmeštaja facija alteracija, u smeru od centralnih ka spoljnim delovima ležištima, i to po sledećem redosledu: šupljikavi kvarc (eng. Vuggy silica, Arribas 1995), napredna argilitska alteracija i na kraju argilitska alteracija.
- Od nerudnih minerala najrasprostranjeniji su kvarc i alunit, zatim barit, kaolinit, pirofilit, dijaspor i fosfati (Velojić, 2021).

U gornjoj zoni, zastupljen je masivno sulfidni tip mineralizacije u najvišim delovima, takozvana "apikalna kapa", u čijem sastavu dominiraju pirit i kovelin. U ovoj zoni se pronalazi i najveći sadržaj bakra (preko 9% Cu). Sa povećanjem dubine, količina sulfida opada, stene postaju koherentne, dok mineralizacija poprima karakter žiličastog i štokverknog tipa orudnjenja (Velojić, 2021).

Najzastupljenji mineral gornje zone hidrotermalnog rudonosnog sistema je kovelin, koji čini 85 – 95% rezervi Cu ležišta. Drugi najzastupljeniji mineral je enargit, uz manje količine luzonita i koluzita. Njihov raspored je neravnomeran, ali se mogu uočiti određene zakonitosti: većina kovelina je koncentrisana u hipsometrijski višim i bogatijim delovima zone, dok se u donjim delovima češće pronalaze minerali bakra i arsena, tj enargit i luzonit. Galenit i sfalerit su manje zastupljeni (Velojić, 2021).

Glavni kontrolni faktori položaja gornje zone Čukaru Peki su:

- Litološki faktori mineralizacija Gornje zone se nalazi isključivo u donjim andezitima i gotovo nijednoj drugoj litološkoj jedinici na ovom prostoru.
- Magmatski faktori mineralizacija je genetski vezana za produkte prve vulkanske faze TMC.

 Strukturni faktori: prisustvo razlomnih struktura (raseda) i intruzivnih breča. Smatra se da je Gornja zona ograničena sa dva velika raseda koji se nazivaju Istočni i Zapadni rased, dok se mineralizacija nalazi severno od tzv. Južnog raseda (Velojić, 2021).

2.6. Alteracija Gornje zone

Veoma značajna karakteristika porfirskih ležišta jesu hidrotermalne alteracije, koje, imaju određenu pravilnost, tj. zonalno su raspoređene oko rudonosnog intruziva. Sillitoe (2010) izdvaja četiri facije hidrotermalnih alteracija koje se, polazeći od magmatskog intruziva ka obodu ležišta, smenjuju u sledećem rasporedu:

- 1. kalijska alteracija
- 2. hloritsko sericitska alteracija
- 3. sericitska alteracija
- 4. napredna argilitska alteracija

Raspored alteracija i vrste prisutnih minerala koji su rezultat alteracija (slika 2.5), može značajno da varira u porfirskim sistemima, jer je njihovo deponovanje zavisno od raznih faktora: temperature rastvora, hemijskog sastava minerala, koncentracije različitih elemenata, sastava okolnih stena, brzine reakcije, trajanja hidrotermalne aktivnosti i permeabilnosti stena. Treba dodati da prepoznavanje alteracija može često biti otežano ako u jednoj istoj zoni, dođe do maskiranja ranije stvorenih alteracija – mineralima koji su produkt kasnijih hidrotermalnih promena (Velojić, 2021).



Slika 2.5: Prostorni raspored alteracija u ležištu Čukaru Peki – Gornja zona, (Velojić, 2021)

Za zonu visoke sulfidizacije karakteristične su sledeće alteracije (Velojić, 2021):

 Napredna argilitska alteracija predstavlja vid hidrotermalne alteracije koji nastaje pod uticajem kiselih hidrotermalnih rastvora na osnovnu stensku masu. U ovom tipu alteracije je obično moguće izdvojiti dve zone:

a) Zonu šupljikave silicije u kojoj je došlo do izluživanja svih komponenti iz stene, osim silicije. Ova intenzivna alteracija se uglavnom odvija u slučajevima kada je pH hidrotermalnog rastvora \leq 2 na temperaturama nižim od 250 °C (Arribas, 1995).

b) Kvarc-alunitska zona u kojoj su glavni minerali kvarc i alunit, sa manjim udelom minerala sericita, ilita i kaolinita. Obično se nalazi u prostorima oko zone

šupljikave silicije. Ukazuje na dejstvo fluida čiji je pH između 2 i 3, kod kojih dolazi do postepene neutralizacije (Velojić, 2021).

U hidrotermalnim sistemu Čukaru Peki, ovaj tip alteracije je karakterističan za celu gornju zonu (visokosulfidacioni deo ležišta). Ova vrsta alteracije uglavnom prekriva celu stensku masu, međutim ponekad se može javiti intenzivnije, uz piritsko-kovelinske ili piritsko-enargitske žice. Prepoznaje se po silifikovanoj steni, prisustvu ružičastog alunita ili šupljina iz kojih su izluženi minerali (Velojić, 2021).

2) Piritizacija predstavlja vid alteracije u kojoj pirit zamenjuje petrogene minerale. Njegovo prisustvo je uočeno u mnogim visokosulfidacionim ležištima bakra. U njima se deponuje u vidu veće količine sitnozrnog pirita koji prekriva čitavu stensku masu, a obično se deponuje nakon napredne argilitske alteracije (Corbett & Leach, 1998). U hidrotermalnom sistemu Čukaru Peki, piritizacija je karakteristična za masivne sulfide iz visokosulfidacionog dela ležišta (Velojić, 2021). Lako se prepoznaje po tome što je čitava stenska masa zamenjena sitnozrnim piritom (slika 2.6).



Slika 2.6: Sitnozrni pirit u uzorku broj 1

 Argilitska alteracija predstavlja tip hidrotermalne alteracije za koji je karakteristična zamena petrogenih minerala mineralima glina iz grupe kaolina, ilita ili smektita. U hidrotermalnim sistemu Čukaru Peki, ovaj tip alteracije je najrasprostranjeniji između donje i gornje zone, u prelaznoj epitermalnoj zoni, gde se 13

javlja zajedno uz žice gipsa i anhidrita. Često pokriva celu stensku masu, a prepoznaje se po promeni boje stene u belo-sivu i po mekoći stena (Velojić, 2021).

4) Silifikacija je hidrotermalna promena koja se ispoljava u vidu zamene petrogenih minerala stena SiO₂ mineralima, kao što su kvarc i kalcedon. Jedan od njenih vidova je već gore pomenuti, kvarcno-alunitski tip napredne argilitske alteracije, tokom koje dolazi do deponovanja velike količine kalcedona. Deponovanje silicijskih minerala je česta prateća pojava drugih gore navedenih alteracija u porfirskim sistemima, kod kojih dolazi do izdvajanja silicije (kao što su hloritska i sericitska alteracija). U hidrotermalnom sistemu Čukaru Peki, silifikacija je prateća pojava većine alteracija u Gornjoj i Donjoj zoni. Uglavnom zahvata čitavu stensku masu i prepoznaje se po promenjenoj boji i čvrstini stene (Velojić, 2021).

U rudnim telima Čukaru Peki i Čukaru Peki 2 prisutna je napredna argilitska alteracija, sa kombinacijom kaolinit – pirit, koja varira od 1 - 3 do 10 m širine (Jakubec *et al.*, 2018).

Spektrometarskom analizom i analizom jezgra potvrđeno je prisustvo kvarcalunita, kvarc-alunit-dikit i lokalno pirofilit i dijaspora, tipično povezanih sa visokosulfidacionim sistemima. Ona se proteže naniže formirajući prelaz zona alteracije i mineralizacije Donje zone porfira (Jakubec *et al.*, 2018).

Zona oko glavnog rudnog tela Čukaru Peki, sačinjena je od kaolinita i pirita, odlikuje se visokim vrednostima zlata, bez bakra. Prosečne količine zlata od 1 g/t u malim intervalima bušenja su uobičajeni, a lokalno se mogu naći i veće vrednosti zlata do 10 g/t (Jakubec et al., 2018).

Diskontinuirane, ali anomalne vrednosti olova i cinka se javljaju kao fina diseminacija ili žilice sfalerita i galenita. Kristali prirodnog sumpora (koji se javljaju u prelomima žica i diseminacijama) se takođe mogu primetiti u okviru ove zone

14

(Jakubec *et al.*, 2018).

3. KARAKTERISTIKE VISOKOSULFIDACIONIH LEŽIŠTA

Visokosulfidaciona ležišta se uglavnom javljaju u kalk-alkalnim andezitdacitnim ostrvskim lukovima, koji se odlikuju neutralnim ili slabim tektonskim naprezanjima. Takođe, ekstenzivni režim i grabenska kontrola vulkanizma, mogu da dovedu do formiranja velikih visokosulfidacionih ležišta, kao što su Bor i Čelopeč, u Timočko-srednjegorskom pojasu Srbije i Bugarske (Sillitoe et al., 2003).

U visokosulfidacionim ležištima mogu se javiti različiti tipovi orudnjenja, pre svega masivno sulfidni, žični, ali i brečasti tip i štokverkni tip. Na osnovu tipova rudnih tela, izdvojena su tri tipa ležišta, nazvana po ležištima koja se nalaze na obodima Pacifika: Temora, El Indio i Nansatsu (Arribas, 1995).

- U Temori, rudna tela su silifikovana i nepravilno rasprostranjena.
- El Indio ležišta su karakteristična po tome što sadrže oreole, tj. žice koje ispunjavaju šupljine sa sericitom i glinom.
- Velika grupa ležišta pripada Nansatsu stilu, koju karakteriše obodna stenskaalteracija, zatim ruda koja sadrži enargit u okviru zone silifikacije koja se sastoji od šupljikave silicije. Mineralizacija ove grupe ležišta je karakteristična po tome što formira nepravilna slojevita tela (npr. Nansatsu, Lepanto (slika 3.1)) ili subvertikalne žice ili "ivice" (npr. Chinkuashih, Goldfield, Lepanto, Rodalkilar, Samitvil). Ova ležišta sadrže rudna brečasta tela, žice, štokverke malih dimenzija, koje zamenjuju ili impregniraju intenzivno izmenjenu osnovnu stenu (Arribas, 1995).

Lokalni subvertikalni rasedi i frakture su dominantni faktor koji utiče na mineralizaciju visokosulfidacionih ležišta i oni su prisutni u većini ležišta. Ostali primeri strukturnih kontrola koji su uočeni u velikim ležištima širom sveta: umereno do plitko uronjeni rasedi (Goldfield), kaldere i radijalni rasedi (Rodalkuilar), dijatremski prstenasti rasedi (Lepanto, Pueblo Viejo), kontakt između kupole ili vulkanskog kanala i primarne stene (Motomboto, rudno telo u Samitvilu). U tri od četrnaest ležišta, glavni kontrolni faktor je litološki (Arribas, 1995).

Jedinstvena kombinacija tektonske i litološke kontrole, karakteristična za visokosulfidaciona ležišta predstavlja ležište Lepanto Cu-Au-Ag na Filipinima (Arribas, 1995).



Slika 3.1: a) Profil visokosulfidacionog ležišta Lepanto u Indoneziji, b) Lepanto rased. (Arribas, 1995)

3.1. Hidrotermalne alteracije visokosulfidacionih ležišta

Kao što je gore pomenuto, lateralna alteracija, koja je karakteristična za visokosulfidaciona ležišta odražava reakciju i neutralizaciju kiselih rastvora visoke temperature sa stenom. Unutrašnja zona obično ima oštre granice sa zonom koja može da sadrži kvarc, alunit, kaolinit, dikit i pirofilit. Sa udaljavanjem od rudnih tela, napredna argilitska zona se pretvara u sledeću fazu argilitske alteracije, sastavljena od minerala kao što su kvarc, kaolinit, ilit, sericit i smektit (Arribas, 1995).

Glavni minerali indikatori koji ukazuju na različite vrste prisutnih alteracija u visokosulfidacionim ležištima su prikazani u tabeli 3.1. Njihov šematski raspored je

prikazan na slici 3.2.

Tabela 3.1: Minerali koji su karakteristični za različite vrste alteracija, modifikovano (Jakubec *et al.*, 2018)

Alteracija	Karakteristični minerali indikatori
Napredna argilitska	Alunit, dikit, pirofilit, kvarc.
Kaolinitska	Kaolinit, bez alunita dikita i pirofilita. Često se javlja sa
	piritom.
Argilitska	Montmorionit, smektit i slične gline.
Sericit – ilitska	Sericit, ilit
(Filična)	
Piritska	Pirit
Silifikacija	Kvarc, kalcedon



Slika 3.2: Položaji minerala karakterističnih alteracija u visokosulfidacniom ležištima

(Arribas et al., 2000)

Rudne žice, nastale u kasnijim stadijumima u ležištima El Indio i Julčani mogu se proširiti i van alunit – kaolinit zone, međutim u većini visokosulfidacionih ležišta, najveća količina rude je skoncentrisana upravo unutar kvarcne rude (Arribas, 1995).

Zone alteracije, sa povećanjem dubine, tipično variraju od plitke silicijumske zone, pa sve kroz naprednu argilitsku, u sericitsku zonu sa kvarcom, sericitom i piritom. Ova izmena se dešava duž vertikalnog intervala, koji se može kretati od nekoliko stotina metara, pa i do više od 1000 m, a najbolje je dokumentovano dubokim bušotinama kroz mala ležišta, u kojima je vertikalni raspon mineralizacije manji od 300 m (npr. Rodalkuilar, Summitville) (Arribas, 1995).

Bočne i vertikalne zone alteracije koje su gore opisane, odgovaraju generalizovanom modelu visokosulfidacionih ležišta. One su korisne u istraživanju, jer pomažu u razumevanju geneze okruženja ležišta i obezbeđuju prostorne "markere" u okviru nekadašnjeg hidrotermalnog sistema (Arribas, 1995).

3.2. Sulfidne faze

Sulfidne faze imaju značajnu ulogu u visokosulfidacionim ležištima. Konkretno, nekoliko sulfidnih minerala kao što su pirit, markasit, arsenopirit, enargit, luzonit, kovelin i digenit su stekli značaj zbog svojih karakterističnih osobina i ekonomskog značaja prilikom istraživanja visokosulfidacionih ležišta mineralnih sirovina.

3.2.1. Pirit - markasit - arsenopirit

Pirit i markasit su dva sulfidna minerala koji imaju identičan hemijski sastav (FeS₂), ali su im kristalne strukture različite. Pirit kristališe teseralno, formirajući pravilne kristale najčešće u formi heksaedra, zlatno žute boje, sa metaličnim sjajem. S druge strane, markasit kristališe rombično, obično se javlja u prizmatičnim ili tabličastim kristalima. Uprkos sličnostima, pirit je stabilniji od markasita u normalnim atmosferskim uslovima. Pirit je široko rasprostranjen sulfidni mineral i služi kao indikator potencijalne mineralizacije zlata (Babič, 2003).

Arsenopirit je još jedan važan sulfidni mineral, koji se sastoji od gvožđa, arsena i sumpora (FeAsS). Obično se nalazi u hidrotermalnim ležištima i često je

povezan sa mineralizacijom zlata i bakra. Ima visok sadržaj arsena, koji može predstavljati izazove za životnu sredinu tokom rudarskih aktivnosti, kao i tokom pripreme i prerade (Babič, 2003).

Identifikovanje i razumevanje obrazaca distribucije pirita, markasita i arsenopirita u proučavanom geološkom kontekstu je od vitalnog značaja za razumevanje procesa mineralizacije i procenu potencijala za stvaranje ležišta bakra i zlata.

3.2.2. Enargit - luzonit

Enargit (Cu₃AsS₄) i luzonit (Cu₃AsS₄) su važni sulfidni minerali povezani sa

ležištima bakra. Oni imaju identičan hemijski sastav, ali različite kristalne strukture.

Enargit, mineral tamno sive do crne boje, odlikuje se visokim sadržajem arsena i često se javlja kao sekundarni mineral u kasnijim fazama mineralizacije bakra. Kristalna struktura mu je rombična (www.minerals.net).

Luzonit, redak mineral usko povezan sa enargitom, može ponuditi bogate informacije o geološkim uslovima koji su povezani sa ležištima bogatim bakrom. Ima tetragonalnu kristalnu strukturu (www.minerals.net).

Identifikovanje i analiza distribucije enargita i luzonita pomaže u razumevanju mehanizama formiranja i potencijalnih ekonomskih resursa bakronosnih sulfidnih ležišta (Babič, 2003).

3.2.3. Kovelin - digenit

Kovelit (CuS) i digenit (Cu₃S₅) su sekundarni sulfidi bakra koji se obično povezuju sa masivnim sulfidima bakra. Oba minerala su važna kao rude bakra i tokom istorije su se koristila zbog svog sadržaja bakra (Babič, 2003). Ovi minerali nastaju kao rezultat alteracija primarnih sulfida bakra, kao što

je halkopirit, i mogu pružiti uvid u remobilizaciju bakra.

Kovelin i digenit često pokazuju različite boje i teksture. Kristali kovelina su indigo-plave do crne boje, sa metaličnim sjajem. Kristališe heksagonalno (www.minerals.net).

Digenit, sa formulom Cu₉S₅, obično se javlja kao kristal plavičasto-crne boje. Kristališe romboedarski. Njihova identifikacija može pomoći u praćenju procesa sekundarnog obogaćivanja u mineralizaciji bakra (Babič, 2003).

4. PRIMENJENE METODE

Glavna primenjena metoda je metoda rendgenske difraktometrije praha.

Metoda rengdenske difrakcije na polikristalnom materijalu se može definisati kao nedestruktivna metoda, koja se zasniva na korišćenju rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji. Ova metoda se koristi za identifikaciju faza, kao i mineraloškog sastava različitih materijala, jer vrsta minerala određuje svojstva finalnog proizvoda, kao i njegovu potencijalnu primenu (Pavkov *et al.*, 2019).

Veoma je važno istaći da je ova metoda izuzetno precizna i nedestruktivna, odnosno uzorak se nakon ispitivanja može sačuvati i koristiti za dalju analizu. Dovoljna je jako mala količina materijala od 2 do 20 mg da bi se izvršila analiza

ovom metodom (Pavkov et al., 2019).

Metoda rendgenske difrakcije je jedna od najefikasnijih metoda za identifikaciju kristalnih faza u svim vrstama čvrstih materijala. Osim odredbe kvalitativnog i kvantitativnog faznog sastava, ova metoda se koristi za određivanje molekulske i kristalne strukture, ali se takođe može koristiti i za određivanje parametara jedinične ćelije prisutnih faza, za određivanje prosečne veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke (Erić, 2019).

Ova metoda se zasniva na difrakciji rendgenskog zračenja sa kristalne rešetke ispitivanog materijala, pri čemu su talasna dužina rendgenskih zraka i parametri kristalne rešetke istog reda veličine (Erić, 2019).

4.1. Teorijska osnova rendgenske difrakcije

Kada se snop paralelnih rendgenskih zraka usmeri na kristalnu rešetku, dolazi

21

do njihovog odbijanja od ravni u kristalnoj rešetki (slika 4.1). Ti zraci koji su odbijeni reaguju međusobno na način da se ili poništavaju ili pojačavaju. Ukoliko je uslov zadovoljen da je fazna razlika jednaka proizvodu talasnih dužina, doći će do pojačavanja. Za određenu talasnu dužinu i za tačno definisano rastojanje koje se

nalazi između ravni, postoji samo jedan ugao pod kojim će doći do pojačavanja. Taj ugao se zove Bragov ugao (Erić, 2019).





Slika 4.1: Difrakcija zraka, Izvor: https://www.britannica.com/science/Bragg-law

Dva paralelna rendgenska zraka koji padaju na kristal, odbijaju se pod istim uglom pod kojim su došli na određenu ravan u kristalu (θ). Talas koji je odbijen sa druge ravni (wave 1) ima faznu razliku 'CBD' u odnosu na drugi talas (wave 2) koji je odbijen sa prve ravni. Ako je međupljosno rastojanje (d) između ravni – jednako, onda je fazna razlika predstavljena formulom:

 $CBD = 2d \cdot \sin\theta.$

Međutim, do difrakcije će doći samo ako je ispunjen Bragov zakon, tj. ako je fazna razlika jednaka celobrojnom proizvodu talasnih dužina:

 $n \lambda = 2d \cdot \sin\theta$. (Izvor: <u>https://www.britannica.com/science/Bragg-law</u>)

U zavisnosti od tipa uzorka koji se koristi, razlikuju se:

- metode difrakcije na uzorcima monokristala i
- metode difrakcije na polikristalnim uzorcima (prah).

Za ispitivanje različitih materijala, najčešće se koristi metoda praha (XRPD) a ispitivanja se izvode na difraktometru za prah. Za potrebe ove metode, potrebno je fino sprašeni uzorak (1-50 μ m) staviti u nosač i gornju površinu uzorka poravnati

(ispresovati). Rendgenski zraci određene talasne dužine padaju na uzorak koji se ispituje. Na kristalnim ravnima prisutnih faza u uzorku, koji zadovoljavaju Bragovu jednačinu, dolazi do difrakcije rendgenskih zraka, a svaki difraktovani zrak pod uglom od 2θ registruje se u detektoru (slika 4.2) (Matović *et al.*, 2019).



Slika 4.2: Delovi rendgenskog difraktometra za prah (Matović et al., 2019)

Svakom međupljosnom rastojanju u kristalu odgovara difrakcioni zrak sa određenom veličinom ugla θ . Svaki ugao je vezan za niz ravni sa karakterističnim rastojanjem (*d*), a svaki mineral ima niz karakterističnih rastojanja, pa rendgenska difrakcija proizvodi jedinstvenu seriju refleksija koje čine difraktogram.

Maksimum detektovanog rendgenskog zračenja za određeni ugao 2θ proporcionalan je intenzitetu refleksije (*I*). Svaka refleksija se meri i upoređuje sa standardima (Matović *et al.*, 2019).

Kao rezultat rendgenske difrakcije uzorka dobija se dijagram praha (difraktogram). Dijagram praha se sastoji od niza pikova, različitog položaja i intenziteta. Položaj pika je definisan uglom 2θ , a zavisi od talasne dužine upotrebljenog rendgenskog zračenja. Identifikacija ispitivanog polikristalnog materijala vrši se upoređivanjem ispitivanog materijala sa dostupnim standardima u bazi (Erić, 2019).

Ispitivanje polikristalnog uzorka metodom difrakcije u cilju identifikacije prisutnih kristalnih faza naziva se kvalitativna rendgenska analiza. Ukoliko se vrši

određivanje masenih udela pojedinih kristalnih faza u uzorku tada je reč o kvantitativnoj rendgenskoj analizi (Pavkov *et al.*, 2019).

Da bi se dobili podaci o kristalnoj strukturi nekog materijala koristi se zračenje čija talasna dužina odgovara međuatomskom rastojanju u kristalima, pri čemu takav uslov ispunjavaju rendgenski zraci, koji se nalaze između ultraljubičastog i γ – zračenja. Rendgenski zraci su elektromagnetni talasi koji se odlikuju: visokom frekvencijom, malom talasnom dužinom i visokom energijom (Pavkov *et al.*, 2019).

Najčešće se koriste rendgenske cevi sa bakarnom anodom talasne dužine 1,5443 Å ili molibdenskom anodom talasne dužine 0,7107 Å (Angstrem (Å), 1 Å = $0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$) (Pavkov *et al.*, 2019).

Osnovi delovi difraktometra za prah su:

- 1. izvor visokog napona (tj. generator),
- 2. rendgenska cev,
- 3. goniometar sa uzorkom u centru i
- 4. uređaj za registrovanje intenziteta (detektor) (Karanović, 1996)

4.2. Karakteristike metode rendgenske difrakcije

Jedna od najšire prihvaćenih metoda za ispitivanje minerala je metoda rendgenske difrakcije, a od instrumenata, difraktometar za prah. Zbog svojih prednosti kao što su prethodno jednostavna priprema uzorka, kratko vreme eksperimenta i tačni rezultati, jedna je od vodećih metoda za ispitivanje uzoraka iz istražnih bušotina, u cilju istraživanja ležišta mineralnih sirovina. Ona je takođe najjednostavnija, najbrža, najefikasnija i najtačnija metoda za identifikovanje. Osim

ovih karakteristika, ova metoda je takođe nedestruktivna čime uzorak ostaje sačuvan za dalju analizu (Karanović, 1996).

24

Svaka kristalna supstanca daje karakterističnu difrakcionu sliku na osnovu koje ju je moguće identifikovati.

Velika prednost je što se ovom metodom mogu lako razlikovati kristalne faze čak i kada je njihov hemijski sastav potpuno isti, kao na primer kalcit i aragonit gde oba imaju istu hemijsku formulu CaCO₃ ili pirit i markasit sa formulom FeS₂ (Karanović, 1996).

Jedan od glavnih zadataka ovog rada je identifikacija minerala u uzorcima. Jedan od izazova je taj što se u uzorcima pojavljuju 2 grupe polimorfnih minerala, a to su pirit i markasit sa hemijskom formulom FeS₂, uz enargit i luzonit sa hemijskom formulom Cu₃AsS₄. Ovo bi predstavljalo poseban problem ukoliko bi se identifikacija vršila pomoću mikroskopa, ili SEM-EDS metodom, koja ne prepoznaje različite kristalne strukture. Glavni razlog u čemu leži prednost metode rendgenske difrakcije u odnosu na SEM-EDS metodu jeste zato što određuje kristalnu fazu koja

je prisutna u uzorku, a ne samo hemijske elemente koji je sačinjavaju.

U mnogim slučajevima rendgenska difrakcija, direktno ili indirektno, daje i hemijsku analizu, jer iz samih intenziteta i položaja difrakcionih linija kristala, može se direktno dobiti hemijski sastav (Karanović, 1996).

Ako je dati uzorak višefazni polikristalni materijal, može se raditi kvantitativna analiza, tj. ispitivanje zastupljenosti prisutnih faza u ispitivanom uzorku, pre čega treba utvrditi da li su prisutne faze amorfne ili kristalne (Karanović, 1996).

Zbog svojih prednosti, kao što su: jednostavna priprema uzorka, kratko vreme eksperimenta kao i tačnost dobijenih rezultata, ovom metodom moguće je izvršiti sledeće analize:

- kvalitativna fazna analiza,
- semikvantitativna fazna analiza,
- posredna identifikacija hemijskih elemenata i jedinjenja
- utvrđivanje strukture materijala,
- razmak između susednih atoma,
- greške u kristalnoj strukturi,
- veličina, oblik i orijentacija kristalita u uzorku.

Međutim, ova metoda ima ograničenje u slučaju identifikacije višefaznih materijala (naročito u slučaju prirodnih materijala kao što su stene), kada je granica detekcije ~ 2% uzorka.

Na osnovu svega navedenog, metoda rendgenske difrakcije nalazi primenu u mnogim oblastima od kojih su najznačije: geologija, mineralogija, kristalografija i nauku o materijalima (Pavkov *et al.*, 2019).

4.3. Postupak pripreme uzorka

Ukupno pet uzoraka je uzeto iz ležišta Čukaru Peki 2, u cilju analize njihovog sastava (Tabela 4.1).

redni broj	uzorak	Intervali (m)
1	AM1	442,10 - 442,20
2	AM2	451,00 - 451,07
3	AM3 (slika 4.3)	494,60 – 494,65
4	AM4	532,50 - 532,60
5	AM5	546,50 - 546,62

Tabela 4.1: Uzorci i dubina sa kojih su izvađeni



Slika 4.3: Uzorak AM3

Sa uzoraka uglavnom standardne veličine 4x4x6cm su odlomljeni manji komadi, sa ciljem pretvaranja sitnijih komada u prah, koji je potreban za metodu rendgenske difrakcije. Pošto je za dobru analizu potrebno svega 1 gram materijala, naravno, što je moguće čistijeg, veličine <0,062 mm, odlomljeni su manji, karakteristični komadi sa glavnih uzoraka.

Sa glavnih 5 uzoraka, prvo su odlomljeni komadići uzoraka usitnjeni pomoću čekića, na najsitnije frakcije koje se mogu dobiti korišćenjem čekića. Mesto na kome se vršilo usitnjavanje je ograđeno, dok je uzorak prekriven mrežicom radi sprečavanja raspršivanja uzoraka po prostoriji. Zbog znatne količine arsena, korišćena je i zaštitna maska, uz zaštitne naočare kao dodatnom merom opreza. Znatne poteškoće su se javile prilikom procesa usitnjavanja uzoraka AM3 i AM5 zbog izuzetno velike količine silicije, tj minerala kvarca. Uzorak AM1 takođe sadrži veliku količinu silicije, međutim u uzorku se nalazi velika količina pirita koji čini da uzorak bude krt. Uzorci AM2 i AM4 su usitnjeni sa mnogo manje napora, zbog velikog prisustva minerala bakra, pogotovo kovelina, tvrdoće svega 1,5 - 2.

Nakon usitnjavanja u sitne frakcije, korišćen je avan sa tučkom (slika 4.4), za mlevenje uzoraka do finog praha.



Slika 4.4: Avan sa tučkom

Takođe, uzorci sa velikom količinom kvarca su predstavljali izazov za pretvaranje u najsitniji prah, dok su uzorci sa većom količinom minerala bakra bili relativno jednostavni za obradu. Pri završetku usitnjavanja svakog uzorka, obavezno 27

su i avan i tučak dobro oprani vodom a potom osušeni, kako ne bi došlo do mešanja materijala iz različitih uzoraka i stvaranja grešaka i anomalija.

Rezultat usitnjavanja je fini praškasti materijal, najčešće u količinama od oko 20 - 30 grama, za slučaj potrebe dodatnih ispitivanja. Materijal je zatim pakovan u plastične vrećice sa sprašenim uzorkom. U vrećice je dodat papir sa natpisom broja uzorka.

Ceo proces pripreme uzoraka je trajao oko 3 sata. Uzorak je pripremljen u laboratoriji za pripremu uzoraka na Rudarsko – geološkom fakultetu.

4.4. Tok ispitivanja metodom rendgenske difrakcije

Metoda rendgenske difrakcije je jedna od vodećih metoda za ispitivanje uzoraka uzetih iz istražnih bušotina, u cilju istraživanja ležišta mineralnih sirovina (Karanović, 1996).

Uzorci su ispitani u Laboratoriji za kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta, na difraktometru za prah "Rigaku SmartLab" (Slike 4.5, 4.6) pod sledećim uslovima:

- radni napon: U = 40 kV
- jačina struje: I = 30 mA
- rendgensko zračenje sa antikatode bakra (Cu), talasna dužina: CuK α = 1,54178 Å
- opseg ispitivanja: $2 60^{\circ} 2\theta$
- korak: 0,01° 2*θ*
- vremenska konstanta: 10 °/min (Rigaku Corporation, 2007).



Slika 4.5: Rigaku XRPD uređaj



Slika 4.6: Uzorak na nosaču postavljen u Rigaku SmartLab difraktometru

5. REZULTATI

Dobijeni podaci za položaje difrakcionih maksimuma $2\theta(^{\circ})$, vrednosti međupljosnih rastojanja $d_{hkl}(Å)$ za sve refleksije, kao i odgovarajući relativni intenziteti I/Imax prikazani su grafički. Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta, međupljosnih rastojanja i upoređivanjem sa literaturnim podacima u ICDD bazi (PDF-2), identifikovane su prisutne kristalne faze.

Na osnovu rezultata dobijenih metodom rendgenske difrakcije, detektovano je 7 minerala u pet uzoraka iz bušotine TC200629. To su kvarc, pirit, kovelin, enargit, kaolinit, melanterit i alunit. Faze su potvđene korišćenjem baze podataka, a brojevi upotrebljenih kartica minerala dati su u tabeli 5.1.

mineral	hemijska formula	broj kartice	oznaka
kvarc	SiO ₂	01-085-1054	Qz
pirit	FeS ₂	00-042-1340	Ру
kovelin	velin CuS 01		Cv
enargit	Cu ₃ AsS ₄	00-035-0775	Eng
kaolinit	Al4(OH)8(Si4O10)	01-078-2110	Kln
melanterit	$(Fe_{0,9}Cu_{0,1})(SO_4)(H_2O)_7$	01-075-1685	Mln
natroalunit	Na _{0,58} K _{0,42} Al ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	01-072-1106	Nalu

Tabela 5.1: Kartice minerala pronađenih u uzorcima

Skraćenice korišćene za obeležavanje faza na dijagramima i u tabeli su zvanične, potvrđene od strane Međunarodne mineraloške asocijacije (IMA) (Warr, 2021).

Rezultati ispitivanja metodom rendgenske difrakcije su prikazani grafički na

dijagramu (slika 5.1). Navedenih 7 minerala su detektovani na osnovu upoređivanja položaja pikova na dobijenim grafičkim dijagramima, sa licenciranom bazom podataka, tj. sa dijagramima iz baze za svaki mineral.



Slika 5.1: Rezultati ispitivanja metodom rendgenske difrakcije i karakteristični pikovi za navedenih 7 minerala, iz baze podataka

Dijagrami za svaki od pet uzorak pojedinačno, su prikazani u drugom delu odeljka rezultati.

Na osnovu rezultata, napravljena je sumarna tabela (Tabela 5.2) sa prikazom svih minerala u pojedinačnim uzorcima.

Tabela 5.2: Minerali pronađeni u 5 uzoraka

	kvarc	pirit	kovelin	enargit	kaolinit	melanterit	alunit
AM1	+	+					
AM2	+	+	+	+	+	+	
AM3	+	+	+		+		+
AM4		+	+			+	
AM5	+	+	+	+	+		

5.1. Pojedinačni uzorci sa njihovim dijagramima praha Uzorak broj: AM1

Bušotina: TC200629, Dubina 442,10 – 442,2 m

Opis uzorka: Uzorak je veličine 3x5x10 cm, tamno – sive do crne boje (slika 5.2, 5.3), izuzetno piritizovan, mogu se primetiti sitni kristali pirita po uzorku. Uzorak je tvrd, pomalo krt.



Slika 5.2: Makroskopski izgled uzorka AM1 Slika 5.3: Makroskopski izgled uzorka AM1

Minerali: Gotovo ceo uzorak je sačinjen od sitnozrnog pirita (Py) i kvarca (Qz) (slika 5.4). Njihovo prisustvo verovatno označava da su na toj dubini glavne alteracije piritizacija i silifikacija. U uzorku nisu detektovani sulfidni minerali bakra



Slika 5.4: Difraktogram uzorka AM1

Uzorak broj: AM2

Bušotina: TC200629, Dubina 451,00 – 451,07 m

Opis uzorka: Uzorak je pločastih dimenzija, 3x3x5 cm, tamno – sive do crne boje (slika 5.5, 5.6) sa plavičastim i zlatnim nijansama, koje ukazuju na prisustvo kovelina i pirita u uzorku. Može se zapaziti kaolinitska alteracija. Uzorak je mekši od ostalih, što potvrđuje prisustvo kaolinita i rudnih minerala.



Slika 5.5: Makroskopski izgled uzorka AM2 Slika 5.6: Makroskopski izgled uzorka AM3

Minerali: U uzorku AM2 i dalje su pirit i kvarc dominantni minerali, međutim utvrđeno je i značajno prisustvo rudnih minerala, kovelina (Cv) i enargita (Eng), kao i minerala koji ukazuju na kaolinitsku alteraciju, a to su kaolinit (Kln) i melanterit (Mln) (slika 5.7).



Slika 5.7: Difraktogram uzorka AM2

Uzorak broj: AM3

Bušotina: TC200629, Dubina 494,60 – 494,65 m

Opis uzorka: Vrlo kompaktan uzorak, svetlo sive do tamno sive boje (slika 5.8, 5.9), sa jasnim kristalima kvarca, veličine 3x3x6 cm, dobijen kao neporemećen uzorak jezgra, presečen na pola. Zanimljivo je da se jasno uočava plavi kovelin na uzorku, u vidu rudnih žica.

Slika 5.8: Makroskopski izgled uzorka AM3 Slika 5.9: Makroskopski izgled uzorka AM3

Minerali: U uzorku AM3 dominira kvarcna kristalna faza (slika 5.10). Gotovo ceo uzorak je izgrađen od kvarca. Takođe, kao i u uzorku AM2, prisutna je kaolinitska alteracija, koja se može konstatovati prisustvom minerala kaolinita u uzorku. Manje zastupljeni minerali su pirit, kaolinit, kovelin i prvi put alunit. On ukazuje da se na ovoj dubini odigrala napredna argilitska alteracija.

Qz I/I max 3.34 AM3 Qz 4.25

Slika 5.10: Difraktogram uzorka AM3

Uzorak broj: AM4

Bušotina: TC200629, Dubina 532,50 – 532,60 m

Opis uzorka: Vrlo mek, plavkasto – crn uzorak (slika 5.11, 5.12), vrlo trošan, u više od 3 komada. Vrlo verovatno reprezentativni primerak rudne mineralizacije u rudnom telu Čukaru Peki 2. Po celom uzorku se mogu videti krupni plavi minerali kovelina.

Slika 5.11: Makroskopski izgled uzorka AM4 Slika 5.12: Makroskopski izgled uzorka AM4

Minerali: Kovelin je u uzorku AM4 dominantno zastupljen mineral (slika 5.13). Velika količina kovelina, a manja količina pirita, verovatno odražava rudnu mineralizaciju ili rudnu žicu u rudnom telu Čukaru Peki 2 na dubini oko 532m. Nije zapažen enargit. Prisutne su manje količine pirita i melanterita. Na ovoj dubini se verovatno nalazi bogati deo masivno sulfidnog rudnog tela.

Slika 5.13: Difraktogram uzorka AM4

Uzorak broj: AM5

Bušotina: TC200629, Dubina 546,50 – 546,62 m

Opis uzorka: Vrlo čvrst uzorak, svetlo siv do tamno siv (slika 5.14, 5.15), sa nijansama plave boje koja potiče od kovelina. Uzorak je neporemećen. Zapažaju se zrna kvarca po celom uzorku.

Slika 5.14: Makroskopski izgled uzorka AM1 Slika 5.15: Makroskopski izgled uzorka AM1

Minerali: Najzastupljeniji mineral u uzorku AM5 je ponovo kvarc (slika 5.16). Javljaju se i dalje određene količine rudnih minerala enargita i kovelina, gde preovlađuje enargit u odnosu na kovelin. Prisustvo kaolinita označava da je i na ovoj dubini prisutna kaolinitska alteracija.

Slika 5.16: Difraktogram uzorka AM5

5.2. Diskusija rezultata

U prvom uzorku koji je izvađen sa najmanje dubine, pirit je najdominantniji mineral. Zbog velikog sadržaja u samom uzorku, on ukazuje da je piritizacija već uveliko prisutna. Osim njega, prisutan je i kvarc u velikim količinama.

Međutim, još se ne uočava mineralizacija bakra, što tabela rezultata i potvrđuje. Nijedan rudni mineral nije pronađen na dubini od 442 m. Sa povećanjem dubine, u svim preostalim uzorcima se može pronaći kovelin, rudni mineral bakra, koji ukazuje na postojanje mineralizacije. U drugom uzorku na dubini od 451 m i poslednjem uzorku na dubini od 546,5 m se nalazi enargit, čest mineral u visoko sulfidacionim ležištima bakra.

Jedna grupa ležišta ima skup zajedničkih karakteristika i taj tip ležišta karakteriše prisustvo minerala za dijagnostiku visokosulfidacionih ležišta. To su enargit, luzonit i minerali koji nastaju u kiselim hidrotermalnim uslovima (npr. alunit, kaolinit, pirofilit). Enargit, sa visokim sadržajem sumpora, kvarc-alunit – Au i alunit-kaolinit su svi karakterični za ovu grupu ležišta (Arribas, 1995). Skoro svi ovi minerali su pronađeni u ispitanim uzorcima, što predstavlja pozitivan znak za postojanje velikog ležišta.

Prisustvo melanterita u zoni visoke sulfidizacije ležišta bakra može da ukazuje na specifične geohemijske uslove, uključujući prisustvo minerala bogatih gvožđem (kao što je pirit u ovom slučaju) i okruženje bogato sumporom. Ovi uslovi mogu da pomognu u rekonstrukciji istorije procesa hidrotermalnih alteracija u ležištu.

Kaolinit se javlja u određenim količinama u tri uzorka, AM2, AM3 i AM5. On je u porfirskim sistemima i visoko sulfidacionim tipovima ležišta često povezan sa procesima hidrotermalnih promena, posebno u kasnijim fazama alteracije. U

sredinama sa sulfidnim mineralima, kao što su ležišta bakra, može se stvoriti sumporna kiselina prilikom oksidacije sulfida. Ova kiselina može doprineti razgradnji okolnih minerala, što dovodi do stvaranja kaolinita.

Ovo je karakteristično za argilitsku alteraciju, koja je potvrđena u rudnom telu Čukaru Peki 2 na osnovu prisustva ovog minerala.

U ovom slučaju, pronađen je i mineral alunit, koji po Arribasu (2000) zajedno sa kaolinitom, enargitom i kvarcom, predstavlja primer visokosulfidacionog ležišta. Na osnovu ranije istraženih ležišta na obodu Pacifika koje su opisali Arribas (1995) i Sillitoe (2003), ruda se najčešće javlja u zonama silifikacije (Vuggy silica), u kojima je prisutna velika količina pirita i kovelina, uz postojanje velikih raseda (Lepanto rased, Borski rased), gde je u okolini prisutna napredna argilitska alteracija, što sve predstavlja pozitivan znak za postojanje velikog ležišta sa značajnim rezervama bakra i zlata.

6. Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata primećuje se da je pirit prisutan u velikim količinama u svakom uzorku, što se i očekuje kod tipa ležišta kao što je Čukaru Peki 2. Dominantno prisutan kvarc u različitim intervalima dubine ukazuje na intenzivnu silifikaciju, pogotovo u uzorcima AM1, AM3 i AM5.

Visokosulfidaciona ležišta su karakteristična po tome što imaju povišen sadržaj minerala kovelina, enargita, luzonita i digenita. U uzorcima su detektovane velike količine kovelina i enargita, koji ukazuju na postojanje bogatog ležišta. Međutim, u ovom radu, minerali luzonit i digenit nisu detektovani. Postoji mogućnost da, zbog njihovog čestog prisustva u ležištima ovog tipa, ove mineralne faze postoje u rudnom telu Čukaru Peki 2, ali su potrebna detaljnija ispitivanja uzoraka sa dubina 450-650 m.

Nisu detektovani ni markasit ni arsenopirit, koji su na osnovu rezultata dobijenih metodom rendgenske difrakcije potpuno odsutni. Nije detektovan ni halkopirit, što znači da uzorci nisu uzeti iz prelazne epitermalne ili porfirske zone. Pirit je glavni sulfidni mineral gvožđa, a kovelin glavni sulfidni mineral bakra u rudnom telu Čukaru Peki 2.

Detektovanje zona alteracija, tj. utvrđivanje postojanja i njihovog prostornog rasporeda je jedna od najbitnijih stavki prilikom istraživanja ležišta visoke sulfidizacije. Na osnovu detektovanih minerala alunita, kaolinita, pirita i kvarca, utvrđeno je postojanje napredne argilitske i argilitske hidrotermalne alteracije, piritizacije i silifikacije. Nepostojanje napredne argilitske i argilitske alteracije, piritizacije, silifikacije uglavnom znači i nepostojanje visokosulfidacionog ležišta.

Mesto i datum

Potpis studenta

7. LITERATURA

- Arribas, A., 1995. Characteristics of high sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid, Mineral Resources Department, Geological Survey of Japan, 1-1-3 Higashi, Tsukuba 305, Japan, str. 420-443.
- 2. Arribas, A., Hedenquist, J., Urien, E. G., 2000. *Exploration for Epithermal Deposits*, conference, Lake Tahoe, URL:

https://www.researchgate.net/publication/338384480_Exploration_for_Epither mal_Deposits

- Babič, D., 2003. *Mineralogija*, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, str. 160-237.
- Corbett, G.J. & Leach, T.M., 1998. Southwest Pacific Rim gold-copper systems: structure, alteration, and mineralization (No. 6). Boulder, Co: Society of Economic Geologists.
- 5. Erić, S., 2019. *Primenjena mineralogija*, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, str. 4-7.
- Jakubec J., MacSporran G., Duinker P., Pittuck M., Manoljović P., Sucharda M., Samouković M., Bunyard C., Arseneau G., 2018. NI 43-101 *Technical Report-Timok Copper-Gold Project, Serbia: Upper Zone Prefeasibility Study and Resource Estimate for the Lower Zone*, Nevsun Resources Ltd, 1-427.
- Jelenković, R., Milovanović, D., Koželj, D., Banješević, M., 2016. The Mineral Resources of the Bor Metallogenic Zone: A Review, *Geologia Croatica*, 143-155, DOI: 10.4154/gc.2016.11
- 8. Karanović, Lj., 1996. Primenjena kristalografija, Univerzitet u Beogradu,

Beograd, str. 1-24.

 Matović, V., Gajić, V., Vasić, N., 2019. *Metode ispitivanja sedimentnih stena*, Rudarsko – geološki fakultet, Beograd, str 201-207.
Pavkov, V. D., Bakić, G.M., Maksimović, V., Matović, B., Đukić, M., 2019. Rendgenska difraktometrija praha – XRPD, *International scientific conference*

on information technology and data relad research, DOI: 10.15308/Sinteza-2019-341-348

- Rigaku PDXL 2: Integrated powder X-ray diffraction software. Version 2.8.3.0, Rigaku Corporation, Tokyo, 2007.
- Sillitoe R.H., Hedenquist, J., 2003. Linkages between Volcanotectonic Settings, Ore-Fluid Compositions, and Epithermal Precious Metal Deposits, Society of Economic Geologist, Special Publication 10.
- 13. Sillitoe, R.H., 2010. Porphyry copper systems. Economic geology, 105(1), 3-41.
- Velojić, M., Jelenković, R., Cvetković, V., 2020. Fluid Evolution of the Čukaru Peki Cu-Au Porphyry System (East Serbia) inferred from a fluid inclusion study, *Geologia Croatica*, 73(3), 197–209, DOI: 10.4154/gc.2020.14.
- Velojić, M., 2021. *Geneza hidrotermalnog Cu Au sistema Čukaru Peki* (*Istočna Srbija*), Doktorska teza, Rudarsko – geološki fakultet, Beograd.
 Velojić, M., Erlandsson, V. B., Melcher, F., Onuk, P., Jelenković, R., Cvetković, V., 2022. Trace elements in pyrite from the Čukaru Peki porphyry Cu-high-sulfidation deposit, Serbia: implications for ore evolution in a polyphase hydrothermal system, *Geologia Croatica*, 75/Special Issue, 303–316, DOI: 10.4154/gc.2022.25
- Warr, L. N., 2021. IMA–CNMNC approved mineral symbols, Mineralogical Magazine, 85, 291–320, DOI: 10.1180/mgm.2021.43.

Internet stranice:

18. Izvor za otvaranja ležišta Čukaru Peki. URL:

https://www.rts.rs/vesti/ekonomija/4560342/otvoren-cukaru-peki-novi-rudnikbakra-i-zlata-u-boru.html (04.09.2023.)

 Izvor za datum prodaje ležišta Čukaru Peki kompaniji Zijin Mining. URL: <u>https://www.politika.rs/scc/clanak/410594/Kinezi-kupuju-i-Cukaru-peki</u> (04.09.2023.)

20. Minerals.net. URL https://www.minerals.net/ (04.09.2023.)

Образац 1

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ ЗАВРШНОГ РАДА

Име и презиме студента Андрија Миликић

Број индекса <u>Г84/20</u>

Изјављујем

да је завршни рад под насловом

<u>Određivanje sulfidnih minerala iz ležišta Čukaru Peki (rudno telo 2) kod Bora metodom</u> rendgenske difrakcije

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да завршни рад у целини ни у деловима није био предложен за стицање друге дипломе на студијским програмима Рударско-геолошког факултета или других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду, <u>08.09.2023.</u>

Образац 2

ИЗЈАВА

О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ЗАВРШНОГ РАДА

Име (име родитеља) и презиме студента Андрија Владан Миликић

Број индекса <u>Г84/20</u>

Студијски програм Истраживање лежишта минералних сировина

Наслов рада Određivanje sulfidnih minerala iz ležišta Čukaru Peki (rudno telo 2) kod Bora metodom rendgenske difrakcije

Ментор др Милош Велојић, доцент

Изјављујем да је штампана верзија мог завршног рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради одлагања у Дигиталном репозиторијуму Рударско-геолошког факултета.

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

Ови лични подаци могу се објавити у електронском каталогу и у публикацијама Рударско-геолошког факултета.

У Београду<u>, 08.09.2023.</u>

Потпис студента

Образац 3

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ ЗАВРШНОГ РАДА

Овлашћујем библиотеку Рударско-геолошког факултета да у Дигитални репозиторијум унесе мој завршни рад под насловом:

<u>Određivanje sulfidnih minerala iz ležišta Čukaru Peki (rudno telo 2) kod Bora metodom</u> <u>rendgenske difrakcije</u>

који је моје ауторско дело.

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

Мој завршни рад одложен у Дигиталном репозиторијуму Рударско-геолошког факултета је (заокружити једну од две опције):

- I. редуковано доступан кроз наслов завршног рада и резиме рада са кључним речима;
- П. јавно доступан у отвореном приступу, тако да га могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се уз сагласност ментора одлучио/ла.
 - 1. Ауторство (СС ВҮ)
 - 2. Ауторство некомерцијално (СС ВУ-NС)
 - 3. Ауторство некомерцијално без прерада (СС ВУ-NC-ND)
 - 4. Ауторство некомерцијално делити под истим условима (СС ВУ-NC-SA)
 - 5. Ауторство без прерада (СС ВУ-ND)
 - 6. Ауторство делити под истим условима (СС ВУ-SA)

(Заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве.)

У Београду, <u>08.09.2023.</u>

Потпис ментора

Потпис студента

- 1. Ауторство. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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**. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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.